

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 Disulfures Thiopheniques

Gerard Le Coustumer^a; Jean-Marie Catel^a

^a Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thioorganique, ENSI-CAEN, Université de Caen, Caen, France

To cite this Article Coustumer, Gerard Le and Catel, Jean-Marie(2006) 'Synthese Et Etude Electrochimique De Disulfures Thiopheniques', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 181: 1, 191 – 217

To link to this Article: DOI: 10.1080/104265090969595

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/104265090969595>

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 Disulfures Thiopheniques

Gerard Le Coustumer
Jean-Marie Catel

Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thioorganique, ENSI-CAEN,
Université de Caen, Caen, France

Unsymmetrical and cyclic disulfides with thiophene units have been prepared. Electrochemical studies show the alteration of their behavior versus thiophene parents due to the second oxydation site. Polymerization of some of them leads to electroactive materials. A new efficient synthesis of the dithienof[3,2-c:2',3'-e][1,2] dithiine is described.

Keywords Electrochemistry; disulfure; passivation; polymerization; pyrrole; thiophene

INTRODUCTION

La liaison soufre-soufre est bien connue en chimie et en biochimie en raison de l'existence et de l'importance des ponts disulfures dans les protéines et les enzymes.¹ La chimie du thiophène que nous explorons depuis quelques années révèle seulement des disulfures de dithiène-2-yle et de dithiène-3-yle.²

Si, d'une manière générale les disulfures symétriques sont nombreux et faciles à synthétiser, leur synthèse impliquant une dimérisation radicalaire oxydante des mercaptans, les disulfures dissymétriques sont moins aisés à préparer.^{3–5} La plupart des méthodes transcrites dans la littérature ne sont pas totalement sélectives en raison de la tendance de la fonction disulfure à subir des réactions d'échange.⁶ Dans la plupart des cas, les synthèses conduisent à des mélanges avec de faibles rendements. Si les disulfures dissymétriques peuvent être préparés de différentes manières, seules quelques méthodes demeurent d'application générale. Elles impliquent l'attaque d'un soufre porteur d'un groupe partant.^{7a–h}

Received November 18, 2004; in final form February 1, 2005.

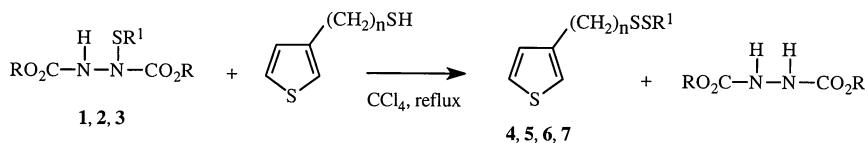
Address correspondence to Gérard Le Coustumer, Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thioorganique, UMR 6507 CNRS, ENSI-CAEN, Université de Caen, 6 Boulevard Maréchal Juin, Caen, 14050, France. E-mail: lecoustumer@ensicaen.fr

Dans le cadre de nos travaux sur les polymères organiques conducteurs dans la série du thiophène nous voulions accéder à des dérivés possédant en position 3 une fonction disulfure rattachée directement à l'hétérocycle.⁸ Les polymères issus des dérivés thiophéniques révèlent en général des propriétés intéressantes à l'état solide et présentent de nombreux intérêts technologiques potentiels,^{9a-d} notamment dans le domaine des batteries.¹⁰ Dans cette dernière optique, le deuxième centre rédox que constitue une fonction disulfure présente l'intérêt direct d'accroître potentiellement les capacités de stockage énergétique du matériau.

RESULTATS

Disulfures Monothiophéniques Dissymétriques

L'obtention de disulfures monothiophéniques dissymétriques relève de l'attaque d'un thiol sur le diazodicarboxylate de diéthyle selon une réaction de type Mitsunobu. L'adduit obtenu, mis en présence d'un second thiol, en l'occurrence le thiophène-3-thiol¹¹ ou le thiène-3-yl méthanethiol,¹²⁻¹⁴ conduit aux disulfures **4** à **7**.



SCHEME 1

Le diazodicarboxylate de diéthyle est un puissant accepteur d'hydrogène capable de déshydrogéner une grande variété de produits et en particulier les thiols.¹⁵ Cependant, un point limitant non stipulé dans la publication de T. Mukaiyama et coll.¹⁶ est la formation du disulfure symétrique, qui diminue considérablement les rendements. Les divers essais réalisés ont montré que la formation de ce sous-produit peut être réduite en travaillant à basse température. La réaction est suivie par RMN ¹H afin d'ajuster la quantité de thiol si nécessaire, de manière à consommer tout le diazodicarboxylate de diéthyle de départ. Les adduits **1**, **2**, et **3** ont été isolés avec de bons rendements. On peut noter également que cette réaction peut être menée à bien en utilisant le dérivé diisopropyle, moins coûteux que le diéthyle. Cependant, il est alors nécessaire de prolonger le temps de réaction de deux à trois jours à -18°C. Les résultats sont rassemblés dans le Table I.

TABLE I Conditions D'obtention Des 2-alkylthio-2,3-diazabutane-1,4-dioates de Dialkyle

Adduit	R	R ¹	Solvant	$\theta(^{\circ}\text{C})$	Temps (h)	Rdt (%)
1	Et	nC ₄ H ₉	Et ₂ O	20	3	30
"	"	"	CCl ₄	20	8	40
"	"	"	"	-25	6	73
"	"	"	"	-18	8	73
2	iPr	nC ₄ H ₉	"	-18	60	79
3	iPr	nC ₁₂ H ₂₅	"	-18	60	70

La deuxième étape consiste en l'attaque thiophile du thiophén-3-thiol ou du thién-3-yl méthanethiol sur le groupement SR¹ de l'adduit et conduit aux Gés **4**, **5**, **6**, et **7** avec de bons rendements (Table II).

La polymérisation chimique de ces disulfures effectuée par le chlorure ferrique dans le chloroforme à température ambiante conduit aux matériaux **4a**, **5a**, **6a**, et **7a** dont les caractéristiques sont rassemblées dans le Table III.

Les spectres infrarouges présentent les bandes ν_{CH} aromatiques, ν_{CH} et δ_{CH} aliphatiques ainsi qu'une bande située vers 830 cm^{-1} , attribuée au δ_{CH} du thiophène trisubstitué en 2, 3, et 5 selon.¹⁷ En RMN ¹H, pour les matériaux **4a** et **5a**, les seuls solubles, nous constatons la présence de la chaîne alkyle. La bande UV principale située entre 300 et 330 nm indique un faible degré de conjugaison de la chaîne polymérique. La conductivité électrique est d'ailleurs faible, de l'ordre de $10^{-5}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Les analyses (rapport C/H et C/S) ont été calculées en tenant compte de la présence de polythiénylène sulfure (20% pour **6a**, **8a**, et **9a**; 50% pour **5a**), phénomène constaté avec d'autres disulfures où l'oxydation entraîne la coupure de la liaison disulfure en donnant naissance à des polysulfures.^{18,19} Ces résultats sont cohérents avec les structures prévues. Il aurait été souhaitable de connaître la proportion de liaisons S-S par motif thiophénique. La spectroscopie Raman à l'état solide eut été ainsi déterminante car la bande ν_{SS} est active et se situe vers

TABLE II Disulfures de Thién-3-yle et Thén-3-yle

Disulfure	R ¹	n	Rdt (%)
4	nC ₄ H ₉	0	87
5	nC ₁₂ H ₂₅	0	81
6	nC ₄ H ₉	1	90
7	nC ₁₂ H ₂₅	1	76

TABLE III Caractéristiques des Matériaux Obtenus

Composé	4a	5a	6a	7a	Attribution
IR (cm ⁻¹)	3100	3100			ν_{CH} Thiényle
	3070	3080			ν_{CH} Alkyle
	2950		2952		"
	2920	2920	2924	2920	"
	2866	2850	2866		"
	1462	1464	1422	1462	$\nu_{\text{CC}}\nu_{\text{CS}}$ Thiényle
	1376	1376	1378	1374	δ_{CH} Alkyle
	1296	1298			
	1220		1220		
	1086	1086	1072	1068	
	828	828	836	834	δ_{CH} Thiényle
	708	720	726	718	
	668	668			
	0.93	0.91			
RMN ¹ H (δ : ppm)	1.26	1.28			Chaîne
		1.7			Alkyle
	2.85	2.85			
		6.9			H-3 Thiényle
UV (λ max: nm)	333	300	333	318.5	
Conductivités σ (S·cm ⁻¹).10 ⁻⁵	25	5	0.1	0.5	
Analyses (%)					
C/H: calc.	11.4	10	9.5	8	
obs.	9.13	9.35	8.9	8.34	
C/S: calc.	1	1.56	1.05	1.95	
obs.	0.8	1.44	1.18	1.85	

500 cm⁻¹, zone dégagée du spectre; mais la fluorescence des composés a empêché l'exploitation des spectres obtenus (Institut des Matériaux, Université de Nantes).

Disulfures Bithiophéniques Symétriques

Afin de comparer leur comportement vis à vis de l'oxydation nous avons synthétisé quelques disulfures thiophéniques symétriques (Figure 1).

Le disulfure de dithiën-3-yle **8** a été obtenu avec un rendement de 90% en oxydant le thiën-3-yl méthanethiol par le brome en présence d'hydrogénocarbonate de potassium à 10%. Les disulfures de dithiën 2-yle **9** et de dithiën-3-yle **10** ont été isolés selon les indications de la littérature.^{20,21}

La dithiëno[3,2-c:2',3'-e][1,2] dithiine **11** a été synthétisée par Schroth²² lors d'une tentative d'obtention d'analogues soufrés de

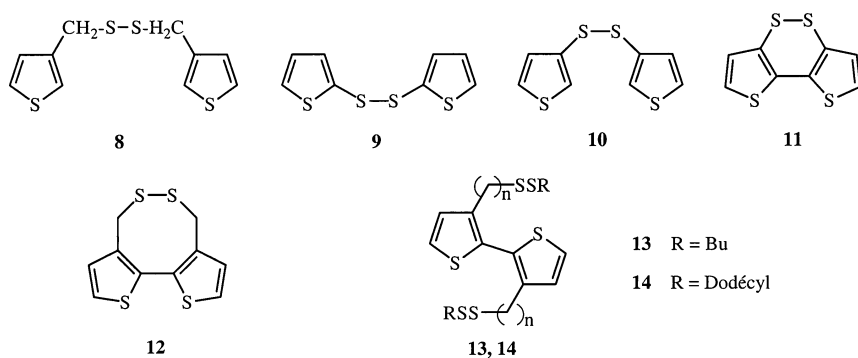
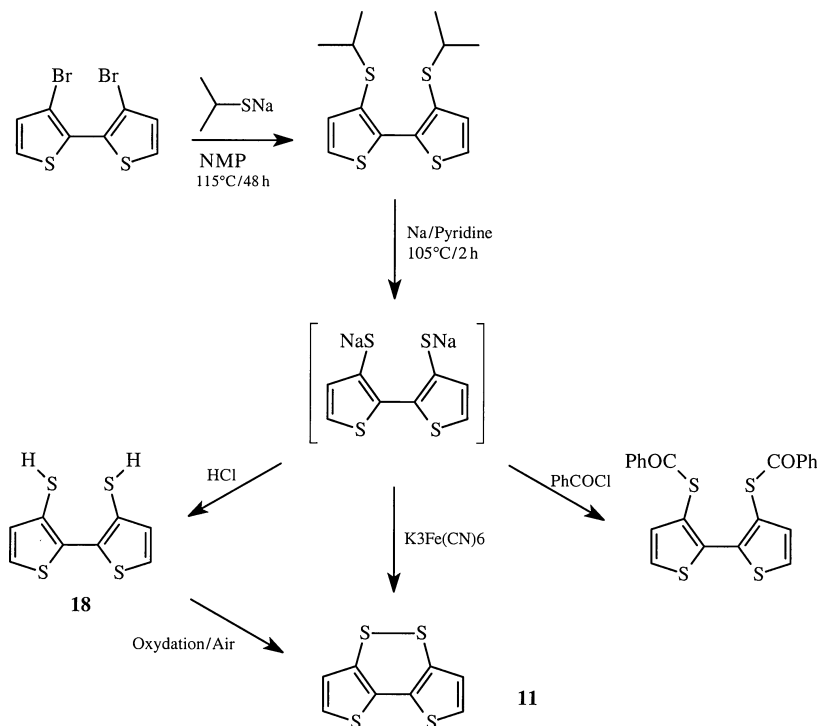


FIGURE 1 Composés 8 à 14.

