

Contrôle des propriétés électroniques des systèmes conjugués linéaires : développements récents et perspectives

Jean Roncali* directeur de recherche, Hugues Brisset* docteur

Summary : *Control of the electronic properties of linearly π -conjugated systems : recent developments and perspectives*

Linearly π -conjugated systems (LCSs) play a key role in a growing number of advanced research areas extending from molecular electronics to materials for organic electronic and optoelectronic devices. The development of these fields puts stringent prerequisites regarding the suitable electronic properties of LCSs and more specifically the width of bandgap, electronic transmission efficiency, emissive properties and stability. In this paper a new strategy for bandgap control based on the covalent rigidification of the π -conjugated system is presented. Selected examples of molecular and polymeric LCSs designed according to this approach are presented in order to highlight the efficiency of this new concept and the perspectives offered.

Mots clés : *Polymères et oligomères conjugués, bande interdite, électropolymérisation.*

Key-words : *Conjugated polymers and oligomers, bandgap, electropolymerization.*

Les propriétés électroniques des systèmes conjugués linéaires (SCLs) ont acquis une importance croissante dans de nombreux domaines de la chimie et de la physique de la matière condensée. A l'échelle moléculaire, les SCLs représentent les modèles les plus simples de « fils moléculaires » appelés à jouer un rôle central dans les domaines émergents de l'électronique et de la logique moléculaire [1]. Sur une toute autre dimension, les SCLs constituent les unités élémentaires d'édifices moléculaires ou de polymères dotés de propriétés électroniques optiques et électrochimiques spécifiques. Depuis une vingtaine d'années, ces matériaux font l'objet d'une intense activité de recherche liée à la fois aux problèmes fondamentaux qu'ils posent aux chimistes théoriciens et aux physiciens de la matière condensée mais également aux multiples potentialités d'applications technologiques ouvertes par leurs propriétés [2].

Les propriétés électroniques originales des SCLs sont liées à l'existence d'un système π conjugué étendu sur un nombre variable de carbones sp^2 . Lorsque ce nombre est très élevé on aboutit alors à des polymères conjugués (PCs) dont le polyacétylène, le polypyrrole ou le polythiophène figurent parmi les représentants les plus connus.

Dans les systèmes aromatiques comme le benzène, la délocalisation des

électrons π sur l'ensemble du cycle conduit à des liaisons carbone-carbone de longueur égale. Hückel a montré que ce caractère aromatique se retrouve dans des cycles de plus grande taille comme les annulènes contenant $4n+2$ électrons π . Si cette délocalisation totale des électrons π persistait dans un SCLs comprenant le même nombre de carbones, on aboutirait alors à des liaisons C-C de longueurs égales, tandis que l'allongement de la chaîne entraînerait un rapprochement progressif des niveaux HOMO et LUMO (figure 1), ceci devant aboutir à la fermeture progressive de la bande interdite du matériau correspondant et

donc à l'apparition d'une conductivité électrique de type métallique.

Cependant, les travaux théoriques de Peierls ont montré qu'en raison de son caractère unidimensionnel, un tel système est instable [3] : le couplage de l'onde électronique avec les vibrations du squelette carboné entraîne une localisation des électrons π et donc l'apparition d'une alternance de liaisons simples et doubles. Il s'ensuit qu'au lieu du métal attendu, on aboutit à un semi-conducteur dont la largeur de bande interdite ou gap (E_g) est en général supérieure à 1,50 eV. Cette énergie, qui correspond par conséquent à celle

* Ingénierie Moléculaire et Matériaux Organiques (IMMO), CNRS UMR 6501, Université d'Angers, 2, bd Lavoisier, 49045 Angers, Tél. : 02.41.73.54.43. Fax : 02.41.73.54.05. E-mail : Jean.Roncali@univ-angers.fr

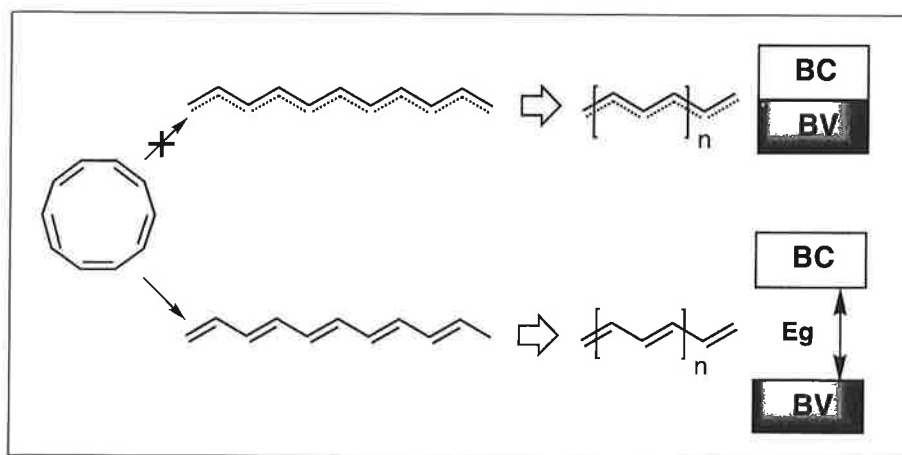


Figure 1 - Délocalisation électronique et largeur de bande interdite dans les matériaux issus de SCLs.

nécessaire à la création d'une paire électron-trou par ionisation de l'unité élémentaire, est généralement déterminée par le seuil d'absorption électronique aux grandes longueurs d'ondes mais elle peut également être évaluée à partir de la différence entre les potentiels d'oxydation et de réduction (E_{ox} et E_{red}) du matériau ou le cas échéant de l'unité moléculaire [4].

