

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE**

N^o d'ordre:.....
Série:.....

MEMOIRE

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTRE

Thème

**SYNTHESE ET ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE NOUVEAUX
POLYMERES CONDUCTEURS**

**Par
Mosbah Salima**

Soutenu le : / / 2007

Rapporteur :

Bencharif L.

Univ. Mentouri Constantine

A ma chère famille

Pour les deux personnes qui m'ont entouré par un grand amour, et m'encouragé jusqu'au bout du chemin, qui n'ont plus hésité de sacrifier leur temps et leur moyens pour me rendre tous les conditions de travail faciles, pour les deux personnes qui j'aime énormément MA AICHA et BABA ELARBI ;

A mes chères sœurs qui me remontent le moral quand je me fatigue. SOUHEILA, LAMIA, LEILA, NADIA, qui je l'estime beaucoup ;

A mes frères, MOURAD qui m'a toujours aidé dans les moments difficiles, KARIM, KHALED, NABIL ET M^{ed} LAMINE ;

A tous mes neveux et nièces qui je les adore sans exception ;

Tous mes ONCLES et TANTES, COUSINS et COUSINES ;

A mes chères deux amies HASSINA et LAMIA ;

A mes amies et camarades sans exception ;

A tous qui me sont chers.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie des Matériaux « équipe électrochimie » du département de chimie, faculté des sciences exactes, université Mentouri de Constantine.

Je remercie vivement Monsieur le professeur *M. Bencharif*, professeur à l'université Mentouri de Constantine, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

J'adresse mes respectueux remerciements à Monsieur *T. Douadi*, professeur à l'université Ferhat Abbas de Sétif de pour avoir accepté d'être un membre de ce jury.

Je voudrais également remercier Monsieur *Aïda*, professeur à l'université Mentouri de Constantine pour son aide lors des mesures de conductivité faites dans son laboratoire et pour m'avoir fait l'honneur d'être membre de jury de ce travail.

J'exprime toute ma gratitude à Madame *L. Bencharif*, maître de conférence à l'université Mentouri de Constantine pour avoir assuré l'encadrement de ce travail pendant ma formation. Elle a su me faire confiance pour gérer ce sujet de recherche. Je la remercie pour son attention et disponibilité, je lui témoigne toute ma reconnaissance pour m'avoir guidé et prodigué des conseils sur le plan scientifique que sur le plan humain. C'est grâce à vous madame que j'ai pu découvrir l'électrochimie, j'espère que ce mémoire soit l'occasion de vous exprimer ma respectueuse considération, merci encore, madame.

Pour terminer, mes vifs remerciements pour l'ensemble de l'équipe de notre laboratoire et plus particulièrement à *Mounia* pour son aide. Je désire remercier le département de chimie et toutes les personnes qui m'ont aidée pendant mon travail.

Table des matières

Dédicaces

Remerciement

Table des matières

Introduction générale 1

Chapitre I : Généralités

I-1-LES POLYMERES CONDUCTEURS ET LEURS PROPRIETES.....4

I-2-LES POLYMERES CONDUCTEURS ET LEURS APPLICATIONS.....6

I-2-A-POLYMERES COMME MATERIAUX ELECTROCHROMES ET ELECTROLUMINESCENTS6

I-2-B-POLYMERES COMME CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES7

I-2-C- POLYMERES COMME SUPERCAPACITES7

I-2-D-POLYMERES COMME INHIBITEURS DE CORROSION7

I-2-E-EN ELECTROCATALYSE, COMME ELECTRODES MODIFIEES8

I-2-F-POLYMERES COMME COUCHES DE REVETEMENT ANTISTATIQUE8

I-3-CONDUCTION DANS LES POLYMERES CONJUGUES ET DOPAGE.....9

I-3-A-LE DOPAGE9

I-3-a- α -Dopage par voie chimique9

I-3-a- β -Dopage par voie électrochimique10

I-3-B-LES MECANISMES DE CONDUCTIVITE ELECTRIQUE12

I-4- METHODES DE SYNTHESE DE POLYMERES16

I-4-A-POLYMERISATION CHIMIQUE16

I-4-B-POLYMERISATION ELECTROCHIMIQUE17

I-4-b- α -Synthèse du polymère par voie cathodique17

I-4-b- β -Synthèse du polymère par voie anodique18

I-5-QUELQUES FACTEURS INFLUENTS SUR LA POLYMERISATION20

I-5-A-LA NATURE DES ELECTRODES20

I-5-B-LE MILIEU ELECTROLYTIQUE	21
I-5-C-POTENTIEL DE FORMATION	21
I-5-D-LE CHOIX DU MODE DE SYNTHESE	22
I-5-E-INFLUENCE DU SUBSTRAT ET DE SA REACTIVITE.....	22
I-6-CONCLUSION.....	23

Chapitre II : Partie expérimentale

II-1-LES PRODUITS CHIMIQUES.....	24
II-1-A-L' ELECTROLYTE-SUPPORT.....	24
II-1-B-LES SOLVANTS.....	24
II-1-C-L' ALUMINE.....	24
II-2-SYNTHESE DES DIFFERENTS MONOMERES ETUDIES.....	24
II-2-A-SYNTHESE DU 2-(9H- FLUOREN -9-YLIDENE)-DIETHYLMALONATE	24
II-2-B-SYNTHESE DU 9,9-DIETHYL-ETHANOATE-FLUORENE	26
II-2-C-SYNTHESE DE (Z)-2-A,B-DIARYLACRYLONITRILES MONOMERES	27
II-3-AUTRES TECHNIQUES UTILISEES.....	31
II-3-A- TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES	31
<i>II-3-a-α- Conditions opératoires en voltamétrie cyclique.....</i>	<i>31</i>
<i>II-3-a-β- Conditions opératoires en chronocoulométrie.....</i>	<i>35</i>
II-3-B- TECHNIQUES DE SEPARATION.....	35
<i>II-3-b-α- chromatographie sur colonne</i>	<i>35</i>
<i>II-3-b-β- la CCM.....</i>	<i>35</i>
II-3-C-ANALYSE DES MONOMERES ET DES POLYMERES	36
<i>II-3-c-α- Technique spectroscopiques.....</i>	<i>36</i>
<i>II-3-c-β- Autres technique d'analyses</i>	<i>37</i>

Chapitre III : Electropolymérisation de nouveaux monomères de Fluorène substitués en position 9

III-1-ELECTROPOLYMERISATION DU FLUORENE	40
III-1-A-L'ANALYSE PAR VOLTAMETRIE CYCLIQUE DU MONOMERE	40
III-1-B-COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU POLYMERE.....	42
<i>III-1-b-α-Etude anodique</i>	<i>42</i>

<i>III-1-c- Caractérisation physico-chimique du polyfluorène</i>	44
III-1-c- α - Microscopie électronique à balayage	45
III-1-c- β - Spectroscopie Infra rouge	46
III-1-c- γ - Spectroscopie UV- visible	48
III-1-c- δ - Les mesures de la conductivité	49
III-2-ELECTROPOLYMERISATION DES FLUORENES DISUBSTITUES	51
III-2-A- ELECTROPOLYMERISATION DU 2-(9H-FLUOREN-9-YLIDENE)-ETHYLMALONATE	52
<i>III-2-a-α-Analyse par voltamétrie du monomère</i>	52
<i>III-2-a-β-Etude du comportement électrochimique du polymère</i>	54
<i>III-2-a-γ-Caractérisation physico-chimique du poly2-(9H-Fluoren-9-ylidène)-éthyl malonate</i>	56
III-2-B- ELECTROPOLYMERISATION DU (9,9-DIETHYLETHANOATE)-FLUORENE	58
<i>III-2-b-α-Analyse par voltamétrie du monomère</i>	59
<i>III-2-b-β-Etude du comportement anodique du polymère préparé à partir d'un mélange</i>	62
<i>III-2-b-γ-Propriétés physico-chimiques du polymère</i>	63
III-3-CALCULS THEORIQUES	66
III-3-Conclusion	69

Chapitre III : Oxydation anodique de quelques monomères

(Z)2-(2-phenyl-3ar-2yl)-acrylonitrile

IV-1--RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE	70
IV-2-ELECTROPOLYMERISATION DE QUELQUES MONOMERES (Z)2-(3-AR-2-YL-2-PHENYL)ACRYLONITRILES	71
<i>IV-2-a-α-Voltamétrie cyclique du (Z)2-(2,3-diphényl)-acrylonitrile</i>	72
<i>IV-2-a-β- Voltamétrie cyclique du (Z)2-(2-phényl-3-thièn-2-yl)-acrylonitrile</i>	74
<i>IV-2-a-γ- Voltamétrie cyclique du (Z)2-(2-phényl-3-fluorén-2-yl)-acrylonitrile</i>	75
<i>IV-2-a-δ- Voltamétrie cyclique du (Z)2-(2-phényl-3-fur-2-yl)-acrylonitrile</i>	76
IV-2-B- COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES POLYMERES	78
<i>IV-2-b-α-Etude anodique et mise en évidence du dopage p</i>	78
<i>IV-2-b-β-Etude cathodique</i>	80
IV-3-PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES	81

IV-3-A-MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE	81
IV-3-B-SPECTROSCOPIE IR.....	83
IV-3-C-SPECTROSCOPIE UV VISIBLE	88
IV-3-D-MESURES DE CONDUCTIVITE	91
IV-5- CALCULS THEORIQUES	94
IV-6-CONCLUSION	96

<i>Conclusion Générale</i>	97
----------------------------------	----

<i>Bibliographie</i>	99
----------------------------	----

Résumé

Annexe

Abréviations utilisées

VC	Voltamérie cyclique
CCM	Chromatographie sur couche mince
MEB	Microscopie électronique à balayage
OLED	diode électroluminescente organique
ECS	Electrode de Calomel Saturé
R	Résistivité
Pt	Platine
Alumine	Aluminium oxydé
PF	Polyfluorène
PT	Polythiophène
PTV	Poly (theinylène vinylène)
PPV	Poly (p-phénylène-vinylène)
Bu ₄ NBF ₄	tétrabutylammonium tétrafluoroborate

Listes des figures

Figure I-1 : Dopages p et n électrochimique	10
Figure I-2 : Représentation des bandes de valence et de conduction pour un isolant, un semi- conducteur et un métal, ainsi que la bande interdite (E_g) pour chacun d'eux	12
Figure I-3 : Les différents états de dopage d'un polymère	15
Figure I-4 : Formation (a) d'un polaron positif et (b) d'un bipolaron positif lors d'un dopage de type « p », et formation (c) d'un polaron négatif et (d) d'un bipolaron négatif lors d'un dopage de type « n » sur la structure du polythiophène	16
Figure I-5 : Voltamogramme d'oxydation d'une solution du fluorène 10^{-2} M dans Bu_4NBF_4 (10^{-1} M)/ CH_3CN : a-entre 0 et 1,6V ; a-entre 0 et 2,2V ; a-entre 0 et 2,64V.....	22
Figure II-1 : Courbe du potentiel en fonction du temps	31
Figure III-1 : Voltamogrammes de l'oxydation d'une solution de 10^{-2} M du fluorène dans Bu_4NBF_4 , 0.1M/ CH_3CN , anode de platine .100mv/s; (a) balayage entre 0 et 2.7V (b) balayage entre 0 et 1.5V.....	41
Figure III-2 : Voltamogrammes de l'oxydation d'une solution de fluorène 10^{-2} M dans Bu_4NBF_4 0.1M/ CH_3CN ; balayage entre 0 et 1.5V ; anode de Pt; 100mV/s.(a) 10 cycles (b) 50 cycles	41
Figure III-3 : Etude anodique du polyfluorène déposé sur Pt dans Bu_4NBF_4 0.1M/ CH_3CN ; anode de platine; entre 0 et 1,2 V ; 100mv/s.....	42
Figure III-4 : Etude cathodique du polyfluorene déposé sur électrode de platine dans Bu_4NBF_4 0.1M/ CH_3CN entre 0 et -3 V ; 100mv/s.....	44
Figure III-5 : Interface polymère-électrode par MEB de film de polyfluorène synthétisé par oxydation dans une solution de CH_3CN/Bu_4NBF_4 0.1M.....	45

Figure III-6 : M.E.B d'un dépôt plus épais de polyfluorène formé par voie anodique.....	46
Figure III-7 : spectroscopie IR obtenus par réflexion diffuse sur des poudres de (a) fluorène ; (b) polyfluorène.....	48
Figure III-8 : Spectre UV- visible enregistré de (a) fluorène et (b) polyfluorène.....	49
Figure III-9 : la courbe de $E = f(I)$	50
Figure III-10 : Voltamogramme d'oxydation du 2-(9H-fluoren-9-ylidène)-éthyl malonate $10^{-2}M$ dans $Bu_4NBF_4 0.2M/CH_2Cl_2$; balayage entre 0 et 2.2V; anode de Pt; 100mV/s.....	53
Figure III-11 : Voltamogramme d'oxydation du 2-(9H-fluoren-9-ylidène)-éthyle malonate $10^{-2}M$ dans $Bu_4NBF_4 0.2M/CH_2Cl_2$; 15 balayages entre 0 et 2V; anode de Pt; 100mV/s.....	53
Figure III-12 : Voltamogramme de l'oxydation du polyfluorénylidène dans Bu_4NBF_4 $0.2M/CH_2Cl_2$; 3 balayages entre 0.5 et 1.5V; anode de Pt; 100mV/s.....	54
Figure III-13 : Voltamogramme de réduction du polymère dans $Bu_4NBF_4 0.1M/CH_2Cl_2$; balayage entre 0 et -2,5V; cathode de Pt, 100 mV/s.....	55
Figure III-14 : Voltamogramme de réduction d'une solution $10^{-2}M$ du 2-(9H-fluoren-9- ylidène)-éthylmalonate dans $Bu_4NBF_4 0.2M/CH_2Cl_2$, entre 0 et -2,5Volt ; cathode de Pt ; 100mV/s.....	55
Figure III-15 : Spectres IR obtenus par réflexion diffuse sur des poudres de KBr + (a) monomère ; (b) polymère.....	57
Figure III-16 : Spectres UV- visible enregistré de (a) monomère et (b) polymère.....	58
Figure III-17 : Voltamogramme de l'oxydation d'une solution de (9,9-diéthyléthanoate)- fluorène $10^{-2}M$ dans $Bu_4NBF_4 0.2M/CH_2Cl_2$; balayage entre 0 et 2,3V; 100mV/s.....	59
Figure III-18 : Voltamogramme de l'oxydation d'une solution du (9,9-diéthyléthanoate)- fluorène $10^{-2}M$ dans $Bu_4NBF_4 0.1M/CH_2Cl_2$; balayage entre 0 et 2V; $v=100mV/s$	60
Figure III-19 : Voltamogramme de l'oxydation d'une solution de (9,9-diéthyléthanoate)- fluorène $10^{-2}M$ + fluorène $10^{-3}M$ dans $Bu_4NBF_4 0.2M/CH_2Cl_2$; balayage entre 0 et 2,5V; 100mV/s.....	61
Figure III-20 : Voltamogrammes de l'oxydation d'une solution de (9,9-diéthyléthanoate)- fluorène $10^{-2}M$ + fluorène $10^{-3}M$ dans $Bu_4NBF_4 0.2M/CH_2Cl_2$; balayage entre 0 et 1,7V; $v=100mV/s$	62

- Figure III-21:** Voltamogramme du film de polymère obtenu par oxydation d'un mélange de (9,9-diéthyléthanoate)fluorène 10^{-2} M + fluorène 10^{-3} M dans Bu_4NBF_4 0.2M/ CH_2Cl_2 ; balayages entre 0 et 1,5V; électrode de Pt ;100mV/s.....62
- Figure III-22 :** spectres IR obtenus par réflexion diffuse sur des poudres de (a) monomère disubstitué ; (b) polymère à partir du mélange.....65
- Figure-23:** Spectres UV- visible enregistrés : (M) du monomère et (P) du polymère.....66
- Figure IV-1:** Voltamogrammes enregistrés avec 10^{-2} M de diphenyle acrylonitrile **IV** dans Bu_4NBF_4 0.2M/ CH_2Cl_2 à 100mV/ ; balayages : (a) entre 0 et 3 V ; (b) entre 0 et 2.5 V ; (c) entre 0 et 1.9 V.....71
- Figure IV-2:** Voltamogrammes enregistrés avec 10^{-2} M diphenyle acrylonitrile **IV** à : (a) 100mV/s ; (b) 500mV/s.....74
- FigureIV- 3:** Voltamogrammes enregistrés avec 10^{-2} M du (Z)2-(2-phényl-3-thién-2-yl)-acrylonitrile **V** dans Bu_4NBF_4 0.2M/ CH_2Cl_2 à 100 ;(a) 2 balayages entre 0 et 2V (b) plusieurs balayages entre 0 et 1.7V.....75
- FigureIV-4:** Voltamogrammes enregistrés avec 10^{-2} M de (Z)2-(3-fluorén-2-yl-2-phényl)-acrylonitrile **VI** dans Bu_4NBF_4 0.2M/ CH_2Cl_2 à 100mV/s ; (a) 1 balayage entre 0 et 1.9V ; (b) plusieurs balayages entre 0 et 1.7V.....76
- Figure IV-5:** Voltamogrammes enregistrés avec 10^{-2} M de (Z)2-(2-phényl-3-fur-2-yl)-acrylonitrile **VII** dans Bu_4NBF_4 0.2M/ CH_2Cl_2 à 100mV/s; (a) 1 balayage entre 0 et 2V (b) plusieurs balayages entre 0 et 1.6V.....76
- FigureIV-6 :** Voltamogrammes enregistrées avec les dépôts polymériques :
- Poly(diphényl acrylonitrile) (IV)
 - Poyl [(Z)2-(2-phényl-3-thién-2-yl)-acrylonitrile] (V)
 - Poly[(Z)2-(2-phényl-3-fluoren-2-yl)-acrylonitrile](VI)
 - Poly[(Z)2-(2-phényl-3-fur-2-yl)-acrylonitrile] (VII).....79
- Figure IV-7 :** Réduction des quatre polymères :
- Poly (Diphényl acrylonitrile)
 - Poly [(Z)2-(2-phényl-3-thién-2-yl)-acrylonitrile]
 - Poly [(Z)2-(2-phényl -3-fluoren-2-yl)- acrylonitrile]
 - Poly [(Z)2-(2-phényl -3-furyl-2-yl)- acrylonitrile].....81

Figure IV-8 : Microscopie électronique à balayage d'un dépôt de poly[(Z)2-(2-phenyl-3-thiën-2-yl)-acrylonitrile] formé par voie anodique.....	82
Figure IV-9: Microscopie électronique à balayage d'un dépôt de poly[(Z)2-(2-phenyl-3-fluoren-2-yl)-acrylonitrile] formé par voie anodique.....	82
Figure IV-10 : Photographie au Microscope Electronique à Balayage de poly «diphényl-acrylonitrile» dopé par des anions BF_4^- . Agrandissement : A : X1000, B : 2500X.....	83
Figure IV-11 : Spectres IR obtenus par réflexion diffuse sur des poudres de (a) monomère IV; (b) poly (IV).....	84
Figure IV -12 : Spectres IR obtenus par réflexion diffuse sur des poudres de (a) monomère V; (b) poly(V).....	85
Figure IV-13 : Spectres IR obtenus par réflexion diffuse sur des poudres de (a) monomère (VI) ; (b) poly (VI).....	86
Figure IV-14 : Spectres IR obtenus par réflexion diffuse sur des poudres de(a) monomère (VII); (b) poly (VII).....	87
Figure IV-15: Spectres UV- visible enregistrés de (a) monomère (IV) (b) poly (IV).....	89
Figure IV-16: Spectres UV- visible enregistrés de(a) monomère (V) (b) poly (V).....	89
Figure IV -17 : Spectres UV- visible enregistrés de (a) monomère (VI) (b) poly (VI).....	90
Figure IV -18 : Spectres UV- visible enregistrés de (a) monomère (VII) (b) poly (VII).....	90
Figure IV-19 : Courbe $I=f(V)$ d'un film du poly(Z)-2-(2-phenyl-3-thiën-2-yl)-acrylonitrile.....	91
Figure IV-20 : Courbe de la conductivité d'un film de poly (2Z)-(2-phényl-3-furyl-2- yl)-acrylonitrile.....	93

Liste des tableaux

Tableau III-1 : Valeurs de V et I mesurés sur un dépôt de polyfluorène.....	49
Tableau IV-1 : Potentiels E_{ox} et E_{An} des quatre monomères.....	77
Tableau IV-2 : Valeurs de la longueur d'onde d'absorption des quatre monomères.....	88
Tableau IV-3 : Valeurs de la longueur d'one des deux bande A et B pour les quatre polymères.....	88
Tableau IV-4 : Valeurs de $I=f(V)$ mesurées par la méthode des deux pointes du poly (Z)2-(2-phényl- 3-thién-2-yl)-acrylonitrile.....	91
Tableau IV-5 : Valeurs de $I=f(V)$ mesurées par la méthode des deux pointes du poly(Z)-2(2-phényl-3-fur-2-yl)-acrylonitrile.....	93



Introduction

Introduction

Actuellement, les matériaux polymères occupent une place importante dans la vie tous les jours. Bien qu'ils soient isolants, les polymères peuvent sous certains conditions, présenter des *propriétés électroniques et optiques remarquables*.

Etre constitués d'une alternance de liaisons simples et doubles entre atomes de carbone le long de la chaîne et être dopés sont de manière simpliste, les conditions indispensables pour espérer qu'un polymère soit conducteur.

Le développement des *polymères organiques conducteurs* à partir de molécules aromatiques a connu un large essor depuis la découverte dans les années 70 d'une conduction dans le polyacétylène dopé par l'iode. Depuis une trentaine d'années, les chercheurs chimistes et physiciens continuent dans leurs travaux, à vouloir améliorer la solubilité de ces nouveaux matériaux en additionnant des chaînes alkyles, leurs propriétés opto-électroniques, leur gap de façon à le rendre le plus petit possible.

Le présent travail est un début de contribution à ce nouvel axe de recherche. Il porte sur la synthèse de monomères, leur comportement électrochimique et leur électropolymérisation.

Ainsi, le 1^{er} chapitre est très général. Après avoir rappelé la définition d'un polymère organique conducteur et quelles sont les applications possibles ou déjà mises en œuvre, nous reprenons la théorie de la conduction dans les polymères, différente de celle des semi-conducteurs métalliques ainsi que la notion de dopage. Ce chapitre se termine par un bref aperçu concernant les méthodes de synthèse chimique ou électrochimique d'un polymère.

Le 2^{ème} chapitre est entièrement consacré à la partie expérimentale, à savoir la synthèse des différents monomères étudiés et leur caractérisation, les techniques d'électropolymérisation utilisées et les caractéristiques spectroscopiques.

Dans le 3^{ème} chapitre, nous abordons l'étude électrochimique des deux monomères synthétisés à motif fluorène, le 2-(9H-fluoren-9-ylidène)-diéthylmalonate et le 9,9-diéthyléthanoate-fluorène. Après une introduction bibliographique, nous avons d'abord repris l'étude de la polymérisation électrochimique de la molécule de fluorène non substitué en rappelant les conditions expérimentales de travail à adopter pour former le polymère sur l'électrode et ce chapitre s'achève par l'étude de l'électropolymérisation des deux monomères synthétisés.

Le 4^{ème} chapitre s'intéresse également à l'électropolymérisation par voie anodique des arylène-cyano-vinylènes. Cette partie débute par un rappel bibliographique de cette famille de monomères et présente les résultats obtenus pour les quatre composés étudiés, à savoir le (Z) 2-(2,3-diphényl)-acrylonitrile, (Z)2-(2-phényl-3-thièn-2-yl)-acrylonitrile, (Z)2-(2-phényl-3-fluoren-2-yl)-acrylonitrile, (Z)2-(2-phényl-3-furan-2-yl)-acrylonitrile.

Ce mémoire se termine par une conclusion générale et une évocation des perspectives à adopter.

L'électropolymérisation peut être définie comme un procédé électrochimique de fabrication d'un film de polymère sur un substrat qui est l'électrode de travail, à partir d'une solution contenant le monomère, le solvant et un électrolyte-support qui pourra s'incorporer pour maintenir l'électroneutralité dans le polymère au cours du processus sous forme de contre-ion dopant.

Le processus de l'électropolymérisation correspond à un transfert d'électrons, dans un sens ou dans l'autre, entre le substrat métallique et le monomère présent dans la solution. C'est le monomère chargé qui permet ensuite à la réaction de polymérisation de se produire. Ajoutons que le mécanisme de formation de films par électropolymérisation est complexe et pas encore totalement compris.

Les matériaux polymères occupent une place importante dans notre vie quotidienne. En effet, appelés communément plastiques, ils nous sont devenus indispensables, que ce soit comme produits courants de consommation ou comme matériaux de haute technologie. Leurs utilisations diverses sont dues en particulier à leur facilité de mise en œuvre, à leurs propriétés mécaniques variées ainsi qu'à leur moindre coût par rapport aux matériaux traditionnels. Les polymères classiques sont généralement reconnus comme étant de bons isolants, comme le polyéthylène ou le polystyrène qui présentent des conductivités électriques très faibles variant entre 10^{-9} et 10^{-18} S/cm.

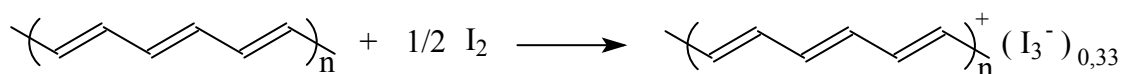
Toutefois, ces types de matériaux organiques peuvent, à condition de posséder un squelette constitué de doubles liaisons conjuguées, présenter des propriétés électroniques et optiques remarquables lorsqu'ils sont oxydés ou réduits. Ainsi constitués, ils peuvent transporter des charges électriques et cette aptitude à passer réversiblement d'un état isolant à un état conducteur est aussi associée dans la plupart des cas à une transition optique. Ils sont alors appelés *polymères organiques conducteurs* et l'intérêt porté à ces nouveaux matériaux s'explique par l'étendue de leur domaine d'utilisations potentielles.

I-1-Les polymères conducteurs et leurs propriétés

Les polymères organiques électriquement conducteurs sont donc une nouvelle classe de matériaux pour laquelle on constate ces deux dernières décennies, le développement d'une intense recherche aussi bien théorique qu'expérimentale, ayant pour principal intérêt l'étude de leurs propriétés physiques et chimiques.

Ces polymères présentent une structure constituée par une succession de liaisons simples et doubles. Dans leur état neutre, ils sont non conducteurs comme les polymères classiques. Par contre, leur conductivité augmente de plusieurs ordres de grandeur lorsque l'on oxyde ou lorsque l'on réduit la matrice polymérique ; on parle alors de *dopage* du polymère.

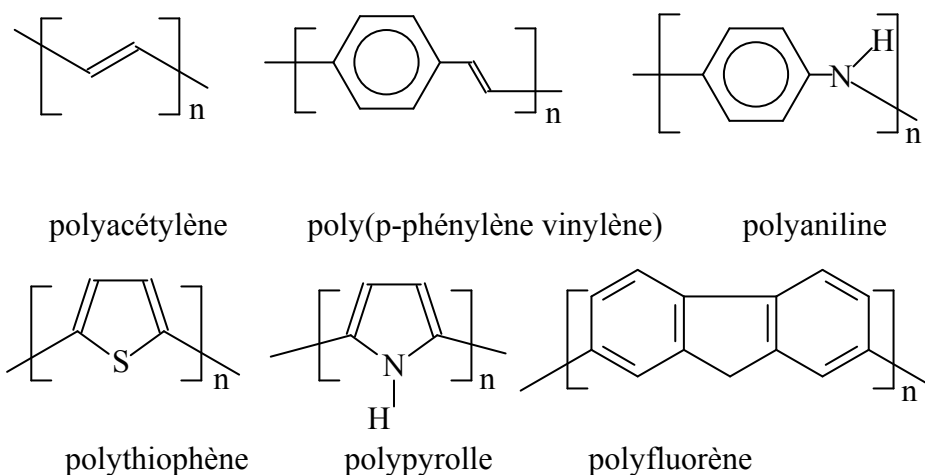
La découverte à la fin des années 70 d'une conductivité pour du polyacétylène oxydé a suscité un grand intérêt dans le monde de la recherche et de la technologie. Le polyacétylène est le premier polymère organique conducteur synthétisé accidentellement en 1971 par Shirakawa et collaborateurs ^[1] en utilisant un excès du catalyseur de Ziegler-Natta. Ce travail est suivi en 1977 par la découverte par Alan J. Heeger, Alan G. Mac Diarmid et Hideki Shirakawa ^[2-3] que le polyacétylène traité (ou dopé) par des vapeurs d'iode, a une plus grande conductivité, de l'ordre de 10^5 S/cm, presque équivalente à celle des métaux. L'importance de cette découverte a été reconnue puisqu'elle a valu à ces trois chercheurs le prix Nobel 2000 de chimie.



Dopage du polyacétylène par I₂

Le polyacétylène étant peu stable, la recherche s'est orientée vers des molécules polycycliques aromatiques dont les plus étudiées sont le thiophène ^[4-5], le pyrrole ^[6-7], le paraphénylène vinylène ^[8-9], l'aniline ^[10-13], fluorène ^[14]. En consultant les journaux adéquats, le chercheur trouvera entre 1980 et jusqu'à aujourd'hui, une littérature abondante concernant de façon générale la polymérisation et la copolymérisation de ces composés aromatiques et de leurs dérivés.

Cependant, la présence de liaisons doubles et de liaisons simples alternées, en plus des nombreuses interactions inter-chaînes, induit une grande rigidité au sein de ces matériaux, rendant leur caractérisation difficile. Et la plupart des polymères conducteurs sont insolubles et infusibles. Cette difficulté, nuisible à la mise en œuvre des polymères conducteurs, est résolue en partie par l'incorporation des substituants flexibles sur la chaîne principale des polymères, généralement des groupements alkyles, qui vont favoriser les interactions entre le polymère et le solvant et diminuer les interactions inter-chaînes ^[15-16].



Quelques exemples de polymères conjugués

Si beaucoup de laboratoires ont ciblé leur recherche dans le domaine des polymères organiques, c'est parce que ces derniers possèdent des propriétés physico-chimiques très intéressantes. Les propriétés physiques des polymères conducteurs sont fortement liées à la structure de leur monomère précurseur et à leurs conditions de polymérisation. Leur grand domaine d'applications est varié puisqu'il est possible de changer leurs propriétés électrochimiques, optiques, chimiques et mécaniques en changeant le monomère et/ou en incorporant des dopants dans la matrice du polymère.

I-2-Les polymères conducteurs et leurs applications

Après caractérisation et étude des propriétés physico-chimiques, optiques, électroniques et thermo-mécaniques, on étudie les possibilités d'utilisation des films de polymères conducteurs.

Les applications potentielles sont diverses : électroluminescence, électrochromisme, inhibiteurs de corrosion, batteries, électrodes modifiées, membranes de séparation, Nous en citerons quelques unes.

I-2-a-Polymères comme matériaux électrochromes et électroluminescents

Les propriétés optiques et électroniques des polymères organiques peuvent être aisément modulées, ouvrant ainsi la voie à l'élaboration de dispositifs couvrant toute la gamme de longueur d'ondes du spectre visible ^[17-18].

Par exemple, les polymères conducteurs émettent de la lumière sous l'effet d'un stimulus électrique et ont trouvé leur place dans le domaine de l'électro-optique pour la réalisation de dispositifs électroluminescents. Possédant des dopages p et n réversibles, ce sont des matériaux électrochromes. Leur changement de couleur est rapide (moins de quelques dizaines de millisecondes) et un nombre important de charge-décharge peut être effectué sans changement sensible du contraste des couleurs. Ils interviennent de plus en plus dans les dispositifs électroluminescents pour l'affichage électronique d'autant plus que l'on peut faire varier la couleur d'émission sur une large plage en jouant sur la structure du chromophore. Par exemple, certains lecteurs MP3 sont déjà équipés de cette technologie et des écrans de télévision ou des affichages publicitaires vont bientôt être mis en oeuvre.

Les polymères organiques conducteurs constituent une alternative sérieuse aux cristaux liquides pour la réalisation d'afficheurs. Leur utilisation dans les dispositifs d'affichage représente un intérêt technologique fondamental et constitue un enjeu économique considérable sachant qu'un nombre important de scientifiques de plusieurs disciplines se sont regroupés pour faire avancer cette recherche

Dans les dispositifs électroluminescents ^[19-20], la couche active de polymère (<100 nm), déposée par spin-coating sur l'anode, est prise en sandwich entre deux électrodes: une anode transparente, permettant d'observer l'émission lumineuse, constituée d'une plaque de verre recouverte d'une

couche d'oxyde d'indium et une cathode métallique, classiquement une couche d'aluminium évaporée sous vide (100 nm). Pour les diodes électroluminescentes organiques (OLED)s, le polymère est dans son état semi-conducteur intrinsèque (non dopé) et lorsque l'on applique une tension entre les deux électrodes, des électrons et des trous sont injectés par effet tunnel respectivement à la cathode et à l'anode. La recombinaison de ces deux porteurs au sein du polymère est à l'origine du phénomène de luminescence, par émission d'un photon. Cependant, des problèmes restent à résoudre sur la durée de vie pour certaines couleurs et sur le vieillissement du matériau.

I-2-b-Polymères comme cellules photovoltaïques

Les semi-conducteurs organiques ont également trouvé une autre application dans le domaine de l'énergie solaire. Après la découverte des diodes, M. Heeger et son équipe sont parvenus à créer une cellule photovoltaïque en plastique qui utilise donc l'énergie lumineuse pour produire un courant électrique ^[21]. Néanmoins, l'énergie solaire plastique est encore en phase de développement et le rendement reste quatre fois inférieur aux cellules solaires classiques utilisant le silicium.

I-2-c- Polymères comme supercapacités

Les recherches sont focalisées pour de nouvelles cathodes dans les batteries au lithium. De bons résultats sont obtenus avec les polythiophènes substitués et les poly (1,2-di(2-thiényl)éthylène ^[22].

Une autre application envisagée pour les polymères comme les polythiophènes est leur utilisation comme matière active dans des électrodes de supercondensateurs ^[23-24]. Les quantités d'électricité que les polythiophènes sont capables d'incorporer lors de leur dopage (50 mAh/g pour le dopage positif et 30 mAh/g pour le dopage négatif) sont très intéressantes pour les systèmes de stockage de l'énergie.

I-2-d-Polymères comme inhibiteurs de corrosion

Les films de polymères conducteurs peuvent servir de substituts non polluants dans les revêtements de protection anticorrosion pour les métaux passivables (fer, acier, aluminium, ...) ^[25-26].

I-2-e-En électrocatalyse, comme électrodes modifiées

Des réactions d'oxydation ou de réduction de molécules organiques ou encore d'hydrogénation peuvent être électrocatalysées, positivement ou négativement, par le film conducteur de polymère ; le potentiel d'oxydation ou de réduction est abaissé par rapport à celui trouvé sur l'électrode métallique nue. Diaz et coll. ont étudié les mécanismes de transfert de charge entre le polymère et la réaction électrochimique ^[27].

Là aussi, il n'est pas encore totalement établi si le réactif traverse l'interface solution électrolytique/film de polymère et réagit à l'intérieur de la phase polymérique ou si la réaction se déroule à l'interface polymère/métal.

I-2-f-Polymères comme couches de revêtement antistatique

La multiplication des sources hyperfréquences rend nécessaire la protection des appareillages et des personnes vis-à-vis de rayonnements électromagnétiques. Si les matériaux traditionnels, métaux, céramiques ou composites carbonés sont encore très largement utilisés, leur remplacement par des composites tout polymères est de plus en plus fréquent, en raison des avantages qui leur sont associés : facilité de mise en forme, faible coût... Les propriétés isolantes des polythiophènes à l'état neutre ainsi que leurs excellentes propriétés de tenue à la température en font de bons matériaux pour les revêtements antistatiques ^[28-29] ainsi que pour le blindage électromagnétique ^[30].

Pour conclure, les semi-conducteurs organiques présentent des facilités de fabrication et de mise en œuvre propres aux matériaux organiques. En quelques dizaines d'années, les progrès scientifiques et technologiques sont tels que les premiers produits commerciaux sont mis sur le marché comme les écrans à base de diodes électroluminescentes organiques (OLED). Mais des progrès concernant leur durabilité est encore à l'ordre du jour.

Toutefois, un autre obstacle, beaucoup plus fondamental, est venu ralentir le développement des polymères conducteurs. Il s'agit du manque de la compréhension exacte du mécanisme de la conduction électrique dans les matériaux.

I-3-Conduction dans les polymères conjugués et dopage

La succession de liaisons simples et de liaisons doubles crée une conjugaison le long de la chaîne d'un polymère. Les atomes de carbone qui la composent sont donc hybridés sp^2 , conférant à la chaîne une structure plane. Cette planéité va permettre le recouvrement des orbitales p_z le long de la chaîne, conduisant à une hybridation de type π . Le mouvement des électrons dans ce système π est la source de la conductivité. Cependant, la relation entre la structure chimique des unités de répétition du polymère et ses propriétés électriques ne sont pas

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

I-3-a-Le dopage

Dans leur état neutre, les polymères conjugués sont non conducteurs comme les autres polymères. Par contre, leur conductivité augmente de plusieurs ordres de grandeur lorsque l'on oxyde ou que l'on réduit la matrice ; ces matériaux deviennent donc de bons conducteurs électriques lorsqu'ils subissent un changement de leur état d'oxydation.

Le traitement que l'on fait subir à un matériau pour changer son état d'oxydation est appelé dopage. Le dopage p correspond au polymère oxydé, le transfert d'électrons se faisant à partir de la matrice polymère et le dopage n, au polymère réduit.

Le dopage peut s'effectuer de différentes façons, en particulier chimiquement ou électrochimiquement.

I-3-a- α -Dopage par voie chimique

Il consiste à insérer dans la matrice du polymère des molécules ou atomes donneurs ou accepteurs d'électrons. Les oxydants utilisés sont le plus souvent des vapeurs d'halogènes ou le pentafluorure d'arsenic.

I-3-a-β-Dopage par voie électrochimique

Le dopage électrochimique est visible en voltamétrie cyclique sous la forme d'un système réversible observable en oxydation ou en réduction et est représenté dans la figure I-1. Il provient de l'accumulation de charges appelées polarons ou bipolarons dans le polymère qui créent la conductivité du matériau.

Sur la figure I-1, On distingue trois régions : un zone au centre où le polymère est électroinactif, c'est-à-dire où aucun processus électrochimique n'a lieu, une zone dans laquelle a lieu le dopage p du polymère et une zone où s'effectue le dopage n.

