

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Frères Mentouri Constantine 1  
Faculté des Sciences exacte Département de Chimie

N° D'ordre :196/Ds/2017  
Série :30/Ch/2017

Thèse de doctorat en Sciences  
Spécialité : Chimie Analytique, Physique et Environnement  
Option : Electrochimie Moléculaire

Présentée par

**MOSBAH Salima épouse BELAÏDI**

---

*Synthèse et étude électrochimique de  
polymères organiques conducteurs dérivés  
d'arylène-cyano-vinylènes*

---

Soutenu le 16 / 11 /2017

**Jury :**

<i>Mr. Mustapha BENCHARIF</i>	<i>Prof à ENS Univ. Constantine 3</i>	<i>Président</i>
<i>Mme. Leïla BENCHARIF</i>	<i>Prof à l'Univ. Frères Mentouri-Constantine 1</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Mr. Belkacem NESSARK</i>	<i>Prof à l'Univ. Ferhat Abbas-Sétif</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mr. Nacer-Eddine CHELLALI</i>	<i>Prof à l'Univ. Bordj Bou-Arérédj</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mr. Abd ElAli FIALA</i>	<i>MCA à l'Univ. Frères Mentouri-Constantine 1</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mme.Barkahoum ANAK</i>	<i>MCA à ENS Univ. Constantine 3</i>	<i>Examineur</i>

## *Remerciements*

*Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire de Chimie des Matériaux Constantine de l'université des Frères Mentouri, sous la direction de Mme Leila. BENCHARIF, professeur à la même université. J'aimerai qu'elle trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance pour la formation scientifique qu'elle m'a permis d'acquérir. Je tiens aussi à la remercier pour sa disponibilité et ses nombreux conseils lors des travaux que nous avons réalisés ensemble pendant ces années.*

*Je remercie chaleureusement Mme J. RAULT-BERTHELOT, chargé de Recherche au CNRS, pour le savoir-faire qu'elle m'a transmis et pour les discussions très intéressantes, pendant mes deux mois de stage au laboratoire MaCSE à Institut des Sciences Chimiques de l'université de Rennes1.*

*Bien sûr, je ne peux pas oublier Mr Mustafa. BENCHARIF, professeur à l'Ecole Normale Supérieure- Université Mentouri Constantine 3, pour son intérêt à mes travaux, également pour accepter de présider mon jury.*

*J'adresse mes respectueux remerciements aux professeurs Belkacem. NASSARK, Nacer-Eddine CHELLALI, Abdel Ali FIALA et Barkahoum ANAK pour m'avoir fait l'honneur d'être membres du jury.*

*Un grand merci à l'ensemble des membres des quatre équipes de notre laboratoire LCMC pour la bonne ambiance qu'ils ont fait régner au cours de ces années à Mme Bencheriete, Ikram H, Rafik, Farah, Amel, Khadija, Youcef, Asma, Ikram Z, Madjid, Yacine et à la fin aux membres de l'équipe d'électrochimie Lotfi, Mounia, Ammar sans oublier notre ingénieur de labo Sonia.*

*Enfin, je remercie du fond du cœur, et ne remercierai jamais assez, pour l'amour, l'aide et le soutien qu'ils m'ont toujours apportés, aussi bien dans les moments difficiles que radieux.*

*Je suis reconnaissante à Monsieur Abdelghani. MAY, maître-assistant au département de Chimie pour son aide, sa disponibilité et sa gentillesse.*

*A mon père,*

*A mon époux,*

*A mes frères et sœurs*

*A mes neveux et nièces*

*A ma belle-famille BELAÏDI*

*A mes anges, Chehd, Rana et Karim*

*A l'âme de ma mère.*

*Je dédie ce travail*

## Liste des figures :

Figure I-1: Différents polymères conducteurs.....	7
Figure I-2: a-Mécanisme de polarisation anodique du thiophène ; b-Régiospécificité des polythiophènes alkylés .....	10
Figure I-3: a-Mécanisme de polarisation anodique du thiophène ; b-Régiospécificité des polythiophènes alkylés .....	11
Figure I-4: Structure de bandes dans les POCs. ....	13
Figure I-5: Structure de bandes pour un dopage p ou n.....	13
Figure I-6: Dopages p et n d'un polymère.....	14
Figure I-7: Étapes successives du dopage de type p du poly (thiophène) .....	16
Figure I-8: Transitions électroniques lors d'un dopage.....	19
Figure II-1: Voltamogrammes du (I) 10-2M sur Disque de Pt (0.02 cm <sup>2</sup> ) dans Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> 0.2M/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> à 100mV/s .....	39
Figure II-2: Voltamogrammes du (II) 5×10 <sup>-3</sup> M Sur disque de Pt (0.02 cm <sup>2</sup> ) dans Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> 0.2M/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> à 100mV/s.....	41
Figure II-3: Voltamogrammes (III) 5×10 <sup>-3</sup> M.....	42
Figure II-4: Voltamogrammes du (IV) 5×10 <sup>-3</sup> M Sur disque de Pt (0.02 cm <sup>2</sup> ) dans Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> 0.2M/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> à 100mV/s.....	43
Figure II-5: Voltamogrammes du (V) 5×10 <sup>-3</sup> M Sur disque de Pt (0.02 cm <sup>2</sup> ) dans Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> 0.2M/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> à 100mV/s.....	44
Figure II-6: Voltamogrammes enregistrées avec les dépôts polymériques : (a) Poly (I); (b)Poly (II); (c) Poly(III); (d) Poly (IV); (e) Poly (V).....	48
Figure II-7: Voltamogrammes enregistrées avec les dépôts polymériques (a) Poly (I); (b) Poly (II) ;( c) Poly (III); (d) Poly (IV); (e) poly (V) .....	50
Figure II-8: Calculs de la quantité de charge du premier cycle à partir de la variation de l'intensité de courant en fonction du temps. (a) intégration du partie anodique, (b) intégration du partie cathodique .....	52
Figure II-9: Calculs de la quantité de charge du premier cycle à partir de la variation de l'intensité de courant en fonction du temps.....	56
Figure II-10: Diagramme de Nyquist enregistré avec Poly (II)/Pt à 0.8 V (vs. ECS) dans 0.2 mol/l du TBABF <sub>6</sub> (0,2M)/ CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	58
Figure II-11: Le circuit équivalent avec un contrôle cinétique et transfert de charge .	59

Figure II-12: Diagramme de Nyquist enregistré avec Poly (III)/Pt à 1.6 V (vs. ECS) dans 0.2 mol/l du TBABF6 (0,2M)/ CH2Cl2.....	60
Figure II-13: Diagramme de Nyquist enregistré avec Poly (IV)/Pt à 1.2 V (vs. ECS) dans 0.2 mol/l du TBABF6 (0,2M)/ CH2Cl2.....	61
Figure II-14: (a) log Z–log Freq. (b) Phase angle–log Freq. Du Poly (IV)/Pt à 1.6 V (vs. ECS) dans 0.2 mol/L du TBABF6 (0.2M)/ CH2Cl2... <b>Erreur ! Signet non défini.</b>	
Figure II-15: photographie au Microscope Electronique à Balayage du Poly (I) dopé par des anions BF4. Agrandissement : A : X1000, B : 2500X.....	63
Figure II-16: Microscopie électronique à balayage d'un dépôt de Poly (II) formé par voie anodique.....	64
Figure II-17: Microscopie électronique à balayage d'un dépôt de Poly [(III) formé par voie anodique.....	64
Figure II-18: photographie au AFM du dépôt du Poly (II) formé par voie anodique .	65
Figure II-19: photographie au AFM du dépôt du Poly (III) formé par voie anodique.	66
Figure II-20: Spectre IR des monomères et des et polymères.....	68
Figure II-21: spectroscopie IR obtenus par réflexion diffuse sur des poudres de (a) (I) ; (b) poly (I) .....	69
Figure II-22: spectroscopie IR obtenus par réflexion diffuse sur des poudres de (a) (III); (b) poly.....	70
Figure II-23: Spectre UV- visible enregistré de (a) (I) et (b) poly (I) .....	72
Figure II-24: Spectre UV- visible enregistré de (a) (II) et (b) poly (II).....	73
Figure II-25: Spectre UV- visible enregistré de (a) (III) et (b) poly (III) .....	73
Figure II-26: Spectre UV- visible enregistré de (a) (IV) et (b) poly (IV) .....	74
Figure II-27: Spectre UV- visible enregistré de (a) (V) et (b) poly (V) .....	75
Figure II-28: Spectres d'excitation (- - -) et d'émission (—) du Poly(II) en solution diluée (5.10-5 M/DMSO). .....	76
Figure II-29: Spectres d'excitation (- - -) et d'émission (—) du Poly (III) en solution diluée (5.10-5 M/DMSO). .....	76
Figure II-30: Spectres d'excitation (- - -) et d'émission (—) du Poly (IV) en solution diluée (5.10-5 M/DMSO). .....	77
Figure II-31: Spectres d'excitation (- - -) et d'émission (—) du Poly(V) en solution diluée (5.10-5 M/DMSO). .....	77
Figure II-32: Thermogramme du DCS des Poly (II) et Poly (IV) en poudre .....	78

Figure II-33: courbe de la conductivité d'un film de poly (II) 10 <sup>-2</sup> M dans BU4BNF40.2 M/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	79
Figure III-1: Voltammogrammes des monomères (VI) et (VII) 5 10 <sup>-3</sup> M sur disque de Pt (0.02 cm <sup>2</sup> ) dans TBAPF <sub>6</sub> 0.2M/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> à 100 mV/s, 10 cycles .....	88
Figure III-2: Voltammogrammes des monomères (VI) et (VII) 5 10 <sup>-3</sup> M sur disque de Pt (0.02 cm <sup>2</sup> ) dans TBAPF <sub>6</sub> 0.2M/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> à 100 mV/s .....	90
Figure III-3: Voltammogrammes des polymères (VI) et (VII) dépôts avec 10 cycles et 5 10 <sup>-3</sup> M en monomères sur disque de Pt (0.02 Cm <sup>2</sup> ) dans TBAPF <sub>6</sub> 0.2M/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> à 100 mV/s.....	91
Figure III-4: Diagramme de Nyquist du polymère (VI) .....	96
Figure III-5: Diagramme de Nyquist du polymère (VI) .....	97
Figure III-6: Spectres IR du monomère (VI) et de son polymère .....	99
Figure III-7: Spectres IR du monomère (VII) et de son polymère .....	100
Figure III-8: Spectres UV-visible dans CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> de monomères (VI) et (VII) (à gauche) et des polymères (VI) et (VII) (à droite).....	102
Figure III-9: Spectres d'excitation (- - -) et d'émission (—) du polymère (VI) en solution diluée 5.10 <sup>-5</sup> M/DMSO .....	105
Figure III-10: Spectres d'excitation (—) et d'émission (—) du polymère (VII) en solution diluée 5.10 <sup>-5</sup> M/DMSO .....	105
Figure III-11: Voltammogrammes des monomères (VIII) à gauche et (IX) à droite avec une [C] de 5 10 <sup>-3</sup> M sur disque de Pt (0.02 cm <sup>2</sup> ) à 100 mV/s -dans TBAPF <sub>6</sub> 0.2M/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> pour (VIII) -dans TBAPF <sub>6</sub> 0.2M/ (7/3) CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> : CH <sub>3</sub> CN pour (IX) .....	108
Figure III-12: Voltammogrammes des monomères (VIII) à gauche et (IX) à droite avec [C] de 10 <sup>-3</sup> M sur disque de Pt (0.02 cm <sup>2</sup> ) à 100 mV/s, 10 cycles -dans TBAPF <sub>6</sub> 0.2M/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> pour (VIII) -dans TBAPF <sub>6</sub> 0.2M/ (7/3) CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> : CH <sub>3</sub> CN pour (IX) .....	109
Figure III-13: Voltammogramme entre 0 et -2 V du monomère (VIII) 5 10 <sup>-3</sup> M sur disque de Pt (0.02 cm <sup>2</sup> ) dans TBAPF <sub>6</sub> 0.2M/ CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> à 100 mV/s sur disque de Pt (0.02 cm <sup>2</sup> ) dans TBAPF <sub>6</sub> 0.2M/ CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> à 100 mV/s .....	110
Figure III-14: Voltammogrammes entre 0 et 1 V des polymères (VIII) sur disque de Pt (0.02 cm <sup>2</sup> ) dans TBAPF <sub>6</sub> 0.2M/ CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> à 100 mV/s .....	111
Figure III-15: Voltammogrammes du poly (IX) à différents potentiels limites (0.6 V, 0.8 V et 1 V) sur disque de Pt (0.2 cm <sup>2</sup> ) dans TBAPF <sub>6</sub> 0.2M/ CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> à 100 mV/s..	111

Figure III-16: Voltammogrammes du poly (IX) sur disque de Pt (0.2 cm <sup>2</sup> ) -du poly(VIII) (à gauche) dans TBAPF6 0.2M/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> à 100 mV/s -du poly (IX) (à droite) dans TBAPF6 0.2M/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /ACN 7:3 à 100 mV/s.....	112
Figure III-17: Diagramme de Nyquist enregistré avec poly (VIII)/Pt à 1.0 V dans TBAPF6 (0,2M)/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	114
Figure III-18: Spectres IR des monomères et polymères (VIII) et (IX) <b>Erreur ! Signet non défini.</b>	
Figure III-19: Spectres UV-visible dans CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> du monomère (VIII) et de son polymère .....	118
Figure III-20: Spectres UV-visible dans CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> du poly (VIII) dans ses différents états : a-neutre (E = 0.0V), b-dopé p (E=1.0V), c- dopé n (E=-1.8V).....	119
Figure III-21: Spectres d'excitation (—) et d'émission (- - -) du poly (VIII) en solution diluée 5.10 <sup>-5</sup> M/DMSO .....	119
Figure III-22: Spectres UV- visible en solution CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> du monomère (IX) et de son polymère .....	120
Figure III-23: Spectres UV-visible dans CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> du poly (IX) dans ses différents états : a-neutre (E = 0.0V), b-dopé p (E=1.0V), c- dopé n (E=-1.5V).....	120
Figure III-24: Voltamogrammes enregistré dans Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> 0.2M/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> à 100mV/s (a) balayage de 10cycles du monomère (VIII) 5 10 <sup>-3</sup> M entre 0-2V; (b) réponse du Poly (VIII) en oxydation entre 0 V et 1V ; (c) réponse du Poly (VIII) en réduction entre 0 V et -1.8 V. ....	126
Figure III-25: Voltamogrammes de réduction de la fluorénone et de la benzoquinone dans Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> 0.2M/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> à 100 mV/s a- sur poly(VIII) b-sur platine.....	127
Figure III-26: Voltamogrammes de réduction de la fluorénone et de la benzoquinone et d'oxydation du ferrocène et de la phénothiazine dans Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> 0.2M /CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> à 100 mV/s : a-sur platine , b-sur poly(VIII).....	128
Figure III-27: Voltamogrammes de réduction du ferrocène et de la phénothiazine dans Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> 0.2M/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> à 100 mV/s a-sur platine b-sur poly(VIII) déposé.....	130
Figure III-28: Voltamogrammes enregistrés dans Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> 0.2M/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> à 100 mV/s .....	131
Figure III-29: Voltamogrammes de quatre substrats dans Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> 0.2M/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> à100 mV/s.....	133

Figure III-30: Voltammogrammes du monomère (X) 10 <sup>-3</sup> M dans TBAPF6 0.2M/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> sur disque de Pt (0.02 cm <sup>2</sup> ) à 100 mV/s a-entre 0 V et 2,3 V b-entre 0 V et -1,7 V c-entre 0 V et -2,2 V .....	135
Figure III-31: Voltammogramme entre 0 V et 2 V du monomère (X) 10 <sup>-3</sup> M dans TBAPF6 0.2M/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> sur disque de Pt (0.02 cm <sup>2</sup> ) à 100 mV/s, 9 cycles .....	136
Figure III-32: Voltammogrammes entre 0,4 V et 1,7 V du polymère (X) sur disque de Pt (0.02 cm <sup>2</sup> ) dans TBAPF6 0.2M/ CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> à 100 mV/s .....	137
Figure III-33: Voltammogramme entre 0 V et -2,4 V du polymère (X) sur disque de Pt (0.02 cm <sup>2</sup> ) dans TBAPF6 0.2M/ CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> à 100 mV/s .....	138
Figure III-34: photographie au AFM du dépôt du poly (X) formé par voie anodique. ....	139
Figure III-35: Spectres IR du monomère et du polymère (X) .....	140
Figure III-36: Figure III-35 : Spectres UV-visible a-du monomère (X) en solution dans CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> b-du polymère (X) en solution dans le DMSO c-du polymère (X) déposé sur plaque ITO .....	141
Figure III-37: Spectres d'excitation (—) et d'émission (—) du poly (X) en solution diluée 5.10 <sup>-5</sup> M/DMSO .....	142
Figure IV-1: représentation de la structure géométrique et des densités de spin de la première famille (charge +1, doublet avec une surface de valeur de 0,04 [e Bohr-3]). ....	158
Figure IV-2: représentation de la structure géométrique et des densités de spin des monomères de la deuxième famille (charge +1, doublet sur une surface de valeur de 0,04 [e Bohr-3] 1/2) .....	162
Figure IV-3: Calculs des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO des dix monomères charge nulle, singulet avec une surface de valeur de 0,04 [e Bohr-3] 1/2) et les niveaux d'énergie calculés par DFT. ....	166
Figure IV-4: diagramme énergétique des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO des dix monomères (charge nulle, singulet avec une surface de valeur de 0,04 [e Bohr-3] 1/2) et les niveaux d'énergie calculés par D.FT .....	167
Figure V-1: Courbe du potentiel en fonction du temps .....	185
Figure V-2: Schéma de principe de l'impédance électrochimique .....	191
Figure V-3: Composante réelle et imaginaire du vecteur d'impédance dans le plan complexe (diagramme de Nyquist) .....	192

Figure V-4: (a)Schéma électrique équivalent et diagramme d'impédance correspondant au circuit électrique ( $R_t$ , $C_{dc}$ ). (b) Diagramme de Bode. ....	193
Figure V-5: Détermination de $\lambda$ seuil pour le calcul du bandgap. ....	195
Figure V-6: Diagramme de Jablonski.....	197
Figure V-7: Spectres absorption-émission d'un chromophore.....	198
Figure V-8: Schéma simplifié d'un spectrofluorimètre.....	199

## Liste des Schémas :

Schéma I-1: Schéma de l'OLED avec les différents contacts.....	24
Schéma I-2: Représentation schématique du fonctionnement.....	25
Schéma I-3: Nature des substituant introduits au sein de la matrice polymère .....	26
Schéma II-1: Représentation des composés étudiés en électropolymérisation .....	37
Schéma III-1: Monomères étudiés différenciés par la position para ou méta du cyanovinylène-arylène.....	86
Schéma III-2: Orbitales moléculaires frontières ou SOMO des radicaux-cations VI. <sup>+</sup> et VII. <sup>+</sup> .....	89
Schéma III-3: Mécanisme d'électropolymérisation le plus probable .....	89
Schéma III-4: Description du processus des dopages p et n des polymères (VI) et (VII).....	92
Schéma III-5: Le circuit équivalent avec un contrôle cinétique du transfert de charge .....	97
Schéma III-6: Sites actifs dans l'électropolymérisation des monomères (VIII) et (IX) .....	110
Schéma III-7: Le circuit équivalent avec un contrôle cinétique et transfert de charge .....	115
Schéma III-8: Mécanisme rédox de formation du polypyrrole <sup>17</sup> .....	124
Schéma IV-1: Densité de spin du monomère (I) .....	<b>Erreur !</b>
<b>Signet non défini.</b>	
Schéma IV-2: Structure optimisée du monomère (II) .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>

## Liste des Tableaux :

Table II-1: Potentiels Eox et Ean des cinq monomères .....	47
Table II-2: Potentiels de formation des cinq monomères .....	49
Table II-3: Quantités de charge d'oxydation et de réduction mesurées lors de l'électropolymérisation de (II) .....	53
Table II-4: Quantités de charge d'oxydation et de réduction mesurées lors de l'électropolymérisation du (I) .....	53
Table II-5: Quantités de charge d'oxydation et de réduction mesurées lors de l'électropolymérisation du (III) .....	55
Table II-6: Quantités de charge d'oxydation et de réduction mesurées lors de l'électropolymérisation du (IV) .....	56
Table II-7: La résistance Ohmique, la résistance de transfert de charge et la capacité du Poly (II)/Pt obtenues par SIE. ....	59
Table II-8: La résistance Ohmique, la résistance de transfert de charge et la capacité du Poly (III)/Pt obtenues par SIE. ....	60
Table II-9: Tableau II-9-: La résistance Ohmique, la résistance de transfert de charge et la capacité du Poly (IV)/Pt obtenues par SIE. ....	61
Table II-10: Les différentes longueurs d'absorption ainsi que les vibrations correspondantes enregistrées pour les monomères et polymères .....	68
Table II-11: les valeurs des gaps pour le monomère (I) et le Poly (I). ....	72
Table II-12: les valeurs des gaps pour le monomère (II) et le Poly (II). ....	73
Table II-13: les valeurs des gaps pour le monomère (III) et le Poly (III). ....	74
Table II-14: les valeurs des gaps pour le monomère (IV) et le Poly (IV). ....	74
Table II-15: les valeurs des gaps pour le monomère (IV) et le Poly (IV). ....	75
Table II-16: les différentes valeurs de conductivité mesurée du poly (II) .....	79
Table III-1: Valeurs estimées électrochimiquement des gaps des polymères (VI) et (VII) .....	93
Table III-2: Valeurs estimées électrochimiquement des gaps des monomères (VI) et (VII) .....	93
Table III-3: Résistance ohmique, résistance de transfert de charge et capacité de poly (VI)/Pt obtenues par SIE. ....	96

Table III-4: Résistance ohmique, résistance de transfert de charge et capacité du Poly (VII)/Pt obtenues par SIE .....	98
Table III-5: Données de spectroscopie FTIR des monomères et polymères (VI) et (VII) .....	101
Table III-6: Tableau III-6-: Gaps optiques et électrochimiques des monomères et polymères (VI) et (VII).....	104
Table III-7: Potentiels d'oxydation.....	107
Table III-8: Quantités des charges d'oxydation et de réduction mesurées lors de l'électropolymérisation du monomère (VIII) .....	113
Table III-9: Résistance ohmique, résistance de transfert de charge et capacité du Poly (VIII) /Pt obtenues par SIE.....	115
Table III-10: Données de spectroscopie FTIR des monomères et polymères (VIII) et (IX) .....	117
Table III-11: Gaps optiques et électrochimiques des monomères (VIII) et (IX) et de leurs polymères.....	121
Table III-12: Valeurs estimées électrochimiquement des gaps du monomère (X) et de son polymère.....	142
Table IV-1: Valeurs des orbitales frontières et gaps des monomères .....	167
Table IV-2: Valeurs des gaps par les différentes méthodes .....	168

# Table des matières

Introduction Générale .....	1
Chapitre I: Généralités sur les polymères $\pi$ conjugués .....	5
I.1 Polymères aromatiques conjugués .....	6
I.2 Généralités sur la conception des monomères et polymères organiques conjugués .....	7
I.3 Electropolymérisation .....	9
I.4 Dopage Redox .....	10
I.4.1 Dopage par voie chimique .....	13
I.4.2 Dopage par voie électrochimique .....	14
I.5 Propriétés Spectroscopiques Et Electrochimiques .....	17
I.6 Applications .....	20
I.7 La Famille Ar1-Vinyl-Cyano-Ar2 .....	21
I.9 Références .....	31
Chapitre II: Electropolymérisation de quelques arylène-cyano-vinylènes .....	35
II.1 Introduction .....	36
II.2 Étude électrochimique de quelques arylène-cyano-vinylènes .....	37
II.2.1 Comportement électrochimique des différents monomères .....	37
II.2.1.1 Voltamétrie cyclique de Z (2,3-diphényl)-acrylonitrile (I) .....	38
II.2.1.2 Voltamétrie cyclique de Z (2-phényl-3-thièn-2-yl)-acrylonitrile (II)	40
II.2.1.3 Voltamétrie cyclique du Z (2-phényl-3-fluoren-2-yl)-acrylonitrile	42
(III)	
II.2.1.4 Voltamétrie cyclique du Z (2-phenyl-3-fur-2-yl)-acrylonitrile (IV)	43
II.2.1.5 Voltamétrie cyclique de Z (2-phényl-3-(2,3-dihydrothieno(3,4)	44
(1,4) dioxin-5-yl)- acrylonitrile (V) .....	
II.2.2 Caractérisation électrochimique des Polymères préparés par VC .	47

II.2.2.1	Etude anodique et mise en évidence du dopage p .....	47
II.2.2.2	Etude cathodique et mise en évidence du dopage n .....	49
II.2.3	Estimation du taux de dopage lors de l'électropolymérisation du Calcul du taux de dopage des polymères.....	51
II.2.3.1	Calcul du taux du dopage du poly (II).....	51
II.2.3.2	Calcul du taux du dopage du poly (I).....	53
II.2.3.3	Calcul du taux du dopage du poly (III) .....	55
II.2.3.4	Calcul du taux du dopage du poly (IV) .....	56
II.2.4	Mécanisme d'électropolymérisation des polymères .....	56
II.3	Etude de la résistance électrique du film de polymères par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) .....	57
II.3.1	SIE du poly (II) .....	57
II.3.2	SIE du poly (III) .....	60
II.3.3	SIE du poly (IV).....	61
II.3.4	Interprétation des résultats .....	61
II.3.2	Préparation des polymères .....	62
II.3.2.1	Préparation de films de Polymères sur plaques d'ITO par chronocoulométrie (CA).....	62
II.3.2.2	Préparation des polymères par macroélectrolyse .....	62
II.4	Etude de la morphologie par microscopie électronique à balayage (MEB) .....	63
II.5	Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR) .....	67
II.6	Analyse des monomères et polymères par UV-visible et fluorescence.	71
II.7	Analyse des Polymères par Calorimétrie différentielle à balayage DSC 78	
II.8	Mesures de conductivité .....	79
II.9	Conclusion .....	81
II.10	References .....	83

Chapitre III: Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène .....	85
III.1 Introduction .....	86
III.1.1 Etude électrochimique.....	87
III.1.1.1 Comportement électrochimique des monomères (VI) et (VII).....	87
III.1.1.2 Voltammétrie cyclique des deux isomères (VI) et (VII).....	90
III.1.1.3 Etude anodique et cathodique des polymères dérivés.....	90
III.1.1.4 Estimation du taux de dopage des polymères (VI) et (VII) .....	94
III.1.1.5 Etude de la résistance électrique du film de polymères par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) .....	95
III.1.2 Caractérisation physique des monomères et polymères (VI) et (VII)	98
III.1.2.1 Spectroscopie IR .....	98
III.1.2.2 Analyse par UV-visible et fluorescence des monomères et polymères	101
III.1.3 Etude électrochimique des deux monomères (VIII) et (IX).....	106
III.1.4 Voltammétrie cyclique des polymères (VIII) et (IX).....	111
III.1.4.1 Etude anodique : dopage p .....	111
III.1.4.2 Etude cathodique : dopage n .....	112
III.1.5 Estimation du taux de dopage de poly (VIII).....	113
III.1.6 Etude de la résistance électrique du film de polymère (VIII) par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) .....	114
III.1.7 Caractérisation physico-chimique des monomères et polymères	115
III.1.7.1 Analyse des monomères et polymères (VIII) et (IX) par spectroscopie infrarouge (FTIR) .....	115
III.1.7.2 Analyse des monomères et polymères (VIII) et (IX) par UV-visible et fluorescence .....	117
III.1.8 Généralités sur les électrodes modifiées .....	121

III.1.8.1	Introduction.....	121
III.1.8.2	Définition .....	122
III.1.8.3	Types d'électrodes modifiées .....	122
III.1.8.4	Electrodes modifiées par un film de poly (VIII).....	125
III.2	I Etude de l'oxydation anodique monomère (X) .....	133
III.2.1	Etude du comportement électrochimique du monomère (X) .....	134
III.2.2	Voltammétrie cyclique du monomère (X) .....	136
III.2.3	Etude de l'électroactivité du poly (X) .....	137
III.2.4	Etude des Propriétés physico-chimiques du monomère (X) et Poly(X)	138
III.2.4.1	Etude de la morphologie par microscopie à force atomique (AFM)	138
III.2.4.2	Analyse du monomère et du polymère (X) par UV-visible et infra-rouge	139
III.2.4.3	Spectres UV-visible .....	140
III.3	Conclusion.....	144
III.4	References .....	146
Chapitre IV: Étude de la structure électronique des arylène-cyano-vinylènes		148
IV.1	Introduction : .....	149
IV.2	Fonctionnelles d'échange-corrélation.....	149
IV.2.1	Approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation.....	149
IV.2.2	Approximation de la densité locale GGA .....	150
IV.2.3	Fonctionnelle hybride B3LYP : .....	151
IV.3	Les Bases d'orbitales atomiques.....	151
IV.3.1	Etude théorique des composés de la première famille .....	155
IV.3.2	Etude de la polymérisation des composés de la deuxième famille	159
IV.3.3	Structures électroniques .....	162

IV.3.3.1	Structure électronique de la première famille .....	163
IV.3.3.2	Structure électronique de la 2 <sup>ème</sup> famille.....	165
IV.3.4	Mesure des gaps électrochimique et optique et comparaison au gap théorique	167
IV.4	Conclusion .....	169
IV.5	Référence : .....	170
Conclusions .....		171
Chapitre V: Annexe .....		175
V.1	Les produits chimiques utilisés.....	176
V.1.1	L'electrolyte-support.....	176
V.1.2	Les solvants .....	176
V.1.3	L' alumine .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
V.2	Synthèse des différents monomères étudiés .....	176
V.2.1	Synthèse des monomères de la première famille .....	176
V.2.2	Conditions opératoires en chronocoulométrie.....	189
V.2.2.1	Spectroscopie Impédance électrochimique .....	189
V.3	Techniques de séparation.....	193
V.3.1	chromatographie sur colonne .....	193
V.3.1.1	la CCM.....	193
V.3.2	Analyse des monomères et des polymères .....	194
V.3.2.1	Technique spectroscopiques .....	194
V.3.2.2	Autres techniques d'analyse.....	200
V.4	Références .....	201
Résumé: .....		<b>205Erreur ! Signet non défini.</b>

## *Introduction Générale*

## Introduction Générale

---

Les polymères organiques conjugués ou POCs font aujourd'hui l'objet de nombreuses études. Plusieurs dates importantes marquent l'histoire de la recherche dans ce domaine. Les premiers polymères conjugués remontent au milieu du 19<sup>e</sup> siècle, lors de la découverte de l'aniline et de son polymère<sup>1</sup>, mais rien n'a été exploité à cette époque. Un siècle plus tard, des premiers tests de conductivité ont été réalisés en associant cependant polymères et ajouts de noir de carbone ou de poudres de métaux<sup>2</sup> dans différents mélanges.

Les grandes recherches sur les polymères conjugués conducteurs ont réellement débuté lorsque les professeurs A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid et H. Shirakawa ont commencé à collaborer en 1977 et ont obtenu un matériau doté d'une bonne conductivité lors du traitement ou dopage du polyacétylène par de la vapeur d'iode, conductivité comparable à celle de certains métaux<sup>3</sup>, de l'ordre de  $10^5 \text{ S.cm}^{-1}$ . Pour cette importante découverte et pour le développement en travail de recherche qui s'en est suivi dans ce domaine, les trois chercheurs se sont vus attribuer le prix Nobel au cours de l'année 2000.

Le polyacétylène<sup>4</sup> étant peu soluble et instable, une recherche intense s'est orientée vers de nouvelles structures aromatiques à base de thiophène, de pyrrole, de paraphénylène-vinylène, d'aniline et de beaucoup d'autres structures organiques aromatiques polymérisables. Les résultats positifs et encourageants obtenus ont montré que ces matériaux ont des propriétés de semi-conducteurs et qu'ils pourraient par conséquent se substituer à ces matériaux inorganiques dans le domaine de l'électronique organique, remplaçant le silicium dont la mise en œuvre n'est pas facile et coûte trop chère. Rappelons que Francis Garnier et coll. testaient déjà des oligothiophènes dans la conception de transistors organiques en 1989<sup>5</sup> et qu'en 1990, Richard Friend et coll. ont utilisé le poly (*p*-phénylènevinylène) dans une diode électroluminescente<sup>6</sup>. Depuis, l'utilisation d'oligomères conjugués et de leurs polymères va s'intensifier dans divers domaines, en particulier dans ce qu'on appelle l'électronique organique et aujourd'hui, l'électronique plastique.

Le travail réalisé à ce jour sur les oligomères et les polymères conjugués à l'état neutre (semi-conducteur) et à l'état dopé (conducteur) est colossal ; il s'applique

entre autres à l'amélioration de leur mise en œuvre, de leur structure moléculaire liée à leurs propriétés électroniques, à leur solubilité et à leurs utilisations.

Les travaux effectués au cours de cette thèse concernent plus particulièrement l'électropolymérisation de monomères synthétisés dont la structure chimique comporte en même temps des motifs aromatiques qui sont généralement des unités jouant le rôle de donneurs d'électrons et des motifs cyanovinylènes qui sont accepteurs d'électrons.

Avec une introduction rappelant les généralités, définitions et théories permettant de se familiariser avec les polymères conjugués <sup>7</sup>, le premier chapitre est composé également de rappels bibliographiques sur l'évolution des polymères conducteurs depuis une quarantaine d'années. Nous terminons ce chapitre par un rappel succinct des applications potentielles les plus citées de ces matériaux, en particulier en électronique organique.

Le deuxième chapitre est consacré à la polymérisation par voie électrochimique de la première famille des arylène-cyanovinylènes synthétisés de type Ar<sub>1</sub>-cyanovinylène-Ar<sub>2</sub>. Les polymères sont caractérisés par des techniques électrochimiques, spectroscopiques à savoir IR, UV-visible, fluorescence et par d'autres techniques de caractérisation.

Le troisième chapitre décrit la synthèse et l'oxydation anodique de la deuxième famille des arylène-cyanovinylènes synthétisés de formule Ar<sub>1</sub>-cyanovinylène-Ar<sub>2</sub>-cyanovinylène-Ar<sub>1</sub>. Comportements électrochimiques de cinq monomères étudiés ainsi que ceux de leurs polymères sont décrits. Notons que l'insertion et le changement du groupement aryle Ar<sub>1</sub> ainsi que la position para ou méta du groupement cyanovinylène-Ar<sub>1</sub> vis-à-vis d'Ar<sub>2</sub> a un grand effet sur la valeur du gap qui conditionne une amélioration des propriétés conductrices du matériau.

Le quatrième chapitre fait l'objet d'une discussion générale et d'une étude comparative entre les deux familles, appuyées par une étude théorique. La comparaison entre les résultats théoriques à propos des valeurs des gaps des matériaux déterminées par DFT-TDDFT avec celles déterminées expérimentalement à l'aide des courbes électrochimiques et des spectres en UV-Visible est reportée. Ce chapitre

## Introduction Générale

---

s'achève par une conclusion générale et quelques perspectives envisagées pour la suite de ce travail.

Afin d'apporter plus de clarté au lecteur, un dernier chapitre est partagé en trois annexes à la fin de ce mémoire. Ces dernières se rapportent respectivement aux méthodes expérimentales utilisées de manière récurrente tout au long de ce travail et aux modes opératoires des différents composés synthétisés.

**Chapitre I:**  
**Généralités sur les polymères  $\pi$  conjugués**

### I.1 Polymères aromatiques conjugués

Le présent texte fait état de la famille des polymères organiques conjugués où les porteurs de charge migrent à travers la matrice polymère grâce à la présence du système d'électrons  $\pi$ -délocalisés. Ces matériaux sont connus depuis longtemps, mais leur étude n'a pas abouti parce qu'ils avaient une faible solubilité et leur synthèse fournissait souvent un matériau mal défini, plein de défauts, pas très stable et difficilement reproductible. Au cours du temps, la recherche a tenté de résoudre ces problèmes graduellement.<sup>7a, b</sup>

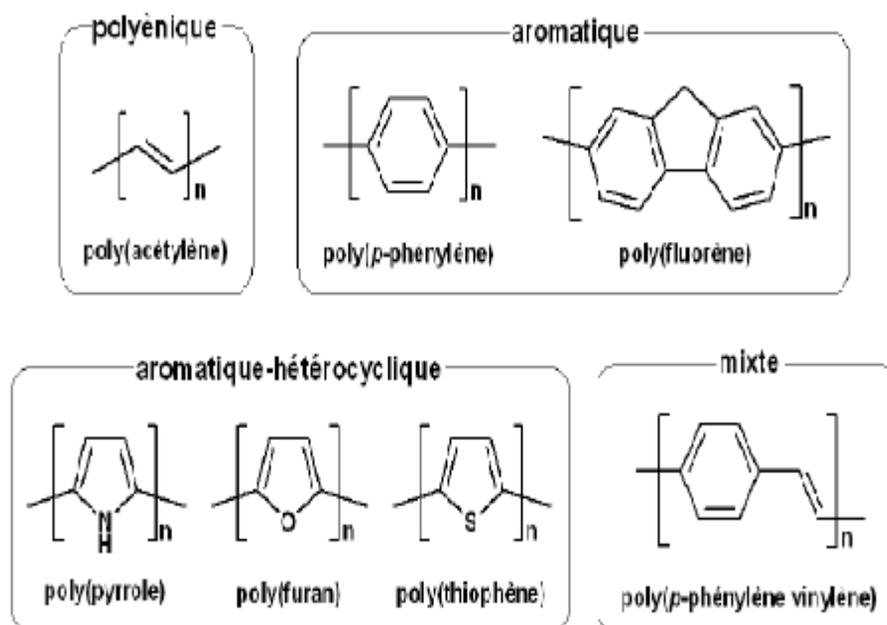
La plupart des polymères organiques possédant une conduction électronique sont de type  $\pi$ -conjugués. Il s'agit de polymères comportant une alternance de simples et doubles liaisons. Cela permet une délocalisation des électrons  $\pi$  tout au long de la chaîne du polymère. Après la synthèse du polyacétylène (PA), bon conducteur mais matériau instable, d'autres classes de polymères, avec une bonne stabilité bien que moins conducteurs que le PA, ont été synthétisés, même si la conjugaison est moins efficace dans un système polyaromatique que dans un système polyénique. Rappelons que l'état fondamental des polyaromatiques, comme celui des monomères aromatiques, est décrit par deux structures mésomères limites, la forme quinoïde qui présente un gap plus faible que la forme conjuguée, mais c'est cette dernière qui est stabilisée par son caractère aromatique<sup>8</sup>.

Des exemples de quelques classes de polymères principalement utilisés au début de la recherche sont illustrés dans la **figure I-1**. Ces classes de polymères conjugués peuvent être regroupées comme suit :

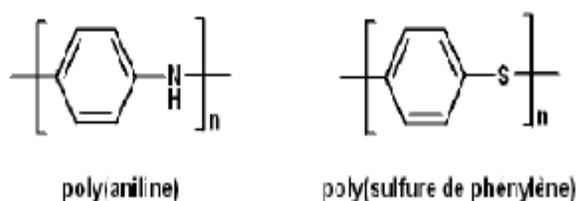
- les polymères polyéniques comme le poly (acétylène),
- les polymères aromatiques comme le poly (p-phénylène),
- les polymères aromatiques vinyliques comme le poly (p-phénylènevinylène),
- les polymères hétérocycliques aromatiques comme le poly(thiophène), le poly(pyrolle) ou le poly(carbazole), le poly(fluorène), ...

## Généralités sur les polymères $\pi$ conjugués

-les systèmes mixtes comme le poly-aniline.



*Exemples de polymères conducteurs  $\pi$ -conjugués à l'état neutre.*



*Polymères conducteurs possédant des hétéroatomes dans leur chaîne principale.*

Figure I-1: Différents polymères conducteurs

## I.2 Généralités sur la conception des monomères et polymères organiques conjugués

Pour améliorer leurs propriétés électriques et optiques, leur stabilité, leurs propriétés thermomécaniques, des structures de monomères plus élaborées, dérivant

## Généralités sur les polymères $\pi$ conjugués

---

de monomères de base, sont de plus en plus développées au cours du temps. Les chercheurs synthétisent des oligomères et des copolymères en introduisant des unités différentes et bien pensées. Cette procédure de synthèse, bien que difficile parce que nécessitant plusieurs étapes et souvent des conditions drastiques et des catalyseurs inorganiques, est la plus utilisée puisqu'elle permet d'évoluer vers des polymères à propriétés physico-chimiques ciblées<sup>9</sup>.

Les propriétés de donneurs ou d'attracteurs d'électrons des substituants influencent rapidement la densité électronique des monomères ou macromonomères et ainsi leur réactivité. La préparation des polymères mixtes comportant plusieurs unités différentes nécessite la synthèse de macromolécules. L'ajout des différents blocs devra s'effectuer dans un ordre bien précis dans le but de bien contrôler la régiorégularité du matériau<sup>10,11</sup>. Les réactions de couplage utilisées pour ce faire font intervenir des catalyseurs métalliques ou organométalliques. On peut penser au couplage de Suzuki<sup>12</sup>, Stille<sup>13</sup> ou Kumada<sup>14</sup>.... De même, on peut préparer des oligomères en appliquant de manière itérative ces méthodes, l'une après l'autre. On trouve des exemples de synthèses très élaborées dans la littérature<sup>15</sup>.

Toutes les méthodes comportent des avantages et des inconvénients. Certaines contraintes proviennent parfois du fait de la synthèse du monomère, mais aussi de la polymérisation. Il s'agit habituellement de polymérisations chimiques par addition ou condensation<sup>16</sup> ou par oxydation<sup>17</sup>. Les problèmes liés à la purification et aux défauts de structures (saturation de la chaîne carbonée) sont récurrents sans oublier les conditions expérimentales difficiles. Des produits secondaires peuvent se former en grande quantité rendant le matériau difficile à purifier et les catalyseurs métalliques utilisés restent parfois piégés dans le polymère, ce qui limitent souvent ses propriétés.

Et pour faciliter leur utilisation et répondre aux propriétés recherchées, les polymères conjugués doivent également être solubles dans un solvant volatil, stables face à l'oxydation ou la réduction, avoir les propriétés optiques voulues, de fluorescence par exemple ou d'électrochromisme, avoir une bonne conductivité, soit une mobilité importante des porteurs de charges (trous et électrons). Chaque

application requiert des propriétés particulières. La modulation des propriétés des polymères se fait majoritairement par leur fonctionnalisation <sup>18</sup> en vue de leurs applications.

Actuellement, le travail de synthèse peut être facilité pour le chercheur puisque des monomères élaborés, substitués souvent par des groupements alkyles <sup>19</sup> pour les rendre solubles, et fonctionnalisés pour les rendre plus spécifiques, se trouvent sur le marché.

### I.3 Électropolymérisation

La polymérisation par oxydation électrochimique est la méthode la plus utilisée lorsque l'on veut préparer un polymère. C'est celle que nous avons utilisée pour l'obtention des polymères à partir de monomères hétérocycliques vinyliques synthétisés par condensation chimique.

L'électropolymérisation par application d'un potentiel constant ou par cyclage voltampérométrique sont deux options potentielles. La **figure I-2** présente le mécanisme habituellement retenu d'électropolymérisation, ici du thiophène. Par oxydation à un potentiel convenable, le thiophène perd un électron et deux radicaux-cations ainsi formés se dimérisent par couplage avec perte de deux protons. Le dimère, étant généralement plus facile à oxyder que le monomère, forme à son tour un radical-cation. Le mécanisme se poursuit par couplage des nouveaux radicaux-cations formés jusqu'à ce que le polymère comprenant  $n$  unités monomériques devienne insoluble et précipite à l'électrode.

Il est aussi possible d'effectuer les mêmes couplages de manière chimique. Pour les polythiophènes, on note l'utilisation de  $\text{FeCl}_3$  <sup>20</sup> comme oxydant. Bien que l'oxydation soit une méthode efficace de polymérisation, le polymère résultant est la plupart du temps régioaléatoire<sup>21</sup> dans les monomères non-symétriques. Cet effet peut être observé dans les monomères les plus simples comme le 3-alkylthiophène et les propriétés finales obtenues sont complètement différentes. Cette non-régiospécificité du poly (3-alkylthiophène) est représentée en **figure I-2**.

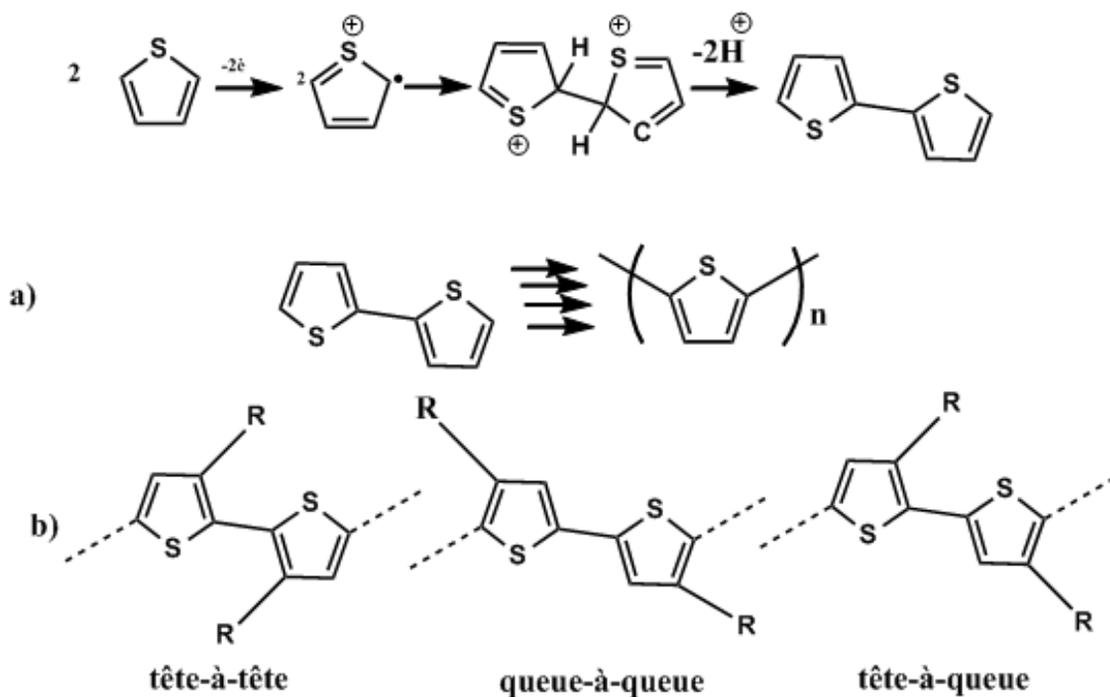


Figure I-2: a-Mécanisme de polarisation anodique du thiophène ;  
b-Régiospécificité des polythiophènes alkylés

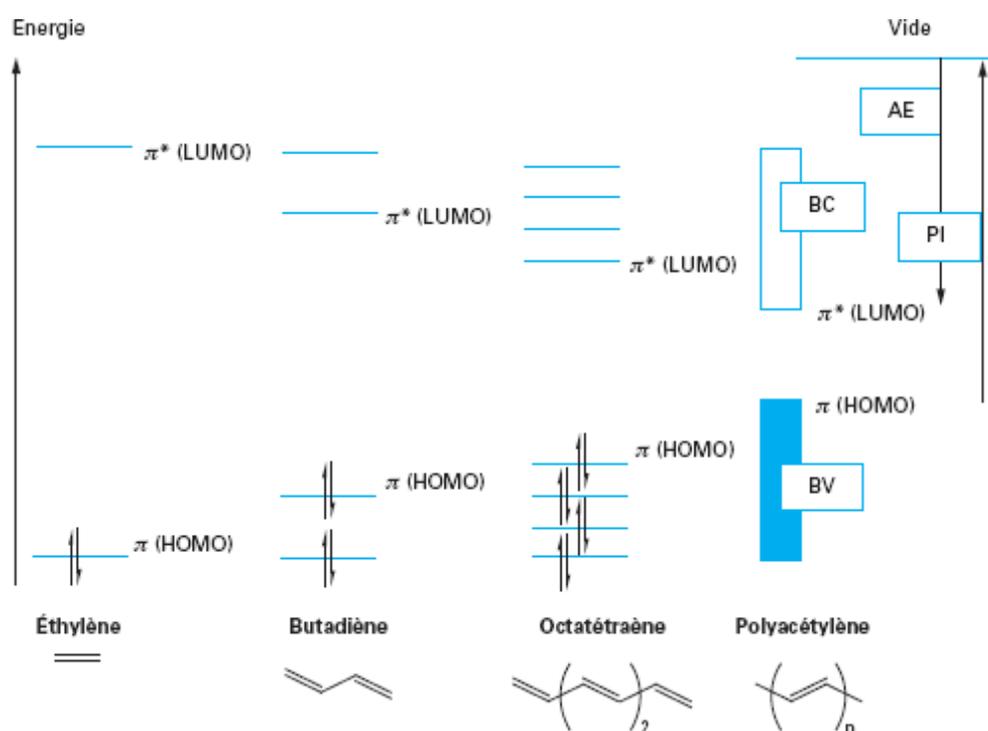
## I.4 Dopage Redox

Avant d'introduire la notion du dopage, nous allons nous intéresser d'abord à la théorie admise pour expliquer le mécanisme de conductivité électrique dans le cas des POCs.

La théorie qui permet d'expliquer la structure électronique des POCs est la théorie des bandes. La succession de liaisons simples et de liaisons doubles dans un polymère organique intrinsèque crée une conjugaison le long de la chaîne. Les atomes de carbone hybridés  $sp^2$ , par recouvrement, confèrent à la chaîne polymère une structure tendant vers la planéité (si l'on ne tient pas compte du principe des distorsions de Peierls).

## Généralités sur les polymères $\pi$ conjugués

Le mouvement des électrons dans ce système  $\pi$  est la source de la conductivité. En effet, pour un polymère, les états d'énergie des différentes orbitales  $p_z$  des différents motifs qui le constituent se regroupent en bandes ; la bande de valence (BV) pour le physicien ou HOMO pour le chimiste concerne les niveaux d'énergie occupés et la bande de conduction (BC) ou LUMO, les niveaux d'énergie inoccupés. Ces deux bandes sont séparées par la bande interdite (BI) qui représente le gap du système. La **figure I-3** représente le diagramme de la structure de bandes des polymères.



**Figure I-3: Structure de bandes dans les POCs** <sup>22</sup>

Pour un semi-conducteur organique, comme pour un semi-conducteur inorganique, la bande interdite est plus ou moins étroite et sous l'effet d'une excitation électrique ou optique, un nombre d'électrons peut passer dans la bande de conduction. Ajoutons que le gap représente la différence entre le potentiel d'ionisation (PI), soit l'énergie nécessaire pour céder un électron depuis le niveau HOMO et

## Généralités sur les polymères $\pi$ conjugués

---

l'affinité électronique (AE), soit l'énergie nécessaire pour l'acceptation d'un électron dans le niveau LUMO.

Comme les semi-conducteurs classiques, les polymères organiques conjugués doivent être dopés pour devenir conducteurs.

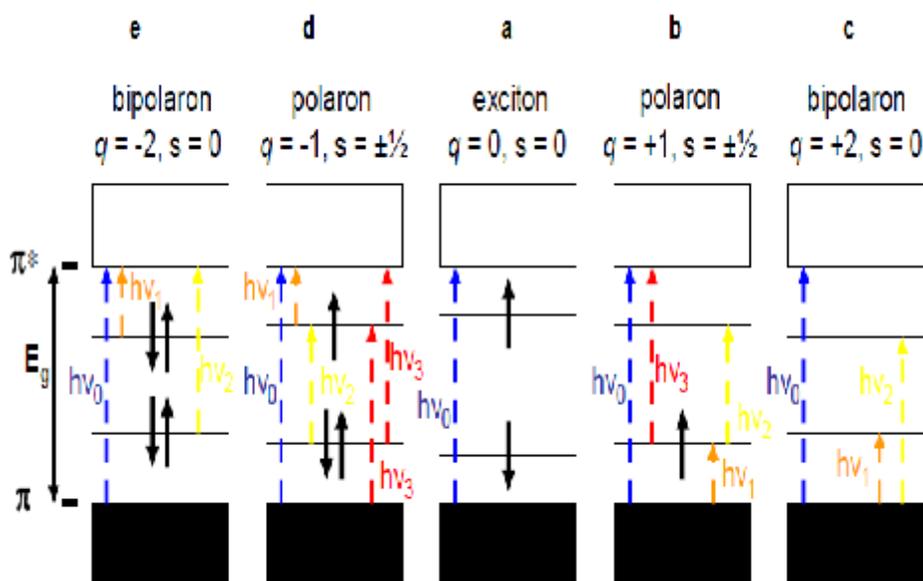
A l'état neutre, les polymères organiques conjugués sont non conducteurs, leur conductivité étant de l'ordre de  $10^{-10}$ -  $10^{-8} \text{S.cm}^{-1}$  <sup>23</sup>. Mais la délocalisation des électrons les fait s'apparenter aux semi-conducteurs inorganiques dont la bande interdite est comprise entre 0,5 et 3 eV.

Le polymère peut devenir conducteur par dopage et augmenter ainsi sa conductivité de plusieurs ordres de grandeur jusqu'à  $10^4$ - $10^5 \text{S cm}^{-1}$  <sup>24,25</sup>. Le dopage est effectué :

-soit par oxydation en extrayant des électrons de la matrice polymère (création de trous), ce qui conduit à la formation de radicaux-cations appelés polarons, délocalisés sur plusieurs unités monomériques et formant ainsi des états d'énergie localisés dans la bande interdite. Lorsque les polarons sont en nombre important, ils s'apparient pour donner des dications appelés bipolarons. La neutralité électrique dans la matrice est assurée par l'insertion d'anions provenant du dopant. C'est le dopage p qui correspond donc à une conduction par mobilité des trous électroniques.

-soit par réduction en y insérant des électrons. C'est le dopage n qui correspond à une conduction par mobilité des électrons.

La **figure I-4** est une représentation de l'évolution de la structure de bandes lors d'un dopage p ou n. Le polaron possède une charge après extraction ou insertion d'un électron et un spin = 1/2 et le bipolaron, une charge double et un spin = 0.



**Figure I-4: Structure de bandes pour un dopage p ou n**  
**a-Polymère neutre avec la transition  $\pi$ - $\pi^*$**   
**b-Formation de polaron après extraction d'un électron**  
**c-Formation de bipolaron après extraction d'un deuxième électron**  
**d-Formation de polaron après insertion d'un électron**  
**e-Formation de bipolaron après insertion d'un deuxième électron**

On voit qu'ici le terme dopage est simplement emprunté à la physique, les dopages des deux matériaux n'étant pas similaires si ce n'est la conductivité due à la présence des trous et des électrons. Rappelons que le dopage d'un semi-conducteur inorganique est effectué par insertion d'atomes donneurs ou accepteurs d'électrons en remplacement de quelques atomes du matériau initial.

Le dopage peut être effectué de manière chimique ou électrochimique.

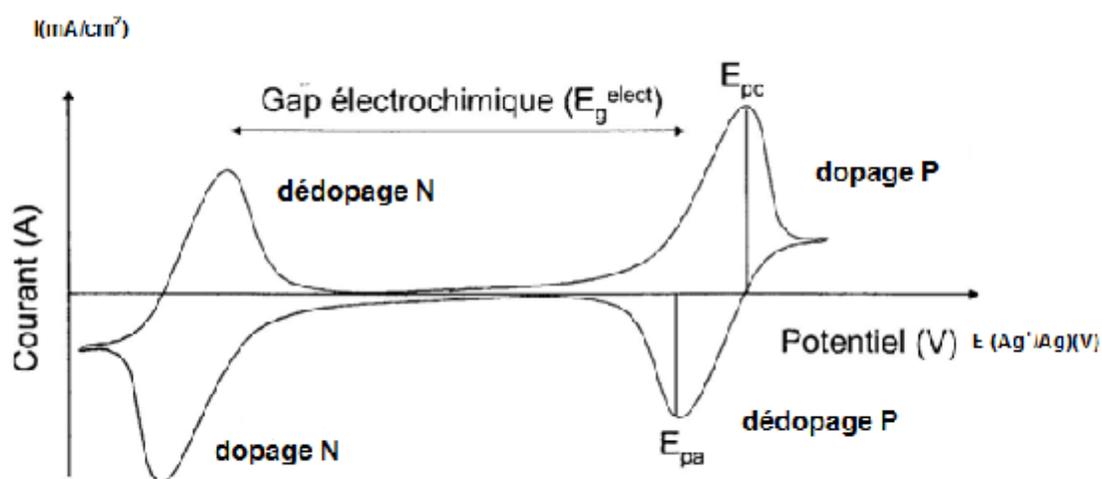
### I.4.1 Dopage par voie chimique

Il peut être redox et consiste à insérer dans la matrice du polymère des espèces chimiques à caractère oxydant (dopage de type p) ou réducteur (dopage de type n). Les dopants utilisés sont le plus souvent des vapeurs d'halogènes (iode) ou le

pentafluorure d'arsenic ou autres. Le dopage chimique peut aussi être acido-basique comme dans le cas du poly (aniline).

### I.4.2 Dopage par voie électrochimique

Le dopage électrochimique est visible par voltammétrie cyclique sous la forme d'un système redox réversible observable en oxydation ou en réduction et est représenté dans la **figure I-5**. Il provient donc de l'accumulation de charges appelées polarons ou bipolarons dans le polymère, ces dernières étant responsables de la conductivité du matériau.



**Figure I-5 : Dopages p et n d'un polymère**

Sur la **figure I-5**, on distingue trois régions : une zone dans laquelle a lieu le dopage/dédopage p du polymère, une zone où s'effectue le dopage/dédopage n du polymère et une zone au centre où le polymère est électro-inactif, c'est-à-dire zone où aucun processus électrochimique n'a lieu ; elle est comprise entre le potentiel du seuil d'oxydation et le potentiel du seuil de réduction et permet d'évaluer approximativement la valeur du gap du polymère.

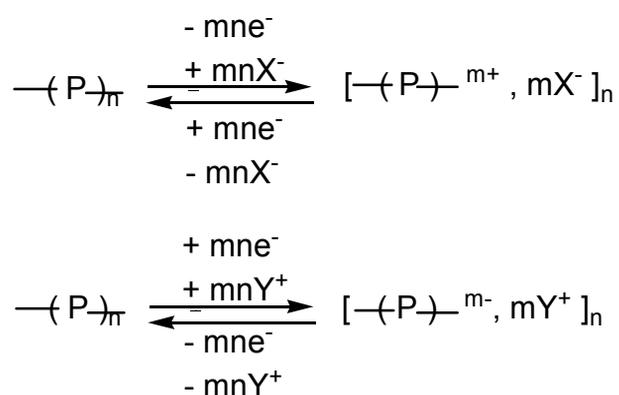
Le dopage des polymères organiques conducteurs est réversible et la réduction du polymère dopé p (dédopage positif) conduit au polymère neutre.

## Généralités sur les polymères $\pi$ conjugués

---

Au cours du dopage p, lorsque des électrons sont arrachés du matériau, l'accumulation de charges positives s'accompagne instantanément de l'insertion d'anions provenant de l'électrolyte-support, permettant ainsi d'assurer l'équilibre électronique.

Les dopages p et n d'un polymère organique peuvent être symbolisés comme suit :



$X^-$  et  $Y^+$  représentent respectivement l'anion et le cation de la solution électrolytique et assurent l'électroneutralité dans la matrice polymère, et  $m$  définit le taux de dopage du polymère obtenu ou la charge par motif monomérique polymérisé.

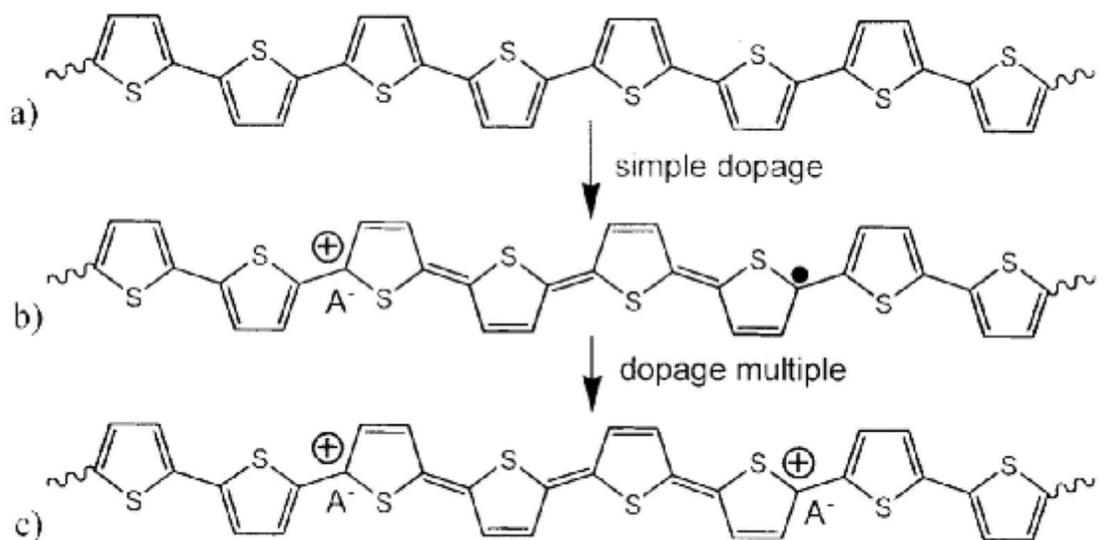
Ce taux de dopage peut être évalué par analyse élémentaire ou par mesure microcoulométrique. Par exemple, dans le cas du poly (pyrrole), D. Pletcher et coll. ont calculé un taux de 0,33, c'est-à-dire une charge pour trois motifs de pyrrole quel que soit le milieu <sup>26</sup> alors que dans le cas du poly (fluorène), le taux de dopage trouvé par microcoulométrie varie de 0,25 à 1 électron par motif fluorénique <sup>26,27</sup>.

Le dopage n n'est pas une caractéristique intrinsèque de tous les polymères organiques électroactifs et n'a été mis en évidence que dans le cas de certains systèmes comme le poly (thiophène) <sup>28</sup> ou le poly (fluorène) <sup>26-27</sup>. Certains polymères comme également le poly (acétylène) ou le poly (*p*-phénylène) possèdent un caractère amphotérique, c'est-à-dire qu'ils peuvent être dopés p et n.

## Généralités sur les polymères $\pi$ conjugués

La stabilité des polymères dopés p est souvent plus élevée que celle du type n. Le dopage n est souvent irréversible en partie ou totalement lorsqu'il y a présence d'une faible quantité d'eau ou d'autres sources de protons et nécessite généralement des potentiels négatifs élevés.

La **figure I-6** représente un exemple de polymères hétérocycliques dopés p.