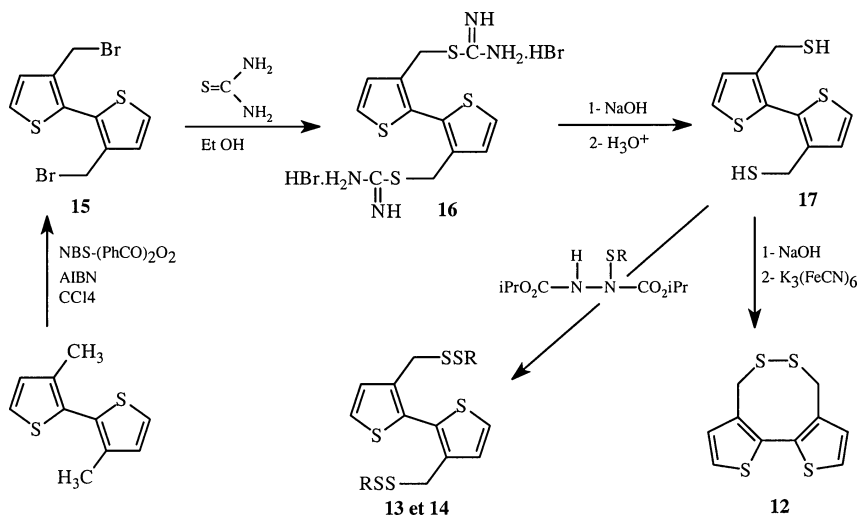
l'indigo. Parmi les quatre étapes que nécessite cette synthèse, seule la dernière pose questionnement car elle ne fournit qu'un faible rendement peu reproductible, n'excédant pas 20%. Il s'agit de convertir le 3,3'-dibromo-2,2'-bithiophène en dithiine **11** en insérant le soufre



SCHEME 2

via le sel de lithium et d'oxyder le dithiolate de sodium par le ferricyanure de potassium. Dans la mesure où les sels intermédiaires ne peuvent être isolés, les problèmes se situent au niveau de l'insertion de l'électrophile ou de l'oxydation finale. Nous avons réussi à insérer le soufre par une double substitution nucléophile du dibromothiophène par l'isopropylthiolate de sodium par chauffage à reflux dans la N-méthylpyrrolidone à 115°C pendant 48 h. La réduction de la liaison soufre-carbone par le sodium suivie d'une acidification donne le dithiol **18** instable. L'oxydation lente à l'air du dithiol en solution conduit à la dithiénodithiine **11**, avec un rendement de 85%, rendant cette nouvelle voie de synthèse très attractive.

La synthèse de la dithiéno[3,2-d: 2',3'-f][1,2] dithiocine **12** a été réalisée à partir du 2:2'-bis(3-bromométhylthiophène) **15** obtenu selon.²³ La substitution nucléophile du brome par la thiourée conduit au bromure de 2:2'-bis(3-(thiényl-3-yl)-2-thiapropanamidinium **16** qui hydrolysé fournit le 2:2'-bis(3-(thiényl-3-yl) méthanethiol **17**. L'oxydation du dithiolate correspondant par le ferricyanure de potassium permet d'isoler la dithiocine **12** (Scheme 3).

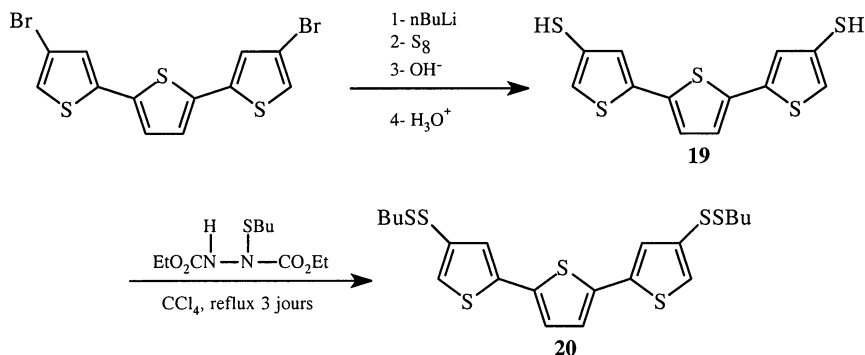


SCHEME 3

Disulfure Terthiophénique

L' α -terthiophène dibromé que nous avons précédemment décrit²⁴ permet de préparer le dthiol **19** par attaque électrophile du soufre sur le double lithien issu du dérivé dibromé avec un faible rendement de 16%

pouvant s'expliquer par l'instabilité du composé ainsi que par la formation incomplète du dianion donnant naissance à un monothiol difficile à séparer. L'addition de l'adduit **1** sur le dithiol **19** selon la méthode employée précédemment conduit au 4,4-bis(1,2-dithiahexyl)2,2':5',2''-terthiophène **20** avec un rendement de 30% (Schéma 4).



SCHEME 4

Structure Des Disulfures

Le thiophène et ses dérivés ont donné lieu à de très nombreux travaux²⁵ en RMN ^1H et ^{13}C . Pour des composés monosubstitués en position 2 et 3, des paramètres d'additivité, utilisant les équations de C.G. Swain et E.C. Lupton²⁶ ont été proposés par S. Gronowitz.²⁷ Ces travaux ont conduit à une meilleure compréhension des effets inducteur et mésomère dans ces systèmes. L'influence d'un groupement disulfure en position 2 a été abordée plus récemment.^{28,29} A. Senning et coll.²⁸ ont décrit les spectres du disulfure de dithiène-2-yle et D. Paquer et coll.²⁹ ont proposé des paramètres d'additivité dans les séries benzénique et thiophénique.

Les disulfures dissymétriques **4**, **5**, **6**, et **7** ont déjà fait l'objet d'une étude de notre part.³⁰ Les attributions des signaux ^{13}C des disulfures bithiophéniques **8** à **14** sont regroupées dans le Table IV. Outre les déplacements chimiques, nous avons indiqué entre parenthèses les $\Delta\delta$ qui correspondent à la différence entre le déplacement chimique d'un carbone donné et celui qui lui correspond dans le thiophène non substitué, ($\delta\alpha = 125.6$ ppm et $\delta\beta = 127.3$ dans le chloroforme)

En ce qui concerne la dithiine **11**, dont la conformation rigide est confirmée par les RX,²² les écarts observés pour C_2 , C_4 et C_5 sont tous négatifs, l'effet mésomère l'emporte. Inversement, le disulfure de dithiène-3-yle **10** donne des écarts légèrement positifs: l'effet -I est

TABLE IV Spectres de RMN ^{13}C

Composé	X	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	CH ₂ (Thiényle)	CH ₂ (S-alkyle)
9		135.6 (+9.3)	135.7 (+9.4)	127.8 (+0.4)	132.2 (+6.7)		
10		126.9 (+1.3)	133.3 (+6)	130.1 (+2.8)	127.2 (+1.6)		
11		125.1 (-0.5)	134.3 (+7)	126.7 (-0.6)	123.8 (-1.6)		
8		123.6 (-2)	137.7 (+10.4)	128.4 (+1.1)	126.1 (+0.5)		
12		130.1 (+4.5)	140.5 (+13.2)	129.1 (+1.8)	127.2 (+1.6)		
13	CH ₂ SSBu	130.6 (+5)	137.6 (+10.3)	129.3 (+2)	126.5 (+0.9)	38.5	36.6
14	CH ₂ SSDod	130.6 (+5)	137.6 (+10.3)	129.3 (+2)	126.5 (+0.9)	38.8	36.6

prépondérant. Pour le disulfure de dithién-2-yle **9**, l'effet mésomère fait intervenir des formes limites différentes (Figure 2).

La répulsion des paires libres des atomes de soufre intra et exocycliques impose une torsion importante autour de la liaison C_{th}-S qui inhibe cet effet. Ainsi, l'effet inducteur non compensé appauvrit le cycle de façon très nette et les déplacements chimiques de C₃ et C₅ sont nettement augmentés ($\Delta\delta\text{C}_3 = +9.4$ ppm; $\Delta\delta\text{C}_5 = +6.7$ ppm).

Le disulfure de dithién-3-yle **8** a été comparé à la dithiéo[3,2-d:2',3'-f][1,2]dithiocine **12**. Celle-ci n'est pas décrite mais plusieurs articles sont consacrés à son homologue benzénique.^{31,32,33} La diphenyl dithiocine présente la conformation pseudo-chaire II³¹ où l'angle θ est de 57° et l'angle S-S-C de 104° (Figure 3).

Il est raisonnable de penser que, à quelques degrés d'angle près, la conformation de la dithiénodithiocine est la même. En RMN ^1H , les groupes méthylènes présentent deux doublets centrés à 4,48 et 3,19 ppm ($J = 14,4$ Hz), le premier attribué aux deux protons situés dans le plan du cycle thiophénique subit l'effet d'anisotropie paramagnétique de celui-ci, l'autre se trouve hors du plan et résonne à champ plus

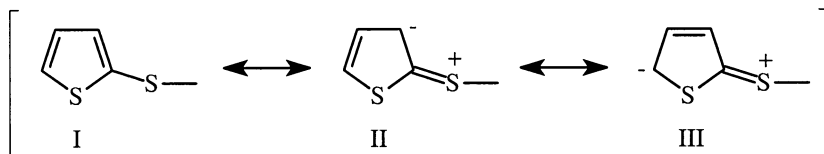
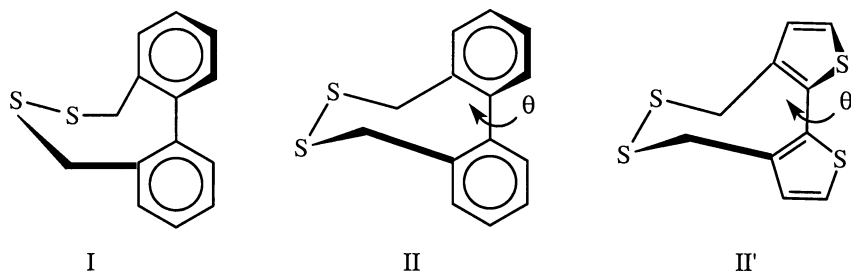


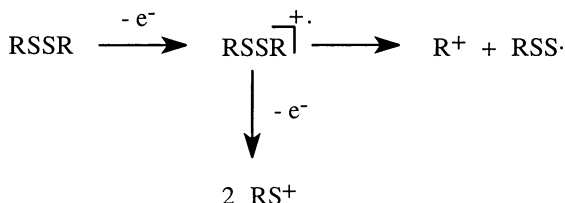
FIGURE 2 Formes limites.