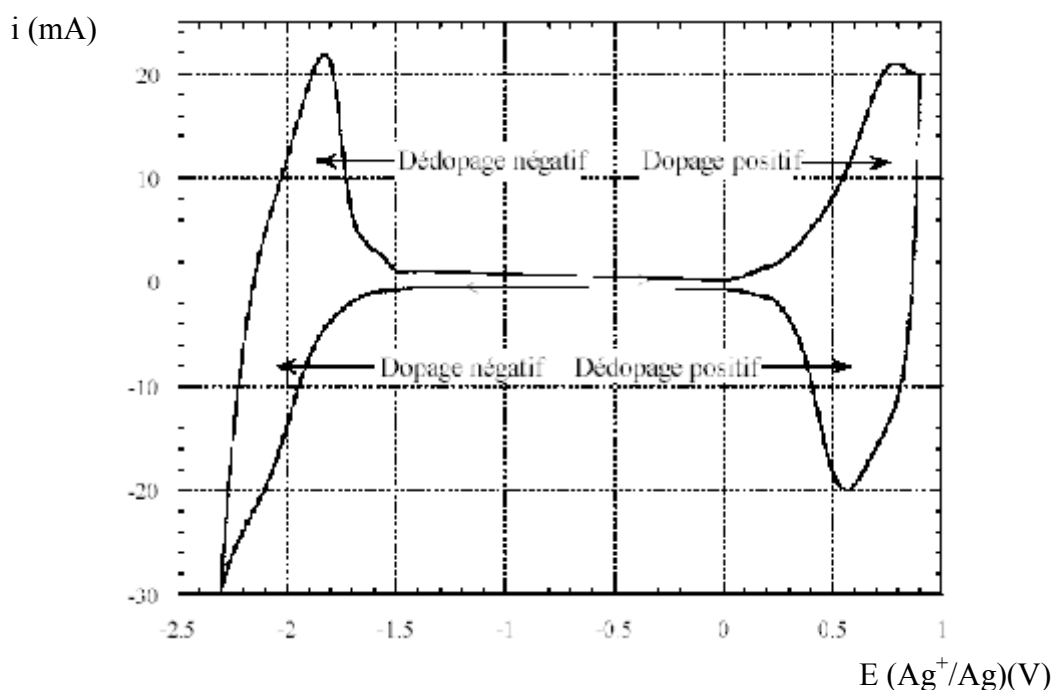
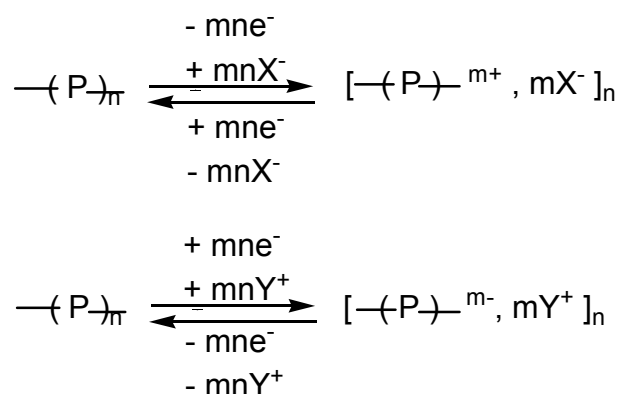


Figure I-1. Dopages p et n électrochimiques d'un polymère

Au cours du dopage p, 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 trame 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 polypyrrole, 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 ^[31] alors que dans le cas des polyfluorènes, le taux de dopage trouvé par microcoulométrie varie de 0,25 à 1 électron par motif fluorénique ^[31-32].

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 polymères comme le polythiophène ^[33] ou le polyfluorène ^[31-32].

C'est la nature des porteurs de charges qui détermine le type de dopage du polymère. Le dopage p correspond à une conduction par mobilité des trous tandis que le dopage n correspond à une mobilité des électrons dans le polymère.

Contrairement aux semi-conducteurs inorganiques, le dopage des polymères organiques conducteurs est réversible et la réduction du polymère dopé p conduit au polymère neutre et comme rappelé plus haut, au cours du dopage, les contre-ions s'insèrent dans la matrice polymère pour assurer l'électroneutralité du matériau.

I-3-b-Les mécanismes de conductivité électrique

Les propriétés électriques des matériaux sont déterminées par leur structure électronique. La théorie qui permet d'expliquer la structure électronique d'un matériau est la théorie des bandes (figure I-2).

Rappelons que lorsque deux orbitales atomiques s'associent, elles donnent naissance à une orbitale moléculaire qui peut avoir deux niveaux d'énergie. Dans le cas de la liaison π , l'orbitale moléculaire de plus haute énergie occupée par les électrons est dite liante et forme la bande de valence HOMO alors que l'orbitale moléculaire de plus basse énergie inoccupée est dite anti-liante et forme la bande de conduction LUMO. La zone comprise entre la bande de valence et la bande de conduction est appelée bande interdite E_g .

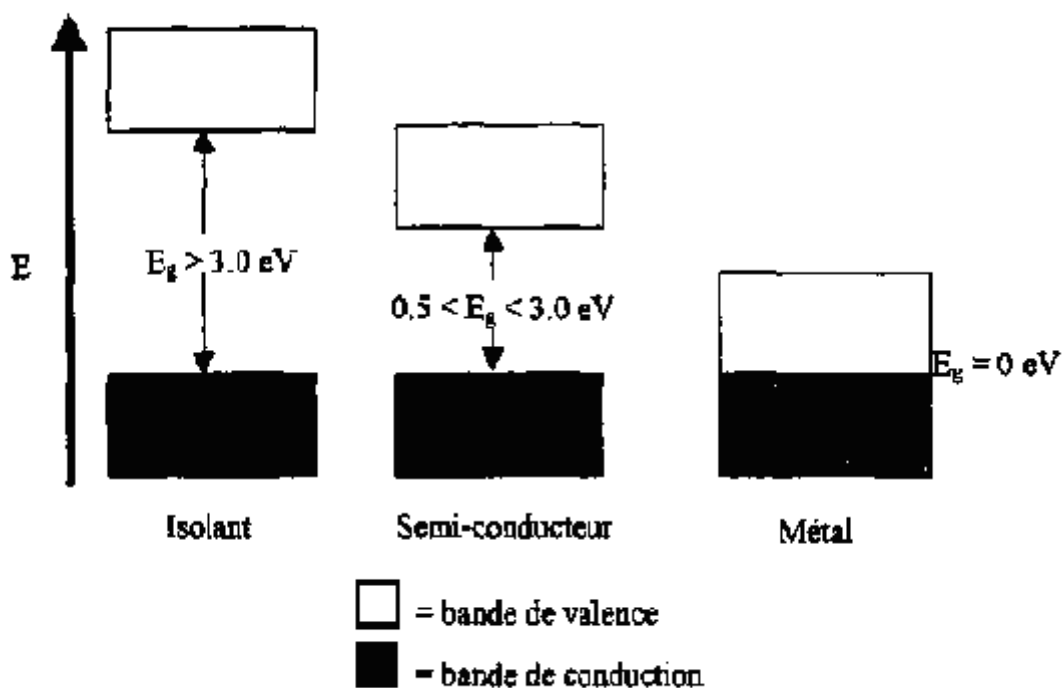


Figure I-2 : Représentation des bandes de valence et de conduction pour un isolant, un semi-conducteur et un métal ainsi que la bande interdite (E_g) pour chacun d'eux.

La théorie des bandes stipule que la conductivité électrique d'un solide dépend de la façon dont les bandes de valence et de conduction sont remplies par les électrons. Le facteur qui détermine le remplissage des bandes de valence et de conduction est la largeur de la bande interdite.

Dans le cas d'un isolant, la bande interdite est très large ($E_g > 3,0$ eV), rendant impossible le passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Ainsi, la bande de valence reste complètement pleine et les électrons ne peuvent se mouvoir sous l'application d'un champ électrique.

Dans un semi-conducteur, les électrons peuvent se déplacer lorsqu'on applique un champ électrique puisque les bandes de valence et de conduction ne sont pas complètement pleines ou complètement vides. En effet, la bande interdite est étroite ($0,5$ eV $< E_g < 3,0$ eV) et un certain nombre d'électrons sont promus dans la bande de conduction.

Dans un métal, la conductivité électrique très élevée s'explique par l'absence de la bande interdite ($E_g = 0$). Ainsi, les bandes de valence et de conduction ne forment qu'une seule bande où les électrons peuvent circuler librement lors de l'application d'un champ électrique.

Bien que la théorie des bandes explique en partie le principe de la conductivité électrique des polymères conducteurs, elle n'en explique pas tous les aspects. Pour bien comprendre les phénomènes électroniques impliqués dans ces polymères organiques, il faut faire intervenir la notion de polarons et de bipolarons ^[34].

A l'état neutre, les polymères qui possèdent un système de liaisons doubles conjuguées sont des isolants. Pour que ces matériaux deviennent de bons conducteurs électriques, ils doivent d'abord subir un dopage.

Lors d'un dopage de type p, il y a formation de un ou deux radicaux cations par unité di- à tétramère généralement (deux à quatre molécules de monomère), respectivement appelés *polaron positif* et *bipolaron positif*. Dans un dopage de type n, il y a formation de un ou deux radicaux anions par unité di- à tétramère, appelés respectivement *polaron négatif* et *bipolaron négatif*.

La formation d'un polaron ou d'un bipolaron dépend du degré de dopage du matériau. Ainsi, un faible degré de dopage entraîne la formation de polarons tandis qu'un degré de dopage élevé entraîne la formation de bipolarons.

Lors d'une première oxydation, un électron est retiré de la bande de valence du polymère conjugué et un polaron positif est créé. Le niveau d'énergie associé à ce polaron positif, partiellement délocalisé le long de la chaîne polymère, est représenté par une orbitale liante déstabilisée dont l'énergie est plus élevée que l'énergie de la bande de valence du matériau. En d'autres mots, le niveau d'énergie de ce radical cation se situe dans la bande interdite.

En effectuant une deuxième oxydation sur le polymère, il peut se produire deux phénomènes différents, soit la formation d'un deuxième polaron sur une autre unité tétramère, soit la formation d'un bipolaron. Dans le second cas, un électron non-apparié se trouvant sur le plus haut niveau d'énergie est enlevé, et ainsi, un bipolaron est formé. Il n'y a aucun électron sur les deux niveaux d'énergie situés entre la bande de valence et la bande de conduction. Le bipolaron positif est constitué de deux trous électroniques dans la bande de valence. Ces trous électroniques dans cette bande vont permettre la conduction électronique au sein du matériau.

En effectuant un dopage de type « n », le polymère se trouve réduit ; lors d'une première réduction, il y a formation d'un polaron négatif ; les électrons associés à cet état excité sont situés dans la bande interdite sur deux niveaux d'énergie distincts. Si on effectue une seconde réduction sur le polymère, les deux niveaux d'énergie situés dans la bande interdite sont remplis avec les électrons engendrés par la forte réduction. Dans les deux cas, ces électrons ont une énergie telle qu'ils peuvent atteindre la bande de conduction et permettre des conductivités électroniques élevées.

Le mécanisme de la conduction électronique au sein des polymères conducteurs peut finalement se résumer par la formation des polarons et des bipolarons lors du dopage. Ces espèces chargées ont la capacité de se mouvoir le long de la chaîne polymère par un réarrangement des liaisons doubles et simples au sein du système conjugué, Ainsi, les électrons peuvent être transportés tout au long des chaînes polymères et entre celles-ci.

La figure I-3, les différents états de dopage d'un polymère.

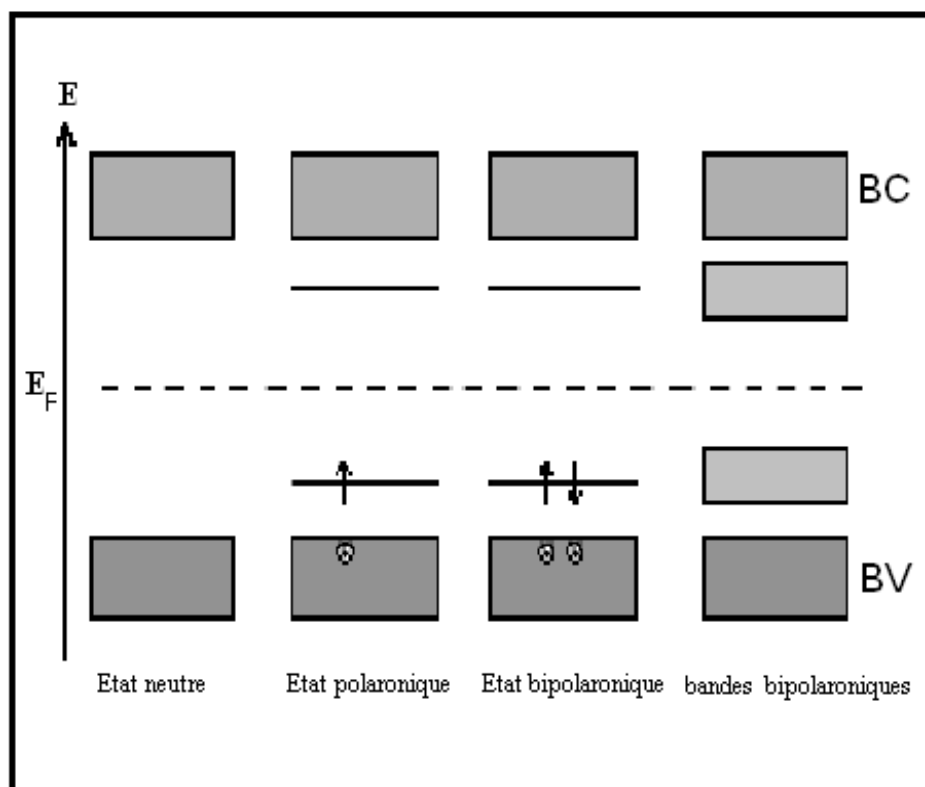


Figure I-3 : Les différents états de dopage d'un polymère

La figure I-3 résume le mécanisme de formation de polarons et bipolarons dans le cas du polythiophène pris comme exemple.

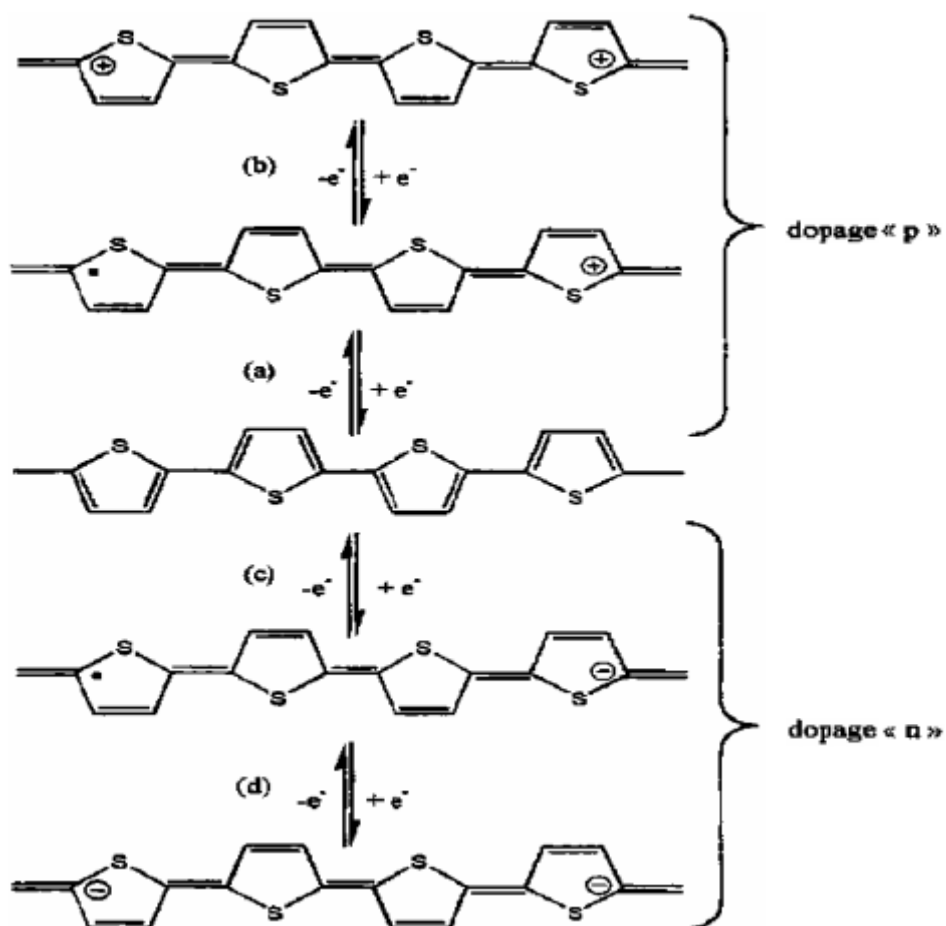


Figure I-4 : Formation (a) d'un polaron positif et (b) d'un bipolaron positif lors d'un dopage de type « p », et formation (c) d'un polaron négatif et (d) d'un bipolaron négatif lors d'un dopage de type « n » sur la structure du polythiophène.

I-4- Méthodes de synthèse de polymères

I-4-a-Polymérisation chimique

On peut distinguer deux grands types de synthèse :

-par voie chimique avec un couplage oxydant, par le chlorure de fer FeCl_3 par exemple; cependant, les polymères obtenus^[35] par cette méthode produisent des défauts régiochimiques dans la matrice ;

-par couplage organométallique au palladium Pd^0 type Suzuki ou Stille par exemple ; F. Naso et coll. ont résumé dans un article^[36] les récentes avancées dans la synthèse et le contrôle de régularité des chaînes polymériques par la voie organométallique.

I-4-b-Polymérisation électrochimique

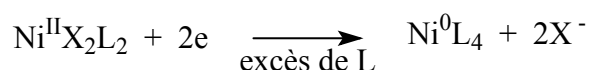
L'électropolymérisation peut se faire soit par voie anodique soit par voie cathodique, bien que la majorité de polymères préfèrent la première voie.

L'électrochimie permet l'obtention d'un film de polymère directement dopé et adhérent à la surface de l'électrode ainsi que le contrôle de son épaisseur par coulométrie.

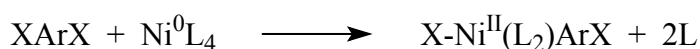
I-4-b- α -Synthèse du polymère par voie cathodique

Cette méthode consiste dans la plupart des cas en une réduction catalysée par le $\text{Ni}(0)$ de substrats aromatiques dihalogénés^[37].

Le nickel zérovalent se présente sous la forme de complexe $[\text{Ni}^0(\text{PPh}_3)_4]$, complexe électrogénéré par réduction biélectronique du $\text{Ni}(\text{II})$ -bis(triphénylphosphine) chlorure, $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ en présence de la triphénylphosphine (L) en excès, nécessaire à la stabilisation du complexe formé.



L'addition oxydante du substrat aromatique dihalogéné sur ce complexe forme un dérivé halogénoaryl-Ni(II) selon :



La réduction sur l'électrode de ce dérivé entraîne la formation du polymère et régénère le complexe de Ni (0).



Nous citons quelques exemples de ce type de synthèse. G. Schiavon et coll. ont rapporté l'électrosynthèse cathodique du polyparaphénylène^[38] et celle du poly(2,5-thiénylène)^[39] et F. Garnier et coll., celle du polythiophène^[40] à partir du 2,5-dibromothiophène. Des polyfluorènes^[41] et polyfluorénones^[42] ont aussi été synthétisés par voie cathodique.

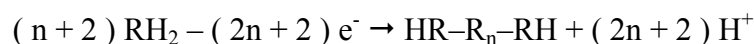
Cette méthode est moins facile à mettre en oeuvre que la méthode par oxydation anodique. Elle consiste en deux réactions électrochimiques successives séparées et suivies par une réaction chimique. Le matériau déposé sur l'électrode est obtenu à l'état neutre, donc non conducteur, ce qui va inhiber la réaction et obliger l'expérimentateur à régénérer la surface active en nettoyant l'électrode.

I-4-b-β-Synthèse du polymère par voie anodique

C'est une méthode plus simple, ne nécessitant pas le passage par un substrat halogéné ni l'ajout de catalyseur dans le milieu électrolytique. Elle est réalisée généralement sur des électrodes de Pt, Au, graphite mais peut se faire sur des électrodes d'acier par exemple. L'électropolymérisation se fait par oxydation à l'anode du monomère solubilisé dans un milieu organique contenant un électrolyte-support.

Le mécanisme généralement admis décrivant une telle synthèse consiste à oxyder le substrat utilisant deux moles d'électrons par mole de monomère selon :

-pour un polymère neutre,



-pour un polymère dopé p, le processus de la polymérisation est initié par la formation du radical-cation du monomère considéré et conduit à la polymérisation si les positions de couplage sont libres.

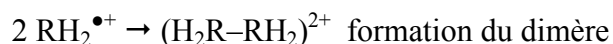
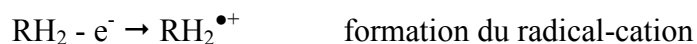
Le mécanisme habituellement retenu pour l'électropolymérisation se passe en trois étapes:

-le monomère s'oxyde en un radical-cation très réactif par application d'un potentiel près du potentiel d'oxydation du monomère ;

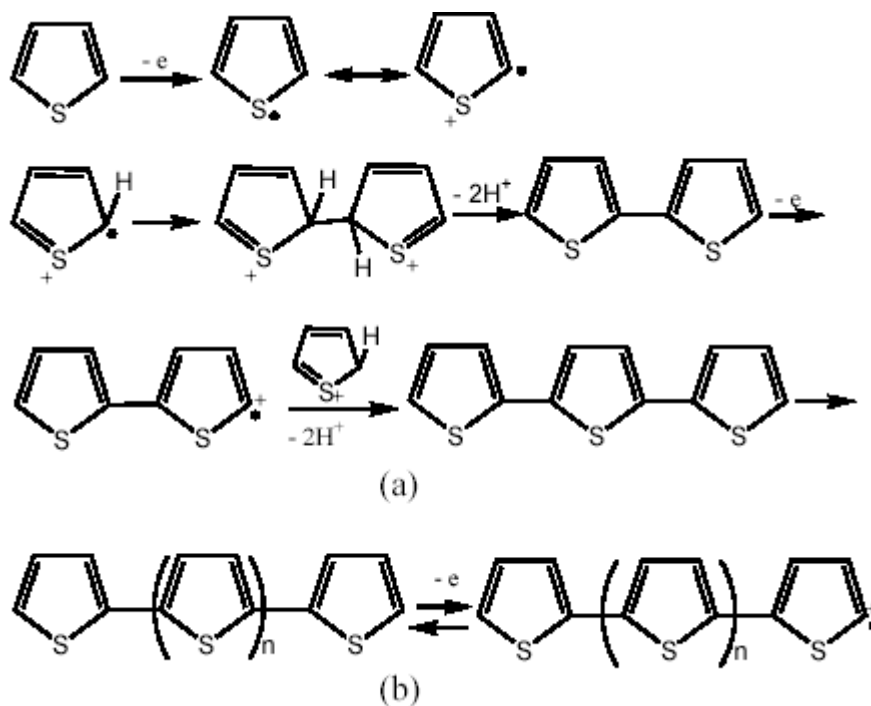
-les radicaux-cations se dimérisent par réaction de couplage et perdent deux protons pour donner un dimère neutre ;

-comme le dimère est plus oxydable que le monomère, il s'oxyde en son radical-cation ;

-le mécanisme se poursuit par le couplage entre les radicaux cations du dimère et celui du monomère pour donner le trimère correspondant puis le tétramère et ainsi de suite jusqu'à ce que le polymère formé de n unités monomériques devienne insoluble et précipite à l'électrode.



Le schéma ci-dessous correspond au mécanisme généralement admis lors de l'électropolymérisation anodique du thiophène et de la plupart des molécules aromatiques.



I-5-Quelques facteurs influents sur la polymérisation

I-5-a-La nature des électrodes

- **L'électrode de travail**

C'est l'électrode opérative sur laquelle se fait le transfert d'électrons. Son potentiel est mesuré par rapport à une électrode de référence, placée très près pour minimiser la chute ohmique. La différence de potentiel que l'on fait varier est établie entre l'électrode de travail et une électrode auxiliaire ou contre-électrode. Le courant I circule ainsi entre ces deux électrodes. En pratique, on a recours aux électrodes de platine malgré leur coût élevé parce que le platine est le métal qui satisfait le mieux aux exigences formulées aussi bien en oxydation qu'en réduction.

- **La contre électrode**

Généralement en platine ou en carbone vitreux, elle sert à fermer le circuit d'électrolyse.

- **L'électrode de référence**

Elle est isolée de la solution étudiée par une jonction électrolytique de même composition. Une électrode de référence idéale doit avoir les propriétés suivantes : être réversible et obéir à l'équation de Nernst ; son potentiel doit rester stable avec le temps et retourner à sa valeur initiale au repos.

I-5-b-Le milieu électrolytique

Le milieu électrolytique, solvant additionné d'un sel de fond, est parmi tous les facteurs expérimentaux celui qu'il faut choisir avec une grande attention. Le substrat de départ doit être soluble dans le solvant et le radical-cation électroformé du monomère doit être le plus réactif possible afin d'éviter sa diffusion en solution et de favoriser la formation d'oligomères.

L'effet du milieu électrolytique sur la polymérisation électrochimique de quelques composés aromatiques a été discuté en terme de nucléophilie du solvant ainsi que de forces d'interaction entre radical-cation et le solvant ^[43].

Si le pyrrole ou l'aniline peuvent être polymérisés en milieu aqueux ou non aqueux, par contre certains polymères nécessitent des conditions très anhydres comme les polyfluorènes.

L'effet de l'électrolyte-support est également important puisqu'il intervient comme anions ou cations dopants dans la matrice du polymère ^[44].

I-5-c-Potentiel de formation

La voltamétrie cyclique est la méthode efficace pour déterminer le potentiel optimum de formation du polymère. Cette formation dépend de la limite du potentiel lors des balayages répétés. Ainsi, sur la figure I-5, il est clair que la limite à 1,6V ne doit pas être dépassée pour ne pas dégrader le polymère qui se forme au fur et à mesure des cycles de balayage.

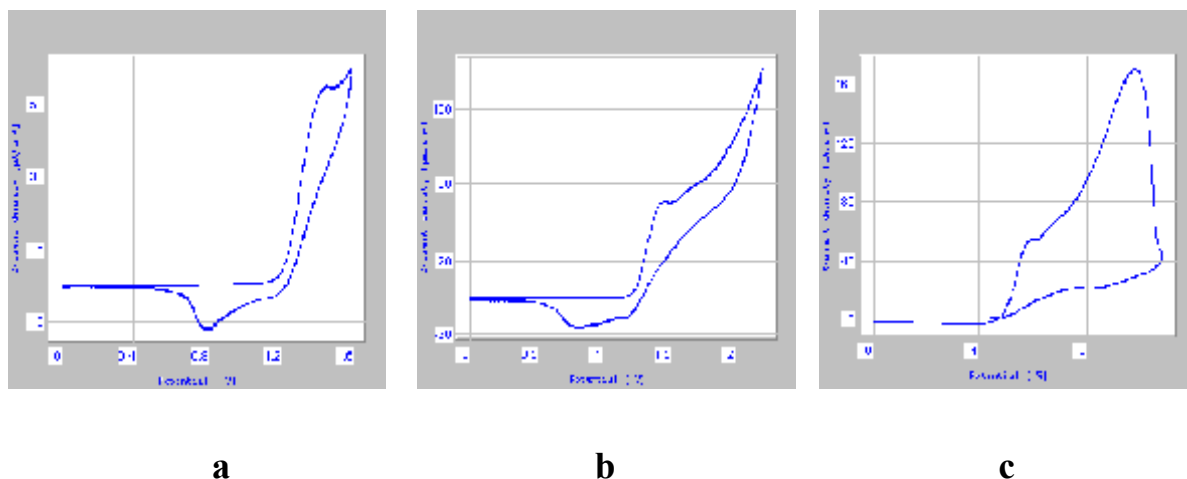


Figure-I-5- : Voltamogramme d'oxydation d'une solution du fluorène $10^{-2}M$ dans BU_4NBF_4 ($10^{-1}M$)/ CH_3CN : a-entre 0 et 1,6V ; b-entre 0 et 2,2V ; c-entre 0 et 2,64V.

I-5-d-Le choix du mode de synthèse

Les propriétés physico-chimiques des polymères dépendent aussi de la méthode utilisée pour l'électrosynthèse. La méthode la plus utilisée est la méthode dite potentiostatique, c'est-à-dire à potentiel imposé préalablement déterminé. Cette méthode présente l'avantage d'être rapide et facile à mettre en œuvre.

L'électrosynthèse peut être réalisée par méthode dite « galvanostatique » ; dans ce cas, le choix du courant à imposer est important : le courant traversant la cellule doit être choisi de telle

façon que le potentiel correspondant n'excède pas celui déterminé par voltamétrie cyclique pour la formation du film. Cette méthode est moins facile à mettre en œuvre que la précédente.

Enfin, la voltamétrie cyclique par balayage linéaire peut être utilisée comme méthode de synthèse de films fins.

I-5-e-Influence du substrat et de sa réactivité

Nous avons vu que les monomères électroactifs sont généralement des substrats conjugués tels que thiophène, pyrrole, fluorène, furane... Dans la molécule de thiophène ou de pyrrole, les sites de polymérisation sont les positions 2 et 5 et dans celle du fluorène, les

positions 2 et 7 ; il est évident qu'aucune substitution ne doit exister à ces positions pour permettre les réactions de couplage entre radicaux ou radicaux et molécules.

Les radicaux-cations formés au potentiel d'oxydation du monomère peuvent soit posséder une bonne réactivité et favoriser la polymérisation, soit être moins réactifs et diffuser dans la solution, conduisant ainsi à la formation d'espèces solubles (formation d'oligomères) ; dans ce dernier cas, la polymérisation ne peut avoir lieu ou d'autres conditions sont à rechercher.

I-6-Conclusion

En conclusion de ces généralités, nous conseillons deux articles publiés par les deux lauréats du prix Nobel de Chimie 2000, le premier par A.G. MacDiarmid intitulé «*Synthetic metals : a novel role for organic polymers*»^[45] et le second, par A.J. Heeger intitulé «*Semiconducting and metallic polymers : the fourth generation of polymeric materials*»^[46].

II-1-Les produits chimiques utilisés

II-1-a-L'électrolyte-support

C'est un sel d'ammonium, le tétrafluoroborate de tétrabutylammonium. Recristallisé deux fois dans un mélange éthanol : eau (1 :1), il est séché pendant 24h dans une étuve à une température de l'ordre de 80°C. Il est recommandé parce qu'ils ne présente pas un risque d'explosion durant l'évaporation du solvant, ce qui n'est pas le cas des perchlorates.

II-1-b-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 du P₂O₅ et gardés sous tamis moléculaire.

II-1-c-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 3h avant chaque utilisation ; le tube est ouvert sous atmosphère d'azote pour éviter l'entrée de l'humidité de l'air ambiant.

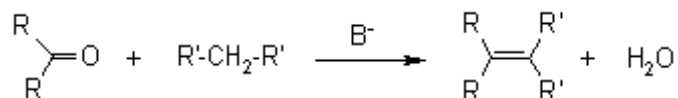
II-2-Synthèse des différents monomères étudiés

Nous avons synthétisé deux monomères dérivant du fluorène et des (Z)-2- α,β -diarylacrylonitriles monomères ou arylène-cyano-vinylènes monomères.

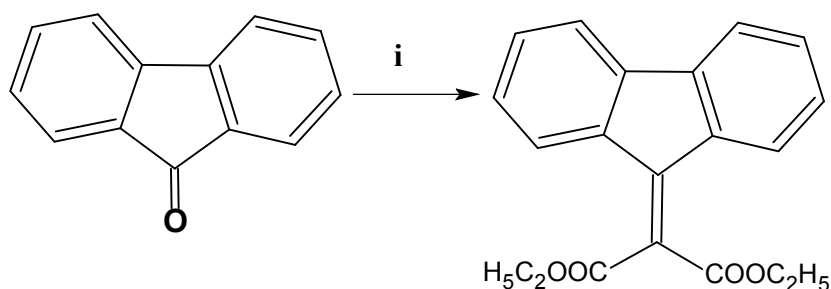
II-2-a-Synthèse du 2-(9H-fluoren-9-ylidène)-diéthylmalonate

Le 2-(9H-fluoren-9-ylidène)-diéthylmalonate est synthétisé par la réaction de condensation de Knoevenagel amélioré par Diakoumakos et Mikroyannilès^[47], méthode simple permettant des rendements quantitatifs.

Rappelons que la réaction de Knoevenagel est une réaction très générale entre un composé à méthylène actif et un aldéhyde ou une cétone en présence d'une base, comme décrite ci-dessous :



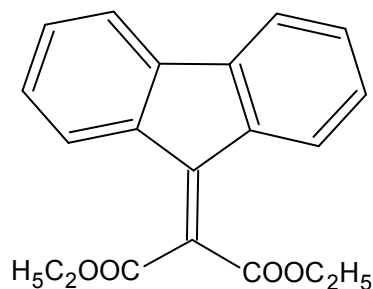
Le composé fluorénylidène est préparé à partir de la fluorénone en présence de diéthylmalonate comme suit :



i: diéthylmalonate $(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2\text{CH}_2$, pipéridine, CH_3COOH glacial, CH_3CN pendant 4h.

Dans un bicol surmonté d'un réfrigérant et purgé sous argon, sont placés 0,48 mmole de fluorénone dans 15 ml de CH_3CN anhydre ; y sont ajoutés 0.61 mmole de diéthylmalonate $(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2\text{CH}_2$ ainsi que 50 μl de pipéridine et 400 μl d'acide acétique glacial. L'ensemble est porté à reflux pendant 4 heures. Le mélange réactionnel est gardé sous agitation après addition d'eau. Le produit insoluble résultant est filtré, lavé, séché et recristallisé dans le dichlorométhane

- **Caractérisation du 2-(9H-fluoren-9-ylidène)-diéthylmalonate**



$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4$, poudre jaune foncé, PF= 105°C.

RMN ^1H (250MHz; CDCl_3 ; δ ppm): 1.33 (t, 6H, $J=7.12$ Hz) ; 4.48 (q, 4H) ; 7.31 (td, 2H, $J_{\text{ortho}}=7.57\text{Hz}$, $J_{\text{méta}}=1.35\text{Hz}$) ; 7.5 (td, 2H, $J_{\text{ortho}}=7.51\text{Hz}$, $J_{\text{méta}}=1.11\text{Hz}$) ; 7.88 (m, 4H, $J_{\text{ortho}}=7.4$, $J_{\text{méta}}=1.24$).

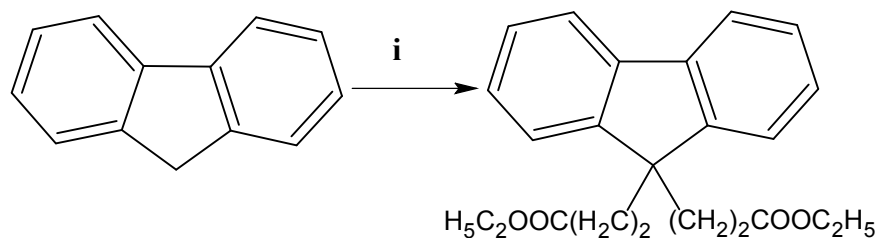
IR (KBr ; ν cm^{-1}) monomère:

- 3000 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation des CH (CH_2 , CH_3 et cycle aromatique).
- 1722 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation d'ester COO.
- 1595 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation de la liaison éthylénique $\text{C}=\text{C}$ (dans le plan).
- 1480-1360 cm^{-1} : bande de déformation dans le plan des CH.

UV (DMF ; λ_{max} nm) : une bande à 275 nm et l'autre à 325 nm.

II-2-b-Synthèse du (9,9-diéthyléthanoate)-fluorène

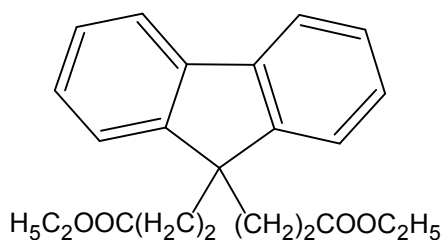
Les fluorènes sont généralement alkylés à basse température sous atmosphère inerte d'argon par double déprotonation du carbone 9 et substitution électrophile en présence d'une base très forte. Cette réaction donne un bon rendement et le produit est généralement purifié par recristallisation dans l'éthanol et le rendement est de l'ordre de 90%.



i: n-BuLi, -60°C , THF, $(\text{EtO}_2\text{C})\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{Br)}$

Dans un tricol préalablement flammé et mis sous atmosphère inerte, le n-buthyl-lithium n-BuLi (15mmol, 1,6M dans l'hexane) est ajouté goutte à goutte à une solution du fluorène (6mmol) dans du THF anhydre (50ml) à -60°C . La solution orange obtenue est agitée pendant 1h. Le 3-bromo-éthylpropionate $(\text{EtO}_2\text{C})\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{Br)}$ (18mmol) dans 10ml de THF est alors ajouté en une seule fois à la seringue et la solution rouge résultante est laissée sous agitation pendant 1h. La réaction est arrêtée par l'ajout d'une solution aqueuse saturée (30ml) de NH_4Cl (5g). La phase organique est extraite et séchée sur du MgSO_4 . Après filtration et évaporation du solvant, le produit est purifié par chromatographie sur colonne avec l'hexane comme éluant^[48].

- **Caractérisation de 9,9-diéthyl-éthanoate-fluorène**



$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4$, cristaux blancs, P.F= 105°C.

RMN ^1H (250MHz; CDCl_3 ; δ ppm): = 1.08 (t, 6H, $J=7.78$) ; 1.5 (t, 4H), 2.4 (t, 4H) ; 3.85 (q, 4H) ; 7.4 (m, 4H, $J_{\text{ortho}}=7.36$, $J_{\text{méta}}=1.86$) ; 7.55 (td, 2H, $J_{\text{ortho}}=7.36$, $J_{\text{méta}}=1.86$), 7.82 (td, 2H, $J_{\text{ortho}}=7.36$, $J_{\text{méta}}=1.86$).

IR (KBr; ν cm^{-1}):

- 3050-2860 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation des CH (CH_2 , CH_3 et cycle aromatique).
- 1735-1725 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation de la fonction ester COO.
- 1480-1360 cm^{-1} : bande de déformation dans le plan des CH.
- 1250-1000 cm^{-1} : bandes de déformation dans du plan des CH (cycle aromatique).

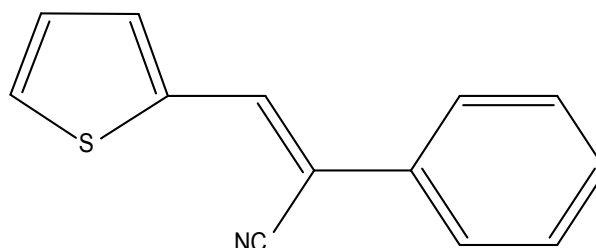
UV (DMF ; λ_{max} nm) : une bande à 274 nm et l'autre à 300-325 nm.

II-2-c-Synthèse de (Z)-2- α,β -diarylacrylonitriles monomères

Les quatre monomères synthétisés sont le (Z)-2,3-diphénylacrylonitrile, le (Z)-2-(2-phényl-3-thién-2-yl)-acrylonitrile, le (Z)-2-(3-fluorén-2-yl-2-phényl)-acrylonitrile et le (Z)-2-(3-fur-2-yl-2-phényl)-acrylonitrile.

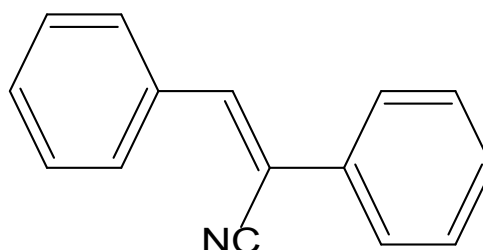
Ces monomères sont préparés par la condensation de l'aldéhyde correspondant en présence de phénylacétonitrile et de tert-butoxyde de potassium, t-BuOK, en milieu $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [49].

Par exemple, pour le 2-(3-thién-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°C, (63.33%).

RMN 1H (250MHz; $CDCl_3$; δ_H ppm, JHz): 7.52 (m, 6H); 7.81 (dd, 2H); 7.945 (s, 1H); 8.03 (dd, 2H).