**Figure I-6: Étapes successives du dopage de type p du poly (thiophène)**  
a-Polymère neutre  
b-Formation d'un polaron (cation radicalaire)  
c-Formation d'un polaron (bication)

### I.5 Propriétés spectroscopiques et électrochimiques

La conjugaison est un facteur important et les propriétés optiques et électrochimiques sont corrélées aux propriétés électroniques. En augmentant le nombre de motifs conjugués lors de la synthèse d'un monomère ou dans une matrice polymère, la bande interdite du gap se rétrécit, ce qui permet d'envisager d'autres transitions possibles dans la région du spectre UV-visible. Plus le polymère sera donc conjugué, plus les énergies des transitions seront basses et plus la planéité de la chaîne sera conservée, et plus le recouvrement des orbitales correspondra à des niveaux ou bandes énergétiques proches. En effet, les niveaux HOMO et LUMO dépendent de ce degré de conjugaison et peuvent s'exprimer au cours des analyses spectrophotométriques et électrochimiques.

Pour cela, la modulation de la structure du monomère et, partant de là celle du système polymère, doit être bien réfléchi pour obtenir les propriétés nécessaires aux applications recherchées. Par exemple, l'ajout de groupements électrodonneurs et électroattracteurs à la chaîne principale change considérablement les propriétés résultantes <sup>29</sup>. Un ajout électrodonneur va influencer le niveau d'énergie de la bande de valence (HOMO) en l'abaissant et un ajout électroaccepteur va influencer le niveau d'énergie de la bande de conduction (LUMO) en l'augmentant. La position des ajouts lors de la synthèse du monomère joue également un rôle considérable. Les unités constituant la chaîne principale peuvent jouer le rôle de donneurs et d'accepteurs <sup>7c,d</sup> et la synthèse peut se faire en alternant des unités aromatiques riches en électrons et des unités pauvres en électrons pour diminuer la largeur de la bande interdite.

D'un point de vue spectrophotométrique, ces changements s'accompagnent généralement d'un effet bathochrome (ou red shift). Par contre, un encombrement stérique dans la trame polymérique et une perte de planéité affecteront principalement la conjugaison, la transition  $\pi$ - $\pi^*$  nécessitant plus d'énergie, et s'accompagneront généralement d'un déplacement hypsochromique (blue shift). Les propriétés optiques des polythiophènes sont principalement dues à la transition  $\pi$ - $\pi^*$  de la chaîne

## Généralités sur les polymères $\pi$ conjugués

---

conjuguée principale. Quelques facteurs peuvent influencer les longueurs d'onde d'absorbance et de fluorescence. Outre l'homogénéité structurale et chimique de l'échantillon, l'influence des substituants et les effets stériques sont les plus importants. Par exemple, le déplacement est de l'ordre de 100 nm entre le poly(alkylthiophène) couplé tête-à-tête-queue-à-queue contrairement au même polymère couplé tête-à-queue régiorégulier <sup>12a,b</sup> (structures montrées en **figure I-2**).

Encore une fois, la structure joue un rôle de première importance sur les propriétés optiques obtenues. A l'état neutre, la couleur observée du matériau est décrite par sa bande interdite ( $E_g$ ) selon les principes expliqués précédemment. Lorsqu'un potentiel positif est appliqué et qu'un électron est enlevé de la HOMO, le radical-cation formé stabilise la structure, généralement sous la forme quinoïde pour les hétérocycles. La nouvelle structure polaronique étant plus faible en énergie, les niveaux énergétiques des orbitales HOMO et LUMO se modifient. Dans ce cas, la transition  $\pi$ - $\pi^*$  nécessitant moins d'énergie, se traduit par un déplacement de l'absorbance vers les plus hautes longueurs d'ondes. De même, un nombre important de radicaux-cations se traduit par la formation de dications correspondant à un état bipolaronique inoccupé. Dans ce cas, la transition électronique de plus faible énergie a lieu entre la HOMO du matériau et la première orbitale du bipolaron et se traduit par un déplacement bathochrome de l'absorbance. Ces transitions électroniques sont illustrées en **figure I-7**.

Les méthodes spectroscopiques sont des méthodes rapides pour évaluer les propriétés des composés. Le spectre UV-Vis permet de caractériser les états d'énergie créés dans la bande interdite lors du dopage. On peut approximer les gaps énergétiques ( $E_g^{\text{spect}}$ ) entre les niveaux d'énergie HOMO-LUMO. On peut aussi évaluer la conjugaison des composés. En effet, l'énergie la plus basse de l'absorbance d'une molécule est souvent reliée au niveau d'énergie de la bande HOMO.

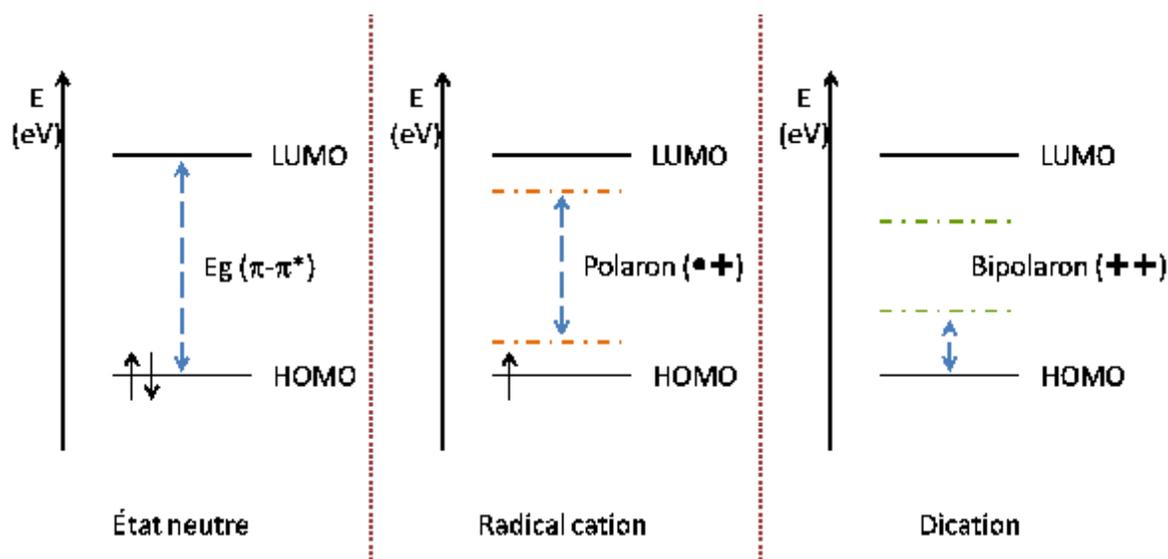


Figure I-7 : Transitions électroniques lors d'un dopage

D'un point de vue électrochimique, les propriétés électroniques des composés sont souvent déterminées à l'aide la voltampérométrie cyclique, souvent associée à d'autres techniques électrochimiques. En voltampérométrie cyclique, on fait varier le potentiel à une vitesse choisie entre une électrode de travail et une électrode auxiliaire et on observe l'évolution du courant, la troisième électrode utilisée, électrode de référence, permettant de mesurer le potentiel de l'électrode de travail et de le calibrer généralement en ajoutant le couple stable ferrocène/ferrocénium dans la solution d'étude.

À partir des valeurs des potentiels seuils d'oxydation (dopage p pour le polymère) et de réduction (dopage n pour le polymère) obtenus, on peut déduire les niveaux énergétiques HOMO et LUMO du polymère.

La réversibilité des processus de dopage et dédopage est importante pour des applications durables en électronique organique. Le dopage/dédopage doit être parfaitement réversible, ce qui n'est pas toujours le cas. La **figure I-5** précédente illustre un voltampérogramme caractéristique d'un cas parfaitement réversible, que l'on retrouve rarement dans l'expérience. Par exemple, une suroxydation peut avoir lieu et recouvrir partiellement la courbe de dopage, ce qui diminue la réversibilité du

système. L'intensité du pic de réduction  $E_{pc}$  sera beaucoup moindre que celle du pic d'oxydation  $E_{pa}$ .

La création de polarons et bipolarons (*vide infra*) change significativement les spectres électroniques. Le dopage d'un poly (thiophène) mène habituellement à la disparition du pic de la transition  $\pi$ - $\pi^*$  et à l'apparition de nouvelles bandes dues au dopage. Les études spectroélectrochimiques, alliant spectroscopie et électrochimie, renseignent sur les différents processus en suivant par absorbance l'évolution du changement de potentiel. En appliquant différents potentiels croissants et en analysant les spectres, on en vient à déduire les processus de dopage et les potentiels correspondants. Aucune autre réaction non désirée ou décomposition ne se présentera dans le système si on voit l'apparition d'un point isobestique. Seulement deux espèces (neutres, dopées) sont alors présentes en solution.

### **I.6 Applications**

Les possibilités d'utilisation des POCs sont aussi importantes pour la forme semi-conductrice, à savoir pour le polymère neutre, que pour la forme conductrice, à savoir pour le polymère oxydé ou réduit. Rappelons que les polymères conducteurs peuvent remplacer les semi-conducteurs inorganiques étant donné qu'ils peuvent posséder des conductivités comparables aux métaux, tout en étant faciles à mettre en œuvre, de moindre coût et flexibles.

L'état neutre des POCs a permis une avancée dans l'électronique plastique, soit dans le domaine de l'affichage (OLED) et de l'éclairage, dans celui de la microélectronique (transistors à effet de champ), dans celui de la conversion de l'énergie solaire (cellules photovoltaïques). L'état dopé a permis une avancée dans différents domaines comme les électrodes pour les batteries, les dispositifs électrochromes, les revêtements antistatiques.

Les polymères non-dopés sont l'équivalent organique des semi-conducteurs inorganiques. Ils peuvent remplacer ces derniers comme couche active dans différents

dispositifs électroniques dont les diodes électroluminescentes, les transistors à effet de champ <sup>6</sup>, les cellules photovoltaïques <sup>30</sup> et les lasers polymères pompés électriquement <sup>31</sup> et même comme inhibiteurs de corrosion. L'avantage de leur utilisation est surtout lié à leur mise en œuvre peu complexe et à leur flexibilité, de même qu'à la modulation aisée de leurs propriétés électriques grâce à l'introduction de substituants judicieusement choisis <sup>32</sup>.

Les polymères dopés sont utilisables dans deux types d'applications. Lorsqu'ils changent d'état d'oxydation, on peut parler des électrodes dans les batteries rechargeables ou des détecteurs <sup>33</sup>. Dans le cas où aucun changement d'état d'oxydation n'a lieu, on pourrait penser aux applications de blindage électromagnétique <sup>34</sup> ou de revêtement antistatique ou aux applications de transporteurs de charge : anode transparente dans une diode luminescente, cathode dans un condensateur électrolytique ou revêtement anti-statique. Dans ces exemples, les matériaux utilisés doivent avoir des propriétés de niveaux électroniques (gap énergétique) complémentaires à celle des électrodes testées <sup>35,36</sup>.

### **I.7 Aperçu sur les arylèncyanovinylènes**

Les poly(p-phénylène-vinylènes) ou PPV sont parmi les polymères  $\pi$ -conjugués les plus prometteurs mis en œuvre ; ils correspondent à une classe de matériaux considérablement étudiée depuis l'apparition d'articles traitant de leur propriété d'électroluminescence, c'est-à-dire de leur propriété à émettre de la lumière sous l'action d'un champ électrique sans perte thermique. En effet, en 1990, Burroughes et coll <sup>37</sup> ont mis au point une diode électroluminescente (OLED : Organic Light-Emitting Diode) en utilisant le PPV à l'état neutre comme couche mince active, jouant le rôle à la fois de transporteur de charges et de couche émettrice. Depuis cette date, la recherche dans ce domaine a pris un nouvel élan et de nombreux polymères ont été synthétisés ; un nombre important d'articles traitant en particulier et actuellement, des propriétés électroniques de ces matériaux a vu le jour. On peut citer entre autres, les

## Généralités sur les polymères $\pi$ conjugués

---

mises au point de Roncali et coll.<sup>33</sup> et de Chain-Shu Hsu et coll.<sup>38</sup> traitant des PPV et de leurs dérivés, les poly (hétéroarylènevinylènes).

Cependant, si les PPV sont d'excellents transporteurs de trous par leur effet donneur, leur faible affinité électronique les rend difficiles à injecter des électrons dans le système. En effet, un groupement électrodonneur D, riche en électrons a une énergie de son niveau HOMO plus élevée que le composé non substitué. Lorsqu'un groupement donneur est incorporé dans un matériau, l'effet observé est une augmentation de l'énergie totale de la HOMO du composé due à la recombinaison des OM. L'un des problèmes majeurs de l'utilisation des polymères conducteurs, et en particulier d'un PPV pour la fabrication des LED, est le faible taux d'injection d'électrons dans la matrice par rapport à celui de l'injection des trous, qui s'explique par une faible affinité électronique (AE) de la plupart des polymères. Plusieurs approches sont alors possibles pour résoudre ce problème.

Pour moduler les propriétés opto-électroniques des PPV, il faut alors incorporer au monomère un substituant électroaccepteur de façon à constituer un polymère donneur-accepteur (D-A). Le greffage d'un groupement nitro, carboxy ou nitrile sur la double liaison du vinylène d'un précurseur de polymère peut faire baisser la LUMO, et par conséquent diminuer le gap et augmenter le transport des trous dans la couche conductrice. Mais si la nature du polymère est importante, celle du métal de la cathode l'est également, son niveau de Fermi doit être proche du niveau de la LUMO du polymère pour une injection efficace des électrons.

Le dopage des PPV par des groupements électroaccepteurs bien choisis peut augmenter cette propriété, c'est-à-dire leur taux d'injection d'électrons dans la matrice par rapport à celui des trous, dans le cas par exemple de la fabrication des OLEDs à grande efficacité.

## Généralités sur les polymères $\pi$ conjugués

---

Une des applications utilisant les PPV comme couche active est celle des diodes électroluminescentes. Le fonctionnement des OLEDs repose sur le phénomène d'électroluminescence. La préparation de ces diodes électroluminescentes utilisant des polymères organiques est présentée dans le **schéma I-1**.

Un film fin de polymère d'épaisseur 100nm est déposé généralement par voie humide, à la méthode de la tournette (spin coating) ou d'impression par jet d'encre ou par spray, sur une électrode transparente, l'anode, constituée de verre recouvert d'une couche conductrice en ITO (Indium-Tin-Oxid = oxyde d'Indium et d'Etain). Le polymère est ensuite recouvert d'une cathode constituée d'un métal (généralement de l'aluminium) déposé par évaporation sous vide. Sous l'action d'un champ électrique, la cathode est la couche émettrice d'électrons et l'anode, la couche émettrice de trous positifs (défauts d'électrons), le polymère étant la couche conductrice.

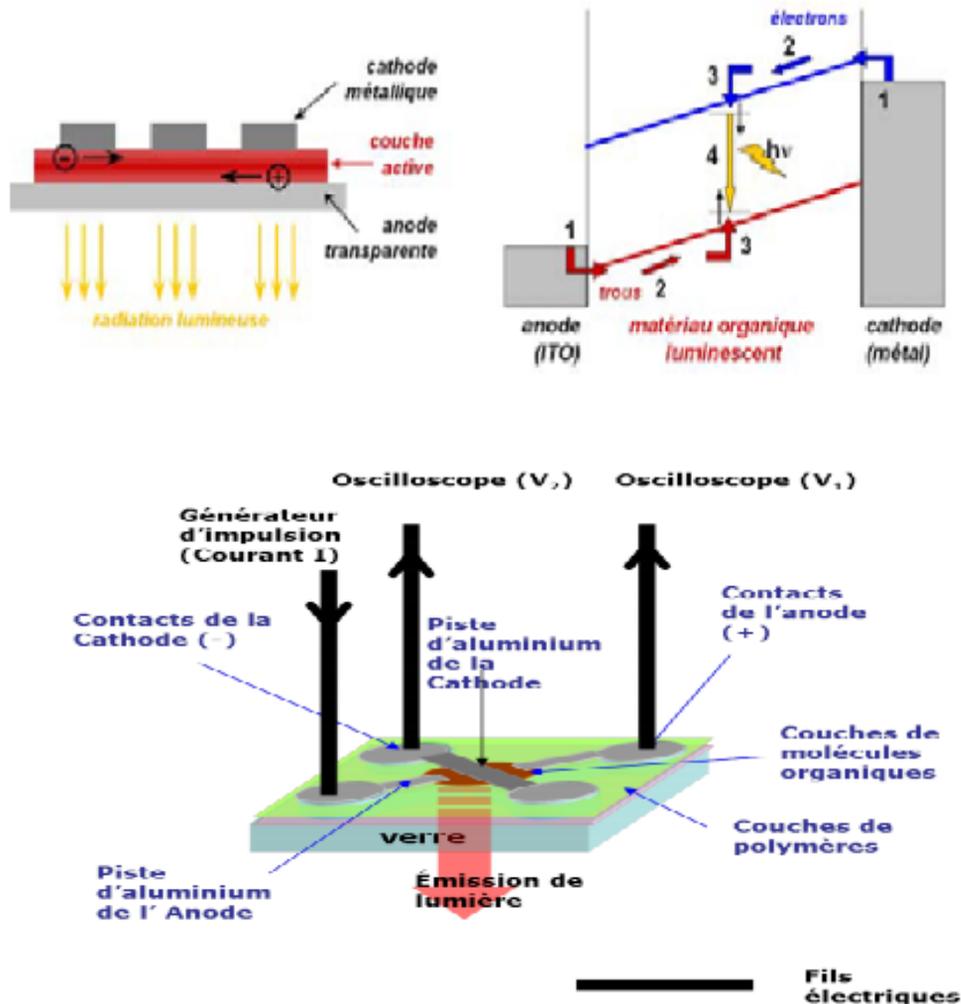


Schéma I-1: Schéma de l'OLED avec les différents contacts

Sous l'action d'un champ électrique entre les deux électrodes, cathode et anode émettent respectivement des électrons et des trous qui migrent dans la couche organique conductrice et se recombinent pour former des excitons. La formation d'excitons singulets (paire électron-trou) est à l'origine de l'émission radiative (de photons) à une longueur d'onde caractéristique de l'énergie de gap du polymère. Le matériau organique, par sa structure, doit optimiser la recombinaison électron-trou pour une application électronique efficace et durable, sachant d'autant plus que la mobilité d'un électron est trois fois plus grande que celle d'un trou. Le **schéma I-2** illustre le fonctionnement d'une diode électroluminescente.

## Généralités sur les polymères $\pi$ conjugués

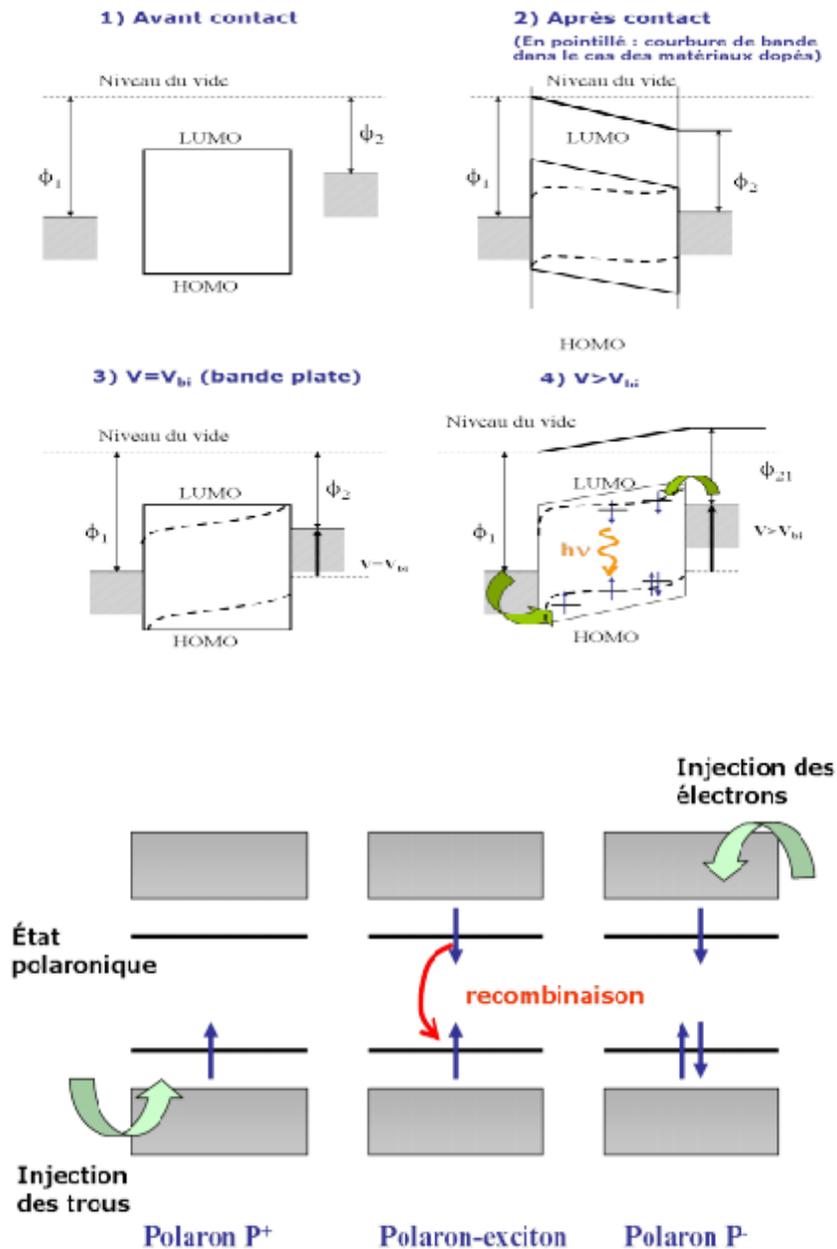


Schéma I-2: Représentation schématique du fonctionnement

En règle générale, les polymères utilisés comme matériaux électroluminescents sont synthétisés par voie chimique. En effet, la synthèse par voie électrochimique entraîne l'insertion dans la matrice polymère de contre-ions de la solution électrolytique. Ceux-ci agissent alors comme impuretés et provoquent des émissions non radiatives des états excités. De plus, les matrices obtenues par voie

électrochimique sont peu compactes et peu régulières (l'épaisseur du dépôt pouvant varier sur les différents points de la plaque).

### I.8 Aperçu sur les arylèncyanovinylènes

Là où se situe le principal avantage de l'utilisation des polymères conjugués, c'est qu'il est possible, par voie chimique, de modifier la structure du squelette conjugué et d'obtenir ainsi des matériaux à propriétés différentes <sup>39</sup> (schéma I-3).

L'obtention de composés solubles peut se faire par l'introduction de substituants de type alkyl ou alkoxy <sup>39</sup>. De même, nous avons vu plus haut la nécessité d'obtenir des polymères contenant des groupements électroattracteurs tel que le nitrile dont la synthèse du monomère est effectué par simple condensation basique de type Knoevenagel entre deux entités, un aldéhyde et un diacétonitrile <sup>40</sup>, sans catalyseur polluant.

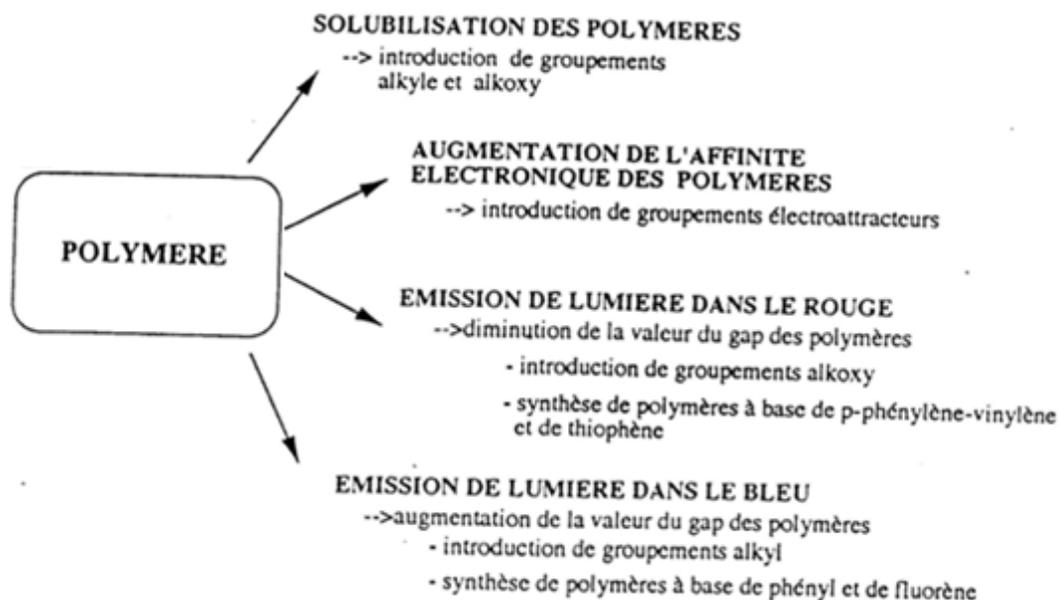
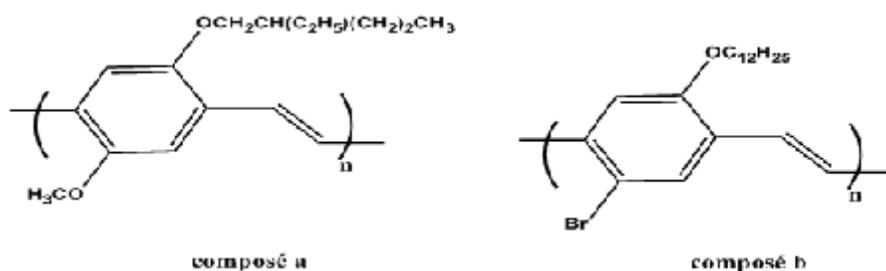


Schéma I-3 ; Nature des substituants introduits au sein de la matrice polymère

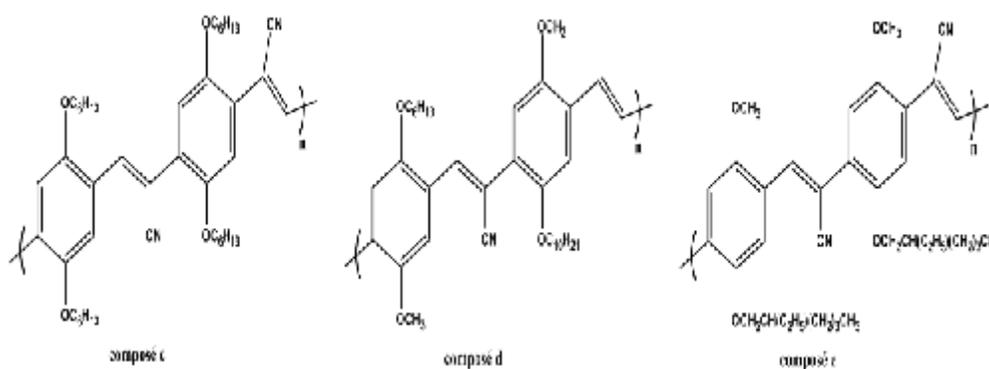
La possibilité de substituer ces matériaux de façons diverses permet aussi de contrôler la couleur de la lumière émise <sup>41</sup> par un polymère conjugué. D'une manière générale, la diminution de la bande interdite du polymère obtenue par l'introduction

## Généralités sur les polymères $\pi$ conjugués

de motifs électrodonneurs ou électroaccepteurs selon sa nature, comme dans le cas du PPV par une substitution CN en para du groupement phényle, induit une conjugaison étendue conduisant à une émission dans le rouge. C'est le cas par exemple avec les polymères montrés ci-dessous, a<sup>37</sup> et b<sup>42</sup>, substitués par un groupement alkoxy sur le phényl du PPV.

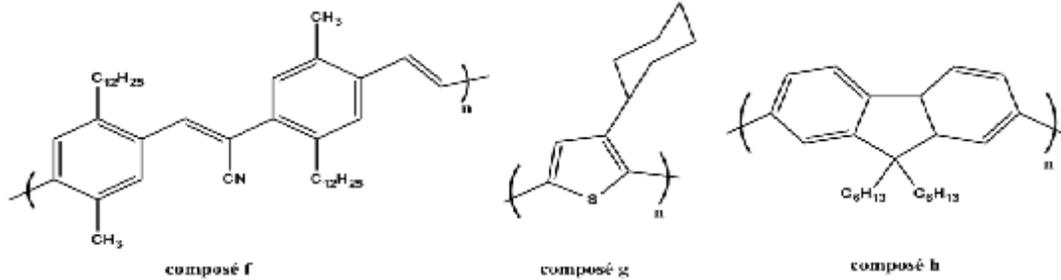


L'introduction de groupements nitrile sur le vinyl du PPV donne aussi des émissions dans le rouge, comme dans les composés ci-dessous relevés dans la littérature c<sup>39,42</sup>, d<sup>44</sup>, e<sup>44</sup> :

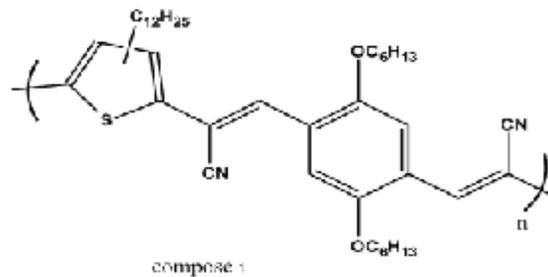


Au contraire, un gap de valeur élevée conduit à une émission de la lumière dans le bleu. Dans ce cas, on peut introduire des groupements de type alkyle qui augmentent l'angle de torsion des groupements vinyliques et diminuent la conjugaison entre les groupements aromatiques. On peut alors citer le polymère f<sup>45</sup> pour les polymères de type PPV.

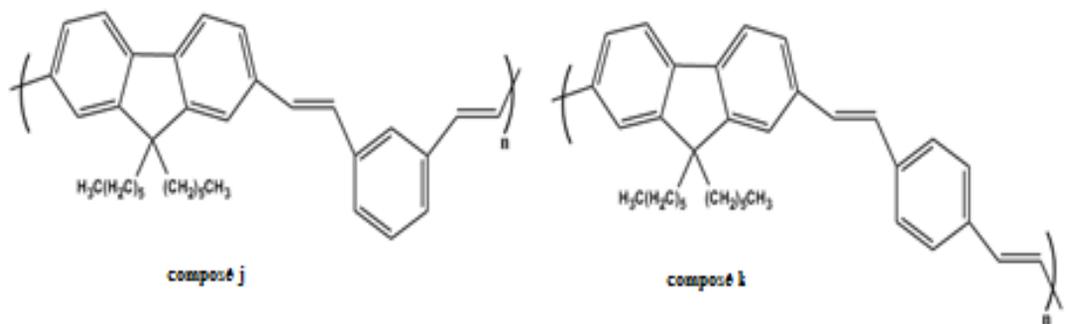
## Généralités sur les polymères $\pi$ conjugués



Lorsque la chaîne polymère est constituée de plusieurs fonctions aromatiques, dont le thiophène ou l'EDOT placé en extrémité du vinylène, le gap du polymère résultant est souvent diminué, ce qui explique une émission dans le rouge (composé i) 46.



Lorsque le PPV est lié au fluorène, son gap est plus élevé et l'émission se situe plutôt dans le violet (polymère j et k) 47.



## Généralités sur les polymères $\pi$ conjugués

---

Mais ces composés ne sont pas les seuls à émettre dans le bleu. En effet, certains oligomères porteurs de groupements sulfures <sup>48</sup>, de polyphénylènes <sup>49</sup> et les polymères issus du polyphénylacétylène <sup>50</sup> ont aussi cette propriété d'émettre dans le bleu.

Pour rappel, le **tableau I-1** donne les limites en nm et en eV des diverses couleurs du spectre optique.

**Tableau I-1: Limites en nm et en eV des diverses couleurs du spectre optique**

$\lambda$ en nm	E (en eV)	Couleur
400-435	3,09-2,84	Violet
435-480	2,84-2,57	Bleu
480-490	2,57-2,52	Vert-bleu
490-500	2,52-2,47	Bleu-vert
500-580	2,47-2,13	Vert
580-595	2,13-2,08	Jaune
595-605	2,08-2,04	Orange
605-750	2,04-1,65	rouge

On observe, d'après ces quelques exemples, que certaines règles permettent de synthétiser des polymères intéressants du point de vue de l'électroluminescence, mais le choix des substituants reste toutefois délicat à concilier pour obtenir des polymères à la fois solubles, infusibles et présentant une émission dans la couleur recherchée. La combinaison des divers types de substitution correctement choisis devrait permettre de couvrir toute la gamme de longueurs d'onde du spectre visible, propriété recherchée dans les applications des polymères.

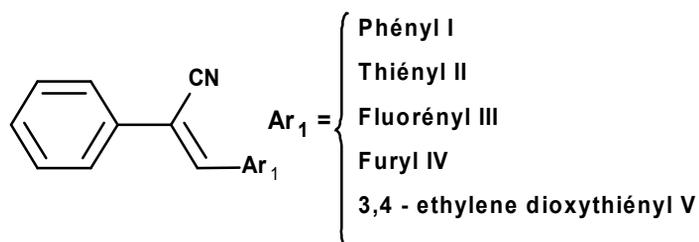
Dans ce but, nous avons entrepris la polymérisation par voie électrochimique de deux catégories de monomères à base d'arylèncyanoavinylène diversement substitués. Ces monomères possèdent en plus des hétérocycles, des groupements

## Généralités sur les polymères $\pi$ conjugués

---

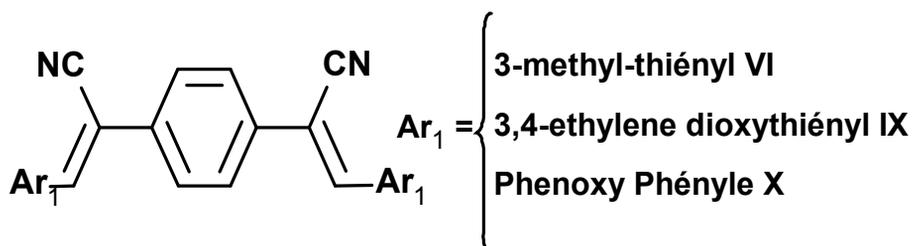
conjuguants (éthyléniques) et des groupements électroattracteurs (nitriles). Ces composés se classent comme suit :

Catégorie 1 :

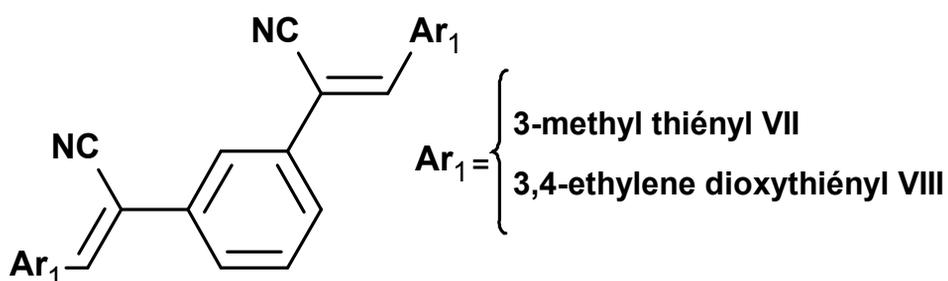


Catégorie 2 :

*En position para*



*En position méta*



## I.9 Références

1. Letheby, H., *J. Chem. Soc.* 1862, 15, 161-163
2. Inzelt, G., Historical Background . In *Conducting Polymers*, Springer Berlin Heidelberg: Leipzig, Germany, 2008; pp 265-269.
3. (a) Chiang C. K., Fincher C. R., Park Jr., Y. W., Heeger A. J., Shirakawa H., Louis E. J., Gau S. C., and MacDiarmid Alan G., *Phys. Rev. Lett.* 39, 1098–1101 (1977)  
(b) Chiang, C. K.; Druy, M. A.; Gau, S. C.; Heeger, A. J.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Park, Y. W.; Shirakawa, H., *J. Am. Chem. Soc.* 1978,100 (3) 1013-1015
4. (a) Heeger, A. J., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40 (14) 2591-2611  
(b) MacDiarmid, A.G., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40 (14), 2581-2590  
(c) Shirakawa, H., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40 (14), 2574-2580
5. Horowitz, G.; Fichou, D.; Peng, X.; Xu, Z.; Garnier, F., *Solid State Commun.* 1989, 72(4) 381-384
6. Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B., *Nature* 1990,347 (6293) 539-541
7. (a) Perepichka, I. F.; Perepichka, D. F., *Handbook of Thiophene-based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics.* John Wiley & Sons: Chichester, UK, 2009; Vol. 1, p 417;  
(b) Perepichka, I. F.; Perepichka, D. F., *Handbook of Thiophene-based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics.* John Wiley & Sons: Chichester, UK, 2009; Vol. 2, p 445;  
(c) Chen, J.; Cao, Y., *Acc. Chem. Res.* 2009, 42 (11) 1709-1718;  
(d) Cheng, Y.-J.; Yang, S.-H.; Hsu, C.-S., *Chem. Rev.* 2009,109 (11) 5868-5923.
8. Bredas, J. L. *J. Chem. Phys.* 1985, 82, 3808
9. Skotheim, T. A.; Elsenbaumer, R. L.; Reynolds, J. R., *Handbook of Conducting Polymers.* 3rd ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2007; Vol. 1, p. 727
10. Demadrille, R.; Rannou, P.; Bleuse, J.; Oddou, J.-L.; Pron, A.; Zagorska, M., *Macromolecules* 2003, 36 (19) 7045-7054
11. Gal, Y.-S.; Jin, S.-H.; Park, J.-W.; Lim, K.-T.; Kim, S. Y., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2010,530, 56 - 63.
12. (a) Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A., *Tetrahedron Lett.* 1979, 20 (36), 3437-3440  
(b) Miyaura, N.; Suzuki, A., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 1979 (19) 866-867
13. (a) Milstein, D.; Stille, J. K., *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100 (11) 3636-3638

- (b) Stille, J. K., *Angew. Chem. Int. Ed.* 1986, 25 (6) 508-524.
14. (a) Tamao, K.; Sumitani, K.; Kumada, M., *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94 (12) 4374-4376
- (b) Kumada, M., *Pure Appl. Chem.* 1980, 52 (3) 669-679
15. Izumi, T.; Kobashi, S.; Takimiya, K.; Aso, Y.; Otsubo, T., *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125(18) 5286-5287.
16. Ashraf, R. S.; Gilot, J.; Janssen, R. A. J., *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells*, 2010, 94 (10) 1759-1766.
17. Lin, H.-y.; Liou, G.-S., *J. Polym. Sci. A*, 2009, 47 (1), 285-294.
- 18.(a) Bu, H.-B.; Götz, G.; Reinold, E.; Vogt, A.; Schmid, S.; Blanco, R.; Segura, J. L.; Bäuerle, P., *Chem. Commun.* 2008, 1320-1322
- (b) Grisorio, R.; Piliego, C.; Cosma, P.; Fini, P.; Mastroilli, P.; Gigli, G.; Suranna, G. P.; Nobile, C. F., 2008, 64 (37), 8738-8745.
- 19.(a) Maior, R. M. S.; Hinkelmann, K.; Eckert, H.; Wudl, F., *Macromolecules*, 1990, 23(5), 1268-1279;
- (b) McCullough, R. D., *Adv. Mater.*, 1998, 10 (2), 93-116
- (c) Demeter, D.; Allain, M.; Leriche, P.; Grosu, I.; Roncali, J., *Tetrahedron Lett.*, 2010, 51 (31), 4117-4120.
20. Sugimoto, R. T., Shinji; Gu, Hal Bon; Yoshino, Katsumi, *Chem. Express* 1986, 1 (11), 635-638.
21. Gibson, V. C., *Adv. Mater.* 1994, 6 (1), 37-42.
22. Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques, Andrés-Jean Attias. *Technique Ingénieur E* 1862 (2002) 1-20.
23. Heeger, A. J.; Kivelson, S.; Schrieffer, J. R.; Su, W. P., *Rev. Mod. Phys.* 1988, 60 (3), 781.
24. (a) Kaiser, A. B., *Adv. Mater.* 2001, 13 (12-13), 927-941; (b) Kaiser, A. B., *Rep. Prog.Phys.* 2001, 64 (1), 1.
25. (a) Sirringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; deLeeuw, D. M., *Nature* 1999,401 (6754), 685-688
- (b) Osaka, I.; McCullough, R. D., *Acc. Chem. Res.* 2008, 41 (9), 1202-1214.
26. G.K. Chandler, D. Pletcher in "Electrochemistry, Specialist Periodical Reports", Chap. 3, Vol. 10, 117 (1985)
27. J. Rault-Berthelot, Thèse d'état, Rennes (1986)

- 28.(a) J. Rault-Berthelot, J. Simonet, *New J. Chem.*, 10(3), 169 (1986)  
(b) J. Rault-Berthelot, L. Angely, J. Delaunay, J. Simonet, *New J. Chem.*, 11(6), 487 (1987)
- 29.(a) Moses, D., *Appl. Phys. Lett.* 1992, 60 (26), 3215-3216  
(b) Gaal, M.; Gadermaier, C.; Plank, H.; Moderegger, E.; Pogantsch, A.; Leising, G.; List, E. J. W., *Adv. Mater.*, 2003, 15 (14), 1165-1167  
(c) Samuel, I. D. W.; Turnbull, G. A., *Mater. Today*, 2004, 7 (9), 28-35.
30. Sariciftci, N. S., *Mater. Today*, 2004, 7 (9), 36-40.
31. (a) Moses, D., *Appl. Phys. Lett.*, 1992, 60 (26), 3215-3216  
(b) Gaal, M.; Gadermaier, C.; Plank, H.; Moderegger, E.; Pogantsch, A.; Leising, G.; List, E. J. W., *Adv. Mater.* 2003, 15 (14), 1165-1167  
(c) Samuel, I. D. W.; Turnbull, G. A., *Mater. Today*, 2004, 7(9), 28-35.
- 32.(a) Barlow, S.; Odom, S. A.; Lancaster, K.; Getmanenko, Y. A.; Mason, R.; Coropceanu, V.; Brédas, J.-L.; Marder, S. R., *J. Phys. Chem. B*, 2010, 114 (45), 14397-14407  
(b) Kulhánek, J.; Bures, F.; Pytela, O.; Mikysek, T.; Ludvík, J.; Ruzicka, A., *Dyes Pigm.*, 2010, 85 (1-2), 57-65  
(c) Li, X.; Kim, S.-H.; Son, Y.-A., *Dyes Pigm.*, 2009, 82 (3), 293-298.
33. Roncali, J.; Garreau, R.; Delabouglise, D.; Garnier, F.; Lemaire, M., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1989 (11) 679-681.
34. Taka, T., *Synth. Met.*, 1991, 41 (3), 1177-1180.
35. Pruneanu, S.; Veress, E.; Marian, I.; Oniciu, L., *J. Mater. Sci.*, 1999, 34(11), 2733-2739.
36. a. A. B. Holmes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, P. L. Burn, J. H. Burroughes, R. H. Friend, N. C. Greenham, R. W. Gymer, D. A. Halliday, R. W. Jackson, A. Kraft, J. H. F. Martens, K. Pichler, I. D. W. Samuel, *Synth. Met.*, (1993), 55-57, 4031  
b. N. C. Greenham, R. H. Friend, *Solid State Phys.*, (1995), 49, 1
37. Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B., *Chem. Rev.*, 1997, 97, 173-205
38. Yen-Ju Cheng, Sheng-Hsiung Yang, Chain-Shu Hsu, *Chem. Rev.* 2009, 109, 5868-5923
39. J. L. Bredas, A. J. Heeger, *Chem. Phys. Lett.* (1994), 217, 507
40. N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, A. B. Holmes, *Nature*, (1993), 365, 628
41. J. Cornil, D. Beljonne, D. A. dos Santos, J. L. Bredas, *Synth. Met.*, (1996), 76, 101
42. G. J. Sarnacki, R. H. Friend, A. B. Holmes, S. C. Moratti, *Synth. Met.*, (1995), 69, 545

43. N. T. Harrison, D. R. Baigent, I. D. W. Samuel, R. H. Friend, A. C. Grimsdale, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Phys. Rev. B*, (1996), 53, 15815
44. E. G. J. Staring, R. C. J. E. Demandt, D. Braun, G. L. J. Rikken, Y. A. R. R. Kessener, A. H. J. Venhuizen, M. M. F. Van Knippenberg, M. Bouwmans, *Synth. Met.*, (1995), 71, 2179
45. M. R. Andersson, M. Berggren, G. Gustafsson, T. Hjertberg, O. Inganäs, O. Wennerström, *Synth. Met.*, (1995), 71, 2179
46. B. S. Kang, M. L. Seo, Y. S. Jun, C. K. Lee, S. C. Shin, *Chem. Comm.*, (1996), 1167
47. H. N. Cho, D. Y. Kim, J. Y. Lee, C. Y. Kim, *Adv. Mater.*, (1997), 9
48. Y. Hong, L. L. Miller, D. D. Graf, K. R. Mann, B. Zinger, *Synth. Met.*, (1996), 82, 189
49. a. G. Grem, G. Leising, *Synth. Met.*, (1993), 55-57, 4105  
b. S. Tash, C. Brandstätter, F. Meghdadi, G. Leising, G. Froyer, L. Athouel, *Adv. Mater.*, (1997), 9, 33
50. a. Q. Zhou, T. M. Swager, *J. Amer. Chem. Soc.*, (1995), 117, 12593  
b. M. Hirohata, K. Tada, T. Kawai, M. Onoda, K. Yoshino, *Synth. Met.*, (1997), 85, 1273.

**Chapitre II:**  
**Électropolymérisation de quelques arylène-**  
**cyano-vinylènes**

## II.1 Introduction

Les poly(p-phénylène-vinylène)s (PPVs) correspondent à une famille de polymères organiques conjugués considérablement étudiée depuis l'apparition d'articles traitant de l'électroluminescence observée lorsque le PPV est utilisé en couche mince active dans une structure LED <sup>1-2</sup>. Depuis, un nombre considérable d'articles traitant en particulier des propriétés électroniques de ces matériaux a vu le jour <sup>3</sup>.

Contrairement à la plupart des autres structures de monomères conjugués qui sont généralement synthétisés par voie anodique, les poly (phénylène-vinylène)s peuvent être également synthétisés par voie cathodique. Par exemple, C. Kvarnström et coll. ont préparé les PPV par réduction électrochimique à partir du  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tétrabromoxylène et ont étudié l'influence des conditions de polymérisation (potentiel de polymérisation, solvant, électrolyte-support, ajout d'eau dans le milieu électrolytique) par rapport à la formation du film ainsi que le comportement électrochimique charge-décharge en utilisant in situ la spectroscopie IR <sup>4</sup>. De même, J. Gruber et coll. ont synthétisé les PPV par réduction électrochimique à partir des 1,4-bis(dichlorométhyl)arènes en présence d'anthracène comme médiateur dans un milieu DMF/Et<sub>4</sub>NBr sur électrode de mercure pour étudier leurs propriétés opto-électroniques <sup>5</sup>.

Durant ces dernières années, les scientifiques cherchent à synthétiser des molécules ayant des gaps électroniques similaires à ceux des métaux en faisant des substitutions sur les molécules de base ou en réalisant des copolymérisations. En exemple, des études récentes ont montré que la famille des poly (thiénylènevinylène)s (PTV) <sup>6</sup> présente un gap électronique  $E_g$  inférieur à celui du polythiophène (PT), 1.8 et 2.1 eV respectivement.

D'autres travaux ont montré que l'introduction de groupements électroattracteurs ou électrodonneurs dans la chaîne conjuguée abaisse les énergies des bandes de valence et de conduction, présentant un avantage dans le contrôle de la bande interdite. En effet, la substitution du groupement nitrile dans la double liaison du poly(thiénylène-vinylène) conduit à un polymère, le poly(thiénylène-cyanovinylène) (PTCV) avec une grande affinité électronique, lui conférant une nouvelle propriété qui a trouvé son application dans les diodes électroluminescents <sup>6</sup>. J. Rault-Berthelot et coll. <sup>7</sup> ont étudié par méthodes électrochimiques, une série d'arylèncyanovinylènes diversement substitués et ont montré que selon la di-substitution aryle sur le segment cyano-vinylène, on peut obtenir ou non la polymérisation du substrat. De même, selon la substitution du groupement nitrile, en  $\alpha$  ou en  $\beta$  de la double

liaison, le monomère peut ou non polymériser <sup>8</sup>. Aussi, si le composé 1 représenté ci-dessous donne un polymère conducteur, le composé 2 pour lequel le groupement CN est en  $\alpha$  du thiophène, fournit un polymère isolant.



Nous nous sommes basés sur quelques articles traitant les PPVs par voie électrochimique, mais les travaux de recherche concernant l'étude de ces polymères par différentes méthodes de synthèse sont considérables.

Dans ce chapitre, nous étudierons l'électropolymérisation d'une série de monomères d'arylène-cyanovinylènes différemment substitués par des groupements aromatiques qui sont le phényl, le thiényl, le fluorényl, le furyl et le 3,4-éthylènedioxythiophényl, sur la double liaison vinylique.

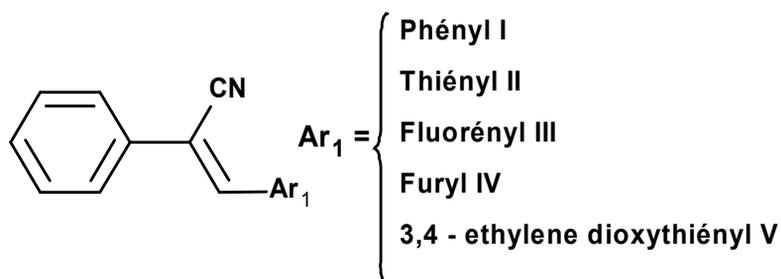


Schéma II-1: Représentation des composés étudiés par électropolymérisation

## II.2 Étude électrochimique de la famille arylène-cyano-vinylène

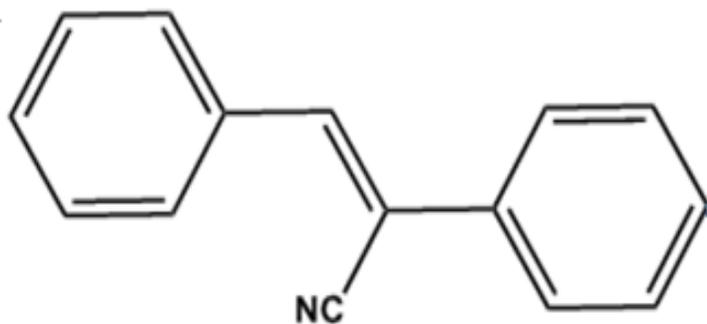
### II.2.1 Comportement électrochimique des différents monomères

L'étude voltampérométrique de ces composés a été réalisée dans une solution contenant le tétrabutylammonium-hexafluorophosphate ( $Bu_4NPF_6$ ) ou le tétrabutylammonium-tétrafluoroborate ( $Bu_4NBF_4$ ) comme électrolyte-support dissout en concentration 0.2 M dans le dichlorométhane, après un dégazage à l'argon pendant 10 minutes. Pour une élimination maximale de traces d'eau de l'alumine activée à 300°C pendant 24 heures est introduite dans la cellule de mesure. Bien que les monomères I à V soient solubles et

oxydables aussi bien dans le dichlorométhane que dans l'acétonitrile, les courbes voltammétriques préalablement tracées dans les deux solvants ont montré que le dichlorométhane est un meilleur solvant à utiliser pour l'électropolymérisation des monomères (en termes de rendement et de stabilité des polymères obtenus). La grande différence entre les deux solvants est leur constante diélectrique, l'acétonitrile étant un solvant plus solubilisant.

En résumé, les voltammogrammes sont donc tracés en milieu électrolytique  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  ou  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  (0.2M) en présence d'alumine activée et après un dégazage à l'argon pendant 10-15 minutes. Tous les potentiels dans ce manuscrit sont donnés par rapport à l'électrode de référence ECS, électrode au calomel saturé ; ce calcul de potentiel est déterminé après ajout systématique en fin d'expérience du ferrocène dans la solution électrolytique étudiée, le ferrocène étant la sonde la plus utilisée en électrochimie ; son potentiel est égal à 0,405 V/ECS.

### II.2.1.1 Voltammétrie cyclique de Z (2,3-diphényl)-acrylonitrile (I)



**Z (2,3-diphényl)-acrylonitrile (I)**

Le composé I, par rapport aux quatre autres composés étudiés, a un comportement électrochimique différent en électropolymérisation. Nous avons réalisé des essais qui ont montré que le dépôt du polymère rend la surface de l'électrode inactive

Le voltammogramme présenté en **figure II-1(a)**, tracé, avec une concentration de  $5 \cdot 10^{-3}$  M en monomère (I), à la vitesse de balayage de 100 mV/s, entre -0.5 V et 3.2 V, montre un pic d'oxydation vers 2.1 V qui correspond à la formation du radical-cation après perte d'un électron ; ce pic est suivi d'un épaulement vers 2.6 V indiquant la mise en place d'une nouvelle réaction électrochimique. Ces deux pics correspondent probablement à l'oxydation

## Électropolymérisation de quelques arylène-cyano-vinylènes

des phényles, celui à 2.6 V au phényle portant en sa position  $\alpha$ , le groupement nitrile électroattracteur, plus difficile à oxyder.

En effectuant deux nouveaux balayages de la solution électrolytique en se limitant en potentiel, le premier entre 0.0 V et 2.4 V et le deuxième entre 0.0 V et 2.1 V, en **figures-I-1(b) et (c)**, on voit apparaître au balayage retour, une vague de réduction, signe de la possibilité d'électropolymérisation du monomère. Cependant, lorsque la plage de balayage est limitée entre 0.0 V et 2.1 V en **figure-I-1(c)**, la nouvelle vague formée au balayage retour est plus importante, indiquant la valeur du potentiel limite à ne pas dépasser pour former un dépôt de polymère sur l'électrode, sans engager sa réoxydation. Mais la réponse reste faible.

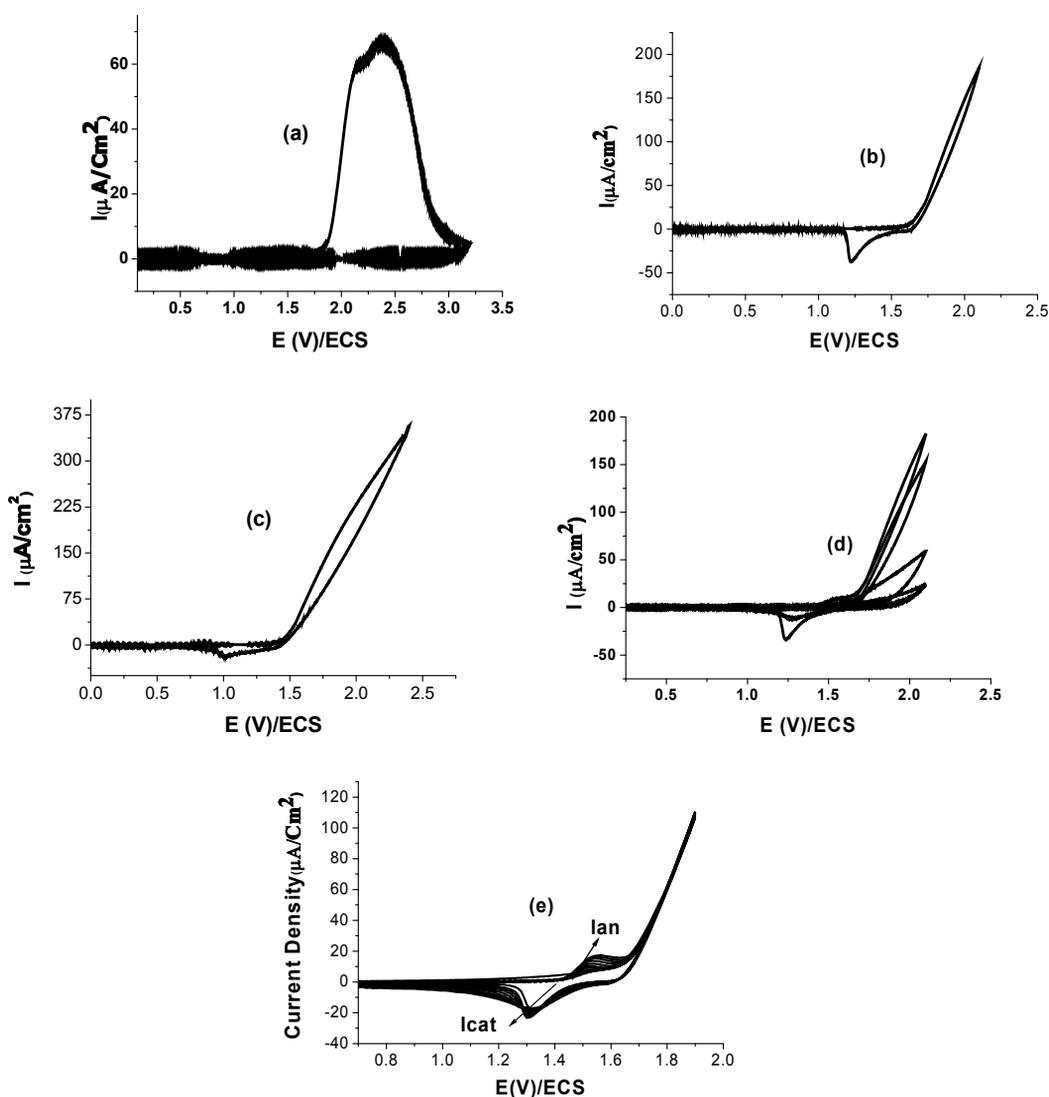
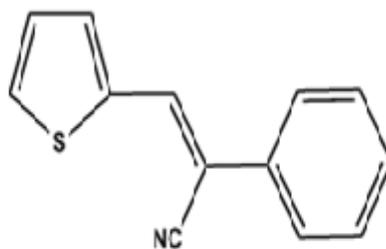


Figure II-1: Voltammogrammes de (I)  $10^{-2}\text{M}$  sur disque de Pt ( $0.2\text{ cm}^2$ ) dans  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$   $0.2\text{M}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à  $100\text{mV/s}$   
(a) entre 0 et 3.2 V ; (b) entre 0 et 2.1 V ; (c) entre 0 et 2.4 V  
(d) entre 0.4 et 2.1 V ; (e) entre 0.7 et 2.0 V à  $500\text{mV/s}$

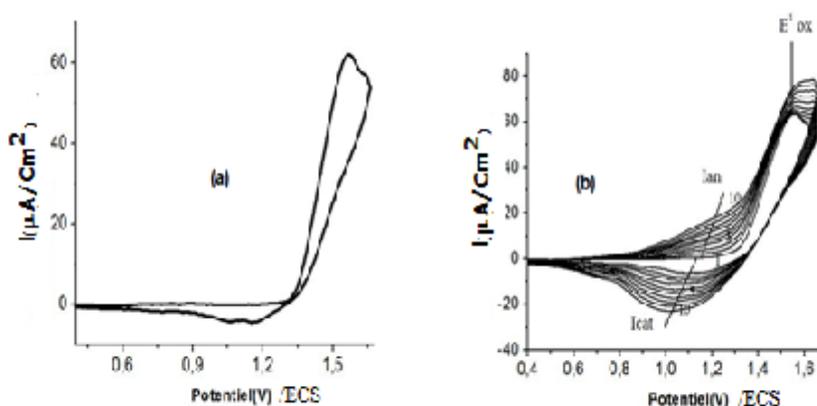
Par la suite, pour effectuer l'électropolymérisation de ce monomère, nous avons utilisé la plage de potentiel de 0.0 V à 2,0 V. Cependant, lorsque l'on effectue des balayages successifs afin de déposer le polymère sur l'électrode, avec une vitesse de 100 mV/s en **figure-I-1(d)**, on constate une diminution de l'intensité des pics d'oxydation et de réduction du nouveau système rédox formé à un potentiel moins anodique ; de même pour l'intensité du pic d'oxydation du monomère dès le deuxième cycle. La surface de l'électrode devient de moins en moins active. Ceci est en accord avec les résultats trouvés par J. Rault Berthelot et coll. <sup>7</sup> qui ont mentionné que le composé (I) ne polymérise pas dans Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>.

Toutefois, lorsque les voltammogrammes successifs sont tracés à grande vitesse, à 500 mV/s ou plus en **figure I-1(e)**, l'intensité de formation du nouveau couple rédox réversible I<sub>an</sub>/I<sub>cat</sub> croît au fur et à mesure des balayages. A ces vitesses, on peut supposer que le radical-cation formé qui a une couleur rouge brun reste encore stable et peut réagir avec une molécule de monomère ou un autre radical-cation comme il est admis, alors que pour un balayage avec une faible vitesse, la durée de vie des radicaux-cations est plus brève; le balayage étant lent, les espèces radicalaires ont le temps de se décharger en réagissant avec le milieu électrolytique.

### II.2.1.2 Voltammétrie cyclique de Z (2-phényl-3-thién-2-yl)-acrylonitrile (II)



**Z (2-phényl-3-thién-2-yl)-acrylonitrile (II)**



**Figure II-2: Voltammogrammes de (II)  $5 \times 10^{-3}$  M sur disque de Pt ( $0.02 \text{ cm}^2$ ) dans  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$   $0.2\text{M}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à  $100\text{mV/s}$**

Contrairement au composé (I), le composé (II) se polymérise facilement sur l'électrode. La **figure II-2** correspond aux voltammogrammes enregistrés, avec une solution  $5.10^{-3}\text{M}$  en monomère II, entre  $0.4 \text{ V}$  et  $1.6\text{V}$  par rapport à l'électrode de référence ECS.

Le voltammogramme en **figure II-2(a)** montre un potentiel du pic d'oxydation égal à  $1.5 \text{ V}$ , ce monomère étant donc beaucoup plus facilement oxydable que le monomère (I). La **figure II-2(b)** correspond à un balayage entre  $0.4$  et  $1.5 \text{ V}$  avec dix cycles successifs. Dès cette étude préliminaire, on voit que le composé (II) se polymérise très bien dans les conditions de travail utilisées, avec une vitesse de  $100\text{mV/s}$ . La polymérisation est observée là-aussi par le biais de la croissance d'un système  $I_{an} / I_{cat}$ , mieux défini que celui observé dans le cas du composé(I). Le polymère est une poudre de couleur marron foncé visible à l'œil et facile à récupérer par grattage de la surface de l'électrode.

