

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 648 140

②1 N° d'enregistrement national :

89 07610

⑤1 Int Cl⁸ : C 08 G 61/12; C 25 B 3/10 // H 01 L 29/28.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 8 juin 1989.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 50 du 14 décembre 1990.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *Etablissement public dit : CENTRE NA-
TIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS).* —
FR.

⑦2 Inventeur(s) : Denis Fichou ; Gilles Gabriel Horowitz ;
Francis Garnier.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Nony et Cie. Conseils en Bre-
vets d'Invention.

⑤4 Procédé de préparation d'oligomères d'hétérocycles aromatiques par couplage oxydant d'oligomères inférieurs.

⑤7 Procédé de préparation d'oligomères d'hétérocycles aro-
matiques à 5 chaînons, caractérisé par le fait que l'on utilise
comme produit de départ au moins un oligomère d'hétérocycle
aromatique à 5 chaînons, ledit hétérocycle comportant un seul
hétéroatome et étant éventuellement substitué en position
autre qu'en position alpha, ledit oligomère de départ ayant de
2 à 6 motifs répétitifs, que l'on soumet ledit oligomère, en
solution dans un solvant organique non miscible à l'eau, à une
réaction de couplage oxydant, à un potentiel d'oxydation infé-
rieur à celui de la réaction de polymérisation, pour obtenir un
oligomère correspondant, ayant de 4 à 12 motifs répétitifs, qui
précipite, et que, si désiré, on soumet le produit obtenu à un
dédopage selon les méthodes connues.

Le couplage oxydant peut être effectué par voie chimique
ou électro-chimique.

FR 2 648 140 - A1

La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'oligomères de dérivés hétérocycliques aromatiques.

On sait que certains oligomères du thiophène ont des propriétés biologiques intéressantes ; voir par exemple les références citées par JUZO NAKAYAMA et al, Heterocycles, vol.27, n°7, 1731-1754 (1988).

On sait également que les oligomères du thiophène ont d'intéressantes propriétés de semi-conducteurs, qui permettent de les utiliser comme matériaux actifs dans des dispositifs électroniques ; voir par exemple D.FICHOU et al, Chemtronics, vol.3, p.176-178 (1988).

On a déjà décrit par ailleurs divers polymères conjugués d'hétérocycles aromatiques tels que le thiophène, le pyrrole, le furanne, etc..., qui, sous la forme cationique salifiée (dite encore dopée), constituent des polymères organiques conducteurs faisant l'objet actuellement d'importantes recherches; voir par exemple les demandes de brevet européen n°0160207, 0206414 et 0240063, et le brevet US 4.731.408. Divers auteurs ont indiqué que les oligomères à chaîne courte correspondants sont intéressants comme composés modèles pour l'étude et la compréhension des propriétés électroniques de ces polymères; voir par exemple (a) D.FICHOU et al., in "Organic Materials for Nonlinear Optics", R.A. HANN and D.BLOOR Editors, The Royal Society of Chemistry, London, 1989; (b) M.DORY et al, Mat. Res. Soc. Symp., Proc. vol.109, p.239, 1988; (c) L.LAGUREN-DAVIDSON et al, J.Electrochem. Soc., 1988, 135(6), 1406; (d) C.KOLLMAR et al, Chem. Phys., 1988, 88(2), 1343; (e) S.PUGH et al., Synth. Met., 1989, 28(3), C187; (f) L.W. SHACKLETTE et al, J. Chem. Phys., 1988, 88(6), 3955.

Il apparaît donc nécessaire de pouvoir disposer d'une méthode simple et générale de préparation de tels oligomères.

Diverses méthodes d'obtention d'oligomères du thiophène ont déjà été décrites. Ces méthodes, qui ne sont en général applicables qu'à la synthèse d'un oligomère particulier, comportent toujours plusieurs étapes et/ou nécessitent la préparation préalable de dérivés particuliers du thiophène; voir par exemple JUZO NAKAYAMA et al, article cité ci-dessus.

