

Sommaire

Introduction Générale	1
Chapitre1 Etude des propriétés de mouillage	2
I.Adhésion et mouillage	2
1.Adhésion	2
a.Définition	2
b.Mécanisme d'adhésion directe	2
2.Mouillage	4
II. L'hydrophobie	5
1.Définition	5
2. La Super hydrophobie	6
3.Grandeurs physiques concernées : angle d'avancée, angle de reculée, Hystérèse de l'angle de contact.	7
III. Les surfaces super hydrophobes	9
1.Définition	9
2.Surfaces naturelles.....	9
3.Surfaces biomimétiques	11
4.Surfaces textiles	12
Chapitre2 Généralités sur les composés dérivés du thiénothiophène.....	13
I. Stratégie de synthèse des monomères	13
1.Définition.....	13
2.Objectifs	13
3.Réactivité.....	14
a.Synthèse de l'acide thiéno [3,4-b] thiophène-2-carboxylique	15
b.Synthèse de 3,4-diamino-2,5 dicyanothiéno [2,3-b] thiophène.....	16
c.Synthèse de 3-amino-4-cyanothiophène substitué.....	16
II . Synthèse des polythiophènes	17
1.Synthèse des dérivés du thiophène	17
2.Synthèse des bithiophènes	18
3.Synthèse des terthiophènes.....	19
4.Synthèse chimique.....	20
5.Synthèse électrochimique	21
Conclusion générale	23
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	24

LISTE DES SCHEMAS ET FIGURES

FIGURE 1 Le travail séparant les faces	4
FIGURE 2 Energie interfaciale	4
FIGURE 3 Les deux états de mouillage : mouillage partiel / mouillage complet.....	5
FIGURE 4 Energie libre des surfaces.....	5
FIGURE 5 Goutte d'un liquide en équilibre sur une surface idéale.....	6
FIGURE 6 Théorie de la super hydrophobie.....	6
FIGURE 7 L'effet lotus avec deux gouttes d'eaux.	7
FIGURE 8 θ_a l'angle d'avancée et θ_r l'angle de reculée	7
FIGURE 9 Angle d'avancée θ_a et angle de reculée θ_r	8
FIGURE 10 Angle d'avancée et de reculée sur un plan incliné juste avant le début du mouvement de la goutte.....	8
FIGURE 11 Goutte d'eau sur une feuille de lotus.....	Erreur ! Signet non défini.
FIGURE 12 Gouttelettes d'eau sur des feuilles de grande capucine, le manteau de Notre-Dame et le Lupin.....	10
FIGURE 13 Araignée d'eau sur une surface d'eau (gauche), S'encra récupérant de l'eau potable (droite).	11
FIGURE 14 Différentes surfaces texturées	11
FIGURE 15 Liquide déposé sur des cylindres de rayon R espacé d'une distance D	12
FIGURE 16 Conducteurs électriques et cellules solaires.....	22
 Schéma 1 Illustration des réactions les plus utilisées lors de la synthèse de nouveaux composés électrochromes.	14
Schéma 2 Illustration de la numérotation du thiophène ainsi qu'une comparaison des structures de résonance lors de la substitution électrophile sur le thiophène.....	15
Schéma 3 Synthèse de l'acide thiéno [3,4-b] thiophène-2-carboxylique	16
Schéma 4 Illustration de la synthèse de 3,4-diamino-2,5-dicyanothiéno [2,3-b] thiophène	16
Schéma 5 Illustration de la synthèse de 3-amino-4-cyanothiophène substitué	17
Schéma 6 Bromation du thiophène.....	18
Schéma 7 Réaction homocouplage en présence d'acétal de palladium II.....	19
Schéma 8 Illustration de la voie de synthèse inverse d'un bithiophène	19
Schéma 9 Illustration de la préparation d'un terthiophène.....	20
Schéma 10 Illustration de la réaction de Suzuki.....	20
Schéma 11 Méthode de couplages croisés pour la préparation des PAT.	21
Schéma 12 Illustration de la synthèse électrochimique.....	22

LISTE DES ABREVIATIONS

acac	acétylacétonate
dppp	1-3- diphénylphosphinopropane
DCE	Dichloroéthane
DMF	Diméthylformamide
EC	Electrochrome
Lit	Littérature
n-BuLi	n-butyllithuim
NBS	N-bromosuccinimide
PAT	Poly (3-alkylthiophene)
PT	Polythiophènes
Rdt	Rendement
TEA	Triéthylamine
THF	Tétrahydrofurane

Introduction Générale

Depuis les années 1940, de nombreuses études s'intéressent aux surfaces super hydrophobes naturelles [1]. La feuille de lotus est classiquement citée comme exemple pour les surfaces dont la super hydrophobie confère la propriété autonettoyante. Quand la pluie tombe sur une feuille de lotus, les gouttes d'eau prennent une forme quasiment sphérique roulent en emportant toute la saleté et les débris avec elles [2]. Cette capacité de faire perler complètement l'eau et ainsi de laver très efficacement les contaminations est appelée << effet lotus >> [3]. Cet effet est aussi observé sur de nombreuses autres espèces de plantes ou insectes comme le lupin, la grande capucine ou encore l'araignée d'eau [4]. Son analyse a permis de déduire que << l'effet lotus >> est souvent le résultat d'une combinaison d'une rugosité hiérarchique et d'un matériau de faible énergie de surface [5]. Ainsi, une goutte posée sur une telle surface est à l'état << fakir >> la goutte est posée sur les sommets des aspérités de la surface et sur des poches d'air piégé. Ainsi, plusieurs techniques expérimentales ont été mises en place pour la réalisation des échantillons aux rugosités contrôlées comme la lithographie, le traitement plasma ou l'auto-assemblage. Ceci a permis de comprendre et d'étudier plus en détails l'impact des hétérogénéités physiques sur les propriétés de mouillages de ces surfaces non-mouillantes [6]. De plus, les surfaces autonettoyantes ont trouvé des applications intéressantes telles que des dispositifs biomédicaux, des revêtements autonettoyants pour les fenêtres ou les panneaux solaires, les peintures extérieures des bâtiments, des ustensiles, des tuiles [7]. Dans de nombreuses applications technologiques, les phénomènes physiques en jeu aux interfaces jouent un rôle majeur [8]. Dans le domaine industriel le développement de polymères pour la réalisation des collages a largement contribué à l'accroissement des études sur les mécanismes physico-chimiques intervenant dans les phénomènes d'adhésion de surfaces.

Le travail de ce manuscrit s'intéresse à l'étude bibliographique des propriétés de mouillage des composés dérivés du thiénothiophène.

Ce document est constitué de deux chapitres. Le premier chapitre est consacré aux différents phénomènes d'adhésion et de mouillage des différents types de surfaces super hydrophobes et le deuxième chapitre traitera les différentes méthodes de synthèses des monomères et des polythiophènes. Ce mémoire se termine par une conclusion générale et une perspective.