### II.2.1.3 Voltammétrie cyclique de Z (2-phényl-3-fluoren-2-yl)-acrylonitrile (III)

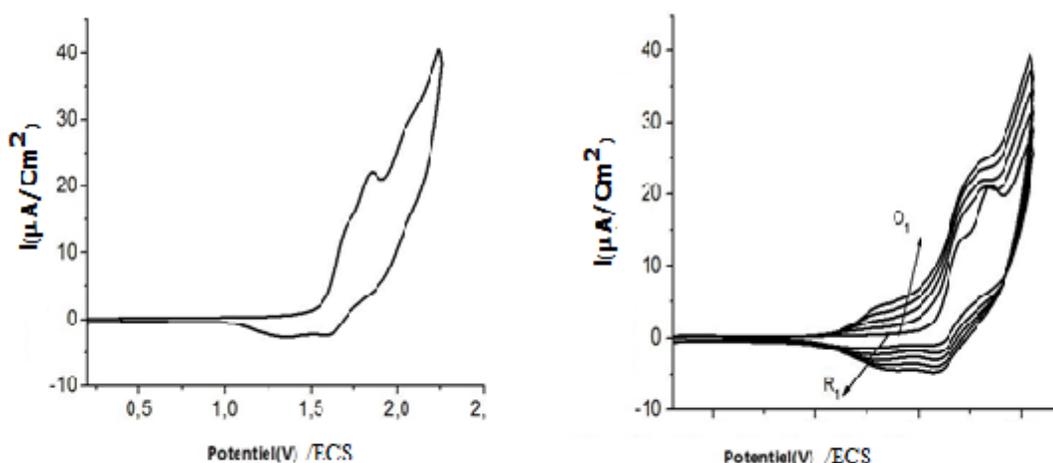
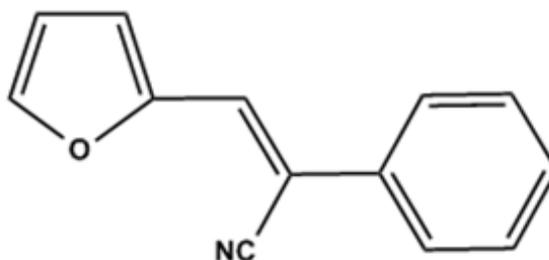


Figure II-3: Voltammogrammes de (III)  $5 \times 10^{-3}$  M sur disque de Pt ( $0.02 \text{ cm}^2$ ) dans  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$   $0.2\text{M}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à  $100\text{mV/s}$

La **figure II-3** représente la voltammétrie cyclique d'une solution  $5 \cdot 10^{-3}$  M du Z(2-phényl-3-fluoren-2-yl)-acrylonitrile (III) dans les mêmes conditions de travail que précédemment, en faisant varier le potentiel entre  $0.2 \text{ V}$  et  $2.2 \text{ V}$ , avec une vitesse de balayage de  $100 \text{ mV/s}$ . Contrairement aux deux monomères précédents, le composé (III) présente plusieurs stades d'oxydation, l'un à  $1.6 \text{ V}$  suivi d'un pic à  $1.8 \text{ V}$  et l'autre à  $2 \text{ V}$ , avec des intensités comprises entre  $15$ ,  $20$  et  $30 \mu\text{A}$  respectivement. L'intensité des pics redox associés au nouveau système redox attribué à la formation du polymère se déposant à l'électrode augmente progressivement en faisant varier le potentiel entre les deux bornes d'oxydation, de  $0.2$  et  $2 \text{ V}$ . Dans ces conditions, la croissance de deux systèmes différents est visible entre  $1.1$  et  $1.6 \text{ V}$  (O1/R1). Ajoutons que si l'on fait varier le potentiel uniquement entre  $0 \text{ V}$  et des potentiels moins anodiques que  $1.7 \text{ V}$ , aucune polymérisation n'a lieu.

II.2.1.4 Voltammétrie cyclique de Z (2-phényl-3-fur-2-yl)-acrylonitrile (IV)



Z (2-phényl-3-fur-2-yl)-acrylonitrile (IV)

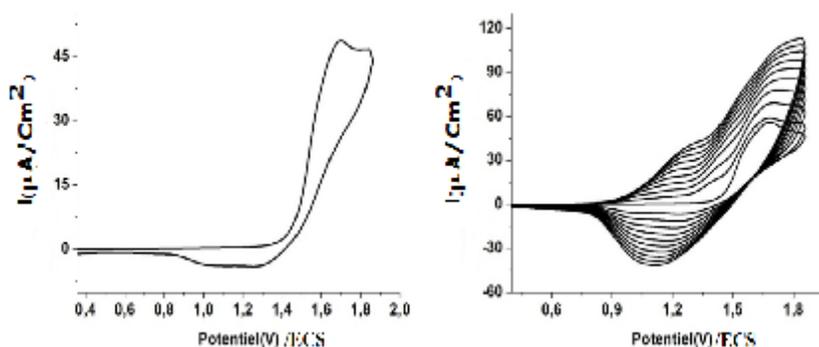
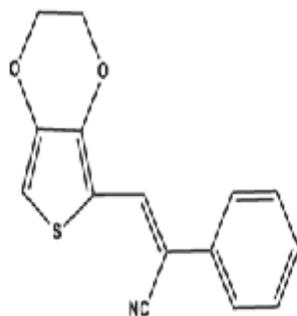


Figure II-4: Voltammogrammes de (IV)  $5 \times 10^{-3}$  M sur disque de Pt (0.02 cm<sup>2</sup>) dans Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0.2M/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à 100mV/s

La figure II-4 présente la voltammétrie cyclique d'une solution  $5 \cdot 10^{-3}$  M du Z (2-phényl-3-furyl) acrylonitrile (IV) dans le même milieu. La courbe potentiel-densité de courant a une allure générale comparable à celle du monomère (II). Le potentiel de début d'oxydation est observé à 1.4 volt et une large vague d'oxydation est enregistrée avec un potentiel de pic égal à 1,8V. Pour garder le polymère sur l'électrode, il faut balayer dans la plage en potentiel comprise entre 0,4 V et 1.8 V. En effet, si on fait varier le potentiel uniquement entre 0 V et des potentiels moins anodiques que 1.8 volt, aucune polymérisation ne se produit. Un nouveau système réversible moins anodique se forme et grandit au fur et à mesure des balayages récurrents ; il correspond comme dans les cas précédents, à un processus de dopage et de dédopage du polymère se déposant à l'électrode.

## II.2.1.5 Voltammétrie cyclique de Z(2-phényl-3-(3,4-éthylènedioxythièn-2-yl)-acrylonitrile (V)



Z (2-phényl-3-(2,3-dihydrothieno(3,4) (1,4) dioxin-5-yl)-acrylonitrile (V)

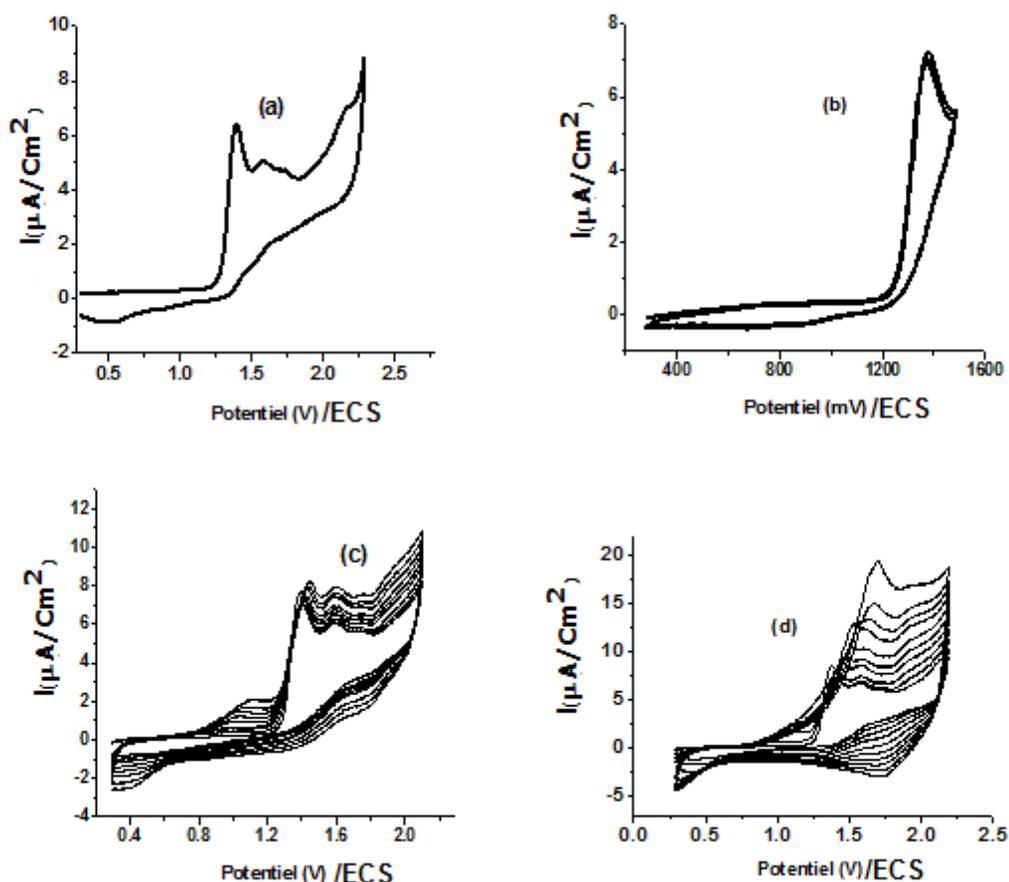
Le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) ou PEDOT suscite énormément d'attention de la part de la communauté scientifique ; il a des propriétés remarquables et nombreuses pour une commercialisation en électronique organique (brevet exclusif partagé entre BAYER et AGFA, PEDOT-PSS commercialisé comme couche conductrice déposée sur ITO) comme :

- une bonne conductivité sous sa forme oxydée
- une stabilité aux tests de vieillissement (thermique, salins, UV...),
- une transparence dans la fenêtre du visible.

En électrochimie, l'EDOT, un dérivé du thiophène, a fait l'objet de beaucoup d'études comme monomère ; il s'oxyde à bas potentiel par rapport au thiophène et son énergie de bande interdite est inférieure à 2 eV ; ceci est dû à la présence des oxygènes qui renforcent la densité électronique sur le cycle.

D'après la littérature, l'introduction d'une unité EDOT comme cycle conjugué en position  $\alpha$  dans le type de composés traités permet, en augmentant l'énergie de la bande de valence HOMO grâce son effet électrodonneur, d'améliorer la valeur du gap. G.A. Sotzing et coll. <sup>9</sup> ont étudié en milieu tétrabutylammoniumperchlorate/CH<sub>3</sub>CN, l'électropolymérisation du 2-thiényl-3-(3,4-éthylènedioxythièn-2-yl)-acrylonitrile (Th-CNV-EDOT) et ont obtenu de bons résultats : le polymère synthétisé s'oxyde et se réduit réversiblement et a un faible gap de 1,3 eV.

Alors que G.A. Sotzing et coll. <sup>9</sup> ont trouvé que le monomère (Th-CNV-EDOT) se polymérise à faible potentiel, vers 0,8 V, dans notre cas, le monomère (V) se polymérise plus difficilement.



**Figure II-5 : Voltammogrammes du (V)  $5 \times 10^{-3}$  M sur disque de Pt ( $0.02 \text{ cm}^2$ ) dans  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$   $0.2\text{M}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à  $100\text{mV/s}$**

La **figure II-5** représente les voltammogrammes des essais préliminaires effectués concernant l'électropolymérisation du monomère (V) à différentes limites de balayage en potentiel.

La **figure II-5(a)** représente la voltammétrie cyclique enregistrée avec une concentration  $5.10^{-3}$  M en monomère (V), entre 0.3 V et 2.3V par rapport à l'ECS de référence. Le voltammogramme paraît complexe ; il présente plusieurs pics en oxydation et au retour, une large vague de réduction se forme vers 1.75 V, augmentant en intensité au cours de balayages indiquant la polymérisation du monomère. La surface de l'électrode prend une couleur vert-bleu. Cependant, on peut noter que le polymère se forme dans la zone d'oxydation du monomère, que l'oxydation du monomère devient de plus en plus difficile, le potentiel passant de 1,3 V au premier cycle à 1,7 V au dixième cycle.

## Électropolymérisation de quelques arylène-cyano-vinylènes

---

En balayant au potentiel du premier pic d'oxydation, à 1.4V, la réponse du monomère est représentée sur le voltammogramme de la **figure II-5(b)**. Au balayage retour, un système réversible apparaît vers 0.8 V marquant une électropolymérisation avec cependant une faible intensité de courant. A cette limite de potentiel, au cours des balayages successifs, l'électrode se recouvre d'un film rouge qui diffuse et se dissout rapidement dans la solution électrolytique. Nous supposons former un dimère EDOT-EDOT qui se solubilise au fur et à mesure de sa formation.

Lorsque le balayage est effectué entre 0.4 et 2.3 V, en **figure II-5(d)**, le voltammogramme montre la formation de deux nouveaux systèmes rédox, l'un dans la zone d'oxydation du monomère et l'autre, bien réversible dans la zone d'électro-inactivité du monomère. Le courant des pics de ce dernier système augmente faiblement mais de façon très régulière, ce qui permet d'affirmer une certaine stabilité du polymère avec deux stades de formation. La surface active de l'électrode de travail se recouvre d'une couche très fine de couleur vert bleu.

Le poly(EDOT), comme le thiophène, est un composé remarquable, beaucoup étudié comme polymère organique conjugué. Avec le monomère (V), l'inconvénient trouvé est sa faible solubilité dans le milieu d'étude choisi.

En résumé, au cours des balayages successifs de solutions électrolytiques contenant les différents monomères, on a vu l'apparition de nouveaux systèmes rédox réversibles dont les potentiels sont inférieurs à ceux des monomères. Les potentiels limites d'oxydation des monomères pour obtenir le dépôt,  $E_{ox}$ , et les limites anodiques des nouveaux systèmes rédox formés,  $\Delta E_{an}$ , enregistrés pour les cinq monomères sont représentés dans le **tableau II-1** ci-dessous :

**Tableau II-1: Potentiels  $E_{ox}$  et  $E_{an}$  des cinq monomères**

monomère	$E_{ox}$ (V)	$\Delta E_{an}$ (V)
(I)	<i>1.9</i>	<i>0.4 - 1.8</i>
(II)	<i>1.6</i>	<i>0.4 - 1.45</i>
(III)	<i>2.0</i>	<i>0.4 - 1.65</i>
(IV)	<i>1.9</i>	<i>0.6 - 1.45</i>
(V)	<i>1.55 ou 2.2</i>	<i>0.3-1.2</i>

Ce tableau montre que les potentiels d'oxydation varient avec le groupement substituant les monomères ; en effet, lorsque la substitution sur le monomère est un groupement phényl, le substrat est plus difficile à oxyder que lorsque la substitution est un groupement thiényl par exemple ; ce dernier rend d'ailleurs l'électropolymérisation plus facile à effectuer, également plus facile par rapport à une substitution par l'EDOT.

L'électrosynthèse des polymères est réalisée par deux méthodes: la première qui reste qualitative est donc réalisée par des balayage récurrents entre deux bornes de potentiel d'oxydation correctement définies, sur microélectrode de platine, et la seconde, quantitative, est effectuée par coulométrie à potentiel fixe sur une plaque de platine ou sur verre transparent rendu conducteur par dépôt d'oxydes d'indium et d'étain (ITO). Dans les deux cas, l'électrode est recouverte d'un dépôt de polymère généralement coloré.

## **II.2.2 Caractérisation électrochimique des polymères préparés par VC**

### **II.2.2.1 Etude anodique et mise en évidence du dopage p**

La réponse électrochimique, étudiée dans la solution électrolytique avec absence de monomère, est représentée sur la **figure II-6**.

Dans l'étude des dépôts par voltampérométrie cyclique, le choix de la limite du potentiel d'oxydation est très important ; on doit se placer à un potentiel voisin du potentiel de pic d'oxydation du monomère, généralement juste après afin de ne pas dégrader la chaîne macromoléculaire par suroxydation et de conserver le dépôt sur l'électrode.

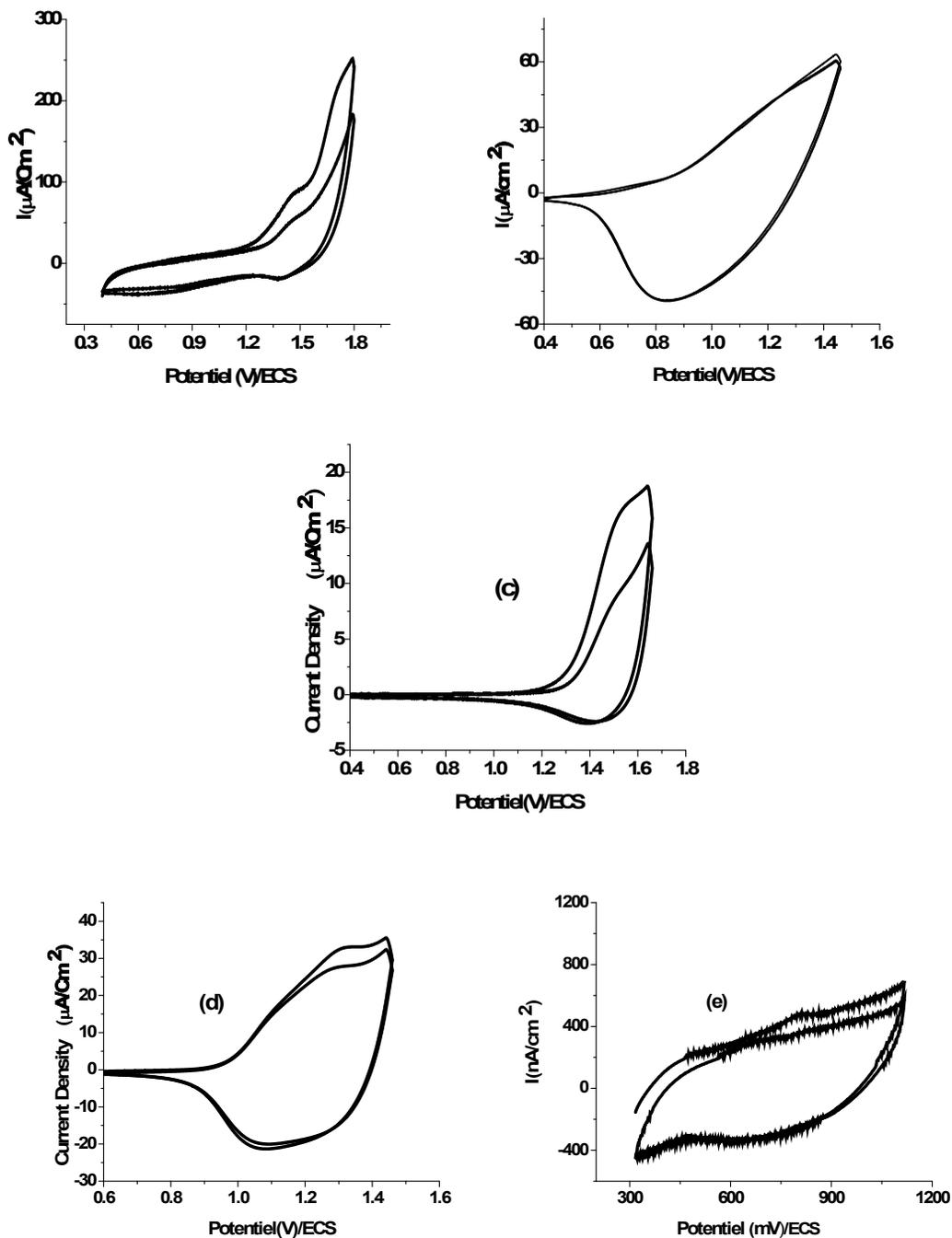


Figure II-6: Voltammogrammes enregistrés avec les dépôts polymériques :  
 (a) Poly (I); (b) Poly (II); (c) Poly(III); (d) Poly (IV); (e) Poly (V)

Ce dernier est représenté électrochimiquement par les systèmes réversibles de la figure II-6 correspondant au dopage p avec :

- des potentiels inférieurs à ceux enregistrés avec les monomères correspondants,
- des intensités qui varient avec les groupements substituants,

- une diminution de la quantité de polymère déposé, illustrée par la différence entre le premier balayage et celui du deuxième balayage, sauf pour le polymère (II); généralement, dès le deuxième ou le troisième balayage, les courbes se stabilisent.

En comparant les cinq voltammogrammes, on constate que pour le poly(II) substitué par le groupement thiényl, l'intensité du courant de la vague d'oxydation est plus importante que pour les autres substituants et son voltammogramme est plus stable. En effet, dès le premier cycle, les vagues d'oxydoréduction se stabilisent et le polymère reste collé à l'électrode. De même, les poly (phénylacrylonitrile)s substitués par les groupements fluorényl (III) et furyl (IV) présentent un couple redox avec une intensité du courant moins importante que pour (II), mais avec une stabilité assez significative pour le dépôt au bout d'un certain nombre de cycles. Seuls le Poly (V) et le poly (I) obtenu avec une grande vitesse de balayage (500 mV/s) présentent une instabilité comparée aux autres polymères, leurs intensités de courant étant moins importantes ; leur système redox décroît au bout de quelques cycles.

La méthode quantitative, plus rapide, est réalisée en imposant un potentiel constant, préalablement déterminé pour chaque monomère. Le **tableau II-2** présente les valeurs des potentiels de dépôt pour chaque monomère étudié.

**Tableau II-2: Potentiels de formation des cinq monomères**

Monomère	$E_{\text{imposé}}$ (V)
(I)	1.9
(II)	1.6
(III)	2
(IV)	1.8
(V)	2.1

### II.2.2.2 Etude cathodique et mise en évidence du dopage n

L'étude des polymères dans un domaine de potentiel plus cathodique que -2 V est envisagée dans le dichlorométhane; pour la plupart des polymères, le dopage n n'a pas pu être mis en évidence dans ce milieu. La **figure II-7** présente la réduction électrochimique des polymères déposés sur l'électrode dans une solution contenant  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0.2M /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

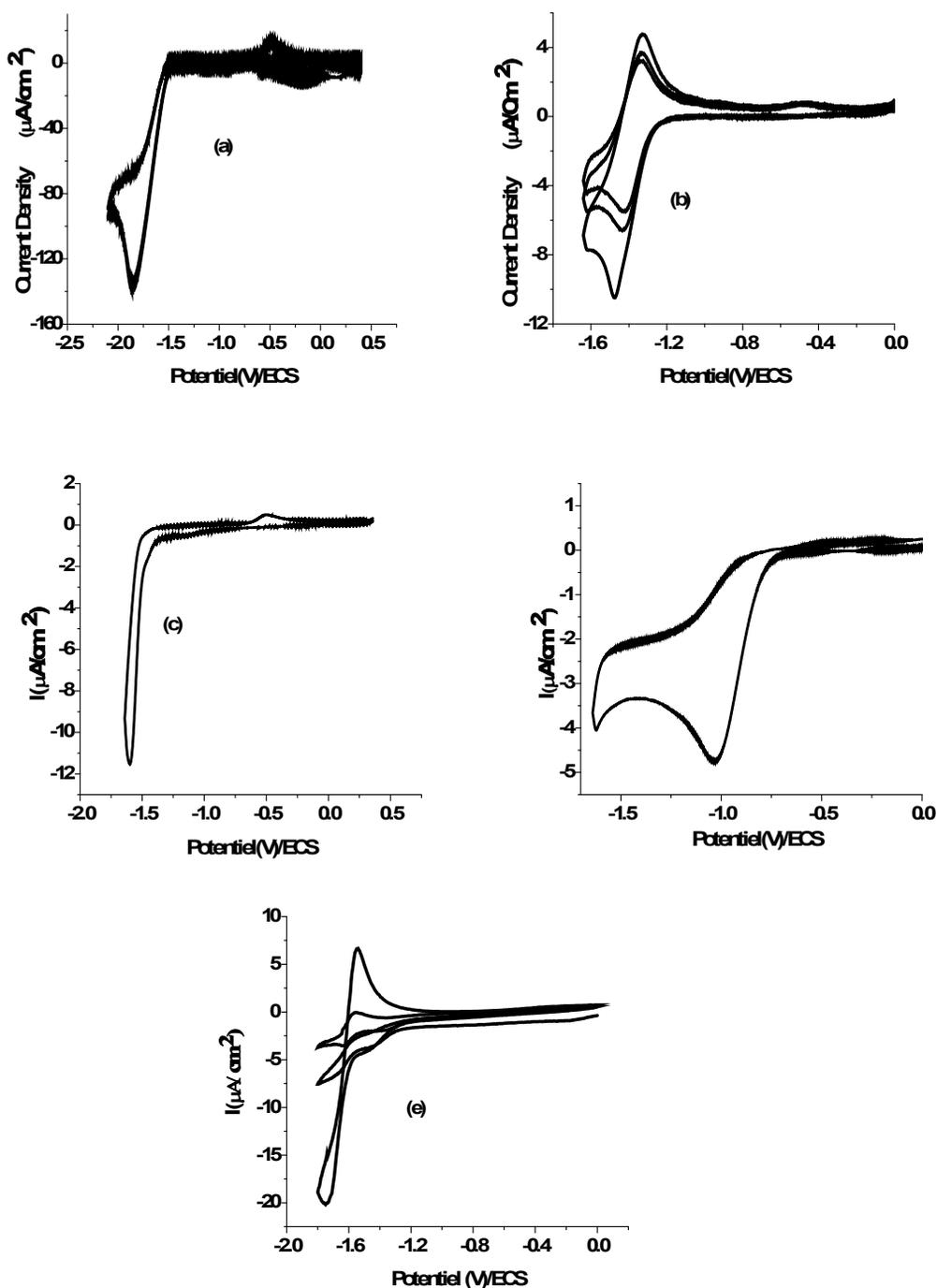


Figure II-7 : Voltammogrammes enregistrés avec les dépôts polymériques

(a) Poly (I); (b) Poly (II) ; (c) Poly (III); (d) Poly (IV); (e) Poly (V)

Dans le cas des polymères (I), (III) et (IV), on observe une vague de réduction, sans réversibilité. Pas de dopage n stable, néanmoins à partir de ces voltampérogrammes, on peut estimer le potentiel du seuil de réduction, ce qui permettra de calculer le gap électrochimique de ces trois matériaux.

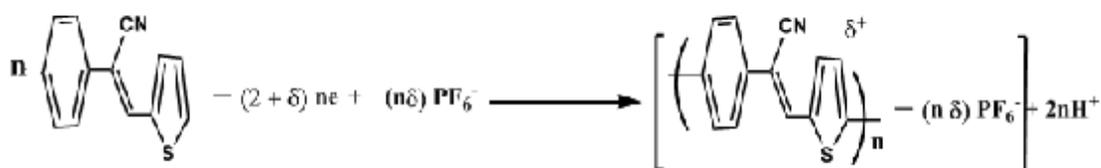
Par contre, le polymère (II) qui est substitué par une unité thiophène fournit un système réversible vers -1,45 V qui se stabilise dès le troisième cycle ; son dopage n reste stable, même à l'air ambiant.

Avec le polymère (V) qui est substitué par une unité EDOT, le dopage n'apparaît qu'au premier cycle et disparaît en grande partie au cours des balayages suivants. Estimation du taux de dopage lors de l'électropolymérisation du Calcul du taux de dopage des polymères

## II.2.3 Estimation du taux de dopage lors de l'électropolymérisation

### II.2.2.3 Calcul du taux du dopage du poly (II)

Au cours de l'électrooxydation du monomère, le polymère est déposé à la surface de l'électrode dans un état partiellement oxydé, comme le décrit l'équation suivante :



Le couplage entre deux monomères nécessite deux électrons se produisant au niveau de deux carbonnes.

L'oxydation de la matrice polymère s'accompagne de l'insertion de charges négatives compensatrices provenant de l'électrolyte-support ou d'un autre dopant.

La charge partielle  $\delta$ , appelée taux de dopage, peut être estimée à partir des charges coulombiques (par unité de surface) intervenant au cours de l'électrosynthèse, le  $Q_s$  charge qui a effectivement servi à la synthèse du polymère et le  $Q_a$  charge anodique, la valeur de cette charge est obtenu par intégration de la courbe d'électroactivité du polymère en oxydation :  $I = f(t)$ , présentée dans la **figure 8**.

La valeur de  $Q_s$  est fournie directement par l'intégration des cycles qui ont servi à l'électropolymérisation. En prenant comme exemple le premier cycle, l'intégration de la zone anodique du voltampérogramme correspondant représentée donne 156.59  $\mu\text{C}$ , cette valeur appliquée aux dix cycles donne une estimation de la quantité de charge  $Q_s$ .

Pour calculer le taux de dopage, on définit la charge totale utilisée comme suit,  $\rho$  étant le rendement d'électropolymérisation :

## Électropolymérisation de quelques arylène-cyano-vinylènes

$$Q_t = \rho Q_s$$

Deux hypothèses sont également posées :

1<sup>ère</sup> hypothèse : On considère un rendement de polymérisation de 100%. Par conséquent,

$$\rho = 100\%$$

$$Q_t = Q_s = n(2 + \delta)F$$

2<sup>ème</sup> hypothèse : On considère que tous les sites sont actifs et accessibles et que le système est réversible :

$$Q_a \text{ charge anodique} = Q_c \text{ charge cathodique} = n\delta F \quad \text{ou} \quad Q_a = Q_c = n\delta F$$

$$\frac{Q_s}{Q_a} = n \frac{(2 + \delta)F}{n\delta F} = \frac{2 + \delta}{\delta}$$

$$\delta = \frac{2Q_a}{Q_s - Q_a}$$

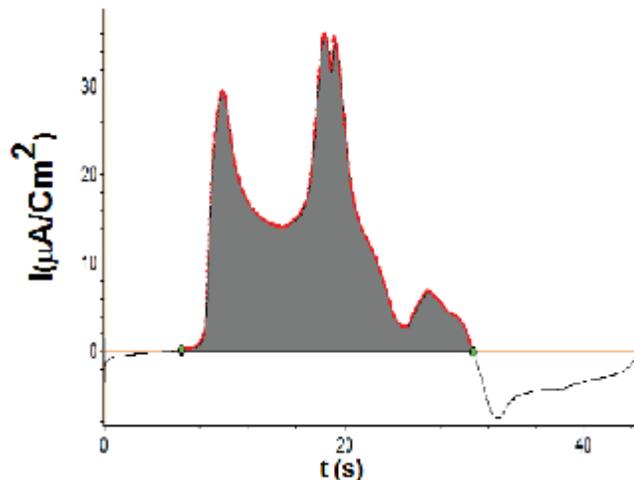


Figure II-8: Représentation de la quantité de charge correspondant au premier cycle E-i de la réponse en oxydation du polymère déposé ; intégration de la partie anodique pour le calcul de  $Q_a$

Les valeurs de quantités de charge enregistrées pour les dix cycles sont représentées dans le **tableau II-3**.

**Table II-3: Quantités de charge d'oxydation mesurées lors de l'électropolymérisation de (II)**

Cycle	Quantité de charge de l'oxydation ( $\mu\text{C}$ )
1	<i>156.79</i>
2	<i>178.12</i>
3	<i>195.88</i>
4	<i>211.56</i>
5	<i>224.40</i>
6	<i>236.20</i>
7	<i>245.24</i>
8	<i>254.29</i>
9	<i>262.18</i>
<b>Charges totales</b>	<b><i>2096.26</i></b>

Cette valeur représente la quantité d'électricité moyenne  $Q_s = 260.22 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

Et celle du  $Q_a = 260.22 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

Le taux de dopage est donc de :

$$\delta = (2 * 260.22) / (2096.26 - 260.22) = 0.28$$

Cette valeur signifie que 28% des sites susceptibles d'être oxydés dans la matrice du polymère sont dopés, ce qui revient à environ une charge de dopant par trois à quatre unités monomériques. Ce taux est à rapprocher à celui du thiophène et du pyrrole (0.33)<sup>11</sup>.

## II.2.2.4 Calcul du taux du dopage du poly (I)

**Table II-4: Quantités de charge d'oxydation et de réduction mesurées lors de l'électropolymérisation du (I)**

Cycle	Quantité de charge de l'oxydation ( $\mu\text{C}$ )
1	<i>60</i>
2	<i>59.77</i>
3	<i>60.64</i>
4	<i>60.63</i>
5	<i>59.62</i>

## Électropolymérisation de quelques arylène-cyano-vinylènes

---

6	<b>58.99</b>
7	<b>58.38</b>
8	<b>57.65</b>
9	<b>56.33</b>
10	<b>55.33</b>
Charges Totales	<b>587.5</b>

La valeur représentant  $Q_s$  est de  $587.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . la valeur de  $Q_a=40.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

Le taux de dopage estimé pour le poly (I) est de :

$$\delta = 0.14$$

Cette valeur signifie que 14% des sites susceptibles d'être oxydés dans la matrice du polymère sont dopés, ce qui revient à environ une charge de dopant par six et sept unités monomériques, ce qui indique que le poly (I) est peu conducteur.

## Calcul du taux du dopage du poly (III)

**Table II-5: Quantités de charge d'oxydation et de réduction mesurées lors de l'électropolymérisation du (III)**

Cycle	Quantité de charge de l'oxydation ( $\mu\text{C}$ )
1	1558.6
2	1618.1
3	1721.2
4	1921.8
5	2215
6	2462
7	2623
8	2712
9	2976.2
10	3090.4
<b>Charges totales</b>	<b>22895.2</b>

La valeur de  $Q_s$  est trouvée égale à  $22895.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  et celle de  $Q_a$  égale à  $1920.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Le taux de dopage est donc de :

$$\delta = (2 \times 1920.2) / (22895.2 - 1920.2) = 0.18$$

Cette valeur signifie que 18 % des sites susceptibles d'être oxydés dans la matrice du polymère sont dopés, ce qui revient à environ une charge de dopant par cinq à six unités monomériques. Ce résultat ne nous paraît pas satisfaisant. dans la littérature, il est indiqué que le poly (fluorène) a un taux de dopage de 50 à 100% ; nous savons également que les poly (fluorènes) sont très sensibles à l'humidité et à l'oxygène et de meilleurs résultats d'électropolymérisation sont obtenus lorsqu'on utilise une boîte à gants.

## II.2.2.4 Calcul du taux du dopage du poly (IV)

De la même façon on calcule le taux du dopage pour les autres monomères celui du composé (IV) est de l'ordre de **0.21**

Table II-6: Quantités de charge d'oxydation et de réduction mesurées lors de l'électropolymérisation du (IV)

Cycle	Quantité de charge de l'oxydation ( $\mu\text{A}$ )
1	126.27
2	142.37
3	154.74
4	165.35
5	173.98
6	179.77
7	190
8	196.48
9	206.08
10	207.47
<b>Charges totales</b>	<b>1742.51</b>

La valeur représentant  $Q_s$  est de  $1742.51 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Le  $Q_a = 170.32 \mu\text{C}/\text{cm}^2$

Le taux de dopage estimé pour le poly (I) est de :

$$\delta = 0.21$$

Ce taux signifie qu'une charge de dopant est partagée sur cinq motifs de monomère.

En comparant la valeur du taux du dopage des quatre monomères, on remarque que celui du monomère (II) est plus élevé par rapport aux autres. Ces résultats expliquent le meilleur comportement de ce polymère en tant que conducteur électronique.

## II.2.3 Mécanisme d'électropolymérisation des polymères

Dans le but de proposer un mécanisme d'électropolymérisation, le polymère (II) est choisi à titre d'exemple. L'analyse structurale du polymère est effectuée par spectroscopie de

vibration infrarouge. Nous nous sommes intéressés à quelques bandes principales, l'attribution des autres bandes parmi les plus caractéristiques étant proposée ultérieurement.

Dans le spectre IR du polymère (II), une remarque spécifique peut être faite au sujet de la bande à  $1450-1650\text{ cm}^{-1}$ . Elle apparaît plus ou moins intense selon l'échantillon étudié et son traitement. Cette bande est une caractéristique de la matrice polymère correspondante: c'est la bande de la liaison entre deux motifs monomériques. La liaison C-C dans le polymère vient renforcer l'hypothèse du couplage au niveau des carbones de chaque cycle aromatique concernés par l'électropolymérisation.

Les calculs théoriques effectués sur le radical-cation ( $\text{II}^{\cdot+}$ ) (en chapitre IV) montrent que son orbitale moléculaire occupée (SOMO) est centrée sur toute l'espèce radicalaire. Pour ce composé, le couplage carbone-carbone peut être supposé plus favorable sur le carbone 5 du motif thiényl. Mais ajoutons que le polymère n'est certainement pas régiorégulier ; d'autres couplages faisant intervenir les phényles sont possibles.

Une proposition de mécanisme pour les chaînes macromoléculaires les plus abondantes est illustrée dans le **schéma II-2** suivant.

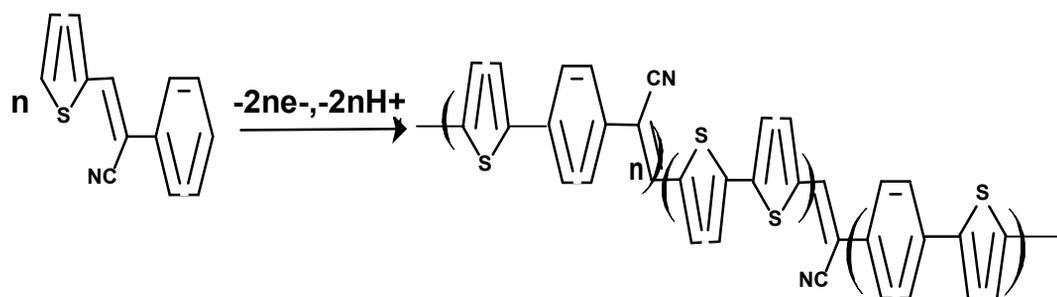


Schéma II-2: Mécanisme le plus favorable de polymérisation du monomère (II)

## II.3 Etude de la résistance électrique du film de polymères par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

### II.3.1 SIE du poly (II)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) permet d'obtenir des informations sur les propriétés des phénomènes de conduction et de diffusion dans les polymères<sup>12-19</sup>. Les résultats obtenus lors de ces mesures sont à comparer à des modèles de

circuits électriques théoriques qui peuvent être très complexes et peuvent confirmer si le matériau synthétisé est conducteur ou non.

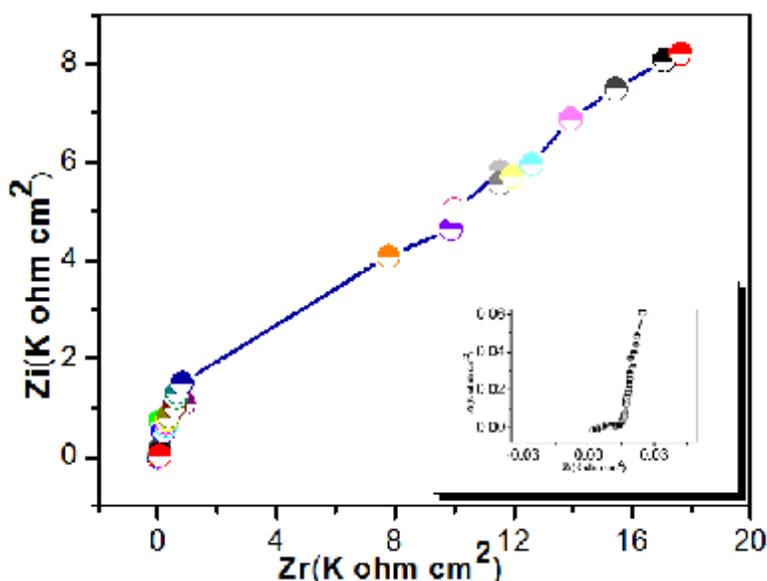


Figure II-9: Diagramme de Nyquist enregistré avec Poly (II)/Pt à 0.8 V (vs. ECS) dans 0.2 mol/l de TBAPF<sub>6</sub> (0,2M)/ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

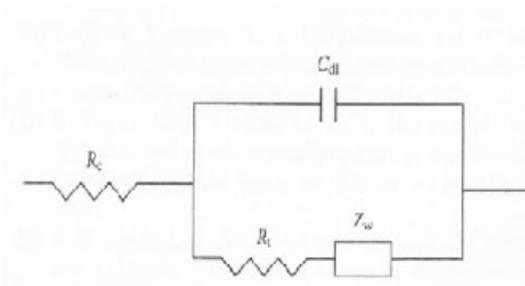
Le diagramme représentant la résistance imaginaire  $Z''$  en fonction de la résistance réelle  $Z'$  montre une forme complexe. La courbe peut être divisée en trois régions. Dans le domaine des hautes fréquences (KHz), nous observons un début de demi-cercle capacitif. Dans la zone des fréquences intermédiaires (quelques Hz), une évolution linéaire de l'impédance type Warburg ( $Z_{im}$ ,  $Z_{re}$  en fonction de  $\omega^{-1/2}$ ) est enregistrée, faisant un angle de 45°C avec l'axe des réels. Enfin, aux basses fréquences (mHz), la pente de la courbe d'impédance tend vers une droite verticale, ce qui est caractéristique d'un comportement capacitif correspondant à une diffusion finie bloquée.

Le bon accord entre les courbes simulées et les courbes expérimentales a permis d'estimer les valeurs de la capacité de la double couche et de la résistance de transfert de charge électronique  $R_{ct}$ . La résistance ohmique correspond au point d'intersection à haute fréquence entre la courbe d'impédance et l'axe des réels<sup>20,21</sup>.

Le schéma électrique équivalent est dessiné en utilisant un logiciel de simulation LEVMRUN. Les valeurs expérimentales des grandeurs de fréquence,  $Z_r$  et  $Z_i$ , doivent être triés dans cet ordre pour que le logiciel dessine le circuit équivalent de ces paramètres. Ce

## Électropolymérisation de quelques arylène-cyano-vinylènes

type de processus consiste en une résistance de transfert de charge alignée à l'impédance de Warburg, l'ensemble en parallèle avec la capacité de la double couche électrochimique.



**Figure II-10: Le circuit équivalent avec un contrôle cinétique et transfert de charge**

Les valeurs de ces grandeurs sont résumées dans le **tableau II-7** selon le logiciel Voltmaster 1 :

**Table II-7: La résistance ohmique, la résistance de transfert de charge et la capacité du Poly (II)/Pt obtenues par SIE**

<i>Capacité de la double Couche Cdl</i>	<i>La résistance de transfert de charge Rct</i>	<i>La résistance ohmique de la cellule Re</i>
<b>0.74 F</b>	<b>15 Ω</b>	<b>7.5 Ω</b>

## II.3.1.1 SIE du poly (III)

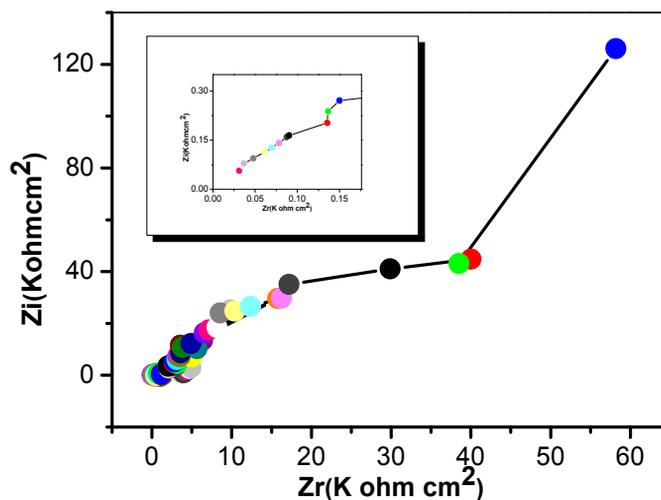
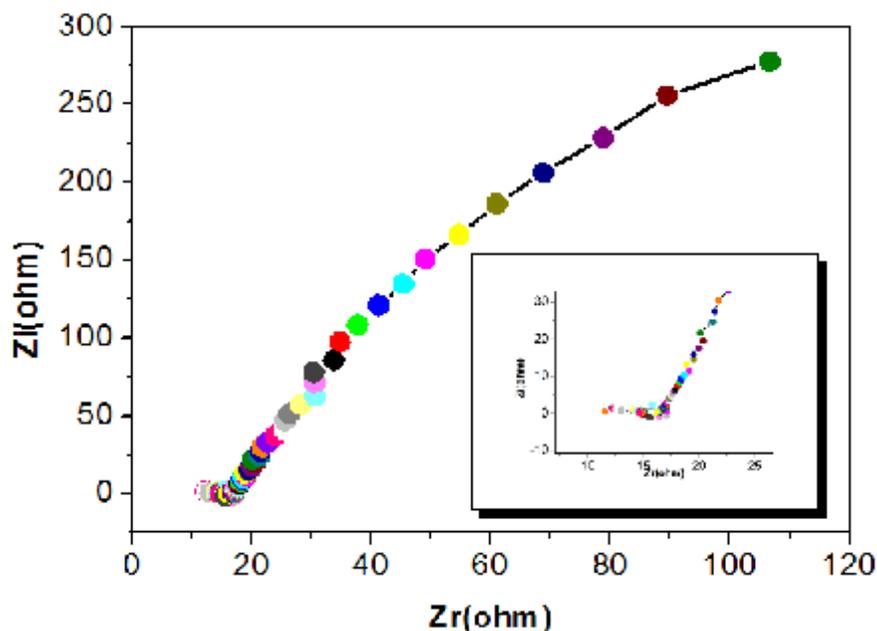


Figure II-11: Diagramme de Nyquist enregistré avec Poly (III)/Pt à 1.6 V (vs. ECS) dans 0.2 mol/l du TBABF<sub>6</sub> (0,2M)/ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Table II-8: La résistance Ohmique, la résistance de transfert de charge et la capacité du Poly (III)/Pt obtenues par SIE

<i>Capacité de la double couche Couche Cdl</i>	<i>La résistance de transfert de charge Rct</i>	<i>La résistance ohmique de la cellule Re</i>
<b>6.52 F</b>	<b>125 Ω</b>	<b>25 Ω</b>

## II.3.1.2 SIE du poly (IV)



**Figure II-12: Diagramme de Nyquist enregistré avec Poly (IV)/Pt à 1.2 V (vs. ECS) dans 0.2 mol/l du TBABF<sub>6</sub> (0,2M)/ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**

**Tableau II-9-: La résistance ohmique, la résistance de transfert de charge et la capacité du Poly (IV)/Pt obtenues par SIE**

<i>Capacité de la double CoucheCdl</i>	<i>La résistance de transfert de charge Rct</i>	<i>La résistance ohmique de la cellule Re</i>
<i>1.13F</i>	<i>35Ω</i>	<i>12.18</i>

## II.3.1.3 Interprétation des résultats

Dans le domaine des hautes fréquences, le petit demi-cercle capacitif est attribué au transfert d'électrons, permettant le dopage du polymère ; le polymère est alors oxydé. Dans la zone des fréquences intermédiaires, l'évolution linéaire correspondant à l'impédance Warburg est caractéristique d'un processus de diffusion, en l'occurrence ici, celle des ions PF<sub>6</sub><sup>-</sup> provenant de l'électrolyte support, et assurant l'électroneutralité du film. Aux basses fréquences, le comportement de l'impédance enregistrée est attribué à une accumulation des espèces chargées à la surface du polymère. Ce comportement capacitif puis diffusionnel est un comportement typique des polymères conducteurs.

Ces mesures nous ont permis de calculer la résistance de transfert de charge des différents polymères Poly (II), Poly (III) et Poly (IV) dont les valeurs sont plus grandes que celle enregistrée avec le polyterthiophene dans les mêmes conditions de travail <sup>22</sup>. Ainsi, nous pouvons confirmer que le Poly(II) et Poly(IV) sont des matériaux conducteurs en comparant avec celui du Poly (III), et on peut conclure que leurs conductivités dans nos conditions de travail est assurée par l'insertion des anions  $\text{PF}_6^-$  dans la matrice polymérique.

### II.3.2 Préparation des polymères

Pour la suite du travail, nous avons préparé les polymères par deux méthodes différentes :

#### II.3.2.1 Préparation de films de polymères sur plaques d'ITO par chronocoulométrie (CC)

Afin de réaliser les analyses de surface par MEB et AFM, le polymère est déposé sur un support conducteur transparent en ITO. Les dépôts sont préparés soit par voltammétrie cyclique, soit par chronocoulométrie à un potentiel fixe qui correspond au potentiel de formation de chacun des polymères pendant 5 minutes. Le choix du potentiel est fait en se basant sur les études réalisées précédemment sur électrode de platine. Pour les deux techniques électrochimiques, les solutions des monomères sont de concentration  $5 \cdot 10^{-3}$  M.

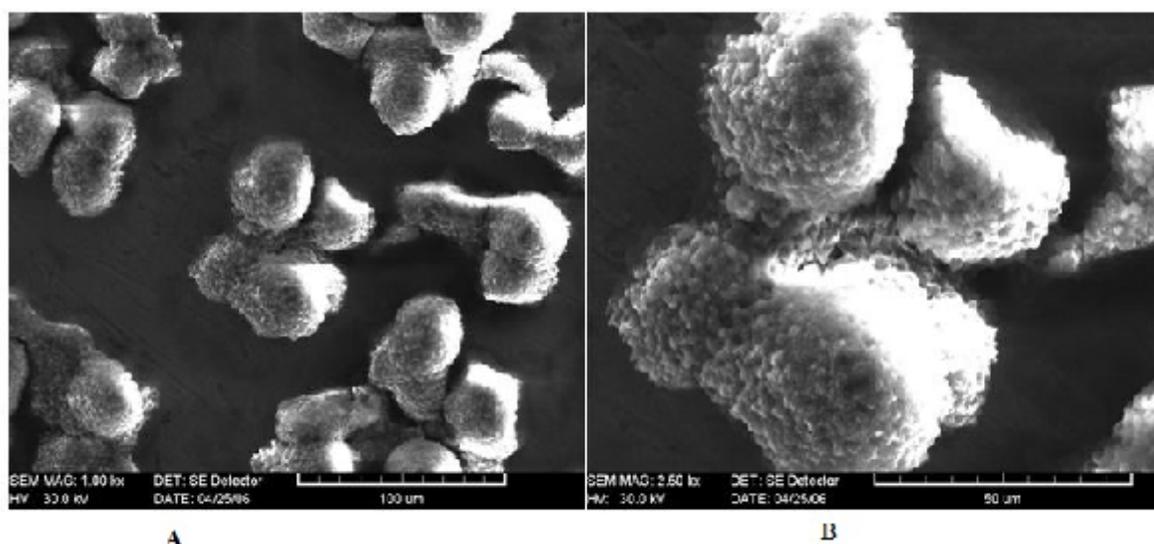
#### II.3.2.2 Préparation des polymères par macroélectrolyse

Pour étudier les propriétés spectroscopiques (RMN, IR, UV-visible) des polymères, ces derniers sont préparés en plus grande quantité par macroélectrolyse à potentiel fixe sur une électrode en inox de grande surface comme électrode de travail. Une grille de platine est utilisée comme électrode auxiliaire. L'électrode de référence est un fil d'argent placé dans une allonge double dont la partie supérieure en contact avec le fil d'argent contient une solution d' $\text{AgNO}_3$  0.1M dans le solvant et la partie inférieure, la solution électrolytique. La solution de monomère placée dans la cellule d'électrolyse avec  $\text{TBAPF}_6$  comme sel de fond dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est en concentration  $10^{-1}$ M. L'électrolyse est arrêtée lorsque l'intensité du courant s'annule. L'électrode de travail retirée de la cellule est recouverte d'une couche épaisse de polymère. L'ensemble est rincé au dichlorométhane et séché sous courant d'argon. Le polymère friable est gratté afin d'être analysé.

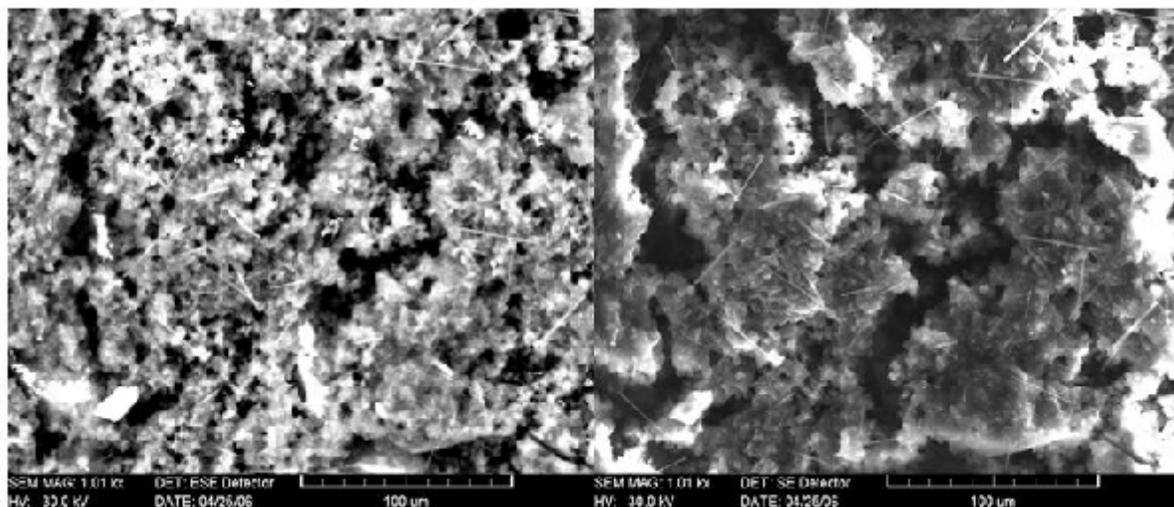
## II.4 Etude de la morphologie par microscopie électronique à balayage (MEB)

Pour observer la morphologie de quelques polymères, nous avons utilisé la microscopie à balayage électronique. Les figures II-13, -14 et -15 montrent les images obtenues.

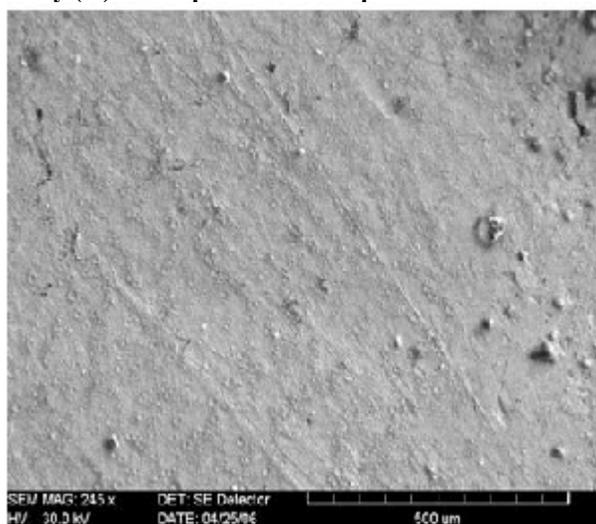
Pour le poly (I) substitué par le phényl, on remarque que le matériau est sous forme de pelotes laissant à découvert le substrat alors que le polymère (II) se trouve sous deux formes, des agglomérats plus denses, mais également des aiguilles de petite dimension qui parsèment le dépôt. Par contre, le polymère (III) semble recouvrir totalement la surface de l'électrode sous forme de film.



**Figure II-13: photographie au Microscope Electronique à Balayage du Poly (I) dopé par des anions  $\text{BF}_4^-$**   
Agrandissement : A : X1000, B : 2500X



**Figure II-14: Microscopie à balayage électronique d'un dépôt de Poly (II) formé par voie anodique**



**Figure II-15: Microscopie à balayage électronique d'un dépôt de Poly (III) formé par voie anodique**

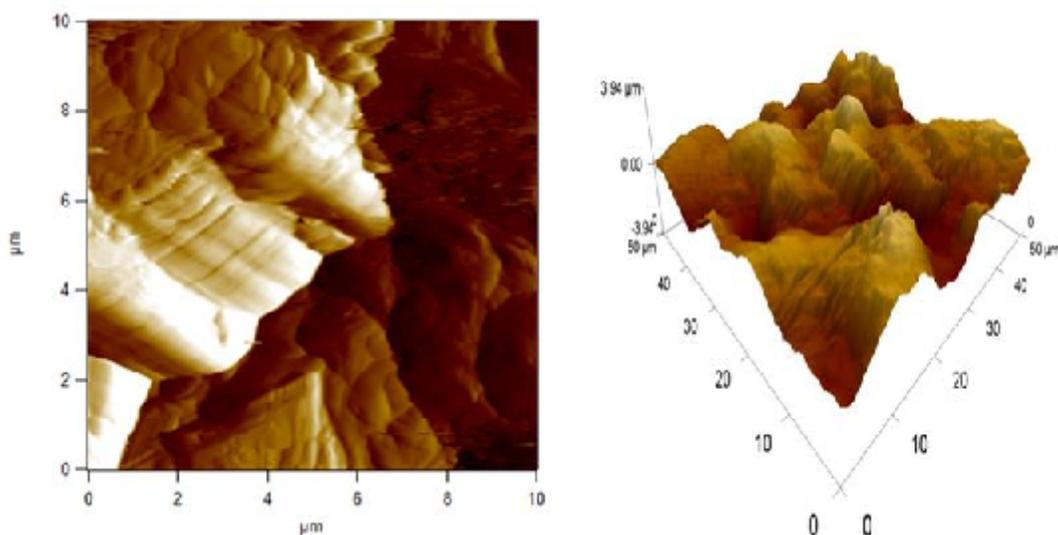
La résolution des images MEB peut atteindre une dizaine de nanomètres dans de très bonnes conditions d'utilisation. Pour effectuer des analyses sur une échelle plus petite, il est nécessaire d'utiliser d'autres appareils plus performants comme par exemple le MET (Microscope Electronique en Transmission) ou l'AFM (Microscope à Force Atomique). Ces appareils ont des résolutions pouvant atteindre l'ordre de l'angström. C'est à cette échelle que l'on peut voir au mieux les formes moléculaires des polymères.

Nous montrons sur les **figures II-16** et **-17** les images obtenues des deux polymères (II) et (III) prises à l'aide d'un AFM. Toutes ces images font apparaître une sorte de réseau constitué de chaînes à l'échelle micrométrique. Ces chaînes sont constituées de

## Électropolymérisation de quelques arylène-cyano-vinylènes

macromolécules de polymères qui, malgré leurs petites tailles, se rassemblent pour construire un réseau. Ce processus de formation des chaînes macromoléculaires enchevêtrées peut être expliqué par le phénomène de l'auto-organisation. En chimie l'auto-organisation est présentée comme un auto-assemblage et peut être interprétée par la formation de supermolécules qui ont la particularité de s'assembler toutes seules dès que les premiers éléments sont mis en place. Même si l'origine thermodynamique de ce phénomène reste encore inconnue dans nos systèmes constitués de nombreux composants (polymère conducteur, dopant, matrice hôte, solvant), cette description a été plusieurs fois utilisée<sup>23</sup>. La taille des particules des polymères est de l'ordre de quelques dizaines de micromètres. Cette valeur correspond à celle que nous avons estimée sur nos échantillons à partir d'une image MEB.

À une échelle micrométrique, les polymères font apparaître des structures comparables à celles observées à l'aide du MEB. On retrouve la morphologie globuleuse pour le poly(II) et celle plus lisse pour le poly(III). Ajoutons qu'à ce niveau d'étude, ces images des dépôts ne sont que des illustrations des morphologies.



**Figure II-16: Image AFM du dépôt du Poly (II) formé par voie anodique**

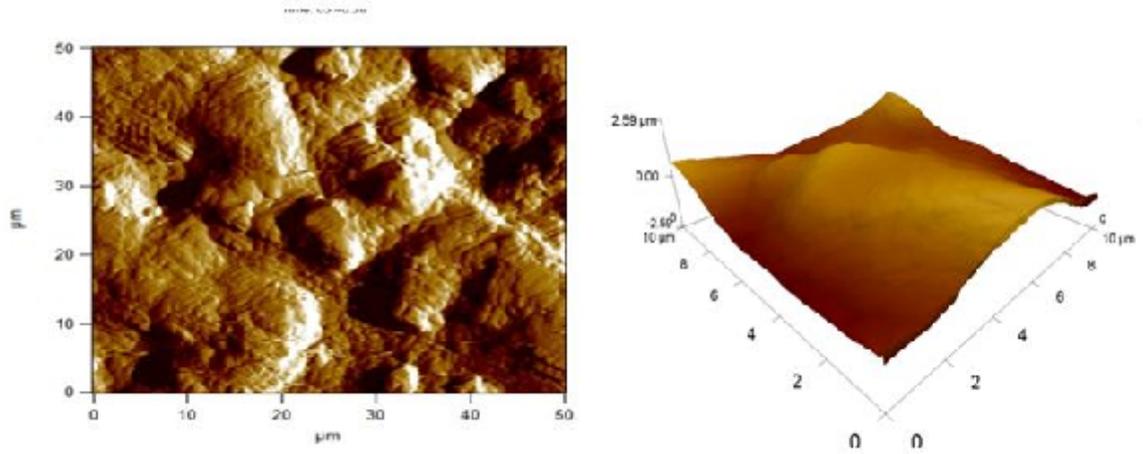


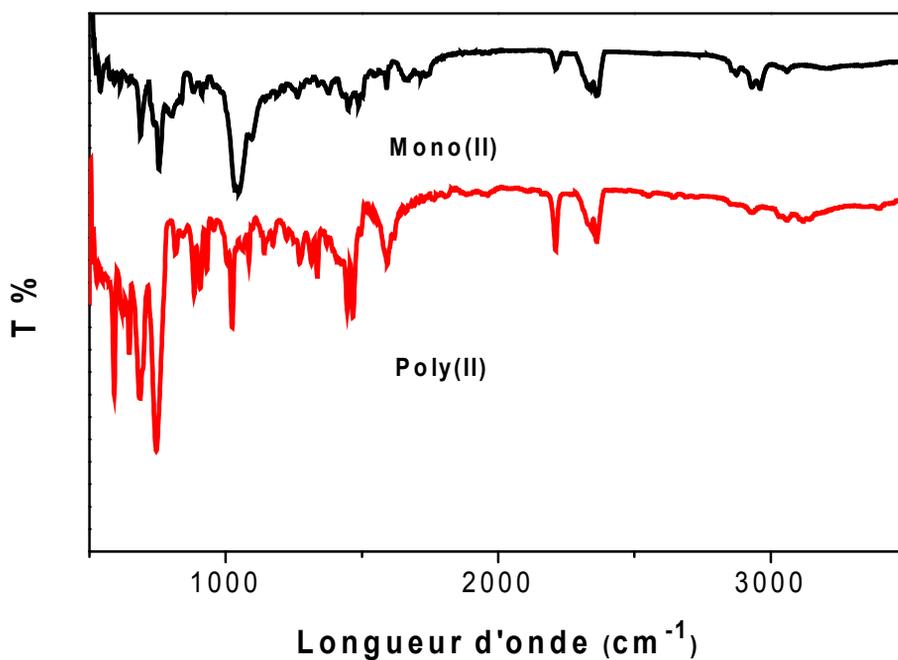
Figure II-17: Image AFM du dépôt du Poly (III) formé par voie anodique

## Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR)

Les spectres d'absorption IR des monomères et des polymères sont représentés sur les **figures II-18 à -20** ci-dessous.

L'analyse infra-rouge donne des informations intéressantes sur la nature des liaisons nouvelles formées dans les matériaux. En comparant le spectre du monomère avec celui du polymère, on distingue la formation d'une nouvelle bande d'absorption correspondant à l'espèce anionique dopante, à 1000-1100  $\text{cm}^{-1}$  pour l'anion dopant  $\text{BF}_4^-$  et vers 850  $\text{cm}^{-1}$  pour l'ion  $\text{PF}_6^-$ . La bande qui apparaît à 1450-1650  $\text{cm}^{-1}$ , plus ou moins intense selon l'échantillon, est caractéristique de la matrice du polymère correspond : c'est la bande de la liaison entre deux motifs de monomère <sup>7</sup>.