Une méthode consistant à préparer un dérivé lithié de thiophène (ou d'un oligomère à chaîne courte correspondant), à convertir le dérivé lithié en complexe d'organo-borane correspondant, à neutraliser le complexe par BF_3 , à faire réagir à nouveau le produit obtenu avec un dérivé lithié du thiophène (ou d'un oligomère à courte chaîne), puis à oxyder le nouveau complexe d'organo-borane obtenu par l'iode, a été décrite par J.KAGAN et al,

Tetrahedron Letters, vol.24, n°38, 4043-4046 (1983). Cette méthode est relativement générale et a permis d'obtenir toute une série d'oligomères, depuis le bi-thiophène jusqu'au sexi-thiophène. Elle comporte toutefois de nombreuses étapes et oblige à opérer à basse température (environ -80°C).

5 On a maintenant découvert, et c'est ce qui fait l'objet de l'invention, un procédé simple et général permettant d'obtenir en une seule étape de tels oligomères. Une caractéristique de ce procédé est que le produit de départ n'est pas le monomère, mais un oligomère. On a découvert qu'il est possible d'oxyder de façon ménagée certains oligomères inférieurs
10 (ayant de 2 à 6 motifs répétitifs) pour obtenir une réaction de couplage oxydant limitée à une dimérisation ou à une trimérisation de l'oligomère de départ. Cette réaction permet d'accéder de façon simple à des oligomères ayant de 4 à 12 motifs répétitifs.

15 Un des avantages de ce procédé en une seule étape est qu'il peut être mis en oeuvre en continu.

L'invention a pour objet un procédé de préparation d'oligomères d'hétérocycles aromatiques à 5 chaînons, caractérisé par le fait que l'on utilise comme produit de départ au moins un oligomère d'hétérocycle
20 aromatique à 5 chaînons, ledit hétérocycle comportant un seul hétéroatome et étant éventuellement substitué en position autre qu'en position alpha, et ledit oligomère de départ ayant de 2 à 6 motifs répétitifs, que l'on soumet ledit oligomère, en solution dans un solvant organique non miscible à l'eau, à une réaction de couplage oxydant, à un potentiel d'oxydation inférieur à celui de la réaction de polymérisation, pour obtenir un oligomère
25 correspondant, ayant de 4 à 12 motifs répétitifs, qui précipite, et que, si désiré, on soumet le produit obtenu à un dédopage selon les méthodes connues.

En outre, si désiré, on dépose l'oligomère obtenu, sous la forme d'une couche mince, sur un substrat.

30 La réaction de couplage oxydant selon l'invention est une réaction de dimérisation, ou parfois de trimérisation. En opérant avec un mélange de deux oligomères de départ, ayant par exemple un nombre de motifs différents, on peut obtenir des hétérodimères (notamment avec un nombre impair de motifs) qui peuvent être séparés, par exemple par sublimation fractionnée, des homodimères éventuellement formés.

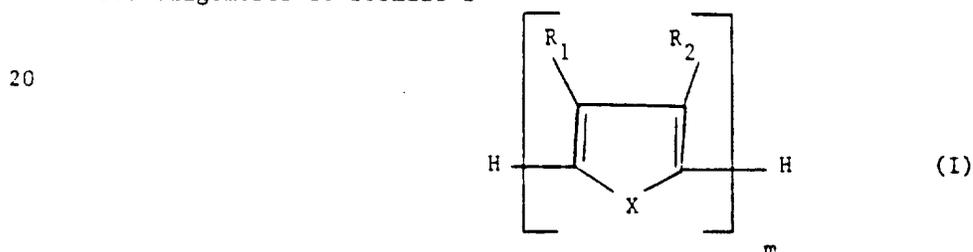
35 Les produits de départ sont des oligomères inférieurs d'hétérocycles aromatiques tels que le thiophène, le pyrrole, le furanne, qui peuvent comporter en position bêta des substituants non réactifs, c'est-à-dire non susceptibles d'intervenir dans la réaction de couplage

oxydant. Lorsque l'oligomère de départ dérive du pyrrole, il peut également comporter un substituant sur l'hétéroatome d'azote.

