

Généralités sur les composés dérivés du thiénothiophène

Les thiophènes constituent une famille de polymères conjugués qui deviennent conducteurs lorsque des électrons sont ajoutés ou enlevés des orbitales π conjuguées. Par ordre d'importance, ils sont : le thiéno [3,2-b] thiophène, le thiéno [2,3-b] thiophène et le thiéno [3,4-b] thiophène. Le thiéno [2,3-b] thiophène a été le premier membre de la série à être isolé. Il a été obtenu avec un rendement très faible lors du chauffage de l'acide citrique, source d'une chaîne à six carbones, avec P_4S_{10} . Des synthèses plus efficaces de celui-ci et des deux autres thiénothiophènes stables impliquent des réactions de cyclisation des thiophènes substitués.

I. Stratégie de synthèse des monomères

1. Définition

Un monomère est une molécule de petite taille et faible masse moléculaire, qui en tant qu'unité, se lie chimiquement à d'autres molécules organiques pour former un polymère supramoléculaire.

2. Objectifs

Les nouvelles molécules présentées ont été synthétisées en faisant appel à un répertoire restreint de réactions dont la majorité est très présente dans la littérature sur la synthèse de dérivés du thiophène [20]. Les réactions telles la formylation de Vilsmeier-Haack, l'alkylation par une réaction de Kumada et la bromation par le N-bromosuccinimide (NSB) furent les outils les plus communément employés lors de la préparation de nouvelles molécules électrochromes (EC).

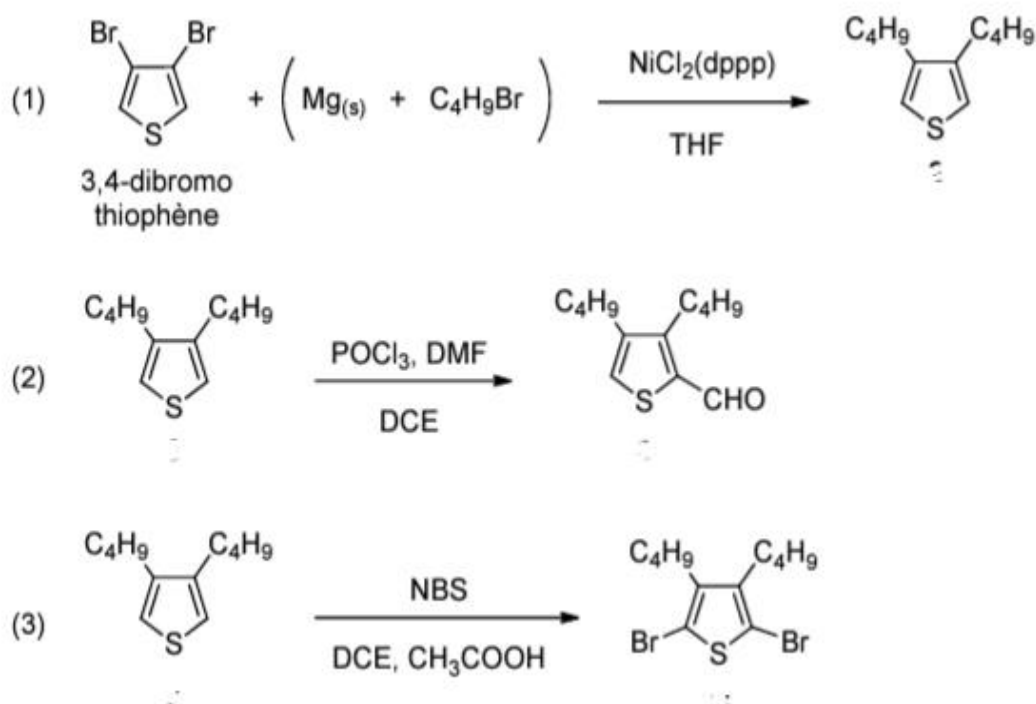


Schéma 1 Illustration des réactions les plus utilisées lors de la synthèse de nouveaux composés électrochromes.

