

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mentouri de Constantine
Faculté des Sciences exactes
Département de Chimie

En co-direction avec
l'Université Paris Diderot- Paris7-

N° D'ordre :
Série :

Thèse de doctorat ès-sciences
Spécialité : Chimie Analytique et Physique
Option : Electrochimie Moléculaire

Présentée par

Mounia GUERGOURI épouse BENSEGUENI

*Synthèse, étude et applications potentielles
de nouveaux polymères*

Soutenue le 25/ 06 / 2012

Jury :

Mr. Mustapha BENCHARIF	Professeur à l'Université Mentouri-Constantine	Président
Mr. Mustapha MAJDOUB	Professeur à l'Université de Monastir-Tunisie	Examineur
Mr. Nourredine BENALI-CHERIF	Professeur à l'Université Abbès Laghrou-Khenchela	Examineur
Mr. Belkacem NESSARK	Professeur à l'Université Ferhat Abbas-Sétif	Examineur
Mr. Mohamed JOUINI	Professeur à l'Université Paris Diderot-Paris7	Co-directeur
Mme Leïla BENCHARIF	Professeur à l'Université Mentouri-Constantine	Directeur

Remerciements

*Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont été effectués aux laboratoires de Chimie des Matériaux de Constantine à l'Université Mentouri de Constantine , et ITODYS à l'Université de Paris-Diderot (Paris 7). Je souhaiterais tout d'abord, remercier les directeurs respectifs de ces laboratoires, professeur **Mustapha Bencharif** et professeur **Michel Delamar** pour m'avoir accueillie au sein de leurs laboratoires.*

*Je tiens à remercier Madame le professeur **Leila Bencharif**, de m'avoir encadré et dirigé tout au long de ma thèse à travers ses conseils précieux qu'elle m'a apportés et pour sa disponibilité, sa noblesse et sa grande gentillesse.*

*Mes plus vifs remerciements vont au professeur **Mohamed Jouini**, à qui j'apporte une reconnaissance particulière, pour son co-encadrement, sa constante disponibilité, sa patience, le partage de ses connaissances et la confiance qu'il m'a témoignée. La formation dont j'ai bénéficié durant 18 mois sous sa direction m'a été très enrichissante.*

*J'adresse mes respectueux remerciements aux professeurs **Mustapha Majdoub**, **Nouredine Benali-Cherif** et **Belkacem Nessark**, pour m'avoir fait l'honneur d'être membres du jury.*

*Je remercie chaleureusement **Gregory Duprey**, pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée, pour le savoir-faire qu'il m'a transmis et pour les discussions très intéressantes et fructueuses, qui ont contribué largement au bon déroulement de ce travail.*

*Mes remerciements vont également au docteur **Christian Perruchot**, pour son aide au quotidien, dans l'interprétation des résultats et dans les mesures d'XPS et de Spectroélectrochimie qu'il a réalisé pour moi . Merci également à Sophie Nowak pour les mesure d'ATG.*

Une pensée particulière va à Amani Chams que je n'oublierai jamais et à toutes les personnes que j'ai pu rencontrer durant mon stage à ITODYS, en particulier Sarra Gam-Derouich, Samia Mahouche, Nabiha Maslah, Chantal Eid, Rym Boubekri sans oublier Faïza Mameche.

Un grand merci à l'ensemble des membres de l'équipe de notre laboratoire LCM de Constantine.

Enfin, je remercie du fond du cœur, et ne remercierai jamais assez, ma mère, mon mari, ma sœur et mes frères, pour leur soutien inconditionnel et leur amour.

Sommaire

<i>Introduction générale</i>	1
<i>Chapitre 1 : Les polymères π-conjugués de l'élaboration aux applications</i>	4
Introduction.....	6
I. Les polymères conducteurs organiques.....	7
1) <i>Le polyacétylène</i>	7
2) <i>Les polymères polyhétérocycliques</i>	8
II. Les applications potentielles des polymères conducteurs organiques	8
III. La Synthèse des polymères conducteurs organiques.....	10
1) <i>La synthèse chimique</i>	10
2) <i>La synthèse électrochimique</i>	10
a) Polymérisation cathodique.....	10
b) Polymérisation anodique.....	11
c) Paramètres contrôlant l'électrosynthèse anodique	11
d) Mécanisme d'électropolymérisation.....	13
IV. La conductivité des polymères	14
1) <i>La théorie de la conduction dans les polymères</i>	14
2) <i>Le dopage du polymère conducteur</i>	17
V. La famille des polyanilines (PANIs).....	18
1) <i>Le dopage de la PANI</i>	20
2) <i>Quelques propriétés de la PANI</i>	21
a) Les propriétés électriques.....	21
b) Les propriétés opto-électroniques.....	22
c) Les propriétés d'inhibition de la corrosion	22
VI. La famille des polydiamines (PDAs).....	23
1) <i>Quelques propriétés des PDAs</i>	24
a) Les propriétés électriques.....	24
b) Les électrodes modifiées.....	24
c) Les propriétés d'inhibition de la corrosion	25
VII. La famille des polyazométhines (PAMs).....	25
1) <i>La fonctionnalisation du groupe latéral</i>	26
2) <i>Le concept du dopage dans les PAMs</i>	26
3) <i>Quelques propriétés des PAMs</i>	27
a) Les propriétés électriques.....	27
b) La photo- et l'électroluminescence (PL/EL).....	28
c) Les propriétés complexantes	29
d) Les propriétés d'inhibition de la corrosion.....	29
VIII. Objectifs du travail.....	30
Références.....	32

Chapitre 2 : Préparation et étude des propriétés du poly(o-tolidine) 38

Introduction	40
I. Étude électrochimique du monomère o-tolidine (OT).....	41
1) Comportement électrochimique de l'OT.....	41
2) Electropolymérisation de l'OT par voltamétrie cyclique (VC).....	43
3) Caractérisation électrochimique du POT préparé par VC.....	44
4) Calcul du taux de dopage du POT.....	46
5) Caractérisation électrochimique du POT préparé par chronoampérométrie (CA)...	49
II. Mécanisme de l'électropolymérisation de l'OT.....	50
III. Etude de la résistance électrique du film de POT par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	52
IV. Préparation du POT.....	55
1) Préparation de films de POT sur plaques d'ITO par chronoampérométrie (CA).....	55
2) Préparation du POT par macroélectrolyse.....	56
V. Propriétés physico-chimiques du POT	56
1) Etude de la morphologie par microscopie électronique à balayage (MEB).....	57
2) Caractérisation par spectroscopie de photoélectrons induite par rayon X (XPS)....	59
3) Analyse par spectroscopie d'exclusion stérique (SEC).....	62
4) Analyse du POT par résonance magnétique nucléaire (RMN).....	63
5) Analyse du POT par spectroscopie infrarouge (FTIR).....	65
6) Analyse du POT par UV-visible et fluorescence.....	66
Conclusion	69
Références.....	71

Chapitre 3 : Préparation et étude des propriétés du poly(4,4''-bis(benzylidèneimino)-3,3''-diméthylbiphényle (PBOT) 73

Introduction.....	75
I. Synthèse du polymère PBOT.....	76
1) Synthèse du monomère (4,4''-bis(benzylidène imino)-3,3''-diméthylbiphényle)(BOT)	76
2) Polymérisation électrochimique du BOT.....	77
a) Etude du comportement électrochimique du BOT à 10^{-3} M dans TBAPF ₆ (0.1M)/DMSO.....	77
b) Electropolymérisation du BOT à 10^{-3} M dans TBAPF ₆ (0.1M) /DMSO.....	78
c) Estimation du taux de dopage lors de l'électropolymérisation du BOT.....	79
d) Etude du comportement électrochimique du BOT à 10^{-2} M dans TBAPF ₆ (0.1M) /DMSO.....	82
e) Electropolymérisation du BOT à 10^{-2} M dans TBAPF ₆ (0.1M) /DMSO.....	83
3) Polymérisation du BOT par oxydation chimique.....	85
II. Etude de l'électroactivité du PBOT.....	86
III. Etude des Propriétés physico-chimiques du PBOT.....	87

1) Caractérisation par RMN 1H	87
2) Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	90
3) Caractérisation par spectroscopie UV-visible.....	91
4) Caractérisation des propriétés d'émission de fluorescence	92
Conclusion.....	94
Bibliographie.....	96

Chapitre 4 : Préparation et étude des propriétés du poly(4,4''-bis(thiénylidèneimino)-3,3''-diméthylbiphényle) PTOT **97**

Introduction.....	99
I. Synthèse du polymère PTOT.....	100
1) Synthèse du monomère 4,4''-bis(thiénylidèneimino)-3,3''-diméthylbiphényle TOT	100
2) Polymérisation électrochimique du TOT.....	100
a) Etude du comportement électrochimique du TOT à $10^{-3} M$ dans différent milieux	101
b) Etude du comportement électrochimique du TOT à $10^{-3} M$ dans TBAPF ₆ (0.1M)/DMSO.....	102
c) Electropolymérisation du TOT à $10^{-3} M$ dans TBAPF ₆ (0.1M) /DMSO.....	103
d) Estimation du taux de dopage lors de l'électropolymérisation du TOT.....	104
e) Etude du comportement électrochimique du TOT à $10^{-2} M$ dans TBAPF ₆ (0.1M) /DMSO	108
f) Electropolymérisation du TOT à $10^{-2} M$ dans TBAPF ₆ (0.1M) /DMSO.....	109
g) Mécanisme réactionnel de l'électropolymérisation du TOT.....	112
3) Polymérisation par oxydation chimique et caractérisation du TOT.....	115
a) Analyse du PTOT par chromatographie d'exclusion stérique (SEC).....	116
b) Analyse du PTOT par RMN 1H	116
c) Etude de l'électroactivité du PTOT.....	118
4) Obtention du PTOT-PC par polycondensation.....	123
a) Synthèse du 2,2'-bithiophène-5,5'-dicarboxaldéhyde.....	124
b) Synthèse du poly(4,4-bis(thiénylidèneimino)-3,3-diméthylbiphényle) par polycondensation (PTOT-PC).....	124
c) Propriétés électrochimique du PTOT-PC.....	125
II. Etude comparative des propriétés physico-chimiques du PTOT synthétisé par les différentes méthodes.....	126
1) Etude comparative des propriétés spectroscopiques du PTOT.....	127
a) Caractérisation par spectroscopie UV-visible	127
b) Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	128
c) Caractérisation des propriétés d'émission de fluorescence.....	131
2) Etude spectroélectrochimique du PTOT.....	132
3) Mécanisme de dopage du PTOT.....	134
Conclusion.....	137
Bibliographie.....	140

<i>Chapitre 5 : Discussion et conclusion générales</i>	142
<i>Annexe A</i>	151
<i>Annexe B</i>	165
<i>Annexe C</i>	172

Introduction générale

L'élaboration de nouveaux polymères organiques conjugués ayant des propriétés spécifiques, avec le minimum de coût possible, présente l'un des enjeux actuels de la chimie des polymères. Néanmoins, la compréhension du comportement électrochimique et des mécanismes du dopage/dédopage de ces matériaux, demeure d'une grande importance.

Par ailleurs, bien que moins étudiés que les polymères intrinsèques tels que la polyaniline, le polythiophène ou le polypyrrole, les polydiamines sont des polymères qui retiennent une attention particulière du fait de la multiplicité des fonctions qu'elles apportent. C'est dans ce contexte que s'insère notre travail.

Ce manuscrit s'articule autour d'une introduction générale suivie de cinq chapitres.

Le premier chapitre introduit des généralités. Après un bref rappel concernant les polymères organiques conducteurs, nous avons voulu diriger notre étude vers les trois familles de polymères auxquelles nous nous sommes intéressés : la famille de l'aniline, la famille des diamines et la famille des azométhines. Nous citons ensuite les applications potentielles de ces polymères conjugués.

Le deuxième chapitre est entièrement consacré à la polymérisation de l'o-tolidine, molécule dont les principales études réalisées jusqu'à présent concernent sa polymérisation dans des milieux aqueux acides uniquement. Le poly-o-tolidine (POT) que nous avons synthétisé électrochimiquement dans un milieu organique est composé d'une séquence de groupements biphényles séparés par des liaisons N=N et/ou NH-NH. Sont présentées et discutées les propriétés électrochimiques, spectroscopiques et thermiques de ce polymère.

La substitution de la liaison N=N et/ou NH-NH par la liaison C=N peut diminuer le gap du polymère et par la suite, améliorer ses propriétés conductrices. Dans le troisième chapitre, nous présentons la synthèse du poly(4,4''-bis(benzylidèneimino)-3,3''-diméthylbiphényle) (PBTO), constitué d'un enchaînement de biphényles et de liaisons azométhines. Les propriétés électrochimiques, spectroscopiques et thermiques de ce polymère y sont présentées et discutées.

Notons aussi que l'insertion d'un groupement pauvre en électrons comme le bithiénylyle, qui apporte un faible gap dans la chaîne du PBTO, peut encore améliorer les

propriétés conductrices du matériau. Au cours du quatrième chapitre, nous nous sommes concentrés sur la mise au point du polyazométhine, le poly(4,4''-bis(thiénylidèneimino)-3,3''-diméthylbiphényle) (PTTO) en utilisant trois méthodes de synthèse différentes, à savoir l'électropolymérisation, l'oxydation chimique et la polycondensation. Le polymère obtenu est conçu d'une séquence de biphényles et de bithiényles séparés par des fonctions azométhines (C=N).

Dans le dernier chapitre qui fait l'objet d'une discussion générale, nous présentons une comparaison des différents résultats obtenus durant ce travail, concernant l'influence de la structure du polymère sur quelques propriétés physico-chimiques, tel que la valeur du gap optique, le taux de dopage, les propriétés d'émission et les propriétés thermogravimétriques. Ce chapitre s'achève par une conclusion générale et quelques perspectives envisagées pour la suite du travail.

Afin d'apporter plus de clarté au lecteur, trois annexes sont ajoutées à la fin de ce mémoire. Elles se rapportent respectivement aux méthodes expérimentales utilisées de manière récurrente tout au long de ce travail, aux modes opératoires des différents composés synthétisés ainsi qu'aux différentes prises de vue MEB enregistrées dans le cas du poly(o-tolidine) (POT).

Chapitre 1

*Les polymères π -conjugués
de l'élaboration aux applications*

Introduction

I. Les polymères conducteurs organiques

- 1) *Le polyacétylène*
- 2) *Les polymères polyhétérocycliques*

II. Les applications potentielles des polymères conducteurs organiques

III. La Synthèse des polymères conducteurs organiques

- 1) *La synthèse chimique*
- 2) *La synthèse électrochimique*
 - a) Polymérisation cathodique
 - b) Polymérisation anodique
 - c) Paramètres contrôlant l'électrosynthèse anodique
 - d) Mécanisme d'électropolymérisation

IV. La conductivité des polymères

- 1) *La théorie de la conduction dans les polymères*
- 2) *Le dopage des polymères conducteurs*

V. La famille des polyanilines (PANIs)

- 1) *Le dopage de la PANI*
- 2) *Quelques propriétés de la PANI*
 - a) Les propriétés électriques
 - b) Les propriétés opto-électroniques
 - c) Les propriétés d'inhibition de la corrosion

VI. La famille des polydiamines (PDAs)

- a) Les propriétés électriques
- b) Les électrodes modifiées
- c) Les propriétés d'inhibition de la corrosion

VII. La famille des polyazométhines (PAMs)

- 1) *La fonctionnalisation du groupe latéral*
- 2) *Le concept du dopage dans les PAMs*
- 3) *Quelques propriétés des PAMs*
 - a) Les propriétés électriques
 - b) La photo- et l'électroluminescence (PL/EL)
 - c) Les propriétés complexantes
 - d) Les propriétés d'inhibition de la corrosion

La famille des polyazométhines (PAMs)

VIII. Objectifs du travail

Références

Introduction

Les polymères prennent une place de plus en plus importante dans notre quotidien. En effet, on les retrouve sous les formes les plus diverses qui vont des emballages plastiques [le polyéthylène] aux châssis en PVC (le polychlorure de vinyle) en passant par les bas nylons. A côté de ces polymères «usuels», il existe une catégorie de polymères moins connue mais aussi prometteuse : les polymères conjugués. Ils se différencient des autres polymères par la présence d'un squelette riche en doubles liaisons.

L'histoire des polymères conjugués commence au début des années 1970 lorsqu'on découvre que le polynitrure de soufre $[(-S=N-)_x]$ présente à température ambiante une conductivité proche de celle des métaux (Fig.1). Cette propriété remarquable suscite l'intérêt de la communauté scientifique, qui étudie rapidement d'autres composés pouvant présenter des propriétés analogues. C'est ainsi qu'en 1977, les professeurs Mc Diarmid, Heeger et Shirakawa découvrent qu'il est possible de moduler la conductivité électrique du polyacétylène moyennant l'introduction contrôlée de molécules donneuses ou accepteuses d'électrons (c'est le phénomène de dopage) faisant alors passer le polymère de l'état d'isolant à celui de conducteur ; ils ont eu la reconnaissance scientifique dans le domaine par l'attribution du prix Nobel de chimie en l'an 2000. Depuis lors, l'imagination des chercheurs a permis la création de nombreux polymères conjugués stables présentant des conductivités électriques élevées.

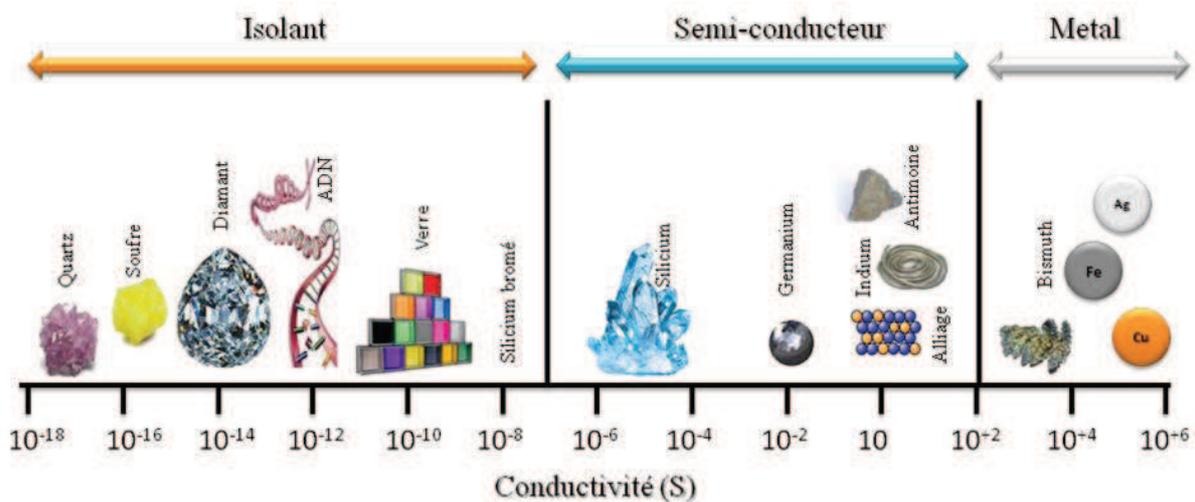


Figure 1: Conductivité électrique des différents matériaux.

I. Les polymères conducteurs organiques

La plupart des polymères organiques conjugués ont une même propriété élémentaire qui est l'incapacité à conduire l'électricité, ce qui les distingue des métaux. Cependant ils peuvent passer réversiblement d'un état isolant à un état conducteur (Fig. 2). Ce changement est associé dans la plupart des cas à une transition optique. Ces matériaux appartiennent à deux grande famille : les polymères linéaires (tels que le polyacétylène) d'une part, et les polymères polyaromatiques ou polyhétérocycliques d'autres part. Dans certaines conditions, un polymère π -conjugué possède une conductivité électrique équivalente à celle des métaux (Fig.2).

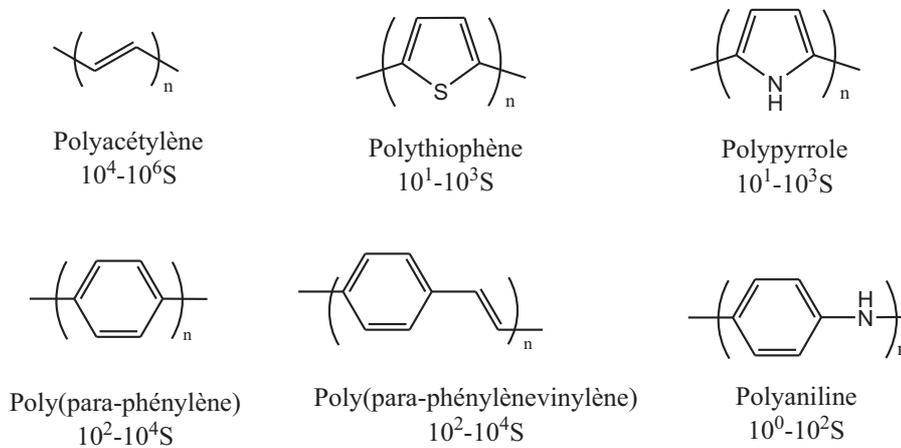


Figure 2: Quelques polymères aromatiques et leur conductivité électrique.

1) Les polyacétylènes

Le polyacétylène est le polymère conducteur le plus étudié théoriquement et expérimentalement, vue la simplicité de sa structure conjuguée et sa grande conductivité (10^4 - 10^6 s/cm) ^[1]; qui est comparable à celle des métaux. La plupart des études concernant le polyacétylène sont menées suivant la méthode de « Shirakawa » via la polymérisation « Ziegler-Natta » ^[2,3]. Le polyacétylène est composé de deux isomères (*E*) et (*Z*), la forme (*E*) est la plus conductrice et la plus stable thermodynamiquement. Les proportions relatives des deux isomères dépendent de la température de la réaction, du solvant et de la nature du catalyseur employé lors de la synthèse. En changeant la concentration du catalyseur dans le solvant, il est possible d'obtenir le polyacétylène sous différentes formes : gel, poudre ou film mince ^[5].

2) Les polymères polyhétérocycliques

La synthèse du polyacétylène était le point de départ pour un nombre considérable d'études ; Cependant, l'électrodéposition d'un film de polypyrrole à partir d'un milieu organique ^[4] a ouvert une voie de recherche intensive dans les polymères conducteurs polyhétérocycliques ^[6].

Depuis, l'oxydation électrochimique de molécules aromatiques est devenue la méthode de choix pour la préparation des polymères conducteurs conjugués. D'autres systèmes aromatiques ont été électropolymérisés comme le thiophène ^[7-8], l'aniline ^[9-10], le fluorène ^[11].

II. Les applications potentielles des polymères conducteurs organiques:

Les domaines d'applications des polymères organiques sont vastes et nombreux. À l'état non-dopé par exemple, les polymères conducteurs constituent des analogues organiques des semi-conducteurs inorganiques et peuvent les remplacer dans différents dispositifs en électronique et en optoélectronique. Les applications principales des polymères organiques peuvent être classées selon leurs états d'oxydation, comme suit :

Applications à l'état conducteur (dopé) :

- Electronique plastique (électrodes et circuits)
- Adhésif conducteur
- Blindage électromagnétique
- Revêtement antistatique
- Peinture conductrice
- Revêtement anticorrosion

Applications utilisant le processus du dopage/dédopage :

- Dispositifs électrochromes
- Capteurs chimiques
- Capteurs biochimiques
- Capteurs thermiques
- Batteries rechargeables

Applications à l'état non dopé :

- Electronique plastique (transistors, cellules photovoltaïques)

- Dispositifs d'affichage (OLED)
- Laser polymère
- Isolation de câbles à haute tension
- Revêtement anticorrosion

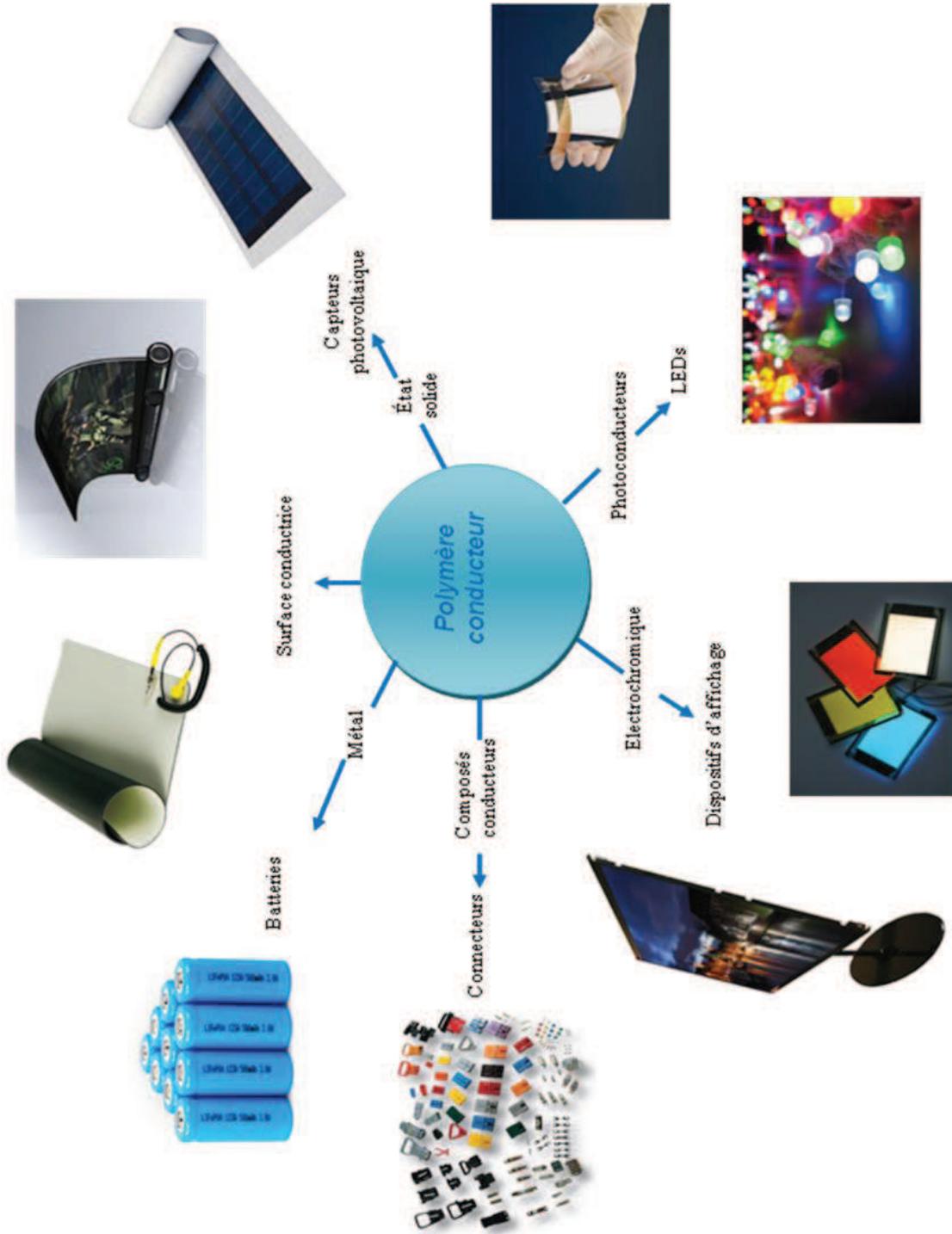


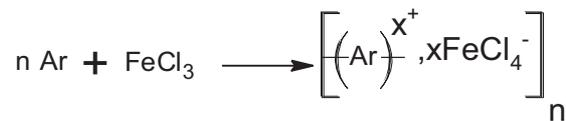
Figure 3: Quelques applications des polymères conducteurs

III. La Synthèse des polymères conducteurs organiques

Les polymères conducteurs peuvent être synthétisés par des méthodes chimiques ou électrochimiques, quoique, la voie électrochimique est la plus favorisée pour ses conditions douces. Néanmoins, certains polymères sont accessibles seulement par voie chimique.

1) La synthèse chimique

L'une des premières voies utilisées pour la synthèse chimique des polymères conjugués est l'utilisation de l'acide de Lewis FeCl_3 [12,13].



Ce type de réaction agissant par oxydoréduction, a la particularité de donner des polymères obtenus directement à l'état dopé p et de faible poids moléculaire [14]. Le dédopage de ces matériaux est généralement réalisé par voie chimique en présence d'ammoniaque ou d'une amine telle que l'EDTA (acide tétraacétique de l'éthylènediamine). Ce dédopage n'est pas toujours satisfaisant et des traces d'oxydants sont souvent présentes dans ce type de polymères.

2) La synthèse électrochimique

Les synthèses électrochimiques des polymères conducteurs offrent plus d'avantages que les synthèses chimiques, incluant, la déposition du polymère sur la surface de l'électrode *in situ*, et le contrôle de l'épaisseur. Les polymères conducteurs sont synthétisés directement sous leur forme conductrice dopée à partir de leur monomère, par une réaction anodique ou cathodique. Toutefois, la polymérisation anodique reste la plus utilisée.

a) Polymérisation cathodique

Cette technique est initiée par la réduction d'une molécule cible, et implique l'utilisation d'une anode consommable généralement en zinc et de catalyseurs à base de Ni ou Pd [15,16]. Ce type de synthèse correspond en définitive aux couplages chimiques obtenus par transmétallation ou au couplage de polycondensation par déhalogénéation. Comme dans ces réactions chimiques, les précurseurs de l'électrosynthèse cathodique sont les molécules halogénées, méthode appliquée par Perichon et al [17] sur les thiophènes et de nombreux

cycles aromatiques. D'autres types d'électropolymérisation cathodiques sont réalisés sur le tétrabromo-*p*-xylène pour former du PPV sans catalyseur [18].

Les polymères obtenus dans ces conditions sont déposés sur l'électrode à l'état neutre. Cet état isolant passive les électrodes qui doivent être régulièrement régénérées pour pouvoir reformer du polymère.

b) Polymérisation anodique

La polymérisation anodique consiste en une oxydation électrochimique d'une solution contenant le monomère. Elle permet d'avoir le polymère directement à l'électrode sous forme dopée *p* ou à l'état neutre. De nombreuses études ont été réalisées pour tenter de comprendre et d'optimiser ce processus. Les premières étapes de l'électropolymérisation du pyrrole ont pu être explicitées, mais de nombreux problèmes se rencontrent dans l'élucidation des étapes suivantes principalement à cause de la rapidité de la polymérisation et du fait qu'il est très difficile de suivre la croissance *in-situ* à l'interface électrode/solution. Par ailleurs, le dopage des polymères conducteurs est généralement difficile à analyser. Il est important de déterminer les limites de potentiels pour les différents degrés d'oxydation des polymères afin d'éviter leur dégradation [19].

c) Paramètres contrôlant l'électrosynthèse anodique

Plusieurs facteurs régulent la formation des polymères par voie électrochimique. Dans ce qui suit, nous allons en citer les plus importants.

- Le milieu électrolytique

Le choix de l'électrolyte support (le solvant additionné d'un sel de fond) est très important. Il doit être le plus dissocié possible afin d'assurer la conduction électrique. De même le solvant organique choisi doit être stable dans les conditions expérimentales ; il ne doit subir aucune décomposition ou dégradation dans les limites de potentiel utilisées pour l'oxydation du substrat. Le monomère aussi doit être soluble dans le solvant et son radical cation doit être le plus réactif possible afin d'éviter sa diffusion en solution, ce qui favorise la formation d'oligomères. L'effet du milieu électrolytique se résume dans la nucléophilie du solvant, ainsi que la force d'interaction entre le radical cation et le solvant. En effet, le solvant peut s'ioniser et donner des radicaux libres qui par la suite réagissent avec les radicaux cationiques des monomères et empêchent leurs couplage. Contrairement au polyfluorène et

au polythiophène qui nécessite des conditions très anhydres, le polypyrrole et l'aniline peuvent être polymérisés en milieu aqueux ^[20,21].

Des études sans solvant menées en phase gazeuse ont permis d'étudier les réactions de couplage d'oligomères du pyrrole en négligeant l'influence du solvant. C'est ainsi qu'on a pu montrer l'importance qu'il y avait à tenir compte de ces facteurs sur les répulsions électrostatiques des molécules chargées ^[22].

- Potentiel de formation

Le potentiel optimum de formation du polymère déterminé par la voltamétrie cyclique, présente une importance primordiale dans l'électropolymérisation des monomères. Sa valeur appliquée à l'anode doit être à ± 0.1 V de celle correspondant au sommet du pic d'oxydation de l'entité à polymériser et pas plus. Une augmentation du potentiel de formation entraîne des défauts dans le film formé à l'électrode, il faut notamment éviter la suroxydation.

- La chute ohmique

Plus le film de polymère déposé sur l'électrode de travail est épais, plus la chute ohmique entre le potentiel fourni et le potentiel réel à l'interface électrode/ solution est importante ^[23]. La réaction s'achève lorsque cette chute ohmique abaisse le potentiel en dessous du potentiel de polymérisation. Cette limitation est assez importante car les épaisseurs maximales sont généralement de l'ordre de quelques dizaines de microns ^[24-26].

D'autres paramètres ont leur importance aussi:

- Le pH : Ce paramètre concerne plus particulièrement la polymérisation du pyrrole et de l'aniline qui présentent relativement peu de réactivité vis-à-vis de la nucléophilie de l'eau.
- La température : comme dans toute réaction chimique la température est un facteur qui influence le caractère thermodynamique de la réaction et qui favorise potentiellement de nouvelles cinétiques. Elle peut aussi influencer sur la solubilité des espèces formées et donc sur leur électrodéposition ^[27].
- La technique électrochimique utilisée : Potentiostatique, galvanostatique ou potentiodynamique.

Tous ces paramètres ont des effets sur les mécanismes de la polymérisation et par la suite sur la microstructure des polymères formés à l'électrode.

d) Mécanisme d'électropolymérisation

Le mécanisme d'électropolymérisation anodique implique plusieurs étapes consécutives électrochimiques (E) telles que des transferts électroniques et chimiques (C) telles que la formation de liaisons ainsi que les déprotonations. Le schéma général du mécanisme de l'électropolymérisation d'un hétérocycle à cinq carbones est représenté dans la figure 4. L'étape initiale (E) est une oxydation à un électron du monomère vers un radical cation. Hapiot *et al.* sont les premiers à déterminer la durée de vie des radicaux cations du pyrrole à l'aide de la voltamétrie cyclique sur ultra microélectrode à très haute vitesse de balayage [28,29]. Il a prouvé que la durée de vie d'un radical cation était très petite. La deuxième étape est une réaction chimique (C); Un couplage entre deux radicaux cationiques produisant un dihydrodimère dicationique. Ce dernier subit plus tard, une double déprotonation et une réaromatisation formant un dimère. L'aromatisation est une force motrice de l'étape chimique. Ce mécanisme, correspondant au schéma initialement proposé par Diaz [30], a également été confirmé par les calculs théoriques de Waltman et Bargon [7,31]. Le couplage se produit principalement dans la 2^{ème} position du cycle ; Ceci est dû à sa grande réactivité, résultant de la grande densité de spin.

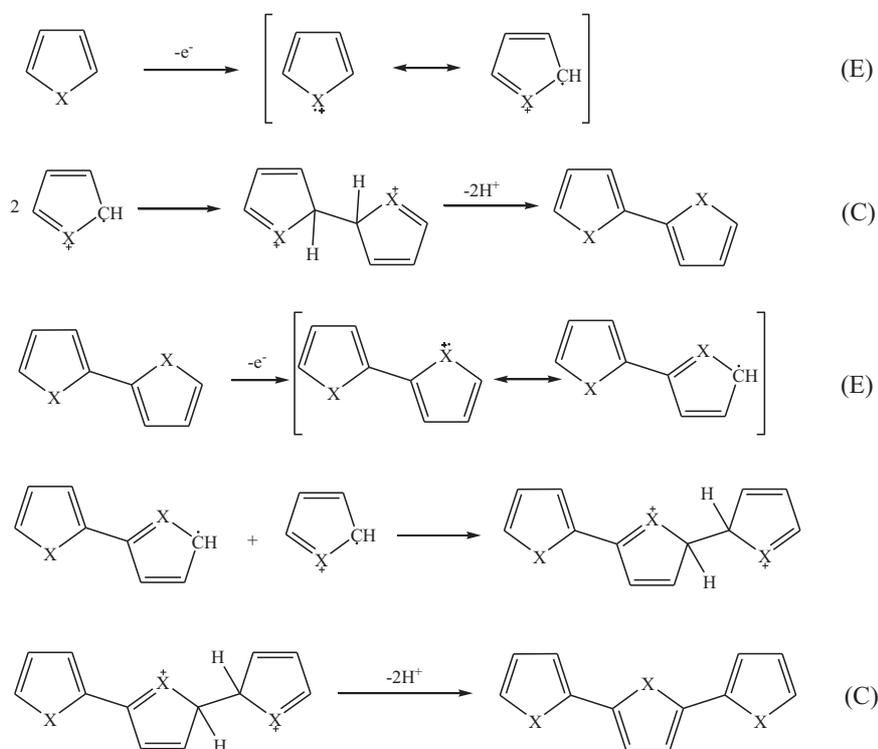


Figure 4: Schéma Général de l'électropolymérisation par voie anodique (avec $X = NH, S$ ou O).

Le dimère formé qui est plus facilement oxydable que le monomère à cause de sa longueur de conjugaison, est instantanément réoxydé au contact de l'électrode, formant de nouveau un radical cation susceptible de se coupler avec un autre radical cation, et ainsi de suite. Lorsque les chaînes ainsi formées deviennent insolubles, elles précipitent à la surface de l'électrode et forment un film.

IV. La conductivité des polymères

Obtenus par voie chimique ou électrochimique, les polymères sont isolant à l'état neutre et ont la faculté de conduire le courant après oxydation (ou réduction) de leur chaîne carbonée et insertion d'une espèce chimique anionique (ou cationique) dans la matrice polymérique. Des conductivités proches de celles des métaux ont été obtenues et ouvrent ainsi la voie à un grand nombre d'application.

1) La théorie de la conduction dans les polymères

La conductivité dans les matériaux organiques fait encore l'objet d'une intense recherche. Les polymères conducteurs se caractérisent par une alternance de liaisons saturées et insaturées le long de leur chaîne.

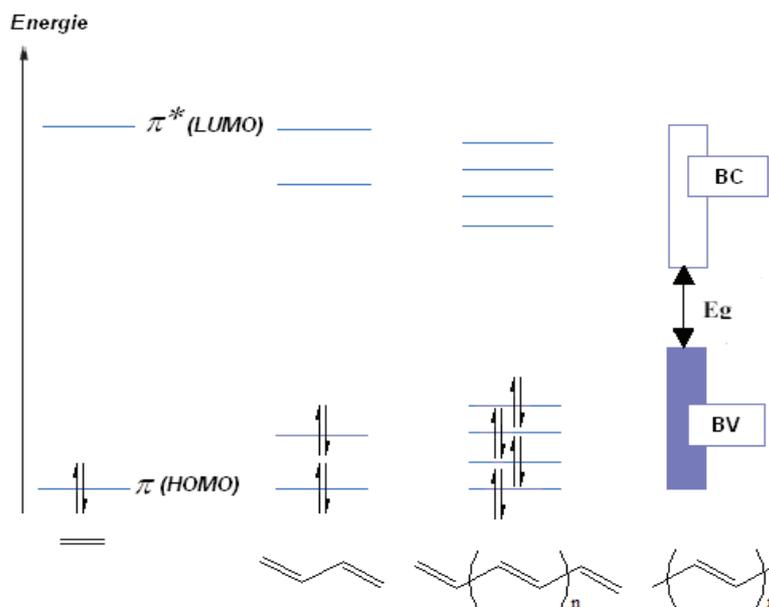


Figure 5: Niveaux d'énergie des orbitales π dans un polymère conducteur

Les atomes de carbone qui les composent sont donc hybridés sp^2 , ce qui confère aux chaînes une structure plane. Cette planéité va permettre le recouvrement des orbitales P_z le long de la chaîne, ce qui va conduire à une hybridation de type π . Selon les principes d'exclusion de Pauli et de distorsion de Peierls, les états d'énergies des différentes orbitales P_z vont se regrouper en bandes formant un modèle analogue à celui des semi-conducteurs classiques inorganiques (Fig.5): la bande de valence qui regroupe les niveaux d'énergie occupés [dans le cas des polymères, on parle plutôt de HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital)] et la bande conduction qui regroupe les niveaux d'énergie inoccupés [ou LUMO (Lowest Occupied Molecular Orbital)].

L'énergie nécessaire pour amener un électron du haut de la HOMO vers le bas de la LUMO est communément appelée gap du polymère ^[32]. Ce gap varie selon le type de matériaux (isolant, semi-conducteur ou conducteur (Fig.6)). Un matériau est dit isolant lorsque le gap entre sa bande de valence et sa bande de conduction est supérieur à 5 eV. Dans les polymères organiques, l'alternance des orbitales π permettent le déplacement des électrons et des trous entre molécules, ce qui permet au polymère de se comporter comme un semi-conducteur.

Pour obtenir une conduction dans de tels matériaux, il faut que les électrons passent de la bande de valence à la bande de conduction ; il faut donc fournir une énergie d'excitation supérieure au gap. L'énergie de fermi E_f peut être définie comme le niveau de plus haute énergie occupé par les électrons du système à $T=0K$.

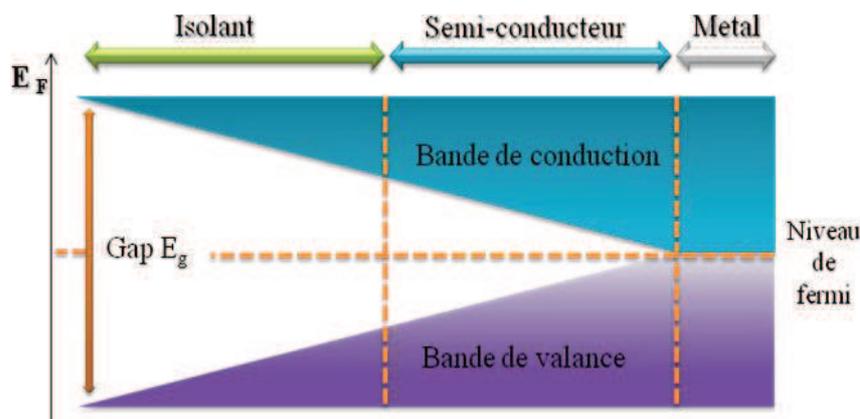


Figure 6: Schéma de bande des matériaux isolants, semi-conducteurs et conducteurs.

Les polymères conjugués peuvent être classés selon leur état fondamental en deux grandes catégories à savoir l'état fondamental dégénéré et l'état fondamental non dégénéré.

- L'état fondamental dégénéré

Le polyacétylène a un niveau fondamental dégénéré, vu qu'il a deux structures différentes au même niveau énergétique (Fig.7).

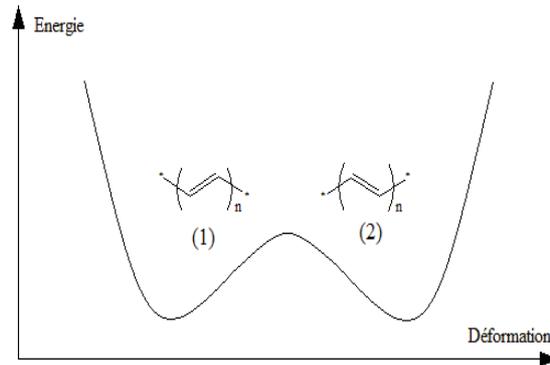


Figure 7: Polyacétylène à l'état fondamental dégénéré.

- L'état fondamental non dégénéré

Dans les polymères aromatiques, il y'a deux configurations résonantes ayant deux énergies différentes (Fig.8): la forme aromatique (1) et la forme quinoïdique (2).

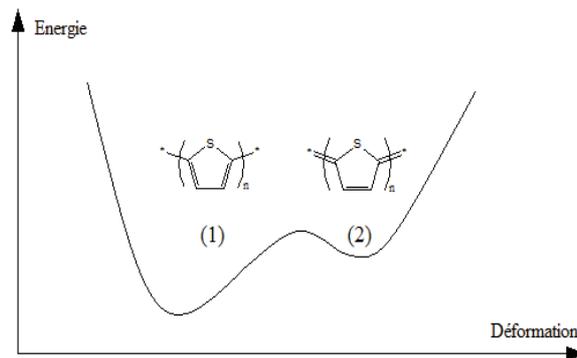


Figure 8: Polythiophène à l'état fondamental non dégénéré.

Selon l'état fondamental s'il est dégénéré ou non, il existe plusieurs types de porteurs de charges. Ainsi dans le cas général des polymères aromatiques conjugués qui possèdent un état fondamental non dégénéré, apparaissent les polarons et les bipolarons.

2) Le dopage du polymère conducteur

Doper un polymère conducteur (par injection ou extraction d'électrons) consiste à créer des défauts structuraux (électrons non appariés) appelés solitons. Ces solitons ne sont pas stables et donnent des radicaux cations appelés polarons (Fig.9). Ces polarons créent des états d'énergie localisés dans le gap (Fig.10), et c'est leur déplacement sur la chaîne macromoléculaire qui crée la conduction.

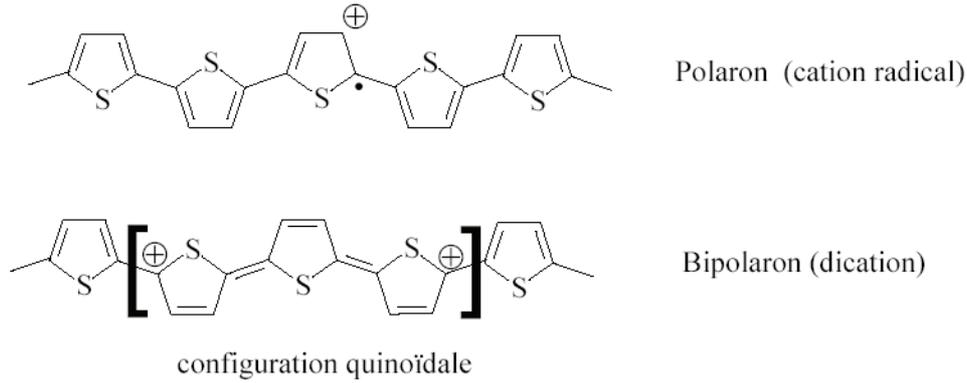


Figure 9: Représentation des différents porteurs de charge dans les polythiophènes.

A partir d'une concentration limite de polarons sur la chaîne macromoléculaire, ceux-ci s'apparient de nouveau pour donner des dications appelés bipolarons ^[33-37]. Ces porteurs de charges conduisent la chaîne polymère à prendre une conformation quinoïdale ^[38].

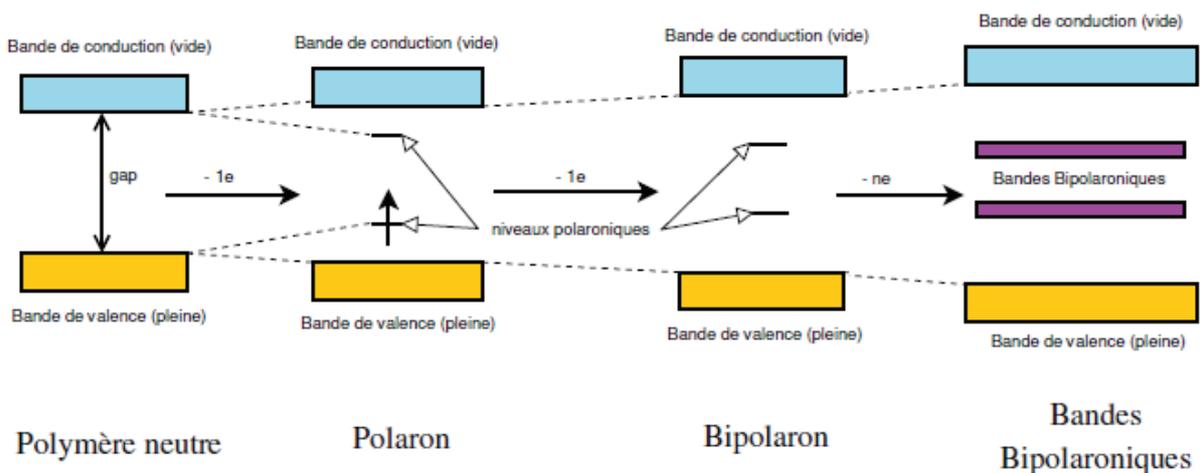


Figure 10: Schéma de bandes énergétiques créées lors du dopage progressif d'un polymère conducteur.

Pour des dopages importants, la conduction est donc principalement due à la délocalisation des charges sous la forme de bipolarons. Les états d'énergie bipolaroniques se regroupent en bandes situées dans le gap. La conductivité du polymère est alors proche d'une conductivité métallique. La compensation se fera par insertion d'anion (dopage-p). Les deux processus (n et p) sont réversibles comme l'indique la figure 11.

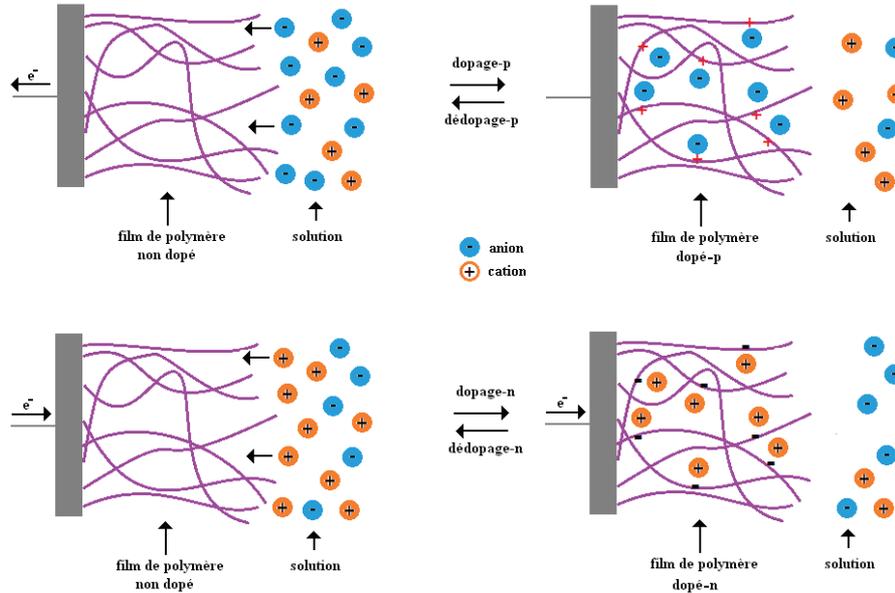


Figure 11: Processus du dopage et du dédopage d'un polymère conducteur dans le cas du dopage -p et -n.

V. La famille des polyanilines (PANIs)

A cause de ses nombreuses propriétés physicochimiques, la polyaniline (PANI) fait partie des polymères les plus étudiés. En effet, dans la littérature, on trouve un nombre important d'études concernant ses synthèses, ses caractérisations et ses applications [39-47].

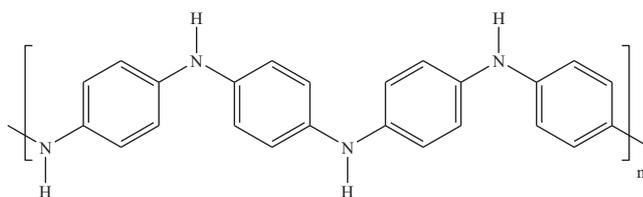
Connue au début comme l'aniline noire [48], la PANI été synthétisée pour la première fois en 1834 par Runge [49]. En 1910, Green *et al.* [50] ont déterminé l'appellation actuelle de la PANI et de ses différents états d'oxydation. En 1985 et depuis l'apparition des travaux de MacDiarmid *et al.* [51], la PANI est apparue comme un matériau prometteur grâce à ses propriétés spécifiques. En effet, elle présente une conductivité électrique intéressante, avec une grande facilité de synthèse [52-54]. Sa préparation est réalisée par différentes méthodes avec succès [55,56] incluant la polymérisation par oxydation électrochimique [57,58] la polymérisation plasma [59] et la polymérisation par photooxydation utilisant le transfert d'électrons photoinduits [60]. Ces méthodes diffèrent par leur efficacité et leur facilité.

Le succès de ce polymère a poussé les chercheurs à étudier d'autres molécules dérivant de l'aniline (ANI). On trouve l'ANI substituée par un alkyl ^[61-63], par un alkoxy ^[64], par un amino ^[52,65-68] et par le N-alkyl ^[69-71]. Les polymères de ces composés sont d'une grande stabilité dans les solvants organiques mais leur masse moléculaire et leur conductivité sont moins importantes comparées au PANI.

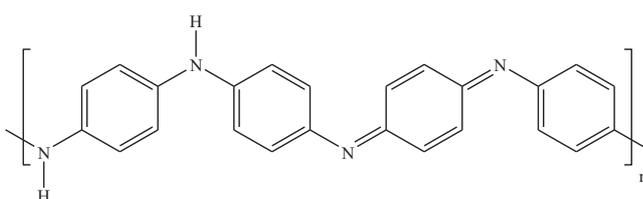
Les différentes formes de la PANI dépendent de son état d'oxydation. Les 3 formes principales sont :

- la leuco-éméraldine base : forme totalement réduite (solide blanc qui s'oxyde à l'air)
- l'éméraldine base : forme semi-oxydée (solide bleu qui est stable dans les conditions ambiantes)
- la pernigraniline base : forme totalement oxydée (solide rouge)

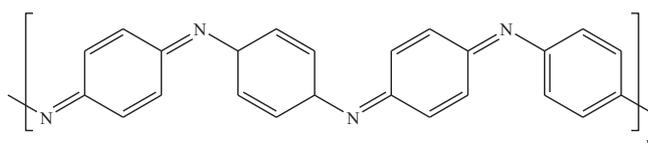
La forme éméraldine base qui est une forme partiellement oxydée, présente la forme la plus stable de la PANI vue qu'elle est composée d'autant de groupements benzènes que de groupements quinone d'imines.



Leuco-éméraldine : forme totalement réduite.



Éméraldine base : forme partiellement oxydée.



Pernigraniline base : forme totalement oxydée.

Figure 12: Structures chimiques des différentes formes de la polyaniline

1) Le dopage de la PANI

Comme dans le cas des autres polymères conducteurs, le dopage de la PANI est généralement obtenu par des réactions d'oxydoréduction. Toutefois, la plus grande particularité de la PANI est qu'elle peut être également dopée par réaction avec certains acides de Lewis ^[72-74] ou par simple protonation de la forme émeraude base par un acide de Brönsted ^[75].

Le dopage acide de la PANI peut être réalisé lors de sa synthèse. Le milieu étant acide, les deux processus se font simultanément. Ce dopage s'effectue sans modification du nombre d'électrons π ni de l'état d'oxydation de la chaîne, seules les orbitales de ces électrons sont modifiées. Le sel d'émeraude ainsi obtenu est le même que dans le cas du dopage redox (Fig. 13).

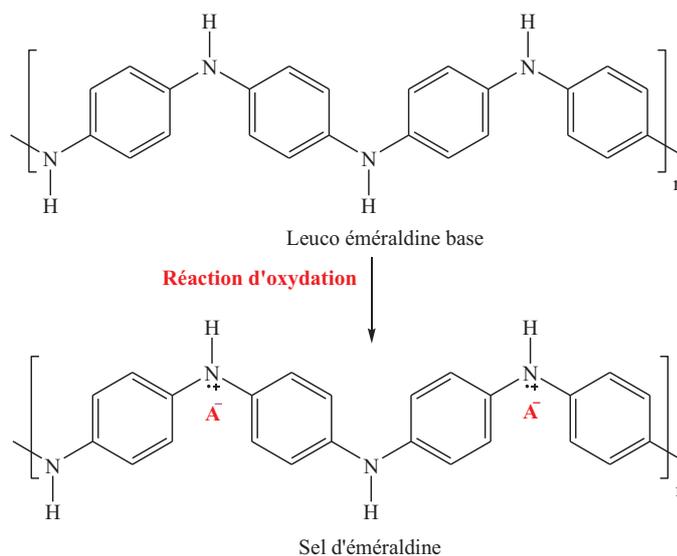


Figure 13: Formation du sel d'émeraude lors de l'oxydation de la PANI sous sa forme neutre.

Dans le dopage par protons, les sites imines présentent une protonation préférentielle par rapport aux sites amines. Toutefois, des études ont révélé qu'une protonation partielle des sites amines se produit avant la protonation complète des imines ^[76].

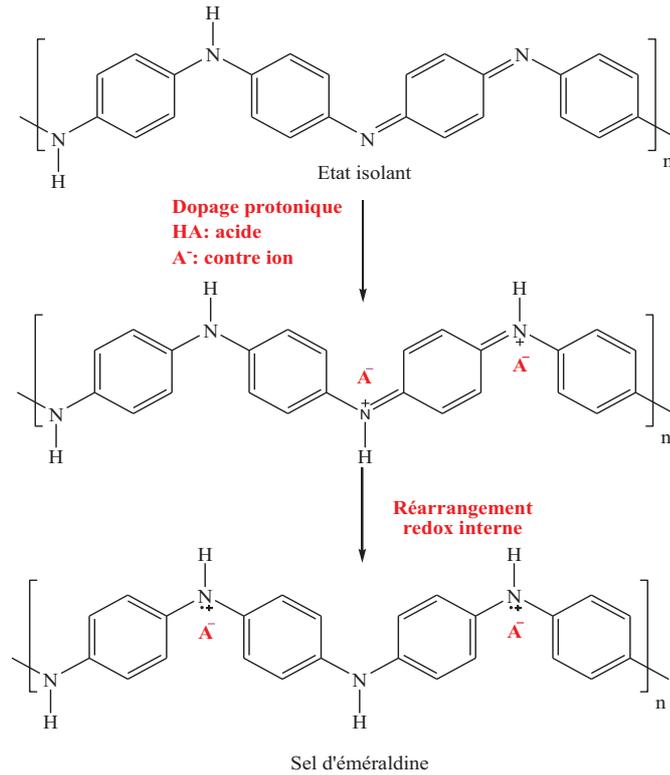


Figure 14: Formation du sel d'éméraldine lors du dopage protonique de l'éméraldine base.

Le dopage protonique offre la possibilité de doper et de dédoper la PANI de manière infinie par un stimulus extérieur tel que le pH. Il offre aussi une grande souplesse d'utilisation à la PANI. En effet, un grand nombre d'acides peut être utilisé, certains de ces acides fonctionnalisés en plus d'être dopants, peuvent être plastifiants ou agents de solubilisation de la PANI dans les solvants usuels.

2) Quelques propriétés de la PANI

a) Les propriétés électriques

Des études menées en 1985 par Travers *et al.*^[77] montraient des conductivités différentes en fonction du pH d'équilibre. Le polymère préparé par oxydation chimique de l'aniline présentait une conductivité de 5 S.cm^{-1} à $\text{pH}=0$ et de $10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$ à $\text{pH}=6$ à 300 K. MacDiarmid *et al.*^[78] mesuraient alors une conductivité qui passe de $10^{-11} \text{ S.cm}^{-1}$ à 1 S.cm^{-1} en allant des pH neutres aux pH très acides. Aujourd'hui, les conductivités de la PANI ont atteint celles des métaux. En effet, les films de PANI dopés de 200% présentent une conductivité de 1000 S.cm^{-1} à température ambiante^[79].

b) Les propriétés optoélectroniques

Une des caractéristiques importantes de la PANI est sa facilité de changer de couleur en fonction du potentiel d'oxydation (électrochromisme) et du pH, c'est-à-dire suivant le degré d'oxydation et le taux de protonation ^[80]. La PANI présente différentes couleurs selon son état d'oxydation (Fig. 15).

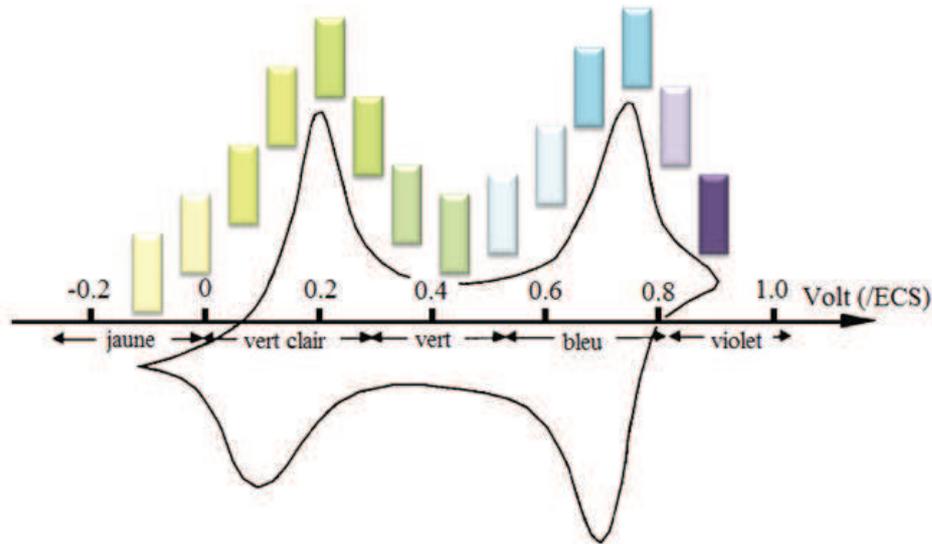


Figure 15: *Changement de la couleur d'un dépôt de la PANI lors d'un cycle voltamétrique.*

En effet elle est transparente à l'état totalement réduit, puis bleu-vert à l'état semi-oxydé et bleu-noir à l'état totalement oxydé. Ce comportement électro-optique suscite un grand intérêt et de nombreuses études en font l'objet ^[81-83].

c) Les propriétés d'inhibition de la corrosion

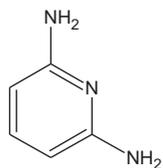
La corrosion d'un métal est un phénomène de dégradation qui consiste en l'oxydation de celui-ci par un oxydant qui est lui même réduit. L'utilisation de la PANI non dopée comme couche protectrice contre la corrosion des métaux date de 1985, quand De Berry montra que la PANI déposée électrochimiquement réduisait de façon significative le taux de corrosion de l'acier en milieu acide ^[84]. L'interprétation de ce phénomène est qu'au contact de la PANI (à l'état émeraude Base EB), le fer de l'acier s'oxyde en oxyde de fer Fe_2O_3 stable, formant une couche protectrice qui empêche des oxydations ultérieures : c'est une passivation. A l'interface, le métal est donc oxydé et la PANI-EB réduite en leucoéméraude Base. La PANI retrouve alors son état émeraude Base stable par réoxydation depuis la surface au contact

avec l'oxygène de l'air. La PANI aide donc à la formation et à la stabilisation de cette couche d'oxyde ^[85-88].

