

Université de Montréal

Synthèse et caractérisation de dérivés ionochromes du polythiophène  
portant des groupements éther-couronne.

par

Angela Boldea

Département de Chimie

Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures  
en vue de l'obtention du grade de  
Maître ès sciences (M. Sc.)

Juin, 1999

© Angela Boldea



E. J. J. J. J.

PD

3

U54

1999

n. 016

Université de Montréal

point des groupements éther-couronne

par

Angela Boileau

Département de Chimie

Faculté des arts et des sciences

Ministre présente à la Faculté des études supérieures

en vue de l'obtention du grade de

Maître en sciences (M. Sc.)

Jan, 1999



© Angela Boileau

Université de Montréal  
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé :

Synthèse et caractérisation de dérivés ionochromes du polythiophène  
portant des groupements éther-couronne

présenté par :

Angela Boldea

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Pr. Jacques Prud'homme	président rapporteur
Pr. Mario Leclerc	directeur de recherche
Pr. Tom Elis	membre du jury

Mémoire accepté le : ..... 99-10-26 .....

## Sommaire

Ce travail est consacré à la synthèse et la caractérisation de dérivés du polythiophène ayant des applications potentielles comme senseurs d'ions alcalins et possiblement comme électrolytes solides. Un premier volet de ce travail est consacré à la synthèse d'un monomère, le 3-( $\omega$ -(2-(1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadécane))méthoxyhexyloxy)-4-méthylthiophène et sa polymérisation. Le deuxième volet de ce travail est consacré au comportement chromique (thermochromisme et ionochromisme) de deux polythiophènes, le poly(3-( $\omega$ -(2-(1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadécane))méthoxyhexyloxy)-4-méthylthiophène) (**PT15C5**, synthétisé dans ce projet) et le poly(3-( $\omega$ -(2-(1,4,7,10-tétraoxacyclododécane))méthoxyhexyloxy)-4-méthylthiophène) (**PT12C4**). Le dernier volet est consacré à l'étude de la conductivité ionique de trois polythiophènes, soit le PT12C4, le PT15C5 et le poly(3-oligo(oxyéthylène)-4-méthylthiophène) (**PT350**). Le PT12C4 et PT15C5 sont des polythiophènes régioréguliers ayant des chaînes latérales flexibles comportant des groupements éther-couronne de deux tailles différentes (12-couronne-4 et 15-couronne-5, respectivement). La flexibilité de la chaîne latérale leur confère une température de transition vitreuse relativement basse. Leur comportement thermochrome est typique de cette classe de polythiophènes, soit les poly(3-alkoxy-4-méthylthiophènes). En phase solide, le PT15C5 se trouve sous sa forme conjuguée et il présente un maximum d'absorption autour de 550 nm

(couleur rouge-violet). Lorsque le film de polymère est chauffé, la bande d'absorption à 550 nm diminue et une autre bande d'absorption apparaît avec un maximum autour de 425 nm. Cette bande est le témoin du bris de la conjugaison dans la chaîne de polymère. La transition entre les deux formes du polymère est graduelle et on observe un point isobestique. De l'hystérèse est observée lors du refroidissement. Le comportement thermochrome de ce polymère en solution est semblable. Dans un mauvais solvant comme l'acétonitrile, la solution de départ est rouge-violet et elle devient jaune en chauffant. Un point isobestique est présent mais il n'y a pas de phénomène d'hystérèse.

L'étude du comportement ionochrome de PT12C4 et PT15C5 révèle une sensibilité de ces polymères à différents ions alcalins en solution. L'effet observé dépend de la taille de la cavité des groupements éther-couronne. Ainsi, le PT12C4 est plus sensible aux ions sodium tandis que le PT15C5 est plus sensible aux ions potassium. Les polymères en solution sont sous la forme non-conjuguée, donc ils montrent un maximum d'absorption autour de 425 nm. À l'ajout du sel alcalin, la forme conjuguée est obtenue et le maximum d'absorbance est graduellement amené vers 550 nm. Un point isobestique est présent.

Finalement, des études sommaires de conductivité ionique sur quelques systèmes polymère - sel impliquant le PT12C4, le PT15C5 et le POE350 ont révélé des valeurs de conductivité se situant entre  $10^{-5}$  et  $10^{-4}$  S/cm à 80 °C.