L'attribution de quelques bandes caractéristiques des monomères et polymères étudiés est donnée dans le **tableau II-10**.



Spectres IR de monomère et de polymère

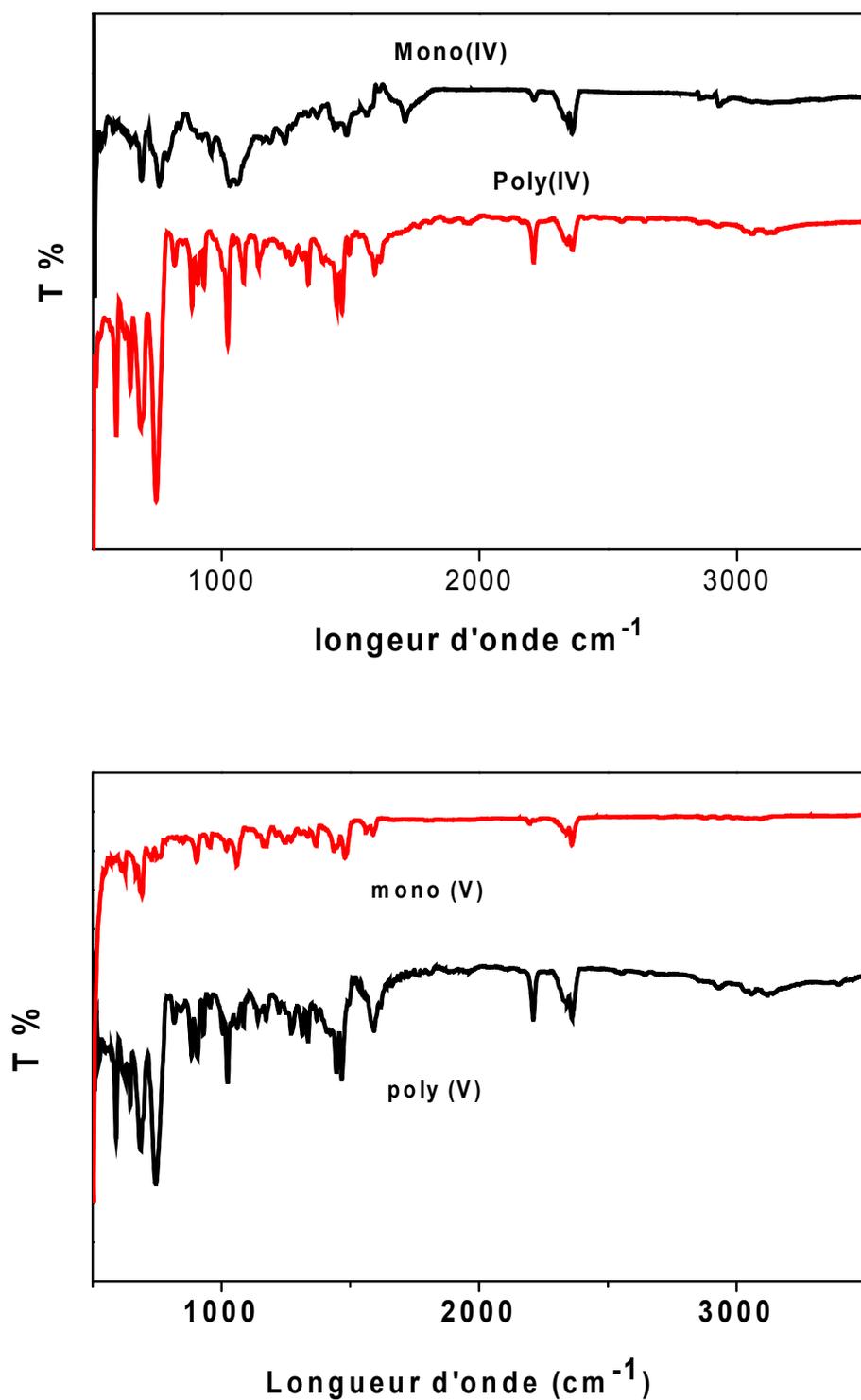
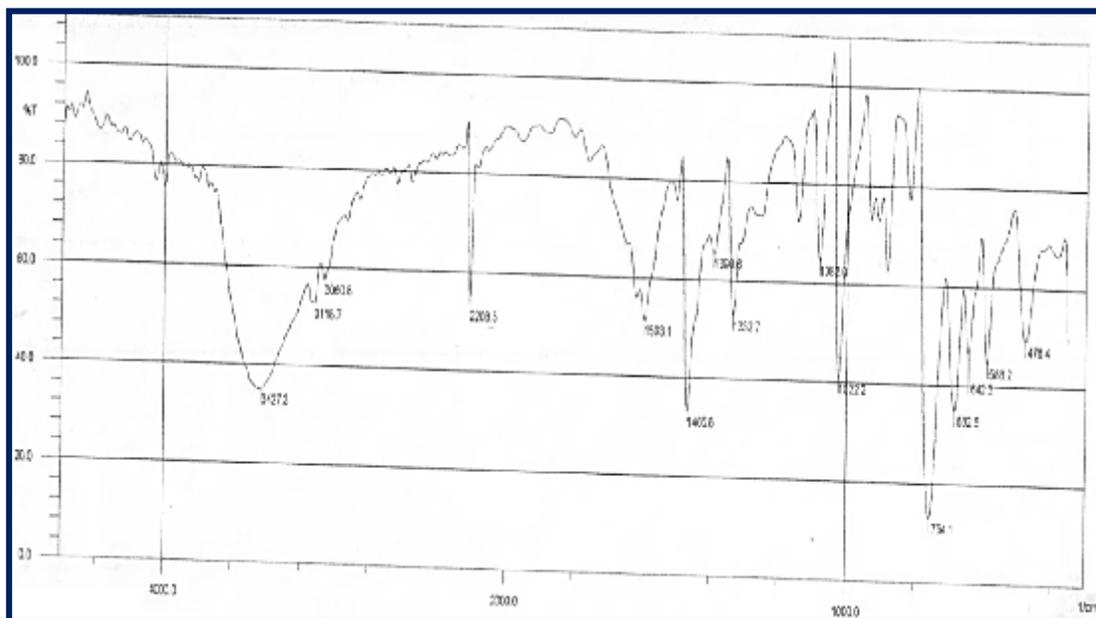
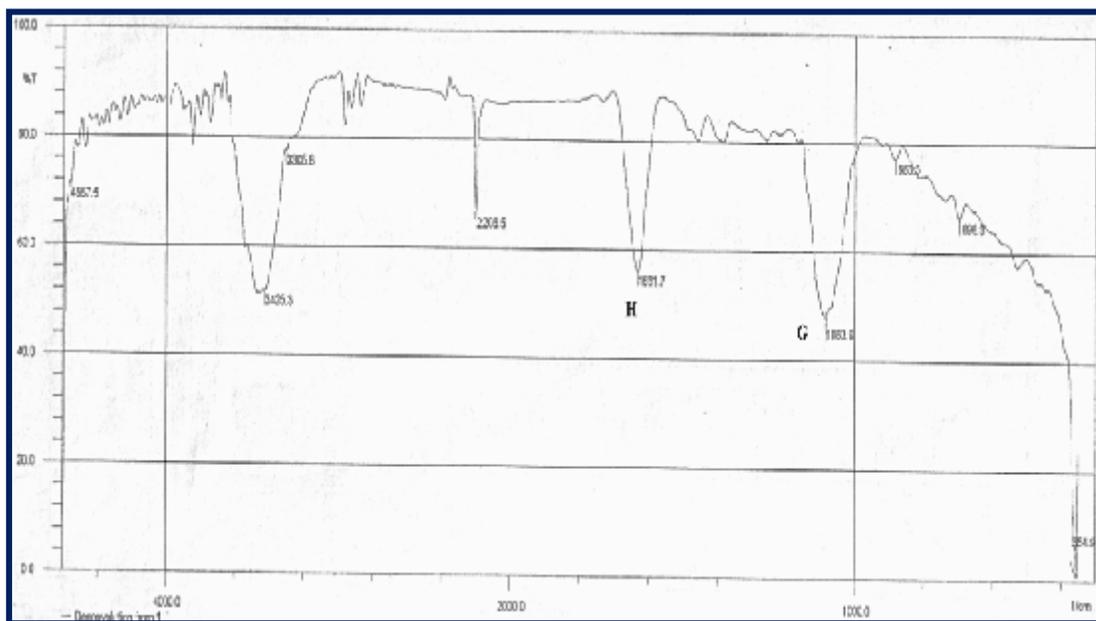


Figure II-18 Spectres IR des monomères et des et polymères

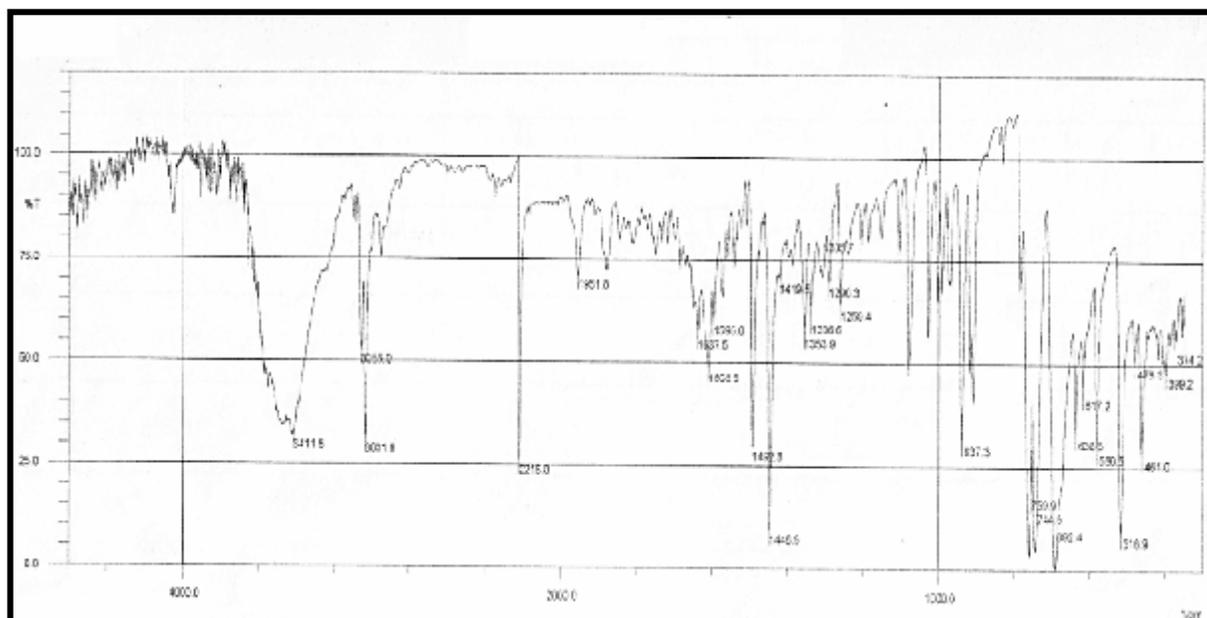


(a)

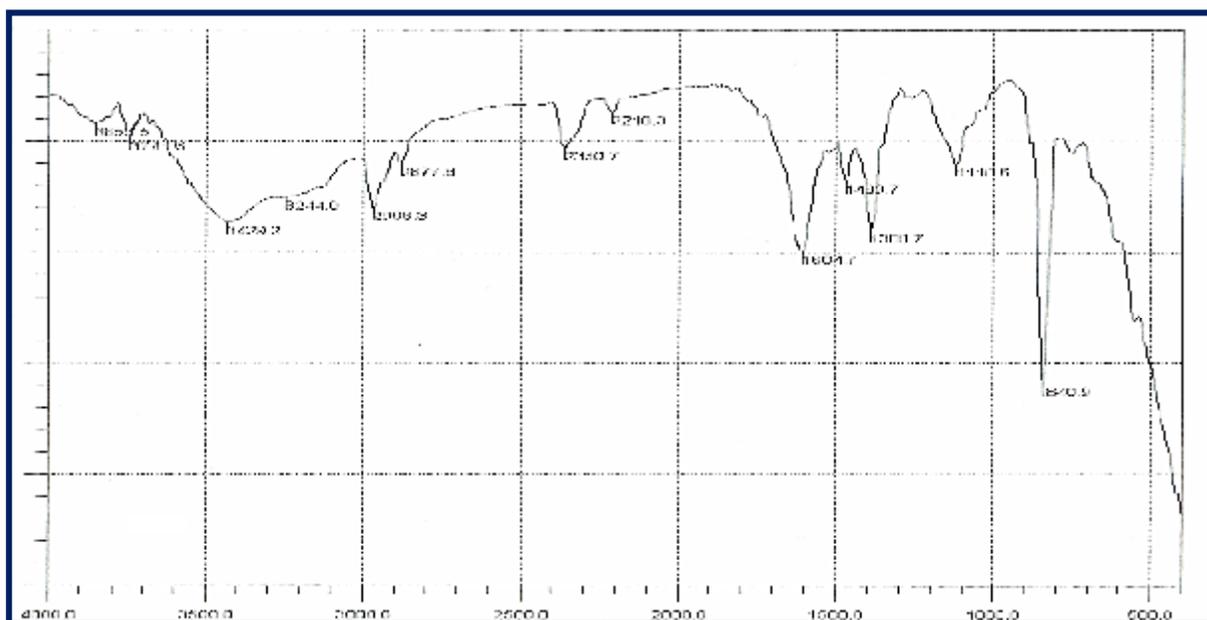


(b)

Figure II-19: Spectres IR obtenus par réflexion diffuse sur des poudres de (a) (I) ; (b) poly (I)



(a)



(b)

Figure II-20: Spectres IR obtenus par réflexion diffuse sur des poudres de (a) (III) ; (b) poly(III)

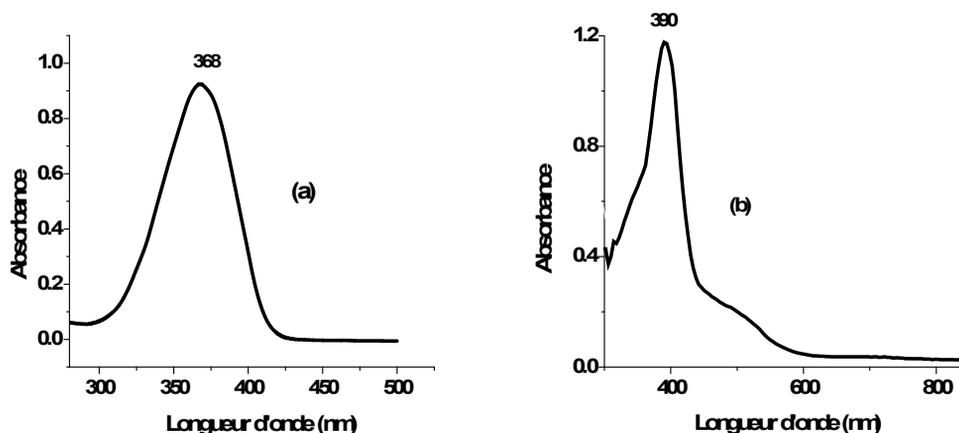
**Table II-9: Longueurs d'absorption et vibrations correspondantes enregistrées pour les monomères et polymères**

<i>Longueur d'onde (cm<sup>-1</sup>)</i>		<i>Vibrations</i>
<i>Monomère</i>	<i>Polymère</i>	
750	745	C-H déformation hors du plan
-	850 ou 1080	Dopant PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>
1260	1260	C-C élongation du cycle aromatique
-	Vers 1590-1630	C-C Liaison entre deux motifs monomériques
2200	2200	C=N groupement nitrile
2800-3000	2800-3000	C-H cycle aromatique

## II.5 Analyse des monomères et polymères par UV-visible et fluorescence

Les spectres UV-visible ont été enregistrés à partir de solutions de concentration  $5 \times 10^{-5}$  M dans le dichlorométhane pour les monomères et à partir de dépôts sur plaques ITO pour la majorité des polymères. Les spectres de fluorescence des polymères sont effectués avec des solutions plus diluées de concentration  $5 \times 10^{-6}$  M dans le DMSO.

Le spectre d'absorption du monomère (I) représenté en **figure II-21** montre un pic d'absorption avec un maximum à 368 nm ; la bande correspond à la transition  $\pi-\pi^*$ . Comparé au spectre du polymère, ce dernier montre clairement l'absence du monomère dans la fraction du polymère étudiée ; un pic d'absorption est enregistré à 390 nm avec un épaulement s'étendant jusque vers 500 nm, ce qui est une indication dans le cas de chaînes conjuguées formées de plusieurs motifs.



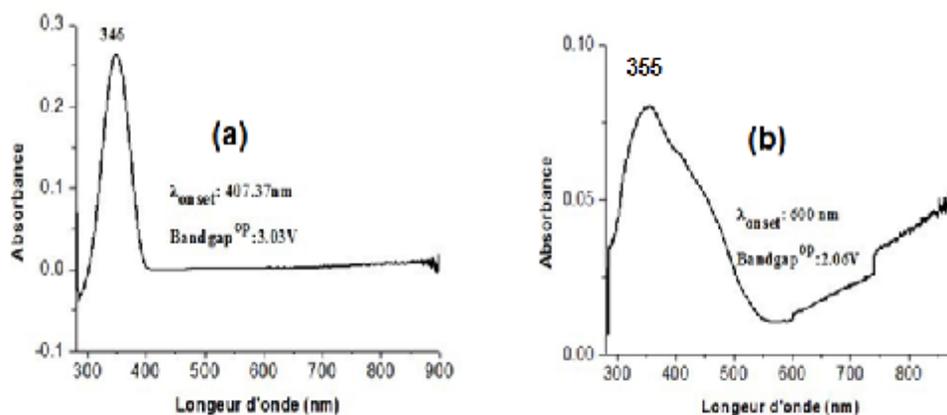
**Figure II-21: Spectres UV- visible enregistrés de (a) (I) et (b) poly (I)**

A partir de ces spectres, nous avons calculé les gaps optiques  $E_{g-opt}$  pour le monomère et le polymère. Les valeurs des gaps optiques sont comparées avec celles des gaps électrochimiques. Elles sont données dans le **tableau II-11**. Pour le monomère, les deux gaps sont du même ordre de grandeur alors que pour le polymère, le gap électrochimique est plus élevé, la différence étant de 0,65 eV. De même concernant la différence de gaps entre monomère et polymère, celle électrochimique est de 0,18 eV et celle optique est de 0,71 eV ; ce dernier résultat à partir du spectre UV semble plus plausible vu l'augmentation de la conjugaison dans une chaîne macromoléculaire.

**Tableau II-10: Valeurs des gaps pour le monomère (I) et son polymère**

	Gap Optique (eV)	Gap Electrochimique (eV)
<b>Monomère</b>	<b>2.94</b>	<b>3.06</b>
<b>Polymère</b>	<b>2.23</b>	<b>2.88</b>

Dans la **figure II-22**, figurent les spectres UV du monomère (II) et de son polymère. Le spectre du monomère présente une bande fine avec un maximum à 346 nm et celui du polymère, une bande large qui s'étend à plus de 600 nm, avec un maximum à 355 nm. Cette extension est une indication de l'augmentation importante de la conjugaison dans ce matériau, que l'on peut lier également à une régiorégularité du polymère formé.

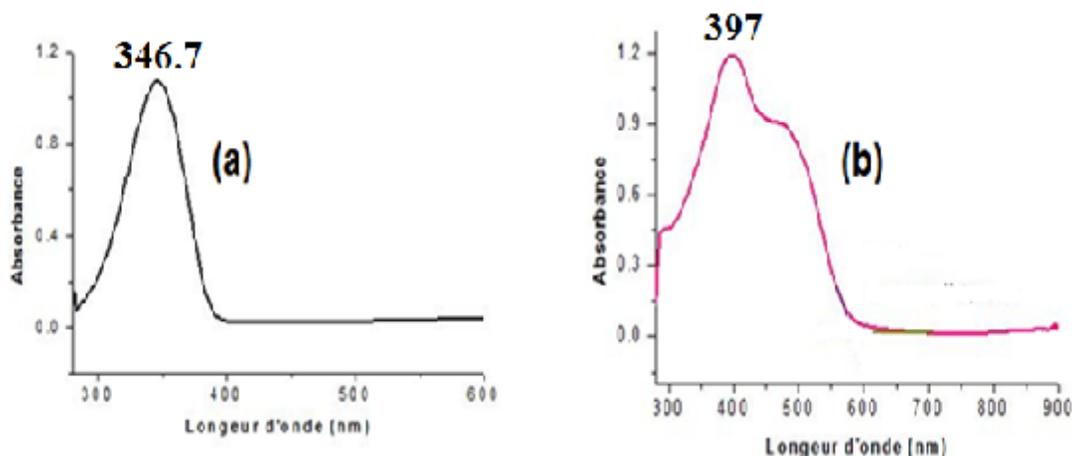


**Figure II-8:** Spectre UV-visible enregistré de (a) (II) et (b) poly (II)

Les valeurs des gaps en eV sont données dans le **tableau II-12** ci-dessous. Pour ce monomère et son polymère, les différences entre les valeurs estimées des gaps aussi bien optique qu'électrochimique sont de l'ordre de 1 eV.

**Tableau II-11:** Valeurs des gaps pour le monomère (II) et son polymère

	Gap Optique eV	Gap Electrochimique eV
<b>Monomère</b>	<b>3.03 eV</b>	<b>2.66 eV</b>
<b>Polymère</b>	<b>2.06 eV</b>	<b>1.86 eV</b>



**Figure II-9:** Spectre UV- visible enregistré de (a) (III) et (b) poly (III)

Dans la **figure II-23**, figurent les spectres UV du monomère (III) et de son polymère. Le spectre du monomère présente une bande fine avec un maximum à 346,7 nm et celui du polymère, une bande large avec un épaulement à 500 nm, avec un maximum à 397 nm.

## Électropolymérisation de quelques arylène-cyano-vinylènes

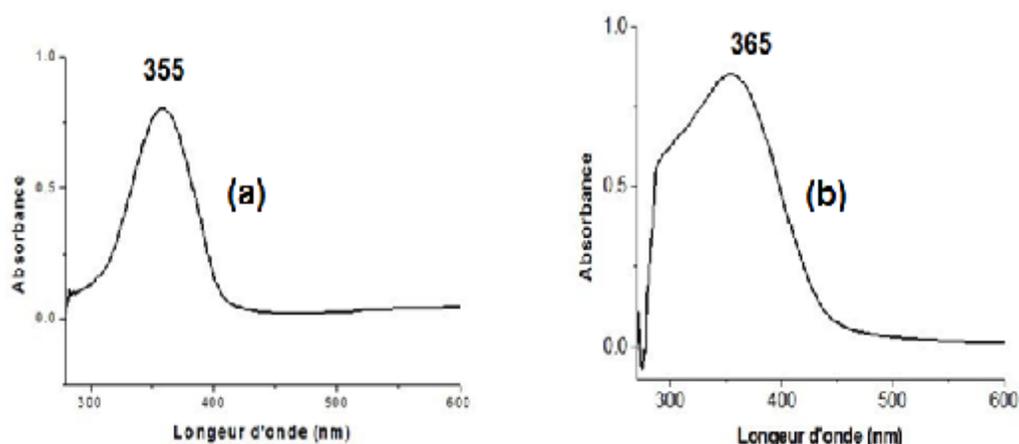
Comme pour le polymère (II), la bande du polymère substitué par le motif fluorényle s'étend également jusque vers 600 nm.

Les valeurs des gaps optique et électrochimique sont données dans le **tableau II-13** et sont comparables à celles du matériau (II).

**Tableau II-12 : Valeurs des gaps pour le monomère (III) et son polymère**

	Gap Optique	Gap Electrochimique
Monomère	3,11 eV	2,87 eV
Polymère	2,02 eV	1,78 eV

La **figure II-14** est la représentation des spectres du monomère (IV) et de son polymère. La bande d'absorption du monomère présente un maximum à 355 nm et celle du polymère à 365 nm.



**Figure II-24: Spectre UV- visible enregistré de (a) (IV) et (b) poly (IV)**

Les valeurs des gaps optique et électrochimique sont données dans le **tableau II-14**. Ce polymère substitué par un motif furyl, portant donc un oxygène, n'a pas donné des résultats attendus. Gaps du monomère et du polymère sont trouvés du même ordre de grandeur.

**Tableau II-13: Valeurs des gaps pour le monomère (IV) et son polymère**

	Gap Optique (eV)	Gap Electrochimique (eV)
Monomère	2.94	3.04
Polymère	2.68	2.9

## Électropolymérisation de quelques arylène-cyano-vinylènes

Les spectres du monomère (V) substitué par un motif EDOT et de son polymère sont représentés dans la **figure II-25**. Le monomère possède deux bandes d'absorption, l'une avec un maximum à 250 nm, et l'autre avec un maximum à 350 nm correspondant aux transitions  $\pi$ - $\pi^*$ . Le polymère offre une large bande qui se prolonge vers les grandes longueurs d'onde avec un maximum à 380 nm.

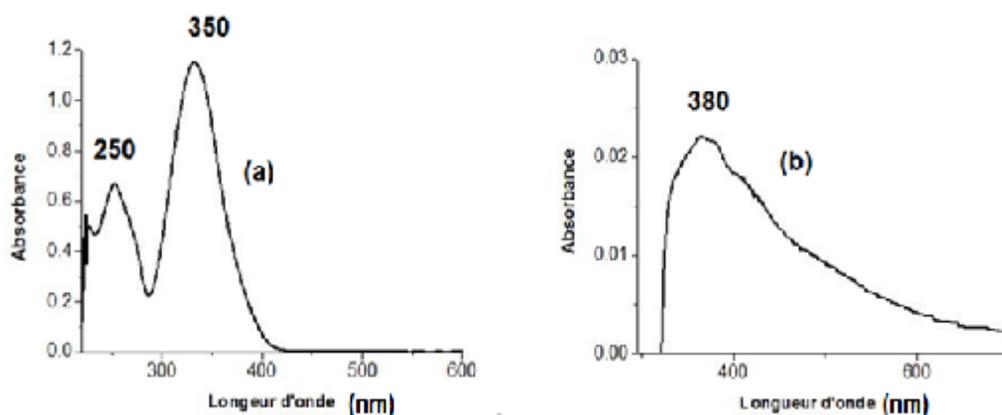


Figure II-10: Spectres UV-visible enregistré de (a) (V) et (b) poly (V)

Les valeurs des gaps optique et électrochimique sont données dans le **tableau II-15** et sont inférieures à 2 eV dans les deux cas.

Tableau II-14: Valeurs des gaps pour le monomère (V) et son polymère

	Gap Optique	Gap Electrochimique
Monomère	3,01 eV	2,82 eV
Polymère	1,85 eV	1,9 eV

En fluorescence, les matériaux sont excités aux longueurs d'onde correspondant aux maxima d'absorption.

L'enregistrement du spectre du poly (II) montre une bande assez large comme l'illustre la **figure II-28**. En émission, ce matériau émet une lumière dans le jaune-vert avec

un maximum à 558 nm.

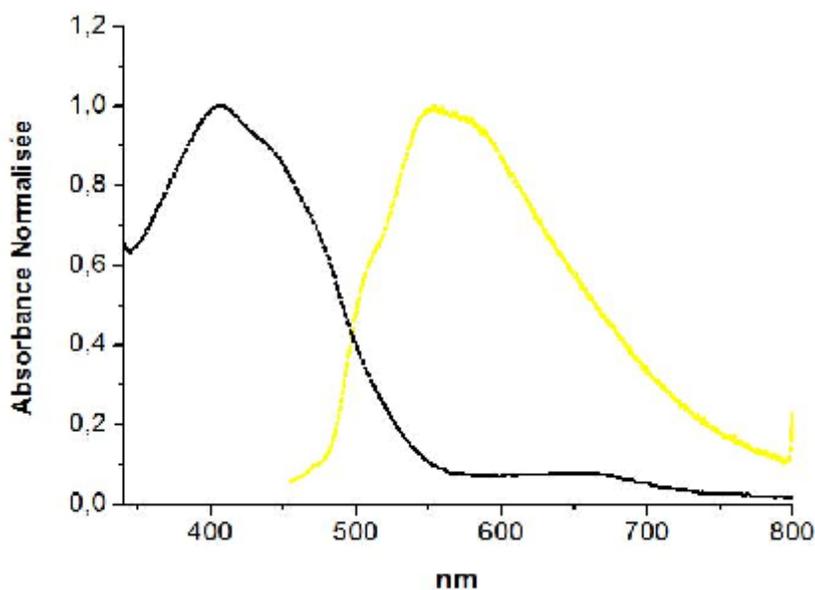


Figure II-11: Spectres d'excitation (---) et d'émission (—) du Poly(II) en solution diluée ( $5 \cdot 10^{-5}$  M/DMSO)

L'enregistrement du spectre d'émission du poly (III) montre une bande large comme l'illustre la **figure II-29**. En émission, le Poly (III) fluoresce dans le bleu avec un maximum à 468 nm.

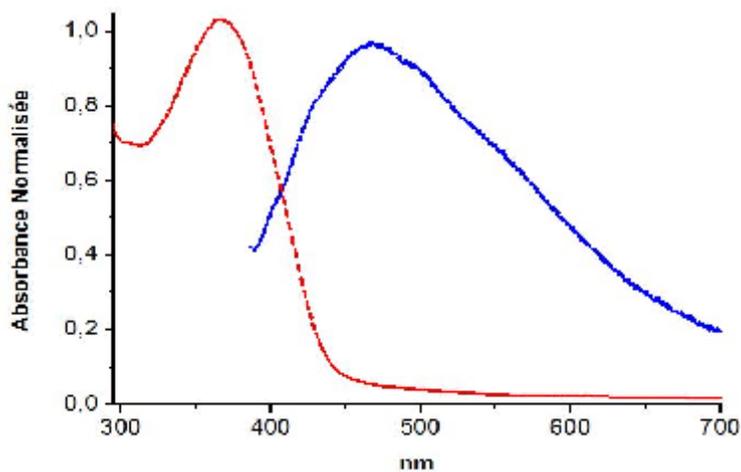


Figure II-12: Spectres d'excitation (---) et d'émission (—) du Poly (III) en solution diluée ( $5 \cdot 10^{-5}$  M/DMSO).

La **figure II-30** représente le spectre d'émission du Poly (IV) qui fluoresce dans le jaune orange avec un maximum à 610 nm.

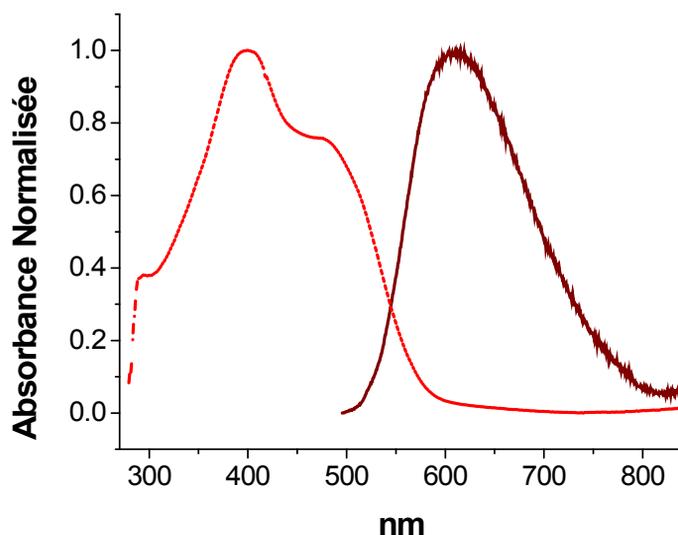


Figure II-13: Spectres d'excitation (---) et d'émission (—) du Poly (IV) en solution diluée ( $5.10^{-5}$  M/DMSO)

La figure II-31 représente le spectre d'émission du Poly (V) ; ce polymère qui possède une bande d'émission avec un maximum à 528 nm, émet dedans la lumière le vert.

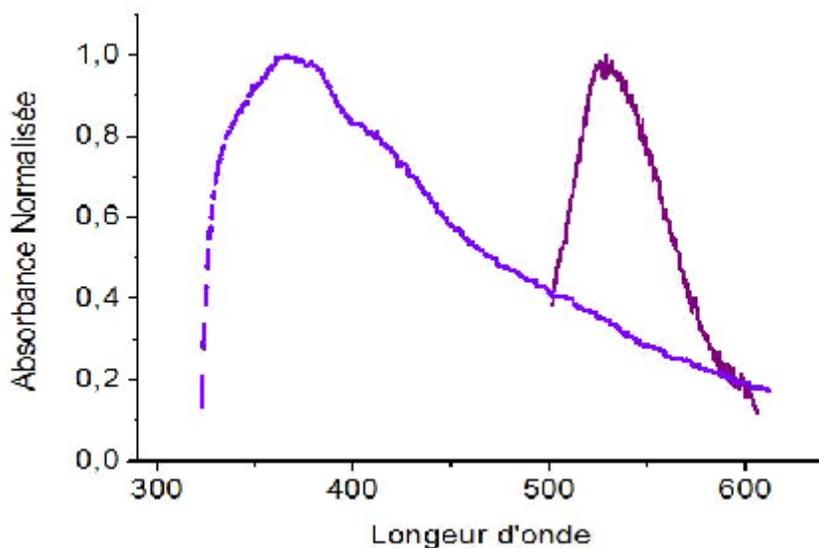


Figure II-14: Spectres d'excitation (---) et d'émission (—) du Poly(V) en solution diluée ( $5.10^{-5}$  M/DMSO)

En résumé, d'après les spectres UV enregistrés des différents monomères, on peut constater qu'il y'a toujours une bande principale correspond à la transition  $\pi-\pi^*$ , sauf pour le monomère (V) qui possède une bande supplémentaire à plus haute énergie.

Dans les spectres UV des différents polymères, on remarque la présence d'une bande décalée par rapport à la bande d'absorption du monomère avec un étalement due à l'augmentation de la conjugaison.

A partir des spectres d'absorption et des voltampérogrammes, nous avons calculé gaps optique et électrochimique pour les différents monomères et leurs polymères. La polymérisation de ces molécules réduit considérablement les valeurs du gap. Les résultats donnant des gaps estimés inférieurs à 2 eV sont considérés promoteurs, car ces valeurs sont très proches de celle du polythiophène (2.0 eV)<sup>24</sup> et plus petites que celle du polypyrrole (2.85 eV)<sup>25</sup>. L'adjonction donneur-accepteur dans le substrat monomère a fait diminuer la largeur de la bande interdite.

Les spectres d'émission montrent que ces émettent en couvrant une grande partie du spectre du visible.

## II.6 Analyse des polymères par Calorimétrie différentielle à balayage DSC

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) analyse des transitions thermiques se produisant dans des échantillons quand ils sont refroidis ou réchauffés sous une atmosphère inerte contrôlée d'argon. La mesure de DSC peut fournir beaucoup d'informations sur les transitions thermiques des polymères<sup>26</sup>.

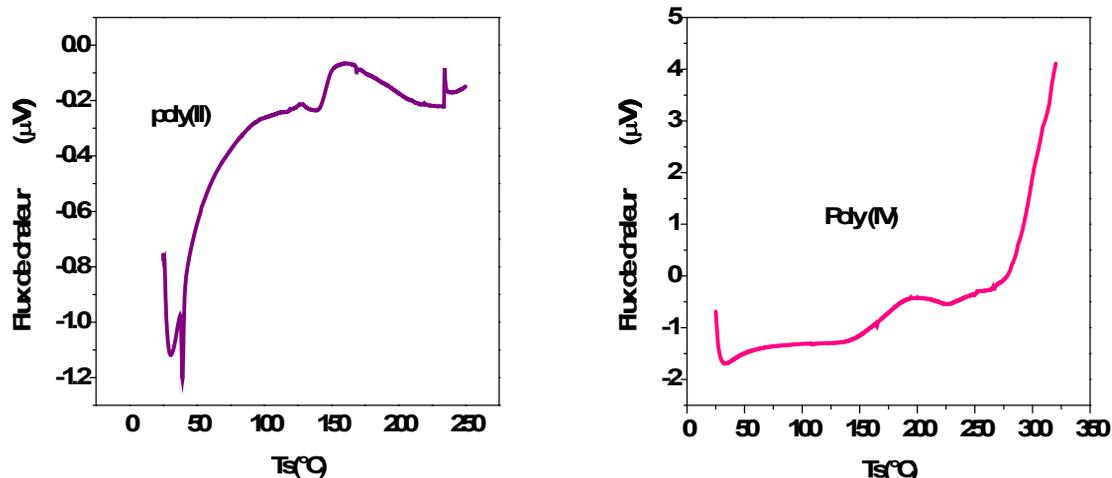


Figure II-15: Thermogramme de DSC des Poly (II) et Poly (IV) en poudre

Comme illustré dans la **figure II-32**, les polymères ont montré deux pics pendant la mesure de DSC. Pour le poly (II), un seul pic endothermique à une plus basse température

entre 0-50°C est lié au dégagement du contenu d'humidité ou bien d'acétonitrile. Le premier pic exothermique entre 150 et 200 °C est lié la transition vitreuse pour une  $T_g = 180^\circ\text{C}$  est lié à la décomposition des molécules du Poly (II).

Le thermogramme du DSC a montré aussi deux pics pour l'échantillon de la Poly (IV), un pic endothermique et un autre exothermique dans les mêmes intervalles de températures que ceux montrés par la Poly (II).

## II.7 Mesures de conductivité

Le polymère est déposé sur une plaque de verre couverte d'une couche uniforme de platine (ce qui lui confère la propriété conductrice). Cette plaque recouverte de polymère est utilisée pour les mesures de conductivité par la méthode des deux pointes. Les valeurs obtenues sont représentées dans le tableau suivant :

Table II-15: les différentes valeurs de conductivité mesurée du poly (II)

V (mv)	I (mA)
350	17
220	13,6
170	8,15
-100	-4,95
-180	-8,70
-285	-13,7
-345	-16,5

La figure II-33 représente la courbe de conductivité du Poly (II).

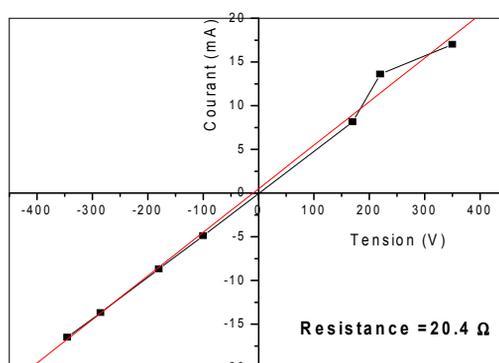


Figure II-16: Courbe de la conductivité d'un film de poly (II)  $10^{-2}$  M

## Électropolymérisation de quelques arylène-cyano-vinylènes

---

**dans  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  0.2 M/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$**

D'après la valeur de la résistance mesurée dans l'échantillon  $R = 20.4\Omega$ , on peut conclure qu'il n'est pas très résistif, il peut avoir un comportement métallique ou du moins il est riche en électrons libres. Une connaissance exacte de l'épaisseur du film permettrait de remonter à sa résistivité et de confirmer sa nature en comparant cette résistivité à celle des métaux usuels.

## II.8 Conclusion

Dans cette partie, nous avons synthétisé des polymères dérivant des poly(p-phénylènevinylènes) afin d'étudier l'effet des groupements aryles sur les propriétés électroniques du matériau.

Le poly (diphénylacrylonitrile) (I) a été préparé par oxydation électrochimique. L'étude faite par VC et réalisée avec une concentration  $10^{-2}$  M en monomère, indique que ce monomère se polymérise faiblement dans nos conditions et que, à vitesse de balayage de 100 mV/s, l'intensité du courant décroît au fur et à mesure. Cependant, à plus grande vitesse de balayage, soit à 500 mV/s, le polymère se forme sur l'électrode et on peut attribuer cela à une instabilité du radical-cation. L'étude électrochimique du poly (I), réalisée avec une vitesse de balayage de 100 mV/s, montre que ce matériau présente un système réversible.

Concernant les autres monomères, les résultats obtenus au terme de ce chapitre montrent clairement que l'ajout de groupements aromatiques sur une molécule de cyano-vinylène-phénylène peut améliorer les propriétés conductrices des polymères, ce qui confirme l'hypothèse communément admise, qui suppose que l'insertion du groupement thiényl dans ce type de matériaux diminue le gap et augmente la conduction électronique. C'est le cas du poly (II) qui possède un dopage p et n, qui est quasiment réversible (80%) avec un taux de dopage estimé, dans nos conditions de travail, de 28%.

Le spectre UV-visible du poly(II) montre un étalement très important vers 800 nm et plus, englobant pratiquement tout le spectre du visible. L'estimation du gap optique, inférieur à 2 eV, indique que ce matériau est conducteur. Les bandes de 600-800 nm ont été attribuées aux transitions électroniques du niveau polaronique vers l'orbitale  $\pi$  et de l'orbitale  $\pi^*$  vers l'état polaronique ; ce polymère émet de la lumière dans le jaune-vert.

Les trois autres polymères ont montré des comportements différents. Les poly(III) poly(IV) se polymérisent avec un dopage p réversible dans nos conditions alors que le poly(V) substitué par un dérivé du thiophène, l'EDOT, présentent les dopages p et n. Pour le poly(III), le taux de dopage calculé est d'une charge dopante pour six motifs de monomère alors que pour le poly(IV), il est de trois charges dopantes pour trois motifs de monomère. Ces trois polymères sont électroluminescents.

## Électropolymérisation de quelques arylène-cyano-vinylènes

---

Sur les spectres IR de tous les polymères, on retrouve la bande bien caractéristique de la fonction nitrile vers  $2205\text{-}2210\text{ cm}^{-1}$  et une autre bande caractéristique de l'anion dopant  $\text{PF}_6^-$  ou  $\text{BF}_4^-$  vers  $840$  ou  $1080\text{nm}$ .

Les résultats expérimentaux et ceux relevés dans la littérature laissent supposer que la synthèse anodique des poly(arylène-cyanovinylènes) différemment substitués par les groupements phényle, thiényl, fluorényl, furyl et 3,4-éthylènedioxythiényl en milieu très sec et en absence d'oxygène conduirait à des polymères possédant un dopage p et parfois un dopage n bien réversibles et stables dans des domaines de potentiels définis par cette étude.

## II.9 Références

1. J. Rault-Berthelot, G. Mabon, J. Simonet, *J. Electroanal. Chem.*, 240, 355 (1988)
2. Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B., *Nature* 1990,347 (6293), 539-541.
3. J. Rault-Berthelot, M.A. Oriliac, J. Simonet, *ElectrochimActa*, 33, 811 (1988)
4. J. Rault-Berthelot, V. Questaigne, G. Peslerbe, J. Simonet, *New J. Chem.*, 13, 45 (1989)
5. J. Rault-Berthelot, J. Simonet, *Synth. Met.*, 33, 329 (1989)
6. H. Le Deit, J. Rault-Berthelot, J. Simonet, *Synth. Met.*, 47, 373 (1992)
7. J. Rault-Berthelot, C. Rozé, M.M. Granger, *J. Electroanal. Chem.*, 435(1-2), 157 (1997)
8. J. Rault-Berthelot, C. Rozé, *J. Electroanal. Chem.*, 436(1-2), 85 (1997)
9. P G.A. Sotzing, C.A. Thomas, P.J. Steel, J.R.Reynolds, *Macromol.* 31(1998) 3750
10. P. Audebert, F. Miomandre, *Electrochemistry of conducting polymers*. In *Handbook of Conducting Polymers*, vol. 3, T. Skotheim, J. R. Reynolds, Eds. CRC Press: BocaRaton, 2006.
11. C. Janot, B. Ilschner, *Matériaux Emergents* p153. Presses Polytechniques et UniversitairesRomandes. Lausanne, 2001.
12. K. Doblhofer, K. Rajeshwar, *Handbook of Conducting Polymers 2nd Ed.*, édité par T. A. Skotheim, R. L. Elsenbauer and J. R. Reynolds. 1998, 531-588.
13. C. Arbizzani, M. Mastragostino, L. Meneghello, *ElectrochimicaActa*. 41 (1996) 21.
14. K. Jüttner, R. H. Schmitz, A. Hudson, *ElectrochimicaActa*. 44 (1999) 4177.
15. I. Betova, M. Bojinov, E. Lankinen, G. Sundholm, *J. Electroanal. Chem.* 472 (1999)
16. B. Ferloni, M. Mastragostino, L. Meneghello, *ElectrochimicaActa*. 41(1996) 27.
17. O. A. Semenikhin, E. V. Ovsyannikova, N. M. Alpatova, Z. A. Rotenberg, J. *Electroanal.Chem.* 463 (1999) 190.
18. M. A. Vorotyntsev, J. P. Badiali, G. Inzelt, *J. Electroanal. Chem.* 472 (1999) 7.
19. S. A .M. Refaey, G. Schwitzgebel, O. Schneider, *Synth.Met.*98 (1999) 183.
20. M. S. Ureta\_Zanartu, A. Alarcon, C. Berrios, G. I. Cardenas\_Jiron, J. Zagal, and C. Gutierrez, *J. Electroanal. Chem.* 580 (2005) 94.
21. R. K. Shervedani, S. A. Mozaffari, *Surf. Coat. Technol.* 198 (2005) 123.
22. N. Maouche, B. Nessark, *Int.J. Electrochem*, vol. 2011, Article ID 670513, 5 pages, 2011. doi:10.4061/2011/670513.

23. Jérôme Planès, Composites à base de Polymères Conducteurs Electroniques: Transport, Microstructure, Propriétés Mécaniques, HDR de l'Université Joseph Fourier, (2000)
24. G. W. Roberts, S. C. Cummings, J. A. Cunningham, Inorg. Chem. 15 (1976) 2503.
25. G. P. Joshi, N. S. Saxena, T. P. Shama, S. C. K. Mishra, Indian Journal of Pure and Applied Physics. 44 (2006)786.
26. A. BENSEDIRA, Y. Nouar, O. Meziane, A. Merzouki et N. Haddaoui, 2<sup>ème</sup> Conférence Internationale sur le Soudage, le CND et l'Industrie des Matériaux et Alliages (IC-WNDT-MI'12) Oran du 26 au 28 Novembre 2012.

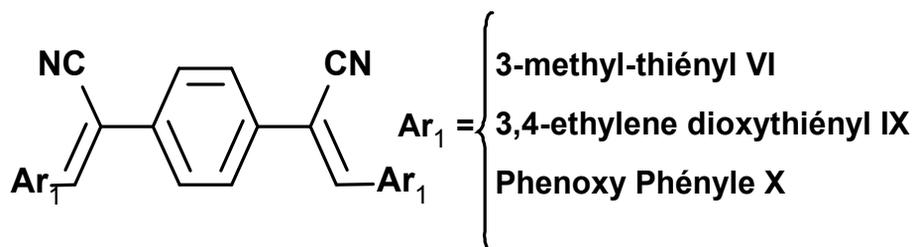
**Chapitre III:**  
**Électropolymérisation de quelques oligomères**  
**de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène**

### III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous étudions l'électropolymérisation d'une autre série d'arylène-cyanovinylènes diversement substitués par des groupements aromatiques hétérocycliques. Pour ces monomères, l'unité phényle centrale ( $Ar_2$ ) est liée en position méta ou para à deux fragments cyanovinylènes substitués par un aryl ( $Ar_1$ ) qui est soit un phénoxyphényle, un 3-méthyl-thiophène ou un 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT). Pour simplifier, ces composés sont de type  $Ar_1$ -cyanovinylène- $Ar_2$ -cyanovinylène- $Ar_1$

Le schéma III-1 ci-dessous représente ces monomères portant le groupement aryl-cyanovinylène- en positions para et méta du phényle central.

*En position para*



*En position méta*

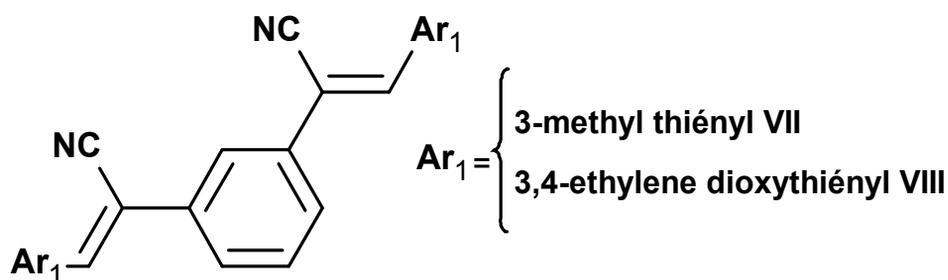


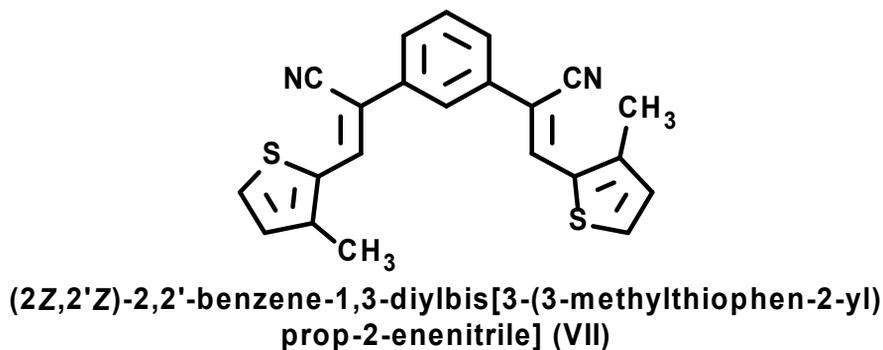
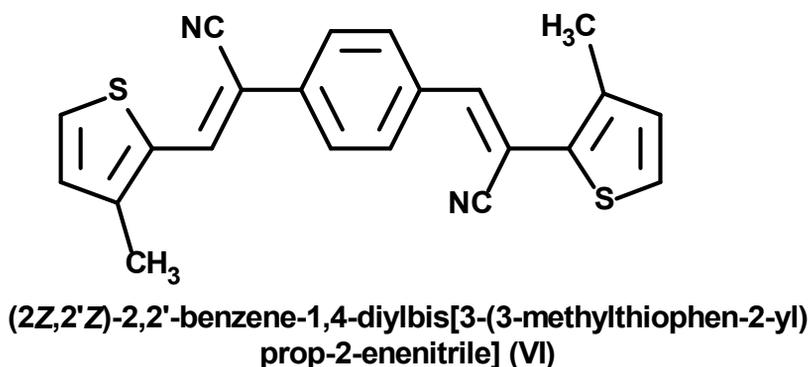
Schéma III-1: Monomères étudiés différenciés par la position para ou méta du cyanovinylène-arylène

# Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

## III.1.1 Etude électrochimique

### III.1.1.1 Comportement électrochimique des monomères (VI) et (VII)

Les composés (VI) et (VII) portent à leurs extrémités la molécule du thiophène, un des composés les plus étudiés en polymérisation ; les polythiophènes sont connus pour leurs propriétés de conduction, de stabilité thermique.



L'étude de l'oxydation anodique des deux monomères est réalisée d'abord dans deux solvants, l'acétonitrile et le dichlorométhane en présence de l'électrolyte TBAPF<sub>6</sub>. Comme signalé dans le chapitre précédent, les essais ont montré que CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> reste un solvant plus efficace pour la polymérisation électrochimique de ces deux composés.

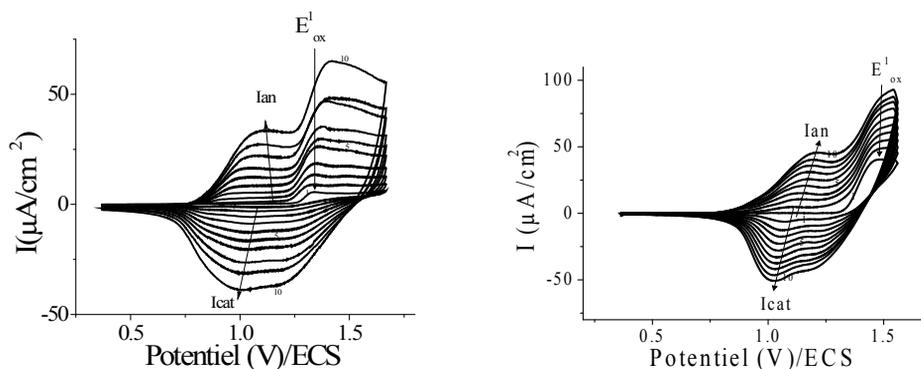
La **figure III-1** représente la voltammétrie cyclique des isomères (VI) et (VII) et ce, après avoir tracé le voltammogramme global de chaque monomère entre 0.0 V et 2.0 V et déterminer le meilleur potentiel limite d'oxydation pour la formation du polymère. La valeur

# Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

limite du potentiel anodique de formation du polymère pour chaque isomère est du même ordre de grandeur.

Pour le composé (VI) dont l'unité phényle centrale est disubstituée en position para, la **figure III-1** correspond à un balayage de 10 cycles successifs en oxydation entre 0.4V et 1.6V. Pour son isomère VII dont l'unité phényle est disubstituée en position méta, la **figure III-1** correspond à un balayage de 10 cycles successifs dans l'intervalle de potentiel de 0,4 V-1,5 V.

On ne constate que l'oxydation des deux isomères conduit à l'obtention d'un polymère, caractérisé par la croissance régulière d'un système rédox,  $I_{an}/I_{cat}$  à un potentiel plus faible que celui d'oxydation des deux isomères. En même temps, la surface de l'électrode se recouvre d'un matériau insoluble, de couleur brun rouge dans les deux cas, permettant la visualisation du polymère déposé.



**Figure III-1: Voltammogrammes des monomères (VI) et (VII) 5 10-3M sur disque de Pt (0.02 cm<sup>2</sup>) dans TBAPF6 0.2M/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à 100 mV/s, 10 cycles**

Pour l'isomère (VI), l'intensité du courant du nouveau système rédox  $I_{an}$  (33  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  pour 10 cycles) est six fois plus grande que celle de formation du radical-cation à  $E^1_{ox}$  du premier cycle qui est de l'ordre de (5,45 $\mu\text{A}$ ). Pour le deuxième isomère, l'intensité du courant du nouveau système rédox  $I_{an}$  (46  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  pour 10 cycles) est proche de celle de formation du radical-cation à  $E^1_{ox}$  du premier cycle qui est de l'ordre de (40 $\mu\text{A}$ ). Ceci explique que l'électropolymérisation est plus efficace pour l'isomère (VI) substitué en para que pour l'isomère (VII) : le radical-cation de (VII) se formerait en plus grande quantité mais sa stabilité serait limitée.

# Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

Nous montrerons par des calculs théoriques effectués sur les deux radicaux-cations que l'orbitale moléculaire occupée par un trou électronique lors de l'électrooxydation ou SOMO (Single Occupied Molecular Orbital) est centrée sur l'ensemble du radical-cation ( $VI^+$ ) alors qu'elle présente une rupture de la conjugaison, donc plus courte, pour le radical-cation ( $VII^+$ ). Le **schéma III-2** montre que la conjugaison est étendue sur 8 doubles liaisons pour ( $VI^+$ ) et seulement sur 7 doubles liaisons pour ( $VII^+$ ).

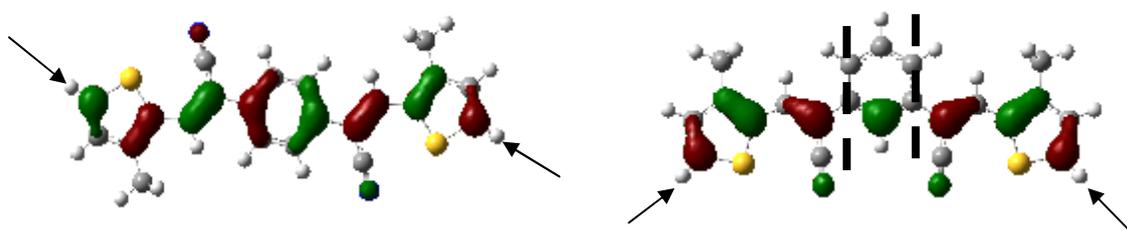


Schéma III-2: Orbitales moléculaires frontières ou SOMO des radicaux-cations  $VI^+$  et  $VII^+$

Pour les deux composés, le couplage carbone-carbone lors de la polymérisation se produirait, comme il est admis, sur le carbone 5 des unités thiényles. Le mécanisme le plus probable est présenté dans le **schéma III-3** suivant, chaque unité phényl-cyanovinylène est rattachée à une unité de bithiophène.

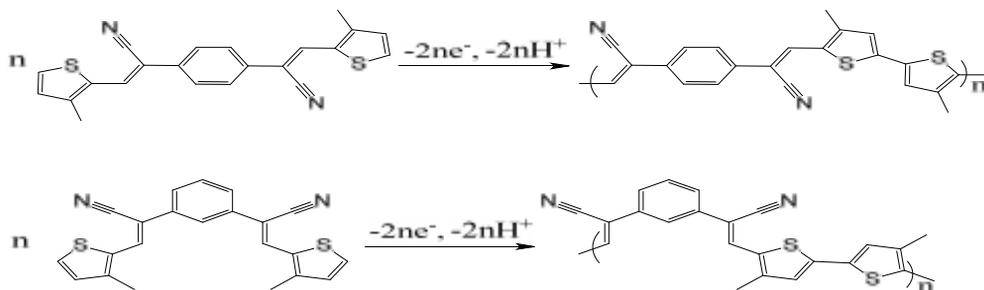


Schéma III-3: Mécanisme d'électropolymérisation le plus probable

### III.1.1.2 Voltammétrie cyclique des deux isomères (VI) et (VII)

La **figure III-2** rapporte la voltammétrie cyclique enregistrée aussi bien en oxydation qu'en réduction du premier cycle des deux isomères. Les deux composés présentent une vague d'oxydation irréversible dont le potentiel de pic est enregistré à 1,36 V pour (VI) et à 1,45 V pour (VII) ; ces valeurs de potentiel d'électrode indiquent que l'oxydation de (VI) est plus facile que celle de (VII) dans ces conditions de mesure, justifiée par l'encombrement stérique ajouté par la position méta. Ceci est à rapprocher des résultats de l'oxydation d'isomères arylène-cyanovinylènes déjà rapportés dans la littérature <sup>1-4</sup>.

D'autre part, les deux isomères présentent une vague de réduction à -1,5 V pour (VI) et deux vagues de réduction à -1,6 V et -2,0 V pour (VII).

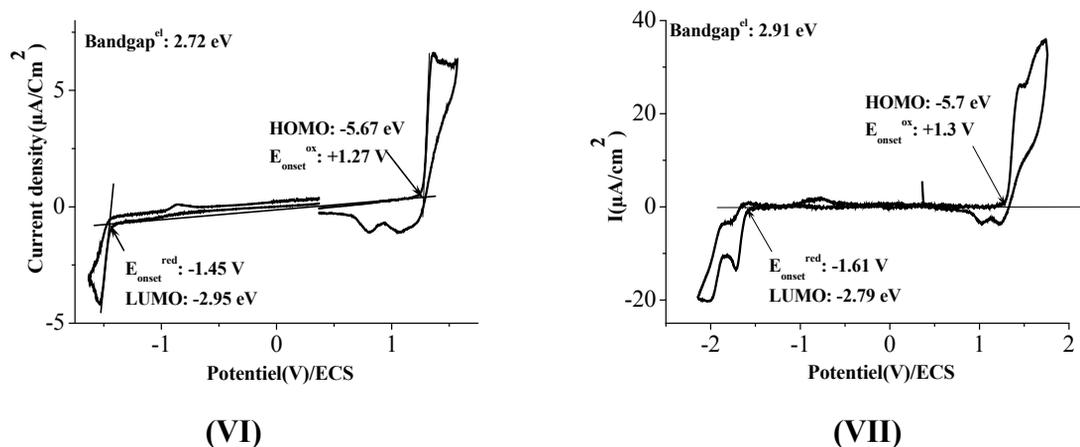


Figure III-2: Voltammogrammes des monomères (VI) et (VII)  $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$  sur disque de Pt ( $0.02 \text{cm}^2$ ) dans TBAPF<sub>6</sub> 0.2M/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à 100 mV/s

### III.1.1.3 Etude anodique et cathodique des polymères dérivés

Présentées sur la **figure III-3**, les surfaces d'électrodes modifiées par les polymères déposés ont été étudiées à plusieurs reprises entre leurs états oxydés et réduits sans décomposition importante de la matière, comme le montre la stabilité des cycles récurrents. Rappelons que les voltammogrammes de la **figure III-3** sont tracés en milieu électrolytique sans ajout des précurseurs respectifs (VI) et (VII).

Pour le polymère du composé (VI), la courbe est tracée entre -1,7 V et 1,1 V et pour celui du composé (VII), entre -1,6 V et 1,3 V.

# Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

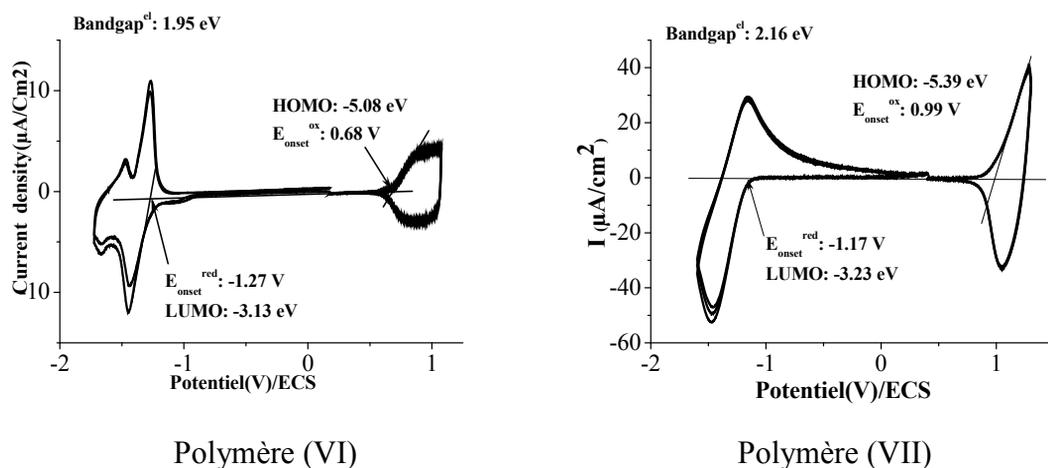
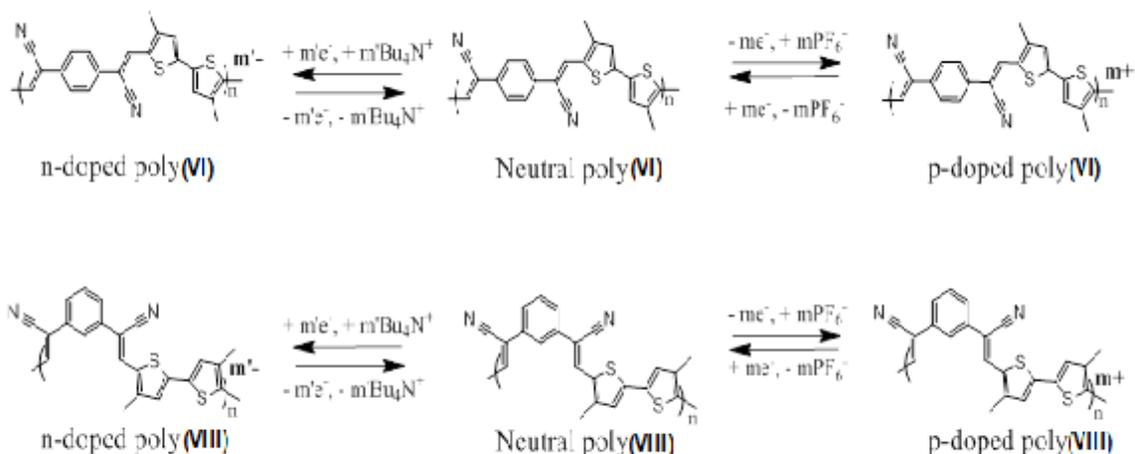


Figure III-3: Voltammogrammes des polymères (VI) et (VII) dépôts avec 10 cycles et  $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$  en monomères sur disque de Pt ( $0.02 \text{ cm}^2$ ) dans TBAPF<sub>6</sub> 0.2M/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à 100 mV/s

Les réactions anodique et cathodique des polymères sont associées aux processus de dopage tel que présenté dans le schéma III-4 ci-dessous<sup>5-8</sup>.

