

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

SYNTHESE ET ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE POLY(ALKYL-3 SELENOPHENES)

C. Mahatsekake^a; J. M. Catel^a; C. G. Andrieu^a; M. Ebel Et^a; Y. Mollier^a; G. Tourillon^b

^a Laboratoire des Composés Thioorganiques, CAEN Cedex, France ^b Lure, ORSAY, France

To cite this Article Mahatsekake, C. , Catel, J. M. , Andrieu, C. G. , Et, M. Ebel , Mollier, Y. and Tourillon, G.(1990) 'SYNTHESE ET ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE POLY(ALKYL-3 SELENOPHENES)', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 47: 1, 35 — 41

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509008046843

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509008046843>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

SYNTHESE ET ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE POLY(ALKYL-3 SELENOPHENES)

C. MAHATSEKAKE, J. M. CATEL, C. G. ANDRIEU, M. EBEL
et Y. MOLLIER

*Laboratoire des Composés Thioorganiques, U.A. 480, I.S.M.Ra., Université de
Caen, 14032 CAEN Cedex (France)*

et

G. TOURILLON

Lure, Bâtiment 209 D-91405 ORSAY (France)

(Received 24 April, 1989)

Synthesis of 3-alkyl selenophenes via chloromethyl ketones and acetylenic chlorhydrins is described. The electropolymerisation yields electroactive and soluble polymers with high conductivity in the doped state.

Key words: 3-alkyl selenophenes; acetylenic chlorhydrins; electroactives polymers.

INTRODUCTION

La polymérisation électrochimique des alkyl-3 thiophènes a fait l'objet d'études récentes.¹⁻⁴ La conductivité des polymères obtenus décroît quand la longueur de la chaîne augmente et on ne connaît pas encore très bien les raisons de ce phénomène. Certains auteurs pensent à un abaissement du taux de polymérisation^{4,5} mais il semble bien que la structure électronique et l'orientation même du motif dans le polymère en soient également responsables.⁶

Les analogues sélénophéniques n'ont pas encore fait l'objet d'une étude systématique; la plupart des monomères n'ont d'ailleurs pas encore été décrits dans la littérature.

Nous proposons ici une synthèse qui permet d'obtenir ces monomères à l'état très pur et en quantité convenable pour une telle étude. Les potentiels d'oxydation ainsi que les conditions d'obtention des polymères sont également décrits.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

a) Synthèse des monomères

Nous avons généralisé la méthode que nous avons mise au point pour synthétiser le méthyl-3 sélénophène.⁷

On condense le bromure d'éthynyl-magnésium sur une chloro-1 alcanone-2 pour obtenir la chlorhydrine **1**. Celle-ci traitée par l'hydrogénosélénure de sodium conduit au sélénol correspondant qui est cyclisé par chauffage en milieu

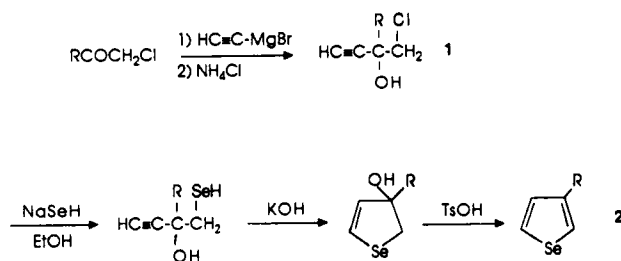


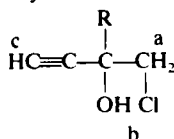
FIGURE 1

basique, au moyen d'une addition intramoléculaire sur la triple liaison. L'alkyl-3 hydroxy-3 dihydro-2,3 sélénophène obtenu se déshydrate très facilement en alkyl-3 sélénophène (Figure 1).

La synthèse des chloro-1 alcanones-2 a été réalisée par action du chlorure de chloracétyle sur le bromure d'alkyl-magnésium à basse température. Nous avons mis au point cette technique en nous inspirant des travaux de la littérature (8,9) concernant les alcanones. Nous avons évité les méthodes plus classiques de préparation utilisant en particulier l'action du chlorure d'hydrogène sur les diazocétones (10) ou le passage par un dérivé organo-cadmien (11), ces méthodes se révélant plus lourdes et (ou) plus dangereuses.