Chapitre1 Etude des propriétés de mouillage

Le « mouillage » se produit lorsqu' un liquide s'écoule ou s'étale quand il est appliqué à la surface d'un solide. Le mouillage permet à la colle d'établir un contact intime avec la surface d'un matériel à coller. En fonction de l'énergie de surface du matériel, une colle mouillera naturellement et coulera sur la surface ou on aura tendance à perler. Un bon mouillage est une condition nécessaire pour un collage. Les propriétés de mouillage jouent un rôle important dans de nombreuses applications industrielles. Certaines technologies appliquées aux poudres, telles que la graduation, la désagrégation de particules ou de dissolution, nécessitent probablement la mise en contact des solides divisés avec un substrat liquide. En effet, la tendance à mouiller est déterminée par l'équilibre entre les forces d'adhésion qui opèrent entre le solide et les autres phases.

I. Adhésion et mouillage

1. Adhésion

a. Définition

On peut définir l'adhésion comme étant un phénomène interfacial dans lequel des forces physiques et/ou chimiques se créent entre deux surfaces mises en contact. En d'autres termes, la force d'adhésion est une mesure du degré d'attraction entre deux surfaces et c'est donc l'étude des deux matériaux [9]. Néanmoins, l'adhérence est la propriété de résistance à la rupture de ces deux surfaces. C'est un phénomène qui s'oppose au glissement de deux surfaces en contact. La notion d'adhésion est souvent relative en l'interface en deux solides élastiques ou deux milieux viscoélastiques. La mouillabilité d'une surface n'est en fait qu'une variante de cette propriété dans son application aux interfaces liquides-solides. Elle caractérise l'adhésion d'un liquide à la surface d'un solide.

b. Mécanisme d'adhésion directe

La compréhension du phénomène d'adhésion a fait l'objet de nombreux travaux compte tenu de l'importance grandissante des structures collées dans les domaines de production d'automobiles, l'aéronautique, la biologie, le packaging.

On peut classer les théories développées afin de caractériser l'adhésion entre milieux en 6 catégories.

-L'ancrage mécanique

En 1925, Mac Bain et Hopkins [10] ont été les premiers à proposer la théorie mécanique de l'adhésion. Leur modèle attribue l'origine de l'adhésion à l'accrochage du revêtement à la surface des substrats dans les aspérités, les cavités et les pores. Ils envisagent alors une interpénétration "macroscopique" entre les deux matériaux en contact.

-La théorie physique de l'adsorption

Selon cette théorie, l'adhésion est le résultat de liaisons intermoléculaires qui ne se produisent qu'à très faibles distances entre les molécules du polymère et celles du substrat. Ces forces sont connues sous le nom de forces de Van Der Waals.

-La théorie de l'inter-diffusion

Cette théorie développée par Voyuskii (1971) [11] repose sur le phénomène de la diffusion. Elle est principalement utilisée pour décrire l'adhésion de deux matériaux de même nature. Pour les polymères, l'inter-diffusion se traduit par un enchevêtrement des macromolécules au niveau de l'interface des deux polymères assemblés. La diffusion est régie par des paramètres thermodynamiques (compatibilité entre les deux matériaux assemblés) et cinétiques (lié à la capacité des macromolécules à venir s'enchevêtrer dans l'autre matériau).

-La théorie de liaisons chimiques

La théorie chimique a été proposée par Buchan et Rae (1946) [12]. L'adhésion est basée ici sur la formation de liaisons chimiques iono-covalentes. Ces liaisons sont parmi les plus fortes (jusqu'à 1000 kJ.mol^{-1}) : elles assurent aux assemblages collés une résistance à la rupture importante et une meilleure durabilité, contrairement aux liaisons de type Van Der Waals ou liaisons Hydrogène.

-La théorie électrique

Pour expliquer le phénomène de l'adhésion, cette théorie, proposée par Deryagin (1948) [13] par le biais d'un transfert d'électrons, lié à des propriétés électroniques différentes d'un métal et d'un polymère. La double couche électrique formée suite à ce transfert est assimilée à un condensateur plan. Le travail nécessaire pour séparer ses faces est donné par la formule suivante (figure1).

$$W = \frac{K \sigma^2 h}{\epsilon}$$

FIGURE 1 Le travail séparant les faces

-La théorie thermodynamique

Décrite par Sharpe et Schonhorn (1970) [14], cette théorie repose sur le phénomène de mouillage décrivant la capacité d'un liquide à se répandre plus ou moins rapidement sur la surface au contact de laquelle il se trouve au moment de la pose. En effet, la formation d'interfaces nécessite de l'énergie ; "énergie interfaciale" notée γ . Celle-ci est définie comme l'énergie libre E à fournir pour augmenter la surface S d'une unité d'aire (figure2) :

$$\gamma = \frac{\partial E}{\partial S}$$

FIGURE 2 Energie interfaciale

2. Mouillage

Les phénomènes de mouillage interviennent lorsque trois états non miscibles sont en présence: deux états fluides et un substrat solide, ou trois états fluides distincts. On s'intéresse ici au cas d'un substrat solide (S) en présence de deux phases fluides solides, une gazeuse (V) et un liquide (L).

-Mouillage partielle, mouillage totale

Lorsqu' on dépose une goutte de liquide L (en coexistence avec la phase V) sur le substrat S, deux états de mouillage différents peuvent être rencontrés.

Si le liquide ne s'étale pas et forme à l'équilibre une goutte qui se raccorde au substrat avec un angle θ_0 , on parle de mouillage partiel. Dans ce cas on appelle l'angle de contact l'angle θ_0 et ligne triple l'intersection des interfaces S/L, L/V et S/V.

Si le liquide s'étale pour former un film macroscopique et uniforme qui sépare les phases gazeuse et solide, on parle de mouillage complet (figure3).



FIGURE 3 Les deux états de mouillage : mouillage partiel / mouillage complet

II. L'hydrophobie

La recherche et la mise au point de surfaces hydrophobes, voire super hydrophobes, présentent des enjeux scientifiques et économiques importants mettant en jeu la science des interfaces. Normalement, de telles surfaces doivent avoir des propriétés autonettoyantes ou de séchage qui les rendent fonctionnelles pour des applications pratiques vis-à-vis de nombreux produits ; par exemple, les applications médicales et alimentaires, les vêtements et les chaussures, les vitres, tous ces matériaux sont rendus imperméables. Dans la littérature, les chercheurs ont montré qu'un traitement chimique pouvait changer les propriétés d'une surface en la rendant super hydrophile ou super hydrophobe. Des recherches récentes ont démontré la possibilité de rendre une surface hydrophile, hydrophobe voire même super hydrophobe par texturât.

1. Définition

L'hydrophobie peut se définir comme le fait que le solide ne se mouille pas instantanément lorsqu'on applique de l'eau à sa surface. Un solide hydrophobe ralentira ou même bloquera le passage de l'eau.

L'hydrophobie des surfaces est déterminée par l'angle de contact donné par la loi de Young (figure4).

$$\cos \theta_Y = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{LS}}{\gamma_{LV}}$$

FIGURE 4 Energie libre des surfaces

Où γ_{SV} , γ_{LS} et γ_{LV} désignent respectivement des énergies libres interfaciale des interfaces solide/vapeur, liquide/solide et liquide/vapeur.