**FIGURE 3** Conformations.

faible. La comparaison des spectres de ^{13}C des composés **8** et **12** montre que les déplacements chimiques des carbones 4 et 5 sont légèrement déplacés vers les champs faibles, comme pour le 3-méthylthiophène.²⁷ Tout comme pour les composés dissymétriques **6** et **7**, la fonction disulfure se manifeste par un effet -I très faible. Ceci s'explique par la conjugaison géminale $\text{ns}-\sigma_{\text{CS}}^*$ qui induit des charges positives sur les atomes de soufre. Les spectres des composés **13** et **14** sont très voisins de celui de la dithiocine **12**. L'angle de torsion des deux cycles doit donc être du même ordre de grandeur: 60° . L'allongement de la chaîne latérale ne modifie pas les contraintes stériques.

Etude Electrochimique

L'oxydation électrochimique de la fonction disulfure peut se produire de deux manières (Schéma 5) soit au niveau de la liaison S-S elle-même, conduisant au cation RSS^+ par un processus à deux électrons, soit au niveau de la liaison C-S, conduisant au cation R^+ et au radical $\text{R-S-S}\cdot$ par un processus à un électron.

**SCHEME 5**

La littérature n'est pas abondante sur ce sujet. Dans le cas du disulfure de di-*tert*-butyle, il a été montré que la coupure de la liaison disulfure du radical cation correspondait au processus à un électron, conduisant au cation *tert*-butyle et au radical *tert*-butyl-disulfure.³⁴ Ces espèces intermédiaires ont pu être mises en évidence lors de réactions

TABLE V Potentiels D'oxydation des Disulfures Dissymétriques

Disulfure	CH ₃ CN-LiClO ₄ (0.1 mol·l ⁻¹) V/ECS			CH ₂ Cl ₂ -nBu ₄ NBF ₄ (0.1 mol·l ⁻¹) V/ECS		
	Ea ₁	Ea ₂	Ea ₃	Ea ₁	Ea ₂	Ea ₃
8	1.40	1.60	2.20	1.76	—	2.15
9	1.38	1.56	2.20–2.25	1.50	1.90	2.20–2.25
10	1.39	1.66	2.35–2.40	1.59	1.95	2.35–2.40

subséquentes. Ceci peut s'expliquer aisément par la grande stabilité du cation *tert*-butyle. Dans le cas du disulfure de diphenyle, qui se rapproche plus des disulfures étudiés, le mécanisme d'électrooxydation dépend à la fois du milieu et du potentiel de travail.³⁵

Les divers disulfures thiophéniques que nous avons synthétisés présentent deux sites susceptibles d'intervenir lors d'un processus rédox: le cycle thiophénique qui peut être oxydé en initiant une polymérisation et la fonction disulfure dont nous venons de parler.

L'étude des disulfures dissymétriques **4**, **5**, et **6** montre qu'ils ont un comportement comparable aux symétriques (Table V).

En effet, dans l'acétonitrile, on observe un premier pic entre 1,30 V et 1,40 V (Figure 4).

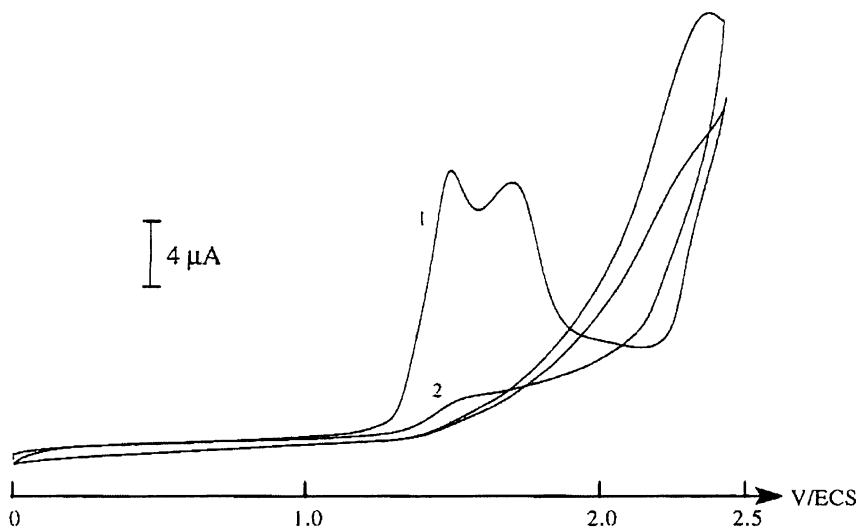


FIGURE 4 Voltamogrammes cycliques du disulfure **5**: 1^{er} VC, C = 2.10⁻³ M dans CH₃CN, (électrolyte LiClO₄, 0.1 M). Electrode de platine, diamètre 1 mm, v_B = 100 mV·s⁻¹.

TABLE VI Potentiels D'oxydation des Disulfures Symétriques en Fonction du Milieu

Disulfure	CH ₃ CN-LiClO ₄ (0.1 mol.l ⁻¹) V/ECS			CH ₂ Cl ₂ -nBu ₄ NBF ₄ (0.1 mol.l ⁻¹) V/ECS		
	Ea ₁	Ea ₂	Ea ₃	Ea ₁	Ea ₂	Ea ₃
8	1.40	1.60	2.20	1.76	—	2.15
9	1.38	1.56	2.20–2.25	1.50	1.90	2.20–2.25
10	1.39	1.66	2.35–2.40	1.59	1.95	2.35–2.40

Un second stade d'oxydation, moins bien défini, se situe vers 1.60–1.70 V. Ces deux premières vagues d'oxydation correspondent sans doute à l'oxydation de la liaison disulfure. De même, l'oxydation du cycle thiophénique, plus ou moins nette, doit correspondre au pic d'oxydation situé vers 2,25 V. Une coulométrie menée avec le disulfure **5** au potentiel de 1,40 V indique une consommation électrique voisine de 2 F·mol⁻¹.

L'étude en voltamétrie cyclique des disulfures thiophéniques symétriques **8**, **9**, et **10** a permis d'observer un comportement analytique semblable des trois composés (Table VI). En particulier, on peut noter que la perte de conjugaison résultant de l'insertion d'un atome de carbone entre le cycle thiophénique et la liaison disulfure ne modifie pas le comportement du produit **8** par rapport aux deux autres disulfures **9** et **10**, dont la fonction est directement attachée au cycle.

Dans l'acétonitrile, on observe trois vagues d'oxydation irréversibles (Figure 5).

Les deux premières vagues, situées vers 1.40 et 1.60 V, correspondent sans doute à l'oxydation du pont disulfure qui se produit en général autour de 1.30–1.60 V. Le troisième stade d'oxydation vers 2.15–2.40 V, malgré sa valeur élevée par rapport à celles que l'on trouve dans la littérature (1.50 à 1.80 V), peut correspondre à l'oxydation du cycle thiophénique. Ce très haut potentiel est certainement lié à la présence de la fonction disulfure oxydée qui appauvrit le cycle thiophénique en électrons. Il est à noter que pour le composé **8**, dans le dichlorométhane, les deux premières vagues observées dans l'acétonitrile se confondent en une seule à 1.76 V.

Pour ces disulfures, dès le deuxième balayage on observe une diminution importante de l'intensité des pics due à une passivation anodique par les espèces formées. Des phénomènes de passivation d'électrodes ont aussi été remarqués par d'autres auteurs³⁶ à propos de sulfures thiophéniques qui se polymérisent difficilement et uniquement à concentration élevée du monomère (0.1–0.3 mol.l⁻¹).

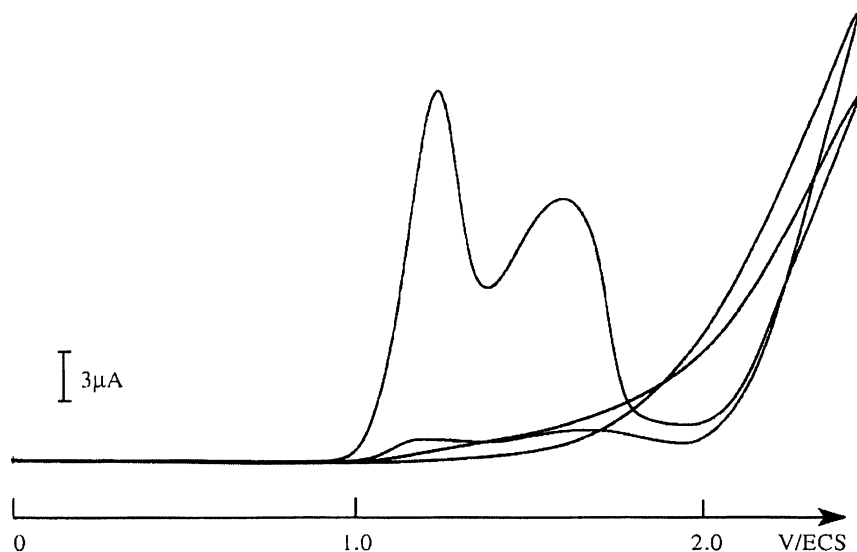


FIGURE 5 Voltamogrammes cycliques du disulfure **10**: 1^{er} et 2^{ème} VC (passivation) $C = 5 \cdot 10^{-3}$ M dans CH_3CN (électrolyte: LiClO_4 , 0.1 M). Electrode de platine, diamètre 1 mm, $v_B = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

J. Roncali³⁷ suggère que la fonction sulfure, qui s'oxyde plus facilement que le cycle thiophénique, capture les cations radicaux produits par l'oxydation, inhibant ainsi la polymérisation au niveau du cycle. Dans notre cas, des essais d'électrooxydation de **10** avec des solutions concentrées dans l'acétonitrile ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) n'ont pas conduit à des matériaux polymériques. la désactivation des positions α serait donc encore plus élevée dans le cas des disulfures. Le mécanisme d'oxydation de ces disulfures est vraisemblablement le même que celui observé par G. Le Guillanton et coll.³⁵ dans le cadre du disulfure de diphényle: dans l'acétonitrile, on doit probablement oxyder en premier lieu la liaison disulfure sans la couper et observer la formation préférentielle de ThSSTh^{2+} , alors qu'en milieu dichlorométhane dans lequel l'électrolyte se trouve moins dispersé, il y aurait coupure de la liaison disulfure avec formation du cation ThS^+ (oxydation biélectronique).

Afin de vérifier cette hypothèse, plusieurs coulométries ont été tentées sur platine et carbone. La présence du cation $^+\text{Sthién-2-yl}$ ou $^+\text{Sthién-3-yl}$ aurait pu être ainsi mise en évidence par piégeage avec un thiol aliphatique, conduisant au disulfure ThSSR correspondant.³⁵ Il est cependant impossible d'obtenir des résultats cohérents à cause de la passivation rapide au niveau de l'anode.

D'autre part, les mêmes auteurs ont observé la formation de polymères conducteurs par électrolyse du disulfure de diphenyle en milieu acide. Un travail a donc été mené en milieu propice à ce type de réactions avec le disulfure **9**. Au retour du premier balayage, on voit se développer un pic de réduction vers $+0.8$ V, qui génère un pic d'oxydation vers $+1.0$ V alors que le pic initial s'atténue et disparaît. L'intensité des pics augmente légèrement à chaque balayage. Cependant, les conditions opératoires permettant d'obtenir une quantité significative de matériau n'ont pu être atteintes.