## TABLE DES MATIÈRES

<b>SOMMAIRE.....</b>	<b>IV</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX.....</b>	<b>VIII</b>
<b>LISTE DES FIGURES .....</b>	<b>IX</b>
<b>LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS .....</b>	<b>XIII</b>
<b>REMERCIEMENTS .....</b>	<b>XVI</b>
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>1</b>
<b>PREMIER chapitre: PARTIE EXPÉRIMENTALE.....</b>	<b>19</b>
1.1. RMN.....	20
1.2. ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFÉRENTIELLE (DSC). .....	20
1.3. RAYONS-X.....	21
1.4. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION UV-VISIBLE. ....	21
1.5. SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE ET PRÉPARATION DES MÉLANGES POLYMÈRE – SEL.....	23
1.5.1. <i>Principes électrochimiques à la base de la spectroscopie             d'impédance.....</i>	24
1.6. SYNTHÈSE DU 3-( $\omega$ -(2-(1,4,7,10,13-PENTAOXACYCLOPENTADÉ- CANE))MÉTHOXYHEXYLOXY)-4-MÉTHYLTHIOPHÈNE. ....	30

1.7. SYNTHÈSE DU POLY(3-( $\omega$ -(2-(1,4,7,10,13-PENTAOXACYCLOPENTADÉCANE))MÉTHOXYHEXYLOXY)-4-MÉTHYLTHIOPHÈNE).....	33
<b>DEUXIÈME chapitre: CARACTÉRISATION DES DÉRIVÉS DU</b>	
<b>POLYTHIOPHÈNE.....</b>	<b>34</b>
2.1. CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE DU POLY(3-( $\omega$ -(2-(1,4,7,10,13-PENTAOXACYCLOPENTADÉCANE))MÉTHOXYHEXYLOXY)-4-MÉTHYLTHIOPHÈNE) (PT15C5). .....	35
2.1.1. RMN.....	35
2.1.2. Analyse enthalpique différentielle (DSC).....	39
2.1.3. Diffraction des rayons-X.....	42
2.2. THERMOCHROMISME.....	47
2.2.1. Thermochromisme du PT15C5 en phase solide. ....	47
2.2.2. Thermochromisme du PT15C5 en solution. ....	51
2.3. IONOCROMISME.....	56
2.3.1. Ionochromisme du PT12C4 en solution. ....	58
2.3.2. Ionochromisme du PT15C5 en solution. ....	67
2.4. CONDUCTIVITÉ IONIQUE. ....	78
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>83</b>

## Liste des tableaux

---

<b>Tableau I.1.</b>	Structure et valeur de conductivité électronique de quelques polymères conjugués.....	7
<b>Tableau I.2.</b>	Diamètre de quelques ions alcalins et éther-couronne.....	16
<b>Tableau 2.4.1.</b>	Conductivité ionique (en S/cm) de PT350, PT12C4 et PT15C5 complexés avec différents sels.....	80
<b>Tableau 2.4.2.</b>	Température de transition vitreuse ( $T_g$ ) des mélanges de PT350, PT12C4 et PT15C5 avec différents sels utilisés pour les mesures de conductivité.....	81

## Liste des figures

---

<b>Figure I.1.</b>	Motif de répétition de quelques polymères conjugués	4
<b>Figure I.2.</b>	Structure d'un polythiophène à l'état neutre, d'un polaron (A) et d'un bipolaron (B).....	5
<b>Figure I.3.</b>	Structure de la bande d'électrons $\pi$ dans un polymère	6
<b>Figure I.4.</b>	Possibilités de couplage des cycles thiophène.....	9
<b>Figure I.5.</b>	Mécanisme de polymérisation par oxydation chimique des poly(3-alkyloxy-4-méthylthiophène).....	11
<b>Figure I.6.</b>	Polymères étudiés dans ce travail, .....	15
<b>Figure I.7.</b>	Structure de quelques composés éther-couronne et les ions alcalins ayant des dimensions semblables.....	17
<b>Figure 1.5.1.</b>	Réponse typique d'un conducteur purement ionique (représentation de Nyquist).....	26
<b>Figure 1.5.2.</b>	Électrode MB-4000 utilisée dans ces travaux afin de déterminer la conductivité ionique de quelques polythiophènes.....	27
<b>Figure 1.5.3.</b>	Cellule à conductivité MB-4000 et film polymère - sel (coupe transversale).....	29
<b>Figure 1.6.1.</b>	Synthèse du 3-( $\omega$ (2-(1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadécane))méthoxyhexyloxy)-4-méthylthiophène.....	30