Plus cet angle de contact est grand, plus la surface est hydrophobe. Les surfaces présentant un angle de contact inférieur à 90° sont qualifiées d'hydrophiles, celle dont l'angle de contact est supérieur à 90° sont qualifiées d'hydrophobes (figure5).

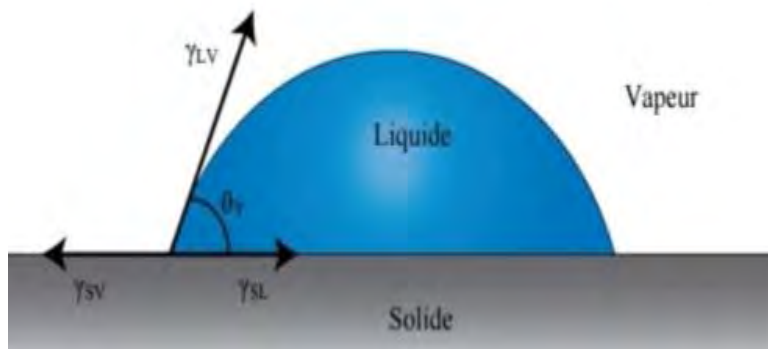


FIGURE 5 Goutte d'un liquide en équilibre sur une surface idéale.

2. La Super hydrophobie

Un matériau est dit super hydrophobe (angle de contact $> 150^\circ$) lorsque sa surface est extrêmement difficile à mouiller (avec l'eau, et à priori avec n'importe quel liquide) (figure6).



FIGURE 6 Théorie de la super hydrophobie.

La nature offre des exemples remarquables de surfaces super hydrophobes, notamment les feuilles de lotus sur lesquelles l'eau ruisselle sans jamais les mouiller. C'est pourquoi ce phénomène est dénommé aussi l'effet lotus. Cette observation a suscité de nombreux travaux afin de fabriquer des surfaces artificielles super hydrophobes aux propriétés autonettoyantes, en créant une surface rugueuse sur un matériau hydrophobe, ou en modifiant une surface rugueuse avec des revêtements hydrophobes [15]. Les deux méthodes nécessitent une surface à faible énergie de surface et donc un angle de contact supérieur à 90° . Les procédés permettant d'obtenir une faible énergie de surface consistent

généralement à modifier les surfaces avec des revêtements chimiques (organiques). Toutefois, l'hydrophobie des surfaces traitées chimiquement se détériore au fil du temps, ce qui entraîne des problèmes majeurs sur les surfaces super hydrophobes artificielles telles que le vieillissement et la détérioration (longévité). C'est pourquoi la fonctionnalisation physique semble être la meilleure solution pour renforcer l'hydrophobie des surfaces. Selon la technique de fabrication de surface, la rugosité de surface induisant la super hydrophobie peut provenir d'obstacles irréguliers ou régulièrement micro texturés, de rugosités fractales ou hiérarchiques, ou de forêts de nanofils ou nanotubes [16] (figure7).



FIGURE 7 L'effet lotus avec deux gouttes d'eaux.

2. Grandeurs physiques concernées : angle d'avancée, angle de reculée, Hystérèse de l'angle de contact.

Pour évaluer davantage le caractère hydrophobe des surfaces solides, il est possible d'exploiter les mesures d'angle de contact. La relation de Young prédit qu'un solide, un liquide et une vapeur définissent un angle de contact unique " θ " représentant un angle à l'équilibre. Or, cet angle n'a de sens que si le solide a une surface idéalement lisse, homogène, plane et non déformable. Or en pratique, la surface présente une certaine rugosité ou un défaut chimique. Le système choisit un angle de contact métastable en fonction du volume de la goutte, de l'impact de l'environnement mais surtout selon la manière dont la goutte a été déposée. On appelle angle d'avancée, " θ_a ", obtenu en gonflant une goutte et l'angle de reculée, " θ_r " celui en l'aspirant ; $\theta_r < \theta < \theta_a$. On appelle hystérèse de l'angle de contact la différence $\theta_a - \theta_r$ due aux inévitables imperfections de la surface solide qui permettent l'accrochage de la ligne de contact (figure8).

$$\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$$

FIGURE 8 θ_a l'angle d'avancée et θ_r l'angle de reculée

Par conséquent, si on mesure l'hystérèse entre l'angle θ_a et θ_r , on estime l'état d'homogénéité physique (rugosité) ou chimique de la surface. Par exemple, sur une surface non idéale (du plastique, un métal), la différence entre l'angle d'avancée et l'angle de reculée vaut typiquement de 10° à 60° (figure9).

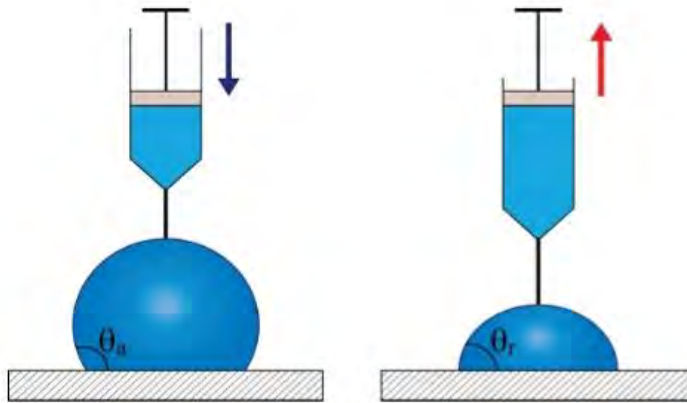


FIGURE 9 Angle d'avancée θ_a et angle de reculée θ_r .

D'autre part, l'hystérèse de l'angle de contact peut être mesurée sur un plan incliné. En réalité, une goutte posée sur un substrat incliné peut rester accrochée bien que la gravité tende à la faire glisser. La goutte ainsi déformée par la gravité présente un angle de contact différent à l'avant θ_a et à l'arrière θ_r . Cette différence entre les deux angles, juste avant que la goutte ne glisse, engendre une force de rappel qui s'oppose au poids de la goutte (figure10).