La dithiénylodithiine **11** présente plusieurs stades d'oxydation et de réduction en fonction du solvant (CH_3CN ou CH_2Cl_2) et du domaine de balayage en tension.

a. Dans l'acétonitrile, on note cinq pics irréversibles entre 0.98 et 2.47 V (0.98 – 1.33 – 1.52 – 1.71 et 2.45 V) (Figure 6a). En limitant la plage de balayage entre 0.5 et 1.45 V, les deux premiers pics sont parfaitement réversibles (Figure 6b). Les pics suivants à 1.52 et 1.71 V ne présentent pas ce phénomène. Lors de balayages successifs jusqu'au troisième pic (0 – 1.52 V) une passivation progressive de l'anode apparaît, entraînant une disparition totale des vagues d'oxydation à partir du quatrième balayage (Figure 6c).

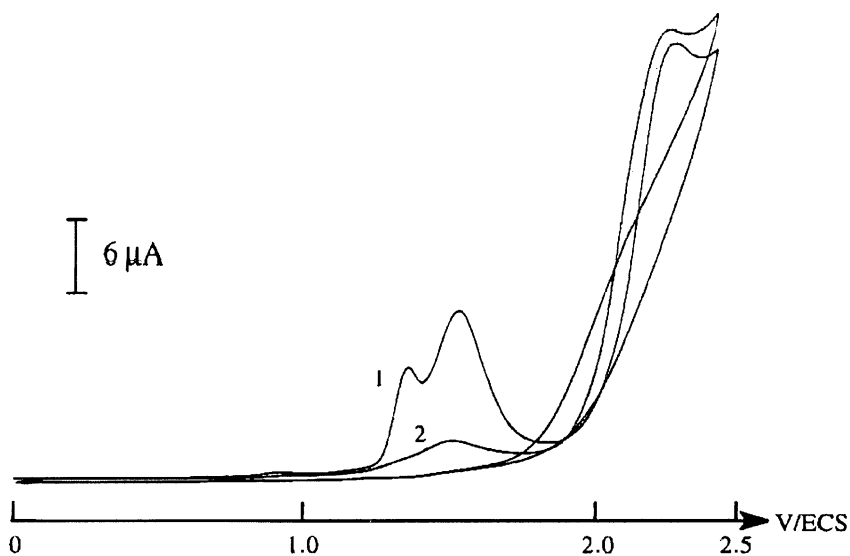


FIGURE 6 Voltammogrammes cycliques du disulfure **12**: 1^{er} et 2^{ème} VC (passivation) $C = 10^{-2}$ M dans CH_3CN (électrolyte: LiClO_4 , 0.1 M). Electrode de platine, diamètre 1 mm, $v_B = 100$ $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

b. Dans le dichlorométhane, l'aspect du premier voltamogramme est moins complexe avec seulement deux pics d'oxydation bien définis à 1.39 et 1.65 V. Le balayage retour révèle un important pic de réduction à 1.05 V. Comme dans l'acétonitrile, la passivation de l'électrode apparaît lors de balayages successifs au dessus de 1.65 V. Lors de balayages récurrents entre 1.80 et 0.50 V un matériau électroactif se dépose très lentement sur l'électrode.

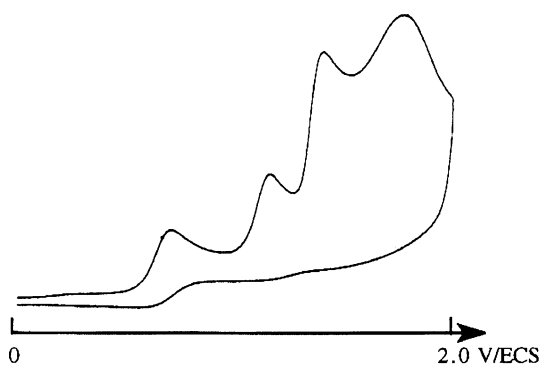
Le double disulfure **13** n'a pas non plus permis d'observer la formation d'un polymère. Le voltamogramme présente le même aspect en oxydation, avec deux premiers pics à 1.32 et 1.58 V, suivis d'un pic à 2.22 V et d'un autre pic très important et tout à fait inhabituel à -1.36 V, qui disparaît au troisième balayage.

La dithiënodithiocine **12** a un comportement analogue aux disulfures symétriques et dissymétriques étudiés: elle présente un premier pic d'oxydation vers 1.46 V, suivi d'un second pic vers 1.66 V, correspondant à l'oxydation de la fonction disulfure et enfin un troisième pic très important vers 2.45 V, vraisemblablement dû à l'oxydation du cycle thiophénique. Ce composé passivé lui aussi fortement l'électrode dès le deuxième balayage (Figure 7).

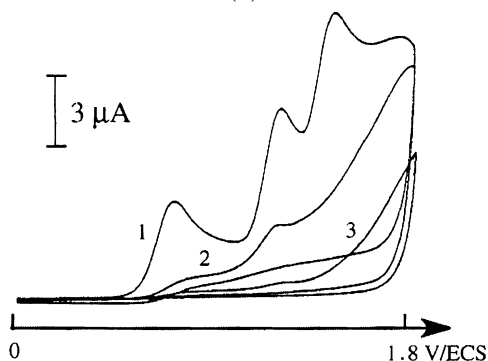
Le terthiophène bis disulfure **20** portant deux fonctions disulfures en positions 4 et 4" donne lieu à une polymérisation comparable à celle des autres terhétérocycles que nous avons étudiés³⁹. Le potentiel d'oxydation du monomère, voisin de 1.10 V est très proche de celui de l'oxydation du polymère formé, 1.06 V, polymère qui se réduit à 0.95 V, et surtout inférieur aux potentiels d'oxydation de la fonction disulfure qui ainsi ne perturbe pas la polymérisation du terhétérocycle. La Figure 8a dévoile ainsi une polymérisation consécutive du composé **20**. Le film de ce polymère, obtenu sur l'électrode à potentiel constant, soumis à des cycles successifs de dopage-dédopage se révèle d'une grande stabilité traduite par la très faible diminution de l'intensité visible sur la Figure 8b.

CONCLUSIONS

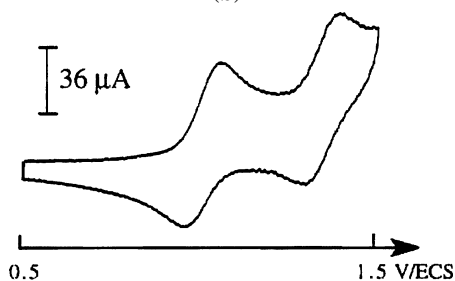
La présence d'une fonction disulfure sur un cycle thiophénique inhibe la polymérisation de ce dernier. La fonction disulfure, plus facilement oxydée que l'hétérocycle, peut capturer les cations radicaux formés et empêcher ou rendre très difficile l'oxydation au niveau de l'hétérocycle. La synthèse d'un terthiophène portant deux fonctions disulfures où l'hétérocycle s'oxyde à un potentiel inférieur à celui de la fonction disulfure a montré que l'on pouvait dans ce cas déclencher une polymérisation.



(a)



(b)



(c)

FIGURE 7 (a) Voltammogramme cyclique de **11**: 1^{er} VC, $C = 10^{-3}$ M dans CH_3CN (électrolyte: LiClO_4 , 0.1 M). Electrode de platine, diamètre 1 mm, $v_B = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. (b) Réversibilité des deux premiers pics de **11**, $C = 2.10^{-3}$ M dans CH_3CN (électrolyte: NEt_4BF_4 , 0.2 M). Electrode de carbone vitreux, diamètre 0.5 mm, $v_B = 10 \text{ Vs}^{-1}$. (c) 1^{er}, 2^{ème}, et 3^{ème} voltammogrammes cycliques de **11** (passivation), mêmes conditions.

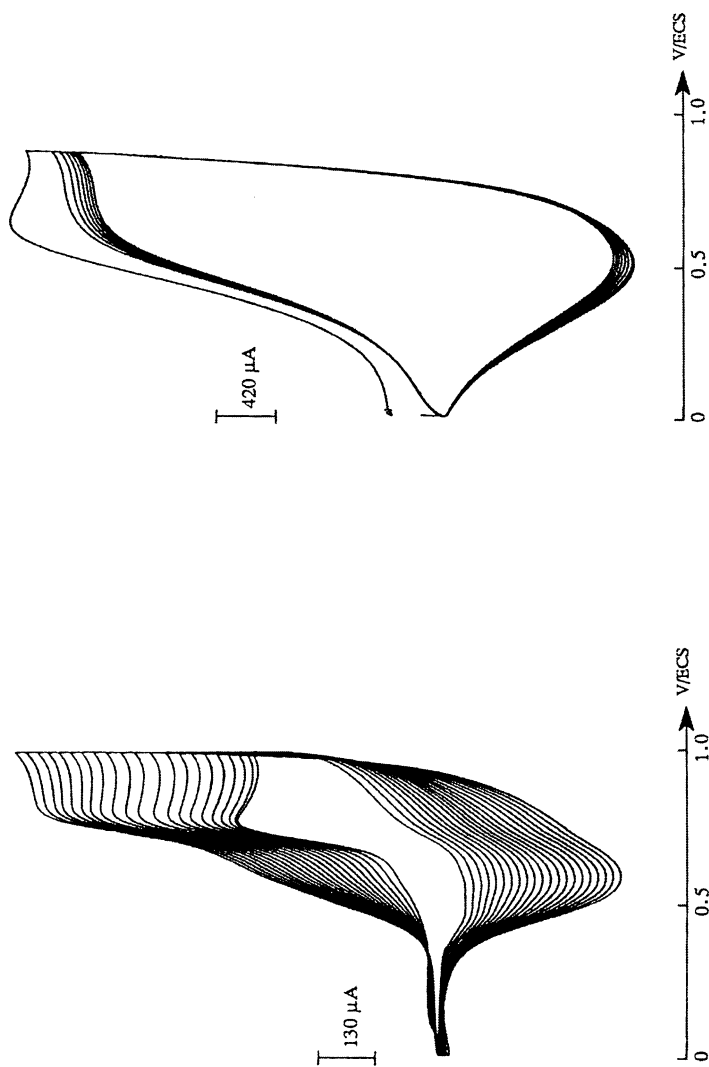


FIGURE 8 (a) Electrodeposition of terthiophène **20** par voltamétrie cyclique, $C = 10^{-3}$ M dans CH_3CN (électrolyte NBu_4ClO_4 , 0.1 M). Electrode de platine, diamètre 1 mm, $v_B = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. (b) Balayages successifs en potentiel d'un film de polymère du terthiophène **20**. Enregistrements tous les 10 cycles.