Les deux polymères présentent aussi bien un dopage p qu'un dopage n, se comportant ainsi comme des amphotères. Le dopage p consiste à obtenir un déficit électronique dans la chaîne polymérique ; la neutralité du matériau est assurée par l'insertion d'anions provenant du dopant, à savoir les anions de l'électrolyte de fond (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) et sa conductivité dépend de la mobilité des trous électroniques créés. Le dopage n est moins courant et consiste en une réduction du polymère neutre ; l'excès d'électrons est compensé par l'insertion de cations provenant du dopant (ici Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup> de l'électrolyte).

# Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène



**Schéma III-4: Description du processus des dopages p et n des polymères (VI) et (VII)**

De façon générale, les polymères dopés n, très réactifs à la présence d'oxygène et à l'humidité de l'air, sont moins stables que les polymères dopés p ; leurs vagues de réduction ne sont pas totalement réversibles, étant donné la faible mobilité de leurs porteurs de charge, les électrons, et leur grande sensibilité au milieu ambiant.

La voltammétrie cyclique du polymère permet d'estimer l'énergie de la bande de valence (HOMO) et celle de la bande de conduction (LUMO), et par conséquent celle de la bande interdite (gap), à partir des potentiels seuils ( $E_{\text{onset}}$ ) d'oxydation et de réduction du matériau. En effet, les potentiels seuils déterminés à partir du voltammogramme peuvent être convertis en énergie orbitale selon les équations <sup>9-10</sup>:

$$IP = E_{\text{onset}}^{\text{ox}} + 4,4 \text{ eV} \quad \text{avec IP : potentiel d'ionisation}$$

$$EA = E_{\text{onset}}^{\text{red}} + 4,4 \text{ eV} \quad \text{avec EA : affinité électronique}$$

A partir de la **figure III-3**, pour le polymère (VI), les valeurs des potentiels de début d'oxydation  $E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$  et de réduction  $E_{\text{onset}}^{\text{red}}$  sont 0,69 V et -1,27 V respectivement, ce qui permet d'estimer les niveaux HOMO et LUMO à des énergies de -5,08 eV et -3,13 eV respectivement et le niveau de la bande interdite  $\Delta E_{\text{el}}$  électrochimique à une énergie de l'ordre de 1,95 eV.

## Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

Pour le polymère (VII), les valeurs des potentiels de début d'oxydation  $E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$  et de réduction  $E_{\text{onset}}^{\text{red}}$  sont de 0,99 V et -1,17 V respectivement, ce qui permet d'estimer les niveaux HOMO et LUMO à des énergies de -5,39 eV et -3,23 eV respectivement et le niveau de la bande interdite  $\Delta E_{\text{el}}$  électrochimique à une énergie de l'ordre de 2,16 eV, plus élevée que celle du poly (VI). Les valeurs des gaps sont reportées dans le **tableau III-1** ci-dessous.

**Table III-1: Valeurs estimées électrochimiquement des gaps des polymères (VI) et (VII)**

<b>Polymère</b>	$E_{\text{onset,ox}}$ (V)	$E_{\text{onset,red}}$ (V)	IP (eV)	EA (eV)	Gap (eV)
<b>(VI)</b>	0,68	- 1,27	- 5,08	- 3,13	<b>1,95</b>
<b>(VII)</b>	0,99	- 1,17	- 5,39	- 3,23	<b>2,16</b>

Les calculs d'énergie des niveaux HOMO, LUMO et de la bande interdite ont été effectués également pour les monomères (VI) et (VII) en utilisant les voltammogrammes de la figure III-2. Nous les avons rassemblés dans le tableau III-2 ci-dessous.

**Table III-2: Valeurs estimées électrochimiquement des gaps des monomères (VI) et (VII)**

Monomère	$E_{\text{onset,ox}}$ (V)	$E_{\text{onset,ox}}$ (V)	IP (eV)	EA (eV)	Gap (eV)
<b>(VI)</b>	1,27	- 1,45	- 5,67	- 2,95	<b>2,72</b>
<b>(VII)</b>	1,3	- 1,61	- 5,70	- 2,79	<b>2,91</b>

La contraction de la bande interdite des polymères en passant du para au méta (0,21 eV) se situe dans la même plage que pour les précurseurs (VI) et (VII) (0,19 eV). Les polymères synthétisés (VI) et (VII) présentant des gaps de l'ordre de 2 eV, respectivement – 1,95 eV et – 2,16 eV, peuvent jouer le rôle de semi-conducteurs.

# Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

---

## III.1.1.4 Estimation du taux de dopage des polymères (VI) et (VII)

En utilisant la même méthode développée au chapitre (II), le taux du dopage des deux polymères (VI) et (VII) est estimé à partir des données de l'électropolymérisation.

La quantité de charge coulombique est calculée à partir de l'intégration des parties anodique et cathodique de la courbe de variation de l'intensité de courant en fonction du temps correspondant aux 10 premiers cycles tracés.

Le taux du dopage trouvé du poly(VI) est de 0.54 ce qui correspond à un nombre de charge de 0.54 introduite par unité de monomère, soit 1 charges pour deux monomères. Celui du poly(VII) est de 0.46, ce qui correspond à 1 charge par fragment de deux monomères associés.

Afin d'évaluer le taux de dopage des deux polymères, nous nous sommes basés sur les résultats rapportés dans la littérature concernant le dopage du poly (terthiophène). En effet, le taux trouvé généralement est de l'ordre de 30% <sup>11</sup>, ce qui signifie qu'il y a 0,3 charge par unité de monomère et par conséquent une seule charge insérée permet d'oxyder et par la suite doper chaque motif formé de trois thiophènes.

Le rapport expérimental entre la charge d'oxydation du monomère et la charge du dopage du polymère est de 0.52, Autrement dit, il y a presque 1 charge dopante pour chaque motif monomérique. Ceci n'est pas surprenant, lorsqu'on compare la structure de ce polymère à celles des polymères classiques, du type polythiophène <sup>11</sup>ou polypyrrole <sup>12</sup>. En effet, ces polymères peuvent avoir au maximum une charge (1e-) pour environ trois résidus aromatiques. Or dans notre cas, pour chaque motif monomère, nous avons 3 motifs aromatiques et deux liaisons doubles supplémentaires. Cette portée de liaisons conjuguées est de toute façon favorable à la délocalisation.

# Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

---

## III.1.1.5 Étude de la résistance électrique du film de polymères par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La cellule utilisée en spectroscopie d'impédance est identique à celle utilisée en voltampérométrie cyclique. L'électrode de travail est un disque de Pt ( $\Phi = 1\text{mm}$ ) modifiée par dépôt d'un polymère, obtenu électrochimiquement sur l'électrode par cyclage voltammétrique. L'étude est effectuée dans une solution de dichlorométhane ne contenant que l'électrolyte-support TBABF<sub>6</sub> 0.2M, en absence du monomère.

### III.1.1.5.1 SIE du Poly (VI)

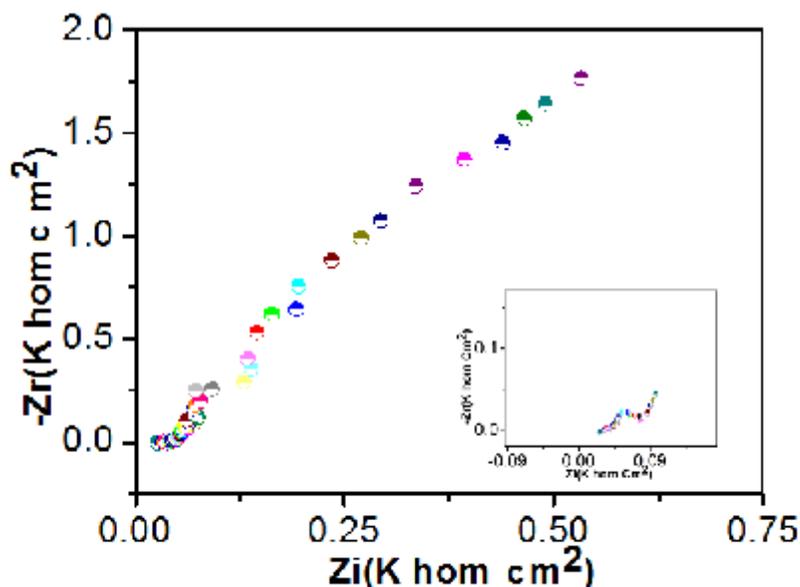
Plusieurs modèles ont été suggérés pour décrire la cinétique des électrodes modifiées dans des conditions stationnaires avec un substrat en solution (c'est-à-dire un couple redox dont la réaction est facilitée par le film de polymère redox). De façon à interpréter le cas simple où il n'y a pas de substrat en solution, le transfert de charges à l'interface électrode/polymère et le transfert de charges dans le film de polymère doivent être considérés.

Dans la **figure III-4** qui représente le diagramme de Nyquist du polymère (VI) non dopé déposé par cyclage voltamétrique à partir d'une solution contenant le monomère(VI) à une concentration de 0.005 M.

Le diagramme d'impédance est enregistré sur une gamme de fréquence comprise entre 100 KHz et 10 mHz avec une amplitude de 10 m V.

On remarque que dans le cas du polymère (VI) non dopé, le digramme de la **figure III-4**-est sous forme d'un petit arc de cercle vers les très hautes fréquences (demi-cercle), attribué au phénomène d'un processus de transfert de charge. Vers les basses fréquences, l'arc est prolongé par une droite attribuée au processus de diffusion.

# Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène



**Figure III-4: Diagramme de Nyquist du polymère (VI)**

A partir de ce diagramme, on peut déterminer la résistance de la solution électrolytique  $R_e$  par la première intersection du demi-cercle avec l'axe des réels, et la résistance de transfert de charge  $R_{ct}$  à partir de la longueur entre les deux points d'intersection du demi-cercle avec l'axe des réels. Les valeurs de ces grandeurs sont résumées dans le **tableau III-3**.

**Table III-3: Résistance ohmique, résistance de transfert de charge et capacité de poly (VI)/Pt obtenues par SIE**

Capacité de la double couche $C_{dl}$	Résistance de transfert de charge $R_{ct}$	Résistance ohmique de la cellule $R_e$
27.2 $\mu$ F	65 $\Omega$	25 $\Omega$

Le schéma électrique équivalent pour ce type de processus est constitué de la résistance de la solution liée en série avec un circuit comprenant deux composantes en parallèle, l'une constituée de la résistance de transfert de charge en série avec la capacité de diffusion ou

# Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

impédance de Warburg ohmique du dépôt , cet ensemble en parallèle avec l'autre composante correspondant à la capacité de la double couche.

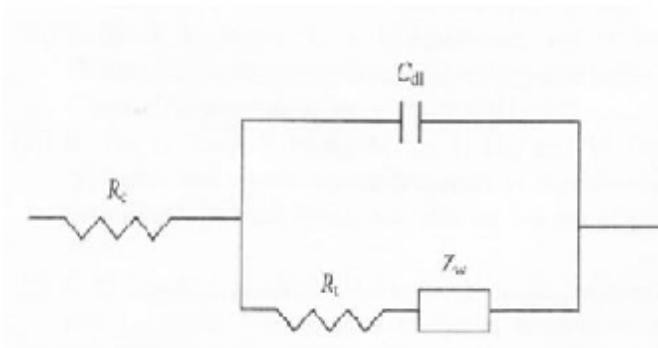


Schéma III-5: Le circuit équivalent avec un contrôle cinétique du transfert de charge

## III.1.1.5.2SIE du Poly (VII)

La figure III-5- représente le diagramme de Nyquist du polymère (VII), substitué en méta, enregistré dans les mêmes conditions de travail que son isomère substitué en para. Pour estimer la résistance du film déposé, nous nous sommes intéressés à la partie hautes fréquences du diagramme de façon à estimer la résistance de transfert de charge.

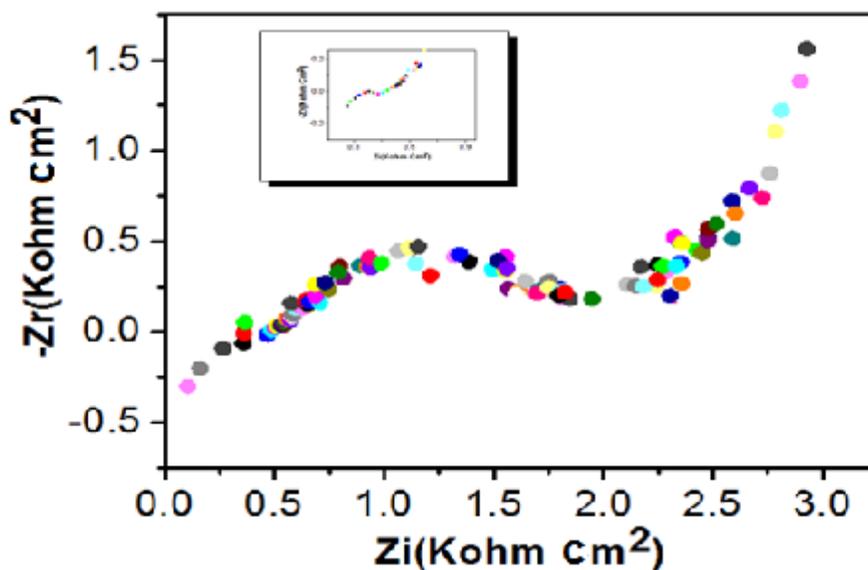


Figure III-5: Diagramme de Nyquist du polymère (VI) dans 0.2 mol/l de TBAPF<sub>6</sub> (0,2M)/ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

# Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

Les valeurs estimées des grandeurs électriques sont résumées dans le **tableau III-4**.

**Table III-4: Résistance ohmique, résistance de transfert de charge et capacité du Poly (VII)/Pt obtenues par SIE**

Capacité de la double couche $C_{dl}$	La résistance de transfert de charge $R_{ct}$	La résistance ohmique de la cellule $R_e$
14.30 $\mu$ F	205 $\Omega$	100 $\Omega$

D'après les valeurs mentionnées dans le tableau III-4- et comparées avec celles du poly(VI), la résistance de transfert de charge est plus élevée pour le poly (VII), ce qui indique que le processus de transfert de charge du précurseur (VI) sur l'électrode Pt revêtue est plus facile et plus rapide. Ces résultats ont confirmé ce que nous avons obtenu en voltamétrie cyclique.

## III.1.2 Caractérisation physique des monomères et polymères (VI) et (VII)

### III.1.2.1 Spectroscopie IR

Les spectres FT-IR des polymères ont été comparés à ceux des monomères. Les spectres IR du monomère (VI) et de son polymère sont représentés en **figure III-6** et ceux du monomère (VII) et de son polymère, en **figure III-7**. Le **tableau III-5** rassemble quelques vibrations des monomères(VI) et (VII) et de leurs polymères respectifs.

Les spectres IR des deux polymères sont enregistrés à partir des matériaux obtenus sous forme de films solides dopés p après oxydation à potentiel fixe adéquat.

Les spectres IR des polymères présentent les principales bandes de vibration observées dans ceux des monomères précurseurs. En particulier, dans les spectres des polymères, l'existence d'une bande à 2130-2200  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristique du groupement nitrile, est un signe de la conservation de la structure du monomère après le procédé de polymérisation. La bande de vibration additive par rapport au monomère à environ 840  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la présence des anions dopants  $\text{PF}_6^-$  insérés dans la matrice du polymère. La deuxième nouvelle bande

# Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

propre aux polymères est observée vers  $1470\text{ cm}^{-1}$  et correspond à la liaison C-C entre deux unités monomériques <sup>13</sup>, soit dans ce cas à la formation d'une liaison C-C entre deux segments thiophènes.

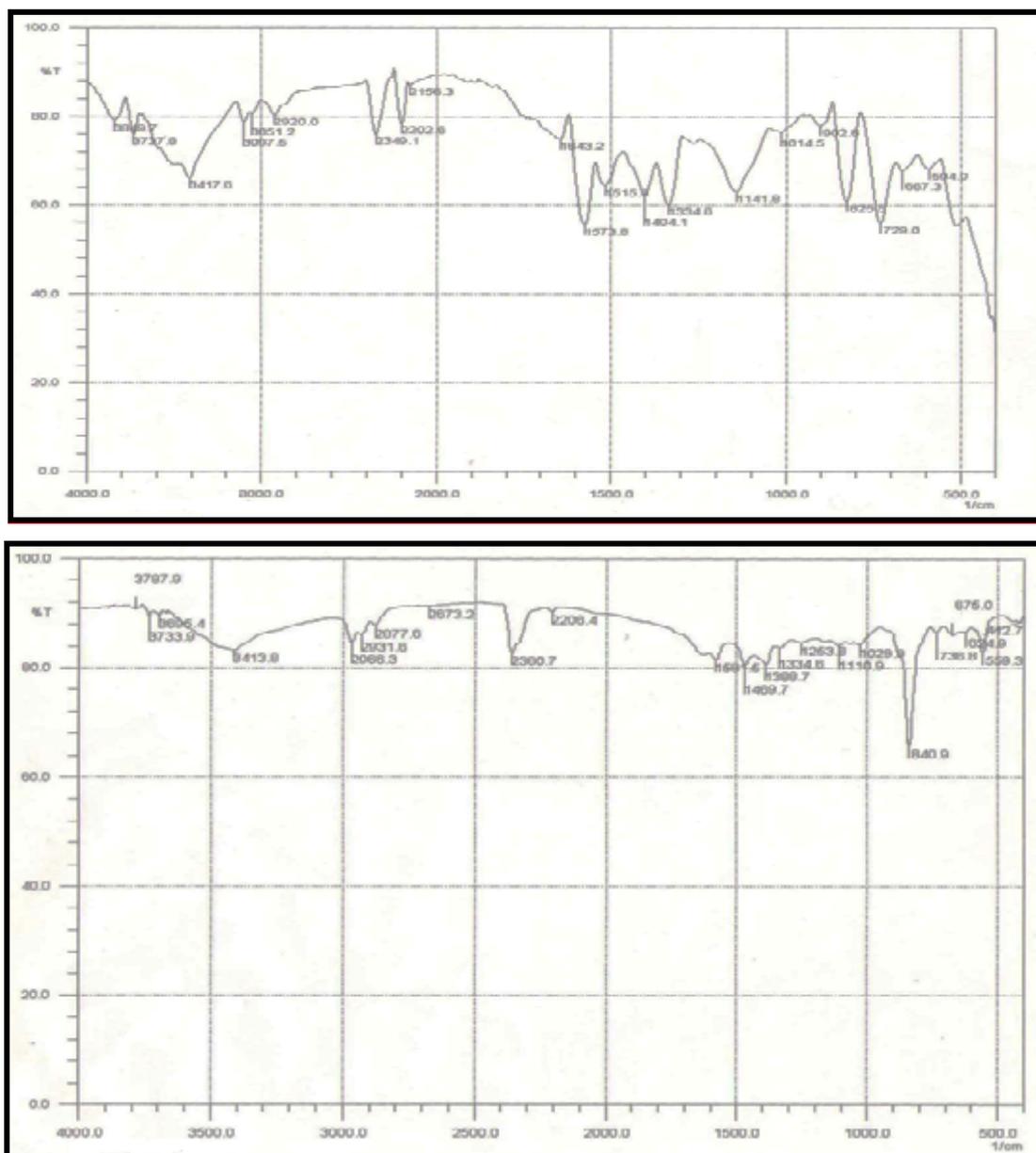


Figure III-6: Spectres IR du monomère (VI) et de son polymère

# Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

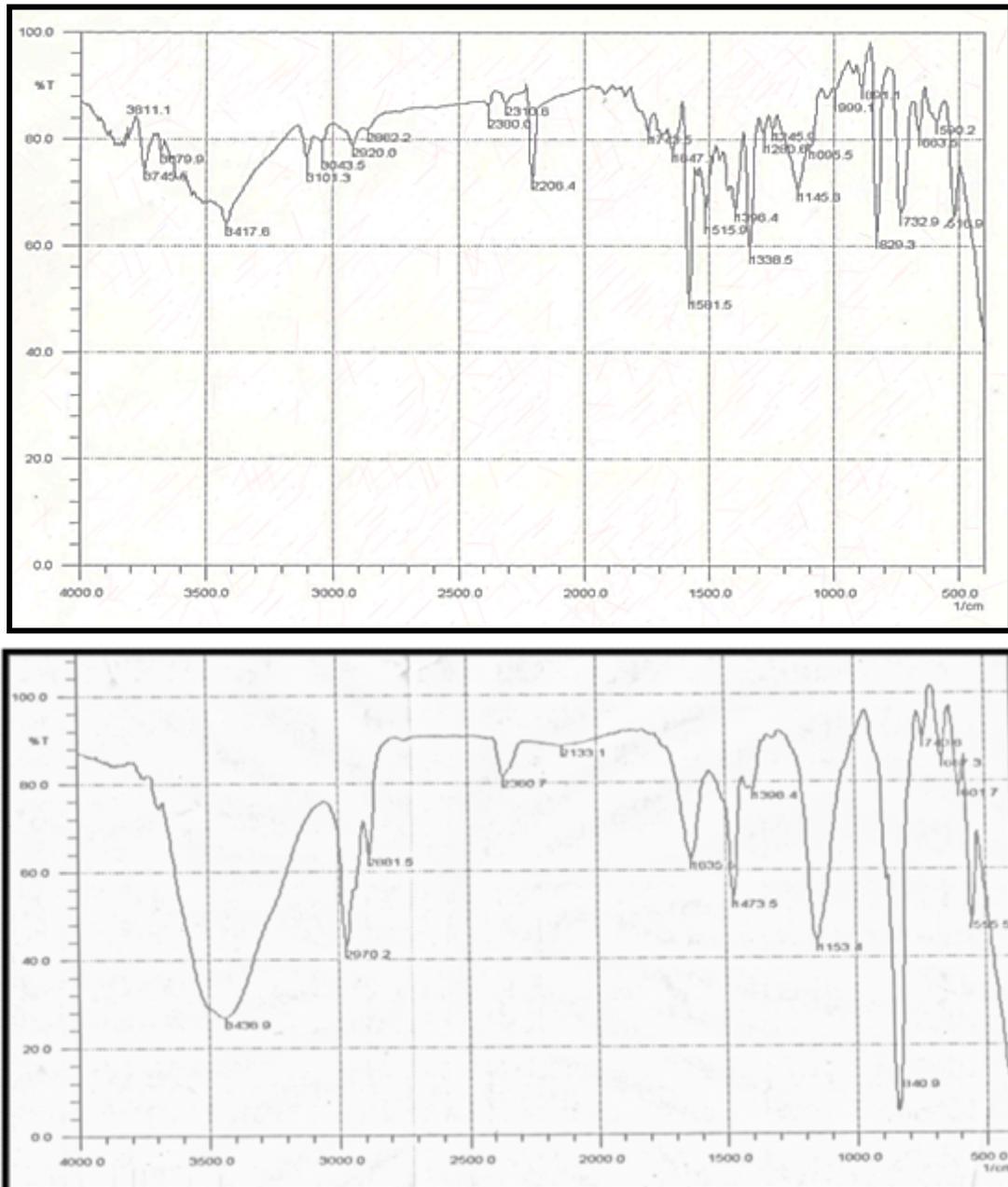


Figure III-7: Spectres IR du monomère (VII) et de son polymère

# Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

**Table III-5: Données de spectroscopie FTIR des monomères et polymères (VI) et (VII)**

Bandes de vibration $\text{cm}^{-1}$				Vibrations
Monomère (VI)	Monomère (VII)	Poly (VI)	Poly (VII)	
600-820	600-825	600-740	500-736	C-H déformation hors du plan
		840	840.9	$\text{PF}_6^-$ anion dopant
		1470	1334-1470	C-C entre deux unités monomériques (cycles aromatiques thiophène)
1300-1500	1334-1570	1630	1580	C=C
2200	2202	2133	2206	CN groupement nitrile
2800-2900	2900-3000	2800-2970	2800-2966	C-H aromatique

### III.1.2.2 Analyse par UV-visible et fluorescence des monomères et polymères

Les spectres UV-visible ont été enregistrés à partir de solutions de concentration  $5 \times 10^{-5}$  M dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pour les monomères et sur plaques ITO pour la majorité des polymères.

Les spectres de fluorescence des polymères sont effectués à partir d'une solution plus diluée de concentration  $5 \times 10^{-6}$  M dans le DMSO.

La **figure III-8** présente les spectres UV-visible enregistrés dans le dichlorométhane des monomères et polymères (VI) et (VII).

# Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

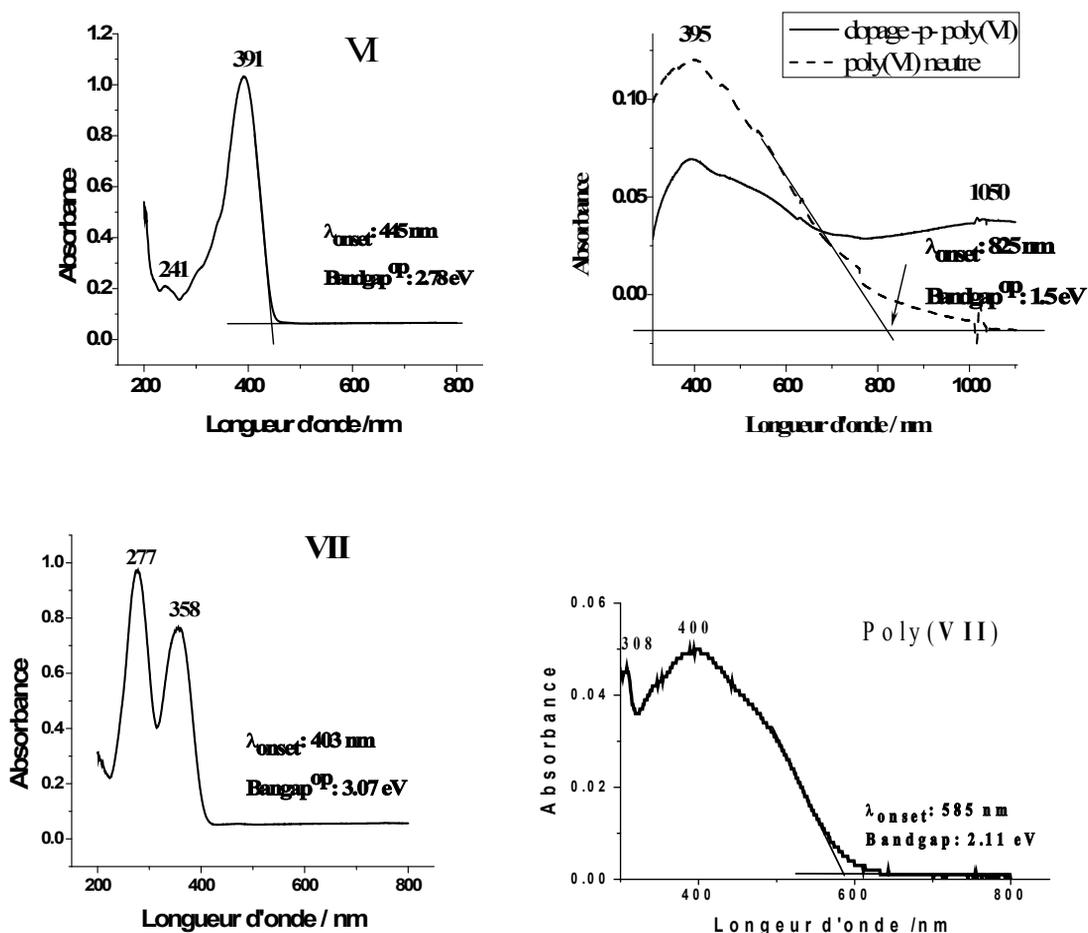


Figure III-8: Spectres UV-visible dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> de monomères (VI) et (VII) (à gauche) et des polymères (VI) et (VII) (à droite)

Les spectres d'absorptions des deux monomères présentent deux bandes centrées à 241 nm et 391 nm pour (VI) et à 277 nm et 358 nm pour (VII). La bande d'absorbance de plus haute énergie est assignée à la transition de type  $\pi-\pi^*$  alors que la bande de plus basse énergie peut correspondre au transfert de charge interne entre les unités donneurs et accepteurs d'électrons constituant les structures étudiées.

À partir du seuil de la bande d'absorbance mesurée respectivement à 445 nm et 403 nm pour chacun des deux monomères, leur largeur de bande interdite optique peut être estimée à partir de l'équation  $\Delta E_{\text{opt}} \text{ (eV)} = 1240 / \lambda_{\text{onset}} \text{ (nm)}$ .  $\Delta E_{\text{opt}}$  est égale à 2,78 eV pour

## Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

---

(VI) et 3,07 eV pour (VII). Là aussi, la différence de 0,29 eV entre les deux valeurs de gaps optiques reste dans le même ordre de grandeur que celle trouvée lors de l'étude électrochimique (0,19 eV).

Après polymérisation sur une électrode en verre transparent revêtu d'une couche mince d'oxyde d'indium-étain (ITO), le spectre d'absorption du polymère (VI) a été enregistré à l'état solide dans son état dopé p et après réduction, dans son état neutre. Le spectre du polymère neutre présente une bande d'absorption principale centrée à 395 nm, mais avec une longue queue qui s'étale jusqu'à 1000 nm, montrant une extension de la conjugaison du monomère au polymère. La bande interdite optique, calculée à partir de la longueur d'onde du seuil d'absorption, estimée graphiquement à 825 nm, est d'environ 1,5 eV, plus contracté de 1,28 eV par rapport au gap du précurseur (VI), montrant une extension importante de la conjugaison de (VI) à son polymère. Fait intéressant, dans son état dopé p, cette bande d'absorption diminue au détriment d'une nouvelle bande d'absorption centrée à 1050 nm et affecté à un état bipolaronique du polymère. Dans la gamme de longueur d'onde utilisée pour cette étude, on n'observe pas le bord de la bande d'absorption du polymère dopé p qui présente donc un grand caractère de transfert de charge.

Pour le poly (VII), après sa synthèse en film épais sur une électrode de platine, le matériau (peu soluble dans la plupart des solvants) est solubilisé dans le DMSO. La **figure III-8-** présente le spectre de la fraction solubilisée du polymère (VII). On observe une bande d'absorption principale centrée à 400 nm et une longueur d'onde  $\lambda_{\text{onset}}$  d'environ 585 nm conduisant à une bande interdite optique de 2,11 eV, plus contracté de 0,96 eV par rapport au gap du précurseur (VII). Cette largeur de bande interdite est plus importante que celle enregistrée pour le poly (VI) suggérant que le poly (VII) serait moins conducteur que son isomère para. Ces résultats montrent donc, comme observé à partir de l'étude électrochimique, que le poly (VII) possède une longueur de conjugaison électronique plus courte.

Le **tableau III-6** rassemble les valeurs de gaps calculés à partir des voltampérogrammes et des spectres UV-visible des monomères et polymères (VI) et (VII).

## Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

**Table III-6: Tableau III-6-: Gaps optiques et électrochimiques des monomères et polymères (VI) et (VII)**

	Gap Optique (eV)	Gap Electrochimique (eV)
Monomère (VI)	<i>2.78</i>	<i>2.72</i>
Polymère(VI)	<i>1.5</i>	<i>1.95</i>
Monomère (VII)	<i>3.07</i>	<i>2.91</i>
Polymère(VII)	<i>2.11</i>	<i>2.16</i>

En fluorescence, des enregistrements sont réalisés afin de définir le domaine d'émission des polymères (VI) et (VII) en solution dans le DMSO. Les matériaux sont excités aux longueurs d'onde correspondant aux maxima d'absorption et les réponses spectrales, en **figures III-9 et III-10**, permettent d'évaluer les longueurs d'onde des maxima d'émission. Les spectres d'émission enregistrés montrent pour chacun des deux polymères, une bande fine comme l'illustre les **figures III-9 et III-10** avec un maximum à 550 nm pour le poly (VI) et un maximum à 560 nm pour le poly (VII), ce qui correspond à des déplacements de Stokes relativement élevés, de 155 nm et 160 nm respectivement, indiquant un changement important de la position des atomes entre l'état fondamental et l'état excité. En émission, les deux polymères émettent une lumière de couleur verte.

# Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

---

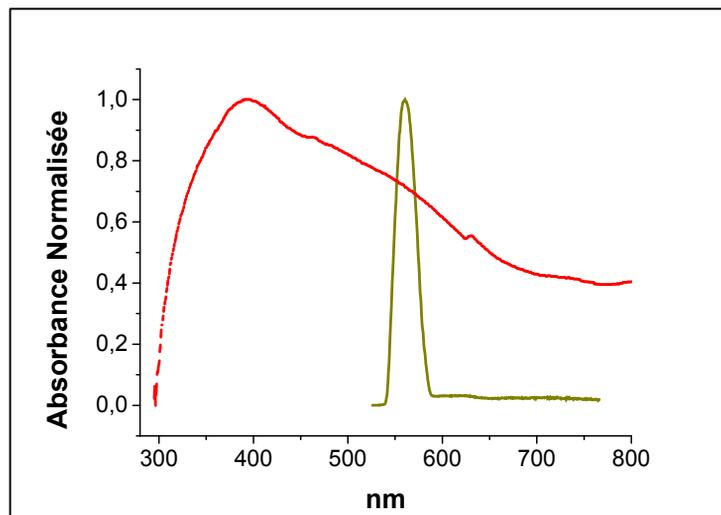


Figure III-9: Spectres d'excitation (—) et d'émission (—) du polymère (VII) en solution diluée 5.10<sup>-5</sup> M/DMSO

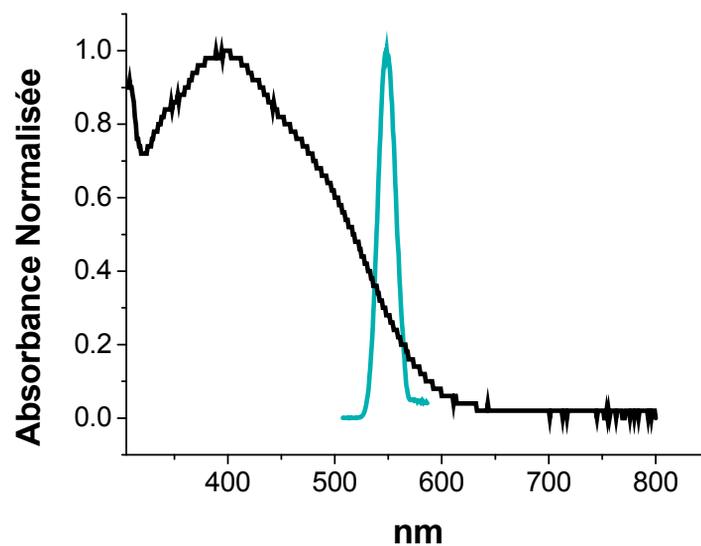
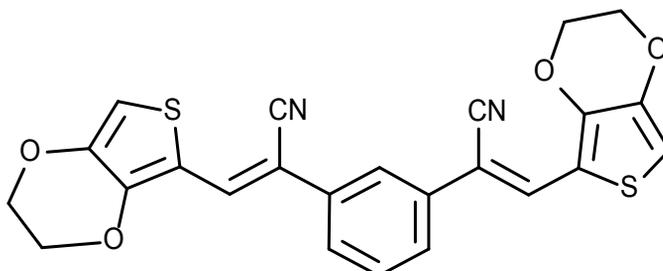
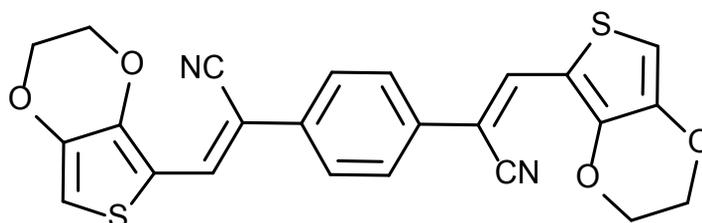


Figure III-10: Spectres d'excitation (—) et d'émission (—) du polymère (VII) en solution diluée 5.10<sup>-5</sup> M/DMSO

### III.1.3 Étude électrochimique des deux monomères (VIII) et (IX)



**(2Z, 2'Z)-2,2'-benzene-1,3-diylbis [3-(2,3-dihydrothieno [3, 4-b][1, 4] dioxin-5-yl) prop-2-enenitrile] (VIII)**



**(2Z, 2'Z)-2,2'-benzene-1,4-diylbis [3-(2,3-dihydrothieno [3, 4-b][1, 4] dioxin-5-yl) prop-2-enenitrile] (IX)**

Les deux monomères sont substitués aux deux extrémités par le 3,4-éthylènedioxythiophène ou EDOT, composé dérivé du thiophène. La présence des oxygènes dans la molécule augmente la densité électronique du cycle thiophène et permet alors de diminuer son potentiel d'oxydation. En milieu dichlorométhane, ces deux isomères s'oxydent sur l'électrode de Pt. Leurs voltammogrammes exposés en **figure III-11** montrent deux à trois pics mal définis dont les valeurs de potentiel estimées sont regroupées dans le **tableau III-7** ainsi que les valeurs des potentiels de polymérisation, déterminés après plusieurs essais de limitation du potentiel de formation.

# Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

**Table III-7: Potentiels d'oxydation**

<b>Monomère</b>	<b>Potentiel d'oxydation (V)</b>		<b>Potentiel de polymérisation (V)</b>
<b>Méta (VIII)</b>	1.0	1.65 avec pré-pic à 1,2	0.9
<b>Para (IX)</b>	1.1	1.4	0.8

A partir de la dernière colonne du **tableau III-7** et d'après les voltammogrammes de la **figure III-11**, on constate que l'oxydation des deux monomères conduit à l'obtention de polymères. Pour l'isomère (VIII) disubstitué en position méta du phényle, on enregistre au premier cycle une réponse du monomère avec une intensité de 4,5  $\mu$ A. Par contre, pour l'isomère (IX) disubstitué en para, l'intensité du courant est plus faible malgré une réponse du monomère, visualisée là aussi, par un dépôt bleu- violet sur l'électrode. Le composé (IX) a été étudié par Thompson et coll<sup>2</sup>. qui ont seulement mentionné le milieu de l'électropolymérisation, réalisée soit dans le dichlorométhane (DM) soit dans un mélange 50/50 DM : ACN.

Dans le cas du composé (IX), lorsque l'étude électrochimique est réalisée dans un milieu électrolytique constitué de dichlorométhane-acétonitrile en proportion 7/3 DM : ACN, le prépic qui apparaît au premier balayage vers 1.2V **figure III-11** disparaît dès le deuxième cycle. Pour cette raison, nous avons choisi d'effectuer l'électropolymérisation de ce monomère en milieu 7/3 DM : ACN.

# Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

---

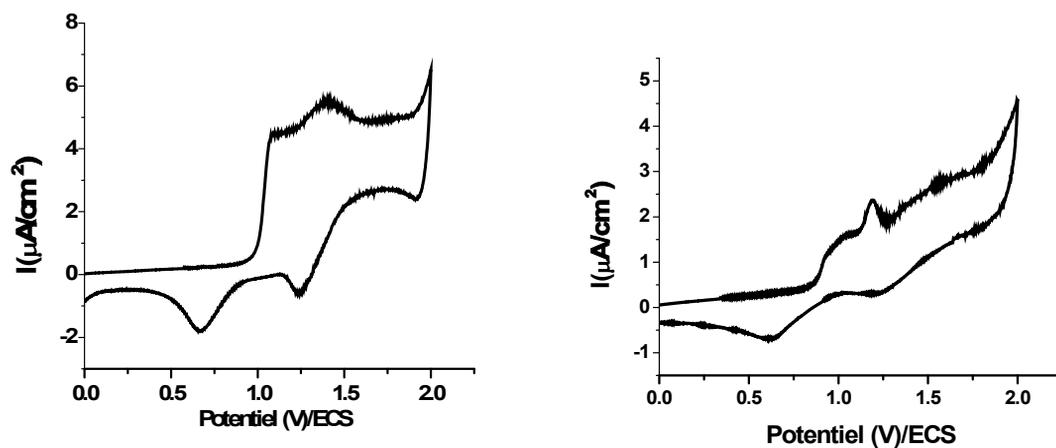


Figure III-10: Voltammogrammes des monomères (VIII) à gauche et (IX) à droite avec une [C] de  $5 \cdot 10^{-3} M$  sur disque de Pt ( $0.02 \text{ cm}^2$ ) à  $100 \text{ mV/s}$   
-dans TBAPF<sub>6</sub> 0.2M/ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> pour (VIII)  
-dans TBAPF<sub>6</sub> 0.2M/ (7/3) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : CH<sub>3</sub>CN pour (IX)

# Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

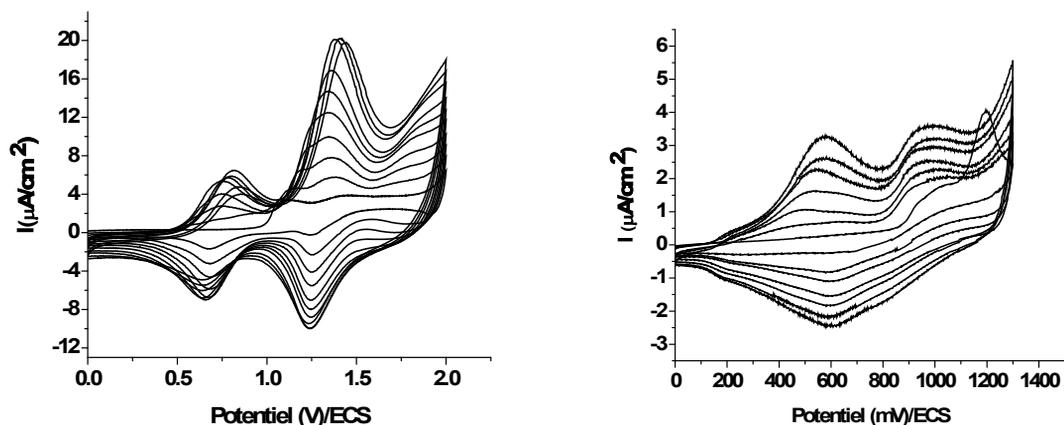


Figure III-11: Voltammogrammes des monomères (VIII) à gauche et (IX) à droite avec [C] de 10-3M sur disque de Pt (0.02 cm<sup>2</sup>) à 100 mV/s, 10 cycles  
-dans TBAPF<sub>6</sub> 0.2M/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> pour (VIII)  
-dans TBAPF<sub>6</sub> 0.2M/ (7/3) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : CH<sub>3</sub>CN pour (IX)

La **figure III-12** présente les voltammogrammes des isomères (VIII) et (IX) pour 10 cycles successifs de balayage, entre 0 V et 2 V pour (VIII) et entre 0 V et 1,3 V pour (IX). On constate que l'oxydation des monomères conduit à un nouveau système rédox réversible qui croît avec le nombre de cycles et à un film de polymère déposé sur électrode de platine de couleur rouge brun. La simple observation qualitative des courbes montre que pour l'isomère (VIII), l'intensité du courant du nouveau système redox est plus importante que celle de l'isomère (IX) ; elle est de l'ordre de (6 µA), mais est plus faible que celle des deux autres isomères (VI et VII) étudiés précédemment. On peut attribuer cela au problème de la faible solubilité dans la plupart des solvants, des composés comportant une unité EDOT.

A partir de calculs théoriques, exposés en chapitre IV, concernant l'orbitale moléculaire du radical-cation de chacun des deux monomères, nous confirmerons que les sites possédant la plus grande densité de spin correspondent au carbone 2 du noyau EDOT, comme montré dans le **schéma III-6**.

# Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

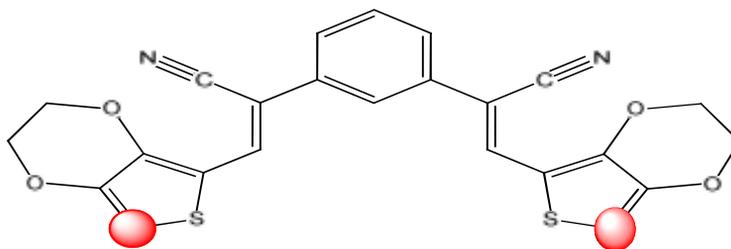


Schéma III-6: Sites actifs dans l'électropolymérisation des monomères (VIII) et (IX)

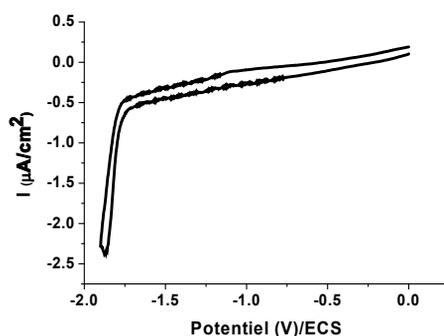


Figure III-12: Voltammogramme entre 0 et -2 V du monomère (VIII)  $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$  sur disque de Pt ( $0.02 \text{ cm}^2$ ) dans TBAPF<sub>6</sub> 0.2M/ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à 100 mV/s sur disque de Pt ( $0.02 \text{ cm}^2$ ) dans TBAPF<sub>6</sub> 0.2M/ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à 100 mV/s

En ce qui concerne la réduction sur cathode de platine, les deux monomères se réduisent vers  $-2 \text{ V}$  dans nos conditions d'étude. La **figure III-13** correspond au voltammogramme obtenu de l'isomère (VIII) ; ce dernier se réduit à un potentiel de  $-1,9 \text{ V}$  et aucune réversibilité n'est enregistrée.

# Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

## III.1.3 Voltammétrie cyclique des polymères (VIII) et (IX)

### III.1.3.1 Etude anodique : dopage p

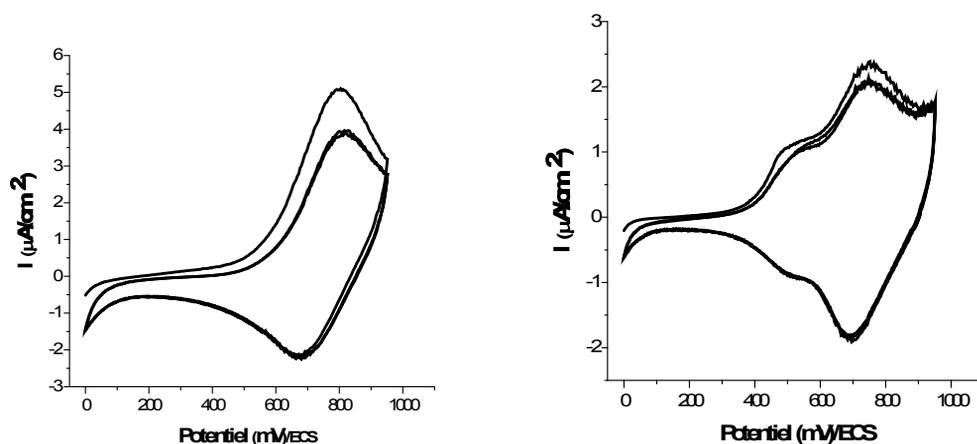


Figure III-13: Voltammogrammes entre 0 et 1 V des polymères (VIII) sur disque de Pt (0.02 cm<sup>2</sup>) dans TBAPF<sub>6</sub> 0.2M/ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à 100 mV/s

La figure III-14 présente les voltammogrammes obtenus lors de l'étude anodique du polymère (VIII) dans le dichlorométhane. On retrouve des systèmes rédox très stables, possédant une réversibilité quasi-totale, de l'ordre de 90 %, correspondant au dopage positif du polymère. L'étude est faite dans une autre cellule dans un milieu électrolytique exempt de monomère.

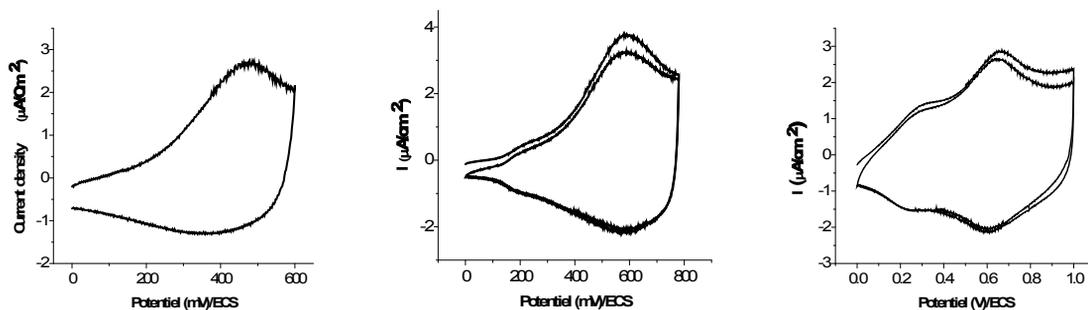


Figure III-14: Voltammogrammes du poly (IX) à différents potentiels limites (0.6 V, 0.8 V et 1 V) sur disque de Pt (0.2 cm<sup>2</sup>) dans TBAPF<sub>6</sub> 0.2M/ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à 100 mV/s

# Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

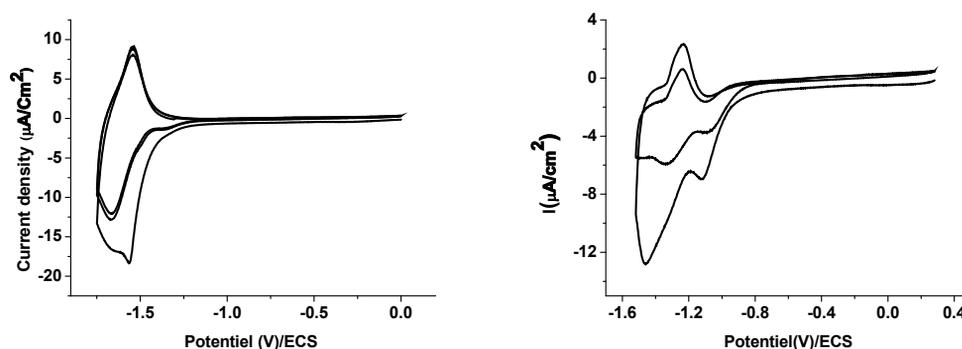
Le voltammogramme du poly (IX) est plus fin et manifeste deux types de dopage p, selon le mode de couplage intervenant entre les motifs. Selon la **figure III-15**, si le cyclage est arrêté à 0,6 V, un seul système rédox est observé ; et lorsque le potentiel limite de cyclage est augmenté jusqu'à 1 V, deux systèmes rédox apparaissent. Ce processus peut être lié à un caractère régio régulier du polymère substitué en position para et à un encombrement stérique moins important par rapport à son isomère substitué en position méta du phényle central.

## III.1.3.2 Etude cathodique : dopage n

La réduction des deux polymères est faite dans deux solvants différents, acétonitrile pour le polymère (VIII) et dans le mélange acétonitrile/dichlorométhane pour le polymère (IX). Les deux polymères présentent un dopage n et après l'enregistrement du premier cycle, les cycles suivants attestent de la bonne stabilité des polymères.

Pour le polymère (VIII), comme en oxydation, on remarque un seul pic de réduction en grande partie réversible à un potentiel de  $-1,6$  V après stabilisation de l'électrode.

Pour le poly (IX), deux pics de réduction sont enregistrés, se situant l'un à un potentiel de  $-1,1$  V et le second à  $-1,4$  V.



**Figure III-15: Voltammogrammes du poly (IX) sur disque de Pt (0.2 cm<sup>2</sup>) -du poly(VIII) (à gauche) dans TBAPF<sub>6</sub> 0.2M/ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à 100 mV/s -du poly (IX) (à droite) dans TBAPF<sub>6</sub> 0.2M/ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> /ACN 7:3 à 100 mV/s**

# Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

---

## III.1.4 Estimation du taux de dopage de poly (VIII)

Les valeurs de quantités de charge enregistrées pour les neuf cycles sont représentées dans le **tableau III-8**.

**Table III-8: Quantités des charges d'oxydation et de réduction mesurées lors de l'électropolymérisation du monomère (VIII)**

Cycle	Quantité de charge de l'oxydation ( $\mu\text{C}$ )
1	1480
2	1512
3	1538
4	1651
5	2005
6	2009
7	2483
8	3323
9	5054
10	8428
<b>Charges totales</b>	<b>29483</b>

Le  $Q_s = 29483 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  et le  $Q_a = 4250.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

Le taux de dopage est donc de :

$$\delta = (2 * 4250.3) / (29483 - 4250.3) = 0.33$$

# Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

Cette valeur signifie que 33 % des sites susceptibles d'être oxydés dans la matrice du polymère sont dopés, ce qui revient à environ une charge de dopant par trois unités monomériques.

## III.1.5 Etude de la résistance électrique du film de polymère (VIII) par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

D'après la **figure III-17**, on retrouve un diagramme de Nyquist ressemblant à celui du polymère (IV), le polymère du chapitre II, matériau monocyané et substitué par le furane.

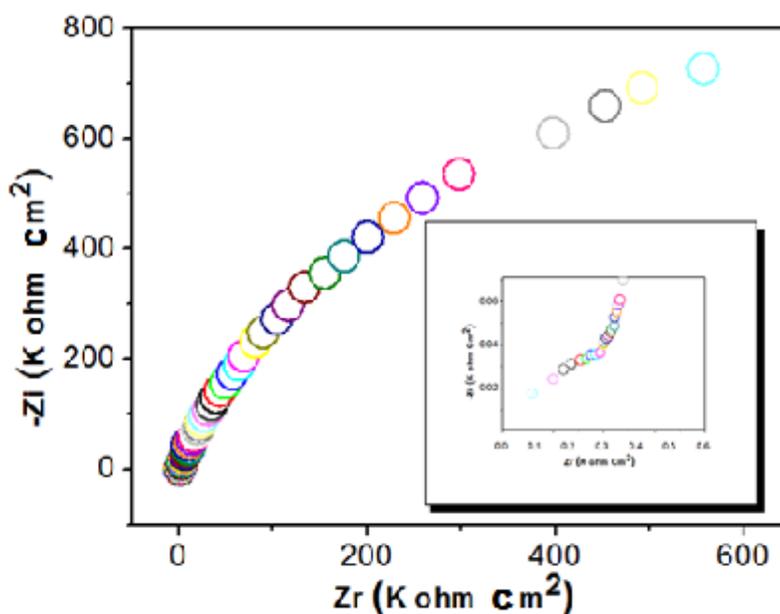


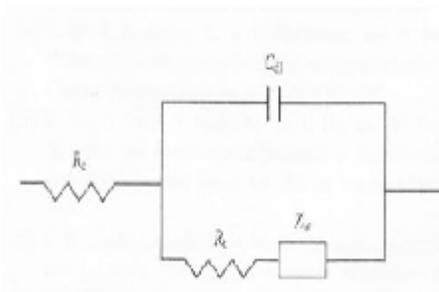
Figure III-16: Diagramme de Nyquist enregistré avec poly (VIII)/Pt à 1.0 V dans TBAPF<sub>6</sub> 0.2M/ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Les valeurs de ces grandeurs sont résumées dans le **tableau III-9**.

# Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

**Table III-9: Résistance ohmique, résistance de transfert de charge et capacité du Poly (VIII) /Pt obtenues par SIE**

Capacité de la double couche Cdl	La résistance de transfert de charge Rct	La résistance ohmique de la cellule Re
980.6nF	205.2 $\Omega$	101 $\Omega$



**Schéma III-7: Le circuit équivalent avec un contrôle cinétique et transfert de charge**

## III.1.6 Caractérisation physico-chimique des monomères et polymères

Afin de réaliser les analyses de surface et étudier les propriétés spectroscopiques, nous avons utilisé la même technique décrite dans le chapitre (II)

Les polymères n'étant solubles dans aucun des solvants généralement utilisés pour les analyses spectroscopiques, les spectres IR du monomère et de son polymère ont été enregistrés à partir de pastilles de KBr. Ou directement sous forme d'une poudre.

### III.1.6.1 Analyse des monomères et polymères (VIII) et (IX) par spectroscopie infrarouge (FTIR)

Les spectres d'absorption IR des monomères et polymères (VIII) et (IX) sont représentés sur la **figure III-17**. L'attribution de certaines bandes caractéristiques est donnée dans le **tableau III-10**.

Dans le spectre des polymères, la bande située vers  $850\text{ cm}^{-1}$  est liée aux vibrations du dopant  $\text{PF}_6^{-13}$  indiquant que le polymère est à l'état oxydé.

# Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylévinylène) benzène

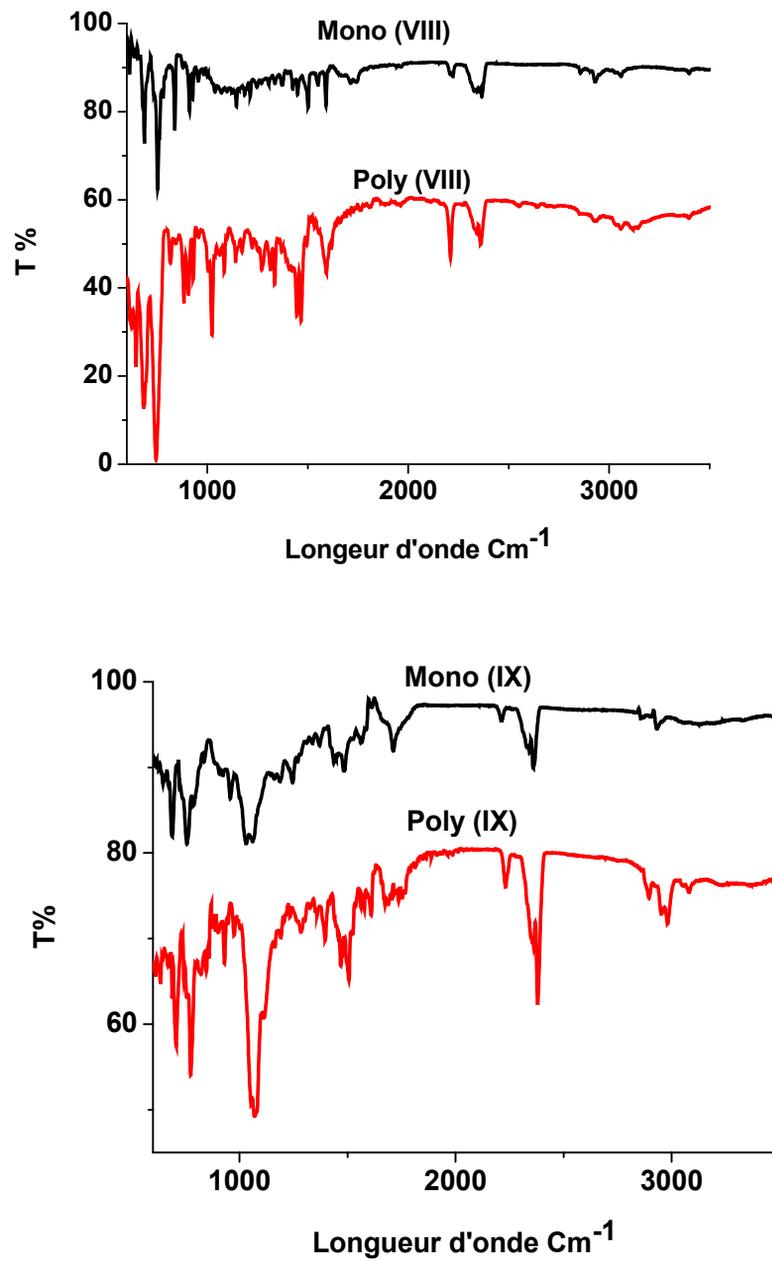


Figure III-17: Spectres IR des monomères et polymères (VIII) et (IX)

# Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

**Table III-10: Données de spectroscopie FTIR des monomères et polymères (VIII) et (IX)**

<b>Bandes de vibration (cm<sup>-1</sup>)</b>				<b>Vibrations</b>
<b>Monomère (VIII)</b>	Monomère (IX)	Poly (VIII)	Poly (IX)	
<b>400-800</b>	400-825	400-740	400-736	C-H déformation hors du plan
		840	850	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> anion dopant
		1470	1500-1550	C-C entre deux unités monomériques
<b>1300-1500</b>	1334-1570	1630	1580	C=C
<b>1500-1700</b>	1500-1700	1480-1700	1500-1700	C-H cycle de l'EDOT dans le plan
<b>2200</b>	2202	2250	2280	CN groupement nitrile
<b>2800-2900</b>	2900-3000	2750-3000	2800-3000	C-H aromatique

### III.1.6.2 Analyse des monomères et polymères (VIII) et (IX) par UV-visible et fluorescence

Les spectres UV-visible ont été enregistrés à partir de solutions de concentration  $5 \cdot 10^{-5}$  M dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> pour les monomères et sur plaques ITO pour les polymères. Les spectres de fluorescence des polymères sont effectués sur une solution plus diluée de concentration  $5 \cdot 10^{-6}$  M.

# Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

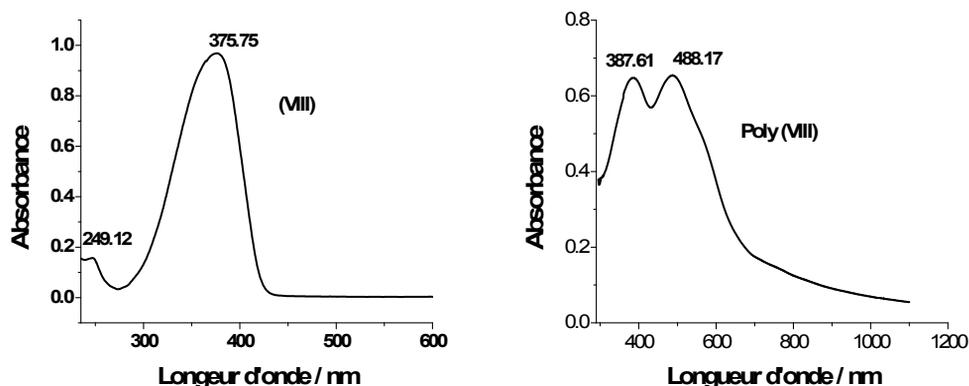


Figure III-18: Spectres UV-visible dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  du monomère (VIII) et de son polymère

La **figure III-18** représente le spectre UV-visible du monomère (VIII) et de son polymère. Le monomère présente une bande d'absorption large centrée à 375.75 nm et le polymère, deux bandes d'absorption décalées vers les grandes longueurs d'onde et séparées contrairement au monomère, la première avec un maximum à 387.6 nm, attribuée à la présence des phényles, et la seconde avec un maximum de 488.2 nm, correspondant à la présence des motifs EDOT. Ce décalage des bandes vers les valeurs de 600 nm est bien sûr dû à l'augmentation de la conjugaison dans la matrice polymère.