Les oligomères de départ dérivent d'un monomère correspondant non substitué en position alpha, la liaison entre deux motifs monomères consécutifs étant une liaison entre deux carbones en position alpha. Il en résulte que, dans les oligomères de départ, le carbone en position alpha, non impliqué dans la liaison intracaténaire, de chacun des deux motifs extrêmes de l'oligomère, n'est pas substitué.

Les substituants éventuellement présents en position bêta sont notamment des substituants destinés à modifier la structure électronique du produit (par exemple des substituants conférant à l'oligomère une structure conjuguée), des substituants modifiant la solubilité (par exemple des groupements alkyle ou aryle conférant la lipophilicité) des substituants conférant des propriétés d'ionosélectivité (par exemple des groupements éther) ou encore des substituants conférant des propriétés d'auto-dopage (par exemple substituants à groupement anionique).

Parmi les produits de départ utilisables on citera en particulier les oligomères de formule I



dans laquelle :

X représente O, S, Se, Te ou -N(R)-,

R représentant H, alkyle, alkyle substitué, aryle ou aryle substitué;

30 R₁ et R₂ représentent chacun indépendamment H, Cl, F, un groupement -CF₃, -NO₂, -CN, -COOR₃, -NR₄(R₅), alkyle, alkyle substitué, aryle, aryle substitué, alkoxy ou polyalcoxy,

R₃ représentant un groupement alkyle ou alkyle substitué ou un métal,

35 R₄ représentant H ou un groupement alkyle ou alkyle substitué,

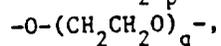
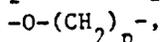
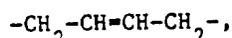
R₅ représentant un groupement alkyle, acyle ou aryle,

ou bien R₁ et R₂ représentent ensemble un groupement hydrocarboné divalent éventuellement insaturé ou éventuellement interrompu et/ou terminé

par au moins un hétéroatome,

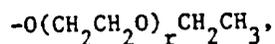
et m est un nombre entier de 2 à 6.

Dans la définition ci-dessus, les groupements alkyle, alkyle substitué ou alkoxy ont généralement de 1 à 12 atomes de carbone. Les groupements alkyle substitués sont par exemple des groupements aralkyle, notamment phénylalkyle dont l'alkyle a 1 ou 2 atomes de carbone, ou des groupements alkyle substitués à leur extrémité par un groupement carboxylate, sulfonate ou sulfate. Les groupements aryle sont notamment des groupements phényle. Les groupements aryle substitués peuvent porter notamment des substituants alkyle, alkoxy, halogène, CF_3 , NO_2 , sulfonate, carboxylate, etc... Les groupements carboxylate et sulfonate sont salifiés notamment par un métal alcalin (Li, Na, K). Lorsque R_3 représente un métal il s'agit notamment d'un métal alcalin. Lorsque R_5 représente un groupement acyle, il s'agit d'un groupement acyle dérivé notamment d'un acide alkylcarboxylique ou arylcarboxylique. Lorsque R_1 et R_2 représentent ensemble un groupement hydrocarboné divalent éventuellement insaturé, il s'agit notamment d'un groupement alkylène ayant de 2 à 12 atomes de carbone, éventuellement insaturé ou interrompu et/ou terminé par des hétéroatomes tels que des hétéroatomes d'oxygène ou de soufre; R_1 et R_2 peuvent par exemple représenter ensemble un groupement



p et q étant des nombres entiers de 1 à 12.