<b>Figure 1.6.2.</b>	Spectres RMN $^1\text{H}$ et $^{13}\text{C}$ de 3-( $\omega$ (2-(1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadécane))méthoxyhexyloxy)-4-méthylthiophène.....	<b>32</b>
<b>Figure 2.1.1.</b>	Spectre RMN $^1\text{H}$ du PT15C5.....	<b>37</b>
<b>Figure 2.1.2.</b>	Spectre RMN $^{13}\text{C}$ du PT15C5.....	<b>38</b>
<b>Figure 2.1.3.</b>	Analyse thermique du PT15C5 pur.....	<b>41</b>
<b>Figure 2.1.4.</b>	Diagramme de diffraction des rayons-X d'un film de PT15C5.....	<b>44</b>
<b>Figure 2.1.5.</b>	Organisation des chaînes d'un polythiophène régiorégulier à basse température.....	<b>45</b>
<b>Figure 2.1.6.</b>	Conformation des chaînes d'un polythiophène régiorégulier à haute température.....	<b>46</b>
<b>Figure 2.2.1.</b>	Spectres d'absorption du PT15C5 en phase solide à différentes températures lors de la chauffe (a) et lors du refroidissement (b).....	<b>49</b>
<b>Figure 2.2.2.</b>	Absorbance du PT15C5 en phase solide à 544 nm en fonction de la température, lors de la chauffe (●) et du refroidissement subséquent (o).....	<b>50</b>
<b>Figure 2.2.3.</b>	Spectres d'absorption en fonction de la température du PT15C5 en solution dans l'acetonitrile : a) chauffe ; b) refroidissement.....	<b>52</b>

<b>Figure 2.2.4.</b>	Absorbance à 540 nm du PT15C5 en solution dans l'acétonitrile en fonction de la température, lors de la chauffe (●) et du refroidissement (○).....	<b>53</b>
<b>Figure 2.2.5.</b>	Thermochromisme du PT15C5 en solution dans le n-butanol.....	<b>55</b>
<b>Figure 2.3.1.</b>	Absorption du PT12C4 dans l'acétone avec différentes concentrations molaires de $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ .....	<b>59</b>
<b>Figure 2.3.2.</b>	Absorption du PT12C4 dans l'acétone avec différentes concentrations molaires de $\text{NaCF}_3\text{SO}_3$ .....	<b>60</b>
<b>Figure 2.3.3.</b>	Absorption du PT12C4 dans l'acétone avec différentes concentrations molaires de $\text{KCF}_3\text{SO}_3$ .....	<b>61</b>
<b>Figure 2.3.4.</b>	Sélectivité du PT12C4 en solution dans l'acétone ( $1 \times 10^{-4}$ M) aux ions sodium, potassium et lithium.....	<b>63</b>
<b>Figure 2.3.5.</b>	Complexes formés entre le 12-couronne-4 et les ions lithium, sodium et potassium.....	<b>65</b>
<b>Figure 2.3.6.</b>	Spectres d'absorption du PT15C5 dans l'acétate d'éthyle en présence de $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ en diverses concentrations.....	<b>68</b>
<b>Figure 2.3.7.</b>	Spectres d'absorption du PT15C5 dans l'acétate d'éthyle en présence de $\text{NaCF}_3\text{SO}_3$ en diverses concentrations.....	<b>69</b>

- Figure 2.3.8.** Spectres d'absorption du PT15C5 dans l'acétate d'éthyle en présence de  $\text{KCF}_3\text{SO}_3$  en diverses concentrations..... **70**
- Figure 2.3.9.** Sélectivité du PT15C5 en solution dans l'acétone ( $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ ) aux ions sodium, potassium et lithium..... **72**
- Figure 2.3.10.** Complexes formés entre le 15-couronne-5 et l'ion lithium (a), l'ion sodium (b) et l'ion potassium (c)..... **73**