3. Réactivité

Dans plusieurs cas la réactivité des hétérocycles aromatiques peut être comparée avec celle du benzène, même lorsqu'il est question des cycles à cinq unités. Dans le cas des cycles à cinq unités tels que le furane, le pyrrole et le thiophène, la réactivité augmente avec l'électronégativité de l'hétéroatome, puisque ceci détermine le degré d'aromaticité du système donc sa stabilité. Le soufre étant moins électronégatif que l'oxygène, le thiophène possède une aromaticité plus proche du benzène ce qui lui confère une plus grande stabilité. Ceci se traduit par une plus grande résistance aux conditions réactionnelles ardues, contrairement au furane qui possède l'hétéroatome le plus électronégatif des trois, l'oxygène, et qui est donc relativement beaucoup moins stable.

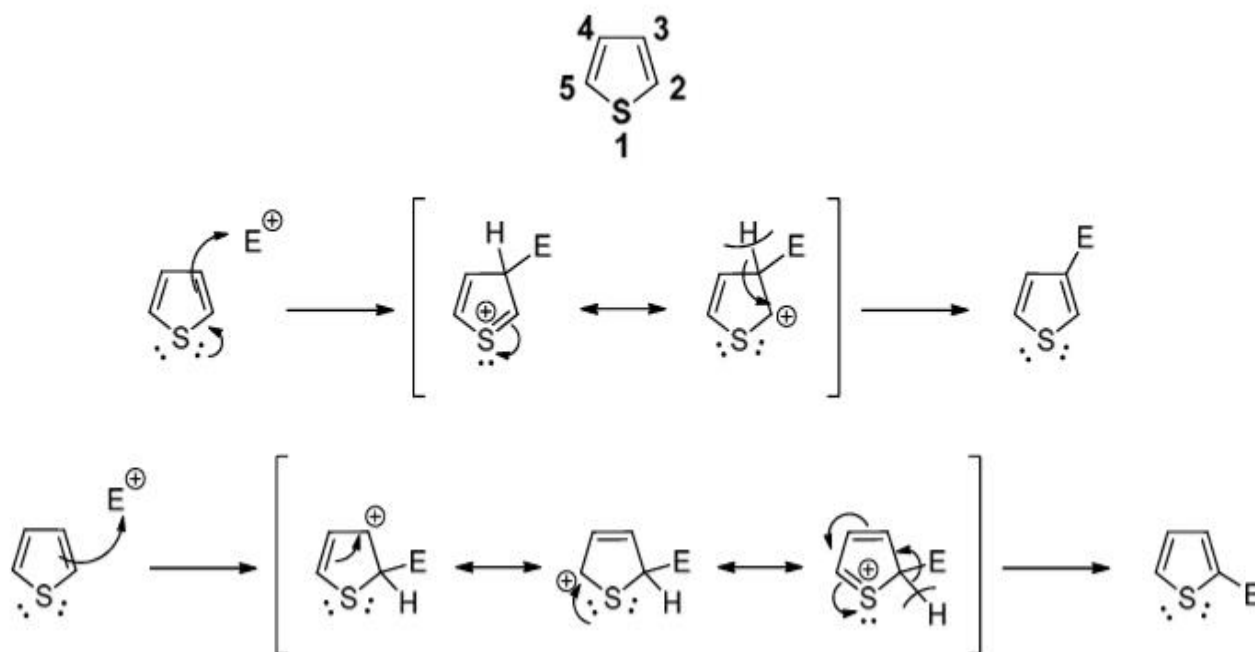


Schéma 2 Illustration la numérotation du thiophène ainsi qu'une comparaison des structures de résonance lors de la substitution électrophile sur le thiophène.

