

Polycroconaïnes de benzobisthiazoles : polymères à faible GAP ?

D. Adès*, A. Siove et G. Sauvet

*Laboratoire de Recherches sur les Macromolécules, CNRS, Institut Galilée,
Université Paris-XIII, avenue J.-B. Clément, 93430 Villetaneuse, France*

* Correspondance et tirés-à-part.

RÉSUMÉ

Des polycroconaïnes de N,N'-didodécylbenzobisthiazole angulaire (I) et de N,N'-dipropylsulfonate benzobisthiazole centro-symétrique (II) ont été synthétisées par condensation de Knoevenagel et caractérisées. La polycroconaïne (I) est soluble en milieu organique, alors que la polycroconaïne (II) est pratiquement insoluble tant en milieu organique qu'en milieu aqueux. La comparaison des caractéristiques spectroscopiques visible-proche IR des matériaux avec celles des molécules modèles a permis de montrer que dans ces polymères la conjugaison est limitée à une unité structurale, le véritable gap se situant à des énergies supérieures à 0,85 eV.

Mots-clés : condensation de Knoevenagel, polycroconaïne, gap électrochimique.

ABSTRACT

Polycroconaines based on angular N,N'-didodécylbenzobisthiazole (I) and on centro-symmetric N,N'-dipropylsulfonate benzobisthiazole (II) were synthesized by Knoevenagel condensation and were characterized. Polycroconaine (I) is soluble in organic medium whereas polycroconaine (II) was practically insoluble in organic medium as well as in aqueous medium. Comparison of the Vis-NIR features of these materials with those of model compounds showed that conjugation is localized onto one structural unit, the true gap being higher than 0.85 eV.

Keywords : Knoevenagel condensation, polycroconaine, band gap.

INTRODUCTION

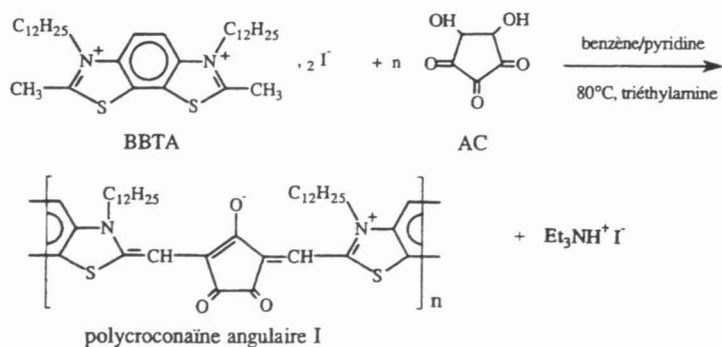
Des polycroconaines de benzobisthiazole centro-symétrique substitué par des groupes alkyle ou alkylsulfonate ont été récemment décrites par Havinga et al. [1-3], qui indiquent des gaps optiques de 0,5 et 0,7 eV respectivement. Ces faibles valeurs d'énergie ont été attribuées par les auteurs à une déformation sinusoidale du gap correspondant à une structure à puits quantiques induite par l'alternance régulière d'unités conjuguées de type accepteur et donneur d'électrons. Nous nous sommes intéressés à la synthèse et à la caractérisation de polycroconaines de N,N'-didodécylbenzobisthiazole angulaire (I) et de N,N'-dipropylsulfonate benzobisthiazole centro-symétrique (II) dans le but d'étudier l'influence de la structure sur les caractéristiques spectroscopiques Vis-NIR des matériaux.

RÉSULTATS

Les polymères sont obtenus par condensation de Knoevenagel du dérivé thiazolique correspondant avec l'acide croconique. Les détails des synthèses des monomères et des polymères que nous avons mises au point, ainsi que leurs caractéristiques structurales seront prochainement publiés.

Polycroconaine de benzobisthiazole angulaire (I)

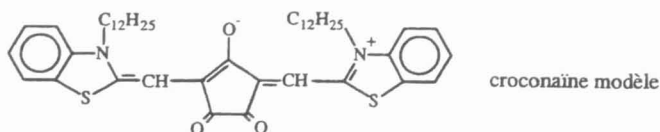
La synthèse du polymère s'effectue par condensation du diiodure de N,N'-didodécylbenzobisthiazolium (BBTA) avec l'acide croconique (AC). La polycondensation est réalisée à 80°C dans un mélange pyridine/benzène (50/50 v) et en présence de triéthylamine comme catalyseur. Le schéma réactionnel est le suivant :



Ce polymère, jamais décrit auparavant dans la littérature, est soluble dans le THF et CHCl_3 . L'analyse du matériau, en solution dans le THF, par chromatographie d'exclusion stérique, indique une masse molaire apparente de 3600

g.mol⁻¹ (en équivalent-polystyrène), les plus fortes masses étant de l'ordre de 17000 g.mol⁻¹. L'analyse RMN ¹H et ¹³C du polymère permet de montrer la disparition du BBTA et l'apparition des carbones éthyléniques dus à la polycondensation (¹H : δ ~ 6,5 ppm ; ¹³C : δ ~ 95 ppm). Le spectre visible-proche IR de ce polymère en solution dans le THF présente trois bandes d'absorption situées à 695, 750 et 820 nm et une légère traîne jusqu'à 1100 nm.