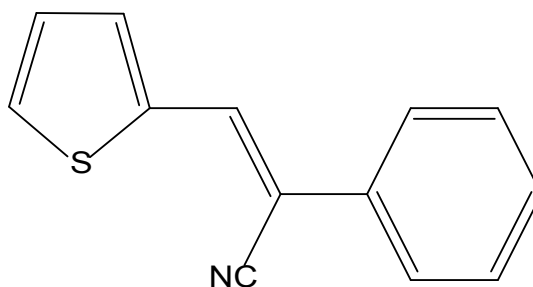
IR (KBr ; vc_m^{-1}) :

- 3000 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation CH du cycle aromatique (dans le plan).
- 2218 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 $\text{C}=\text{C}$ (dans le plan) ;
 $1200\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$: bande de vibration d'élongation de la liaison $\text{C}=\text{C}$ cycle aromatique (dans le plan).
- $400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$: bande de déformation de la liaison $\text{C}=\text{C}$ (hors du plan).

UV (DMF ; $\lambda_{\text{max}}\text{nm}$) : une bande à 368 nm.

- **Caractéristiques du (Z)-2-(3-thién-2-yl-2-phényl)-acrylonitrile**



$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NS}$ poudre orangé, P.F= 86°C . (56.63%)

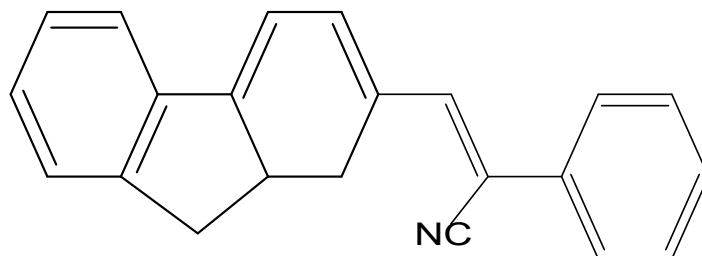
RMN ^1H (250MHz ; CDCl_3 ; δ ppm) : 7.26 (dd, 1H, $J_3=5.06$, $J_4=2.72$) ; 7.48 (m, 3H) ; 7.8 (m, 4H). 8.15(s, 1H).

IR (KBr ; $\nu\text{ cm}^{-1}$)

- 3000 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation CH du cycle aromatique (hors du plan).
- 2200 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation de la liaison $\text{C}\equiv\text{N}$ (dans le plan).
- 1589 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation de la liaison éthylénique $\text{C}=\text{C}$ (dans le plan).
- 1370 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation de la liaison $\text{C}=\text{C}$ du cycle aromatique (dans le plan).
- $600\text{-}900\text{ cm}^{-1}$: bande de vibration d'élongation de la liaison $\text{C}=\text{C}$ du cycle aromatique (hors du plan).

UV (DMF ; $\lambda_{\text{max}}\text{nm}$) : une bande à 330 nm.

- **Caractéristiques du (Z)-2-(3-fluorén-2-yl-2-phényl)-acrylonitrile**



$C_{22}H_{17}N$ poudre jaune, P.F = 118°C, (53.33%).

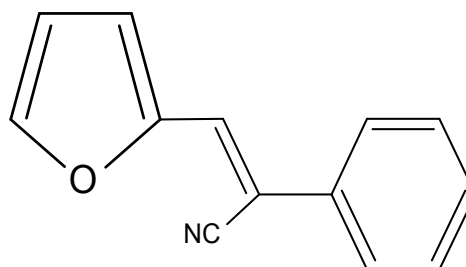
RMN 1H (250MHz; $CDCl_3$; δ_H ppm, JHz): 4(s, 2H) ; 7.425(m, 5H, cycle aromatique) ; 7.625(d, 2H, J= 7.54) ; 7.73 (t, 2H, $J_3= 7.41$, $J_4=1.33$) ; 7.875(d, 3H, J= 6.7) ; 8.21(s, 1H).

IR (KBr ; cm^{-1}) :

- 2900-3100 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation CH du cycle aromatique (hors du plan).
- 2200 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation de la liaison $C\equiv N$ (dans le plan).
- 1590 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation de la liaison éthylénique $C=C$ (dans le plan).
- 1200-1300 cm^{-1} : bande de déformation de la liaison $C=C$ (dans le plan).
- 700-900 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation de la liaison $C=C$ (hors du plan).

UV (DMF ; λ_{max} nm) : Une bande à 338 nm

- **Caractéristiques du (Z)-2-(3-fur-2-yl-2-phényl)acrylonitrile**



$C_{13}H_9NO$, poudre marron foncé, P.F= 43°C, (64%).

RMN ^1H (250MHz ; CDCl_3 ; δ_{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).

IR (KBr, vcm^{-1}) :

- 2990-3100 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation CH du cycle aromatique (hors du plan).
- 2210 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation de la liaison $\text{C}\equiv\text{N}$ (dans le plan).
- 1595 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation de la liaison éthylénique $\text{C}=\text{C}$ (dans le plan).
- 1400 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation $\text{C}=\text{C}$ à côté du O (hors du plan).
- 700-900 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation de la liaison $\text{C}=\text{C}$ (hors du plan).

UV (DMF ; λ_{max} nm) : Une bande à 340 nm.

II-3-Autres techniques utilisées

Toutes les techniques utilisées, qu'elles soient électrochimiques ou spectroscopiques ou chromatographiques, sont développées ou citées brièvement ci-dessous.

II-3-a- Techniques électrochimiques

Nous décrivons les montages et les conditions que nous avons imposés lors de nos études électrochimiques.

II-3-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

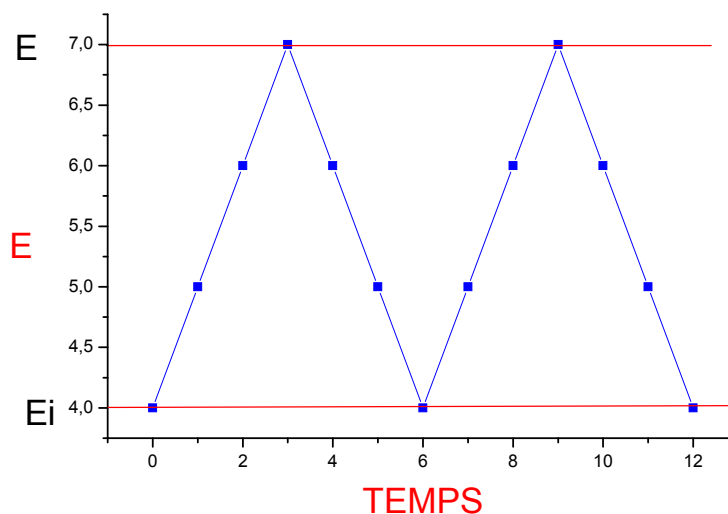


Figure II-1: Courbe du potentiel en fonction du temps

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-potentiel 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 es schématisé sur la figure II-2. Il comprend un potentiostat/ galvanostat VoltaLab PGZ 301 assisté par un ordinateur et une imprimante.

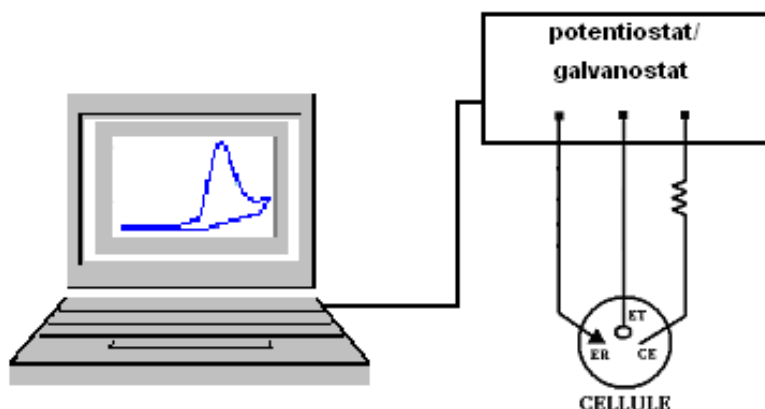


Figure II-2 : *Cellule et montage électrochimique*

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 représentée en figure II-3 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.

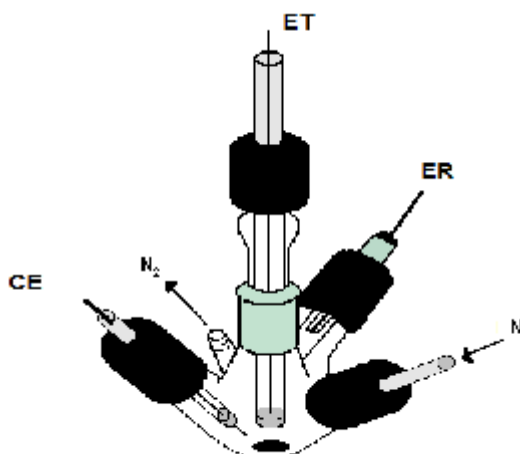


Figure II-3 : Cellule de mesure

Le volume du compartiment de travail est d'environ 20ml. L'électrode auxiliaire et l'électrode de référence sont placées dans deux compartiments séparés de celui de l'électrode d'étude..

-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 Bu_4NBF_4 0.2M / CH_2Cl_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 AgNO_3 0.1M dans CH_3CN et la partie inférieure, une solution du BU_4NBF_4 0.2M/ CH_2Cl_2 ou BU_4NBF_4 0.1M/ CH_3CN . Le couple électrochimique est Ag^+/Ag . Le potentiel de cette électrode, stable dans les milieux organiques, se situe à +0,29 V/ECS. Du ferrocène est ajouté dans la solution électrolytique, à la fin de chaque expérience ; le couple ferrocène/ferrocinium Fc/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 tétrabutylammonium tétrafluoroborate 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 10^{-2} M.

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.

II-3-a-β- Conditions opératoires en chronocoulométrie

Afin de récupérer une quantité de polymère nécessaire à la caractérisation spectroscopique ou pour une autre analyse, 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 alors prêt à être analysé.

II-3-b- Techniques de séparation

II-3-b-α- 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.

II-3-b-β- 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 (60GF₂₅₄ Merck). Les produits sont révélés à 254nm et à 366nm à l'aide d'une lampe ultraviolet.

II-3-c-Analyse des monomères et des polymères

La caractérisation des monomères et des polymères a été effectuée en utilisant différents moyens d'analyses.

II-3-c-α- Technique spectroscopiques

Pour caractériser un substrat, les trois techniques spectroscopiques les plus utilisées sont les spectroscopies infrarouge et UV-visible et la résonance magnétique nucléaire.

- **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 ont 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 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 π ou σ ainsi que les électrons non liants des hétéroatomes (électron libres notés n). Les spectres UV sont enregistrés à l'aide d'un appareil spectrophotomètre UV-Visible, à double faisceau « *Helios α -Unicam Spectronic* » piloté par le logiciel vision 32 qui donne directement les (DO)

- **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 H1 ou C13) ; 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 δ et exprimées en partie par millions (ppm). Les spectres sont enregistrés dans le chloroforme deutéré CDCl_3 ou l'acétone 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.

II-3-c- β -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 électronique à balayage (MEB)**

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives ; la plus grande importance est donnée au système de formation

de l'image, grâce à un fin faisceau d'électrons, un dispositif de balayage complet et divers détecteurs. L'échantillon, balayé avec la sonde électronique, est le siège de plusieurs phénomènes :

diffusion et diffraction des électrons incidents, émission d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés et d'électrons Auger, de photons X et de photons lumineux, absorption d'électrons et formation de champs électriques ou de champs magnétiques...

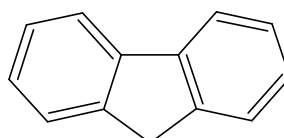
Nos images ont été effectuées au laboratoire Microstructure et Défauts dans les Matériaux de physique de l'université Mentouri-Constantine. à l'aide d'un appareil MEB « *TESCAN VEGA TS5130MN* ».

- **Mesure de conductivité**

Les mesures de conductivité ont été effectuées au laboratoire de Physique des Couches Minces et Interfaces de l'université Mentouri-Constantine. Ils n'ont pu être réalisés par la méthode des quatre électrodes (ou 4 pointes) mais seulement en utilisant la méthode des deux pointes.

La technique consiste à assurer un bon contact entre l'échantillon de polymère dopé, déposé électrochimiquement sur une plaque de verre recouverte de Pt et les deux pointes et à relever les valeurs de la d.d.p. en fonction du courant appliqué. Cette technique nous a permis seulement d'apprécier les propriétés de conduction du polymère étudié puisqu'il faut connaître l'épaisseur du film pour calculer la conductivité.

La molécule de fluorène est un composé aromatique polycyclique formé par une unité biphényle dans laquelle les carbones en ortho de chaque cycle benzénique sont pontés par un groupement méthylène. Le caractère aromatique de cette molécule ainsi que la présence en position 9 du groupement méthylène actif lui donne une grande réactivité.



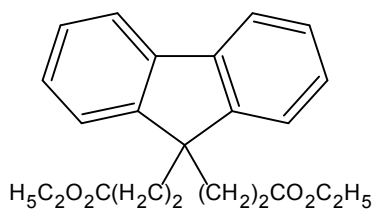
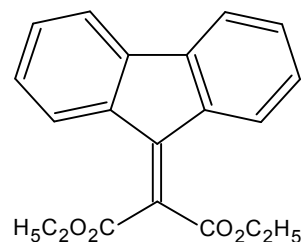
9H-fluorene

Le fluorène et ses dérivés font partie des monomères ou co-monomères largement étudiés dans le domaine de la polymérisation par voie chimique ou par voie électrochimique.

Les calculs semi-empiriques sur le radical-cation du fluorène montrent que la polymérisation se produit à partir des positions 2 et 7 de la molécule.

La possibilité d'insérer en position 9 des groupements alkyles ou alcènes, la possibilité de fonctionnaliser les positions 2 et 7 font du fluorène, une molécule intéressante pour la mise en œuvre d'une multitude de polymères, ... En effet, La position 9 du fluorène (hybridé sp^3) permet d'insérer des groupements alkyles afin de faciliter la mise en forme des polymères ou de greffer des groupements récepteurs (groupements éthers, centre métallique, ...) pour la création de capteurs lors de la fabrication d'électrodes modifiées ^[50]. Entre autres, les polyfluorènes disubstitués en position 9 ont la spécificité de posséder un dopage n réversible que l'on ne retrouve pas dans la plupart des polymères conjugués. En même temps, les dopages p et n qui s'accompagnent d'un changement de couleurs rapide permettent ainsi l'utilisation de polyfluorènes en tant que matériaux pour l'affichage électrochrome ^[51-52].

Dans ce chapitre, pour exposer le concept d'électropolymérisation, nous reprendrons d'abord la polymérisation électrochimique du fluorène que beaucoup de chercheurs ont déjà étudiée, puis nous traiterons celle de deux de ses dérivés que nous avons synthétisés, le le 2-(9H-fluoren-9-ylidène)-diéthylmalonate et (9,9-diéthyléthanoate)-fluorène. Ces deux molécules sont respectivement disubstituées en position 9 par les groupements $=CO_2C_2H_5$ et $(CH_2)_2CO_2C_2H_5$.

9,9-diéthyléthanoate fluorène2-(9H-fluorène-9-ylidène)diéthylmalonate

III-1-Electropolymérisation du fluorène

III-1-a-L'analyse par voltamétrie cyclique du monomère

L'étude voltampérométrique du fluorène a été réalisée dans une solution contenant le tétrabutylammonium tétrafluoroborate dissous en concentration 0.1 M dans l'acétonitrile. Bien que ce composé soit soluble et oxydable dans le dichlorométhane, les expériences menées ont montré que les études effectuées dans l'acétonitrile donnent des résultats plus clairs et plus riches du point de vue rendement et stabilité des matériaux obtenus. H.S. Sharma et coll. ^[53] ont trouvé le même résultat puisqu'ils ont constaté une passivation de l'électrode dans le milieu contenant du dichlorométhane. En fait, il faut réaliser l'étude dans différents solvants et utiliser celui qui fournit la meilleure réponse.

Les voltamogrammes sont donc tracés en milieu électrolytique Bu_4NBF_4 0.1M / CH_3CN après un dégazage à l'argon pendant 10-15 minutes et en présence d'alumine activée qui est ajoutée pour supprimer le plus possible les molécules d'eau résiduelle.

La figure III-1-a représente les voltamogrammes enregistrés avec du fluorène 10^{-2} M entre deux bornes de potentiel différentes. En balayant entre 0 et 2,7V, on enregistre deux pics d'oxydation non-réversibles, E_1 et E_2 , avec des valeurs respectives de 1,45 et 2,4 V séparés par un petit pic mal défini. Cependant, en faisant varier le potentiel seulement entre 0 et 1,5 V, (figure III-1-b), une nouvelle vague de réduction apparaît dès le balayage retour du premier cycle. Nous verrons que cette nouvelle vague est liée à la réponse du polymère formé à la surface de l'électrode et que par conséquent, la synthèse du polymère n'est possible que lorsque la limite supérieure du potentiel de l'électrode reste proche du potentiel du premier pic d'oxydation du monomère. Ajoutons qu'il est admis par tous que le premier pic à 1,45 V correspond à la formation du radical-cation du fluorène.

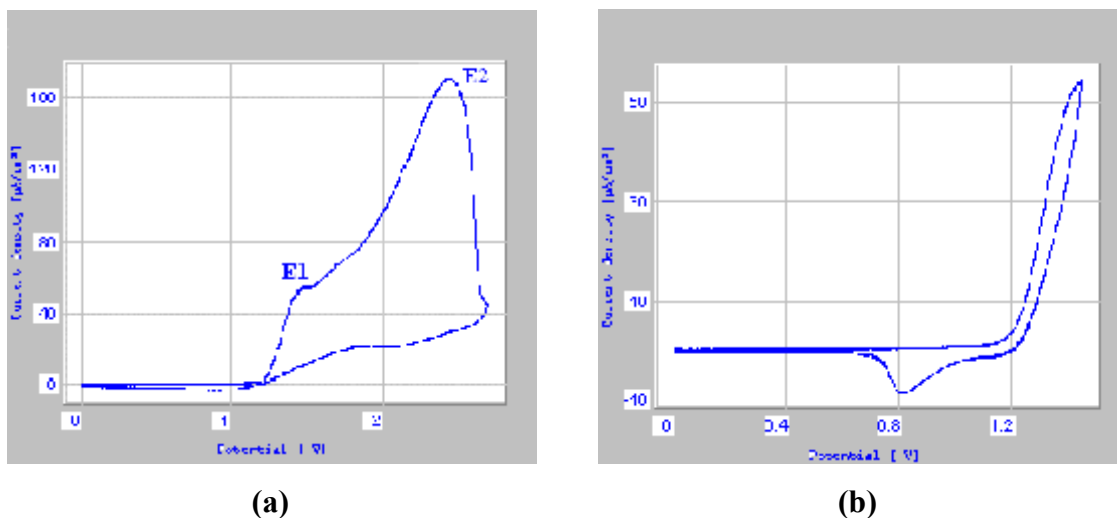


Figure III-1 : Voltammogrammes d'oxydation d'une solution de fluorène $10^{-2}M$ dans $BU_4NBF_4 0.1M/CH_3CN$; anode de Pt ; $100mV/s$

(a) balayage entre 0 et 2.7V

(b) balayage entre 0 et 1.5V

La synthèse du polyfluorène est effectuée par balayages récurrents de potentiel entre un potentiel E_i où aucune réaction n'a lieu (en général, ce potentiel est compris entre $-0.5V$ et $+0.5V$) et un potentiel proche de quelques décivolts E_1 d'oxydation du monomère, comme le montre la figure III-2.

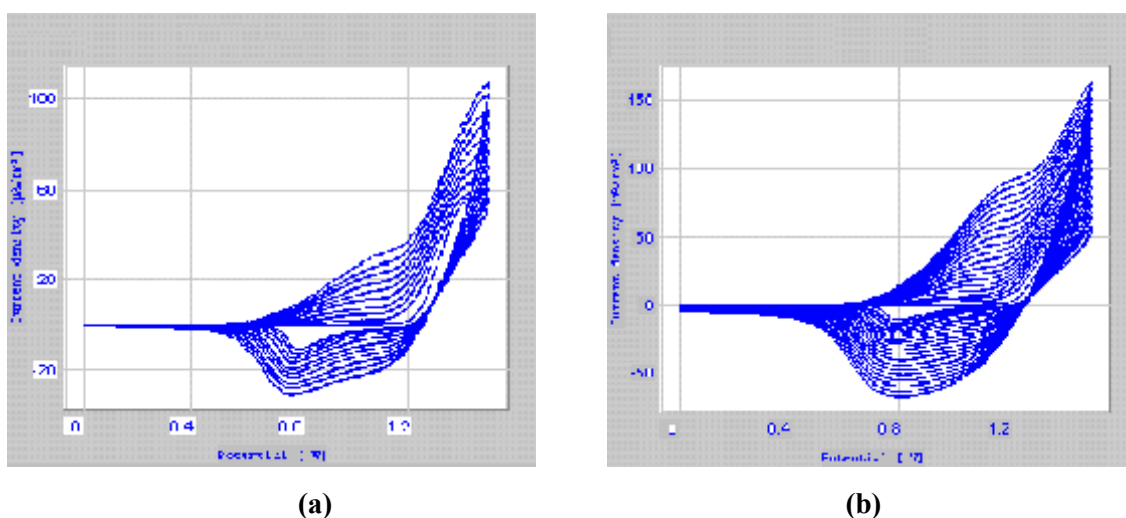


Figure III-2 : Voltammogrammes de l'oxydation d'une solution de fluorène $10^{-2}M$ dans $BU_4NBF_4 0.1M/CH_3CN$; balayage entre 0 et 1.5V ; anode de Pt; $100mV/s$.

(a) 10 cycles

(b) 50 cycles

Dès le second balayage, une vague d'oxydation apparaît à un potentiel moins anodique que E_1 et forme avec la vague précédente de réduction, un nouveau système réversible lié à la réponse du polymère formé sur la surface de l'électrode. L'intensité du pic et par conséquent l'épaisseur du dépôt croissent avec le nombre de cycles de balayage effectués. En même temps, au cours de ces balayages, on remarque que la surface de l'électrode se colore en rouge sombre attestant du dépôt. Rappelons que le radical-cation du fluorène, $\text{fluorène} - 1 e^- \rightarrow [\text{fluorène}]^+$ est de couleur rouge-fushia.

III-1-b-Comportement électrochimique du polymère

III-1-b- α -Etude anodique

Après plusieurs balayages récurrents, l'électrode de platine, recouverte d'une couche de polymère, est retirée de la cellule de travail et l'ensemble électrode- polymère est rincé avec de l'acétonitrile. L'étude du dépôt est alors réalisée dans une nouvelle cellule qui ne contient que le milieu électrolytique, sans le monomère. La réponse polymérique à l'application d'une plage de potentiel comprise entre 0 et 1,2V est représentée dans le voltamogramme de la figure III-3. Balayer plus loin en potentiel revient à dégrader le polymère par une suroxydation.

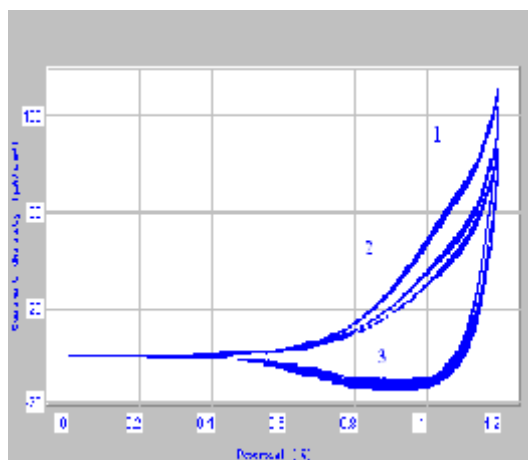
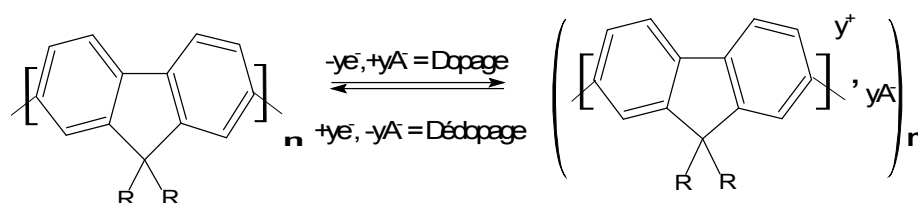


Figure III-3 : Etude anodique du polyfluorène déposé sur Pt dans $BU_4NBF_4 0.1M / CH_3CN$; balayage entre 0 et 1,2 V ; anode de Pt; 100mV/s.

On constate sur la figure III-3 que la matrice polymérique est électroactive ; en effet, on enregistre dans la nouvelle cellule, un couple redox I_{an}/I_{cat} correspondant au couple apparu lors des balayages multiples entre 0 et 1,5Volt. Ce système réversible correspond au dopage p du polymère (oxydé) représenté par la vague d'oxydation et au dédopage du polymère (neutre) représenté par la vague de réduction. En effet, par oxydation du polymère, des e^- sont arrachés de la matrice produisant des charges positives ; ces dernières sont compensées dans la matrice par des anions BF_4^- de l'électrolyte-support qui vont venir maintenir l'électroneutralité. Au balayage retour, les électrons arrachés sont restitués par l'électrode et le polymère retrouve un état neutre comme le montre le schéma ci-dessous :



Avec n = degré de polymérisation ; y = taux de dopage du polymère.

Schéma III-1 : Dopage p du polyfluorène

L'étude anodique du polymère peut être également réalisée après dépôt à potentiel fixe dont la valeur est celle ou proche du potentiel du pic d'oxydation du monomère, ici 1,5V. Selon la quantité d'électricité transférée, le dépôt peut être plus ou moins épais. Ajoutons que cette méthode est plus rapide que la méthode précédente par balayage linéaire de potentiel et permet de réaliser le dépôt sur une grande surface et de récupérer après rinçage et séchage, une quantité importante de polymère pour sa caractérisation.

III-1-b-β-Etude cathodique

La figure III-4 représente la courbe i-E enregistrée lors de la réduction du polyfluorène dans une solution de Bu_4NBF_4 0.1M/ CH_3CN . Le voltamogramme enregistré entre 0 et - 3V présente 2 stades de réduction, l'un I_{cat} à -2,5V, l'autre II_{cat} mal défini vers -2,9V. Ce dernier pic est accompagné au balayage retour d'une faible vague d'oxydation II_{an} vers -1V.

Cette étude cathodique est faite pour voir si le polymère peut présenter un dopage négatif. Le polyfluorène formé dans nos conditions expérimentales ne présente pas de dopage n.

Cependant, ce dopage existe dans les polyfluorènes 9,9-disubstitués par des groupements alkyles [33].

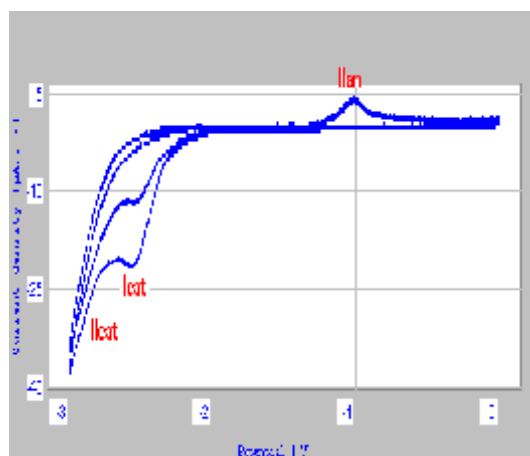


Figure III-4 : Etude cathodique du polyfluorene déposé sur électrode de platine dans Bu_4NBF_4 0.1M/ CH_3CN ; balayage entre 0 et -3V; cathode de Pt; 100mV/s.

Notons cependant qu'un dopage n qui correspond à une injection d'électrons à partir de l'électrode vers la matrice polymérique ; la charge négative acquise dans le polymère est électroneutralisée par les cations Bu_4N^+ provenant de l'électrolyte-support ; ces électrons sont restitués dès le balayage retour, dédopant le polymère, comme le montre le schéma ci-dessous :

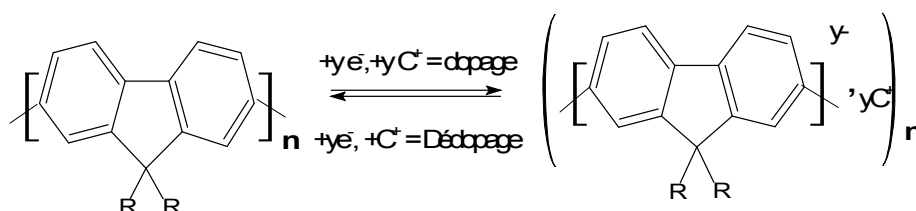


Schéma III-2 : Dopage n d'un polyfluorène 9,9-disubstitué

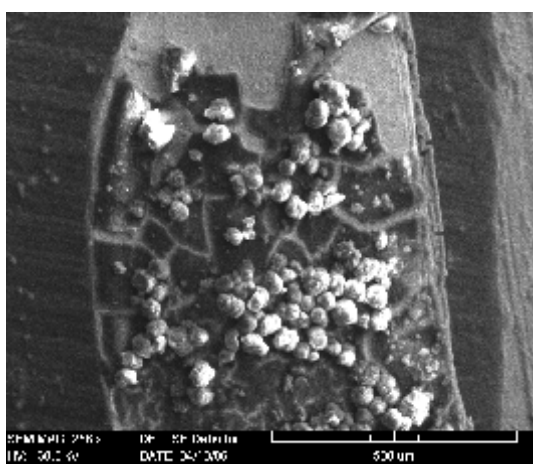
III-1-c-Characterisation physico-chimique du polyfluorène

Le polyfluorène déposé sur platine à potentiel fixe de 1,5V, est rincé soigneusement avec de l'acétonitrile et séché à l'air libre pendant plusieurs jours ; sans avoir subi aucune

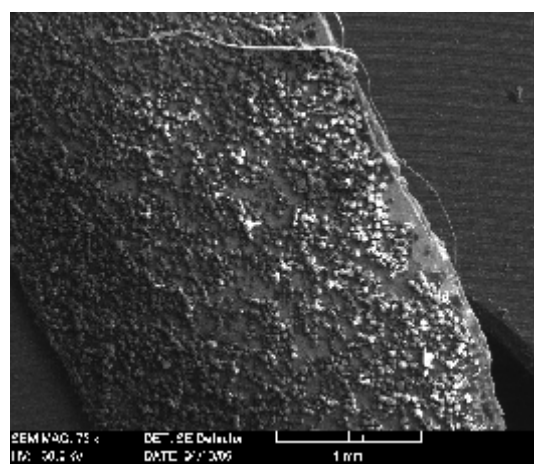
dégradation, le polymère est alors gratté de la surface de l'électrode et son aspect paraît noir et friable. Après cette manipulation, le matériau est prêt pour sa caractérisation.

III-1-c- α - Microscopie électronique à balayage

Des échantillons de polymères déposés à potentiel contrôlé, donc chargés positivement, ont été observés au microscope électronique à balayage. La première constatation que l'on peut faire par rapport à la figure III-5 est que la surface du platine en contact avec le polymère est une empreinte de celui-ci, c'est-à-dire qu'elle reporte exactement des défauts comme les rayures de la surface métallique.



Grossissement : 258X



Grossissement : 76X

Figure III-5 : Interface polymère-électrode par MEB de film de polyfluorène synthétisé par oxydation dans une solution de $CH_3CN/Bu_4NBF_4 0.1M$

La deuxième constatation que l'on peut faire est que la surface n'est pas totalement recouverte. Enfin, la troisième remarque est que la surface présente une morphologie plus classique dite « en chou-fleur » pour ce film dopé, avec des anions BF_4^- insérés dans la matrice. La dimension des sphéroïdes dépend de l'épaisseur du film et de l'agrandissement effectué comme le montre la figure III-6 pour laquelle le polymère a été déposé en utilisant une plus grande quantité d'électricité.

On sait que l'image dépend du solvant, de l'électrolyte-support utilisé ainsi que l'état d'oxydation du film (oxydé, neutre ou réduit).

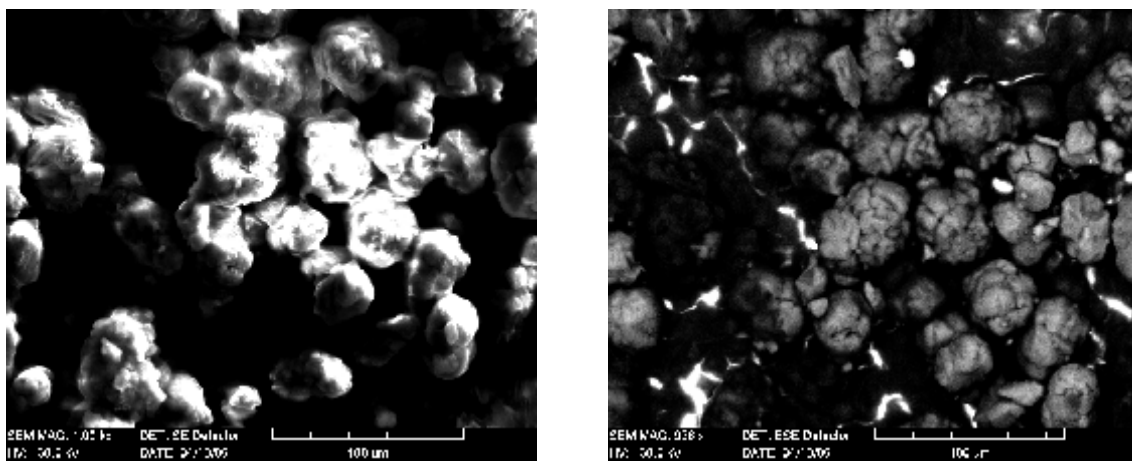
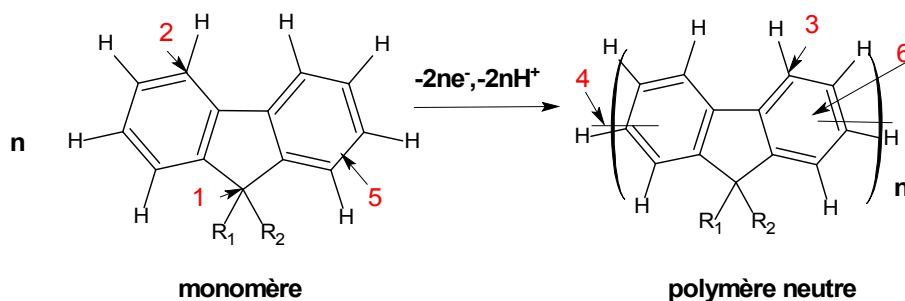


Figure III-6 : M.E.B d'un dépôt plus épais de polyfluorène formé par voie anodique

III-1-c-β- Spectroscopie Infra rouge

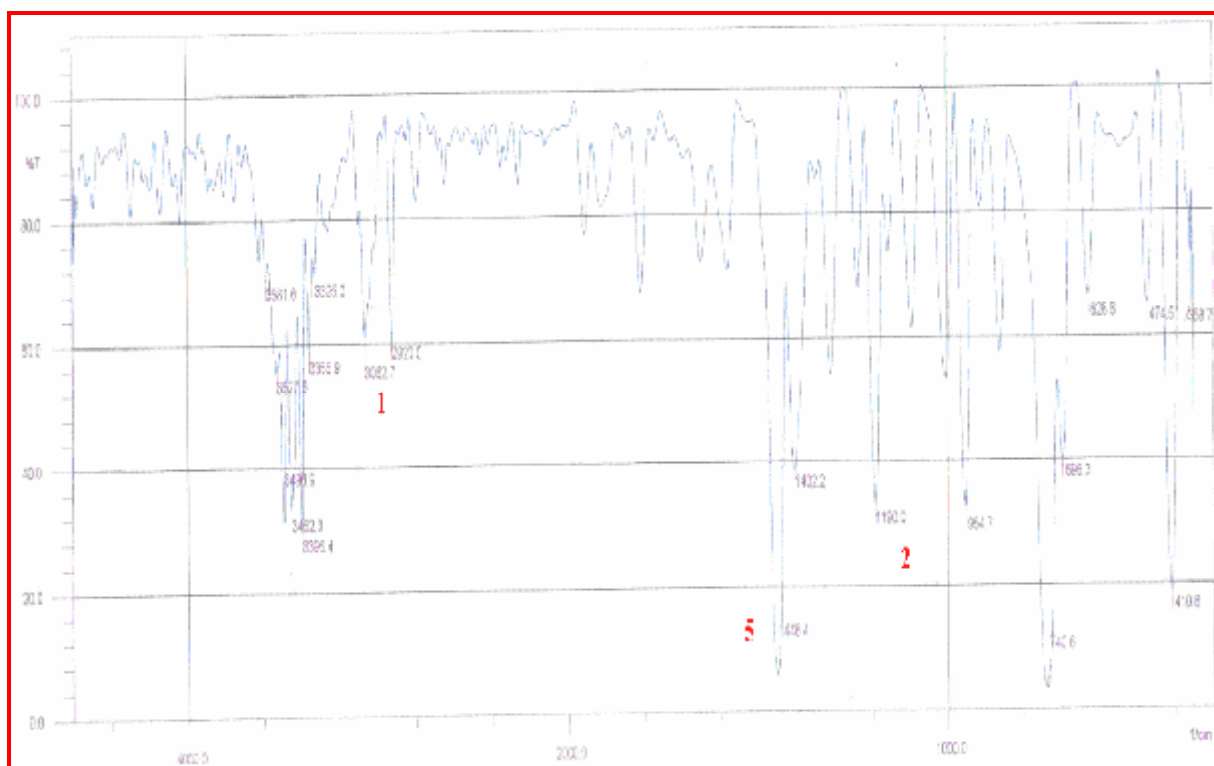
La figure III-7 donne les spectres IR à transformée de Fourier enregistrés par réflexion diffuse sur des poudres de KBr + produit du fluorène ou du polyfluorène. Sur chacun de ces deux spectres, les bandes spécifiques sont numérotées et correspondent aux vibrations décrites ci-dessous qui correspondent aux liaisons caractéristiques du monomère et du polymère.