A partir d'un tel système, l'obtention de la conductivité électrique implique la création de porteurs de charge extrinsèques par injection de trous ou d'électrons en excès au moyen de réactions d'oxydation ou de réduction chimiques ou électrochimiques [2]. Ce processus, improprement qualifié de « dopage » par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, confère à ces matériaux une conductivité pouvant atteindre quelques 10^3 - 10^4 S.cm⁻¹ [2, 5], approchant ainsi celle de certains métaux. Au cours des deux décennies écoulées, ces propriétés électriques remarquables ainsi que la réversibilité électrochimique des processus de « dopage » ont donné lieu à un nombre considérable de travaux visant à développer les applications potentielles de ces matériaux dans des domaines aussi divers que le stockage de l'énergie électrique, la protection anti-statique, la furtivité, les capteurs, etc. Cependant, en dépit d'un énorme effort de recherche, les tentatives concrètes de développement industriel sont demeurées limitées. Cette situation résulte essentiellement du fait que les performances des PCs en termes de conductivité, capacité de stockage de charge ou stabilité sont encore insuffisantes pour concurrencer les technologies existantes.

Parallèlement à cette érosion des espoirs initialement placés dans certaines utilisations de masse des PCs, le début des années 90 a été marqué par la rapide montée en puissance de nouvelles applications comme les composants électroniques [6], les diodes électroluminescentes (LEDs) [7], ou les chromophores pour l'optique non linéaire (ONL) [8], qui font appel non plus à la conductivité électrique de l'état dopé mais aux propriétés semi-conductrices de l'état neutre.

Le développement de ces nouvelles applications repose très largement sur la capacité des chimistes à synthétiser des molécules et des matériaux dont les propriétés électroniques répondent à de nouvelles exigences : nombre et mobilité des porteurs de charge pour les composants électroniques, domaine spectral d'émission et rendement quantique de photoluminescence pour les LEDs ou encore efficacité de transmission électronique des espaceurs conjugués dans les chromophores « push-pull » destinés à la génération de second harmonique.

Ainsi, alors qu'au cours de la période 80-90 les recherches sur les PCs ont été essentiellement orientées vers l'amélioration de la conductivité ou le développement de PCs fonctionnalisés, les cinq dernières années ont vu le retour au premier plan des problèmes liés au contrôle des propriétés électroniques des SCLs.

Facteurs structuraux et largeur de bande interdite

Comme déjà indiqué, dans les SCLs la conductivité électrique est obtenue

en créant des porteurs de charge par un processus de « dopage ». On peut cependant imaginer une autre démarche plus ambitieuse consistant à modifier la structure du SCL afin de parvenir à la réduction voire éventuellement à la fermeture du gap. Au cours des cinq dernières années, ce domaine de recherche a suscité un intérêt croissant puisque outre les problèmes fondamentaux posés par la perspective d'aboutir à un matériau intrinsèquement conducteur, véritable « métal organique », il conditionne dans une très large mesure le développement des applications technologiques les plus avancées des SCLs dans les domaines de l'électronique et de l'optoélectronique.

Si depuis plus d'un siècle les chimistes ont largement démontré leur capacité à imaginer et synthétiser des molécules et des matériaux présentant un éventail considérable de propriétés physico-chimiques, le contrôle structural des propriétés électroniques des SCLs pose un certain nombre de problèmes spécifiques liés en particulier à la difficulté d'identifier des structures cibles pertinentes.

La figure 2 représente schématiquement les différents facteurs structuraux qui gouvernent la largeur du gap des SCLs.

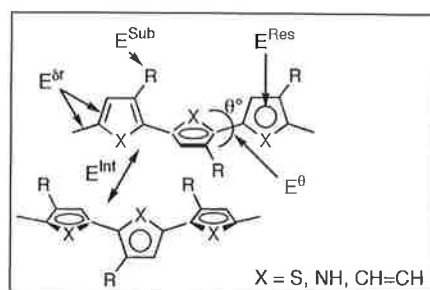


Figure 2 - Facteurs structuraux définissant la largeur de bande interdite des matériaux issus de SCLs polyaromatiques.