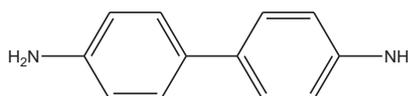
Comme nous avons pu le constater, la polymérisation de l'aniline se produit tête à queue (Head to Tail, en anglais) ^[50] ce qui conduit à la formation des groupements amine et imine. Cependant, la possibilité du couplage entre les fonctions amines est nulle. Afin que nous puissions avoir ce couplage et d'étudier le polymère résultant, nous avons choisi une molécule aromatique ayant deux groupements amines en position para (c'est ce que nous verrons au chapitre 2). Donc, nous allons aborder dans la partie qui suit, quelques propriétés des polymères à base de diamines aromatiques.

VI. La famille des polydiamines (PDAs)

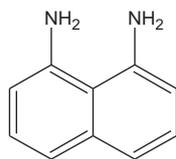
Différents composés aromatiques contenant deux groupements amines ont été étudiés et polymérisés par des techniques électrochimiques. Parmi ces composés, on peut citer l'*o*-phenylènediamine (*o*-PD) ^[89], le 2,6-diaminopyridine (2,6DAPy) ^[90], la benzidine (Bz) ^[91-93], la 1,8-diaminonaphthalène (1,8DAN) ^[94], la 1,5-diaminonaphthalène (1,5DAN) ^[95] et la naphthidine ^[96].



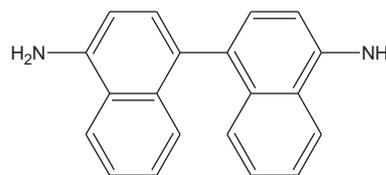
2,6-diaminopyridine (2,6-DAPy)



Benzidine (Bz)



1,8-diaminonaphthalène (1,8-DAN)



Naphthidine

Par rapport à l'aniline, l'intérêt principal de ces molécules semble être lié à la multiplicité des fonctions qu'elles apportent. Le choix de la méthode de polymérisation et des conditions expérimentales peut influencer le mécanisme et la forme du polymère obtenu. Prenons l'exemple du *para*-phenylènediamine (*p*PD). Sa polymérisation en utilisant l'oxygène en présence du complexe de cuivre comme catalyseur, forme une chaîne polymérique contenant des liaisons azo -N=N- [97]. La polymérisation du même composé en utilisant le chélatant Fe^{3+} /oxygène et le complexe Cu^{2+} /pyridine comme oxydants, donne des polyazophénylènes [98,99].



p-phenylènediamine (*p*-PD)

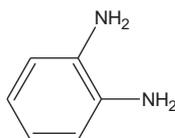
1) Quelques propriétés des PDAs

a) Les propriétés électriques

Certains PDAs ont des résistances qui varient avec la température, ceci leur confère la particularité d'être utilisés comme interrupteurs thermoélectriques. Il est à noter que pour un film de poly(*para*-phenylènediamine) (*Pp*-PD), dont la synthèse est catalysée par Co^{2+} et Cu^{2+} , la variation de la résistance en fonction de la température prend une forme gaussienne dans la région de 100 à 200 ° C [100]; elle atteint son maximum à 150 °C et 160°C pour le *Pp*-PD préparé en présence de Co^{2+} et Cu^{2+} , respectivement.

b) Les électrodes modifiées

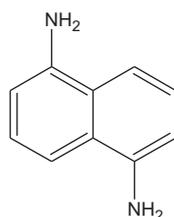
L'électropolymérisation de l'*o*-PD offre un film qui améliore de manière très nette, l'efficacité des piles à combustion photoélectrochimique [101]101.



o-phenylènediamine (*o*-PD)

c) Les propriétés d'inhibition de la corrosion

Les propriétés d'inhibition contre la corrosion des polydiamines aromatiques ont été étudiées sur certains métaux comme le fer, l'acier doux ^[102,103] et l'inox ^[104]. En effet, les films du P-1,5-DAN et du composite P-1,5-DAN/AN peuvent être déposés avec succès sur le fer et l'acier doux à partir de solutions acides, par la voltamétrie cyclique ^[102,103]. Les films ont une structure homogène et compacte et sont très adhérents.



1,5-diaminonaphthalène (1,5DAN)

La substitution des groupements azo par des groupements imines peut améliorer les propriétés conductrices des polymères. Dans ce but, nous avons entrepris l'étude de deux azométhines aromatiques (chapitre 3 et 4), synthétisées à partir de la diamine aromatique étudiée dans le chapitre 2. Dans la partie suivante, nous allons parler de quelques propriétés de polymères à base d'azométhines.

VII. La famille des polyazométhines (PAMs)

L'introduction de l'atome d'azote dans le système conjugué qui implique une alternance de double liaisons C=C et de simple liaisons C-C conduit à une autre classe de polymères conjugués nommée polyazométhine (PAMs).

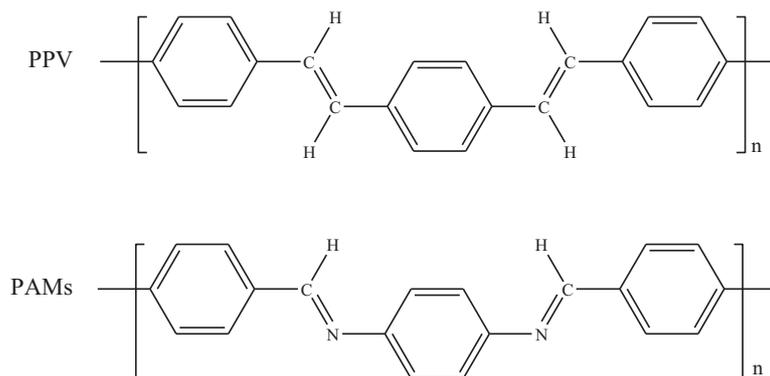


Figure 16: Structure d'un polyphénylènevinylène (PPV) et d'un polyazométhane (PAMs).

Les PAMs qui montrent une grande stabilité thermique, sont infusibles et insolubles dans la plupart des solvants organiques. A cause de cette insolubilité, beaucoup de leurs monomères précipitent au cours des réactions empêchant la préparation des polymères à grandes masses moléculaires. Cependant, leur solubilité peut être améliorée en utilisant deux méthodes différentes à savoir, la fonctionnalisation du groupement latéral et le dopage.

1) La fonctionnalisation du groupe latéral

L'introduction de certains groupements dans les chaînes polymériques, peut fragiliser les interactions interchaines ce qui diminue la température de fusion et par la suite améliore la solubilité des polymères. Kim *et al.* ont obtenu des PAMs solubles en utilisant le fluorène et le carbazole comme noyaux principaux avec le dibutyl, l'éthylhexyl, le thienylethyloxy, le furyl et le fluorenyl, comme chaînes latérales ^[105]. De leur côté Thomas *et al.* ont synthétisé un PAM en utilisant le 1,4-phenylenediamine et le tétraphthaldéhyde substitué par des groupes méthoxy et 2-ethylhexyloxy. Le polymère est obtenu avec une grande masse moléculaire; il est soluble et présente une bonne photostabilité ^[106]. Krebs *et al.* ont préparé des PAMs à partir d'une diamine aromatique substituée par des groupements aliphatiques et d'un dialdéhyde fluoré et non-fluoré. Contrairement au polymère fluoré, le deuxième est très soluble dans la plupart des solvants organiques à cause de la présence des chaînes aliphatiques. Cependant, la substitution des hydrogènes par les fluors améliore la conductivité du polymère ^[107].

2) Le concept du dopage dans les PAMs

L'ajout de certains agents complexants ^[108,109] ou donneurs de protons ^[110], peut améliorer la solubilité des PAMs. Lorsque ces derniers sont dopés par des acides de Brønsted ou par des phénols, un transfert protonique se produit entre le dopant et l'atome d'azote dans la chaîne polymérique, ce qui forme une liaison anionique et/ou un pont d'hydrogène.

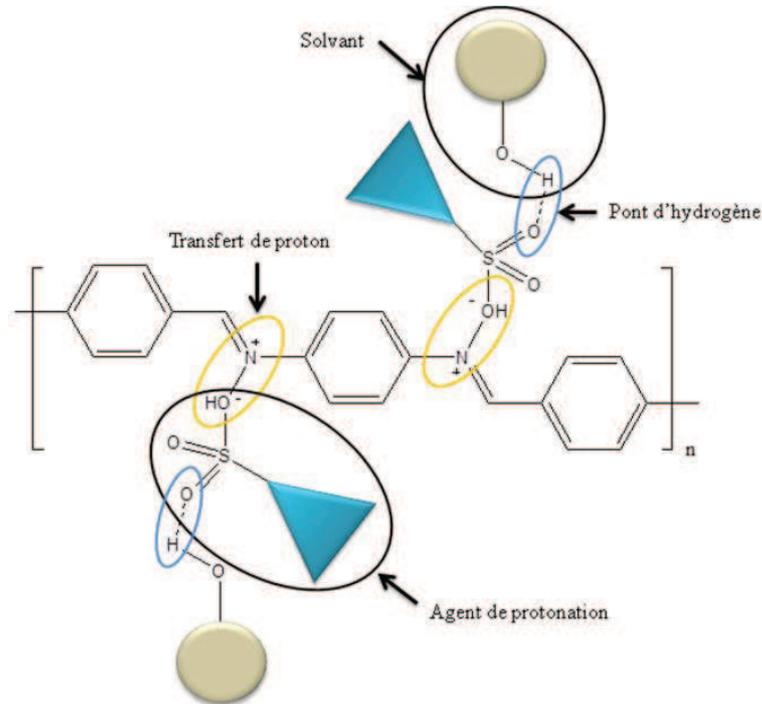


Figure 17: Schéma représentatif du dopage du PAM par les acides de Brønsted.

3) Quelques propriétés des PAMs

Le choix de la structure du monomère est important, non seulement pour améliorer la processibilité du matériau obtenu mais aussi pour avoir les propriétés désirées. Cependant, en plus de la stabilité thermique qui représente une propriété majeure de tout les PAMs ^[111,112], il existe plusieurs autres propriétés. Dans ce qui suit, nous allons en citer quelques-unes.

a) Les propriétés électriques

A l'état neutre, les polymères conjugués sont isolants. Leur dopage augmente de façon significative leur conductivité et les transforme en plastiques conducteurs. Néanmoins, Ng *et al.* ont synthétisé des PAMs par une polycondensation oxydative en utilisant le chlorure de fer (III). A l'état non-dopé, le polymère obtenu est isolant. Lorsqu'il est dopé avec l'iode sa conductivité passe de 10^{-9} S/cm à 10^{-6} S/cm ^[112]. En effet l'iode s'avère le meilleur dopant qui

permet d'avoir les plus grandes conductivités, comparé à AlCl_3 et FeCl_3 ^[113]. D'autre part, Bhatt *et al.* ont montré qu'un dopage par Ag augmente la conductivité d'un polyester contenant des azométhines de 10^{-14} à $0,1\text{S/cm}$ ^[114].

Il est connu que les propriétés électroniques et optoélectroniques d'un matériau, dépendent de sa structure et peuvent être améliorées par le greffage sur le monomère, de groupements donneurs ou accepteurs d'électrons ou de cycles aromatiques tels que le thiophène ^[115-118]. Par ailleurs, ces propriétés dépendent de la délocalisation des électrons π qui est liée à la planéité de la chaîne polymérique. La diminution de cette planéité, induit une diminution de la HOMO et une augmentation de la LUMO conduisant à une augmentation du gap. La diffraction des rayons X du *trans*-N-benzylideneaniline montre que le plan du noyau N-phényle n'est pas coplanaire avec la liaison imine $\text{CH}=\text{N}$ et forme avec elle un angle de 55° ^[110]. Cependant, la protonation ou la complexation de la liaison $\text{C}=\text{N}$ augmente la planéité des polyazométhines ce qui améliore leurs propriétés électriques ^[119].

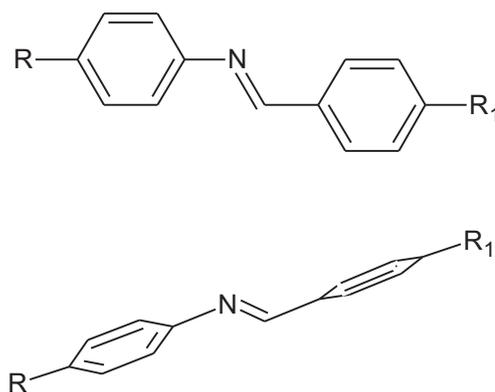


Figure 18: *Trans*-N-benzylideneaniline

b) La photo- et l'électroluminescence (PL/EL)

Les polyazométhines présentent des propriétés de luminescence très intéressantes, ce qui les rend susceptibles d'être utilisés dans les OLEDs (organic light emitting diode). En effet, certains polyazométhines offrent des émissions de la lumière bleue ^[120], ce qui est difficile à obtenir avec des semi-conducteurs inorganiques. Toutefois, la longueur d'onde de la photoluminescence dépend de la structure du polymère. Destri *et al.* ont synthétisé une série de PAMs à partir de la benzidine et d'un dialdéhyde contenant trois, six ou huit groupements thiényliques, substitués par un groupement hexyle. Ils ont montré que la

photoluminescence varie du bleu au rouge en passant par le vert avec l'augmentation du nombre de thiényles impliqués dans le PAM ^[115]. D'autre part, la protonation de la fonction imine présente dans le PAM peut améliorer les propriétés luminescentes de ce dernier. Certains polymères qui n'émettent pas de la lumière à l'état neutre deviennent luminescents après protonation ^[121].

c) Les propriétés complexantes

Kaliyappan *et al.* ont utilisé le poly(2-hydroxy-4-acryloyloxy-*N*-phénylbenzylidène) comme matrice polymérique pour la complexation de différents ions métalliques ^[122]. Ils ont suggéré la possibilité d'utiliser ce polymère dans la purification des eaux polluées par des métaux. Sarkar *et al.* ont préparé un complexe d'oxovanadium avec un azométhine quadridentate ^[123]. Isolant à température ambiante, ce complexe devient semi-conducteur à partir de 57 °C.

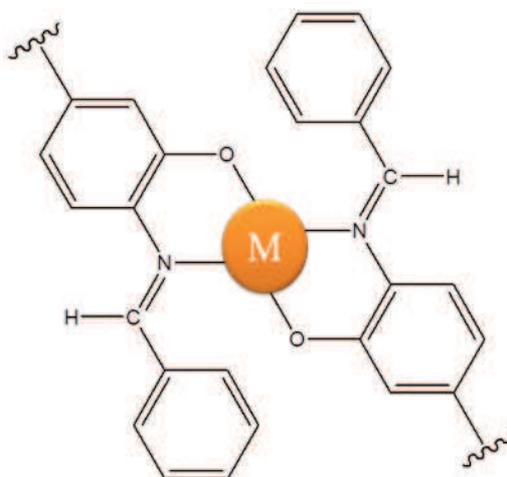


Figure 19: Schéma représentatif d'un complexe formé entre un polyazométhine et un métal.

d) Les propriétés d'inhibition de la corrosion

Les inhibiteurs de corrosion organiques présentent une classe très importante dans les matériaux industriels. L'efficacité de l'inhibition dépend fortement de la composition du polymère et de la stabilité des chélates formés. D'une part, les composés contenant des liaisons π présentent de bonnes propriétés d'inhibition dues à l'interaction de l'orbitale π avec la surface métallique et d'autre part, la présence des hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène ou le soufre qui peuvent former des liaisons de coordination avec le métal en raison de leurs

paires d'électrons libres, augmente l'inhibition. En effet, l'azométhine peut offrir ses doublets électroniques à l'orbitale d des métaux de transition, ce qui stabilise la liaison formée [124-130].

VIII. Objectifs du travail

Dans ce travail, nous avons choisi de préparer deux types de polymères, le premier à base d'une diamine et le second contenant des liaisons de type azométhine $C=N$. La multiplicité des fonctions amines dans la diamine peut donner au polymère correspondant des propriétés aussi importantes que celles enregistrées avec la PANI. D'autre part, l'introduction de l'atome d'azote dans un système conjugué, qui contient une alternance de doubles liaisons $C=C$ et de simples liaisons $C-C$, conduit à une autre classe de polymères conjugués qui donnent des propriétés électroniques aussi intéressantes que celles des PPV [131] mais dont le dopage peut être réalisé par une simple protonation. En effet, à cause de la présence de l'atome d'azote comme dans le cas de la PANI sous sa forme émeraldine base [75], les polyazométhines peuvent être dopés par protonation des groupements imines [110], qui présentent une protonation préférentielle par rapport aux sites amines [132]. En conséquence, ces polymères peuvent atteindre des taux de dopage aussi importants que ceux enregistrés avec la PANI sous sa forme émeraldine base [133]. Nous avons donc, choisi de travailler sur des polyazométhines dont la méthode de synthèse des monomères repose sur une simple condensation entre une amine et un aldéhyde dans des conditions plus douces, avec l'eau comme seul sous produit. Par ailleurs, les polyazométhines ont des propriétés électroniques [112,114,119], électroluminescentes [115,120], thermiques [111,112], d'inhibition [124-130] et de complexation [122,123] particulièrement intéressantes par rapport à leurs homologues PANI ou PPV.

L'objectif ultime de ce travail est de préparer des polymères organiques contenant des fonctions amines et/ou imines et présentant une bonne conductivité. La conductivité des matériaux sera évaluée en termes de taux de dopage. Celui-ci est directement corrélé aux délocalisations électroniques; plus elles sont nombreuses meilleure est la conductivité [134]. Nous allons donc, préparer un polymère à partir d'une diamine, l'*o*-tolidine, dans un milieu organique et étudier ses propriétés physico-chimiques, ensuite et pour des raisons de comparaison nous allons synthétiser un polymère qui ressemble structurellement au poly(*o*-tolidine), mais qui renferme des liaisons imines à la places des liaisons azo (ou quinoimines) et/ou hydrazine. Cependant, il nous faudra trancher entre deux hypothèses possibles: d'un côté, ce nouveau polymère devrait avoir une valeur de gap plus petite que celle du poly(*o*-

tolidine) ^[131] due à la présence de la liaison imine ; d'un autre côté, la présence de deux atomes d'azote dans le motif monomérique de ce nouveau polymère, au lieu des quatre présents dans un motif équivalent du poly(o-tolidine), devrait plutôt diminuer le taux de dopage et par conséquent augmenter le gap de ce matériau.

L'étude des propriétés physico-chimiques du nouveau polymère va nous permettre de trancher entre ces deux hypothèses. Par ailleurs, les propriétés électroniques de ce type de polymères devront dépendre également des groupements aromatiques présents dans la chaîne. Ainsi, la substitution des groupements benzyles connus pour leur grand gap ^[135], par des groupements présentant des gaps plus faibles comme les thiényles ^[135] ne peut qu'améliorer les propriétés électroniques du matériau. Là encore et pour vérifier cette hypothèse, nous allons préparer un troisième polymère contenant ce type de résidu et nous allons étudier ses propriétés physico-chimiques.

Références

- [1] S. A. Campbell, Y. Li, S. Breakspear, F. C. Walsh, J. R. Smith, *Trans. Inst. Metal Finish.*, 85(5) (2007) 237.
- [2] H. Shirakawa, S. Ikeda, *polymer J.*, 2 (1971) 231.
- [3] Y. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *Polym. Sci., Polym. Chem.*, 12 (1974) 11.
- [4] A. F. Diaz, *J. Electrochem. Soc.*, 123 (1989) 115.
- [5] K. Seeger, *Angew Makromol. Chem.*, 109-110 (1982) 227.
- [6] R. J. Waltman, J. Bargon, *Can. J. Chem.*, 64 (1986) 76.
- [7] G. Tourillon, F. Garmer, *J. Electroanal. Chem.*, 135 (1982) 173.
- [8] R. J. Waltman, J. Bargon, A. F. Diaz, *J. Phys. Chem.*, 87 (1983) 1459.
- [9] G. Mc Diarmid, *Polym. Prep. Am. Chem. Soc. Div. polym. Chem.*, 25 (1984) 248.
- [10] E. Genies, C. Tsintavis, *J. Electroana. Chem.*, 195 (1985) 109.
- [11] J. Xu, Z. Wei, Y. Du, W. Zhou, S. Pu, *Electrochimica Acta*, 51(22) (2006) 4771.
- [12] S. Morita, K. Yoshino, *Chem. Express*, 1 (1986) 679.
- [13] R. Sugimoto, S. Takeda, H. B. Gu, K. Yoshino, *Chem. Express*, 1 (1986) 635
- [14] G. Barbarella, M. Zambianchi, R. Di Toro, M. Colonna, D. Larossi, F. Goldoni, A. Bongini, *J. Org. Chem.*, 61 (1996) 8285.
- [15] Y. Rolin, M. Troupel, D. G. Tuck, J. Périchon, *New J Organomet. Chem.*, 303 (1) (1986) 131.
- [16] G. Zotti, G. Schiavon, *J. Electroanal. Chem.*, 163 (1984) 385.
- [17] C. Cecile, M. Mellah, E. Labbé, J. Y. Nédélec, J. Périchon, *New J. Chem.*, 26 (2002) 787.
- [18] P. Damlin, C. Kvarnström, A. Petr, A. Neudeck, L. Dunsch, A. Ivaska, *Macromol.*, 35 (2002) 5789.
- [19] A. A. Syed, M. K. Dinesan, *Review*, *Talanta* 38(8) (1991) 815.
- [20] M. Zhou, J. Heinze, *J. Phy. Chem.*, B, 103 (1999) 8443.
- [21] M. Can, N. Ö. Pekmez, A. Yildiz, *Polymer*, 44 (2003) 2585.
- [22] J. C. Lacroix, F. Maurel, P. C. Lacaze, *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 1989.
- [23] B. Ballarin, R. Seeber, D. Tonelli, D. Andreani, P. Costa Bizzarri, C. Della Casa, E. Salatelli, *Synth. Met.*, 88 (1997) 7.
- [24] J. P. Ferraris, M. M. Eissa, I. D. Brotherston, D. C. Loveday, *Chem. Mater.*, 10 (1998) 3528.

- [25] S. Aeiyaich, A. Kone, M. Dieng, J. J. Aaron, P. C. Lacaze, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 822.
- [26] H. Sarker, Y. Gofer, J. G. Killian, T. O. Poehler, P. C. Searson, *Synth. Met.*, 97 (1998) 1.
- [27] C. Kvarnström, R. Biulger, A. Ivaska, J. Heinze, *Electrochim. Acta*, 43 (1998) 355.
- [28] C. P. Andrieux, P. Hapiot, J. M. Savéant, *Chem. Rev.*, 90 (1990) 723.
- [29] P. Audebert, J. M. Catel, V. Duchenet, L. Guyard, P. Hapiot, G. LeCoustumer, *Synth. Met.*, 101(1999) 642.
- [30] E. M. Genies, G. Bidan, A. F. Diaz, *J. Electroanal. Chem.*, 149 (1983) 101.
- [31] R. J. Waltman, J. Bargon, *Tetrahedron.*, 40 (1984) 3963.
- [32] T. C. Clarke, J. C. Scott, G. B. Street, *IBM J.Res.Devlop.*, 27 (1983) 313.
- [33] E. Lankinen, G. Sundholm, P. Talonen, H. Granö, F. Sundholm, *J. Electroanal. Chem.*, 460 (1999) 176.
- [34] J. W. P. Lin, L. P. Dudek, *J. P Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 18 (1980) 2869-2873.
- [35] X. Hu, L. Xu, *Polymer*, 41 (2000) 9147.
- [36] J. L. Sauvajol, D. Chenouni, J. P. Lère-Porte, C. Chorro, B. Moukala, J. Petrisans, *Synth. Met.*, 38 (1990) 1.
- [37] S. Garreau, G. Louarn, S. Lefrant, J. P. Buisson, G. Froyer, *Synth. Met.* 101 (1999) 312.
- [38] M. Lapkowski, A. Pron, *Synth. Met.* 110 (2000) 79.
- [39] X. G. Li, L. X. Wang, Y. Jin, Z. L. Zhu, Y. L. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 82 (2001) 510.
- [40] X. G. Li, L. X. Wang, M. R. Huang, Y. Q. Lu, M. F. Zhu, A. Menner, J. Springer, *Polymer*, 42 (2001) 6095.
- [41] X. G. Li, M. R. Huang, L. X. Wang, Z. L. Zhu, A. Menner, J. Springer, *Synth. Met.*, 123 (2001) 435.
- [42] T. Yamamoto, K. Sanechika, A. Yamamoto, *J. Polym. Sci.Polym. Lett. Ed.*, 18 (1980) 19.
- [43] G. Torillon, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, 135 (1982) 173.
- [44] P. Englebienne, M. Weiland, *Chem. Commun.*, (1996) 1651.
- [45] F. Cataldo, *Eur. Polym. J.*, 32 (1996) 43.
- [46] M. A. Anderson, B. R. Mattes, H. Reiss, R. B. Kaner, *Science*, 252 (1991) 1412.
- [47] C. R. Martin, W. Liang, V. Menon, R. Parthasarathy, A. Parthasarathy, *Synth. Met.*, 55 (1993) 3766.

- [48] A. Syed, M. K. Dinesan, *Review: Polyaniline-A novel polymeric material. Talanta*, 38 (1991) 815.
- [49] E.M. Genies, M. Lapkowski, C. Tsintavis, *New J.Chem.*, 12 (1988)181.
- [50] A.G. Green, A.E. Woodhead, *J. Chem. Soc. Trans.*, 97 (1910) 2388.
- [51] A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang, A.F. Richter, A.J. Epstein, *Synth. Met.* 18 (1987) 285.
- [52] H. S. O. Chan, S. C. Ng, T. S. A. Hor, J. Sun, K. L. Tan, B. T. G. Tan, *Eur. Polym. J.*, 27 (1991) 1303.
- [53] X. G. Li, I. Kresse, J. Springer, J. Nissen, Y. L. Yang, *Polymer*, 42 (2001) 6859.
- [54] S. R. Biaggio, C. L. F. Oliveira, M. J. Aguirre, J. H. Zagal, *J.Appl. Electrochem.*, 24 (1994) 1059.
- [55] B. C. Sherman, W. B. Euler, F. R. Ren, *J. Chem. Educ.*, 71 (1994) A94.
- [56] J. Yang, C. Zhao, D. Cui, J. Hou, M. Wan, M. Xu, *J. Appl.Polym. Sci.*, 56 (1995) 831.
- [57] B. Sari, M. Talu, *Synth. Met.*, 94 (1998) 221.
- [58] Y. Huang, S. Xiao, H. Tian, *J. Funct. Polym.*, 11 (1998) 44.
- [59] G. J. Cruz, J. Morales, M. M. Castillo-Ortega, R. Olayo, *Synth.Met.*, 88 (1997) 213.
- [60] S. Uemura, K. Teshima, S. Tokuda, N. Kobayashi, R. Hirohashi, *Synth. Met.*, 101 (1999) 701.
- [61] Y. Wei, W. W. Focke, G. E. Wnek, *J. Phys. Chem.*, 93 (1989) 495.
- [62] M. Leclerc, J. Guay, L. H. Dao, *Macromolecules*, 22 (1989) 649.
- [63] P. Quint, W. Knoll, M. Hara, *Macromolecules*, 28 (1995) 4029.
- [64] D. Macinnes, B. L. Funt, *Synth. Met.*, 25 (1988) 235.
- [65] A. H. Premasiri, W. B. Euler, *Macromol. Chem. Phys.*, 196 (1995) 3655.
- [66] D. Ichinohe, T. Muranaka, H. Kise, *J. Appl. Polym. Sci.*, 70 (1998) 717.
- [67] D. Ichinohe, T. Muranaka, T. Sasaki, M. Kobayashi, H. Kise, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 36 (1998) 2593.
- [68] D. Ichinohe, N.S aito, H. Kise, *Macromol. Chem. Phys.*, 199 (1998) 1241.
- [69] A. Watanabe, K. Mori, Y. Iwabuchi, *Macromolecules*, 22 (1989) 3521.
- [70] J. W. Chevalier, J. Y. Bergeron, L. H. Dao, *Macromolecules*, 25 (1992) 3325.
- [71] S. K. Manohar, A. G. MacDiarmid, K. R. Cromack, *Synth. Met.*, 29 (1989) E349.
- [72] I. Kulszewicz-Bajer, A. Pron, J. Abramowicz, C. Jeandey, J. L. Oddou, J. W. Sobczak, *Chem. Mat.*, 11 (1999) 552.
- [73] F. Genoud; I. Kulszewicz-Bajer, B. Dufour, P. Rannou, A. Pron, *Synth. Met.* 119 (2001) 415.

- [74] K. Bienkowski, I. Kulszewicz-Bajer, F. Genoud, J. L. Oddou, A. Pron, *Synth. Met.*, 135 (2003) 159.
- [75] J. C. Chiang, A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, 13 (1986) 193.
- [76] A. Ray, A. F. Richter, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Synth. Met.*, 29 (1989) 151.
- [77] J.P. Travers, J. Chroboczek, F. Devreux, F. Genoud, M. Nechtschein, A. Syed, E.M. Geniès, C. Tsintavis, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 121 (1985) 195
- [78] A.G. MacDiarmid; N.L.D. Somasiri; W. R. Salaneck; I. Lundström; B. Liedberg, M.A. Hasan; R. Erlandsson; P. Konrasson; *Springer Series in Solid State Sciences*, 63 (1985) 218
- [79] W. Li, M. Wan, *Synth. Met.*, 92 (1998) 121
- [80] J. L. Brédas, in *Proceeding of the 1991 Nobel Symposium on Conjugated Polymers and Related Materials*, edited by W.R. Salaneck (Oxford University, New York, 1993)
- [81] M.C. Bernard, A. Hugot-Le Goff, W. Zeng, *Synth. Met.*, 85 (1997) 1347
- [82] A. Malinauskas, R. Holze, *Synth. Met.*, 97 (1998) 31
- [83] J. Yano, K. Terayama, S. Yamasaki, *Synth. Met.*, 85 (1997) 1381
- [84] D.W. DeBerry, *J. Electrochem. Soc.*, 132 (1985) 1022
- [85] M. Kraljic, Z. Mandic, L. J. Duic, *Corros. Sci.*, 45 (2003) 181.
- [86] S. de Souza, J. E. Pereira da Silva, S. I. Córdoba de Torresi, M. L. A. Temperini, R. M. Torresi, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 4 (2001) B27.
- [87] W. K. Lu, R. L. Elsenbaumer, B. Wessling, *Synth. Met.*, 71 (1995) 2163
- [88] B. Wessling, *Adv. Mater.*, 6 (1994) 226.
- [89] E. Ekinci, G. Erdogdu, A. E. Karagozler, *J. Appl. Polym. Sci.* 79 (2001) 327.
- [90] G. Morea, A. Guerrieri, C. Malitesta, L. Torsi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 87 (1991) 3515.
- [91] Y. Wei, G. W. Jang, K. F. Hsueh, R. Hariharan, S. A. Patel, C. C. Chan, C. Whitecar, *Polym. Mater. Sci. Eng.* 61 (1989) 905.
- [92] F. D'Eramo, A. H. Arevalo, J. J. Silber, L. E. Sereno, *J. Electroanal. Chem.* 382 (1995) 85.
- [93] A. Bagheri, M. R. Nateghi, A. Massoumi, *Synth. Met.* 97 (1998) 85
- [94] J. W. Lee, D. S. Park, Y. B. Shim, S. M. Park, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 3507.
- [95] K. Jackowska, J. Bukowska, M. Jamkowski, *J. Electroanal. Chem.* 388 (1995) 101.
- [96] A. H. Arevalo, H. Fernandez, J. J. Silber, L. Sereno, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 731.
- [97] H. C. Bach, *Polym. Prepr.* **1966**, 7, 576.
- [98] E. Tsuchida, M. Kaneko, Y. Kurimura, *Makromol. Chem.* **1970**, 132, 209.

- [99] E. Tsuchida, M. Kaneko, Y. Kurimura, *Makromol. Chem.* **1970**,132, 215.
- [100] A. Puzari, J. B. Baruah, *React. Funct. Polym.* **2001**, 47, 147.
- [101] H. Kido, Spring Meeting of Electrochemical Society of Japan, March 31-April 2, 1999, Yokohama, Japan.
- [102] A. Meneguzzi, M. C. Pham, J. C. Lacroix, B. Piro, A. Adenier, C. A. Ferreira, P. C. Lacaze, *J. Electrochem. Soc.* **2001**, 148, B121.
- [103] A. Meneguzzi, M. C. Pham, C. A. Ferreira, J. C. Lacroix, S. Aeiyaich, P. C. Lacaze, *Synth. Met.* **1999**, 102, 1390.
- [104] L. F. D'Elia, R. L. Ortiz, O. P. Marquez, J. Marquez, Y. Martinez, *J. Electrochem. Soc.* **2001**, 148, C297.
- [105] H. C. Kim, J. S. Kim, K. S. Kim, H. K. Park, S. Baek, M. Ree, *J. Polym Sci A: Polym. Chem.*, 42 (2004) 825.
- [106] O. Thomas, O. Inganas, M. R. Andersson, *Macromolecules*, 31 (1998) 2676.
- [107] F. C. Krebs, M. Jorgensen, *Synth. Met.*, 142 (2004) 181.
- [108] M. Higuchi, M. Tsuruta, H. Chiba H, S. Shiki, K. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 9988.
- [109] A. Kimoto, J. S. Cho, M. Higuchi, K. Yamamoto, *Macromolecules*, 37 (2004) 5531.
- [110] C. J. Yang, S. A. Jenekhe, *Macromolecules*, 28 (1995) 1180.
- [111] S. Liu, W. Sun, B. He, Z. Shen, *Eur. Polym. J.* 40 (2004) 2043.
- [112] S. C. Ng, H. S. O. Chan, P. M. L. Wong, K. L. Tan, B. T. G. Tan, *Polymer*, 39 (1998) 4963.
- [113] F. R. Diaz, J. Moreno, L. H. Tagle, G. A. East, D. Radic, *Syn. Met.*, 100 (1999) 187.
- [114] V. D. Bhatt, A. Ray, *Intern. J. Polym. Mater.* 49 (2001) 355.
- [115] S. Desk, I. A. Khotina, W. Porzio, C. Botta, *Opt. Mat.*, 9 (1998) 411.
- [116] T. E. Olinga, S. Destri, C. Botta, W. Porzio, R. Consonni, *Macromolecules* 31 (1998) 1070.
- [117] S. Destri, I. A. Khotina, W. Porzio, *Macromolecules*. 31 (1998) 1079.
- [118] F. C. Tsai, C. C. Chang, C. L. Liu, W. C. Chen, S. A. Jenekhe, *Macromolecules*, 38(2005) 1958.
- [119] C.J. Yang, S. A. Jenekhe, *Macromolecules.*, 28 (1995) 1180.
- [120] M. Bruma, E. Hamciuc, B. Schulz, T. Köpnick, Y. Kaminorz, J. Robison, *Macromol. Symp.*, 199 (2003) 511.
- [121] S. H. Jung, T. W. Lee, Y. C. Kim, D. H. Suh, H. N. Cho, *Opt. Mater.*, 21 (2002) 169.
- [122] T. Kaliyappan, S. Rajagopan, P. Kannan, *J Appl Polym Sci.*, 91 (2004) 494.

- [123] S. Sarkar, Y. Aydogdu, F. Dagdelen, B. B. Bhaumik, K. Dey, *Mater. Chem. Phys.*, 88 (2004) 357.
- [124] A. Yurt, A. Balaban, S. Ustun Kandemir, G. Bereket, B. Erk, *Mater. Chem. Phys.*, 85 (2004) 420.
- [125] H. Shokry, M. Yuasa, I. Sekine, R.M. Issa, H. Y. El-Baradie, G.K. Gomma, *Corros. Sci.*, 40 (1998) 2173.
- [126] M. Hosseini, S. F. L. Mertens, M. Ghorbani, M. R. Arshadi, *Mater. Chem. Phys.*, 78 (2003) 800.
- [127] S. L. Li, Y. G. Wang, S. H.Chen, R. Yu, S. B. Lei, H. Y. Ma, *Corros. Sci.*, 41 (1999)1769.
- [128] S. Li, S. Chen, S. Lei, H. Ma, R. Yu, D. Liu, *Corros. Sci.*, 41 (1999) 1273.
- [129] Z. Quan, S. Chen, S. Li, *Corros. Sci.*, 43 (2001) 1071.
- [130] Z. Quan, S. Chen, Y. Li, X. Cui, *Corros. Sci.*, 44 (2002) 703.
- [131] C. L. Liua, F. C. Tsaia, C. C. Changa, K. H. Hsieha,, J. L. Linc, W. C. Chena, *Polymer*. 46 (2005) 4950.
- [132] G. MacDiarmid, J. C. Chiang, M. Halppern, W. S. Huang, S. L. Mu, N. L. D. Somarisi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 121 (1985), 173.
- [133] A. G. MacDiarmid, *Reviews of Modern Physics*, Vol. 73, july 2001.
- [134] J. Jin, Q. Wang, M. A. Haque, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 (2010) 205302.
- [135] S. Destri, W. Porzio, Y. Dubitsky, *Synth. Met.* 75 (1995) 25.

Chapitre 2

Préparation et étude des propriétés du poly(o-tolidine)

Introduction

I. Étude électrochimique du monomère o-tolidine (OT)

- 1) *Comportement électrochimique de l'OT*
- 2) *Electropolymérisation de l'OT par voltamétrie cyclique (VC)*
- 3) *Caractérisation électrochimique du POT préparé par VC*
- 4) *Calcul du taux de dopage du POT*
- 5) *Caractérisation électrochimique du POT préparé par chronoampérométrie (CA)*

II. Mécanisme de l'électropolymérisation de l'OT

III. Etude de la résistance électrique du film de POT par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

IV. Préparation du POT

- 1) *Préparation de films de POT sur plaques d'ITO par chronoampérométrie (CA)*
- 2) *Préparation du POT par macroélectrolyse*

V. Propriétés physico-chimiques du POT

- 1) *Etude de la morphologie par microscopie électronique à balayage (MEB)*
- 2) *Caractérisation par spectroscopie de photoélectrons induite par rayon X (XPS)*
- 3) *Analyse par spectroscopie d'exclusion stérique (SEC)*
- 4) *Analyse du POT par résonance magnétique nucléaire (RMN)*
- 5) *Analyse du POT par spectroscopie infrarouge (FTIR)*
- 6) *Analyse du POT par UV-visible et fluorescence*

Conclusion

Références

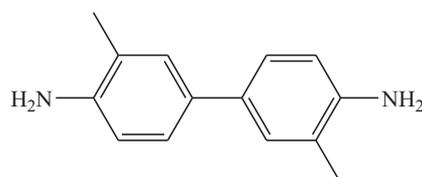
Introduction

Dans ce chapitre, nous allons aborder l'électropolymérisation de l'o-tolidine, une diamine aromatique qui, à notre connaissance, n'a pas fait l'objet d'étude en milieu organique jusqu'à présent.

La 3,3'-diméthylbenzidine ou tout simplement l'o-tolidine (OT) possède deux groupements amines en position *para*. Ces positions sont les plus favorables, voire les seules positions pour la polymérisation des amines aromatiques, comme nous allons le montrer à nouveau lors de la caractérisation physique du matériau obtenu.

L'OT a fait l'objet de peu d'études comme monomère ; Cependant, son utilisation pour préparer des copolymères est plus courante. G.Ćirić-Marjanović et al. ont préparé le poly(o-tolidine) (POT) chimiquement et électrochimiquement dans des conditions très drastiques en utilisant une solution aqueuse d'acide chlorhydrique HCl 1M ^[1]. K. M. Ismail a étudié l'électropolymérisation de l'OT dans une solution aqueuse à 0,1M de HCl ^[2] et a montré que l'utilisation de différents milieux aqueux et organiques ne permet pas la polymérisation de l'OT, laquelle n'est réalisable qu'en milieu acide en présence de KClO₄ comme dopant. Ceci étant dû soit à l'insolubilité du monomère dans le solvant, soit à la solubilité des oligomères formés au premier stade de l'électropolymérisation.

Pour notre part, nous avons réalisé l'électropolymérisation de l'o-tolidine dans un milieu organique et nous nous sommes intéressés à la caractérisation électrochimique et spectroscopique du matériau obtenu.



O-tolidine

I. Étude électrochimique du monomère o-tolidine (OT)

L'étude électrochimique de l'OT est réalisée en milieu dichlorométhane désaéré contenant le tétrabutylammonium hexafluorophosphate TBAPF₆ à 0.2M comme électrolyte support, sur une électrode de platine d'une surface égale à 0.02 cm² comme électrode de travail. L'électrode Ag/AgCl (0.29V vs. ENH [3]) préparée par polarisation d'un fil d'argent dans une solution d'acide chlorhydrique 0.1 M et placée dans un pont rempli de solution électrolytique, joue le rôle d'électrode de référence. Une grille en inox est utilisée comme électrode auxiliaire.

1) Comportement électrochimique de l'OT

La figure 1 correspond au voltammogramme enregistré avec une solution de 5×10^{-3} M en monomère entre 0 et 1.2V par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl.

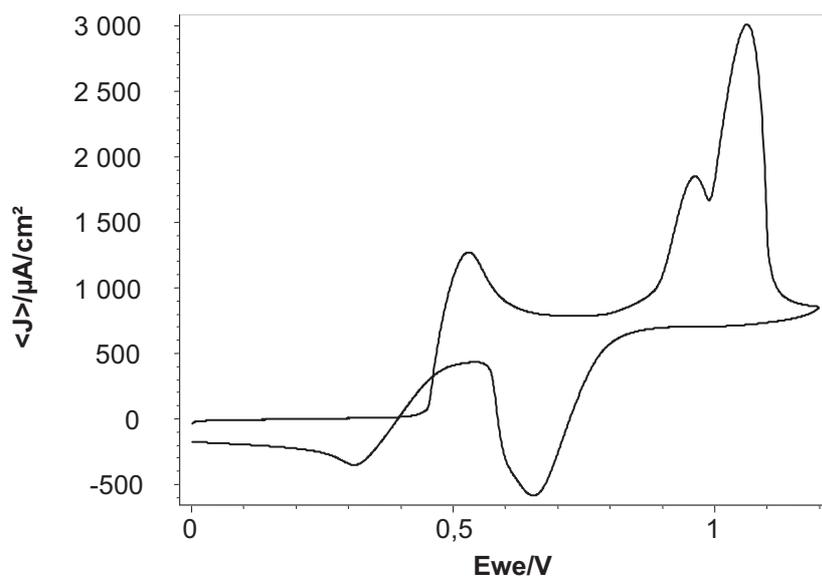


Figure 1: Voltammogramme d'une solution à 5×10^{-3} M d'OT sur disque de Pt (0.02 cm²) dans CH₂Cl₂ contenant 0.2M de TBAPF₆, $v = 50$ mV/s.

Le voltammogramme présente trois pics d'oxydations. Le premier pic, bien séparé des deux autres, est à 0.53 V et correspondrait à l'électrooxydation du monomère en radical-cation comme cela est généralement admis pour ce pic. Cette espèce va déclencher l'électropolymérisation de l'OT. Le troisième pic à 1.06 V est précédé d'un prépic à 0.96V. Nous verrons ultérieurement que le processus électrochimique qui se déroule au niveau du prépic est important pour une bonne électropolymérisation alors que celui se déroulant au

niveau du pic à 1.06V entraîne plutôt la suroxydation du matériau formé sur l'électrode. Au balayage retour, le voltammogramme présente deux pics de réductions plus complexes, l'un vers 0.66V et l'autre vers 0.31V. Le voltammogramme de la figure 2, enregistré entre 0 et 0.7 V, montre l'absence des pics de réduction enregistrés précédemment; ce qui indique que ces pics ne sont pas liés à la première vague d'oxydation.

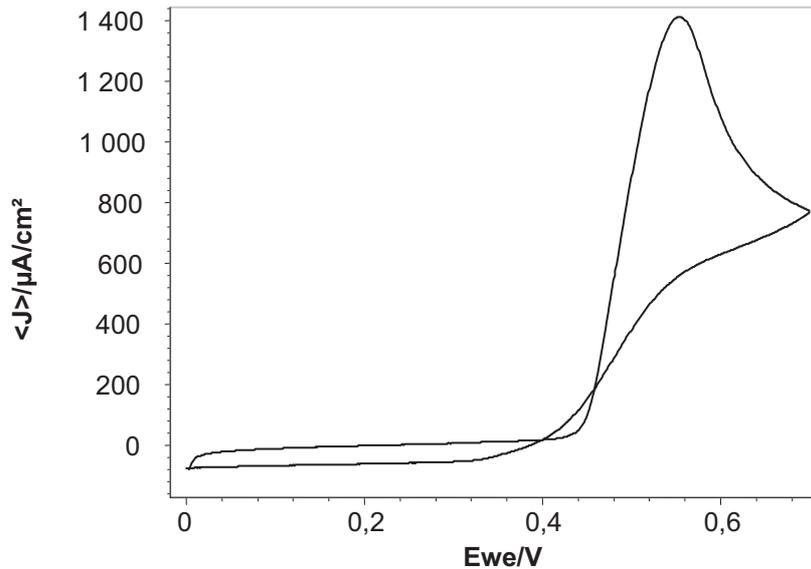


Figure 2: Voltammogramme d'une solution à 5×10^{-3} M d'OT sur disque de Pt (0.02 cm^2) dans CH_2Cl_2 contenant 0.2M TBAPF₆, $v = 50 \text{ mV/s}$.

Cependant, lors du balayage enregistré entre 0 et 0.51 V en figure 3a et dès le deuxième cycle, un pic d'oxydation apparaît à 0.45 V. Ce dernier est accompagné par un pic très fin et de très faible intensité en réduction à 0.29 V. Au cours des cycles, le courant de ces pics augmente faiblement mais de façon très régulière jusqu'au sixième cycle. Après, il tend à décroître, peut être à cause d'une passivation de l'électrode. Cet enregistrement est accompagné par la formation d'une couche très fine de couleur bleue sur la surface active de l'électrode de travail. L'étude de l'électroactivité du film déposé illustrée en figure 3b, montre que l'intensité du courant obtenue est mille fois plus petite que celle enregistrée lors de l'électropolymérisation. Ce résultat peut suggérer que le matériau obtenu passive l'électrode car il présente une structure compacte empêchant la pénétration des contre-ions ou toute autre réaction inter-faciale.

Il semble donc qu'il ne faut pas oxyder le monomère à un potentiel inférieur à 0.7 V, car le matériau obtenu n'est pas conducteur, mais plutôt isolant.

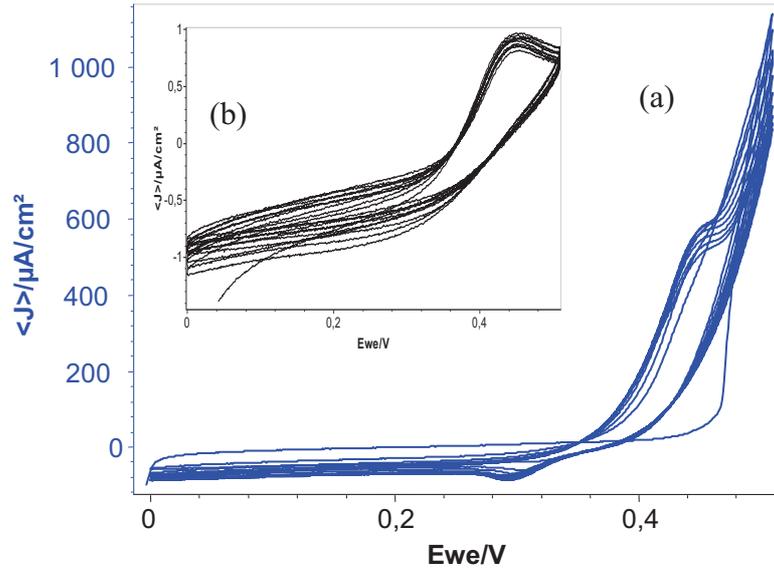


Figure 3: (a) Voltammogrammes d'une solution à 5×10^{-3} M d'OT sur disque de Pt (0.02 cm^2) dans CH_2Cl_2 contenant 0.2 M TBAPF₆. $v = 50 \text{ mV/s}$. 10 cycles. (b) Electroactivité du film formé lors de l'enregistrement a.

2) Electropolymérisation de l'OT par voltamétrie cyclique (VC)

Lorsque nous réalisons des balayages jusqu'à la limite du potentiel du deuxième pic de la figure 1, vers 0.96 V (Fig. 4), il semble qu'on observe dès le deuxième cycle, un changement dans la réponse électrochimique ; Un déplacement de la première vague d'oxydation vers des potentiels moins anodiques est enregistré, et l'intensité du courant de la deuxième vague d'oxydation augmente. Une nouvelle vague de réduction apparaît à 0.47 V ; Elle augmente d'intensité au cours des balayages récurrents, tandis que celle enregistrée à 0.66 V disparaît dès les deux premiers cycles retour. La nouvelle vague à 0.47 V est suivie d'une autre vague de réduction vers 0.33 V.

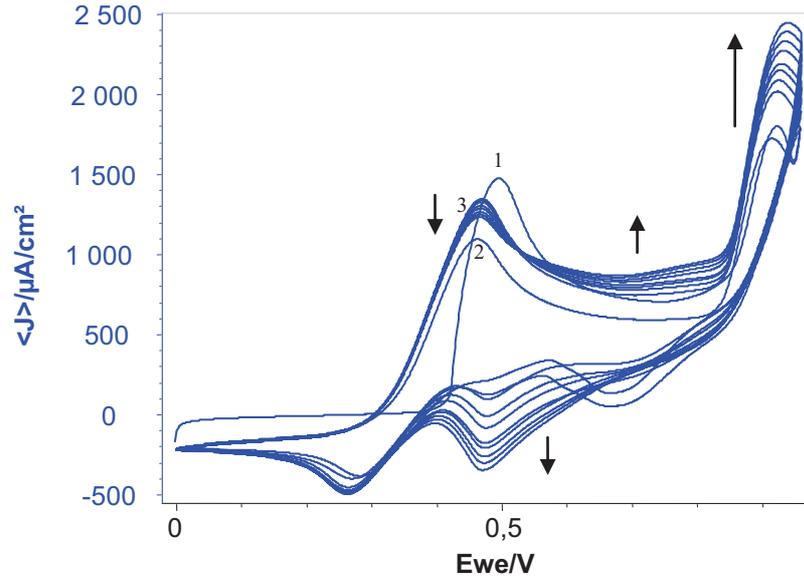


Figure 4: Voltammogrammes d'une solution à 5×10^{-3} M d'OT sur disque de Pt (0.02 cm^2) dans CH_2Cl_2 contenant 0.2 M TBAPF_6 , $v = 50 \text{ mV/s}$. 10 cycles.

Le déplacement de la première vague d'oxydation ne peut être dû qu'à la modification de la surface de l'électrode de platine. En effet, en observant l'électrode de travail après le premier cycle, on constate que la surface de platine est déjà recouverte d'un dépôt bleu foncé qui va faciliter l'oxydation en diminuant le potentiel. D'autre part, l'apparition des nouveaux systèmes redox est toujours accompagnée par la formation d'un dépôt bleu à la surface de l'électrode. Ce film qui ne passive pas l'électrode de travail est conducteur et s'oxyde à un potentiel moins anodique que le monomère. Ceci est un comportement typique d'un polymère organique conducteur.

Ainsi l'oxydation de l'OT dans ces conditions de travail conduit à la formation d'un polymère conducteur de couleur bleu foncé.

3) Caractérisation électrochimique du POT préparé par VC

L'électroactivité du film déposé sur la surface de l'électrode de platine en conditions potentiodynamiques est étudiée dans une cellule contenant l'électrolyte support TBAPF_6 ($0,2 \text{ M}$)/ CH_2Cl_2 en absence du monomère.

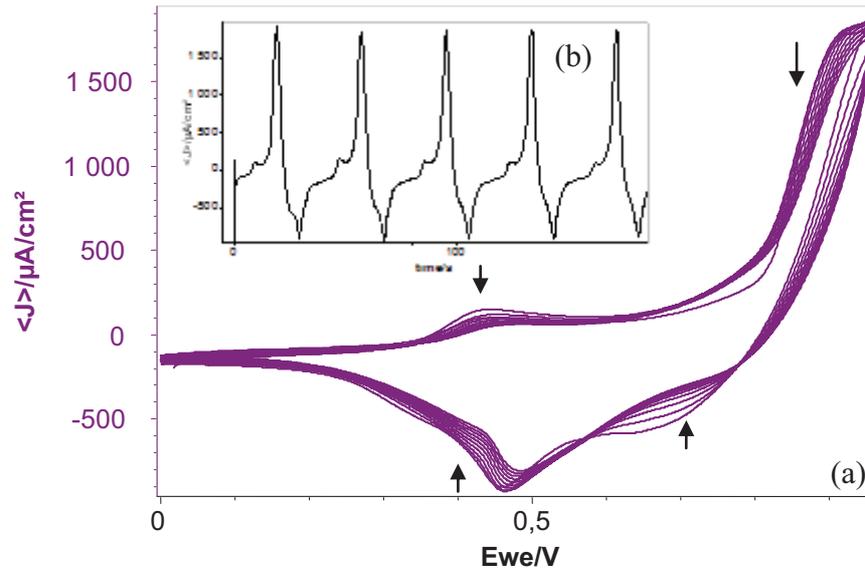


Figure 5: Electroactivité du POT/Pt enregistrée dans CH_2Cl_2 , contenant 0.2M TBAPF₆, $v = 50$ mV/s. 10 cycles.

L'enregistrement effectué entre 0 et 0.96 V est représenté sur la figure 5a. Un pic d'oxydation est enregistré à 0.93 V. Ce pic, bien défini, est précédé vers 0.44 V par un pic large mais moins important. Lors du balayage retour, deux pics de réduction sont enregistrés à 0.66 et 0.46 V, respectivement. Le film du polymère montre une certaine stabilité dans ces limites de potentiel, comme le montre la courbe en figure 5b représentant la densité du courant en fonction du temps.

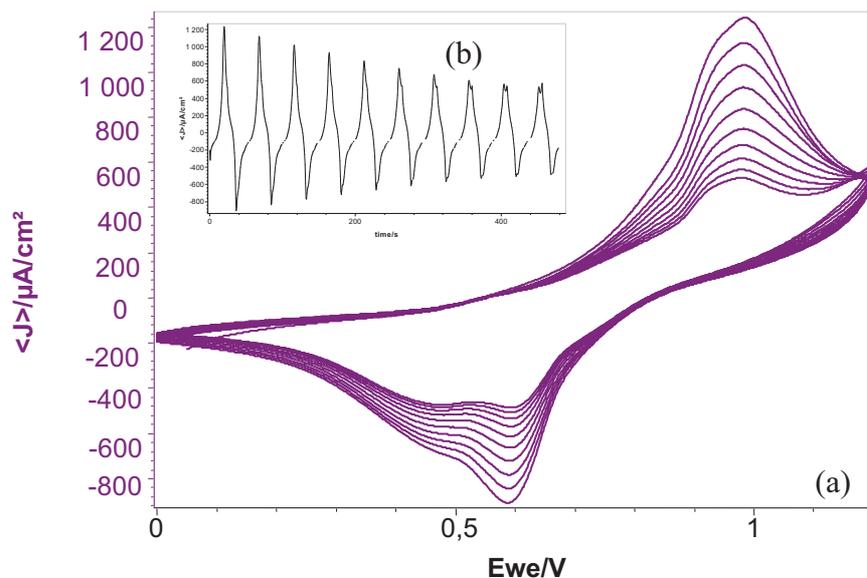
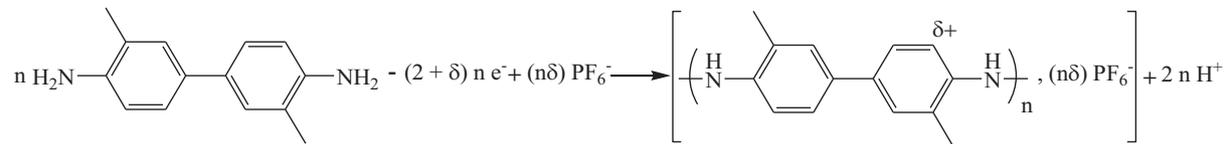


Figure 6: Electroactivité du POT/Pt enregistrée dans CH_2Cl_2 , contenant 0.2M TBAPF₆, $v = 50$ mV/s. 10 cycles.

Lorsque le balayage est effectué à un potentiel supérieur à 0.96 V (entre 0 et 1.2 V en figure 6a), l'intensité du courant enregistré diminue considérablement en fonction des cycles. Ceci est accompagné par le noircissement du dépôt. La courbe de la densité de courant en fonction du temps $J = f(t)$ en figure 6b, illustre bien la perte régulière du polymère en fonction des cycles. Nous pouvons conclure que le POT est un matériau électroactif assez stable ; néanmoins, il subit une suroxydation au delà de 0.96 V.

4) Calcul du taux de dopage du POT

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



Le couplage entre deux monomères qui nécessite deux électrons se produisant au niveau des groupements amines.

L'oxydation de la matrice polymère s'accompagne de l'insertion de charges négatives compensatrices provenant de l'électrolyte-support.

La charge partielle δ , appelée taux de dopage, peut être estimée à partir des charges coulombiques (par unité de surface) intervenant au cours de l'électrosynthèse, à savoir Q_s charge qui a effectivement servi à la synthèse du polymère, Q_a charge anodique et Q_c charge cathodique ^[4]. Ces valeurs de charges sont obtenues par intégration de la courbe : $I = f(t)$, présentée dans la figure 7.

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

$$Q_t = \rho Q_s$$

Deux hypothèses sont également posées :

1^{ère} hypothèse : On considère un rendement de polymérisation de 100%. Par conséquent,

$$\rho = 100\%$$

et

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

2^{ème} hypothèse : On considère que tous les sites sont actifs et accessibles et que le système est réversible :

$$Q_a = Q_c = n\delta F$$

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

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

Prenant comme exemple le premier cycle, l'intégration de la zone d'oxydation dans la courbe $J = f(E)$ (Fig. 7a) donne 268 $\mu\text{A}\cdot\text{s}$ ou 268 μC , tandis que celle correspondant à la réduction donne 55 μC (Fig. 7b).

Les valeurs de quantités de charge enregistrées pour les neuf cycles sont représentées dans le tableau 1.

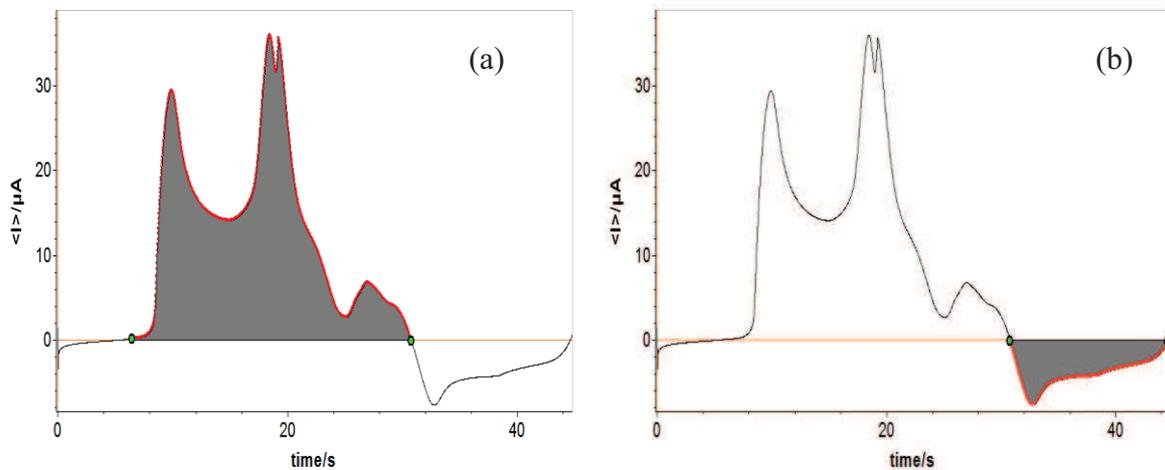


Figure 7: Calculs de la quantité de charge du premier cycle à partir de la variation de l'intensité de courant en fonction du temps. (a) intégration du partie anodique, (b) intégration du partie cathodique

Tableau 1: Quantités de charge d'oxydation et de réduction mesurées lors de l'électropolymérisation de l'OT.

Cycle	Quantité de charge de l'oxydation (μC)	Quantité de charge de la Réduction (μC)
1	323.042	55.313
2	294.548	55.542
3	361.184	57.581
4	356.955	59.965
5	353.803	61.323
6	342.779	62.709
7	348.179	62.600
8	354.146	71.096
9	356.309	73.308
Charges totales	3090.945	559.437

La différence entre la somme des charges d'oxydation et de réduction est de:

$$3090.945 - 559.437 = 2531.508 \mu\text{C}.$$

Cette valeur représente Q_s . Le taux de dopage est donc de :

$$\delta = \frac{2 \times 559.437}{2531.508 - 559.437} = 0.56$$

Cette valeur signifie que 56% des sites susceptibles d'être oxydés dans chaque motif monomérique du polymère sont dopés, ce qui revient à environ un site azote par monomère. Ce taux est relativement élevé par rapport au taux de dopage du pyrrole (0.33) ^[5], mais il est comparable à celui de la polyaniline dans sa forme émeraude base, où il atteint 0.5. ^[6]

5) Caractérisation électrochimique du POT préparé par chronoampérométrie (CA)

La chronoampérométrie consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps lorsque le système est soumis à une tension fixe. Un potentiel constant de valeur 0.96 V est imposé à l'électrode de travail pendant 5 min. La courbe en figure 8, enregistrée au cours de cette opération, montre un courant constant, laissant supposer la formation d'un film homogène et uniforme, mais surtout laissant apparaître que la formation du film est contrôlée par la diffusion du monomère vers la surface de l'électrode.

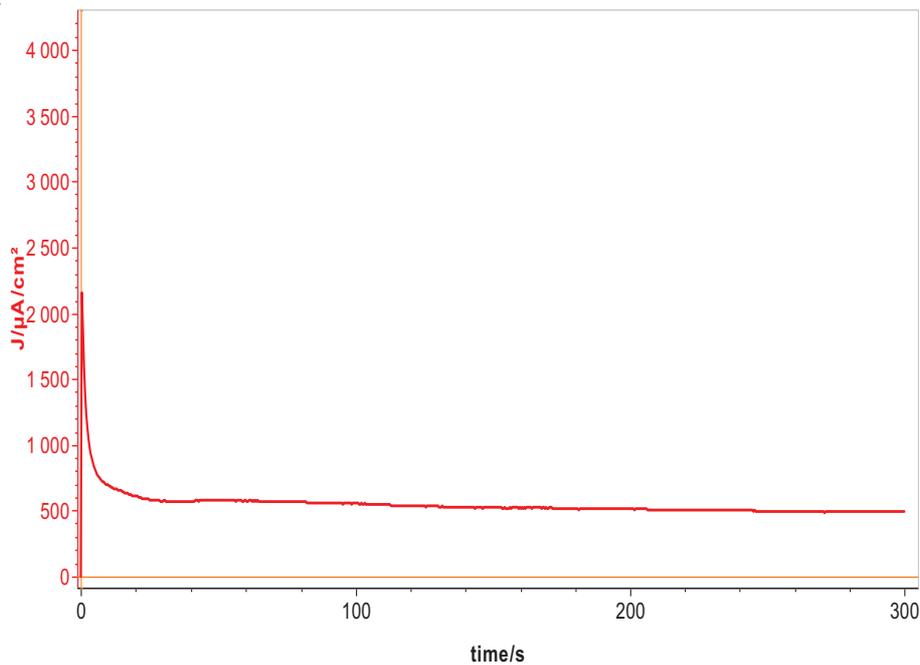


Figure 8: Chronoampérométrie d'une solution à 5×10^{-3} M d'OT réalisée à 0.96 V pendant 5 min sur disque de Pt (0.02 cm^2) dans CH_2Cl_2 contenant 0.2M TBAPF₆.