## Liste des sigles et abréviations

---

$\Delta H_f$	enthalpie de fusion
DSC	analyse enthalpique différentielle
J	joule
K	Kelvin
A	ampère
Hz	hertz
min.	minutes
mol	mole
M	moles / litre
h	heure
éq.	équivalent
ppm	parties par million
PT15C5	poly(3-( $\omega$ -(2-(1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadécane))méthoxyhexyloxy)-4-méthylthiophène)
PT12C4	poly(3-( $\omega$ -(2-(1,4,7,10-tétraoxacyclododécane))méthoxyhexyloxy)-4-méthylthiophène)
PT350	poly(3-oligo(oxyéthylène)-4-méthylthiophène)
RMN	résonance magnétique nucléaire
S/cm	Siemens / centimètre
$T_f$	température de fusion

$T_g$	température de transition vitreuse
TMS	tetraméthylsilane
UV-vis	ultraviolet et visible

Didici in mathematicis ingenio, in nature  
experimentis, in legibus divinis humanisque auctoritate, in historia  
testimoniis nitendum esse.

Gottfried Wilhelm Leibniz (1646 – 1716)

*(J'ai appris qu'en mathématiques il faut de l'inspiration, en sciences – des preuves  
expérimentales, dans l'étude des lois divines et humaines – de l'autorité, en histoire – des  
sources authentiques. t.a.)*

## Remerciements

Je voudrais remercier Monsieur Mario Leclerc de m'avoir accueillie dans son laboratoire de recherche et d'avoir mis à ma disposition toutes les ressources nécessaires afin de mener à bon terme mes études graduées et de m'avoir permis d'accomplir un travail à la hauteur de mes aspirations. Je ne voudrais surtout pas passer sous silence son support financier et moral lors de mes recherches d'emploi, pour lequel je lui remercie.

Je voudrais remercier mes parents Chiva et Nicu, ma sœur Claudia et son conjoint Luc, ma tante Cristina et mon oncle Sorin pour m'avoir encouragée à poursuivre mes études et pour m'avoir soutenue dans les moments difficiles.

Je voudrais remercier mes amis et collègues de faculté : Isa, Frank, Guillaume, Karim, Anne, Max, Serge, Mireille, Myriam et Simon pour leurs conseils techniques et leur support moral.

Merci à Sébastien pour les bons moments passés ensemble.

## INTRODUCTION

---

La chimie occupe une place importante dans la société actuelle. Autant dans le domaine pharmaceutique que dans le domaine des matériaux, de l'analyse et des produits de consommation domestique et industrielle, la chimie a pris un essor considérable. En effet, chaque jour, des médicaments de plus en plus spécifiques et de plus en plus efficaces sont synthétisés à travers le monde, des matériaux ayant des applications de plus en plus ciblées sont mis sur le marché, des analyses de plus en plus complexes contribuent à la compréhension globale de notre impact sur la nature et de l'impact de notre environnement sur notre quotidien.

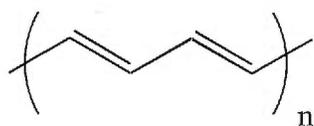
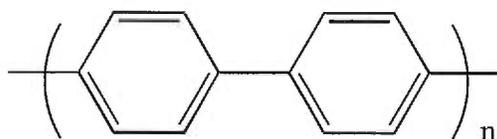
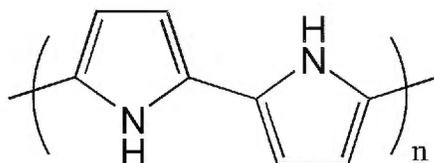
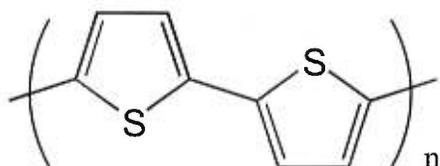
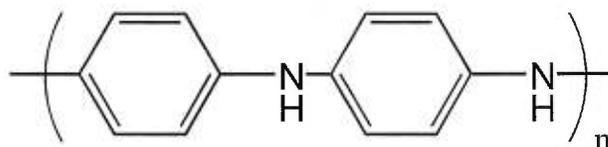
Ce mémoire de maîtrise est consacré à l'étude des polymères conducteurs, plus précisément des polythiophènes, ainsi que leurs caractéristiques en tant que complexants d'ions alcalins. Ce travail sera divisé en plusieurs parties. Il débutera par un survol des polymères conducteurs et des polythiophènes en tant que membres de cette catégorie. Cette introduction contiendra aussi les prémisses du travail de recherche que j'ai mené, ses principes directeurs ainsi que les notions de chimie qui s'y apparentent. Il sera suivi par le chapitre 1 qui inclut des considérations techniques quant aux appareils et techniques utilisés ainsi qu'aux étapes synthétiques menant à l'obtention du polymère. Le deuxième chapitre sera le coeur de ce travail et il traitera de la caractérisation, par différentes méthodes, de trois polythiophènes, deux d'entre eux étant le fruit du travail du Dr. Isabelle Lévesque. Une conclusion terminera le présent mémoire.