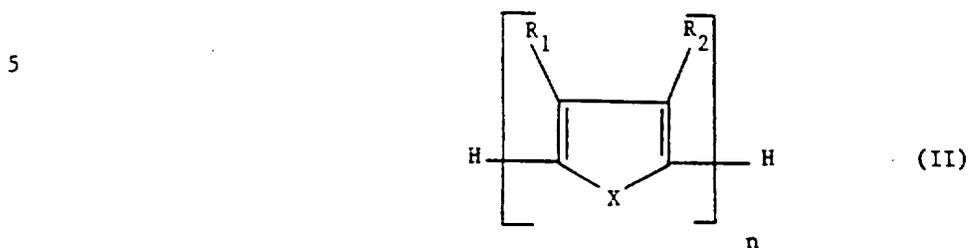
Lorsque R_1 et/ou R_2 représentent un groupement polyalkoxy, il s'agit notamment d'un groupement



r étant un nombre entier de 1 à 4.

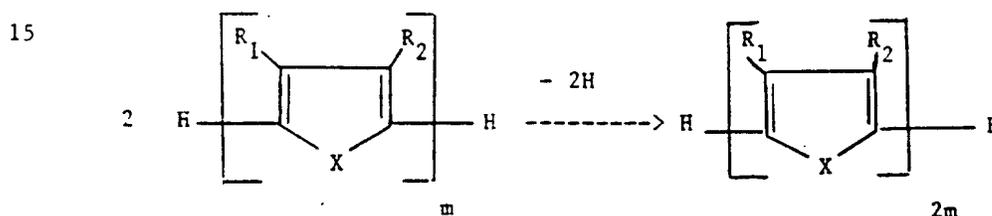
Les oligomères de départ peuvent être préparés selon les méthodes connues au départ des monomères correspondants et/ou des oligomères inférieurs, par exemple, dans le cas de dérivés du thiophène, selon les méthodes décrites par J.KAGAN et al., J.Org.Chem., 48, 4317, 1983; J.KAGAN et al, Heterocycles, vol.20, n°10, 1937-1940, 1983; J.KAGAN et al, Tetrahedron Letters, vol.24, n°38, 4043-4046, 1983; J.NAKAYAMA et al., Heterocycles, vol.26, n°4, 937 (1987) et vol.27, n°7, 1731-1754, 1988; K.TAMAO et al., Tetrahedron, 38(22), 3347, 1982; S.TASAKA et al., Synth.Met., 16, 17, 1986. Les monomères de départ sont eux-mêmes connus ou peuvent être préparés selon les méthodes connues; voir par exemple les demandes de brevet européen 240.063 et 257.573, le brevet US 4.731.408, la demande de brevet français 2.527.844 et M.KOBAYASHI et al, J.Chem. Phys., 82, 12, 5717-5723, 1985.

Le procédé de l'invention permet d'obtenir, au départ des oligomères de formule I, les oligomères correspondants de formule II :



10 (dans laquelle R_1 , R_2 et X sont définis comme précédemment, et n représente un nombre entier de 4 à 12), sous forme dopée ou dédopée.

Dans le cas de la dimérisation, la réaction de passage du produit I au produit II (forme dédopée) est globalement la suivante :



20

La réaction de couplage oxydant peut être mise en oeuvre à l'aide d'un acide de Lewis ou d'un acide de Bronsted.

25 On rappelle qu'un acide de Lewis est un accepteur d'électrons. Une oxydation étant, du point de vue électronique, une perte d'électron, on conçoit que la réaction avec un acide de Lewis soit une oxydation.

Les acides de Bronsted sont des acides protiques. La réaction avec les acides de Bronsted comporte vraisemblablement une étape de fixation d'un proton sur l'oligomère de départ et également une oxydation.

30 La réaction de couplage oxydant est de préférence mise en oeuvre par addition du réactif oxydant à une solution de l'oligomère de départ dans un solvant organique. L'acide de Lewis, non nécessairement anhydre, peut être ajouté en suspension dans un solvant organique. L'acide de Bronsted est généralement ajouté en solution aqueuse. Dans les deux cas le milieu réactionnel est vigoureusement agité. Dans le cas de l'addition d'un acide

35 de Bronsted, la réaction a lieu dans un milieu réactionnel formant, par agitation, une émulsion.