Une étude par spectroscopie UV-visible est réalisée lorsque le polymère (VIII) est récupéré dans différents états de conductivité, neutre, dopé p et dopé n. Une telle étude est présentée sur la **figure III-19**. Par rapport à l'état neutre, le spectre UV-visible du polymère p-dopé déposé sur l'électrode en verre ITO et dont la couleur est passée au violet, présente une large bande qui s'étale jusqu'à 800 nm ; cette bande est prolongée par une autre bande b qui s'étale vers la plage de longueurs d'onde supérieures à 900 nm, indiquant la présence des anions de l'électrolyte-support insérés dans la matrice du matériau, augmentant sa conductivité. Au cours du procédé de dopage n, la couleur du polymère sur l'électrode de verre ITO se transforme en orange et son spectre est constitué de deux bandes avec des maxima à 400 nm et 580 nm ; ces bandes se prolongent par un étalement qui peut être dû à la présence des cations de l'électrolyte <sup>1,8</sup>.

# Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

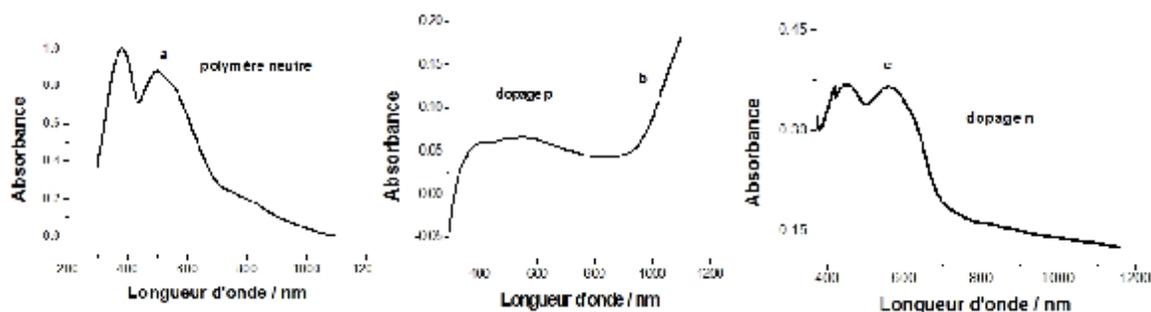


Figure III-19: Spectres UV-visible dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> du poly (VIII) dans ses différents états :

a-neutre (E = 0.0V),

b-dopé p (E=1.0V),

c- dopé n (E=-1.8V).

En fluorescence, l'enregistrement exposé en **figure III-20** montre une bande dont le maximum est à 659 nm. En émission, le polymère (VIII) fluoresce dans le rouge.

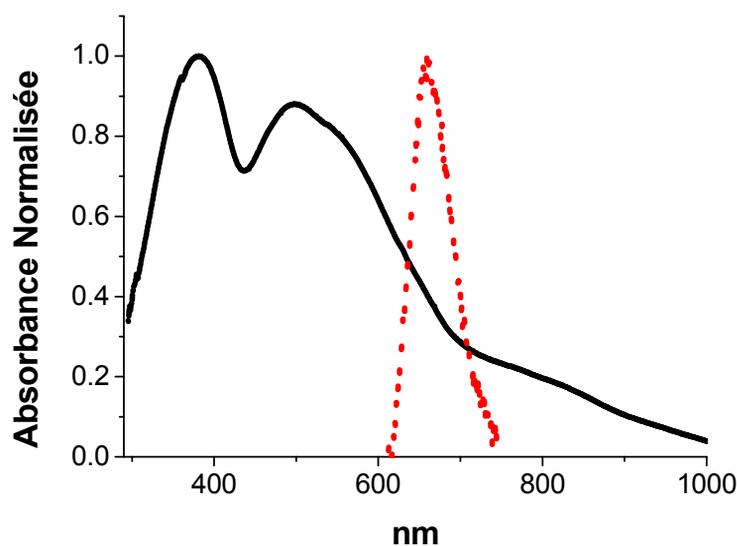


Figure III-20: Spectres d'excitation (—) et d'émission (- - -) du poly (VIII) en solution diluée 5.10<sup>-5</sup> M/DMSO

Pour l'autre isomère (IX) substitué en para, les spectres d'absorption du monomère et du polymère sont montrés en **figure III-21**. Là aussi, le monomère présente deux bandes

# Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

confondues avec un maximum vers 420 nm. Pour le polymère, les deux bandes se sont transformées en une large bande décalée vers les longueurs d'onde de 600nm, indiquant un matériau étudié de bonne conduction.

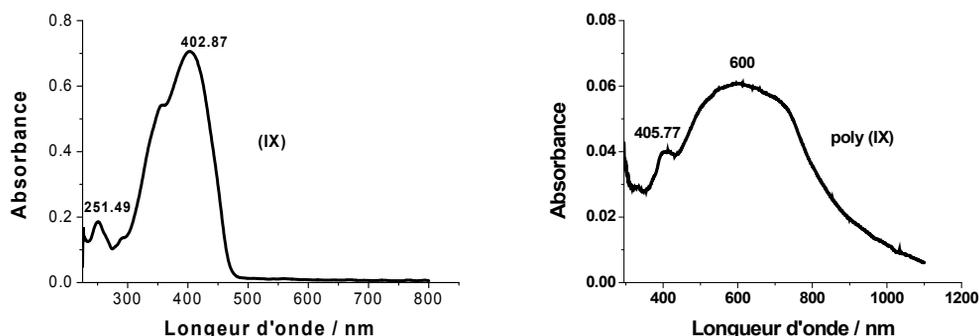


Figure III-21: Spectres UV- visible en solution  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  du monomère (IX) et de son polymère

Comme pour le polymère (VIII), nous avons enregistré les spectres UV-visible du polymère (IX) dans ses trois états d'oxydation, neutre, dopé p et dopé n. Les résultats sont semblables, en particulier pour le polymère à l'état oxydé. A l'état dopé n, le spectre est une large bande dont le maximum peut être situé vers 650 nm.

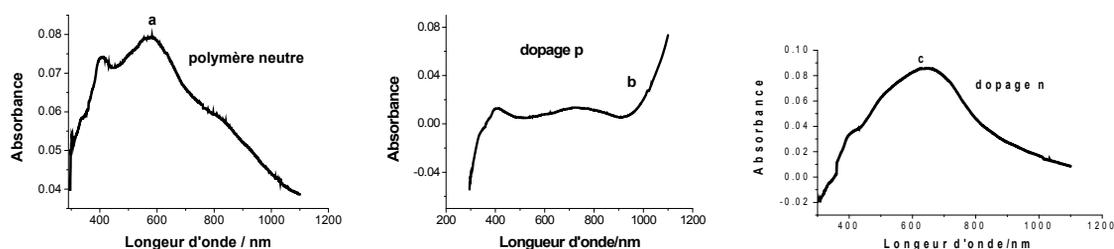


Figure III-22: Spectres UV-visible dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  du poly (IX) dans ses différents états :

a-neutre ( $E = 0.0\text{V}$ ),

b-dopé p ( $E=1.0\text{V}$ ),

c- dopé n ( $E=-1.5\text{V}$ ).

Pour donner une autre idée de la propriété de la conductivité des matériaux (VIII) et (IX), nous avons estimé leurs gaps optiques et électrochimiques à l'aide des équations citées précédemment. Les valeurs trouvées sont portées dans le **tableau III-9-**.

# Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

---

**Table III-11: Gaps optiques et électrochimiques des monomères (VIII) et (IX) et de leurs polymères**

	<b>Gap optique</b>	<b>Gap électrochimique</b>
<b>Monomère (VIII)</b>	<b>2,90 eV</b>	<b>2,6 eV</b>
<b>Polymère (VIII)</b>	<b>1,35 eV</b>	<b>1,6 eV</b>

	<b>Gap Optique</b>	<b>Gap Electrochimique</b>
<b>Monomère (IX)</b>	<b>2,60 eV</b>	<b>2,45 eV</b>
<b>Polymère (IX)</b>	<b>1,24 eV</b>	<b>1,4 eV</b>

Les deux polymères possèdent un faible gap électronique. Les deux méthodes d'estimation ont donné des valeurs du même ordre de grandeur avec une valeur plus faible pour le polymère (IX) substitué en position para. Ces valeurs sont à rapprocher de celles trouvées par C. Thomson et coll <sup>2</sup>. Qui ont synthétisé par oxydation chimique des polymères semblables et ont calculé leur gap optique.

## **III.1.7 Généralités sur les électrodes modifiées**

### **III.1.7.1 Introduction**

Au cours des premières décennies du vingtième siècle, l'étude des réactions électrochimiques sur électrodes modifiées était limitée à l'utilisation de surfaces métalliques ou d'oxydes métalliques.

Dès le début des années 70, une nouvelle approche concernant la conception des électrodes fut proposé par Lane et Hubbard <sup>14</sup>. Cette méthode consiste en la fixation d'une substance à la surface de l'électrode. Ces nouvelles interfaces connues sous le nom

# Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

---

d'électrodes modifiées ont pour objet d'améliorer la réactivité et la sélectivité des réactions électrochimiques.

## III.1.7.2 Définition

Les électrodes modifiées sont des matériaux d'électrodes ayant subi un dépôt d'une substance donnée à sa surface. Cette substance confère à cette nouvelle électrode toutes les propriétés chimiques, physiques et optiques (propriétés électrochimiques, catalytiques, photochimiques, etc...) des espèces adsorbées ou fixées à sa surface, donnant ainsi naissance au concept de l'électrode modifiée.

## III.1.7.3 Types d'électrodes modifiées

### ➤ Electrodes modifiées par un film métallique

La surface active d'une électrode communément utilisée, en platine ou en carbone vitreux par exemple, peut être modifiée par électrodéposition d'une couche métallique, en particulier d'oxyde métallique. En 1986, Pletcher et collaborateurs ont utilisé une électrode de carbone vitreux sur laquelle est déposée électrochimiquement du nickel métallique ; il est à noter que la couche du nickel se renouvelle constamment et en même temps que l'évolution de la réaction d'hydrogénation<sup>15-16</sup>. Cette nouvelle électrode présente un avantage considérable qui réside dans la reproductibilité de la surface active et qui se fait par dépôt uniforme du nickel.

### ➤ Electrodes modifiées par un film de polymères. Cas du polypyrrole

Depuis la mise en œuvre de polymères organiques conducteurs, les chercheurs se sont intéressés à leur utilisation comme surfaces actives immobilisées sur électrodes.

La formation électrochimique de polymères semi-conducteurs est un processus bien particulier qui présente cependant des similitudes avec l'électrodéposition des métaux comme le passage par une nucléation suivie d'une étape de croissance de phase<sup>15</sup>.

La différence majeure réside dans le fait que, pour l'obtention d'un film de polymère, les espèces chargées, précurseurs du polymère, sont produites initialement par l'oxydation (ou la réduction) du monomère à la surface de l'électrode. Ceci implique la possibilité de

## Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

---

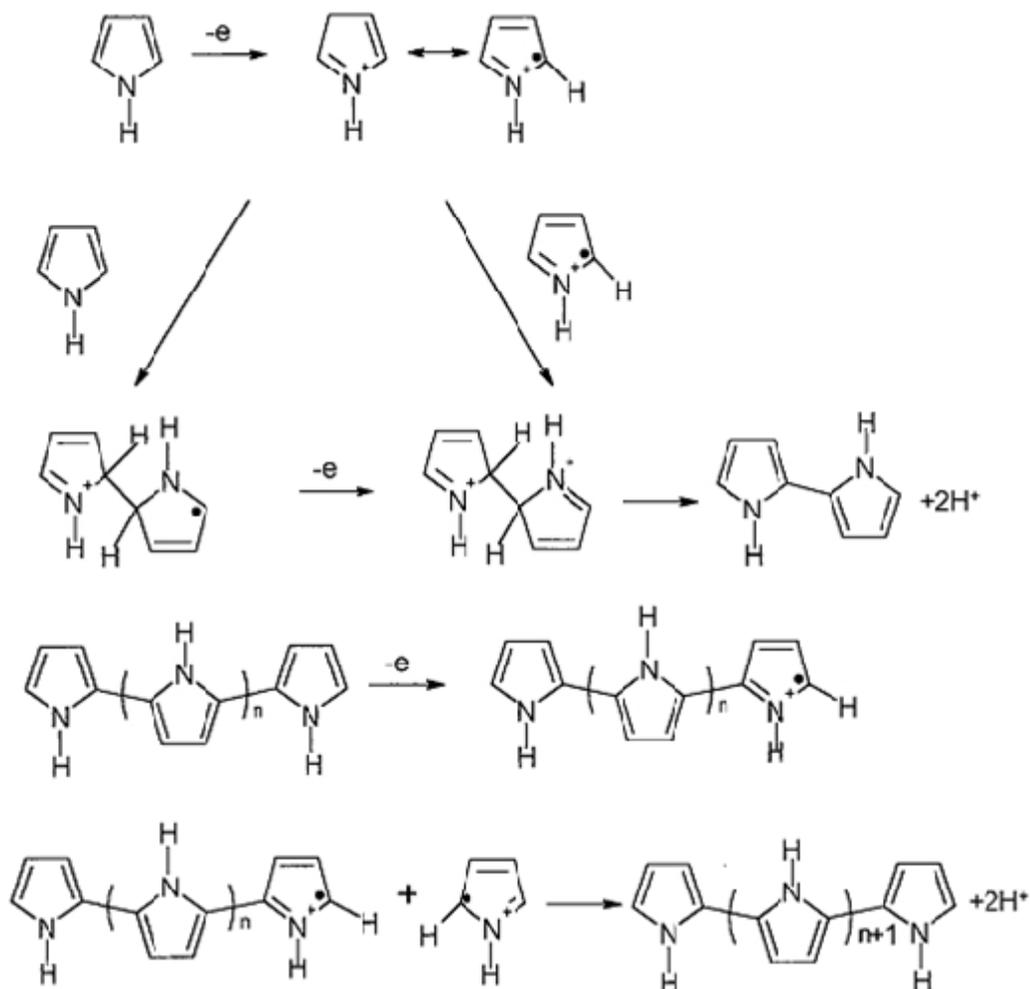
nombreuses réactions chimiques et électrochimiques qui compliquent le mécanisme d'électropolymérisation. Si celui-ci laisse encore plusieurs questions en suspens concernant le rôle exact des oligomères dans le stade initial de dépôt, les méthodes électrochimiques ont néanmoins permis de définir les grandes étapes de la polymérisation .

Si on considère la molécule de pyrrole, monomère hétérocyclique pris souvent comme exemple, le premier stade électrochimique (E) de l'électrosynthèse consiste à oxyder le monomère en un radical-cation, avec départ d'un électron du doublet électronique de l'azote, comme illustré dans **le schéma III-7**. La seconde étape qui correspond à une réaction de dimérisation, est moins bien connue. Pour certains auteurs, le dimère est formé par couplage de deux radicaux-cations alors que d'autres proposent une attaque électrophile d'un radical-cation sur une unité monomérique <sup>16</sup>.

La réaction se poursuit par une déprotonation du dimère, conduisant à sa réaromatisation. Cette dernière constitue l'axe principal du stade chimique (C).

# Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

---



**Schéma III-8: Mécanisme rédox de formation du polypyrrole** <sup>17</sup>

Le dimère s'oxyde électrochimiquement plus facilement que le monomère, il se présente sous forme radicalaire et subit un nouveau couplage.

Le potentiel d'oxydation des oligomères diminuant avec la croissance des chaînes, l'électropolymérisation se poursuit en passant par des stades successifs électrochimiques et chimiques selon un schéma général de type E(CE), comme le montre le **schéma III-7**, jusqu'à ce que les oligomères de masse moléculaire élevée deviennent insolubles dans le milieu électrolytique et précipitent à la surface de l'électrode. On obtient alors, dans le cas du pyrrole, une couche mince noire de polymère déposée à l'électrode.

#### III.1.7.4 Électrodes modifiées par un film de poly (VIII)

Une des plus importantes applications des polymères électroactifs est leur utilisation comme électrodes modifiées. En modifiant les propriétés physico-chimiques de l'électrode métallique, le dépôt de polymère électroactif est de plus en plus mis en œuvre dans les oxydations et les réductions de systèmes rédox dans le but d'abaisser l'énergie nécessaire à la réaction électrochimique, ou en électro catalyse lorsque le polymère est fonctionnalisé.

Pour étudier le comportement conducteur électronique du polymère (VIII), étude réalisée toujours dans une solution de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0.2M contenant  $5 \cdot 10^{-3}$  M de monomère, nous avons testé l'oxydation ou la réduction de différents systèmes redox ajoutés dans la cellule de travail en concentration  $10^{-3}$  M.

Avant ajout de ces substrats, nous avons re-enregistré, avec dix cycles successifs, le voltampérogramme d'électropolymérisation du monomère (VIII) en **figure III-23a**, ce qui a permis de constater la bonne stabilité du polymère. La réponse de ce dernier en oxydation, effectuée entre 0 et 1.0V V/ECS à 100 mV/s, est représentée en **figure III- 23b**; elle montre lors du balayage en potentiel positif, deux pics à  $E_{ox}=0.5$  V/ECS et à  $E_{ox}= 0.75$  V/ECS correspondant à l'oxydation avec réversibilité de poly (VIII). En réduction du polymère entre 0 et -1.8 V V/ECS à 100 mV/s, on retrouve les vagues du système réversible avec un pic en réduction à environ  $- 1.68$  V/ECS comme reporté en **figure III-23c** ; si l'on ne tient pas compte de la vague de réduction du premier cycle, là aussi, nous constatons la bonne stabilité du polymère dopé n.

# Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

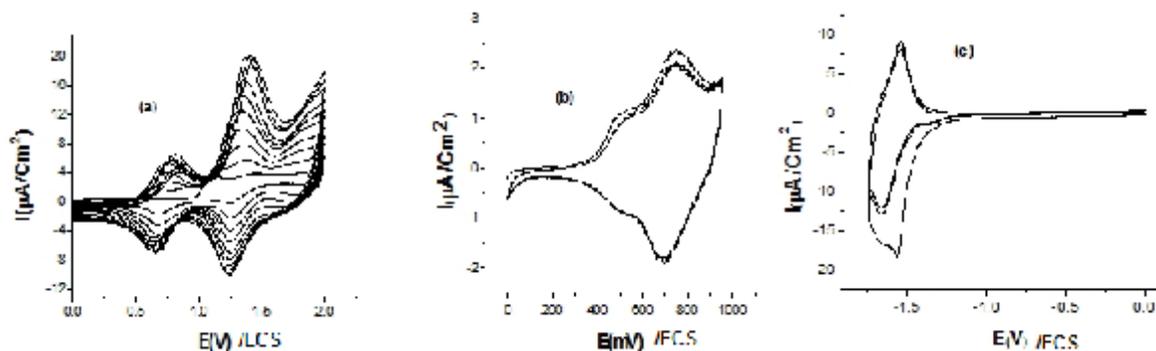


Figure III-23: Voltammogrammes enregistrés dans  $Bu_4NPF_6 0.2M/CH_2Cl_2$  à  $100mV/s$

(a) balayage de 10 cycles du monomère (VIII)  $5 \cdot 10^{-3}M$  entre 0-2V;

(b) réponse du Poly (VIII) en oxydation entre 0 V et 1V ;

(c) réponse du Poly (VIII) en réduction entre 0 V et -1.8 V.

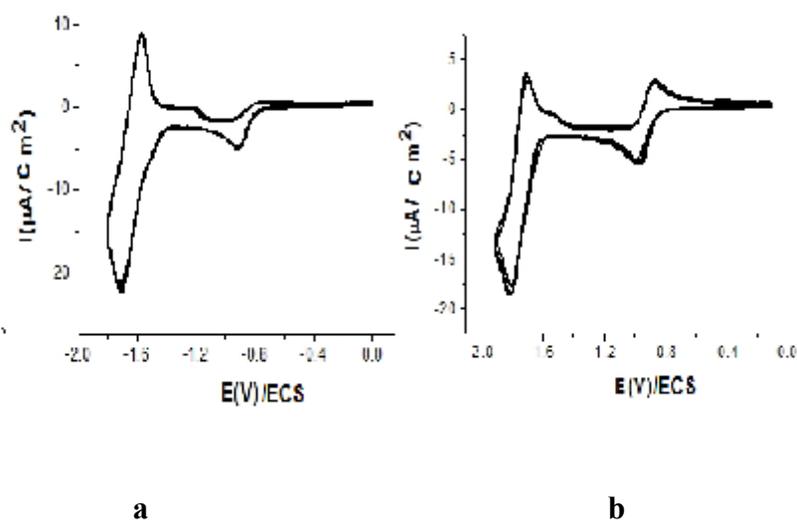
## ➤ Analyse de l'électrode modifiée dans le système $CH_2Cl_2/Bu_4NPF_6$ :

Dans le but de déterminer les propriétés conductrices du film de polymère (VIII) électrodéposé à la surface de l'électrode de platine, nous avons étudié par voltammétrie cyclique en milieu dichlorométhane ( $CH_2Cl_2/Bu_4NPF_6 0.2M$ ) dans un domaine de potentiel compris entre 0.0 et -1.8 V/ECS, son comportement comme « électrode modifiée » vis à vis de quatre systèmes rédox : la 9-fluorénone et la p-benzoquinone sont testées en réduction, et le ferrocène et la phénothiazine en oxydation, les quatre composés étant stables électrochimiquement sur électrode de Pt.

En réduction sur électrode de platine, la benzoquinone montre deux systèmes réversibles, le premier bien exprimé dont le potentiel du pic de réduction est à  $-0,83$  V et le second système moins important vers  $-1,46$  V ; la fluorénone offre un système réversible dont le potentiel du pic de réduction est à  $-1,66$  V. Le voltampérogramme des deux composés est montré en **figure III-24a**. Leurs potentiels de réduction sont soit moins ou plus cathodiques que celui du poly (VIII) ; rappelons que le seuil du potentiel de réduction du poly (VIII) est de l'ordre de  $-1,4$  V.

## Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

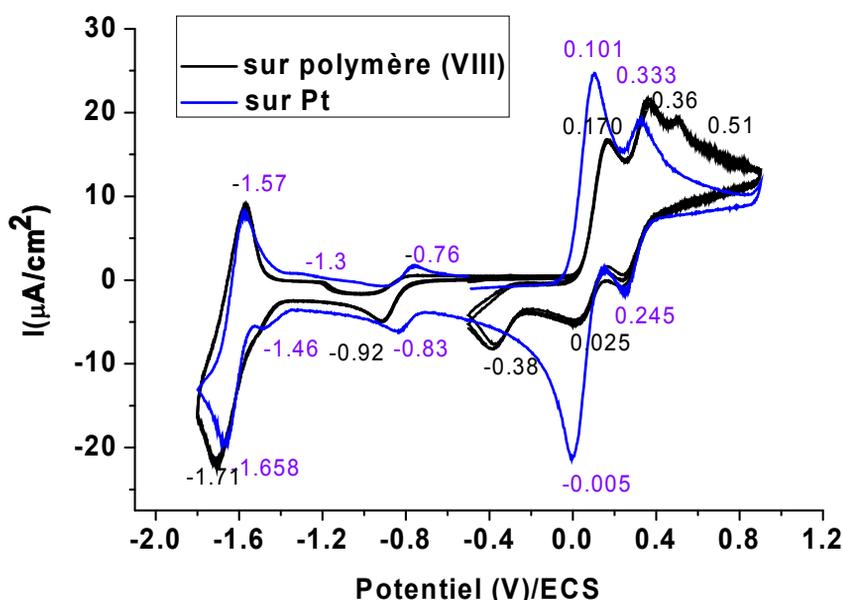
La **figure III-25b** correspond à la réduction des deux substrats sur l'électrode de platine modifiée par le dépôt de poly (VIII). La benzoquinone dont la réduction est dans la zone où le polymère est non conducteur, perd la réversibilité de son premier système ; en même temps, le potentiel de pic de réduction est décalé d'environ 100 mV vers des potentiels plus cathodiques, de  $-0,83$  V à  $-0,92$  V. Cependant, la réduction du système rédox n'est pas totalement inhibée et peut s'expliquer par un dépôt de poly (VIII) peu épais, poreux, permettant la diffusion du substrat rédox dans la matrice polymère et l'échange électronique se faisant à l'interface électrode/polymère. Pour la 9-fluorénone et le deuxième système réversible de la benzophénone, la réduction a lieu dans le domaine de potentiel où le poly (VIII) est dopé n, donc chargé ; la réaction électrochimique se fait à l'interface polymère/solution, le transfert électronique se faisant à travers le polymère conducteur. Les courants de réduction des deux substrats redox augmentent puisqu'il faut également prendre en compte le courant apporté par le polymère.



**Figure III-25: Voltammogrammes de réduction de la fluorénone et de la benzoquinone dans  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0.2M/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à 100 mV/s  
a- sur poly(VIII) b-sur platine**

## Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

Ces résultats sont contenus dans les voltammogrammes de la **figure III-26**. Ces derniers montrent la différence entre la réponse des quatre composés sur platine et sur platine recouvert par poly (VIII) ainsi que la différence entre la réponse des quatre substrats qui s'oxydent ou se réduisent avant ou après les zones des potentiels d'oxydation et de réduction du polymère.



**Figure III-26: Voltammogrammes de réduction de la fluorénone et de la benzoquinone et d'oxydation du ferrocène et de la phénothiazine dans  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0.2M / $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à 100 mV/s : a-sur platine, b-sur poly(VIII)**

En oxydation sur électrode de platine, le ferrocène, substrat bien connu des électrochimistes, présente un système réversible dont le potentiel du pic d'oxydation est à 0,1 V, soit dans la zone de potentiel où le polymère est neutre, et la phénothiazine, un système réversible dont le potentiel du pic d'oxydation est à 0,33 V, soit dans la zone où le polymère est dopé p. Le voltampérogramme des deux composés est montré en figure **III-27a**.

La **figure III-27b** correspond à l'oxydation des deux substrats sur l'électrode de platine modifiée par le dépôt de poly (VIII). Le système ferrocène/ferrocenium perd de sa réversibilité et une nouvelle vague de réduction apparaît dont le pic de potentiel est à -0,38

# Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

V. de même, le pic d'oxydation est déplacé vers des potentiels plus anodiques de 70 mV, indiquant un légère demande d'énergie réactionnelle.

Le nouvelle vague à  $-0,38\text{V}$  est attribué au ferrocène. Se forment-ils deux types d'espèces radicalaires au moment de l'oxydation sur poly (VIII) ou l'ion ferrocenium subit-il une autre réduction dans ces conditions ? D'autres études électrochimiques sont à réaliser pour une correcte compréhension du processus.

Dans le cas de la phénothiazine, la réversibilité est préservée et le courant d'oxydation augmente.

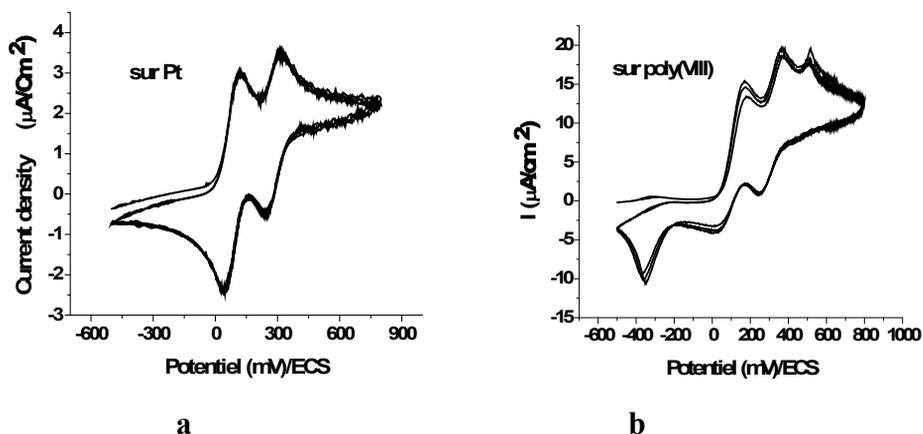


Figure III-27: Voltammogrammes de réduction du ferrocène et de la phénothiazine et d'oxydation du et de la phénothiazine dans  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0.2M / $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à 100 mV/s :  
a-sur platine, b-sur poly(VIII)

Comme dans le cas des deux substrats précédents, c'est la diffusion du ferrocène à travers le polymère (VIII) qui permet son oxydation à l'interface électrode métallique/polymère et pour la phénothiazine, le transfert électronique a lieu à l'interface polymère/solution par transfert de charges des sites actifs du polymère. Ces résultats sont également visualisés sur les voltampérogrammes de la **figure III-28**.

# Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

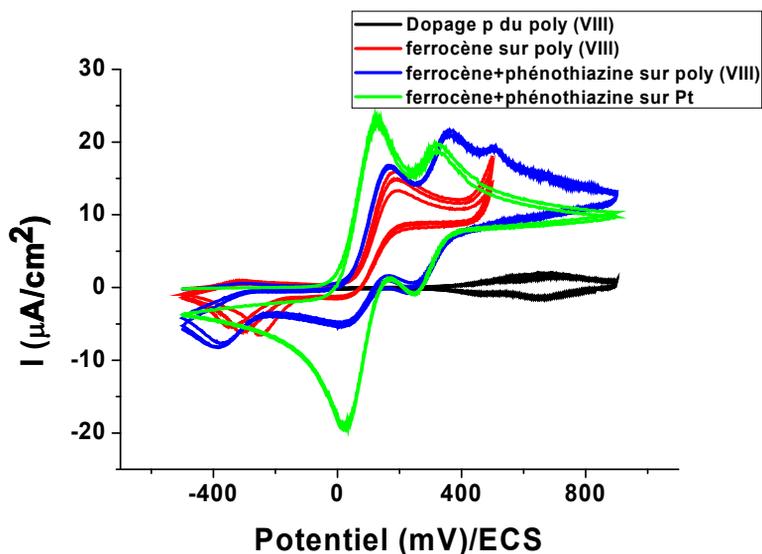


Figure III-24: Voltamogrammes de réduction du ferrocène et de la phénothiazine dans  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$   $0.2\text{M}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à  $100\text{ mV/s}$  sur platine et sur poly(VIII) déposé sur Pt

## ➤ Electrodes modifiées par un film poly (IX)

La même étude est effectuée pour le poly (IX) comme film modificateur de l'électrode de platine, dans les mêmes conditions électrolytiques et avec les quatre substrats rédox précédents.

Les voltampérogrammes d'électropolymérisation du monomère (IX) sont représentés en **figure III-28**, ce qui a permis de constater une bonne stabilité du polymère en oxydation dès le premier cycle et une moins bonne en réduction avant stabilisation. La réponse de ce dernier en oxydation, effectuée entre 0 et 1.0V V/ECS à 100 mV/s, est représentée en **figure III- 29b**; elle montre lors du balayage en potentiel positif, deux pics à 0.3 V/ECS et à 0.75 V/ECS correspondant à l'oxydation avec réversibilité de poly (IX). En réduction du polymère entre 0,4 et -1.8 V V/ECS, on retrouve les deux états réversibles avec un pic en réduction à environ - 1.5 V/ECS et l'autre à - 1,48 V/ECS comme reporté en **figure III-29c**. La zone de potentiel de 0 à 1V est celle où le poly (IX) est dopé p et de - 0,7 à 1,6V, celle où il est dopé n.

# Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylévinylène) benzène

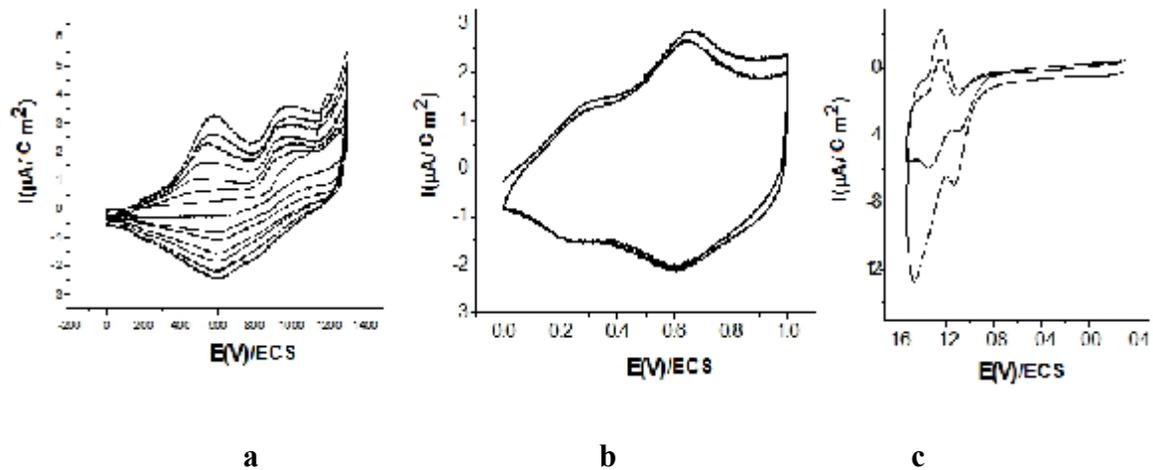


Figure III-29: Voltammogrammes enregistrés dans  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6 0.2\text{M}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à 100 mV/s

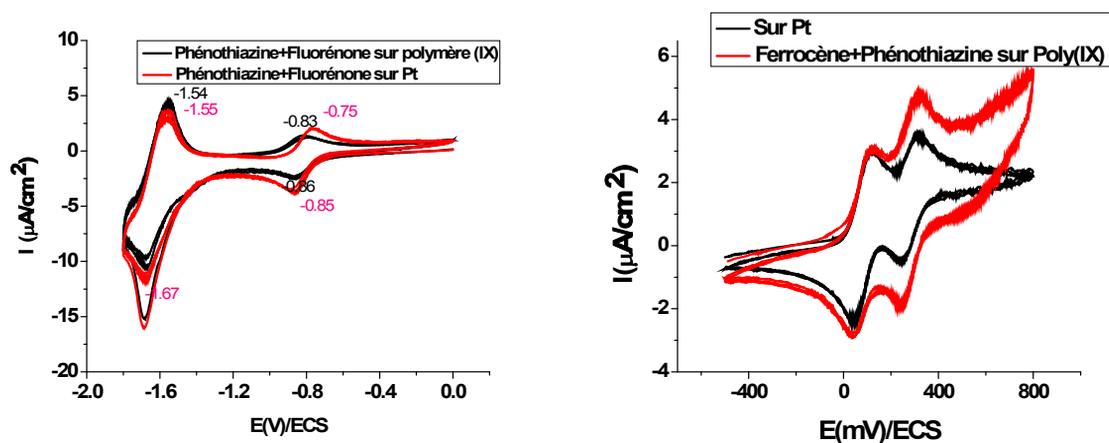
- (a) balayage de 7 cycles du monomère (IX)  $5 \times 10^{-3} \text{ M}$  entre 0-2V;
- (b) réponse du poly (IX) en oxydation entre 0 V et 1V ;
- (c) réponse du poly (IX) en réduction entre 0,4 V et -1.6 V.

# Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

## ➤ Analyse de l'électrode modifiée dans le système $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Bu}_4\text{NPF}_6$

Contrairement au poly (VIII), les domaines de potentiel d'électro conductivité du poly (IX) englobent celui de réduction de la 9-fluorénone et de la benzoquinone et celui d'oxydation du ferrocène et de la phénothiazine : les quatre substrats perdent ou gagnent un électron dans la zone 0 V - -1,8 V ou dans la zone 0 V – 1,4 V.

La **figure III-30** montre les voltammogrammes enregistrés lors de la réduction de la benzophénone et de la 9-fluorénone et lors de l'oxydation du ferrocène et de la phénothiazine sur électrode de platine et sur électrode de platine recouverte par le polymère. On constate qu'il n'y a pas une grande différence entre les réponses des quatre composés sur l'électrode de platine et sur l'électrode modifiée par le polymère (IX) ; seulement des déplacements minimes des potentiels de pics sont à noter. Le polymère joue le même rôle qu'une électrode métallique.



# Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

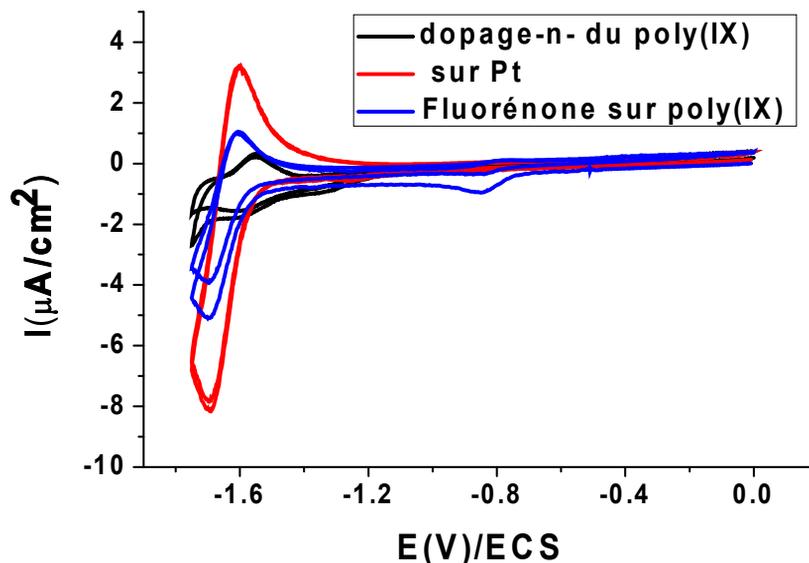
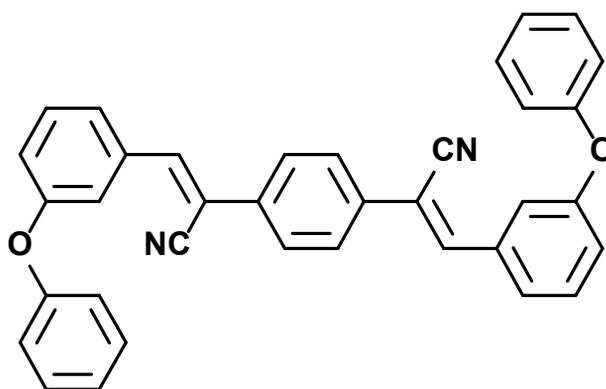


Figure III-25: Voltammogrammes de quatre substrats dans  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0.2M/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à 100 mV/s

## III.2I Etude de l'oxydation anodique monomère (X)



(2Z, 2Z')-(2,2') (1,4 phénylène), bis (33-(3-phénoxyphényl)

### Acrylonitrile (X)

Le (2Z, 2'Z)-(2,2') (1,4phénylène) bis (3-(3-phénoxyphényl)acrylonitrile dont la synthèse est donnée en annexe B, est préparé par condensation du phényldiacrylonitrile avec

# Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

---

le 3-phénoxy-carboxaldéhyde. Il s'agit de la réaction de Knoevenagel ; La formation du monomère nécessite une base ; sans la base, la réaction est très lente, bien qu'elle puisse se produire dans certains cas. Pour ce composé, seul l'isomère para a été préparé. La synthèse de l'isomère méta a été infructueuse.

## III.2.1 Etude du comportement électrochimique du monomère (X)

Comme pour toute électropolymérisation d'un monomère, il est d'abord nécessaire de trouver les bonnes conditions expérimentales comme le potentiel d'oxydation, le solvant utilisé et la concentration en substrat.

L'étude du monomère (X) en concentration  $10^{-3}$  M est réalisée par voltammétrie cyclique en milieu TBAPF<sub>6</sub> (0,2M) / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> avec une vitesse de balayage de 100 mV/s. L'enregistrement effectué est représenté sur la **figure III-31**.

Le voltammogramme en oxydation, tracé entre 0 V et 2,3 V, montre un pic à 1.95 V correspondant à l'oxydation du monomère avec formation de son radical-cation. Dès le balayage retour, on voit bien apparaître deux pics de réduction à 1.75 V et 1.45 V attestant du début de formation du polymère. Cependant, ce composé s'oxyde plus difficilement, contrairement aux deux autres composés étudiés qui s'oxydent vers 1,3 V – 1,4 V.

Le comportement du monomère (X) en réduction présente deux pics irréversibles, le premier à -1.3V et le deuxième à -2.2V. Au balayage retour, on voit apparaître un pic d'oxydation large vers - 0,7 V qui existe dans les deux cas a- et b- de balayage en potentiel de

# Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

la

figure

III-31.

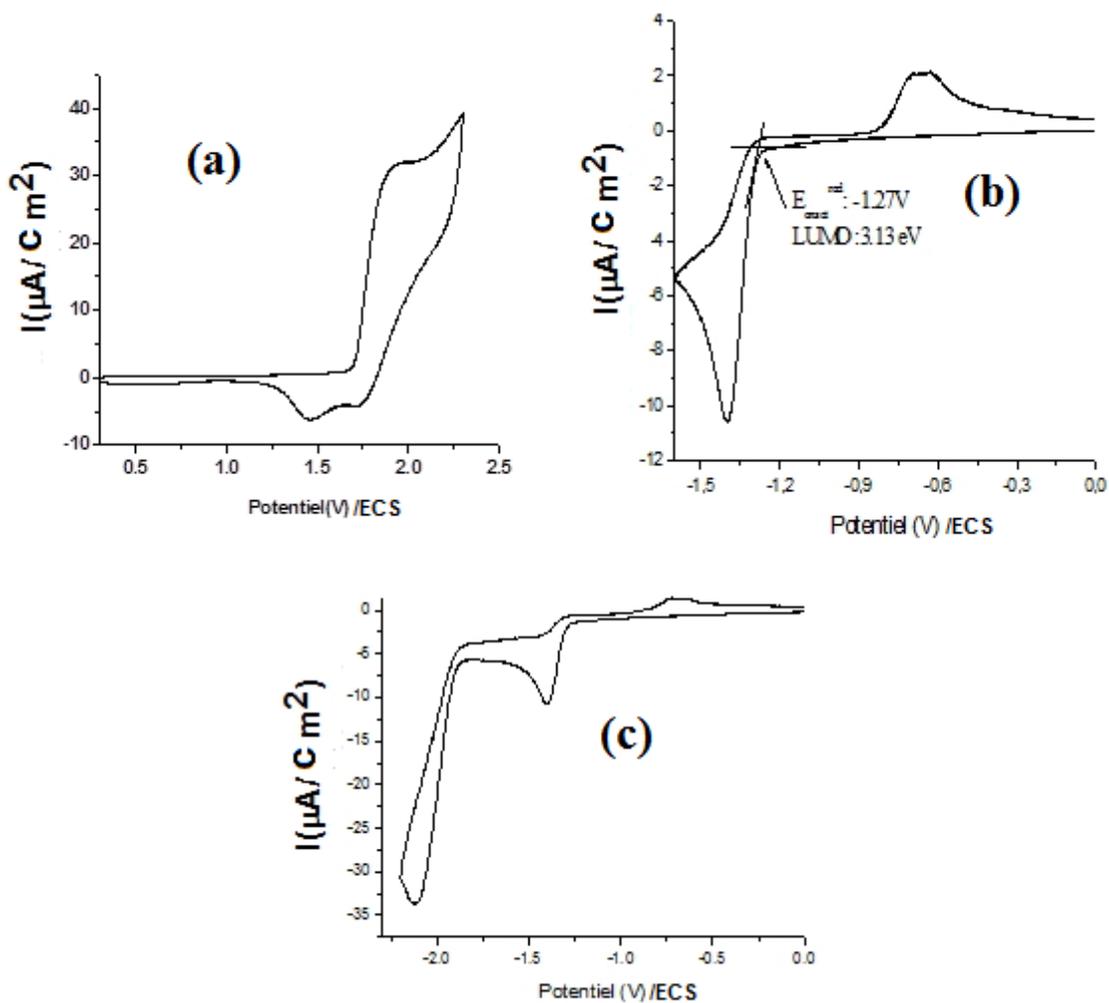


Figure III-26: Voltammogrammes du monomère (X)  $10^{-3}$  M dans TBAPF<sub>6</sub> 0.2 M/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sur disque de Pt (0.02 cm<sup>2</sup>) à 100 mV/s

a-entre 0 V et 2,3 V

b-entre 0 V et -1,7 V

c-entre 0 V et -2,2 V

# Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

## III.2.2 Voltammétrie cyclique du monomère (X)

La figure III-32 représente le voltampérogramme du composé (X) lors de cycles successifs. A partir du potentiel de début d'oxydation situé vers 1,8 V, l'intensité augmente et la vague d'oxydation présente un maximum de potentiel à 1,95 V. La formation du polymère sur l'électrode de platine ou sur une lame en verre ITO est visualisée par la croissance régulière d'un nouveau système rédox réversible entre 1,3 V et 1,8 V. Elle est également visualisée par la formation d'une couche solide jaune sur la surface de l'électrode. Il est à noter que le film formé reste collé dès qu'on retire l'électrode de la solution électrolytique ; il peut être détaché de l'électrode de verre après séchage, contrairement aux dépôts des polymères (VI) à (IX) qui sont obtenus sous forme de poudre après séchage et grattage de l'électrode.

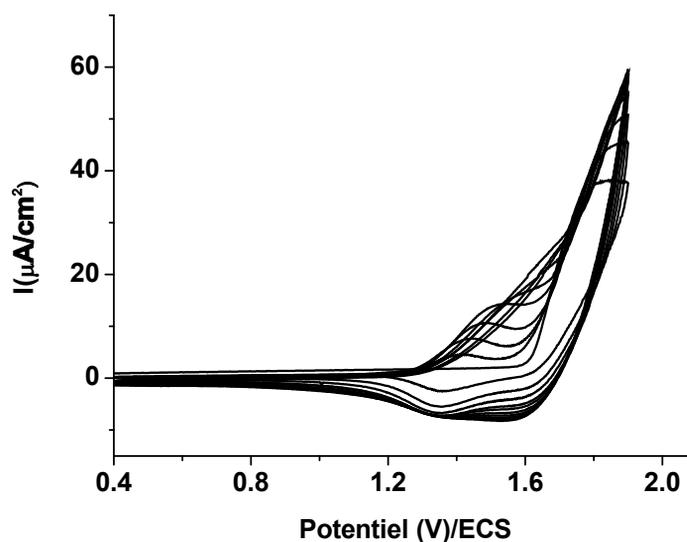
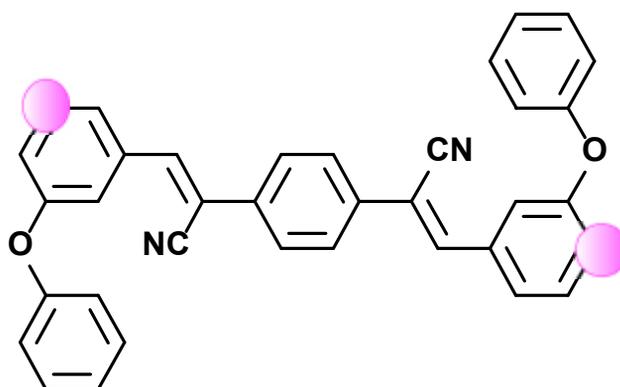


Figure III-33: Voltammogramme entre 0 V et 2 V du monomère (X)  $10^{-3}$  M dans TBAPF<sub>6</sub> 0.2 M/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sur disque de Pt (0.02 cm<sup>2</sup>) à 100 mV/s, 10 cycles

On remarque aussi que l'intensité du courant du premier cycle est presque (5 µA) par rapport au dernier (25 µA) à augmenter de 5 fois et que cette intensité se stabilise dès le 4<sup>ème</sup> cycle. On a attribué sa l'instabilité du radical cation que se forme donc après le cycle 4 le

# Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

polymère se forme mais pas comme la première fois, une étude théorique sur ce radical est faite et on vraiment vue que la molécule n'est pas plane et que la polymérisation se fait dans les sites de la molécule ou elle est plane.



## III.2.3 Etude de l'électroactivité du poly (X)

L'étude de l'électroactivité du polymère (X) déposé électrochimiquement sur électrode à disque de platine est réalisée par voltammétrie cyclique dans une nouvelle cellule ne contenant que la solution électrolytique. La **figure III-33** correspond à son enregistrement effectué entre 0.4 V et 1.7 V à une vitesse de 100 mV/s.

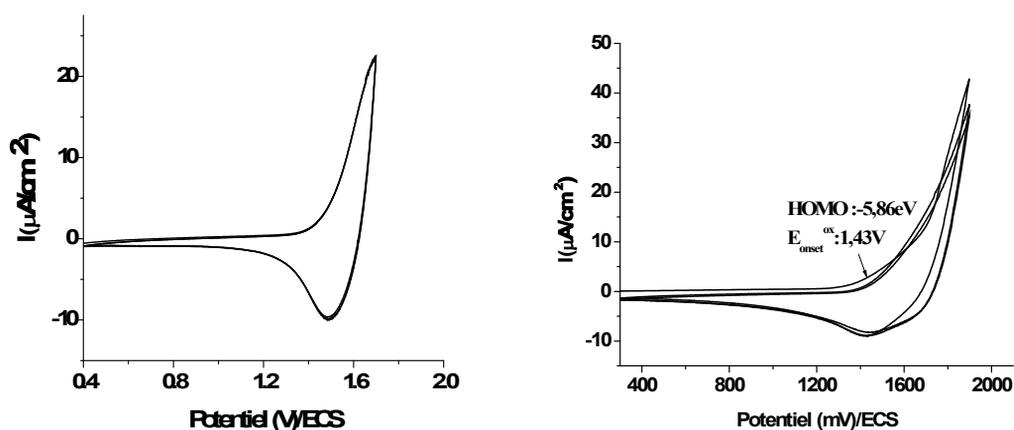


Figure III-33: Voltammogrammes entre 0,4 V et 1,7 V du polymère (X) sur disque de Pt (0.02 cm<sup>2</sup>) dans TBAPF<sub>6</sub> 0.2M/ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à 100 mV/s

# Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

Contrairement aux composés (VI) à (IX), en réduction, le polymère (X) ne présente pas de dopage n important. Son voltammogramme de réduction entre 0,3 V et - 1,9 V, présenté sur la **figure III-34**, ne possède pas une bonne réversibilité. Cependant, il va nous permettre de déterminer la valeur du potentiel de début de réduction et d'estimer l'énergie de la LUMO.

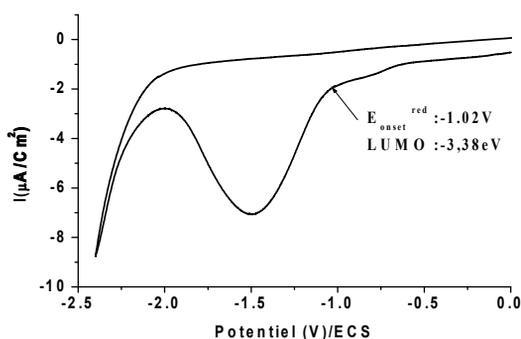


Figure III-35: Voltammogramme entre 0 V et -2,4 V du polymère (X) sur disque de Pt (0.02 cm<sup>2</sup>) dans TBAPF<sub>6</sub> 0.2M/ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à 100 mV/s

## III.2.4 Etude des Propriétés physico-chimiques du monomère (X) et Poly(X)

Le polymère obtenu par les méthodes potentiostatiques sur une plaque de verre conductrice ITO est un solide se détachant de l'électrode sous forme de film de transparence de couleur jaune. Ce matériau reste insoluble dans les solvants communs les plus généralement utilisés.

### III.2.4.1 Etude de la morphologie par microscopie à force atomique (AFM)

Les images présentées par cette technique se ressemblent et presque tous les polymères sont sous forme des films fins à l'échelle micrométrique en 3D.

# Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

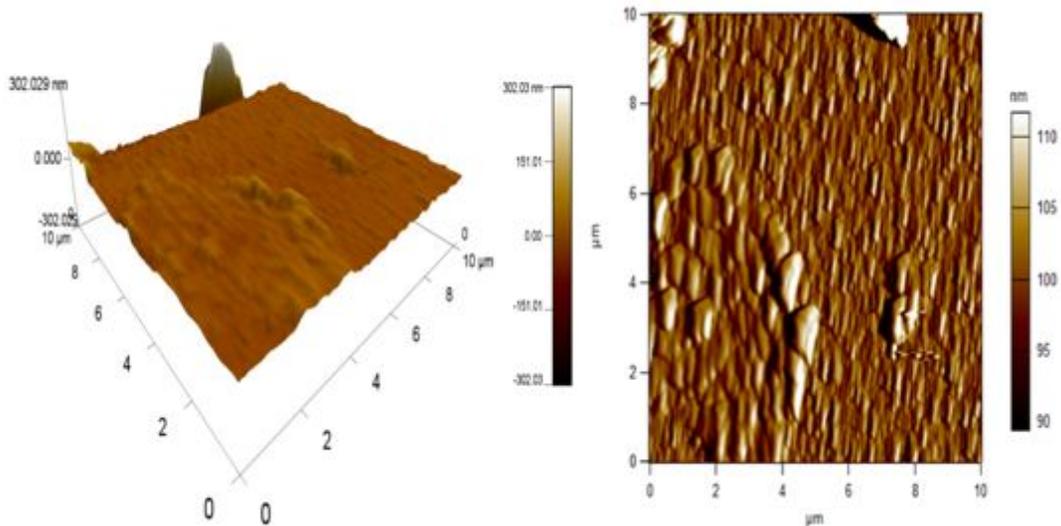


Figure III-27: Image AFM du dépôt du poly (X) formé par voie anodique.

## III.2.4.2 Analyse du monomère et du polymère (X) par UV-visible et infra-rouge

Les spectres d'absorption IR du monomère et de son polymère sont représentés sur la **figure III-37**. Dans le spectre du polymère, la bande située à  $840,9 \text{ cm}^{-1}$  est liée aux vibrations du dopant  $\text{PF}_6^-$ . La bande spécifique du groupement nitrile, située à  $2168 \text{ cm}^{-1}$ , indique la conservation de la fonction nitrile dans la matrice polymère. Un grand nombre de bandes est observé dans les deux spectres avec des aspects de pics plus larges dans le cas du polymère.

# Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

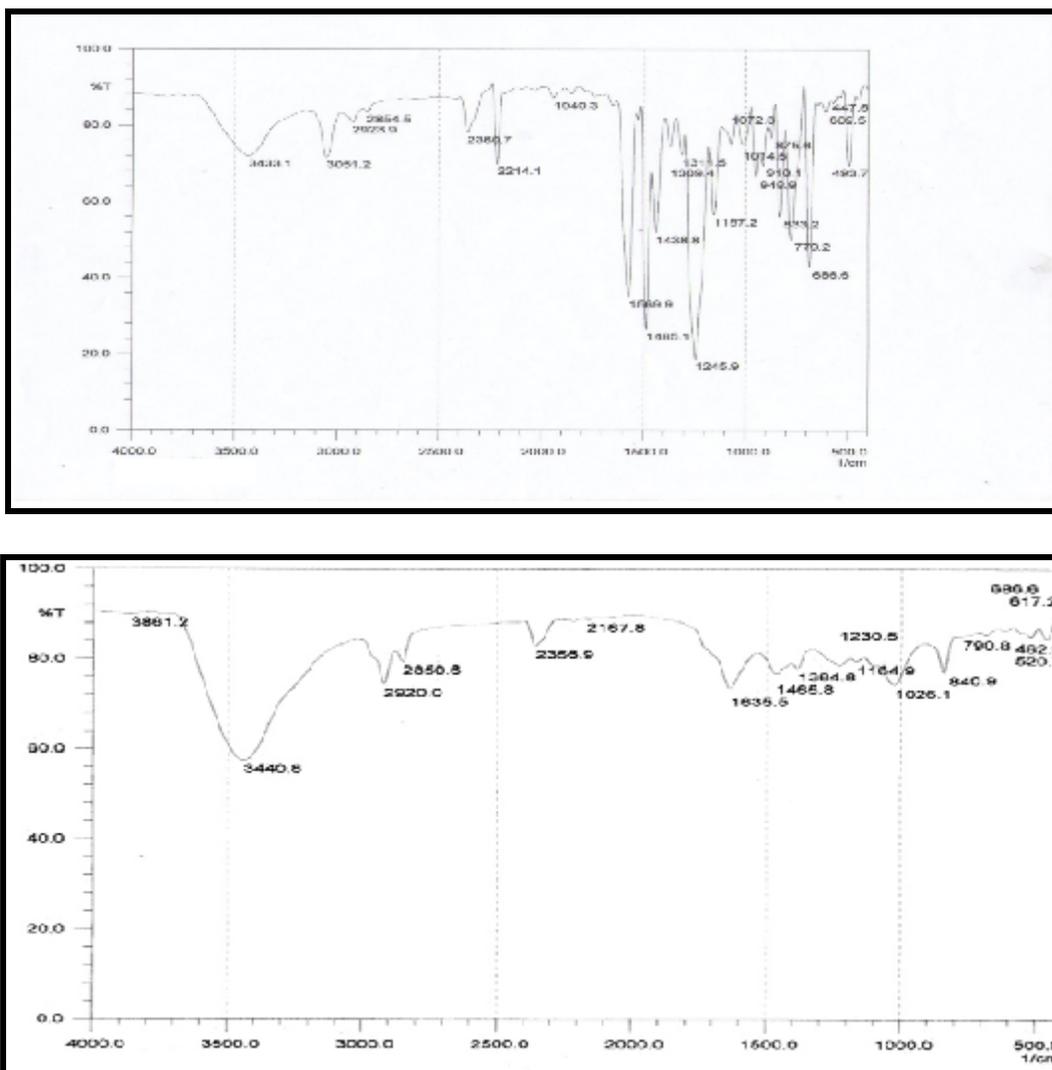
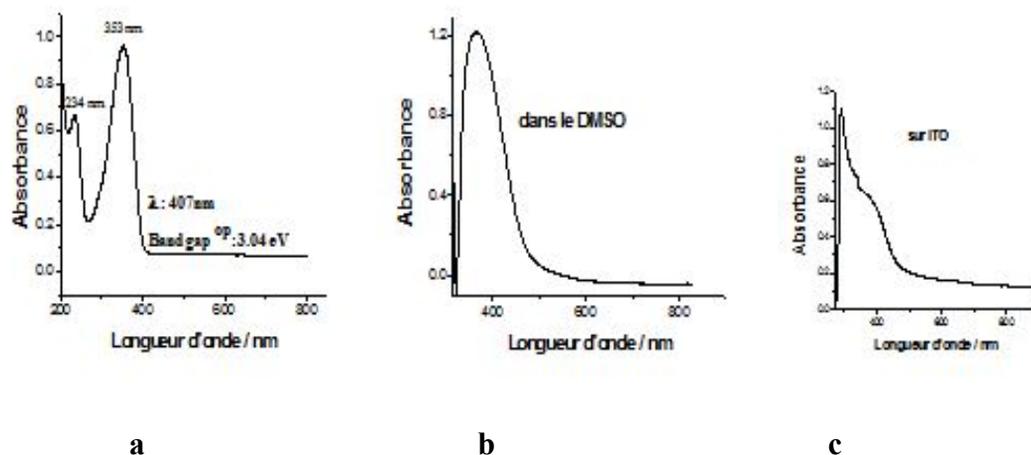


Figure III-28: Spectres IR du monomère et du polymère (X)

### III.2.4.3 Spectres UV-visible

Les spectres d'UV-visible sont enregistrés à partir de solutions de concentration  $5 \cdot 10^{-5}$  M, dans le dichlorométhane pour le monomère, et dans le diméthylsulfoxyde et sur plaque ITO pour le polymère. Le spectre d'émission du polymère est effectué avec une solution plus diluée de concentration  $5 \cdot 10^{-6}$  M dans le diméthylsulfoxyde.

# Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène



**Figure III-38 : Spectres UV-visible**  
**a-du monomère (X) en solution dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**  
**b-du polymère (X) en solution dans le DMSO**  
**c-du polymère (X) déposé sur plaque ITO**

Dans le spectre d'absorption en **figure III-38a**, le monomère présente deux bandes d'absorption centrées à 234nm et 353 nm, caractéristiques de la transition  $\pi\pi^*$  des cycles aromatiques. Le spectre d'absorption du polymère (X) consiste en une bande déplacée vers les grandes longueurs d'onde avec un maximum à 450 nm, indiquant l'augmentation de la conjugaison du matériau ; cette bande est suivie d'une élévation vers les longueurs d'onde supérieures de 450-600nm.

En fluorescence, le matériau est excité à la longueur d'onde correspondant au maximum de la bande d'absorption et la réponse spectrale, en **figures III-39**, permet d'évaluer la longueur d'onde du maximum d'émission. L'enregistrement montre une bande assez large avec un maximum à 455 nm et par conséquent, en émission, le poly(X) fluoresce dans le bleu.

# Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

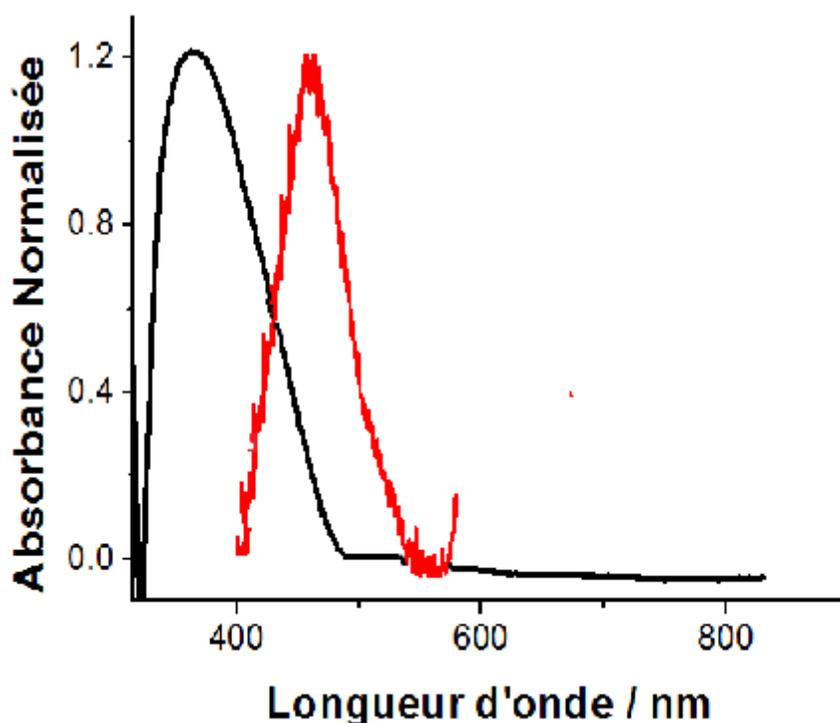


Figure III-39: Spectres d'excitation (—) et d'émission (—) du poly (X) en solution diluée  $5.10^{-5}$  M/DMSO

Les calculs d'énergie des niveaux HOMO, LUMO et de la bande interdite du monomère (X) et son polymère sont estimés également pour le monomère (X) à partir des voltammogrammes des figures III-33 et III-34. De même, leurs gaps optiques sont estimés à partir du spectre UV-visible. Les résultats sont rassemblés dans le tableau III-10 ci-dessous.