Les résultats sont indiqués dans les tableaux I et II.

TABLEAU I
Alkyl-2 chloro-1 butyne-3 ols-2 1



R	N°	Rdt %	Eb °C/Torr	¹ H	RMN			
					C1	C2	¹³ C C3	C4
CH ₃	1a	66	50/18 49/10 (12)	3.8 (s): 1H b 3.6 (s): 2H a 2.5 (s): 1H c				
C ₂ H ₅	1b	61	74/18 60/8 (13)	3.6 (s): 1H a 3.3 (s): 1H b 2.4 (s): 1H c	52.5	71.1	83.6	73.7
nC ₄ H ₉	1c	63	50/0.1	3.5 (s): 2H a 3 (s): 1H b 2.5 (s): 1H c	52.8	70.6	83.9	73.6
nC ₆ H ₁₃	1d	73	68/0.1 91/2 (14)	3.5 (s): 2H a 2.8 (s): 1H b 2.4 (s): 1H c	52.9	70.8	84.2	73.6
nC ₈ H ₁₇	1e	67	104/0.1	3.4 (s): 2H a 2.5 (s): 1H b 2.3 (s): 1H c	52.9	70.6	83.9	73.6
nC ₁₀ H ₂₁	1f	73	120/0.1	3.5 (s): 2H a 2.5 (s): 1H b 2.3 (s): 1H c	52.9	70.7	83.9	73.6

(s): singulet.

Le groupement R présente en RMN¹H un multiplet centré à 1.40 ppm et un triplet (CH₃) centré à 0.9 ppm.

TABLEAU II
Alkyl-3 sélénophènes **2**

R	N°	Rdt %	Eb °C/Torr	RMN						
				H2	¹ H H4	H5	C2	C3	¹³ C C4	C5
CH ₃	2a	40	59/45 37/10 (15)	7.50	7.12	7.88	125.1	139.8	132.8	130.5
C ₂ H ₅	2b	32	66/18 55/14 (16)	7.48	7.10	7.82	123.2	146.7	131.2	129.7
nC ₄ H ₉	2c	70	80/18	7.40	7.03	7.71	123.8	145.2	131.4	129.7
nC ₆ H ₁₃	2d	71	114/18	7.50	7.16	7.86	123.8	145.3	131.4	129.6
nC ₈ H ₁₇	2e	65	80/0.1	7.41	7.08	7.77	123.7	145.2	131.3	129.5
nC ₁₀ H ₂₁	2f	65	115/0.1	7.40	7.11	7.80	123.7	145.2	131.4	129.5

Le groupement alkyle présente en RMN¹H un triplet centré à 2.5 ppm (CH₂ en α du cycle) un multiplet à 1.25 ppm (autres CH₂) et un triplet à 0.9 ppm (CH₃).

b) Etude électrochimique

Toute les mesures électrochimiques ont été déterminées à partir de solutions dans l'acétonitrile. La concentration du perchlorate de lithium employé comme sel de conduction est de 0.1 mol l⁻¹, celle du monomère varie de 0.01 à 1 mol l⁻¹. Un montage classique à trois électrodes a été utilisé, l'électrode de travail étant constituée d'un fil de platine, la contre-électrode d'une grille de platine et l'électrode de référence étant à calomel saturé. La vitesse de balayage V_B varie de 20 mV s⁻¹ à 200 mV s⁻¹.