Toutefois, dans le cas où l'oligomère de départ et le réactif oxydant (acide de Lewis ou de Bronsted) n'ont pas de solvant commun, il est possible d'opérer dans un système à deux phases liquides, sans agitation,

40 l'oligomère formé précipitant alors à l'interface.

La sélection des acides de Lewis ou de Bronsted qui conviennent pour la réaction de couplage oxydant peut être effectuée facilement par de simples expériences de routine. En effet, la réaction est très rapide et donne lieu presque immédiatement à la formation d'un précipité, qui sauf cas particulier, est généralement de couleur foncée.

Parmi les acides de Lewis qui conviennent, on citera plus particulièrement ceux qui se présentent sous la forme d'un sel d'un métal ayant plusieurs degrés d'oxydation, l'acide de Lewis utilisé correspondant à la forme la plus oxydée, ou à l'une des formes oxydées. Parmi les acides de Lewis on peut citer notamment FeCl_3 , MoCl_5 , CuCl_2 , RuCl_3 .

Parmi les acides de Bronsted qui conviennent, on peut citer plus particulièrement les acides oxydants comme par exemple H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 , etc...

Le solvant organique utilisé est un solvant capable de solubiliser l'oligomère de départ, et moins oxydable que celui-ci. Lorsque l'oligomère de départ ne comporte pas de groupement polaire, le solvant peut être un solvant non polaire ou faiblement polaire, ou un mélange de tels solvants.

Parmi les solvants utilisables on citera notamment le benzène, le chlorobenzène, le chloronaphtalène, le chlorure de méthylène, le chloroforme, le benzonitrile, etc...

Avec les oligomères de départ fonctionnalisés comportant des groupements polaires, il est possible d'utiliser d'autres solvants tels que l'eau, des alcools (notamment des alcanols inférieurs), le tétrahydrofurane, ou l'acétonitrile.

La solubilité des oligomères dans les solvants organiques décroît avec la longueur de chaîne. Pour les oligomères de départ correspondant aux valeurs de m les plus élevées, la solubilité dans les solvants organiques est faible (de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-5} mole/litre) mais est encore suffisante pour permettre la réaction.

Dans le milieu réactionnel, la concentration en oligomère(s) de départ est généralement comprise entre 10^{-1} M et 10^{-5} M, et on peut utiliser, si désiré, un dispositif approprié pour renouveler en permanence l'apport de l'oligomère de départ, selon les techniques connues.

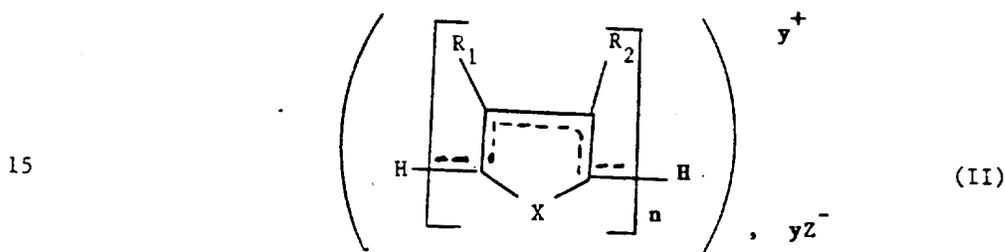
La quantité d'oxydant, qui dépend du réactif oxydant utilisé, est suffisante pour permettre la réaction de couplage oxydant du produit de départ présent. Cette quantité peut être facilement déterminée dans chaque cas par des expériences de routine. Généralement, elle varie de 1 à 10 moles d'oxydant par mole d'oligomère de départ.

La réaction de couplage oxydant peut être effectuée, de façon générale, à une température comprise entre -20 et $+150^{\circ}\text{C}$, le plus souvent entre 0 et 30°C . Il peut être parfois utile de chauffer pour augmenter la solubilité de l'oligomère de départ.

