

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>

### SYNTHÈSE ET ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE D'ALCOOLS ET D'ESTERS DÉRIVÉS De 3-ALKYL THIOPHÈNES

D. Blanchetiere<sup>a</sup>; C. Noyere<sup>a</sup>; J. Catel<sup>a</sup>; C. G. Andrieu<sup>a</sup>; M. Ebel<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire des Composés Thio-organiques, URA CNRS 480, ISMRa et Université de Caen, Caen, Cedex, France

**To cite this Article** Blanchetiere, D. , Noyere, C. , Catel, J. , Andrieu, C. G. and Ebel, M.(1994) 'SYNTHÈSE ET ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE D'ALCOOLS ET D'ESTERS DÉRIVÉS De 3-ALKYL THIOPHÈNES', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 91: 1, 93 – 101

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509408021936

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426509408021936>

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.

## SYNTHÈSE ET ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE D'ALCOOLS ET D'ESTERS DÉRIVÉS DE 3-ALKYL THIOPHÈNES

D. BLANCHETIERE, C. NOYERE, J. CATEL, C. G. ANDRIEU  
et M. EBEL

*Laboratoire des Composés Thio-organiques, URA CNRS 480,  
ISMRA et Université de Caen, Boulevard du Maréchal Juin,  
F 14032 Caen, Cedex, France*

*(Received June 2, 1994)*

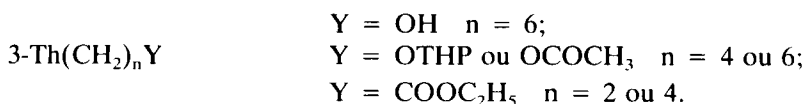
Starting from 3-bromothiophene,  $\omega$ -(3-thienyl)alkan-1-ols and  $\omega$ -(3-thienyl)alkyl esters are obtained. Electrochemical characteristics and polymerization are described and discussed.

**Key words:**  $\omega$ -(3-thienyl)alkanols and  $\omega$ -(3-thienyl)alkyl esters, electrochemical polymerization.

### INTRODUCTION

Dans le domaine des polymères conducteurs, le poly(3-méthyl-2,5-thiénylène) s'est avéré un excellent matériau et est à l'origine de l'intérêt porté depuis 1983 à la série thiophénique. La substitution en position 3 améliore la régularité de la chaîne conjuguée en limitant les couplages  $\alpha\beta'$ , présents dans le polythiophène et permet, en augmentant la longueur de la chaîne alkyle, d'accéder à des polymères solubles dans des solvants organiques usuels. De plus, par rapport à leurs concurrents (polypyrrole, polyaniline et leurs dérivés), les poly(3-alkyl-2,5-thiénylènes) présentent l'avantage d'être stables vis-à-vis de l'oxygène de l'air et en milieu humide. Enfin, l'accès facile à partir des monomères correspondants, par voie électrochimique, à des films de polymères électroactifs directement utilisables en vue de leur caractérisation in situ a permis de nombreuses études. Plus récemment, l'intérêt pour ces poly(3-alkyl-2,5-thiénylènes) s'est trouvé fortement renforcé par l'introduction de fonctions chimiques sur la chaîne latérale, ce qui permet de leur conférer des propriétés physicochimiques supplémentaires: solubilité dans l'eau, auto-dopage, conductivité ionique, dichroïsme circulaire.<sup>1-7</sup> La polymérisation chimique de l'hexanoate de 2-(3-thiényl)éthyle a été décrite récemment<sup>8</sup>; ce polymère est le premier exemple de poly(3-alkyl-2,5-thiénylène) fonctionnalisé avec une fonction ester. L'adjonction de groupes fonctionnels renforçant l'hydrophilie du polymère permet d'accéder à des poly(2-5-thiénylènes) solubles.<sup>1</sup>

En choisissant quelques exemples caractéristiques, nous décrivons ici la synthèse et le comportement électrochimique de 3-alkylthiophènes possédant une fonction alcool, acétal ou ester à l'extrémité de la chaîne aliphatique.



THP: tétrahydropyranyle

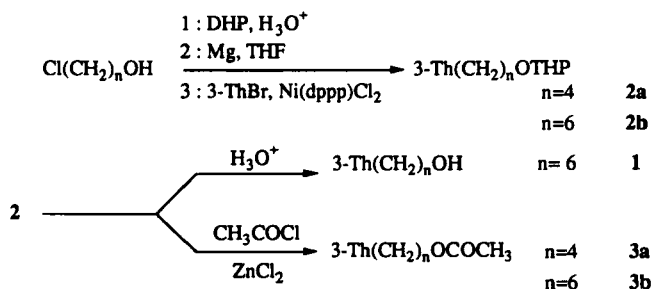
## RESULTATS

## 1. Synthèse des Monomères

$\omega$ -(3-thiényl)alcan-1-ols. Peu de méthodes générales de synthèse de 3-alkylthiophènes  $\omega$ -fonctionnalisés ont été proposées si ce n'est récemment celle des 3-( $\omega$ -haloalkyl)thiophènes par P. Bäuerle.<sup>9</sup> Par contre, pour les alcools analogues, aucune approche systématique n'est décrite. Le 4-(3-thiényl)butan-1-ol est préparé en six étapes, via une synthèse malonique, à partir du 2-(3-thiényl)éthan-1-ol commercial.<sup>2</sup> Une démarche analogue permettrait éventuellement de préparer le 6-(3-thiényl)hexan-1-ol. Afin d'éviter ces synthèses à étapes multiples, il semble plus intéressant d'utiliser les chloroalcools commerciaux et d'envisager les synthèses suivantes.