Chaque alkyl-3 sélénophène étudié (R = hydrogène, méthyle, éthyle, *n*-butyle, *n*-hexyle, *n*-octyle, *n*-décyle) conduit à la formation d'un film sur l'anode lorsque le potentiel atteint une certaine valeur. On constate que pour le sélénophène, la valeur du potentiel auquel s'effectue l'oxydation dans les conditions indiquées est plus élevée que pour les autres monomères étudiés. (tableau III) Ceci peut être attribué à l'effet inducteur du groupe alkyle greffé en position 3. Des résultats analogues^{17,18} avaient été déjà obtenus, notamment dans le cas¹⁷ des

TABLEAU III

Evolution du potentiel d'oxydation de différents monomères sélénophènes en fonction de la longueur de la chaîne alkyle greffée en position 3

Monomère	Potentiel d'oxydation (V/SCE)
Sélénophène	1.60
Méthyl-3 sélénophène	1.34
Ethyl-3 sélénophène	1.38
Butyl-3 sélénophène	1.34
Hexyl-3 sélénophène	1.35
Octyl-3 sélénophène	1.36
Décyl-3 sélénophène	1.37

(solvant: CH₃CN; Sel de fond: LiClO₄ 0.1 M; substrat: 0.1 M, vitesse de balayage V_B = 50 mV s⁻¹).

TABLEAU IV
Influence de la concentration du monomère sur son potentiel d'oxydation

Monomère	Molarité	Potentiel d'oxydation (V/SCE)
Méthyl-3 sélénophène	0.5	1.20
	0.1	1.34
	0.01	1.58
Octyl-3 sélénophène	0.5	1.28
	0.1	1.36
	0.01	1.74

(solvant: CH₃CN; Sel de fond: LiClO₄ 0.1 M; substrat 0.1 M; vitesse de balayage $V_B = 50 \text{ mV s}^{-1}$).

alkylthio-3 thiophènes à longues chaînes. La longueur de celle-ci ne modifie guère les valeurs de ce potentiel: 1.34 V/SCE pour le méthyle et 1.37 V/SCE pour le décyle.

On constate que la valeur du potentiel pour laquelle intervient l'oxydation du monomère varie notablement avec la concentration de celui-ci (tableau IV). Cette valeur augmente lorsque la concentration en monomère diminue. Elle est reliée aux processus de diffusion du monomère, de la solution vers l'électrode. La variation du potentiel en fonction de la concentration est linéaire dans le cas de l'octyl-3 sélénophène alors qu'elle ne l'est pas pour le méthyl-3 sélénophène. Comme la vitesse de formation du polymère est liée à la rapidité du couplage entre les radicaux monomères créés au voisinage du platine, il est donc intéressant d'opérer à forte concentration en monomère, ce qui, en outre, nécessite un potentiel moins élevé.

Tous les films greffés sur l'électrode sont électroactifs et peuvent être

TABLEAU V
Potentiels d'oxydo-réduction de divers poly alkyl-3 sélénophènes greffés électrochimiquement sur électrode de Pt

Polymère	Potentiel d'oxydation (V/SCE)	Potentiel de réduction (V/SCE)
Poly sélénophène	0.60	0.58
Poly méthyl-3 sélénophène	0.56	0.54
Poly éthyl-3 sélénophène	0.6	0.58
Poly butyl-3 sélénophène	0.48	0.64
	0.68	
Poly hexyl-3 sélénophène	0.62	0.68
	0.74	
Poly octyl-3 sélénophène	0.58	0.72
	0.75	
Poly décyl-3 sélénophène	0.64	0.72
	0.76	

(solvant: CH₃CN; Sel de fond: LiClO₄ 0.1 M; substrat 0.1 M; vitesse de balayage $V_B = 50 \text{ mV s}^{-1}$)

