

Copolymères (carbazolylène-pyrrolylène) : synthèse par oxydation chimique et propriétés

V. Boucard^{*}, D. Adès et A. Siove

*Laboratoire de Recherches sur les Macromolécules, CNRS, Institut Galilée,
Université Paris-Nord, 93430 Villetaneuse, France*

^{*} Correspondance et tirés-à-part.

RÉSUMÉ

Les conditions dans lesquelles des copolymères statistiques (carbazolylène-pyrrolylène) pouvaient être synthétisés directement par oxydation chimique par FeCl_3 ont été étudiées. Des quantités substantielles de copolymères solubles en milieu organique sont obtenues par extraction lorsque les proportions molaires en réactifs carbazole/pyrrole/2 FeCl_3 sont utilisées. Une fraction importante de polypyrrole est obtenue à côté d'une fraction d'espèces solubles dans l'éthanol (carbazole et son dimère) et d'une fraction de produits solubles dans l'eau (pyrrole et les premiers termes oligomères). Les copolymères solubles ont été caractérisés par CES, spectroscopies RMN et UV-Visible. L'analyse voltampérométrique de ces matériaux révèle qu'ils possèdent à la fois les caractéristiques des entités carbazolylènes et celles des entités pyrrolylènes.

Mots-clés : oxydation chimique, copolymères, carbazole, pyrrole.

ABSTRACT

Conditions in which (carbazolylene-pyrrolylene) random copolymers could be synthesized directly by chemical oxidation by FeCl_3 were studied. A substantial amount of soluble copolymers is obtained after work-up in the conditions corresponding to carbazole/pyrrole/2 FeCl_3 molar proportions. An important fraction of polypyrrole was obtained beside a fraction of species soluble in ethanol (carbazole and dimer) and an other fraction of products soluble in water (pyrrole accompanied by the first terms of the oligomeric series). Soluble copolymers were characterized by means of SEC, NMR and UV-Visible spectroscopies. Cyclic voltammetry analysis disclosed that these copolymers exhibit both the carbazolic and the pyrrolic features.

Key-words : chemical oxidation, copolymers, carbazole, pyrrole.

INTRODUCTION

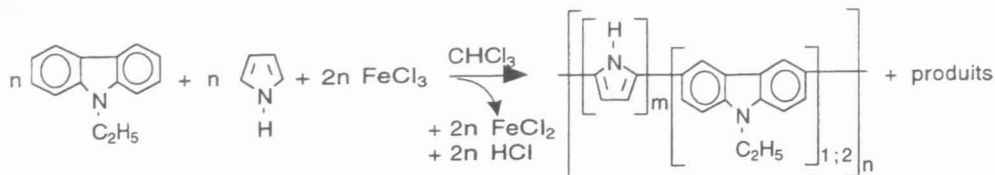
S'il existe à l'heure actuelle, une grande variété d'homopolymères à structure conjuguée, il n'en est pas de même pour les copolymères "tout-électroactifs" à cause de l'inadéquation des potentiels d'oxydation des monomères à copolymériser. Nous avons récemment montré qu'il était cependant possible de synthétiser des copolymères (carbazolylène-thiénylène) [1] directement par oxydation chimique du carbazole et du thiophène par FeCl_3 et ce, en dépit de l'écart important des potentiels d'oxydation des monomères ($\Delta E \approx 0,8\text{V/ECS}$). Les avantages d'une telle méthode de synthèse réside d'une part dans sa simplicité et d'autre part dans la possibilité de moduler à volonté les propriétés opto-électroniques des copolymères par variation contrôlée de la composition [1-2]. L'objectif du présent travail a été de chercher à étendre la gamme des copolymères carbazoliques auxquels nous nous intéressons depuis plusieurs années [1-3], en tentant de synthétiser un nouveau copolymère (carbazolylène-pyrrolylène), directement par oxydation chimique des deux comonomères.

RÉSULTATS

Après purification, le N-éthylcarbazole et le pyrrole sont polymérisés dans le chloroforme en présence de FeCl_3 selon la méthode utilisée pour la synthèse des copolymères du carbazole et du thiophène [1].

L'homopolymérisation du pyrrole conduit dans de telles conditions, à un matériau insoluble et infusible comme décrit dans la littérature [4]. L'homopolymérisation du N-éthylcarbazole conduit à la formation exclusive et quantitative de dimère [1].

La copolymérisation N-éthylcarbazole-pyrrole ne conduit à une proportion substantielle (20 %) de copolymères solubles en milieu organique que dans le cas où les rapports molaires carbazole/pyrrole/2 FeCl_3 sont utilisés. Ces copolymères sont obtenus après extractions successives de l'échantillon débarrassé du polypyrrole insoluble, à l'eau acidifiée, l'éthanol puis le THF. La réaction de copolymérisation peut s'écrire comme suit :



Les filtrats aqueux contiennent pour l'essentiel les résidus, du pyrrole et les premiers oligopyrrolylènes. Les filtrats alcooliques contiennent du N-éthylcarbazole et son dimère. Les résultats d'analyse élémentaire (C% = 80,23 ; H% = 5,14 ; N% = 14,63) sont compatibles avec des chaînes à l'état neutre, constituées en moyenne de 1,5 à 6 pyrroles par carbazole.