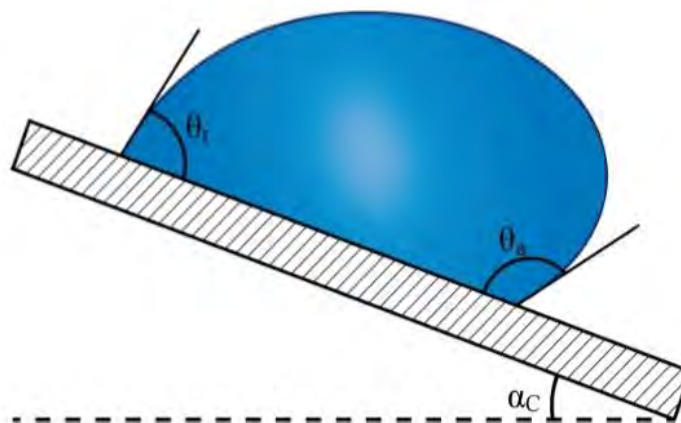


FIGURE 10 Angle d'avancée et de reculée sur un plan incliné juste avant le début du mouvement de la goutte

III. Les surfaces super hydrophobes

1. Définition

En général, les surfaces avec un angle de contact statique supérieur à 150° sont définies comme étant des surfaces super hydrophobes. Cependant, une goutte posée sur une telle surface peut être à l'état Wendel, à l'état Cassie-Baxter ou dans une des configurations intermédiaires possibles, ceci est dû à l'hétérogénéité chimique et physique de la surface. Ainsi, même avec un angle de 150° , il se peut que la goutte s'accorde fortement à la surface. Plusieurs auteurs définissent une surface super hydrophobe comme étant une surface sur laquelle une goutte n'adhère pas et commence à rouler (avec un peu de glissement) dans une petite inclinaison de la surface fournissant la capacité d'auto-nettoyage connue comme effet Lotus. Ainsi, une surface super hydrophobe est définie avec deux paramètres qui sont l'angle de contact statique qui doit être supérieur à 150° et une hystérèse très faible, de l'ordre de 10° voire 5° . D'autres auteurs utilisent l'angle de glissement comme deuxième critère pour définir ce genre de surface.

2. Surfaces naturelles

Des nombreuses surfaces biologiques sont connues, depuis des milliers d'années, pour être super hydrophobes et autonettoyantes. Dès les années 1940, plusieurs chercheurs ont examiné la sauvagine et les insectes afin de comprendre la répulsion de l'eau. Aujourd'hui, la feuille de lotus (*Nelumbo Nucifera*), qui est considérée par certaines cultures asiatiques et surtout les sociétés bouddhistes comme « sacrée » en raison de sa pureté, est l'exemple classique le plus frappant et le plus étudié des surfaces naturelles super hydrophobes et autonettoyantes. Quand la pluie tombe sur une feuille de lotus, les gouttes d'eau roulent, en prenant toute la saleté et les débris avec elles. Cette capacité de faire perler complètement l'eau et laver très efficacement les contaminations est appelé « l'effet lotus » [17] (figure 11)



FIGURE 11 Goutte d'eau sur une feuille de lotus

Du point de vue biologique, l'effet lotus joue un rôle important dans la défense contre la fixation des pathogènes à la surface des feuilles. En effet, la plupart des organismes pathogènes ont besoin d'eau pour la germination et peuvent infecter les feuilles seulement en présence d'eau. On observe aussi « l'effet lotus » sur de nombreuses autres espèces de plantes, par exemple les plantes cultivées, y compris la famille du chou (*brassica*), petit pois (*Pisum sativum*) et Taro (*Colacasia esculenta*) et les plantes ornementales y compris le manteau de Notre-Dame (*Alchemilla vulgaris*) ou Lupin (*Lupinus*) ou aussi la grande Capucine (*Tropaeolum majus*) [18] (figure12).



FIGURE 11 Gouttelettes d'eau sur des feuilles de grande capucine, le manteau de Notre-Dame et le Lupin.

Dans le règne animal, « l'effet lotus » a été également mis en évidence et a permis d'expliquer certaines fonctionnalités spéciales telles que la propriété antibuée des yeux de moustiques ou la collecte d'eau potable dans un environnement aride pour les coléoptères désertiques comme le *Stenocara*. Heureusement, les ailes de certains insectes comme le papillon sont imperméables à l'eau sinon les forces capillaires les feraient coller ensemble et l'empêcheraient ainsi de voler. La propriété anti-mouillante permet également à d'autres insectes de marcher sur l'eau avec leurs pattes super hydrophobes (figure13).



FIGURE 12 Araignée d'eau sur une surface d'eau (gauche), S'encre récupérant de l'eau potable (droite).

3. Surfaces biomimétiques

La nature est une école et une source d'inspiration pour les scientifiques, les ingénieurs et les êtres humains en général. Au cours des dernières décennies, beaucoup de travaux ont été consacrés à la fabrication de matériaux multifonctionnels avec des structures multi-échelles en limitant les surfaces super hydrophobes naturelles. Le développement des nano consciences et des nanotechnologies, depuis des années 1990, a donné une impulsion importante en utilisant des techniques de nano fabrication [19]. De nombreuses études ont confirmés que la combinaison de la rugosité hiérarchique avec un matériau de faible énergie de surface conduit à une surface autonettoyante.

Divers matériaux biomimétiques ont trouvé des applications pratiques telles que des dispositifs biomédicaux, la séparation des liquides, des revêtements autonettoyants pour des fenêtres ou des panneaux scolaires, les peintures extérieures des bâtiments et des navires, des ustensiles, des tuiles, des textiles, la réduction de l'écoulement tubules dans les conduites de transfert d'eau [19] (figure14).

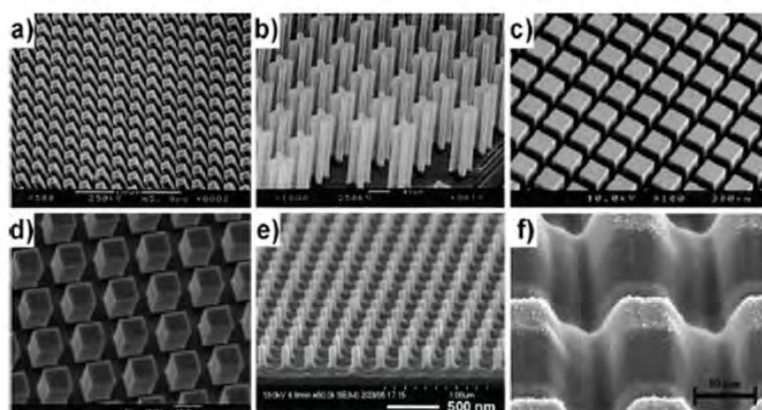


FIGURE 13 Différentes surfaces texturées

4. Surfaces textiles

La super hydrophobie est une technologie bien établie et bien comprise dans l'industrie textile dès les années 1940 comme le prouve Schuyten et al qui ont publié une analyse en deux parties en 1948. Cependant, cette technologie est tombée en des études pendant plusieurs années avant de revenir actuellement au gout du jour. Par exemple les équations de Wenzel et de Cassie-Baxter ont toutes les deux établies à partir de l'examen de la mouillabilité des surfaces textiles. Les recherches biologiques récentes ont approfondi la compréhension de l'effet de la nanostructure sur la mouillabilité de la surface (figure15).

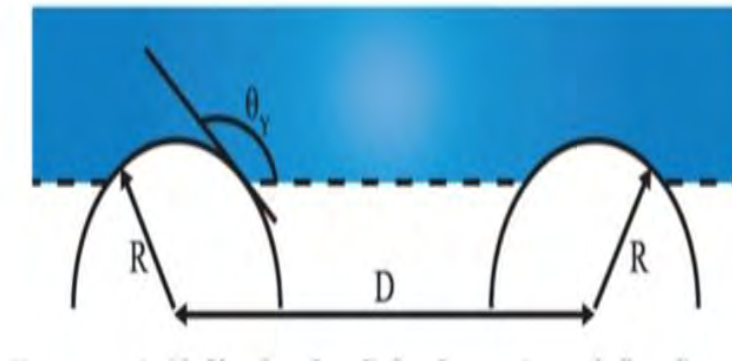


FIGURE 14 Liquide déposé sur des cylindres de rayon R espacé d'une distance D

Chapitre2 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).