N.B.: La réduction du polymère correspond au dédopage et s'effectue à un potentiel positif²³

réversiblement oxydés et réduits électrochimiquement (tableau V); les polymères passent alors d'un état dopé conducteur à un état neutre semi-conducteur. Le fait que le maximum de l' i_p d'intensité du pic anodique varie linéairement avec la vitesse de balayage confirme le caractère électroactif de ces polymères où seuls les transferts de charges à l'interface Pt-film interviennent (Figure 2). Des différences sont cependant observées dans les courbes d'oxydo-réduction suivant la longueur de la chaîne alkyle du monomère utilisé: un seul pic d'oxydation pour le polyméthyl-3 sélénophène à +0.56 V/SCE alors que deux pics sont clairement détectés avec le polydécyl-3 sélénophène à +0.64 et 0.76 V/SCE. Ceci doit être relié à des processus de réarrangement des chaînes au sein du polymère lors des phénomènes d'oxydation accompagnés de l'insertion d'anions dans le matériaux afin d'assurer l'électroneutralité. Ces réarrangements seront d'autant plus difficiles que la chaîne alkyle est longue: déplacement vers les potentiels anodiques. D'autre part, nous avons montré par spectroscopie d'absorption X qu'un changement de conformation se produit pour les longues chaînes aliphatiques: le polymère est orienté à plat sur la surface de Pt pour le poly sélénophène, et les poly méthyl-3 et éthyl-3 sélénophènes mais devient orienté perpendiculairement au métal pour les poly-hexyl, octyl et décyl-3 sélénophènes, la chaîne hydrocarbonée imposant alors cette géométrie comme dans le cas des couches de Langmuir-Blodgett. On comprend dans ces conditions que l'oxydation et donc l'insertion d'anions soient plus difficiles. Des expériences (IR, UV-Visible, XPS) sont en cours afin de préciser les mécanismes de conduction dans ces polymères. Il faut toutefois souligner que pour la première fois des poly alkyl-3 sélénophènes ont été synthétisés électrochimiquement avec de fortes conductivité dans l'état conducteur dopé ($\sigma = 1-5 \text{ S cm}^{-1}$)²¹ alors que les valeurs reportées dans la littérature se situent dans la gamme $10^{-4}-10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$.¹⁹

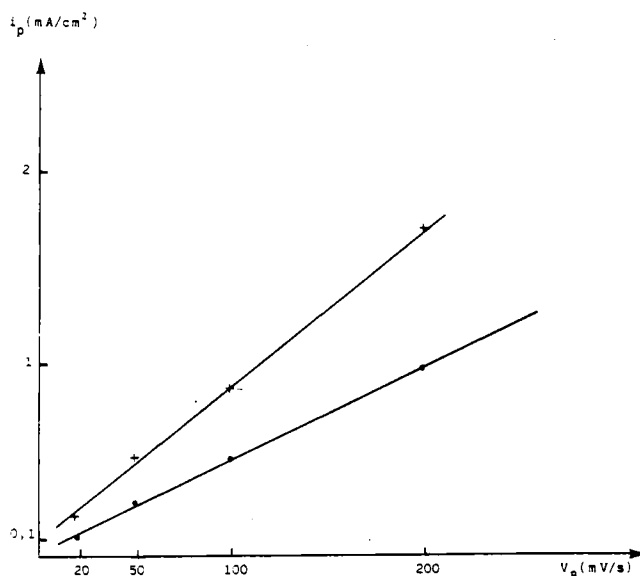


FIGURE 2 Variation du maximum d'intensité du pic anodique, i_p , en fonction de la vitesse de balayage, V_B . • poly méthyl-3 sélénophène; + poly décyl-3 sélénophène (Solvant: CH_3CN ; Sel de fond: LiClO_4 0.1 M—épaisseur du film: 20 Å).

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN¹H ont été enregistrés au moyen d'un appareil VARIAN A 60 ou VARIAN EM 360 (solvant CCl₄).

Les spectres de RMN¹³C ont été obtenus sur un appareil BRUKER WP 80. Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur un appareil PERKIN ELMER 684.

Les microanalyses ont été effectuées par le Service Central d'Analyse du C.N.R.S. (VERNAISON).

Chloro-1 alcanones-2. Le magnésien utilisé dans cette synthèse est préparé à partir de 0.6 mole de magnésium et de 0.5 mole de bromoalcane en solution dans 500 ml de THF.