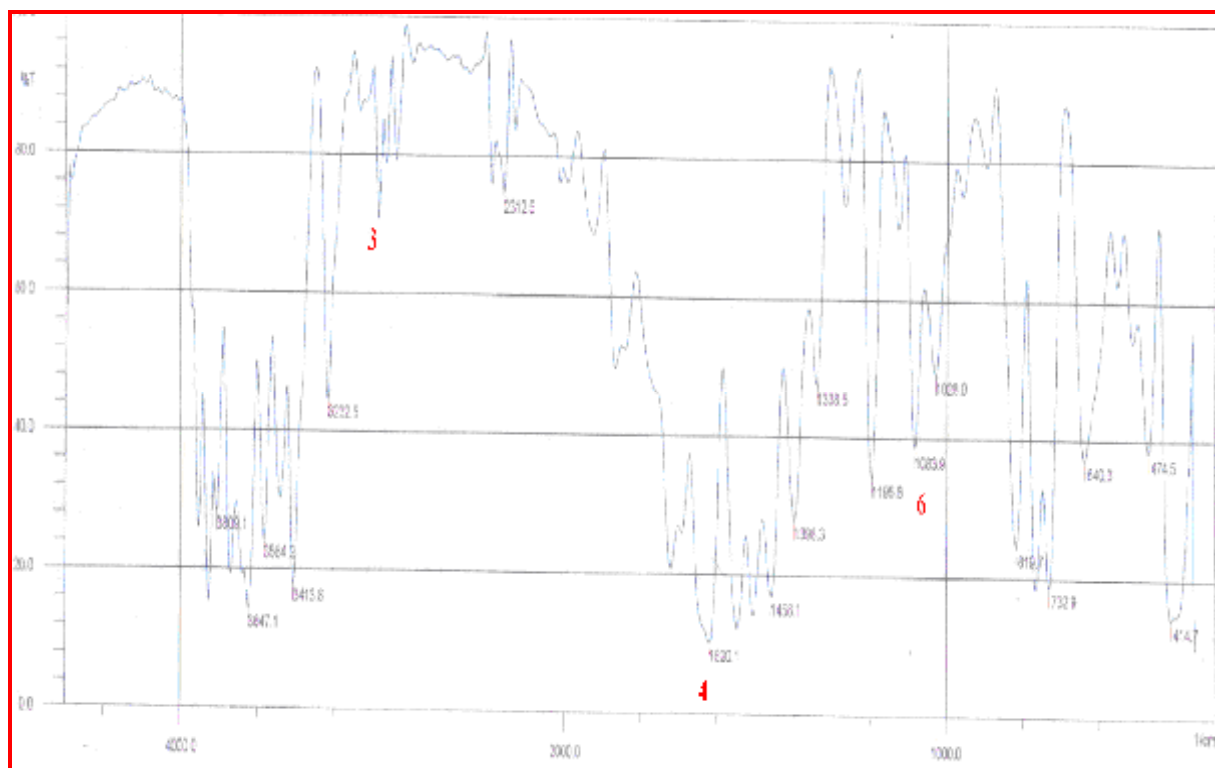
- ❖ Les liaisons «1» entre le carbone 9 et ses substituant sont représentées par des bandes de vibration vers $3062-2920\text{cm}^{-1}$ et des bandes de déformation vers $1450-1400\text{cm}^{-1}$. Ces liaisons ne sont pas modifiées par la polymérisation et se retrouvent sur les spectres des polymères.
- ❖ Les liaisons «2» des quatre hydrogènes adjacents sur le cycle benzénique disubstitué 1,2 apparaissent sous forme de bandes de vibration vers 3060cm^{-1} , de bandes de déformation dans le plan vers $1190-1000\text{cm}^{-1}$, des bandes de déformation hors du plan vers

740-695 cm^{-1} . Ces bandes sont modifiées par la polymérisation qui entraîne une trisubstitution des cycles benzéniques ; elles peuvent cependant subsister sur le spectre du polymère et correspondraient alors aux unités fluorènes en fin de chaîne.

- ❖ Les liaisons «3» des atomes d'hydrogènes sur le cycle benzénique trisubstitué sont représentées par des bandes de vibration vers 3000-2950 cm^{-1} , des liaisons des bandes de déformation dans le plan vers 1200-1000 cm^{-1} et des bandes de déformation hors du plan vers 820 cm^{-1} .
- ❖ Les liaisons «4» entre deux motifs fluorényles donnent des bandes de vibration vers 1620 cm^{-1} .
- ❖ Les doubles liaisons carbone- carbone aromatiques « 5 » apparaissent sur les spectres des monomères et des polymères vers 1500-1400 cm^{-1} .
- ❖ La liaison « 6 » de la bande de l'anion BF_4^- inséré dans le polymère est vers 1100-1000 cm^{-1} .



(a)



(b)

Figure III-7 : Spectres IR obtenus par réflexion diffuse sur des poudres de
(a) fluorène ; (b) polyfluorène

III-1-c-γ- Spectroscopie UV- visible

Les spectres UV-visible sont enregistrés dans une solution de DMF.

- Le spectre du monomère présente un maximum d'absorption vers 250-300 nm correspondant à la transition π - π^* .
- Le spectre du polymère est enregistré à partir d'un film fin déposé sur l'électrode constituée d'une plaque de platine. Il présente une bande large : un maximum d'absorption est observé vers 350-400nm, décalé vers les plus grandes longueurs d'onde par rapport au maximum d'absorption du monomère. Ce décalage est attendu dans le cas de chaînes conjuguées formées de plusieurs motifs insaturés.

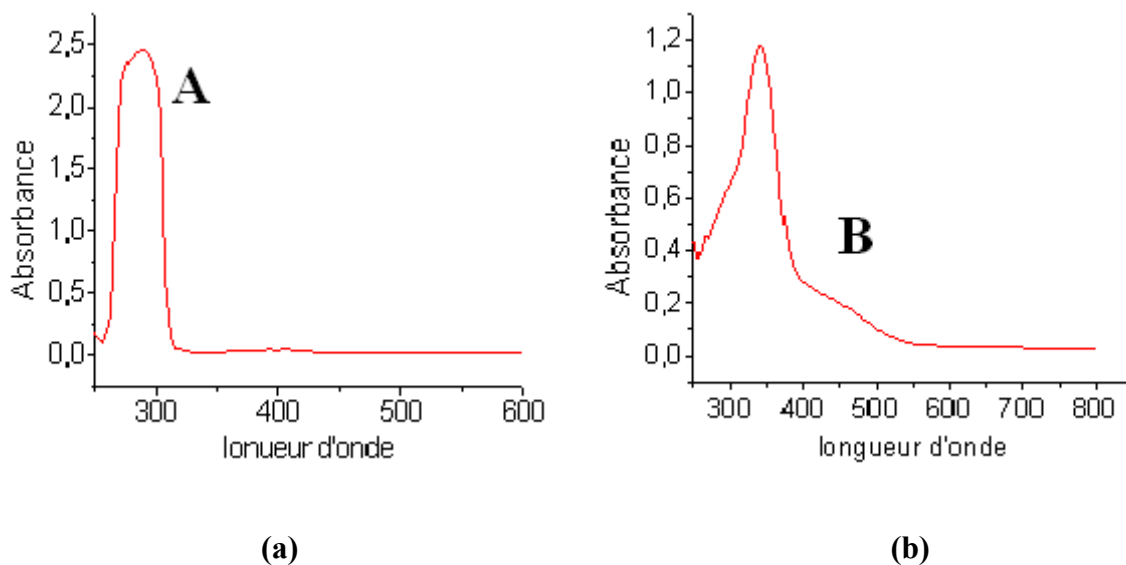


Figure III-8 : Spectres UV- visible enregistrés dans le DMF du

(a) fluorène ; (b) polyfluorène

III-1-c- δ - Les mesures de la conductivité

Le polyfluorène est connu pour ses propriétés conductrices. Afin de s'assurer de l'efficacité de notre matériau, des mesures montrant que le polymère est bien conducteur ont été effectuées à partir d'une électrode constituée par une fine plaque de verre recouverte d'une couche uniforme de platine sur laquelle le polymère a été déposé à potentiel fixe.

Le tableau III-1 montre les valeurs de potentiel en fonction de l'intensité du courant.

Tableau III-1 : Valeurs de V et I mesurés sur un dépôt de polyfluorène

V (mV)	I (mA)
-100	-129
-60	-71
-20	-22
+35	+36.5
+70	+80.5
+100	+117

La courbe $V = f(I)$ dans la figure III-9 est linéaire; sa pente $\Delta V/\Delta I$, égale à 0.8Ω , représente la résistance du matériau, une résistance bien faible, comparable à celle des métaux. Mais rappelons que cette mesure ne reste qu'une estimation étant donné que l'épaisseur du dépôt n'est pas connue.

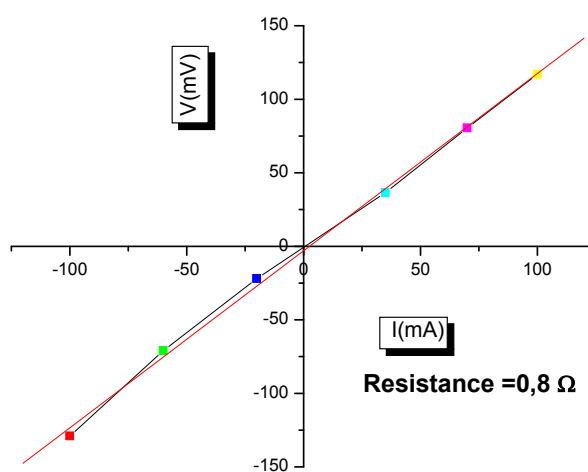
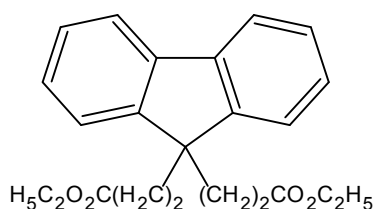
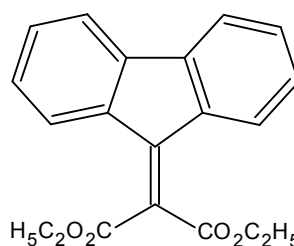


Figure III-9: Courbe de $V = f(I)$

III-2-Electropolymérisation des fluorènes disubstitués



9,9-diéthyléthaneate fluorène



2-(9H-fluorène-9-ylidène)diéthylmalonate

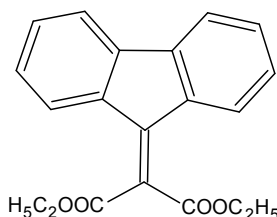
Les premières publications concernant la polymérisation de la molécule de fluorène ont paru vers 1985. La polymérisation peut être chimique ^[54-55], électrochimique par voie cathodique ^[56-57] ou par voie anodique ^[58-59]. Depuis, une floraison d'articles continue de se développer sachant que les polyfluorènes sont des matériaux électroactifs et photoactifs.

Un groupe de chercheurs s'est beaucoup intéressé à la polymérisation du fluorène et de ses dérivés. Ce groupe avec J. Rault-Berthelot et coll. ^[60-61] a passé en revue la polymérisation électrochimique des fluorènes mono et disubstitués en position 9 par des groupements alkyles ainsi que leurs applications, en particulier en tant qu'électrodes modifiées par le dépôt. Si les deux sortes de polymères présentent aussi bien un dopage p à partir de 0,5 V par rapport à l'électrode Ag/Ag⁺ (0.1M) dans CH₃CN qu'un dopage n vers -2 V ^[62-67] réversibles, les polymères disubstitués sont plus stables ; ainsi, la réduction du polyfluorène et du poly(9-méthylefluorène) qui possèdent respectivement deux hydrogènes pour l'un et un seul hydrogène pour l'autre en position 9, sont moins stables du fait de la déprotonation rapide de l'anion fluorényle. Le rôle des groupements de substitution est également important ; par exemple, une disubstitution toujours en position 9 par le groupement cyanoéthyle CN-CH₂-CH₂ fournit un polymère sans dopage n ^[68].

Ces chercheurs ont également étudié l'électropolymérisation des 9-fluorénylidènes substitués par un ou deux groupements électroattracteurs, en particulier celle des cyano et dicyanométhylènes fluorènes ^[69-71]. Ces nouveaux polymères présentent un faible gap entre leurs dopages p et n et la réduction du gap est décrite comme une contribution des groupements électroattracteurs cyano

ou dicyanométhylènes. De plus, la présence de ces groupements dans la matrice polymère confère au matériau des propriétés spécifiques du fait de l'affinité des CN avec différents cations métalliques.

III-2-a- Electropolymérisation du 2-(9H-fluoren-9-ylidène)-éthylmalonate



2(9H-Fluoren-9-ylidène)éthyle malonate

Contrairement au fluorène qui a été étudié dans l'acétonitrile, le 2-(9H-fluoren-9-ylidène)-éthylmalonate donne de meilleurs résultats dans le dichlorométhane.

III-2-a- α -Analyse par voltamétrie du monomère

L'oxydation anodique est faite avec une solution 10^{-2} M de monomère fluorénylidène dans Bu_4NBF_4 0.2M / CH_2Cl_2 en présence d'alumine activé à 300°C et après dégazage à l'argon pendant 10-15 minutes. Au cours du balayage anodique effectué entre 0 et 2.2 V, deux pics d'oxydation irréversibles sont obtenus, l'un bien formé E_1 à 1,8 V, l'autre moins exprimé E_2 à 1,9 V, comme le montre la figure III-10. Le voltamogramme se termine par un autre pic plus large E_3 , à un potentiel supérieur à 2V et qui correspond à la suroxydation et par conséquent à la destruction du polymère.

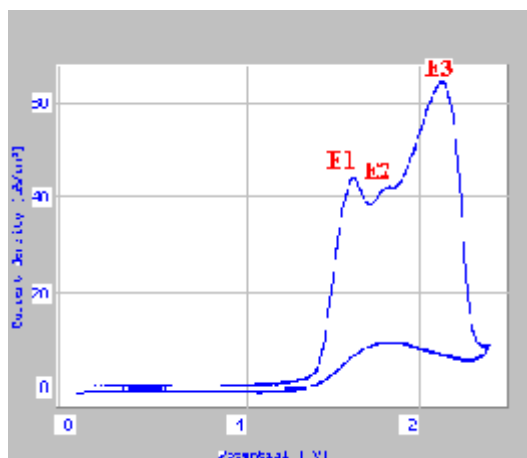


Figure III-10 : Voltamogramme d'oxydation du 2-(9H-fluoren-9-ylidène)-éthyl malonate $10^{-2}M$ dans $Bu_4NBF_4 0.2M/CH_2Cl_2$; balayage entre 0 et 2.2V; anode de Pt; 100mV/s.

Pour obtenir un dépôt de polymère sur l'électrode sans le détruire, la limite supérieure du potentiel d'oxydation est trouvée voisine de 1.9 V, comme le montre la figure III-11.

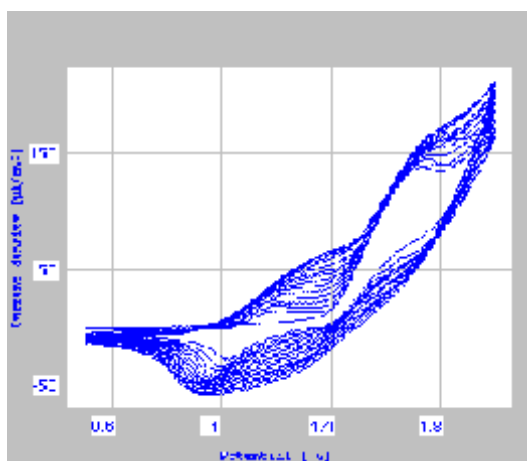


Figure III-11 : Voltamogramme d'oxydation du 2-(9H-fluoren-9-ylidène)-éthyle malonate $10^{-2}M$ dans $Bu_4NBF_4 0.2M/CH_2Cl_2$; 15 balayages entre 0,5 et 2V; anode de Pt; 100mV/s.

En effet, lorsque des balayages récurrents sont effectués entre 0,5 et 2 V, un nouveau système rédox réversible dans la plage de potentiel 0,6V-1,5V, correspondant à la formation du polyfluorénylidène, croît au fur et à mesure des cycles.

III-2-a-β-Etude du comportement électrochimique du polymère

- **Etude anodique**

Le polymère formé, de couleur rouge brun, est visible à la surface de l'électrode. L'ensemble électrode+film, retiré de la cellule d'étude, est rincé avec le dichlorométhane, séché à l'air et placé dans une deuxième cellule contenant une solution d'électrolyte-support sans le monomère. Cette solution doit être bien anhydre pour ne pas détruire le dépôt et obtenir la réponse électrochimique anodique qui est représentée dans la figure III-12.

Le polymère se comporte comme le polyfluorène en oxydation anodique ; une vague réversible large, s'étendant dans le domaine de potentiel de 0,6 à 1,5V, est observée. Cette oxydation correspond là-aussi à un dopage positif.

Comme dans la plupart des cas, il existe une différence entre le tracé du premier cycle et ceux des cycles suivants. Cela correspond à une petite dégradation du polymère déposé. Mais dès le troisième cycle, le film et sa réponse voltamétrique se stabilisent.

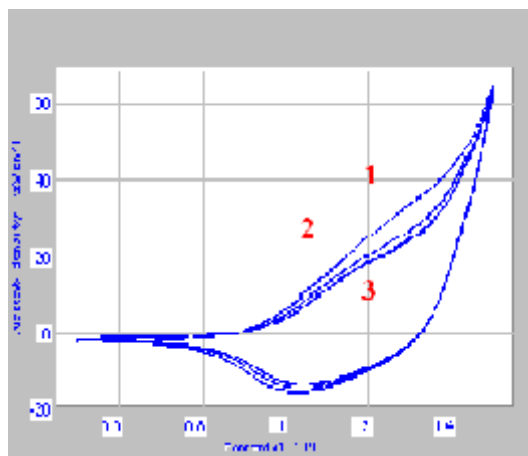


Figure III-12 : Voltamogramme de l'oxydation du polyfluorénylidène dans $Bu_4NBF_4 0.2M/CH_2Cl_2$;

3 balayages entre 0.5 et 1.5V; anode de Pt; 100mV/s.

- **Etude cathodique**

L'étude cathodique du polymère, représentée par la figure III-13, est faite de la même façon que pour son étude anodique, dans une cellule ne contenant que le milieu électrolytique sans le monomère; elle permet de constater si ce matériau peut avoir un dopage négatif.

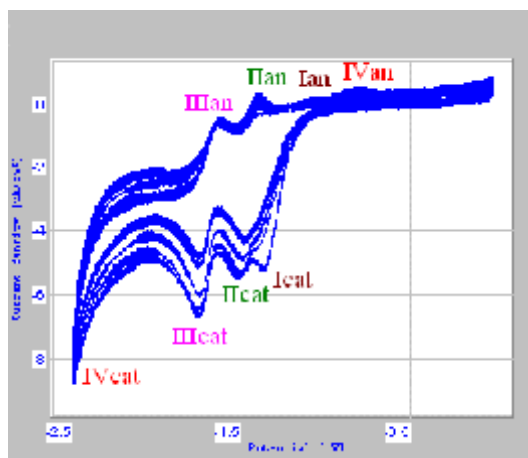


Figure III-13 : Voltammogramme de réduction du polymère dans $BU_4NBF_4 0.1M/CH_2Cl_2$, balayage entre 0 et -2,5V; cathode de Pt, 100 mV/s.

Le voltammogramme paraît complexe. Plusieurs stades de réduction sont observés, le premier I_{cat} à -1,4 V dont on devine la réversibilité partielle I_{an} , le deuxième II_{cat} et le troisième III_{cat} également réversibles avec les vagues II_{an} et III_{an} , vers -1,5 V et -1,85 V, et enfin le quatrième IV_{cat} , vers -2,4 V qui est accompagné au balayage retour, comme pour le fluorène, de la vague d'oxydation IV_{an} vers -0,7 V. Il est reconnu que ce dernier stade correspond à la destruction du polymère.

Afin de mieux comprendre la réduction du polyfluorénylidène, nous avons tracé bien sûr le voltammogramme de réduction de son monomère, représenté dans la figure III-14.

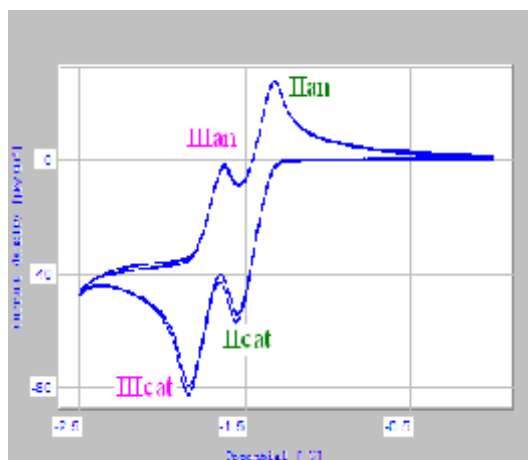


Figure III-14 : Voltammogramme de réduction d'une solution $10^{-2}M$ du 2-(9H-fluoren-9-ylidène)-éthylmalonate dans $BU_4NBF_4 0.2M/CH_2Cl_2$, entre 0 et -2,5 Volt ; cathode de Pt ; 100mV/s.

Avec le monomère, deux stades réversibles sont observés, l'un vers -1,5V et l'autre vers -1,9V. Ces deux vagues, situées aux mêmes potentiels que $\text{II}_{\text{cat}}/\text{II}_{\text{an}}$ et $\text{III}_{\text{cat}}/\text{III}_{\text{an}}$ du polymère, pourraient correspondre à la réduction du groupement C=O et à celle de la double liaison puisque ces deux fonctions existent aussi bien dans le monomère que dans le polymère.

Aussi, le stade de réduction correspondant à $\text{I}_{\text{cat}}/\text{I}_{\text{an}}$, nous l'attribuons au dopage négatif du polymère. Ce matériau dont le gap électronique est proche de celui des cyanofluorénylidènes [70,72] et plus faible que celui des polyfluorènes disubstitués [32], devrait présenter des propriétés électrochromes intéressantes et des propriétés de stockage de l'énergie dans des électrodes négatives de supercondensateurs.

III-2-a- γ -Caractérisation physico-chimique du poly2-(9H-Fluoren-9-ylidène)-éthyl malonate

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 et sont exposés dans la figure III-15.

Comme pour le fluorène dont les molécules se rattachent à partir des positions 2 et 7, les nouvelles vibrations qui peuvent servir à différencier le spectre infra-rouge du polymère de celui du monomère sont en particulier celles des nouvelles liaisons C-C entre deux motifs monomériques et celles des anions BF_4^- insérés dans le polymère puisque l'échantillon est dopé positivement.

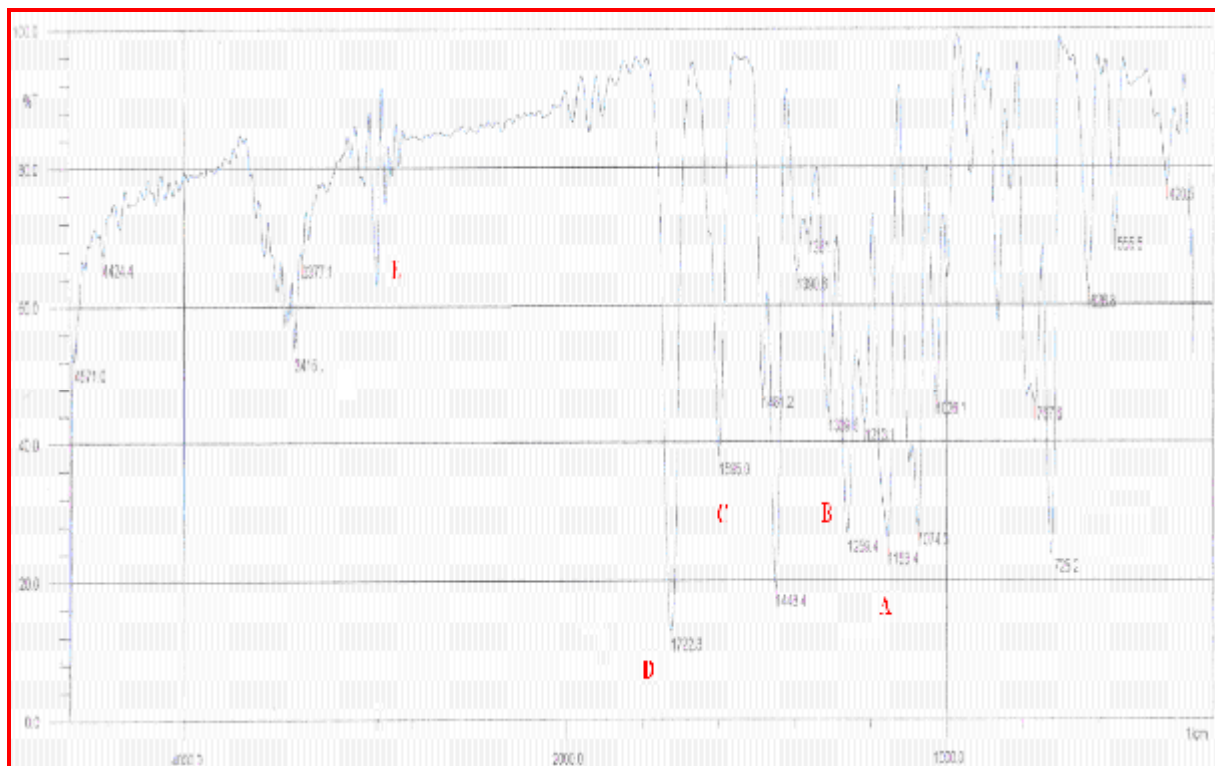
• Spectroscopie IR

Les bandes caractéristiques pour le monomère sont les suivantes :

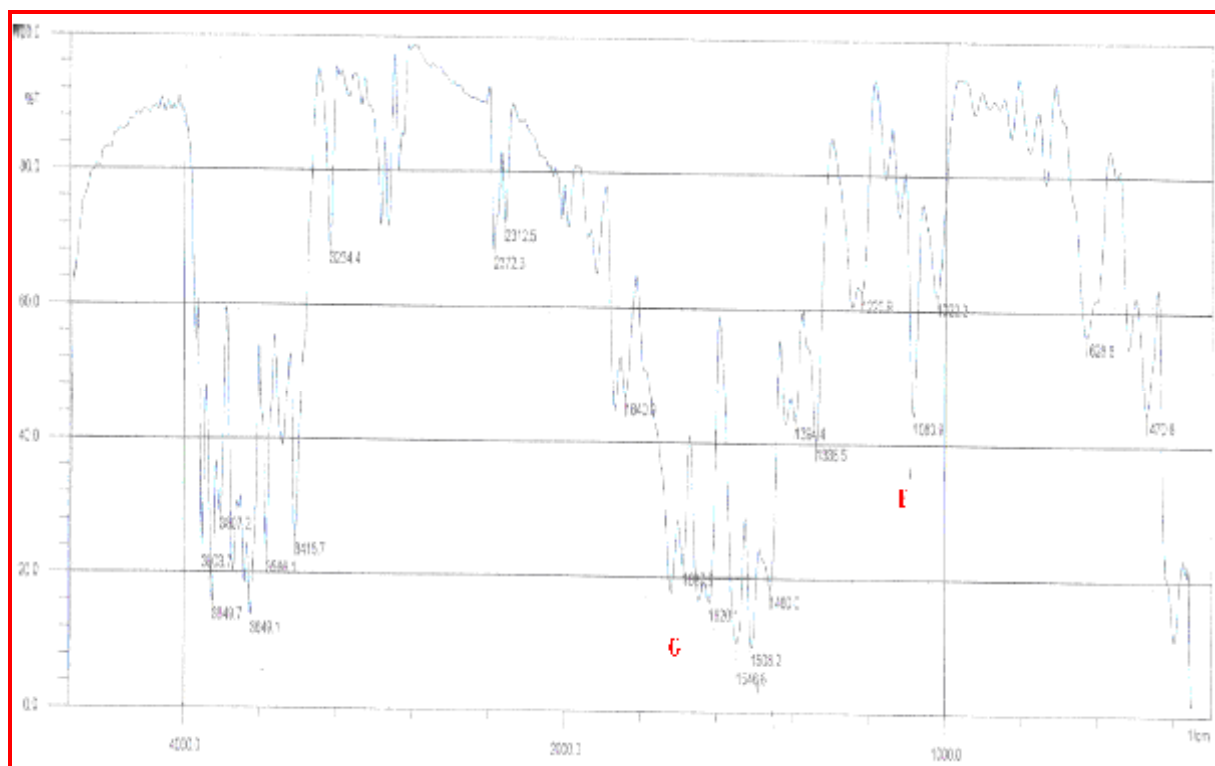
- **E** vers 3000 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation des CH (CH_2 , CH_3 et cycle aromatique).
- **D** à 1722 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation d'ester COO.
- **C** à 1595 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation de la liaison éthylénique C=C (dans le plan).
- **B** entre $1480\text{-}1360 \text{ cm}^{-1}$: bande de déformation dans le plan des CH.
- **A** entre $1250\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$: bandes de déformation dans le plan des CH (cycle aromatique).

Les deux nouvelles bandes observées pour le polymère sont :

- **G** vers $1690-1620\text{ cm}^{-1}$: bande de vibration d'élongation de la liaison entre deux motifs monomériques
- **F** à $1080 -1000\text{ cm}^{-1}$: bande de l'anion de BF_4^- .



(a)



(b)

Figure III-15 : Spectres IR obtenus par réflexion diffuse sur des poudres de KBr +
(a) monomère ; (b) polymère

• **Spectroscopie UV-visible**

Les spectres UV- visible sont enregistrés dans une solution de DMF en concentration 10^{-4} M.

La figure III-16-a montre que le monomère a deux bandes, la première à 275 nm correspondant à la transition $\pi-\pi^*$ (cycle aromatique) et la deuxième à 325 nm (fonction ester) correspondant à la transition $n-\pi^*$. Pour le polymère obtenu par oxydation anodique, la figure III-16-b montre une bande large qui s'étale entre 350-450 nm⁻¹ ; le décalage est dû à l'augmentation de la conjugaison dans le polymère par rapport au monomère.

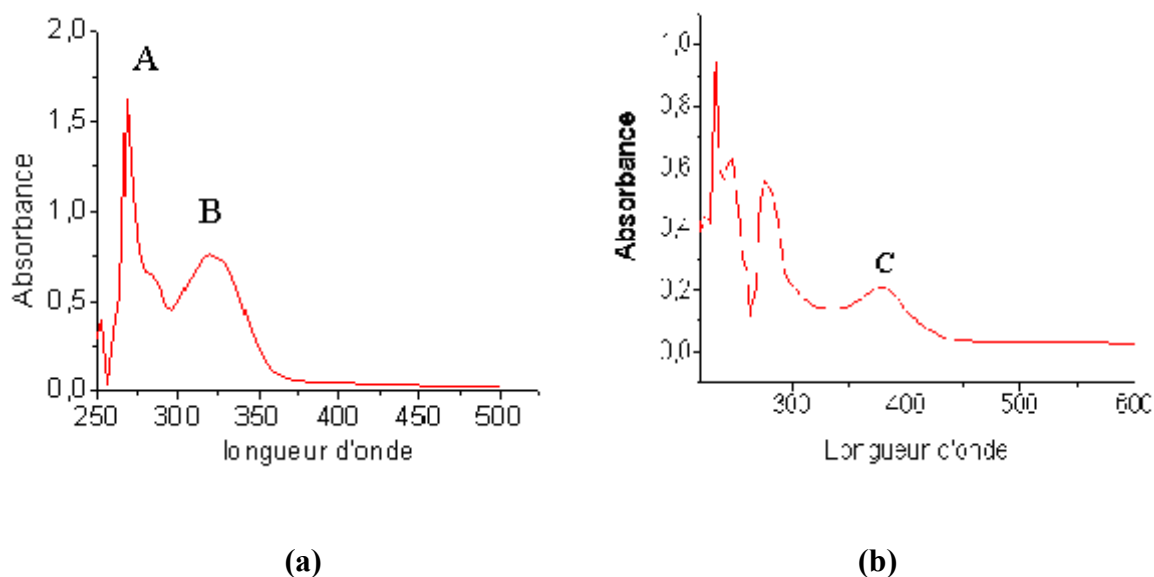
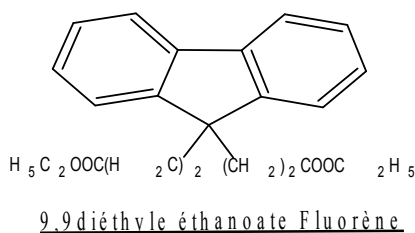


Figure III-16 : Spectres UV- visible enregistré de (a) monomère et (b) polymère.

III-2-b- Electropolymérisation du (9,9-diéthyléthanoate)-fluorène

Le deuxième monomère dérivé du fluorène étudié, le (9,9-diéthyléthanoate-fluorène), a la structure suivante :



III-2-b-α-Analyse par voltamétrie du monomère

L'étude voltamétrique du monomère disubstitué est entreprise dans les mêmes conditions que pour le substrat précédent. La figure III-17 représente le voltamogramme de l'oxydation sur anode de platine du monomère $10^{-2}M$ en solution de Bu_4NBF_4 (0.2M)/ CH_2Cl_2 , toujours en présence d'alumine activée et après un dégazage de 10-15 minutes à l'argon.

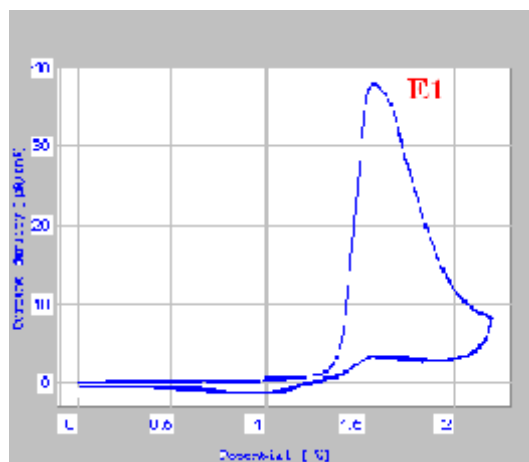


Figure III-17 : Voltamogramme de l'oxydation d'une solution de (9,9-diéthyléthanoate)-fluorène $10^{-2}M$ dans Bu_4NBF_4 0.2M/ CH_2Cl_2 ; balayage entre 0 et 2,3V; 100mV/s.

Lorsque le balayage est effectué entre 0 et 2,3V, un courant important est enregistré dès 1,3V et le voltamogramme semble être constitué d'un seul pic d'oxydation E1 situé à une valeur de 1,58V. Au balayage retour, un faible courant de réduction est observé, ce qui laisserait présager une possible polymérisation de ce monomère. En fait, une observation plus fine permet de constater que la courbe $i-E$ est constituée de deux pics confondus, contrairement aux deux composés précédents pour lesquels les deux pics importants d'oxydation E₁ et E₂ sont séparés par plus de 100mV. Le pic E₂ est attribué à une suroxydation du polymère.

Dans le cas du (9,9-diéthyléthanoate)-fluorène, à cause de la proximité des deux pics (figure III-

17), dès que le radical-cation se forme, il est suroxydé à un potentiel voisin, empêchant ainsi la formation du polymère.

La polymérisation de ce composé s'est donc avérée très difficile à mettre en point ; en effet, les balayages récurrents effectués entre 0V et une limite de potentiel variant de 1,6 à 2V ne montrent qu'une faible polymérisation comme le souligne la figure III-18. En même temps, au voisinage de l'électrode, on observe des «filaments» de coloration fuschia qui diffusent de sa surface vers la solution et qui correspondent dans un premier temps à la formation du radical-cation. En même temps, le courant d'oxydation du monomère diminue.

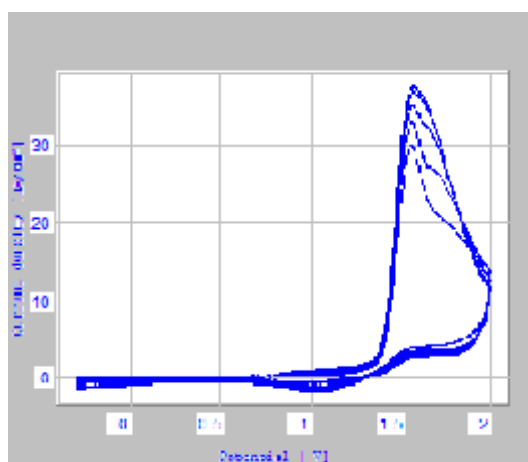
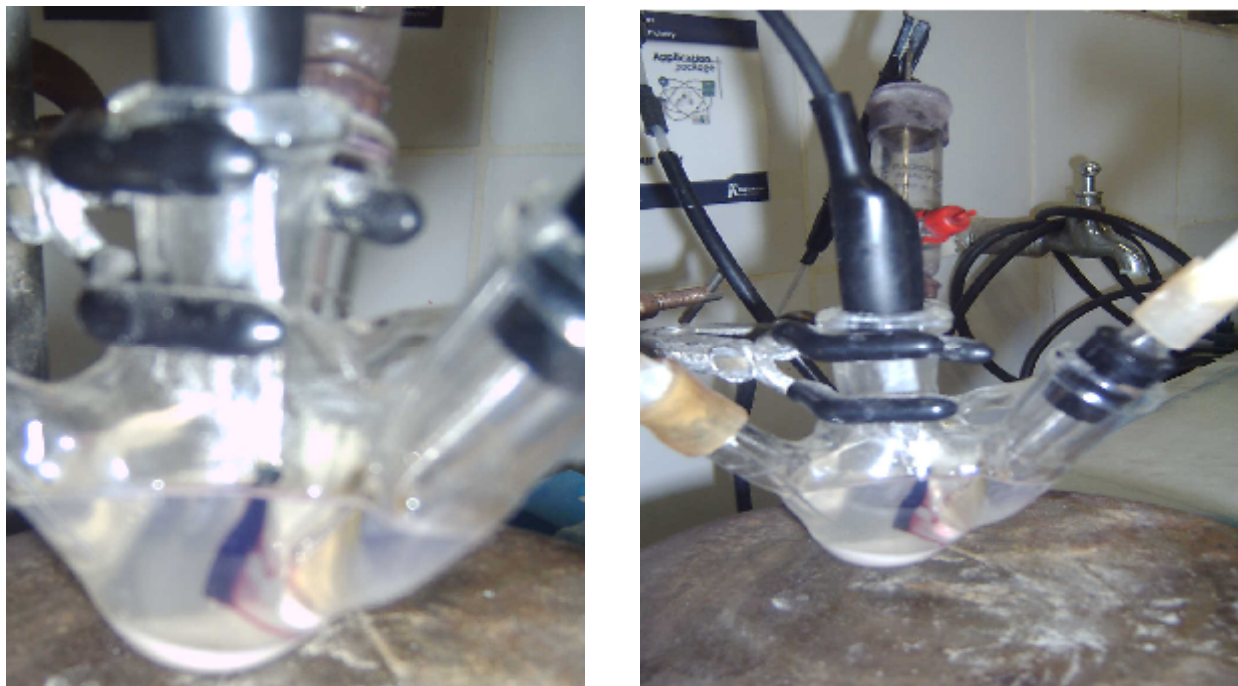


Figure III-18 : Voltamogramme de l'oxydation d'une solution du (9,9-diéthyléthaneate)-fluorène $10^{-2}M$ dans $BU_4NBF_4 0.1M/CH_2Cl_2$; balayage entre 0 et 2V; $v=100mV/s$.

L'image ci-dessous correspond à la cellule de travail lors d'un dépôt à potentiel fixe sur une électrode de surface plus importante que celle de la voltamétrie cyclique ; nous observons la formation du film de polymère sur la surface de l'électrode (en noir) et une diffusion colorée due au radical-cation (fuschia). Cependant, dès que l'électrode est retirée de la cellule, le polymère qui la recouvre disparaît parce que soluble dans le milieu électrolytique.



Face à ce problème, nous avons essayé d'étudier la polymérisation d'une solution mixte constituée de ce monomère en concentration $10^{-2}M$ et de fluorène en concentration $10^{-3}M$. La réponse électrochimique est représentée dans la figure III-19.

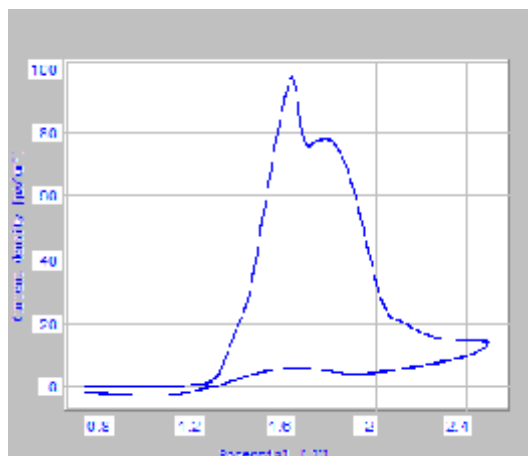


Figure III-19 : Voltammogramme de l'oxydation d'une solution de (9,9-diéthylthanoate)-fluorène $10^{-2}M$ + fluorène $10^{-3}M$ dans $Bu_4NBF_4 0.2M/CH_2Cl_2$; balayage entre 0 et 2,5V; 100mV/s.