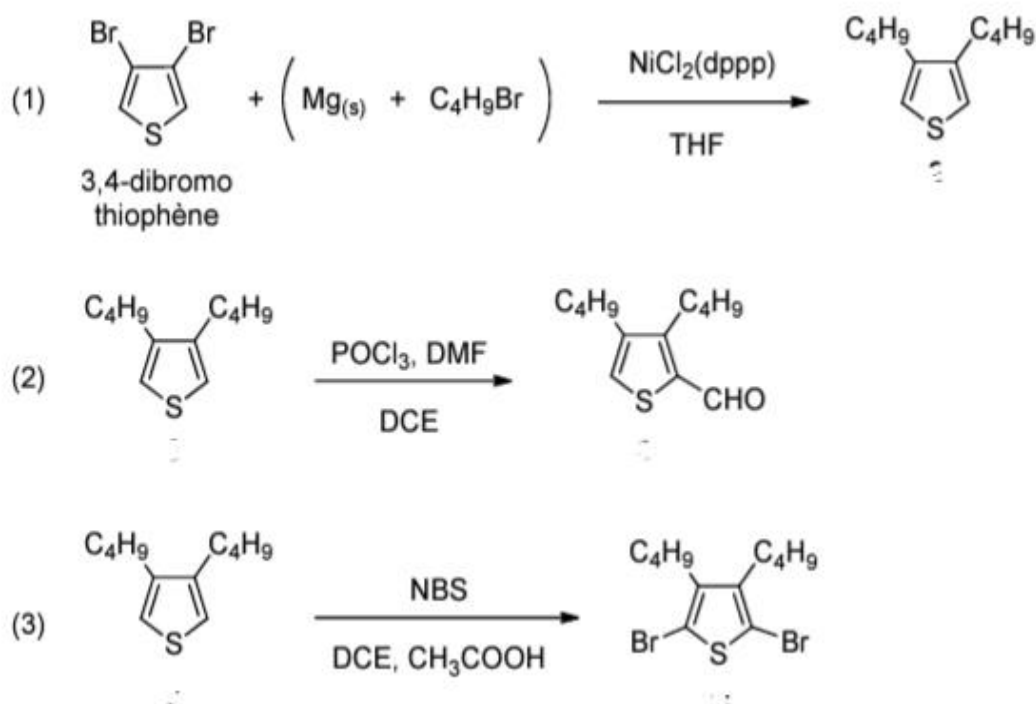


Schéma 1 Illustration des réactions les plus utilisées lors de la synthèse de nouveaux composés électrochromes.

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.

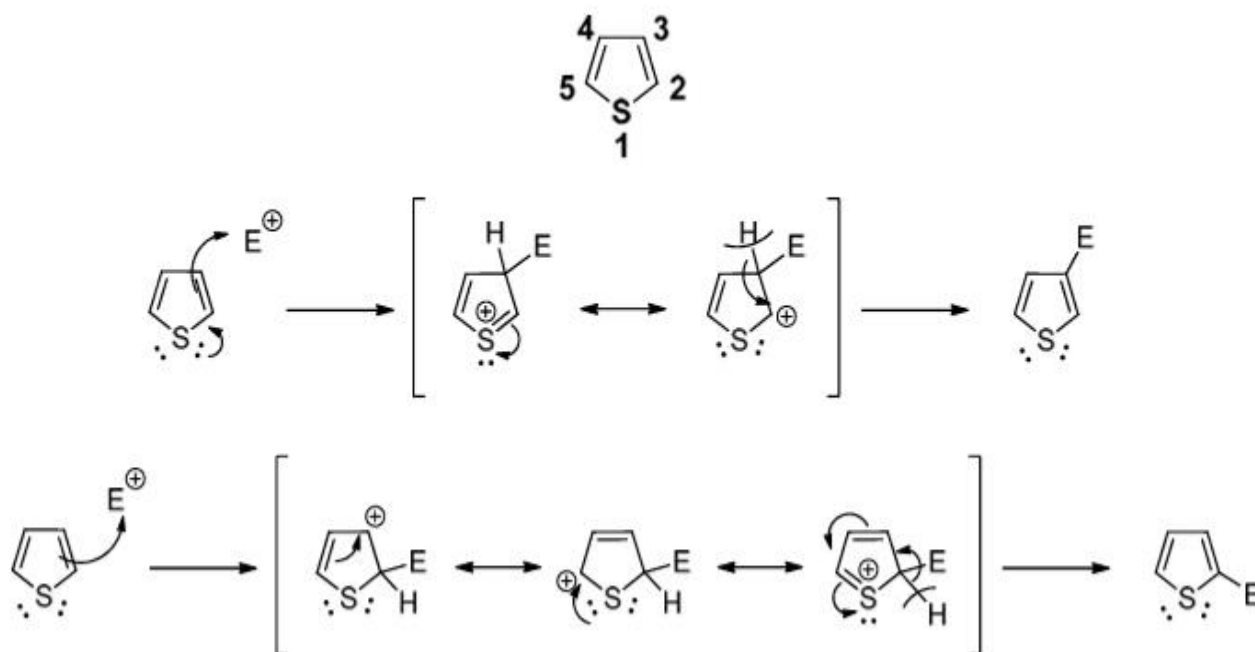


Schéma 2 Illustration la numérotation du thiophène ainsi qu'une comparaison des structures de résonance lors de la substitution électrophile sur le thiophène.

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.

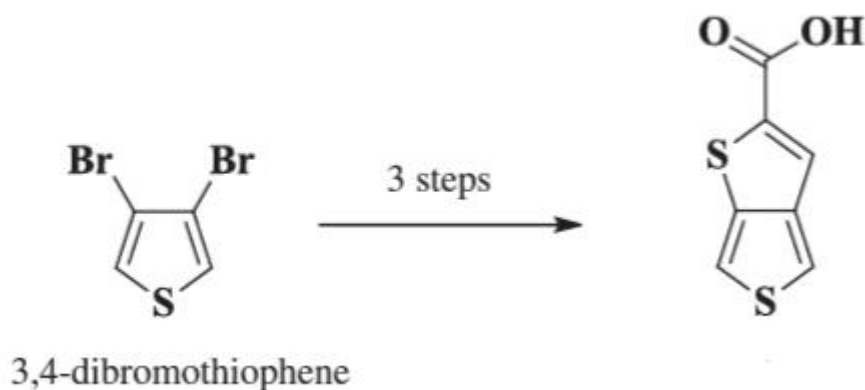


Schéma 3 Synthèse de l'acide thiéno [3,4-b] thiophène-2-carboxylique

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%.