Les C2 et C5 du thiophène sont les plus réactives, due à la meilleure stabilisation par résonance de la charge positive générée lors de l'attaque de la liaison double sur un électrophile. Le schéma 2 illustre des structures de résonance qui pourraient être présente dans le cas d'une substitution en position C3 et dans le cas d'une substitution en position C2. La deuxième option présente un plus grand nombre de structure de résonance stabilisant l'intermédiaire cationique. Ceci favorise la formation de cet intermédiaire, augmentant donc la réactivité du thiophène en position C2 pour les réactions de substitutions électrophiles.

a. Synthèse de l'acide thiéno [3,4-b] thiophène-2-carboxylique

L'acide thiéno [3,4-b] thiophène s'est avéré être un monomère unique avec un effet de résonance quinone et par conséquent une excellente molécule pour les propriétés optoélectroniques. Pour une polymérisation sans modèle, sa capacité de polymérisation élevée et sa rigidité font du thiéno [3,4-b] thiophène une excellente molécule. L'acide thiéno [3,4-b] thiophène-2-carboxylique a été synthétisé à partir de 3,4-dibromothiophène.

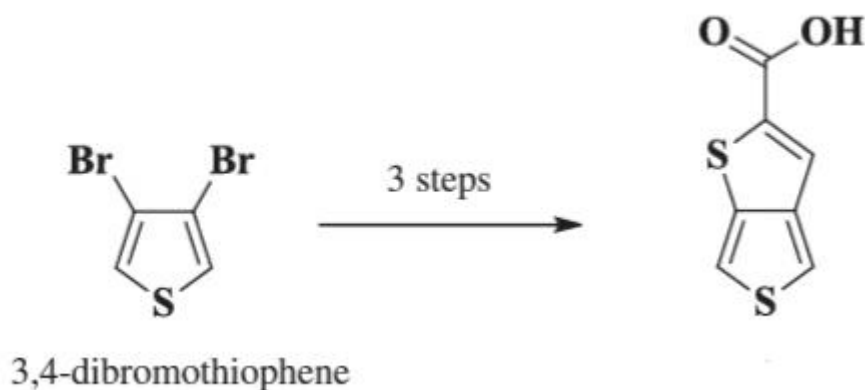


Schéma 3 Synthèse de l'acide thiéno [3,4-b] thiophène-2-carboxylique

b. Synthèse de 3,4-diamino-2,5 dicyanothiéno [2,3-b] thiophène

Les thiéno [2,3-b] thiophènes substitués et leurs méthodes de préparation sont connues dès les années 1960. Ces composés ont été étudiés et développés dans le cadre de différents projets pharmaceutiques. En fonction de la nature des substituants, ils peuvent avoir des propriétés antivirales, antibiotiques et analgésiques [21]. La synthèse des thiéno [2,3-b] thiophènes est bien décrite dans la littérature. Gomper et Coll. ont décrit en premier la préparation des composés à partir des cétènes thioacétals. La méthode a été améliorée et a fait l'objet de plusieurs publications [22]. La méthode est décrite comme suit: le malononitrile est placé en présence du carbonate de potassium, de sulfure de carbone. Le dithiolate ainsi formé réagit avec deux équivalents de chloroacétonitrile pour former le 3,4 diamino-2,5-dicyanothiéno [2,3-b] thiophène. Le rendement(Rdt) obtenu est de 50% seulement, ce qui est inférieur à ceux obtenus dans la littérature(Lit) [23] qui est de 87%.

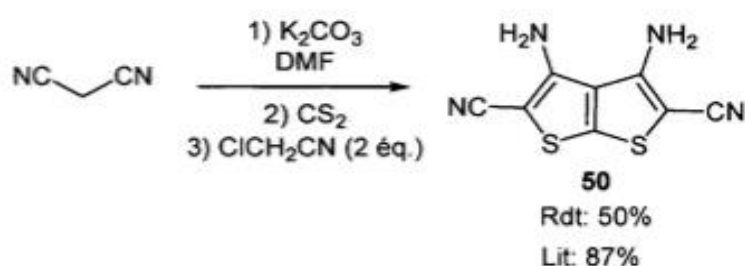


Schéma 4 Illustration de la synthèse de 3,4-diamino-2,5-dicyanothiéno [2,3-b] thiophène

c. Synthèse de 3-amino-4-cyanothiophène substitué

Dans la littérature, le 3-amino-4-cyanothiophène est obtenu;

- A partir du α -(chlorobenzylidène) malononitrile, du sulfure de sodium et un halogénure activé [24].