Comme l'ont démontré de nombreux travaux sur les PCs, le degré d'alternance des liaisons c'est-à-dire la différence entre la longueur moyenne des liaisons simples et doubles (δr) consécutive à localisation des électrons π représente la cause essentielle de l'existence d'un gap dans les SCLs [9]. Dans le cas de systèmes polyaromatiques comme le poly(thiophène) l'existence de simples liaisons entre les cycles permet des rotations et donc un défaut de planéité qui va affecter E_g d'un terme E^0 propor-

tionnel au cosinus de l'angle moyen de déviation entre deux cycles adjacents (θ). Une autre caractéristique importante des SCLs polyaromatiques réside dans l'énergie de résonance des cycles aromatiques (E^{Res}) qui tend à confiner les électrons π dans les cycles et donc à limiter leur délocalisation le long de la chaîne. Enfin, le greffage de substituants donneurs ou accepteurs sur le SCL permet, en modifiant les niveaux HOMO et LUMO, d'influer sur la valeur de E_g par un terme E^{Sub} . Alors que ces quatre premiers termes gouvernent l'écart HOMO-LUMO (ΔE) d'un SCL isolé, le passage de la molécule au matériau met en jeu un cinquième paramètre lié aux interactions intermoléculaires dans la phase condensée (E^{Int}). Le gap du matériau est alors défini par :

$$E_g = E^{\delta r} + E^{\theta} + E^{\text{Res}} + E^{\text{Sub}} + E^{\text{Int}} \quad (1)$$

Compte tenu de l'interdépendance de plusieurs des facteurs mis en jeu, il est difficile d'attribuer à cette relation une réelle signification mathématique. Elle présente toutefois l'intérêt de mettre clairement en évidence les principaux facteurs structuraux devant être pris en compte dans la définition de stratégies de synthèse visant à contrôler la largeur de gap des SCLs.

Le poly(isothianaphène) et l'approche quinoïde

La synthèse du poly(isothianaphène) (PITN) par Wudl *et al.*, en 1984, représente historiquement la première tentative de réduction du gap des PCs [10]. Cette approche repose sur l'idée que la condensation du cycle benzénique et du noyau thiophénique aboutit à un système à 10 électrons π dans lequel seul l'un des deux cycles peut contenir un sextet aromatique. La comparaison des énergies de résonance montre que la forme aromatique du benzène ($E^{\text{Res}} = 1,56$ eV) est plus fortement stabilisée que celle du thiophène ($E^{\text{Res}} = 1,26$ eV). Ceci va se traduire par un accroissement du poids relatif des formes non aromatiques du cycle thiophénique (c et d) et donc par une stabilisation de la forme quinoïde du polymère correspondant (*schéma 1*). Cette modification de la géométrie du système conjugué conduit à une réduction importante de E_g qui passe de

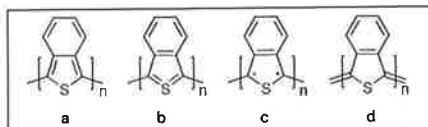


Schéma 1.

2,0-2,2 eV pour le PT à 1,1-1,2 eV [11].

Depuis ces premiers travaux, le PITN est devenu le prototype des PCs à faible gap tandis que le renforcement du poids relatif de la forme quinoïde s'est peu à peu imposé comme l'archétype des stratégies de réduction du gap [11].

La rigidification du système conjugué

Alors que la synthèse du PITN visait essentiellement la réduction du facteur E^{Res} , l'augmentation du poids relatif de la forme quinoïde n'est pas sans conséquence sur d'autres termes de l'équation (1) et, en particulier, E^{θ} et éventuellement $E^{\delta r}$.

Les travaux menés au Limmo d'Angers sur ces thèmes font appel à une approche différente qui repose sur la rigidification par pontage covalent de SCLs dérivés du thiophène. En plus d'une diminution attendue du terme δr , l'intérêt de cette stratégie réside dans la suppression définitive du désordre rotationnel et des problèmes liés à la régidéfinition des polymères issus de monomères thiophéniques substitués en position 3. Cette démarche s'inspire en partie de travaux antérieurs sur le polyacène, polymère qui résulte de l'extension de la série des hydrocarbures condensés, naphthalène, anthracène... et qui peut être vu comme un ruban de graphite unidimensionnel (*schéma 2*).

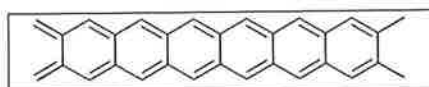


Schéma 2.

Bien que n'ayant pas été synthétisé jusqu'à présent, le polyacène a donné lieu à plusieurs études théoriques qui prévoient une quasi-fermeture du gap et une structure de bande de type métallique [11]. Dans le même ordre d'idée, le groupe de Klaus Müllen a récemment montré que le pontage covalent du poly(*p*-phénylène) (PPP) permettait de

diminuer le gap de 3,2 à 2,5 eV [12]. La largeur de gap obtenue demeure cependant relativement élevée, la forte énergie de résonance du cycle benzénique étant probablement un facteur limitant.

L'ensemble de ces éléments amène à conclure que la rigidification de SCLs possédant un caractère aromatique moindre devrait permettre d'aboutir à une réduction substantielle de E_g . En raison de la plus faible énergie de résonance du thiophène, le poly(thiophène) ou mieux encore le poly(thiénylènevinylène) représentent des substrats particulièrement adaptés à la mise en œuvre de cette approche.

Cependant, compte tenu de la différence de réactivité des positions α et β du cycle thiophénique, le pontage de ces polymères pose des problèmes de synthèse beaucoup plus complexes qu'en série PPP. Aussi, afin de tester la validité de notre démarche nous avons, au cours d'une première étape, synthétisé différentes séries de bithiophènes et de dithiényléthylènes pontés qui ont été ensuite utilisés soit comme précurseurs de PCs électrogénérés soit comme motifs de base pour l'élaboration de SCLs moléculaires de structure rigide.