$\omega$ -(3-thiényl)alcanoates d'éthyle. En 1970, O. Cagniant et coll<sup>10</sup> ont décrit la synthèse des acides  $\omega$ -(3-thiényl)alcanoïques à partir du 3-(bromométhyl)thiophène par application de techniques classiques d'allongement de chaînes carbonées. Nous avons repris cette méthode, d'ailleurs utilisée récemment par M. Lemaire,<sup>5</sup> pour préparer l'acide 3-(3-thiényl)propanoïque, qui par estérification donne le 3-(3-thiényl)propanoate d'éthyle **4a**.

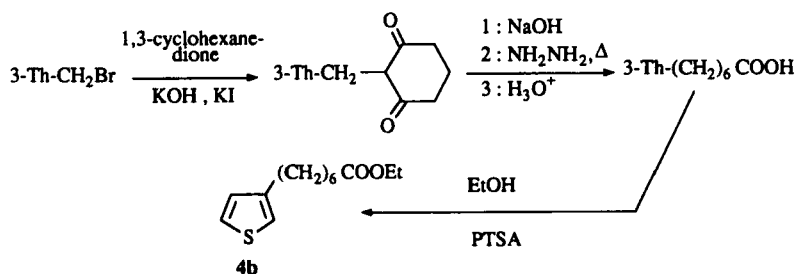
Le 7-(3-thiényl)heptanoate d'éthyle **4b** est obtenu par estérification de l'acide correspondant, lui-même obtenu de manière directe en transposant au 3-bromo-



DHP : dihydropyran, THP : 2-tétrahydropyranyle, Th : thiényle

Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>: chlorure de diphénylphosphinopropane nickel II.

SCHEMA 1



PTSA : acide paratoluène sulfonique

SCHEMA 2

méthylthiophène la synthèse de l'acide 7-phénylheptanoïque à partir du chlorure de benzyle.<sup>11</sup>

## 2. Etude Electrochimique

L'étude des propriétés électrochimiques des nouveaux produits **1**, **2**, **3**, **4** a été entreprise et notamment l'influence de quelques paramètres tels que la concentration, l'électrolyte, la vitesse de balayage. Nous étudierons successivement les monomères puis leurs polymères.

a. *Monomères.* Les potentiels d'oxydation ont été mesurés par voltamétrie alternative surimposée à partir de solutions dans l'acétonitrile, pour des concentrations en monomères de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup>.

*Influence de l'électrolyte sur la valeur du potentiel d'oxydation du monomère.* Deux électrolytes ont été utilisés: LiBF<sub>4</sub> et Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> à des concentrations de l'ordre de 0.1 mol. dm<sup>-3</sup>.

On constate que l'influence de l'électrolyte est peu importante que ce soit sur les valeurs obtenues à partir de l'alcool **1** (LiBF<sub>4</sub>: 1.96 V/ECS; Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>: 1.97 V/ECS) ou sur le dérivé tétrahydropyranique **2b** (LiBF<sub>4</sub>: 1.97 V/ECS; Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>: 2.0 V/ECS). Par contre, pour les acétates **3a** et **3b**, les valeurs obtenues diffèrent notablement des précédentes (Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>: 2.5 V/ECS).

Pour l'ester **4b**, l'influence de l'électrolyte est, aussi, peu importante (LiBF<sub>4</sub>: 2.1 V/ECS; Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>: 2.0 V/ECS).

*Influence de la longueur de chaîne.* A partir de mesures effectuées dans l'acétonitrile avec Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> comme électrolyte et une concentration en monomère de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup>, on peut observer que l'allongement de la chaîne dans les produits **3** est sans effet apparent (Tableau I) sur les valeurs des potentiels. En ce qui concerne les produits **4** une influence notable peut être mise en évidence alors qu'elle est moyenne pour les produits **2**.

*Influence de la concentration en monomère.* Une variation de la concentration en monomère induit des effets résultants différents suivant qu'il s'agit de l'alcool, de son dérivé pyranique ou de l'ester.

Une étude menée en voltamétrie à tension alternative surimposée montre qu'en ce qui concerne l'alcool **1**, une variation de la concentration de  $0,3 \cdot 10^{-3}$  à  $0,3$  mol dm<sup>-3</sup> induit une diminution du potentiel d'oxydation anodique de 2 V/ECS à 1,4 V. On observe que la potentiel varie comme la racine carrée de la concentration

TABLEAU I  
Valeur du potentiel d'oxydation pour de faibles concentrations

| Référence | Chaîne   | Potentiel V/ECS | Concentration mol dm <sup>-3</sup> |
|-----------|----------|-----------------|------------------------------------|
| <b>2</b>  | <b>a</b> | 2,08            | $10,6 \cdot 10^{-4}$               |
|           | <b>b</b> | 2,0             | $3,7 \cdot 10^{-4}$                |
| <b>3</b>  | <b>a</b> | 2,5             | $4,8 \cdot 10^{-4}$                |
|           | <b>b</b> | 2,5             | $9,1 \cdot 10^{-4}$                |
| <b>4</b>  | <b>a</b> | 2,5             | $6,4 \cdot 10^{-4}$                |
|           | <b>b</b> | 2,0             | $2,3 \cdot 10^{-4}$                |

et qu'en outre, il y a une rupture de pente pour une valeur de la concentration  $C_0 = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  (Figure 1).