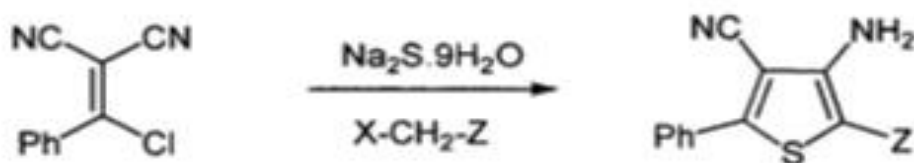


Schéma 5 Illustration de la synthèse de 3-amino-4-cyanothiophène substitué

II. Synthèse des polythiophènes

Les polythiophènes peuvent être classés en deux groupes principaux ; les polythiophènes (PT) non substitués et les PT fonctionnalisés en position 3 par de différents groupements alkyles [25]. Les poly (3-alkylthiophènes) (PAT) ont suscité à un vif intérêt depuis leur synthèse en 1985[26]. Les polythiophènes (PT) ont acquis rapidement une position prédominante parmi les polymères conducteurs grâce à la combinaison de différentes propriétés spécifiques ; stabilité [27], conductivité élevée [28], versalité structurale [29] et la possibilité d'être synthétisés par la voie électrochimique.

1. Synthèse des dérivés du thiophène

La bromation du thiophène est beaucoup plus rapide que la chloration. La bromation avec NBS dans l'hexane à température ambiante a donné du 2-bromothiophène de même en présence de $\text{HBr}/\text{H}_2\text{O}_2$. La bromation du thiophène en présence de l'éther produit exclusivement du 2,5-dibromothiophène. Cependant, la bromation du thiophène dans du chloroforme a donné du 2, 3,5-tribromothiophène, qui par réduction avec du Zn/AcOH , a donné du 3-bromothiophène, tandis qu'avec du borohydrure de sodium et du $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, il a produit le 2,3-dibromothiophène.