A la fin de l'enregistrement, une couche du polymère recouvre la surface active de l'électrode. Après rinçage, cette dernière est placée dans une cellule contenant la solution électrolytique [TBAPF₆ (0.2M)/CH₂Cl₂] sans ajout de monomère.

Un balayage entre 0 et 1.2 V présente une vague d'oxydation à pied large avec un maximum d'oxydation à 1.11 V et une vague de réduction avec un maximum d'intensité à 0.53V (Fig. 9a). Le balayage récurrent montre une diminution de l'intensité du courant qui tend à se stabiliser après quelques cycles (Fig. 9b). Cette stabilité qui peut être due à un réarrangement dans le film déposé est plus visible sur la figure 10 qui illustre la courbe de l'intensité du courant en fonction du temps $J = f(t)$.

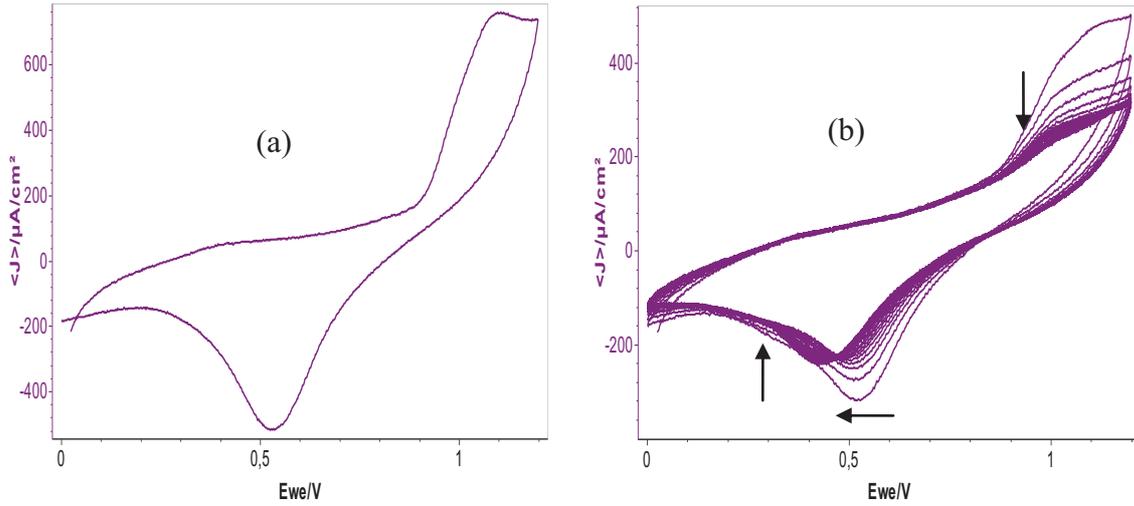


Figure 9: Electroactivité du POT/Pt enregistrée dans CH_2Cl_2 contenant 0.2M TBAPF₆, $v = 50$ mV/s. (a) un seul cycle, (b) 10 cycles.

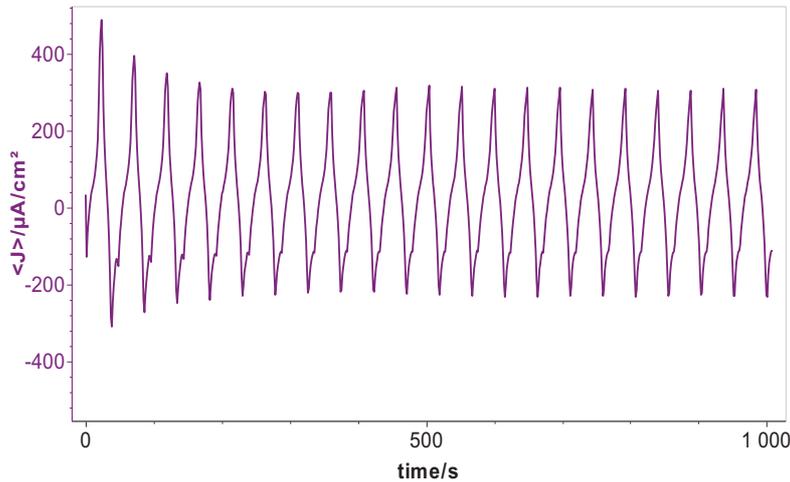


Figure 10: Variation de l'intensité de courant en fonction du temps, correspondant au voltammogramme 9b.

II. Mécanisme d'électropolymérisation de l'OT

Par spectroscopie de vibration infrarouge, une analyse structurale du polymère obtenu est effectuée dans le but de proposer un mécanisme d'électropolymérisation. Pour cela, nous nous sommes intéressés à quelques bandes principales, l'attribution des autres bandes parmi les plus caractéristiques est proposée ultérieurement.

Dans le spectre du POT, un pic situé à 960 cm^{-1} est attribué aux vibrations d'élongation de la liaison N-N^[7]. La présence de cette liaison dans le polymère indique bien que le couplage entre deux monomères s'est produit au niveau de la fonction amine. De plus,

les bandes d'absorptions enregistrées à 3376 et 3480 cm^{-1} sont liées aux vibrations d'élongation des liaisons N-H des amines secondaires. La présence de la fonction amine secondaire dans le polymère vient renforcer l'hypothèse du couplage au niveau des fonctions amines et la formation d'hydrazines.

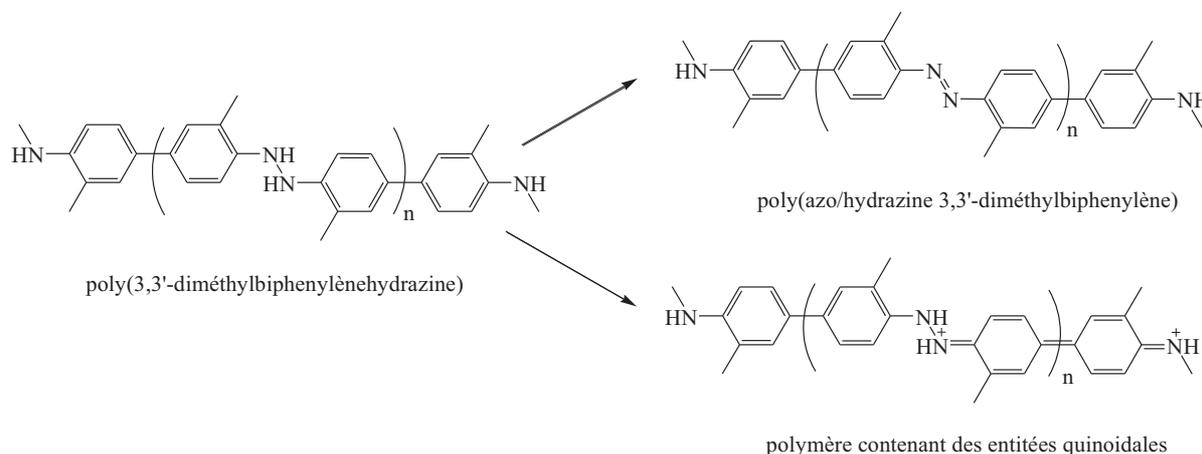
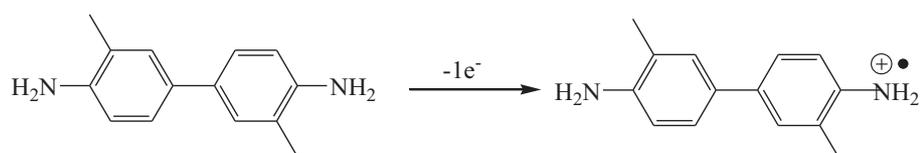


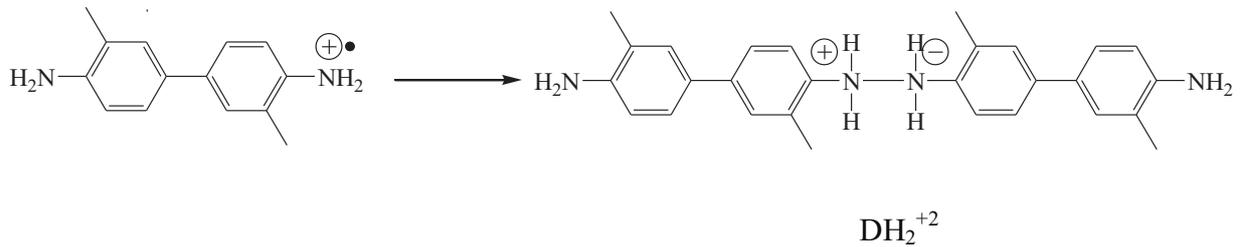
Schéma 1 : Suroxydation du poly(3,3'-diméthylbiphénylènehydrazine)

Toutefois, les pics de vibrations enregistrés à 1371 et 1301 cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations d'élongation de la liaison C-N quinoïdales et benzoïdales respectivement [8]. Un pic de faible intensité, enregistré à 1448 cm^{-1} , est attribué aux vibrations d'élongation de la liaison azo N=N [9-11]. La présence des liaisons carbone-azote quinoïdales et benzoïdales et de la liaison azo N=N peut être expliquée par une oxydation des hydrazines, laquelle entraîne la formation d'entités azo ou quinonimines comme illustré dans le schéma 1. Enfin, le pic enregistré à 1650 cm^{-1} , attribué à l'entité NH^+ [12], indique qu'il n'y a pas eu de déprotonation lors de l'oxydation.

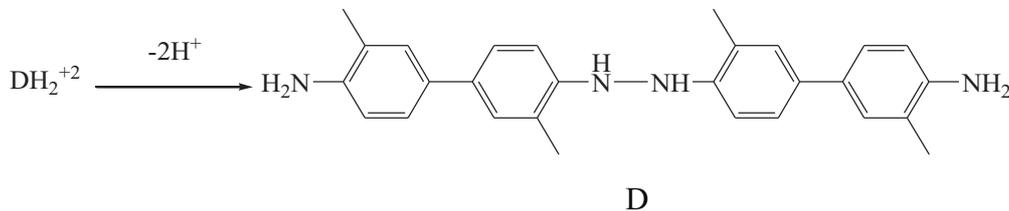
En nous basant sur toutes ces données, nous pouvons proposer le mécanisme ci-dessous. L'oxydation de l'OT traduite par le premier pic d'oxydation enregistré, conduit à la formation d'un radical-cation selon:



Ce radical cation se couple en solution, près de l'interface, avec un autre radical-cation pour former un dimère-dicationique (DH_2^{+2}) :



Ce couplage est suivi du départ de deux protons :



Le dimère (D) ainsi formé va s'oxyder à son tour pour donner un nouveau radical-cation, exprimé sur le voltamogramme par le deuxième pic d'oxydation. La nouvelle entité radicalaire réagit avec un radical-cation du monomère pour former un trimère et la polymérisation se poursuit.

Le polymère ainsi formé va subir une oxydation au niveau du troisième pic d'oxydation enregistré, ce qui conduit à la formation d'un polymère contenant des entités azo ou quinoneimines protonés (Schéma 1).

Par ailleurs, la présence d'un pic à 1650 cm^{-1} dans le spectre d'infrarouge du POT correspondant à l'entité $C = NH^+$ [13], est confirmée ultérieurement dans ce chapitre par le spectre XPS qui révèle la présence de deux composantes, dont la principale est attribuée à l'azote de type NH et la deuxième à $C-N^+$.

III. Etude de la résistance électrique du film de POT par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) permet d'obtenir des informations sur les propriétés des phénomènes de conduction et de diffusion dans les polymères [14-21]. Les résultats obtenus lors de ces mesures sont à comparer à des modèles de

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

Les diagrammes d'impédance ont été tracés à une valeur de potentiel correspondant au dopage du polymère [0.55 V vs. Ag/AgNO₃ (0.56V vs. ENH^[3]), qui est équivalent à 0.82 V vs. Ag/AgCl]. Les mesures ont été menées entre 0.1 Hz et 100 kHz.

Le diagramme de Nyquist enregistré dans ces conditions est présenté dans la figure 11.

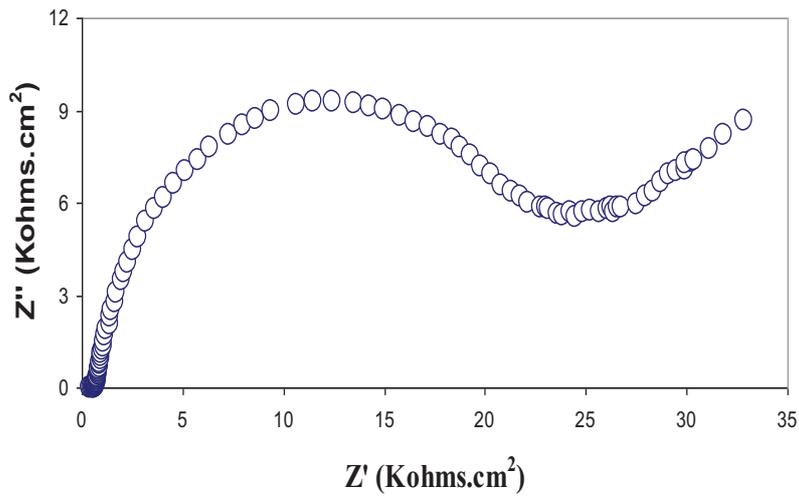


Figure 11: Diagramme de Nyquist enregistré avec POT/Pt à 0.55 V (vs. Ag/Ag⁺) dans 0.2 mol/l du TBABF₄ (0,2M) / CH₂Cl₂.

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

Le bon accord entre les courbes simulées et les courbes expérimentales a permis d'estimer les valeurs de la capacité de la double couche et de la résistance de transfert de charge électronique R_{ct} avec une bonne précision.

La résistance ohmique correspond au point d'intersection à haute fréquence entre la courbe d'impédance et l'axe des réels^[22,23].

Le schéma électrique équivalent correspondant à ce type de processus consiste en une résistance de transfert de charge alignée à l'impédance de Warburg, l'ensemble en parallèle à une capacité de double couche (Fig. 12).

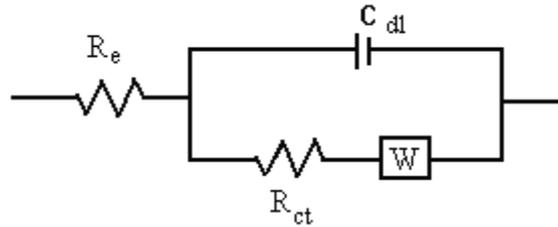


Figure 12: Le circuit équivalent avec un contrôle cinétique et transfert de charge

Les valeurs de ces grandeurs sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau 2 : La résistance Ohmique, la résistance de transfert de charge et la capacité du POT/Pt obtenues par SIE.

La capacité du double couche C_{dl}	La résistance de transfert de charge R_{ct}	La résistance ohmique de la cellule R_e
0.025 mF	179 Ω	5.83 Ω

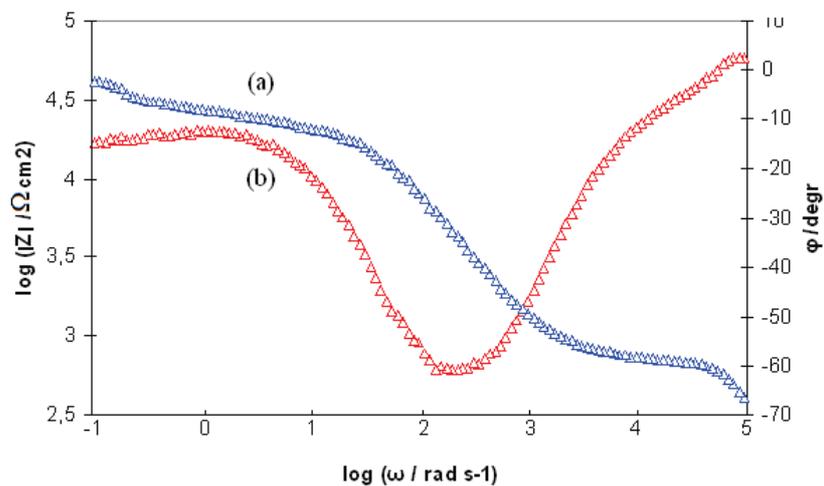


Figure 13: (a) $\log Z$ - \log Freq. (b) phase angle- \log Freq. du POT/Pt à 0.55 V (vs. Ag/Ag⁺) dans 0.2 mol/L du TBABF₄ (0.2M) / CH₂Cl₂.

Le diagramme de Bode ($\log |Z|$ et l'angle de phase φ en fonction de $\log (\omega)$) correspondant au diagramme de Nyquist enregistré est représenté sur la figure 13. La réponse présente un grand arc à la région des grandes fréquences développant la résistance capacitaire.

Interprétation des résultats :

Dans le domaine des hautes fréquences, le demi-cercle capacitif est attribué au transfert d'électrons, permettant le dopage du polymère ; le polymère est alors oxydé. Dans la zone des fréquences intermédiaires, l'évolution linéaire correspondant à l'impédance Warburg est caractéristique d'un processus de diffusion, en l'occurrence ici, celle des ions PF_6^- provenant de l'électrolyte support, et assurant l'électroneutralité du film. Aux basses fréquences, le comportement de l'impédance enregistrée est attribué à une accumulation des espèces chargées à la surface du polymère. Ce comportement capacitif puis diffusionnel est un comportement typique des polymères conducteurs.

Ces mesures nous ont permis de calculer la résistance de transfert de charge du POT, dont la valeur est plus petite que celle enregistrée avec le polyterthiophène dans les mêmes conditions de travail [24]. Ainsi, nous pouvons confirmer que le POT est un matériau conducteur, et conclure que sa conductivité dans nos conditions de travail est assurée par l'insertion des anions PF_6^- dans la matrices polymérique.

IV. Préparation du POT

Pour la suite du travail, nous avons préparé le POT par deux méthodes différentes :

1) Préparation de films de POT sur plaques d'ITO par chronoampérométrie (CA)

Afin de réaliser les analyses de surface, MEB et XPS, le polymère est déposé sur un support conducteur qui est l'ITO (oxyde d'indium et d'étain). Les dépôts sont préparés soit par chronoampérométrie à potentiel fixe (0.96V) pendant 5 min, soit par voltamétrie cyclique entre 0 et 0.96V, en utilisant pour les deux techniques électrochimiques, des solutions d'o-tolidine de concentration 10^{-4} M et de concentration 10^{-3} M. Le choix du potentiel est fait en se basant sur les études réalisées précédemment sur électrode de platine.

2) Préparation du POT par macroélectrolyse

Pour étudier les propriétés spectroscopiques (SEC, RMN, IR, UV-visible, émission, ATG-ATD) du POT, ce dernier est préparé en plus grande quantité par macroélectrolyse à potentiel fixe (0.96 V) sur une électrode en inox de grande surface comme électrode de travail. Une grille d'inox est utilisée comme électrode auxiliaire et un fil d'argent recouvert d'un dépôt d'AgCl, comme électrode de référence. La solution de monomère placée dans la cellule d'électrolyse avec TBAPF₆ comme sel de fond dans CH₂Cl₂ est en concentration 10⁻¹ M. L'électrolyse est arrêtée lorsque l'intensité de courant s'annule. L'électrode de travail retirée de la cellule est recouverte d'une couche épaisse de polymère. L'ensemble est rincé au dichlorométhane et séché sous courant d'argon. Le polymère friable est gratté afin d'être analysé.

V. Propriétés Physico-chimiques du POT

Le polymère obtenu par les méthodes potentiostatiques sur une plaque de verre conductrice ITO est un solide de couleur bleu acier (Fig. 14). Ce dernier est soluble dans le DMF à 1g/L.

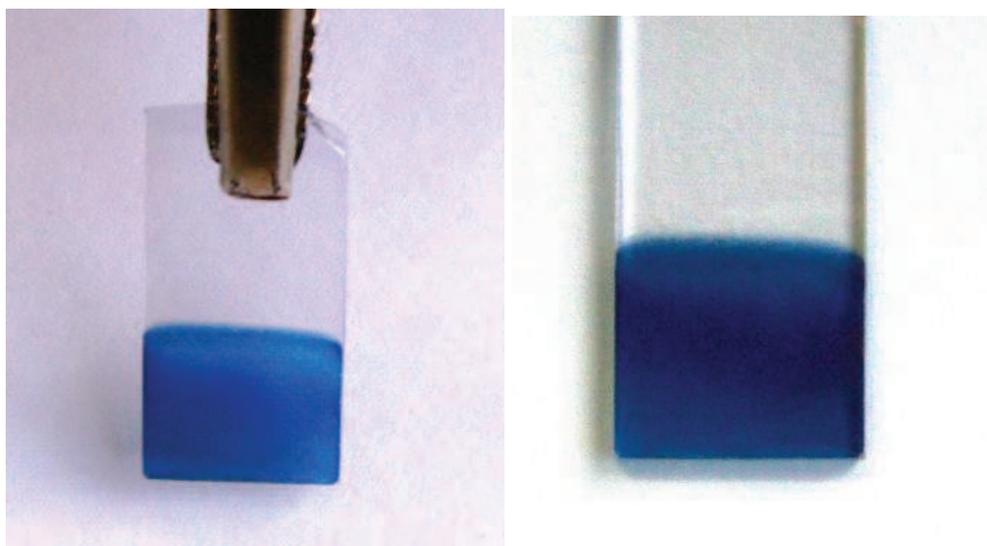


Figure 14: Film du POT sur plaque ITO.

1) Etude de la morphologie par microscopie électronique à balayage (MEB)

Pour observer la morphologie du polymère, nous avons utilisé la microscopie à balayage électronique.

Lorsque l'OT s'oxyde, la polymérisation se produit et une couche mince de polymère se forme. Préparé par VC à partir d'une solution 10^{-4} M, l'image MEB du film montre que les molécules ont tendance à s'orienter de façon quasi-parallèle par rapport au plan du substrat sous forme de plaques de différentes tailles superposées les unes sur les autres, comme le montre la figure 15.

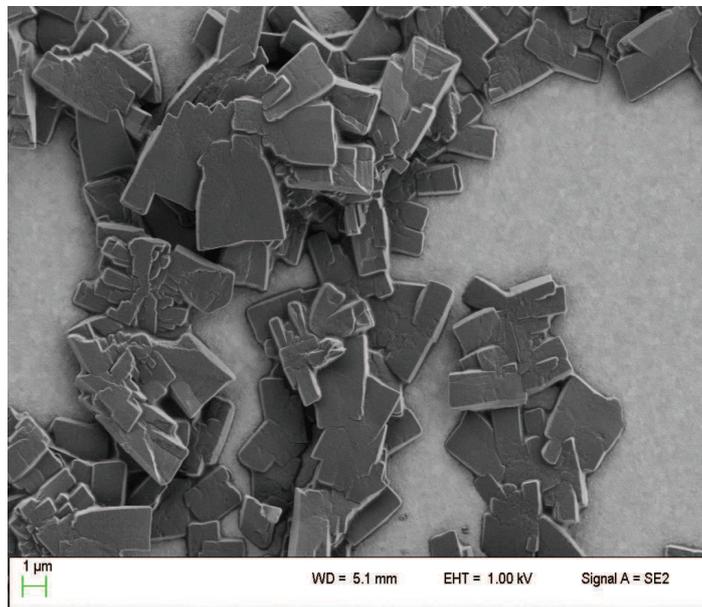


Figure 15: Morphologie du POT préparé par VC à partir d'une solution de 10^{-4} M en OT.

Cependant la morphologie du POT change lorsque ce dernier est préparé par CA. En effet, nous retrouvons des formes quasi cubiques, plus régulières, plus petites, avec des ramifications filamenteuses, comme le montre la figure 16.

Dans les deux cas, avec cette concentration, une grande partie de la surface de l'électrode reste nue.

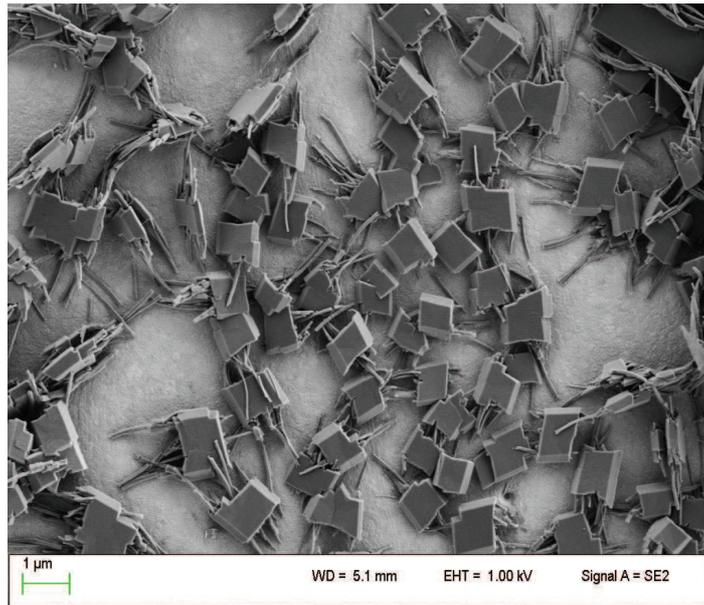


Figure 16: Morphologie du POT préparé par CA à partir d'une solution de 10^{-4} M en OT.

Lorsque le polymère est préparé à partir d'une solution plus concentrée, de 10^{-3} M, le dépôt devient plus dense et recouvre une plus grande partie de la surface de l'électrode. Déposé par VC, le matériau est sous forme de plaquettes hétérogènes de différentes tailles et formes, orientées dans différentes directions, comme le montre la figure 17.

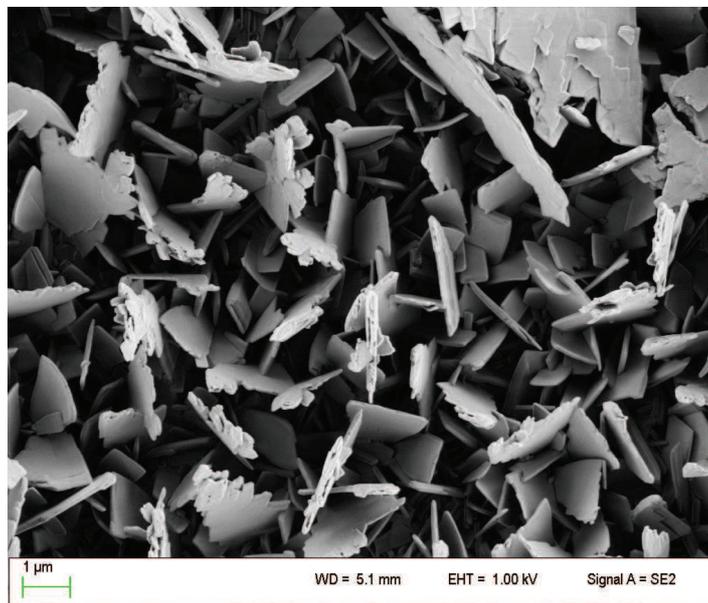


Figure 17: Morphologie du POT préparé par VC à partir d'une solution de 10^{-3} M en OT.

Déposé par CA, le polymère présente deux sortes de morphologie. On distingue une première couche qui est homogène, constituée de plaques de tailles presque similaires, orientées dans différentes directions, comme représentée par la zone agrandie sur la figure 18. Cette première structure est en grande partie recouverte d'une deuxième couche, toujours dense, légèrement différente puisque constituée de plaquettes hétérogènes, ressemblant au film formé par VC.

En conséquence, à partir d'une concentration en monomère de l'ordre de $10^{-3}M$, le film formé sur l'électrode à potentiel fixe semble plus régulier et plus dense que celui déposé par balayages récurrents entre deux valeurs limites de potentiel.

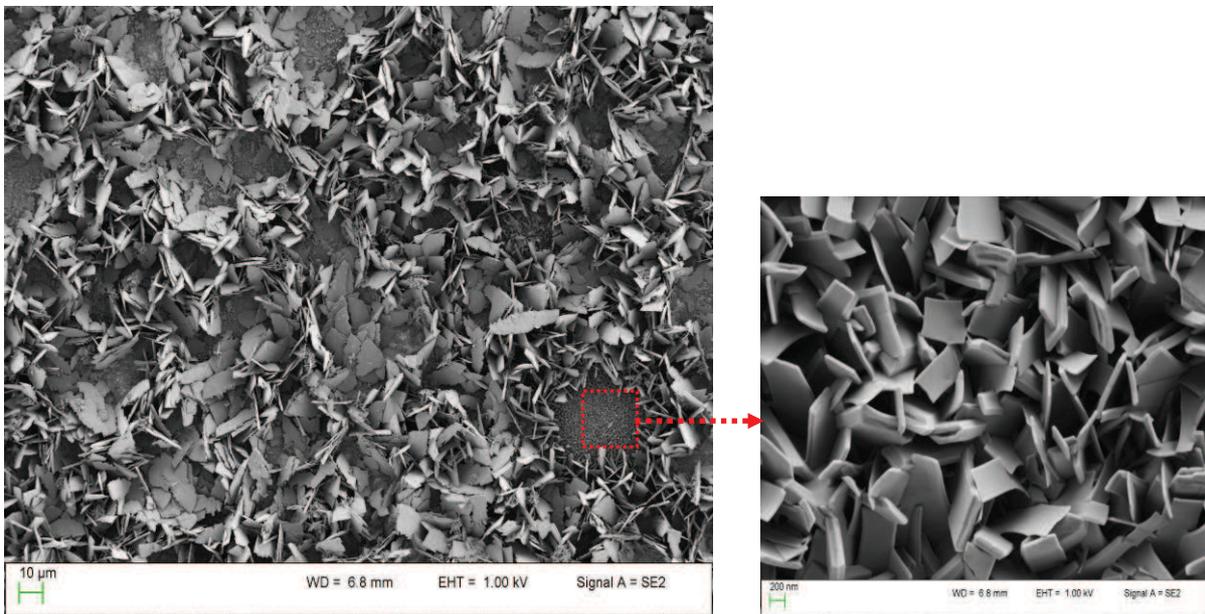


Figure 18: Morphologie du POT préparé par CA à partir d'une solution de $10^{-3}M$ en OT.

2) Caractérisation par spectroscopie de photoélectrons induite par rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induite par rayons X (XPS), a été utilisée pour caractériser le matériau POT à la surface de l'électrode en ITO.

Le spectre XPS à large balayage du POT couvre un domaine énergétique allant de 0 à 1100 eV. Dans cette bande énergétique, apparaissent les éléments qui caractérisent la surface du matériau. Sur la figure 19, nous remarquons les pics caractéristiques des éléments qui composent le poly(o-tolidine), le carbone et l'azote, ainsi que ceux qui composent le dopant PF_6^- inséré dans sa matrice pour assurer l'électroneutralité, le fluor et le phosphate.

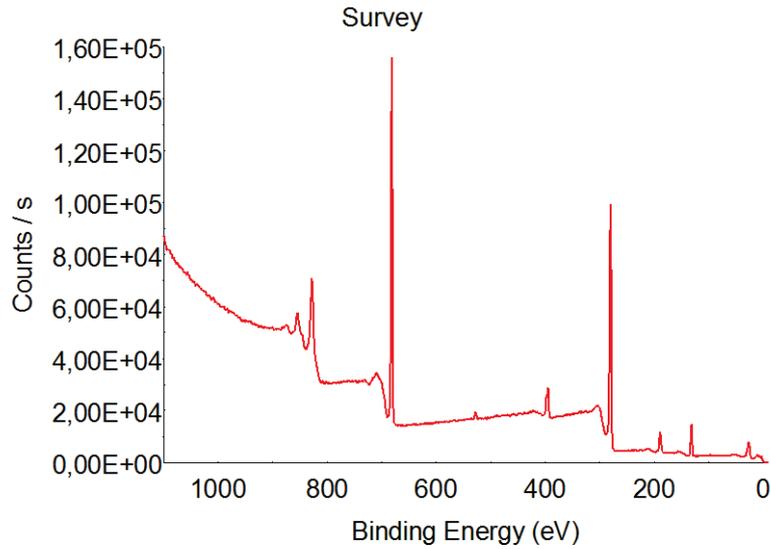


Figure 19: Spectre à large balayage du POT.

Les figures suivantes, de 20 à 23, représentent les spectres XPS à haute résolution des différents éléments.

Le carbone est caractérisé par un pic intense correspondant à la raie C1s centré à 280 eV (Fig. 20).

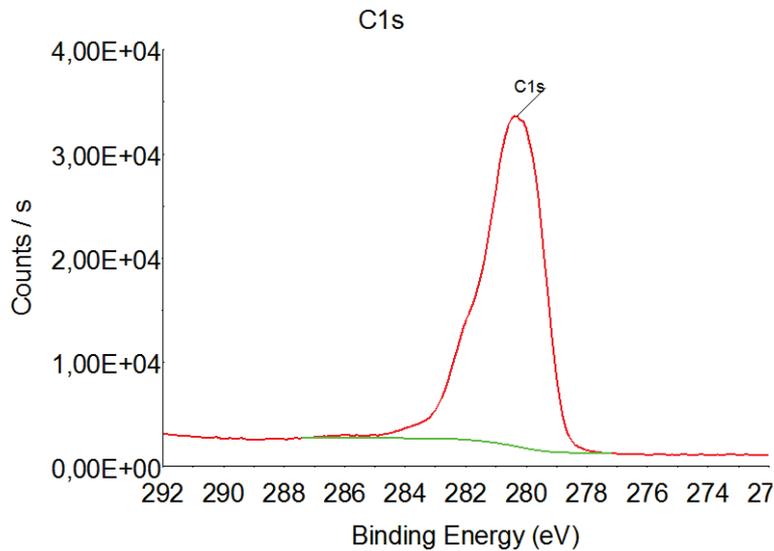


Figure 20: Spectre à haute résolution du carbone C1s du POT.

Le spectre N1s de la figure 21 révèle la présence de deux composantes dont celle principale attribuée à l'azote de type NH, est centrée à 394.5 eV. La deuxième composante centrée à 398 eV est attribuée au C-N⁺, elle correspond donc, à l'état oxydé du POT.

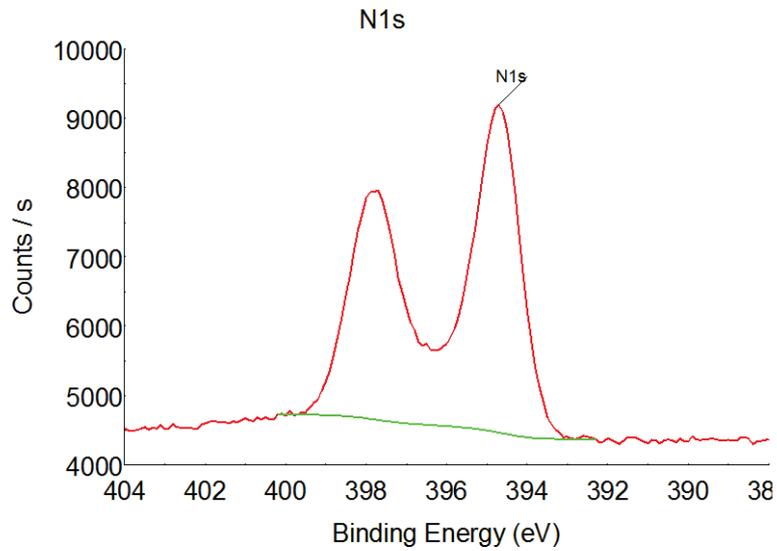


Figure 21: Spectre à haute résolution de l'azote N1s du POT.

Le fluor est caractérisé par un pic intense centré à 682 eV (en figure 22).

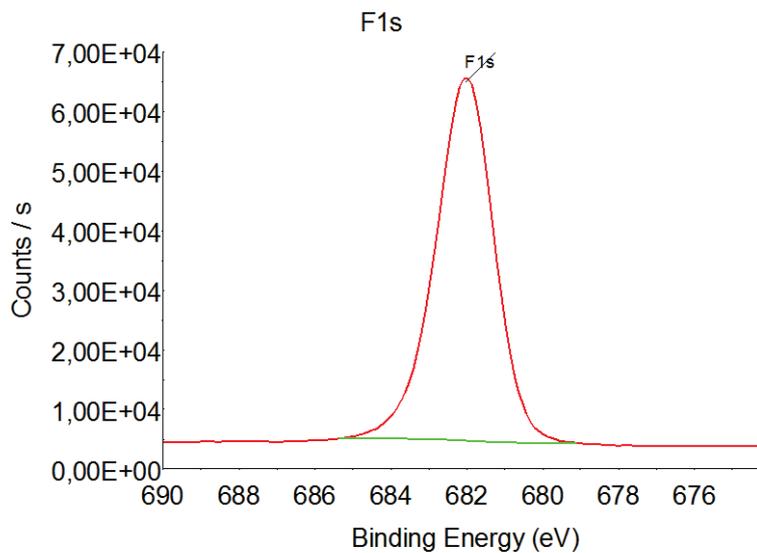


Figure 22: Spectre à haute résolution du fluor F1s du dopant PF₆⁻.

Le phosphore est présenté par un pic peu intense centré à 132 eV (en figure23).

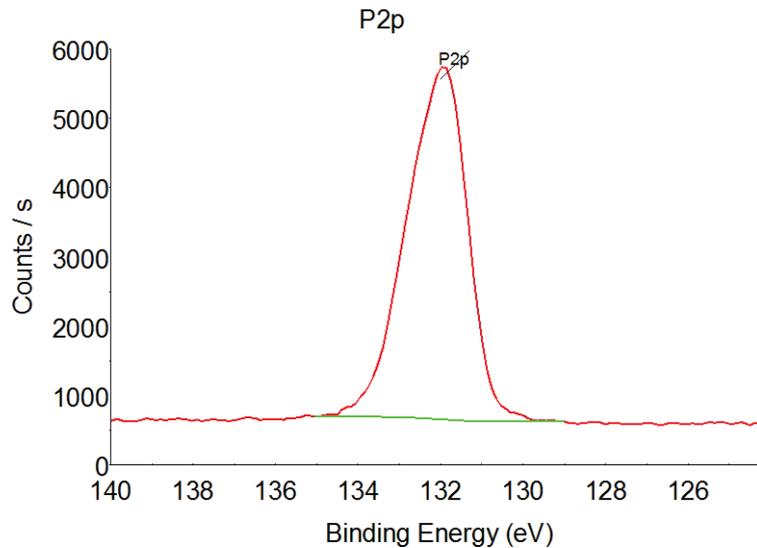


Figure 23: Spectre à haute résolution du fluor P2p du dopant PF_6^- .

En conséquence, le spectre XPS nous apporte à son tour la confirmation que le polymère, déposé à potentiel fixe dans nos conditions de travail électrochimique, est bien à l'état oxydé.

3) Analyse par spectroscopie d'exclusion stérique (SEC)

Le POT préparé par chronoampérométrie est analysé par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) dans du THF. A 1 mg du produit pour 2 ml de solvant, le POT n'est pas totalement soluble ; la solution comprend un précipité et un surnageant. Le chromatogramme enregistré en figure 24 avec la fraction surnageante montre la présence de dimères et de trimères.

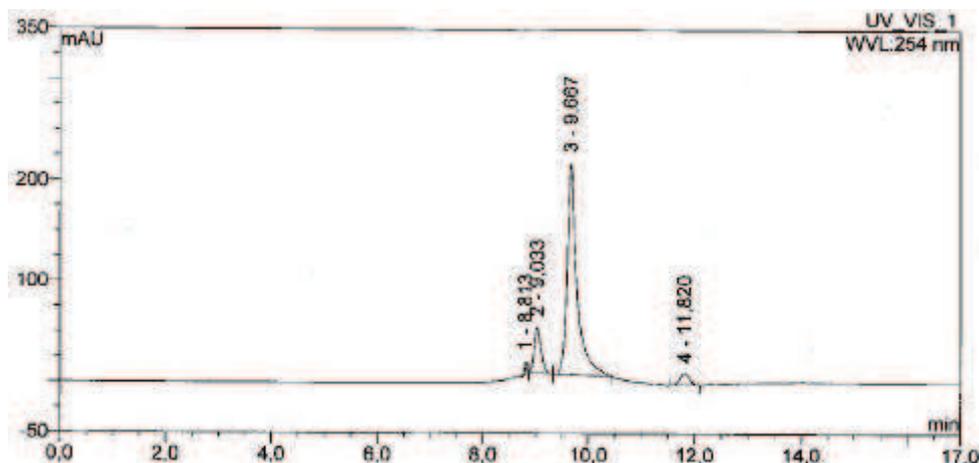


Figure 24: Chromatogramme d'exclusion stérique du POT solubilisé dans le THF.

Ce résultat montre que l'électropolymérisation de l'OT ne conduit pas à un polymère de distribution monodisperse en longueur de chaîne, mais plutôt à la formation de différentes chaînes d'oligomères allant du dimère au tétramère et peut être plus, à cause de la présence d'une fraction insoluble à longues chaînes.

4) Analyse du POT par résonance magnétique nucléaire (RMN)

Le spectre RMN¹H du polymère représenté sur la figure 25, donne un pic à 8.5 ppm correspondant au proton NH. Le petit signal enregistré à 4.2 ppm est celui des groupements amines qui forment les extrémités des chaînes du polymère ; la faible intensité de ce signal par rapport au reste des signaux peut être due à la longueur des chaînes. La présence du signal enregistré à 7.3 ppm et qui correspond au proton aromatique H3, confirme à nouveau le couplage entre deux amines. En effet, si le couplage C-N entre l'azote et le carbone C3 était dominant comme ça été reporté auparavant ^[1], le pic correspondant au proton H3 doit disparaître ou au moins diminuer ; Pourtant c'est le contraire qui est enregistré. L'intensité du pic correspondant au proton H3 (7.3 ppm) est du même ordre de grandeur que celle du proton H2 (7.6 ppm), où le couplage ne peut pas avoir lieu, à cause de l'encombrement stérique.

Le massif des protons aromatiques est enregistré entre 7.3 et 8 ppm. La multitude des signaux peut être expliquée par la présence dans la matrice du polymère, des groupements benzénoïdales et quinoïdales dont les protons ne donnent pas les mêmes déplacements chimiques. D'un autre côté, les méthyles correspondant aux noyaux benzénoïdales sont plus blindés que ceux des noyaux quinoïdales en raison de leur haute densité électronique et sont respectivement à 2.3 ppm et 2.7 ppm.

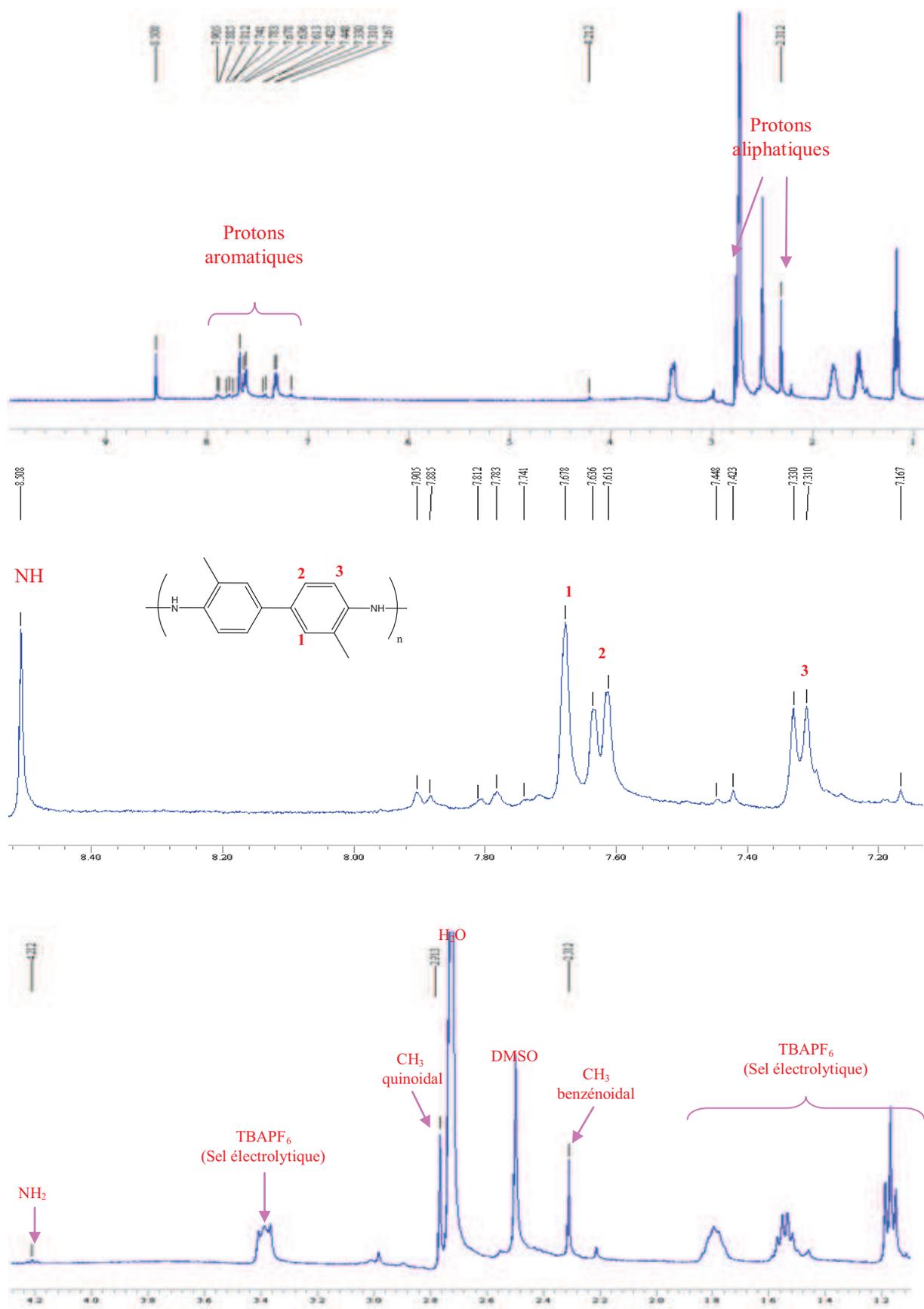


Figure 25: Spectre RMN^1H (400 MHz, DMSO-d_6) du POT.

5) Analyse du POT par spectroscopie infrarouge (FTIR)

Les spectres d'absorption IR de l'OT et du POT sont représentés sur la figure 26. L'attribution de certaines bandes caractéristiques est donnée dans le tableau 3.

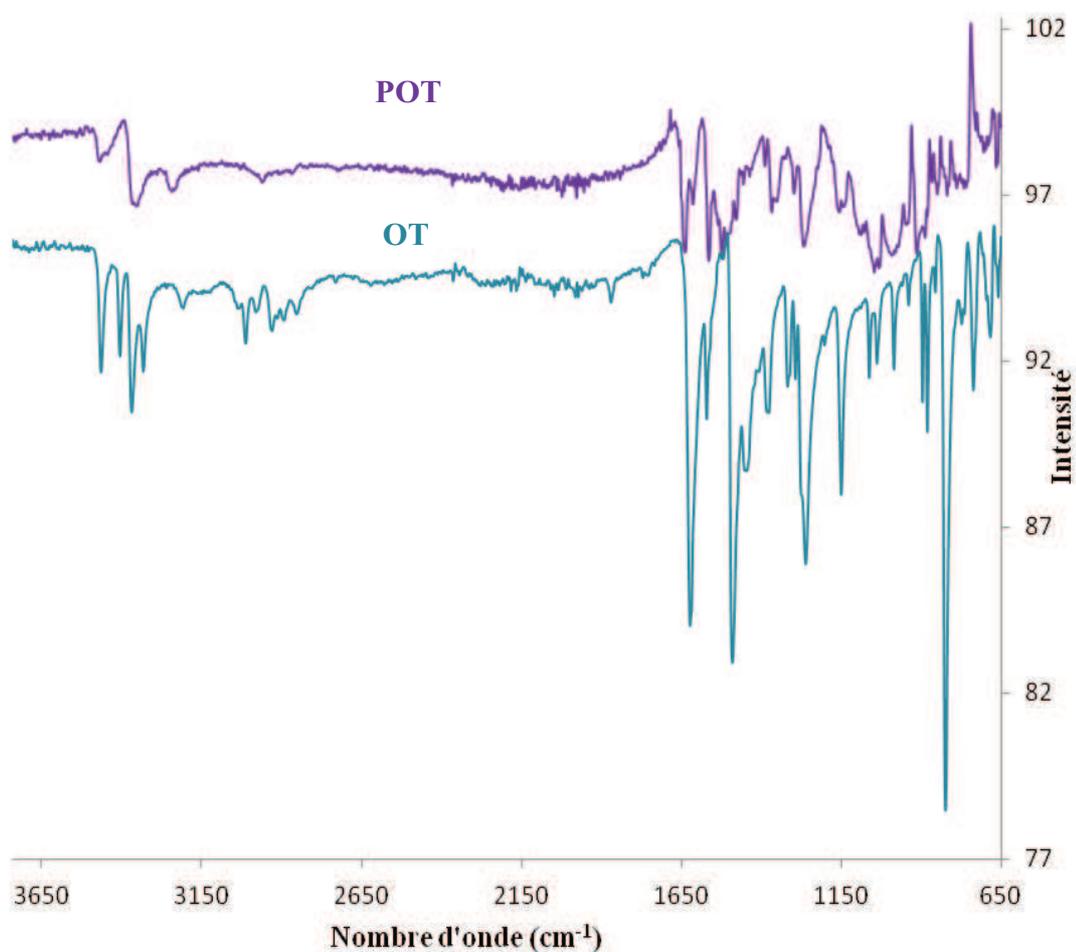


Figure 26: spectre IR de l'OT et du POT.

Dans le spectre du polymère en figure 26, la bande située à 851 cm^{-1} est liée aux vibrations du dopant $\text{PF}_6^{-[25]}$.

Tableau 3 : Les différentes longueurs d'absorption ainsi que les vibrations correspondantes enregistrées pour l'OT et le POT.

Longueur d'absorption (cm-1)		Vibrations
OT	POT	
825	822	Déformation hors plan de C-H
----	851	Dopant PF ₆ ⁻
1295	1301	Elongation C-N
1574	1561	Elongation C=C
----	1650	Elongation de NH ⁺
3339	----	Elongation de N-H d'amine primaire
3375	3376	Elongation de N-H
3411	----	Elongation de N-H d'amine primaire
3471	3480	Elongation de N-H

6) Analyse du POT par UV-visible et fluorescence

Les spectres d'UV-visible ont été enregistrés à partir de solutions de concentration 5×10^{-4} M dans le DMF. Le spectre de fluorescence du POT est effectué sur une solution plus diluée de concentration 5×10^{-6} M.

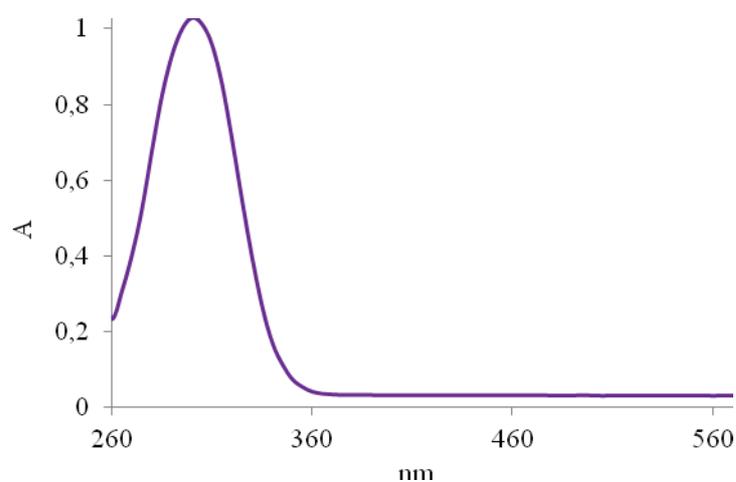


Figure 27: Spectre d'absorptions UV-visible de 10^{-4} M d'OT enregistrés dans le DMF.

Dans le spectre d'absorption (Fig. 27), l'OT présente une seule bande d'absorption centrée à 300 nm, caractéristique de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du biphényle. Celui du POT (Fig. 28) consiste typiquement à une bande centrée autour de 460 nm.

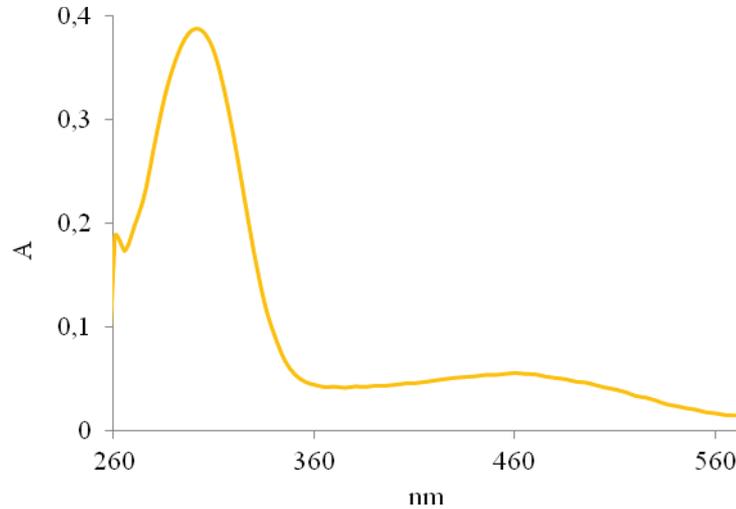


Figure 28: Spectre d'absorption UV-visible de 10^{-4} M du POT enregistré dans le DMF.

Les caractéristiques d'absorption sont données dans le tableau suivant :

Tableau 4: Caractéristiques d'absorption UV-visible de l'OT et du POT.

	Absorbance	ϵ_{\max} ($10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	λ_{\max} (nm)	λ_{seuil} (nm)	$E_{g\text{-op}}$ (eV)
OT	1.03	2.06	300	345	3.59
POT	0.05	0.1	460	570	2.17

A partir de ces valeurs, nous avons calculé le gap optique $E_{g\text{-op}}$, pour le polymère et son monomère. La valeur de celui-ci est de 3.59 eV. La polymérisation de cette molécule réduit considérablement cette valeur pour atteindre 2.17 eV. Ce résultat est considéré promoteur car cette valeur est très proche de celle du polythiophène (2.0 eV) ^[26] et plus petite que celle du polypyrrole (2.85 eV) et de la polyaniline sous sa forme émeraldine base (2.7 eV) ^[27,28].

En fluorescence, l'enregistrement montre une bande assez large comme l'illustre la figure 29. En émission, le POT fluoresce dans le rouge avec un maximum à 756 nm.

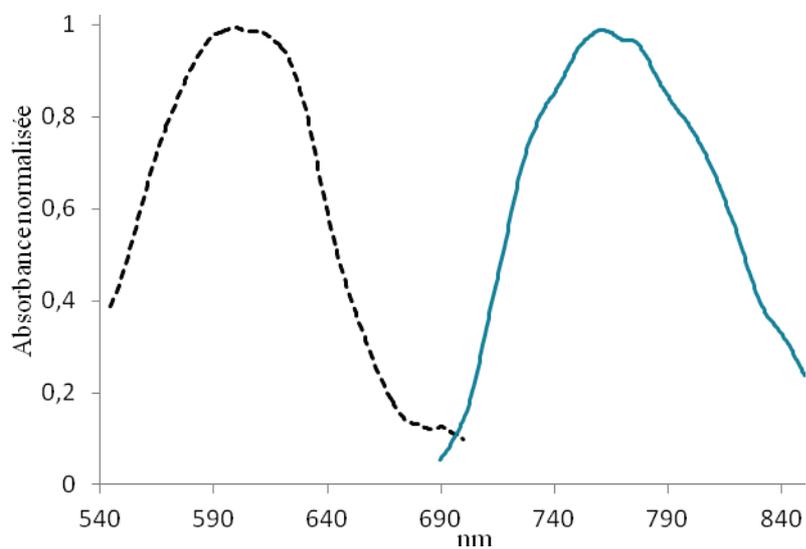


Figure 29: Spectres d'excitation (- - -) et d'émission (—) du POT en solution diluée ($5 \cdot 10^{-5}$ M/DMF).

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'électropolymérisation de l'o-tolidine sur électrode de platine en milieu organique contenant Bu_4NPF_6 en concentration 0,2 M dissout dans CH_2Cl_2 anhydre. Les enregistrements de voltamétrie cyclique montrent que l'oxydation de ce monomère présente trois pics d'oxydation. Ils dévoilent aussi qu'il faut oxyder à un potentiel supérieur à 0.7 V pour ne pas avoir un dépôt isolant. Le tracé réalisé entre 0 et 0.96 V par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl, montre la formation d'un polymère électroactif. Le dépôt formé lors de l'enregistrement du premier cycle change la forme du voltamogramme lors du deuxième cycle. Le dépôt facilite l'oxydation du monomère et déplace le premier pic d'oxydation vers des potentiels moins anodiques. D'autre part, la formation du dépôt bleu sur la surface du platine est accompagnée de l'apparition des nouveaux systèmes redox. Ce film qui ne passive pas l'électrode de travail est conducteur et s'oxyde à un potentiel moins anodique que le monomère. Ceci est un comportement typique d'un polymère organique conducteur.

Lorsque le balayage est effectué jusqu'à 1.2 V, l'intensité du courant enregistrée diminue considérablement en fonction des cycles. Ceci est dû à la suroxydation du dépôt, qui est traduite par le noircissement de celui-ci. L'enregistrement voltamétrique réalisé entre 0 et 0.96V, nous a permis d'avoir un dépôt qui présente un taux de dopage maximum. Ce taux qui est estimé à 0.56, vient placer le POT dans le rang des polymères organiques conducteurs, vu qu'il est comparable à celui de la polyaniline et plus important que celui du polypyrrole.

Ce dopage qui est assuré par l'insertion des ions PF_6^- , provenant de l'électrolyte support, et qui assurent l'électroneutralité du film, permet d'avoir une bonne conductivité de notre matériau. Ceci a été confirmé par la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). En effet, la valeur de la résistance de transfert de charge mesurée pour le POT est plus petite que celle enregistrée avec le polyterthiophene dans les mêmes conditions de travail^[23].

La structure du POT a été étudiée par différentes méthodes spectroscopiques. Dans le spectre IR du POT, la présence de la liaison N-N indique que le couplage entre deux monomères s'est produit au niveau des fonctions amines, ce qui est appuyé par la présence de la fonction amine secondaire. Dans le spectre RMN¹H, l'intégration du signal correspondant au proton aromatique H_3 donne la même valeur que celle du proton H_2 , où le couplage ne

peut pas avoir lieu à cause de l'encombrement stérique. Ceci confirme à nouveau, le couplage entre deux amines qui conduit à la formation des groupements hydrazines.

D'autre part, La présence des liaisons carbone-azote quinoïdales et benzenoïdales et de la liaison azo $N=N$ dans le spectre IR peut être expliquée par une oxydation des hydrazines, qui entraîne la formation d'entités azo ou quinonimines. La présence des deux formes benzénoïdales et quinoïdales est aussi visible au niveau du spectre RMN 1H . Néanmoins, la détection des groupements NH^+ dans le spectre IR, indique que les entités azo ou quinonimines sont protonées. Ceci est confirmé par XPS, dont l'enregistrement révèle la présence de deux composantes, la principale étant attribuée à l'azote de type NH, tandis que l'autre est attribuée à $C-N^+$.

Le POT émet dans le rouge et présente un gap optique de 2.17 eV. Cette valeur est très proche de celle du polythiophène et plus petite que celles du polypyrrole et de la polyaniline sous sa forme émeraaldine base.

Finalement, on peut conclure que l'électropolymérisation de l'o-tolidine dans nos conditions, conduit à la formation d'un polymère conducteur présentant des propriétés de conduction intéressantes.

Références

- [1] G. Ćirić-Marjanović, B. Marjanović, M. Trchová, P. Holler; *Materials Science Forum*, 494 (2005) 357.
- [2] K. M. Ismail; *Electrochim. Acta*. 52 (2007) 3883.
- [3] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Inc. New York, 1980.
- [4] P. Audebert, F. Miomandre, *Electrochemistry of conducting polymers. In Handbook of Conducting Polymers*, vol. 3, T. Skotheim, J. R. Reynolds, Eds. CRC Press: Boca Raton, 2006.
- [5] C. Janot, B. Ilschner, *Matériaux Emergents* p153. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes . Lausanne, 2001.
- [6] A. G. MacDiarmid, *Reviews of Modern Physics*, Vol. 73, july 2001.
- [7] L. R. Gonsalves, V. M. S. Verenkar, S. C. Mojumdar, *J. Therm. Anal. Calorim.* Vol. 96 (1) (2009) 53.
- [8] X. G. Li, M. R. Huang, W. Duan, *Chem. Rev.* 102 (2002) 2925.
- [9] T. Buffeteau, F. Lagugné Labarthe, M. Pézolet, C. Sourisseau, *Macromolecules* 34 (2001) 7514.
- [10] D. R. Armstrong, J. Clarkson; W. E. Smith, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 17825.
- [11] N. Biswas, S. Umaphathy *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 2734.
- [12] P. Przybylski; K. Pyta; J. Czupryniak; B. Wicher; M. Gdaniec; T. Ossowski; B. Brzezinski; *Org. Biomol. Chem.* 8 (2010) 5511.
- [13] P. Przybylski, K. Pyta, J. Czupryniak, B. Wicher, M. Gdaniec, T. Ossowski, B. Brzezinski, *Org. Biomol. Chem.* 8 (2010) 5511
- [14] K. Doblhofer, K. Rajeshwar, *Handbook of Conducting Polymers* 2nd Ed., édité par T. A. Skotheim, R. L. Elsenbauer and J. R. Reynolds. 1998, 531-588.
- [15] C. Arbizzani, M. Mastragostino, L. Meneghello, *Electrochimica Acta*. 41 (1996) 21.
- [16] K. Jüttner, R. H. Schmitz, A. Hudson, *Electrochimica Acta*. 44 (1999) 4177.
- [17] I. Betova, M. Bojinov, E. Lankinen, G. Sundholm, *J. Electroanal. Chem.* 472 (1999) 20.
- [18] B. Ferloni, M. Mastragostino, L. Meneghello, *Electrochimica Acta*. 41(1996) 27.
- [19] O. A. Semenikhin, E. V. Ovsyannikova, N. M. Alpatova, Z. A. Rotenberg, *J. Electroanal. Chem.* 463 (1999) 190.
- [20] M. A. Vorotyntsev, J. P. Badiali, G. Inzelt, *J. Electroanal. Chem.* 472 (1999) 7.