Cette voie d'accès permettra d'élaborer des polymères portant sur la chaîne hétérocyclique une deuxième fonction disulfure améliorant le nombre intrinsèque de sites porteurs de charges donc les potentialités de "stockage" du polymère dans le stade oxydé.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN ^1H ont été enregistrés avec un appareil Bruker A.C. 250. Les produits sont dissous dans le deutériochloroforme ou dans le diméthylsulfoxyde hexadeutéié selon les cas. La référence interne est le TMS. Les déplacements chimiques δ sont donnés en ppm et les constantes de couplage en Hz. Les multiplicités sont exprimées par les abréviations suivantes: s/singulet, d/doublet, t/triplet, q/quadruplet, qt/quintuplet, sx/sextuplet, sp/septuplet, m/multiplet, M/massif. Les spectres sont décrits selon: δ (multiplicité, constantes de couplage, nombre de protons, attribution). Les spectres de RMN ^{13}C ont été obtenus avec découplage en bande large à 62.9 MHz à l'aide d'un appareil Bruker A.C. 250. Les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm. La référence interne est le TMS. Les spectres d'absorption dans l'IR ont été enregistrés au moyen d'un spectromètre Perkin-Elmer 16 PC FT-IR. Les bandes d'absorption ν sont exprimées en cm^{-1} . Les spectres d'absorption dans l'UV ont été enregistrés au moyen d'un spectromètre Perkin-Elmer Lambda 15. Les bandes d'absorption λ_{max} sont exprimées en nm. Les spectres de masse ont été effectués sur un appareil Nermag Riber R10-10. Les principaux pics (m/z) obtenus en impact électronique à 70 eV sont relevés avec leur abondance relative indiquée en pourcentage. Le pic moléculaire est inscrit en caractères gras. Les points de fusion des composés ont été déterminés à l'aide d'un banc Köfler ou d'un microscope à point de fusion et n'ont pas été corrigés. Les points d'ébullition sont donnés en degré Celsius ($^{\circ}\text{C}$) et les pressions en Torr. Les microanalyses élémentaires ont été effectuées par le service central d'Analyse du CNRS à Vernaison. Les résultats sont exprimés en pourcentage. Les analyses de soufre ont été déterminées au laboratoire suivant la méthode de E. Debal et R. Levy.³⁸ En chromatographie, la colonne est préparée, par tassement à 1,5 bar environ, d'une suspension de gel de silice Merck 60 (63–200 microns) ou de gel d'alumine neutre active Prolabo (50–160 microns) dans le solvant d'élution approprié. L'injection de l'échantillon se fait à pression atmosphérique ainsi que l'élution, sauf dans le cas des chromatographie éclair où elle se fait sous une pression de 1.5 bar environ. Tous les solvants employés ont été séchés selon les méthodes classiques. L'étude électrochimique est réalisée avec un potentiostat-galvanostat EG & G 362 et une cellule équipée de 3 électrodes: une électrode de référence (électrode au

calomel saturé), une microélectrode de travail constituée d'un disque de platine de 1 mm de diamètre et un fil de platine de 1mm de diamètre comme contre-électrode.

Synthèse Des 2-alkylthio-2,3-diazabutane-1,4-dioates De Dialkyle

Mode Opératoire Général

Dans un ballon bicol muni d'une arrivée d'argon, on porte à -20°C un mélange de diazodicarboxylate de dialkyle (1 à 10 g; 1 équivalent) et d'alkylthiol (1 équivalent) en solution dans le tétrachlorure de carbone anhydre. Le mélange est laissé 8 heures à cette température, puis le bain froid est retiré. Après quelques heures à température ambiante (l'évolution de la réaction étant suivie par RMN ^1H), le mélange est filtré sur célite et concentré. Le produit brut est chromatographié sur colonne de gel de silice (1er éluant: éther de pétrole; 2ème éluant: mélange de dichlorométhane/acétate d'éthyle: 19/1) pour conduire au 2-alkylthio-2,3-diaza-butane-1,4-dioate de dialkyle attendu.

2-Butylthio-2,3-diazabutane-1,4-dioate De Diéthyle 1

Aspect: huile incolore, **Rdt:** 73%. **RMN ^1H (CDCl_3):** δ = 0.93 (t, J = 7.2 Hz, 3H); 1.29 (m, 6H, $2 \times \text{CH}_3$ éthyles); 1.47 (tq, J = 7.2 Hz et J = 7.1 Hz, 2H); 1.64 (tt, J = 7.1 Hz et J = 7.0 Hz, 2H); 3.0 (t mal résolu, 2H); 4.21 (q, J = 7.2 Hz, 2H); 4.22 (q, J = 7.2 Hz, 2H); 7.02 (s mal résolu, 1H, NH). **RMN ^{13}C (CDCl_3):** δ = 13.8 (CH_3 butyl); 14.45, 14.52 (CH_3 éthyles); 21.8 ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 29.8 (SCH_2CH_2); 38.7 (SCH_2); 62.4, 64.2 ($2 \times \text{CH}_2$ éthyles); 155.9, 156.8 ($2 \times \text{C=O}$).

2-Butylthio-2,3-diazabutane-1,4-dioate De Diisopropyle 2

Aspect: huile jaune très pâle, **Rdt:** 79%, **RMN ^1H (CDCl_3):** δ = 0.93 (t, J = 7.2 Hz, 3H); 1.27 (d, J = 6.2 Hz, 6H); 1.29 (d, J = 6.2 Hz, 6H); 1.47 (tq, J = 7.2 Hz et J = 7.1 Hz, 2H); 1.60 (tt, J = 7.0 Hz et J = 7.1 Hz, 2H); 2.99 (t mal résolu, 2H); 4.95 (2 sp; J = 6.2 Hz, $2 \times 1\text{H}$); 6.91 (s mal résolu, 1H, NH). **RMN ^{13}C (CDCl_3):** δ = 13.8 (CH_3 butyle); 21.8, 21.9, 22.0, 22.1 ($4 \times \text{CH}_3$ iPr); 27.0 ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 29.9 (SCH_2CH_2); 38.7 (SCH_2); 70.2, 72.2 ($2 \times \text{CH}$ iPr); 155.6, 156.7 ($2 \times \text{C=O}$). **Masse:** m/z (%) = 293 ($[\text{M} + 1]^+$, 1); **292** (M^+ , 2); 206 ($[\text{M}-\text{CO}_2\text{iPr}]^+$, 6); 164 ($[\text{M}-\text{CO}_2\text{iPr}-\text{iPr}]^+$, 21); 119 ($[\text{M}-2 \times \text{CO}_2\text{iPr}]^+$, 19); 89 (12); 43 (100). n_D^{20} = 1.459. **Analyse:** $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$, (calculé), trouvé. C (49.3), 49.2; H (8.3), 8.1; O (21.9), 22.1; S (10.9), 10.8.

2-Dodécylthio-2,3-diazabutane-1,4-dioate De Diisopropyle 3

Aspect: huile incolore, **Rdt:** 70% **RMN¹H(CDCl₃):** δ = 0.88 (t, J = 6.6 Hz, 3H); 1.25 à 1.40 (M, 30 H); 1.64 (tt, J = 7.2 Hz, 2H); 2.97 (t mal résolu, 2H); 4.95 (2 sp, J = 6.3 Hz, 2 \times 1H); 6.82 (s élargi, 1H, NH). **RMN¹³C (CDCl₃):** δ = 14, 2 (CH₃_{dodécyle}); 22.0, 22.1, 22.8 (CH₃_{iPr}); 27.1, 27.8, 28.7, 28.8, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 29.8, 32.0 (10 \times CH₂); 39.0 (SCH₂); 70.2, 72.2 (2 \times CH_{iPr}); 155.6, 156.7 (2 \times C=O). **Masse:** m/z (%) = 406 ([M + 2]⁺, 0.5); 405 ([M + 1]⁺, 1.5); **404** (M⁺, 3); 319 ([M-C₄H₅O₂]⁺, 6); 276 ([M-C₇H₁₂O₂]⁺, 21); 231 ([M-C₈H₁₃O₄]⁺, 22); 201 (20); 118 (22); 111 (15.5); 103 (13.5); 87 (33); 55 (100). **IR (film NaCl):** 3300 (NH); 2980, 2924, 2854 (CH_{alkyle}); 1732, 1716, (CO). **n_D²⁰** = 1.459. **Analyse:** C₂₀H₄₀O₄N₂S, (calculé), trouvé. C (59.4), 59.2; H (10.0), 10.0; O (15.8), 15.9; S (7.9), 7.8.

Synthèse Des Disulfures Dissymétriques

Mode Opératoire Général

La synthèse est réalisée par action d'un 2-alkylthio-2,3-diazabutane-1,4-dioate de dialkyle (1 ou 2 équivalents) sur le thiol préalablement synthétisé (1 équivalent) à reflux du tétrachlorure de carbone pendant 2 à 5 jours sous atmosphère d'argon. Après concentration et filtration sur célite, le disulfure est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice.

3-(1,2-Dithiahex-1-yl)thiophène 4

Il est obtenu à partir du thiophène-3-thiol (0.8 g; 6.85 mmol) et de l'intermédiaire **2** (1.81 g; 6.85 mmol). **Aspect:** liquide jaune pâle, **Rdt:** 87%, **R_f** = 0.43 (éther de pétrole). **RMN¹H (CDCl₃):** δ = 0.89 (t, J = 7.3 Hz, 3H); 1.38 (sx, J = 7.3 Hz, 2H); 1.67 (qt, J = 7.3 Hz, 2H); 2.76 (t, J = 7.3 Hz, 2H); 7.15 (dd, J₄₋₅ = 4.4 Hz et J₂₋₄ = 1.9 Hz, 1H, H-4); 7.33 (dd, J₂₋₄ = 1.9 Hz et J₂₋₅ = 3 Hz, 1H, H-2); 7.34 (dd, J₄₋₅ = 4.4 Hz et J₂₋₅ = 3 Hz, 1H, H-5). **RMN¹³C (CDCl₃):** δ = 11.7 (CH₃); 19.7 (CH₃CH₂); 28.9 (CH₂); 36.8 (CH₂S); 122.7 (C-2); 124.7 (C-5); 127.4 (C-4); 132.1 (C-3). **Masse:** m/z (%) = 206 ([M + 2]⁺, 10); 205 ([M + 1]⁺, 13); **204** (M⁺, 100); 148 [C₄H₄S₃]⁺, 25); 116 (10); 115 ([C₄H₃S₂]⁺, 17); 71 (23); 69 ([C₃HS]⁺, 8); 57 ([C₄H₉]⁺, 24). **IR (film NaCl) cm⁻¹:** 3102 (CH thiényle); 2956, 2828, 2870 (CH_{alkyle}); 1488, (CH_{alkyle}); 1462, 1412 (CC, CS thiényle); 1396, 1378, 1352 (CH_{alkyle}); 1194, 1096, 1072 (vibration du squelette); 890, 852 (CH thiényle); 766, 688, 664, 612 (SS). **n_D²⁰** = 1.583. **Analyse:** C₈H₁₂S₃, (calculé), trouvé. C (47.0), 47.0; H (5.9), 5.8; S (47.1), 47.2.

3-(1,2-Dithiatétradéc-1-yl)thiophène 5

Il est obtenu à partir de l'intermédiaire réactionnel **3** (3.15 g; 7.79 mmol) et de thiophén-3-thiol **1** (0.9 g; 7.79 mmol). **Aspect**: liquide incolore, **Rdt**: 81%, **R_f** = 0.48 (éther de pétrole). **RMN ¹H (CDCl₃)**: δ = 0.88 (t, J = 7.3 Hz, 3H); 1.25 (m, 18H); 1.67 (qt, J = 7.3 Hz, 2H); 2.75 (t, J = 7.3 Hz, 2H); 7.15 (dd, J_{4-5} = 4.3 Hz et J_{2-4} = 1, 8 Hz, 1H, H-4); 7.31 (dd, J_{2-4} = 1.8 Hz et J_{2-5} = 3 Hz, 1H, H-2); 7.32 (dd, J_{4-5} = 4.3 Hz et J_{2-5} = 3 Hz, 1H, H-5). **RMN ¹³C (CDCl₃)**: δ = 14.3 (CH₃); 22.8, 28.6, 28.7, 28.8, 29.3, 29.5, 29.6, 29.7, 29.8, 32.0 (10 \times CH₂); 39.1 (SCH₂); 124.8 (C-2); 126.8 (C-5); 129.5 (C-4); 134.1 (C-3). **Masse**: m/z (%) = 318 ([M + 2]⁺, 0.7); 317 ([M + 1]⁺, 1); **316** (M⁺, 4); 233 (3.5); 232 (3); 231 ([C₁₀H₁₅S₃]⁺, 18); 118 (13); 117 (13); 116 ([C₄H₄S₂]⁺, 54); 91 (17); 74 (16); 72 (21); 70 (12); 60 (47); 58 ([C₂H₂S]⁺, 41); 48 (55); 46 (100); 45 ([CHS]⁺, 12); 44 (65). **IR (film NaCl) cm⁻¹**: 3104, 3095 (CH thiényle); 2952, 2922, 2852 (CH alkyle); 1464, 1412 (CC, CS thiényle); 1396, 1376 (CH alkyle); 1196, 1096, 1074 (vibrations du squelette); 890, 852, 808 (CH thiényle); 766, 722, 684, 612 (SS). **n_D²⁰** = 1, 532. **UV (CH₃CN)**: λ_{\max} (log ϵ) = 223.5 nm (4.09). **Analyse**: C₁₆H₂₈S₃, (calculé), trouvé: C (60.7), 60.1; H (8.9), 8.9; S (30.4), 30.4.