Le dérivé pyranique **2b** se comporte différemment. On ne retrouve pas de relation simple entre la racine carrée de la concentration et le potentiel, mais dans les deux cas la valeur du potentiel diminue quand la concentration augmente. Une variation de la concentration de l'ester **4b** (de  $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  à  $0,23 \text{ mol. dm}^{-3}$ ) n'influe que très peu sur la valeur du potentiel (de 1,98 V à 2,0 V/ECS). A longueur de chaîne égale, il y a une différence sensible de comportement, vis à vis d'une oxydation électrochimique, entre l'alcool et l'ester. Un allongement de chaîne dans le cas de l'ester (produits **4a** ( $n = 2$ ) et **4b** ( $n = 6$ )) ne modifie que très peu la valeur du potentiel de pic anodique qui reste voisine de 2 V.

*Influence de la vitesse de balayage.* Dans le cas de l'alcool **1** ou de son dérivé pyranique, on constate qu'en opérant à 50 mV/s ou 100 mV/s, l'allure des voltamogrammes est identique, les valeurs des potentiels augmentent de 30 à 40 mV quand la vitesse de balayage est doublée.

La Figure 2 montre l'influence de la vitesse de balayage sur la valeur du potentiel anodique pour l'ester **4a**.

On constate que le potentiel du pic anodique augmente de quelques dizaines de millivolts quand la vitesse de balayage passe de 10 mV/s à 100 mV/s alors que l'intensité du pic anodique est sensiblement proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage.

b. *Polymères.* L'expérience a montré que dans certaines conditions, les 3-alkylthiophènes peuvent conduire à des polymères. Ceux-ci sont, en général, obtenus par oxydation électrochimique à partir de solutions de monomères qui doivent néanmoins avoir une concentration minimale (**1**:  $0,01 \text{ mol. dm}^{-3}$ ; **2b**:  $0,26 \text{ mol. dm}^{-3}$ ; **3b**:  $0,06 \text{ mol. dm}^{-3}$ ; **4a**:  $0,05 \text{ mol. cm}^{-3}$ ). On observe des différences de comportement.

En ce qui concerne **1** et **2b**, la polymérisation, lorsqu'elle se déclenche, s'arrête rapidement. Sans doute, le polymère obtenu n'est-il pas assez conducteur pour prendre le relais de l'électrode: seule, une mince pellicule est obtenue.

Au sujet des acétates **3a** et **3b**, la polymérisation est plus facile, elle conduit aux polymères **5a** et **5b**. L'électrode se recouvre peu à peu d'un film de polymère de couleur noire. On obtient des voltamogrammes dont l'allure typique est donnée par la Figure 3.

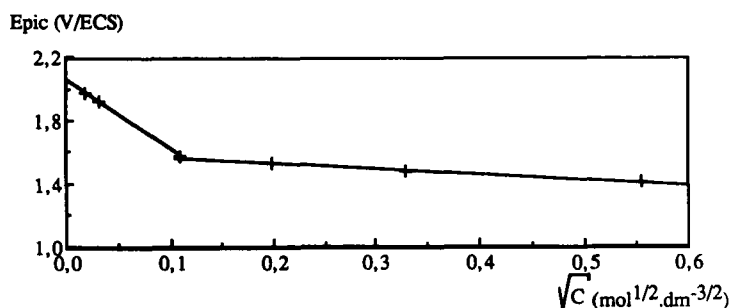


FIGURE 1 Influence de la concentration sur la valeur du potentiel anodique  $E_p$  pour le 6-(3-thiényl)hexan-1-ol **1**. Solvant:  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Electrolyte:  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  ( $0,1 \text{ mol. dm}^{-3}$ ).

