

## Synthèse de polymères conjugués par voie organométallique

M. Bouachrine, J.-P. Lère-Porte\*, J.J.E. Moreau et C. Torrelles

*Laboratoire de Chimie Organométallique, ESA 5076 du CNRS,  
École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier,  
8 rue de l'École Normale, 34296 Montpellier cedex 05, France*

---

\* Correspondance et tirés-à-part.

### Résumé:

Deux approches basées sur la chimie organométallique permettant de contrôler la régularité des enchaînements en série thiophénique sont analysées: (i) l'activation par les groupements  $\text{SiMe}_3$  du couplage oxydant, (ii) le couplage organométallique catalysé par un complexe de  $\text{Pd}^0$  d'un dérivé de l'étain et d'un halogénure aromatique .

**Mots clés :** polymères organiques conducteurs, polythiophène, pol(alkylthiophène), couplage oxydant, réaction de stille.

### Abstract

Two synthetic approaches based on organometallic chemistry for a controlled synthesis of polythiophenes derivatives are discussed : (i) activation of oxidative coupling by  $\text{SiMe}_3$  groups (ii) organometallic coupling of stannyl derivatives and bromo compounds catalyzed by  $\text{Pd}^0$  complexes.

**key words:** organic conducting polymers, polythiophene, poly (alkylthiophene), oxidative coupling, stille reaction.

### INTRODUCTION.

Dans le domaine des polymères organiques conjugués (ou systèmes conjugués linéaires) des efforts de synthèse sont réalisés en vue de mettre au point des méthodes permettant i) de contrôler la régularité des enchaînements et les propriétés électroniques des matériaux ii) ou d'obtenir des polymères fonctionnalisés où les propriétés électroniques de la chaîne peuvent être couplées à celles d'un groupe prosthétique [1-5]. Nous présentons ici deux approches basées sur la chimie

organométallique en vue d'atteindre des structures conjuguées de manière contrôlée en série thiophénique.

## RESULTATS ET DISCUSSION

### *Polymérisation oxydante du thiophène-Activation du couplage oxydant par des groupements $\text{SiMe}_3$*

L'activation du couplage oxydant du thiophène par des groupements  $\text{SiMe}_3$  est une méthodologie de synthèse qui a été initialement proposée par M. Lemaire et J. Roncali [1]. Divers auteurs se sont alors intéressés à l'utilisation de dérivés silylés [1,2]. Nous avons utilisé cette méthodologie de synthèse pour des silyl thiophènes de

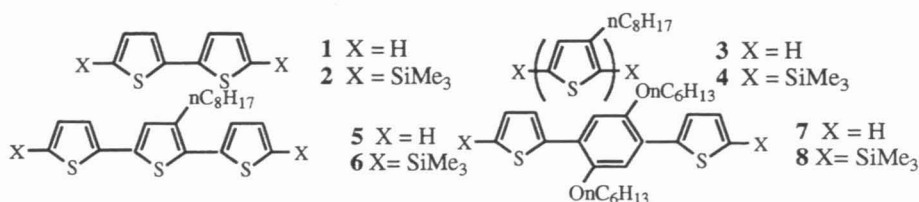
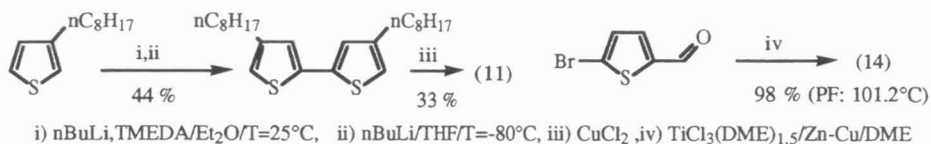


Figure 1: Activation du couplage oxydant par  $\text{SiMe}_3$ ; Polymérisation de monomères conjugués

structures variées (1-4), (figure 1)[6-8]. Nous avons montré expérimentalement que les groupements  $\text{SiMe}_3$  activaient le couplage oxydant (augmentation de Dpn) et augmentaient la sélectivité du couplage  $\alpha$ - $\alpha$ . Cette activation du couplage oxydant du thiophène nous a permis d'élaborer, à l'état solide, par oxydation d'un gel de polysilsesquioxane comportant des motifs thiophènes pontants un composite hybride organominéral constitué de silice et de polythiophène interpénétrés [8]. En vue d'obtenir des polymères fonctionnalisés ou de faible densité de chaîne [2,3] nous avons étendu ce couplage oxydant aux monomères conjugués (5-8), (figure 2). En raison de la faible réactivité du cation radical intermédiaire, les degrés de polymérisation des monomères non silylés sont faibles. L'activation du couplage oxydant par des groupements  $\text{SiMe}_3$  terminaux a permis une augmentation significative (55 à 90 %) des degrés de polymérisation. On obtient à partir des monomères silylés des composés fortement conjugués comme le démontre l'examen des profils de photoluminescence [6].