Polymères conjugués dérivés de précurseurs pontés

Depuis les premiers travaux sur la synthèse électrochimique des poly(thiophènes), le bithiophène est apparu comme un précurseur particulièrement intéressant qui allie un potentiel d'oxydation très inférieur à celui du thiophène à une grande facilité à électropolymériser même à faible concentration [5]. Sur la base de ces résultats, deux séries de précurseurs bithiophéniques pontés soit par un carbone sp^2 soit par un carbone sp^3 ont été synthétisés (*schéma 3*).

La comparaison des principales données électrochimiques et optiques des systèmes pontés avec celles du bithiophène **1** montre qu'à l'exception de la cétone **5**, le pontage produit dans tous les cas une diminution du potentiel d'oxydation du précurseur et un déplacement bathochrome du maximum d'absorption (*tableau 1*). Dans le cas des composés **5-7** pontés par un carbone sp^2 , l'interférence avec les effets

Tableau I - Données optiques et électrochimiques des bithiophènes pontés et des polymères correspondants (ref. ECS).

Précurseur	E_{ox} (V)	λ_{max} (nm)	E_{ox} Poly (V)	E_g (eV)
1	1.32	304	1.05	2.30
2	1.05	331	0.60	-
3	1.14	342	0.70	0.90
4	1.10	354	0.72	1.40
5	1.36	342	0.85	1.10
6	1.03	356	0.62	1.30
7	1.23	387	0.69	-

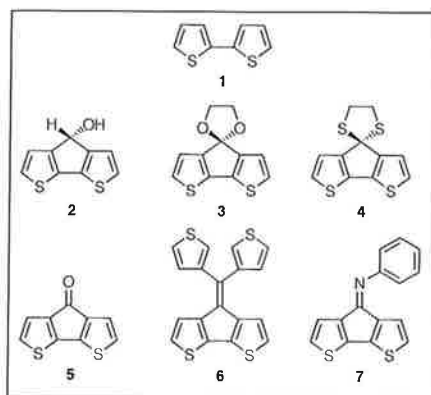


Schéma 3.

électroniques des différents substituants ne permet pas d'isoler l'influence du pontage. Celle-ci est cependant clairement mise en évidence par les caractéristiques des composés **2-4** pontés par un carbone sp^3 .

L'électropolymérisation de ces précurseurs conduit, dans tous les cas, aux polymères correspondants [13]. La comparaison des valeurs de E_g déterminées sur ces polymères montre clairement que le pontage du précurseur provoque une diminution importante de E_g . Cet effet est particulièrement marqué dans le cas des poly(**3**) et poly(**5**) pour lesquels E_g atteint des valeurs de l'ordre de 0,90-1,10 eV [14]. Comme le montrent les voltampérogrammes de la figure 3, cette réduction de E_g se traduit par un rapprochement des systèmes rédox correspondant à l'oxydation et à la réduction du polymère.

Ces effets ont été attribués d'une part à la parfaite planéité des molécules pontées comme le confirment les structures X (figure 4) et, d'autre part, à une modification des longueurs de liaisons conduisant à une diminution du terme E_{δ^i} .

Le poly(thiénylènevinylène) (PTV) présente un gap de l'ordre de 1,80 eV, sensiblement inférieur à celui du PT

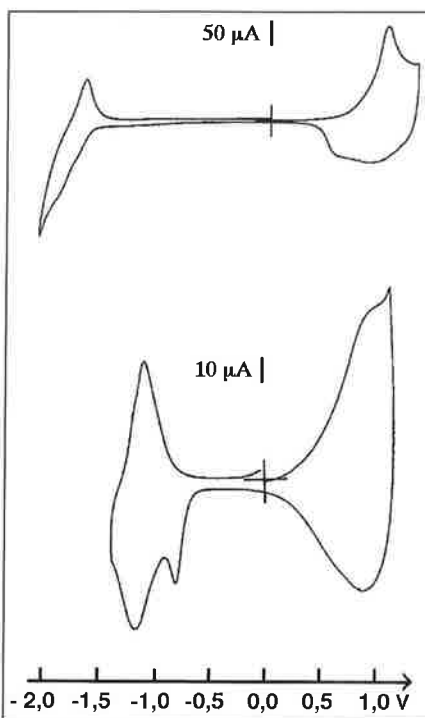


Figure 3 - Voltampérogrammes cycliques des poly(**1**) (haut) et poly(**3**) (bas) dans 0,1 M Bu_4NPF_6/CH_3CN , $v = 50 mV.s^{-1}$, réf. ECS.

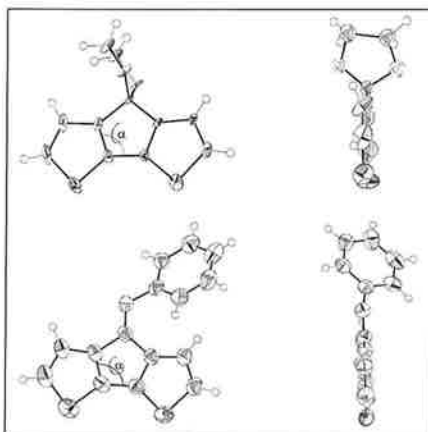


Figure 4 - Vues ORTEP de **3** (haut), et **7** (bas).