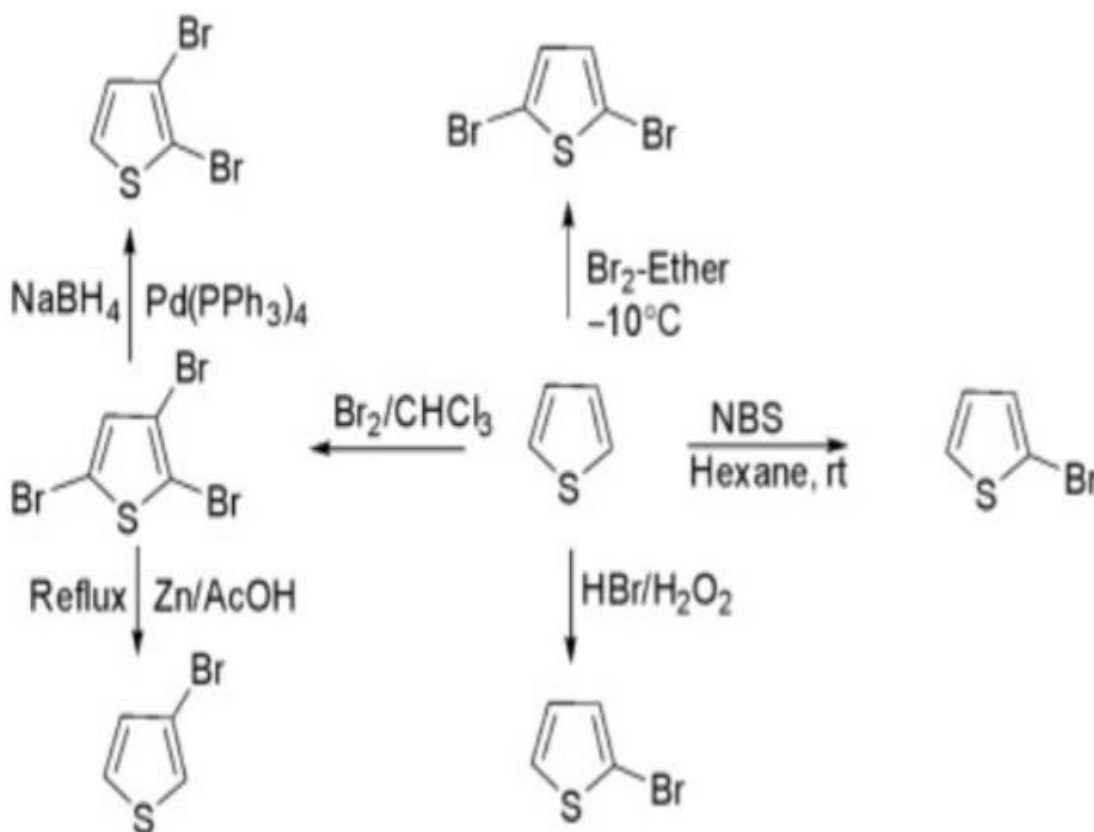


Schéma 6 Bromation du thiophène

2. Synthèse des bithiophènes

L'unité centrale comprenant un bithiophène sous forme de dialdéhydes, est préparée à partir du 2-bromo-3,4-dibutyl-5-formylthiophène, disponible commercialement en effectuant une diformylation avec le $n\text{-BuLi}$ en présence de DMF. Pour éviter l'utilisation de cette étape de formylation employant un organolithien pour le système de son homologue alkyle, car le rendement est faible, une réaction de couplage a été employée à partir de ce dérivé, dont le schéma réactionnel est représenté au schéma 7. La réaction de couplage s'est déroulée en utilisant une procédure alternative à un homo-couplage de type Ullmann, utilisant une quantité catalytique d'acétate de palladium II au lieu d'une quantité plus importante de cuivre comme catalyseur [30]. Cette méthode qui requiert également moins de réactifs métalliques qu'un couplage de Suzuki ou de Stille a été sélectionnée pour sa compatibilité avec les groupements aldéhydes qui pourraient être réduits par d'autres réactions de couplage telles celles utilisant du palladium sur le carbone activé en présence d'agents réducteurs comme le zinc ou le triéthylamine (TEA) [31].

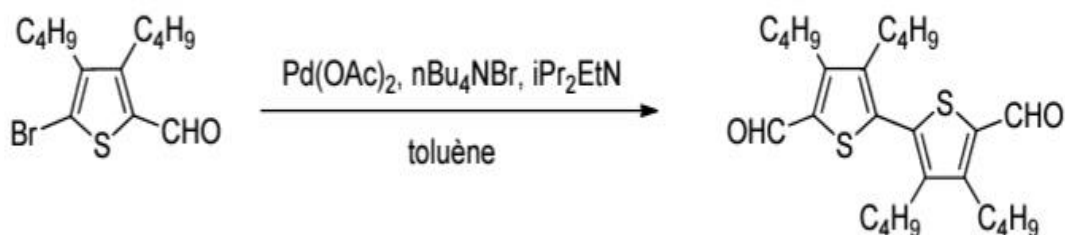


Schéma 7 Réaction homocouplage en présence d'acétal de palladium II.

De plus, puisque le couplage a été effectué directement à partir du dérivé de thiophènes possédant une fonction aldéhyde, plusieurs inconvénients de synthèse ont pu être éliminés. Il est très facile d'obtenir le composé mono-formylé par réaction de Vilsmeier-Haack. Ensuite, l'autre composé est obtenu en réagissant le composé mono-formylé avec du N-bromosuccinimide (NBS). Cette étape se déroule également avec un bon rendement, contrairement à la monobromation du thiophène lorsque les positions C2 et C5 sont libres [32]. La synthèse nécessite la voie de synthèse inverse, ou la bromation se déroule en premier, suivie de la formylation schéma 8.