**Couplage organométallique catalysé par le Pd<sup>0</sup> d'un halogénure aromatique et d'un dérivé de l'étain.**

Des réactions de couplage sélectives ont été utilisées très récemment pour préparer des poly(3-Alkyl thiophène)s stéréoréguliers [2-3], [10],[11]. Nous avons exploré les potentialités de la réaction de Stille [12] pour l'élaboration de polymères organiques conducteurs stéréoréguliers ou fonctionnalisés. Ce couplage catalysé par le Palladium (Pd<sup>0</sup>) d'un halogénure aromatique et d'un dérivé de l'étain est une réaction régiosélective dont le rendement est élevé. Elle est compatible en outre avec de nombreuses fonctions organiques. L'ensemble des monomères utilisés est présenté sur la figure 2. A l'exception du monomère (16) (Jansen) les différents monomères ont été obtenus selon les modes opératoires décrits dans la littérature ([référence], figure 2), ou mis au point au laboratoire. Ainsi, les monomères (9) et (10) ont été obtenus par des réactions de bromation et stannylation sélectives déjà décrites [13], les monomères (11) et (14) ont été préparés selon les schémas:



Le couplage des monomères difonctionnels (9) et (10) (figure 2) nous a permis de préparer des échantillons de poly(3-alkyl thiophène) (TQ>95%) et poly(4-alkyl 2,2'bithiophène) stéréoréguliers [13]. Le couplage croisé des monomères monofonctionnels représentés sur la figure 2 conduit à une grande variété de matériaux aux propriétés diversifiées. La préparation de polymères conjugués solubles à faible densité de chaîne stéréoréguliers et fortement conjugués ( $\lambda_{\max}$  : 470-495 nm) a pu être réalisée à partir du monomère monofonctionnel (11) et des monomères (13) ou (14). Des copolymères thiophène dialkoxy-phénylène régio-réguliers dont les propriétés optiques (électrochromisme, photoluminescence) et de mise en forme sont intéressantes ont été obtenus par couplage des monomères (12) et (15). Des matériaux résultant de l'enchaînement de segments conjugués comportant des unités thiophène et dialkoxyphénylène et d'unités complexantes telles que le dibenzo éther

couronne ou la bipyridine ont été obtenus à partir des monomères (12),(15), (16) et (17). Ainsi, le couplage de dérivés stanniques permet une synthèse facile de polymères organiques conjugués possédant une grande variété de segments.

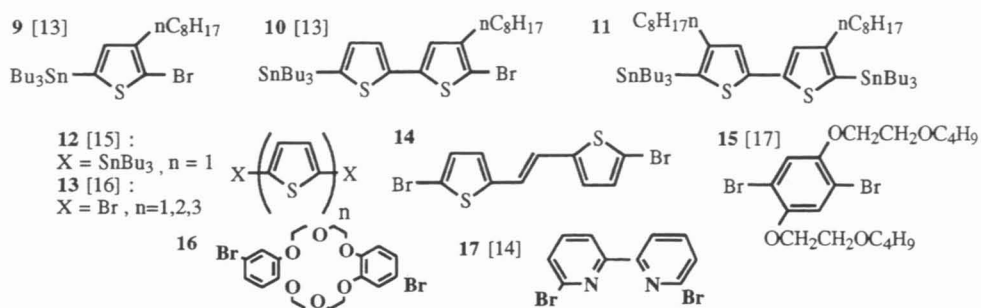


Figure 2 : Monomères utilisés pour le couplage organométallique.

## REFERENCES

- Roncali J. (1992) *Chem Rev.* **92**, 711-738.
- Nalwa H.S. (1997) *Organic conductive molecules and polymers*, vol 2, wiley , New-York, 625 p.
- Schopf G.,Kobmehl G.(1997),*Adv. in polym. Sc.* **129**, Springer, Berlin,166 p.
- Zhu S.S., Swager T.M.(1996) *Adv. Mater.* **8(6)** ,497-500.
- Marsella M.J.,Carroll P.J., Swager T.M.(1995) *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 9832-41
- Sauvajol J.L, Lère-Porte J.P, Moreau (1997) J.J.E, *Organic conductive molecules and polymers Vol 2*, édité par Nalwa H.S, Wiley , New-York , 625 p.
- Sauvajol J.L, Chorro C., Lère-Porte J.P, Corriu R.J.P, Moreau J.J.E, Thépot P., Wong Chi Man M. (1994) *Synth. Met.* **62**,233-244.
- Lère-Porte J.P, Moreau J.J.E, Sauvajol J.L. (1996) *J. Organomet. Chem* , **521** ,11-19.
- Corriu R.J.P, Moreau J.J.E, Thépot P., Wong Chi Man M., Chorro C., Lère-Porte J.P, Sauvajol J.L. (1994) *Chem. Mater* **6**, 640-649.
- Mac Cullough R.D., Loewe R.D., Jayaraman H., Anderson D.L. (1993) *J. Org. Chem.* **58**, 904-912.
- Wu X., Chen T.A. , Rieke R.D. (1996) *Macromolecules* **26**, 7671-7677.
- Stille K.J. (1986) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25**, 508-524.
- Lère-Porte J.P, Moreau J.J.E, Torreilles C. (1998), *J. Chim.Phys.* , sous presse.
- Parks J.E, Wagner B.E, Holm R.H, (1973) *J. Organomet. Chem.* **56**, 53-66.
- Miller L.L, Yu Y.(1995) *J. Org. Chem.* **60**, 6813-6819.
- Van Pham C., Burkhardt A., Shabana R., Cunningham D.D, Mark H.B, Zimmer J.R.H. (1989) *Phosphorus, Sulfur and silicon* **46**, 153-168.
- Bryce M., Chessel A.D., Smith N.R.M, Parker D. (1988) *Synth. Met.* **26**,153-8.