- [21] S. A .M. Refaey, G. Schwitzgebel, O. Schneider, *Synth. Met.* 98 (1999) 183.
- [22] M. S. Ureta_Zanartu, A. Alarcon, C. Berrios, G. I. Cardenas_Jiron, J. Zagal, and C. Gutierrez, *J. Electroanal. Chem.* 580 (2005) 94.
- [23] R. K. Shervedani, S. A. Mozaffari, *Surf. Coat. Technol.* 198 (2005) 123.
- [24] N. Maouche, B. Nessark, *Intern.of Electrochemistry*, vol. 2011, Article ID 670513, 5 pages, 2011. doi:10.4061/2011/670513
- [25] G. W. Roberts, S. C. Cummings, J. A. Cunningham, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 2503.
- [26] G. P. Joshi, N. S. Saxena, T. P. Shama, S. C. K. Mishra, *Indian Journal of Pure and Applied Physics.* 44 (2006)786.
- [27] O. Kwon, M. L. McKee, *J. Phys. Chem. B*, 104 (8), (2000) 1686.
- [28] J. L. Brédas, R. Silbey. *Conjugated Polymers: The Novel Science and Technology of Highly Conducting and Nonlinear OpticallyActive Materials.* Kluwer Academic Publishers (1991).
- [29] D. Tsocheva, L. Terlemezyan, *J. Thermal anal.*, 53 (1998) 895.

Chapitre 3

*Préparation et étude
des propriétés du poly(4,4''-
bis(benzylidèneimino)-3,3''-
diméthylbiphényle)*

Introduction

I. Synthèse du polymère PBOT

- 1) Synthèse du monomère (4,4''-bis(benzylidèneimino)-3,3''-diméthylbiphényle)(BOT)
- 2) Polymérisation électrochimique du BOT
 - a) Etude du comportement électrochimique du BOT à 10^{-3} M dans TBAPF₆ (0.1M)/DMSO
 - b) Electropolymérisation du BOT à 10^{-3} M dans TBAPF₆ (0.1M) /DMSO
 - c) Estimation du taux de dopage lors de l'électropolymérisation du BOT
 - d) Etude du comportement électrochimique du BOT à 10^{-2} M dans TBAPF₆ (0.1M) /DMSO
 - e) Electropolymérisation du BOT à 10^{-2} M dans TBAPF₆ (0.1M) /DMSO
- 3) Polymérisation du BOT par oxydation chimique

II. Etude de l'électroactivité du PBOT

III. Etude des Propriétés physico-chimiques du PBOT

- 1) Caractérisation par RMN ¹H
- 2) Caractérisation par spectroscopie infrarouge
- 3) Caractérisation par spectroscopie UV-visible
- 4) Caractérisation des propriétés d'émission de fluorescence

Conclusion

Bibliographie

Introduction

D'après la littérature, les propriétés électroniques des polyazométhines sont intermédiaires entre celles des polyphénylènevinylènes PPV et des polyazines PAZ [1]. Il y'a une stabilité asymétrique lorsque la C=C est remplacé par C=N. Cependant, le degré de stabilisation de la HOMO du N=N est plus grand que celui de la LUMO, ce qui donne un plus grand gap pour les polyazines par rapport aux PPV. Il en résulte que la substitution des liaisons N=N (et/ou NH-NH) dans le poly-o-tolidine (POT) par les liaisons C=N pourrait diminuer le gap électronique du polymère et par là, améliorer ses propriétés conductrices. En poursuivant cet objectif, nous avons préparé un azométhine, constitué d'un noyau biphényle et de deux groupements latéraux phényles séparés par une liaison C=N, de telle sorte que le polymère qui doit en résulter offre des séquences biphényles séparées par des liaisons imines. La synthèse du polymère a été réalisée par oxydation électrochimique et chimique du monomère 4,4''-bis(benzylidèneimino)-3,3''-diméthylbiphényle (BOT).

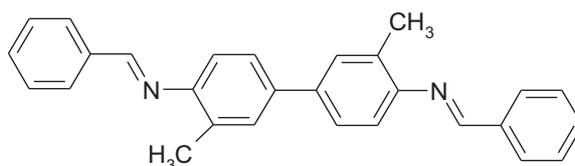


Schéma 1 : Structure du monomère : le 4,4''-bis(benzylidèneimino)-3,3''-diméthylbiphényle (BOT)

Au début de ce chapitre, nous aborderons la réaction de synthèse du BOT, composé non commercial, ensuite, nous présenterons les résultats de la synthèse du poly[4,4''-bis(benzylidèneimino)-3,3''-diméthylbiphényle] (PBOT) à partir du BOT.

I. Synthèse du polymère PBOT

1) Synthèse du monomère (4,4''-bis(benzylidène imino)-3,3''-diméthylbiphényle)(BOT)

Le 4,4''-bis(benzylidèneimino)-3,3''-diméthylbiphényle (BOT) est préparé par condensation de l'o-tolidine sur le benzèncarboxaldéhyde (schéma 2), dont la synthèse est donnée en annexe B. Il s'agit de la première étape de la réaction de Mannich ^[2,3].

La formation d'imine nécessite une catalyse acide ; sans le catalyseur la réaction est très lente, bien qu'elle puisse se produire dans certains cas. Il est important de noter que l'acide n'est pas nécessaire pour l'étape d'addition, mais il en est pour l'élimination de l'eau dans la suite de la réaction ^[4] (en fait, la protonation de l'amine rend l'étape d'addition très lente en milieu acide fort). Toutefois, la préparation du BOT ne nécessite aucune catalyse, vu que ce dernier précipite au cours de la réaction, ce qui favorise la perte d'eau et déplace l'équilibre dans le sens de la formation de l'imine (Schéma 2). La poudre jaune est obtenue avec un très bon rendement (98%). La structure du monomère est confirmée par RMN ¹H et RMN ¹³C et spectroscopie FTIR.

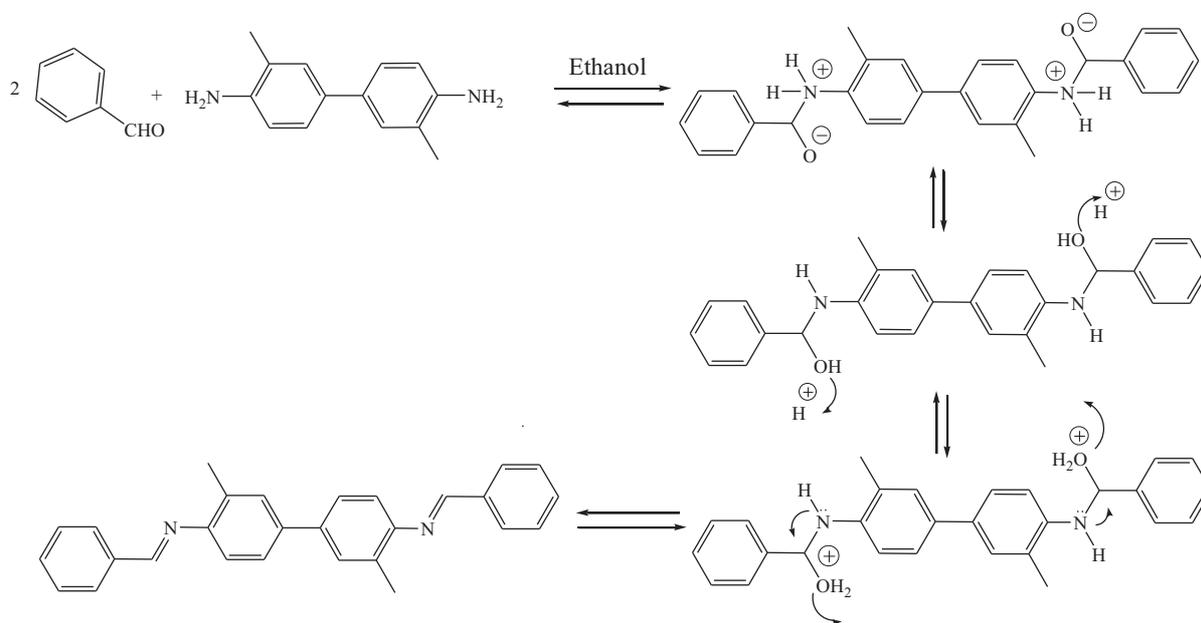


Schéma 2 : Schéma du mécanisme réactionnel de la synthèse du BOT.

2) Polymérisation électrochimique du BOT

Il est nécessaire de trouver les bonnes conditions expérimentales afin de mener à bien l'électropolymérisation. Celle-ci dépend du potentiel d'oxydation, du solvant utilisé et de la concentration en monomère. Nous avons donc réalisé l'étude électrochimique du BOT à faible concentration. L'étude est réalisée par voltammétrie cyclique dans une cellule électrochimique à un seul compartiment contenant trois électrodes: une électrode de travail qui est un disque de platine d'une surface de 0.2 cm² (0.5 cm de diamètre), une contre électrode constituée d'une grille d'inox et une électrode de référence Ag/AgCl (préparée par polarisation d'un fil d'argent dans une solution aqueuse de 0.1M de HCl en appliquant un courant de 1 mA/cm² pendant 1min), protégée par un pont contenant la même solution électrolytique. Pour les mesures en réduction, les solutions électrolytiques ont été dégazées avec de l'argon pendant 30 min, avant chaque enregistrement. La vitesse de balayage pour tous les enregistrements a été fixée à 50 mV/s.

a) Etude du comportement électrochimique du BOT à 10⁻³ M dans TBAPF₆ (0.1M)/DMSO

L'étude électrochimique du BOT en concentration 10⁻³ M est effectuée dans un milieu de dichlorométhane CH₂Cl₂ contenant du tétrabutylammonium hexafluorophosphate TBAPF₆ (10⁻¹M) comme sel de fond. L'enregistrement effectué entre -1 et 1.33 V dans le milieu électrolytique désaéré à une vitesse de 50 mV/s est représenté sur la figure 1.

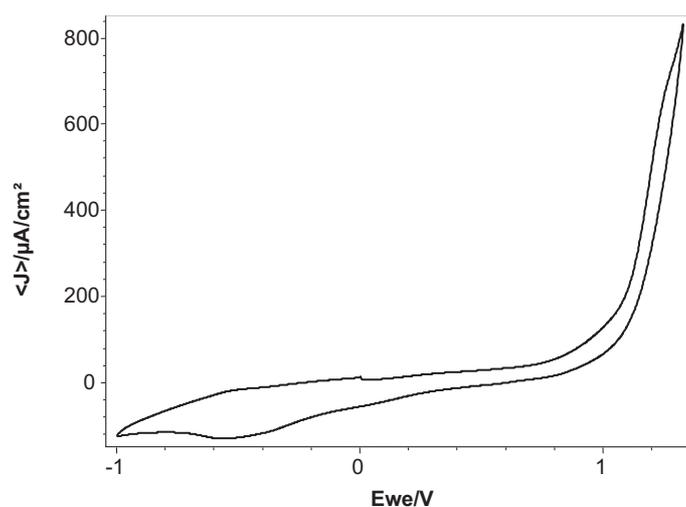


Figure 1 : Voltammogramme d'une solution à 10⁻³ M de BOT sur disque de Pt (0.2 cm²), $v = 100$ mV/s, dans DMSO contenant 0.1M de TBAPF₆, $v = 50$ mV/s.

Le voltammogramme montre un large pic d'oxydation irréversible à 1.25 V et un pic de réduction à -0.56 V lors du balayage retour. Des études réalisées préalablement avec des solutions de 10^{-3} M en ferrocène dans le même milieu électrolytique ont montré que la vague d'oxydation du BOT met en jeu le transfert de deux électrons.

b) Electropolymérisation du BOT à 10^{-3} M dans TBAPF₆ (0.1M) /DMSO

L'oxydation du BOT a lieu en solution TBAPF₆ (0.1M)/DMSO par balayages successifs entre -0.8 et 1.23 V, avec une concentration de 10^{-3} M, en monomère. Le voltammogramme obtenu dans ces conditions est représenté dans la figure 2.

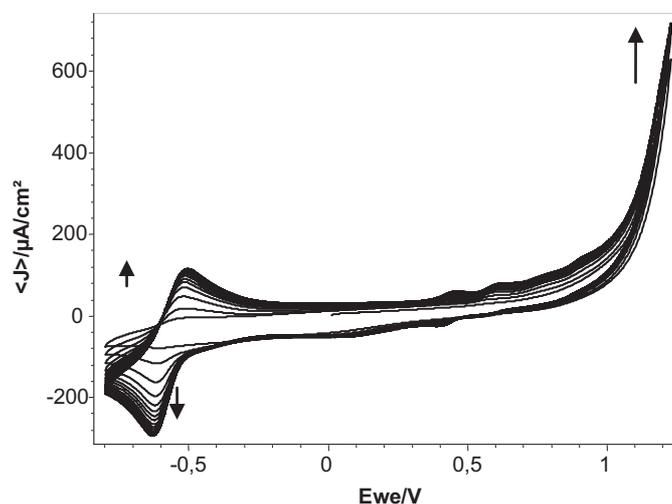


Figure 2 : Voltammogrammes d'une solution à 10^{-3} M de BOT sur disque de Pt (0.2 cm^2) dans DMSO contenant 0.1M de TBAPF₆, $v = 50 \text{ mV/s}$.

Une augmentation de l'intensité du courant anodique et cathodique est enregistrée lors des balayages successifs. Ce comportement est accompagné par la formation d'une couche rouge près de la surface de l'électrode. L'apparition de ce film traduit la formation de produits lors de l'oxydation du monomère à 1.25 V. D'autre part, il est clair que le pic en réduction est lié à la réponse cathodique de ces produits. Il est à noter que la couche formée, disparaît dès qu'on retire l'électrode de la solution électrolytique. Cette disparition est due à la solubilité dans le DMSO du produit obtenu.

c) Estimation du taux de dopage lors de l'électropolymérisation du BOT

En pratique, le taux de dopage est défini comme le nombre de contre-ions insérés dans la matrice du polymère par unité de monomère. Pour estimer le taux de dopage du PBOT, nous allons calculer la quantité de charge consommée lors de l'oxydation et de la réduction du PBOT à partir de la courbe de la figure 3 représentant la densité du courant en fonction du temps $J=f(t)$ (Cette courbe est extraite de la courbe de formation du film $i=f(E)$ représentée sur la figure 2).

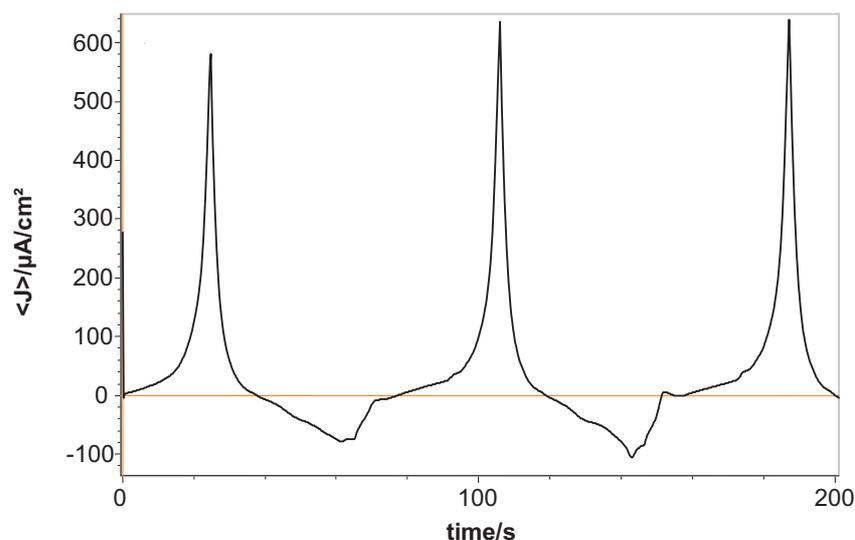


Figure 3: $J=f(t)$ extraite de la courbe ($i=f(E)$) correspondant au balayage enregistré entre -0.8 V et 1.23V, avec une solution à 10^{-3} M en BOT dans DMSO contenant 0.1 M de TBAPF₆ (0.1M), $v = 50$ mV/s.

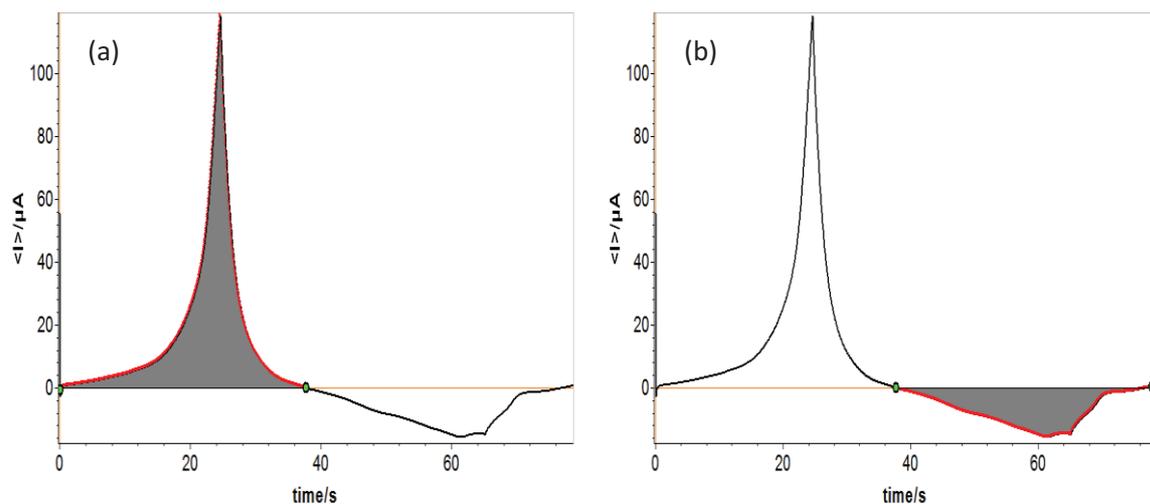


Figure 4: premier cycle de la courbe $J=f(t)$ correspondant enregistré entre -0.8 V et 1.23V, avec une solution à 10^{-3} M en BOT dans DMSO contenant 0.1 M de TBAPF₆ (0.1M), $v = 50$ mV/s.
(a) partie oxydation, (b) partie réduction.

Lors de l'oxydation du BOT, la quantité de charge enregistrée, correspond à l'oxydation de ce monomère et au dopage du polymère formé lors de cette oxydation. Ce dopage est réalisé par l'insertion des anions PF_6^- provenant de l'électrolyte support et qui assurent l'électroneutralité du polymère oxydé.

En prenant comme exemple le premier cycle, nous constatons que l'intégration de la zone d'oxydation dans la courbe $J = f(E)$ (Fig. 4a) donne $651\mu\text{C}$, alors que celle correspondant à la réduction donne $287\mu\text{C}$ (Fig. 4b). Les valeurs de la quantité de charge enregistrées pour chacun des dix cycles, sont représentées dans le tableau 1.

Tableau 1: Quantités de charge d'oxydation et de réduction mesurées lors de l'électropolymérisation du BOT.

Cycle	Quantité de charge de l'oxydation (μC)	Quantité de charge de la Réduction (μC)
1	651.25	287.54
2	723.86	319.08
3	756.97	338.74
4	788.12	346.75
5	820.46	357.20
6	845.06	370.15
7	860.11	381.85
8	874.55	394.31
9	881.05	406.35
10	884.93	416.21
Charges totales	8086.36	3618.18

La différence entre la somme des charges d'oxydation et de réduction est de :

$$8086.36 - 3618.18 = 4468.18 \mu\text{C}.$$

Cette valeur correspond à la quantité de charge consommée uniquement lors de l'oxydation du monomère, en considérant que l'oxydation du solvant n'intervient pas dans ce domaine de potentiel. D'autre part, le calcul du rapport entre la charge d'oxydation du monomère et la charge du dopage du polymère, enregistrées lors des dix cycles, donne :

$$4468.18/3618.18 = 1.23$$

Par ailleurs, la polymérisation nécessite un transfert de 2 électrons par monomère, selon le schéma 3.

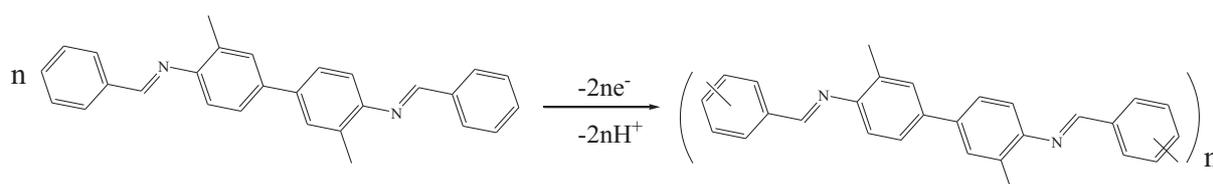


Schéma 3: Schéma réactionnel de la polymérisation du BOT.

Le calcul du rapport entre le nombre d'électrons transférés lors de l'oxydation du monomère et le taux de dopage estimé donne le nombre des électrons transférés dans chaque motif monomérique du PBOT lors de son dopage:

$$2/1.23 = 1.62$$

Donc 1.62 électrons sont supposés transférés lors de l'oxydation de chaque motif monomérique du PBOT, ce qui correspond à environ 5 charges pour 3 monomères. Ce taux reste raisonnable, par rapport à celui enregistré avec la polyaniline sous sa forme émeraude base ^[5] qui est de 50% et qui correspond au dopage de la totalité des sites imines présents dans la structure.

d) Etude du comportement électrochimique du BOT à 10^{-2} M dans TBAPF₆ (0.1M) /DMSO

Après avoir réalisé les études préliminaires avec une solution à une concentration de 10^{-3} M en monomère, la même étude a été réalisée, en gardant les mêmes conditions mais en augmentant la concentration à 10^{-2} M. La figure 5 présente l'enregistrement effectué entre -1 et 1.5 V.

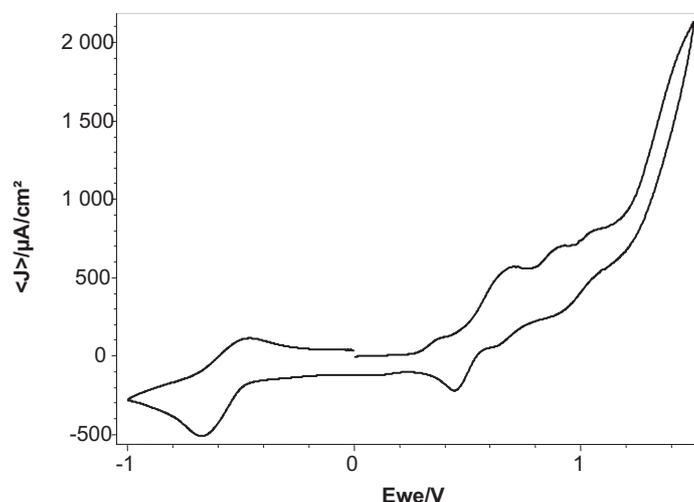


Figure 5 : Voltammogramme d'une solution à 10^{-2} M de BOT sur disque de Pt (0.2 cm^2) dans DMSO contenant 0.1M de TBAPF₆, $v = 50 \text{ mV/s}$.

Le voltammogramme présente une vague d'oxydation irréversible située autour de 1.44 V, correspondant à l'oxydation du BOT. Cette vague est accompagnée de quatre épaulements à 0.39 V, 0.7 V, 0.93 V et 1.07 V, respectivement, présentant quelques réversibilités. Un pic de réduction réversible est enregistré à -0.67 V. Ce pic, enregistré au balayage retour, est vraisemblablement lié aux produits générés lors de l'oxydation. Ces produits de couleur plus intense que celle du monomère et qui sont donc plus conjugués, ne peuvent représenter que les oligomères formés lors de l'oxydation du monomère.

e) Electropolymérisation du BOT à 10^{-2} M dans TBAPF₆ (0.1M) /DMSO

Lors du balayage en potentiel réalisé entre 0 et 1.5 V (Fig. 6) et dès le deuxième cycle, la première vague à 0.39 V disparaît et une nouvelle vague redox apparaît à 0.6 V, et l'intensité du pic de réduction augmente au fil des balayages.

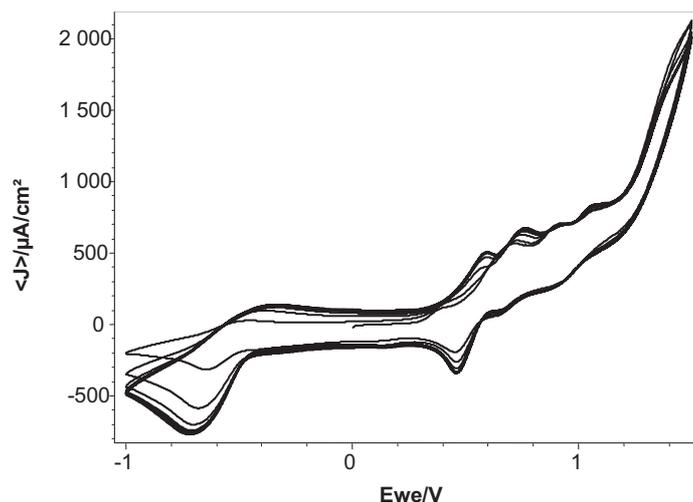


Figure 6 : Voltammogramme d'une solution à 10^{-2} M de BOT sur disque de Pt (0.2 cm^2) dans DMSO contenant 0.1M de TBAPF₆, $v = 50 \text{ mV/s}$.

Sur la même figure (Fig. 7) sont représentés les balayages réalisés de -1 V jusqu'au départ de chaque vague d'oxydation. Lors des différents enregistrements et au fil du balayage, une nouvelle vague apparaît à 0.6 V et l'intensité du pic de réduction enregistré à -0.67 V augmente. Il est à noter que ces enregistrements sont accompagnés par l'apparition d'une couche dense de couleur rouge près de la surface de l'électrode. Cette couleur disparaît dès qu'on retire l'électrode de la solution électrolytique. Cette couche représente le film d'oligomère ou de polymère formé lors de l'électropolymérisation du monomère et qui ne semble pas se déposer sur la surface de l'électrode à cause de la grande polarité du DMSO qui le solubilise probablement.

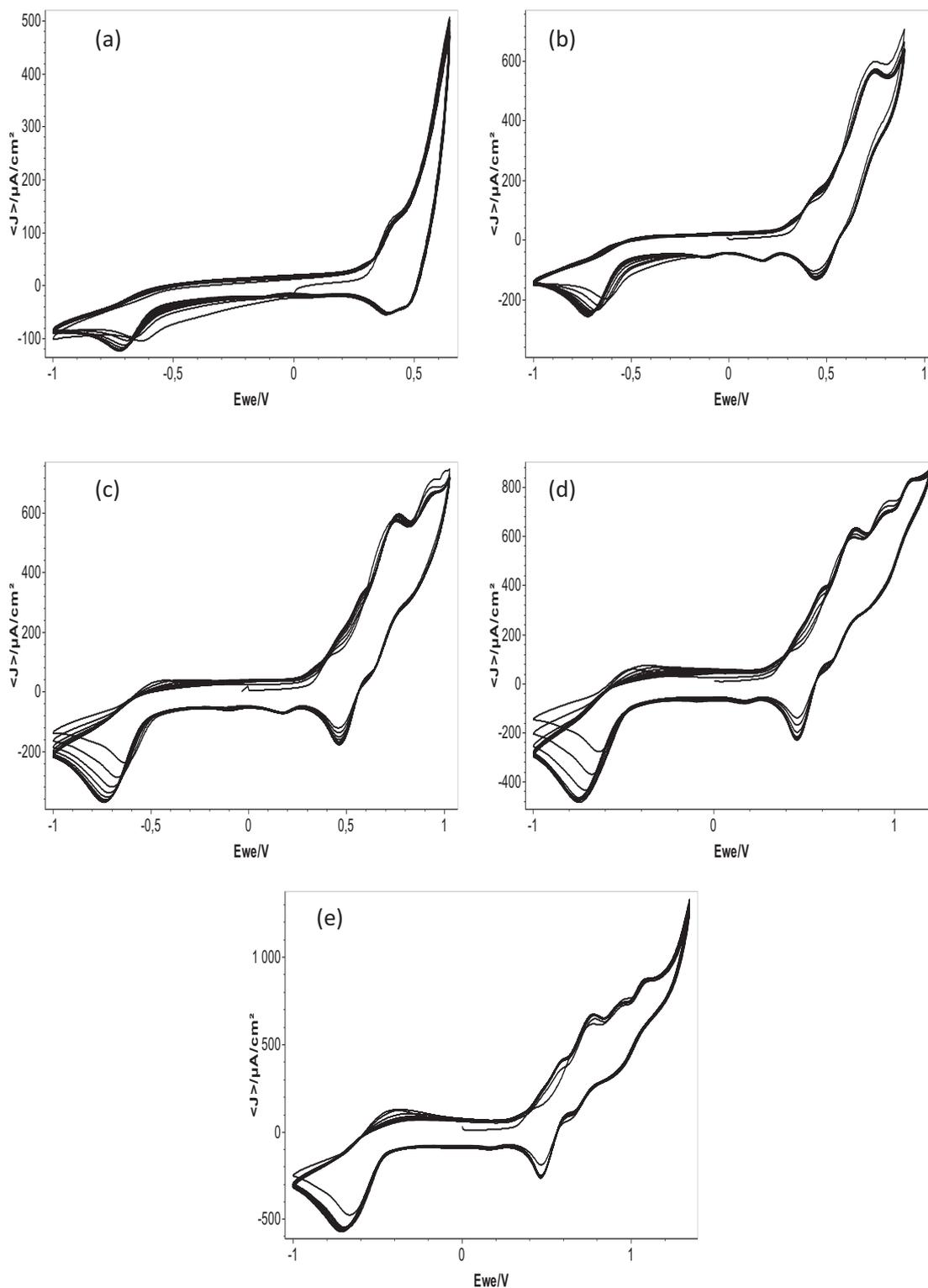


Figure 7 : Voltammogrammes d'une solution à 10^{-2} M de BOT sur disque de Pt (0.2 cm^2) dans DMSO contenant 0.1M de TBAPF₆, $v = 50 \text{ mV/s}$. Entre : (a) -1 et 0.65V, (b) -1 et 0.9V, (c) -1 et 1V, (d) -1 et 1.2V, (e) -1 à 1.35V.

La solubilité du film formé dans le milieu électrolytique nous a empêchés de récupérer le matériau obtenu ; Pour l'obtenir nous avons recouru à l'oxydation chimique du monomère.

3) Polymérisation du BOT par oxydation chimique

Plusieurs synthèses ont été menées pour tenter de préparer et d'augmenter le rendement des polymères, en utilisant la polymérisation oxydative. A côté de l'hydrate de chlorure ferrique ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)^[6], le tétrafluoroborate de nitrosyle (NOBF_4) et le persulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) ont été utilisés. Cependant, la polymérisation du BOT en utilisant les deux derniers agents s'est avérée impossible à cause de la sensibilité de la liaison $\text{C}=\text{N}$ en leur présence. En effet, il semble que cette liaison soit rompue. Néanmoins, nous avons pu synthétiser le poly[4,4''-bis(benzylidèneimino)-3,3''-diméthylbiphényle] en utilisant le $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ comme oxydant. Le polymère synthétisé a été ensuite purifié par une série de lavage afin d'éliminer essentiellement, les restes de l'oxydant utilisé lors de la synthèse, mais aussi pour éliminer les chaînes de polymère les plus courtes. Pour cela, nous avons choisi la méthode de fractionnement par extraction solide-liquide. Le produit est d'abord traité avec du méthanol et une première fraction est récupérée. Une extraction avec de l'éthanol sur la partie insoluble restante est effectuée. De la même manière, des extractions successives sont opérées avec des solvants choisis en fonction de leur polarité décroissante (acétone, puis dichlorométhane). La dernière fraction obtenue est celle où la masse moléculaire du polymère est la plus élevée et c'est la fraction qui sera étudiée par la suite.

Le produit obtenu se présente sous forme de grains violets foncés solubles dans le DMSO seulement.

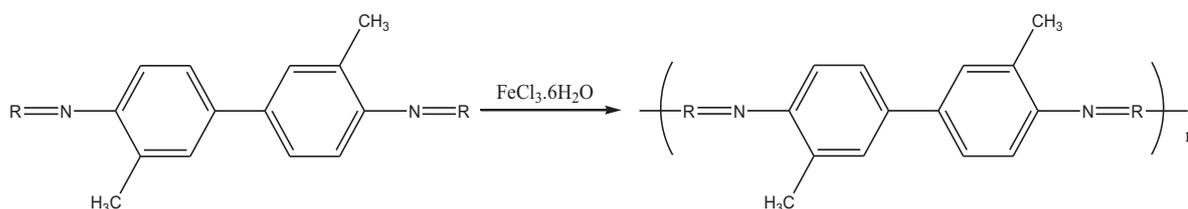


Schéma 4 : Réaction de synthèse chimique du PBOT.

II. Etude de l'électroactivité du PBOT

L'étude de l'électroactivité du PBOT préparé chimiquement est réalisée par voltamétrie cyclique sur électrode à disque de platine de surface 0.2 cm^2 . Le polymère est analysé en préparant une solution électrolytique, contenant Bu_4NPF_6 (0.1 M)/DMSO, de 10^{-3} M en motif monomérique présent dans le PBOT. L'enregistrement est effectué entre -0.77 et 0.67 V dans le milieu électrolytique désaéré à une vitesse de 50 mV/s.

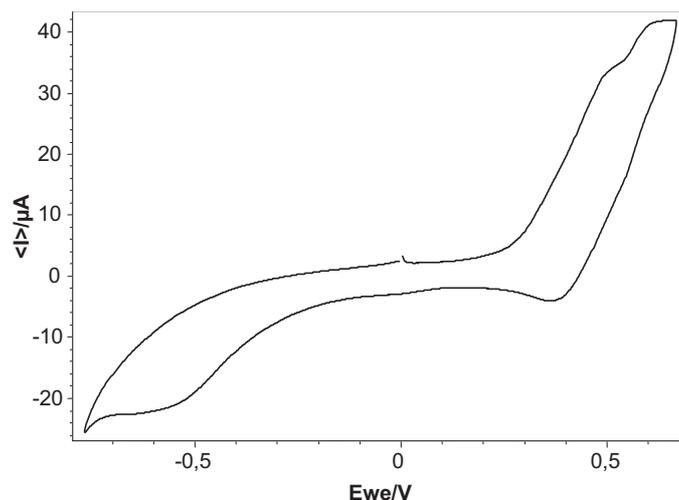


Figure 8: Voltammogramme d'une solution à 10^{-3} M de PBOT sur disque de Pt (0.2 cm^2) dans DMSO contenant 0.1M de TBAPF₆, $v = 50 \text{ mV/s}$.

Le voltammogramme obtenu est représenté dans la figure 8. Il montre deux pics d'oxydation à 0.52 et 0.62V. Un petit pic de réduction est enregistré à 0.34V accompagné d'un second enregistré dans la partie cathodique à -0.57 V.

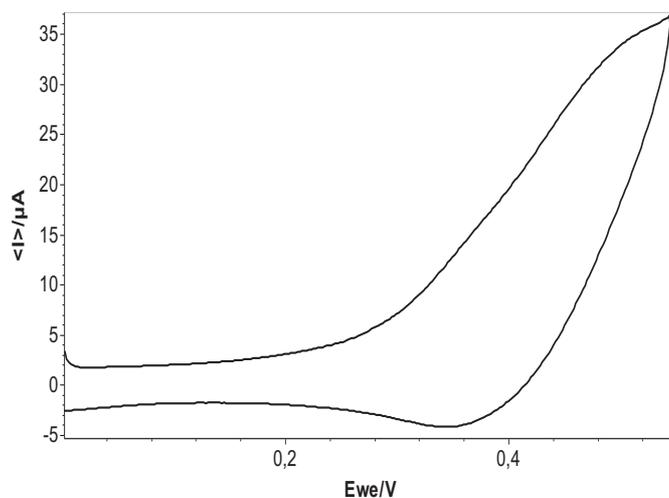


Figure 9: Voltammogramme d'une solution à 10^{-3} M de PBOT sur disque de Pt (0.2 cm^2) dans DMSO contenant 0.1M de TBAPF₆, $v = 50 \text{ mV/s}$.

Lorsque l'enregistrement est effectué entre 0 et 0,55V (Fig. 9), le premier pic de réduction ne disparaît pas, ce qui indique qu'il est lié au premier pic d'oxydation. Donc, le PBOT est un matériau électroactif qui s'oxyde réversiblement en deux étapes.

III. Etude des Propriétés physico-chimiques du PBOT

Le polymère synthétisé chimiquement a été caractérisé par différentes méthodes d'analyse.

1) Caractérisation par RMN¹H

Le spectre RMN¹H est enregistré afin de vérifier la structure du polymère. Une comparaison du spectre du PBOT avec celui du monomère est réalisée pour pouvoir attribuer les différents pics aux protons correspondants et d'avoir une idée sur les sites de polymérisation (Fig. 10). L'intégration des pics de résonance enregistrés dans les spectres RMN¹H du PBOT, est en bon accord avec le nombre de protons présents dans le motif monomère de la matrice polymérique. L'intensité du pic correspondant au proton H2' dans le spectre du polymère est beaucoup moins importante que celle du pic correspondant au proton H5. Alors que les intensités des pics de ces deux protons sont identiques dans le spectre du monomère. Ceci prouve que le carbone portant ce proton participe à la polymérisation. Toutefois, la présence du signal avec une faible intensité peut correspondre aux extrémités de la chaîne polymérique. Elle peut aussi signifier que la position 2' n'est pas l'unique position active. En prenant en considération la résonance du cycle aromatique, nous pouvons supposer que la position 4' est la deuxième position susceptible de participer à la polymérisation. En se basant sur ces données, nous pouvons proposer un mécanisme de polymérisation, incluant trois types de couplages ; le premier entre les deux sites différents 2'-4' et les autres entre deux sites similaires 2'-2' et 4'-4' (Schéma 5). Cependant, la multitude des signaux enregistrés dans le spectre du PBOT est sans doute due à la polydispersité du matériau obtenu.

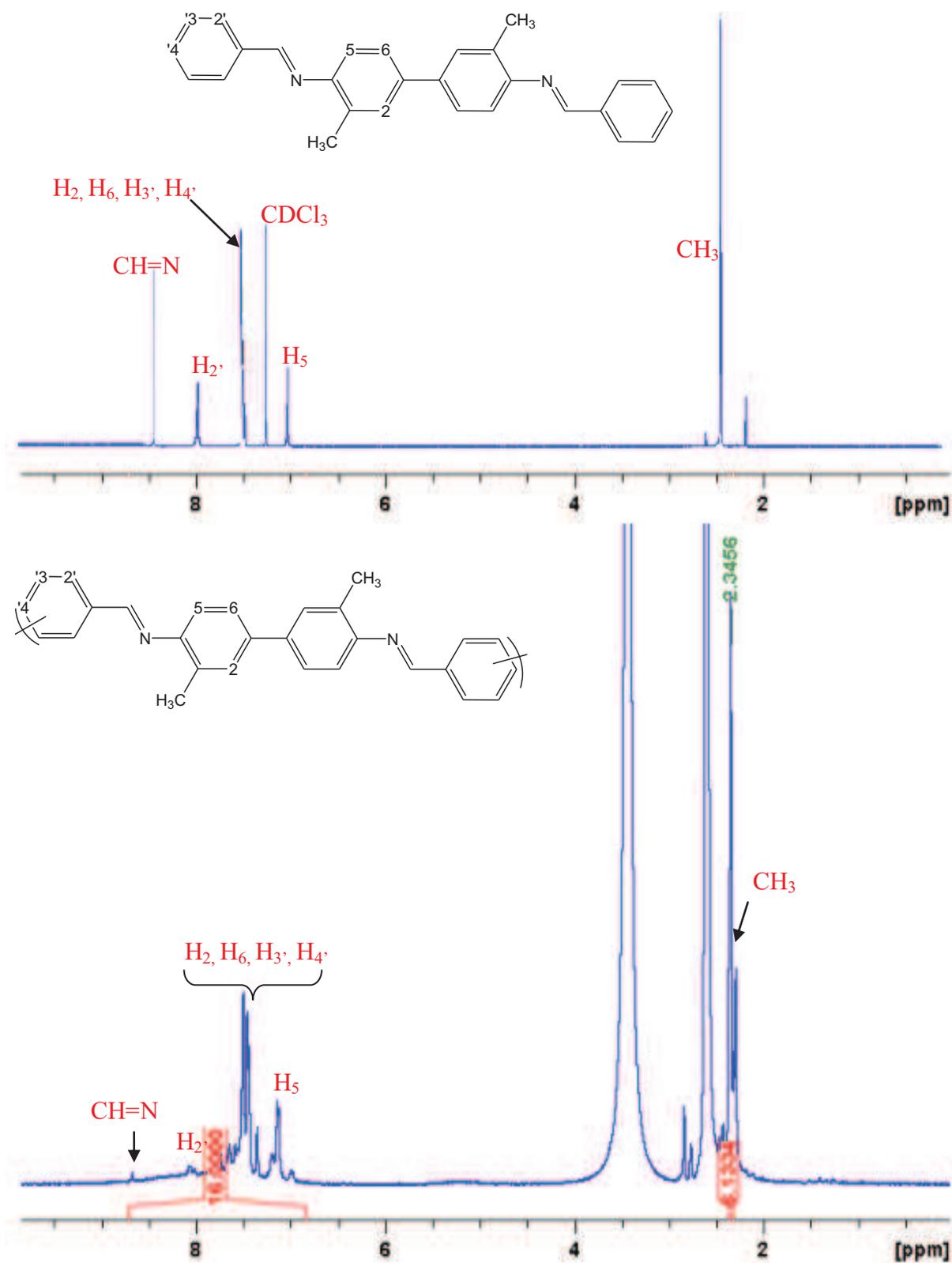


Figure 10: spectre RMN ^1H (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) du BOT et du PBOT

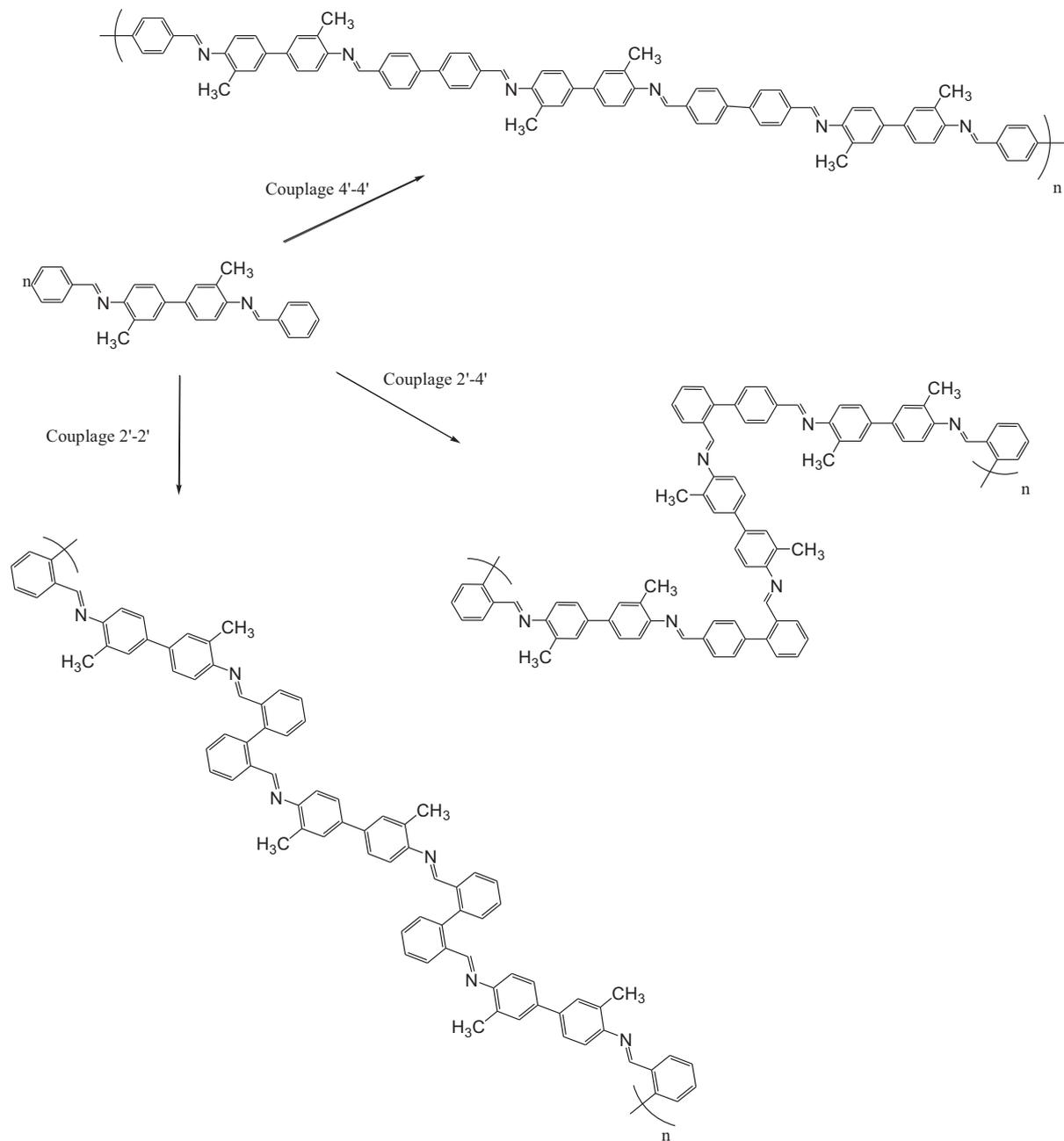


Schéma 5: Les possibilités de couplage dans la polymérisation de BOT.

2) Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Les spectres d'absorption IR du BOT et du PBOT sont représentés sur la figure 11. Un grand nombre de bandes est observé dans les deux spectres avec des intensités plus ou moins différentes.

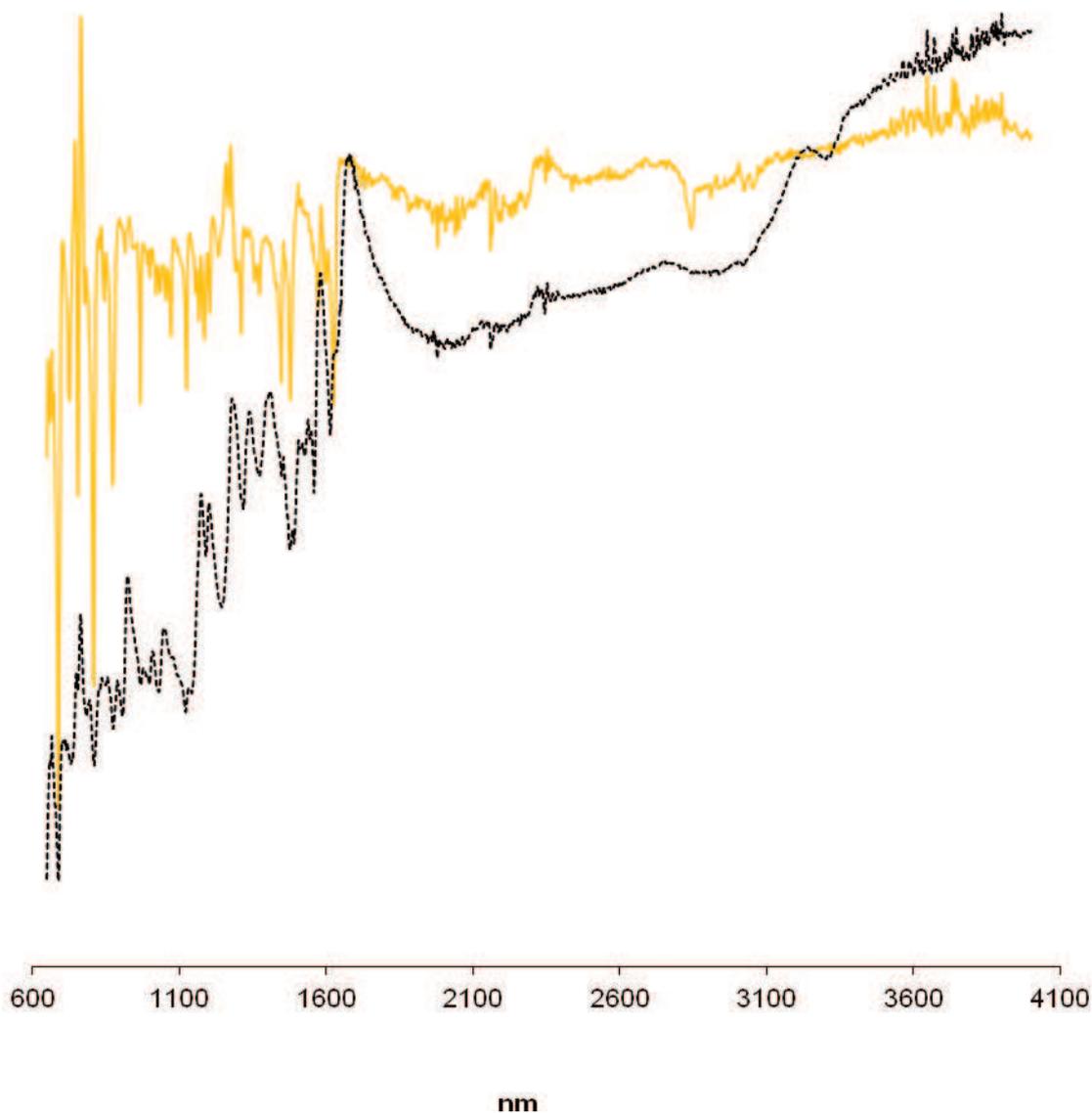


Figure 11: Spectre d'absorption IR du BOT (—) et du PBOT (- - -).

L'ensemble des bandes obtenues pour le PBOT et son monomère et de leurs attributions sont regroupées dans le tableau 2.

Tableau 2 : fréquences expérimentales infrarouge du BOT et du PBOT.

Monomère	Polymère	Description approximative des vibrations
----	1651	Elongations C=NH ⁺
1625	1617	Elongations C=N
1571	1559	Elongation C=C
1480	1494	Elongation C=C
1448	1478	Elongation C—H
1375	1375	Déformation dans le plan de CH ₃
1312	1320	
1125	1123	Elongation C—N
1072	1030	Déformation hors plan de C—H
971	969	
875	775	Déformation de C—C
808	810	

Les fréquences enregistrées dans le spectre IR du PBOT, ne sont pas très différentes de celles enregistrées pour le monomère. Cependant, on note une amplification des signaux, ce qui est dû à la répétition du motif monomérique. Dans le spectre du polymère, le signal enregistré à 1651 cm⁻¹ révèle la présence de l'entité C=NH⁺ [7]. Cette forme protonée est probablement, le résultat de la protonation du PBOT durant la synthèse chimique [8,9].

3) Caractérisation par spectroscopie UV-visible

Les spectres UV-visible ont été enregistrés à partir de solutions dans le DMSO de concentration 5×10⁻⁵ M en motifs de monomères dans le PBOT. Les caractéristiques d'absorption sont données dans le tableau 3. Le spectre d'absorption du PBOT présente deux pics d'absorption. Le premier enregistré dans la région UV avec un maximum d'absorption à 305 nm, correspond à la transition π→π*. Le deuxième est enregistré dans la région du visible avec un maximum d'absorption à 445 nm (Fig.12). Comparé au spectre du monomère, le spectre du polymère montre clairement l'absence du monomère dans la fraction du polymère étudiée.

A partir de ces valeurs, nous avons calculé le gap optique *Eg-op*, pour le BOT et son polymère. La valeur du gap dans le monomère est de 2.91 eV. La polymérisation de cette molécule par oxydation chimique réduit cette valeur jusqu'à 2.19 eV.

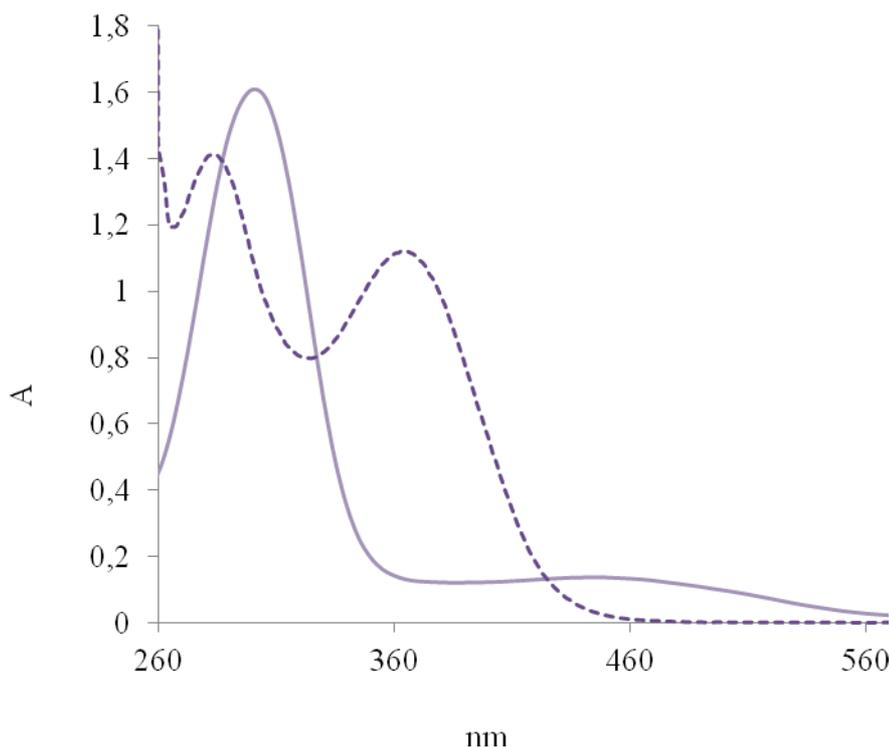


Figure 12: Spectres d'absorption UV-visible de BOT (—) et PBOT (---), enregistrés dans le DMSO.

Tableau 3: Caractéristiques d'absorption UV-visible du BOT et du PBOT.

	Absorbance	ϵ_{\max} ($10^4 \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	λ_{\max} (nm)	λ_{seuil} (nm)	$E_{g\text{-op}}$ (eV)
BOT	1.11	2.22	367	425	2.91
PBOT	0.13	0.26	445	565	2.19

4) Caractérisation des propriétés d'émission de fluorescence

Afin d'étudier les propriétés des différents composés loin des interactions entre systèmes conjugués « π -stacking » et d'empêcher la formation d'excimères, nous avons enregistré les spectres de fluorescence, en utilisant des solutions très diluées (5×10^{-6} M) en motif monomérique dans le DMSO, un solvant non absorbant dans le domaine où l'on a effectué l'étude.

La figure 13 montre la fluorescence du PBOT qui émet dans la limite du visible avec un maximum à 396 nm.

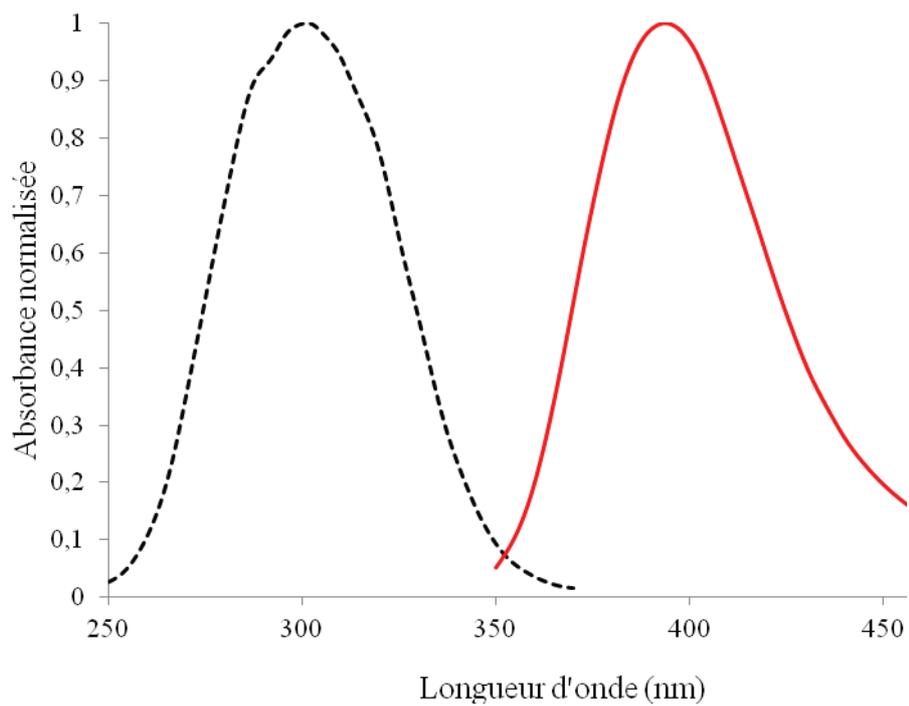


Figure 13: Spectres d'excitation (---) et d'émission (—) du PBOT en solution diluée ($5 \cdot 10^{-5}$ M/DMSO).

Conclusion

Dans cette partie, nous voulions synthétiser un polymère structurellement analogue au poly(o-tolidine) mais avec des liaisons imines à la place des liaisons azo (ou quinoïmines) et/ou hydrazine, afin d'étudier l'effet de ces groupements sur les propriétés électroniques du matériau.

Le poly(4,4''-bis(benzylidèneimino)-3,3''-diméthylbiphényle) a été préparé par oxydation électrochimique et par oxydation chimique du BOT. L'étude par voltamétrie cyclique réalisée avec une concentration 10^{-2} M en monomère, indique quatre épaulements semblant présenter quelques réversibilités. Ces nouveaux systèmes redox sont accompagnés d'un produit rouge près de la surface de l'électrode, mais qui disparaît dès que nous retirons l'électrode de la solution électrolytique. La solubilité du film formé dans le milieu électrolytique nous a empêchés de le récupérer. Afin d'analyser le polymère, celui-ci a été préparé par oxydation chimique par le $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

L'étude électrochimique du PBOT montre que ce matériau, qui présente deux vagues d'oxydation quasi-réversibles, est électroactif avec un taux de dopage estimé à environ 5 charges pour 3 motifs monomères. Résultat raisonnable comparé au taux de dopage de la polyaniline sous sa forme émeraude base.

La structure du PBOT est confirmée par différentes méthodes spectroscopiques. En RMN¹H l'intégration des pics de résonance est en bon accord avec le nombre de protons présents dans le motif monomère de la matrice polymérique. D'autre part, la diminution du signal correspondant au pic du proton H2' dans le spectre du polymère, laisse penser que le couplage a eu lieu principalement dans ce site. En infrarouge, l'enregistrement du signal à 1651 cm^{-1} prouve l'existence du groupement $\text{C}=\text{NH}^+$, et indique la protonation du PBOT lors de sa synthèse.

L'enregistrement des spectres UV-visibles nous a permis de calculer le gap optique du BOT ainsi que de son polymère. Ce gap passe de 2.91 eV dans le monomère à 2.19 eV dans le polymère.

L'analyse thermogravimétrique du matériau synthétisé montre que ce dernier est assez stable avec une température de décomposition qui atteint 337 °C. La multitude des pics

exothermiques enregistrés en ATD prouve la polydispersité du PBOT qui était suspectée lors de l'analyse RMN¹H

Les résultats obtenus au cours de ce chapitre montrent que la substitution des liaisons azo (ou quinoimines) et/ou hydrazine par des liaisons imines, ne permet pas d'améliorer les propriétés électroniques du polymère, et contrairement à ce qu'on attendait, nous observons une diminution du taux de dopage et une légère augmentation de la valeur du gap. Ceci montre que la présence de seulement deux atomes d'azote dans chaque motif monomérique de PBOT au lieu de quatre, diminue les sites susceptibles d'être dopés et par conséquent, le taux de dopage et fait ainsi baisser la conductivité du matériau.

Bibliographie

- [1] C. L. Liua, F. C. Tsaia, C. C. Changa, K. H. Hsieha,, J. L. Linc, W. C. Chena, *Polymer*. 46 (2005) 4950.
- [2] C. Mannich, W. Krösche, *Archiv der Pharmazie*. 250 (1) (1912) 647.
- [3] N. Langlois, T. P. Dang, H. B. Kagan, *Tetrahedron Letters*. 14 (49) (1973) 4865.
- [4] J. Clayden, S. Warren, N. Greeves, P. Wothers, *Chimie organique*. Ed. Boeck. 2003; p 349-356.
- [5] A. G. MacDiarmid, *Reviews of Modern Physics*, 73, july (2001).
- [6] C. I. Simionescu, M. Grigoras, I. Cianga, N. Olaru, *Eur. Polym. J.* 34 (7) (1998) 891.
- [7] P. Przybylski, K. Pyta, J. Czupryniak, B. Wicher, M. Gdaniec, T. Ossowski, B. Brzezinski, *Org. Biomol. Chem.* 8 (2010) 5511.
- [8] J. G. Masters, Y. Sun, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Synth. Met.* 41 (1991) 715.
- [9] S. Quillard, G. Louarn, J. P. Buisson, S. Lefrant, J. Masters, A. G. MacDiarmid, *Solid State Sciences*. 107 (1991).