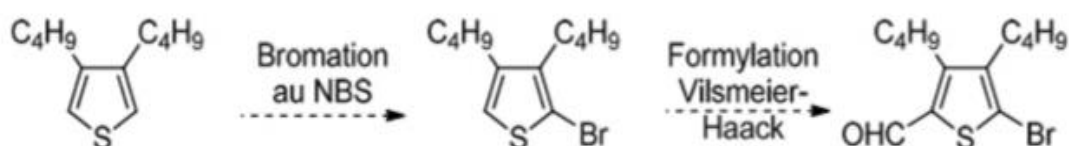


Schéma 8 Illustration de la voie de synthèse inverse d'un bithiophène

3. Synthèse des terthiophènes

Lors de la synthèse du terthiophène alkyle électrochrome 24, c'est la méthode de couplage Suzuki-Miyaura qui fit le premier choix pour ses nombreux avantages face à d'autres méthodes courantes de couplage. Ces avantages ressortent surtout lors de la comparaison entre le couplage de Suzuki et le couplage de Stille. Le premier est basé sur la formation d'un lien carbone-carbone entre un substituant halogène et un substituant comportant un ester boronique, en présence d'un catalyseur de palladium. Le deuxième passe par la formation

d'un dérivé stannique, employant une quantité stoechiométrique de *n*-BuLi et de réactif de Stille comme le chlorure de tributylétain comme le schéma 9. Ce dernier peut ensuite réagir avec un substrat halogène en présence d'un catalyseur de palladium comme c'est le cas du couplage de Suzuki, mais au lieu d'être en présence d'une base faible relativement peu toxique comme le carbonate de potassium, on utilise un excès de fluorure de césium toxique et corrosif ainsi qu'une quantité catalytique d'iodure de cuivre toxique lui aussi pour mieux activer le dérivé stannique.

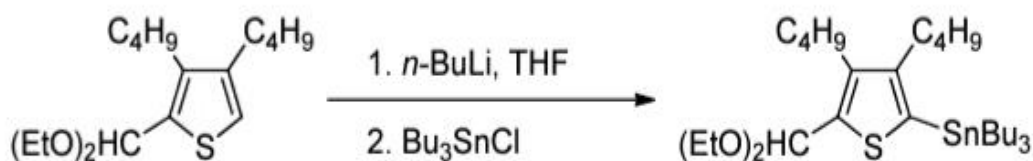


Schéma 9 Illustration de la préparation d'un terthiophène

Il a été estimé que la réaction suivante procéderait de façon à obtenir le dérivé de terthiophène diformylé directement par couplage Suzuki-Miyaura évitant ainsi l'usage de divers réactifs métalliques nécessaire au couplage de type Stille schéma 10. Ce fut le cas mais avec un rendement extrêmement faible d'environ 5% avec la formation significative du produit homocouple comme sous-produit.

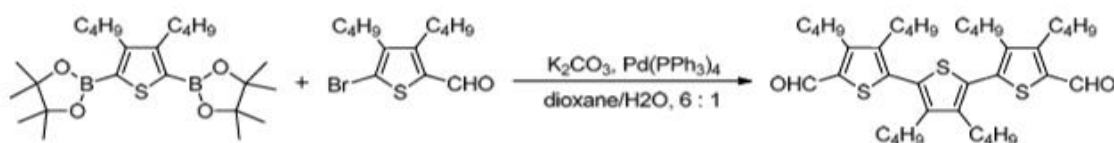


Schéma 10 Illustration de la réaction de Suzuki

4. Synthèse chimique

La synthèse chimique des PT présente deux avantages comparé à la voie électrochimique: une meilleure sélection des monomères, et en utilisant des catalyseurs appropriés, la possibilité de produire des PT substitués parfaitement régioréguliers [33]. Les premières synthèses

planifiées utilisant une polymérisation métal-catalysée du 2,5-dibromothiophène ont été reportée de manière indépendante de deux groupes en 1980[34]. Yamamoto et al. ont utilisé du zinc dans le tétrahydrofurane (THF) et du nickel-dichlorure de bipyridine, analogue au couplage de Kumada des réactifs de Grignard pour les halogénures d'aryles. Lin et Dudek ont également utilisé du magnésium dans le THF, mais avec une série de catalyseurs acétylacétonate ($\text{Pd}(\text{acac})_2$, $\text{Ni}(\text{acac})_2$, $\text{Co}(\text{acac})_2$ et $\text{Fe}(\text{acac})_3$) [35].