5 L'oligomère de formule I obtenu par voie chimique est en général sous une forme dopée. On pense que la forme dopée est généralement une forme cationique.

En faisant référence à la formule II, qui représente la forme dédopée, la forme dopée correspond vraisemblablement à la formule.

10



20 où R_1 , R_2 , X et n sont définis comme précédemment, la ligne de traits interrompus représente une liaison pi délocalisée,

y représente le niveau de dopage (nombre inférieur ou au plus égal à n), et Z^- est un anion provenant du réactif oxydant utilisé.

25 Pour transformer la forme dopée en forme dédopée, il convient de traiter la forme dopée par une base (au sens de Lewis) ou un agent réducteur. La sélection des agents qui conviennent peut être facilement mise en oeuvre par de simples expériences de routine. En effet, le passage à la forme dédopée est généralement accompagné d'un changement de coloration. En général, la forme dédopée noire, qui absorbe pratiquement toute la lumière visible, est transformée en forme dédopée colorée.

30 L'agent utilisé pour passer de la forme dopée à la forme dédopée doit solubiliser l'anion dopant. Parmi les agents de dédopage, on citera notamment l'acétone, le méthanol, etc... On peut également effectuer le dédopage par chauffage dans un solvant qui solubilise l'anion dopant, en opérant par exemple à l'ébullition d'un mélange eau-acétone.

35 La réaction de couplage oxydant peut également être effectuée par oxydation anodique dans une cellule d'électrolyse. Le procédé consiste alors à soumettre une électrode inerte, immergée dans un solvant contenant l'oligomère de départ et un électrolyte, sous agitation, à un potentiel anodique par rapport à une contre-électrode (cathode). Le potentiel doit

40

être juste suffisant pour effectuer le couplage (dimérisation en général) sans aller jusqu'à la polymérisation qui ne se produit qu'à des potentiels plus élevés (on entend ici par "polymérisation" une réaction qui conduirait à l'obtention d'oligomères de rang supérieur au dimère ou trimère désiré).
5 L'oligomère formé précipite. En pratique, on peut opérer au potentiel le plus faible pour lequel on observe une précipitation.

On a observé que dans le cas des oligomères dérivés du thiophène la méthode électrochimique est particulièrement adaptée pour des oligomères de départ ayant au moins 4 motifs hétérocycliques.

10 Les solvants utilisables sont généralement les mêmes que ceux mentionnés ci-dessus pour la réaction de couplage oxydant par voie chimique. On peut, comme par voie chimique, opérer en phase hétérogène, en agitant pour former une émulsion.

15 L'électrolyte est un sel conducteur, de préférence un sel alcalin, ou un sel d'ammonium ou de tétraalkylammonium. Les anions de ces sels sont choisis par exemple parmi : ClO_4^- , BF_4^- , BF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , SbCl_6^- , PF_6^- , CF_3SO_3^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$, etc...

20 La concentration de l'électrolyte peut varier par exemple de 1M à 10^{-3}M .

Le matériau constituant l'anode, non oxydable dans les conditions électrochimiques utilisées, est par exemple un métal noble ou un alliage de métaux nobles (Pt, Au, alliage Pt-Rh) ou est encore à base de carbone (graphite, carbone vitreux, tissus de fibres de carbone).

25 La cathode peut être réalisée en métal (par exemple Pt, Au, Ni, Cu, Al) ou en carbone (graphite, carbone vitreux).

La concentration de l'oligomère de départ est comprise par exemple entre 10^{-1}M et 10^{-6}M , lorsqu'on opère en solution. En phase hétérogène, on peut opérer avec un excès d'oligomère.

30 On peut opérer dans une cellule d'électrolyse classique, éventuellement avec recyclage du milieu électrolyte dans le cas où l'on désire opérer en continu ou dans le cas où l'on désire recharger le milieu en oligomère de départ peu soluble.

35 On peut opérer à potentiel constant, par rapport à une électrode de référence, ou à intensité constante. On utilise pour cela un potentiostat-galvanostat classique.