Chapitre 4

*Préparation et étude
des propriétés du poly(4,4''-
bis(thiénylidèneimino)-3,3''-
diméthylbiphényle)*

Introduction

I. Synthèse du polymère PTOT

- 1) Synthèse du monomère 4,4''-bis(thiénylidèneimino)-3,3''-diméthylbiphényle TOT
- 2) Polymérisation électrochimique du TOT
 - a) Etude du comportement électrochimique du TOT à 10^{-3} M dans différents milieux
 - b) Etude du comportement électrochimique du TOT à 10^{-3} M dans TBAPF₆ (0.1M)/DMSO
 - c) Electropolymérisation du TOT à 10^{-3} M dans TBAPF₆ (0.1M) /DMSO
 - d) Estimation du taux de dopage lors de l'électropolymérisation du TOT
 - e) Etude du comportement électrochimique du TOT à 10^{-2} M dans TBAPF₆ (0.1M)/DMSO
 - f) Electropolymérisation du TOT à 10^{-2} M dans TBAPF₆ (0.1M) /DMSO
 - g) Mécanisme réactionnel de l'électropolymérisation du TOT
- 3) Polymérisation par oxydation chimique et caractérisation du TOT
 - a) Analyse du PTOT par chromatographie d'exclusion stérique (SEC)
 - b) Analyse du PTOT par RMN ¹H
 - c) Etude de l'électroactivité du PTOT
- 4) Obtention du PTOT-PC par polycondensation
 - a) Synthèse du 2,2'-bithiophène-5,5'-dicarboxaldéhyde
 - b) Synthèse du poly(4,4-bis(thiénylidèneimino)-3,3-diméthylbiphényle) par polycondensation (PTOT-PC)
 - c) Propriétés électrochimiques du PTOT-PC

II. Etude comparative des propriétés physico-chimiques du PTOT synthétisé par les différentes méthodes

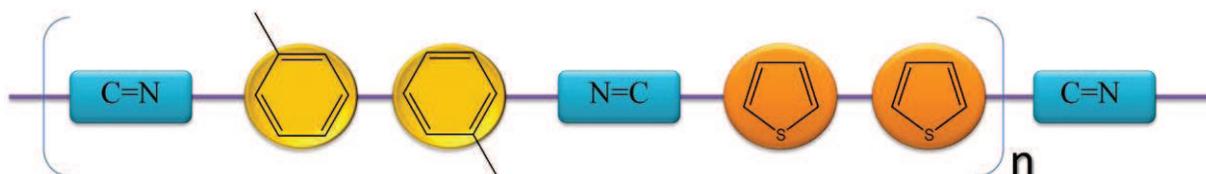
- 1) Etude comparative des propriétés spectroscopiques du PTOT
 - a) Caractérisation par spectroscopie UV-visible
 - b) Caractérisation par spectroscopie infrarouge
 - c) Caractérisation des propriétés d'émission de fluorescence
- 2) Etude spectroélectrochimique du PTOT
- 3) Mécanisme de dopage du PTOT

Conclusion

Bibliographie

Introduction

Les groupements phényles contenus dans le polymère poly(4,4''-bis(benzylidèneimino)-3,3''-diméthylbiphényle (PBOT), sont connus pour leur grande valeur du gap, contrairement aux groupements thiényles.^[1] Pour réduire l'importance de cette valeur de gap, une idée a été proposée ; il s'agissait d'introduire une alternance régulière de groupements à bas gap et de groupements à haut gap séparés par les groupements imines, le long d'une chaîne conjuguée . Ceci a pour conséquence directe la diminution de la valeur du gap.



Nous avons cherché à appliquer la même idée. Nous avons donc synthétisé un polyazométhine à base de thiophène et d'o-tolidine, et nous avons étudié ses propriétés physicochimiques.

La synthèse du polymère est réalisée par trois méthodes différentes : l'électropolymérisation, l'oxydation chimique et la polycondensation.

Nous présenterons d'abord la synthèse du monomère, le 4,4''-bis(thiénylidèneimino)-3,3''-diméthylbiphényle (TOT), produit non commercial utilisé et nous présenterons ensuite les résultats de la synthèse du polymère à partir de ce monomère par la méthode électrochimique et par oxydation chimique. La synthèse du même polymère est effectuée à titre comparatif, par polycondensation de l'aldéhyde et de l'amine adéquats. Dans ce cas, nous avons utilisé deux réactifs dont l'un n'est pas commercial, à savoir, le 2,2'-bithiophène-5,5'-dicarboxaldéhyde. Au préalable et avant de présenter la réaction de condensation, nous présenterons sa synthèse. Les résultats obtenus seront détaillés par la suite.

I. Synthèse du polymère PTOT

1) Synthèse du monomère 4,4''-bis(thiénylidèneimino)-3,3''-diméthylbiphényle (TOT)

Le monomère 4,4''-bis(thiénylidèneimino)-3,3''-diméthylbiphényle représenté sur la figure 1 est préparé par condensation de l'o-tolidine et du thiophène-2-carboxaldéhyde selon le schéma 1. Le mode opératoire et les résultats de synthèse sont donnés en annexe B.

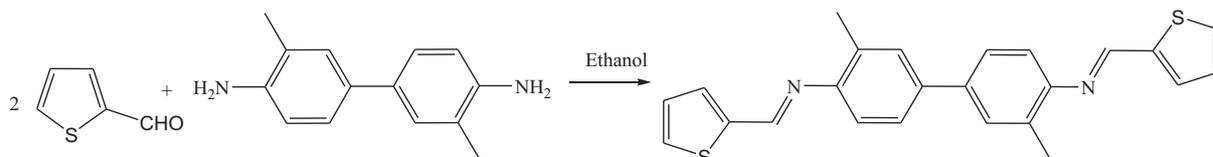


Schéma 1: Schéma réactionnel de la synthèse du 4,4''-bis(thiénylidèneimino)-3,3''-diméthylbiphényle

Le monomère, sous forme de poudre jaune, est obtenu avec un rendement net de 63%. Sa structure est confirmée par RMN ^1H et RMN ^{13}C et par spectroscopie FTIR.

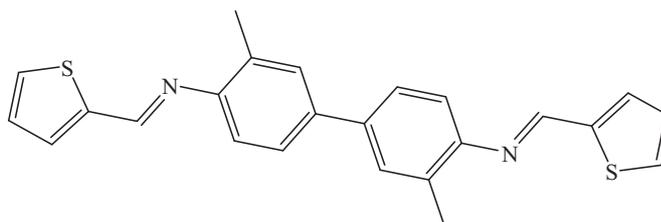


Figure 1: Le 4,4''-bis(thiénylidèneimino)-3,3''-diméthylbiphényle (TOT)

2) Polymérisation électrochimique du TOT

Les techniques électrochimiques sont largement utilisées pour la synthèse des polymères aromatiques tels que les polythiophènes [2-7]. Nous avons réalisé une étude électrochimique à faible concentration, du monomère TOT dont la formule présente deux motifs de thiophènes terminaux, afin de déterminer les conditions optimales de l'électrosynthèse de son polymère.

Menée par voltamétrie cyclique dans différents milieux (électrolyte support/solvant), les expériences sont effectuées dans une cellule classique à trois électrodes, l'électrode de travail étant un disque de platine d'une surface de 0.2 cm² (0.5 cm de diamètre), la contre électrode et l'électrode de référence étant une grille en inox et une électrode Ag /AgCl

protégée par un pont contenant de la solution électrolytique. Plusieurs études analytiques préalables ont été menées avant de trouver les conditions nécessaires pour effectuer l'électropolymérisation. Dans le cas des expériences en réduction, les solutions électrolytiques sont dégazées à l'argon pendant 30 min avant chaque enregistrement.

a) Etude du comportement électrochimique du TOT à 10^{-3} M dans différents milieux

L'étude électrochimique du TOT en concentration 10^{-3} M est effectuée dans deux milieux différents, en milieu acétonitrile CH_3CN contenant le perchlorate de lithium LiClO_4 (10^{-1}M) comme sel électrolytique, et en milieu dichlorométhane CH_2Cl_2 contenant le tétrabutylammonium hexafluorophosphate Bu_4NPF_6 ($2 \times 10^{-1}\text{M}$).

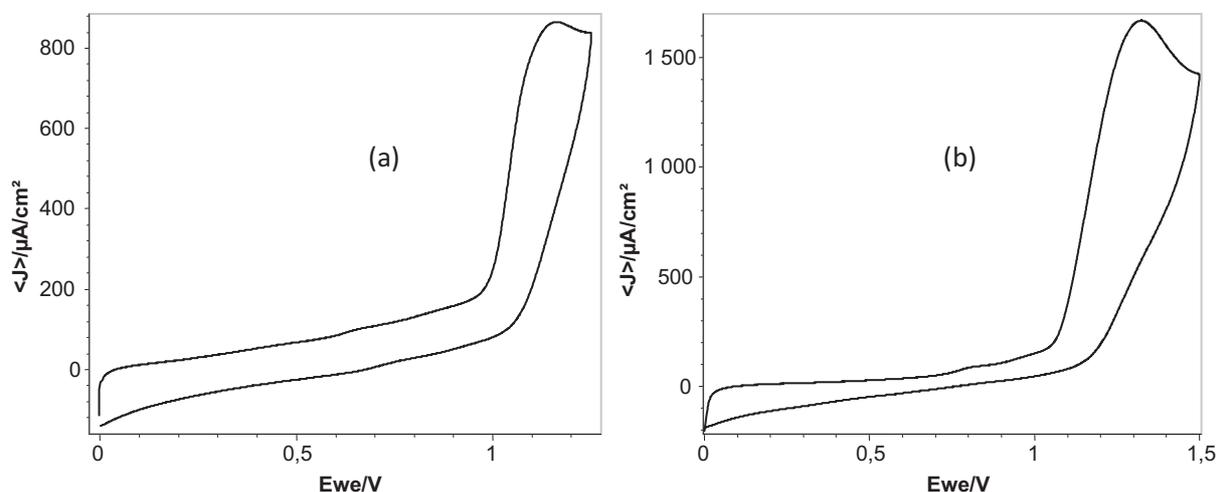


Figure 2: Voltammogrammes d'une solution à 10^{-3} M de TOT sur disque de Pt (0.2 cm^2), $v = 100 \text{ mV/s}$, dans : (a) CH_3CN contenant 0.1M de LiClO_4 (b) CH_2Cl_2 contenant 0.2M de TBAPF_6

Le voltammogramme enregistré présente un seul pic d'oxydation irréversible à 1.17 V dans le milieu LiClO_4 (0.1M)/ CH_3CN (Fig. 2a) et à 1.33 V en milieu Bu_4NPF_6 (0.1M)/ CH_2Cl_2 , (Fig. 2b). Après avoir effectué des balayages récurrents entre 0V et le pied de la vague d'oxydation, nous avons obtenu les voltammogrammes de la figure 3.

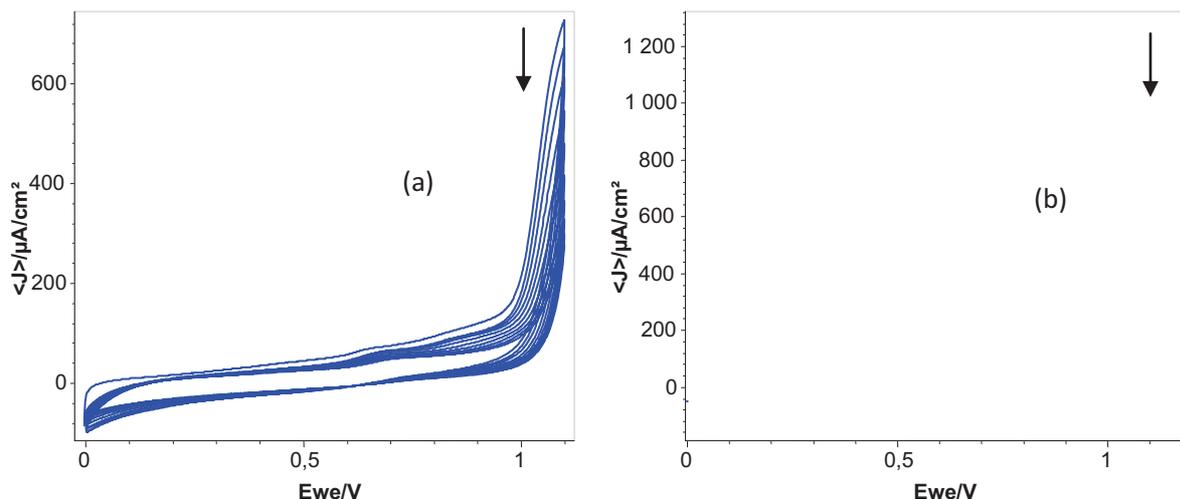


Figure 3: Voltammogrammes d'une solution à 10^{-3} M de TOT sur disque de Pt (0.2 cm^2), $v = 100 \text{ mV/s}$, 10 cycles dans : (a) CH_3CN contenant 0.1M de LiClO_4 (b) CH_2Cl_2 contenant 0.2M de TBAPF_6

Dans les deux cas et dès le deuxième cycle, le même comportement est enregistré. L'intensité du courant diminue, témoignant de la passivation progressive de la surface de l'électrode. Ceci est dû vraisemblablement, au fait que les entités formées lors de cette oxydation ne sont pas conductrices et qu'elles entraînent l'inhibition de l'électrode. Nous avons conclu après divers enregistrements, que ces deux milieux ne sont pas favorables à l'électropolymérisation du TOT et avons par conséquent, décidé d'utiliser le diméthylsulfoxyde (DMSO) comme solvant, le monomère y étant plus soluble.

b) Etude du comportement électrochimique du TOT à 10^{-3} M dans TBAPF_6 (0.1M)/ DMSO

L'enregistrement effectué entre -1 et 1.28 V dans le milieu électrolytique TBAPF_6 (0.1M)/ DMSO désaéré à une vitesse de 50 mV/s est représenté sur la figure 4.

Le voltammogramme montre un pic d'oxydation irréversible à 1.25 V. Un pic de réduction à -0.34 V est enregistré lors du balayage retour, or ce pic n'est pas observé lorsqu'on réalise un balayage en allant vers la réduction cathodique (enregistrement entre 0 et -1 V). Ce nouveau pic en réduction est donc, lié à la réponse cathodique des produits formés lors de l'oxydation du monomère à 1.25 V.

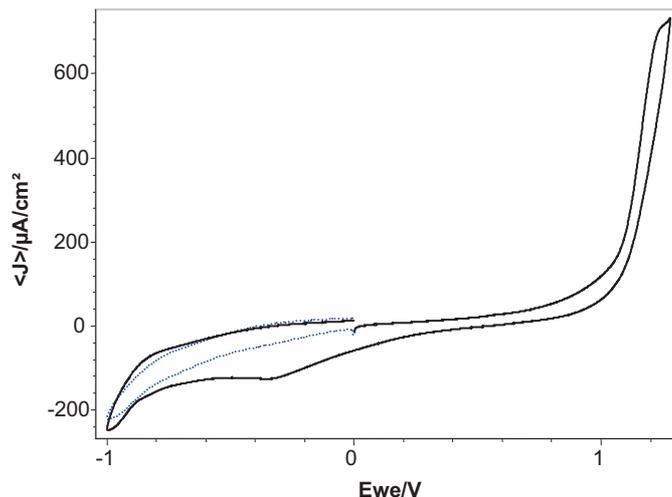


Figure 4: Voltammogramme d'une solution à 10^{-3} M de TOT sur disque de Pt (0.2 cm^2), dans DMSO contenant 0.1 M de TBAPF_6 , $v = 50 \text{ mV/s}$. (—) entre -1 et 1.28 V , (---) entre 0 et -1 V .

c) Electropolymérisation du TOT à 10^{-3} M dans TBAPF_6 (0.1 M) /DMSO

L'oxydation du TOT est effectuée en solution TBAPF_6 (0.1 M) /DMSO par balayages successifs à 50 mV/s , entre -0.7 et 1.2 V , avec une concentration en monomère de 10^{-3} M . Le voltammogramme obtenu dans ces conditions est représenté dans la figure 5.

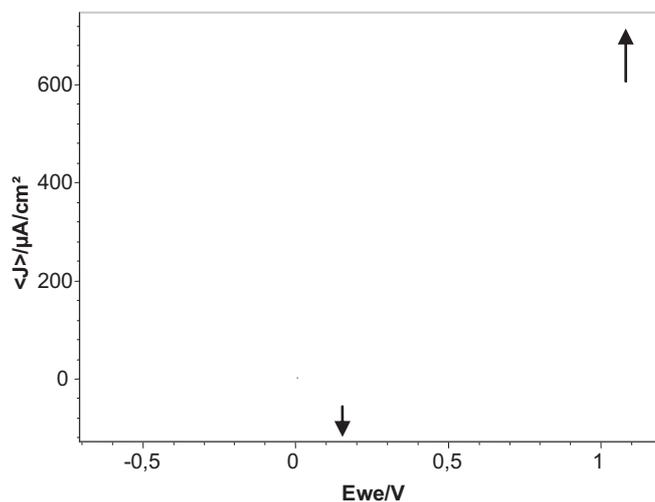


Figure 5: Voltammogrammes d'une solution à 10^{-3} M de TOT sur disque de Pt (0.2 cm^2), dans DMSO contenant 0.1 M de TBAPF_6 , $v = 50 \text{ mV/s}$. 10 cycles.

Une augmentation de l'intensité du courant anodique et du courant cathodique est enregistrée lors des balayages ainsi qu'un léger déplacement du pic de réduction vers des potentiels moins cathodiques. Il est à noter que l'oxydation du monomère dans ces conditions conduit à la formation d'un film de coloration rouge à la surface de l'électrode, qui disparaît dès que celle-ci est retirée de la solution électrolytique.

Comme précédemment, le voltamogramme laisse penser que la nouvelle vague de réduction enregistrée à -0.25V est liée à la réponse de ce matériau formé à l'interface électrode-solution lors de l'oxydation. Nous pouvons supposer que ces produits d'oxydation qui sont colorés et donc plus conjugués, représentent des oligomères.

Ainsi, contrairement aux études réalisées précédemment dans deux milieux différents (CH_3CN contenant 10^{-1}M de LiClO_4 et CH_2Cl_2 contenant $2 \times 10^{-1}\text{M}$ de Bu_4NPF_6), celle réalisée dans le DMSO contenant 10^{-1}M de Bu_4NPF_6 , aboutit à la formation d'un film à la surface de l'électrode, ce qui indique que le milieu est favorable pour mener l'électropolymérisation.

d) Estimation du taux de dopage lors de l'électropolymérisation du TOT

Afin d'évaluer le taux de dopage du PTOT, nous nous sommes basés sur les résultats obtenus concernant le dopage du poly(terthiophène). En effet, ce dernier est de l'ordre de 30% [8], ce qui signifie que dans chaque motif monomérique qui contient trois thiophènes, un seul thiophène est oxydé et par la suite dopé.

Supposons que le PTOT a le même taux de dopage que le terthiophène. Dans le motif monomérique de ce dernier, six doubles liaisons sont susceptibles d'être oxydées alors que dans le PTOT, dix doubles liaisons sont susceptibles d'être oxydées. Le calcul du rapport entre ces deux valeurs conduit à:

$$10/6 = 1.66 e^-$$

Donc 1.66 électrons sont supposés transférés lors de l'oxydation dans chaque motif monomérique du PTOT. D'autre part, la polymérisation nécessite un transfert de 2 électrons selon le schéma 2.

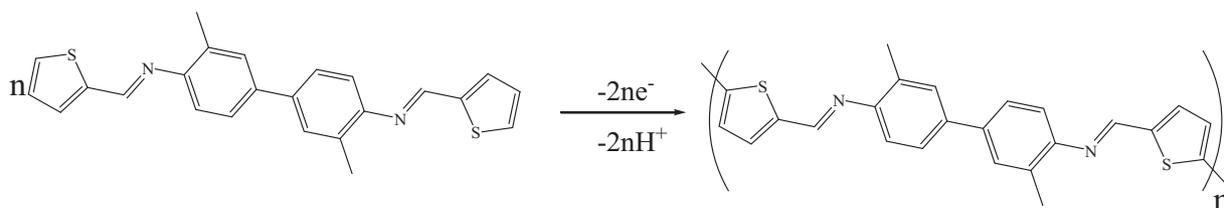


Schéma 2: Schéma réactionnel de la polymérisation du TOT.

Le calcul du rapport entre le nombre d'électrons transférés lors de l'oxydation du monomère et celui des électrons transférés lors du dopage du polymère oxydé, donne:

$$2/1.66 = 1.2 \dots\dots \text{(Rapport théorique)}$$

Pour vérifier cette hypothèse, nous allons calculer la quantité de charge consommée lors de l'oxydation et de la réduction du TOT à partir de la courbe de la figure 6 représentant la densité du courant en fonction du temps : $J = f(t)$.

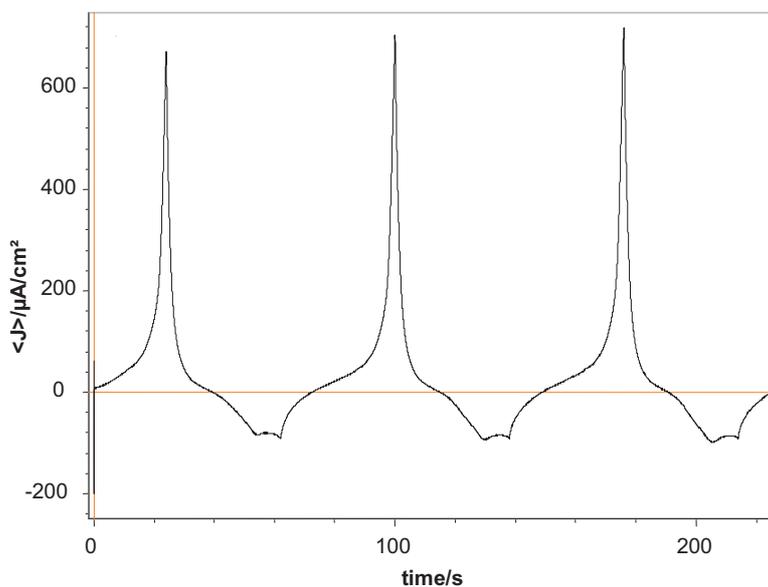


Figure 6: $J=f(t)$ correspondant au balayage enregistré entre -0.7 et 1.2V, avec une solution à 10^{-3} M en TOT dans DMSO contenant 0.1 M de TBAPF₆ (0.1M), $v = 50$ mV/s.

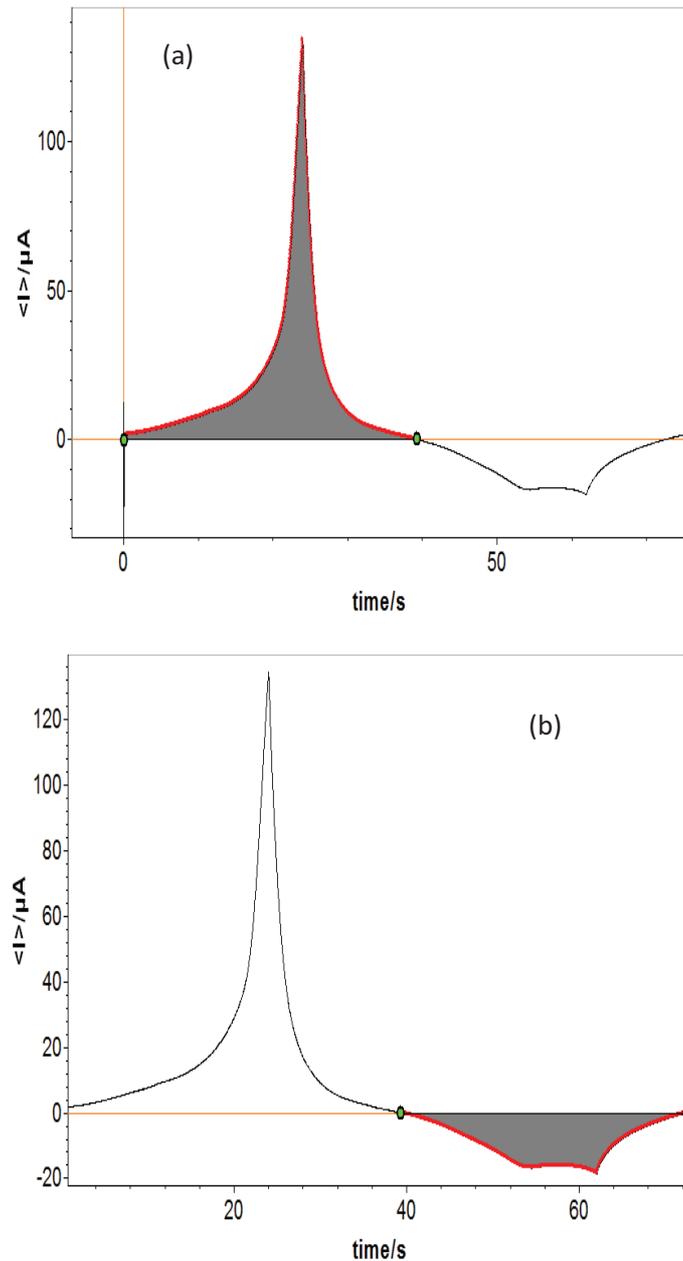


Figure 7: premier cycle de la courbe $J=f(t)$ correspondant enregistré entre -0.7 et $1.2V$, avec une solution à 10^{-3} M en TOT dans DMSO contenant 0.1 M de $TBAPF_6$ ($0.1M$), $v = 50$ mV/s.
(a) partie oxydation, (b) partie réduction.

Nous savons que lors de l'oxydation du monomère, la quantité de charge enregistrée, correspond à l'oxydation du monomère et au dopage du polymère formé lors de cette oxydation. Ce dopage est réalisé par l'insertion des anions PF_6^- , provenant de l'électrolyte support et qui assurent l'électroneutralité de la matrice polymérique oxydée.

En prenant comme exemple le premier cycle, nous constatons que l'intégration de la zone d'oxydation dans la courbe $J = f(E)$ (Fig. 7a) donne $705\mu\text{C}$, tandis que celle correspondant à la réduction donne $303\mu\text{C}$ (Fig. 7b).

Les valeurs de la quantité de charge enregistrées pour chacun des dix cycles sont représentées dans le tableau 1.

Tableau 1: Quantités de charge d'oxydation et de réduction mesurées lors de l'électropolymérisation du TOT.

Cycles	Quantité de charge de l'oxydation (μC)	Quantité de charge de la Réduction (μC)
1	704.401	302.331
2	736.701	338.938
3	755.158	360.206
4	769.472	376.416
5	777.81	387.514
6	783.721	396.632
7	789.693	404.811
8	794.293	412.797
9	797.89	419.774
10	801.516	426.216
Charges totales	7710.655	3825.635

La différence entre la somme des charges d'oxydation et de réduction est de :

$$7710.655 - 3825.635 = 3885.02 \mu\text{C}.$$

Cette valeur correspond à la quantité de charge consommée uniquement lors de l'oxydation du monomère, en considérant que l'oxydation du solvant n'intervient pas dans ce domaine de potentiel.

D'autre part, le calcul du rapport entre la charge d'oxydation du monomère et la charge du dopage du polymère, enregistrées lors des dix cycles, donne :

$$3885.02/3825.635 = 1.02 \dots\dots\dots \text{(Rapport expérimental)}$$

La différence observée entre le rapport théorique et le rapport expérimental et qui est d'environ 0.2, peut signifier que le PTOT est un peu plus dopé que ce qui a été supposé. Le rapport expérimental entre la charge d'oxydation du monomère et la charge du dopage du polymère est de 1.02, ce qui correspond à $1.96 e^-$. Autrement dit, il y a presque 2 charges dopantes pour chaque motif de TOT. Ceci n'est pas surprenant, lorsqu'on compare la structure de ce polymère à celles des polymères classiques, du type polypyrrole ^[9] ou polythiophène ^[8]. En effet, ces polymères peuvent avoir au maximum une charge ($1e^-$) pour environ trois résidus aromatiques. Or dans notre cas, pour chaque motif monomère, nous avons 4 motifs aromatiques et deux liaisons doubles supplémentaires. Cette portée de liaisons conjuguées est de toute façon favorable à la délocalisation de plus qu'une charge et pourquoi pas deux, tels que les résultats le suggèrent. Par ailleurs, et comme des taux de dopages élevés ont été rapportés dans le cas de la polyaniline ^[10], dont la structure montre quelques similitudes avec celle de notre polymère, nous pouvons conclure que ce taux est cohérent avec la structure de notre polymère.

e) Etude du comportement électrochimique du TOT à 10^{-2} M dans TBAPF₆ (0.1M) /DMSO

Après avoir réalisé les études préliminaires avec une solution à une concentration de 10^{-3} M en monomère, la même étude a été réalisée, en gardant les mêmes conditions mais en augmentant la concentration à 10^{-2} M. La figure 8 montre l'enregistrement effectué entre 0 et 1.5 V.

Le voltammogramme indique une vague d'oxydation située autour de 1.44 V, correspondant à l'oxydation du TOT. Cette vague est précédée de quatre épaulements à 0.35V, 0.65V, 0.87V et 1V, respectivement. Certains de ces pics semblent présenter quelques réversibilités.

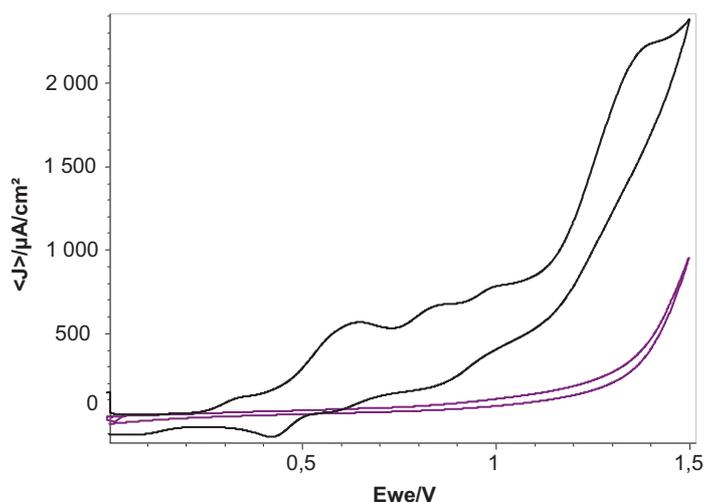


Figure 8: Voltammogramme d'une solution à 10^{-2} M de TOT sur disque de Pt (0.2 cm^2), dans DMSO contenant 0.1M de TBAPF₆, $v = 50 \text{ mV/s}$.

f) Electropolymérisation du TOT à 10^{-2} M dans TBAPF₆ (0.1M) /DMSO

Lors du balayage en potentiel réalisé entre 0 et 1.2V (Fig. 9) et dès le deuxième cycle, le premier épaulement enregistré à 0.35V disparaît et l'intensité des trois autres vagues diminue.

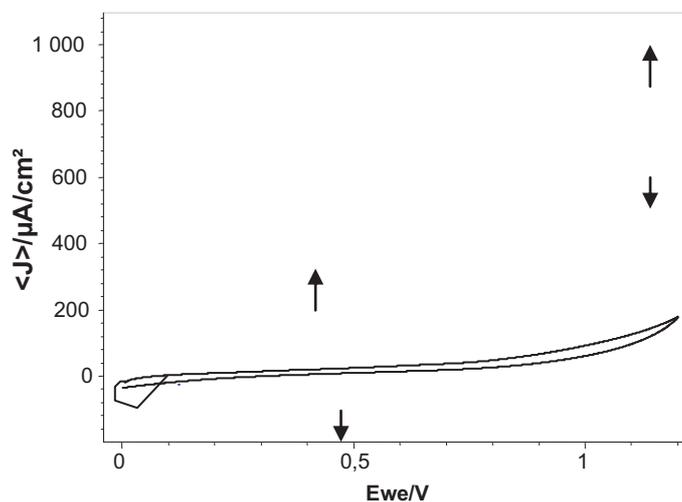


Figure 9: Voltammogrammes d'une solution à 10^{-2} M de TOT sur disque de Pt (0.2 cm^2), dans DMSO contenant 0.1M de TBAPF₆, $v = 50 \text{ mV/s}$. 10cycles.

Par ailleurs et dès le troisième cycle, l'intensité du courant sur l'ensemble du voltammogramme augmente. Lorsque le balayage est effectué entre 0 et 0.55V, cette augmentation n'a pas lieu (Fig. 10). Alors que lorsque le balayage est effectué entre 0 et 0.76V au pied de la deuxième vague d'oxydation, un nouveau système redox apparaît (Fig. 11). Ce système est lié au polymère formé à la surface de l'électrode.

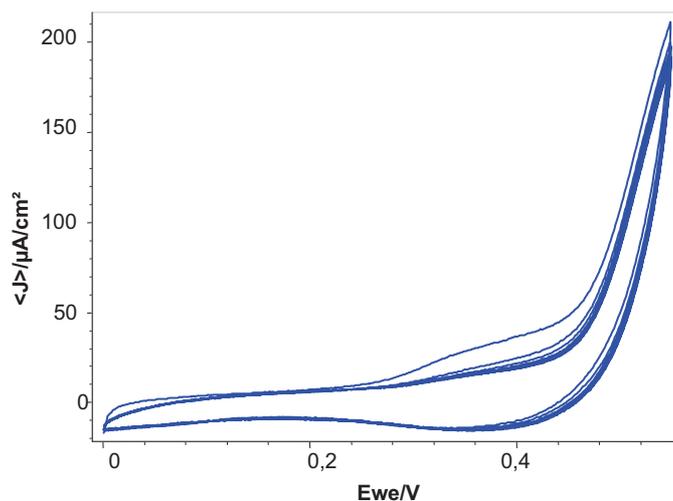


Figure 10: Voltammogrammes d'une solution à $10^{-2} M$ de TOT sur disque de Pt (0.2 cm^2), dans DMSO contenant $0.1M$ de TBAPF₆, $v = 50 \text{ mV/s}$. 10cycles.

Ce nouveau système qui est constitué d'une vague d'oxydation à 0.45V, et d'une vague de réduction vers 0.39V, est accompagné d'une autre vague de réduction vers 0.1V. Par ailleurs, et simultanément, l'intensité du courant croît et la surface de l'électrode se colore de plus en plus au cours des balayages successifs.

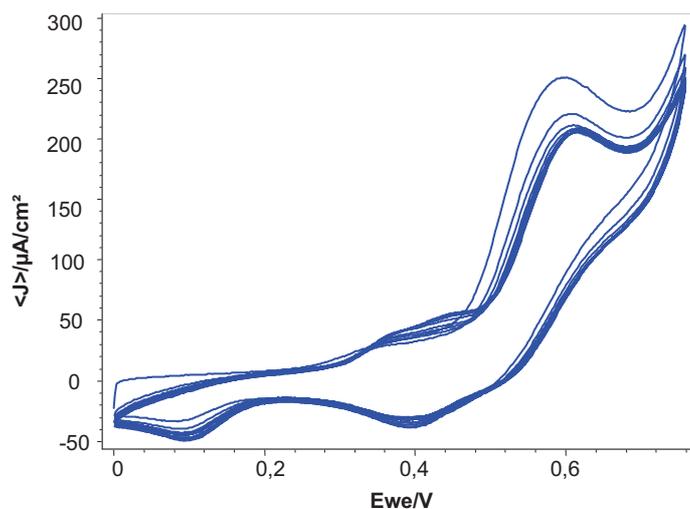


Figure 11: Voltammogrammes d'une solution à $10^{-2} M$ de TOT sur disque de Pt (0.2 cm^2), dans DMSO contenant $0.1 M$ de TBAPF₆, $v = 50 \text{ mV/s}$. 10 cycles.

Lorsque nous réalisons des balayages entre -0.8 et $1.5 V$ (Fig. 12), en plus des pics enregistrés dans la figure 8, on observe un épaulement à $-0.31 V$ accompagné d'un pic irréversible à $-0.7 V$. Cet épaulement à $-0.31 V$, disparaît lorsqu'on réalise plusieurs cycles entre -0.8 et $1.2 V$ (Fig. 13); Ce qui laisse penser qu'il est lié au pic enregistré à $1.44 V$. Par ailleurs, l'intensité du pic de réduction enregistré à $-0.7 V$ augmente en fonction du nombre de cycles. On peut dire que ce pic de réduction est lié au polymère formé par l'oxydation du monomère. Il s'agit probablement, d'une des réactions redox de ce polymère.

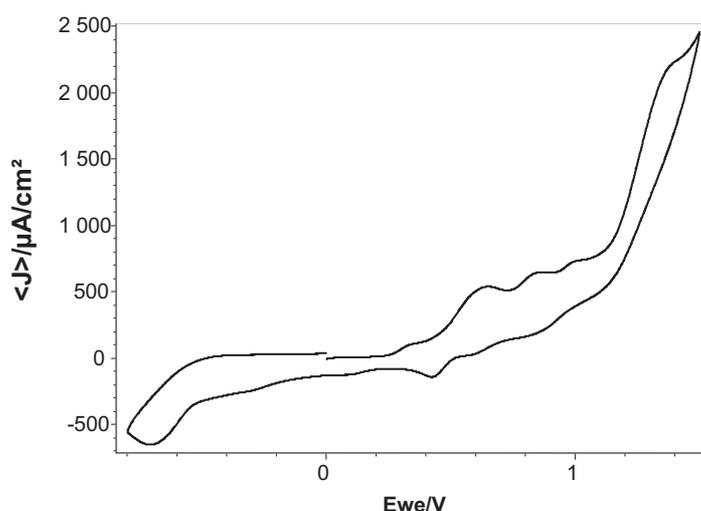


Figure 12: Voltammogrammes d'une solution à $10^{-2} M$ de TOT sur disque de Pt (0.2 cm^2), dans DMSO contenant $0.1 M$ de TBAPF₆, $v = 50 \text{ mV/s}$.

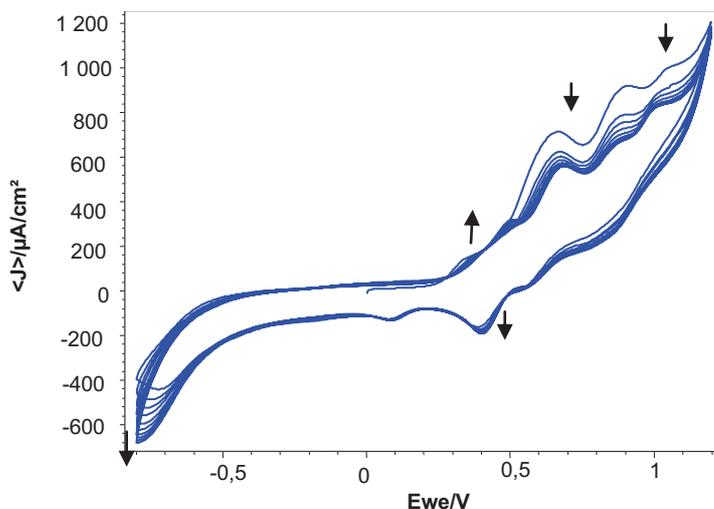


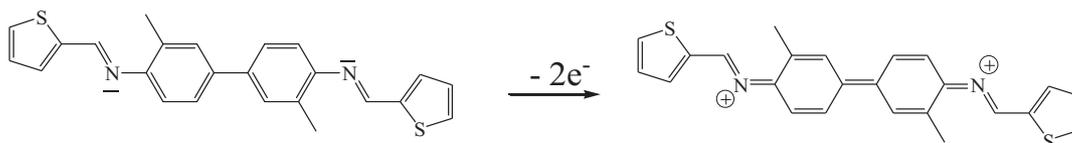
Figure 13: Voltammogrammes d'une solution à 10^{-2} M de TOT sur disque de Pt (0.2 cm^2), dans DMSO contenant 0.1M de TBAPF₆, $v = 50 \text{ mV/s}$. 10 cycles.

Au cours de cet enregistrement, comme lors de l'étude réalisée avec une concentration de 10^{-3} M en TOT, une couche dense très colorée est observée près de la surface de l'électrode. Cette couche est constituée des oligomères (ou du polymère) formé lors de l'oxydation. Cependant, ces entités de couleur rouge sont solubles dans le milieu électrolytique, et n'adhèrent pas à la surface de l'électrode, ce qui rend l'analyse de leurs propriétés difficile, voire impossible dans ces conditions expérimentales.

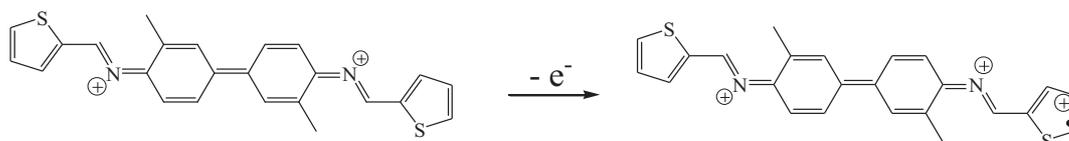
g) Mécanisme réactionnel de l'électropolymérisation du TOT

Il est difficile de proposer un mécanisme d'électropolymérisation pour le TOT, en se basant uniquement sur le voltammogramme enregistré. Toutefois, en partant des études réalisées sur l'électropolymérisation de certains composés aromatiques, mettant en jeu un radical cation ^[11], et en supposant que la réaction dans notre cas procède par la formation initiale d'un radical cation, le mécanisme suivant peut être suggéré :

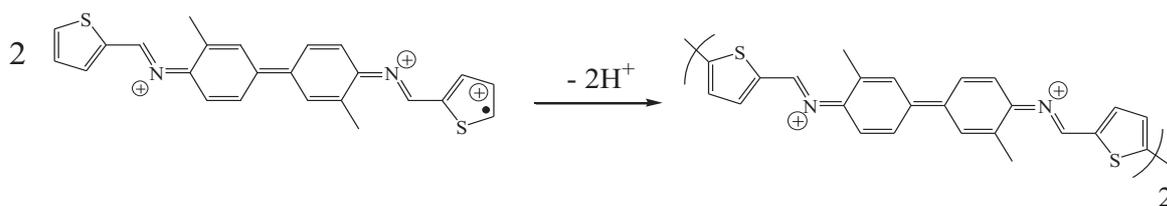
- L'oxydation du monomère, débute par l'oxydation de la fonction imine par un transfert de deux électrons. Les deux radicaux cationiques s'apparient en paires (formation d'un dication) avec l'apparition d'une forme quinoïdale. A ce stade, la polymérisation n'a pas encore eu lieu.



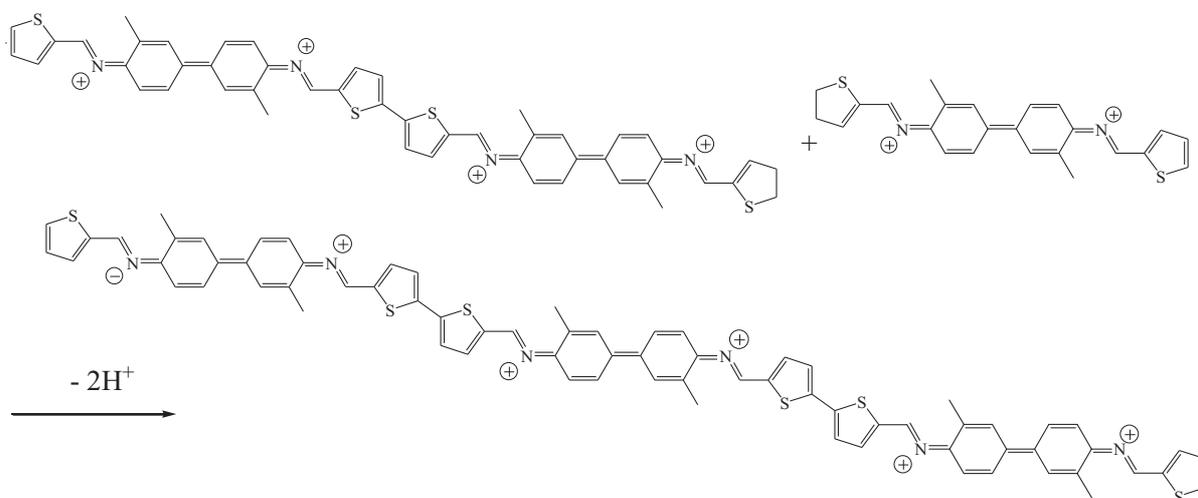
- La deuxième oxydation touche le thiophène, ce qui conduit à la formation d'une couche de monomères, chacun étant sous forme de radical tricationique, près de la surface de l'électrode:



- La seconde étape est le couplage entre deux radicaux, qui conduit à un dimère après une perte de deux protons selon:

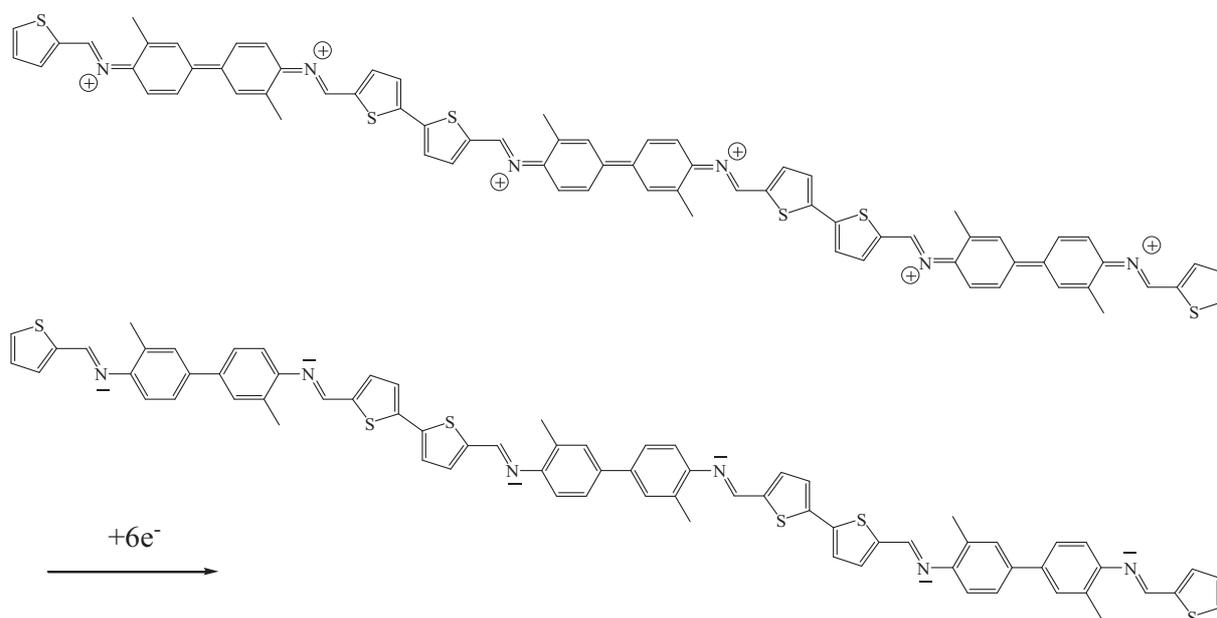


L'étape suivante correspond à la propagation de la chaîne. Le dimère est oxydé pour former un radical polycationique et peut se coupler soit avec un monomère oxydé soit avec un autre dimère oxydé.



Plus la chaîne des oligomères est grande, plus les charges polycationiques vont permettre une délocalisation du radical et moins ce dernier sera réactif. Ce qui rend le couplage moins probable et la polymérisation plus difficile. Pour cette raison, il semble donc difficile d'avoir un oligomère de longueur dépassant celle d'un trimère.

Lors du balayage retour le polymère sous sa forme oxydée, se réduit pour donner une chaîne inerte. D'après le schéma proposé cette réduction a lieu en plusieurs étapes de transferts électroniques.



L'électrochimie permet généralement, de synthétiser des polymères conducteurs sous forme de films déposés sur des substrats conducteurs. Dans notre cas, l'utilisation du DMSO comme solvant, nous a permis de réaliser l'électropolymérisation, mais ce solvant nous empêche d'obtenir un dépôt sur l'électrode de travail. Afin d'étudier les propriétés électrochimiques et spectroscopiques de notre polymère, nous l'avons préparé par oxydation chimique.

Il est à noter que le comportement électrochimique du monomère TOT est similaire à celui du monomère BOT, étudié au troisième chapitre.

3) Polymérisation par oxydation chimique et caractérisation du TOT

Afin de réaliser la polymérisation chimique du TOT et de vérifier que la polymérisation n'est accompagnée par aucune réaction parasite, telle que l'oxydation des cycles aromatiques ou de la liaison C=N, nous avons testé trois oxydants chimiques : le chlorure ferrique hydraté FeCl_3 ^[12], le nitrosyl tétrafluoroborate NOBF_4 et le persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ^[12]. Seul le chlorure ferrique FeCl_3 nous a permis d'obtenir le polymère (Schéma 3).

Le produit synthétisé est purifié par une série de lavage afin d'éliminer essentiellement les restes de l'oxydant. Pour éliminer les chaînes les plus courtes, nous avons choisi la méthode de fractionnement par extraction solide-liquide. Le produit est d'abord traité avec du méthanol et une première fraction est récupérée. Une extraction avec de l'éthanol sur la partie insoluble restante est effectuée. De la même manière, des extractions successives avec des solvants choisis en fonction de leur polarité décroissante (acétone, puis dichlorométhane) sont opérées. La dernière fraction obtenue est celle où la masse moléculaire du polymère est la plus élevée et c'est la fraction qui sera étudiée par la suite.

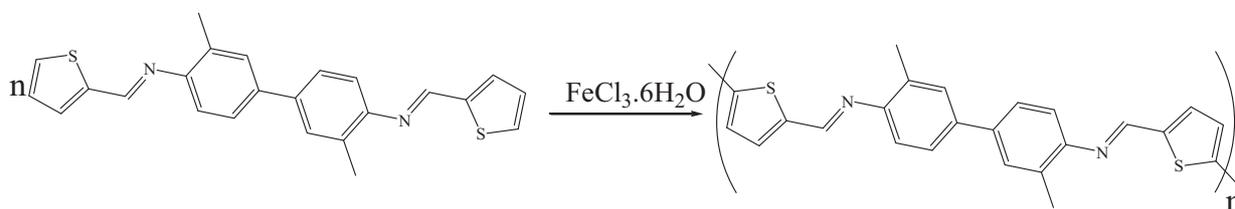


Schéma 3 : Schéma réactionnel de la polymérisation oxydative du TOT.

Le PTOT synthétisé chimiquement (mode opératoire en annexe B) se présente sous forme de poudres de couleur bleu nuit; préparé avec un excès de FeCl_3 , il reste dopé malgré de multiples lavages. La tentative de dédopage à l'aide de l'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH), le dégrade. Ce matériau est insoluble dans les solvants communs, organiques ou aqueux, sauf dans le DMSO. Ce qui restreint les possibilités de sa caractérisation chimique. On ne peut pas déterminer sa masse en nombre ou en poids à partir des techniques chromatographiques classiques ou de la spectrométrie de masse.

a) Analyse du PTOT par chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Nous avons analysé par chromatographie d'exclusion stérique, la fraction soluble du polymère dans le dichlorométhane. L'analyse effectuée dans le THF montre la présence du dimère, ce qui signifie que la fraction insoluble dans dichlorométhane contient des oligomères correspondant à au moins des trimères.

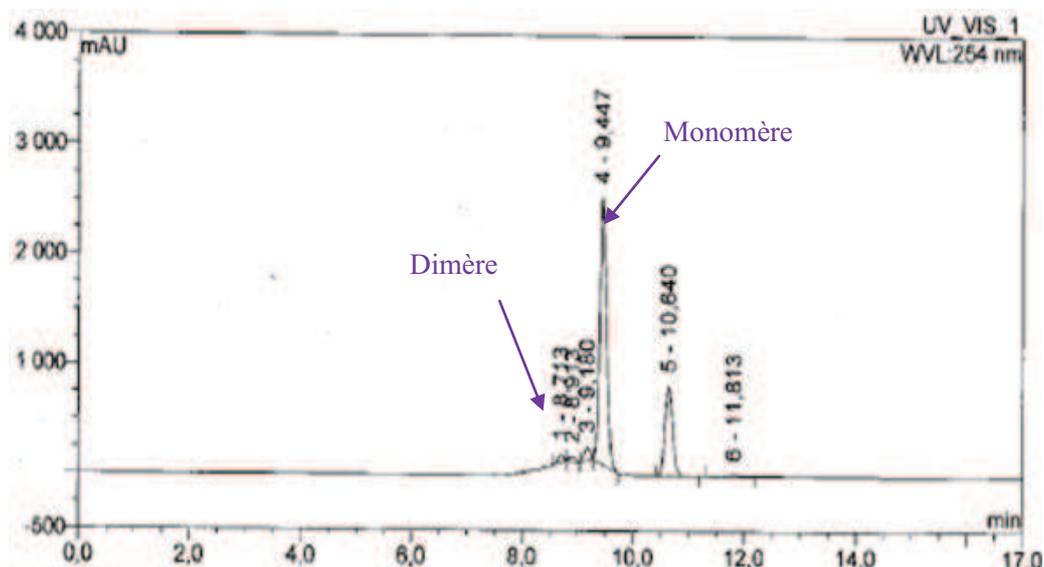


Figure 14: Chromatogramme d'exclusion stérique du PTOT solubilisé dans le THF.

b) Analyse du PTOT par RMN¹H

Le spectre RMN¹H est enregistré afin de vérifier la structure du polymère. L'intégration de l'ensemble de pics de résonance des spectres RMN¹H du PTOT est en bon accord avec le nombre de protons présents dans le motif du monomère de la matrice polymérique (Fig. 15). La diminution de l'intensité du pic correspondant au proton H4' dans le spectre du polymère, indique la disparition de ces protons dans le polymère et prouve bien que le couplage entre monomères se fait à travers les carbones portant ces protons. L'existence du signal avec une petite intensité est due à la présence de ce proton dans les extrémités des chaînes polymériques.

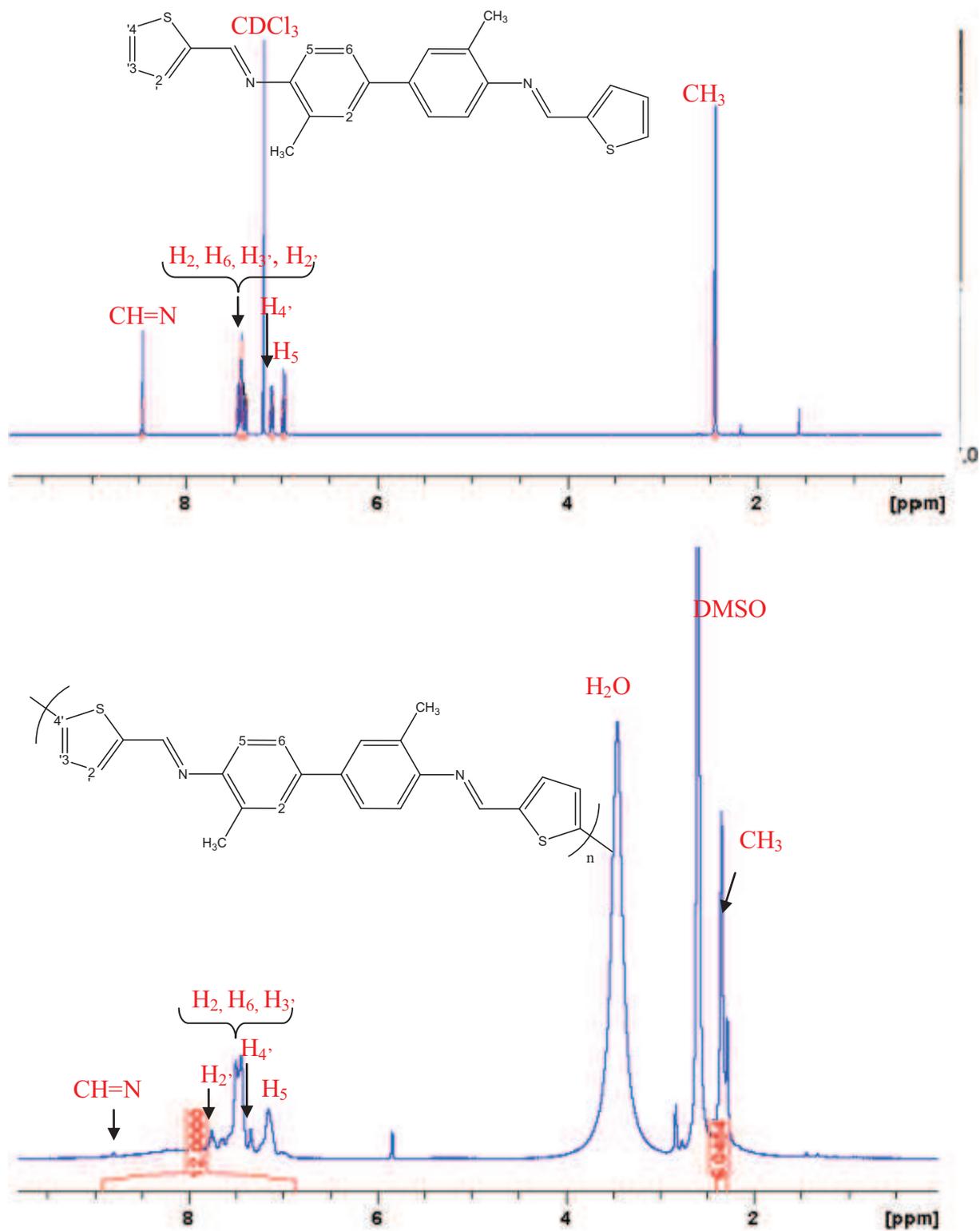


Figure 15: spectre RMN ^1H (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) du TOT et du PTOT.

c) Etude de l'électroactivité du PTOT

Les propriétés électrochimiques du polymère préparé par oxydation chimique ont été étudiées par voltamétrie cyclique sur une électrode à disque de platine de surface 0.2 cm^2 . Une solution de 10^{-3} M en PTOT est préparée en rajoutant 4 mg du produit à 10 ml d'une solution électrolytique contenant Bu_4NPF_6 (0.1 M) / DMSO.

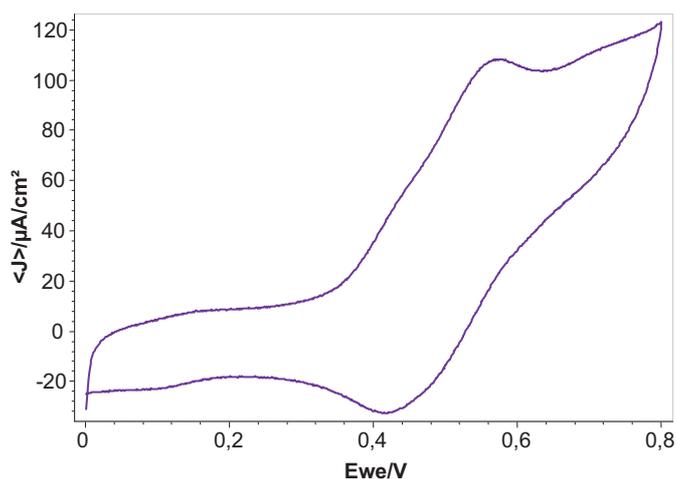


Figure 16: Voltammogrammes d'une solution à 10^{-3} M de PTOT sur disque de Pt (0.2 cm^2), dans DMSO contenant 0.1M de TBAPF₆, $v = 50 \text{ mV/s}$.

L'enregistrement effectué entre 0 et 0.8V est représenté dans la figure 16. Il montre un pic réversible avec un maximum d'oxydation à 0.57V et un minimum de réduction à 0.42 V.

Lorsqu'on étend la gamme de potentiels à 1.2V, on observe en plus du couple réversible, un pic anodique supplémentaire à 1.1V et qui ne possède pas de contrepartie cathodique (Fig. 17).

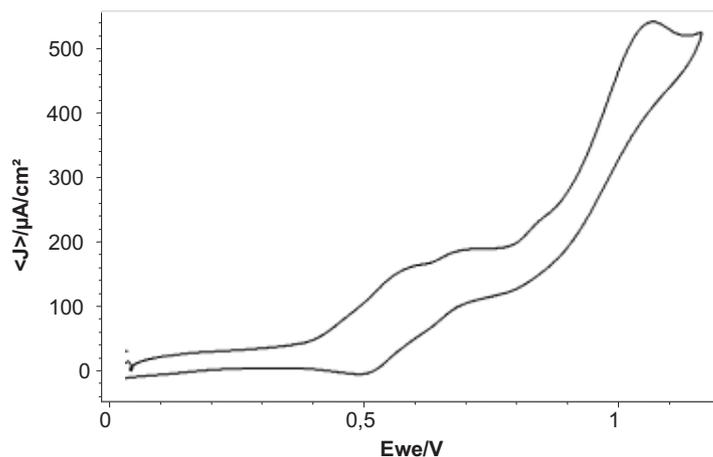


Figure 17: Voltammogrammes d'une solution à 10^{-3} M de PTOT sur disque de Pt (0.2 cm^2), dans DMSO contenant 0.1M de TBAPF_6 , $v = 50 \text{ mV/s}$.

Nous savons qu'à cette valeur de potentiel, l'intensité du courant correspondant à l'oxydation du solvant est assez importante avoisinant $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Fig. 18).

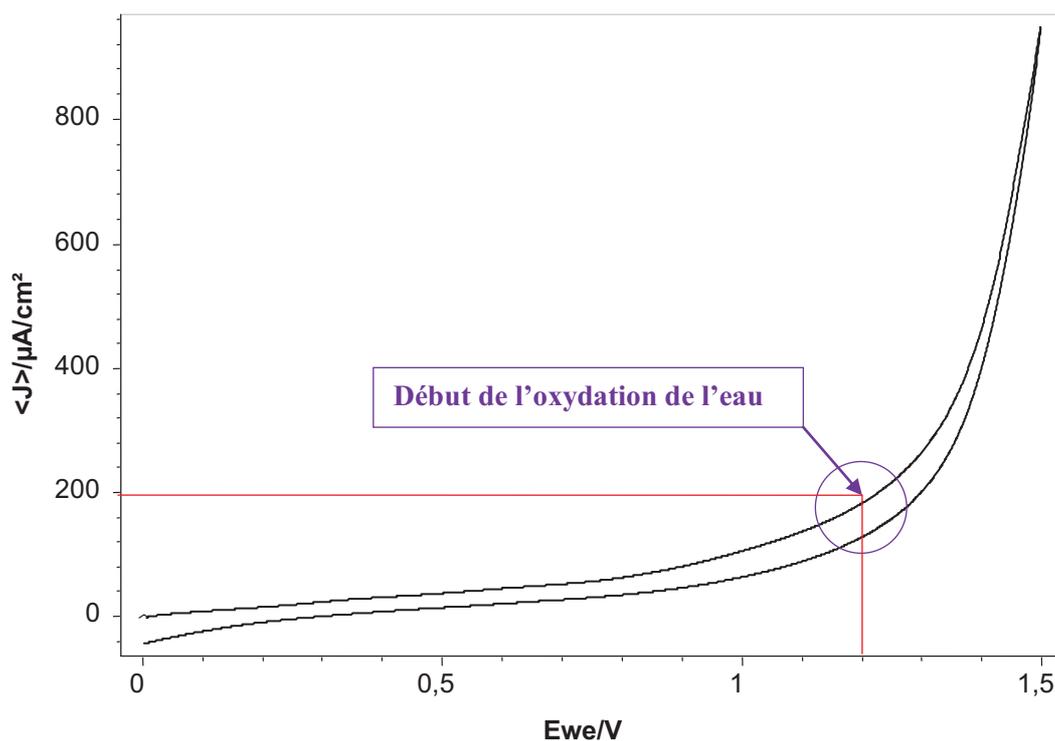


Figure 18: Voltammogramme d'une solution de DMSO contenant 0.1M de Bu_4NPF_6 , $v = 50 \text{ mV/s}$.

Cela peut correspondre à l'oxydation de l'eau présente dans le DMSO. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons enregistré la réponse électrochimique de la solution électrolytique entre 0 et 1.5V en ajoutant progressivement des quantités d'eau (Fig. 19).