A une solution de 0.9 mole de chlorure de chloracétyle dans 500 ml de THF anhydre refroidie à -100°C, on ajoute, sous azote, le magnésien en agitant vigoureusement. Après l'addition, qui dure environ 2 heures, on laisse l'agitation pendant 1/2 heure à -100°C. Après réchauffage à -60°C, on ajoute 300 ml d'eau puis on lave la phase organique avec de la soude 0.5 N et avec de l'eau saturée en NaCl. Après les traitements habituels on distille sous vide.

Chloro-1 butanone-2 Eb_{omm} = 50°C—Rdt: 40% IR (ν_{co} = 1738 cm⁻¹) (20).

-chloro-1 hexanone-2, Eb_{18mm} = 71—Rdt: 50%—IR (ν_{co} = 1738) (11)

-chloro-1 octanone-2, Eb_{18mm} = 93—Rdt: 52%—IR (ν_{co} = 1739) (10)

-chloro-1 décanone-2, Eb_{18mm} = 124—Rdt = 56%—IR (ν_{co} = 1739) (10)

-chloro-1 dodécanone-2, Eb_(0,1) = 88—Rdt: 42%—IR (ν_{co} = 1723) (10)

Alkyl-2 chloro-1 butyne-3 ol-2 1. On prépare le bromure d'éthynyl-magnésium à partir d'une solution de bromoéthane (1 mole), de magnésium (1.2 mole) et 600 ml de THF, dans laquelle on fait barboter de l'acétylène pendant 2 h à 20°C. Puis on ajoute, sous azote et à 0°C la chloro-1 alcanone-2 (0.6 mole) dissoute dans 60 ml de THF; l'addition est effectuée pendant 30 min. Le mélange réactionnel est maintenu à 0°C pendant 12 h et hydrolysé à l'aide d'une solution aqueuse de chlorure d'ammonium (6 moles/l). Après séchage et évaporation du solvant le résidu est distillé sous vide, on obtient ainsi:

Butyl-2 chloro-1 butyne-3 ol-2-**1c**-C₈H₁₃ClO. Calc. %: C, 59.81, H, 8.16, Tr.: C, 59.93, H, 8.23

Octyl-2 chloro-1 butyne-3 ol-2-**1e**-C₁₂H₂₁ClO. Calc. %: C, 66.49, H, 9.76, Tr.: C, 66.09, H, 9.88

Décyl-2 chloro-1 butyne-3 ol-2-**1f**-C₁₄H₂₅ClO. Calc. %: C, 68.68, H, 10, 29, Tr.: C, 68.51, H, 10.56.

Alkyl-3 sélénophènes 2. A une solution dans l'éthanol d'hydrogénosélénure de sodium,²² préparée à partir de 0.4 mole de sélénium et refroidie à 0°C, on ajoute en agitant 0.25 mole de chlorhydrine **1** en solution dans 50 ml d'éthanol. L'addition est effectuée en 30 min puis on maintient à cette température pendant 30 min. On ajoute ensuite 0.4 mole de potasse en solution dans un mélange éthanol-eau (200 ml-5 ml) et on chauffe à reflux pendant 2 h. Après refroidissement on jette dans un litre d'eau glacée et on extrait 3 fois avec 400 ml de chlorure de méthylène. Les phases organiques rassemblées sont lavées plusieurs fois à l'eau et séchées sur sulfate de sodium.

Après concentration, l'huile jaune est reprise avec 250 ml d'hexane. On additionne 500 mg d'acide p-toluène sulfonique et on chauffe à reflux pendant 1 heure. Après refroidissement, lavage à la soude diluée, séchage et concentration le résidu est distillé sous vide.

Ethyl-3 sélénophène-**2b**-C₆H₈Se, Calc. %: C, 45.30, H, 5.07, Se, 49.63, Tr.: C, 45.31, H, 5.14, Se, 50.09.

Butyl-3 sélénophène-**2c**-C₈H₁₂Se, Calc. %: C, 51.34, H, 6.46, Se, 42.19, Tr.: C, 51.34, H, 6.33, Se, 42.88

Hexyl-3 sélénophène-**2d**-C₁₀H₁₆Se, Calc. %: C, 55.81, H, 7.49, Se, 36.69, Tr.: C, 55, 62, H, 7.40, Se, 37.94.