40 La méthode d'oxydation anodique fournit l'oligomère final sous une forme insoluble qui précipite dans le milieu. Pour éviter le dépôt sur l'anode de l'oligomère formé, il est généralement nécessaire d'agiter, et il est possible d'utiliser en outre un système classique à électrode vibrante.

Le produit obtenu par voie électrochimique peut être dédopé, si désiré, selon les méthodes indiquées précédemment.

Les oligomères de formule I, sous forme dédopée, peuvent être purifiés par exemple par sublimation sous pression réduite.

La sublimation permet en outre le dépôt de ces oligomères sous la forme de couches minces, sur un substrat approprié, par exemple un verre, un métal ou un semi-conducteur. La forme dédopée purifiée peut être convertie à nouveau en forme dopée selon les méthodes connues.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

EXEMPLE 1

Préparation de l'alpha-sexithiényle

On prépare une suspension de chlorure ferrique non hydraté (13,1g; 81 μ moles) dans 200ml de benzène anhydre. On ajoute lentement cette suspension à une solution d'alpha-terthiényle (Aldrich) (20,0g; 81 μ moles) dans 200 ml de benzène anhydre en agitant vigoureusement à température ambiante. Le mélange réactionnel devient immédiatement noir, avec apparition d'un abondant précipité noir et dégagement d'acide chlorhydrique gazeux. La fin de réaction est vérifiée par addition de chlorure ferrique au mélange réactionnel (absence de formation d'un précipité).

Le précipité d'alpha-sexithiényle (forme dopée) est ensuite filtré et lavé avec du benzène.

On dédope ensuite le précipité par lavages répétés avec l'acétone. Le solide noir devient immédiatement rouge orangé.

Après séchage on obtient 16,8g d'alpha-sexithiényle (forme dédopée) sous la forme d'une poudre. Rendement : 84% en poids.

La pureté du produit est vérifiée par l'analyse du spectre de masse, qui montre l'absence d'oligomères de rang supérieur.

Les spectre infra-rouge et RMN montrent que les couplages sont des couplages alpha-conjugués.

Le produit peut être davantage purifié par sublimation sous pression réduite, de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} Torr (soit de $1,33 \cdot 10^{-3}$ à $1,33 \cdot 10^{-4}$ Pa environ) à 230-250°C. Le produit sublimé constitué d'alpha-sexithiényle très pur se présente sous la forme d'une poudre orange. P.F. : 304°C. Il est caractérisé notamment par son spectre de masse (M^+ 100% ; m/e = 494).

EXEMPLE 2

Préparation de l'alpha-octithiényle

Le produit de départ est l'alpha-quaterthiényle obtenu selon le
procédé décrit par J.Kagan et al, Heterocycles, vol.20, n°10, 1937-1940
(1983).

On opère de façon analogue à celle décrite à l'exemple 1.

Le produit dédopé est purifié par sublimation sous pression
réduite.

Il est caractérisé par son spectre de masse.

Le produit dédopé se présente sous la forme d'une poudre rouge
foncé et est caractérisé par son spectre de masse ($M^+100\%$; $m/e = 658$)
ainsi que par son spectre d'absorption à l'état solide.

EXEMPLE 3

Préparation de l'alpha-octithiényle par voie électrochimique

Le produit de départ est l'alpha-quaterthiényle, en solution dans
l'acétonitrile (concentration : $10^{-3}M$).

La synthèse de l'alpha-octithiényle est effectuée dans une cellule
d'électrolyse à un seul compartiment, avec une électrode de travail (anode)
en platine; surface : $10cm^2$. L'électrode de référence est une électrode au
calomel saturée. La contre-électrode ($10cm^2$) est en aluminium. Le solvant
est l'acétonitrile. L'électrolyte est le perchlorate de tétrabutylammonium
à une concentration de $10^{-1}M$.

L'électrolyse a été faite à potentiel constant, réglé à l'aide
d'un potentiostat/galvanostat.