Table III-12: Valeurs estimées électrochimiquement des gaps du monomère (X) et de son polymère

	Gap optique	Gap électrochimique
<b>Monomère</b>	<b>3,04 eV</b>	<b>2,95 eV</b>
<b>Polymère</b>	<b>2,53</b>	<b>2,48 eV</b>

Pour ce monomère et son polymère, les valeurs des gaps trouvées sont relativement élevées, comparées aux valeurs des gaps des autres composés similaires étudiés dans ce

## Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

---

chapitre. L'effet du groupement phénoxy-phényl portant donc un oxygène ne semble apporter aucun bénéfice d'un point de vue électronique. Contrairement l'influence de l'oxygène dans la molécule d'EDOT augmente la densité électronique du cycle thiophène, rendant la molécule plus facilement oxydable.

### III.3 Conclusion

En conclusion, on observe également la caractéristique électrochimique principale des différents monomères, la bande interdite inférieure pour (VI) par rapport à (VII) et même chose pour l'isomère (VIII) et (IX), dans leurs polymères respectifs, une bande interdite inférieure pour le poly (VI) et (VIII) par rapport aux poly (VII) et (IX) montrant que la substitution du cycle phényle central en tant.

Également un effet sur les propriétés électrochimiques des polymères. Le résultat le plus important obtenu dans ce chapitre travail est le très bas band de gap (inférieur à 2.0eV en étude électrochimique et 1,6 eV d'étude optique) enregistré pour poly (VI), poly(VIII). Ces polymères possèdent le plus bas band de gap obtenu par le groupe J. Rault-Berthelot et col par oxydation anodique de dérivés d'arylène-cyanovinylène. Cette très faible bande interdite confère à ces nouveaux polymères un intérêt potentiel en tant que couche p-semiconductrice dans les cellules solaires BHJ. Une autre étude est faite sur les poly (VIII) et poly(IX) c'est l'électrode modifiée et les résultats obtenu en voltammétrie cyclique concernant le décalage des pics pour les quatre composés testés surtout pour le poly (VIII) pour le poly (IX) on trouve un problème de solubilité du monomère, la chose qui nous a gênées pendant le travail.

Pour le composé (X) nous avons remarqués que l'introduction du groupement phénoxy dans le squelette du monomère a enrichi l'effet ou bien le rendement de l'électropolymérisation, si en le compare se composé avec celui du chapitre (I) le monomère (I). Malgré que ce monomère a un gap plus élevée par rapport aux autres composés de sa même famille.

En fluorescence les polymères émis à des longueurs d'ondes supérieures à celle des monomères. Dans les milieux liquides en particulier, le fait que la longueur d'onde d'émission après excitation soit plus grande provient du fait que la molécule retourne à l'état fondamental à partir du niveau de vibration le plus

## Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

---

bas de l'état excité (règle de Kasha). Cette différence est appelée déplacement de Stokes.

### III.4 Références

1. J. Rault-Berthelot, C. Rozé, M.-M. Granger and E. Raoult, *J. Electroanal. Chem.*, 466 (1999) 144.
2. B. C. Thompson, Y-Gi Kim, T. D. McCarley, J. R. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.* (2006) 128, 12714-12725.
3. L. Lutsen, I. Duysens, H. Penxten, D. Vanderzande, *Synth. Met.*, 139 (2003) 589–592.
4. Daniel AyukMbiEgbe, Le HuongNguyen<sup>b</sup>, B. Carbonnier, D. Mu<sup>h</sup>lbacher, NiyaziSerdarSariciftci, *Polymer* 46 (2005) 9585–9595.
5. J. Rault-Berthelot, L. Angely, J. Delaunay and J. Simonet, *New J. Chem.*, 11 (1987) 487.
6. J. Rault-Berthelot and J. Simonet, *Synth. Met.*, 33 (1989) 329.
7. J. Rault-Berthelot and M. M. Granger, *J. Electroanal. Chem.*, 353 (1993) 341.
8. J. Rault-Berthelot and J. Tahri-Hassani, *J. Electroanal. Chem.*, 408 (1996) 247.
9. F. Brovelli<sup>1</sup>, B. L. Rivas, J. C. Bernède, M. A. del Valle, F. R. Díaz, Y. Berredjem, *Polymer Bulletin*, 58, 521–527 (2007)
10. J.L. Bredas, R. Silbey, D.X. Boudreux, R.R. Chance, *J. Am. Chem. Soc.*, 105(1983) 6555
11. C. Janot, B. Ilschner, *Matériaux Emergents* p153, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 2001.
12. J. M. Pringle, O. Ngamna, C. Lynam, G. G. Wallace, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, *Macromolecules*, 40 (8) (2007) 2702.
13. S. Mosbah, I. Zebiri, L. Bencharif, *Materials Science Forum* Vol. 609 (2009) pp 95-103
14. R.F. Lane et A.T. Hubbard, *J. Phys. Chem*, 77 (1973) 1401.
15. L. Coche, B. Ehuis, D. Limosin et J.-C. Moutet, *J. Org. Chem.* 55 (1990) 5905.
16. A. Zouaoui, Electrodes modifiées par des films de polymères fonctionnalisés contenant des microparticules métalliques. Application en hydrogénations

# Électropolymérisation de quelques oligomères de (bis (cyano-2-arylènevinylène) benzène

---

électrocatalytiques de composés organiques, Thèse de Doctorat d'état, Université Ferhat Abbas - Sétif, (2001).

15. J.P. Evan, Adv. Electrochemical Sci. Eng. **1** (1990)75.

16. M.Casadei et D. Pletcher, Electroch.Acta, 1988, 33.

17. J. Heinze, Electrochemistry IV vol .**152** (1990) 1-47.

**Chapitre IV:**  
**Étude de la structure électronique des**  
**arylène-cyano-vinylènes**

## IV.1 Introduction :

Le quatrième chapitre fait l'objet d'une étude théorique sur les monomères aromatiques possédant la fonction vinyle acrylonitrile.

Le but est de déterminer leur structure électronique pour essayer d'expliquer leur comportement électrochimique et leurs propriétés optiques. Une étude complémentaire sur le calcul de la densité de spin a été réalisée sur les radicaux-cations correspondants pour déterminer et confirmer les sites sièges de leur polymérisation.

Pour les besoins de nos calculs, la théorie de la fonctionnelle de la densité a été utilisée avec la fonctionnelle populaire B3LYP et une base suffisante pour caractériser les propriétés physico-chimique de nos composés, il s'agit de la 6-31G\*.

Nous avons opté pour une base moyenne, la 6-31G\*, qui peut bien décrire les interactions de type liaison hydrogène grâce aux fonctions de polarisation sur tous les atomes.

La méthode d'optimisation utilisée dans nos calculs fait appel à l'algorithme de Berny développé par Bernhard Schlegel<sup>1</sup>. Les charges atomiques de Mulliken ont été calculées dans le cadre de cette méthode et suivies d'une comparaison des résultats théoriques et expérimentaux.

## IV.2 Fonctionnelles d'échange-corrélation

La théorie de la fonctionnelle de la densité est le cadre le plus utilisé pour calculer la structure électronique des matériaux. Avec une précision inégalable par d'autres approches, cette qualité est due aux équations de Kohn et Sham, et de l'utilisation du cadre de Hartree-Fock pour la détermination d'une partie de l'énergie d'échange.

En effet, le formalisme de Kohn et Sham semble être exact, mais il implique une fonctionnelle d'échange-corrélation qui ne peut pas être connue de manière précise et induit par conséquent des approximations (B1LYP (1997), B3LYP (1993), BLYP (1988), BP86 (1988).....)<sup>2</sup>

### IV.2.1 Approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation

L'énergie écrite dans le cadre de la théorie de Kohn et Sham s'exprime par la somme de l'énergie cinétique, l'énergie potentielle et l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}$ .

La fonctionnelle  $E_{xc}$  peut s'écrire comme la somme de deux fonctionnelles, une d'échange  $E_x$  et une autre de corrélation  $E_c$ :

$$E_{xc} = E_x + E_c$$

$E_x$  est défini par la même formule utilisée pour l'énergie d'échange dans le cadre de la méthode de Hartree-Fock en remplaçant les orbitales de Hartree Fock par les orbitales de Kohn et Sham.

$$E_x = -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle O_i^{ks}(1) O_j^{ks}(2) | 1/r_{12} | O_j^{ks}(1) O_i^{ks}(2) \rangle$$

L'énergie de corrélation est calculée comme la différence entre  $E_{xc}$  et  $E_c$  :

$$E_c = E_{xc} - E_x$$

## IV.2.2 Approximation de la densité locale GGA

L'énergie d'échange-corrélation, dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé GGA (Generalized –gradient approximation) s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r), \nabla\rho^\alpha(r), \nabla\rho^\beta(r)) dr$$

où  $f$  est une fonction des densités de spin et de leurs gradients.

$E_{xc}^{GGA}$  s'évalue par la connaissance des deux contributions, l'échange et la corrélation

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA}$$

En 1988, Becke <sup>3</sup> a utilisé le terme d'échange pour apporter une correction de l'approximation LSDA (l'approximation de la densité de spin local) exprimé comme suit :

$$E_V^{BBB} = E_x^{LSDA} - b \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \frac{(\rho^\sigma)^{4/3} \chi_\sigma^2}{1 + 6b\chi_\sigma \sinh^{-1} \chi_\sigma} dr$$

Avec

$$\chi = |\nabla\rho^\sigma|/(\rho^\sigma)^{4/3}$$

$$\sinh^{-1} x = \ln[x + (x^2 + 1)^{1/2}]$$

$$\text{Et } E_x^{LSDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3} \int [(\rho^\alpha)^{4/3} + (\rho^\beta)^{4/3}] dr$$

La fonctionnelle de l'énergie de corrélation  $E[\rho]$  corrigée à l'aide de l'approximation GGA est exprimée à l'aide de la formule de Lee-Yang-Parre <sup>4</sup> (LYP):

$$E_c^{GGA} = E_c^{LYP}$$

## IV.2.3 Fonctionnelle hybride B3LYP :

Aussi une optimisation de géométrie est faite sur chaque produit en utilisant une fonctionnelle B3LYP, « fonctionnelle à trois paramètres combinant les fonctionnelles d'échange local, d'échange de Becke et d'échange de HF, avec les fonctionnelles de corrélation local (VWN), et corrigé du gradient de Lee-Yong ». Ces calculs sont faites sur les radicaux-cations dans l'état singulet ».

La fonctionnelle hybride B3LYP (Becke 3-paramètres Lee-Yang-Parre) consiste en une hybridation (mélange) de plusieurs fonctionnelles de différentes méthodes, comme exprimé par l'expression suivante :

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_X^{LSDA} + a_0E_X^{exact} + a_xE_X^{B88} + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_cE_c^{LYP}$$

$E_x^{exact}$  représentent ici l'énergie d'échange exacte obtenue à partir d'un calcul Hartree-Fock. Dans le premier terme correctif, la valeur du coefficient  $a_0$  peut être reliée au caractère «particules indépendantes» du système. Les deux termes suivants permettent d'optimiser des corrections de gradient, à la fois pour l'échange et pour la corrélation <sup>5</sup>:

$$a_0 = 0.20$$

$$a_x = 0.72$$

$$a_c = 0.81$$

où les coefficients  $a_0$ ,  $a$  et  $a_c$  sont déterminés de manière semi-empirique par ajustement sur les données expérimentales.

## IV.3 Les Bases d'orbitales atomiques

Les éléments de la matrice de Fock sont des fonctions de variables  $C_{kr}$ . C'est pourquoi la solution des équations de Roothaan implique une procédure itérative pour laquelle il faut définir les coefficients  $C_{kr}$  de départ.

$$\sum_{r=1}^N C_{kr} (F_{rs} - \epsilon_r) = 0 \quad s = 1, 2, 3 \dots N$$

$$\left\{ \begin{array}{l} F_{rs} = h_{rs}^c + \sum_{p=1}^n \sum_{q=1}^n P_{pq} \{2 \langle rs|pq \rangle - \langle rq|ps \rangle\} \\ S_{rs} = \langle \phi_r | \phi_s \rangle \\ h_{rs}^c = \int \phi_r^*(i) h^c \phi_s(i) d\tau_i \end{array} \right.$$

La première étape qui précède ce processus consiste à calculer toutes les intégrales moléculaires mono et biélectroniques sur une base d'orbitales atomiques (OA). Il y a deux sortes de fonctions de base qui sont d'un usage courant. Le premier type de bases concerne les orbitales de type Slater STO <sup>6</sup> qui sont les meilleures OA analytiques définies par:

$$\Psi_{nlm} = N_n r^{n-1} \exp(-\xi r) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

Où  $N_n$  est le facteur de normalisation et  $\xi$  est l'exposant de Slater, il détermine la taille de l'orbitale.  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  sont les harmoniques sphériques. Les fonctions de types Slater (STOs) présentent une forme analytique simple mais elles ne sont pas utilisées à grande échelle dans les programmes moléculaires ab initio. Cela est dû à la complexité du calcul d'intégrales moléculaires multi-centres sur cette base.

Le programme Gaussian, que nous utilisons, adopte le second type de bases proposées par Boys <sup>7</sup>, et notées GTO pour Gaussian Type Orbitals :

$$g(\alpha, \vec{r}) = C(X)^n (Y)^l (Z)^m \exp(-\alpha r^2)$$

Dans cette équation,  $\alpha$  est une constante déterminant la taille de la fonction. La Somme  $(n+l+m)$  définit le type de l'orbitale atomique.

$n+l+m=0$  (OA de type s)

$n+l+m=1$  (OA de type p)

$n+l+m=2$  (OA de type d)

Les fonctions gaussiennes sont largement utilisées dans les calculs ab initio <sup>8</sup>.

## Étude de la structure électronique des arylène-cyano-vinylènes

Cela peut être justifié par le fait que « Le produit de deux gaussiennes centrées en deux points A et B est équivalent à une gaussienne centrée au point C ». Cette propriété mathématique permet de faciliter considérablement le calcul d'intégrales moléculaires multicentriques.

Une autre alternative utilisée consiste à générer les orbitales atomiques OA de Slater (STO) sous la forme d'une combinaison de plusieurs OA gaussiennes (GTO).

La plus simple est la base STO-3G encore appelée base minimale. Ceci signifie que les orbitales de type Slater sont représentées par trois fonctions gaussiennes. Dans la base minimale STO-3G, on utilise 3 gaussiennes pour simuler chacune des orbitales de type Slater.

Si cette base donne une assez bonne description de la densité électronique aux distances éloignées du noyau ( $r \rightarrow \infty$ ), la description du comportement de la fonction d'onde exacte au voisinage du noyau ( $r \rightarrow 0$ ) est assez critique. Pour cette raison, plusieurs bases gaussiennes étendues ont été élaborées. Ces dernières diffèrent par le nombre des fonctions contractées et des coefficients associés. On définit une fonction gaussienne contractée (CGTO) comme une combinaison linéaire de gaussiennes primitives (PGTOs) :

$$G_{CGTO} = \sum_{\lambda=1}^K d_{\lambda} g_{\lambda}^{PGTO}$$

$d_{\lambda}$  étant le coefficient de contraction de la gaussienne primitive  $g_{\lambda}$ .  $K$  est le degré de contraction.

La base 3-21G est une Split Valence-Double Zeta (SV-DZ), où chaque orbitale atomique des couches internes est décrite par une contraction de 3 gaussiennes primitives. Les orbitales de la couche de valence sont réparties en deux groupes : les orbitales proches du noyau sont décrites par une contraction de 2 primitives, et les orbitales éloignées par une seule gaussienne primitive.

La base 6-31 G\* : que nous avons utilisés décrit une orbitale atomique par la combinaison de six fonctions gaussiennes par orbitale de cœur, de trois autres fonctions pour la description des électrons de valence et d'une dernière fonction pour la description des électrons de valence les plus éloignés du noyau (externe). L'astérisque signifie l'utilisation d'orbitales de polarisation pour les atomes lourds.

Un autre type de fonctions est indispensable à inclure dans la base d'orbitales atomiques chaque fois que le phénomène physique décrivant la propriété étudiée nécessite une bonne description de l'espace situé au-delà des orbitales de valence (espace diffus). Ce sont les

fonctions diffuses qui augmentent la taille du nuage électronique. Pour les espèces ayant des doublets libres et les espèces chargées (anions), la présence d'orbitales diffuses est indispensable. La présence d'orbitales diffuses est notée par le signe +, celle des orbitales de polarisation, par un astérisque (\*). Par exemple la base 6-31+G\* désigne une base SV-DZ 6-31G avec des orbitales diffuses et de polarisation sur les atomes lourds ; 6-311++G\* est une base SV-TZ 6-311G avec des orbitales diffuses sur tous les atomes et des orbitales de polarisation uniquement sur les atomes lourds. D'autres bases gaussiennes ont été proposées par Dunning et Huzinaga <sup>9,10</sup>.

Dans notre étude concernant les composés arylène-cyanovinylènes nous avons utilisé la fonctionnelle B3LYP avec la base 6-31G\*. Les résultats obtenus lors de l'optimisation de la géométrie de ces composés sont en bon accord avec les données expérimentales rencontrées dans la littérature <sup>11</sup>.

## **IV.5. Résultats obtenus dans le cadre de nos calculs**

### **IV.5.1. Mécanisme de polymérisation**

Afin d'établir un mécanisme de polymérisation pour chacun des dix monomères, une étude des structures électroniques des monomères neutres ou chargés a été menée. Pour cela, nous avons de nouveau utilisé le modèle des orbitales frontières. Afin de déterminer l'affinité électronique, la largeur du gap.

### **IV.5.2 Analyse de population de Mulliken**

Les structures géométriques des monomères neutres ont été optimisées sans contraintes. La conformation plane a été soumise initialement puisque cette configuration est la plus indiquée pour les polymères <sup>12</sup>. Les potentiels d'ionisation ont été calculés comme la différence entre les énergies de la forme neutre et celle du radical-cation correspondant. L'optimisation de la géométrie de l'espèce radicale cation a été entreprise indépendamment de la structure neutre pour le calcul de la densité de spin. Les radicaux- cations ont été traités comme des systèmes à couche ouverte. Il est bien admis que le mécanisme de la polymérisation se fait généralement en deux étapes <sup>12,13</sup>. La première étape est l'oxydation du monomère pour former le radical-cation. Celle-ci dépend du potentiel d'ionisation du monomère concerné. La seconde étape est la formation d'un dimère à partir des radicaux-cations suivi de l'élimination de deux protons comme c'est schématisé dans le chapitre (II).

## IV.3.1 Étude théorique des composés de la première famille

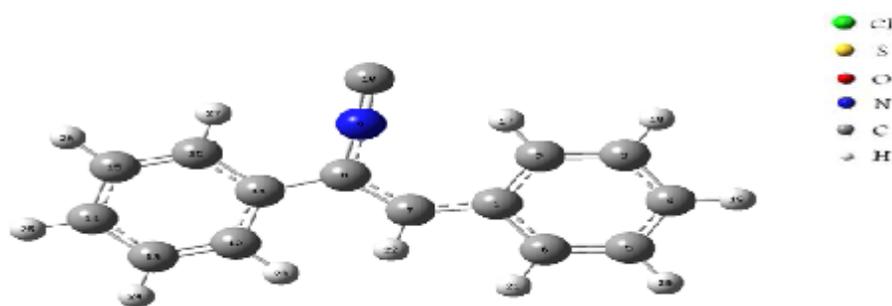
Les cinq monomères étudiés sont des arylène-cyanovinylènes de formule générale. Tous ces composés ont en commun le groupement le phényle acrylonitrile et ne diffèrent que par le substituant aromatique (R) qui peut-être :

- le phényle
- le thiényle
- le furyle
- le fluorène
- 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT)

Pour la clarté de l'écriture, nous avons aussi désigné nos composés par (I), (II), (III), (IV) et (V) qui correspondent respectivement à :

- (Z)-2,3-diphénylacrylonitrile (I)
- (Z)-2-(3-thièn-2-yl-2-phényl)-acrylonitrile (II)
- (Z)-2-(3-thièn-2-yl-2-phényl)-acrylonitrile (III)
- (Z)-2-(3-fur-2-yl-2-phényl) acrylonitrile (IV)
- (Z)-3-(2,3-dihydrothieno (3,4-b) (1,4) dioxin-5-yl)-2-phenylacrylonitrile (V).

Sur les figures IV-1 nous représentons les différents monomères avec les valeurs de leur densité de spin.



IV-1-a : Structure optimisée du monomère (I)

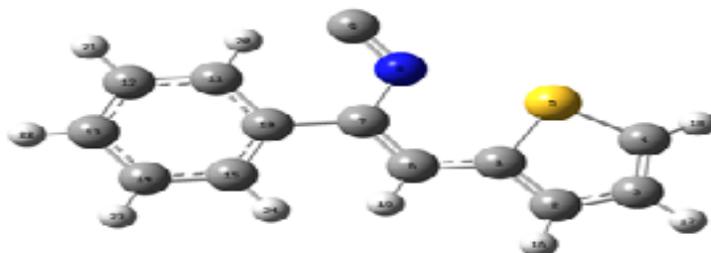
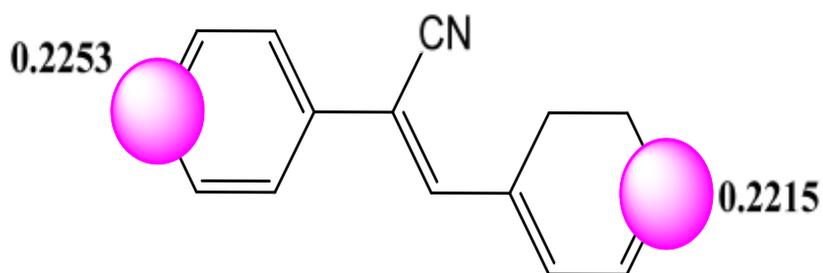


Schéma IV-1: Densité de spin du monomère (II)

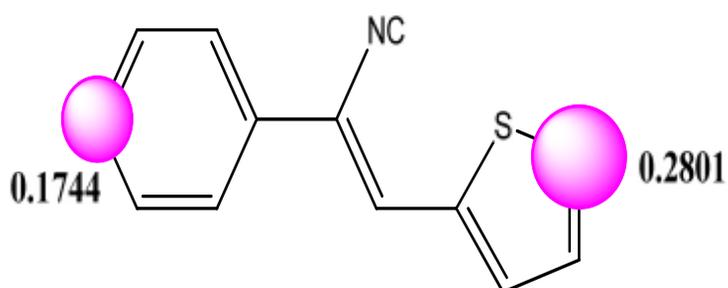
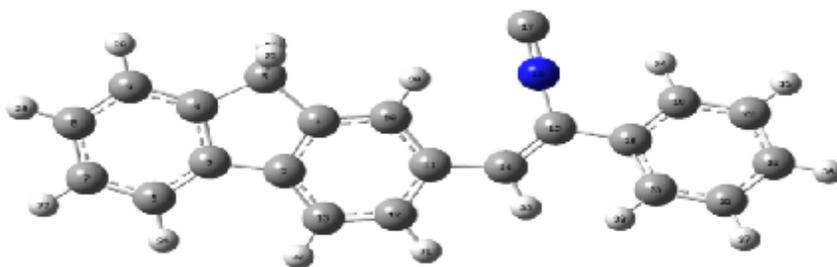
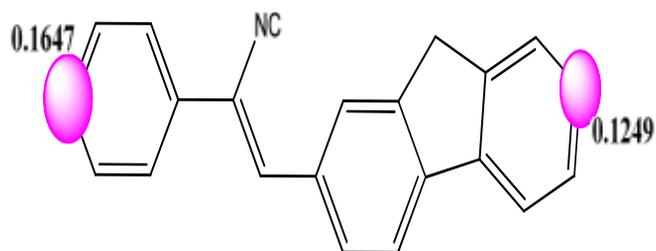


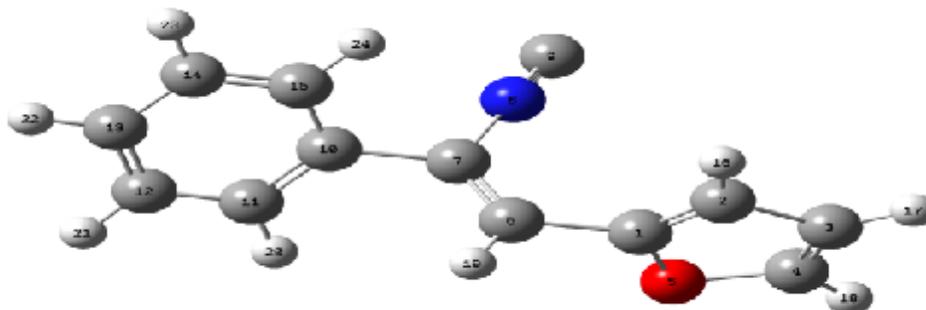
Schéma IV-2: Structure optimisée du monomère (II)



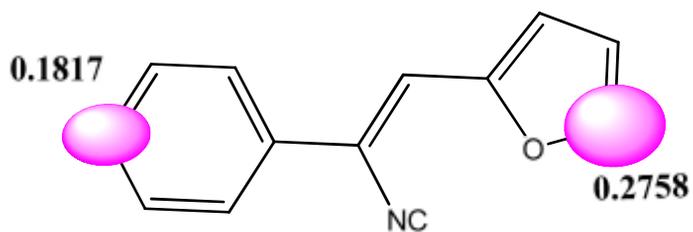
IV-1-b: Structure optimisée du monomère (III)



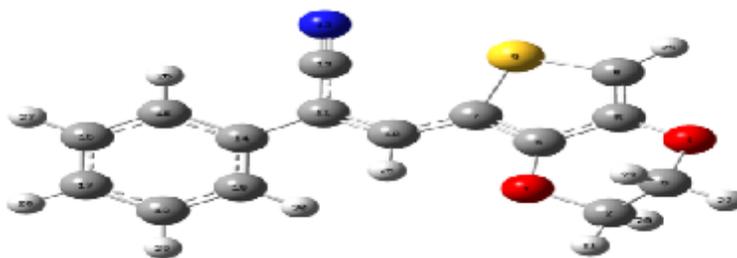
IV-1-b-2: Densité de spin du monomère (III)



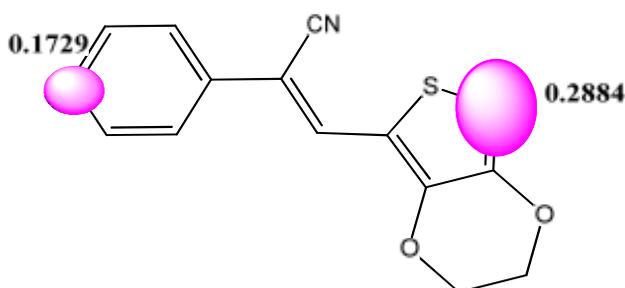
IV-1-c: Structure optimisée du monomère (IV)



IV-1-c-2: Densité de spin du monomère (IV)



IV-1-d: Structure optimisée du monomère (V)



IV-1-d-2: Densité de spin du monomère (V)

Figure IV-1: représentation de la structure géométrique et des densités de spin de la première famille (charge +1, doublet avec une surface de valeur de 0,04 [e Bohr<sup>-3</sup>]).

Au cours de nos manipulations nous avons observés la polymérisation des cinq monomères. Le calcul de la densité de spin, nous indique deux valeurs importantes sur les atomes de carbones latéraux. Aussi l'absence de l'effet stérique favorise la polymérisation. Le monomère (II) et (III) possède presque le même degré de polymérisation « densité de spin ». Ces indications sont confirmées par nos observations expérimentales qui indiquent une meilleure polymérisation pour les deux composés.

Pour le monomère (I) les deux sites actifs ont presque la même densité, ce qui provoque une dichotomie qui pourrait être à l'origine de la difficulté de sa polymérisation. Le monomère (IV) présente deux sites actifs avec des valeurs de (0.2758) et (0.1817) en densité de spin ; cette différence est favorable à sa polymérisation, contrairement au monomère (I). Pour le monomère (V), malgré la différence des valeurs de la densité de spin (0.2884) et (0.1729), il polymérise faiblement. Ceci est dû à l'encombrement remarquable autour du site (à 0.2884) apporté par les oxygènes et aussi sa faible solubilité. Ainsi le degré de polymérisation de cette première famille peut être classé comme suit : **II > III > IV > V > I**.

## IV.3.2 Étude de la polymérisation des composés de la deuxième famille

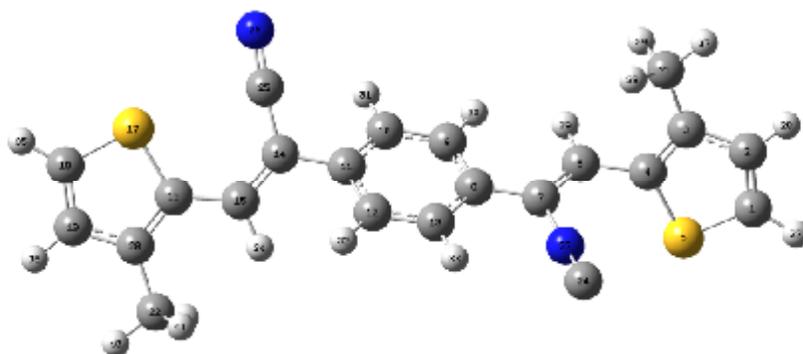
Les cinq autres monomères étudiés sont de formule générale Ar1-cyanovinylène-Ar2-cyanovinylène-Ar1. L'unité phényle central est liée en position méta ou para à deux unités cyanovinylènes substituées par un aryle qui est soit :

- 3-méthyl thiophène
- 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT)
- phénoxyphényle.

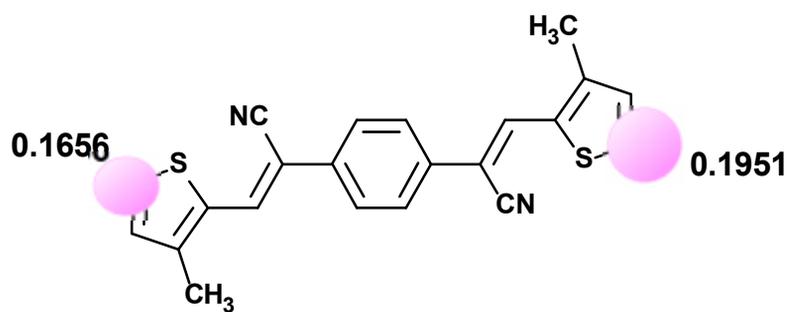
Il s'agit de :

- (2Z, 2'Z)-2,2'-benzene-1,4-diylbis [3-(3-methylthiophen-2-yl) prop-2-enenitrile]
- (2Z, 2'Z)-2,2'-benzene-1,3-diylbis [3-(3-methylthiophen-2-yl) prop-2-enenitrile]
- Di(Z)-3-(2,3-dihydrothieno (3,4-b) (1,3) dioxin-5-yl)-2-phenylacrylonitrile
- Di(Z)-3-(2,3-dihydrothieno (3,4-b) (1,4) dioxin-5-yl)-2-phenylacrylonitrile
- (Z)-2-(4-((E)-1-cyano-2(3-phenoxyphenyl) vinyl) phenyl)-3-(3phenoxyphenyl)acrylonitrile.

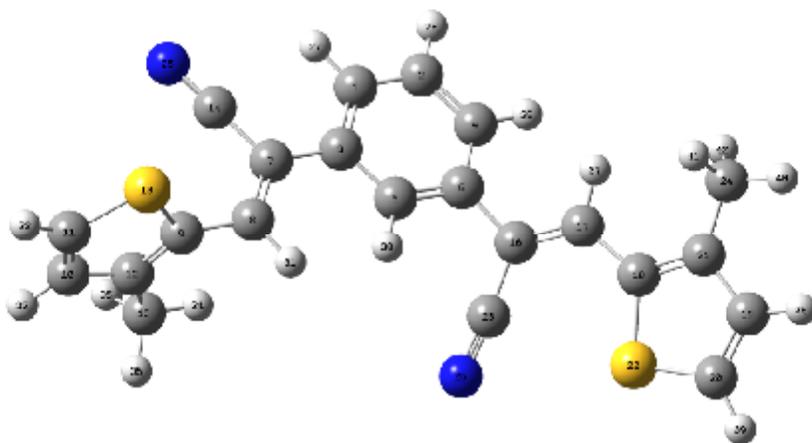
Sur les figures 2, nous présentons la structure géométrique et les valeurs de la densité de spin pour chaque motif du radical cation des composés précédents.



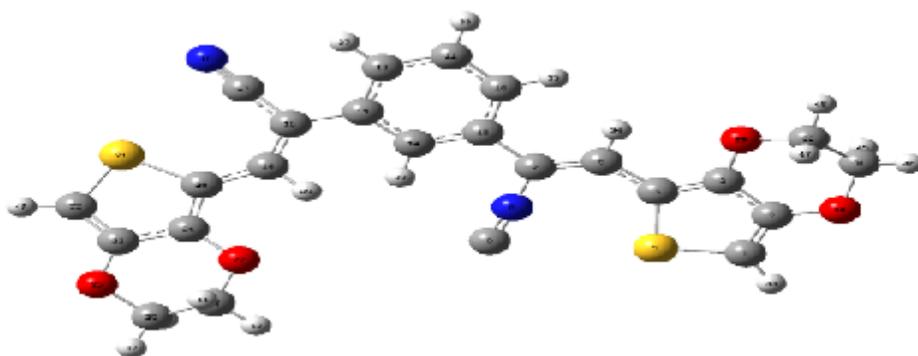
IV-2-a- : Structure optimisée du monomère (VI)



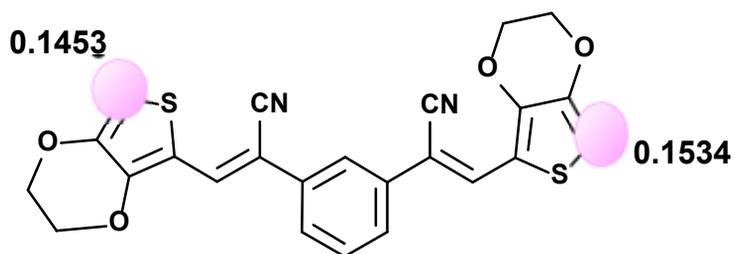
IV- 2-a-2- : Densité de spin du monomère (VI)



IV-2-b- : Structure optimisée du monomère (VII)



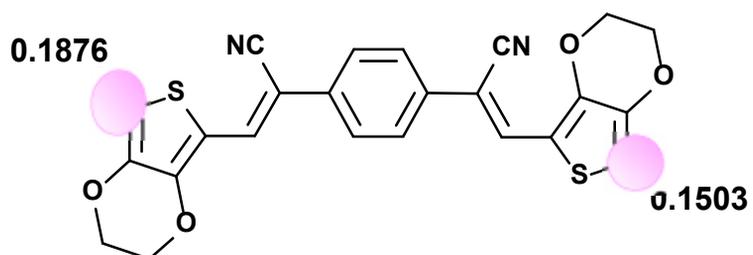
IV-2-c- : Structure optimisée du monomère (VIII)



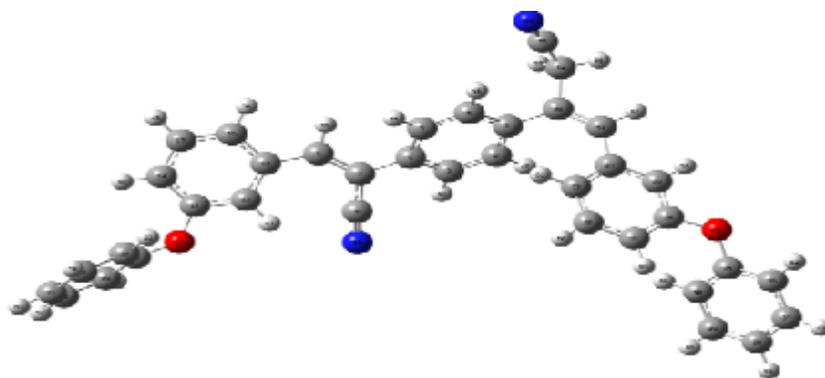
IV-2-c-2- : Densité de spin du monomère (VII)



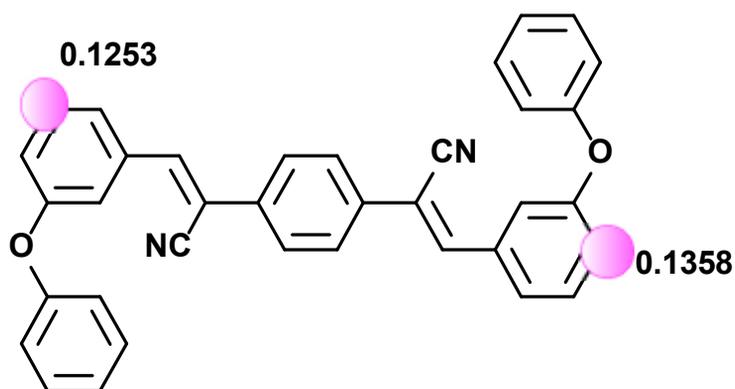
IV-2-d- : Structure optimisée du monomère (IX)



IV-2-d-2 : Densité de spin du monomère (IX)



IV-2-e- : Structure optimisée du monomère (X)



IV-2-e-2 : Densité de spin du monomère (X)

**Figure IV-2: représentation de la structure géométrique et des densités de spin des monomères de la deuxième famille (charge +1, doublet sur une surface de valeur de 0,04 [ $e$  Bohr-3]  $1/2$ ).**

Les monomères de cette deuxième famille présentent un encombrement stérique plus important que ceux de la première famille. Les composés en position para sont plus conjugués que ceux en position méta, ce qui explique leur bonne polymérisation malgré le faible écart observé entre les valeurs de leur densité de spin. D'un autre côté, nous avons calculé l'énergie de la configuration para que nous avons comparé à celle de la configuration méta, d'où il en ressort une meilleure stabilité pour les premiers. A notre avis cette faible énergie prend son origine dans le caractère conjugué et la planéité de nos molécules.

Sur la base des résultats obtenus précédemment, on peut classer le degré de polymérisation comme suit : **VI > VII > VII > IX > X**. Cette constatation a été confirmée par nos expériences électrochimiques en plus du problème de solubilité des composés avec le motif EDOT.

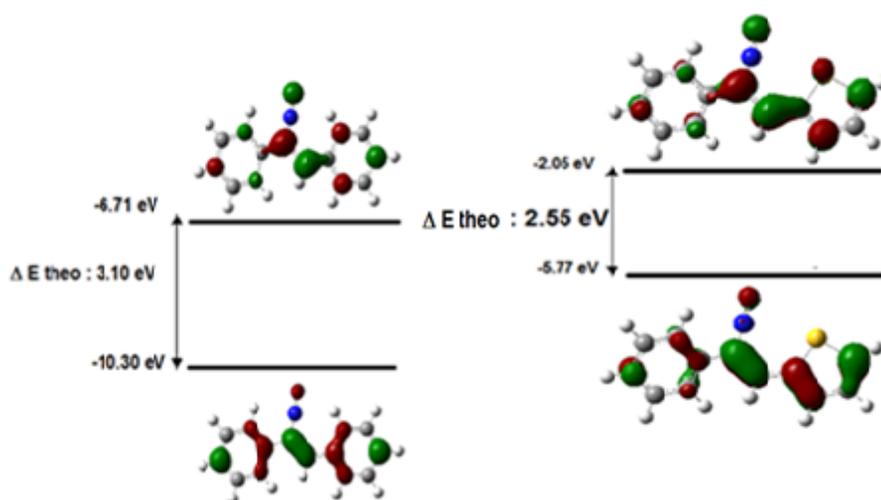
### IV.3.3 Structures électroniques

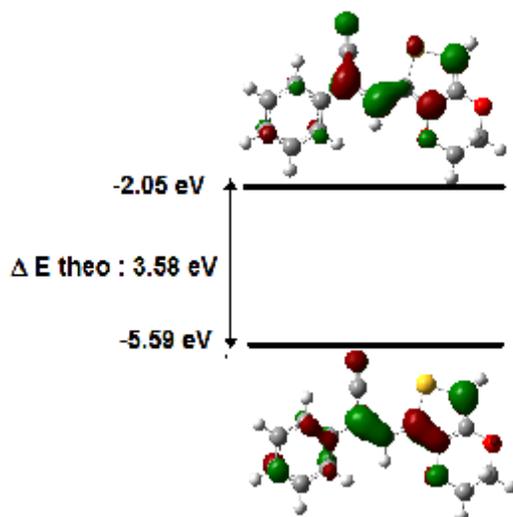
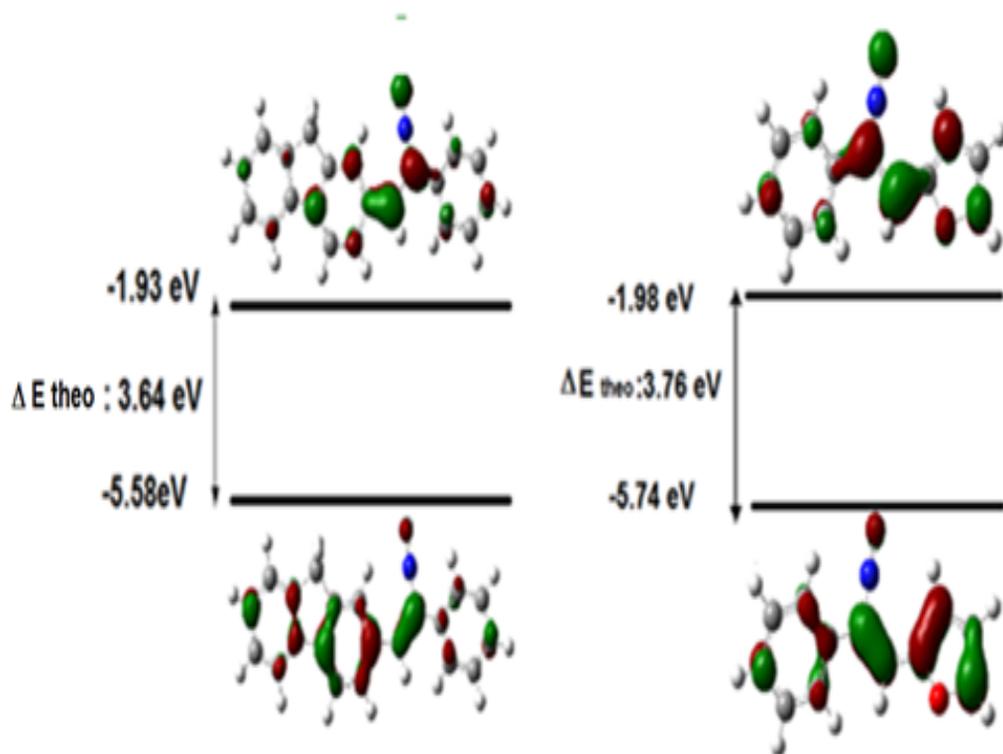
L'optimisation de la géométrie est réalisée sur ces molécules à l'état neutre. Les valeurs des bandes interdites trouvés théoriquement ont été comparées à la différence entre le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique.

Les calculs théorique effectués sur les dix monomères (de (I) jusqu'au (X)), permettent de localiser les niveaux d'énergie des orbitales frontières qui indiquent une bonne stabilité de ces

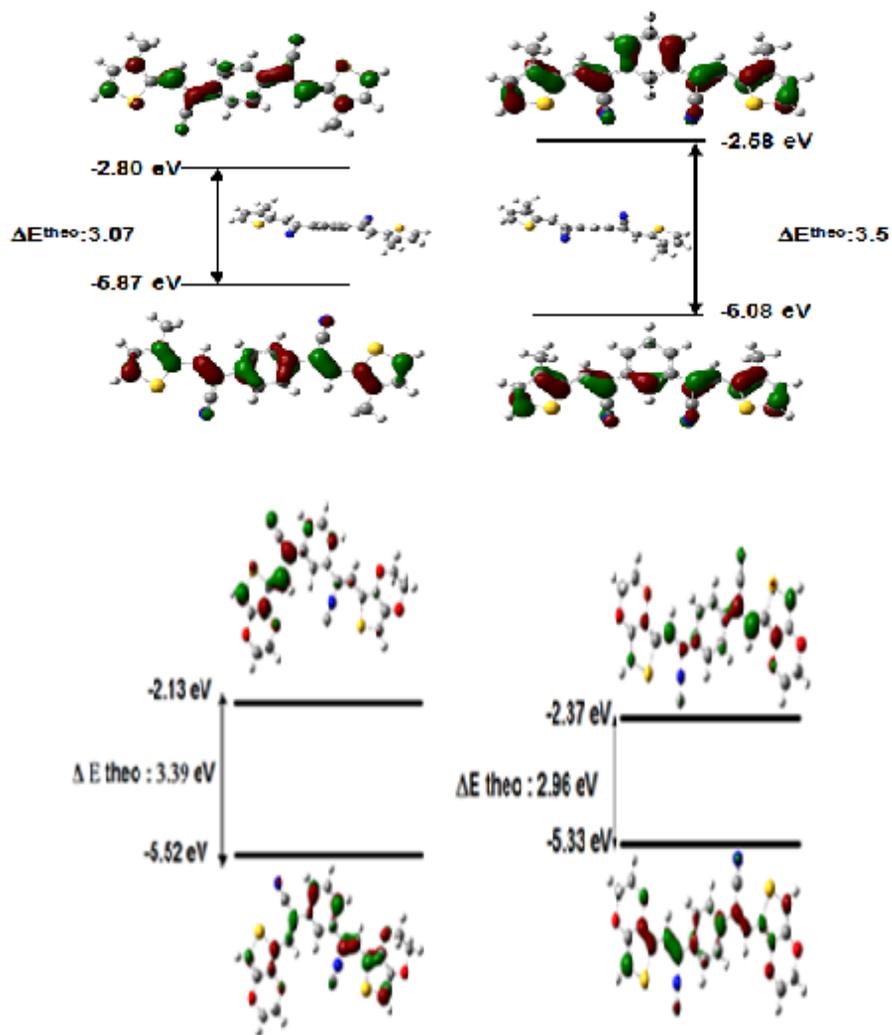
dérivés du phénylène. Sur les schémas suivant IV-3- nous représentons les orbitales frontières et la bande interdite de chacun de nos composés. On note le caractère  $\pi$  prépondérant de la HOMO et  $\pi^*$  de la LUMO. Tenant compte de la configuration orbitalaire, nous suggérons que la deuxième famille de nos composés peut être le siège d'un transfert de charge intra-moléculaire ; cette propriété peut être confirmée par des calculs en TD-DFT qui constituent les perspectives de nos travaux et justifieraient davantage le caractère dye-sensitizer de cette famille. En effet sur le tableau IV-1- nous avons rassemblé les valeurs des niveaux d'énergies de la HOMO et de la LUMO comparé à celle de ZnO utilisé comme électrode dans les cellules photovoltaïques. Il en ressort que nos composés peuvent jouer le rôle de transporteurs de charge dans les cellules à colorant.

## IV.3.3.1 Structure électronique de la première famille





IV.3.3.2 Structure électronique de la 2<sup>ème</sup> famille



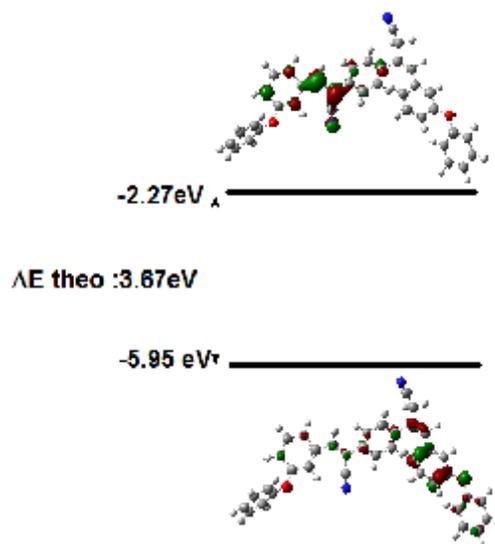
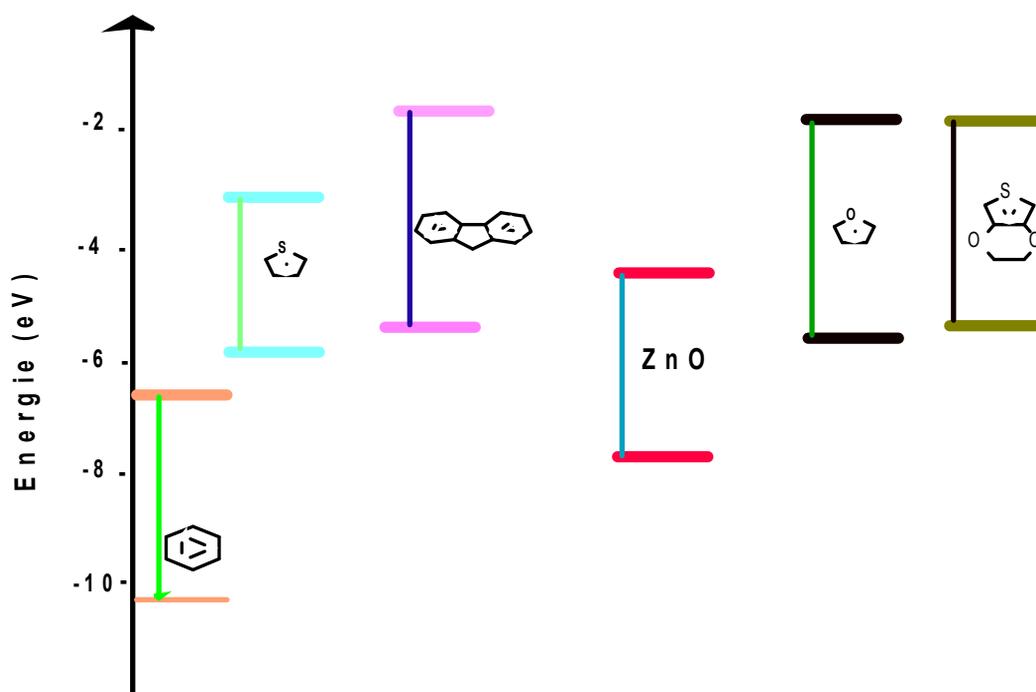


Figure IV-3: Calculs des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO des dix monomères charge nulle, singulet avec une surface de valeur de 0,04 [e Bohr-3] 1/2) et les niveaux d'énergie calculés par DFT.

Si on compare les valeurs du potentiel de ces composés avec les bandes de conduction et de valence du semi-conducteur ZnO, on constate que la LUMO de chacun de nos produits se situe entre elles **Figure IV-4** ce qui traduit leur sensibilité particulière en tant que sensibilisateur (dyesentitizers).



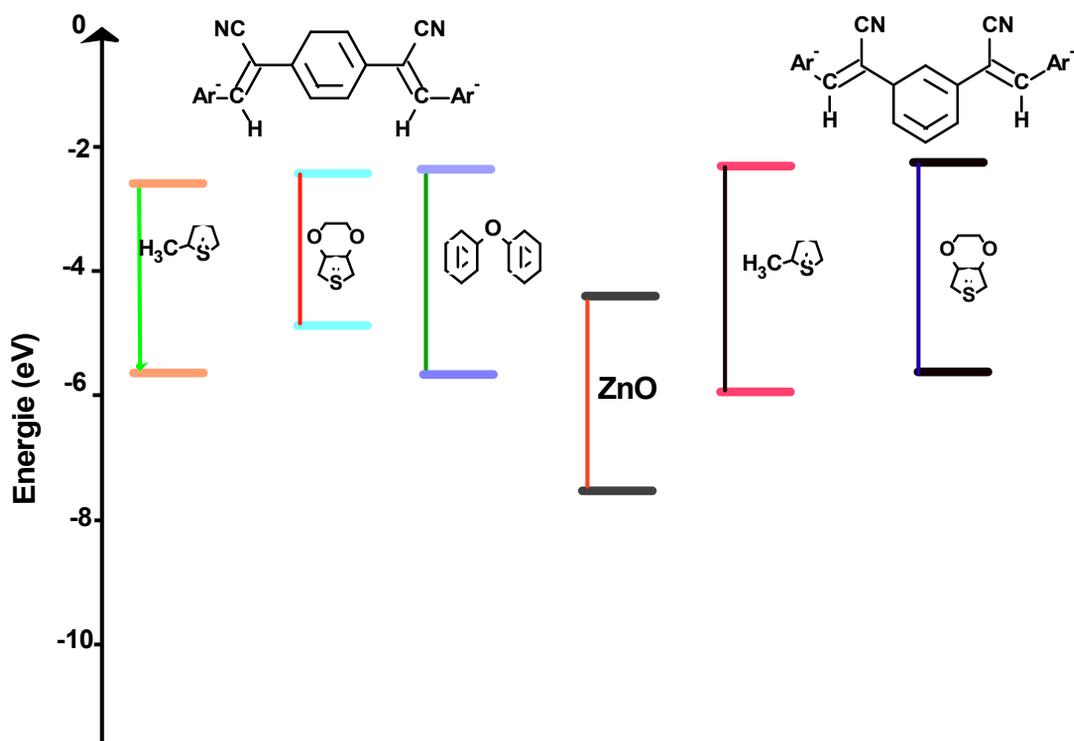


Figure IV-5: diagramme énergétique des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO des dix monomères (charge nulle, singulet avec une surface de valeur de 0,04 [e Bohr-3] 1/2) et les niveaux d'énergie calculés par D.FT

Table IV-1: Valeurs des orbitales frontières et gaps des monomères

Monomères	1 <sup>ère</sup> famille					2 <sup>ème</sup> famille				
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
HOMO (eV)	-10.3	-5.90	-5.58	-5.74	-5.59	-5.6	-5.79	-5.52	-5.33	-5.95
LUMO (eV)	-6.71	-3.35	-1.94	-1.98	-2.01	-2.50	-2.26	-2.13	-2.37	-2.27
Gap (eV)	<b>3.59</b>	<b>2.55</b>	<b>3.64</b>	<b>3.76</b>	<b>3.58</b>	<b>3.07</b>	<b>3.53</b>	<b>3.39</b>	<b>2.96</b>	<b>3.67</b>

### IV.3.4 Mesure des gaps électrochimique et optique et comparaison au gap théorique

Nous nous sommes intéressés aux calculs des gaps qui sont importants dans le cas d'une polymérisation. Les gaps sont calculés avec différentes méthodes comme cela est reporté dans le tableau-2-. A partir de ces résultats, nous constatons que l'estimation des gaps théoriques est plus élevée que ceux trouvés à partir de l'expérience (gap électrochimique et gap optique du spectre UV-

## Étude de la structure électronique des arylène-cyano-vinylènes

visible enregistré dans le solvant). Cette différence est certainement due au fait que les gaps calculés sont ceux des monomères à l'état gazeux nous n'avons pas tenu compte de l'effet de solvant.

**Table IV-2: Valeurs des gaps par les différentes méthodes**

Monomère	Théorique	Expérimentale	
	$-\epsilon\text{HOMO} - \epsilon\text{LUMO}$ gap	Electrochimie	UV
I	3.59	3.06	2.94
II	3.55	2.66	3.03
III	3.64	2.87	3.11
IV	3.76	3.04	2.94
V	3.58	2,82	3.01
VI	3.07	2.72	2.78
VII	3.5	2.91	3.07
VIII	3.96	2.6	2.90
IX	3.39	2.45	2.60
X	3.67	2.95	3.04

## IV.4 Conclusion

Dans ce dernier chapitre, nous avons étudié dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, dix composés aromatiques de la famille d'arylène cyanovinylènes.

Après l'optimisation de la géométrie des radicaux-cations de chaque monomère avec la fonctionnelle B3LYP et la base 6-31G\*, nous avons évalué leurs densités de spin en indiquant les sites les plus favorables à la polymérisation. Nous avons montré que le gap calculé est surestimé par rapport à la valeur obtenue par spectroscopie UV et par voltampérométrie cyclique. La largeur de la bande interdite et le caractère  $\pi$ - $\pi^*$  des orbitales frontières permettent de conférer une propriété de transporteurs de charge aux composés étudiés.

Les résultats obtenus dans cette partie théorique nous ont donné l'idée d'une étude en perspective concernant éventuellement la réalisation au laboratoire d'une cellule photovoltaïque organique en utilisant les polymères obtenus les plus convenables. Ce sont les polymères correspondant aux monomères de VI à IX, substitués par le 3-méthylthiophène ou l'EDOT en position méta ou para, qui ont donné des résultats intéressants, en particulier avec une faible largeur de la bande interdite.

## IV.5 Références :

1. Schlegel H B, *J Comput Chem* (1982) 3:214.
2. Zhao. Y. Truhlar. D. G. «The M06 suite of density functionals.....of four M06-class functionals and 12 other functionals ». *Chem Account* (2008) 120: 215-241.
3. A. D. Becke, *Phys. Rev., B*, 1988, 38, 3098.
4. C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 1988, 37, 785.
5. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, 98, 5648.
6. J. C. Slater, *J. Chem. Phys.*, 1930, 36, 57.
7. S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc.* 1950, A200, 542.
8. E. Clementi, Ed., « Modern Techniques in Computational Chemistry», MOTECCM 89, (ESCOM, Leiden), 1989.
9. S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* 1965, 42, 1293.
10. T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* 1971, 55, 716.
11. Arnold C. A, Wilfredo C. C, Rolando V. B, Reynaldo M. V, Hitoshi M, Edgar W.I and Angelina M. B « AB INITIO AND DENSITY FUNCTIONAL STUDIES OF POLYTHIOPHENE ENERGY BAND GAP », NECTEC Technical Journal, Vol.II, No. 9.
12. M. Pelletier, F. Brisse, *Acta Crystallogr., Section C, Cryst. Struct. Commun.* 50 (1994) 1942.
13. G. Barbarella, M. Zambianchi, A. Bongini, L. Antolini, *Adv. Mater.*4 (1992) 282.

## *Conclusion*

Au cours de ce travail, nous avons étudié l'électropolymérisation de quelques monomères synthétisés qui sont des dérivés des arylène-cyanovinylènes. Leur électropolymérisation est effectuée soit par voltamétrie cyclique sur microélectrode de platine en milieu  $\text{Bu}_4\text{PF}_6$  ou  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$   $10^{-2}\text{M}$  /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , soit à potentiel contrôlé fixe par chronocoulométrie sur électrode d'ITO ou sur électrode de platine de plus grande surface. Cette dernière méthode permet de récupérer une quantité de polymère pour en faire sa caractérisation spectroscopique et physico-chimique. Le matériau déposé sur l'électrode est coloré et donc visible à l'œil nu.

Etudié par voltamétrie cyclique, le polymère se présente comme un système rédox réversible, oxydable à un potentiel inférieur à celui du monomère. Ce système réversible correspond en oxydation, au dopage positif du film déposé et le balayage retour, à son dédopage.

Les résultats concernant les cinq substrats de la première famille Ar1-cyanovinylène-Ar2 (avec Ar2 : phényl et Ar1 : phényl (I), thiényl (II), fluorényl (III), furyl (IV), 3,4-éthylènedioxythiényl (V)) ont montré que tous les monomères se polymérisent dans nos conditions expérimentales, mais à un potentiel très anodique, sauf le diphenyl-acrylonitrile qui subit une faible électropolymérisation.

L'étude anodique de ces matériaux montre un dopage positif, quasiment réversible pour le poly (II) et poly (IV). Pour l'étude cathodique par voltammétrie cyclique, seul le poly(II) possède un système réversible présentant un dopage négatif stable.

Les résultats obtenus au terme de ce mémoire de thèse montrent clairement que la substitution des groupements aryles change l'effet de l'électropolymérisation des monomères, améliorant les propriétés conductrices des polymères, ce qui confirme l'hypothèse communément admise, qui suppose que l'insertion du groupement thiényl dans ce type de matériau améliore les propriétés électronique. C'est le cas du poly (II) qui possède un dopage p et n quasiment réversible (80%) avec un taux de dopage de 0.5.

Les spectres UV-visible qui présentent l'évolution de l'absorbance par rapport à la longueur d'onde montrent un étalement très important vers 800 nm indiquant une importante augmentation de la conjugaison, et l'estimation des gaps optiques

indiquent que ces matériaux sont conducteurs vu les valeurs motionnées. Les bandes de 600-800 nm sont attribuées aux transitions électroniques du niveau polaronique vers l'orbitale  $\pi$  et de l'orbitale  $\pi^*$  vers l'état polaronique et que ces polymères fluorescent en émettant des couleurs dans le jaune, le bleu et le vert.

Les résultats concernant l'étude comparative d'électropolymérisation entre les cinq autres substrats étudiés, qui sont de type  $Ar_1$ -cyanovinylène- $Ar_2$ -cyanovinylène- $Ar_1$  ont montré que les monomères (VI, VII, VIII, IX, X) fournissent des polymères stables et promettent une bonne conductivité. D'un autre côté, les polymères à unité méthyl-thiophène (VI para et VII méta) possèdent un dopage p et n réversibles. Les polymères VIII et IX substitués respectivement en méta et en para par l'EDOT ont donné des résultats moins intéressants à cause de leur faible solubilité. On peut conclure que la substitution joue un grand rôle dans la polymérisation, et ceci ne peut être lié qu'à la stabilité du radical-cation.

Sur les spectres IR de tous les polymères, on retrouve la bande bien caractéristique de la fonction nitrile vers  $2205\text{-}2210\text{ cm}^{-1}$  et une autre bande caractéristique l'anion dopant  $PF_6^-$  ou  $BF_4^-$  vers 840 ou 1080nm.

Dans le but de déterminer les propriétés conductrices des polymères (VIII) et (IX) électrodéposés à la surface de l'électrode de platine, nous avons étudié par voltammétrie cyclique en milieu dichlorométhane ( $CH_2Cl_2/Bu_4NPF_6$  0.2M), leurs comportements comme « électrodes modifiées » vis à vis de quatre systèmes rédox : la 9-fluorénone et la p-benzoquinone sont testées en réduction, et le ferrocène et la phénothiazine en oxydation, les quatre composés étant stables électrochimiquement sur électrode de Pt. Le polymère (IX) substitué en position para se comporte comme une électrode métallique, quel que soit la position du potentiel d'oxydation ou de réduction des systèmes testés, avant ou après celle du polymère.

Ajoutons que les calculs de densité de charge au niveau des différents sites actifs des radicaux-cations ont montré que le site du carbone du cycle aromatique latéral présente la plus forte densité. A partir de ce résultat, nous avons proposé un agencement des molécules de monomères dans la matrice polymère.

Une autre étude théorique avec la DFT est faite sur les monomères après avoir optimisé les molécules, dans le but de calculer le gap théorique ; ce dernier est

comparé avec le gap électrochimique calculé à partir des voltampérogrammes tracés en solution électrolytique et le gap optique, à partir des spectres UV-visible enregistrés dans le solvant.