Les copolymères ont été analysés par chromatographie d'exclusion stérique (CES) dans le THF (Fig. 1), les masses molaires étant situées entre 500 et 1000 g.mol⁻¹ (en équivalent-polystyrène).

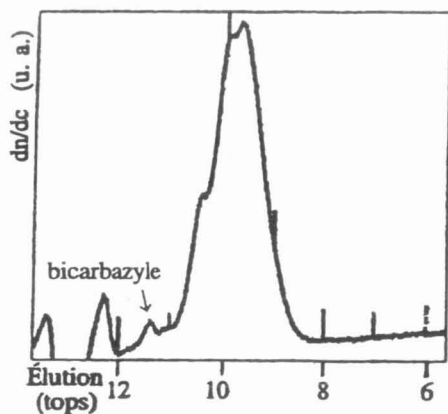


Figure 1 : Chromatogramme du bicarbazyle et du copolymère en solution dans le THF.

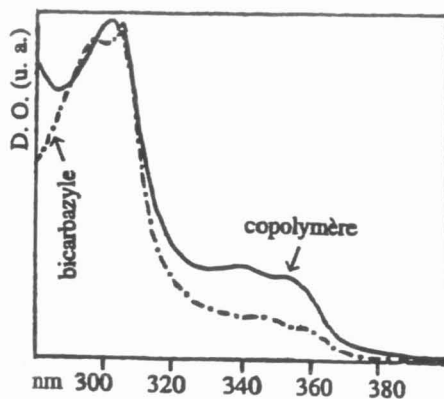


Figure 2 : Spectre optique du bicarbazyle et du copolymère en solution dans le CHCl₃.

L'analyse par RMN ¹H du bicarbazyle d'une part et du copolymère d'autre part, ne révèle pas dans la région des protons aromatiques (7-9 ppm) la présence de signaux autres que ceux associés au noyau carbazolique [5]. Ceci peut être expliqué par le dopage des unités pyrrolylènes dans les conditions de l'analyse RMN.

Cependant, la comparaison des spectres UV-Visible du bicarbazyle et du copolymère représentés figure 2, permet de déduire la présence d'entités

pyrrolylènes - absorbant dans la zone 330-360 nm - à partir des rapports des intensités des bandes d'absorption à 300 et 340 nm dans chacun des cas.

L'analyse par voltampérométrie cyclique du copolymère déposé à l'état de film révèle l'intervention de processus à caractère irréversible vraisemblablement liés au couplage des extrémités de chaînes au cours du cyclage par post-polymérisation (figure 3). Dans le domaine 0,7-1,2 V/ECS, on observe deux signaux dont les caractéristiques sont proches de celles du bicarbazyle. Un troisième signal cathodique situé à un potentiel de - 0,7 V/ECS peut être attribué à la réduction des enchaînements pyrroliques [4]. Dans ces copolymères, les entités carbazolylènes et pyrrolylènes semblent découplées comme c'est le cas pour les copolymères (carbazolylène-thiénylène) [1-2].

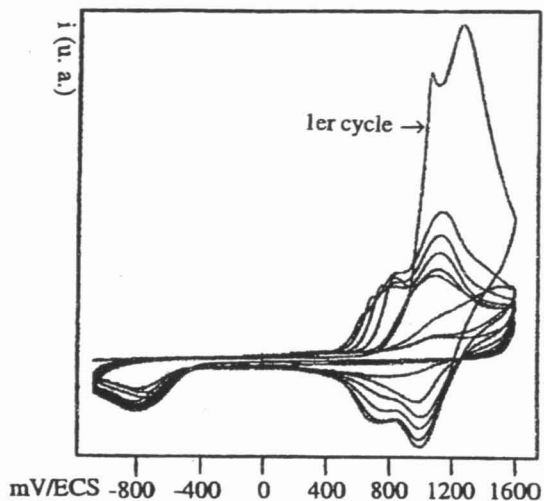


Figure 3 : Voltamogramme du copolymère ($v = 0,1$ V/s ; carbone vitreux)

RÉFÉRENCES

- 1 Siove A, David R, Adès D, Roux C, Leclerc M (1995) *J. Chim. Phys.* 92, 787-790
- 2 Romero D, Schaer M, Adès D, Siove A, Zuppiroli L (1996) *Synth. Met.* 80, 271-277
- 3 Faïd K, Adès D, Siove A, Chevrot C (1993) *Synth. Met.* 55, 1656-1661
- 4 Warren L F, Anderson D P (1987) *J. Electrochem. Soc.* 134,101-105
- 5 Siove A, Adès D (1992) *Eur. Polym. J.* 28, 12,1583-1588