

Réactions de couplages, catalysées par le palladium, de dérivés difonctionnels Bu_3SnArBr . Synthèse de poly(3-alkylthiophènes) et poly(4-alkyl 2,2'-bithiophènes) régioréguliers et de grandes masses

J.-P. Lère-Porte*, J.J.E. Moreau et C. Torreilles

*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 :

Une réaction de couplage organométallique de dérivés difonctionnels Bu_3SnArBr , catalysée par le Pd° , a été utilisée pour préparer des échantillons de poly(3-alkyl thiophènes) et poly(4-alkyl 2,2'-bithiophènes) régioréguliers de grandes masses.

Mots clés : Polymères organiques conducteurs, Poly(3-alkyl thiophène), couplage organométallique.

Abstract :

The Pd catalyzed organometallic coupling reactions of difunctional derivatives Bu_3SnArBr has been used to prepare regioregular poly(3-alkyl thiophenes) and poly(4-alkyl 2,2'-bithiophenes) with high molecular weight.

Key words: Organic conducting polymers, poly(3-alkyl thiophene), organometallic coupling.

INTRODUCTION

L'utilisation de réactifs organométalliques [1,2] pour préparer des poly(3-alkyl thiophènes) de structure contrôlée présente un certain nombre d'avantages lié à la sélectivité de ces réactifs. Nous avons examiné l'utilisation de réactifs organostanniques. La réaction de Stille [3] est une réaction de couplage organométallique, catalysée par un complexe de Palladium (Pd°), entre un halogénure aromatique RX et un dérivé de l'étain $\text{R}'\text{Sn Bu}_3$:



Cette réaction sélective, dont le rendement est élevé, est compatible avec de nombreuses fonctions organiques. Nous présentons ici les premiers résultats d'études effectuées pour la préparation de polymères conjugués .

RESULTATS-DISCUSSION

Les monomères difonctionnels (1) et (2) ont été obtenus sélectivement selon les schémas de la Figure 1. Des échantillons de poly (3-alkyl thiophène) ont été préparés par couplage organométallique, catalysé par un complexe de Pd⁰, du monomère (1) (Fig. 2). Les conditions opératoires (solvant, nature du catalyseur) permettant d'obtenir avec un rendement supérieur à 80 % des échantillons de poly (3-alkylthiophène) régioréguliers ont été établies : i) le mélange THF / DMF (50/50) doit être utilisé comme solvant, ii) le catalyseur (1%) doit être préparé in situ à partir du complexe binucléaire Pd₂(dba)₃CHCl₃ [4] par addition de 4 équivalents de triphényl phosphine par palladium (échange de ligand). Le polymère a été purifié par dissolution et sonification dans le chloroforme puis précipitation dans l'acétone. Les chromatogrammes d'exclusion stérique enregistrés avant et après traitement sont reproduits sur la figure 3. Après trois purifications, la masse moléculaire en nombre que l'on peut déduire d'une calibration de la colonne par des échantillons de polystyrène, est voisine de 142000 (Mw/Mn =1.48, Ndp=725) valeur largement supérieure à celles estimées dans les mêmes conditions pour d'autres méthodes de synthèse [2,5]. Le spectre de RMN du ¹³C ne présente que 4 signaux associés aux ¹³C d'un poly(3-alkyl thiophène) régiorégulier [2] à 130,5 (C₂) 139,9(C₃) 128,6 (C₄).133,7 ppm (C₅). L'analyse du spectre de RMN ¹H indique une proportion d'enchaînement tête-queue (TQ) supérieure à 95 %. La région associée aux protons du groupement méthylène en α du thiophène ne comporte qu'un pic à 2,8 ppm . Comme on peut le voir sur la figure 4 , la zone 6,9-7,1 ppm associée aux protons aromatiques comporte un signal de forte intensité à 6,98 ppm caractéristique d'enchaînement tête-queue . Les intensités des raies associées aux défauts d'enchaînement (7,00ppm : TQ-TT, 7,02 ppm:QQ-TQ, 7,05ppm :QQ:TT) sont très

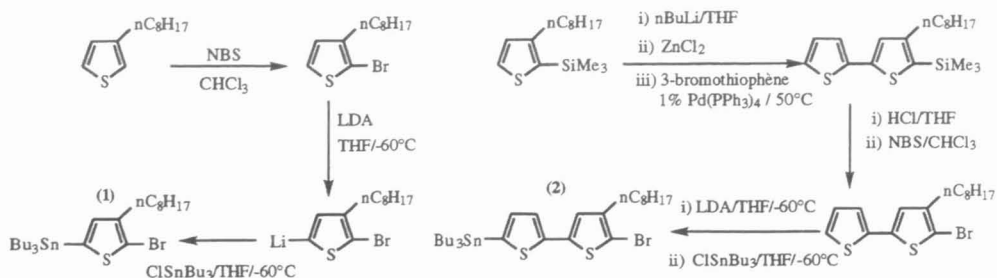


Figure 1 : Synthèse des monomères (1) et (2)