Nous constatons que les gaps théoriques sont plus élevés que les gaps trouvés à partir de l'expérience. Cette différence est certainement due au fait que les monomères ne se trouvent pas dans les mêmes conditions de travail.

Nous concluons sur les perspectives de ce travail qui pour nous doivent correspondre à une caractérisation plus approfondie des polymères synthétisés et à leur test comme couche active dans les diodes organiques.

## **Chapitre V: Annexes**

## **V.1 Les produits chimiques utilisés**

### **V.1.1 L'électrolyte-support**

C'est un sel d'ammonium, l'héxafluorophosphatetétrabutylammonium ou bien le tétrafluoroboratetétrabutylammonium. Ces substances sont recommandées parce qu'elles ne présentent pas de risque d'explosion durant l'évaporation du solvant, ce qui n'est pas le cas des perchlorates.

### **V.1.2 Les solvants**

Les solvants utilisés sont l'acétonitrile et le dichlorométhane. L'acétonitrile est l'un des solvants polaires aprotiques les plus utilisés aussi bien lors d'une oxydation que d'une réduction. C'est un excellent solvant pour plusieurs substrats organiques et assez pour quelques sels organiques et inorganiques. Il est miscible avec l'eau et permet une grande conductivité due à une grande constante diélectrique. Son seul inconvénient est sa toxicité.

Avant utilisation, les deux solvants sont distillés sous  $P_2O_5$  et gardés sous tamis moléculaire.

### **V.1.3 L'alumine**

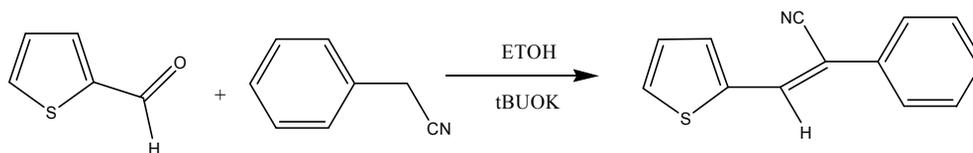
Ajoutée pour supprimer l'eau résiduelle dans le milieu électrolytique, l'alumine est chauffée à 350°C sous vide dans un tube pyrex pendant plus de 15h avant chaque utilisation ; le tube est ouvert sous atmosphère d'azote pour éviter l'entrée de l'humidité de l'air ambiant.

## **V.2 Synthèse des différents monomères étudiés**

### **V.2.1 Synthèse des monomères de la première famille**

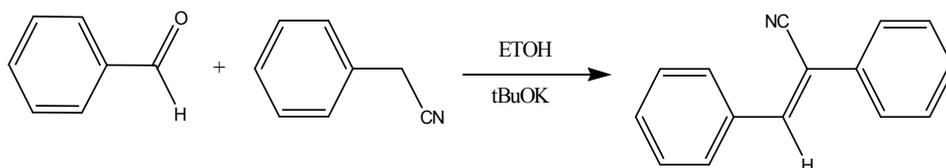
Les différents monomères synthétisés sont le (Z)-3-diphénylacrylonitrile, le Z-(3-thiényl-2-phényl)-acrylonitrile, le Z-(3-fluorényl-2-phényl)-acrylonitrile, le Z-(3-furyle-2-phényl)-acrylonitrile et le Z-(3-(3,4-éthylènedioxythiényl)-2-phényl) acrylonitrile.

Ces monomères sont préparés par la condensation de l'aldéhyde correspondant en présence de phénylacétonitrile et de tert-butoxyde de potassium, t-BuOK, en milieu  $C_2H_5OH$ <sup>1</sup>.



Par exemple, pour le 2-(3-thiényl-2-yl-2-phényl) acrylonitrile, la synthèse est réalisée comme suit : dans un ballon tricol flammé et mis sous azote, on place le phénylacétonitrile (5.7mmol) ; puis le 2-thiophène carboxaldéhyde (5mmol) est ajouté à la seringue. Une solution formée de tert-butoxyde potassium (0.35mmol) dans 15ml d'éthanol anhydre est additionnée et le mélange est maintenu à reflux. Après deux heures de synthèse environ, le précipité formé est laissé sous agitation pendant deux autres heures. Après refroidissement et filtration de la solution, le précipité obtenu est lavé soigneusement avec l'éthanol glacé.

- **Caractéristiques du (Z)-2,3-diphénylacrylonitrile**



$C_{15}H_{11}N$ , poudre blanche, P.F=  $85^{\circ}C$ , (63.33%).

**RMN  $^1H$  (250MHz;  $CDCl_3$ ;  $\delta_{Hppm}$ , JHz):** 7.52 (m, 6H); 7.81 (dd, 2H); 7.945 (s, 1H); 8.03 (dd, 2H).

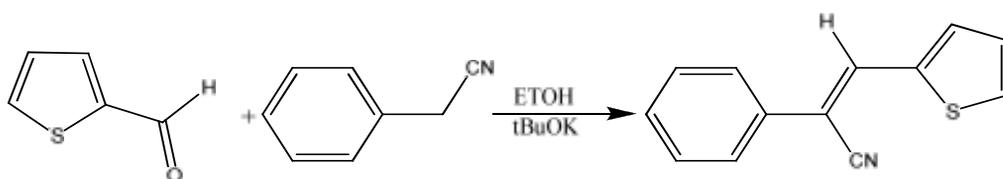
**IR (KBr ;  $vc_m^{-1}$ ) :** =  $3000cm^{-1}$  : bande de vibration d'élongation  $C=C$  du cycle aromatique (dans le plan).

- $2200\ cm^{-1}$ : bande de vibration d'élongation de la liaison  $C\equiv N$  (dans le plan).
- $1900\ cm^{-1}$ : bande de vibration d'élongation de la liaison  $C=C$  du cycle aromatique (hors du plan).
- $1600cm^{-1}$  : bande de vibration d'élongation de la liaison éthylénique  $C=C$  (dans le plan).

- 1200-1400  $\text{cm}^{-1}$ : bande de vibration d'élongation de la liaison  $\text{C}=\text{C}$  cycle aromatique (dans le plan).
- 400-1000  $\text{cm}^{-1}$ : bande de déformation de la liaison  $\text{C}=\text{C}$  (hors du plan).

UV (DMF ;  $\lambda_{\text{max}}$ nm) : une bande à 368 nm.

- **Caractéristiques du Z-(3-thién-2-yl-2-phényl)-acrylonitrile**



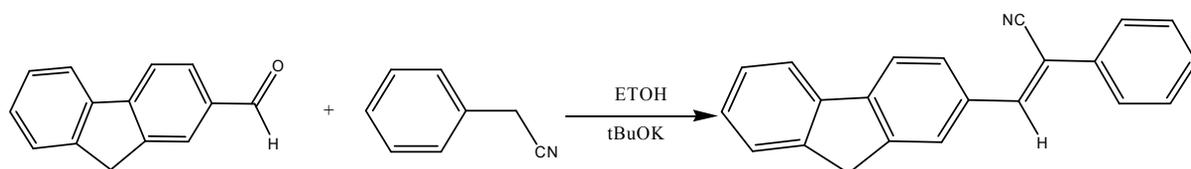
**RMN  $^1\text{H}$  (250MHz ;  $\text{CDCl}_3$  ;  $\delta$ ppm) :** 7.26 (dd, 1H,  $J_3=5.06$ ,  $J_4=2.72$ ) ; 7.48 (m, 3H) ; 7.8 (m, 4H). 8.15(s, 1H).  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NS}$ , poudre orangé, P.F=86°C. (56.63%)

**IR (KBr ;  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ )**

- 2900-3400  $\text{cm}^{-1}$ : bande de vibration d'élongation  $\text{C}=\text{C}$  du cycle aromatique (hors du plan).
- 2200  $\text{cm}^{-1}$ : bande de vibration d'élongation de la liaison  $\text{C}\equiv\text{N}$  (dans le plan).
- 1600  $\text{cm}^{-1}$ : bande de vibration d'élongation de la liaison éthylénique  $\text{C}=\text{C}$  (dans le plan).
- 1370  $\text{cm}^{-1}$ : bande de vibration d'élongation de la liaison  $\text{C}=\text{C}$  du cycle aromatique (dans le plan).
- 600-900  $\text{cm}^{-1}$ : bande de vibration d'élongation de la liaison  $\text{C}=\text{C}$  du cycle aromatique (hors du plan).

UV (DMF ;  $\lambda_{\text{max}}$ nm) : une bande à 330 nm.

- **Caractéristiques du Z-(3-fluorén-2-yl-2-phényl)-acrylonitrile**



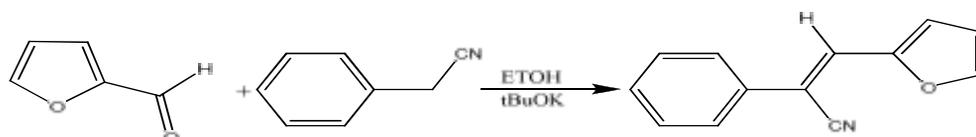
**RMN  $^1\text{H}$  (250MHz;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta_{\text{H}}$ ppm, JHz):** 4(s, 2H) ; 7.425(m, 5H, cycle aromatique) ; 7.625(d, 2H, J= 7.54) ; 7.73 (t, 2H,  $J_3= 7.41$ ,  $J_4=1.33$ ) ; 7.875(d, 3H, J= 6.7) ; 8.21(s, 1H).  $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}$ , poudre jaune, P.F = 118°C, (53.33%).

**IR (KBr ;  $\text{vcm}^{-1}$ ) :**

- 2900-3400  $\text{cm}^{-1}$ : bande de vibration d'élongation  $\text{C}=\text{C}$  du cycle aromatique (hors du plan).
- 2200  $\text{cm}^{-1}$ : bande de vibration d'élongation de la liaison  $\text{C}\equiv\text{N}$  (dans le plan).
- 1600  $\text{cm}^{-1}$ : bande de vibration d'élongation de la liaison éthylénique  $\text{C}=\text{C}$  (dans le plan).
- 1000-1300  $\text{cm}^{-1}$ : bande de déformation de la liaison  $\text{C}=\text{C}$  (dans le plan).
- 700-900  $\text{cm}^{-1}$ : bande de vibration d'élongation de la liaison  $\text{C}=\text{C}$  (hors du plan).

**UV (DMF ;  $\lambda_{\text{max}}$ nm) :** Une bande à 338 nm

- **Caractéristiques du Z-(3-fur-2-yl-2-phényl)acrylonitrile**



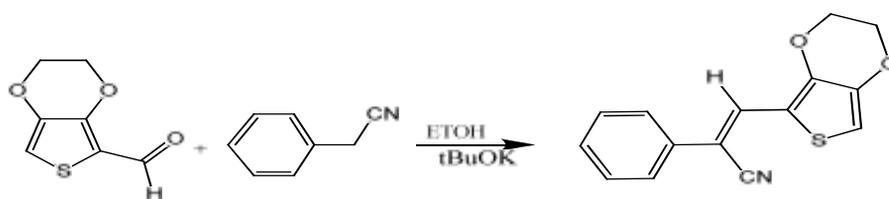
**RMN  $^1\text{H}$  (250MHz ;  $\text{CDCl}_3$  ;  $\delta_{\text{H}}$ ppm, JHz) :** 6.685 (dd, 1H, J= 3.75,) ; 7.24 (dd, 1H, J= 3.66,) ; 7.41 (dd, 2H,  $J_3=6.66$ ,  $J_4= 2.73$ ,) ; 7.45 (s, 1H, H éthylénique) ; 7.48 (t, 1H, J= 2.23) ; 7.66 (td, 3H, H du cycle benzénique).  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NO}$ , poudre marron foncé, P.F= 43°C, (64%).

**IR (KBr,  $\text{v cm}^{-1}$ ) :**

- 2900-3400  $\text{cm}^{-1}$ : bande de vibration d'élongation  $\text{C}=\text{C}$  du cycle aromatique (hors du plan).
- 2200  $\text{cm}^{-1}$ : bande de vibration d'élongation de la liaison  $\text{C}\equiv\text{N}$  (dans le plan).
- 1600  $\text{cm}^{-1}$ : bande de vibration d'élongation de la liaison éthylénique  $\text{C}=\text{C}$  (dans le plan)
- 1400  $\text{cm}^{-1}$ : bande de vibration d'élongation  $\text{C}=\text{C}$  à côté du O (hors du plan).
- 700-1000  $\text{cm}^{-1}$ : bande de vibration d'élongation de la liaison  $\text{C}=\text{C}$  (hors du plan).

UV (DMF ;  $\lambda_{\text{max}}$  nm) : Une bande à 340 nm.

- **Caractéristiques du (Z)-(-3-(3,4-éthylendioxythièn-2-yl)-2-phénylacrylonitrile**



RMN  $^1\text{H}$  (250MHz ;  $\text{CDCl}_3$  ;  $\delta_{\text{H}}$  ppm, JHz) : 4.25(d, 4H) ; 7.24 (s, 1H) ; 7.41 (m, 1H) ; 7.6 ( m, 2H) ; 7.7 ( s, 1H) 7.8 (m, 2H).  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$ , poudre jaune foncé, P.F= 43°C, (64%).

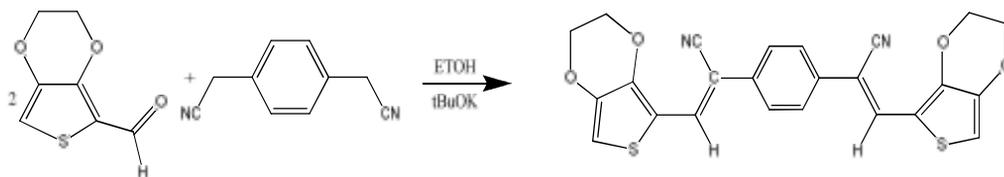
IR (KBr,  $\text{vcm}^{-1}$ ) :

- 3200  $\text{cm}^{-1}$ : bande de vibration d'élongation de la liaison C-H (cycle aromatique thiophène)
- 2900  $\text{cm}^{-1}$ : bande de vibration d'élongation de la liaison C-H (cycle aromatique)
- 2200  $\text{cm}^{-1}$ : bande de vibration d'élongation de la liaison  $\text{C}\equiv\text{N}$  (dans le plan)
- 1700-1500  $\text{cm}^{-1}$ : bande de vibration de déformation de la liaison  $\text{C}=\text{C}$  (groupement éthylénique)
- 1400  $\text{cm}^{-1}$ : bande de vibration de déformation de la liaison C-C (cycle aromatique)
- 1200  $\text{cm}^{-1}$ : bande de vibration de déformation de la liaison C-C (cycle EDOT)

UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ;  $\lambda_{\text{max}}$  nm) : Deux bandes à 361,74 nm.

- II-2- 2-Synthèse des monomères de la deuxième famille

### Caractérisation du Di(Z)-3-(2,3-dihydrothieno (3,4-b) (1,4)dioxin-5-yl)-2-phenylacrylonitrile



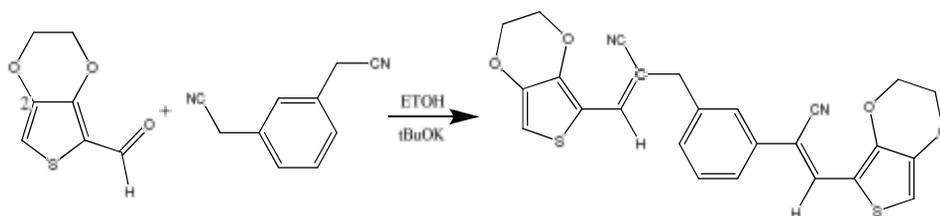
4.3 (m, 4H); 4.4 (m, 4H); 7.1 (s, 2H); 7.73 (s, 4H); 7.88 (d, 2H) C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>  
Poudre jaune, PF= 101°C, (%).

#### IR (KBr, vcm<sup>-1</sup>) :

- 2900 cm<sup>-1</sup> : bande de vibration d'élongation de la liaison C-H (cycle aromatique thiophène)
- 2800 cm<sup>-1</sup> : bande de vibration d'élongation de la liaison C-H (cycle aromatique centrale)
- 2200 cm<sup>-1</sup> : bande de vibration d'élongation de la liaison C≡N (dans le plan).
- 1500-1300 cm<sup>-1</sup> : bande de vibration de déformation de la liaison C-C (cycle aromatique)
- 1100-740 cm<sup>-1</sup> : bande de vibration de déformation de la liaison C-C (EDOT)

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ; λ<sub>max</sub>nm) : deux bandes la première à 250,93 la deuxième à 403,42 nm.

### Caractérisation du Di(Z)-3-(2,3-dihydrothieno (3,4-b) (1,4) dioxin-5-yl)-2-phenylacrylonitrile



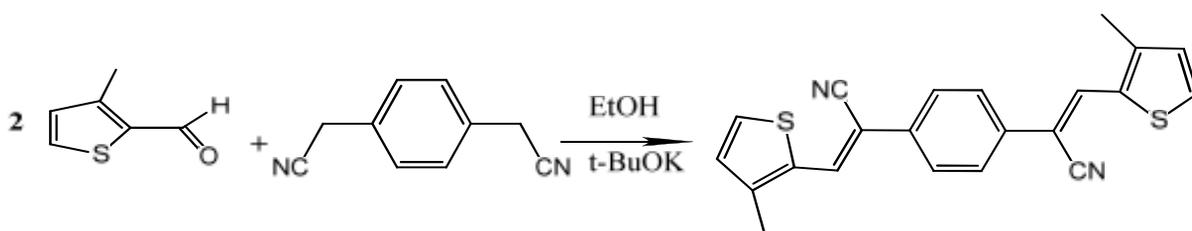
**RMN <sup>1</sup>H (250MHz ; CDCL<sub>3</sub> ;δ<sub>H</sub>ppm, JHz) :** 4.42 - 4.29 (m, 8H); 7.09 (s, 2H); 7.58-7.50 (m, 1H); 7.64 (d, 1H); 7.67 (t, 1H) C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> Poudre moutarde, PF= 265°C, (%).

**IR (KBr, vcm<sup>-1</sup>) :**

- 3000-2900 cm<sup>-1</sup> : bande de vibration d'élongation de la liaison C-H (cycle aromatique thiophène)
- 2800 cm<sup>-1</sup> : bande de vibration d'élongation de la liaison C-H (cycle aromatique centrale)
- 2200 cm<sup>-1</sup> : bande de vibration d'élongation de la liaison C≡N (dans le plan).
- 1570-1300 cm<sup>-1</sup> : bande de vibration de déformation de la liaison C-C (cycle aromatique)
- 1100-680 cm<sup>-1</sup> : bande de vibration de déformation de la liaison C-C (EDOT)

**UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ;λ<sub>max</sub>nm) :une bande principale à 376,7nm**

**Caractérisation du (2Z, 2'Z)-2,2'-benzene-1,4-diylbis [3-(3-methylthiophen-2-yl) prop-2-enenitrile.**



**RMN <sup>1</sup>H (250MHz ; CDCL<sub>3</sub> ;δ<sub>H</sub>ppm, JHz) :** 2.37 (s, 6H); 6.9 (d, 2H); 7.42 (d, 4H); 7.64 (s, 2H); 7.73 (d, 2H) C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> poudre jaune claire, PF = 212°C.

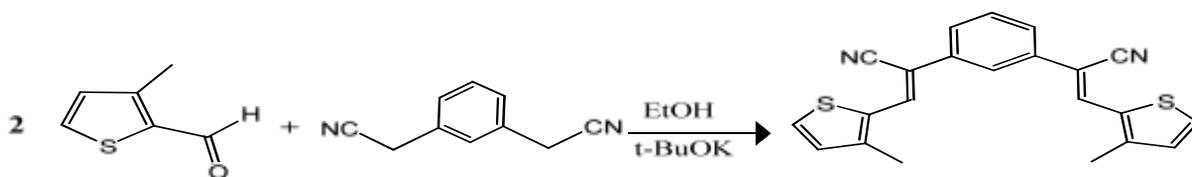
**IR (KBr, vcm<sup>-1</sup>) :**

- 2900-2900 cm<sup>-1</sup>: bande de vibration d'élongation de la liaison C-H (cycle aromatique)
- 2200 cm<sup>-1</sup> : bande de vibration d'élongation de la liaison C≡N (dans le plan)

- 1570-1334  $\text{cm}^{-1}$ : bande de vibration d'élongation de la liaison C=C (groupement éthylénique)
- 825-600  $\text{cm}^{-1}$ : bande de vibration de déformation des C-H

**UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ;  $\lambda_{\text{max}}$ nm) : deux bandes la première à 241 nm et l'autre vers 391 nm.**

**Caractérisation du (2Z, 2'Z)-2,2'-benzene-1,3-diylbis [3-(3-methylthiophen-2-yl) prop-2-enenitrile]**



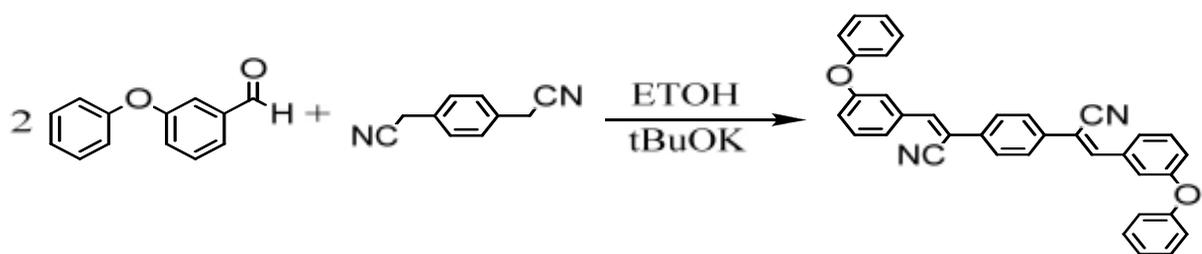
**RMN  $^1\text{H}$  (250MHz;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta_{\text{H}}$ ppm, JHz):** 2.37 (s, 6H); 6.9 (s, 2H); 7.44 (s, 1H); 7.46 (t, 1H); 7.56 (d, 2H); 7.69 (s, 2H) 7.77 (d, 2H), Poudre jaune foncé, PF= 192°C.

**IR (KBr,  $\text{vcm}^{-1}$ ) :**

- 3000-200  $\text{cm}^{-1}$ : bande de vibration d'élongation de la liaison C-H (cycle aromatique)
- 2200  $\text{cm}^{-1}$ : bande de vibration d'élongation de la liaison  $\text{C} \equiv \text{N}$  (dans le plan)
- 1500-1200  $\text{cm}^{-1}$ : bande de vibration d'élongation de la liaison C=C (groupement éthylénique)
- 820-600  $\text{cm}^{-1}$ : bande de vibration de déformation des C-H

**UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ;  $\lambda_{\text{max}}$ nm) : deux bandes la première à 277 nm et l'autre vers 358 nm.**

**Caractérisation du (Z)-2-(4-((E)-1-cyano-2(3-phenoxyphenyl) vinyl)phenyl)-3-(3phenoxyphenyl)acrylonitrile**



**RMN  $^1\text{H}$  (250MHz;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta_{\text{H}}$ ppm, JHz):** 2.37 (s, 6H); 6.9 (s, 2H); 7.44 (s, 1H); 7.46 (t, 1H); 7.56 (d, 2H); 7.69 (s, 2H) 7.77 (d, 2H), Poudre jaune foncé, PF= 192°C.

**IR (KBr,  $\text{vcm}^{-1}$ ):**

- 3000-200  $\text{cm}^{-1}$ : bande de vibration d'élongation de la liaison C-H (cycle aromatique)
- 2200  $\text{cm}^{-1}$ : bande de vibration d'élongation de la liaison  $\text{C} \equiv \text{N}$  (dans le plan)
- 1500-1200  $\text{cm}^{-1}$ : bande de vibration d'élongation de la liaison C=C (groupement éthylénique)
- 820-600  $\text{cm}^{-1}$ : bande de vibration de déformation des C-H

**UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ;  $\lambda_{\text{max}}$ nm) :** deux bandes la première à 277 nm et l'autre vers 358 nm.

### **-Autres techniques utilisées :**

Toutes les techniques utilisées, qu'elles soient électrochimiques ou spectroscopiques ou chromatographiques, sont développées ou citées brièvement ci-dessous.

#### **-a- Techniques électrochimiques**

Nous décrivons les montages et les conditions que nous avons imposés lors de nos études électrochimiques.

#### **-a-α- Conditions opératoires en voltamétrie cyclique**

- **Principe**

La voltamétrie cyclique à variation linéaire de potentiel est une méthode électrochimique classique qui permet d'étudier les phénomènes intervenant à l'interface électrode-électrolyte, donc de caractériser les réactions à transfert de charges.

Elle consiste à appliquer à l'électrode de travail une tension triangulaire variant linéairement en fonction du temps entre deux valeurs extrêmes ( $E_c$  et  $E_a$ ). Soit:

$$E(t) = E_i \pm vt$$

Avec  $E$  : potentiel de l'électrode au temps  $t$

$E_i$  : potentiel initial de l'électrode, choisi dans un domaine où aucune substance n'est électroactive.

$v$  : vitesse de balayage du potentiel

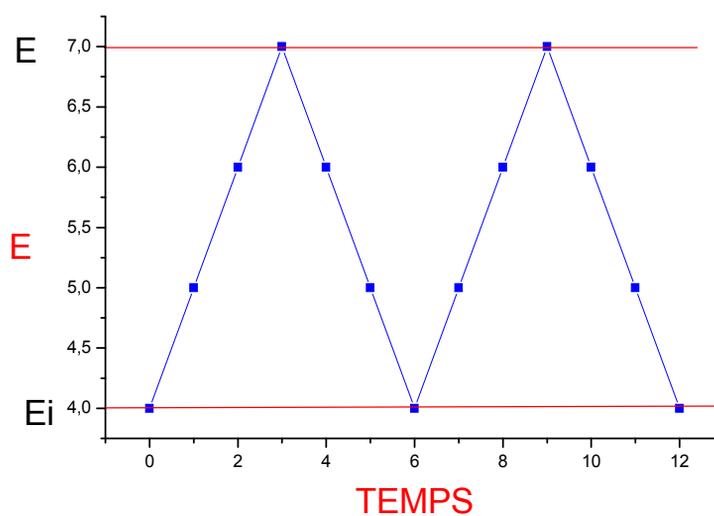


Figure V-1: Courbe du potentiel en fonction du temps

Le potentiel est cyclé entre ces deux valeurs à vitesse constante de balayage et le courant est mesuré comme une fonction du potentiel. Cette vitesse peut varier de 1mV/s à plusieurs centaines de V/s.

Les courbes intensité-potential obtenues, appelées voltammogrammes, sont caractéristiques du système étudié. A partir de ces courbes, on obtient des informations sur le mécanisme réactionnel et on peut accéder aux paramètres cinétiques de la réaction en faisant varier la vitesse de variation du potentiel, la température, la concentration des espèces électroactives en solution...

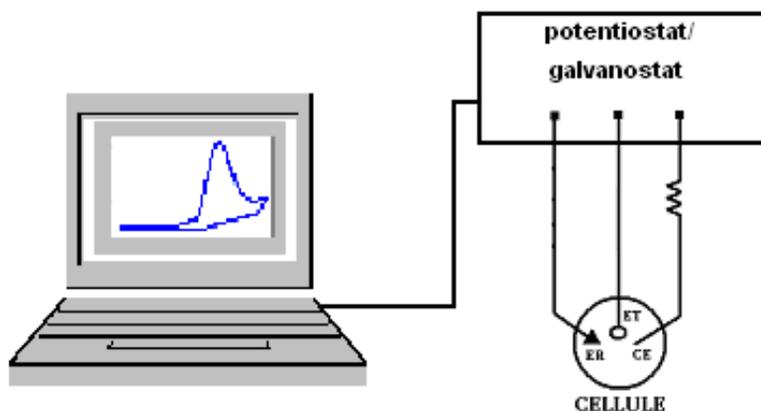
En effet, une réaction électrochimique se produisant à la surface d'une électrode est en général une réaction complexe qui résulte de plusieurs réactions simples (transport de matière, adsorption, transfert de charge,...). La cinétique globale du processus électrochimique sera donc gouvernée par l'étape la plus lente, comme en toute cinétique.

Lorsqu'une réaction de transfert de charge se trouve limitée par un phénomène de transport de matière comme la diffusion ou par une réaction d'adsorption, le voltammogramme présente un pic, positif dans le cas d'une oxydation, négatif pour une réduction. Les caractéristiques du pic, c'est-à-dire sa position ( $E_{max}$ ) et son intensité ( $i_{max}$ ), permettent de distinguer les cas simples de transferts de charge réversibles ou irréversibles modifiés par la diffusion ou l'adsorption.

Depuis la découverte des polymères conjugués conducteurs, la voltamétrie cyclique est également utilisée pour l'électropolymérisation de monomères et pour la caractérisation électrochimique des polymères résultants. Le polymère est déposé en fine couche sur l'électrode de petite surface.

- **Montage électronique**

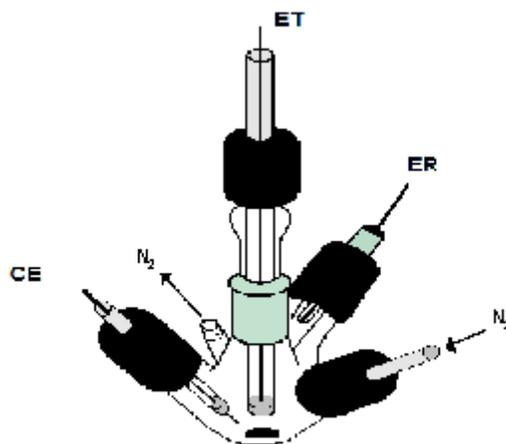
Le montage électronique permettant de tracer les courbes de voltamétrie à variation de potentiel est schématisé sur la figure suivante. Il comprend un potentiostat/ galvanostat VoltaLab PGZ 301 assisté par un ordinateur et une imprimante au laboratoire LCMC ou bien Model 273 potentiostat/galvanostat (PAR, EG&G, USA) avec le logiciel ECHM (au laboratoire MaCSE à Rennes)



- **Cellule et montage électrochimique**

Le montage électrochimique est à trois électrodes ; il permet de faire circuler le courant (mesuré en Y sur l'enregistreur) entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire et d'imposer une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence (mesuré en X sur l'enregistreur).

La cellule de mesure pour les études voltampérométriques et chronocoulométriques est une cellule de petite capacité conçue pour être étanche et comportant cinq orifices dont deux servent à l'entrée et à la sortie du gaz de désaération ; en effet, lors des mesures voltamétriques, un système adéquat permet soit de faire barboter le gaz dans la solution soit de le garder en surface de la solution. Les trois autres ouvertures servent à la mise en place des trois électrodes.



### Cellule de mesure

Le volume du compartiment de travail est d'environ 20ml. L'électrode auxiliaire et l'électrode de référence sont placées dans deux compartiments séparés.

-L'électrode de travail est constituée d'un petit disque de platine.

-L'électrode auxiliaire ou contre-électrode est constituée d'un fil de platine placé dans une allonge terminée par un fritté et remplie d'une solution de  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4 0.2\text{M} / \text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

-L'électrode de référence est un fil d'argent placé dans une allonge double dont la partie supérieure en contact avec le fil d'argent contient une solution de  $\text{AgNO}_3 0.1\text{M}$  dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  et la partie inférieure, une solution du  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6 0.2\text{M} / \text{CH}_2\text{Cl}_2$  ou  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6 0.1\text{M} / \text{CH}_3\text{CN}$  ou bien l'autre électrolyte. Le couple électrochimique est  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ . Le potentiel de cette électrode, stable dans les milieux organiques, se situe à  $+0,29 \text{ V/ECS}$ . Du ferrocène est ajouté dans la solution électrolytique, à la fin de chaque expérience ; le couple ferrocène/ferrocinium  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  sert comme standard interne de tous les potentiels de référence / par rapport à son potentiel réversible.

Les mesures électrochimiques sont effectuées sous atmosphère inerte d'azote, avec donc comme électrolyte support, du tétrafluoroboratetétrabutylammonium ou bien hexafluorophosphatetétrabutylammonium et comme solvants, soit l'acétonitrile, soit le dichlorométhane. Afin de diminuer au maximum la présence de traces d'eau, de l'alumine traitée est ajoutée à la solution. Le monomère est

généralement ajouté en concentration égale à  $5 \cdot 10^{-3}$  M pour la majorité des expériences.

Pour une comparaison supplémentaire des propriétés électrochimiques et optiques, tous les potentiels sont référés à l'électrode ECS qui a été étalonnée à -0.405 V contre le système Fc / Fc<sup>+</sup>. Suite au travail de Jenekhe<sup>1</sup>, nous avons estimé l'affinité électronique (EA) ou la plus faible énergie moléculaire inoccupée (LUMO) et le potentiel d'ionisation (IP) ou la plus élevée l'orbitale moléculaire occupée (HOMO) À partir des données redox. Le niveau LUMO a été calculé à partir de: LUMO (eV) = - [Eonsetred (vs SCE) +4.4] et le niveau HOMO de: HOMO (eV) = - [Eonsetox (vs SCE) + 4.4], basé sur un niveau d'énergie ECS de 4,4 eV par rapport au vide. L'écart électrochimique a été calculé à partir de:  $\Delta E_{el} = | \text{HOMO-LUMO} |$  (Dans eV)

Après dépôt du polymère et avant sa caractérisation électrochimique, l'électrode recouverte est soigneusement rincée dans le solvant et introduite dans une autre cellule ne contenant que le milieu électrolytique, solvant/électrolyte support.

Pour la production de films polymères à grande échelle pour la caractérisation spectroscopique, des électrodes en verre de platine ou d'ITO avec une plus grande surface ont été employées comme électrodes de travail et la méthode potentiostatique à un potentiel correctement choisi a été utilisée.

## **V.2.2 Conditions opératoires en chronocoulométrie**

Afin de récupérer une quantité de polymère nécessaire à la caractérisation spectroscopique ou autre, nous avons effectué les dépôts sur une plaque de platine de grande surface à potentiel fixe, préalablement déterminé. Le film obtenu est rincé, séché, gratté de la surface de l'électrode et est prêt à être analysé.

### **V.2.2.1 Spectroscopie Impédance électrochimique**

Dans l'étude des interfaces électrolyte/électrode (modifiée ou non), différentes méthodes électrochimiques sont utilisées notamment les techniques dites stationnaires comme la chronopotentiométrie, la chronoampérométrie, la voltampérométrie, etc. Néanmoins, elles sont sujettes à des limitations, surtout dans le cas des synthèses très

résistantes ou pour l'étude des mécanismes réactionnels. De plus, certains d'entre elle entraînent la destruction de l'échantillon. Pour ces raisons, il a été mis au point un certain nombre de techniques dites transitoires, basées sur l'utilisation des fonctions de transfert et dont la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E.) fait partie.

Toutefois, l'interprétation des résultats n'est pas toujours aisée, elle demande une bonne compréhension des phénomènes physiques pouvant se produire et de leurs expressions en termes d'impédance sur tout le domaine de fréquence. Son principe consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel  $\Delta E$  en fonction de la fréquence.

A l'instant  $t$ , la valeur du potentiel de l'électrode est exprimée en fonction de sa composante stationnaire  $E_0$  et d'un terme sinusoïdal :

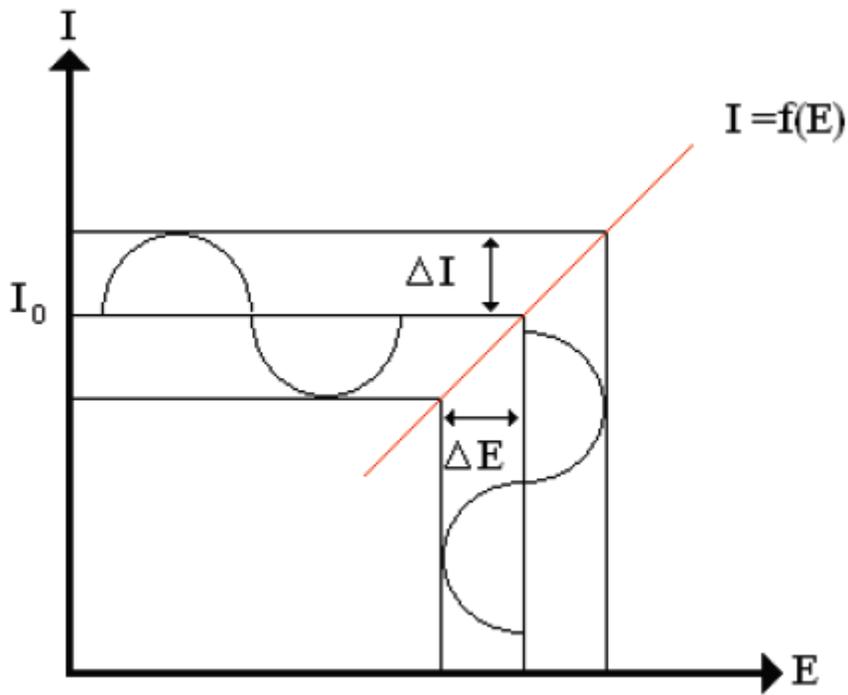
$$E_T = E_0 + |\Delta E| \sin \omega t$$

Où  $\omega$  présente la pulsation du signal (reliée à la fréquence par la relation :  $\omega = 2\pi f$ ) et  $\Delta E$  son amplitude. Notons qu'un signal d'excitation de faible amplitude ( $\sim 10$  mV) permet de rester sur un domaine pseudo linéaire.

La perturbation sinusoïdale du potentiel induit un courant sinusoïdal superposé au courant stationnaire et déphasé d'un angle  $\Phi$ . Sa valeur est donc donnée par :

$$I_T = I_0 + |\Delta I| \sin (\omega t - \Phi) \dots\dots\dots (1)$$

Lorsqu'on trace ces deux signaux par l'intermédiaire d'un enregistreur X-Y (sur un ordinateur par exemple), on obtient un cycle de Lissajous **figure V-2**.



**Figure V-2: Schéma de principe de l'impédance électrochimique**

Pour une fréquence donnée, l'impédance électrochimique est définie par le rapport : qui après réarrangement mathématique devient:

$$Z(\omega) = ET / ITZ(\omega) = ET / IT (\cos \Phi + J \sin \Phi) = |Z| \exp J \Phi$$

Dans le plan complexe l'impédance représente un vecteur, caractérisé par le module  $|Z|$  et l'angle de déphasage  $\Phi$  **figure V-3**.

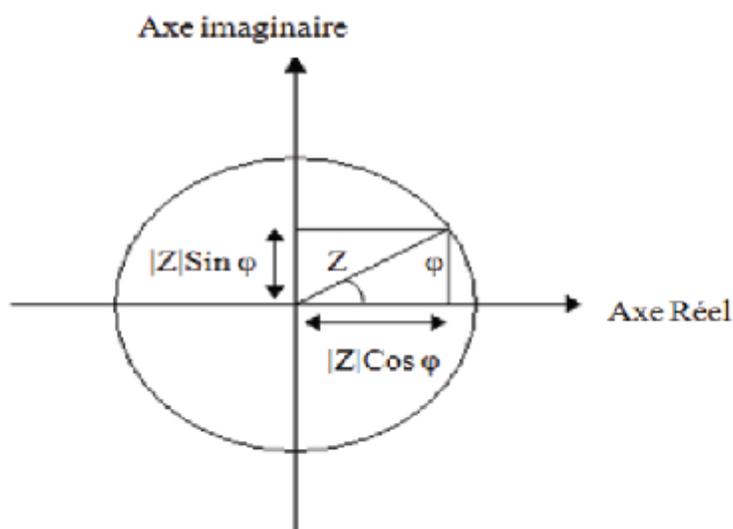


Figure V-3: Composante réelle et imaginaire du vecteur d'impédance dans le plan complexe (diagramme de Nyquist)

On peut aussi l'écrire comme une somme vectorielle d'une partie réelle et d'une partie imaginaire

$$Z_2 = Z_{re} + J Z_i \quad \text{et} \quad \tan \Phi = Z_{im} / Z_{re}$$

La représentation graphique d'une impédance  $Z$  dans le plan complexe pour différentes fréquences est appelée « diagramme de Nyquist » **Figure V-a**. Dans ce cas la fréquence n'apparaît qu'indirectement sur le diagramme.

Le diagramme de Bode **Figure V-b** par contre, consiste à porter le logarithme du module et l'angle de déphasage de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence.

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique. Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charges) sont sollicités dans le domaine de hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences.

Dans certains cas notamment lorsque les constantes de temps des étapes élémentaires sont mal découplées, il est utile de modéliser l'impédance d'un système électrochimique par celle d'un circuit électrique équivalent composé d'éléments

passifs. Le circuit équivalent de la figure 4a décrit une interface électrochimique simple.  $R$  représente la résistance de l'électrolyte,  $R_{ct}$  la résistance de transfert de charge et  $C_{dl}$  la capacité de la double couche.

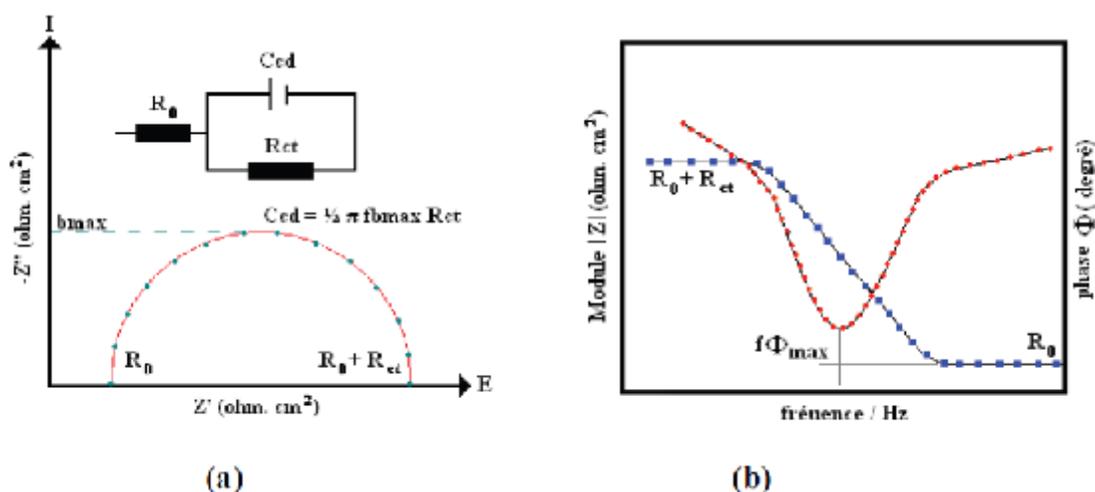


Figure V-4: (a) Schéma électrique équivalent et diagramme d'impédance correspondant au circuit électrique ( $R_t$ ,  $C_{dc}$ ). (b) Diagramme de Bode.

Le montage électrochimique utilisé pour les mesures d'impédance est le même celui utilisé pour les enregistrements voltampérométriques.

## V.3 Techniques de séparation

### V.3.1 Chromatographie sur colonne

Sur une colonne de silice conditionnée avec un éluant convenablement choisi en fonction de la polarité de la molécule à purifier, on dépose le produit de la réaction. Nous avons utilisé la technique de dépôt de silice qui a pour principe de mélanger le brut à séparer et la silice dans un solvant et à l'évaporer avant le dépôt sur colonne. On vérifie que le produit est bien présent dans les fractions recueillies par CCM. Le produit isolé est ensuite identifié.

#### V.3.1.1 la CCM

La Chromatographie sur Couche Mince (CCM) est une méthode simple et rapide qui permet de suivre l'évolution d'une réaction ou de tester la pureté de

composés organiques. Elle se fait à l'aide d'une pipette capillaire à usage unique ; le capillaire sert à déposer les réactifs et produits d'une réaction sur la plaque de silice pour mettre en évidence soit leur formation soit leur disparition. On visualise alors leur migration avec un solvant adapté grâce à un rayonnement UV.

Les chromatographies sont effectuées à l'échelle préparatif sur gel de silice (70-230 mesh Merck) ou à l'échelle analytique sur plaques (60GF<sub>254</sub> Merck). Les produits sont révélés à 254nm et à 366nm à l'aide d'une lampe ultraviolet.

### **V.3.2 Analyse des monomères et des polymères**

La caractérisation des monomères et des polymères a été effectuée en utilisant différents moyens d'analyses.

#### **V.3.2.1 Technique spectroscopiques**

Pour s'assurer de la pureté d'un produit. Trois paramètres sont utilisés pour les caractériser : les spectroscopies infrarouge et UV, la RMN, et le point de fusion et aussi pour les polymères on a microscopie électronique à balayage (MEB), la Fluorescence et l'AFM.

- **la spectroscopie IR**

Entre deux atomes liés (liaison covalente), il existe une amplitude de vibration. Lors d'un rayonnement IR sur cette liaison, les photons absorbés vont avoir une longueur d'onde caractéristique. C'est donc une analyse fonctionnelle qui a pour but de déterminer les groupements d'atomes d'une molécule. Les spectres IR sont enregistrés à l'aide d'un appareil FTIR-8201PC SHIMADZU ; les échantillons sont examinés en film liquide dans le dichlorométhane ou dans le KBr pour les solides (2mg d'échantillon et 48mg de KBr). Les fréquences d'absorption sont en  $\text{cm}^{-1}$ .

- **la spectroscopie UV**

L'adsorption d'énergie lumineuse par les composés organiques correspond à des transitions électroniques qui affectent les électrons de liaison  $\pi$  ou  $\sigma$  ainsi que les

électrons non liants des hétéroatomes (électron libres notés n). Les spectres UV sont enregistrés à l'aide d'un appareil.

La spectroscopie UV-visible est très efficace pour caractériser les propriétés optiques des polymères et mesurer le gap d'énergie correspondant aux transitions qui se produisent dans ces polymères<sup>3-5</sup>.

Cependant le gap optique peut être calculé à partir de l'équation suivante<sup>6</sup>:

$$E_{g-op} = hc / \lambda_{seuil}$$

avec,

h : constante de Planck ;

c : célérité de la lumière dans le vide ;

$\lambda_{seuil}$  : longueur d'onde au seuil d'absorption en UV-visible déterminée par extrapolation des parties linéaires du spectre **Figure V-5**.

En remplaçant h et c par leurs valeurs on obtient :

$$E_{g-op} = 1240 / \lambda_{seuil}$$

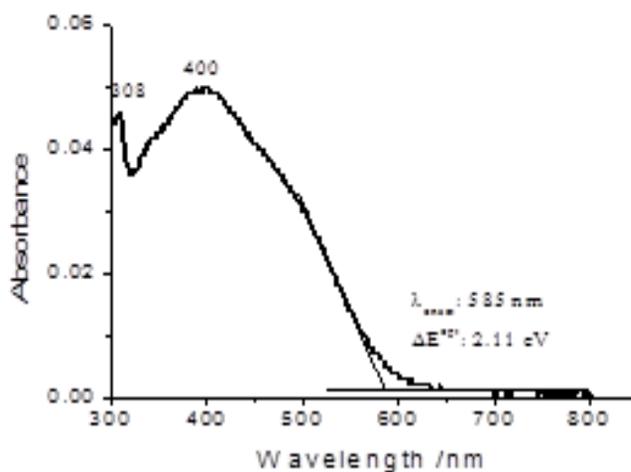


Figure V-5: Détermination de  $\lambda_{seuil}$  pour le calcul de la valeur de gap.

La valeur du gap optique correspond à la différence entre l'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée par au moins un électron : la HOMO « *highest occupied molecular orbital* » et l'orbitale la plus basse en énergie non occupée par les électrons : la LUMO « *lowest unoccupied molecular orbital* », et c'est la première transition optique de la plus basse énergie pour le chromophore.

- **Spectroscopie d'émission fluorescence**

Le phénomène de fluorescence caractérise une des émissions de lumière résultant de l'excitation électronique de la matière, par opposition au phénomène d'incandescence qui découle d'une augmentation de la température. Différents types de luminescence peuvent être observés suivant le mode d'excitation de la matière. Ainsi, lorsque l'excitation se fait par absorption de photons on parle de photoluminescence (Fluorescence ou phosphorescence).

La fluorescence correspond à une émission pratiquement instantanée du rayonnement émis par les électrons de la molécule excitée. Les électrons descendent l'échelle des niveaux vibrationnels en cédant une partie d'énergie par collision intermoléculaire (conversion interne non radiative). Arrivés au niveau vibrationnel le plus bas de l'état excité ayant la même multiplicité que le niveau fondamental, les électrons peuvent émettre de façon spontanée un rayonnement de fluorescence au cours des transitions qui respectent les règles de sélection sur le spin (les états de spin doivent être identiques lors de la transition) **FigureV-6**.

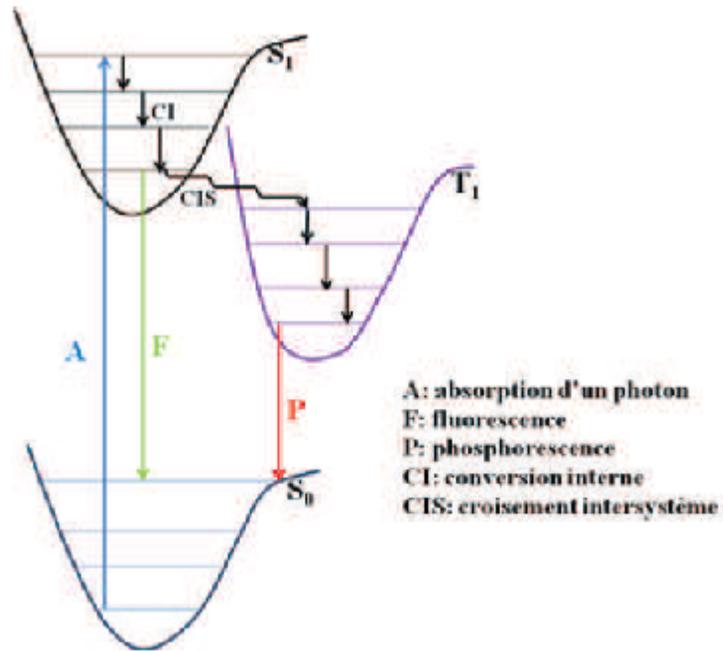
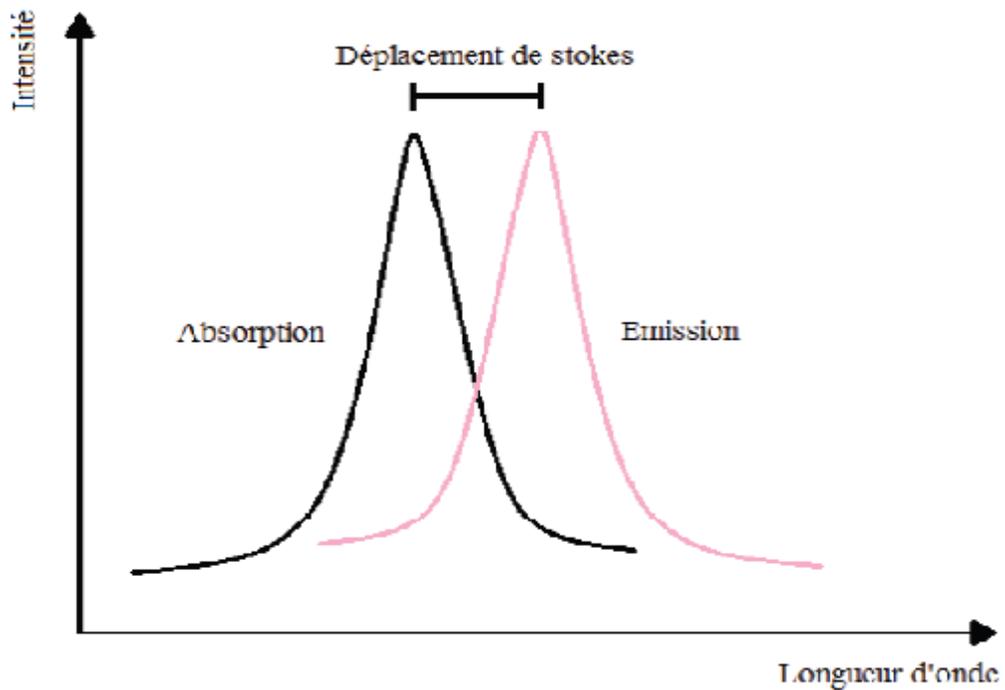


Figure V-6: Diagramme de Jablonski

Les longueurs d'ondes enregistrées lors de l'émission sont plus grandes que celle de l'excitation (déplacement de Stokes) **figure V-7**.



**Figure V-7: Spectres absorption-émission d'un chromophore.**

La fluorescence est mieux observée pour les molécules cycliques et rigides possédant des liaisons p. De plus, elle est augmentée par la présence de groupes électro-donneurs et diminuée avec les groupes électroattracteurs.

Concernant l'instrumentation en fluorescence, l'échantillon à doser se comporte comme une source émettant dans toutes les directions. La mesure de l'intensité lumineuse est faite par l'intermédiaire d'un photomultiplicateur. Généralement on recueille la lumière dans une direction perpendiculaire à celle de la source primaire **figure V-8**. Les appareils comportent comme source d'excitation une lampe à arc xénon.

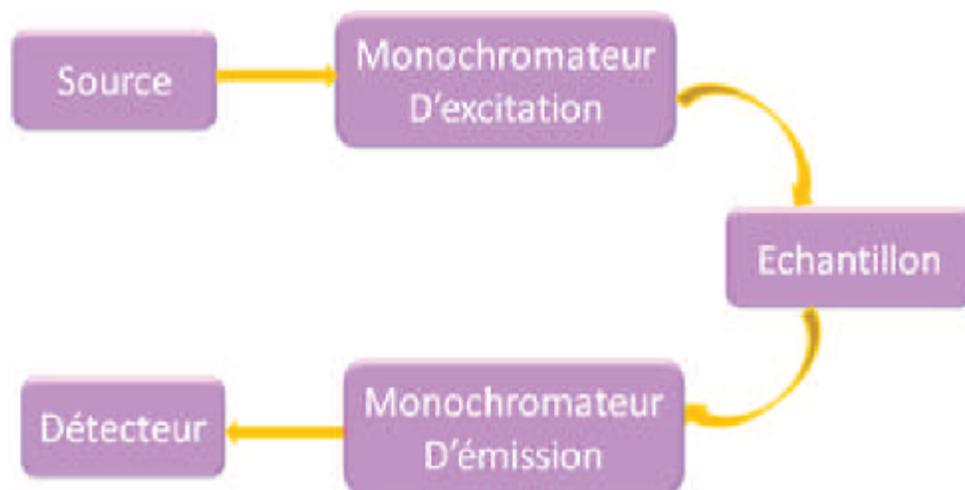


Figure V-8: Schéma simplifié d'un spectrofluorimètre.

- **La résonance magnétique nucléaire**

Le principe consiste à placer dans un champ magnétique une molécule ayant un noyau dont le moment magnétique est non nul (comme  $H^1$  ou  $C^{13}$ ) ; l'orientation des noyaux correspond à des niveaux d'énergie. Les molécules sont soumises à un rayonnement d'une énergie nécessaire à la transition entre deux niveaux d'orientation.

Le spectre obtenu donne des pics plus ou moins éloignés d'un pic de référence interne (celui du tétraméthylsilane) donnant ainsi la mesure de l'importance de l'absorption des différents groupes d'atomes constituant la molécule à identifier.

Les spectres RMN sont enregistrés à l'aide d'un appareil AVANCE DPX 250 BRUKER (250Hz pour le proton et 62.90 Hz pour le  $^{13}C$ ) du département de Chimie de l'université Mentouri-Constantine. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au TMS. Les positions des pics (déplacement chimique) sont données en échelle  $\delta$  et exprimées en partie par millions (ppm). Les spectres sont enregistrés dans le chloroforme deutérée  $CDCl_3$  ou DMSO deutérée (sauf indication contraire) et extrapolés à dilution infinie. Les constantes de couplage (J) sont exprimées en Hertz (Hz).

**Les notations suivantes sont utilisées :** **s** : singulet, **d** : doublet, **t** : triplet, **q** : quadruplet, **m** : multiplet, **dd** : doublet dédoublé.

### V.3.2.2 Autres techniques d'analyse

- **Le point de fusion**

Les points de fusion ont été déterminés à l'aide d'un appareil pour point de fusion à capillaire «Fine Control Electrothermal Capillary » - «Electrothermal Digital Melting Points Apparatus IA 9200» et n'ont pas été corrigés.

- **La microscopie à force atomique (AFM)**

L'utilisation première de l'AFM a été l'analyse topographique tridimensionnelle des surfaces, avec une très haute résolution pouvant aller jusqu'à la résolution atomique. Cette technique est aussi capable de donner des informations sur les propriétés de surface : propriétés viscoélastiques, études tribologiques, mesure de forces d'adhésion, possibilité d'imager les composantes magnétiques ou électriques. Les études peuvent être réalisées sur tous types d'échantillons : métaux, polymères, molécules adsorbées... échantillons sous forme de pièces, de films, de fibres, de poudres, que ce soit à l'air, en atmosphère contrôlée ou en milieu liquide.

#### **Principe**

Le principe de l'AFM est de mesurer les différentes forces d'interaction entre une pointe idéalement atomique fixée à l'extrémité d'un bras de levier et les atomes de la surface d'un matériau (forces de répulsion ionique, forces de van der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques...). La déflexion du cantilever est suivi en positionnant un faisceau laser sur la face supérieure du cantilever, le faisceau est réfléchi sur un miroir puis tombe sur des photodétecteurs qui enregistrent le signal lumineux. Les déplacements x, y, z se font grâce à une céramique piézo-électrique. Le balayage en x, y peut aller de quelques nanomètres à 140 $\mu$ m. La sensibilité en z étant de la fraction de nanomètre et le déplacement en z peut aller jusqu'à 3.7 $\mu$ m.

## V.4 Références

1. C. D. Diakoumakos, J. A. Mikroyanniès, *J. App. Polym. Sci.*, 54, 1994, 2063
2. A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel and S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.*, 16(2004) 4556–4573.
3. E. Lankinen, G. Sundholm, P. Talonen, H. Granö, F. Sundholm, *J. Electroanal. Chem* 460 (1999) 176.
4. J. W. Lin, L. P. Dudek, *J. P Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 18 (1980) 2869.
5. O. Inganäs, *Ind. J.Chem.*, 33A (1994) 499.
6. Z. Guobing; F. Yingying; X. Zhiyuan; Z. Qing; *Macromolecules*. DOI: 10.1021/ma102

## *Résumé*

L'oxydation anodique de quelques monomères constitués de motifs électrodonneurs et de motifs électroaccepteurs, en milieu organique  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0.2M/  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sur électrode de platine ou sur électrode ITO est suivie par voltampérométrie cyclique et par chronocoulométrie. Deux séries de monomères sont étudiées, l'une de formule  $\text{Ar}_1$ -cyanovinylène- $\text{Ar}_2$  et l'autre de formule  $\text{Ar}_1$ -cyanovinylène- $\text{Ar}_2$ -cyanovinylène- $\text{Ar}_1$  avec  $\text{Ar}_2$ =phényle et  $\text{Ar}_1$ =phényle, 3-méthylthiényl, fluorényl, furyl, 3,4-éthylènedioxythiényl, phénoxyphényl. La majorité des monomères polymérisent et ceux avec  $\text{Ar}_1$ =thiényl ou EDOTyl possèdent également un dopage n réversible et stable. Les polymères dicyanés qui doivent présenter une plus importante régiorégularité possèdent un gap plus faible que les polymères monocyanés, résultant des interactions plus fortes entre motifs donneurs et accepteurs le long de la chaîne conjuguée. Tous les polymères sont caractérisés par IR, UV-Visible et fluorescence. Les calculs théoriques de densités de charge des radicaux-cations ont montré que les sites actifs d'électropolymérisation sont ceux attendus.

**Mots clés :** Polymères organiques conducteurs, oxydation anodique, voltampérométrie cyclique, arylène-cyanovinylènes, gaps optique, électrochimique et théorique, fluorescence.

هذا العمل المتواضع يشكل اضافة الى اصطناع البوليمرات العضوية الناقلة بالطريقة الكهروكيميائية . ولقد وجدنا أن الطريقة المستعملة فوق الالكتروود هي من أسهل الطرائق لإعطاء مردودا أحسن مقارنة بالطرق الأخرى .

ان الأكسدة الأنودية لمختلف المونوميرات المصنعة من مشتقات les arylène cyano-vinylènes في وسط عضوي من  $Bu_4NpF_6 0.2M/CH_2Cl_2$  كانت مدروسة بطريقة فولتجري الدوري أو الكونومتريّة.

لقد درسنا في هذا البحث عائلتان من المونوميرات الأولى من Ar1-Vinyl-Cyano-Ar2 كما تعرضنا الى الخصائص الكهروكيميائية و تقنيات متعددة للتخليل الطبقي .

ان الاصناع و الاكسدة الأنودية للعائلة الثانية و الاجابة الكهروكيميائية لخمسة مركبات و البوليمرات الناتجة عنها درست ايضا بنفس الطريقة الفولتجري الدوري و قد أعطت هذه الأخيرة بوليمرات مستقرة و تملك خصائص ناقلة جد مهمة مع خاصية الحقن أو Dopage p e n ودو الوجهين :

ان الدراسة النظرية التي أجريت على مختلف هذه المونوميرات تأكد الخصائص العملية التي وجدت في هذه المركبات الى فجوة الالكتروكيميائية و الفجوة الطبقيّة .

هذا الاختلاف راجع الى عدم العمل في نفس الشروط .

الكلمات الرئيسية:

البوليميرات العضوية الناقلة , الأكسدة الأنودية , الفولتجري , Arylene cyano-vinylenes .

## *Abstract*

The anodic oxidation of some monomers consisting of electron-donor units and electro-acceptor units in a 0.2M / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> organic medium on a platinum electrode or on an ITO electrode is followed by cyclic voltammetry and chronocoulometry. Two series of monomers are studied, one of formula Ar<sub>1</sub>-cyanovinylene-Ar<sub>2</sub> and the other of formula Ar<sub>1</sub>-cyanovinylene-Ar<sub>2</sub>-cyanovinylene-Ar<sub>1</sub> with Ar<sub>2</sub> = phenyl and Ar<sub>1</sub> = phenyl, 3-methylthienyl, fluorenyl, furyl, 3, 4-ethylenedioxythienyl, phenoxyphenyl. The majority of the monomers polymerize and those with Ar<sub>1</sub> = thienyl or EDOTyl also possess a reversible and stable n-doping. Dicyaned polymers which must have greater regioregularity have a smaller gap than single-chain polymers, resulting from stronger interactions between donor and acceptor motifs along the conjugated chain. All polymers are characterized by IR, UV-Visible and fluorescence. The theoretical calculations of charge densities of the radical-cations have shown that the electropolymerization active sites are those expected.

**Key words:** Conductive organic polymers, anodic oxidation, cyclic voltammetry, arylene cyanovinylenes, optical, electrochemical and theoretical gaps, fluorescence.