3-(2,3-Dithiahept-1-yl) Thiophène 6

Il est obtenu à partir du thién-3-yl-méthanethiol (3.33 g; 25.6 mmol) et de l'intermédiaire **2** (6.76 g; 25.6 mmol). **Aspect**: liquide incolore, **Rdt**: 90%, **R_f** = 0, 33 (éther de pétrole). **RMN ¹H (CDCl₃)**: δ = 0.87 (t, J = 7.3 Hz, 3H); 1.31 (sx, J = 7.3 Hz, 2H); 1.54 (qt, J = 7.3 Hz, 2H); 3.90 (s, 2H); 7.07 (dd, J_{4-5} = 5 Hz et J_{2-4} = 1.1 Hz, 1H, H-4); 7.17 (dd, J_{2-5} = 3 Hz et J_{2-4} = 1.1 Hz, 1H, H-2); 7.27 (dd, J_{4-5} = 5 Hz et J_{2-5} = 3 Hz, 1H, H-5). **RMN ¹³C (CDCl₃)**: δ = 13.7 (CH₃); 21.7 (CH₂); 31.3 (CH₂); 38.3 (CH₂S); 38.5 (ThCH₂S); 123.3 (C-2); 126.0 (C-5); 128.3 (C-4); 137.9 (C-3). **Masse**: m/z (%) = 220 ([M + 2]⁺, 2); 219 ([M + 1]⁺, 2); **218** (M⁺, 15); 99 (4); 98 (7); 97 (100); 69 (2); 53 (5). **IR cm⁻¹** (film NaCl): 3100 (CH thiényle); 2956, 2870 (CH alkyle); 1464, 1410 (CC, CS thiényle); 1432 (CH alkyle ou CH₂); 1378, 1360 (CH alkyle); 1270, 1240, 1218, 1156, 1098, 1080 (vibrations du squelette); 940, 880, 844, 830 (CH thiényle); 782, 734, 686, 676, 650, 614 (SS). **n_D²⁰** = 1, 576. **UV (CH₃CN)**: λ_{\max} (log ϵ) = 235, 6 nm (4.01). **Analyse**: C₉H₁₄S₃, (calculé), trouvé: C(49.5). 49.2; H (6.5), 6.5, S (44.0), 43.8.

3-(2,3-Dithiapentadéc-1-yl)thiophène 7

Il est obtenu à partir du thién-3-yl méthaneethiol (0.4 g; 3.1 mmol) et de l'intermédiaire **3** (1.25 g; 3.09 mmol). **Aspect**: solide blanc, **Rdt**: 76% **F** = 28–29°C, **R_f** = 0.32 (éther de pétrole). **RMN ¹H (CDCl₃)**: δ = 0.88

(t, $J = 6.6$ Hz); 1.25 (m, 18H); 1.56 (qt, $J = 7.4$ Hz, 2H); 2.39 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H); 3.91 (s, 2H); 7.09 (dd, $J_{4-5} = 4.9$ Hz et $J_{2-4} = 0.9$ Hz, 1H, H-4); 7.18 (dd, $J_{2-5} = 3$ Hz et $J_{2-4} = 0.9$ Hz, 1H, H-2); 7.27 (dd, $J_{4-5} = 4.9$ Hz et $J_{2-5} = 3$ Hz, 1H, H-5). **RMN** ^{13}C (CDCl_3): $\delta = 14.2$ (CH_3); 22.8, 28.6, 29.2, 29.3, 29.4, 29.6, 29.68, 29.73, 32 ($10 \times \text{CH}_2$); 38.3 (CH_2S); 38.8 (ThCH_2S); 123.3 (C-2); 126.0 (C-5); 128.3 (C-4); 137.9 (C-3). **Masse**: m/z (%) = 332 ($[\text{M} + 2]^+$, 2); 331 ($[\text{M} + 1]^+$, 3); **330** (M^+ , 14); 99 (5); 98 (7); 97 ($[\text{C}_5\text{H}_5\text{S}]^+$, 100); 69 ($[\text{C}_3\text{HS}]^+$, 13); 57 ($[\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 3.5); 55 (4.5); 45 ($[\text{CHS}]^+$, 4); 43 (4). **IR** cm^{-1} (film NaCl): 3092 (CH thiényle); 2954, 2918, 2872, 2850 ($\text{CH}_{\text{alkyle}}$); 1472 ($\text{CH}_{\text{alkyle}}$); 1462 (CC, CS thiényle); 1080 (vibrations du squelette); 938, 892, 854, 826 ($\text{CH}_{\text{thiényle}}$); 756, 720, 700, 688, 616 (SS). **UV** (CH_3CN): λ_{max} ($\log \varepsilon$) = 235,6 nm (3.79). **Analyse**: $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{S}_3$, (calculé), trouvé: C (61.8), 61.7; H (9.2), 9.1; S (29.1), 29.0.

Polymérisations Chimiques Des Disulfures 4 à 7

Mode Opératoire

Dans un ballon bicol surmonté d'une garde à silicagel, 4 équivalents de chlorure ferrique sont agités dans le chloroforme pendant 2 à 3 minutes et le disulfure dissymétrique, **4**, **5**, **6**, ou **7** (quantités de l'ordre de 1 g; 1 équivalent) est ajouté à température ambiante. Après 1 heure 30 d'agitation, on ajoute quelques gouttes d'eau et on poursuit l'agitation pendant 17 heures. La pâte noirâtre obtenue est versée dans le méthanol et le précipité formé, rincé successivement au méthanol et à l'eau. La poudre obtenue est alors extraite au soxhlet pendant une journée (solvant: méthanol puis acétone). Les caractéristiques des matériaux **4a**, **5a**, **6a**, et **7a** obtenus sont regroupées dans le Table III.

Dithiéno[3,2-c:2',3'-e][1,2] Dithiine 11

Le 3,3'-dibromo-2,2'-bithiophène (4.9 g; 15 mmol) et un excès de propane-2-thiolate de sodium (6.4 g; 75 mmol) sont chauffés à 115°C dans la NMP pendant deux jours sous argon. Après dilution du milieu réactionnel avec de l'éther éthylique, on lave avec une solution de soude 2N puis à l'eau. La chromatographie sur gel de silice (éluant:cyclohexane-chlorure de méthylène, 4:1) fournit le 3,3'-diisopropylthio-2,2'-bithiophène. **Aspect**: cristaux jaunes, **Rdt**: 84%, **F**: 44°C. **RMN** ^1H (CDCl_3): 1.19 (d, $^3\text{JCH}_3\text{-CH} = 6.7$ Hz, 12H, CH_3); 3.21 (sp, $^3\text{JCH}_3\text{-CH} = 6.7$ Hz, 2H, CH); 7.08 (d, $^3\text{J}_{4-5} = ^3\text{J}_{4'-5'} = 5.2$ Hz, 2H, H-4 et H-4'); 7.34 (d, $^3\text{J}_{4-5} = ^3\text{J}_{4'-5'} = 5.2$ Hz, 2H, H-5 et H-5'). **RMN** ^{13}C (CDCl_3): 23.7 (CH_3); 40.2 (SCH); 126.0 (C-5 et C5'); 131.4

(C-2 et C-2'); 132.5 (C-4 et C-4'); 134,9 (C-3 et C-3'). Une solution de 3,3'-diisopropylthio-2,2'-bithiophène (1.6 g; 5 mmol) dans de la pyridine sous argon est portée à 105°C. On ajoute du sodium (0.75 g; 32.6 mmol). Le mélange est agité pendant 2 heures. Après refroidissement on ajoute du méthanol puis un excès d'acide chlorhydrique. On extrait à l'éther. Après oxydation lente à l'air la dithiénodithiine **11** est purifiée par chromatographie sur colonne de gel de silice (éluant: cyclohexane). **Aspect:** aiguilles rouge carmin, **Rdt:** 85% **F** = 60–61°C **R_f** = 0.46 (cyclohexane). **RMN ¹H** (CDCl₃): δ = 6.96 (d, J₄₋₅ = J_{4'-5'} = 5.2 Hz, 2H, H-4 et H-4'); 7.24 (d, J₄₋₅ = J_{4'-5'} = 5.2 Hz, 2H, H-5 et H-5'). **RMN ¹³C** (CDCl₃): δ = 123.8 (C-5); 125.1 (C-2); 126.7 (C-4); 134.3 (C-3). **Masse:** m/z (%) = 230 ([M + 2]⁺, 17); 229 ([M + 1]⁺, 17); **228** (M⁺, 89); 196 ([M-S]⁺, 18); 152 ([M-CS₂]⁺, 17); 114 ([C₄H₂S₂]⁺, 11); 100 (17); 93 (27); 70 (26); 69 ([C₃HS]⁺, 100); 68 (17); 63 (15); 58 (15); 57 (18); 45 ([CHS]⁺, 53). **UV** (CH₃CN): λ_{max} (log ε) = 261.2 (3.57); 310.0 (3.84).

Dithiéno [3,2-d:2',3'-f] [1,2] Dithiocine 12

Elle est obtenue à partir du dithiol **17** (1.49 g; 5.77 mmol) après addition d'une solution aqueuse de soude à 10% (50 mL). La solution de dithiolate est versée dans une solution aqueuse de ferricyanure de potassium à 0°C (2.6 g; 7.9 mmol dans 13 mL d'eau). La solution est traitée avec 3 fois 50 mL d'éther éthylique. Les phases organiques regroupées sont lavées à l'eau et séchées. Après concentration et purification par chromatographie sur colonne de gel de silice (éluant: cyclohexane) on isole la dithiénodithiocine **12**. **Aspect:** cristaux blancs, **Rdt:** 61%, **R_f** = 0.14 (cyclohexane), **F** = 125–126°C **RMN ¹H** (CDCl₃): δ = 3.19 (d, J_{HaHb} = 14.4 Hz, 2H); 4.48 (d, J_{HaHb} = 14.4 Hz, 2H); 6.95 (d, J₄₋₅ = J_{4'-5'} = 5.2 Hz, 2H, H-4 et H-4'); 7.33 (d, J₄₋₅ = J_{4'-5'} = 5.2 Hz, 2H, H-5 et H-5'). **RMN ¹³C** (CDCl₃): δ = 41.2 (CH₂); 127.2 (C-5); 129.1 (C-4); 130.1 (C-2); 140.5 (C-3). **Masse:** m/z (%) = 258 ([M + 2]⁺, 13); 257 ([M + 1]⁺, 12); **256** (M⁺, 65); 193 (27); 192 ([M-2S]⁺, 86); 191 ([M-HS₂]⁺, 100); 190 (35); 45 ([CHS]⁺, 21). **UV** (CH₃CN): λ_{max} (log ε) = 269.2 nm (4.080). **Analyse:** C₁₀H₈S₄, (calculé), trouvé: C (46.9), 47.0; H (3.2), 3.1; S (50.0), 49.9.