L'addition du fluorène a mieux séparé les deux pics d'oxydation, ce qui nous a permis de réaliser l'oxydation du monomère étudié. La croissance d'un nouveau système correspondant au dépôt polymérique est obtenue lors de balayages multiples entre 0 et 1,7V, comme présentée dans la figure III-20, alors que pour le fluorène seul, l'électropolymérisation, dans les mêmes conditions, a lieu par balayages entre 0 et 1,5V.

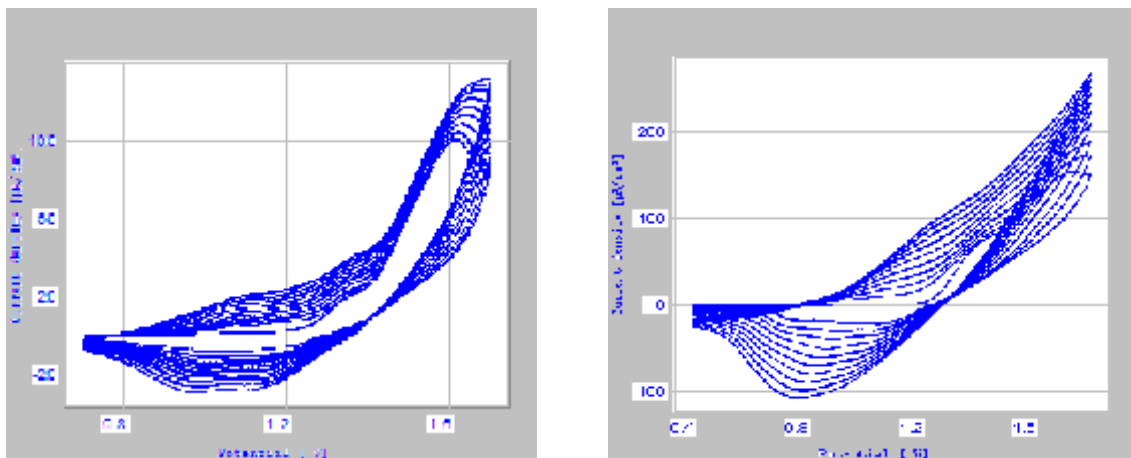


Figure III-20 : Voltammogrammes de l'oxydation d'une solution de (9,9-diéthyléthanoate)-fluorène $10^{-2}M$ + fluorène $10^{-3}M$ dans $BU_4NBF_4 0.2M/CH_2Cl_2$; balayage entre 0 et 1,7V; $v=100mV/s$.

III-2-b-β-Etude du comportement anodique du polymère préparé à partir d'un mélange de (9,9-diéthyléthanoate)- $10^{-2} M$ et de fluorène $10^{-3} M$

L'électrode recouverte de polymère est rincée au CH_2Cl_2 , séchée, puis placée dans une autre cellule contenant solvant et électrolyte-support exempts du mélange de monomères. Le voltammogramme d'oxydation du polymère en figure III-20, obtenu par balayages entre 0 et 1,5V, montre un système avec une très bonne réversibilité et par conséquent, le matériau devrait avoir une très bonne stabilité.

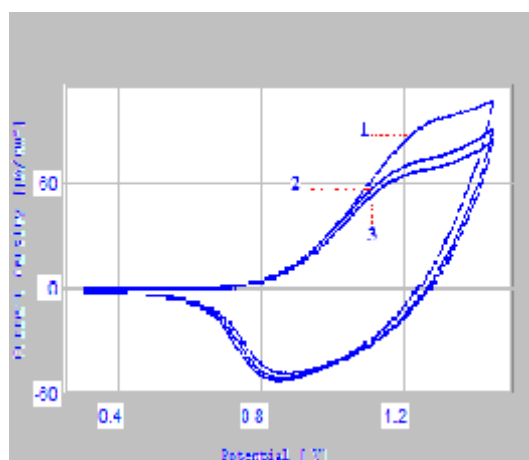
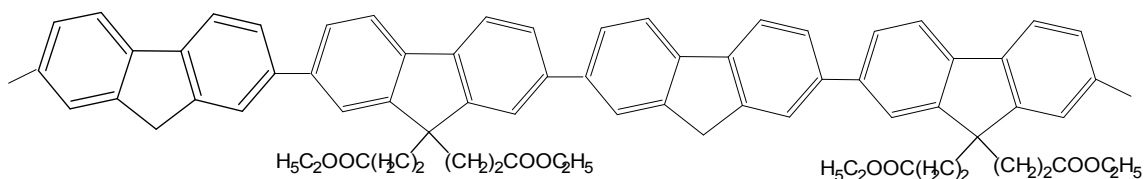


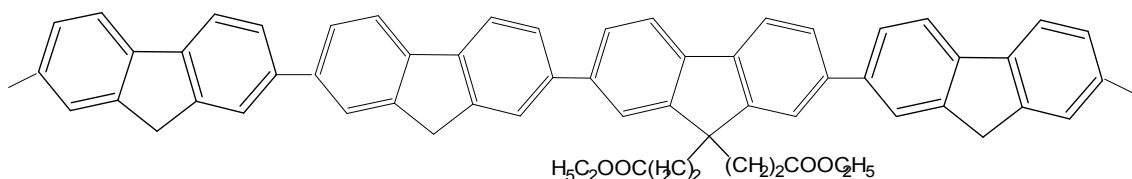
Figure III-21 : Voltammogramme du film de polymère obtenu par oxydation d'un mélange de (9,9-diéthyléthanoate)-fluorène $10^{-2}M$ + fluorène $10^{-3}M$ dans $BU_4NBF_4 0.2M/CH_2Cl_2$; balayages entre 0 et 1,5V; électrode de Pt ; $100mV/s$.

Lors de la polymérisation du mélange des deux monomères, le fluorène est le premier à être oxydé du fait que son potentiel d'oxydation est moins élevé que celui du fluorène disubstitué. L'électropolymérisation conduirait à un enchaînement plus ou moins régulier d'unités fluorène et 9,9-diéthyléthanoate fluorène. Dans cette supposition, les différentes possibilités du couplage pourraient être résumées par les deux cas suivants :

-une séquence régulière de couplage entre fluorène et 9,9-diéthyléthanoate fluorène comme :



-ou une séquence totalement irrégulière avec des couplages aléatoires entre motifs de fluorène et motifs de 9,9-diéthyléthanoate fluorène comme :



Actuellement, dans ce travail, nous n'avons pas été plus loin pour ce matériau et chercher à identifier l'agencement des motifs par rapport aux deux monomères.

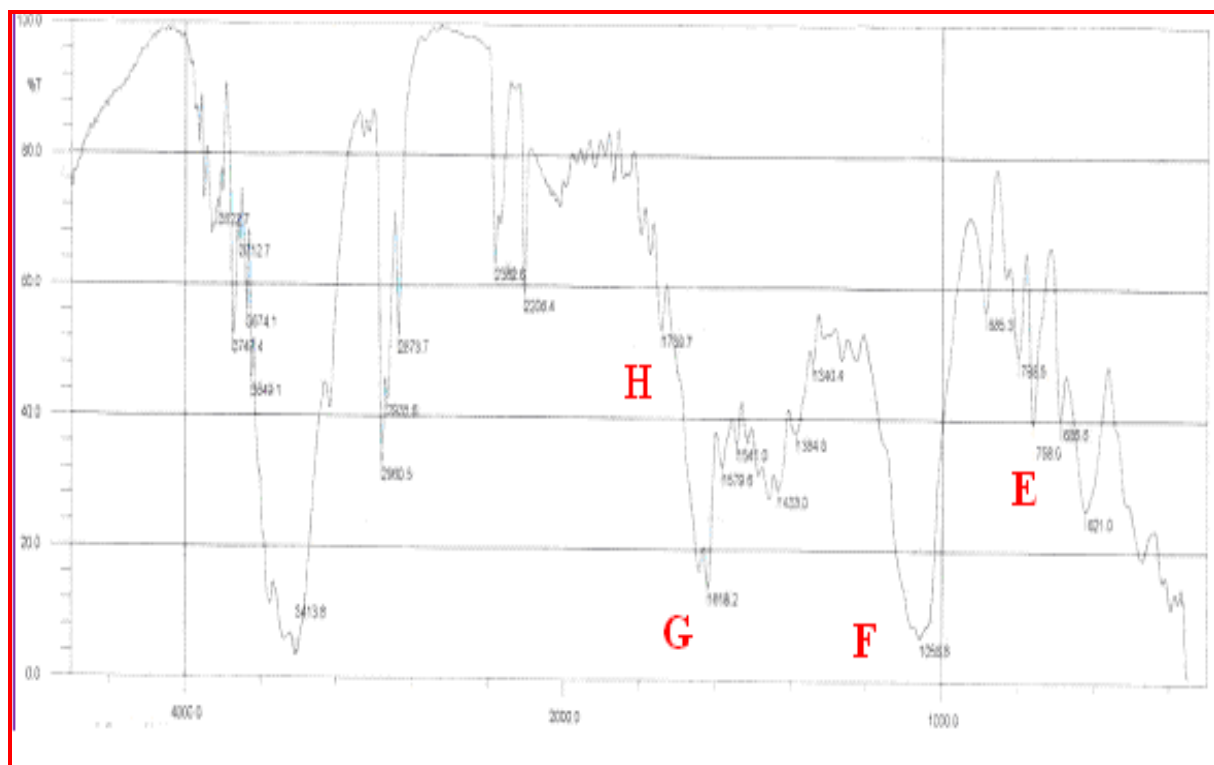
III-2-b-γ-Propriétés physico-chimiques du polymère

• Spectroscopie IR

La figure II-21 montre les spectres IR du 9,9-diéthyléthanoate fluorène et du polymère obtenu à partir du mélange de ce composé en 10^{-2}M avec du fluorène en 10^{-3}M .

Les bandes caractéristiques du monomère sont les suivantes :

- **A** : à $3050\text{-}2860\text{ cm}^{-1}$: bande de vibration d'élongation des CH (CH_2 , CH_3 et cycle aromatique).
- **B** : à $1735\text{-}1725\text{ cm}^{-1}$: bande de vibration d'élongation de la fonction ester COO .



(b)

Figure III-22: spectres IR obtenus par réflexion diffuse sur des poudres de (a) monomère disubstitué ;
(b) polymère à partir du mélange.

• Spectroscopie UV-visible

Les spectres UV-visible sont enregistrés dans une solution de DMF en concentration 10^{-4} M.

Le composé présente deux bandes d'absorption comme le monomère précédent, visibles vers 274 nm et une autre entre 300-325 nm. De la même façon, un déplacement des bandes du polymère dû à une conjugaison importante est observé ; il est visible vers 350 nm- 450 nm.

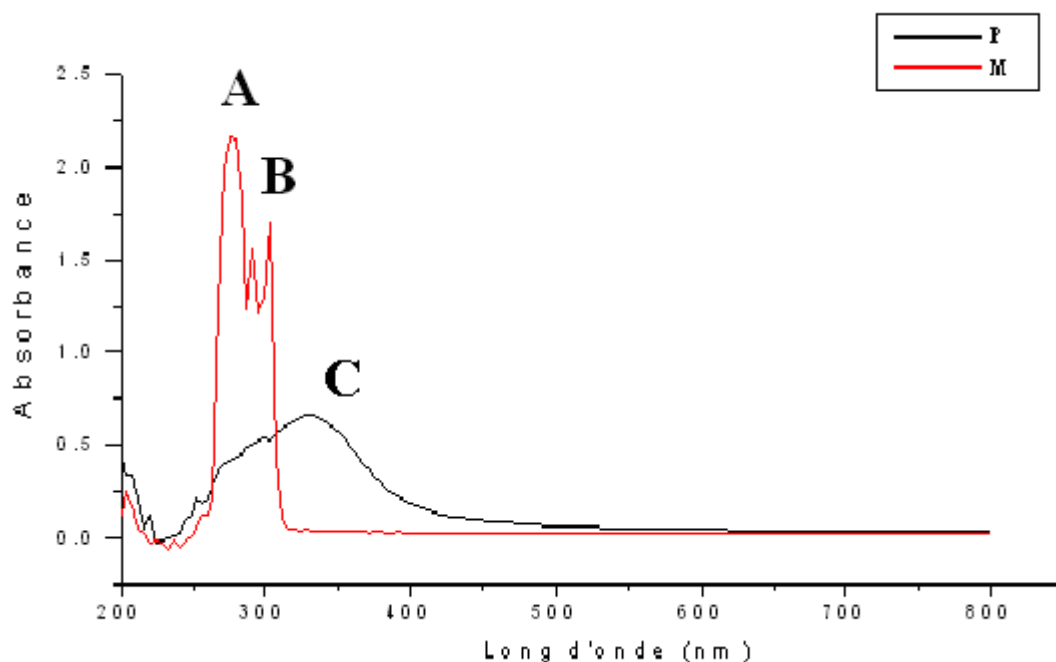


Figure III-23 : Spectres UV- visible enregistrés : (M) du monomère et (P) du polymère

III-3-Calculs théoriques

Au cours de ce travail, nous avons eu la possibilité d'effectuer des calculs théoriques pour savoir et confirmer les sites de polymérisation pour nos monomères.

Le calcul des densités de spin des monomères a été réalisé dans le cadre de la DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité). C'est la méthode la plus récente dans le domaine de la chimie théorique ; elle recherche la densité électronique la plus exacte plutôt qu'une fonction d'onde approchée comme dans d'autres méthodes.

Cette démarche de la DFT semble particulièrement avantageuse, la densité électronique (x, y, z) ne dépendant que de 3 variables (4 si le spin est considéré) et pouvant être considérée comme une observable.

Des recherches ont montrées que toutes les propriétés, et en particulier l'énergie de l'état fondamentale non dégénéré d'un système d'électrons sont entièrement déterminées par la densité électronique de ce système. La dépendance de l'énergie par rapport à la densité n'est toutefois pas connue, mais la valeur exacte de la densité correspond au minimum de l'énergie du système : l'énergie est donc une fonctionnelle de la densité.

Aussi une optimisation de géométrie est faite sur chaque produit en utilisant une fonctionnelle B3LYP « fonctionnelle à trois paramètres combinant les fonctionnelles d'échange

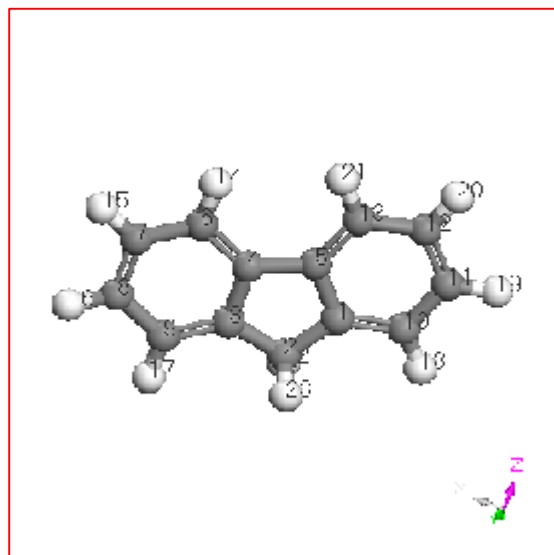
local, d'échange de Becke et d'échange de HF, avec les fonctionnelles de corrélation locale (VWN) et corrigée du gradient de Lee et Yong ».

Ces calculs sont faites sur les radicaux cations dans l'état singulet. Le programme utilisé est le DMol3 qui est un code mécanique de densité de quantum fonctionnel unique, précis et fiable de la théorie (DFT) pour la recherche dans les produits chimiques et les industries pharmaceutiques. DMol3 permet de moduler la structure et l'énergie électronique dans les molécules, les solides et les surfaces en utilisant la théorie fonctionnelle de densité (DFT). Cet outil donne la capacité d'étudier une large gamme de systèmes comprenant les molécules organiques, inorganiques, les cristaux moléculaires, les solides covalents.... Avec le DMol3, on peut prévoir la structure, les énergies de réaction, les barrières de réaction, les propriétés thermodynamiques et les spectres vibratoires.

Il est connu que les deux sites de polymérisation du fluorène sont les positions 2 et 7. Nous avons confirmé ce résultat par le calcul des densités de charges des différents sites du radical cation propre à chaque monomère. Ainsi, aussi bien pour le fluorène et que pour les deux autres monomères substitués en position 9, les densités de charge sont plus importantes au niveau des positions 2 et 7 (valeur en rouge).

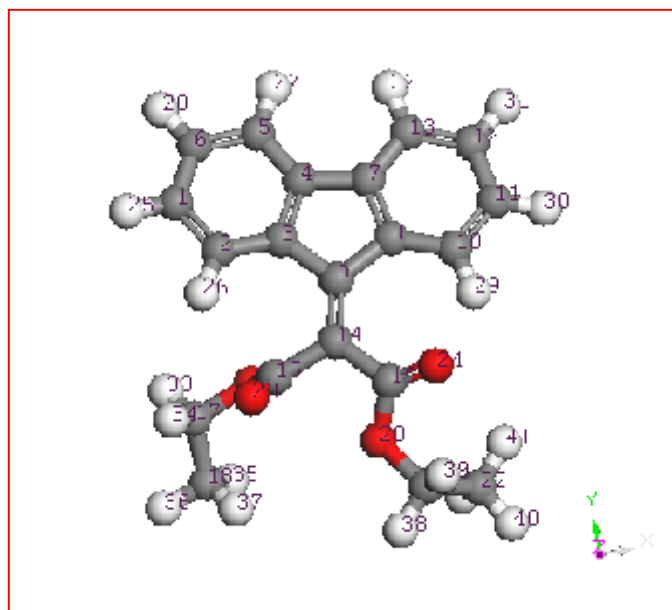
Fluorène

	Charge	spin
C(1)	0.033	0.102
C(2)	-0.505	-0.010
C(3)	0.033	0.102
C(4)	0.009	0.124
C(5)	0.009	0.124
C(6)	-0.197	0.101
C(7)	-0.207	-0.022
C(8)	-0.184	0.243
C(9)	-0.210	-0.028
C(10)	-0.210	-0.028
C(11)	-0.184	0.243
C(12)	-0.207	-0.022
C(13)	-0.197	0.101



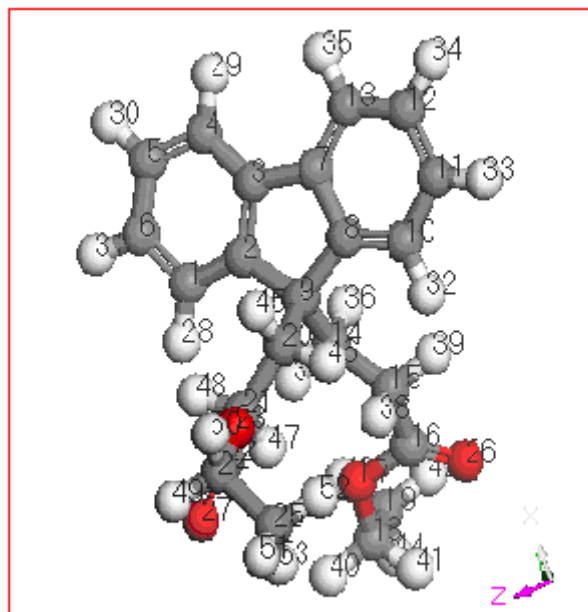
2-(9H-fluoren-9-ylidène)-éthyle malonate

	Charge	spin
C(1)	0.058	0.129
C(2)	-0.010	0.001
C(3)	0.088	0.082
C(4)	0.135	0.074
C(5)	-0.033	0.056
C(6)	0.064	0.027
C(7)	0.139	0.078
C(8)	0.081	0.082
C(9)	0.146	0.004
C(10)	-0.020	0.010
C(11)	0.066	0.135
C(12)	0.065	0.030
C(13)	-0.032	0.062
C(14)	-0.009	0.106
C(15)	0.563	-0.011
C(16)	-0.470	0.008
C(17)	0.255	0.001
C(18)	0.068	0.000
C(19)	0.593	-0.009
O(23)	-0.400	0.090
O(24)	-0.442	0.051
O(20)	-0.491	0.010
C(21)	0.280	0.001
C(22)	0.057	0.001



le (9,9-diéthyléthanoate)fluorène

	Charge	spin
C(1)	-0.028	-0.020
C(2)	0.102	0.086
C(3)	0.163	0.080
C(4)	-0.042	0.047
C(5)	0.052	0.009
C(6)	0.065	0.148
C(7)	0.165	0.082
C(8)	0.099	0.087
C(9)	-0.112	-0.003
C(10)	-0.023	-0.019
C(11)	0.064	0.148
C(12)	0.054	0.011
C(13)	-0.043	0.046
C(14)	0.052	0.003
C(15)	-0.046	0.014
C(16)	0.611	-0.007
O(17)	-0.480	0.014
C(18)	0.283	0.001
C(19)	0.052	0.001
C(20)	0.081	0.004
C(21)	-0.070	0.013
C(22)	0.622	-0.007
O(23)	-0.481	0.015
C(24)	0.281	0.001
C(25)	0.052	0.001
O(26)	-0.387	0.126
O(27)	-0.395	0.130



III-4-Conclusion

En conclusion, les deux monomères substitués en position 9 ont montré des comportements différents. Le (9,9-diéthyléthanoate)-fluorène peut être polymérisé sur électrode de Pt dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Bu}_4\text{BNF}_4$ 0,2 M et présente un dopage p, et un dopage n, rappelons que le dopage n est rare dans les polymères conjugués conducteurs et que sa principale application est le stockage d'énergie.

Le (9,9-diéthyléthanoate)-fluorène, Contrairement aux fluorènes disubstituée par des alkyl en position 9, n'as pas polymérisé dans nos conditions. Cependant en addition dans le milieu électrolytique du fluorène en concentration 10 fois loin importante, le mélange a présente un dopage p bien réversible et bien stable. Les calculs théoriques ont confirmé que les sites de polymérisation dans ces composés sont les mêmes que pour les fluorènes.

IV-1--Rappel bibliographique

Les poly(p-phénylène-vinylène)s (PPV) correspondent à une famille de polymères conjugués beaucoup étudiée depuis l'apparition d'articles traitant de l'électroluminescence observée lorsque le PPV est utilisé en couche mince active dans une structure LED ^[73]. Depuis, un nombre considérable d'articles traitant en particulier des propriétés électroniques de ces matériaux a vu le jour ^[74].

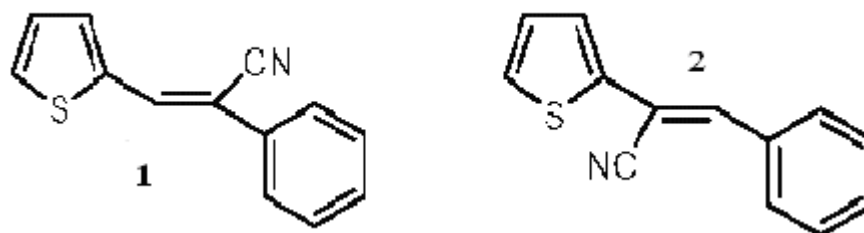
Contrairement à la plupart des autres structures de monomères conjugués, les poly(phénylène-vinylène)s ont été également synthétisés par voie cathodique. Par exemple, C. Kvarnström et coll. ont préparé les PPV par réduction électrochimique à partir du $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tétrabromoxylène et ont étudié l'influence de 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 ^[75]. De même, J. Gruber et collaborateurs 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/Et₄NBr sur électrode de mercure et ont étudié leurs propriétés opto-électroniques ^[76].

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(thiénylène vinylène)s (PTV) ^[77] présente un gap électronique E_g inférieur à celui du polythiophène (PT), 1.8 et 2.1eV respectivement.

D'autres travaux ont montré que l'introduction des groupements électroattracteurs dans la chaîne conjuguée abaisse les énergies des bandes de valence et de conduction et présente un avantage dans le contrôle de cette bande interdite. En effet, la substitution du groupement cyano dans la double liaison du poly(thiénylène-vinylène) conduit à un polymère avec une grande affinité électronique, le poly(thiénylène-cyanovinylène) (PTCV), lui conférant une nouvelle propriété qui a trouvé son application dans les diodes électroluminescentes ^[77].

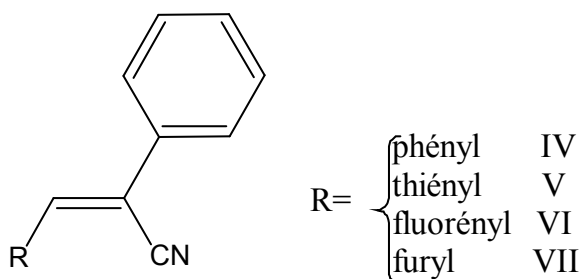
J. Rault-Berthelot et coll ^[78] ont étudié électrochimiquement une série d'arylène cyanovinylènes différemment substitués et ont montré que selon la di-substitution aryle sur le

segment cyano-vinylène, on peut obtenir ou non la polymérisation du substrat. De même, selon la substitution du groupement cyano, en α ou en β de la double liaison, le monomère peut ou non polymériser^[79]. Aussi, si le composé 1 représenté ci-dessous donne un polymère conducteur, le composé 2 fournit un polymère isolant.



IV-2-Electropolymérisation de quelques monomères (Z)-2-(3-ar-2-yl-2-phényl)acrylonitriles

Dans ce chapitre, nous étudierons l'électropolymérisation d'une série d'arylène-cyano vinylènes différemment substitués par des groupements aromatiques qui sont le phényl, le thiényl, le fluorényl et le furyl.



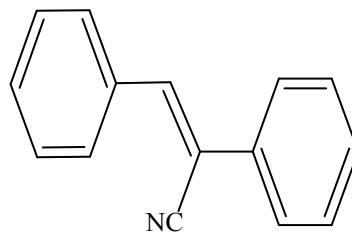
IV-2-a-Analyse par voltamétrie cyclique des monomères

Bien que les monomères **IV** à **VII** soient solubles et oxydables dans l'acétonitrile, le dichlorométhane reste le meilleur solvant de polymérisation (en terme de rendement et de stabilité des polymères obtenus).

L'oxydation anodique des quatre monomères est étudiée comme précédemment par voltamétrie cyclique dans une solution de tétrabutylammonium tétrafluoroborate dissous en

concentration 0.2M dans le dichlorométhane, toujours en présence d'alumine activée à 300°C pendant 24 heures et après un dégazage à l'argon pendant 10 minutes.

IV-2-a-α-Voltamétrie cyclique du (Z)2-(2,3-diphényl)-acrylonitrile



IV
(Z)2-(2,3-diphényl)-acrylonitrile

Le voltamogramme présenté en figure IV-1(a), enregistré avec une concentration de 10^{-2} M en monomère **IV**, entre 0 et 3 V, montre un large pic d'oxydation à 2.2 V ; ce pic est précédé et suivi de deux épaulements, le premier vers 1.9 V et le second, vers 2.6 V. A 3 V, le courant tombe à zéro et la surface de l'électrode devient inactive, totalement isolante. Sur cette figure, on n'observe aucune réponse correspondant à une formation de polymère, le balayage retour étant tout à fait plat.

Par contre, lorsque le balayage est effectué entre 0 et 2.5 V (figure IV-1(b)), on voit apparaître au balayage retour une vague de réduction, indiquant la possibilité d'électropolymérisation du monomère. Mais la réponse reste faible.

Lorsque le balayage est réalisé entre 0 et 1.9 V (figure IV-1(c)), l'intensité du courant de pic de cette nouvelle vague au balayage retour augmente, indiquant la valeur du potentiel limite à ne pas dépasser pour former le dépôt de polymère sur l'électrode. De même, si le balayage est réalisé entre 0 et 1.8 V, la réponse électrochimique à la formation du polymère est plus faible que précédemment.

Nous avons donc utilisé la plage 0 V – 1.9 V pour effectuer l'électropolymérisation de ce monomère.

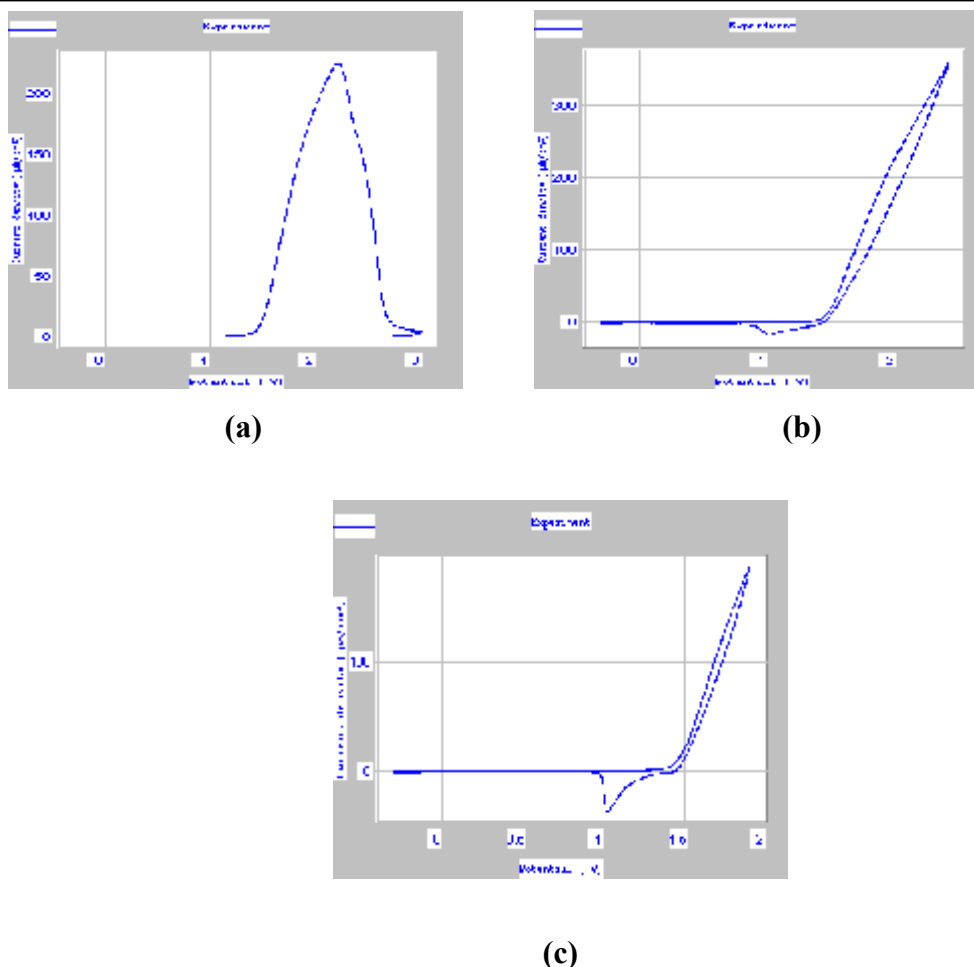


Figure IV-1: Voltammogrammes enregistrés avec $10^{-2}M$ de diphényl acrylonitrile **IV** dans Bu_4NBF_4 $0.2M/CH_2Cl_2$ à $100mV/s$; balayages :
 (a) entre 0 et 3 V ; (b) entre 0 et 2.5 V ; (c) entre 0 et 1.9 V.

Cependant, lorsqu'on effectue des balayages successifs avec une vitesse de 100 mV/s (figure IV-2(a)), on constate une diminution de l'intensité des pics d'oxydation et de réduction du nouveau système rédox formé à un potentiel moins anodique ainsi que celle 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. [78] qui ont mentionné que le composé **IV** ne polymérise pas.

Toutefois, lorsque les voltammogrammes successifs sont tracés à grande vitesse, à $500mV/s$ (figure IV-2(b)) ou plus, on constate la naissance du nouveau couple rédox réversible I_{an}/I_{cat} d'intensité croissante au fur et à mesure des balayages. A ces vitesses, on peut supposer que le radical-cation aussitôt formé réagit avec une molécule de monomère alors que pour un balayage avec une faible vitesse, la durée de vie des radicaux-cations étant brève et le balayage étant lent, ces espèces ont le temps de se décharger en réagissant avec le milieu électrolytique.

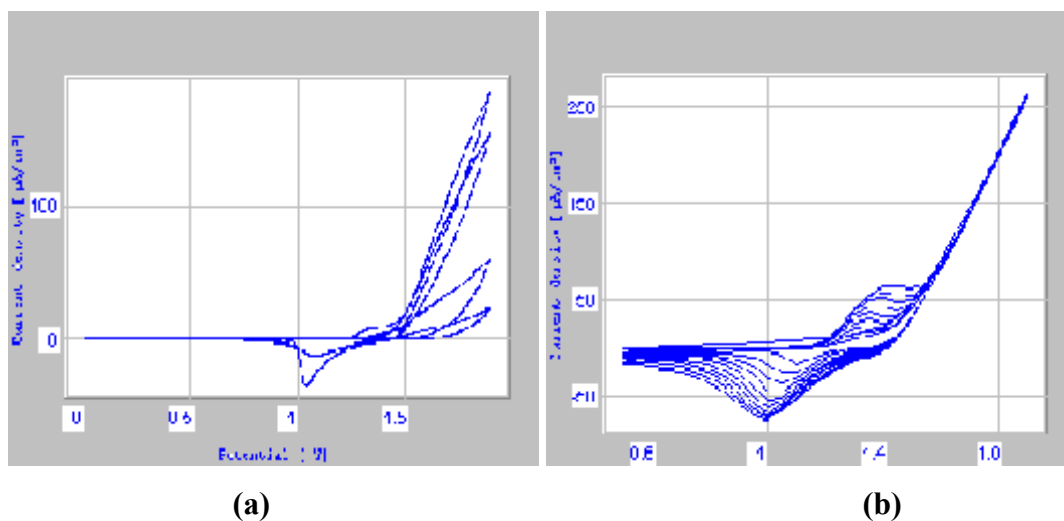
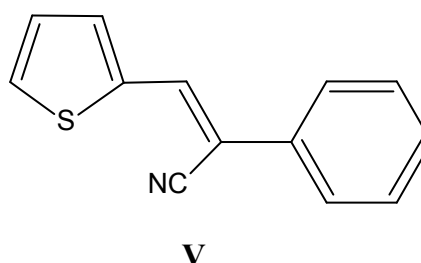


Figure IV-2: Voltammogrammes enregistrés avec $10^{-2}M$ diphenyle acrylonitrile **IV** à :
(a) 100mV/s ; (b) 500mV/s

IV-2-a-β- Voltamétrie cyclique du (Z)2-(2-phényl-3-thién-2-yl)-acrylonitrile



V

(Z)2-(2-phenyl-3-thién-2-yl)-acrylonitrile

La figure IV-3 présente les voltammogrammes enregistrés lors de l'oxydation d'une solution $10^{-2} M$ du (Z)-2(2-phényl-3-thién-2-yl)-acrylonitrile **V** ; le potentiel du pic anodique est égal à 1.4 Volt , ce monomère étant beaucoup plus facilement oxydable que le monomère **IV**. La polymérisation est observée par le biais de la croissance d'un système I_{an} / I_{cat} mieux défini que celui observé dans le cas du composé **IV**. La figure IV-3(a) correspond à un balayage entre 0 et 2 V avec deux cycles successifs et la figure IV-3(b), avec plusieurs cycles successifs. Dès cette étude préliminaire, on voit que le composé **V** se polymérise très bien dans nos conditions de travail avec une vitesse de balayage de 100 mV/s.

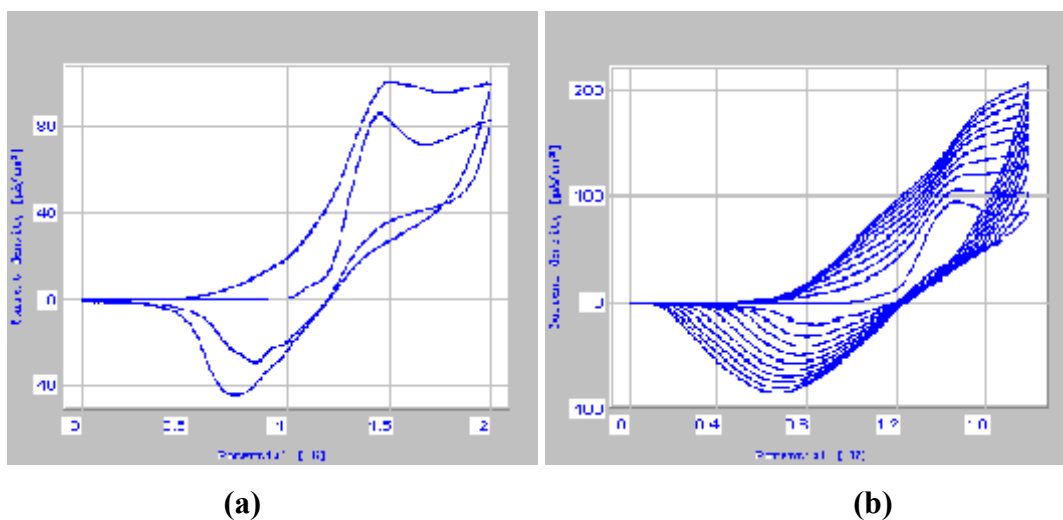
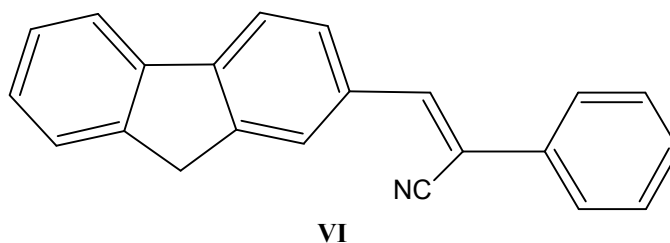


Figure IV-3: Voltammogrammes enregistrés avec $10^{-2}M$ du (Z)2-(2-phényl-3-thién-2-yl)-acrylonitrile V dans $Bu_4NBF_4 0.2M/CH_2Cl_2$ à 100mv/s :

(a) 2 balayages entre 0 et 2V

(b) plusieurs balayages entre 0 et 1.7V

IV-2-a- γ - Voltamétrie cyclique du (Z)2-(2-phényl-3-fluorén-2-yl)-acrylonitrile



(Z)2-(2-phenyl-3-fluorén-2-yl)-acrylonitrile

La figure IV-4 représente la voltamétrie cyclique d'une solution $10^{-2}M$ du (Z)2-(3-fluorén-2-yl-2-phényl)-acrylonitrile **VI** dans les mêmes conditions de travail que précédemment en faisant varier le potentiel entre 0 et 1.9 V, avec une vitesse de balayage de 100 mV/s. Contrairement aux deux monomères précédents, le composé **VI** semble présenter deux stades de réduction, l'un à -0.95 V et l'autre à 1.25 V . L'intensité des pics redox associés aux processus de dopage et dédopage du polymère se déposant à l'électrode augmente progressivement en faisant varier le potentiel entre les deux bornes d'oxydation (0 et 1.7V) mais pas fortement. Si l'on fait

varier le potentiel uniquement entre 0 et des potentiels moins anodiques que 1.7 V, aucune polymérisation n'aura lieu.