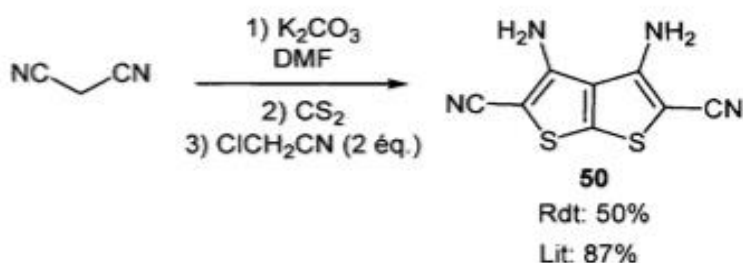


Schéma 4 Illustration de la synthèse de 3,4-diamino-2,5-dicyanothiéno [2,3-b] thiophène

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

Dans la littérature, le 3-amino-4-cyanothiophènes est obtenue;

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

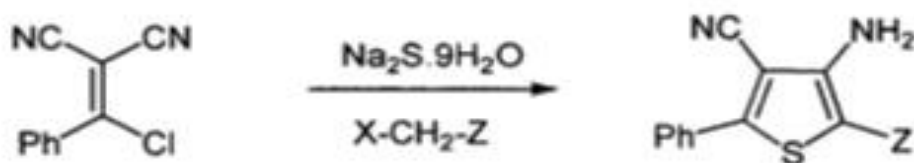


Schéma 5 Illustration de la synthèse de 3-amino-4-cyanothiophène substitué

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.

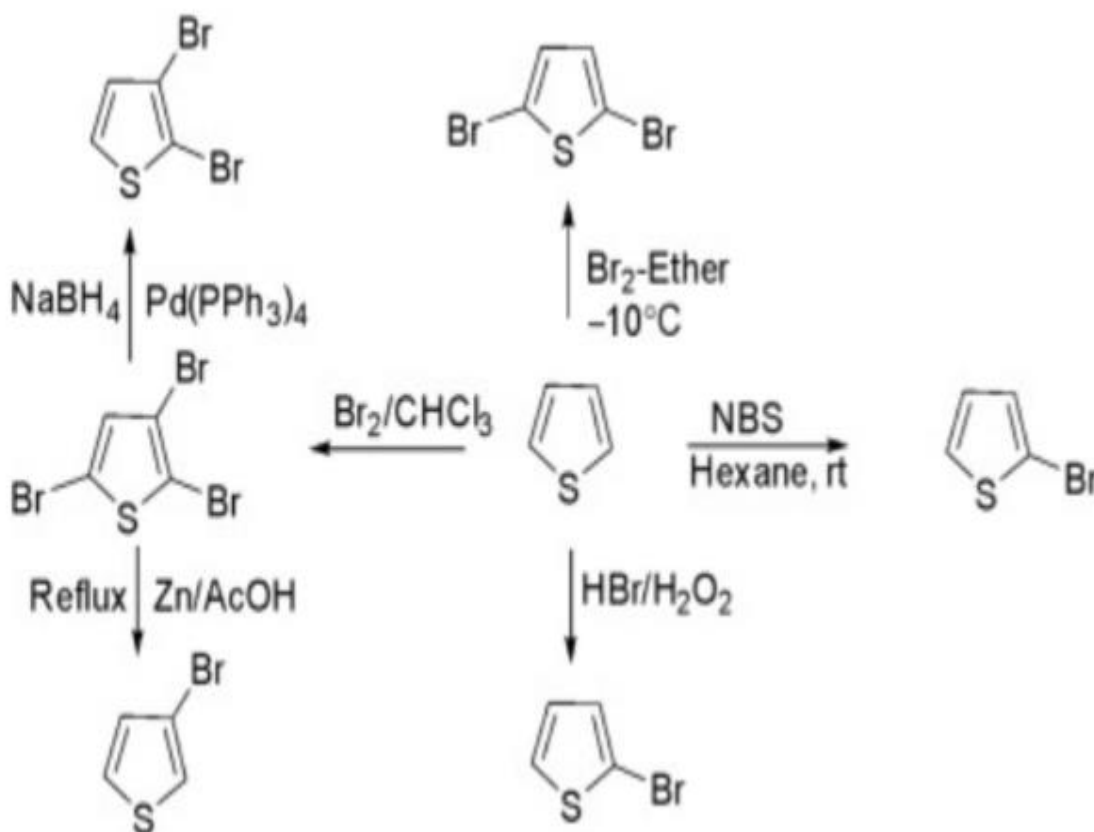


Schéma 6 Bromation du thiophène

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 schéma7. 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].

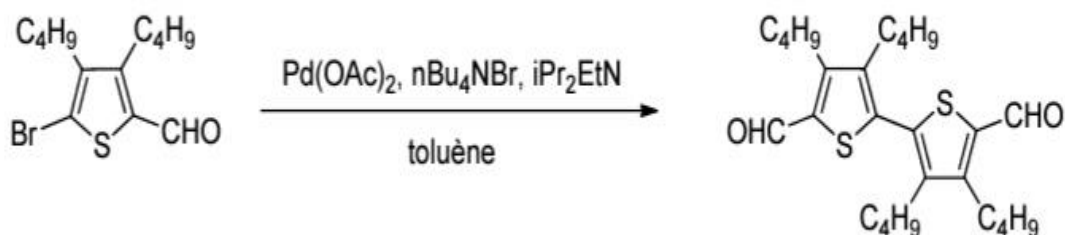


Schéma 7 Réaction homocouplage en présence d'acétal de palladium II.

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.

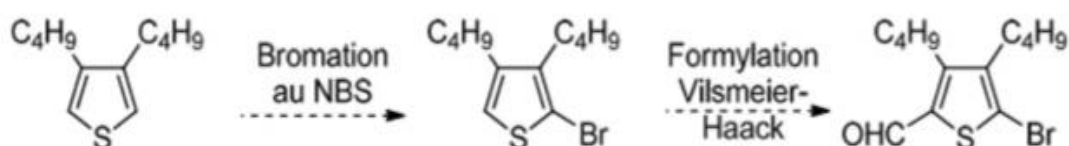


Schéma 8 Illustration de la voie de synthèse inverse d'un bithiophène

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.

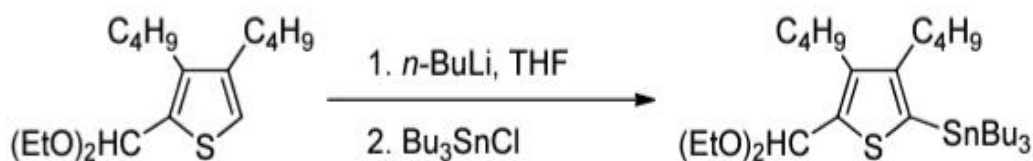


Schéma 9 Illustration de la préparation d'un terthiophène

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.