L'alpha-octithiényle précipite sous la forme d'une poudre rouge
brun.

On obtient des résultats analogues en remplaçant l'acétonitrile
par le nitrobenzène.

EXEMPLE 4

Préparation de l'alpha-décithiényle

Le produit de départ est l'alpha-quinquethiényle obtenu selon la
méthode décrite par J.Kagan et al., Heterocycles 20,1937 (1983).

On opère de façon analogue à celle décrite à l'exemple 3.

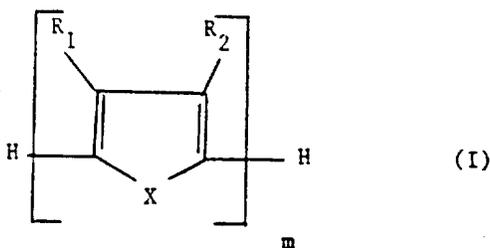
Le produit obtenu est l'alpha-décithiényle qui est caractérisé par
son spectre de masse.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'oligomères d'hétérocycles aromatiques à 5 chaînons, caractérisé par le fait que l'on utilise comme produit de départ au moins un oligomère d'hétérocycle aromatique à 5 chaînons, ledit hétérocycle comportant un seul hétéroatome et étant éventuellement substitué en position autre qu'en position alpha, ledit oligomère de départ ayant de 2 à 6 motifs répétitifs, que l'on soumet ledit oligomère, en solution dans un solvant organique non miscible à l'eau, à une réaction de couplage oxydant, à un potentiel d'oxydation inférieur à celui de la réaction de polymérisation, pour obtenir un oligomère correspondant, ayant de 4 à 12 motifs répétitifs, qui précipite, et que, si désiré, on soumet le produit obtenu à un dédopage selon les méthodes connues.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit produit de départ est un oligomère de formule I

15



20

dans laquelle :

X représente O, S, Se, Te ou -N(R)-,
 R représentant H, alkyle, alkyle substitué, aryle ou aryle substitué;

R₁ et R₂ représentent chacun indépendamment H, Cl, F, un groupement -CF₃, -NO₂, -CN, -COOR₃, -NR₄(R₅), alkyle, alkyle substitué, aryle, aryle substitué, alkoxy ou polyalcoxy,

R₃ représentant un groupement alkyle ou alkyle substitué ou un métal,

R₄ représentant H ou un groupement alkyle ou alkyle substitué,
 R₅ représentant un groupement alkyle, acyle ou aryle,
 ou bien R₁ et R₂ représentent ensemble un groupement hydrocarboné divalent éventuellement insaturé ou éventuellement interrompu et/ou terminé par au moins un hétéroatome,

et m est un nombre entier de 2 à 6.

40

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que l'on effectue la réaction de couplage oxydant à l'aide d'un acide de Lewis ou d'un acide de Bronsted.

5 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que l'acide de Lewis est choisi parmi FeCl_3 , MoCl_5 , CuCl_2 et RuCl_3 .

5. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que l'acide de Bronsted est un acide oxydant.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé par le fait que l'acide de Bronsted est choisi parmi H_2SO_4 , HNO_3 et HClO_4 .

10 7. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que l'on effectue ledit couplage oxydant par oxydation anodique dans une cellule d'électrolyse.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que l'on opère dans un solvant organique contenant l'oligomère de départ et un électrolyte.

15 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait que l'on soumet une électrode inerte, immergée dans ledit solvant organique contenant l'oligomère de départ et un électrolyte, sous agitation, à un potentiel anodique juste suffisant pour effectuer le couplage sans aller jusqu'à la polymérisation.

20 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé par le fait que l'on opère au potentiel le plus faible pour lequel on observe une précipitation.

25 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, 8, 9 et 10, caractérisé par le fait que ledit solvant organique est choisi parmi le benzène, le chlorobenzène, le chloronaphtalène, le chlorure de méthylène, le chloroforme et le benzonitrile.