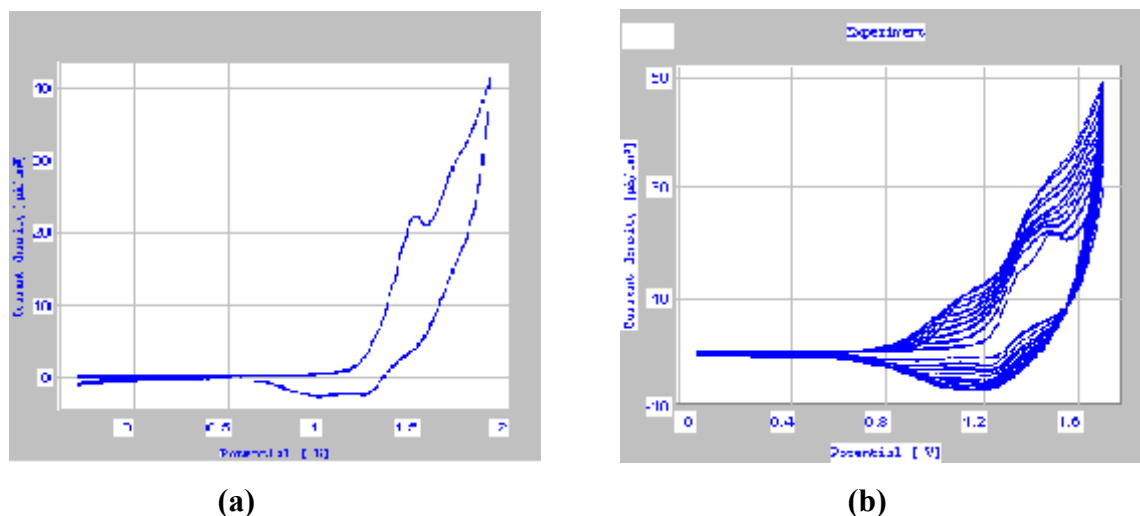
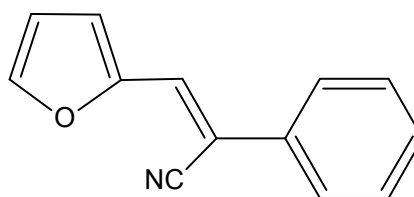


Figure IV-4: Voltammogrammes enregistrés avec $10^{-2}M$ de (Z)2-(3-fluorén-2-yl-2-phényl)-acrylonitrile **VI** dans $Bu_4NBF_4 0.2M/CH_2Cl_2$ à $100mV/s$:

(a) 1 balayage entre 0 et 1.9V ;

(b) plusieurs balayages entre 0 et 1.7V.

IV-2-a- δ - Voltamétrie cyclique du (Z)2-(2-phényl-3-fur-2-yl)-acrylonitrile



VII

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

La figure IV-5 présente la voltamétrie cyclique d'une solution $10^{-2} M$ du (Z)2-3-(2-furyl)-2-phénylacrylonitrile **VII** dans le même milieu. Celle-ci a une allure générale comparable à celle du monomère **IV**. Le potentiel de début d'oxydation est observé à 1 volt et une large vague d'oxydation est enregistrée avec un potentiel de pic égal à 1,45V alors que pour le composé **IV**, moins facilement oxydable, le potentiel de pic est à 2.2V. Pour garder le polymère sur l'électrode, il faut balayer dans la plage en potentiel comprise entre 0 et 1.6V. En effet, si on fait

varier le potentiel uniquement entre 0 V et des potentiels moins anodiques que 1.6 volt, aucune polymérisation ne se produit. Et vice-versa. 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 dédopage du polymère se déposant à l'électrode.

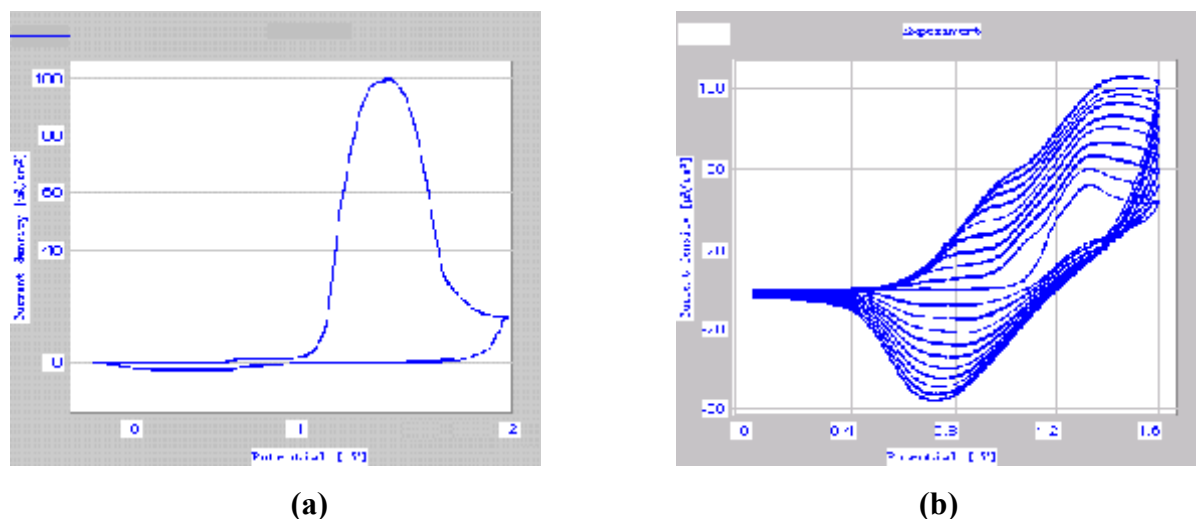


Figure IV-5: Voltammogrammes enregistrés avec $10^{-2}M$ de (Z)2-(2-phényl-3-fur-2-yl)-acrylonitrile VII dans $Bu_4NBF_4 0.2M/CH_2Cl_2$ à $100mV/s$:

(a) 1 balayage entre 0 et 2V

(b) plusieurs balayages entre 0 et 1.6V

En résumé, au cours des balayages successifs, nous avons vu l'apparition puis la croissance de nouveaux systèmes rédox réversibles dont les potentiels sont inférieurs à ceux d'oxydation des monomères. Les potentiels limites d'oxydation des monomères pour obtenir le dépôt, E_{ox} , à potentiel fixe et les limites anodiques des nouveaux systèmes rédox formés, E_{An} , enregistrés pour les quatre monomères, sont représentés dans le tableau IV-1:

Tableau IV-1 : Potentiels E_{ox} et E_{An} des quatre monomères.

monomère	E_{ox} (V)	E_{An} (V)
Diphénylacrylonitrile	1.9	1.2 - 1.45
(Z)2-(2-phényl-3-thién-2-yl)-acrylonitrile	1.5-1.8	0.55 - 1.15
(Z)2-(3-(fluoren-2-yl-2-phényl)-acrylonitrile	1.7	0.85 - 1.3
(Z)2-(3-fur-2-yl-2-phényl)-acrylonitrile	1.6	0.55 - 1.2

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 phényle, le substrat est plus difficile à oxyder que lorsque la substitution est un groupement thiényl par exemple ; ce sont les groupements thiényl et furyl qui rendent l'électropolymérisation plus facile à effectuer.

IV-2-b- Comportement électrochimique des polymères

IV-2-b- α -Etude anodique et mise en évidence du dopage p

L'électrosynthèse des polymères est réalisée par deux méthodes : la première qualitative, décrite précédemment, 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 à potentiel contrôlé fixe sur une plaque de platine en suivant par coulométrie, la charge transférée. Dans les deux cas, l'électrode est recouverte d'un dépôt de polymère dont la réponse électrochimique, étudiée dans la solution électrolytique avec absence de monomère, est représentée dans la figure IV-6, pour chaque monomère étudié.

Dans l'étude des dépôts par voltamétrie 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 le film polymérique et de le conserver sur l'électrode.

Les dépôts sont représentés électrochimiquement par les systèmes réversibles de la figure IV-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 voltamogramme du premier balayage et celui du deuxième balayage ; généralement, dès le deuxième ou le troisième balayage, les courbes se stabilisent.

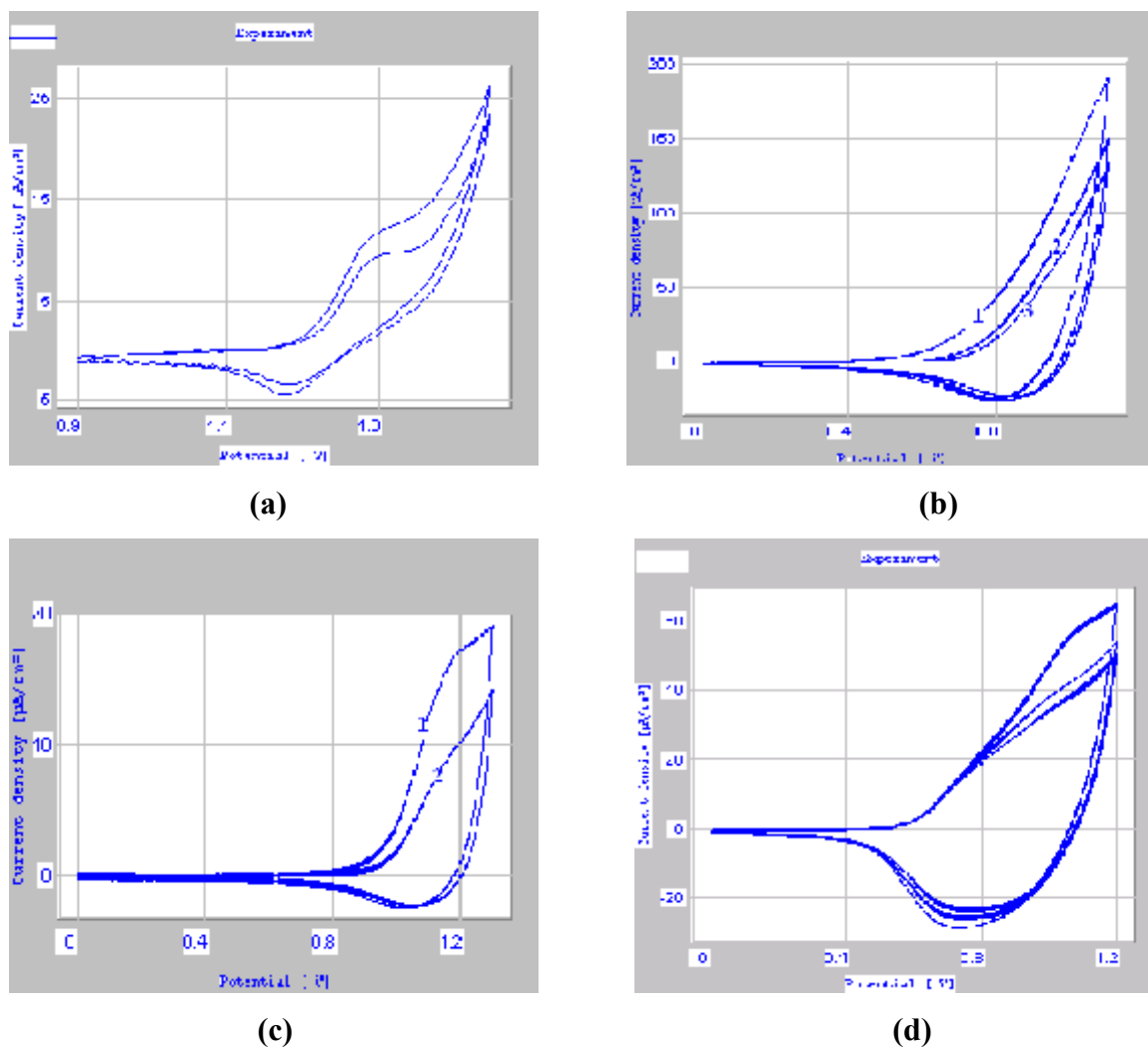


Figure IV-6 : Voltammogrammes enregistrées avec les dépôts polymériques :

- b)** Poly(diphényle acrylonitrile) (IV)
- c)** Polyl [(Z)2-(2-phényl-3-thién-2-yl)-acrylonitrile] (V)
- d)** Poly[(Z)2-(2-phényl-3-fluoren-2-yl)-acrylonitrile] (VI)
- e)** Poly[(Z)2-(2-phényl-3-fur-2-yl)-acrylonitrile] (VII)

En comparant les quatre voltammogrammes de la figure IV-6, on peut constater que pour les poly(phénylacrylonitrile)s substitués par les groupements thiényl (V) et furyl (VII), les intensités du courant des vagues d'oxydation respectives sont plus importantes que pour les autres substituants et leur voltammogramme respectif est plus stable. En effet, dès le deuxième cycle, les vagues d'oxydoréduction se stabilisent et le polymère reste collé à l'électrode. Le

poly(phénylacrylonitrile) substitué par le groupement fluorényl (VI) présente un couple redox avec une intensité du courant moins importante qui peut être expliquée par la grande sensibilité des fluorènes de façon générale à toute présence de traces d'eau. Seul le poly(diphénylacrylonitrile), obtenu avec une grande vitesse de balayage (500 mV/s), présente une instabilité comparée aux autres polymères. Son intensité est moins importante du point de vue valeur et son système redox décroît au bout de quelques cycles.

Les valeurs des potentiels de dépôt utilisées lors de la méthode quantitative, qui est plus rapide que le dépôt par balayages, sont données dans le tableau IV-1-.

IV-2-b-β-Etude cathodique

L'étude des polymères dans un domaine de potentiel plus cathodique que -2 V, afin d'étudier leur dopage négatif éventuel, est effectuée dans le dichlorométhane.

La figure IV-7 présente la réduction électrochimique des polymères dans une solution de Bu₄NBF₄ (0.2M)/ CH₂Cl₂. Dans ce domaine de potentiel, un seul stade de réduction important est visible pour les poly(diarylacrylonitrile)s entre -2V et -2.3V, accompagné au balayage retour par un stade d'oxydation vers -0.7V.

Cependant, dans le cas du poly[(Z)2-(2-phenyl-3-thien-2-yl)-acrylonitrile], nous observons la formation d'un stade réversible s'étalant entre -1.35V et -1.75V. Ce matériau est le seul dans cette série de quatre substrats à présenter un dopage négatif significatif.

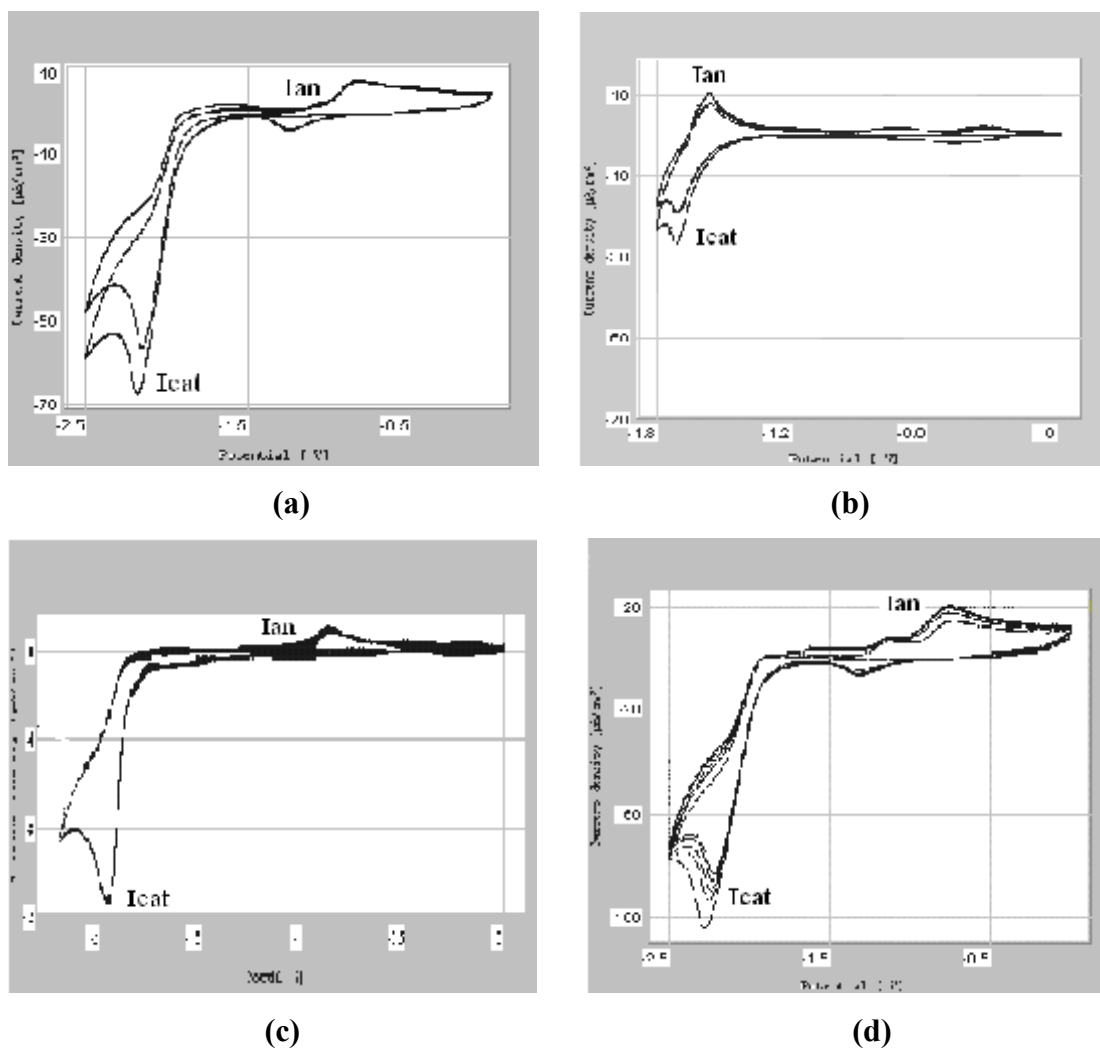


Figure IV-7: Réduction des quatre polymères :

- a) Poly (Diphényle acrylonitrile)
- b) Poly [(Z)2-(2-phényl-3-thièn-2-yl)-acrylonitrile]
- c) Poly [(Z)2-(2-phényl-3-fluoren-2-yl)-acrylonitrile]
- d) Poly [(Z)2-(2-phényl-3-furyl-2-yl)-acrylonitrile]

IV-3-Propriétés physico-chimiques

IV-3-a-Microscopie électronique à balayage

Nous avons utilisé le MEB pour observer la morphologie des polymères à des fins qualitatifs.

Obtenus sur électrode de platine par déposition à potentiel fixe puis détachés de celle-ci, les polymères sont sous forme d'une poudre insoluble et infusible. La morphologie générale des polymères V et VI, déterminée en utilisant donc un microscope électronique à balayage, est montrée respectivement dans les figures IV-8, IV-9 et IV-10. Le polymère V se trouve sous deux formes : des agglomérats mais également sous forme d'aiguilles de petite dimension. Par contre, le polymère VI semble recouvrir totalement la surface de l'électrode sous forme de film. La figure IV-10 correspondant au polymère du composé IV présente un matériau de structure en pelote.

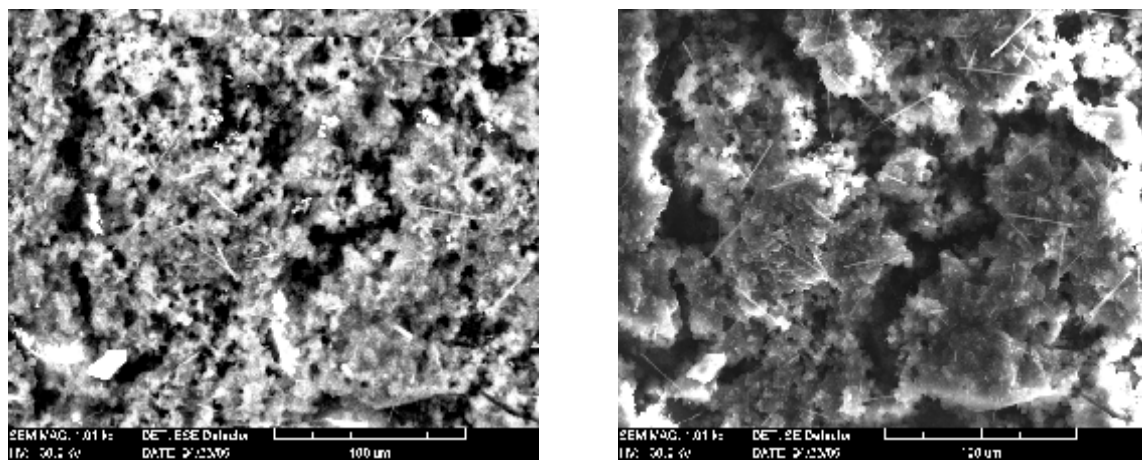


Figure IV-8 : Microscopie électronique à balayage d'un dépôt de poly[(Z)2-(2-phenyl-3-thien-2-yl)-acrylonitrile] formé par voie anodique.

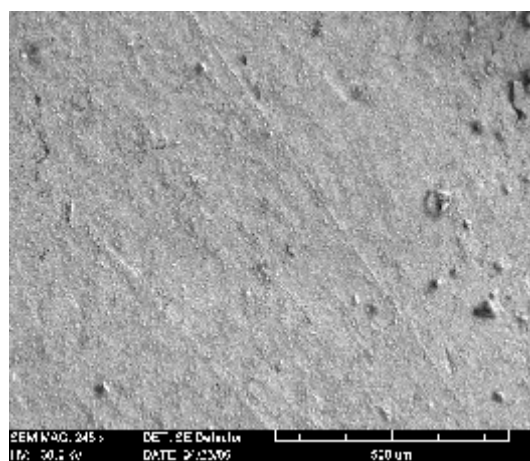
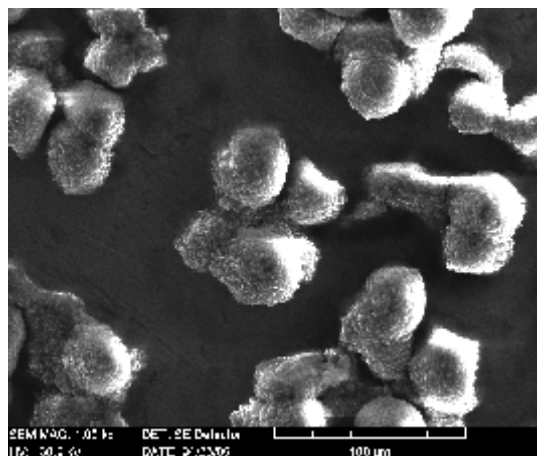
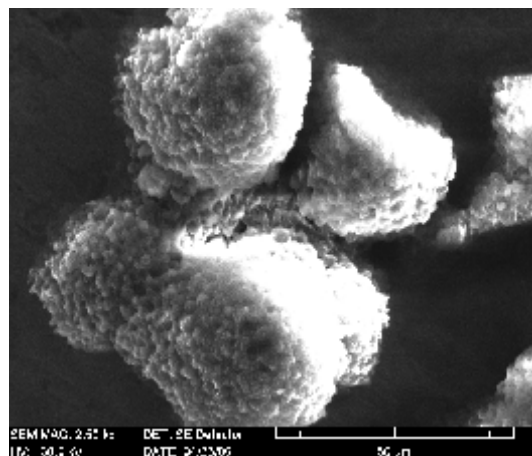


Figure IV-9 : Microscopie électronique à balayage d'un dépôt de poly[(Z)2-(2-phenyl-3-fluoren-2-yl)-acrylonitrile] formé par voie anodique.



A



B

Figure IV-10 : Photographie au Microscope Electronique à Balayage de poly «diphénylacrylonitrile» dopé par des anions BF_4^- . Agrandissement : A : X1000, B : 2500X.

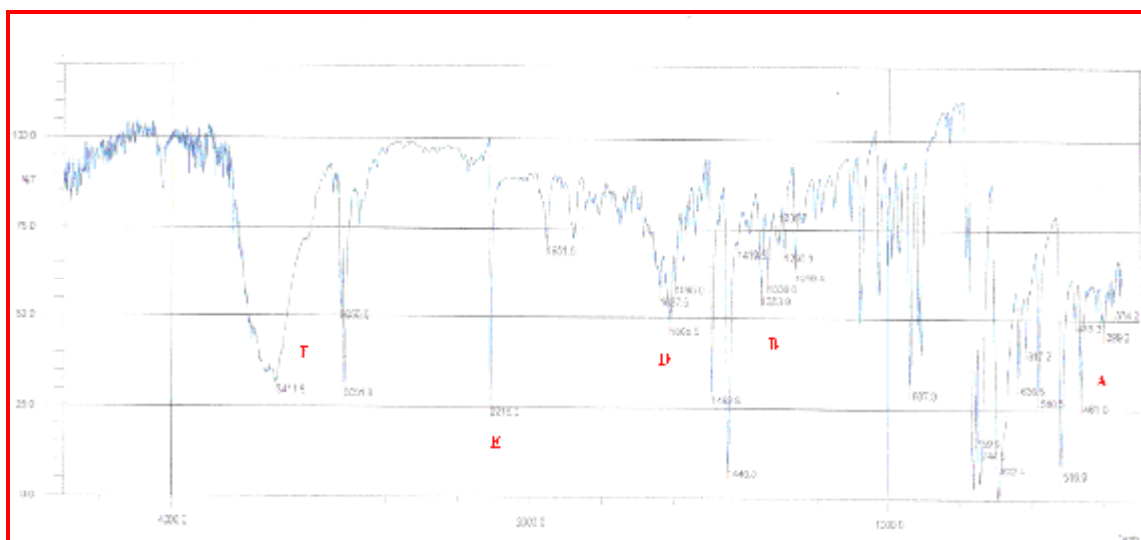
IV-3-b-Spectroscopie IR

L'analyse infra-rouge donne généralement des informations intéressantes sur la nature des liaisons dans les matériaux. Les spectres IR des composés IV à VII et de leurs polymères sont illustrés respectivement par les figures IV-11 à IV-14.

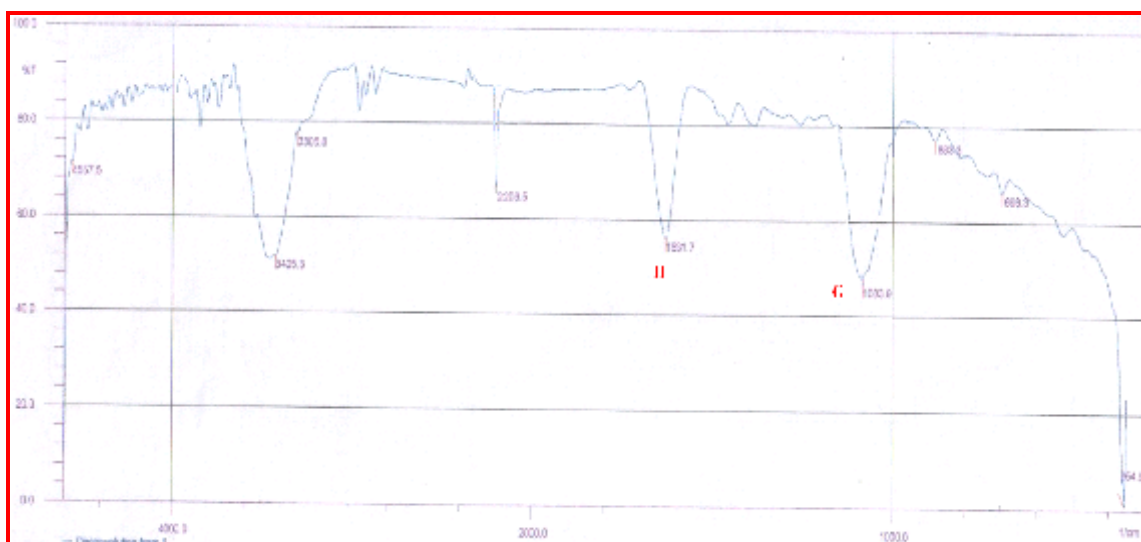
Lorsque le spectre de monomère est comparé avec celui du polymère dopé positivement, on distingue la formation d'une nouvelle bande d'absorption correspondant à l'espèce anionique dopante BF_4^- vers $1000-1100\text{ cm}^{-1}$.

En outre, rappelons que la bande à $2205-2210\text{ cm}^{-1}$ bien caractéristique de la fonction nitrile, se retrouve aussi bien dans les spectres de tous les monomères que dans ceux de tous les polymères.

Une remarque spécifique doit 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 doit être caractéristique de la matrice polymère et correspond à la bande de la liaison entre deux motifs de monomère.

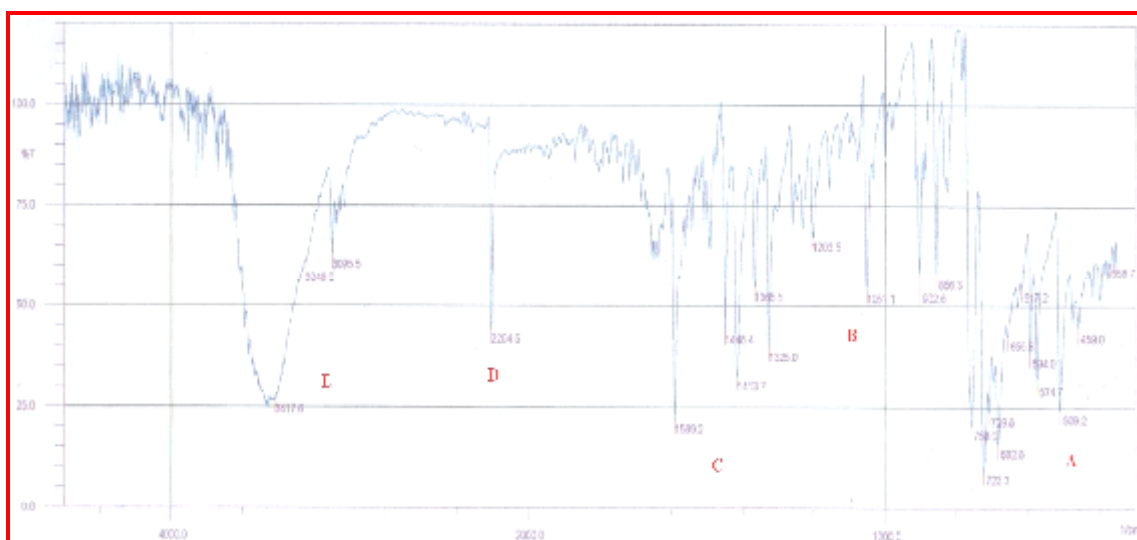


(a)

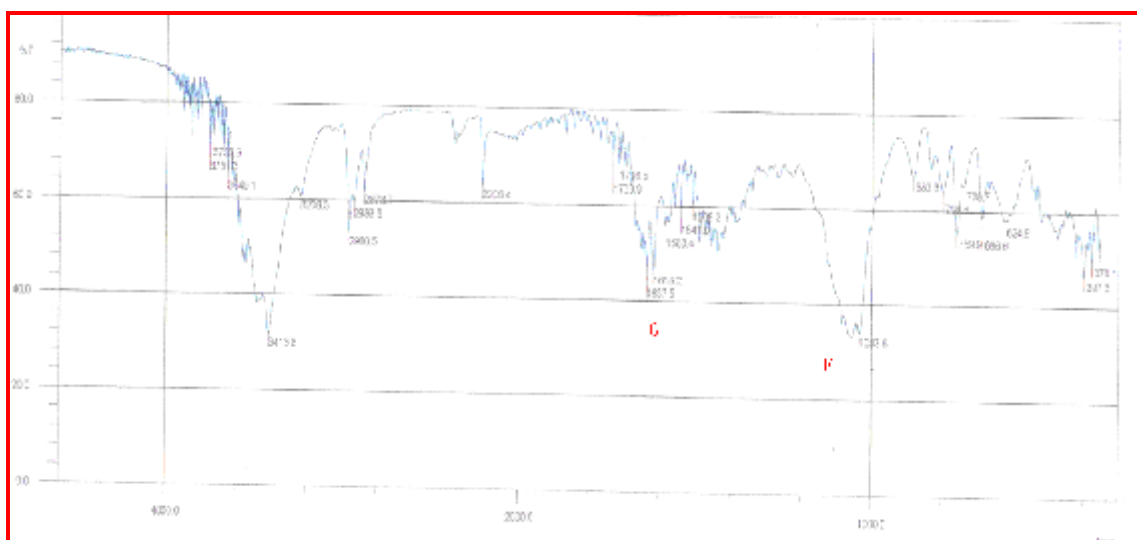


(b)

Figure IV-11 : Spectres IR obtenus par réflexion diffuse sur des poudres de
(a) monomère IV; (b) poly(IV)

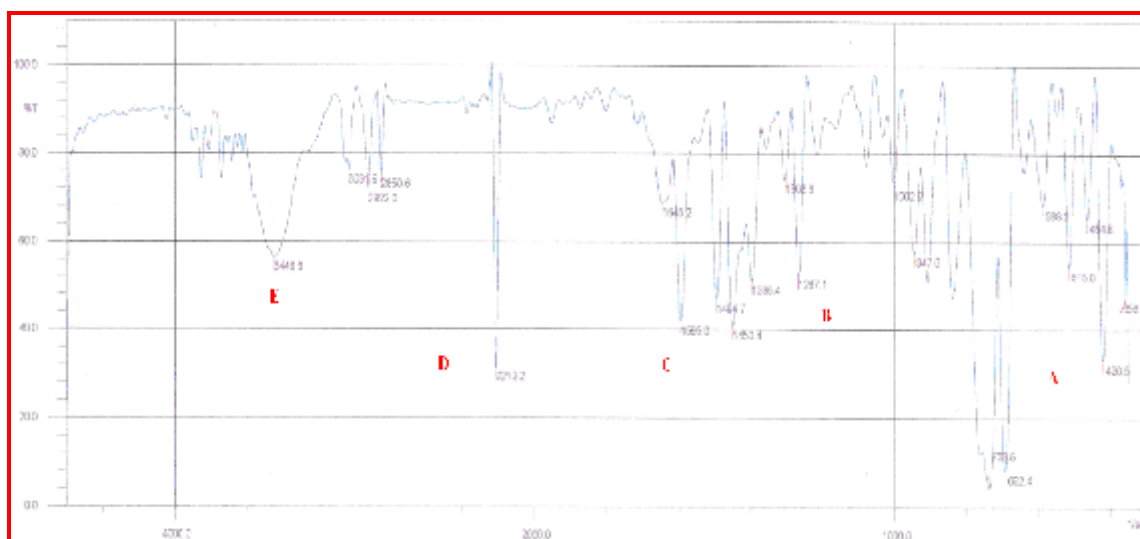


(a)

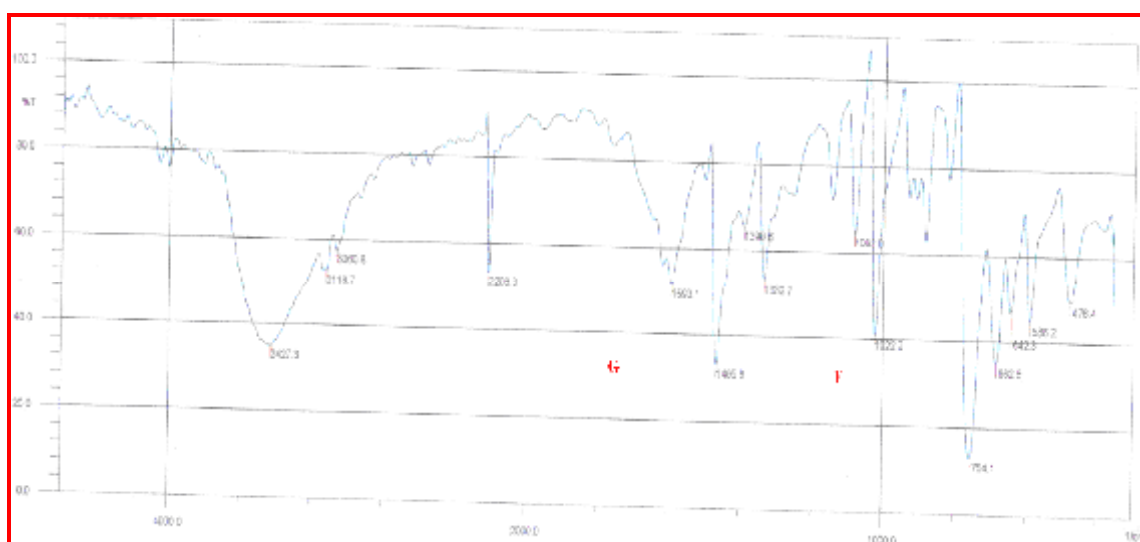


(b)

Figure IV-12 : Spectres IR obtenus par réflexion diffuse sur des poudres de
(a) monomère *V*; (b) *poly(V)*.

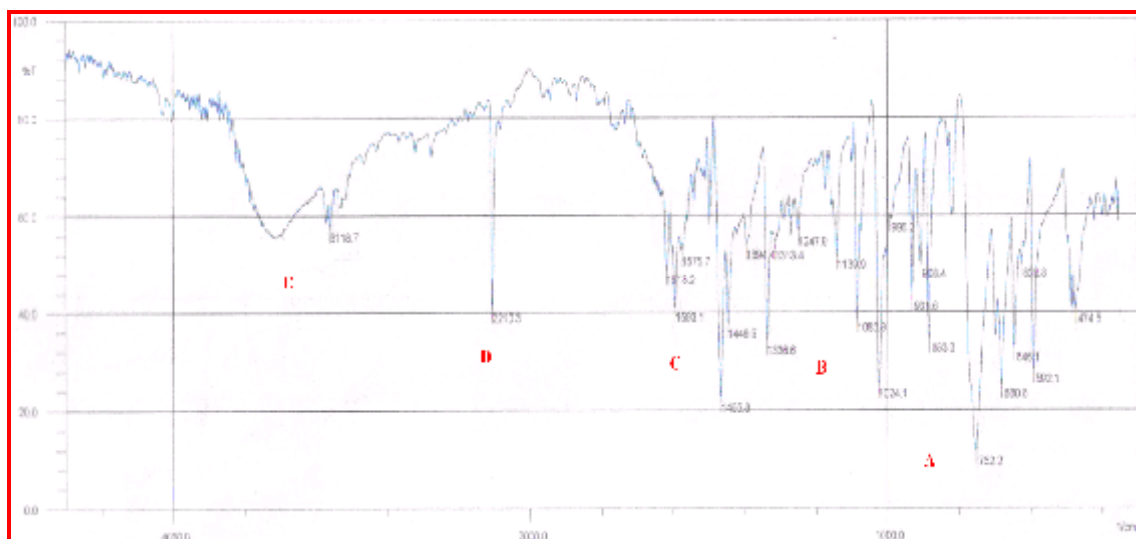


(a)

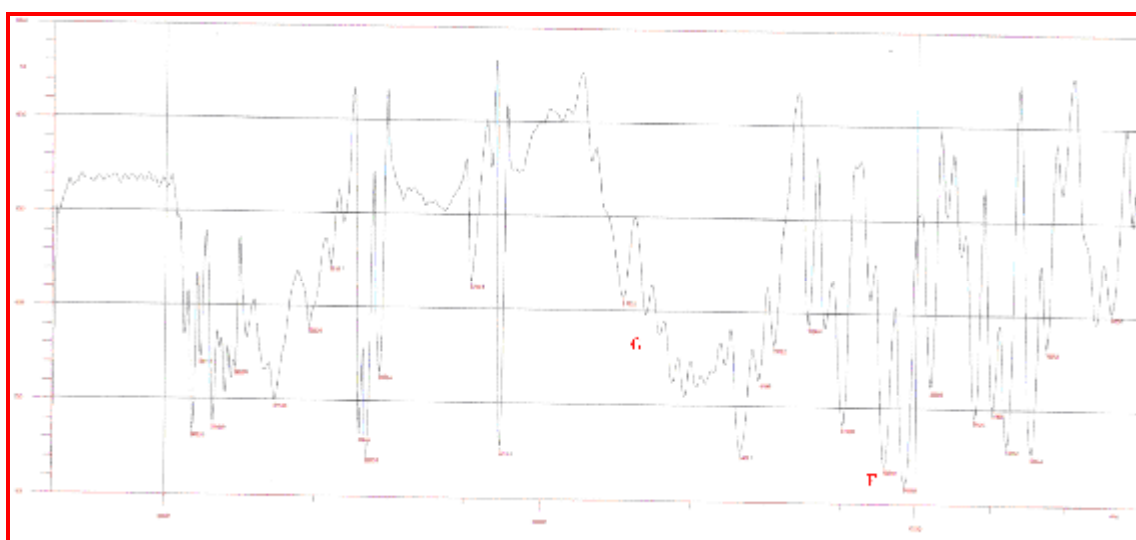


(b)

FigureIV-13: Spectres IR obtenus par réflexion diffuse sur des poudres de (a) monomère (VI) ; (b) poly (VI)



(a)



(b)

Figure IV-14 : Spectres IR obtenus par réflexion diffuse sur des poudres de
(a) monomère (VII); (b) poly (VII)

IV-3-c-Spectroscopie UV visible

Les spectres UV-visible de chaque monomère et polymère à l'état oxydé ont été enregistrés en solution dans le DMF. Les spectres des monomères présentent tous une seule bande d'absorption **A** à des valeurs indiquées dans le tableau IV-2.