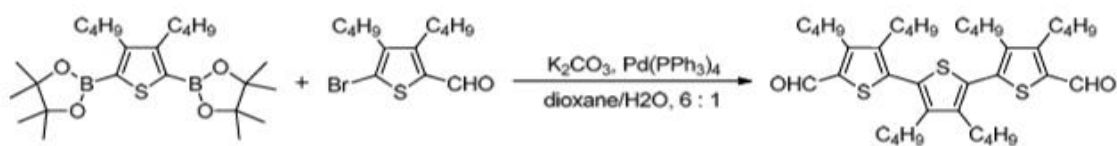


Schéma 10 Illustration de la réaction de Suzuki

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].

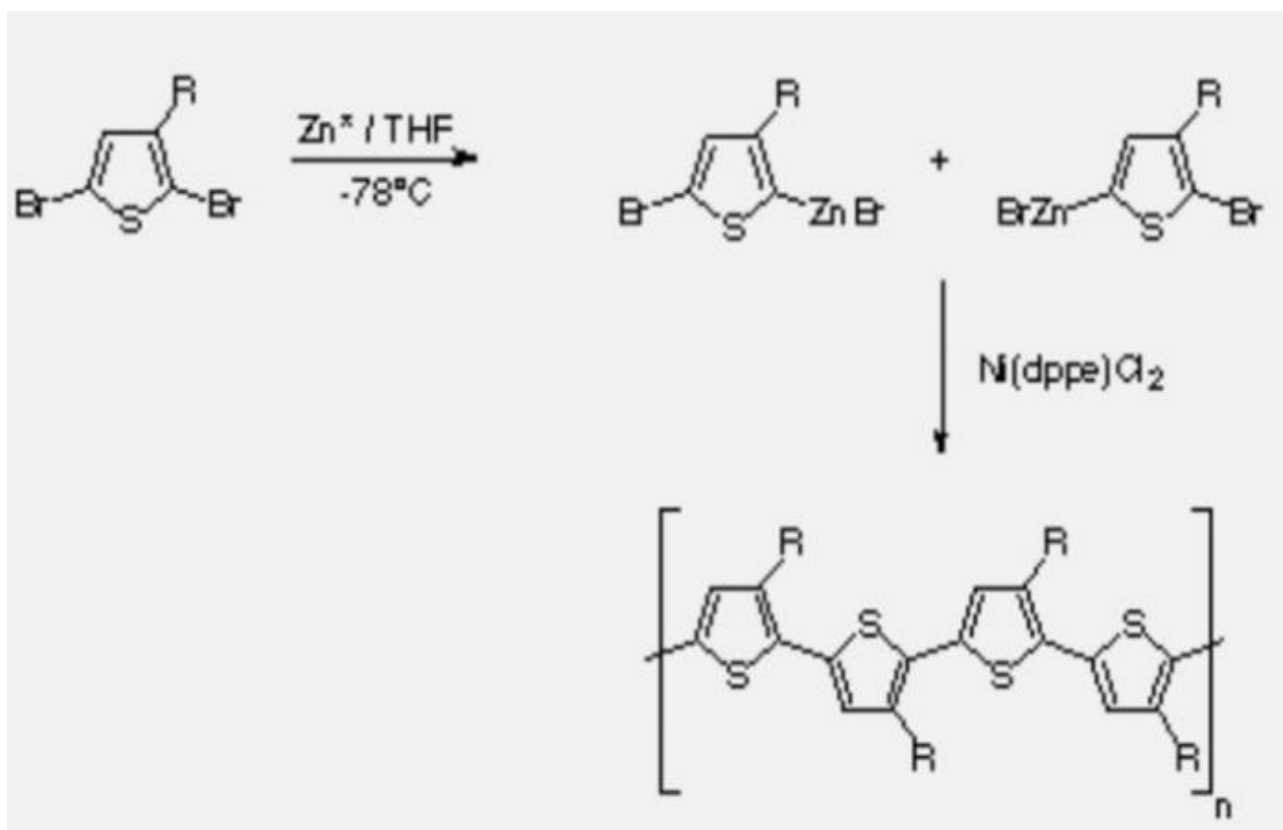


Schéma 11 Méthode de couplages croisés pour la préparation des PAT.

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.

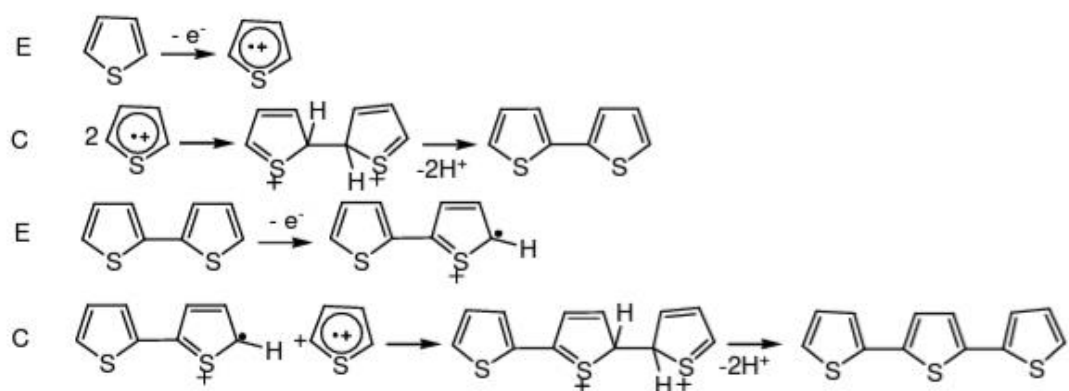


Schéma 12 Illustration de la synthèse électrochimique

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).

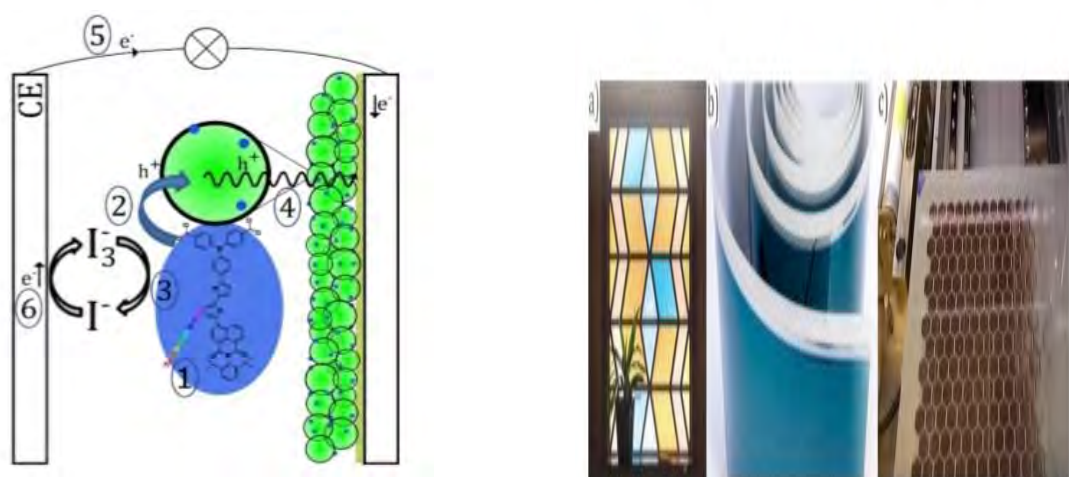


FIGURE 15 conducteurs électriques et cellules solaires

Conclusion générale

Ce travail bibliographique a été initié dans un premier temps pour l'étude des propriétés de mouillage des surfaces. En effet les dynamiques de changement d'état du mouillage sur une surface ne sont pas toujours décrites ou bien comprises. Une des causes de cette méconnaissance vient d'une connaissance ou d'une approche expérimentale trop globale de l'interaction d'une goutte avec une surface, ce qui nous a conduits à étudier une méthode de caractérisation de la mouillabilité d'une surface.