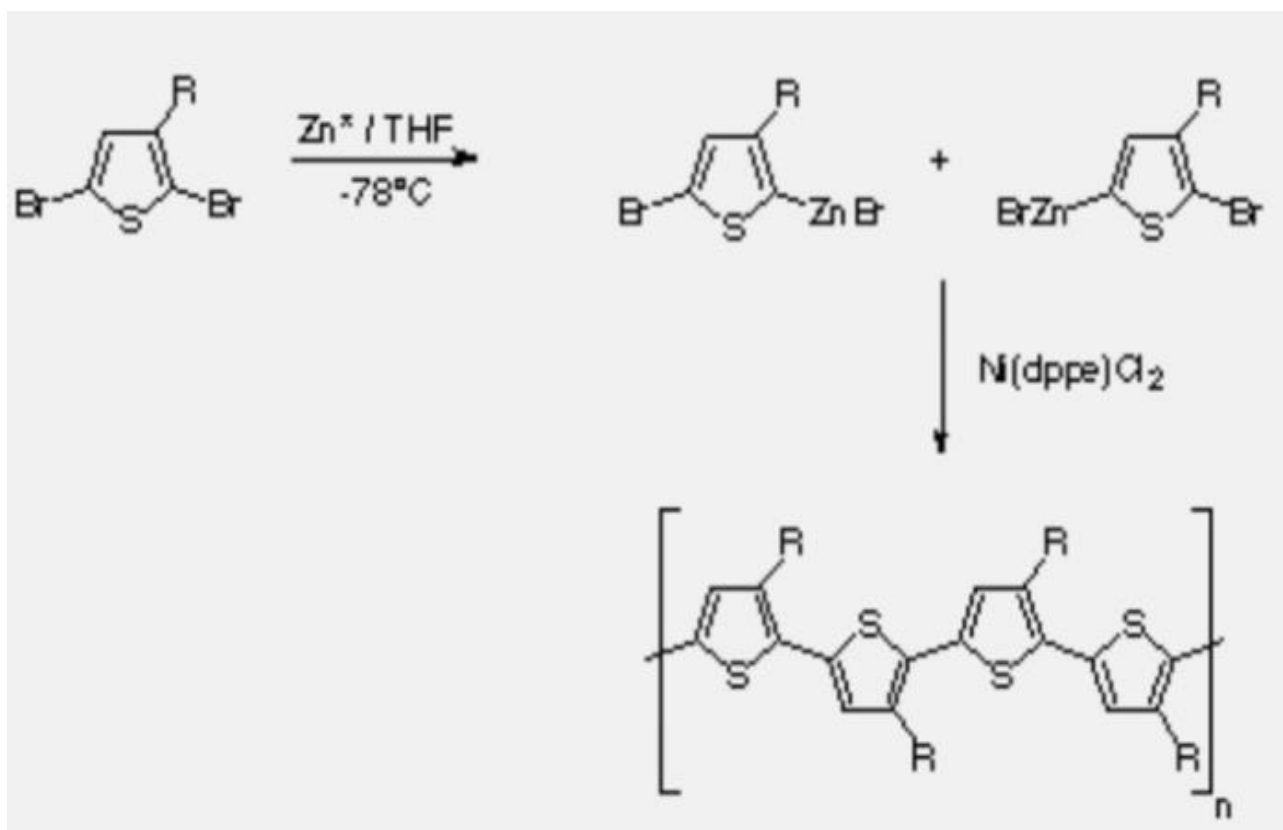


Schéma 11 Méthode de couplages croisés pour la préparation des PAT.

5. Synthèse électrochimique

La synthèse électrochimique présente de nombreux avantages : absence de catalyseur, rapidité, simplicité, greffage direct du PT a la surface d'une électrode et possibilité de caractériser in situ le polymère formé par des techniques électrochimiques ou spectroscopiques et bien sûr la possibilité de contrôler l'épaisseur du film par la chaîne déposée. L'électropolymérisation du thiophène débute par la formation du cation à l'anode lorsqu'un potentiel égal ou supérieur au potentiel d'oxydation du monomère est appliqué schéma 12.