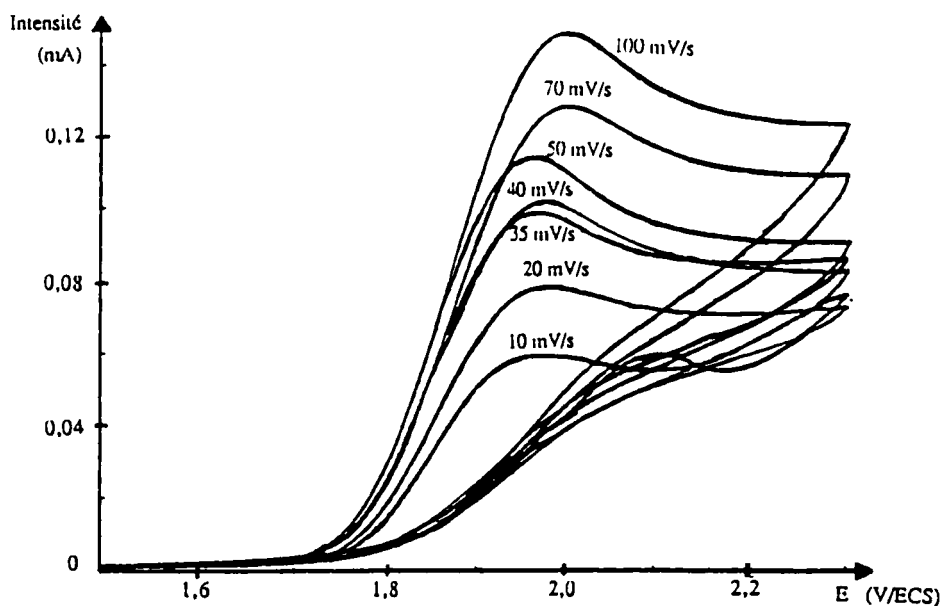


FIGURE 2 Influence de la vitesse de balayage sur les voltammogrammes pour une solution de 3-(3-thiényl)propanoate d'éthyle **4a** de concentration  $6,10^{-3} \text{ mol. dm}^{-3}$ , Solvant:  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Electrolyte:  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  ( $0,1 \text{ mol. dm}^{-3}$ ).

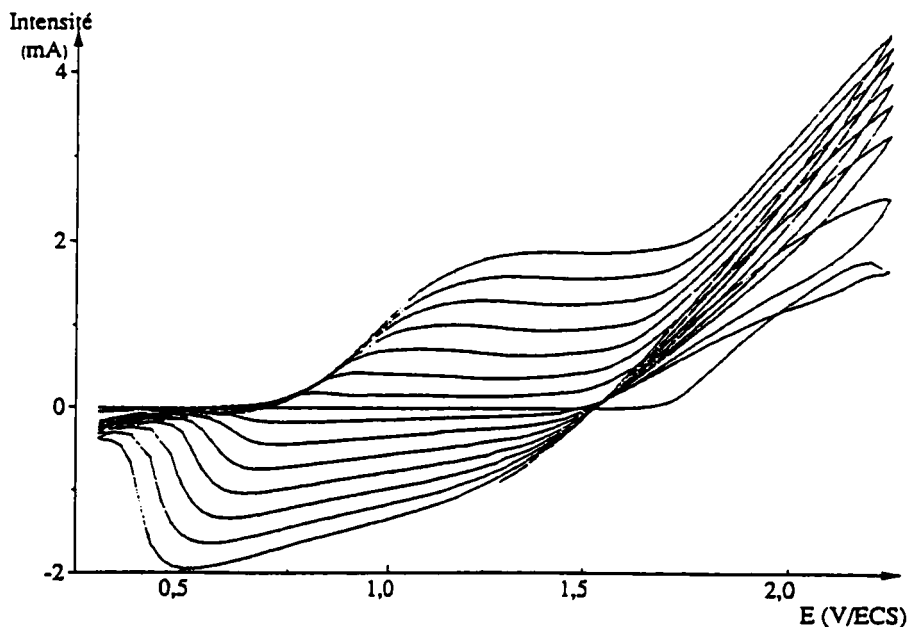


FIGURE 3 Voltammogramme obtenu par voltamétrie cyclique pour une solution d'éthanoate de 6-(3-thiényl)hexyle **3b** ( $0,1 \text{ mol. dm}^{-3}$ ). Solvant:  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Electrolyte:  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  ( $0,1 \text{ mol. dm}^{-3}$ ). Vitesse de balayage: 50  $\text{mV/s}$ . Nb de cycles: 7.

Sur les voltamogrammes, on peut constater que les intensités des pics d'oxydation et de réduction du polymère augmentent linéairement avec le nombre de cycles, ce qui montre que la croissance du film est régulière. De plus, sur chaque cycle, on peut voir que les intensités des pics anodiques  $I_{pa}$  et cathodiques  $I_{pc}$  sont pratiquement égales, ce qui signifie que l'oxydation et la réduction du film sont réversibles.

Les valeurs des potentiels des pics d'oxydation et de réduction des deux polymères **5a** et **5b** sont très voisines. Elles varient au fur et à mesure de la formation du film.

Pour les esters **4a** et **4b**, on obtient également une polymérisation mais l'allure du voltamogramme obtenu est différente. Sur le voltamogramme de la Figure 4, on voit un double pic de réduction et un double pic d'oxydation du polymère pour chaque cycle. Les intensités correspondant à ces pics augmentent à chaque cycle, ce qui s'explique par l'accroissement de la surface d'échange entre le polymère conducteur et la solution.

Outre la valeur correspondant à l'oxydation du monomère, on observe que dans ces conditions, les valeurs des potentiels d'oxydation et de réduction du polymère sont les suivantes:

- $E_{ox}(V/ECS)$  vers 0,6 V et vers 1,2 V,
- $E_{red}(V/ECS)$  vers 0,55 V et vers 1,2 V.