Tableau IV-2 : Valeurs de la longueur d'onde d'absorption des quatre monomères

Monomère	Longueur d'onde (nm)
(Diphényl-acrylonitrile)	368
[(Z)2-(2-phényl-3-thién-2-yl)-acrylonitrile]	330
[(Z)2-(2-phényl-3-fluorén-2-yl)-acrylonitrile]	338
[(Z)2-(2-phényl-3-fur-2-yl)-acrylonitrile]	340

Pour chaque polymère, la bande d'absorption **A** est toujours présente avec cependant un petit changement dans les valeurs. Cette bande est accompagnée par une autre plus large **B** qui correspond au dopant BF_4^- qui provient de l'électrolyte support et qui assure l'électroneutralité de la matrice polymérique.

Les valeurs de ces deux bandes pour les quatre polymères sont représentées dans le tableau IV-3.

Tableau IV-3 : Valeurs de la longueur d'one des deux bande A et B pour les quatre polymères

Polymère	A (nm)	B (nm)
Poly(Diphényle acrylonitrile)	325	350-400
poly[(Z)2-(2-phényl-3-thién-2-yl)-acrylonitrile]	280	3500-425
Poly[(Z)2-(2-phényl-3-fluorén-2-yl)-acrylonitrile]	325	350-450
Poly[(Z)2-(2-phényl-3-fur-2-yl)-acrylonitrile]	380	425-550

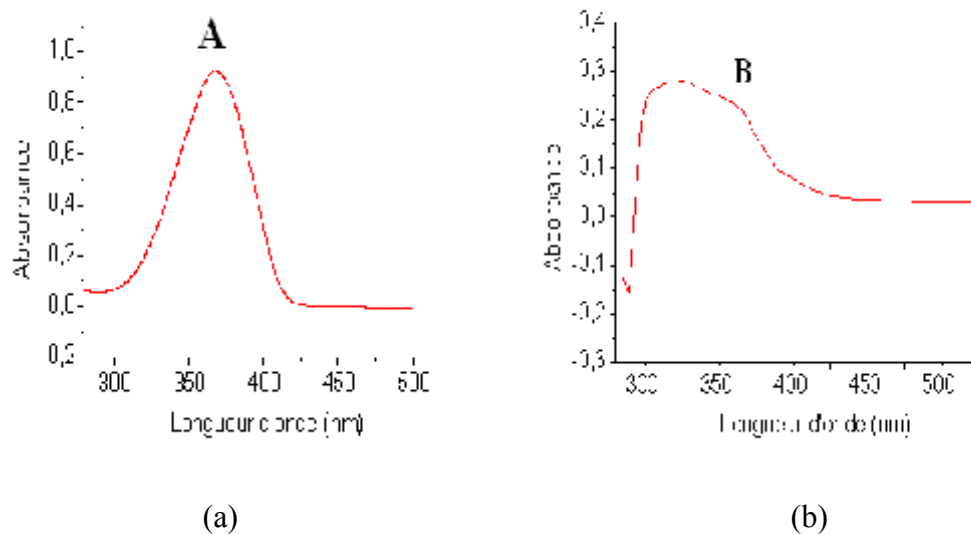


Figure IV-15: Spectres UV- visible enregistrés de
(a) monomère (IV) (b) poly (IV)

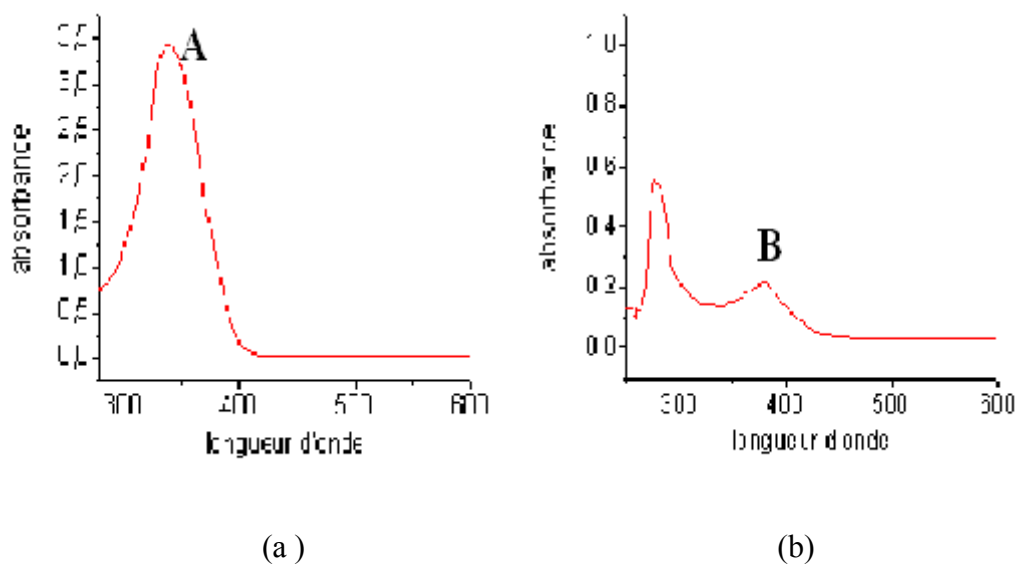


Figure IV-16: Spectres UV- visible enregistrés de
(a) monomère (V) (b) poly (V)

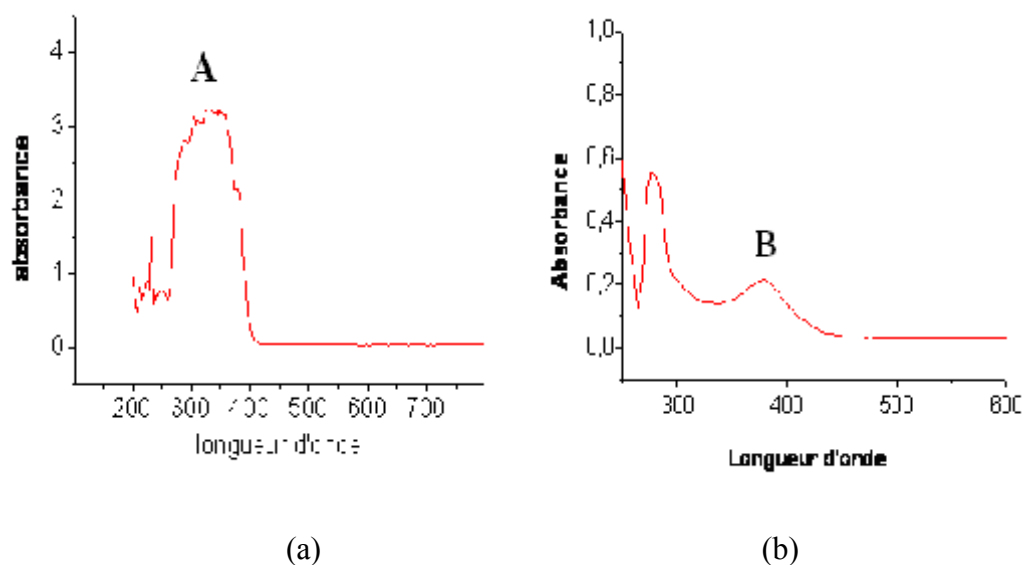


Figure IV-17 : Spectres UV- visible enregistrés de
 (a) monomère (VI) (b) poly (VI)

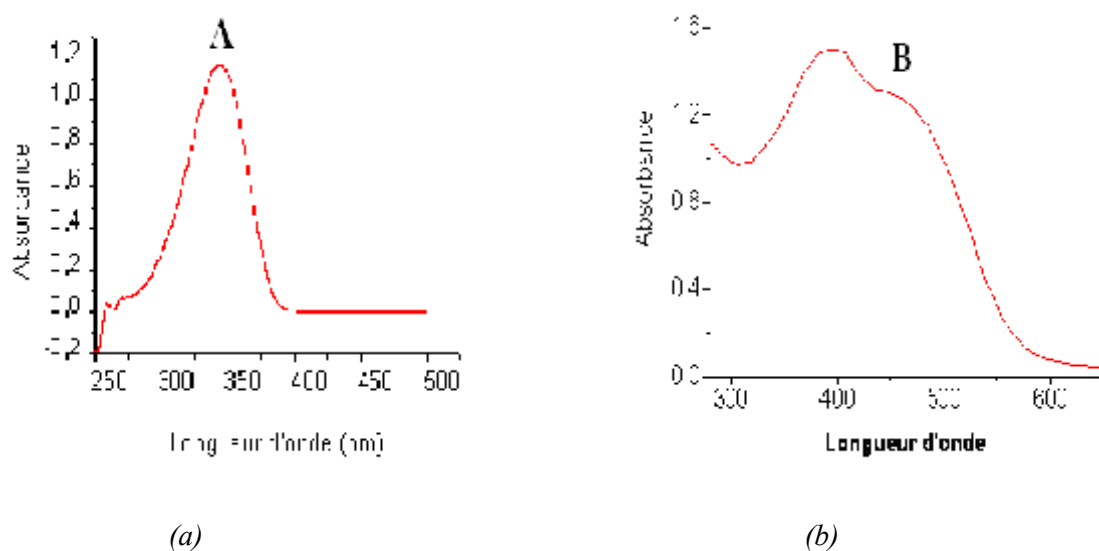


Figure IV-18 : Spectres UV- visible enregistrés de
 (a) monomère (VII) (b) poly (VII)

IV-3-d-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 ensuite par un dépôt de polymère à potentiel fixe (tableau IV-1), est utilisée pour les appréciations de sa conduction par la méthode des deux pointes. Les mesures ont été effectuées pour les deux matériaux les plus conducteurs, les polymères V et VII.

Les valeurs obtenues pour le polymère V sont présentées dans le tableau IV-4 :

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

Tableau IV-4 : Valeurs de $I=f(V)$ mesurées par la méthode des deux pointes du poly (Z)2-(2-phényl- 3-thiën-2-yl)-acrylonitrile.

La figure IV-19 représente la courbe de conductivité du poly (Z)2-(2-phényl-3-thiën-2-yl)-acrylonitrile.

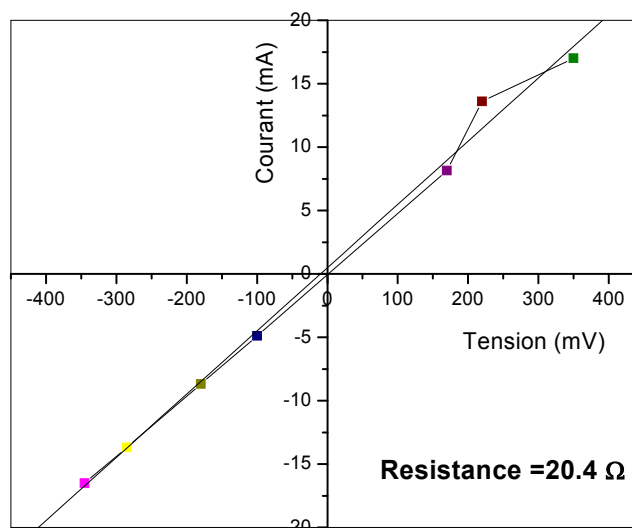


Figure IV-19 : Courbe $I=f(V)$ d'un film du poly(Z)-2-(2-phényl-3-thién-2-yl)-acrylonitrile.

D'après la valeur de la résistance mesurée dans l'échantillon, $R = 20.4 \Omega$, on peut supposer que ce matériau 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 aurait permis de remonter à la résistivité et de confirmer sa nature en la comparant à celle des métaux usuels.

Une autre façon d'estimer la conductivité d'un matériau est de voir l'évolution de la résistance avec la température : si elle croît avec T , c'est un métal ; si elle diminue avec T , c'est un semi-conducteur. Cela fera partie des perspectives de notre travail en collaboration avec les physiciens.

Le tableau IV-5 présente les différentes valeurs de I et V mesurées du poly(Z)-2(2-phényl-3-fur-2-yl)-acrylonitrile et la figure IV-20, la courbe $I=f(V)$.

Tableau IV-5 : Valeurs de $I=f(V)$ mesurées par la méthode des deux pointes du poly(Z)-2(2-phényl-3-fur-2-yl)-acrylonitrile.

V (mV)	I (m A)
87	18
68	14,6
44	10.00
23	5.8
6	2.1
-18	-3.1
-31	-5.9
-57	-10.8

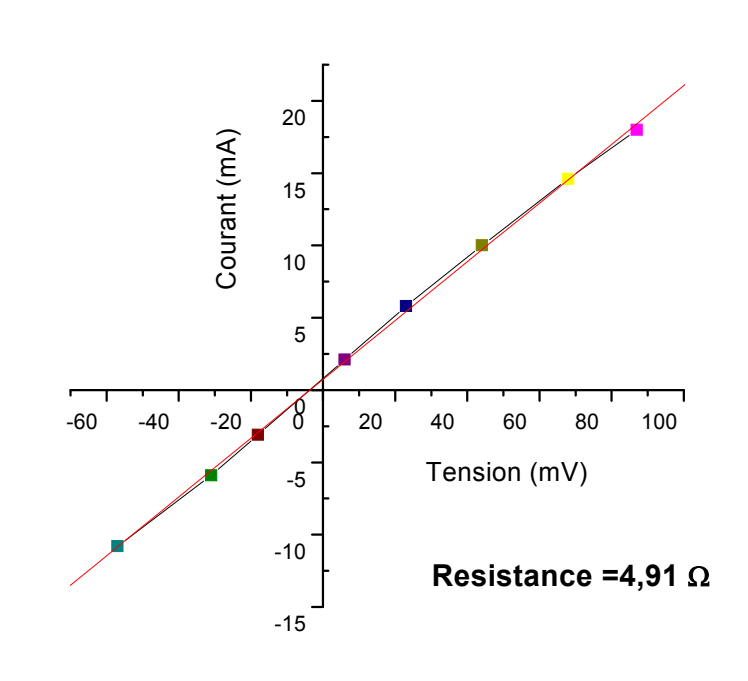


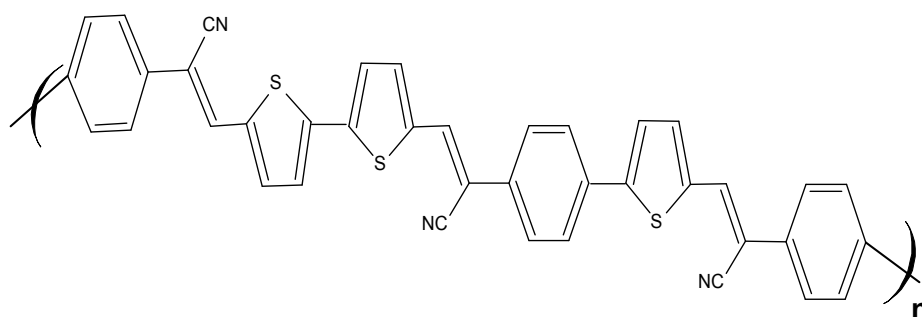
Figure IV-20 : Courbe de la conductivité d'un film de poly (2Z)-(2-phényl-3-furyl-2-yl)-acrylonitrile.

Tenant compte de la valeur trouvée pour R de l'ordre de 5Ω , ce matériau est le plus métallique d'un point de vue propriétés de conduction. Ces résultats restent à revoir par des mesures de conductivité utilisant la méthode des quatre pointes.

IV-5- Calculs théoriques

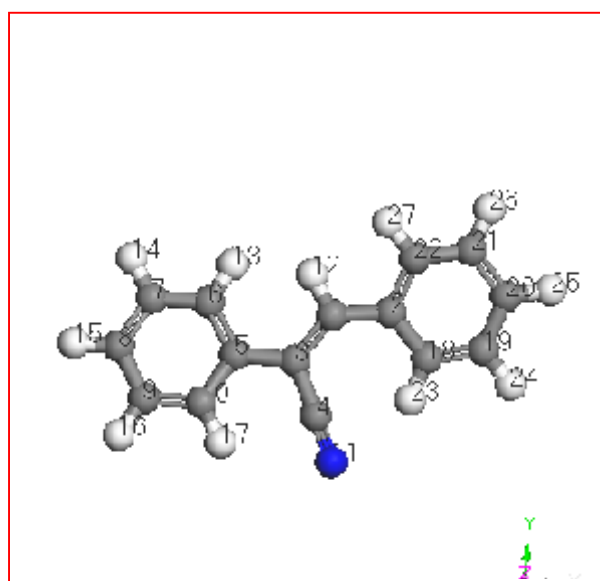
Pour ces quatre composés, nous avons également calculé la densité de charges au niveau des différents sites actifs des radicaux cations pour une électropolymérisation.

Les calculs montrent que pour les deux sites de polymérisation sont ceux attendus (C en rouge). Pour les polymères V, VI et VII, les sites situés sur les parties thiényl, furyl et fluorényl sont plus actifs alors que pour le composé IV, c'est le site proche du nitrile qui présente la plus forte densité. Partant de là, on peut supposer que la polymérisation commence d'abord par le couplage de deux radicaux-cations à partir de ces sites actifs, les sites sur les radicaux thiényles par exemple. Sur un tel polymère, l'électropolymérisation continue par des phényl-thiényl.



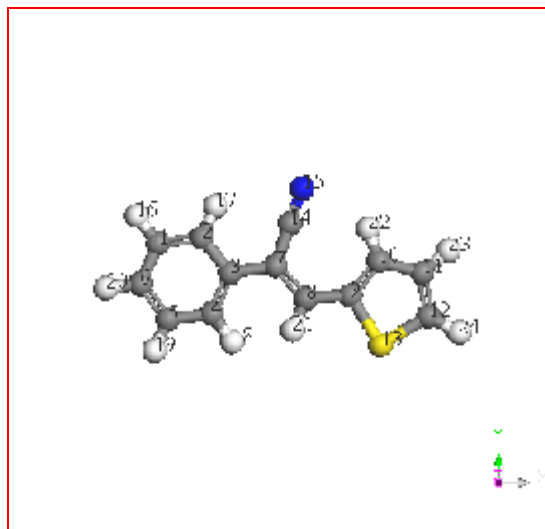
✚ (Z)-2-(2,3-diphényl)-acrylonitrile

	Charge	spin
C(1)	0.026	0.116
C(2)	0.137	0.068
C(3)	0.126	0.157
C(4)	0.273	-0.025
C(5)	0.133	0.073
C(6)	0.002	0.082
C(7)	0.049	-0.023
C(8)	0.083	0.180
C(9)	0.058	-0.019
C(10)	0.013	0.077
N(11)	-0.326	0.069
C(18)	0.004	0.073
C(19)	0.057	-0.021
C(20)	0.091	0.164
C(21)	0.042	-0.020
C(22)	0.042	0.075



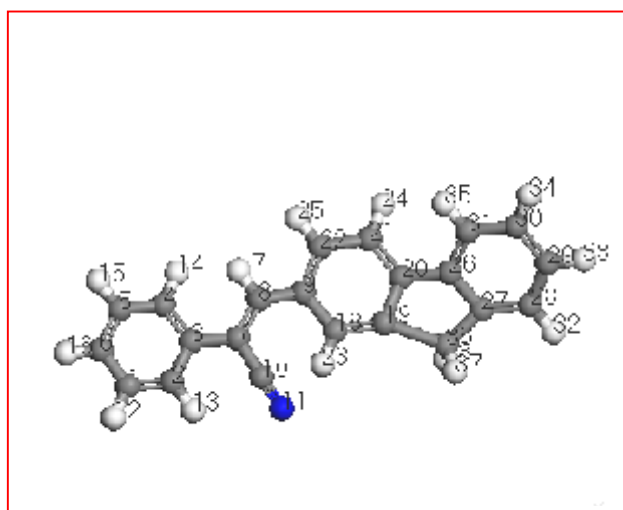
(Z)-2-(2-phényl-3-thién-2-yl)-acrylonitrile

	Charge	spin			
C(1)	-0.028	-0.022	C(8)	0.028	0.061
C(2)	-0.039	0.078	C(9)	0.063	0.108
C(3)	0.073	0.056	C(10)	-0.026	0.090
C(4)	-0.065	0.085	C(11)	0.020	0.009
C(5)	-0.029	-0.028	C(12)	0.049	0.203
C(6)	-0.020	0.173	S(13)	-0.035	-0.006
C(7)	0.061	0.182	C(14)	0.068	-0.031
			N(15)	-0.176	0.073



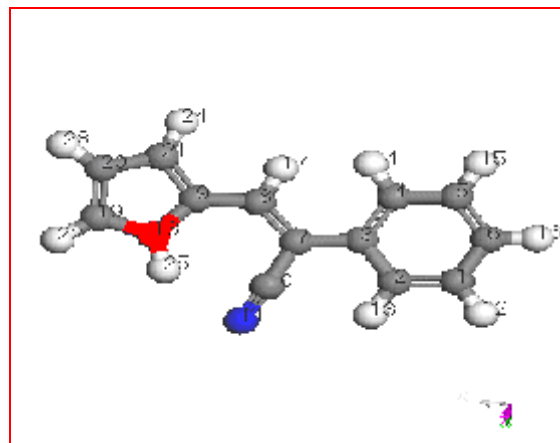
(Z)-2-(2-phényl-3-fluorén-2-yl)-acrylonitril

	Charge	spin
C(1)	0.045	-0.019
C(2)	-0.004	0.063
C(3)	0.130	0.026
C(4)	-0.014	0.063
C(5)	0.036	-0.020
C(6)	0.064	0.119
C(7)	0.141	0.148
C(8)	-0.002	0.009
C(9)	0.091	0.096
C(10)	0.286	-0.022
N(11)	-0.348	0.057
C(18)	-0.060	0.015
C(19)	0.019	0.041
C(20)	0.071	0.118
C(21)	-0.023	0.023
C(22)	0.004	0.038
C(26)	0.081	0.046
C(27)	0.064	0.089
C(28)	-0.005	-0.037
C(29)	0.048	0.137
C(30)	0.030	-0.025
C(31)	-0.018	0.062
C(36)	-0.020	-0.013



🚩 *(Z)*2-(2-phenyl-3-furyl-2yl)-acrylonitrile

	Charge	spin	
C(1)	0.051	-0.025	
C(2)	0.003	0.085	
C(3)	0.137	0.044	
C(4)	-0.011	0.085	
C(5)	0.044	-0.026	
C(6)	0.075	0.167	
C(7)	0.133	0.204	
C(8)	-0.006	0.014	
C(9)	0.313	0.145	
C(10)	0.255	-0.031	
N(11)	-0.339	0.079	
N(18)	-0.284	-0.025	
C(19)	0.229	0.215	
C(20)	0.042	0.025	
C(21)	0.011	0.069	



IV-6-Conclusion

La synthèse anodique des poly(phénylacrylonitrile)s différemment substitués par les groupement phényl, thienyl, fluorenyl et furyl en milieu sec conduit à des polymères possédant un dopage p et parfois un dopage n réversibles dans des domaines de potentiels définis par cette étude. Dans ce travail, nous avons vu que la substitution joue un grand rôle dans la polymérisation et ceci est certainement lié à la stabilité du radical-cation formé lors de l'oxydation du monomère. Les polymères à unités thiophène et furane sont les plus stables et les plus conducteurs.

Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons étudié l'électropolymérisation de quelques monomères synthétisés qui sont soit des dérivés du fluorène soit des arylène-cyanovinylènes. Leur électropolymérisation est effectuée soit par voltamétrie cyclique sur microélectrode de platine en milieu Bu_4NBF_4 10^{-2}M / CH_2Cl_2 soit à potentiel contrôlé fixe par chronocoulométrie 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 polymère déposé sur l'électrode est visible à l'œil nu et étudié par voltamétrie cyclique, 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 deux substrats à base de fluorène ont montré que si le 2-(9H-fluoren-9-ylidène)-éthylmalonate se polymérise dans nos conditions expérimentales, mais à un potentiel très anodique, le (9,9-diéthyléthanoate)fluorène ne subit aucune polymérisation. Ceci a pu être expliqué à partir des voltamogrammes : pour le premier composé, le potentiel du pic d'oxydation du monomère en radical-cation et celui attribué au pic de suroxydation du polymère sont séparés de plus de 100mV, permettant ainsi de former le polymère en imposant le potentiel adéquat ; par contre, pour le deuxième composé, ces deux pics sont pratiquement confondus, empêchant alors toute formation de polymère.

Cependant, si du fluorène est additionné en concentration dix fois moins importante au milieu électrolytique contenant le fluorène 9,9-disubstitué, celui-ci polymérise à un potentiel et en traçant le voltamogramme d'oxydation de ce mélange, on constate que potentiels du pic d'oxydation du monomère et celui du pic de suroxydation sont mieux séparés. Le spectre infrarouge du polymère formé par ce mélange montre la présence de la bande correspondant à la fonction ester, ce qui permet de penser que ce matériau est bien formé de fluorène et de fluorénylidène.

L'étude cathodique par voltamétrie cyclique des deux polymères a montré que seul le poly[2-(9H-fluoren-9-ylidène)-éthylmalonate] présente un dopage négatif .

Ajoutons que les calculs de densité de spin du radical-cation confirment que les sites attendus de polymérisation sont les mêmes que pour le fluorène pur, c'est-à-dire les positions 2 et 7 pour cette molécule. Cependant, dans le cas de la polymérisation du mélange fluorène - (9,9-diéthyléthane)fluorène, nous ne savons pas comment sont agencés les deux sortes de molécules entre elles.

Les résultats concernant l'étude comparative d'électropolymérisation entre les quatre autres substrats étudiés, qui sont des arylène-cyanovinylènes, ont montré que le (Z)2-(3-thiën-2-yl-2-phényl)acrylonitrile et le (Z)2-(3-fur-2-yl-2-phényl)-acrylonitrile fournissent des polymères stables et promettent une bonne conductivité. D'un autre côté, le polymère à unité thiophène possède un dopage n réversible. En considérant la structure des quatre monomères, 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 des quatre polymères, on retrouve la bande bien caractéristique de la fonction nitrile vers $2205\text{-}2210\text{ cm}^{-1}$.

Ajoutons que les calculs de densité de charge au niveau des différents sites actifs des radicaux cations ont montré que c'est le site proche du nitrile qui présente la plus forte densité et à partir de ce résultat, nous avons proposé un agencement des molécules de monomères dans la matrice polymère.

Nous concluons sur les perspectives de ce travail qui correspondront à la mesure de la conductivité des polymères synthétisés, à l'adhérence du dépôt et également, dans la mesure du possible, à tester leur utilisation en électronique comme diodes organiques.



Bibliographie

- [1] T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polym. Sci. Chem. Ed.*, 12 (1974) 11
- [2] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 16 (1977) 578
- [3] C. K. Chiang, C. R. Fisher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, *Phys. Rev. Lett.*, 39 (1977) 1098
- [4] M. Sato, S. Tanaka, K. J. Kaeriyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 873
- [5] J. Roncali, *Chem. Rev.*, 92 (1992) 711
- [6] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, G.P. Gardini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979) 635
- [7] D. Moon, A. B. Padias, H. K. Hall, T. Huntoon, P. D., Clavert, *Macromolecules*, 28 (1995) 6205
- [8] D. Ivory, M. Miller, G.G. Sowa, J. M. Shacklette, L. W. Chance, R. R. Baughman, R H., *J. Chem. Phys.*, 71 (1979) 1506
- [9] M. Rehim, A. D. Schluter, G. Wegner, *Makromol. Chem.*, 191 (1990) 1991
- [10] A.G. MacDiarmid, J.E. Chiang, M. Haipern, W.S. Huang,; S. L. Mu, N.L. Somarisi, W. Wu, S.I. Yaniger, *Molec. Cryst. Liq. Cryst.*, 121 (1985) 173
- [11] C. Yong, P. Smith, A.J. Heeger, *Synth. Met.*, 55-57 (1993) 3514
- [12] X. G. Li, M. R. Huang, Y. Yang, *Polym. J.*, 32 (2000) 348
- [13] B. Zhao, K. G. Neoh, E.T. Kang, *Chem. Mater.*, 12 (2000) 1800
- [14] M. Leclerc, *J. Polym. Sci. Chem., Part A : Polym. Chem.*, 39 (2001) 2867
- [15] M. Sato, S. Tanaka, K. Kaeriyama, *Synth. Met.*, 18 (1987) 229
- [16] J.-Y. Bergeron, L. H. Dao, *Macromolecules*, 25 (1992) 3332
- [17] S. Winkels, M.M. Lohrengel, *Electrochim. Acta*, 42 (1997) 3117
- [18] T.F. Otero, J. Rodriguez, E. Angulo, C. Santamaria, *Synth. Met.*, 55:57 (1993) 3713
- [19] Y. Kervella, M. Armand, O. Stephan, *J. Electrochem Soc.*, 148, H155 (2001)
- [20] G. Yu, *Synth. Met.* 80 (1996) 143
- [21] A. J. Heeger, *Sol. State Commun.*, 107 (1998) 111
- [22] P. Novak, K. Müller, K.S.V. Santhanam, O. Haas, *Chem. Rev.*, 97 (1997) 202
- [23] C. Arbizzani, M. Mastragostino, L. Meneghello, *Electrochim. Acta* 41 (1997) 21
- [24] A. Laforgue, P. Simon, J-F Fauvarque, *Synth. Met.* 123 (2001) 311

- [25] B. Wessling, *Adv. Mater.* 6 (1994) 226
- [26] a- T. Tüken, B. Yazici, M. Erbil, *Progress in Organic Coatings*, 51 (2004) 205
b- T. Tüken, B. Yazici, M. Erbil, *Progress in Organic Coatings*, 53 (2005) 38
c- T. Tüken, B. Yazici, M. Erbil, *Appl. Surf. Sci.*, 239 (2005) 398
- [27] A.F. Diaz, J.A. Logan, *J. Electroanal. Chem.*, 11 (1980) 111
- [28] G. Heywang, F. Jonas, *Adv. Mater.*, 4 (1991) 116
- [29] F. Jonas, K. Lerch, *Kunststoffe*, 87 (1997) 1401
- [30] T. Taka, *Synth. Met.*, 41 (1991) 1177
- [31] G.K. Chandler, D. Pletcher in “*Electrochemistry, Specialist Periodical Reports*”, Chap. 3, Vol. 10, 117 (1985)
- [32] J. Rault-Berthelot, Thèse d'état, Rennes (1986)
- [33] (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)
- [34] J.L. Bredas, G.B. Street, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 309
- [35] R. Sugimoto, S. Takda, H.B. Gu, K. Yoshino, *Chem. Express*, 1,635 (1986)
- [36] F. Naso, *J. Mater. Chem*, 14, 11,2004
- [37] M. Troupel, Y. Rollin, S. Sibill, J. Perichon, J.F. Fauvarque, *J. Organomet. Chem*, 202, (1980)435
- [38] G. Schiavon, G. Zotti, G. Botempelli, *J. Electroanal. Chem.*, 161(1984)323
- [39] G. Schiavon, G. Zotti, *J. Electroanal. Chem.*, 163(1984)385
- [40] Z. Xu, G. Horowitz, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, 246(1988)467
- [41] G. Schiavon, G. Zotti, G. Botempelli, *J. Electroanal. Chem.*, 186(1985)191
- [42] S. Zecchin, G. Schiavon, R. Tomat, G. Zotti, *J. Electroanal. Chem.*, 251(1986)377
- [43] K. Imanachi, M. Satoh, Y. Yasuda, R. Tsushima, S. Aoki, *J. Electroanal. Chem.*, 242 (1988)203.
- [44] M. D. Levi, C. Lopez, E. Viel, M. A. Vorotyntev, *Electrochimica Acta*, 42(5) (1997) 757
- [45] A.G. Mac Diarmid, *Synth. Met.*, 125 (2002) 11
- [46] A.J. Heeger, *Synth. Met.*, 125 (2002) 23
- [47] C.D. Diakoumakos, J.A. Mikroyannilès, *J. Appl. Polym. Sci.*, 54, 1994, 2063
- [48] C.J. Xia, C.A. Rigoberto, *Macromolecules* 34 (2001) 6922

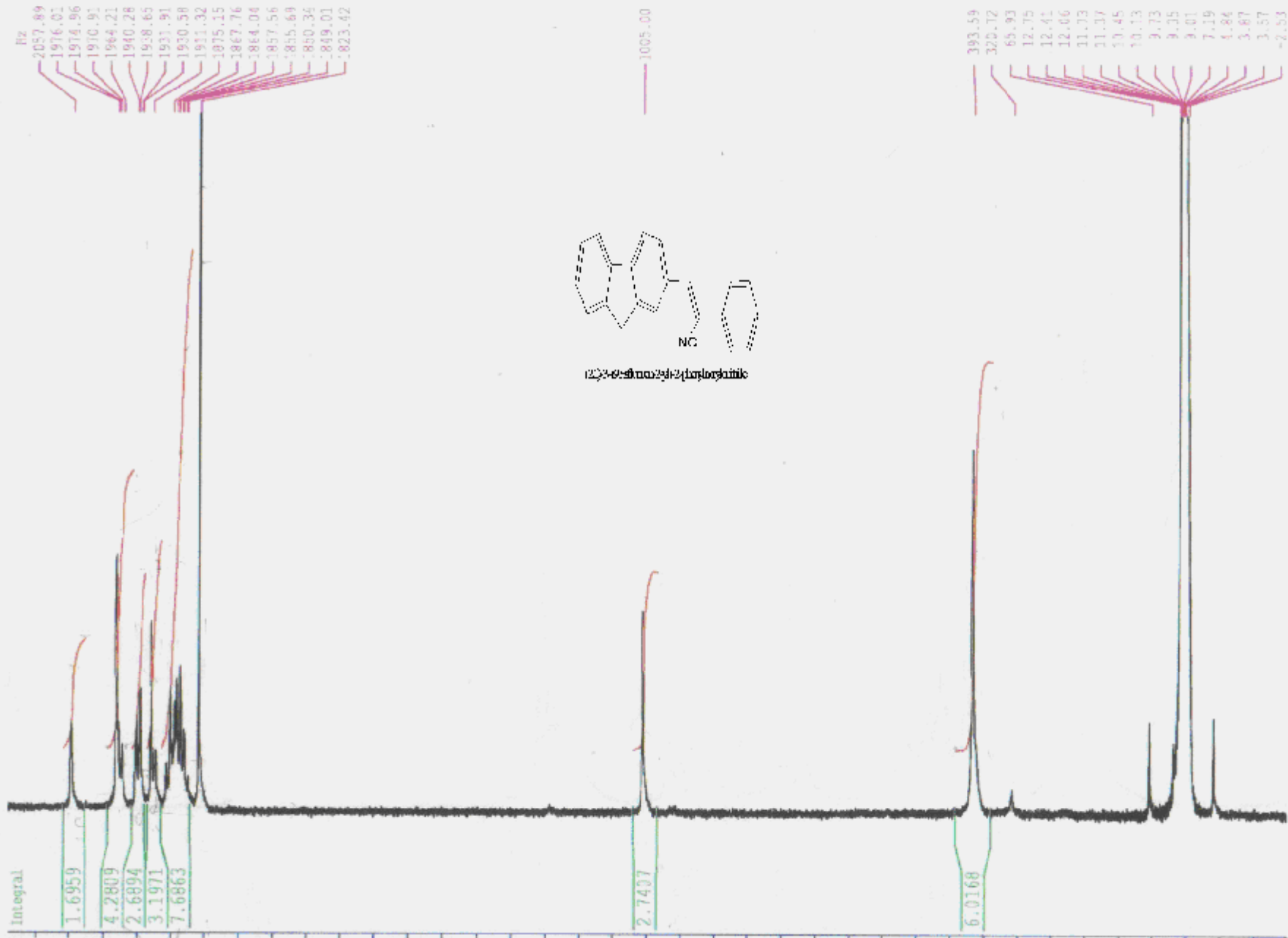
- [49] G. Alberghina, M.E. Amato, A. Corsaro, S. Fisichella, G. Scarlata, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* (1985) 353
- [50] J. Rault-Berthelot; C. Rosé; M.M. Granger; E. Raoult; *J. Electroanal. Chem.* 466(1999) 144
- [51] Pagani, G. Berlin, A. Canavesi, A. Schiavon, G. Zecchin, S. Zotti, *G. Adv. Mater.*, 8, 1996, 819
- [52] J. Rault- Berthelot, L. Angely, J.Delaunay et J. Simonet, *New J. Chem.*, 11(6), 1987, 487.
- [53] H.S.Sharma ; S.M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2) E61-E68 (2004)
- [54] N.J. Nystuen, M.B. Jones, *J. Polym. Sc. Polym. Chem. Ed.*, 23, 1433 (1985)
- [55] L. Janiszewska, R.A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.*, 135(1), 116 (1988)
- [56] G. Shiavon, G. Zotti, G. Botempelli, *J. Electroanal. Chem.*, 186, 191 (1985)
- [57] S. Zecchin, G. Shiavon, R. Tomat, G. Zotti, *J. Electroanal. Chem.*, 215, 377 (1986)
- [58] J. Rault-Berthelot, J. Simonet, *J. Electroanal. Chem.*, 182, 187 (1985)
- [59] R.J. Waltman, A.F. Diaz, J. Bargon, *J. Electrochem. Soc.*, 132(3), 631 (1985)
- [60] J. Rault-Berthelot, *Recent Res. Devel. in Macromol. Res.*, 3(1998)
- [61] J. Rault-Berthelot, M.M. Granger, J. Simonet, H. Le Deit, V. Le Menn-Questaigne, M. Massaoudi, J. Tahri-Hassani, *J. Chim. Phys.*, 92, 867 (1995)
- [62] J. Rault-Berthelot, J. Simonet, *New J. Chem.*, 10(3), 169 (1986)
- [63] J. Rault-Berthelot, L. Angely, j. Delaunay, J. Simonet, *New J. Chem.*, 11, 487 (1987)
- [64] J. Rault-Berthelot, G. Mabon, J. Simonet, *J. Electroanal. Chem.*, 240, 355 (1988)
- [65] J. Rault-Berthelot, M.A. Oriliac, J. Simonet, *Electrochim Acta*, 33, 811 (1988)
- [66] J. Rault-Berthelot, V. Questaigne, G. Peslerbe, J. Simonet, *New J. Chem.*, 13, 45 (1989)
- [67] J. Rault-Berthelot, J. Simonet, *Synth. Met.*, 33, 329 (1989)
- [68] H. Le Deit, J. Rault-Berthelot, J. Simonet, *Synth. Met.*, 47, 373 (1992)
- [69] J. Rault-Berthelot, C. Rozé, M.M. Granger, *J. Electroanal. Chem.*, 435(1-2), 157 (1997)
- [70] J. Rault-Berthelot, C. Rozé, *J. Electroanal. Chem.*, 436(1-2), 85 (1997)
- [71] J. Rault-Berthelot, C. Rozé, *J. Chim. Phys.*, 95, 1188 (1998)
- [72] J. Rault-Berthelot, E. Raoult, *Synth. Met.*, 123(1), 101 (2001)