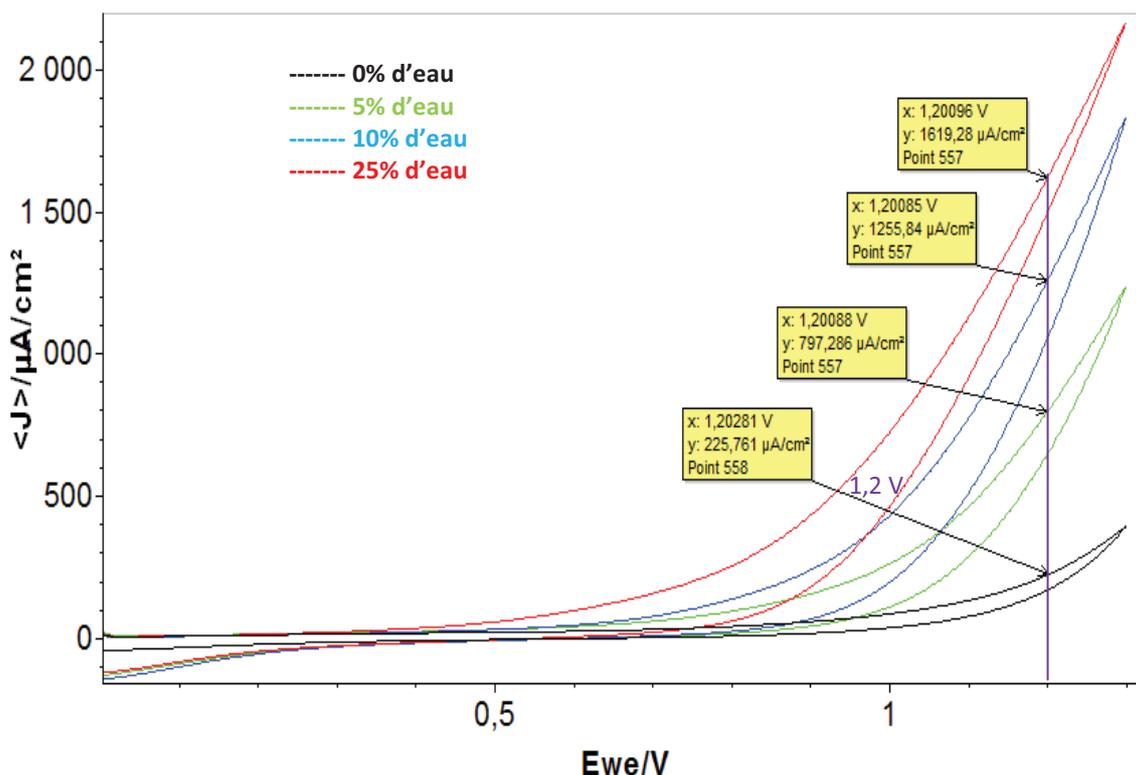


Figure 19: Voltammogrammes d'une solution de DMSO contenant 0.1M de Bu_4NPF_6 avec l'ajout de différents pourcentages d'eau. $v = 50$ mV/s.

Il est clair que plus on rajoute de l'eau, plus la densité du courant enregistrée augmente, traduisant ainsi son oxydation. Les radicaux OH^\cdot générés lors de cette oxydation, peuvent attaquer le polymère oxydé, causant sa suroxydation et sa dégradation. Pour cette raison, nous nous sommes limités à 0.8V comme potentiel anodique maximum pour l'étude de l'électroactivité du PTOT.

L'enregistrement effectué entre -0.6 et $0.8V$ est représenté dans la figure 20a. En plus du système redox enregistré à $0.57V$ et $0.42V$, on observe un pic de réduction à $-0.45V$. En fait, l'oxydation enregistrée à $0.57V$ est précédé par un épaulement vers $0.46V$, ce qui signifie qu'il englobe deux transferts électroniques dont l'un est réversible tandis que le deuxième ne l'est pas. Nous supposons que la réduction de la deuxième charge se produit dans la partie cathodique à $-0.44V$.

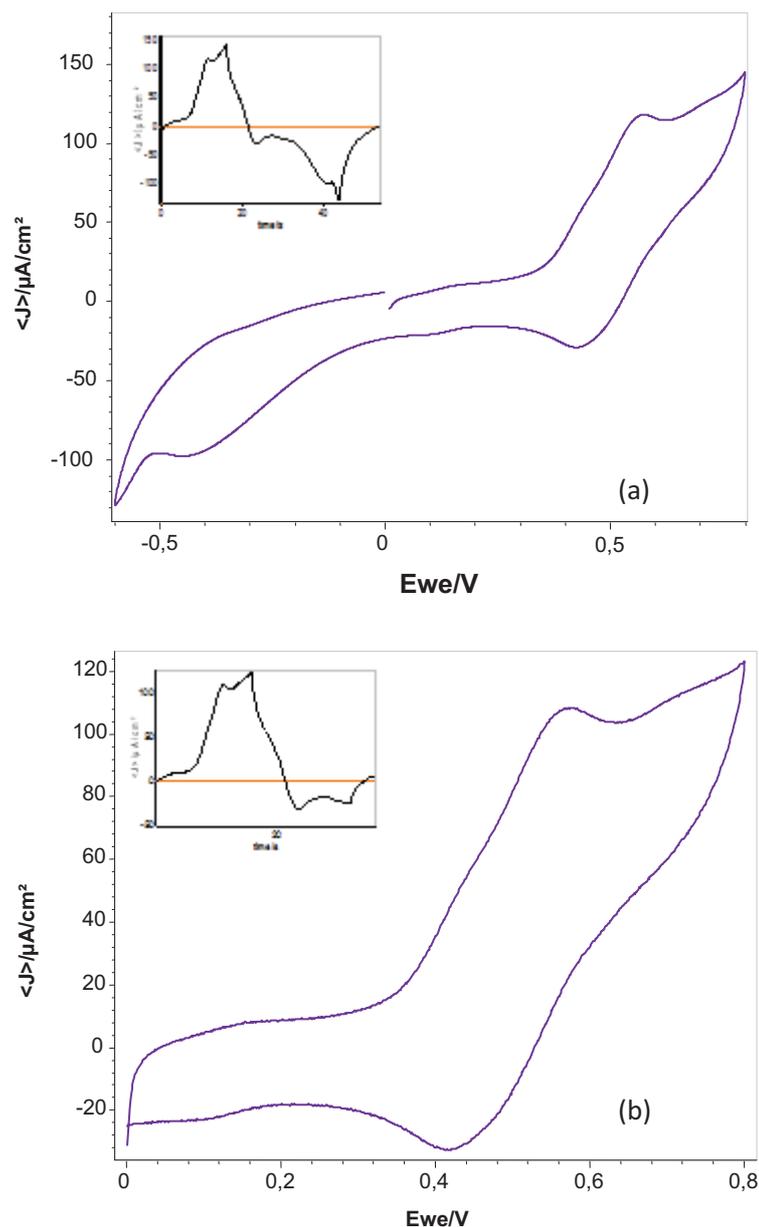


Figure 20: Voltammogrammes d'une solution à 10^{-3} M de PTOT sur disque de Pt (0.2 cm^2), dans DMSO contenant 0.1M de TBAPF₆, $v = 50 \text{ mV/s}$. Balayage entre : (a) -0.6 V et 0.8 V, (b) 0 V et 0.8 V.

Dans la figure 21b et entre 0 et 0.8V, la quantité de charge mise en jeu dans la partie anodique n'est pas identique à celle calculée dans la partie cathodique. Ce qui signifie que la réduction du polymère n'est pas complète dans ce domaine de potentiel. En allant jusqu'à -0.6V (Fig. 20a), la décharge devient totale. Ceci indique que le pic enregistré à -0.45V fait partie de la réduction du polymère oxydé.

- Le mode de transfert de matière :

Le transport du PTOT vers la surface de l'électrode est assuré par la diffusion. Ceci a été mis en évidence par une série de mesures, portant sur l'enregistrement voltamétrique en fonction de la vitesse de balayage en potentiel.

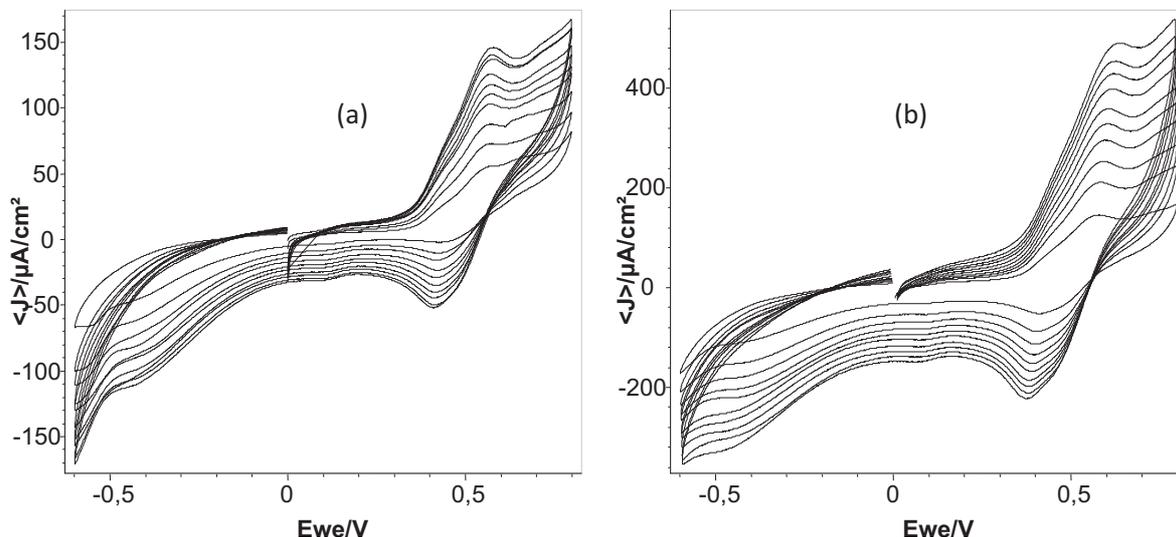


Figure 21: Voltammogrammes d'une solution à 10^{-3} M de PTOT sur disque de Pt (0.2 cm^2), dans DMSO contenant 0.1M de TBAPF₆, $v = 50 \text{ mV/s}$. Balayage entre -0.6 V et 0.8 V à différentes vitesses : (a) allant de 10 mV/s jusqu'à 100 mV/s, (b) allant de 100 mV/s jusqu'à 1000 mV/s

Dans le cas des systèmes quasi-réversibles, la relation de Randles Sevcik ^[13,14] donne une droite lorsqu'une diffusion pure contrôle la réaction électrochimique.

$$I_{p_a} = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \text{ (ou simplement, } I_{p_a} = f(v^{1/2}) \text{),}$$

I_{p_a} = densité du courant

n = nombre d'électrons échangés

A = surface de l'électrode en cm^2

D = coefficient de diffusion

C = concentration de l'espèce électroactive

v = vitesse de balayage des potentiels

La représentation de la courbe $I_{p_a} = f(v^{1/2})$ (Fig. 22) correspondant à l'intensité du courant de la vague d'oxydation en fonction de la racine carré de la vitesse, montre qu'aussi bien pour les petites vitesses (partie A) que pour les grandes vitesses (partie B), la courbe est linéaire. Ce qui indique bien que le courant est limité par la diffusion infinie des espèces vers la surface de l'électrode.

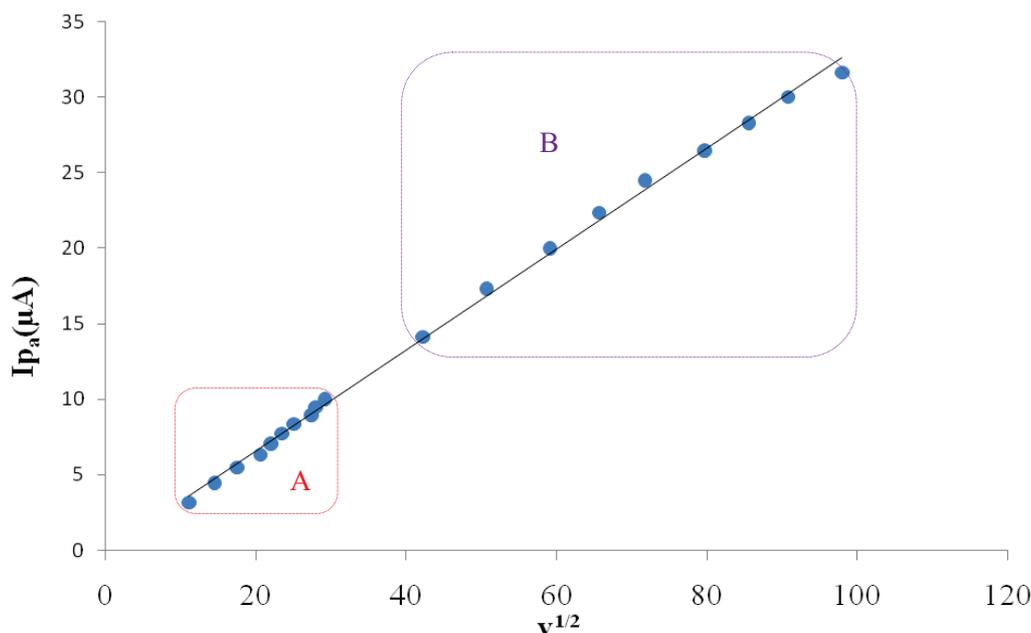


Figure 22: Représentation du critère cinétique $I_{p_a}=f(v^{1/2})$ du pic d'oxydation du PTOT.

Donc, il est très clair que le PTOT synthétisé par oxydation chimique est un matériau conducteur.

Nous avons synthétisé le même polymère par polycondensation afin de pouvoir comparer les polymères préparés par trois méthodes et d'enlever le doute sur la contribution du dopant qui pourrait être présent dans la matrice polymère lors de la préparation par oxydation chimique.

4) Obtention du PTOT-PC par polycondensation

Cette méthode est facile à mettre en œuvre vu qu'elle ne nécessite aucun catalyseur; le seul inconvénient est qu'elle donne lieu à la synthèse de polymères généralement, de grandes tailles qui sont peu solubles. Toutefois, cette méthode permet de contrôler la structure du

polymère synthétisé, étant donné qu'elle est réalisée par condensation entre une diamine et un dicarboxaldéhyde, ce qui rend difficile la présence de défauts structuraux dans la chaîne du polymère.

Nous allons d'abord décrire la synthèse de l'un des deux réactifs qui ont servi à cette condensation à savoir le 2,2'-bithiophène-5,5'-dicarboxaldéhyde non commercialisé, et par la suite nous présentons la synthèse du polymère qui sera noté PTOT-PC, pour le différencier de celui synthétisé par oxydation chimique.

a) Synthèse du 2,2'-bithiophène-5,5'-dicarboxaldéhyde

Le 2,2'-bithiophène-5,5'-dicarboxaldéhyde est synthétisé par formylation du 2,2'-bithiophène, en utilisant le n-BuLi en présence de DMF (voir annexe B), selon le schéma suivant :

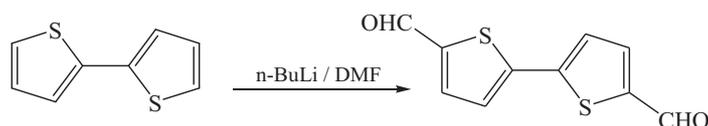


Schéma 4: Schéma réactionnel de la synthèse du 2,2'-bithiophène-5,5'-dicarboxaldéhyde.

b) Synthèse du poly(4,4-bis(thiénylidèneimino)-3,3-diméthylbiphényle) par polycondensation (PTOT-PC)

Le polymère est synthétisé par réaction de polycondensation de l'o-tolidine sur le 2,2'-bithiophène-5-carboxaldéhyde (voir annexe B), selon le schéma 5. Comme prévu, le PTOT-PC obtenu sous forme d'une poudre orange, est peu soluble dans le DMSO et insoluble dans le reste des solvants usuels.



Schéma 5: Schéma réactionnel de la synthèse du PTOT par polycondensation.

Contrairement à l'oxydation chimique, la polycondensation nous a permis d'avoir un polymère neutre de couleur orange. Ce dernier doit avoir des chaînes plus longues que qu'il est moins soluble que le PTOT.

c) Propriétés électrochimique du PTOT-PC

L'insolubilité du PTOT-PC dans les solvants organiques usuels ne nous a pas permis d'étudier ses propriétés électrochimiques en solution. Nous l'avons étudié en dépôt solide. Pour cela, nous avons préparé un dépôt de polymère en couche mince sur une électrode à disque de platine que nous avons protégée par la suite selon le mode opératoire suivant : 1 mg de PTOT est dissout dans 1 ml d'éthanol. 10 μ l de la suspension sont prélevés et déposés sur la surface de l'électrode de platine (0.2 cm²). Le dépôt est séché puis recouvert de 10 μ l du mélange nafion/éthanol (1/9). L'ensemble est séché et analysé dans une solution électrolytique de LiClO₄ (0.1 M) dans CH₃CN.

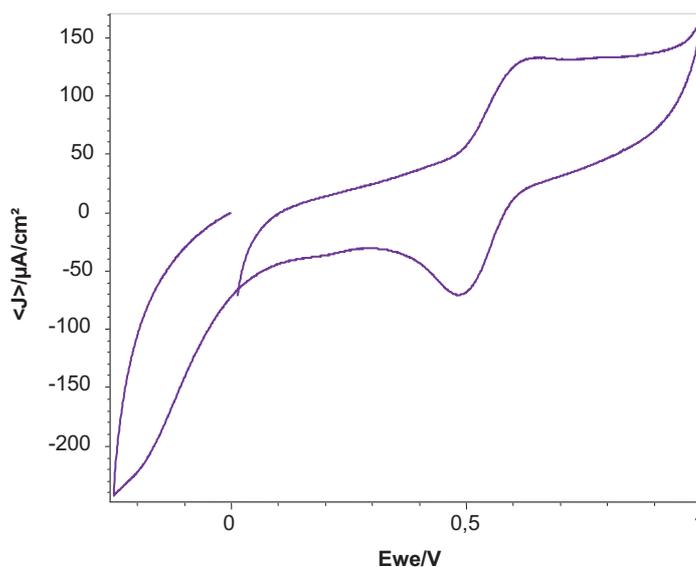


Figure 23: Voltammogramme du PTOT-PC/Pt dans LiClO₄ (0.1M)/ CH₃CN. Balayage entre -0.25V et 1 V à $v = 50$ mV/s, comparé au VC de la même solution avec la même électrode sans polymère.

Le voltammogramme enregistré entre -0.25 et 1V à 50 mV/s, en figure 23 montre une vague redox avec un pic d'oxydation à 0.66V et un pic de réduction à 0.48V. Un deuxième pic de réduction est enregistré à -0.25V.

II. Etude comparative des propriétés physico-chimiques du PTOT synthétisé par les différentes méthodes

Les données électrochimiques enregistrées par voltamétrie cyclique pour le PTOT synthétisé par les trois méthodes, sont récapitulées dans le tableau 2.

Tableau 2 : données électrochimiques du PTOT.

Propriétés du polymère	Potentiel du pic d'oxydation E_{ox} (mV)	Potentiel des pics de réduction (mV)	
		$E_{red 1}$	$E_{red 2}$
Synthétisé par électropolymérisation dans Bu_4NPF_6 (0.1M)/DMSO à 50 mV/s sur Pt (0.2cm ²).	625	460	-700
Synthétisé par oxydation Chimique et étudié à 10^{-3} M dans Bu_4NPF_6 (0.1M) /DMSO à 50 mV/s sur Pt (0.2cm ²).	570	420	-450
Synthétisé par polycondensation et déposé en couche mince sur Pt (0.2cm ²). Etudié à 10^{-3} M $LiClO_4$ (0.1 M)/ CH_3CN à 50 mV/s.	660	484	-250

Les valeurs du potentiel du pic d'oxydation et du pic de réduction enregistrées lors de l'étude électrochimique du PTOT synthétisé par les trois méthodes sont très proches. La vague d'oxydation se situe aux alentours de 0.5 à 0.7V. Quant à la première vague de réduction, elle est enregistrée entre 0.4 et 0.5V, alors que la deuxième vague de réduction est enregistrée entre -0.25 et -0.7V. La différence enregistrée dans les valeurs est probablement due à la différence des longueurs de chaînes des polymères synthétisés par les différentes méthodes. En effet, il est admis, que la polycondensation donne des polymères de plus longues chaînes, que ceux obtenus par polymérisation chimique, alors que l'électropolymérisation est une technique qui produit plutôt des oligomères. Si l'on considère ces différences, on peut constater que les potentiels redox enregistrés pour les deux derniers cas, suivent cette même logique. Cependant, les valeurs enregistrées avec le polymère synthétisé par polycondensation, ne suivent pas cette règle, puisqu'il s'agit de l'étude du polymère sous forme de dépôt et non pas en solution. Donc, nous ne pouvons pas les comparer aux autres valeurs.

1) Etude comparative des propriétés spectroscopiques du PTOT

 a) Caractérisation par spectroscopie UV-visible

Les spectres UV-visible du PTOT synthétisé par oxydation chimique et par polycondensation ainsi que celui du TOT ont été enregistrés en utilisant des solutions à 5×10^{-5} M dans le DMSO (Fig. 24). Les caractéristiques d'absorption pour le TOT et ses deux polymères PTOT et PTOT-PC sont données dans le tableau 3.

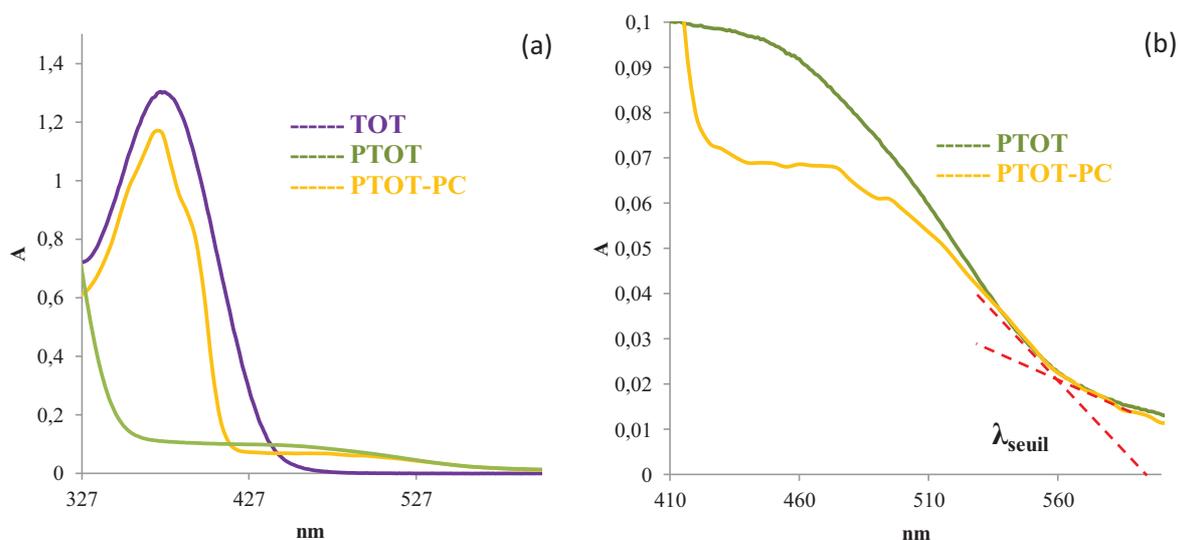


Figure 24 : Spectres d'absorption UV-visible enregistrés dans le DMSO avec 10^{-5} M de : TOT (—), PTOT (—) et PTOT-PC (—). (a) spectre entier, (b) agrandissement de la région 410 à 600 nm

Tableau 3 : caractéristiques d'absorption UV-visible du TOT et du PTOT.

	Absorbance	ϵ_{\max} ($10^4 \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	λ_{\max} (nm)	λ_{seuil} (nm)	$E_{g\text{-op}}$ (eV)
TOT	1.29	2.58	379	440	2.81
PTOT	0.096	0.192	447	565	2.19
PTOT-PC	0.068	0.136	475	565	2.19

A partir de ces valeurs nous avons calculé le gap optique $E_{g\text{-op}}$, pour le PTOT synthétisé par les deux méthodes et pour son monomère. La valeur de celui-ci est de 2.81 eV. La polymérisation de cette molécule par oxydation chimique ainsi que par polycondensation réduit cette valeur pour atteindre 2.19 eV dans les deux cas. Toutefois, cette valeur de gap est identique à celle enregistrée avec le PBOT, étudié dans le troisième chapitre. Cela signifie que

la substitution des groupements phényles par les groupements thiényliques influence peu, ou pas du tout la valeur du gap.

D'un autre côté, le spectre UV-visible du PTOT montre un pic d'absorption à environ 304 nm (Fig. 25). Dae-Jin *et al.* ont suggéré que dans le cas des PAMs, cette bande indique la formation de l'ion iminium (NH^+) [15] ce qui suggère la protonation du PTOT synthétisé chimiquement, traduisant ainsi son dopage.

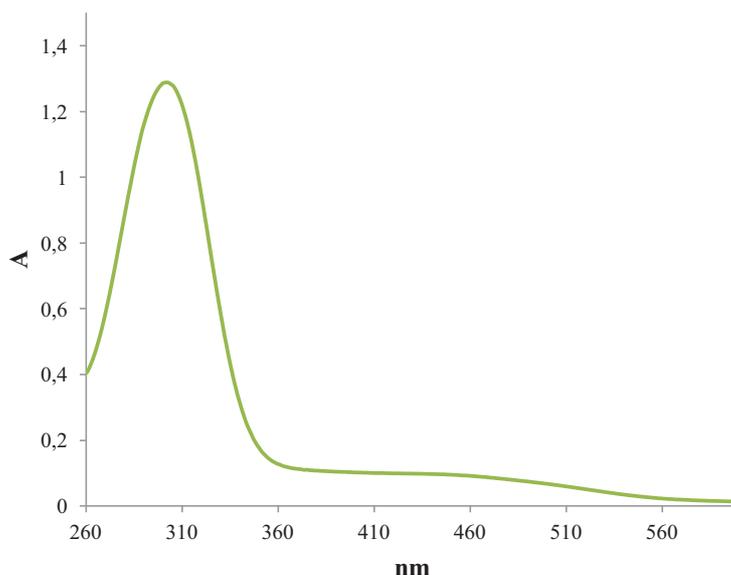


Figure 25: Spectre d'absorption UV-visible du 10^{-5} M de PTOT enregistré dans le DMSO.

b) Caractérisation par spectroscopie infrarouge

La structure chimique des trois composés a été étudiée par spectroscopie infrarouge. Les spectres FT-IR indiqués dans la figure 26, ont été réalisés sur le PTOT synthétisé par oxydation chimique (A) et par polycondensation (B). Ces spectres sont comparés au spectre du monomère d'origine (C).

Przybylski *et al.* ont reporté que la vibration enregistrée vers 1648 cm^{-1} est caractéristique de la vibration de la liaison $\text{C}=\text{NH}^+$ [16]. L'existence d'une bande de vibration à 1644 cm^{-1} dans le spectre IR de PTOT synthétisé par oxydation chimique et l'absence de cette même bande dans les spectres enregistrés avec PTOT-PC et TOT (Fig. 26), confirment la protonation du PTOT et la formation de l'ion iminium, probablement au cours de l'oxydation avec $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [17,18]. Cette protonation a déjà été démontrée dans le cas de la polyaniline (PANI) ; en effet, le polymère, par simple protonation d'atomes d'azote sous forme de base

éméraldine, a la particularité d'être dopé par un acide de Bronsted et de passer à l'état de sel éméraldine ^[19].

Les deux spectres, (A) et (B) montrent des pics autour de 1610-1618 cm^{-1} , qui correspondent à la vibration d'élongation de la liaison C=N. Cela signifie que cette liaison, dans cette fraction du polymère, n'a pas subi de dégradation lors de l'oxydation chimique. Des traces de C=O d'aldéhydes terminaux apparaissent aux alentours de 1665 cm^{-1} ^[20].

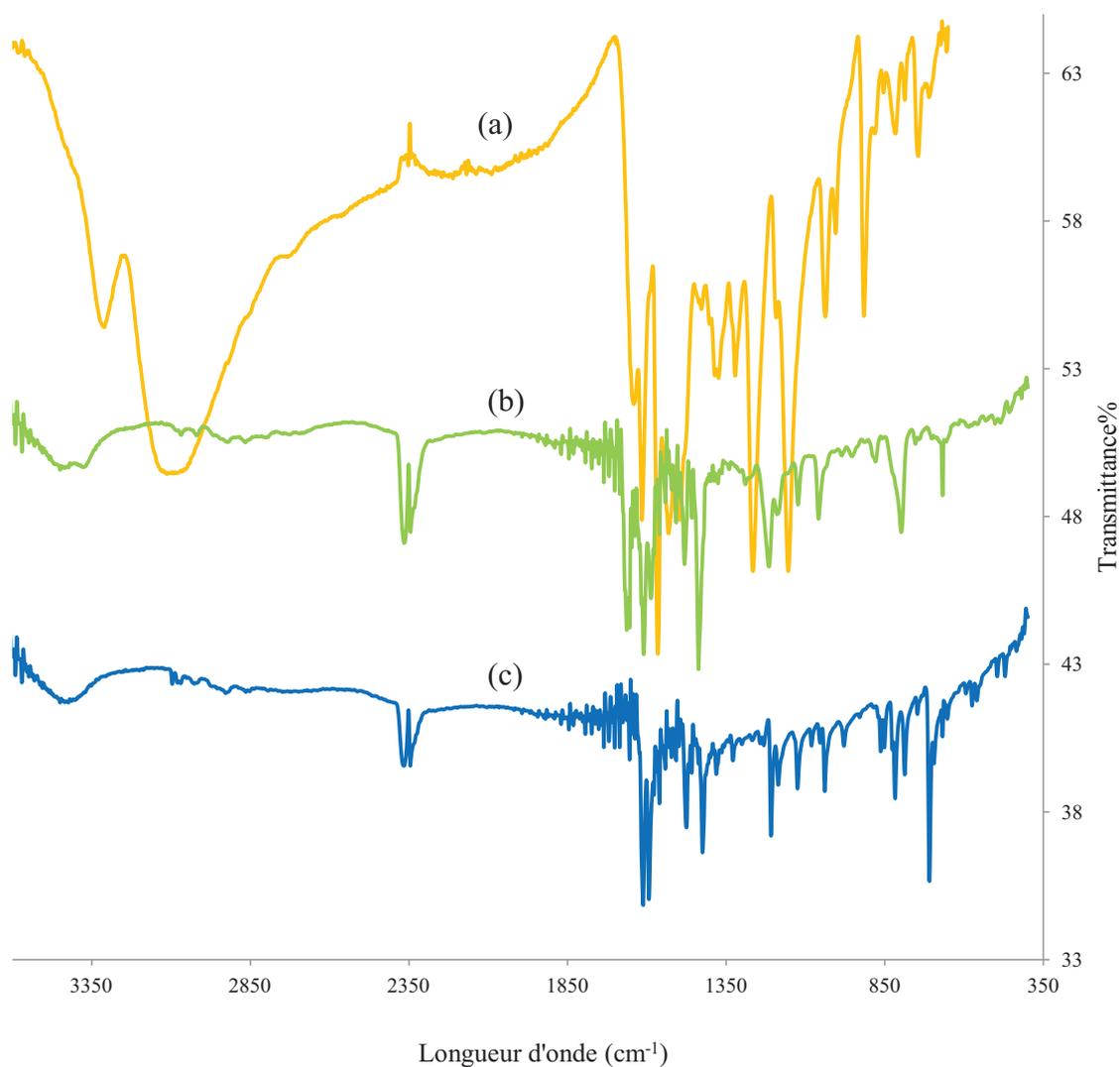


Figure 26: Spectre FT-IR du (a) PTOT, (b) PTOT-PC et (c) TOT.

Les signaux enregistrés à 711 cm^{-1} et à 1426 cm^{-1} dans le spectre IR du monomère sont attribués aux vibrations de déformation de la liaison C $_{\alpha}$ -H hors du plan et dans le plan, respectivement. Ces pics d'absorption sont également présents dans le spectre du polymère

synthétisé par oxydation chimique. Leurs intensités étant très faibles, nous pouvons les attribuer à la présence de protons en position α au niveau des extrémités des chaînes de polymère (fig. 27).

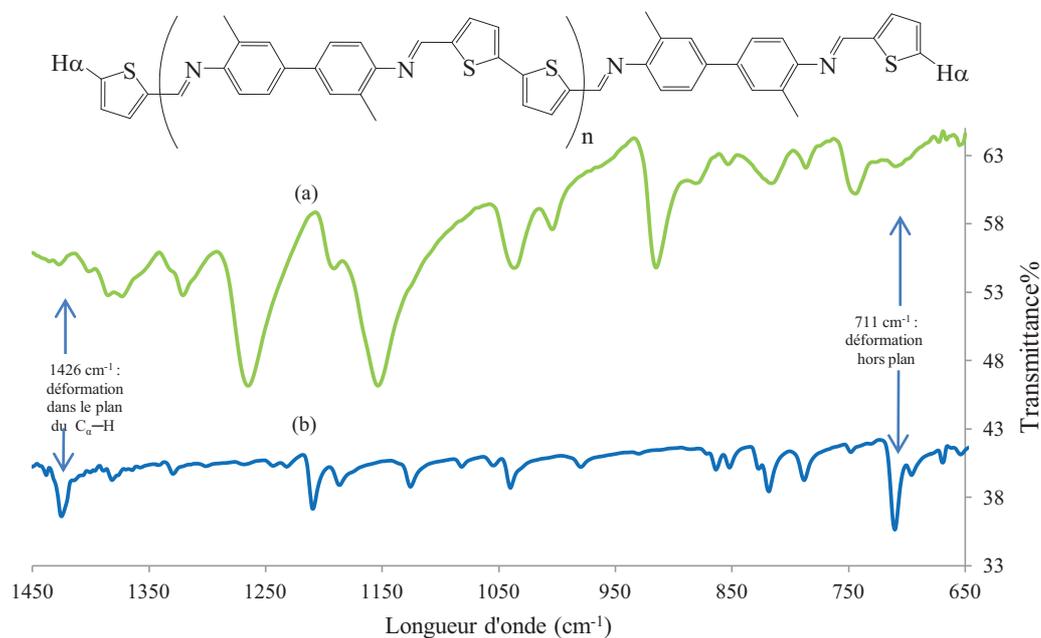


Figure 27: Spectre FT-IR du : (a) PTOT et (b) TOT.

Les attributions des pics enregistrés sont détaillées et présentées dans le tableau 4.

Tableau 4: Fréquences expérimentales infrarouge du TOT et du PTOT.

TOT	PTOT	PTOT-PC	Description approximative des vibrations
----	----	1665	Elongation C=O
----	1644	----	Elongation C=NH ⁺
1612	1618	1610	Elongations C=N
1593	1561	1587	Elongation C=C
1426	----	----	Elongation C α -H
1187	1153	1126	Elongation C-N
711	----	----	Déformation hors plan de C α -H

c) Caractérisation des propriétés d'émission de fluorescence

Nous avons enregistré les spectres de fluorescence en utilisant des solutions très diluées (5×10^{-6} M) en monomères dans un solvant non absorbant, le DMSO. Les spectres de fluorescence obtenus après excitation aux longueurs d'ondes correspondant au maxima d'absorption sont représentés dans figure 28.

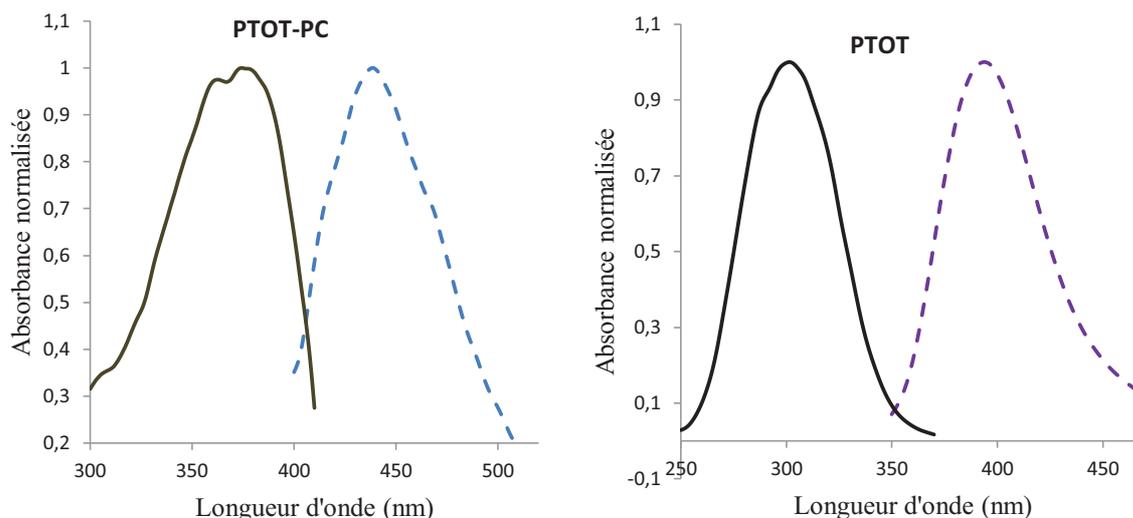


Figure 28: Spectres d'excitation (—) et d'émission (---) du : (a) PTOT, (b) PTOT-PC, en solution diluée ($5 \cdot 10^{-5}$ M/DMSO).

Ces spectres indiquent que le polymère synthétisé chimiquement par les deux méthodes, est fluorescent. Cependant, le PTOT émet dans la limite du visible, contrairement au PTOT-PC qui émet dans le bleu. Ce résultat prouve bien que les chaînes du polymère obtenu par PC, sont plus longues que celles du polymère obtenu par oxydation chimique. En effet, les électrons π dans les polymères à plus longues chaînes, sont plus délocalisés de sorte que leur énergie d'excitation est plus petite et les maxima d'absorption et d'émission sont généralement situés à de grandes longueurs d'onde.

2) Etude spectroélectrochimique du PTOT

La technique électrochimique permet d'étudier des réactions comportant les transferts électroniques. Cependant, le couplage de cette technique avec la spectroscopie UV-visible (technique spectroélectrochimique) peut nous permettre d'accéder aux entités générées lors de l'oxydation des polymères. Ces espèces étant générées à des potentiels différents, elles peuvent absorber à des longueurs d'onde différentes les unes des autres.

Nous avons étudié par spectroscopie UV-visible couplée in situ à l'électrochimie, une solution de PTOT (10^{-3} M) dans Bu_4NPF_6 (0.1M)/DMSO. Le spectre 3D obtenu au cours du balayage de potentiel entre 0 et 0.8V est représenté dans la figure 31. Ce spectre montre l'évolution de l'absorbance en fonction du potentiel et de la longueur d'onde.

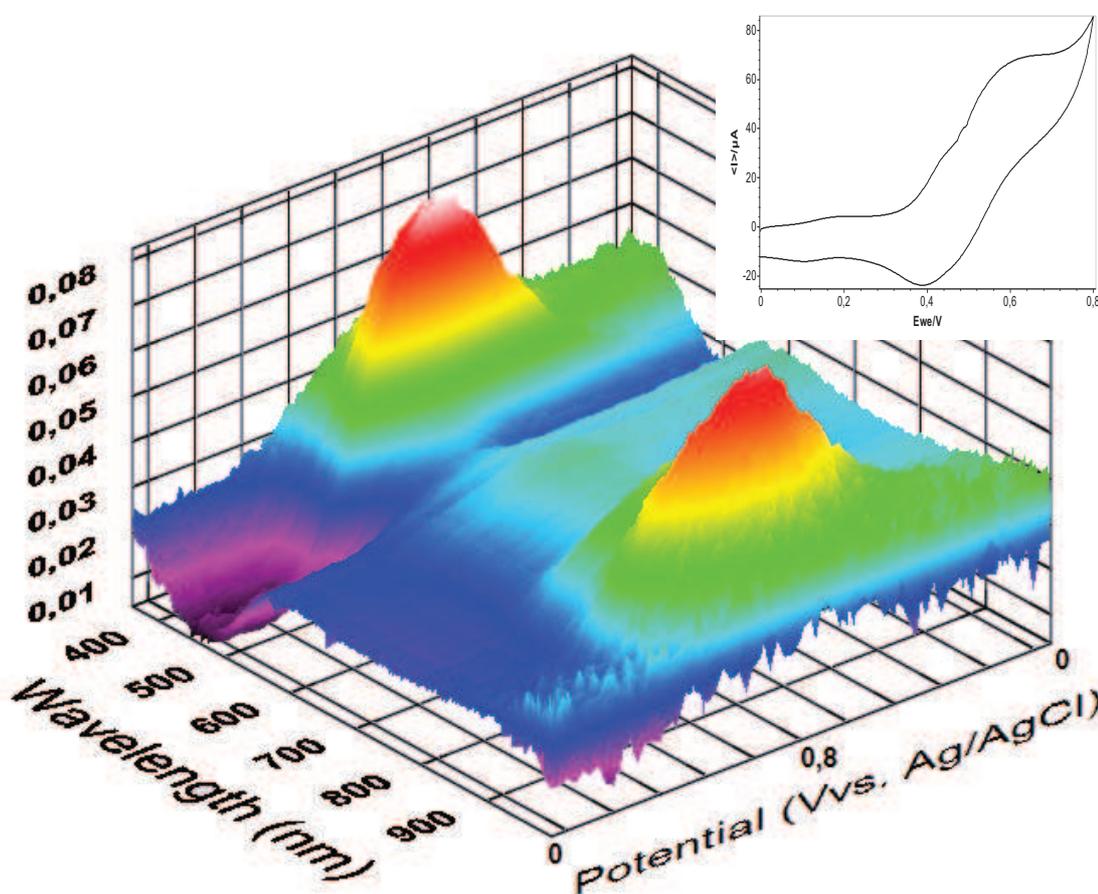


Figure 31: Spectroélectrogramme (3D) d'une solution à 10^{-3} M de PTOT dans DMSO contenant 0.1 M de Bu_4NPF_6 , $v = 50$ mV/s. Balayage entre 0 et 0.8 V, excitation en UV-visible entre 360 et 1000 nm.

Dans le spectre du PTOT, deux transitions optiques à 460 et 900 nm (Fig. 31 et 32) sont enregistrés. Ces deux transitions correspondent à deux oxydations successives. Les deux

bandes d'absorption atteignent le maximum de densité optique lorsque la valeur du potentiel est à son maximum de balayage, comme nous le constatons en figure 32. Ce comportement n'est pas couramment observé dans le processus d'oxydoréduction des polymères conducteurs.

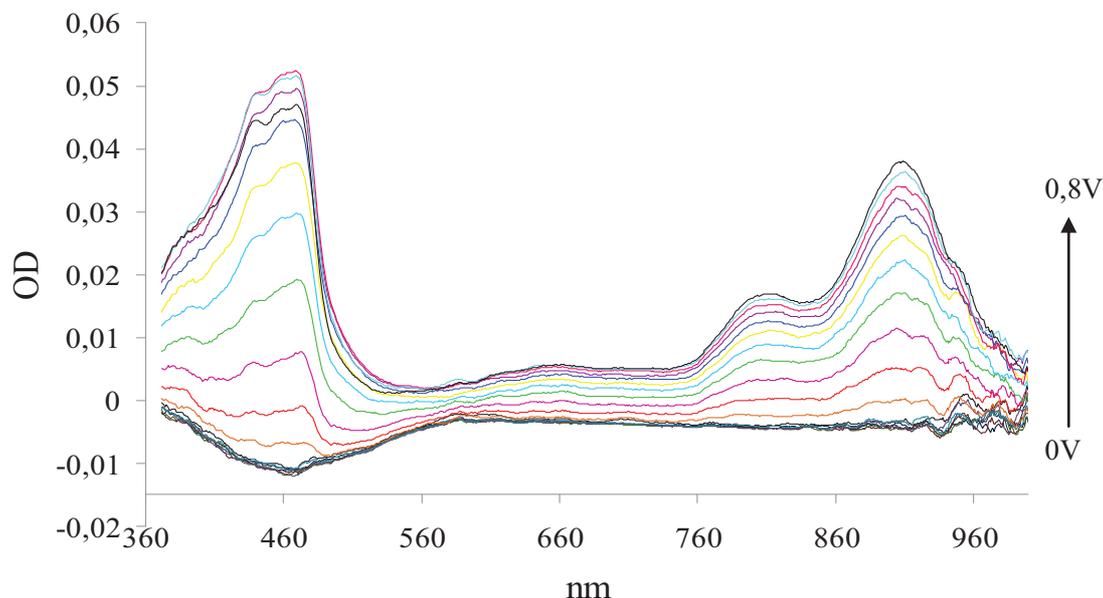


Figure 32: Densité optique en fonction de la longueur d'onde enregistrée avec une solution à 10^{-3} M de PTOT dans DMSO contenant 0.1 M de Bu_4NPF_6 . $v = 50$ mV/s. Balayage entre 0 et 0.8 V, excitation en UV-visible entre 360 et 1000 nm.

En effet, un polymère conducteur réduit est diamagnétique; lorsqu'il est oxydé par balayage en potentiel, les premiers transferts d'électrons conduisent à un état où il existe un maximum d'électrons célibataires sur la chaîne polymère. Cet état est dit polaronique, et correspond généralement, à un état paramagnétique du polymère. Lorsque le potentiel atteint une valeur supérieure, la densité de charge élevée en électrons célibataire conduit à un système où le maximum d'électrons sont appariés. Cet état est dit bipolaronique et le polymère est souvent dans ce cas, diamagnétique (systèmes polarons/bipolarons ^[24]). Selon le model de Fesser-Bishop-Campbell ^[25], l'état polaronique présente deux transitions optiques, tandis que l'état bipolaronique présente seulement une transition optique. Récemment, Dunsch et al. ont réalisé une étude comparative entre les systèmes polarons/bipolarons et polarons/paire de polarons ^[26,27]. Ils rapportent que dans le système bipolaronique, la concentration polaronique montre un maximum d'absorption au cours de l'oxydation, qui diminue aux potentiels les plus élevés. Alors que, dans le système polarons/paire de polarons,

la concentration polaronique sature à des potentiels élevés. Dans notre cas, la présence de deux bandes d'absorption avec des valeurs maximales enregistrées à de grandes valeurs de potentiels, supporte l'hypothèse de la formation de paire de polarons, sans la formation de bipolarons durant l'oxydation du PTOT. De plus, ce système est considéré plus raisonnable lorsque deux stades d'oxydation très proches l'un de l'autre sont enregistrés ^[25], ce qui est observé lors de l'oxydation du PTOT.

Les bandes d'absorption enregistrées à 460 et à 900 nm, peuvent correspondre aux transitions électroniques du niveau polaronique vers l'orbitale π^* ^[27-29] et de l'orbitale π vers l'état polaronique ^[25], respectivement (Schéma 6), comme dans le cas de la polyaniline. Par ailleurs, une autre bande d'absorption est enregistrée à 808 nm avec une saturation à des valeurs de potentiels élevés. Cette bande peut aussi être attribuée à l'état polaronique puisque elle montre le même comportement que les deux autres. Elle est probablement, due à l'existence d'un état dégénéré de la paire polaronique dans la chaîne polymérique ^[27].

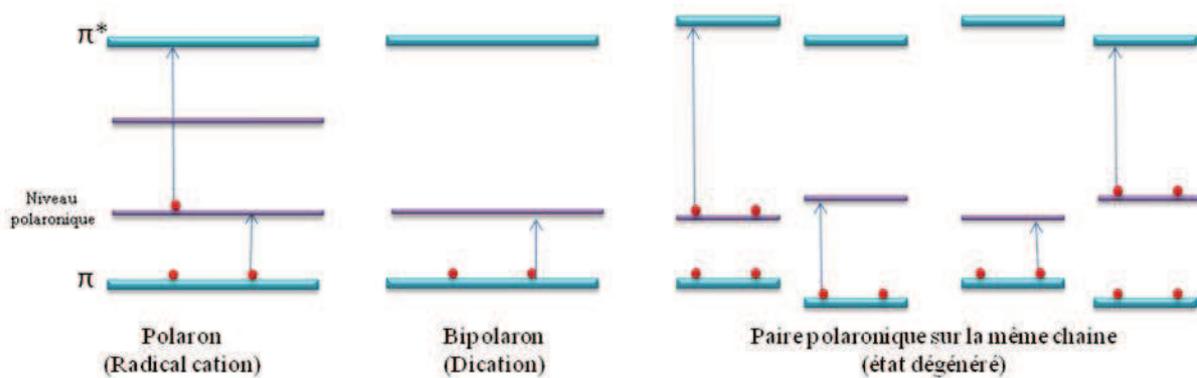


Schéma 6: Schéma représentatif des niveaux d'énergies et les transitions électroniques dans un polaron, un bipolaron et une paire polaronique ^[26].

3) Mécanisme de dopage du PTOT

Dans le but de comprendre les propriétés électrochimiques du PTOT, nous avons étudié son comportement redox. Le voltammogramme enregistré entre -0.6 et 0.8 V pour une solution du PTOT dans le DMSO, représenté sur la figure 20a, révèle la présence de deux processus réversibles (Schéma 7). Quand l'enregistrement est réalisé à une valeur de potentiel supérieure à 0.8V, une oxydation irréversible est obtenue, ce qui correspond à la suroxydation du polymère. Pour cela, le potentiel maximum de balayage est fixé à 0.8V/ Ag/AgCl.

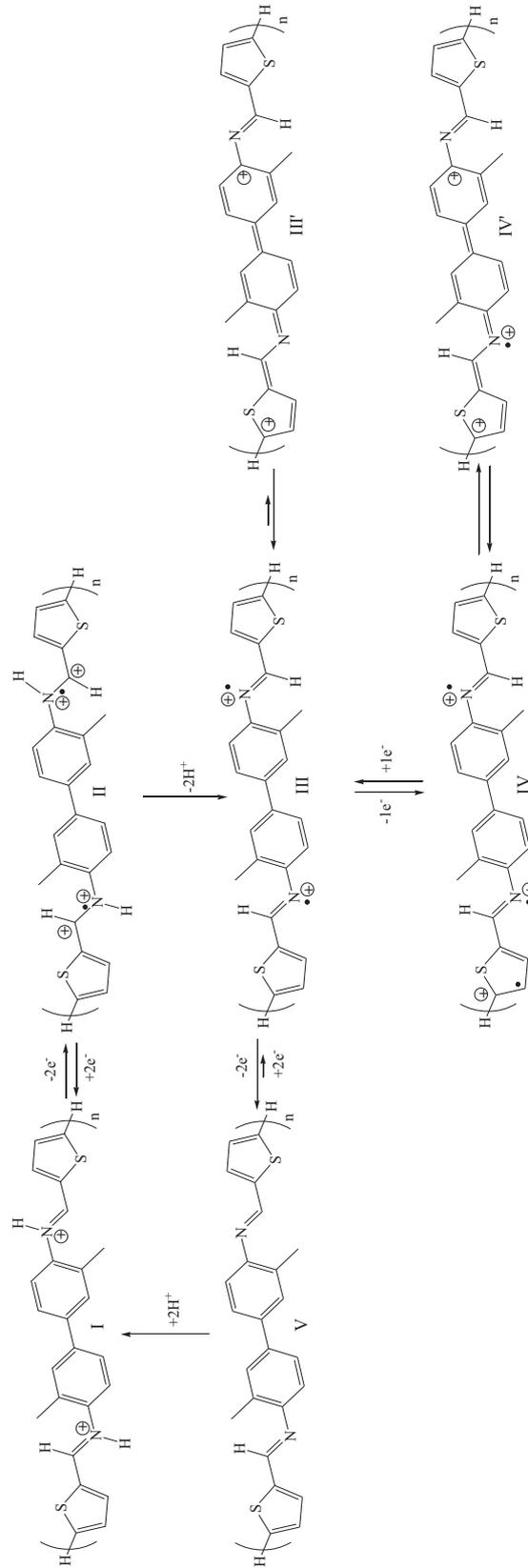


Schéma 7: Mécanisme du processus dopage/dédopage du PTOT.

Un pic anodique apparaît sous forme d'épaulement à environ 460 mV, accompagné d'un deuxième à 576 mV. Ces pics peuvent être attribués à l'oxydation de la forme protonée du polymère. Le transfert de deux électrons dans la forme I conduit à la formation d'un diradical quatre fois chargé positivement (forme II, schéma 7). Cette espèce subit probablement une déprotonation conduisant à la formation d'un dication dipolaronique (forme III). L'oxydation de ce diradical dicationique conduit à la forme IV trois fois chargée positivement (ou sont équivalent IV'). Lors du balayage retour, le premier pic de réduction enregistré à 425 mV, correspond à la réduction de la forme IV reconduisant au dication dipolaronique. Quand au deuxième pic, enregistré dans la région cathodique, à -449 mV, il doit probablement conduire au rétablissement de la forme neutre de l'entité moléculaire (forme II'). Cette entité est rapidement protonée pour conduire à la forme initiale du polymère (forme I).

Globalement, les deux processus redox sont réversibles malgré la réponse inhabituelle du voltammogramme, où le transfert électronique de la deuxième réduction se produit à un potentiel plus cathodique que celui attendu pour un processus réversible. Comparée à la forme II, la forme III ne comporte pas de proton ce qui rend plus facile sa réduction. De plus, lorsque le voltammogramme est enregistré entre 0 et 0.8V, la quantité de charge calculée durant la réduction ne correspond pas à celle calculée durant l'oxydation. Ceci signifie que le polymère n'est pas totalement réduit dans ce domaine de potentiel. Mais lorsque l'enregistrement est réalisé jusqu'à -0.6V, les deux quantités de charges calculées deviennent égales. On peut donc, conclure que le polymère PTOT, lors du balayage redox entre -0.6 et 0.8V/Ag-Ag⁺, subit un processus redox quasi-réversible, particulièrement, en absence de traces d'eau.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons voulu substituer des groupements phényles contenus dans le poly(4,4''-bis(benzylidèneimino)-3,3''-diméthylbiphényle) (PBOT), étudié précédemment, qui possèdent une valeur de gap élevée, par des groupements thiényliques, afin de réduire la valeur de ce gap, ce qui devrait améliorer ses propriétés électroniques. C'est ainsi que nous avons synthétisé un polyazométhane à base de thiophène et d'o-tolidine, et étudié ses propriétés physicochimiques.

Nous avons préparé avec succès, le poly(4,4''-bis(thiénylidèneimino)-3,3''-diméthylbiphényle) (PTOT) par trois différentes méthodes: l'électropolymérisation du TOT, l'oxydation chimique du TOT et la polycondensation de l'o-tolidine sur le 2,2'-bithiophène-5-carboxaldéhyde. L'électropolymérisation réalisée avec une solution de 10^{-2} M en monomère, indique une vague d'oxydation située autour de 1.44 V, correspondant à l'oxydation du TOT. Cette vague est précédée de quatre épaulements semblant présenter quelques réversibilités. Ces nouveaux systèmes redox sont accompagnés d'un produit rouge près de la surface de l'électrode. L'estimation de la quantité de charge indique bien que la polymérisation du monomère formé engendre la formation de presque deux charges positives par motif monomérique. Le film formé lors de l'électropolymérisation étant soluble dans le milieu électrolytique, l'étude des propriétés électrochimique et spectroscopique n'a pas pu être menée. Pour dépasser ce problème, le PTOT a été synthétisé chimiquement par deux méthodes, la première est une oxydation chimique du monomère le TOT par le $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et la deuxième est une polycondensation réalisée entre l'o-tolidine et le 2,2'-bithiophène-5-carboxaldéhyde. Le produit récupéré par la première méthode est d'une couleur bleu sombre tandis que le deuxième est d'une couleur orange. La différence de couleur traduit probablement le dopage du polymère obtenu par méthodes chimiques; contrairement à la polycondensation qui offre de longues chaînes et ne peut pas produire de polymère dopé, l'oxydation chimique nous a permis d'avoir des oligomères correspondants à des trimères, au moins, ce qui a été confirmé par l'analyse SEC. Donc, la polycondensation offre un polymère neutre, mais il est possible de l'obtenir sous une forme dopée par l'oxydation du monomère avec $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La bande d'absorption enregistrée à 304 nm dans le spectre UV-visible des polyazométhines, est caractéristique de l'ion iminium (NH^+). Par ailleurs, cet ion est confirmé par le spectre IR, où l'entité $\text{C}=\text{NH}^+$ présente une vibration enregistrée à 1644 cm^{-1} .

Le polymère obtenu par les deux méthodes, est étudié par électrochimie ; et contrairement au PTOT, le PTOT-PC est très peu soluble dans le DMSO, ce qui nous a empêchés de l'étudier en solution. L'étude de ses propriétés électrochimiques a été réalisée en préparant des couches minces sur l'électrode, en utilisant une couche protectrice de nafion. Les voltammogrammes obtenus ont des allures similaires, et les résultats sont en corrélation avec ceux obtenus lors de l'électropolymérisation du TOT. Toutefois, les différences entre les valeurs des potentiels sont vraisemblablement, liées à la différence des longueurs de chaînes du polymère obtenu par les trois méthodes. Ces voltammogrammes indiquent bien le caractère redox réversible de ces polymères qui sont aussi conducteurs électroniques.

L'enregistrement des spectres UV-visible nous a permis de calculer le gap optique. Les valeurs obtenues pour les deux polymères PTOT et PTOT-PC sont identiques et elles valent 2.19 eV. Cette valeur est la même obtenue précédemment pour le PBOT et elle est très proche de celle obtenue avec le POT.

L'étude de fluorescence indique que le polymère synthétisé chimiquement par les deux méthodes, est fluorescent. Cependant le PTOT obtenu par oxydation chimique émet dans la limite du visible, alors que le PTOT-PC obtenu par PC émet dans le bleu. Ce résultat prouve bien que les chaînes du polymère obtenues par PC sont plus longues que celles du polymère obtenu par oxydation chimique.

Pour aller plus loin dans la compréhension des propriétés électrochimiques du matériau synthétisé et afin de proposer un mécanisme de son dopage /dédopage, nous avons étudié par spectroscopie UV-visible couplée à l'électrochimie in situ, une solution de PTOT (10^{-3} M) dans Bu_4NPF_6 (0.1M)/ DMSO. Le spectre qui représente l'évolution de l'absorbance en fonction du potentiel et de la longueur d'onde, montre deux oxydations successives avec trois transitions optiques à 460, 808 et 900 nm. Ces bandes d'absorption saturent à des hauts potentiels ce qui n'est pas un comportement communément rencontré, lors des processus d'oxydo/réduction des polymères conducteurs. Ce comportement a été attribué à la formation de paires polaroniques, durant l'oxydation du PTOT. Les bandes d'absorption enregistrées à 430 et à 900 nm ont été attribuées aux transitions électroniques du niveau polaronique vers l'orbitale π^* et de l'orbitale π vers l'état polaronique, respectivement, comme dans le cas de la polyaniline (PANI). De plus, la bande d'absorption enregistrée à 808 nm a été attribuée à

l'état polaronique puisqu'elle montre le même comportement que les deux autres bandes, pour cause de dégénérescence de la paire polaronique dans la chaîne polymérique. En se basant sur ces résultats, nous avons proposé un mécanisme qui explique le comportement électrochimique redox quasi-réversible du PTOT.

Les résultats obtenus au terme de ce chapitre, montrent clairement que la substitution des groupements benzyles par le groupements thiényles ne change pas la valeur du gap, mais elle augmente légèrement le taux de dopage, ce qui améliore les propriétés conductrices du matériau. L'ensemble de ces résultats indique que l'hypothèse communément admise, qui suppose que l'introduction des groupement thiényles dans ce type de matériaux améliore leurs propriétés électroniques, est bien vérifiée. Néanmoins, il semble que c'est les groupements imines présents dans ce type de polymères, qui sont grandement responsables de leurs propriétés physicochimiques et sont beaucoup impliqués dans les valeurs des niveaux d'énergies électroniques du polymère neutre.

Bibliographie

- [1] S. Destri, W. Porzio, Y. Dubitsky, *Synth. Met.* 75 (1995) 25.
- [2] J. Roncali, *Chem. Rev.* 92 (1992) 711.
- [3] K. Gurunathan, A. Vadivel Murugan, R. Marimuthu, U. P. Mulik, D. P. Amalnerkar, *Mat. Chem. Phy.* 61 (1999) 173.
- [4] G. Tourillon, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, 161 (1984) 51.
- [5] D. J. Guerrero, X. Ren, J. P. Ferraris, *Chem. Mater.* 6 (1994) 1437.
- [6] J. P. Ferraris, M. M. Eissa, I. D. Brotherston, D. C. Loveday, *Chem. Mater.* 10 (1998) 3528.
- [7] C. Arbizzani, M. Catellani, M. Mastragostino, M. G. Cerroni, *J. Electroanal. Chem.* 423 (1997) 23.
- [8] J. M. Pringle, O. Ngamna, C. Lynam, G. G. Wallace, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, *Macromolecules*, 40 (8) (2007) 2702.
- [9] C. Janot, B. Ilschner, *Matériaux Emergents* p153. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes. Lausanne, 2001.
- [10] A. G. MacDiarmid, *Reviews of Modern Physics*, 73, july (2001).
- [11] E. M. Genies, G. Bidan, A.F. Diaz, *J. Electroanal. Chem.* 101 (1983) 149.
- [12] C. I. Simionescu, M. Grigoras, I. Cianga, N. Olaru, *Eur. Polym. J.* 34 (7) (1998) 891.
- [13] J. E. B. Randles, *Trans. Faraday Soc.* 44 (1948) 327.
- [14] G. Nikos, J. Tsierkezos, *Sol. Chem.* 36 (2007) 1301.
- [15] B. Dae-Jin, O. Won-Chun, K. Young-Shin, *J. Anal. Sci. Tech.* 8(3), (1995) 249.
- [16] P. Przybylski, K. Pyta, J. Czupryniak, B. Wicher, M. Gdaniec, T. Ossowski, B. Brzezinski, *Org. Biomol. Chem.* 8 (2010) 5511.
- [17] J. G. Masters, Y. Sun, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Synth. Met.* 41 (1991) 715.
- [18] S. Quillard, G. Louarn, J. P. Buisson, S. Lefrant, J. Masters, A. G. MacDiarmid, *Solid State Sciences*, 107 (1991).
- [19] J. C. Chiang, A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.* 13 (1986) 193.
- [20] A. G. El-Shekeil, M. A. Khalid, F. A. Al-Yusufy, *Macromol. Chem. Phys.* 202 (2001) 2971.
- [21] K. Pielichowski, J. Njuguna, *Thermal Degradation of Polymeric Materials*, Ed. Rapra Technology Limited, 2005, pages 189-191, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, UK.

- [22] Y. L. Liu, S. H. Tsai, *Polymer* 43 (2002) 5757–5762.
- [23] Y. L. Liu, Y. J. Chen, *Polymer* 45 (2004) 1797–1804.
- [24] J. L. Brédas, J. C. Scott, K. Yakushi, G. B. Street, *Phys. Rev. B.* 30 (1984) 1023.
- [25] K. Fesser, A. R. Bishop, D. K. Campbell, *Phys. Rev. B* 27 (1983) 4804.
- [26] G. Paasch, S. Scheinert, A. Petr, L. Dunsch, *Russ, J. Electrochemistry* 42 (2006) 1161.
- [27] E. Dmitrieva, Y. Harima, L. Dunsch, *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 16131.
- [28] D. E. Stilwell, S. M. Park, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 427.
- [29] G. Zotti, G. Schiavon, *Synth. Met.* 30 (1989) 151.