(2,00 eV). Cette différence est liée à l'alternance double liaison/hétérocycle qui, tout en limitant le désordre rotationnel, réduit le caractère aromatique global du système conjugué [11]. De ce

point de vue, les PC obtenus par polymérisation de dérivés du dithiényléthylène **9** (schéma 4) présentent un intérêt particulier puisqu'ils permettent d'associer certaines caractéristiques structurales du PTV aux avantages de l'électropolymérisation.

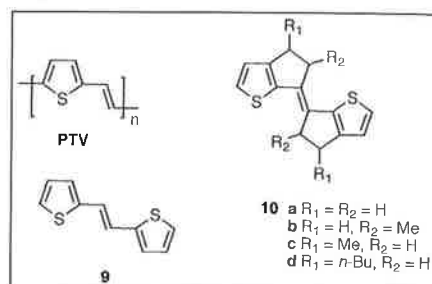


Schéma 4.

A la suite des résultats obtenus sur les bithiophènes pontés nous avons cherché à étendre cette démarche par la synthèse de nouveaux précurseurs dithiényléthylène à structure pontée **10**.

Comme le montre le spectre d'absorption électronique (figure 5), le pontage de la molécule produit une forte exaltation de la structure fine vibronique caractéristique des systèmes rigides. De plus, la rigidification conduit à une augmentation d'un facteur 4,5 du rendement quantique de fluorescence par rapport à la molécule non pontée [13].

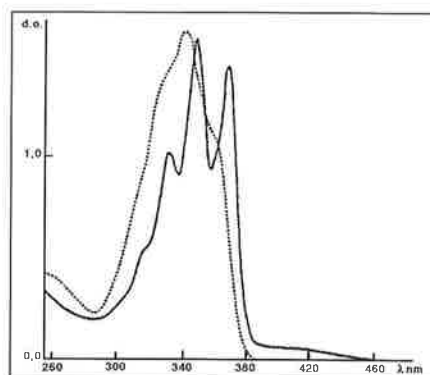


Figure 5 - Spectres UV-vis enregistrés dans CH_2Cl_2 de **10a** (trait plein) et **9** (pointillé).

La comparaison des données électrochimiques fait apparaître une importante diminution du potentiel d'oxydation qui passe ainsi de 1,10 V pour le composé **9** à 0,70 V pour les composés **10**. Des calculs théoriques basés sur des données de diffraction X nous ont permis de démontrer que la diminution de 0,4 eV de l'écart HOMO-LUMO (ΔE) induite par le pontage de la molécule, résulte d'une diminution de la diffé-

rence de longueur des liaisons simples et doubles, δr passant de 0,10 Å, valeur généralement observée dans les PCs, à environ 0,075 Å [15].

L'électropolymérisation des composés **10** conduit à des polymères qui présentent d'une part un potentiel d'oxydation considérablement réduit (de 1,0 V pour le poly(**9**) à 0,34 V pour le poly(**10d**) et, d'autre part, comme le montre le décalage bathochrome du seuil d'absorption du spectre électronique (figure 6), une diminution du gap de 1,80 à 1,40 eV [16].

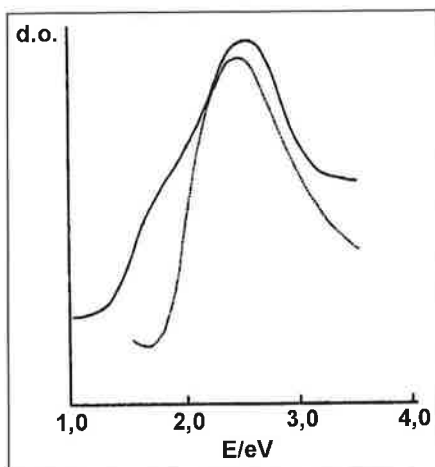


Figure 6 - Spectres d'absorption électronique de films minces de poly(**9**) (pointillé) et poly(**10a**) (trait plein).

Compte tenu de ces résultats, nous avons cherché à étendre cette stratégie par la synthèse d'un analogue ponté **12** de l' α -terthiényl **11** (schéma 5).

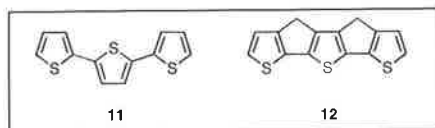


Schéma 5.

Comme attendu, la structure RX (figure 7) confirme la parfaite planéité de la molécule et révèle d'importantes modifications des longueurs de liaisons intra- et intercycles ainsi qu'un pincement de l'angle α qui met également en évidence la contrainte exercée par le pontage [13].

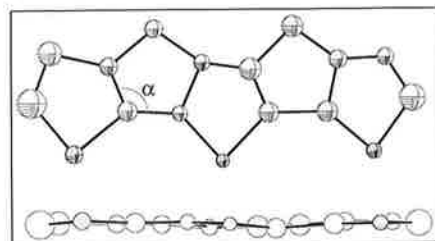


Figure 7 - Vue ORTEP de **12**.

La comparaison des voltampérogrammes de la figure 8 montre que la rigidification du terthiényl conduit à un rapprochement considérable des vagues d'oxydation et de réduction qui traduit une diminution de ΔE de 3,20 à 1,40 eV [17].