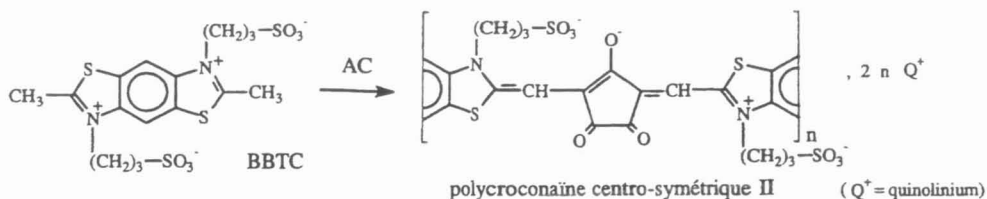
Par ailleurs, afin d'étudier l'influence de la longueur de la chaîne sur la conjugaison, nous avons synthétisé et caractérisé une molécule modèle : la croconaïne de bis(N-dodécylbenzothiazole).



Le spectre optique de la croconaïne dans le THF présente un maximum à 786 nm, le pied de pic étant à 850 nm (Eg ~ 1,45 eV). Ces caractéristiques ne sont pas fondamentalement différentes de celles observées pour le polymère correspondant. Il semble donc que, dans la polycroconaïne angulaire, la conjugaison soit limitée à une unité structurale, c'est-à-dire comprise entre deux azotes thiazoliques.

Polycroconaïne de benzobisthiazole centro-symétrique (II)

La synthèse est réalisée par condensation du N,N'-dipropylsulfonate de 2,6-diméthylbenzobisthiazolium (BBTC) avec l'acide croconique. La polycondensation est démarrée dans un mélange eau/éthanol (50/50 v) à reflux, en présence de quinoléine comme catalyseur. La réaction est menée à son terme par addition de 20 volumes d'éthanol.



La polycroconaïne II est pratiquement insoluble, tant en milieu organique qu'en milieu aqueux, et n'est pas filmogène. En suspension ou à l'état solide, le matériau présente un maximum à 800 nm et une longue traîne dans le proche IR qu'il convient d'attribuer à des phénomènes de diffusion (Figure 1). Le spectre

d'absorption est identique à celui publié par Havinga et al. [3], mais la valeur du gap estimée par ces auteurs, au pied de pic (0,7 eV) est fortement sous-estimée en raison de la diffusion. Le spectre d'absorption de la molécule modèle qu'est la croconaine de bis(N-propylsulfonate benzothiazole [4] est identique à celui de la croconaine de bis(N-dodécyl benzothiazole, à savoir un maximum à 760 nm et un seuil d'absorption à 850 nm. Le véritable gap de la polycroconaine II se situe vraisemblablement à une énergie largement supérieure à 0,85 eV (1460 nm), comme indiqué sur la Figure 1.

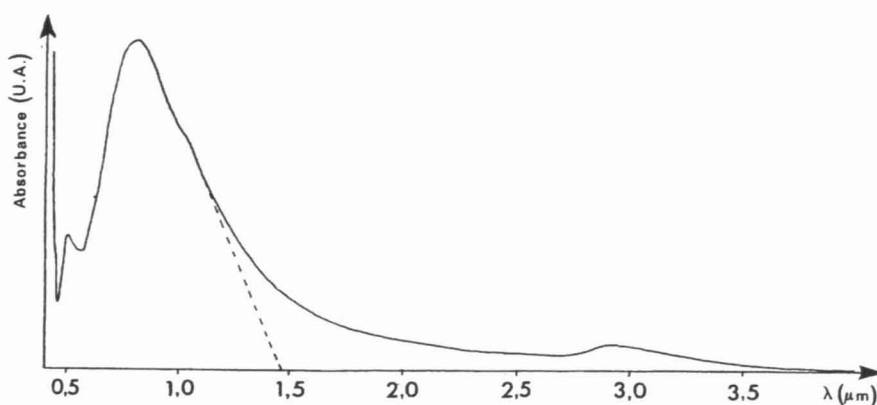


Figure 1. Spectre d'absorption électronique d'un film de polycroconaine II

La comparaison des caractéristiques spectroscopiques des polycroconaines et des modèles conduit à penser qu'il n'y a pas d'extension de conjugaison dans les polymères, la conjugaison étant limitée à une unité structurale. En outre, il ne semble pas y avoir d'influence significative de la structure sur la propriété. Ces polymères se comportent à la façon des polycarbazolylènes dont la conjugaison est limitée à une dyade bicarbazolylène [5].

RÉFÉRENCES

- 1 Havinga EE, Ten Hoeve W, Wynberg H (1992) *Polym. Bull.*, 29, 119-126
- 2 Havinga EE, Ten Hoeve W, Wynberg H (1993) *Synth. Met.*, 55-57, 299-306
- 3 Havinga EE, Pomp A, Ten Hoeve W, Wynberg H (1995) *Synth. Met.*, 69, 581-582
- 4 Shigeo Yasui (1988) *Dyes and Pigments*, 10, 13-22
- 5 Pelous Y, Froyer G, Adès D, Chevrot C, Siove A (1990) *Polymer, Polym. Commun.*, 31, 341-344