La façon dont le polymère se forme dépend de la valeur maximale du potentiel

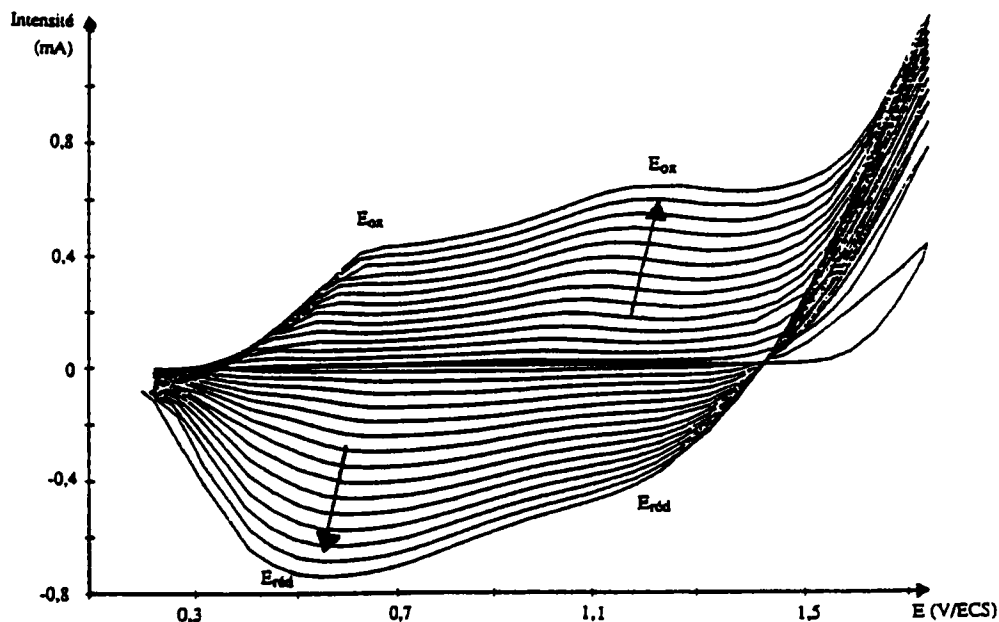


FIGURE 4 Voltamogramme obtenu par voltamétrie cyclique pour une solution de 3-(3-thiényle)propanoate d'éthyle **4a** de concentration  $0,1 \text{ mol. dm}^{-3}$ , Solvant:  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Electrolyte:  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  ( $0,1 \text{ mol. dm}^{-3}$ ). Vitesse de balayage:  $100 \text{ mV/s}$ . Nb de cycles: 15.

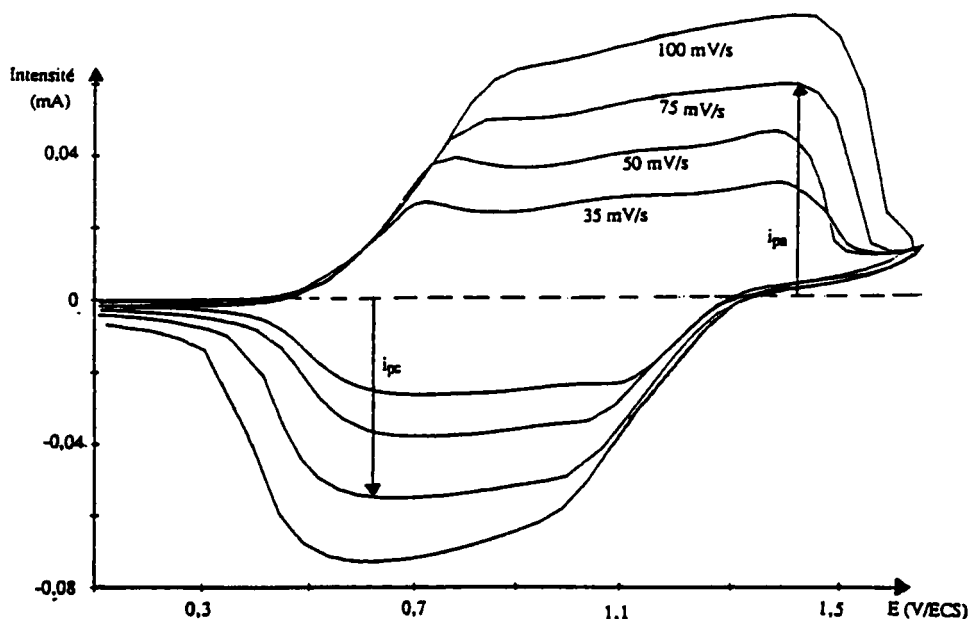


FIGURE 5 Influence de la vitesse de balayage sur les voltammogrammes pour un film de poly[3-(3-thiényl)propanoate d'éthyle] sur platine dans une solution de 3-(3-thiényl)propanoate d'éthyle **4a** de concentration  $0,1 \text{ mol. dm}^{-3}$ . Solvant:  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Electrolyte:  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  ( $0,1 \text{ mol. dm}^{-3}$ ). (Obtention du film: 24 cycles de  $0,15 \text{ V/ECS}$  à  $1,85 \text{ V/ECS}$  à  $100 \text{ mV/s}$  avec pauses de  $40 \text{ s}$  à  $1,85 \text{ V}$  et de  $10 \text{ s}$  à  $0,15 \text{ V}$ .)

appliqué. En effet, pour une valeur maximale du potentiel appliqué de  $1,45 \text{ V/ECS}$ , le polymère ne se forme que sur le pourtour de l'électrode, alors que pour  $1,55 \text{ V/ECS}$  la polymérisation est assez uniforme et pour  $1,6 \text{ V/ECS}$  le polymère se forme au milieu de l'électrode.