2:2'-Bis [3-(2,3-dithiahept-1-yl)thiophène] 13

Il est obtenu à partir d'un mélange de dithiol **17** (0.41 g; 1.6 mmol) et d'intermédiaire **2** (0.935 g; 3.2 mmol) à reflux du tétrachlorure de carbone pendant 2 jours. **Aspect:** huile incolore, **Rdt:** 56%, **R_f** = 0.07 (cyclohexane) **RMN ¹H** (CDCl₃): δ = 0.81 (t, J = 7.3 Hz, 6H); 1.27 (sx, J = 7.3 Hz, 4H); 1.47 (qt, J = 7.3 Hz, 4H); 2.40 (t, J = 7.3 Hz, 4H); 3.79 (s, 4H); 7.09 (d, J₄₋₅ = J_{4'-5'} = 5.26 Hz, 2H, H-4 et H-4'); 7.28 (d, J₄₋₅ = J_{4'-5'} = 5.26 Hz, 2H, H-5 et H-5'). **RMN ¹³C** (CDCl₃): δ = 13.8 (CH₃);

21.8 (CH₂); 31.2 (CH₂); 36.6 (SCH₂CH₂); 38.5 (ThCH₂S); 126.5 (C-5); 129.3 (C-4); 130.6 (C_{quat.}); 137.6 (C-3). **Masse:** m/z (%) = 434 (M⁺, 2); 392 ([C₁₅H₂₀S₆]⁺, 5); 313 ([M-C₄H₉S₂]⁺, 41); 312 (37); 255 ([C₁₀H₇S₄]⁺, 21); 224 (31); 223 ([C₁₀H₇S₃]⁺, 37); 228 (28); 209 ([C₉H₅S₃]⁺, 18); 208 (18); 193 ([C₉H₂₁S₂]⁺, 100); 192 (96); 191 (93); 190 (62); 178 ([BuSSBu]⁺ ou [C₉H₆S₂]⁺, 13); 147 (25); 57 ([C₄H₉]⁺, 16). **UV** (CH₃CN): λ_{max} (log ε) = 250.8 nm (4.38). n₂₀^D = 1.637. **Analyse:** C₁₈H₂₆S₆, (calculé), trouvé: C (49.8), 49.7; H (6.0), 5.7; S (44.2), 44.0.

2:2' Bbis [3-(2,3-dithiapentadéc-1-yl)thiophène] 14

Il est isolé après action de l'intermédiaire **3** (0.95 g; 2.36 mmol) sur le dithiol **17** (0.3 g; 1.18 mmol) à reflux du tétrachlorure de carbone (10 mL) pendant 2 jours. **Aspect:** solide blanc, **Rdt:** 56%, **R_f** = 0.16, **F** = 42°C. **RMN** ¹H (CDCl₃): δ = 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 6H); 1.25 (M, 36H); 1.53 (m, 4H); 2.46 (t, J = 7.4 Hz, 4H); 3.85 (s, 4H); 7.16 (d, J₄₋₅ = J_{4'-5'} = 5.3 Hz, 2H, H-4 et H-4'); 7.35 (d, J₄₋₅ = J_{4'-5'} = 5.3 Hz, 2H, H-5 et H-5'). **RMN** ¹³C (CDCl₃): δ = 14.3 (CH₃); 22.8, 27.0, 28.7, 29.2, 29.3, 29.5, 29.6, 29.7, 29.8, 32.0 (10 × CH₂); 36.6 (CH₂CH₂S); 38.8 (ThCH₂S); 126.5 (C-5); 129.3 (C-4); 130.6 (C_{quat.}); 137.6 (C-3). **Masse:** m/z (%) = 403 ([C₁₆H₁₉S₆]⁺, 6); 402 (8); 258 (20); 257 (17); 256 ([C₁₀H₈S₄]⁺, 100); 193 (39); 192 ([C₁₀H₈S₂]⁺, 66.5); 191 ([C₁₀H₇S₂]⁺, 92); 190 (34); 178 ([C₉H₆S₂]⁺, 3); 147 (5). **UV** (CH₃CN): λ_{max} (log ε) = 250.8 nm (4.10). **Analyse:** C₃₄H₅₈S₆, (calculé), trouvé: C (61.9), 61.9; H (8.9), 9.0; S (29.1), 29.3.

2:2' -Bis (3-bromométhylthiophène) 15

On obtient le bithiophène attendu par action de la N-bromosuccinimide (NBS: 27.48 g; 154 mmol) sur le 2:2'-bis (3-méthylthiophène) (15 g; 77 mmol) en présence de peroxyde de benzoyle (0.8 g; 2.9 mmol) et d'azobisisobutyronitrile (AIBN: 1g; 6.1 mmol). Le produit brut est purifié par recristallisation dans l'éther éthylique. **Aspect:** aiguilles blanches **Rdt:** 45% **F** = 55–56°C. **RMN** ¹H (CDCl₃): δ = 4.42 (s, 4H); 7.19 (d, J₄₋₅ = J_{4'-5'} = 5.3 Hz, 2H, H-4 et H-4'); 7.42 (d, J₄₋₅ = J_{4'-5'} = 5.3 Hz, 2H, H-5 et H-5'). **RMN** ¹³C (CDCl₃): δ = 25.9 (CH₂Br); 127.6 (C-5 et C-5'); 129.4 (C-4 et C-4'); 130.7 (C-2 et C-2'); 138.0 (C-3 et C-3'). **Masse:** m/z (%) = 354 (M⁺, 14); 352 (M⁺, 23); 350 (M⁺, 17); 258 ([M-CH₃Br]⁺, 18); 256 ([M-CH₃Br]⁺, 15); 192 ([M-2Br]⁺, 28); 191 (68); 190 (100); 177 ([M-C₂H₃Br]⁺, 13); 147 (35); 146 (16); 145 (36); 121 (18); 95 (42); 93 (22); 89 (16); 82 (21); 81 (16); 69 ([C₃HS]⁺, 37); 58 ([C₂H₂S]⁺, 46); 57 (18); 51 (46); 50 (51); 45 ([CHS]⁺, 43).

Bromure de 2:2' -bis(3-(thién-3-yl) 2-thiapropanamidinium) 16

Un mélange de thiourée (8.95 g; 117.6 mmol) et de 2:2'-bis (3-bromométhylthiophène) (20.7 g; 58.8 mmol) est laissé à reflux dans

l'éthanol (100 mL) pendant 2 heures, puis est refroidi à 0°C et placé au congélateur pendant une nuit. Le produit cristallisé est filtré, rincé à l'éther éthylique et séché. **Aspect:** solide blanc visqueux **Rdt:** 95%. **RMN ^1H (DMSO d_6):** δ = 4.40 (s, 4H, CH_2S); 7.25 (d, $J_{4-5} = J_{4'-5'} = 5.3$ Hz, 2H, H-4 et H-4'); 7.77 (d, $J_{4-5} = J_{4'-5'} = 5.3$ Hz, 2H, H-5 et H-5'); 9.05 (s élargi, 4H); 9.20 (s élargi, 4H). **RMN ^{13}C (DMSO d_6):** δ = 28.8; 128.8; 129.4; 130.4 (C-2 et C-2'); 133.8 (C-3 et C-3'); 169.0 (HN-C = NH_2). **Masse:** m/z (%) = 506 (M^+ , 0.5); 258 ($[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{S}_4]^+$, 20); 257 (14); 256 ($[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{S}_4]^+$, 60); 255 (16); 236 (16); 194 (14); 193 (12); 192 ($[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{S}_2]^+$, 32); 191 (13); 160 ($[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{S}]^+$, 35); 149 ($[\text{C}_9\text{H}_9\text{S}]^+$, 44); 129 (25); 128 (52); 97 (74); 96 ($[\text{C}_5\text{H}_4\text{S}]^+$, 100).

2:2'-Bis (thién-3-yl méthanethiol) 17

Le sel précédent (29.64 g; 58.8 mmol) est porté à reflux dans une solution aqueuse de soude (10.2 g; 255 mmol dans 90 mL d'eau) pendant 2 heures. Après refroidissement et acidification par 4 mL d'une solution 4N d'acide sulfurique, le milieu est extrait à l'éther éthylique (2×50 mL). La phase organique est lavée à l'eau, séchée, concentrée et distillée. La purification est réalisée par chromatographie éclair sur colonne de gel de silice (on élue d'abord au cyclohexane puis on augmente rapidement la polarité en ajoutant progressivement du dichlorométhane). **Aspect:** huile jaune très pâle, **Rdt:** 87%, **R_f** = 0.05 (cyclohexane) **RMN ^1H (CDCl_3):** δ = 1.82 (t, J = 7.5 Hz, 2H, SH); 3.65 (d, J = 7.5 Hz, 4H, CH_2SH); 7.14 (d, $J_{4-5} = J_{4'-5'} = 5.28$ Hz, 2H); 7.37 (d, $J_{4-5} = J_{4'-5'} = 5.28$ Hz, 2H). **RMN ^{13}C (CDCl_3):** δ = 22.0 (CH_2SH); 127.0 (C-5); 128.6 (Cquat.); 128.7 (C-4); 141.1 (C- CH_2SH). **Masse:** m/z (%) = 260 ($[\text{M} + 2]^+$, 6); 259 ($[\text{M} + 1]^+$, 8); 258 (M^+ , 22); 224 ($[\text{M}-\text{H}_2\text{S}]^+$, 24); 209 ($[\text{M}-\text{CH}_5\text{SH}]^+$, 61); 191 ($[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{S}_2]^+$, 56); 179 ($[\text{C}_9\text{H}_7\text{S}_2]^+$, 55); 147 (52); 134 (45); 121 (50); 111 (43); 95 (48); 89 (39); 82 (40); 77 (50); 70 (63); 69 ($[\text{C}_3\text{HS}]^+$, 100); 58 ($[\text{C}_2\text{H}_2\text{S}]^+$, 53); 57 (37); 55 (53); 45 (76); 43 (64); 41 (85). **Analyse:** $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{S}_4$, (calculé), trouvé, C: (46,5), 46,6; H: (3,9), 3,9. S: (49,6), 49,6.

2:2'-Bis (thiophén-3-thiol) 18

Après action d'une solution de n-butyllithium dans l'hexane (5.2 mL d'une solution à 2.5 M; 13 mmol) sur le 3,3'-dibromo-2,2'-bithiophène (1.62 g; 5 mmol) en solution dans l'éther éthylique, on ajoute le soufre (0.33 g; 10.3 mmol) par petites portions. Après hydrolyse basique et acidification de la phase aqueuse, le produit est extrait à l'éther éthylique pour conduire à un mélange de dithiol 18 et de dithiéo [3.2-c:2',3'-e] [1,2] dithiine 11 dans les proportions 60/40. Le dithiol n'a cependant pu être purifié car celui-ci s'oxyde très

rapidement en dithiine **11**: un léger chauffage (25–30°C) ou une chromatographie-éclair sur colonne de gel de silice ou d'alumine neutre (éluant: dichlorométhane/éther de pétrole: 1/1) suffit à transformer **18** en **11**. **RMN** ^1H (CDCl_3): δ = 3.53 (s, 2H, SH); 7.00 (d, $J_{4-5} = J_{4'-5'} = 5.32$ Hz, 2H, H-4 et H-4'); 7.40 (d, $J_{4-5} = J_{4'-5'} = 5.31$ Hz, 2H, H-5 et H-5'). **RMN** ^{13}C (CDCl_3): δ = 124.0 (C-SH); 127.2 (C-5 et C-5'); 130.1 (C-4 et C-4'); 132.1 (C-2 et C-2').