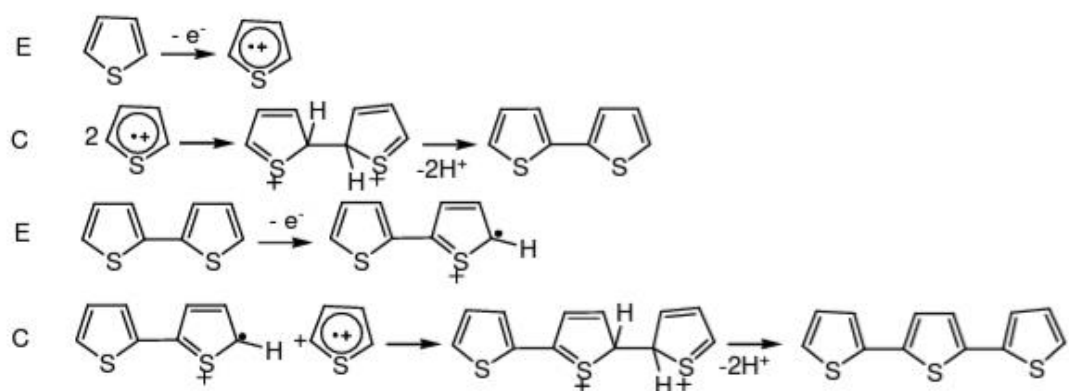


Schéma 12 Illustration de la synthèse électrochimique

La première étape électrochimique E consiste à l'oxydation du thiophène en radical cation, qui va se coupler pour former un dihydrodimère. Ce dernier va perdre deux protons et par réaromatisation pour former le dimère neutre. En fin la réaromatisation constitue la force motrice de l'étape chimique C. Le dimère plus facilement oxydable que le monomère est rapidement converti en cation radical et la polymérisation se poursuit par la succession d'étapes électrochimiques et chimiques.

La synthèse des composés dérivés du thiénothiophène a des propriétés originales qui ouvrent de nombreuses potentialités dans le domaine des conducteurs électriques des matériaux d'électrodes ou des semi-conducteurs organiques (figure 16).

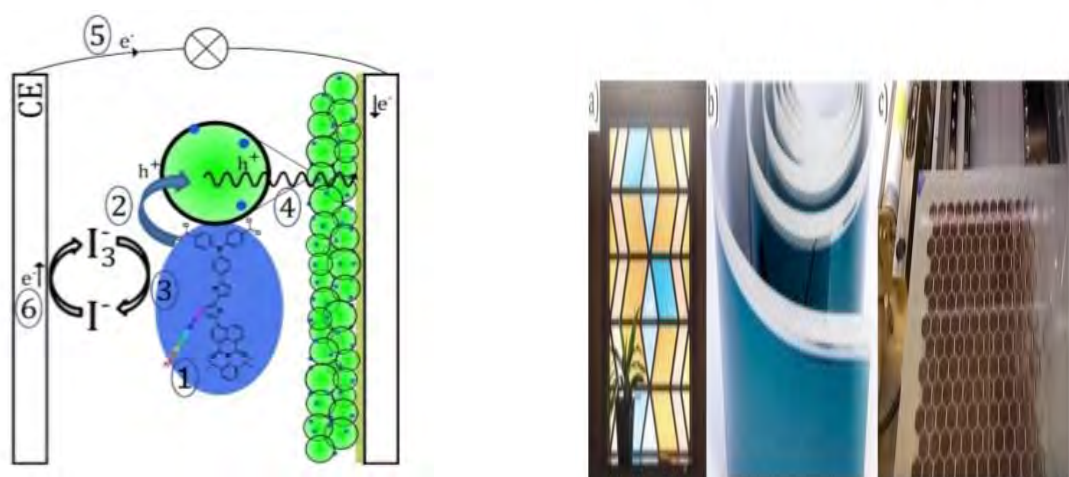


FIGURE 15 conducteurs électriques et cellules solaires