Une étude sommaire du polymère a été faite sur des films minces non lavés, en particulier l'étude de l'influence de la vitesse de balayage sur l'allure des voltammogrammes obtenus par voltamétrie cyclique (Figure 5). On observe un déplacement des pics anodiques et cathodiques quand la vitesse de balayage change. La valeur des intensités des pics anodiques  $i_{pa}$  et cathodiques  $i_{pc}$  du polymère, dans ces conditions, est fonction linéaire de la vitesse de balayage. D'autre part, on constate que le rapport de  $i_{pa}$  sur  $i_{pc}$  est proche de 1 et qu'il est pratiquement indépendant de la vitesse de balayage ce qui permet de penser que ce polymère est intéressant pour des applications cycliques. La polymérisation du produit **4a** est possible dès que sa concentration atteint  $0,06 \text{ mol. dm}^{-3}$ . On observe alors la formation d'un dépôt noir sur l'électrode ainsi que de produits fortement colorés qui se dissolvent progressivement dans la solution en lui donnant alors une teinte jaune. Sur le voltammogramme on ne voit qu'un seul pic de réduction et un seul pic d'oxydation du polymère pour chaque cycle.

Les valeurs des potentiels d'oxydation et de réduction du polymère dans ces conditions sont les suivantes:

- $E_{ox}(\text{V/ECS})$  vers  $1,2 \text{ V}$ ,
- $E_{red}(\text{V/ECS})$  vers  $0,6\text{--}0,7 \text{ V}$ .



## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  ont été enregistrés en solution dans  $\text{CDCl}_3$  sur un spectrographe BRUCKER AC 250, les déplacements chimiques  $\delta$  sont exprimés en ppm par rapport au TMS ( $\delta = 0$ ) et les constantes de couplage  $J$  en Hertz. Les abréviations concernant les multiplicités sont les suivantes: s: singulet, d: doublet, t: triplet, q: quadruplet et m: multiplet.

## 1. SYNTHÈSE

Le 3-bromothiophène est commercial alors que le 3-(bromométhyl)thiophène est préparé en solution benzénique.<sup>12</sup> Les  $\omega$ -chloroalcan-1-ols sont protégés à l'aide du dihydropyran.<sup>13</sup>

$\text{Cl}(\text{CH}_2)_4\text{OTHP}$   $\text{Eb}_{0,1}$ : 75–80°C Rdt: 80%.

$\text{Cl}(\text{CH}_2)_6\text{OTHP}$   $\text{Eb}_{0,08}$ : 90–100°C Rdt: 83%.

## Alcools Protégés

A une solution de 11,5 g (0,70 mol) de 3-bromothiophène et de 0,1 g de  $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$  dans 40  $\text{cm}^3$  de THF est ajouté, sous atmosphère inerte, le magnésien du chloroalcool protégé (0,75 mol) préparé dans le THF. On maintient ensuite le milieu réactionnel à 35°C pendant une nuit. On élimine le THF au rotavapor puis on hydrolyse avec 100  $\text{cm}^3$  de soude à 2% avant d'extraire à l'oxyde d'éthyle. Après séchage sur  $\text{MgSO}_4$  et élimination de l'oxyde d'éthyle, on distille sous vide sur  $\text{CaH}_2$ .

2-[4-(3-thiényle)-butyloxy]tétrahydropyran (**2a**): liquide incolore; Rdt: 39%;  $\text{Eb}_{0,1}$  = 118–128°C. Analyse ( $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}$ ): calc. %: C 65,0 H 8,33 S 13,33 obs. %: C 64,66 H 8,19 S 13,55 (RMN  $^1\text{H}$ : 1,66 (m 2H thiényle); 7,2 (m 1H thiényle); RMN  $^{13}\text{C}$ : 19,7; 25,6; 27,3 et 29,5; (4C  $\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}$ ,  $\times 2$ ); 30,1; 30,8 ( $\text{C}-13\text{th}$  et C-C acétal); 62,3 et 67,4 ( $\text{CH}_2-\text{O}$ ;  $\times 2$ ); 67,4 (C acétal); 120,1; 125,2; 128,3 et 142,9 (C thiényle).

2-[6-(3-thiényle)-hexyloxy]tétrahydropyran (**2b**): liquide incolore; Rdt: 48%;  $\text{Eb}_{0,08}$  = 121–125°C. Analyse ( $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{S}$ ): calc. %: C 67,1 H 9,1 S 11,9 obs. %: C 67,3 H 9,0 S 12,2 (RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CHCl}_3$ ): 1,2 à 1,9 (m 14H  $\text{CH}_2$ ); 2,6 (t 2H  $\text{CH}_2$ -thiényle); 3 à 4 (m 4H  $\text{CH}_2-\text{O}$ ); 4,5 (t 1H acétal); 6,7 à 7,3 (m 3H thiényle).