Chapitre 5

Discussion et conclusion générales

Dans ce chapitre, nous essaierons d'établir une discussion générale des résultats obtenus en essayant de réaliser une comparaison entre ces matériaux en faisant le lien avec leurs structures respectives et nous tracerons quelques pistes de recherche suggérées par nos conclusions.

Alors que la quasi-totalité de la littérature rapporte la polymérisation électrochimique de l'*o*-tolidine en milieu aqueux ^[1,2.Chap.2], nous avons effectué la synthèse du poly(*o*-tolidine) (POT) par électropolymérisation en milieu organique comprenant l'électrolyte-support Bu₄NPF₆ 0,2 M dissout dans le solvant CH₂Cl₂ anhydre.

Comme pour les diamines ou encore l'aniline, les résultats obtenus montrent que la polymérisation de cette molécule se produit au niveau des deux groupements amines, engendrant ainsi une matrice polymérique composée d'une alternance de groupements biphényles et de liaisons hydrazines NH-NH. Ces liaisons s'oxydent en partie et conduisent à la formation de liaisons azo et/ou quinoimines. Néanmoins, la détection de groupements NH⁺ dans le spectre IR et dans les analyses par XPS, indique que les entités azo ou quinoimines sont protonées.

Le POT possède un comportement typique d'un polymère organique conducteur et il présente un taux de dopage élevé comparable à celui de la polyaniline ^[5.Chap.2] et plus important que celui du polypyrrole ^[4.Chap.2]. Par ailleurs, il présente un gap optique d'une valeur de **2.17 eV**.

Dans un but comparatif, nous avons étendu notre étude à d'autres polymères. Nous avons ainsi synthétisé un polymère possédant une structure similaire à celle du POT mais avec des groupements imines pour remplacer les groupements azo (ou quinoimines) et/ou hydrazines (Fig. 1). Toutefois, il nous a fallu trancher entre deux hypothèses possibles par rapport aux propriétés électroniques de ce nouveau polymère: d'un côté, il devait avoir une valeur de gap plus petite que celle du POT ^[131.Chap.1] à cause de la présence de la liaison imine; d'un autre côté, la diminution du nombre d'atomes d'azote dans son motif monomérique, par rapport au motif équivalent présent dans le POT devait plutôt diminuer le taux de dopage et par conséquent diminuer la conductivité.

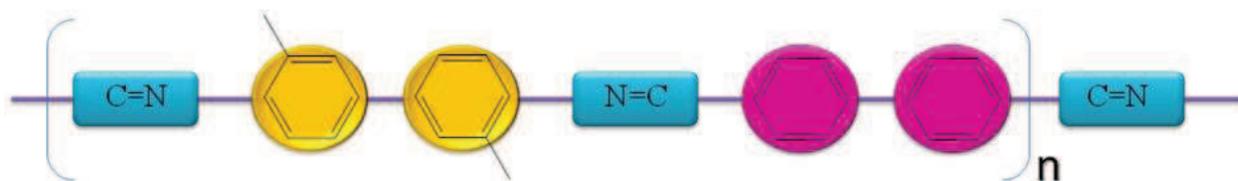


Figure 1: Alternance régulière de groupement benzyles et imines.

Le poly(4,4''-bis(benzylidèneimino)-3,3''-diméthylbiphényle) (PBOT) préparé par électropolymérisation et par oxydation chimique est électroactif et présente deux vagues d'oxydation quasi-réversibles avec un taux de dopage estimé à presque cinq charges pour 3 motifs monomériques.

Les résultats obtenus montrent que la valeur du gap optique enregistrée pour le PBOT vaut **2.19 eV**, donc augmente légèrement par rapport à celle enregistrée pour le POT. Nous avons conclu que la substitution des groupements N=N (ou quinoïmines) et/ou NH-NH par les groupements C=N, n'a pas beaucoup d'influence sur cette valeur. Néanmoins, malgré l'existence de ces propriétés presque communes à ces deux polymères, ils ne présentent pas tout à fait le même matériau. En effet, et contrairement au POT qui émet dans le rouge, le PBOT émet dans la limite du visible. Ceci ne peut pas être dû qu'à la seule différence entre longueurs de chaînes mais aussi à la nature des chromophores dans chacun des deux polymères, qui ont aussi une grande importance dans la différence entre l'orbitale occupée de plus haute énergie (la HOMO) et l'orbitale vacante de plus basse énergie (LUMO).

Nous avons introduit une alternance régulière de groupements induisant un bas gap et de groupements introduisant un haut gap séparés par les groupements imines, le long d'une chaîne conjuguée (Fig. 2), toujours dans le but de faire réduire l'importance de cette valeur de gap.

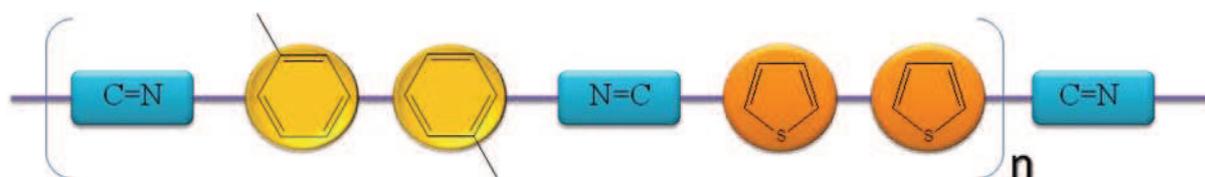


Figure 2: Alternance régulière de groupements benzyles et thiényles séparés par des groupements imines.

Le poly(4,4''-bis(thiénylidèneimino)-3,3''-diméthyl biphényle) (PTOT) a été préparé par trois méthodes différentes : l'électropolymérisation, l'oxydation chimique et la polycondensation. Ce polymère est électroactif et présente un caractère redox réversible avec un taux de dopage estimé à presque six charges pour 3 motifs monomériques.

Le PTOT présente le même comportement électrochimique que le PBOT, avec la même allure du voltammogramme et le même potentiel d'oxydation. Par ailleurs, la valeur du gap enregistré avec les deux polymères est la même, et les deux polymères préparés par oxydation chimique, émettent dans la même zone, à la limite du domaine visible.

Pour pouvoir comparer le taux de dopage calculé pour le POT à ceux que l'on a estimé pour le PBOT ainsi que le PTOT, nous avons construit un raisonnement sur la base de la structure de chacun d'eux. Comparé à la polyaniline sous sa forme émeraude base, la valeur calculée du taux de dopage du POT (environ 56%), signifie que tous les six motifs monomériques sont dopés par environ sept (6.72) charges (Fig. 3). Par ailleurs, le motif équivalent dans la structure du PBOT est dopé par environ cinq (4.88) charges, ce qui revient à un taux de dopage de 40% (Fig. 3). Cependant, en poursuivant notre raisonnement, le taux de dopage du PTOT qui est estimé à environ six (5.88) charges pour trois motifs monomères équivaut à 49% de taux de dopage (Fig. 3). Nous pouvons conclure que le POT présente un taux de dopage très élevé par rapport au deux polyazométhines. Il est clair que la multiplicité des fonctions à base d'azote dans la structure du POT, confère à ce dernier une possibilité de dopage avec un taux pouvant dépasser celui de la polyaniline. Néanmoins, lorsque ces fonctions sont remplacées par des fonctions imines, le taux de dopage reste relativement élevé, comparé à d'autres polymères comme le polythiophène ^[8.Chap.4] et le polypyrrole ^[4.Chap.2].

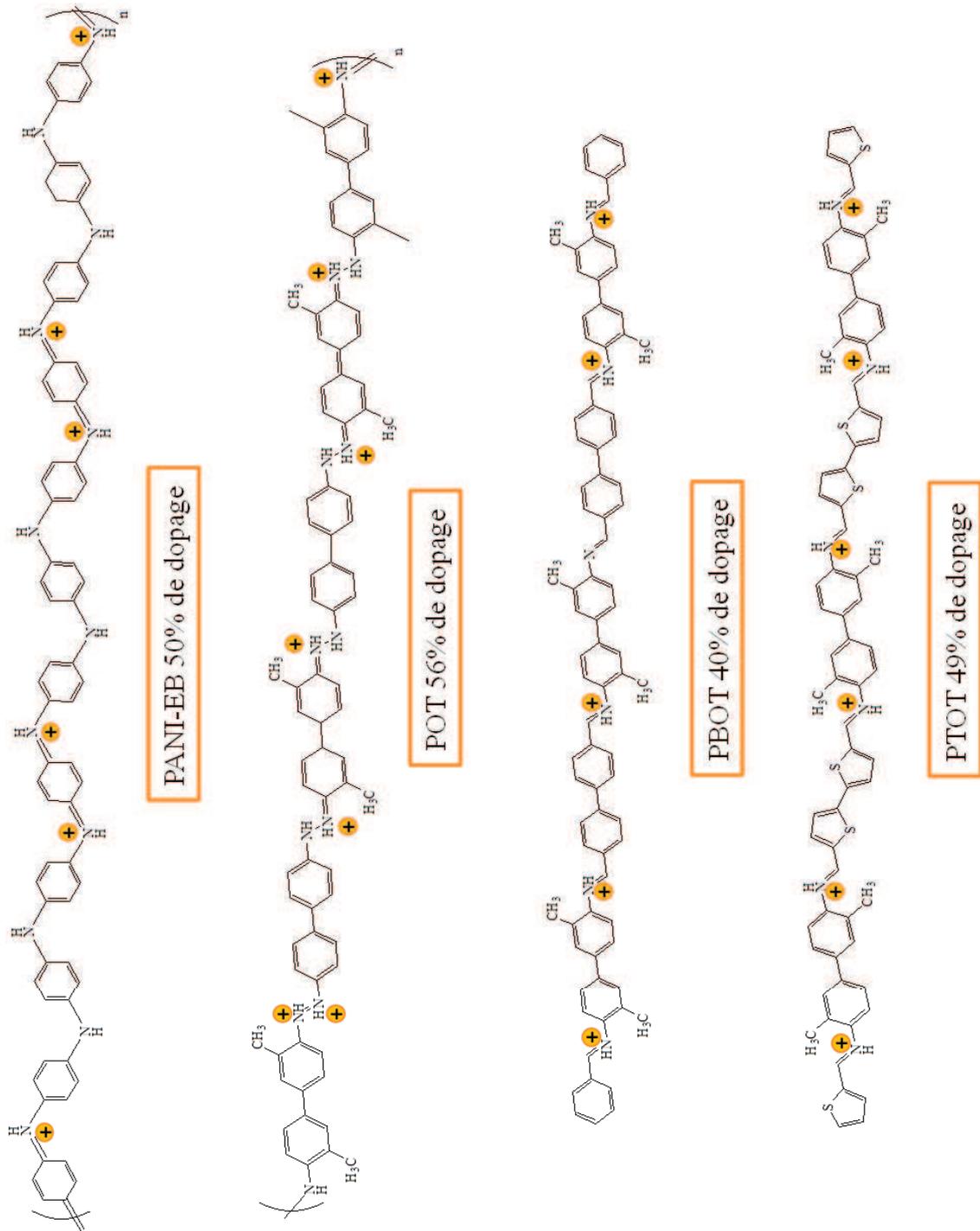


Figure 3: Taux de dopage du PANI-EB, POT, PBOT et PTOT

Si la substitution de quelques groupements phéniliques par des groupements thiényliques n'influence pas la valeur du gap optique, elle favorise néanmoins, le dopage du

polymère qui peut atteindre 49% ; ce qui correspond au dopage de la totalité des sites imines présents dans la matrice du PTOT.

L'estimation de ces taux de dopage nous permet de comparer les conductivités des trois polymères synthétisés. Nous savons que le dopage, qui signifie l'introduction des charges dans la chaîne polymérique, induit une déformation de cette dernière et crée un état localisé dans le gap (la bande interdite). Ces « défauts+charges » engendrent des niveaux d'énergie à l'intérieur du gap, ce qui améliore la conduction électrique du polymère correspondant. Plus le polymère est dopé, plus il y'a une délocalisation des charges conduisant à une augmentation de la conductivité. A ce stade nous pouvons classer nos polymères par ordre croissant de leur conductivité, c'est à dire que le PBOT est le moins conducteur, vient ensuite le PTOT et enfin le POT qui est le plus conducteur.

Dans le but de comprendre le comportement électrochimiques du PTOT et de proposer un mécanisme de dopage /dédopage pour ce polymère, nous avons étudié par spectroscopie UV-visible couplée à l'électrochimie in-situ, une solution de PTOT. Le spectre obtenu montre deux stades d'oxydation successifs avec trois transitions optiques dont les absorptions saturent aux hauts potentiels; ce qui n'est pas le comportement commun, décrit lors des processus d'oxydoréduction des polymères conducteurs. Ce comportement a été attribué à la formation de paires polaroniques durant l'oxydation du PTOT, avec des transitions électroniques du niveau polaronique vers l'orbitale π^* et de l'orbitale π vers l'état polaronique, respectivement, comme dans le cas de la polyaniline (PANI). Cependant, l'existence de trois transitions au lieu de deux, est due à la dégénérescence des niveaux d'énergie de la paire polaronique dans la chaîne polymérique. Sur la base de ces résultats, nous avons proposé un mécanisme qui explique le comportement électrochimique redox quasi-réversible du PTOT où la protonation des sites amines se fait selon un processus différents de celui de la déprotonation.

Perspectives

L'ensemble de ce travail ouvre de nouvelles perspectives et nous permet de formuler quelques suggestions pour sa continuité :

1) Nous avons voulu comprendre l'influence de l'introduction dans la chaîne du polymère (BOT ou TOT) de groupements aromatiques tel que le furane, le pyrrole, le fluorène, le 3,4-éthylène dioxythiophène (EDOT) et le bithiophène. Dans ce but, nous avons synthétisé une série de monomères contenant l'azométhine lié de part et d'autre à un de ces groupements (Fig. 4), ce qui conduirait après polymérisation à un polymère mixte ou encore un copolymère. Ces groupements donnent tous des polymères présentant des propriétés conductrices. Nous les avons choisis, car ils ont des propriétés qui nous semblent importantes et qui peuvent améliorer notablement les propriétés des polymères à base d'azométhines. En effet, le polypyrrole a un potentiel redox très bas, alors que le polymère à base de polyfluorène possède un bon rendement photoluminescent avec une émission dans le bleu; par ailleurs, il présente ainsi que le poly(3,4-éthylène dioxythiophène) des propriétés électrochromes.

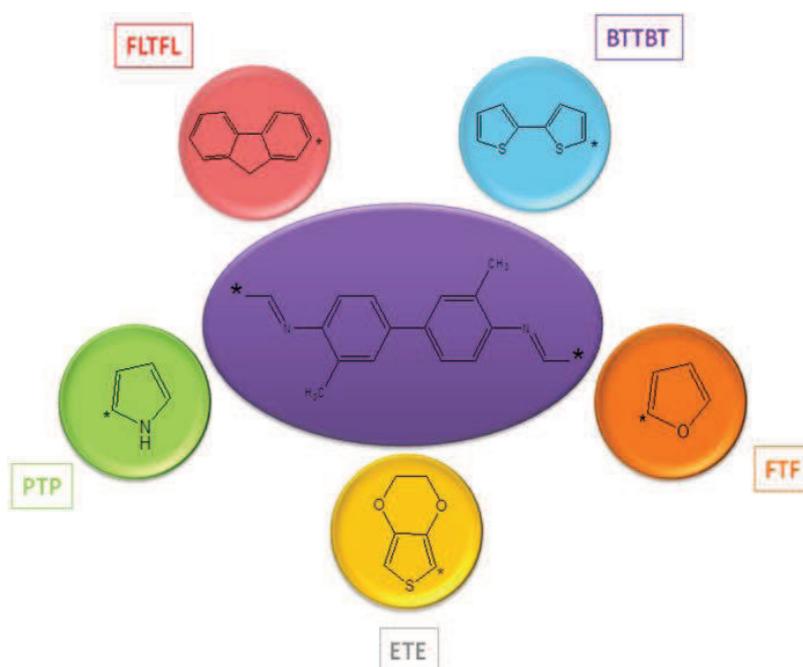
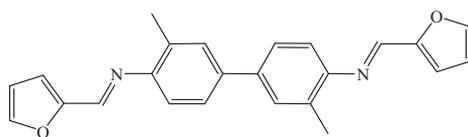
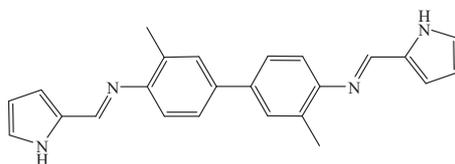


Figure 4: Schéma représentatif des différents groupements latéraux utilisés pour la synthèse des différents monomères.

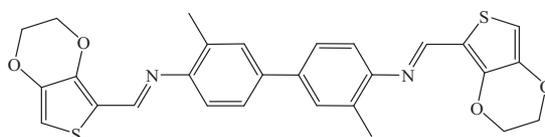
Les différentes molécules à base d'azométhines contenant différents groupements latéraux et dont la synthèse et l'identification sont données en annexe B, sont représentées et nommées dans la figure 5.



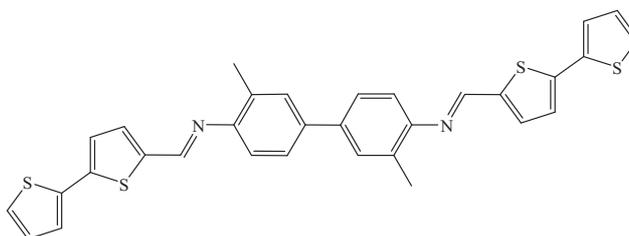
Le 4,4''-bis(2'-furylidèneimino)-3,3''-diméthylbiphényle (FOT)



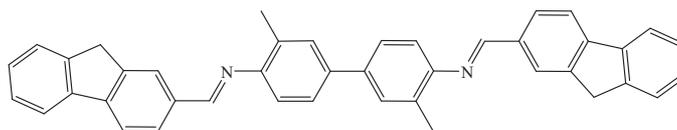
Le 4,4''-bis(2'-pyrrylidèneimino)-3,3''-diméthylbiphényle (POT)



Le 4,4''-bis(2'-éthylènedioxythiénylidèneimino)-3,3''-diméthylbiphényle (EOT)



Le 4,4''-bis[5,5'-bithiényl-2'-idèneimino]-3,3''-diméthylbiphényle (BTOT)



Le 4,4''-bis(2'-fluorénylidèneimino)-3,3''-diméthylbiphényle (FLTO)

Figure 5: Structure des différents monomères synthétisés.

Nous envisageons d'étudier les propriétés électrochimiques de ces différents précurseurs en essayant de les polymériser et déterminer par la suite, les propriétés physico-chimiques des polymères obtenus.

2) Tout ces monomères sont très peu solubles dans les solvants usuels et leur étude nécessite l'emploi du DMSO comme solvant. Dans le but de dépasser cette difficulté, nous envisageons de les encapsuler par des molécules cages (Fig. 6) telle que la β -cyclodextrine (Fig. 7). En effet, celle-ci est connue pour être soluble dans l'eau et permet de solubiliser des composé hydrophobes dans ce milieu. Ce procédé (hôte/invité) qui vient des concepts de la chimie supramoléculaire, peut améliorer considérablement la solubilité de ces molécules et permettre leur étude électrochimique ainsi que leur électropolymérisation.

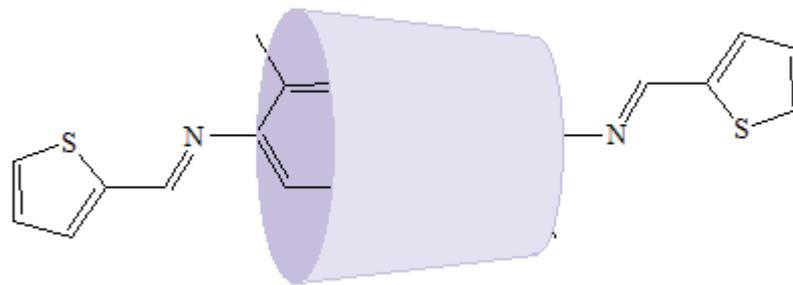


Figure 6: Le TOT encapsulé.



Figure 7: La structure du β -cyclodextrine.

Annexe A

Techniques expérimentales

Plusieurs techniques ont été abordées durant ce travail. Nous allons détailler ces techniques.

1) Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique (VC), est une technique simple et précieuse qui permet également la caractérisation des polymères électroactifs. Elle donne le potentiel auquel le processus d'oxydation ou de réduction se produit, le domaine de potentiel dans lequel le solvant est stable et le degré de réversibilité de la réaction électrochimique qui se produit à l'électrode. La réponse des polymères électroactifs en voltamétrie cyclique peut être complexe selon de la nature de l'anion dopant ^[1].

Au cours d'un cycle de VC, un film électroactif peut passer de la forme neutre à la forme dopée dans un électrolyte, sans aucun changement dans la forme du voltammogramme (Fig. 1) ^[2].

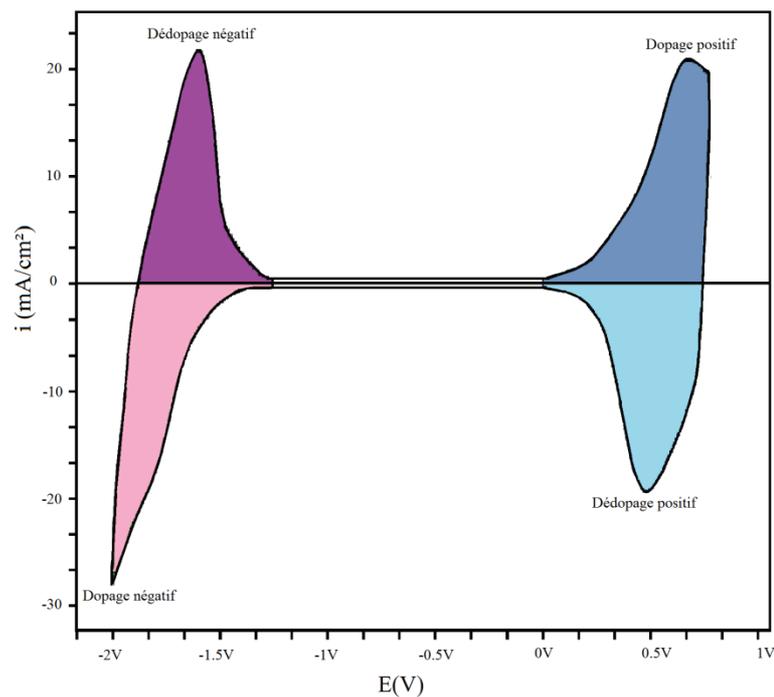


Figure 1: Voltammogramme typique montrant les processus dopage/dédopage positifs et négatifs d'un polyaromatique

Lorsque la superficie sous les pics d'oxydation et de réduction, montre la même quantité de charge accompagnant chaque processus, alors le film est dit redox réversible et cette réversibilité électrochimique prouve l'efficacité du processus redox (Fig. 1).

Le montage électronique permettant de tracer les courbes de voltamétrie cyclique comprend :

- Un potentiostat/galvanostat assisté par un ordinateur.
- Une cellule de mesure.

La cellule contient trois électrodes permettant la circulation de courant entre l'électrode de travail et la contre électrode et le potentiostat permet d'imposer une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Le courant traverse la contre électrode et l'électrode de travail.

2) Spectroscopie d'impédance électrochimique

Dans l'étude des interfaces électrolyte/électrode (modifiée ou non), différentes méthodes électrochimiques sont utilisées notamment les techniques dites stationnaires comme la chronopotentiométrie, la chronoampérométrie, la voltampérométrie, etc. Néanmoins, elles sont sujettes à des limitations, surtout dans le cas des synthèses très résistantes ou pour l'étude des mécanismes réactionnels. De plus, certains d'entre elle entraînent la destruction de l'échantillon. Pour ces raisons, il a été mis au point un certain nombre de techniques dites transitoires, basées sur l'utilisation des fonctions de transfert et dont la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E.) fait partie.

Toute fois, l'interprétation des résultats n'est pas toujours aisée, elle demande une bonne compréhension des phénomènes physiques pouvant se produire et de leurs expressions en termes d'impédance sur tout le domaine de fréquence. Son principe consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel ΔE en fonction de la fréquence.

A l'instant t , la valeur du potentiel de l'électrode est exprimée en fonction de sa composante stationnaire E_0 et d'un terme sinusoïdal :

$$E_T = E_0 + |\Delta E| \sin \omega t$$

Où ω présente la pulsation du signal (reliée à la fréquence par la relation : $\omega = 2\pi f$) et ΔE son amplitude. Notons qu'un signal d'excitation de faible amplitude (~ 10 mV) permet de rester sur un domaine pseudo linéaire.

La perturbation sinusoïdale du potentiel induit un courant sinusoïdal superposé au courant stationnaire et déphasé d'un angle Φ . Sa valeur est donc donnée par :

$$I_T = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t - \Phi) \dots\dots\dots (1)$$

Lorsqu'on trace ces deux signaux par l'intermédiaire d'un enregistreur X-Y (sur un ordinateur par exemple), on obtient un cycle de Lissajous (Fig. 2)

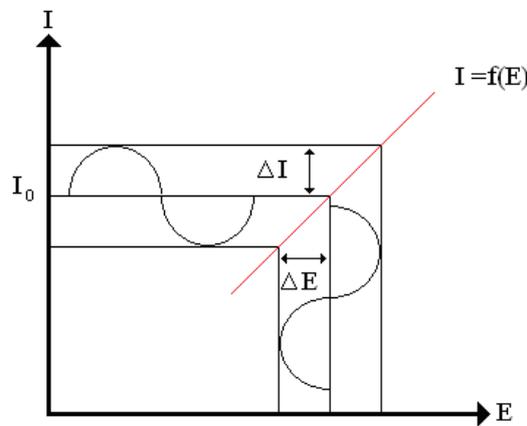


Figure 2: Schéma de principe de l'impédance électrochimique

Pour une fréquence donnée, l'impédance électrochimique est définie par le rapport :

$$Z(\omega) = E_T / I_T$$

qui après réarrangement mathématique devient:

$$Z(\omega) = E_T / I_T (\cos \Phi + J \sin \Phi) = |Z| \exp J \Phi$$

Dans le plan complexe l'impédance représente un vecteur, caractérisé par le module $|Z|$ et l'angle de déphasage Φ (Fig. 3).

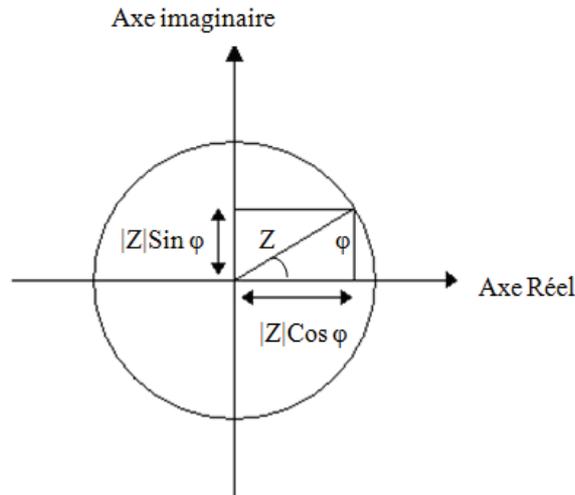


Figure 3: Composante réelle et imaginaire du vecteur d'impédance dans le plan complexe (diagramme de Nyquist)

On peut aussi l'écrire comme une somme vectorielle d'une partie réelle et d'une partie imaginaire

$$Z = Z_{re} + j Z_{im} \quad \text{et} \quad \tan \Phi = Z_{im} / Z_{re}$$

La représentation graphique d'une impédance Z dans le plan complexe pour différentes fréquences est appelée « diagramme de Nyquist » (Fig. 4a). Dans ce cas la fréquence n'apparaît qu'indirectement sur le diagramme.

Le diagramme de Bode (Fig. 4b) par contre, consiste à porter le logarithme du module et l'angle de déphasage de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence.

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique. Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charges) sont sollicités dans le domaine de hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences.

Dans certains cas notamment lorsque les constantes de temps des étapes élémentaires sont mal découplées, il est utile de modéliser l'impédance d'un système électrochimique par celle d'un circuit électrique équivalent composé d'éléments passifs. Le circuit équivalent de la figure 4a décrit une interface électrochimique simple. R_e représente la résistance de l'électrolyte, R_{ct} la résistance de transfert de charge et C_{dl} la capacité de la double couche.

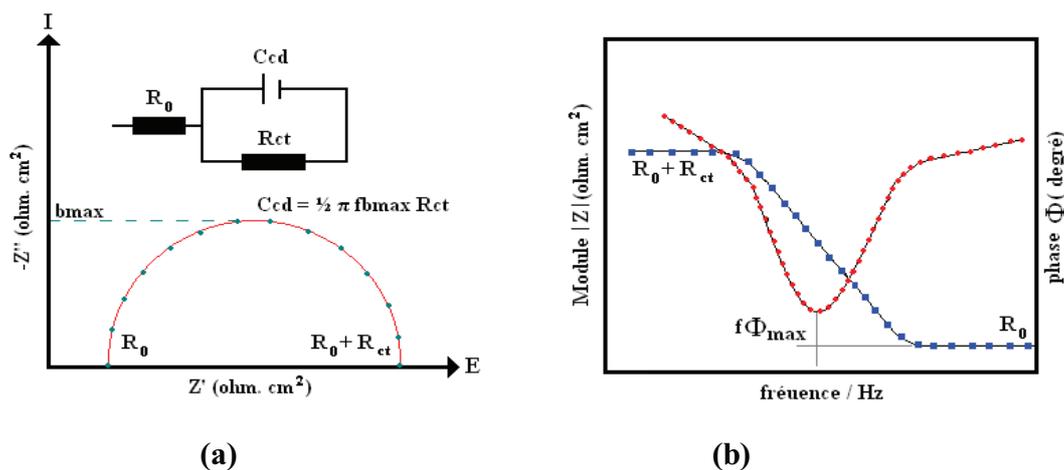


Figure 4: (a) Schéma électrique équivalent et diagramme d'impédance correspondant au circuit électrique (R_t , C_{dc}). (b) Diagramme de Bode.

Le montage électrochimique utilisé pour les mesures d'impédance est le même que celui utilisé pour les enregistrements voltampérométriques.

3) Spectroélectrochimie UV-visible in-situ

Issue du couplage de la voltampérométrie et la spectroscopie (IR et UV-visible), la technique spectroélectrochimique ^[4] *in-situ* est très sensible et peut permettre de déterminer les paramètres cinétiques et électrochimiques et d'établir le mécanisme d'oxydation des polymères, à travers le suivi par spectroscopie UV-visible-proche IR, des changements induits par les processus électrochimiques ^[5-6]. Cette méthode permet alors d'étudier « in situ » le processus redox d'un polymère et d'identifier les espèces ainsi créées.

L'appareillage nécessaire aux études spectroélectrochimiques dans le domaine UV-visible-proche IR, schématisé sur la figure 5, est composé de :

- Un dispositif électrochimique
- Un dispositif de spectroscopie UV-visible-NIR couplé au dispositif électrochimique.
- Une cellule de mesure électrochimique adaptée aux mesures spectroscopique
- L'électrode de travail est composée d'une grille qui permet de produire les espèces transitoires et le passage du faisceau optique.

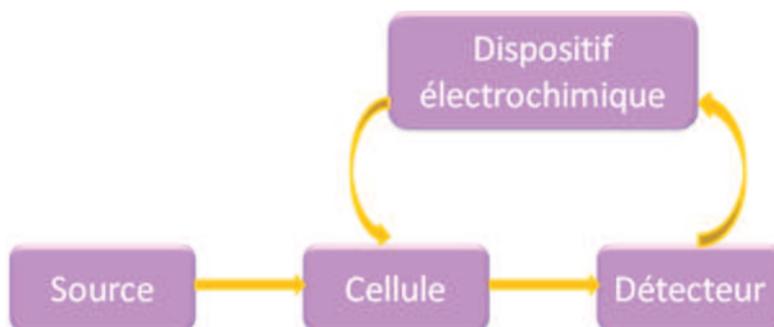


Figure 5: Schéma simplifié du montage spectroélectrochimique

Le dispositif électrochimique est constitué d'un potentiostat SP-150 connecté à un ordinateur. La cellule de mesure comprend une cuvette en quartz (Fig. 6), et trois électrodes qui assurent l'enregistrement électrochimique.



Figure 6: Cellule et cuvette utilisées en spectroélectrochimie

4) Spectroscopie de vibration FTIR

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet grâce à la détection et l'analyse des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques entre deux atomes de proposer des structures possibles pour les polymères ^[7,8], en tenant compte de la structure du monomère de départ.

5) Spectroscopie d'absorption UV-visible

La spectroscopie UV-visible est très efficace pour caractériser les propriétés optiques des polymères et mesurer le gap d'énergie correspondant aux transitions qui se produisent dans ces polymères^[9-11].

Les coefficients d'extinction molaires des composés sont calculés à partir de loi de Beer-Lambert pour les longueurs d'ondes correspondant au maximum des bandes d'absorption.

$$A = \epsilon \times C \times l$$

A : l'absorbance normalisée.

C : la concentration molaire de la solution.

l : est la longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuve utilisée (1 cm).

Cependant le gap optique peut être calculé à partir de l'équation suivante^[12] :

$$E_{g-op} = hc / \lambda_{seuil}$$

avec,

h : constante de plank ;

c : célérité de la lumière dans le vide ;

λ_{seuil} : longueur d'onde au seuil d'absorption en UV-visible déterminée par extrapolation des parties linéaires du spectre (Fig. 7).

En remplaçant h et c par leurs valeurs on obtient :

$$E_{g-op} = 1240 / \lambda_{seuil}$$

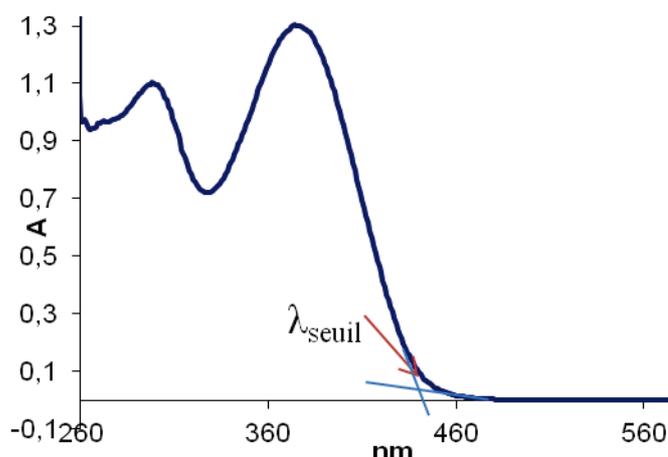


Figure 7: Détermination de λ_{seuil} pour le calcul du bandgap.

La valeur du gap optique correspond à la différence entre l'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée par au moins un électron : la HOMO « *highest occupied molecular orbital* » et l'orbitale la plus basse en énergie non occupée par les électrons : la LUMO « *lowest unoccupied molecular orbital* », et c'est la première transition optique de la plus basse énergie pour le chromophore.

6) Spectroscopie d'émission fluorescence

Le phénomène de fluorescence caractérise une des émissions de lumière résultant de l'excitation électronique de la matière, par opposition au phénomène d'incandescence qui découle d'une augmentation de la température. Différents types de luminescence peuvent être observés suivant le mode d'excitation de la matière. Ainsi, lorsque l'excitation se fait par absorption de photons on parle de photoluminescence (Fluorescence ou phosphorescence).

La fluorescence correspond à une émission pratiquement instantanée du rayonnement émis par les électrons de la molécule excitée. Les électrons descendent l'échelle des niveaux vibrationnels en cédant une partie d'énergie par collision intermoléculaire (conversion interne non radiative). Arrivés au niveau vibrationnel le plus bas de l'état excité ayant la même multiplicité que le niveau fondamental, les électrons peuvent émettre de façon spontanée un rayonnement de fluorescence au cours des transitions qui respectent les règles de sélection sur le spin (les états de spin doivent être identiques lors de la transition) (Fig. 8).

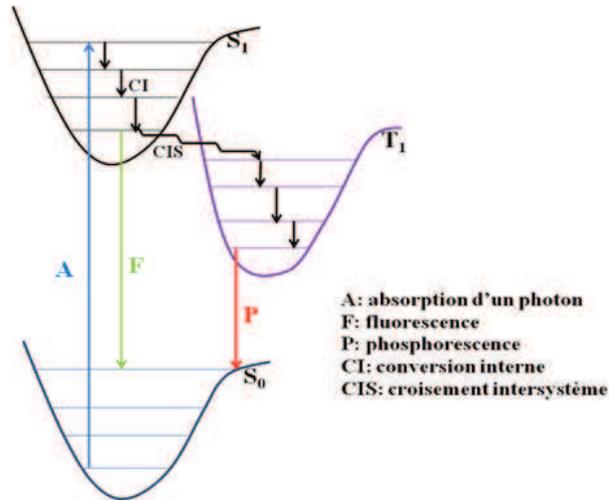


Figure 8: Diagramme de Jablonski

Les longueurs d'ondes enregistrées lors de l'émission sont plus grandes que celle de l'excitation (déplacement de Stokes) (Fig. 9).

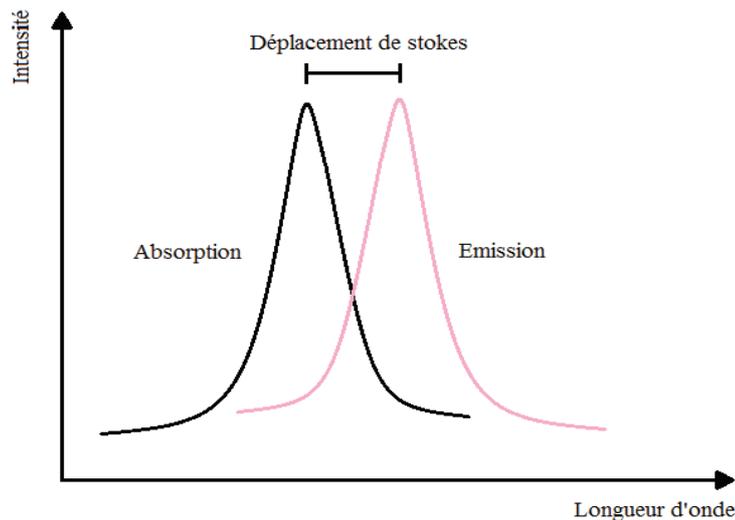


Figure 9: Spectres absorption-émission d'un chromophore.

La fluorescence est mieux observée pour les molécules cycliques et rigides possédant des liaisons π . De plus, elle est augmentée par la présence de groupes électro-donneurs et diminuée avec les groupes électro-attracteurs.

Concernant l'instrumentation en fluorescence, l'échantillon à doser se comporte comme une source émettant dans toutes les directions. La mesure de l'intensité lumineuse est faite par l'intermédiaire d'un photomultiplicateur. Généralement on recueille la lumière dans une direction perpendiculaire à celle de la source primaire (Fig. 10). Les appareils comportent comme source d'excitation une lampe à arc xénon.

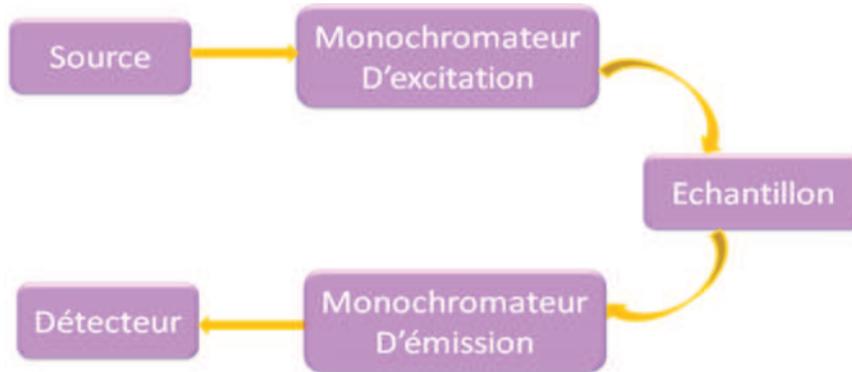


Figure 10: Schéma simplifié d'un spectrofluorimètre.

7) La chromatographie d'exclusion stérique

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC), aussi appelée chromatographie par perméation de gel (GPC), est une méthode basée sur l'effet de tamis moléculaire. Elle permet de séparer les molécules suivant leur taille, par différence de pénétration dans un matériau poreux. Un modèle très simplifié de la chromatographie d'exclusion stérique qui fournit cependant une base satisfaisante pour expliquer la plupart des résultats expérimentaux est essentiellement basé sur un mécanisme d'exclusion volumique. Lorsqu'une solution comportant des macromolécules de tailles différentes est éluée dans une colonne remplie d'un matériau à la fois granuleux et poreux, seules les molécules dont la taille est inférieure à une certaine dimension peuvent passer. Les autres molécules de taille plus grande sont exclues de ces pores et s'écoulent avec le solvant dans les interstices séparant les granules.

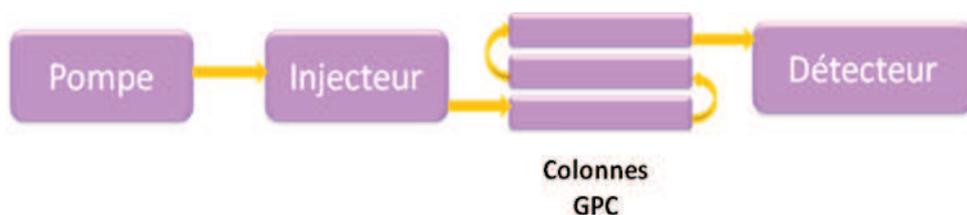


Figure 11: Schéma simplifié d'un chromatographe d'exclusion stérique.

La figure 14 présente une description simplifiée d'un chromatographe d'exclusion stérique dont les éléments essentiels sont la pompe, la boucle d'injection, les colonnes et le détecteur. Un détecteur UV est utilisé pour des systèmes polymère-solvant appropriés. Dans ce cas, la courbe d'élution représente l'absorbance de l'éluant en fonction du volume d'élution.

8) Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique permet d'obtenir des images de surface de pratiquement tous les matériaux solides à des échelles allant de la loupe à celle du microscope électronique en transmission.

L'image MEB est une image reconstituée : une sonde, le faisceau d'électron, balaye la surface de l'échantillon, un détecteur récupère de manière synchrone un signal induit par cette sonde pour former une image.

9) Spectroscopie de photoélectron X

La Spectroscopie XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) appelée aussi spectroscopie d'électrons pour l'analyse chimique ou **ESCA** (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) permet d'étudier la composition chimique de surface, la nature des atomes et les liaisons chimiques. Elle permet la mesure du nombre d'électrons émis dans un intervalle d'énergie en fonction de l'énergie de liaison des électrons. Chaque élément chimique étant caractérisé par un spectre unique. Cependant, l'hydrogène et l'hélium ne sont pas détectés.

Le principe consiste à bombarder l'échantillon par un faisceau primaire de photons X de haute énergie. Ce faisceau va exciter les atomes présents à la surface, ce qui produit des photoélectrons qui seront analysés en énergie (Fig. 12).

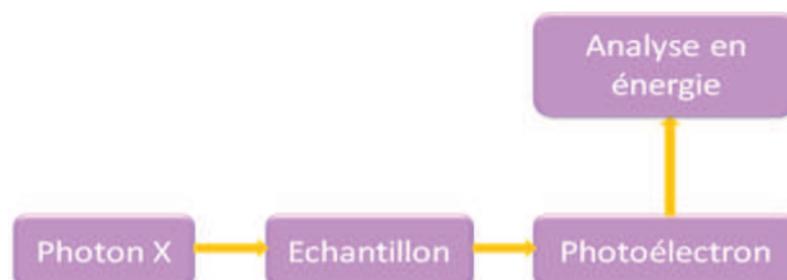


Figure 12: Principe de la spectroscopie XPS

L'appareil utilisé est le spectromètre de photoélectron ESCALAB 250 (Thermo VG) (Fig. 13). L'appareil est piloté par le logiciel *Avantage*, version 3.51.

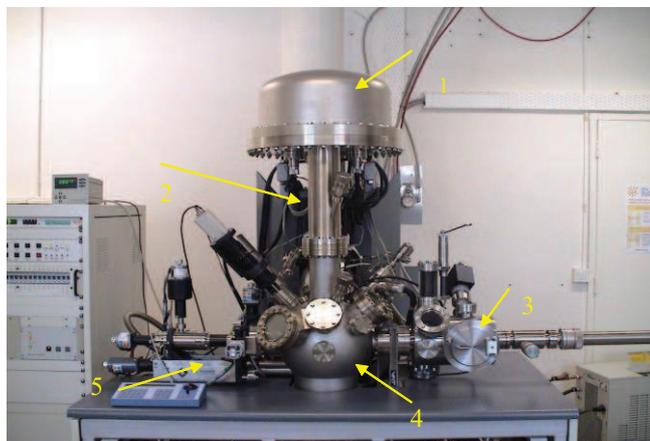


Figure 13: Spectromètre de Photoélectrons:
Thermo VG Scientific ESCALAB 250 system

1 → Analyseur.

2 → Lentilles électroniques.

3 → Chambre d'introduction et de stockage ($5 \cdot 10^{-8}$ mbar).

4 → Chambre d'analyse ($5 \cdot 10^{-9}$ mbar).

5 → Système de mise en position d'analyse des échantillons.

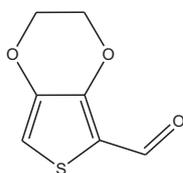
10) Références

- [1] J. R. Smiyh, S. A. Campbell, F. C. Wash, *Trans. Instit. Metal Finishing*, 73 (1995) 72.
- [2] L. F. Warren, D. P. Anderson, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 101.
- [3] G. Z. Sauerbrey, *Physik Verhandl.* 8 (1957) 113.
- [4] W. Plieth, G. S. Wilson, C. Gutiérrez De La Fe, *Pure Appl. Chem.*, 70 (1998) 1395.
- [5] E. M. Genies, M. Lapkowski, *J. Electroanal. Chem.*, 220 (1987) 67.
- [6] D. E. Stilwell, S. M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 427.
- [7] E. Lankinen, G. Sundholm, P. Talonen, H. Granö, F. Sundholm, *J. Electroanal. Chem.*, 460 (1999) 176.
- [8] J. W. P. Lin, L. P. Dudek, *J. P Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 18 (1980) 2869-2873.
- [9] E. Lankinen, G. Sundholm, P. Talonen, H. Granö, F. Sundholm, *J. Electroanal. Chem* 460 (1999) 176.

- [10] J. W. Lin, L. P. Dudek, *J. P Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 18 (1980) 2869.
- [11] O. Inganäs, *Ind. J.Chem.*, 33A (1994) 499.
- [12] Z. Guobing; F. Yingying; X. Zhiyuan; Z. Qing; *Macromolecules*. DOI: 10.1021/ma102357b.

Annexe B

Modes opératoires des synthèses

Le 3,4-éthylènedioxythiophène-2-carboxaldéhyde

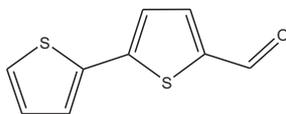
Dans un bicol de 250 ml, on place 1,9 ml (18 mmol) de 3,4-éthylènedioxythiophène dans 80 ml de DMF à -10°C. 6 ml (72 mmol) de POCl₃ sont ajoutés goutte à goutte à -10°C. Le mélange est laissé sous agitation à -10°C pendant 1 heure. La solution change de couleur et devient orange. Le mélange est laissé revenir à température ambiante sous agitation toute la nuit. 120 ml de glace sont alors rajoutés. La solution laissée sous agitation pendant 1 heure change de couleur et devient jaune et un précipité se forme. Le précipité est filtré, lavé bien à l'eau et séché. Un produit blanc est obtenu avec un rendement quantitatif.

RMN ¹H (ppm, CDCl₃): 4,26 (m, 2H, CH₂); 4,36 (m, 2H, CH₂); 6,78 (s, 1H, H₅); 9,9 (s, 1H, CHO). RMN ¹³C (ppm, CDCl₃): 180(CHO); 148(C₄); 141(C₃); 118(C₂); 110(C₅); 65(CH₂); 64(CH₂).

Pf= 141.72°C (Lit.142°C)

UV-visible (DMSO, 5.10⁻⁵M): 298nm (A=0,98); 327 nm (A=0,35).

IR (cm⁻¹): ν_{C-S} 761; ν_{C-O} 1056, 1256; ν_{CH₂} 1438; ν_{C=O} 1639; ν_{OC-H} 2972.

Le 2,2'-bithiophène-5-carboxaldéhyde

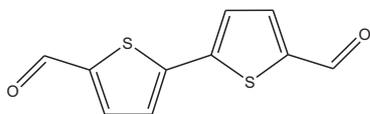
Dans un bicol de 250 ml, on place 2,9 ml (18 mmol) de 2,2'-bithiophène dans 80 ml de DMF à -10°C. 6 ml (72 mmol) de POCl₃ sont ajoutés goutte à goutte à -10°C. Le mélange est laissé sous agitation à -10°C pendant 1 heure. Le mélange est laissé revenir à température ambiante sous agitation. 500 ml de glace sont rajoutés à la solution qui est laissée sous agitation pendant 1 heure. Le précipité formé est filtré, lavé bien à l'eau et séché. Un produit jaune est obtenu avec 83% de rendement.

RMN ¹H (ppm, CDCl₃): 7,08 (t, 1H, H₄, ³J_{4'·3'} = 4 Hz, ³J_{4'·5'} = 4 Hz); 7,25 (d, 1H, H₄, ³J_{4·3} = 4 Hz); 7,36 (d, 2H, H₃, H_{3'}, ³J_{4·3} = 4 Hz); 7,67 (d, 1H, H₅, ³J_{5'·4'} = 4 Hz); 9,86 (s, 1H, CHO). RMN ¹³C (ppm, CDCl₃): 182 (CHO); 147(C₂); 141(C₅); 137(C₄); 136(C_{2'}); 128(C₃); 127(C_{4'}); 126(C_{3'}); 124(C_{5'}).

Pf= 56°C (Lit.57-58°C)

UV-visible (DMSO, 5.10⁻⁵M) : 298nm (A=0,98) ; 327 nm (A=0,35).

IR (cm⁻¹): ν_{C-S} 803; ν_{C=O} 1641; ν_{OC-H} 2988.

Le 2,2'-bithiophène-5,5'-dicarboxaldehyde

Dans un bicol de 250 ml, on place 3,32 ml (20 mmol) de bithiophène dans 100 ml d'éther diéthylique fraîchement distillé à -0°C. 31.2 ml (50 mmol) de n-BuLi (2.5M/Hexane) sont ajoutés goutte à goutte durant 30 min. la solution se colore en vert et un précipité se forme. Le

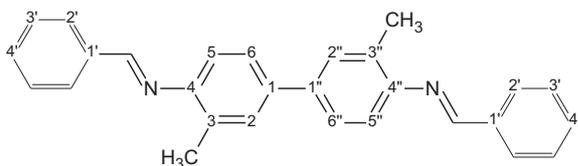
mélange est laissé revenir à température ambiante puis porté à reflux pendant 2-3 heures. Le mélange est refroidit à nouveau à 0°C et 3.95 ml (50 mmol) de DMF anhydre sont ajoutés goutte à goutte. Le mélange est laissé revenir à température ambiante sous agitation. 400 ml d'eau sont rajoutés et la solution est extraite avec 5 × 100 ml d'acétate d'éthyle. La phase organique est séchée sur MgSO₄, évaporée et le produit est purifié sur colonne de gel de silice avec le dichlorométhane. Un produit jaune est obtenu avec 14% de rendement.

RMN ¹H (ppm, CDCl₃): 9,91 (s, 2H, CHO); 7,72 (d, 2H, H₃, ³J₄₋₃ = 4 Hz); 7,42 (d, 2H, H₄, ³J₃₋₄ = 4 Hz). RMN ¹³C (ppm, CDCl₃): 182 (CHO); 145(C₂); 144(C₅); 137(C₄); 126(C_{2'}).

Pf= 192-195°C (Lit.185-193°C)

UV-visible (DMSO, 5.10⁻⁵M): 374 nm (A=1,72)

IR (cm⁻¹): ν_{C-S} 790; ν_{C=O} 1648; ν_{OC-H} 2956.

Le 4,4''-bis(benzylidèneimino)-3,3''-diméthylbiphényle (BOT)

Dans un ballon 100 cm³ équipé d'un réfrigérant ascendant, on place 1,5g (28 mmol) du benzaldéhyde et 1,5g (14 mmol) de l'*O*-tolidine, 22,5 ml d'éthanol pur et deux ou trois grains de pierre ponce. On porte le mélange au reflux pendant 30 min,

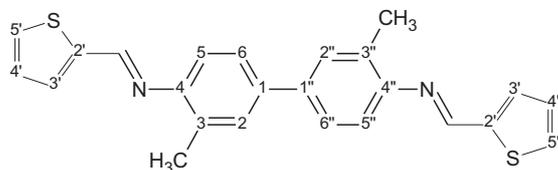
puis on le refroidit jusqu'à 5 °C et on le laisse toute la nuit au réfrigérateur. Le mélange est filtré sous vide et le produit est lavé avec l'éthanol glacé. Une poudre jaune canard est récupérée avec un rendement de 63%.

RMN ¹H (ppm, CDCl₃): 2,45 (s, 6H, CH₃); 7,03 (d, 2H, H₅, ³J₅₋₆ = 7,7 Hz); 7,46-7,50 (m, 10H, H₂, H₆, H_{4'} et H_{3'}); 7,94-7,96 (m, 4H, H_{2'}); 8,44 (s, 2H, CH=N). RMN ¹³C (ppm, CDCl₃): 159(C=N); 156(C_{4,4''}); 138(C_{1,1''}); 136(C_{2,2''}); 132(C_{3,3''}); 131(C_{4'}); 128(C_{3'}); 125(C_{6,6''}); 117(C_{5,5''}); 18(CH₃).

Pf= 159°C.

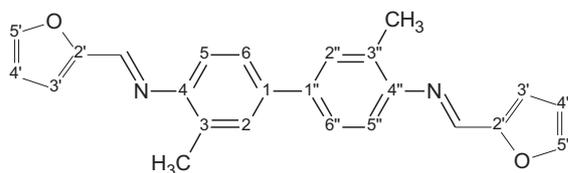
UV-visible (DMSO, 5.10⁻⁵M) : 286nm (A=1,4) ; 367 nm (A=1,11).

IR (cm⁻¹):ν_{C=C} 1448, 1480,1597; ν_{C=N} 1625; ν_{CH₃} 2845.

Le 4,4''-bis(2'-thiénylidèneimino)-3,3''-diméthylbiphényle (TOT)

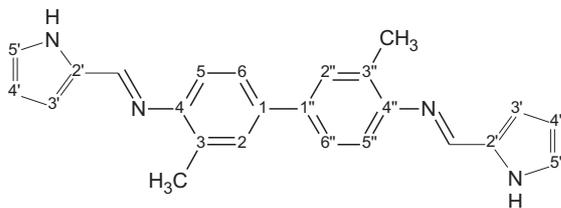
Dans un ballon 100 cm³ équipé d'un réfrigérant ascendant, on place 2g (17,8 mmol) du thiophène-2-carboxaldéhyde et 1,89g (89,2 mmol) de l'*O*-tolidine, 29,3 ml d'éthanol pur et de quelques grains de pierre ponce. On porte le mélange au reflux pendant 30 min, puis on le refroidit jusqu'à 5 °C et on le laisse toute la nuit au réfrigérateur. Le mélange est filtré sous vide et le produit est lavé avec l'éthanol glacé. Une poudre jaune est récupérée avec un rendement de 98%.

RMN ¹H (ppm, CDCl₃) : 2,43 (s, 6H, CH₃); 7,02 (d, 2H, H₅, ³J₅₋₆ = 8,1 Hz); 7,15 (dd, 2H, H₄, ³J_{4'-5'} = 5 Hz, ³J_{4'-3'} = 3,8 Hz); 7,44 (dd, 2H, H₆, ³J₆₋₅ = 8,1 Hz, ⁴J₆₋₂ = 1,9 Hz); 7,48-7,49 (m, 4H, H₂ et H₃); 7,51 (d, 2H, H_{5'}, ³J_{5'-4'} = 5 Hz); 8,53 (s, 2H, CH=N). RMN ¹³C (ppm, CDCl₃): 151(C=N); 149(C_{4,4''}); 143(C_{2'}); 138(C_{1,1''}); 132(C_{2,2''}); 131(C_{3,3''}); 131(C_{4'}); 128(C_{3'}); 127(C_{5'}); 125(C_{6,6''}); 118(C_{5,5''}); 18(CH₃). Pf= 174,6°C. UV-visible (DMSO, 5.10⁻⁵M) : 299nm (A=1,09) ; 378 nm (A=1,29). IR (cm⁻¹): ν_{C-S} 792; ν_{C=C} 1476, 1593; ν_{C=N} 1612; ν_{CH₃} 2867.

Le 4,4''-bis(2'-furylidèneimino)-3,3''-diméthylbiphényle (FOT)

Dans un ballon 100 cm³ équipé d'un réfrigérant ascendant, on place 1g (10,4 mmol) du furane-2-carboxaldéhyde et 1,1g (5 mmol) de l'*O*-tolidine, 9 ml d'éthanol pur et deux ou trois grains de pierre ponce. On porte le mélange au reflux pendant 1 heure, puis on le refroidit jusqu'à 5 °C et on le laisse toute la nuit au réfrigérateur. Le mélange est filtré sous vide et le produit est lavé avec l'éthanol glacé. Une poudre jaune moutarde est récupérée avec un rendement de 73%.

RMN ¹H (ppm, CDCl₃) : 2,24 (s, 6H, CH₃); 6,57 (dd, 2H, H₄, ³J_{4'-3'} = 3,1 Hz, ³J_{4'-5'} = 1,5 Hz); 6,97 (d, 2H, H₃, ³J_{3'-4'} = 3,1 Hz); 6,98 (d, 2H, H₅, ³J₅₋₆ = 8,2 Hz); 7,44 (dd, 2H, H₆, ³J₆₋₅ = 8,2 Hz, ⁴J₆₋₂ = 1,9 Hz); 7,47 (s, 2H, H₂); 7,63 (d, 2H, H_{5'}, ³J_{5'-4'} = 1,5 Hz); 8,24 (s, 2H, CH=N). RMN ¹³C (ppm, CDCl₃): 147(C_{2'}); 138(C=N, C_{5',4,4''}); 128(C_{1,1''}); 125(C_{3,3'',2,2''}) 118(C_{6,6''}); 115(C_{5,5''}); 112(C_{3',4'}); 18(CH₃). Pf= 177°C. UV-visible (DMSO, 5.10⁻⁵M) : 290nm (A=1,97) ; 369 nm (A=1,91). IR (cm⁻¹): ν_{C-O} 1021; ν_{C=C} 1470, 1597; ν_{C=N} 1630; ν_{CH₃} 2882.

Le 4,4''-bis(2'-pyrrylidèneimino)-3,3''-diméthylbiphényle (POT)

Dans un ballon 100 cm³ équipé d'un réfrigérant ascendant, on place 0,5g (5,32 mmol) du pyrrole-2-carboxaldéhyde et 0,56g (2,6 mmol) de l'*O*-tolidine, 9 ml d'éthanol pur et deux ou trois grains de pierre ponce. On porte le mélange au reflux pendant 1

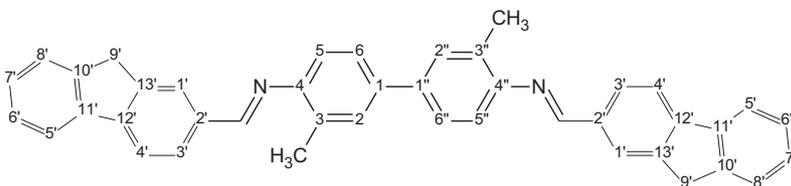
heure, puis on le refroidit jusqu'à 5 °C et on le laisse toute la nuit au réfrigérateur. Le mélange est filtré sous vide et le produit est lavé avec l'éthanol glacé. Une poudre blanche mate est récupérée avec un rendement de 83%.

RMN ¹H (ppm, DMSO-d₆) : 2,37 (s, 6H, CH₃); 6,22 (d, 2H, H₃, ³J_{3·4} = 2,9 Hz); 6,7 (m, 2H, H₄); 7,03 (d, 2H, H₅, ³J_{5·6} = 8,0 Hz); 7,04 (m, 2H, H₅); 7,48 (dd, 2H, H₆, ³J_{6·5} = 8,0 Hz, ⁴J_{6·2} = 1,7 Hz); 7,53 (s, 2H, H₂); 8,25 (s, 2H, CH=N); 11,65 (s, 2H, NH). RMN ¹³C (ppm, DMSO-d₆): 187(C=N); 186(C_{4,4''}); 173(C_{1,1''}); 169(C₂); 168(C_{2,2''}); 165(C_{3,3''}); 162(C_{6,6''}); 161(C_{5,5''}); 155(C₅); 153(C₃); 147(C₄); 55(CH₃).

Pf= 278°C.

UV-visible (DMSO, 5.10⁻⁵M) : 298nm (A=1,46) ; 369 nm (A=1,7).

IR (cm⁻¹): ν_{N-H} 811; ν_{C-N} 1136; ν_{C=C} 1482, 1603; ν_{C=N} 1622; ν_{CH₃} 2971.

Le 4,4''-bis(2'-fluorénylidèneimino)-3,3''-diméthylbiphényle (FLOT)

Dans un ballon 50 cm³ équipé d'un réfrigérant ascendant, on place 1,5g (0,56 mmol) du 2-fluorène-carboxaldéhyde et 1,5g

(0,28 mmol) de l'*O*-tolidine, 6 ml d'éthanol pur et deux ou trois grains de pierre ponce. On porte le mélange au reflux pendant 30 min, puis on le refroidit jusqu'à 5 °C et on le laisse toute la nuit au réfrigérateur. Le mélange est filtré sous vide et le produit est lavé avec l'éthanol glacé. Une poudre jaune citron est récupérée avec un rendement de 93%.