2,2':5',2''-terthiophén-4,4''-dithiol **19**

On place le dérivé dibromé, 4,4''-dibromo-2,2':5',2''-terthiophène (1 g; 2.46 mmol) en solution dans l'éther éthylique anhydre (50 mL). Après refroidissement à -70°C sous atmosphère d'argon on ajoute goutte à goutte le n-butyllithium dans l'hexane (3,1 mL d'une solution à 1.6 mol·l $^{-1}$; 4.92 mmol). Le mélange demeure 30 mn à cette température. Deux équivalents de soufre (0.16 g; 4.92 mmol) sont ensuite ajoutés par petites portions. Après une heure à -70°C , on laisse remonter lentement la température à -40°C , puis on verse le contenu du ballon dans une ampoule contenant une solution aqueuse de soude normale (1 ou 2 équivalents). La phase sodée est neutralisée par une solution d'acide chlorhydrique 2N. Après plusieurs extractions à l'éther éthylique, les phases organiques regroupées sont séchées et concentrées. Le protocole expérimental est achevé par une purification par chromatographie éclair sur colonne de gel de silice (éluant: dichlorométhane/éther de pétrole: 1/1). **Aspect**: solide orange, **Rdt**: 16%, **R_f** = 0.8 (dichlorométhane/éther de pétrole: 1/1), **F** = 74–76°C. **RMN** ^1H (CDCl_3): δ = 3.33 (s, 2H); 7.02 (m, 6H). **RMN** ^{13}C (CDCl_3): δ = 123.2; 124.6; 124.8; 125.0; 127.2; 137.7. **Masse**: m/z (%) = 314 ($[\text{M} + 2]^+$, 1); 313 ($[\text{M} + 1]^+$, 4); **312** (M^+ , 13); 311 ($[\text{M}-\text{H}]^+$, 20); 310 ($[\text{M}-2\text{H}]^+$, 53); 309 (39); 278 ($[\text{M}-\text{S}]^+$, 21); 277 (36); 276 (86); 275 (100); 248 (22); 246 ($[\text{M}-2\text{S}]^+$, 18); 235 (15).

4,4''-Bis (1,2-dithiahexyl)2,2':5',2''-terthiophène **20**

Il est obtenu à partir d'un mélange du dithiol **19** (0.12 g; 0.38 mmol) et d'intermédiaire **1** (0.2 g; 0.76 mmol) à reflux du tétrachlorure de carbone (5 mL) pendant 3 jours. **Aspect**: huile jaune-vert fluorescente **Rdt**: 30%, **R_f** = 0.1 (éther de pétrole). **RMN** ^1H (CDCl_3): δ = 0.92 (t, J = 7.3 Hz, 6H); 1.43 (sx, J = 7.3 Hz, 4H); 1.70 (qt, J = 7.3 Hz, 4H); 2.80 (t, J = 7.3 Hz, 4H); 7.21 (d, J = 1.2 Hz, 2H); 7.22 (d, J = 1.2 Hz, 4H). **RMN** ^{13}C (CDCl_3): δ = 13.8; 21.7; 30.9; 38.8; 123.3; 124.9; 125.5; 135.1; 138.2. **Masse**: m/z (%) = 490 ($[\text{M} + 2]^+$, 0.7); 489 ($[\text{M} + 1]^+$, 1); **488** (M^+ , 2); 400 ($[\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{S}_6]^+$, 1); 368 ($[\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{S}_5]^+$, 4); 312 ($[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}_5]^+$, 1,5); 280 ($[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}_4]^+$, 5); 248 (2); 246 ($[\text{C}_{12}\text{H}_6\text{S}_3]^+$, 3); 210 ($[\text{C}_8\text{H}_{18}\text{S}_3]^+$, 11);

178 ($[\text{C}_8\text{H}_{18}\text{S}_2]^+$, 4); 122 ($[\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_2]^+$, 13); 89 ($[\text{C}_4\text{H}_9\text{S}]^+$, 29); 87 (14); 69 ($[\text{C}_3\text{HS}]^+$, 4); 58 ($[\text{C}_2\text{H}_2\text{S}]^+$, 6); 57 ($[\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 46); 56 ($[\text{C}_4\text{H}_8]^+$, 7); 55 ($[\text{C}_4\text{H}_7]^+$, 29); 47 (27); 45 ($[\text{CHS}]^+$, 33); 43 ($[\text{C}_3\text{H}_7]^+$, 16); 41 ($[\text{C}_3\text{H}_5]^+$, 100).

REFERENCES

- [1] G. C. Barrett, *Comprehensive Organic Chemistry* (Pergamon Press, Oxford, 1979) (D. H. R. Barton, and W. D. Ollis, Eds.), Chap. 5, p. 375.
- [2] F. M. Stoyanovich et B. P. Fedorov, *Zh. Org. Khim.*, **1**, 1282 (1965).
- [3] L. Field, *Synthesis*, 101 (1972).
- [4] L. Field, *Synthesis*, 713 (1978).
- [5] D. R. Hogg, *Comprehensive Organic Chemistry* (Pergamon Press, Oxford, 1979) (D. H. R. Barton and W. D. Ollis, Eds.), Chap. 3., p. 283.
- [6] D. T. Elmore, *Comprehensive Organic Chemistry* (Pergamon Press, Oxford, 1979), (D. H. R. Barton and W. D. Ollis, Eds.), Chap. 5, p. 236.
- [7] (a) M. E. Alonso et S. Aragona, *Org. Synth.*, **58**, 147 (1978); (b) S. J. Brois, J. F. Pilot, et H. W. Barnum, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7629, 1970; (c) I. W. J. Still, G. W. Kutney, et D. M. Lean, *J. Org. Chem.*, **47**, 560 (1982); (d) D. N. Harpp, D. Ash, T. G. Back, J. G. Gleason, B. A. Orwig et W. F. Van Horn, *Tetrahedron Lett.*, 3551, (1970); (e) A. B. Sullivan et K. Boustany, *Tetrahedron Lett.*, 3547 (1970); (f) O. Abe, M. F. Lukacovic, et C. Ressler, *J. Org. Chem.*, **39**, 253 (1974); (g) G. Capozzi, A. Capperucci, A. Degl'Innocenti, R. Del Duce, et S. Menichetti, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 2995 1989; (h) H. Suzuki, S. I. Kawato, et A. Nasu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 625 (1992).
- [8] V. Duchenet, C. G. Andrieu, J. M. Catel, G. Le Coustumer, J. F. Penneau, G. Le Guillanton, P. Hapiot, et P. Audebert, *J. Chim. Phys.*, **95**, 1229 (1998).
- [9] (a) G. Tourillon, *Handbook of Conducting Polymers*, (Marcel. Dekker, New York, 1986) (T. A. Skotheim, Ed.), Chap. 1, 293; (b) G. Schopf et G. Kossmehl, *Polythiophenes: Electrically Conductive Polymers*, In *Adv. Polym. Sci.*, **129**, (1997); (c) C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mat.*, **11**, 15 (2001); (d) H. Kim, A. J. Makinen, N. Nikolov, R. Shahidar, and Z. H. Kafafi, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 3844 (2002).
- [10] P. Novak, K. Muller, K. S. U. Santhanam, et O. Haas, *Chem. Reviews*, **97**, 207 (1997).
- [11] C. Mahatsekake, M. Ebel, J. M. Catel, C. G. Andrieu, et Y. Mollier, *Sulfur Letters*, **7**, 231 (1988).
- [12] P. et D. Cagniant, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **32**, 2597 (1967).
- [13] G. G. Urquhart, J. W. Gates, Jr., R. Connor, L. I. Smith, R. T. Arnold, et K. Stevenson, *Org. Synth.*, **21**, 36 (1941).
- [14] E. Campaigne, B. F. Tullar, C. C. Price, et E. R. Dudley, *Org. Synth.*, **33**, 96 (1953).
- [15] F. Yoneda, K. Suzuki, et Y. Nitta, *J. Org. Chem.*, **32**, 727 (1967).
- [16] T. Mukaiyama et K. Takahashi, *Tetrahedron Lett.*, 5907 (1968).
- [17] S. Hotta, S. D. D. V. Rughooputh, A. J. Heeger, et F. Wudl, *Macromolecules*, **20**, 212 (1987).
- [18] E. Tsuchida, K. Yamamoto, H. Nishide, et S. Yoshida, *Macromolecules*, **20**, 2030 (1987).
- [19] K. Yamamoto, S. Yoshida, H. Nishide, et E. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 3655 (1989).
- [20] F. M. Stoyanovich et B. P. Fedorov, *Zh. Org. Khimii.*, **1**, 1296 (1965).
- [21] B. P. Fedorov et F. M. Stoyanovich, *Zh. Obshch. Khimii.*, **33**, 2251 (1963).

- [22] W. Schroth, E. Hintzsche, M. Felicetti, R. Spitzner, J. Sieler, et R. Kempe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33**, 739 (1994).
- [23] S. Gronowitz et P. Pedaja, *Tetrahedron*, **34**, 587 (1978).
- [24] V. Duchenet, C. G. Andrieu, J. M. Catel, et G. Le Coustumer, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **118**, 117 (1996).
- [25] S. Gronowitz et A. B. Hörnfeldt, Thiophene and its Derivatives, Vol. 4, J. Wiley and Sons, S. Gronowitz, Ed. (1990).
- [26] C. G. Swain et E. C. Lupton, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4328 (1968).
- [27] S. Gronowitz, I. Johnson et A. B. Hörnfeldt, *Chem. Scr.*, **7**, 76 (1975).
- [28] T. B. Christensen et A. Senning, *Sulfur Letters*, **9**, 289 (1989).
- [29] J. L. Mieloszynski, O. Oberkane, M. Schneider, D. Paquer, M. Born, et G. Parc, *Sulfur Letters*, **8**, 31 (1988).
- [30] V. Duchenet, G. C. Andrieu, J. M. Catel, et G. Le Coustumer, *Sulfur Letters*, **20**, 57 (1996).
- [31] G. H. Wahl, Jun et J. Bordner, D. N. Harpp, et J. G. Gleason, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 985 (1972).
- [32] N. L. Allinger, M. J. Hickey et J. Kao, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2741 (1976).
- [33] H. G. Guttenger, H. J. Bestmann, F. L. Dickert, F. S. Jørgensen, et J. P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 159 (1981).
- [34] D. Elothmani, Q. T. Do, J. Simonet, et G. Le Guillanton, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 715 (1993).
- [35] G. Le Guillanton, S. Boryczka, D. Elothmani, Q. T. Do, et J. Simonet, *Denki Kagaku*, **62**, 1283 (1994).
- [36] E. W. Tsai, S. Basak, J. P. Ruiz, et J. R. Reynolds, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 3683 (1989).
- [37] J. Roncali, F. Garnier, R. Garreau, et M. Lemaire, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1500 (1989).
- [38] E. Debal et R. Levy, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **33**, 426 (1968).
- [39] P. Audebert, J. M. Catel, G. Le Coustumer, V. Duchenet, et P. Hapiot, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 8661 (1998).