Nous avons considéré non seulement le mouillage partiel mais aussi le mouillage total par l'application d'une contrainte extérieure. L'expérience fondamentale utilisée pour mettre en évidence la robustesse de l'hydrophobie consiste à l'éclatement d'une goutte d'eau déposée sur la surface. La comparaison des angles de contacts avant et après compressions permet de dégager des informations sur les transitions de mouillage.

L'étude bibliographique des surfaces super hydrophobes naturelles a permis de se rendre compte de l'importance de la rugosité à deux échelles. Nous avons effectué une revue bibliographique des surfaces biomimétiques et des surfaces textiles. Elle permet de montrer le rôle primordial de la rugosité hiérarchique pour avoir des surfaces super hydrophobes ainsi que de faire le point sur les différentes techniques utilisées pour réaliser de telles surfaces. Dans la dernière partie, nous nous sommes intéressés à la synthèse des composés dérivés des thiénothiophènes. Nous avons vu dans cette synthèse celles des monomères du thiophène ainsi que les différentes synthèses des polythiophènes. De nombreux systèmes macrocycliques ont été synthétisés par fonctionnalisation de l'unité bithiophène par des boucles polyéthènes glycol et polymérisés électro-chimiquement. Ces changements géométriques sont contrôlables par le processus de complexation et peuvent être utilisés pour créer des mouvements contrôlés à l'intérieur des molécules ouvrant ainsi la voie à de nouvelles classes d'actionneurs moléculaires.

En perspective, la synthèse des dérivés du thiénothiophène peut donner dans l'avenir le développement de nouveaux polymères à base d'applications dans les cellules solaires. A cet effet, ils ont beaucoup d'intérêt pour la recherche en raison de leur potentiel en tant que système à faible coût pour la production d'énergie renouvelable. Nous apportons une étude comparative sur trois copolymères à base de carbazole donneur-accepteur contenant des groupements thiénothiophènes pour une application dans des dispositifs photovoltaïques organiques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] H. Poincare Georges Carre, (1895).
- [2] A. W. Admson and A. P. Gast, Physical Chemistry of Surface, 6th ed.
- [3] H. Bouasse, Capillarite Phenomes Superficiels Delagrave, Paris, (1924).
- [4] E. Guyon, J. P. Hulin, and L. Petit Hydrodynamique physique EDP Sciences, (2001).
- [6] N. A. Patankar, Langmuir 20, 7097 (2004).
- [7] S. Srinivasan. H. Mckinley, and R. E. Cohen, Langmuir 27, 13582 (2011).
- [8] S. M. I. Saad, Z. Policova, E. J. Acosta, and a W. Neumann, Langmuir 26, 14004 (2010).
- [9] R.Blossey. Self-cleaning surfaces-virtual realities. Nature Materials, 2(5):301-306, (2003).
- [10] J.W. Mc BAIN and D.G. HOPKINS. On adhesives and adhesive action. Journal of Physical Chemistry, 29 (2):188-204, (1925).
- [11] S.S. Voyutskii. Auto adhesion and adhesion of high polymers. Wiley-Interscience and Sons: New York, 405:53, (1963).
- [12] S.Buchan and W.D.Rae. Chemical nature of the rubber to glass bond. Trans.Inst.Rubb.Ind. 20:205-216, (1946).
- [13] K.L.Mittal. Role of the molecular and electrostatic forces in the adhesion of polymers. American Chemical Society, (1983).
- [14] H. Schonhorn and L.H. Sharpe. Surface tension of molten polypropylene. Chemical and engineering news, 15, 67, (1963).
- [15] D. Quéré, J. Bico, and D. Richard. Le mouillage nul (ou presque). Bulletin de la SFP, 125:8, (2000).
- [16] A.Nakajima, K.Hashimoto, and T.Watanabe. Recent studies on super-hydrophobic films. Monatsh Chem, 32, 31-41, (2001).
- [17] Y. Su, B. Ji, Y. Huang, and K. Hwang, Lammuir 26, 18926 (2010)
- [18] Y. Liu and C.-H. Choi, Colloid Polym. Sci 291, 437 (2013).
- [19] E. Celia, T. Darmanin, E. Taffin de Givenchy, S. Amigoni, and F. Guittard, J. Colloid Interface Sci. 402, (2013).
- [20]P.M. Beaujuge, J.R. Reynolds, Chem. Rev, 110, 268, (2010).
- [21]D. Peters, A.B. Hornfeldt, S.J. Gronowitz, Heterocyclic. Chem. 27, 2165, (1990).
- [22] D.Briel, Pharmacie 1990, 45,895. W. Rudolf, D. Koditz, J. Tersakian, A. Chatterjee, S.K. Liebiegs. Ann. Chem, 387, (1992).

- [23] A. Comel, G.J. Kirsch, *Heterocyclic Chem*, 38, 1167, (2001).
- [24] K. Gewald, U. Monatsh. Chem, 123, 455, (1992).
- [25] Z.H. Khalil, A.S. Yanni, A.M. Gaber, Sh.A. Abdel-Mohsen, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem*, 162, 65, (2000).
- [26] G. Sommen, A. Comel, G. Kirsch, *Synthesis*, 735, (2003).
- [27] G. Tourillon, F. Garnier, *J. Phys. Chem*, 87, 2289, (1983).
- [28] J. Roncali, A. Yassar, F. Garnier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1988).
- [29] J. Roncali, *Chem. Rev*, 92, 711, (1992).
- [30] L. Lu, P. Finlayson, C. E., Kabra, D., Albert-Seifried, S., Song, M. H., Havenith, R. W. A, Tu, G, Huck, W.T. S., Friend, R. H. *Macromol. Chem. Phys*, 214, 967, (2003).
- [31] S. Skene, W. G. J. Dufresne *Phys. Chem*, 25, 211, (2012).
- [32] S. Dufresne, P. Guarin, S. A. Bolduc, A. Bourque, A.N. Skene, W. G. *Photochem. Photobiol. Sci.* 8, 796, (2009).
- [33] K. Y. Jen, R. L. Elsenbaumer, *Polym. Mater. Sci. Eng.* 79, (1980).
- [34] K. Yoshino, S. Hayaashi, R. Sugimoto, *Jpn. J. Appl. Phys*, 23, L899, (1984).
- [35] R. D. McCullough, R. D. Lowe, *J. Chem. Commun.* 70, (1992).