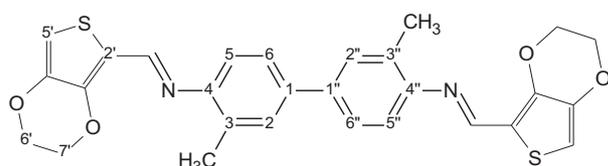
RMN ¹H (ppm, CDCl₃) : 2,49 (s, 6H, CH₃); 4,00 (s, 4H, H₉); 7,04 (d, 2H, H₅, ³J_{5·6} = 8,3 Hz); 7,36 (td, 2H, H₆, ³J_{6·5} = 7,7 Hz, ³J_{6·7} = 7,4 Hz, ⁴J_{6·8} = 1,1 Hz); 7,42 (t, 2H, H₇, ³J_{7·8} = 7,2 Hz, ³J_{7·6} = 7,2 Hz); 7,49 (d, 2H, H₆, ³J_{6·5} = 8,3 Hz, ⁴J_{6·2} = 2 Hz); 7,52 (s, 2H, H₂); 7,60 (d, 2H, H₈, ³J_{8·7} = 7,1 Hz); 7,86 (d, 2H, H₅, ³J_{5·6} = 7,7 Hz); 7,88 (d, 2H, H₄, ³J_{4·3} = 8,3 Hz); 7,92 (d, 2H, H₃, ³J_{3·4} = 8,3 Hz); 8,19 (s, 2H, H₁); 8,51 (s, 2H, CH=N).

Pf= 270°C.

UV-visible (DMSO, 5.10^{-5} M) : 323nm (A=1,71) ; 381 nm (A=1,05).

IR (cm⁻¹): ν_{CH_2} 1422; $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1479, 1590; $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 1621; ν_{CH_3} 2830.

Le 4,4''-bis(2'-éthylènedioxythiénylidèneimino)-3,3''-diméthylbiphényle (EOT)



Dans un ballon 50 cm³ équipé d'un réfrigérant ascendant, on place 0,485g (2,5 mmol) du éthylènedioxythiényl-2-carboxaldéhyde et 0,265g (1,25 mmol) de

l'*O*-tolidine, 27 ml d'éthanol pur et deux ou trois grains de pierre ponce. On porte le mélange au reflux pendant 2 heures, puis on le refroidit jusqu'à 5 °C et on le laisse toute la nuit au réfrigérateur. Le mélange est filtré sous vide et le produit est lavé avec l'éthanol glacé. Une poudre jaune est récupérée avec un rendement de 68%.

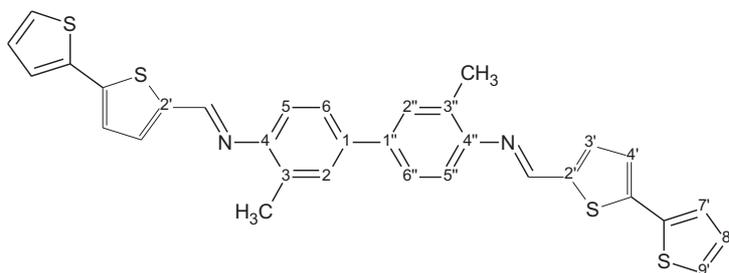
RMN ¹H (ppm, DMSO) : 2,34 (s, 6H, CH₃); 4,27 (d, 4H, H₆,CH₂); 4,35 (d, 4H, H₇,CH₂); 6,92 (s, 2H, H₅); 7,1 (d, 2H, H₅, ³J₅₋₆ = 8,4 Hz); 7,49 (dd, 2H, H₆, ³J₆₋₅ = 8,4 Hz, ⁴J₆₋₂ = 1,6 Hz); 7,55 (d, 2H, H₂, ⁴J₂₋₆ = 1,6 Hz); 8,51 (s, 2H, CH=N).

Pf= 264,3°C.

UV-visible (DMSO, 5.10^{-5} M): 303nm (A=1,17) ; 389 nm (A=0,8).

IR (cm⁻¹): $\nu_{\text{C}=\text{S}}$ 781; $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1060, 1180; ν_{CH_2} 1434; $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1497, 1589; $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 1607; ν_{CH_3} 2869.

Le 4,4''-bis[5,5'-bithiényl-2'-idèneimino]-3,3''-diméthylbiphényle (BTOT)



Dans un ballon 50 cm³ équipé d'un réfrigérant ascendant, on place 109 mg (0,56 mmol) du 2,2'-bithiophène-5-carboxaldéhyde et 60 mg (0,28 mmol) de l'*O*-tolidine, 6 ml d'éthanol pur

et deux ou trois grains de pierre ponce. On porte le mélange au reflux pendant 2 heures, puis on le refroidit jusqu'à 5 °C et on le laisse toute la nuit au réfrigérateur. Le mélange est filtré sous vide et le produit est lavé avec l'éthanol glacé. Une poudre jaune est récupérée avec un rendement de 41%.

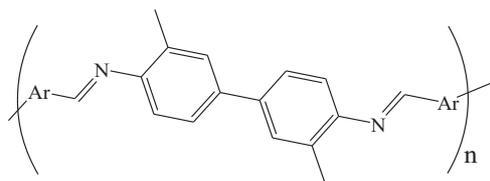
RMN ^1H (ppm, DMSO) : 2,38 (s, 6H, CH_3); 7,15 (dd, 2H, $\text{H}_{8'}$, $^3\text{J}_{8'-9'} = 4,8$ Hz, $^3\text{J}_{8'-7'} = 3,6$ Hz); 7,21 (d, 2H, H_5 , $^3\text{J}_{5-6} = 8$ Hz); 7,42 (d, 2H, $\text{H}_{4'}$, $^3\text{J}_{4'-3'} = 4$ Hz); 7,51 (d, 2H, $\text{H}_{7'}$, $^3\text{J}_{7'-8'} = 3,6$ Hz); 7,56 (dd, 2H, H_6 , $^3\text{J}_{6-5} = 8$ Hz, $^4\text{J}_{6-2} = 1,6$ Hz); 7,61 (d, 2H, $\text{H}_{9'}$, $^3\text{J}_{9'-8'} = 4,8$ Hz); 7,63 (d, 2H, H_2 , $^4\text{J}_{2-6} = 1,6$ Hz); 7,64 (d, 2H, $\text{H}_{3'}$, $^3\text{J}_{3'-4'} = 4$ Hz); 8,71 (s, 2H, $\text{CH}=\text{N}$).

Pf= 226,3°C.

UV-visible (DMSO, $5 \cdot 10^{-5}\text{M}$): 415nm ($A=2,16$); 389 nm.

IR (cm^{-1}): $\nu_{\text{C-S}}$ 792; $\nu_{\text{C=C}}$ 1452, 1587; $\nu_{\text{C=N}}$ 1609; ν_{CH_3} 2840.

Synthèse des poly[4,4''-bis(2'-arylidèneimino)-3,3''-diméthylbiphényle] PBOT et PTOT



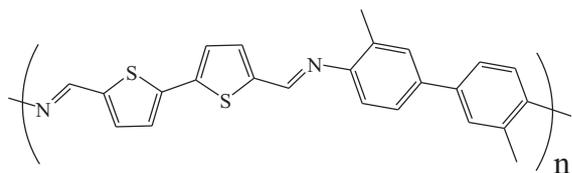
Dans un tricol de 100 ml équipé d'un agitateur, on place 6×10^{-4} mol du 4,4''-bis (2'-arylidèneimino)-3,3''-diméthylbiphényle dans 45 ml méthanol /THF (3/2). On rajoute $1,35 \times 10^{-3}$ mol de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sur

trois parties. Le mélange est mis sous agitation à température ambiante pendant toute la nuit. Après avoir évaporé le solvant, on rajoute 60 ml d'eau. Le précipité formé est filtré sous vide lavé à l'eau distillée puis lavée au CH_2Cl_2 .

PBOT : produit violet foncé R= 19,4 %.

PTOT : produit violet foncé R= 52 %.

Synthèse du poly[4,4''-bis(2'-thiénylidèneimino)-3,3''-diméthylbiphényle] par polycondensation (PTOT-PC)



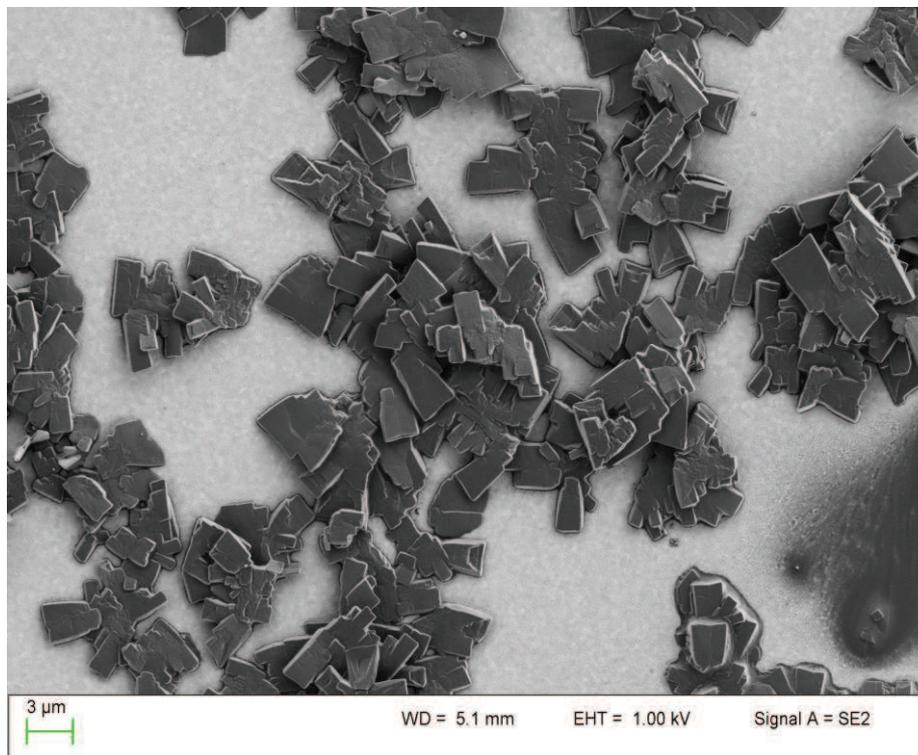
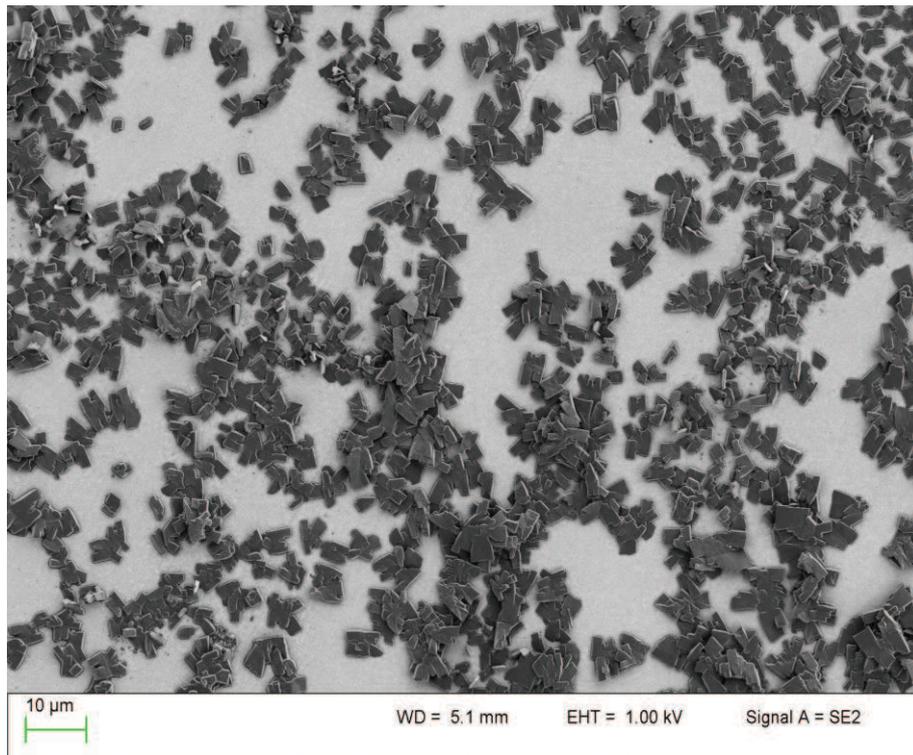
Dans un bicol, on place 1,35 mmol (0.3g) de 2,2'-bithiophène-5-carboxaldéhyde et 1,35 mmol (0,286 g) d'o-tolidine dans 14 ml de THF/ CHCl_3 (5/2). Le mélange est chauffé

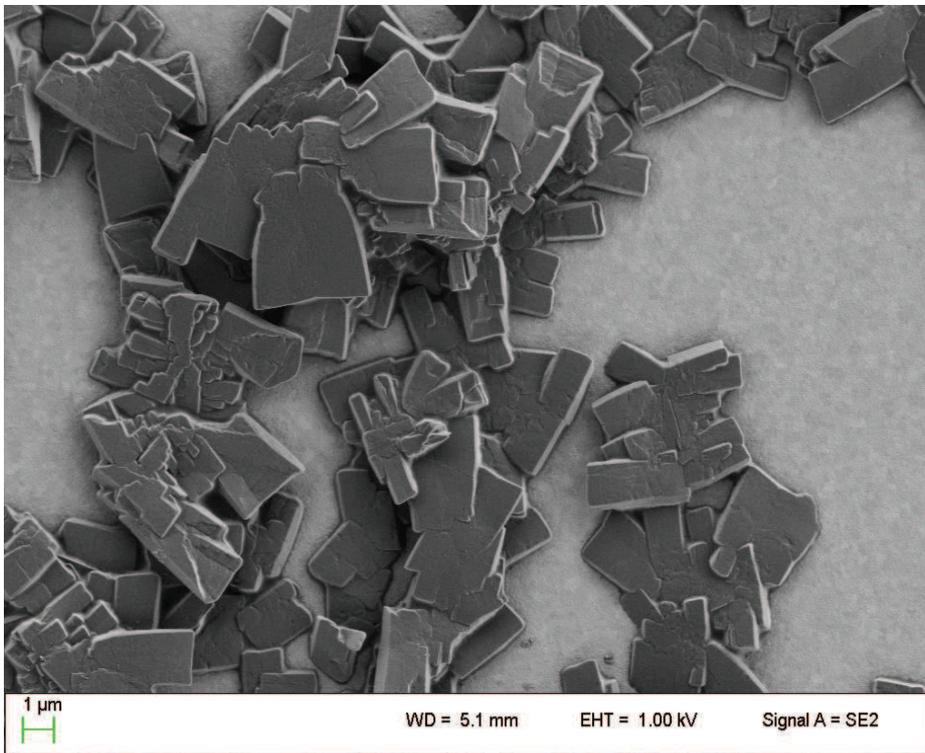
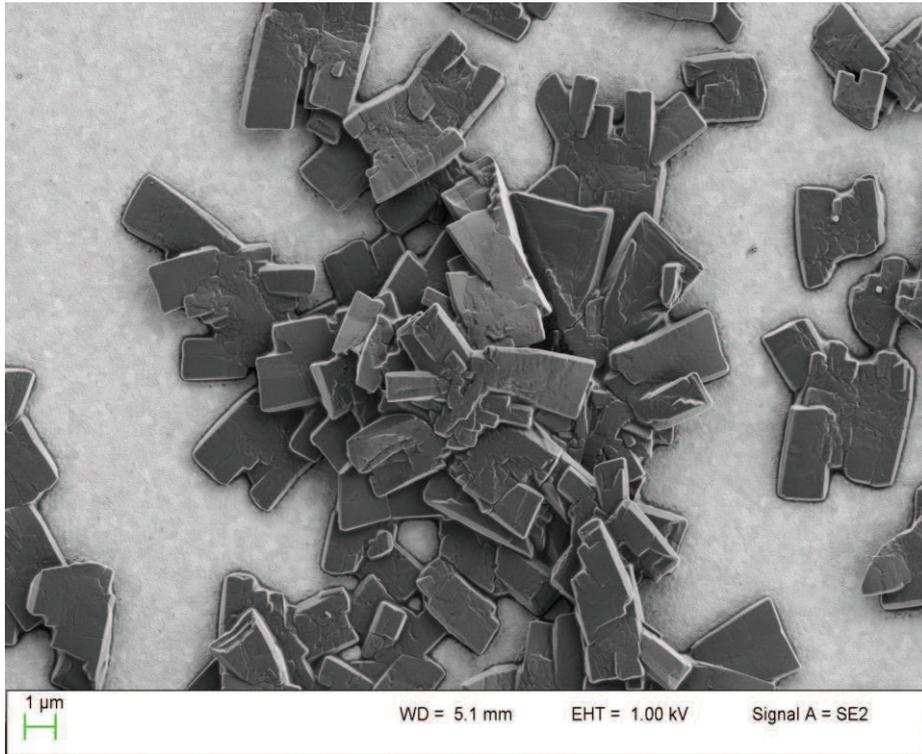
pendant 4 heures à 63°C puis laissé revenir à température ambiante. Le précipité orange formé est filtré, lavé à l'eau et au CH_2Cl_2 est séché sous vide. Le produit orange est récupéré avec un rendement de 80%.

Annexe C

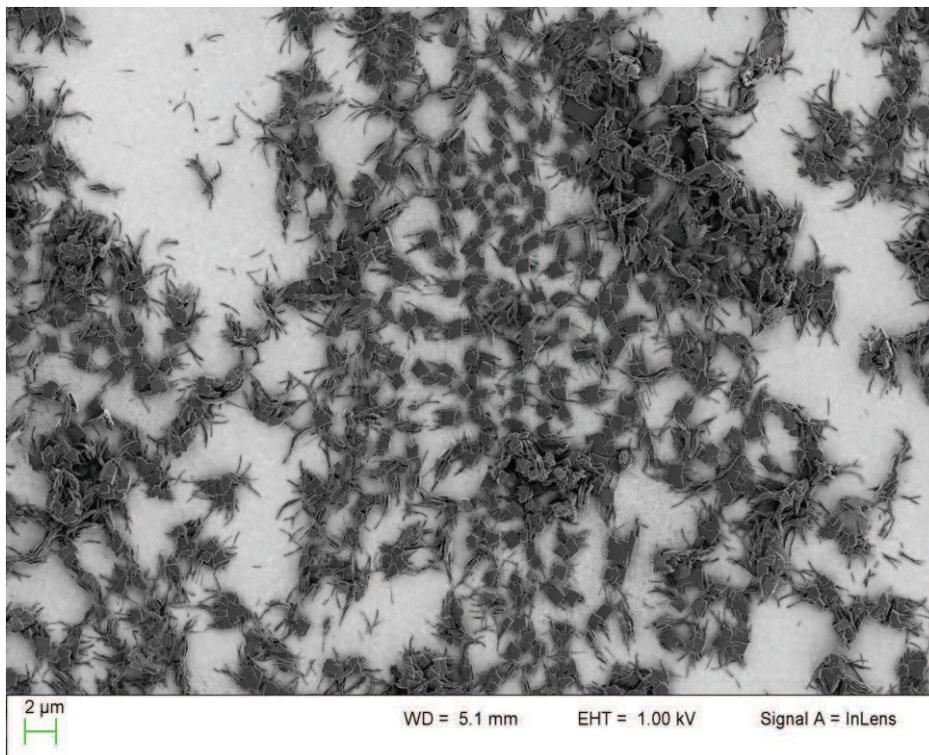
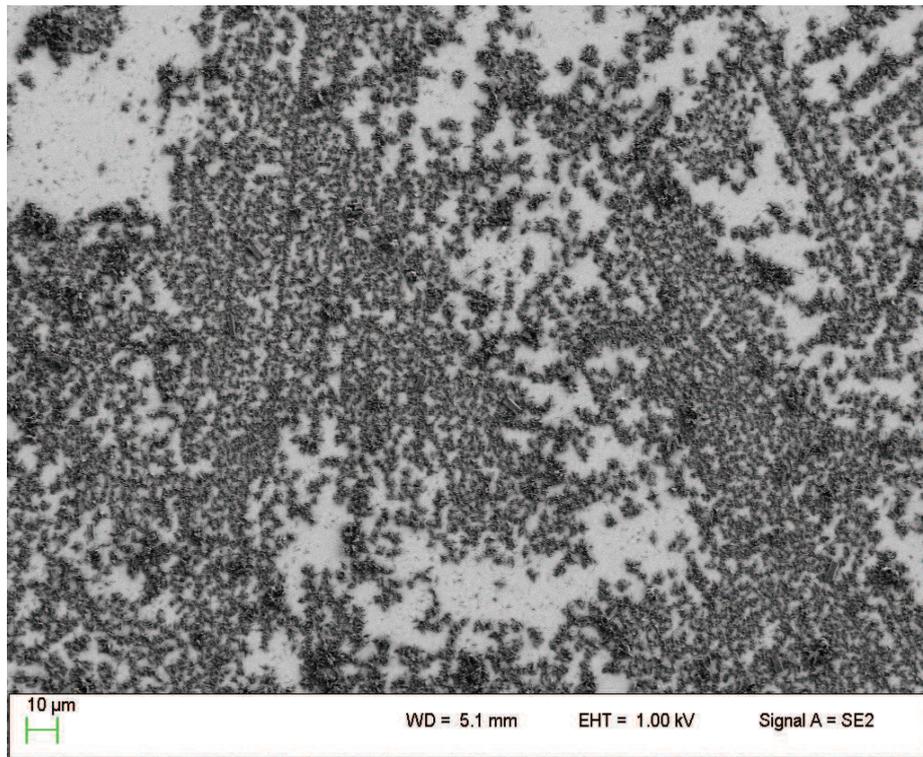
Photos MEB du POT

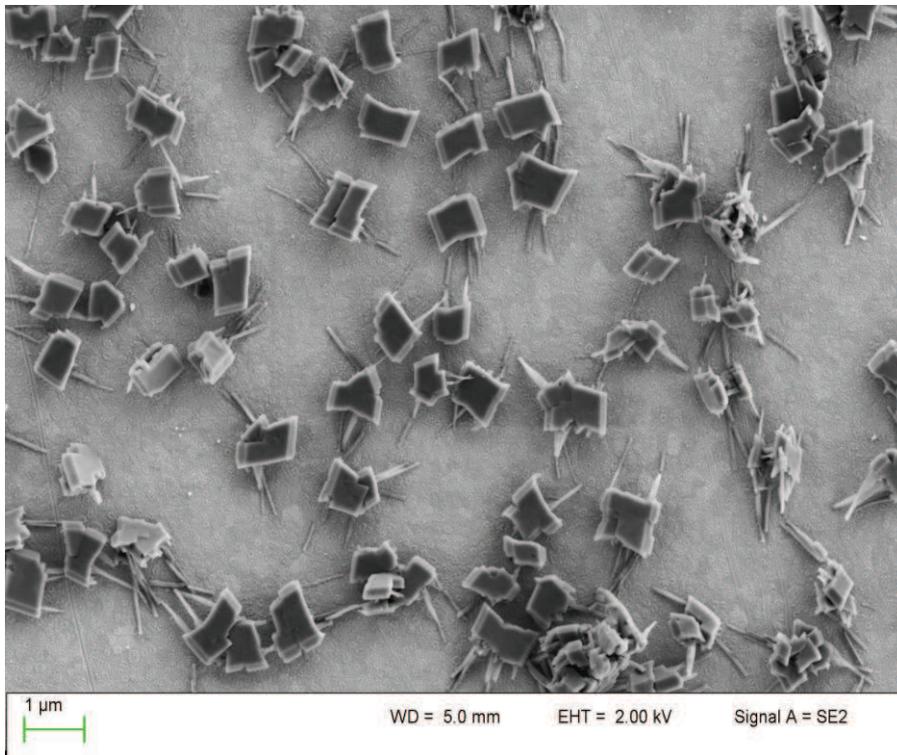
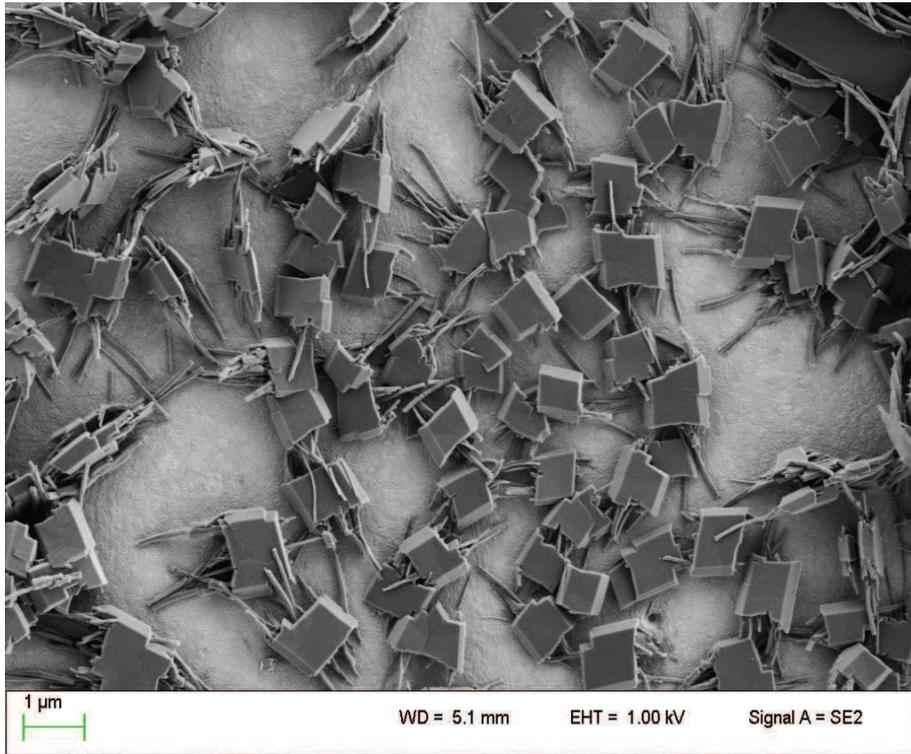
Morphologie du POT préparé par VC à partir d'une solution de 10^{-4} M en OT.

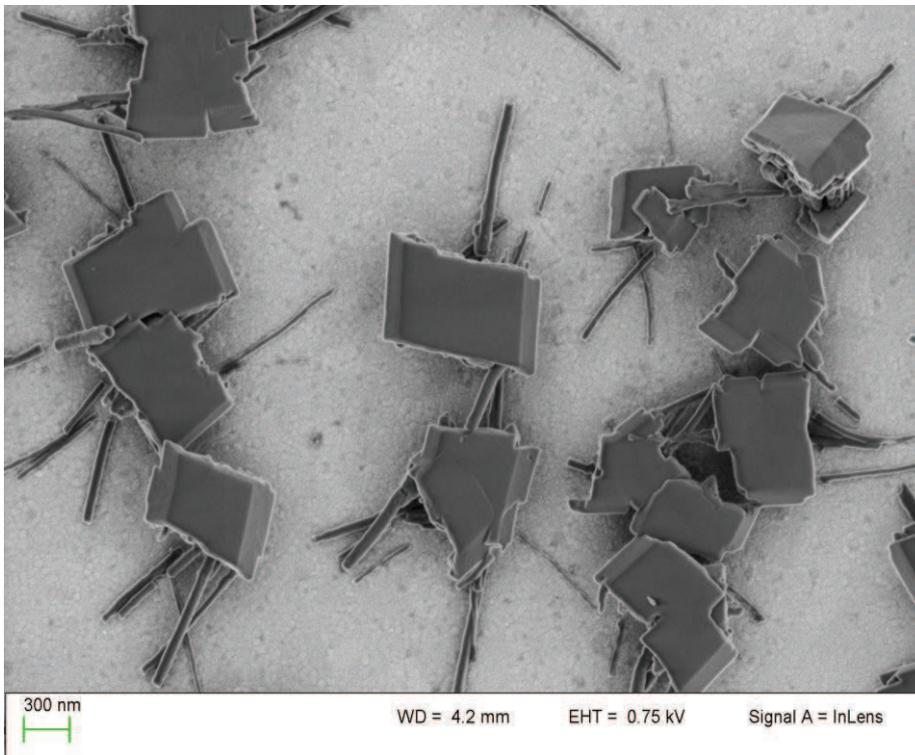
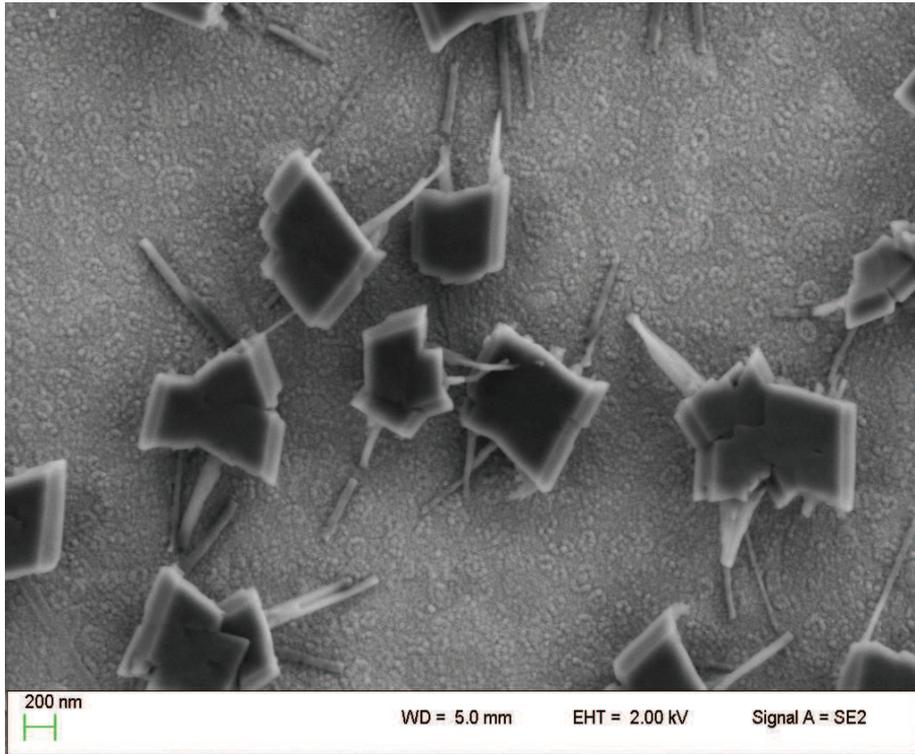




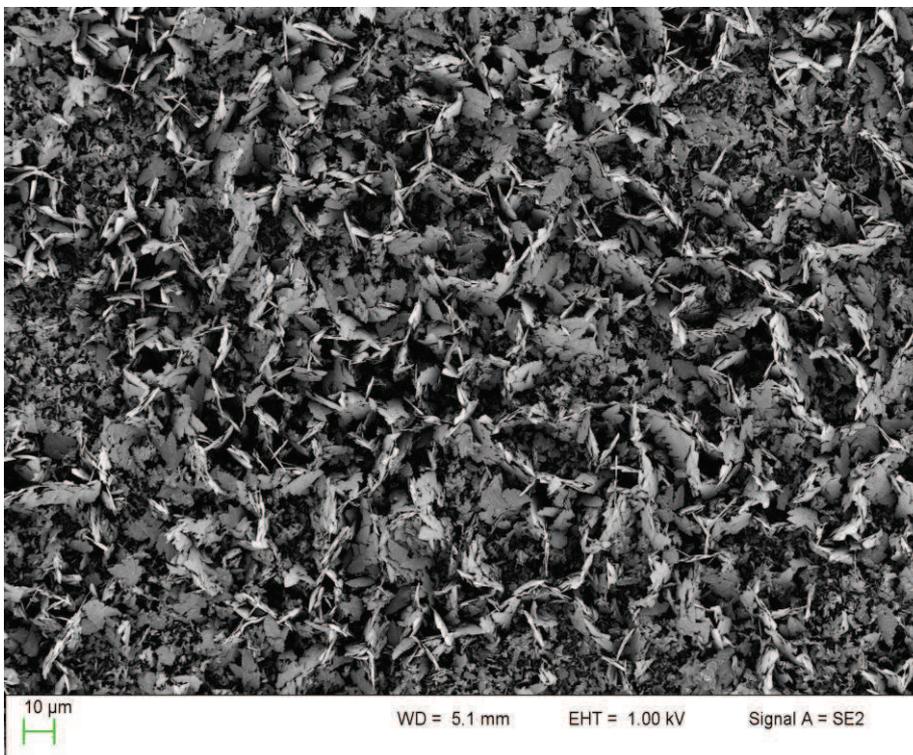
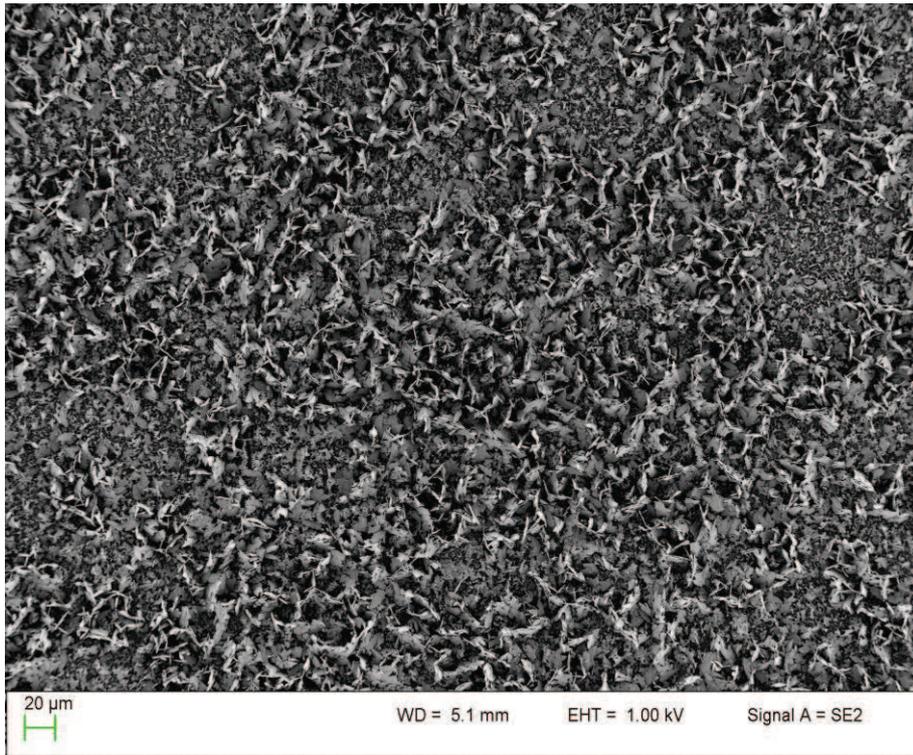
Morphologie du POT préparé par CA à partir d'une solution de 10^{-4} M en OT.

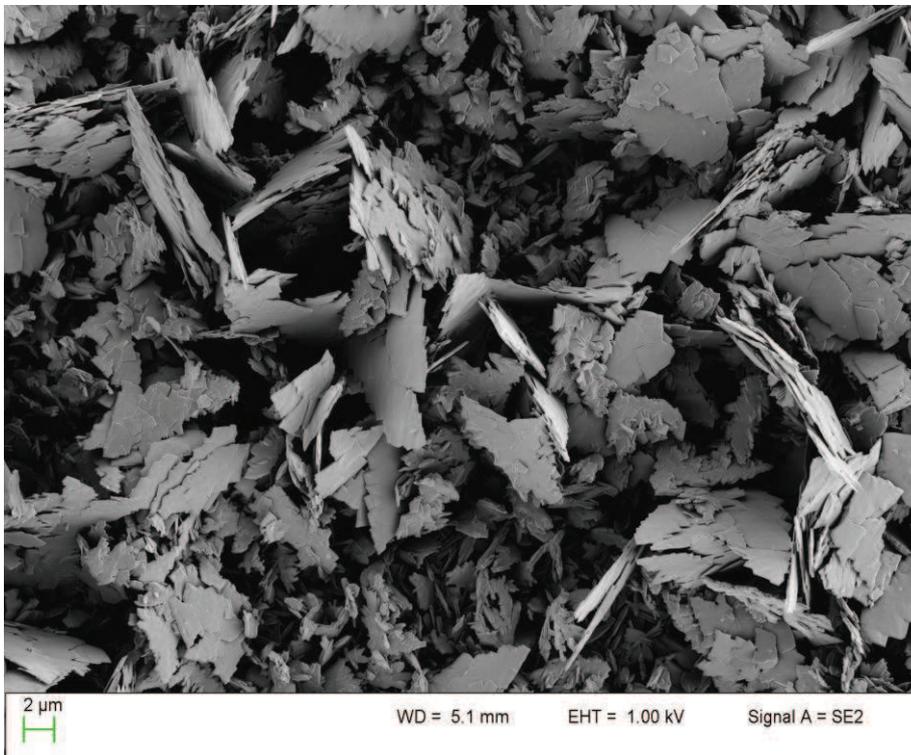
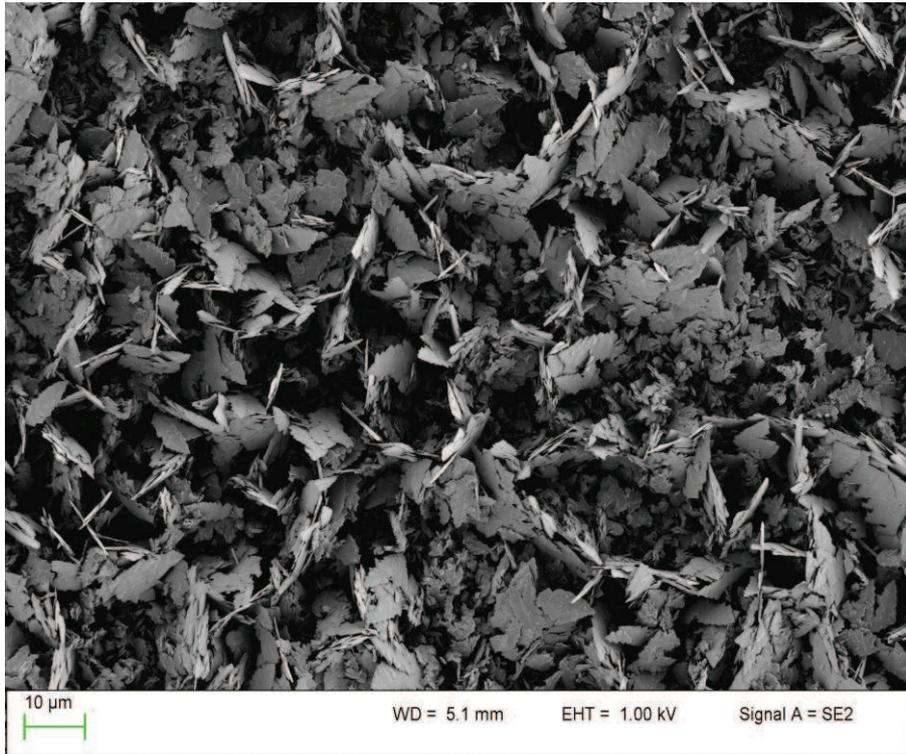


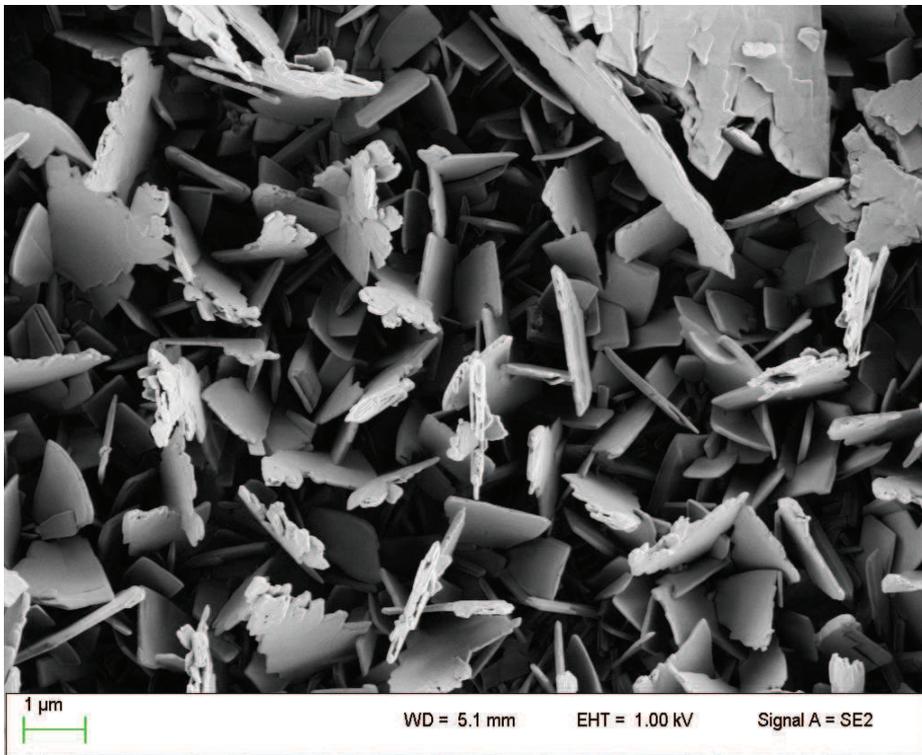
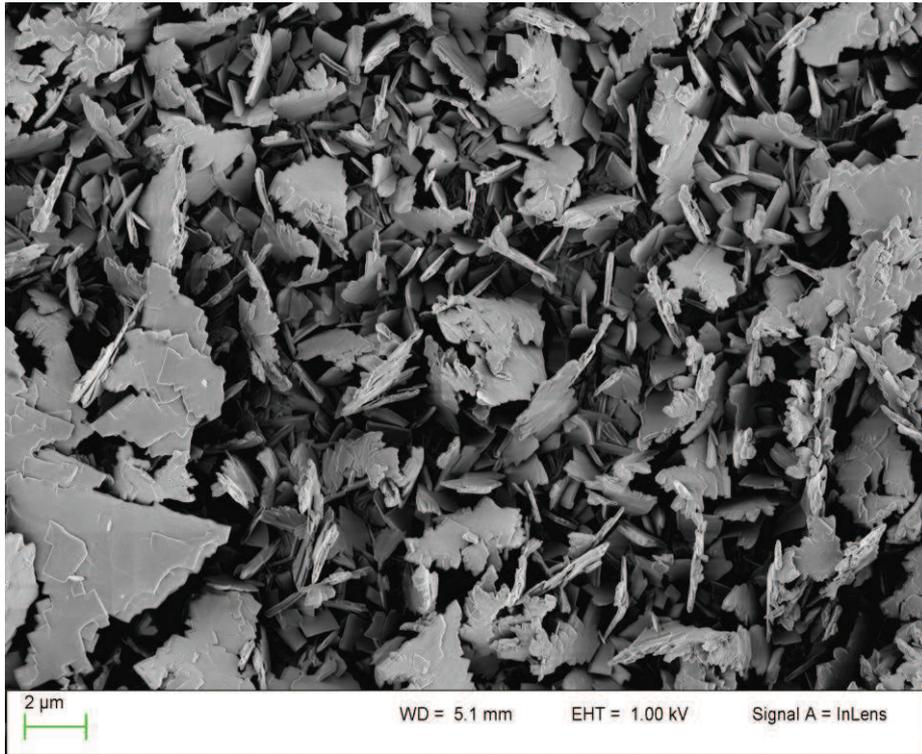




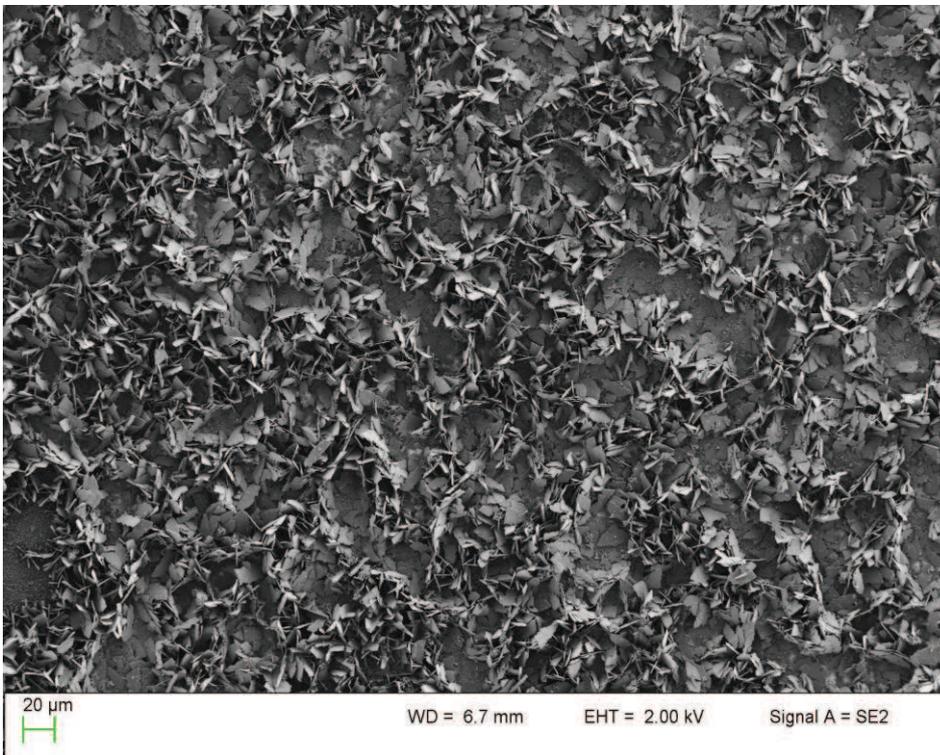
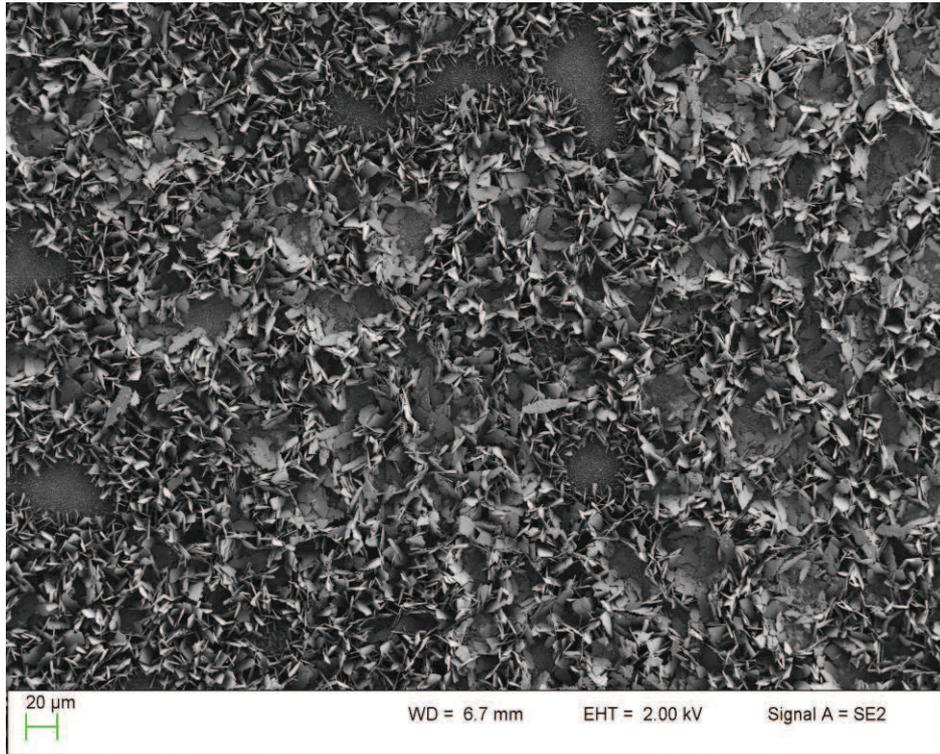
Morphologie du POT préparé par VC à partir d'une solution de 10^{-3} M en OT.

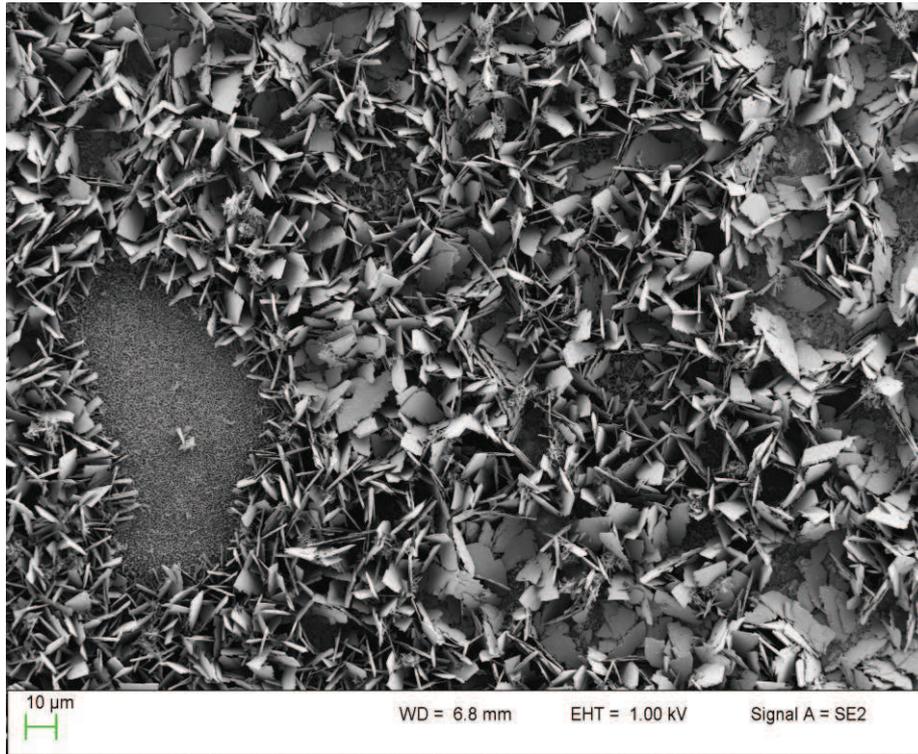


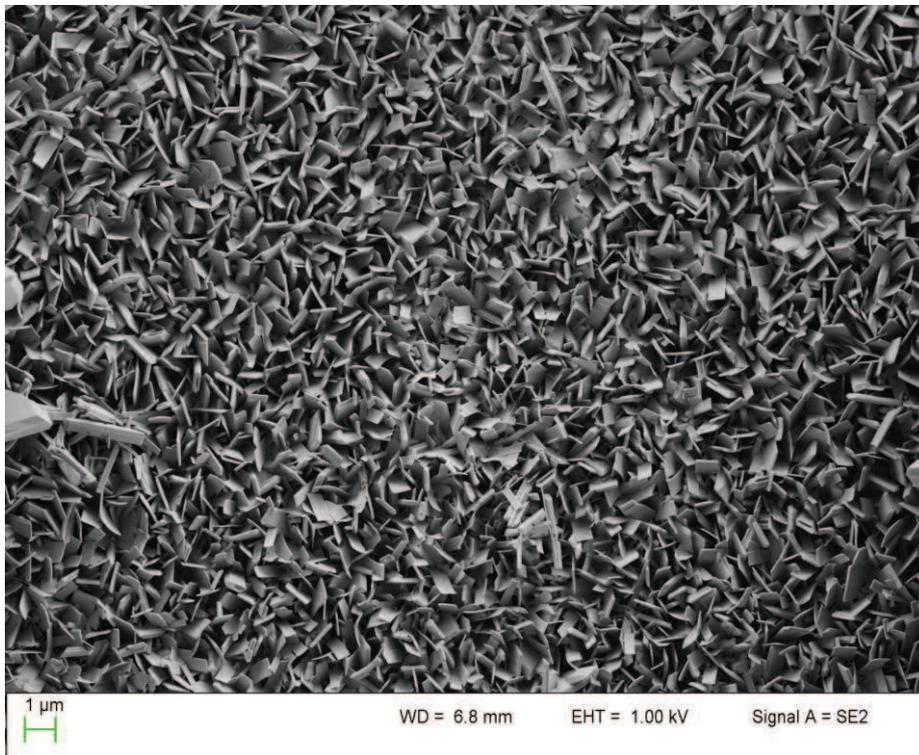


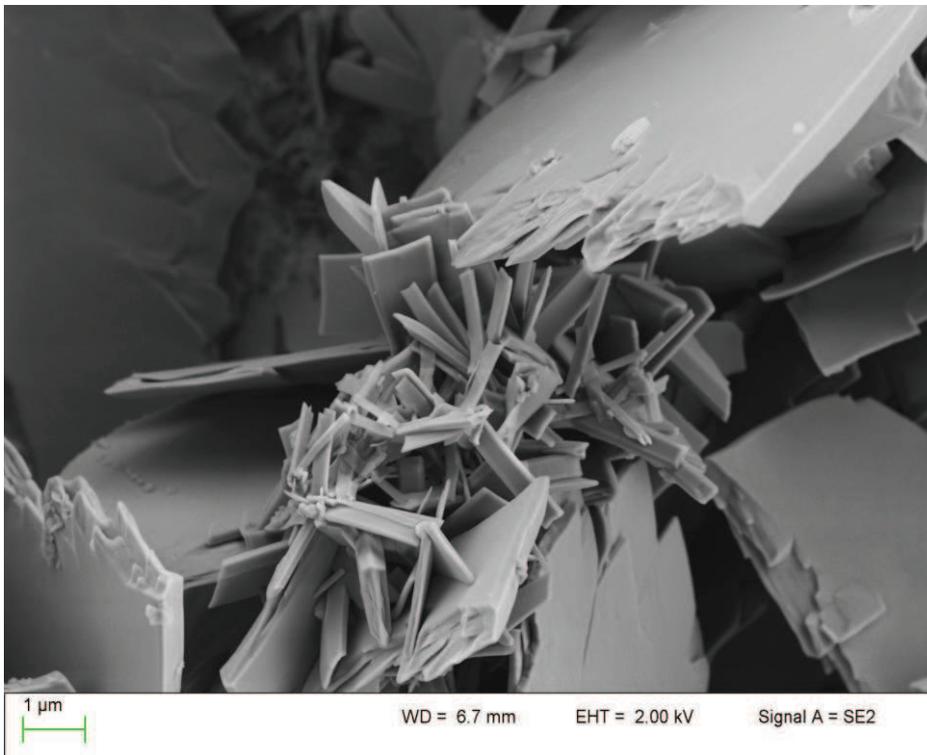
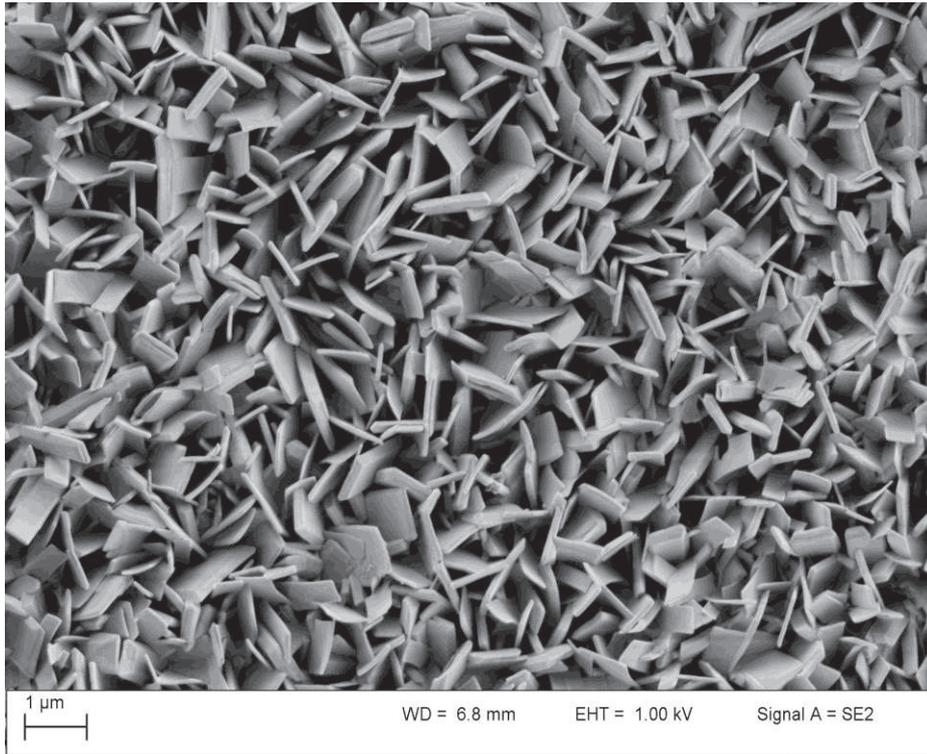


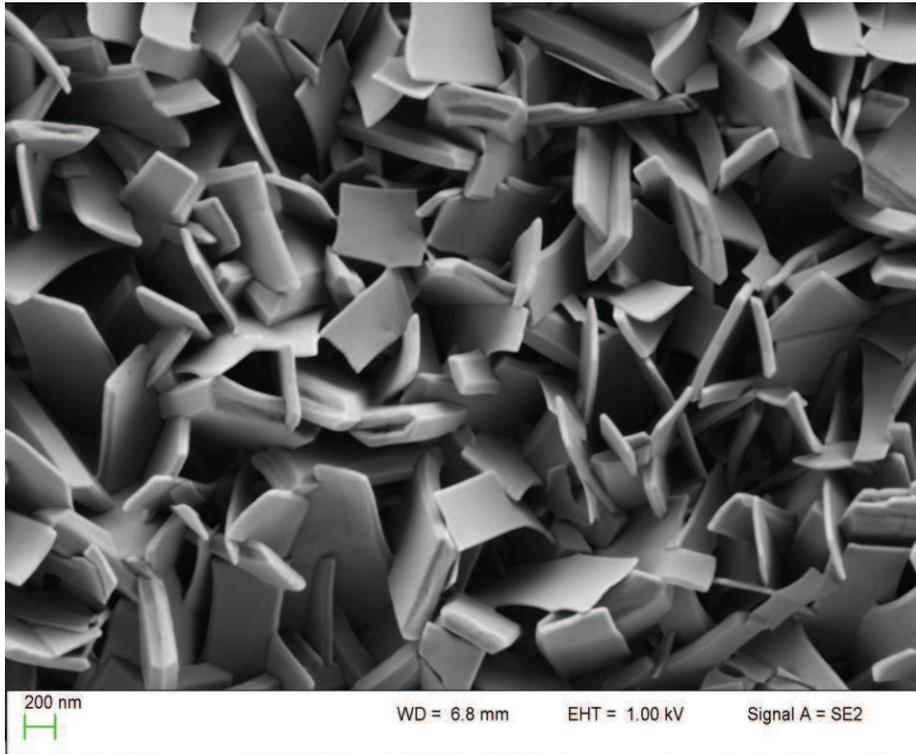
Morphologie du POT préparé par CA à partir d'une solution de 10^{-3} M en OT.











Résumé

Le présent travail constitue une modeste contribution à la caractérisation de trois polymères conjugués et à la corrélation entre leurs structures et quelques propriétés physico-chimiques. Les trois matériaux étudiés, le poly(*o*-tolidine) (*POT*), le poly(4,4''-bis(benzylidèneimino)-3,3''-diméthylbiphényle) (*PBOT*) et le poly(4,4''-bis(thiényl idèneimino)-3,3''-diméthylbiphényle) (*PTOT*), ont été synthétisés puis caractérisés par plusieurs techniques expérimentales telles que les spectroscopies infrarouge et UV-visible, la chromatographie à exclusion stérique et la RMN ¹H. Les propriétés électrochimiques et les propriétés d'émission sont aussi évoquées.

La différence de structure entre le POT et le PBOT réside dans la fonction séparant les groupements biphényles ; elle est azo (N=N) et/ou hydrazine (NH-NH) dans le premier cas et imine (C=N) dans le deuxième cas. Néanmoins, les deux polymères possèdent des valeurs de gap très proches. Cependant, leurs propriétés électrochimiques et celles d'émission sont bien distinctes. Ajoutons que les deux polyazométhines, PBOT et PTOT, ont présenté le même comportement électrochimique et la même valeur de gap optique, de l'ordre de 2.19 eV, permettant ainsi de supposer que l'effet de substitution n'a pas une grande influence sur ces matériaux.

La voltamétrie cyclique a montré que les trois matériaux ont des propriétés de conduction lorsqu'ils sont.

Mots clés: *poly(o-tolidine), polyazométhines, électropolymérisation, oxydation chimique.*

ملخص

هذا العمل المتواضع يشكّل إضافة لدراسة ثلاثة بوليميرات و محاولة للربط بين بنياتها و بعض خصائصها الفيزيائية و الكيميائية. باستعمال طرق كيميائية و كهروكيميائية، قمنا بتحضير و دراسة المكوثرات التالية :

Le poly(o-tolidine) (*POT*), poly(4,4''-bis(benzylidèneimino)-3,3''-diméthylbiphényle) (*PBOT*) et le poly(4,4''-bis(thiénylidèneimino)-3,3''-diméthylbiphényle) (*PTOT*).

لدراسة بنياتها التركيبية، استعملنا تقنيات متعددة منها مطيافية الأشعة تحت الحمراء و مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية بالإضافة إلى طريقة التفريق اللوني بعبور الهلام (SEC) و طريقة الرنين المغناطيسي النووي للبروتون ($^1\text{H RMN}$) كما تعرضنا إلى الخصائص الكهروكيميائية و كذا خصائص الانبعاث لهذه البوليميرات.

الفرق بين بنيتي البوليميرات (*POT*) و (*PBOT*) يكمن في المجموعة الوظيفية الفاصلة (الرابطة) بين ثنائيات الفينيل، فهي عبارة عن وظيفة أزو ($\text{N}=\text{N}$) و/أو هدرابين ($\text{NH}-\text{NH}$) بالنسبة للأول و وظيفة إيمين ($\text{C}=\text{N}$) بالنسبة للثاني. رغم أن البوليميران يتميزان بفجوة ضوئية جدّ متقاربة، فإن خصائصهما الكهروكيميائية و خصائص انبعاثهما مختلفة تمامًا. أما فيما يخص البوليميران (*PBOT*) و (*PTOT*) و المنتميان إلى نفس العائلة (*polyazométhines*) فقد أظهرنا نفس السلوك الكهروكيميائي و نفس الفجوة الضوئية (2.19 eV).

لإثبات النشاط الكهربائي للبوليميرات الثلاث ، استخدمنا الفولتميتري دوري.

Abstract

This work is a modest contribution to the characterization of three conjugated polymers and the correlation between their structures and some physicochemical properties. The three materials studied, poly (*o*-tolidine) (POT), poly (4,4 '-bis (benzylidèneimino) -3,3'-dimethylbiphenyl) (PBOT) and poly (4,4 '-bis (idèneimino thienyl) -3,3 '-dimethylbiphenyl) (PTOT), were synthesized and characterized by several experimental techniques such as infrared, UV-visible, size exclusion chromatography and ¹H NMR. The electrochemical properties and emission properties are also discussed.

The structural difference between the POT and the PBOT is the function between the groups biphenyls and is azo (N = N) and / or hydrazine (NH-NH) in the first case and imine (C = N) in the second case. However, both polymers have values of optical gap very similar. However, their electrochemical properties and those emissions are quite distinct. Adding that the two polyazomethines, PBOT and PTOT, showed the same electrochemical behavior and the same value of optical gap (2.19 eV), allowing to assume that the substitution effect does not greatly influence these materials.

Cyclic voltammetry showed that the three materials have conduction properties when doped.

Keywords: *poly (o-tolidine), polyazomethines, electropolymerization, chemical oxidation.*