- [73] J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Maclay, R.H. Friend, P.L. Burn, A.B. Holmes, *Nature*, 347 (1990) 539
- [74] C. Kvarnström, A. Ivaska in: *Handbook of Organic Molecules and Polymers*, H.S. Nalwa (Ed), Vol 4, Wiley, New York (1997)
- [75] P. Damlin, C. Kvarnström, H. Neugebauer, A. Ivaska, *Synth. Met.* 123 (2001) 141
- [76] L.O. Péres, J. H.P. Hutley, J. Gruber, *Electrochemistry Communications*, 6 (2004) 1141
- [77] J. Roncali, *Chem. Rev.*, 97 (1997) 173
- [78] J. Rault-Berthelot; C. Rosé; M.M. Granger; E. Raoult; *J. Electroanal. Chem.* 466(1999) 144-154
- [79] J.R. Smith, N.M. Ratcliffe, P.A. Cox, S.A. Campbell, *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, 91 (15) (1995) 2331



Annexes

Spectre proton :ECH: LBMSF



Current Data Parameters

NAME	lbmsf
EXNO	1
PROCNO	1

F2 - Acquisition Parameters

Date	50000
Time	15.04
INSTRUM	spect
PROBHD	5 mm QNP 1H
PULPROG	zg30
TD	32768
SOLVENT	CDCl3
NS	64
DS	2
SWH	5520.267 Hz
FIDRES	0.168466 Hz
AQ	2.9680116 sec
RG	812.7
DN	90.575 usec
DE	129.39 usec
TE	300.0 K
DI	1.0000000 sec
FI	12.00 usec
DS	129.39 usec
SFO1	250.1322512 MHz
NUC1	1H
PL1	-6.00 dB

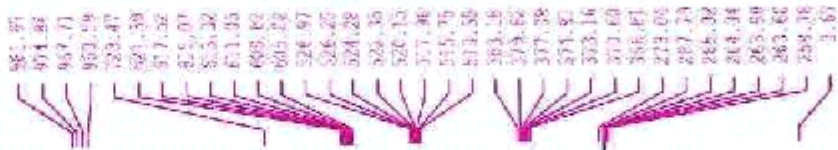
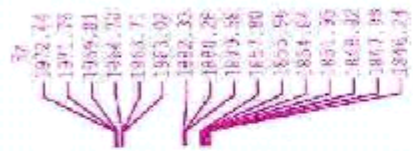
F2 - Processing parameters

SI	32768
SF	250.1300000 MHz
WDW	no
SFO	0
LB	0.00 Hz
GB	0
PC	2.00

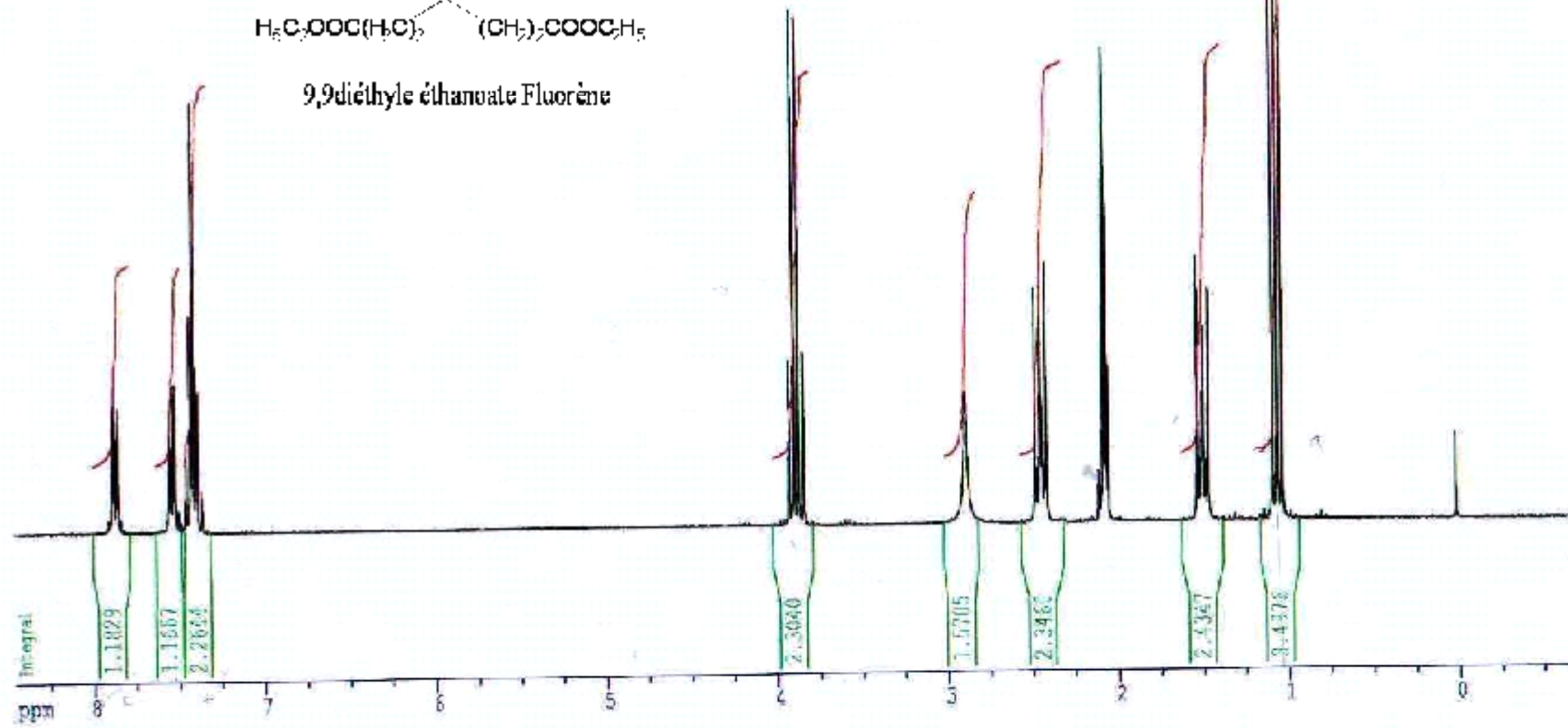
1D NMR plot parameters

CI	23.00 cm
F1P	8.674 ppm
F1	2174.60 Hz
F2P	-0.702 ppm
F2	-188.11 Hz
FPMN	0.01069 ppm
HSCN	102.72661 Hz

Spectre proton



9,9-diéthyle éthaneate Fluorène



Current Data Parameters

NAME	140010
EXPNO	1
PROCNO	1
PROCPS	1

F2 - Acquisition Parameters

Date_	06/09/02
Time	11.39
INSTRUM	spect
PROBHD	5 mm QNP 1H
PULPROG	zgpg30
TD	32768
SOLVENT	acetone
NS	400
DS	2
SWH	5520.207 Hz
FIDRES	0.148444 Hz
AQ	2.5000114 sec
RG	382
WE	50.275 msec
DE	649.35 msec
TE	300.4 K
D1	1.00000000 sec
D2	12.00 msec
DELTA	129.33 msec
STPC	250.1372417 Min
HWET	10
ETA	-6.60 dB

F2 - Processing parameters

SI	32768
CF	250.1300000 MHz
WDW	no
SSB	0
LB	0.00 Hz
GB	0
PC	2.00

1D NMR plot parameters

CA	23.05 Hz
PC1	8.451 ppm
PC2	2114.22 Hz
PC3	-4.845 ppm
PC4	-166.91 Hz
PC5	0.14640 ppm/Hz
HJCM	18.9252 Hz/cm

Hz
2040.03
2039.40
1958.05
1949.82
1948.74
1947.91
1941.98
1940.25
1939.03
1881.02
1880.27
1872.83
1872.13
1866.51
1822.46
1818.71
1817.39
1813.63
1797.20

725.33
526.99
526.24
524.33
522.40
520.20
518.00
516.89
515.80
514.77
513.60

285.49

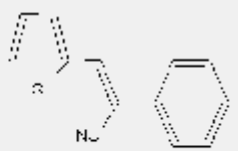
3.00
2.52

Current Data Parameters	
NAME	1stst
EXPO	1
PROCNO	1

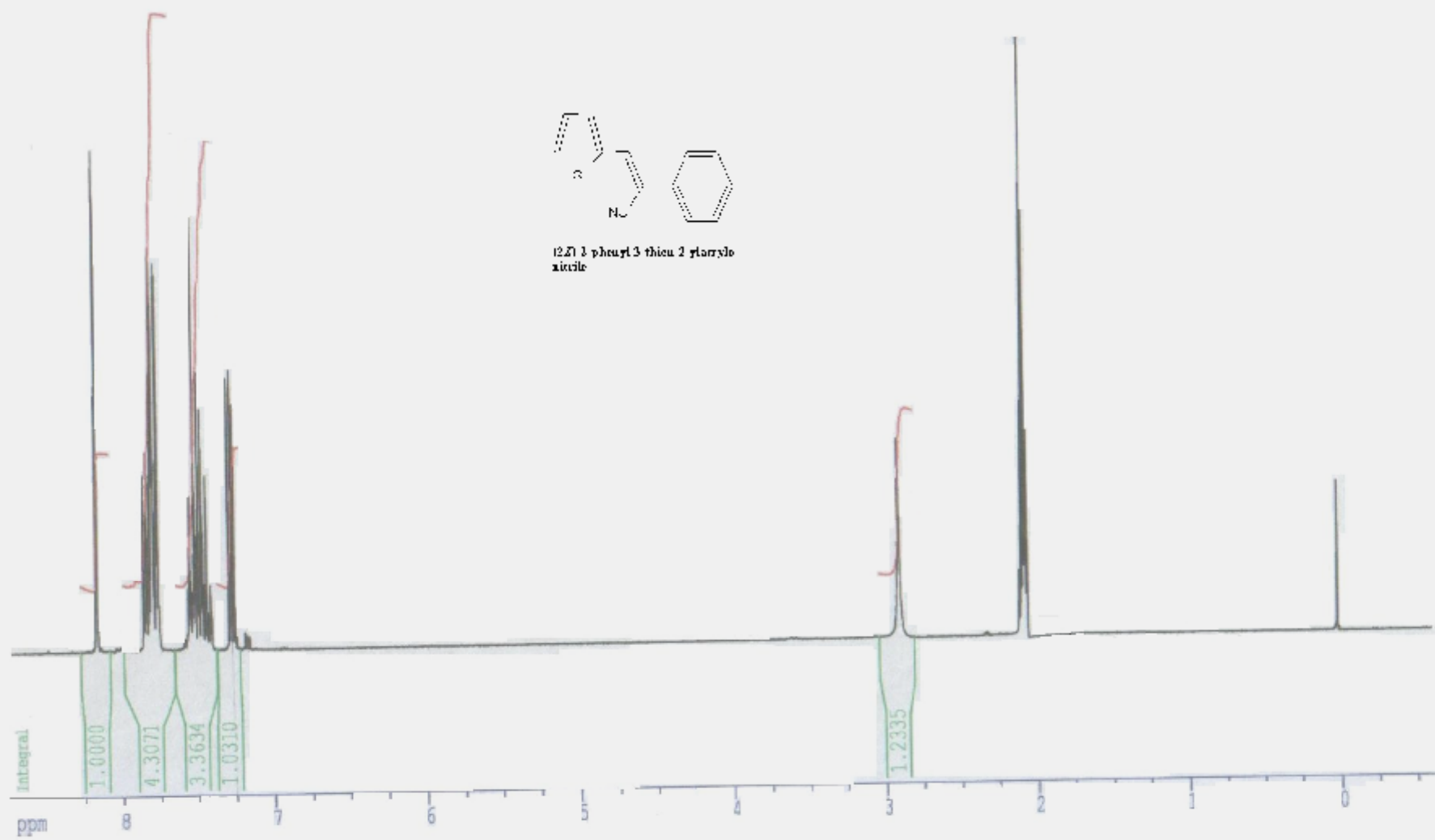
F2 - Acquisition Parameters	
Date_	504000
Time	11.31
INSTRUM	spect
PROBHD	1 mm QNP 1H
PULPROG	zg30
TD	32768
SOLVENT	CDCl3
MS	64
DS	2
SWH	5520.287 Hz
FIDRES	0.168466 Hz
AQ	2.9680116 sec
RG	362
DN	90.575 um
DE	129.39 um
TE	300.0 K
D1	1.0000000 sec
P1	12.00 um
DE	129.39 um
SFO1	250.132512 MHz
HDC1	1H
PL1	-4.00 dB

F2 - Processing parameters	
SF	32768
SE	250.1300000 MHz
WDW	no
SSB	0
LB	0.00 Hz
GB	0
PC	2.00

ID NMR plot parameters	
CX	23.00 cm
F1	8.723 ps
F2	2181.89 Hz
F2P	-0.604 ps
F2	-151.65 Hz
SPHCH	0.40562 ps
HDCM	101.45838 Hz



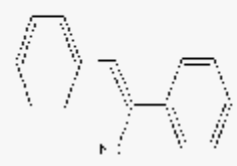
1-phenyl-3-thiourea-2-pyridylsulfide



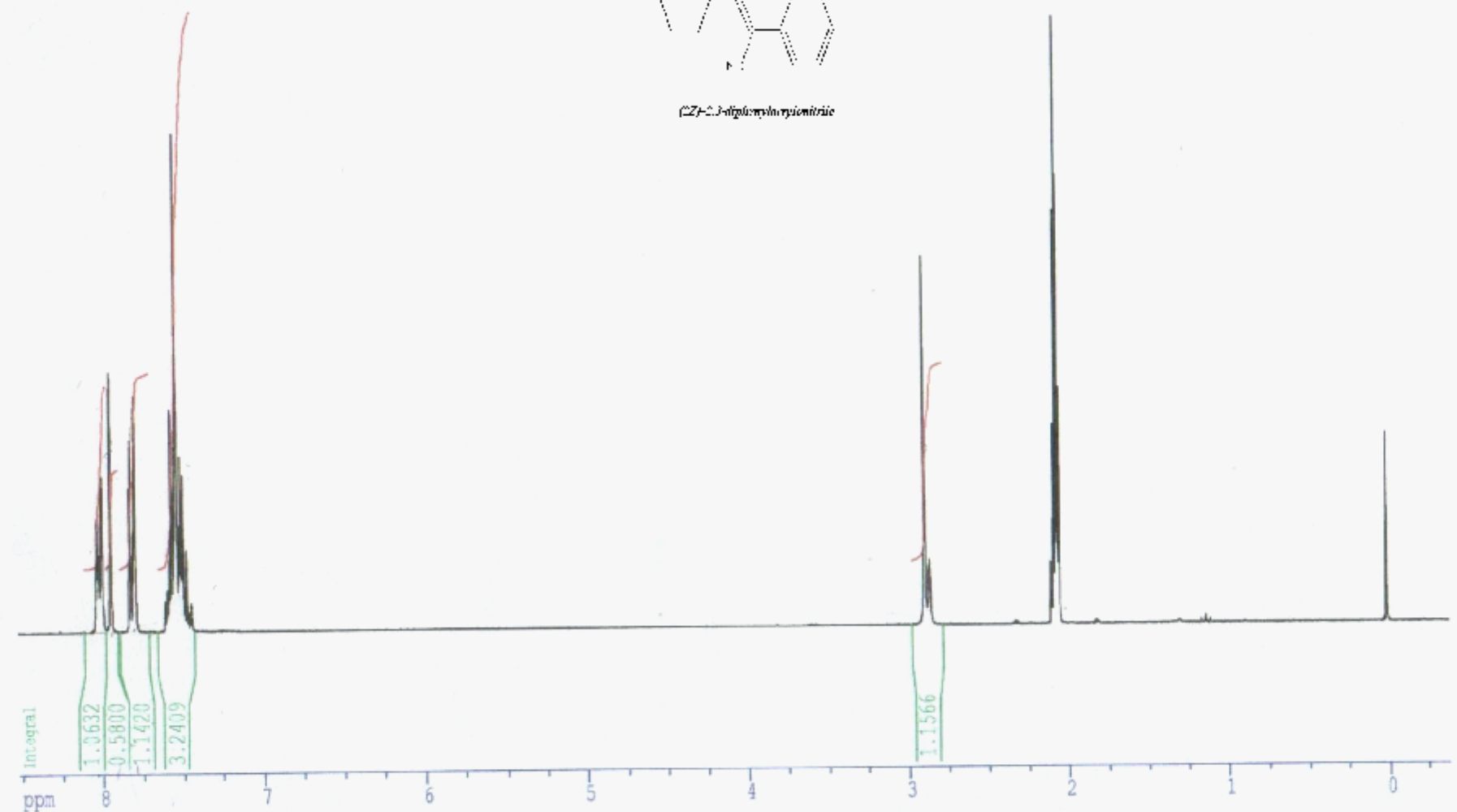
Hz
 2000.12
 1987.98
 1959.16
 1957.58
 1950.77
 1949.44
 1894.14
 1893.51
 1887.79
 1887.01
 1886.16
 1885.29
 1884.66
 1879.63
 1879.00
 1875.88

724.47
 716.03
 527.09
 526.33
 524.88
 524.10
 522.44
 520.25
 518.05
 515.84
 513.64
 511.49

4.00
 1.80



(Z)-2-phenylacrylonitrile



Cur
 NAME
 EXPNO
 PROCN
 F2
 Oct
 Time
 INSTR
 PROCB
 PULPR
 TD
 SOLVE
 NS
 DS
 SWH
 FIDRES
 AQ
 RG
 DN
 JE
 YS
 D1
 F1
 DE
 SF01
 NUC1
 P11
 F2 -
 S1
 RF
 MW
 SSB
 LB
 GB
 PC
 1D M
 CX
 F1P
 P1
 F2P
 F2
 FPMO
 ROOM

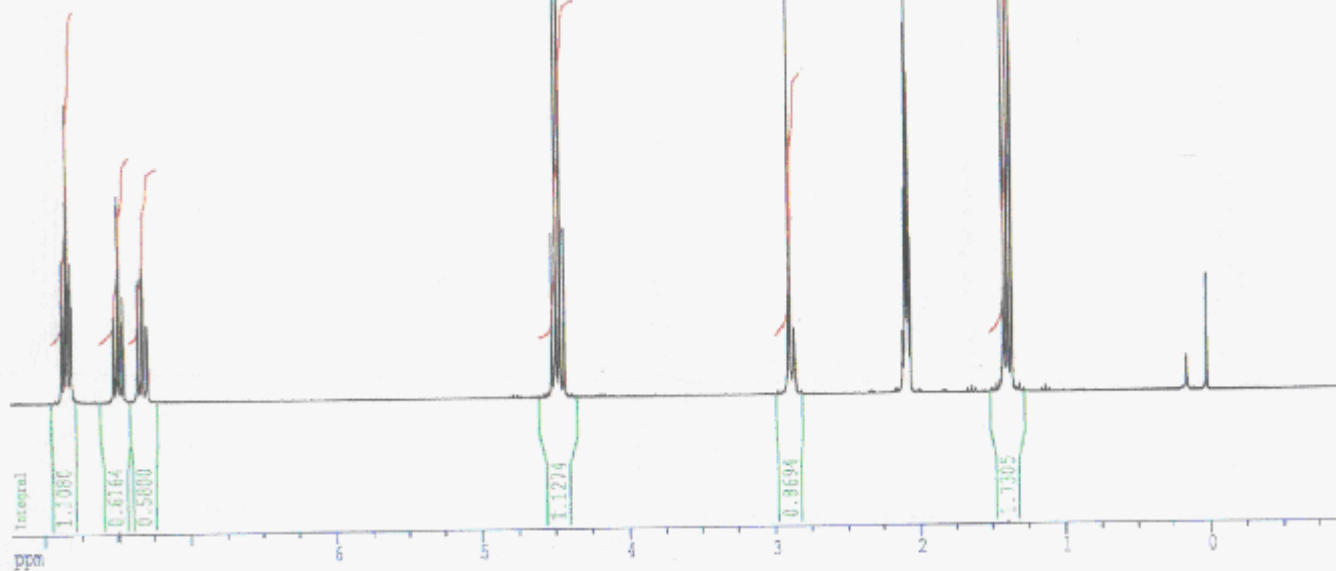
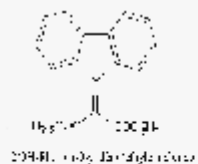
Spectre proton :ECH: LBMSFJ

1606.13
1561.35
1460.12
1354.30
1233.92
1153.16
1092.48
1042.90
1011.19
1004.89
1001.76
1000.59
1000.50
1000.46
1000.34

1129.34
1121.82
1114.29
1107.37

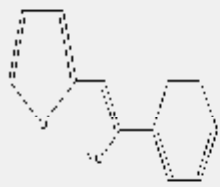
721.63
713.27
556.95
556.27
548.23
522.09
520.13
517.94
515.73
513.57
508.01
502.42
500.33
338.19

36.52
4.00

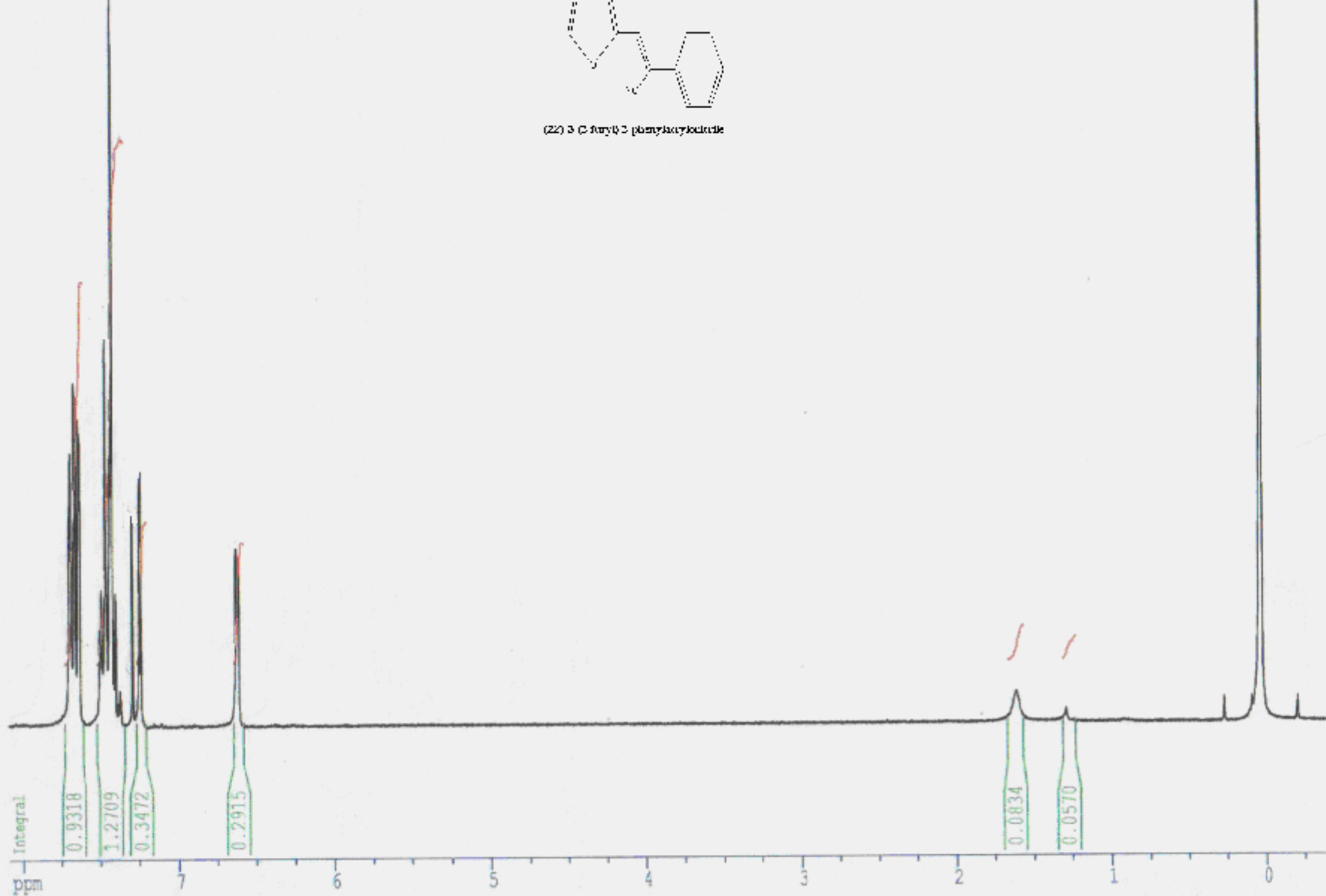


Current Data Parameters
NAME (user)
EXPNO 1
PROCNO 1
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 200808
Time 16.11
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm QNP 1H
PULPROG zgpg30
TD 32768
SOLVENT water
NS 64
DS 2
SWH 5170.281 Hz
FIDRES 0.188464 Hz
AQ 2.9180114 sec
RG 512
OR 93.375 umax
DE 179.35 umax
TE 300.2 K
D1 1.00000000 sec
D2 12.00000000 sec
D3 125.19000000 sec
DPO1 150.1321512 MHz
NUC1 13
FL1 -4.00 dB
F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 250.1302000 MHz
WDW no
SSB 0
LB 0.00 Hz
GB 0
PC 7.00
D0 NMR plot parameters
CH 23.00 cm
F12 9.227 ppm
F1 2417.92 Hz
F22 -2.498 ppm
F2 -224.57 Hz
FANCU 1.15675 ppm/cm
GAM 91.22898 Hz/cm

1924.64
 1922.98
 1917.23
 1916.23
 1915.01
 1909.96
 1908.81
 1908.21
 1867.00
 1859.05
 1858.22
 1856.32
 1823.24
 1813.06
 1809.46
 1657.39
 1655.59
 1653.78
 1652.01



(2Z)-3-(3-oxo-1-phenylprop-2-en-1-yl)pyrrolidine



401.41
 321.09

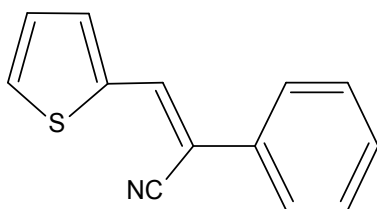
65.96
 21.58
 10.62
 9.88
 7.36
 4.12
 -52.35

Current Data Parameters
 NAME 1hmsfu
 ENVIRO 1
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date 500000
 Time 14.36
 INSTRUM spect
 PROBD 5 mm QNP 1H
 PULPROG zg30
 TD 32768
 SOLVENT CDCL3
 NS 64
 DS 2
 SWH 5520.287
 FIDRES 0.168466
 AQ 2.9680116
 AC 812.7
 DN 90.575
 DE 129.39
 TE 300.0
 D1 1.0000000
 P1 12.00
 DE 129.39
 SFO1 250.1322512
 NSC1 18
 PC -6.00

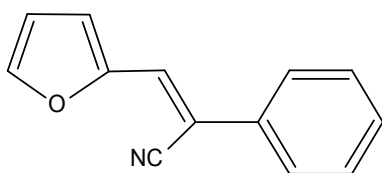
F2 - Processing parameters
 ST 32768
 SF 250.1300000
 NW 64
 SSB 0
 LB 0.00
 GB 0
 PC 2.00

1D NMR plot parameters
 CH 23.00
 F1P 8.082
 F1 2021.46
 F2P -0.402
 F2 -100.60
 FWHM 0.36886
 SSCM 52.26372



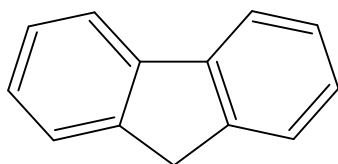
(2Z)-2-phenyl-3-thien-2-ylacrylonitrile

Molecular Formula	= C ₁₃ H ₉ N S
Formula Weight	= 211.283
Composition	= C(73.90%) H(4.29%) N(6.63%) S(15.18%)
Molar Refractivity	= 65.21 ± 0.3 cm ³
Molar Volume	= 175.3 ± 3.0 cm ³
Parachor	= 473.5 ± 4.0 cm ³
Index of Refraction	= 1.666 ± 0.02
Surface Tension	= 53.1 ± 3.0 dyne/cm
Density	= 1.204 ± 0.06 g/cm ³
Dielectric Constant	= Not available
Polarizability	= 25.85 ± 0.5 10 ⁻²⁴ cm ³
Monoisotopic Mass	= 211.04557 Da
Nominal Mass	= 211 Da
Average Mass	= 211.286375 Da



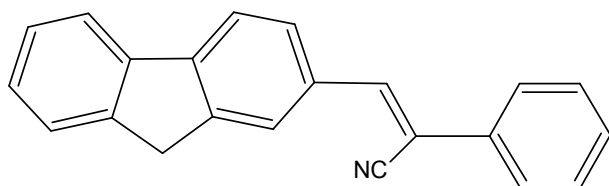
(2Z)-3-(2-furyl)-2-phenylacrylonitrile

Molecular Formula	= C ₁₃ H ₉ N O
Formula Weight	= 195.217
Composition	= C(79.98%) H(4.65%) N(7.17%) O(8.20%)
Molar Refractivity	= 59.13 ± 0.3 cm ³
Molar Volume	= 168.6 ± 3.0 cm ³
Parachor	= 444.3 ± 4.0 cm ³
Index of Refraction	= 1.618 ± 0.02
Surface Tension	= 48.1 ± 3.0 dyne/cm
Density	= 1.157 ± 0.06 g/cm ³
Dielectric Constant	= Not available
Polarizability	= 23.44 ± 0.5 10 ⁻²⁴ cm ³
Monoisotopic Mass	= 195.068414 Da
Nominal Mass	= 195 Da
Average Mass	= 195.221291 Da



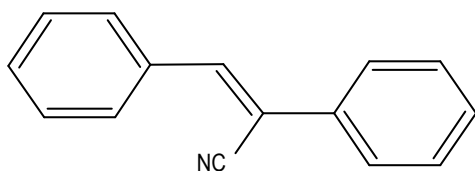
9H-fluorene

Molecular Formula	= C ₁₃ H ₁₀
Formula Weight	= 166.219
Composition	= C(93.94%) H(6.06%)
Molar Refractivity	= 53.79 ± 0.3 cm ³
Molar Volume	= 148.3 ± 3.0 cm ³
Parachor	= 386.7 ± 4.0 cm ³
Index of Refraction	= 1.645 ± 0.02
Surface Tension	= 46.2 ± 3.0 dyne/cm
Density	= 1.120 ± 0.06 g/cm ³
Dielectric Constant	= 3.05 ± 0.1
Polarizability	= 21.32 ± 0.5 10 ⁻²⁴ cm ³
Monoisotopic Mass	= 166.07825 Da
Nominal Mass	= 166 Da
Average Mass	= 166.223239 Da



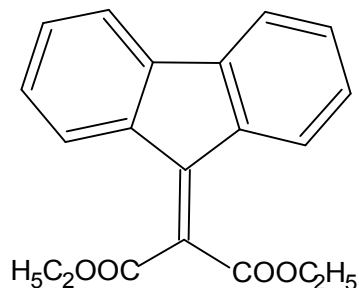
(2Z)-3-(9H-fluoren-2-yl)-2-phenylacrylonitrile

Molecular Formula	= C ₂₂ H ₁₅ N
Formula Weight	= 293.361
Composition	= C(90.07%) H(5.15%) N(4.77%)
Molar Refractivity	= 94.37 ± 0.3 cm ³
Molar Volume	= 244.7 ± 3.0 cm ³
Parachor	= 669.8 ± 4.0 cm ³
Index of Refraction	= 1.697 ± 0.02
Surface Tension	= 56.0 ± 3.0 dyne/cm
Density	= 1.198 ± 0.06 g/cm ³
Dielectric Constant	= Not available
Polarizability	= 37.41 ± 0.5 10 ⁻²⁴ cm ³
Monoisotopic Mass	= 293.120449 Da
Nominal Mass	= 293 Da
Average Mass	= 293.369174 Da



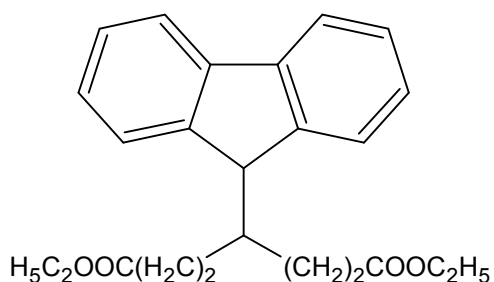
(2Z)-2,3-diphenylacrylonitrile

Molecular Formula	= C ₁₅ H ₁₁ N
Formula Weight	= 205.255
Composition	= C(87.77%) H(5.40%) N(6.82%)
Molar Refractivity	= 66.83 ± 0.3 cm ³
Molar Volume	= 185.8 ± 3.0 cm ³
Parachor	= 490.3 ± 4.0 cm ³
Index of Refraction	= 1.638 ± 0.02
Surface Tension	= 48.4 ± 3.0 dyne/cm
Density	= 1.104 ± 0.06 g/cm ³
Dielectric Constant	= Not available
Polarizability	= 26.49 ± 0.5 10 ⁻²⁴ cm ³
Monoisotopic Mass	= 205.089149 Da
Nominal Mass	= 205 Da
Average Mass	= 205.260012 Da



2(9H-Fluoren-9-ylidène)éthyle malonate

Molecular Formula	= $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4$
Formula Weight	= 322.355
Composition	= C(74.52%) H(5.63%) O(19.85%)
Molar Refractivity	= $89.35 \pm 0.3 \text{ cm}^3$
Molar Volume	= $263.2 \pm 3.0 \text{ cm}^3$
Parachor	= $696.0 \pm 6.0 \text{ cm}^3$
Index of Refraction	= 1.594 ± 0.02
Surface Tension	= $48.9 \pm 3.0 \text{ dyne/cm}$
Density	= $1.224 \pm 0.06 \text{ g/cm}^3$
Dielectric Constant	= Not available
Polarizability	= $35.42 \pm 0.5 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$
Monoisotopic Mass	= 322.12051 Da
Nominal Mass	= 322 Da
Average Mass	= 322.361525 Da



9,9diéthyle éthanoate Fluorène

Molecular Formula	= $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_4$
Formula Weight	= 378.461
Composition	= C(76.17%) H(6.92%) O(16.91%)
Molar Refractivity	= $107.88 \pm 0.3 \text{ cm}^3$
Molar Volume	= $329.2 \pm 3.0 \text{ cm}^3$
Parachor	= $856.3 \pm 6.0 \text{ cm}^3$
Index of Refraction	= 1.569 ± 0.02
Surface Tension	= $45.7 \pm 3.0 \text{ dyne/cm}$
Density	= $1.149 \pm 0.06 \text{ g/cm}^3$
Dielectric Constant	= Not available
Polarizability	= $42.76 \pm 0.5 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$
Monoisotopic Mass	= 378.18311 Da
Nominal Mass	= 378 Da
Average Mass	= 378.469481 Da

Résumé

Le travail présenté dans ce mémoire apporte une contribution à la synthèse de polymères organiques conducteurs par voie électrochimique. L'électropolymérisation sur anode est facile à contrôler et donne de meilleurs résultats que d'autres méthodes chimiques.

L'oxydation anodique de quelques monomères synthétisés qui sont soit des dérivés du fluorène soit des arylène-cyanovinylènes en milieu organique Bu_4NBF_4 0.2M/ CH_2Cl_2 a été suivie par la voltamétrie cyclique et chronocoulométrie.

Si le 2-(9H-fluoren-9-ylidène)-éthylmalonate polymérise et présente un dopage positif en oxydation et un dopage négatif en réduction, le (9,9-diéthyléthanoate)-fluorène ne subit la polymérisation que si on additionne du fluorène en concentration dix fois moins importante au milieu électrolytique contenant le fluorène 9,9-disubstitué.

Parmi les quatre arylène-cyanovinylènes étudiés, seuls le (Z)2-(2-phényl-3-fur-2-yl)-acrylonitrile et le (Z)2-(2-phényl-3-thièn-2-yl)-acrylonitrile fournissent des polymères stables promettant une bonne conductivité et seul le composé à unité thiophène présente un dopage négatif.

Les calculs théoriques de densité de charge des radicaux cations ont montré que les sites actifs d'électropolymérisation sont ceux attendus.

Mots clés.

Polymères organiques conducteurs, oxydation anodique, voltamétrie cyclique, fluorène 9,9-substitué, arylène-cyanovinylènes.

Abstract

The work presented in this memory contributes a share to the conducting organic polymer synthesis per electrochemical way. The electropolymerisation on anode is easy to control and gives better results than other chemical methods.

The anodic oxidation of some synthesized monomers which are either derived from fluorene or of arylene-cyanovinyls in organic medium Bu_4NBF_4 0.2M/ CH_2Cl_2 was followed by the cyclic voltametry and chronocoulometry. If the 2 (9H-fluoren-9-ylidene) - éthylmalonate polymerizes and presents a positive doping in oxidation and a negative doping in reduction, it (9,9-diéthyléthanoate) - fluorene undergoes polymerization only if one adds with fluorene in less important concentration ten times in the electrolytic medium containing 9,9-disubstituted fluorene.

Among four studied arylene-cyanovinyls, only it (Z) 2 (2-phenyl-3-fur-2-yl-) - acrylonitrile and it (Z) 2 (2-phényl-3-thièn-2-yl-) - acrylonitrile provide stable polymers promising a good conductivity and only the compound with unit thiophene presents a negative doping.

Theoretical calculations of π spin density of the radicals cations showed that the active sites of electropolymerisation are those awaited.

ملخص

لقد قمنا من خلال العمل المقدمة باصطناع البوليميرات العضوية الناقلة بالطريق الالكتروكيميائية الالكتروتعددية على الانود تعتبر من أسهل وانجح الطرق المستعملة في الكيمياء. الأكسدة الانودية لبعض المونيميرات مثل الفليوران و مشتقاته 2 (3 ار-2-ايل-2-) (اكربلو نتريل في وسط عضوي قد درست بالفولطمترى الحلقية و الكرونوكلمترى.

لقد وجدنا أن 2(فليوران-9-ايليدان)-ايل مالونا قد تعدد و انه يملك خاصية الحقن الموجب في الأكسدة و خاصية الحقن السالب في الإرجاع وجدنا أن (9.9 دياثيل اتانوات)فليورلن الذى يتعدد بإضافة الفليوران.

ولقد وجدنا أيضا أنمن بين مشتقاته 2 (3 ار-2-ايل-2-) (اكربلو نت وحده أذى يحتوى على التيوفان و الفران تعطى بوليميرات من النوعية الجيدة ولها خصائص ناقليه معتبرة. ووحده التيوفان له حقن موجب.

الحسابات النظرية للكثافة الالكترونية للجدر الكاتيوني أثبتت صحة توقعاتنا فيما يخص مواقع التعدد