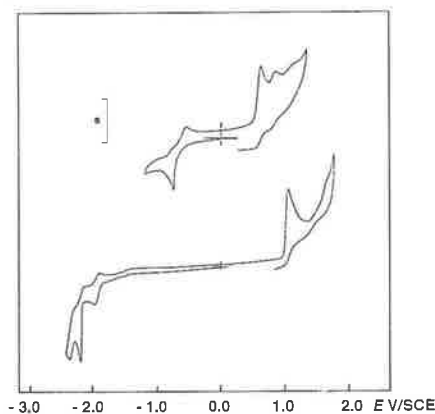


Figure 8 - Voltampérogrammes cycliques de : (haut) **12** dans 0,1 M Bu_4NPF_6/CH_3CN , $s = 2 \mu A$, $v = 100 mV.s^{-1}$, (bas) **11** dans 0,1 M Bu_4NPF_6/CH_3CN , $s = 2 \mu A$ (oxydation), et 0,1 M Bu_4NI/DMF ($s = 4 \mu A$) (réduction), $v = 100 m.s^{-1}$.

Comme dans le cas du dithiényléthylène, la rigidification de la molécule provoque une augmentation très importante du rendement quantique de fluorescence qui s'accroît d'un facteur 3 (figure 9) [13].

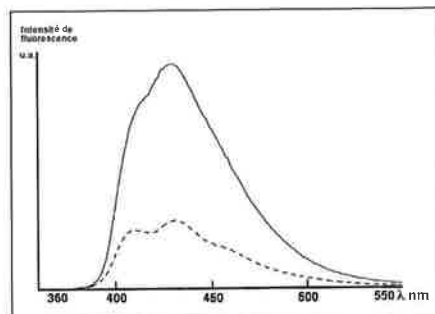


Figure 9 - Spectres d'émission de fluorescence de **11** (pointillé) et **12** (trait plein).

Enfin, en dépit d'une électropolymérisation rendue difficile par la forte stabilisation du cation radical, une diminution du gap du polymère de 2,40 à 1,20 eV par rapport au poly(**11**) a été mise en évidence [17].

Oligomères conjugués à structure rigide

Ces quelques exemples démontrent clairement que la rigidification de la structure du précurseur permet, en

réduisant le désordre rotationnel et vibrationnel, d'aboutir à une réduction importante de la largeur du gap. Étant donné que le pontage du précurseur ne permet d'éliminer qu'une partie des sites possibles de rotation dans le polymère, il est raisonnable de penser que la généralisation de cette démarche à des SCLs plus étendus devrait conduire à une réduction supplémentaire du gap. Cependant, l'extension de cette démarche par la synthèse de précurseurs plus longs se heurte à un obstacle majeur. En effet, comme l'ont montré les travaux de différents groupes, l'augmentation de la longueur de conjugaison du précurseur conduit à une stabilisation du cation radical correspondant et donc à une baisse de sa réactivité qui va limiter considérablement, voire inhiber totalement, le processus d'électropolymérisation [5]. Ainsi, les difficultés rencontrées lors de l'électropolymérisation du terthiényl ponté **12** montrent qu'il est très peu probable qu'un tétramère ponté puisse polymériser. En revanche les résultats obtenus sur la molécule **12** elle-même indiquent qu'il est très certainement plus intéressant d'élaborer des matériaux moléculaires à partir d'oligomères de structure totalement rigide plutôt que de polymériser des précurseurs étendus.

Afin de vérifier la validité de cette hypothèse, deux séries de SCLs moléculaires dérivés du bithiophène et du DTE pontés substitués aux deux extrémités par des motifs 1,3-dithiole-2-ylidène ont été synthétisées. Cette démarche s'appuie sur des résultats déjà obtenus au laboratoire qui ont montré que le fort pouvoir donneur- π du motif 1,3-dithiole-2-ylidène permettait de réduire de manière substantielle le gap HOMO-LUMO d'oligomères conjugués [18]. D'autre part, les fortes interactions intramoléculaires entre l'atome de soufre du cycle thiophénique et l'un des atomes de soufre du groupe 1,3-dithiole permettent d'assurer la rigidité des deux portions terminales de ces molécules [18,19]. On aboutit ainsi à des systèmes hybrides qui peuvent être vus comme des analogues étendus du tétrathiafulvalène de structure totalement rigide.

L'analyse comparative des propriétés électrochimiques des systèmes dérivés de bithiophènes pontés (**14** et **15**)

(schéma 6) montre une forte diminution du potentiel d'oxydation par rapport à l'analogue non ponté **13** et ce, même lorsque le carbone de pontage du bithiophène est porteur d'un groupe attracteur (**14**).

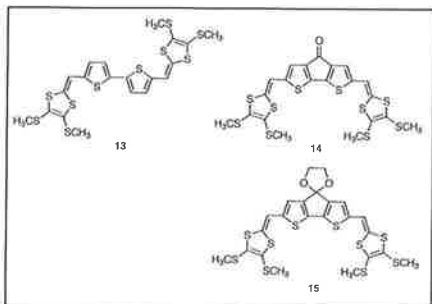


Schéma 6.