## Régénération de l'alcool Thiophénique

A 15 g du précédent produit **2b** en solution dans 50  $\text{cm}^3$  de THF sont additionnés 5  $\text{cm}^3$  d'acide chlorhydrique (2 mol.  $\text{dm}^{-3}$ ). On agite à température ambiante pendant 4 heures. On jette dans l'eau et extrait à l'oxyde d'éthyle. Après séchage et élimination de l'oxyde d'éthyle, l'alcool est distillé sous vide.

6-(3-thiényle)hexan-1-ol (**1**): liquide incolore.  $\text{Eb}_{0,08}$  = 115°C; Rdt: 85%; RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CHCl}_3$ ): 1 à 1,9 (m 8H  $\text{CH}_2$ ); 2,5 (t 2H  $\text{CH}_2$ -thiényle); 3,2 (s 1H OH); 3,5 (t 2H  $\text{CH}_2-\text{O}$ ); 6,7 à 7,4 (m 3H thiényle). RMN  $^{13}\text{C}$ : 25,6; 29,0; 30,1 et 30,4 (4C  $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ ); 32,5 ( $\text{CH}_2$ -thiényle); 62,4 ( $\text{CH}_2-\text{OH}$ ); 119,7; 125; 128,1 et 142,9 (4C thiényle).

## Esters

3-(3-thiényle)propanoate d'éthyle **3a**. L'acide 3-(3-thiényle)propanoïque, préparé selon le mode opératoire décrit dans la littérature,<sup>5</sup> est estérifié en présence d'éthanol et d'acide *p*-toluène sulfonique dans le cyclohexane. Liquide incolore.  $\text{Eb}_{12}$  = 126–130°C; Rdt: 55%; RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CHCl}_3$ ): 1,15 (t 3H Et); 2,4 (t 2H  $\text{CH}_2$ -thiényle); 2,8 (t 2H  $\text{CH}_2-\text{O}$ ); 4,0 (q 2H Et); 6,8 à 7,2 (m 3H thiényle). RMN  $^{13}\text{C}$ : 14,2 ( $\text{CH}_3$ ); 24,8 ( $\text{CH}_2$ -thiényle); 34,0 ( $\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$ ); 60,4 ( $\text{CH}_2\text{Et}$ ); 119,7; 125,6; 128,1 et 139,8 (4C thiényle); 171,2 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

7-(3-thiényle)heptanoate d'éthyle **3b**. On place, dans un ballon de 250  $\text{cm}^3$  22 g (0,2 mol) de 1-3-cyclohexanedione, 12 g (0,21 mol) de potasse et 50  $\text{cm}^3$  d'eau. On agite et additionne 34 g de 3-(bromométhyle)thiophène. Le mélange réactionnel est agité et chauffé au bain-marie pendant 2 heures. Il se forme une huile rouge-brun qui se solidifie, sous forme d'une masse pâteuse, par refroidissement. On décante et l'huile est reprise par 150  $\text{cm}^3$  de soude (2 mol.  $\text{dm}^{-3}$ ). La phase organique est éliminée par extraction à l'oxyde d'éthyle. On acidifie jusqu'à pH = 4 avant d'extraire à l'oxyde d'éthyle. Après séchage et concentration, on obtient 27 g de 2-(3-thiényle)cyclohexane-1,3-dione sous forme d'une huile très épaisse, rouge-grenat.

A l'huile précédente contenue dans un ballon de 500  $\text{cm}^3$  on ajoute 180  $\text{cm}^3$  d'éthylèneglycol, 26 g (0,65 mol) de soude, 15  $\text{cm}^3$  d'hydrate d'hydrazine (0,3 mol) et 30  $\text{cm}^3$  de méthanol. L'ensemble est chauffé à reflux pendant 30 heures. On distille le méthanol, l'eau et l'excédent d'hydrate d'hydrazine. On poursuit le chauffage à reflux pendant 14 heures. Après refroidissement, on dilue avec 300  $\text{cm}^3$  d'eau et on acidifie. Après extraction et concentration, on obtient 21 g d'acide 7-(3-thiényle)heptaoïque

sous forme d'huile brune que l'on peut cristalliser partiellement dans un mélange pentane-chlorure de méthylène. (F: 42°C litt.<sup>7</sup>: 45°C).

19 g d'acide brut sont estérifiés de la même manière que **3a**.

**7-(3-thiényl)heptanoate d'éthyle 3b**: liquide incolore; Rdt: 65%;  $E_{b,0.1} = 140-145^\circ\text{C}$ . Analyse ( $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}$ ); calc. %: C 64,00 H 8,33 S 13,33 obs. %: C 64,66 H 8,19 S 13,55 RMN  $^1\text{H}$ : 1,2 à 2,0 (m 11H); 2,2 (t 2H  $\text{CH}_2$ -thiényle); 2,7 (t 2H  $\text{CH}_2$ -CO); 4,1 (q 2H Et); 6,9 à 7,4 (m 3H thiényle). RMN  $^{13}\text{C}$ : 14,3 ( $\text{CH}_3$ ); 24,9 à 30,1 ( $\text{CH}_2$ -); 30,3 (C thiényle); 34,2 ( $\text{C}=\text{O}$ ); 59,9 ( $\text{CH}_2$  Et); 119,8 à 142,8 (C thiényle).