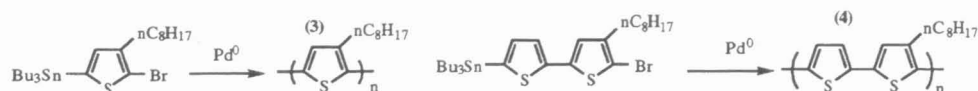


Figure 2 : Préparation du poly (3-alkylthiophène) (3) et du poly (4-octyl-2,2'-bithiophène) (4) régioréguliers

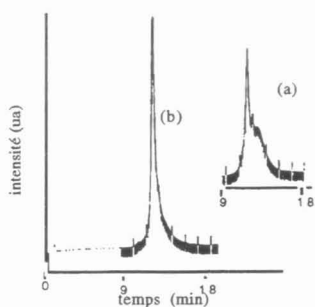


Figure 3 : Chromatogramme GPC du poly (3-alkylthiophène) régiorégulier (a) avant précipitation (b) après précipitation

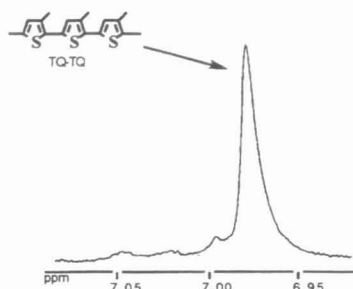


Figure 4 : Spectre de RMN du 1H enregistré à 400 Mhz (solvant $CDCl_3$) du poly (3-alkylthiophène) régiorégulier

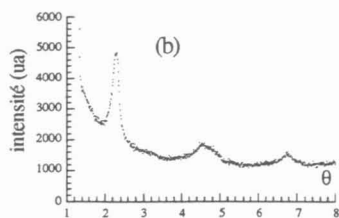
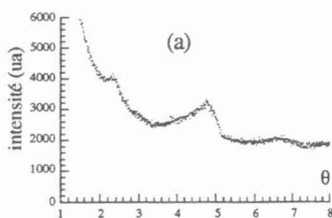


Figure 5 : Diagrammes de diffraction des RX du poly (3-alkylthiophène) (a) : irrégulier et (b) : régulier

faibles voire négligeables. Les échantillons obtenus dans ce travail possèdent d'autres caractéristiques d'échantillons régioréguliers ; l'enregistrement du diagramme de diffraction des RX (Fig. 5) révèle une cristallinité supérieure à celle

d'un échantillon irrégulier (TQ=75 %) obtenu par polymérisation oxydante du 3-alkylthiophène. La bande de photoluminescence enregistrée à l'état solide à une intensité très faible voire négligeable, observation attribuable à la forte cristallinité du matériau [6]. Des échantillons de poly(4-alkyl 2,2'-bithiophène) régioréguliers ont été également obtenus par couplage catalysé par Pd⁰ du monomère (2). Le polymère a une masse moléculaire voisine de 34000g (Mw/Mn = 1,2, Ndp = 120 unités bithiophènes). La RMN du proton ne nous a pas permis de déterminer le taux d'enchaînement tête à queue compte tenu de la complexité du spectre dans la région des protons aromatiques. La position de la bande d'absorption électronique enregistrée en solution dans le chloroforme ($\lambda_{\text{max}} = 466 \text{ nm}$) se déplace dans le rouge (+8 nm) par rapport à celle de l'échantillon irrégulier obtenu par polymérisation oxydante du 4-alkyl 2,2'-bithiophène. Cette valeur est voisine de celle que l'on observe pour les poly(3-alkyl thiophène) régioréguliers (95%) et irréguliers (75 %) préparés dans le cadre de ce travail (voir ci-dessus).

CONCLUSION

Le couplage de stannylthiophènes catalysé par le Pd⁰ permet de préparer des échantillons de poly(3-alkylthiophène). Cette méthode semble également utilisable pour la préparation de poly (4-alkyl 2,2'-bithiophène)s régioréguliers. La compatibilité de cette réaction de couplage avec de nombreuses fonctions organiques doit permettre de préparer des polymères présentant des fonctionnalités variées avec un contrôle de l'enchaînement des segments conjugués.

REFERENCES

- 1 Mac Cullough R.D, Loewe R.D., Jayaraman H., Anderson D.L.(1993) *J. Org. Chem.* **58**, 904 - 912.
- 2 Chen T.A., Wu X., Rieke R.D (1995) *J. Am. Chem. Soc* **117**, 233-244.
- 3 Stille K.J. (1986) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25**, 508-524.
- 4 Farina V., Krishnan B. (1991) *J. Amer. Chem. Soc* **113**, 9585-9595.
- 5 Buvat P., Hourquebie P. (1997) *Macromolecules* **30-9**, 2685-2692.
- 6 Xu B., Holdcroft S. (1993) *Macromolecules* **26**, 4457- 4460.