Par ailleurs, dans le cas des composés **14** et **15** on observe à la fois une multiplication des états oxydés et réduits ainsi qu'un déplacement positif du potentiel de réduction de l'ordre d'un volt par rapport à l'analogue non ponté (figure 10).

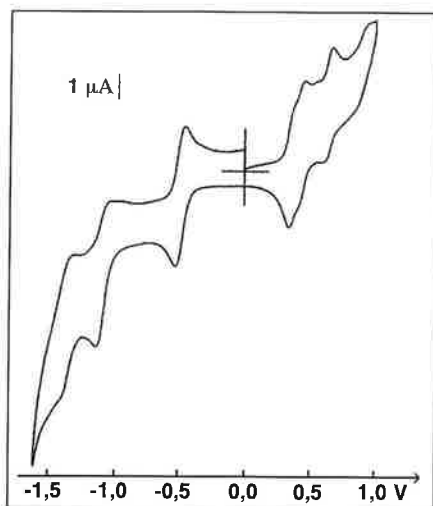


Figure 10 - Voltampérogramme cyclique de **15** dans 0,1 M Bu₄NPF₆/CH₃CN, $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$, réf. ECS.

Les données électrochimiques et optiques conduisent à des valeurs de ΔE de l'ordre de 0,90-1,00 eV [20], tandis que le spectre optique d'un film mince de **15**, obtenu par sublimation sous vide, montre que le matériau correspondant présente une largeur de gap de 1,20 eV [13]. Cette valeur voisine de celle du PITN et de certains des polymères présentés ci-dessus montre clairement que la rigidification totale d'un SCL de longueur relativement limitée permet de réduire considérablement la largeur de

gap du matériau correspondant et d'atteindre des valeurs proches des plus faibles obtenus sur les polymères.

L'extension de cette démarche au cas des espaceurs dithiényléthylène pontés (**17**) (schéma 7) conduit de nouveau à des systèmes π -conjugués de structure parfaitement plane à l'exception des substituants du motif 1,3-dithiole (figure 11).

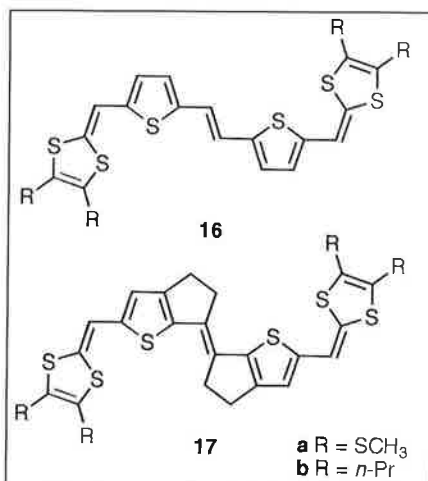
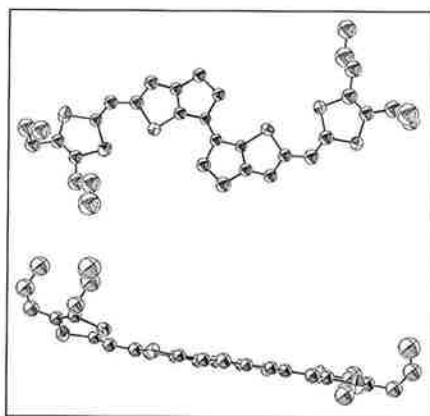


Schéma 7.

Figure 11 - Vue ORTEP de **17B**.

Comme attendu, le pontage du motif central produit une diminution du potentiel d'oxydation et de l'écart Homo-Lumo. Toutefois, l'amplitude des effets observés est notablement plus faible que dans le cas des espaceurs bithiophéniques. Comme l'ont montré les études de diffraction X, cet effet moindre est lié au fait que les composés de référence comportant un espaceur dithiényléthylène non ponté possèdent déjà une structure quasi plane. En revanche, la comparaison des longueurs de liaisons C-C au sein de l'espaceur révèle à nouveau une forte décroissance de δr dans les systèmes pontés ce qui permet d'expliquer la réduction de ΔE [13].

La nécessité de maintenir une structure totalement rigide aux SCL a été définitivement démontrée par la synthèse du composé **19** dans lequel les deux moitiés rigides de la molécule sont reliées par une liaison simple thiophène-thiophène (schéma 8).

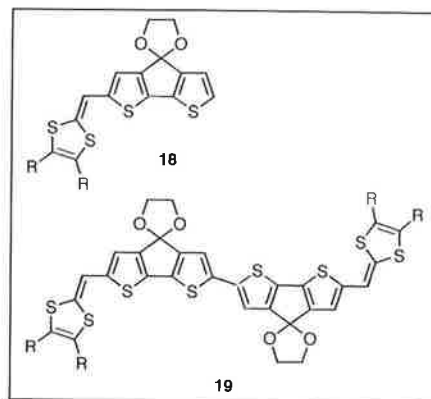


Schéma 8.

Contrairement à ce que l'extension apparente de la conjugaison aurait pu laisser présumer, le potentiel d'oxydation de ce composé est supérieur à celui de son analogue **15** et identique à celui du composé **18** correspondant à la moitié de la molécule. Ce résultat ainsi que la similitude des λ_{max} de **18** et **19** (436 nm) confirme que les deux moitiés de la molécule sont situées dans deux plans perpendiculaires et par conséquent non conjuguées [13]. Alors que, dans les oligothiophènes, l'angle moyen de torsion entre cycles adjacents est de l'ordre de 10-30°, ces résultats montrent que l'association de deux motifs rigides par une simple liaison tend à accroître l'angle de torsion autour de cette liaison et donc à limiter de façon drastique la conjugaison effective. Ainsi, pour être efficace, la stratégie de pontage doit impérativement englober la totalité de la molécule.