Octyl-3 sélénophène-**2e**-C₁₂H₂₀Se, Calc. %: C, 59.25, H, 8.29, Se, 32.46, Tr.: C, 59, 50, H, 8.42, Se, 32.91

Décyl-3 sélénophène-**2f**-C₁₄H₂₄Se, Calc. %: C, 61.98, H, 8.91, Se, 29.10, Tr.: C, 62.21, H, 9.12, Se, 29.85.

Ce travail a été réalisé avec la collaboration de M.F. ROSSIGNOL et le soutien financier de la D.R.E.T.

BIBLIOGRAPHIE

1. K. Y. Jen, R. Oboodi et R. L. Elsenbaumer, *Polymer Science Engineering*, **53**, 79 (1985).
2. M. Sato, S. Tanaka et K. Kaeriyama, *Synth. Met.*, **18**, 233 (1987).

3. M. Lemaire, R. Garreau, F. Garnier et J. Roncali, *Nouv. J. Chim.*, **11**, 703 (1987).
4. R. L. Elsenbaumer, K. Y. Jen, G. G. Miller et L. W. Shacklette, *Synth. Met.*, **18**, 277 (1987).
5. M. Sato, S. Tanaka et K. Kaeriyama, *Synth. Met.*, **18**, 229 (1987).
6. G. Tourillon, C. Mahatsekake, C. G. Andrieu, G. P. Williams, R. F. Garret et W. Braun, *Surf. Sci.*, **201**, 171 (1988).
7. J. M. Catel, C. Mahatsekake, C. G. Andrieu et Y. Mollier, *Phosphorus and Sulfur*, **28**, 119 (1987).
8. J. E. Dubois, B. Leheup, F. Hennequin et P. Baur, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1150 (1967).
9. F. Sato, M. Inoue, K. Oguro et M. Sato, *Tetrahedron Letters*, 4303 (1979).
10. F. Puschel et C. Kaiser, *Chem. Ber.*, **97**, 2903 (1964).
11. J. Cason, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2078 (1946).
12. N. M. Klyueva et I. A. Rubstov, *Biol. Akzion Soedim Akad Nauk SSSR*, **228** (1965), *Chem. Abstr.*, **63**, 1785 c (1965).
13. E. R. H. Jones, *Brit.* 836, 280 (1960), *Chem. Abstr.*, **55**, 1451e (1961).
14. E. R. Catlin et M. D. Mehta, *Brit.*, 913, 441 (1962), *Chem. Abstr.*, **58**, 13 818 c (1963).
15. S. Gronowitz, I. Johnson et A. B. Hornfeldt, *Chem. Scripta*, **7**, 111 (1975).
16. S. Gronowitz, A. Konar et A. B. Hornfeldt, *Chem. Scripta*, **10**, 159 (1976).
17. C. Mahatsekake, M. Ebel, J. M. Catel, C. G. Andrieu, Y. Mollier et G. Tourillon, *Sulfur Letters*, **7**, 231 (1988).
18. G. Dian, N. Merlet, G. Barbey, F. Outurquin et C. Paulmier, *J. Electroanal. Chem.*, **238**, 225 (1987).
19. K. Yoshino, Y. Kohno, T. Shiraishi, K. Kaneto, S. Inoue et K. Tsukagoshi, *Synth. Met.*, **10**, 319 (1985).
20. Houben-Weyl, *Methoden der organischen chemie* (G. T. Verlag, Stuttgart), vol **5-13**, p. 618.
21. G. Tourillon, E. Dartyge, C. Mahatsekake, C. G. Andrieu et W. Braun (à paraître).
22. D. L. Klayman et T. S. Griffin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 197 (1973).
23. G. Tourillon, *Polythiophene and its derivatives*, *Handbook of conducting polymers* edited by T. A. Skotheim (M. Dekker, 1986), Vol. **1**, Chap. 9, pp. 294-347.