### Esters **4a** et **4b**

0,06 mole de **2a** ou **2b** sont placés en solution dans 150 cm<sup>3</sup> d'acétonitrile en présence de 2,7 g de chlorure de zinc (0,02 mol) 4,7 g de chlorure d'acétyle (0,06 mol), sont ajoutés. Après 15 h d'agitation à température ambiante, les 3/4 du solvant sont éliminés et la solution résiduelle est lavée avec de l'eau saturée en hydrogénocarbonate de sodium, puis extraite au dichlorométhane. La phase organique est séchée, filtrée et concentrée. L'huile brute obtenue est chromatographiée sur colonne d'alumine. L'éluant utilisé est l'éther de pétrole enrichi progressivement en dichlorométhane. Le liquide récupéré est distillé.

**Acétate de 4-(3-thiényl) butyle 4a**: liquide incolore; Rdt: 41%;  $E_{b,0.08} = 70^\circ\text{C}$ . Analyse:  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ ; calc. %: C 60,60 H 7,07 S 16,16 obs. %: C 60,37 H 7,15 S 16,00 RMN  $^1\text{H}$ : 1,68 (m 4H  $\text{CH}_2$ -); 2,02 (s 3H  $\text{CH}_3$ ); 2,65 (t 2H  $\text{CH}_2$ -thiényle); 4,06 (t 2H  $\text{CH}_2$ -O); 6,91 à 7,22 (m 3H thiényle). RMN  $^{13}\text{C}$ : 21,0 ( $\text{C}-\text{C}$ -thiényle); 26,9 14,3 ( $\text{C}-\text{C}-\text{O}$ ); 28,3 (C-thiényle); 29,8 ( $\text{CH}_3$ ); 64,3 ( $\text{C}-\text{O}$ ); 120,2; 125,4; 128,2; 142,4 (4C thiényle); 171,1 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

**Acétate de 6-(3-thiényl) hexyle 4b**: liquide incolore; Rdt: 50%;  $E_{b,0.1} = 100-102^\circ\text{C}$ . Analyse:  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$ ; calc. %: C 63,70 H 7,96 S 14,16 obs. %: C 63,64 H 7,86 S 14,42 RMN  $^1\text{H}$ : 1,36 (m 4H  $\text{CH}_2$ -); 1,62 (m 4H  $\text{CH}_2$ -); 2,03 (s 3H  $\text{CH}_3$ ); 2,62 (t 2H ( $\text{CH}_2$ -thiényle)); 4,04 (t 2H  $\text{CH}_2$ -O); 6,90 à 7,22 (m 3H thiényle). RMN  $^{13}\text{C}$ : 21,1 à 30,2 ( $\text{CH}_2 \times 5$ ); 30,5 ( $\text{CH}_3$ ); 64,6 ( $\text{C}-\text{O}$ ); 119,9; 125,2; 128,3 et 143,0 (4C thiényle); 171,2 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

## 2. ELECTROCHIMIE

Les études ont été effectuées à l'aide d'un montage à trois électrodes. La contre-électrode et l'électrode de travail sont en platine. Cette dernière est une électrode tournante à disque Tacussel type EDI de 2 mm de diamètre. L'électrode de référence est du type  $\text{AgNO}_3/\text{Ag}$ , de concentration 0,01 mole.  $\text{dm}^{-3}$  dans l'acétonitrile.

La voltamétrie cyclique a été effectuée sur un appareil SOLARTRON 1286 A.

Les mesures ont été effectuées dans les conditions suivantes:

Solvant: 50 cm<sup>3</sup> de  $\text{CH}_3\text{CN}$  purifié et conservé sous argon.

Electrolyte:  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  avec une concentration de l'ordre de 0,1 mol.  $\text{dm}^{-3}$ .

## BIBLIOGRAPHIE

1. F. Garnier, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **28**, 513 (1989).
2. Y. Ikenoue, N. Uotani, A. O. Patil, F. Wudl et A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **30**, 305 (1989).
3. M. Andersson, Per. O. Ekeblad, T. Hjertberg, O. Wennerström et O. Inganäs, *Polymer Communications*, **32**, 546 (1991).
4. J. Roncali, R. Garreau, D. Delabouglise, F. Garnier et M. Lemaire, *Synth. Met.*, **28**, C341 (1989).
5. M. Lemaire, R. Garreau, J. Roncali, D. Delabouglise, H. K. Youssoufi et F. Garnier, *New J. Chem.*, **13**, 863 (1989).
6. A. O. Patil, Y. Ikenoue, F. Wudl et A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1858 (1987).
7. F. Li et W. J. Albery, *Electrochim. Acta*, **37**, 393 (1992).
8. F. Andreani, P. Costa Bizzari, C. Della Casa et E. Salatelli, *Polymer Bulletin*, **27**, 117 (1991).
9. P. Bäuerle, F. Wurthner et S. Heid, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **29**, 419 (1990).
10. P. Cagniant, G. Merele et D. Cagniant, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 308 (1970).
11. H. Stetter et W. Dierichs, *Chem. Ber.*, **85**, 1061 (1952).
12. "Organic Syntheses" (Ed. Wiley), **33**, 96 (1953).
13. D. E. Ames et P. J. Islip, *J. Chem. Soc.*, 4363 (1963).