Conclusion et perspectives

Ces quelques exemples montrent que la rigidification du système conjugué constitue une stratégie efficace permettant, par le contrôle du degré d'alternance des liaisons simples et doubles, de réduire considérablement la largeur du gap et d'améliorer les propriétés de transmission électronique des SCLs.

Bien que la synthèse d'un véritable métal organique demeure à long terme un objectif fascinant, les nouvelles

règles d'ingénierie moléculaire définies au cours de ces travaux ont déjà des conséquences importantes pour différents domaines de recherche. Ainsi, les premiers exemples de chromophores « push-pull » construits autour d'espaces rigides ont montré une amélioration notable de l'efficacité de génération de second harmonique et de la stabilité. De plus, l'exaltation des propriétés émissives induite par la rigidification ouvre des perspectives particulièrement intéressantes pour l'élaboration de nouveaux oligomères et polymères conjugués plus efficaces et plus stables utilisables comme éléments actifs dans les diodes électroluminescentes.

Enfin, ces résultats soulignent également l'intérêt qu'il y aurait d'une part à synthétiser des SCLs rigides plus étendus et, d'autre part, à généraliser cette approche à d'autres systèmes et en particulier aux polyènes. Ces deux axes de recherche sont actuellement en cours de développement dans notre laboratoire.

Références

- [1] *Molecular Electronic Devices*, Carter F.L. Ed., Marcel Dekker, New York, **1982** ; *New J. Chem.*, Molecular Electronics, **1991**, vol. 15.
- [2] *Handbook of Conducting Polymers*, Skotheim T.A. Ed., Marcel Dekker, New York, **1986**.
- [3] Peierls R.E., *Quantum Theory of Solids*, Oxford University Press, London, **1956**.
- [4] Lyons L.E., *Aust. J. Chem.*, **1980**, *33*, p. 1717.
- [5] Roncali J., *Chem. Rev.*, **1992**, *92*, p. 711.
- [6] Garnier F., Haijalaoui R., Yassar A., Srivastava P., *Science*, **1994**, *265*, p. 1684 ; Katz H.E., Dodabalapur L., Torsi L., Elder D., *Chem. Mater.*, **1995**, *7*, p. 2238.
- [7] Burroughes J.H., Bradley D.D.C., Brown A.R., Marks R.N., Mackay K., Friend R.H., Burn P.L., Holmes A.B., *Nature*, **1990**, *347*, p. 539.
- [8] Marder S.R., Perry J.W., *Adv. Mater.*, **1993**, *5*, p. 804 ; Long N.J., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, p. 21.
- [9] Brédas J.L., *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*, p. 3808 ; Kertesz M., Lee Y.-S., *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, p. 2690.
- [10] Wudl F., Kobayashi M., Heeger A.J., *J. Org. Chem.*, **1984**, *49*, p. 3382.
- [11] Roncali J., *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, p. 173.
- [12] Scherf U., Müllen K., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1991**, *12*, p. 489.
- [13] Brisset H., thèse de doctorat de l'université d'Angers, **1996**.
- [14] Brisset H., Thobie-Gautier C., Gorgues A., Jubault M., Roncali J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, p. 1305.
- [15] Brisset H., Blanchard P., Illien B., Riou A., Roncali J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1997**, p. 569.
- [16] Roncali J., Thobie-Gautier C., Elandaloussi E., Frère P., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, p. 2249 ; Blanchard P., Brisset H., Illien B., Riou A., Roncali J., *J. Org. Chem.* (sous presse).
- [17] Roncali J., Thobie-Gautier C., *Adv. Mater.*, **1994**, *6*, p. 846.
- [18] Roncali J., Giffard M., Frère P., Jubault M., Gorgues A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, p. 689 ; Benahmed-Gasmi A., Frère P., Elandaloussi E., Roncali J., Orduna J., Garin J., Jubault M., Riou A., Gorgues A., *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, p. 2291 ; Elandaloussi E., Frère P., Roncali J., *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, p. 6121.
- [19] Roncali J., Rasmussen L., Thobie-Gautier C., Frère P., Brisset H., Sallé M., Bacher J., Simonsen O., Hansen T.K., Benahmed-Gasmi A., Orduna J., Garin J., Jubault M., Gorgues A., *Adv. Mater.*, **1994**, *6*, p. 841.
- [20] Brisset H., Thobie-Gautier C., Jubault M., Gorgues A., Roncali J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, p. 1765.

Maurice LAURENT

19, rue Sevran - 38000 GRENOBLE
Tél. : 04 76 54 05 93 - Fax : 04 76 54 32 63

FLAMEL TECHNOLOGIES

Parc Club du Moulin à Vent
33, avenue du Docteur-G.-Lévy
69693 VÉNISSIEUX CEDEX
Tél. : 78.77.68.04 - Fax : 78.01.18.59