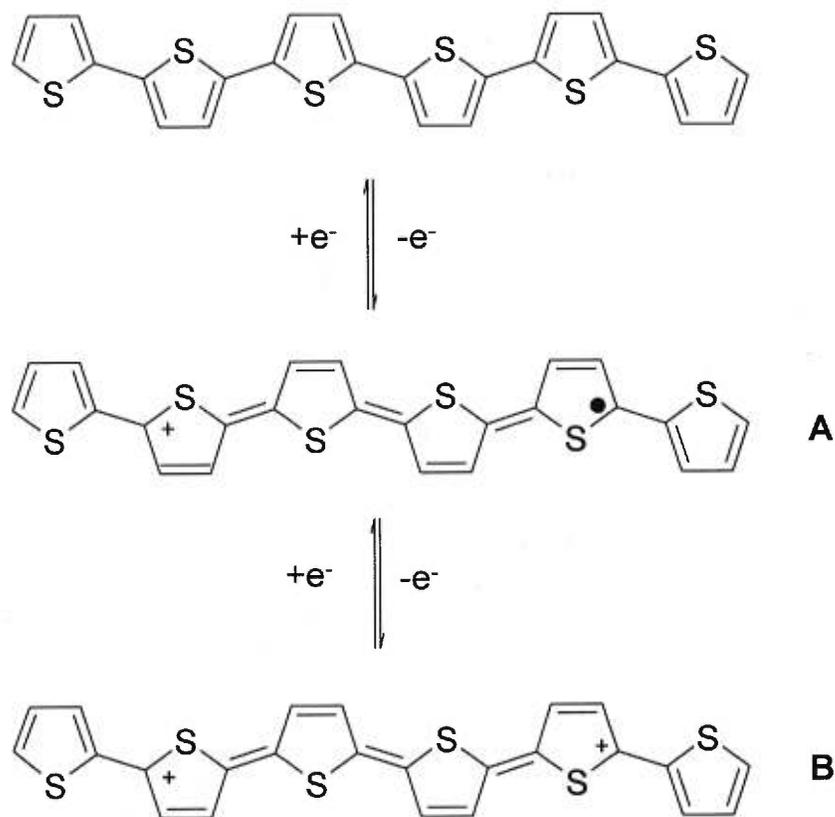
Le développement des polymères conducteurs a commencé avec la synthèse du polyacétylène en 1950 par catalyse hétérogène. Lors de l'obtention d'un film de ce polymère en 1974<sup>(1)</sup>, on avait ouvert la voie au développement des polymères conducteurs en surpassant la barrière de la mise en oeuvre. En effet, le problème le plus important quant à l'utilisation de ce polymère comme conducteur électronique venait du fait qu'il est infusible et insoluble, et sous la forme d'une poudre, donc dépourvu de bonnes propriétés mécaniques.

Depuis lors, plusieurs polymères conjugués ont été synthétisés en

utilisant différentes stratégies afin de les rendre solubles, fusibles ou sous forme de film lors de la polymérisation. Quelques exemples de ces polymères sont présentés sur la figure I.1. Parmi eux, on retrouve les polythiophènes qui sont le sujet de ce travail.

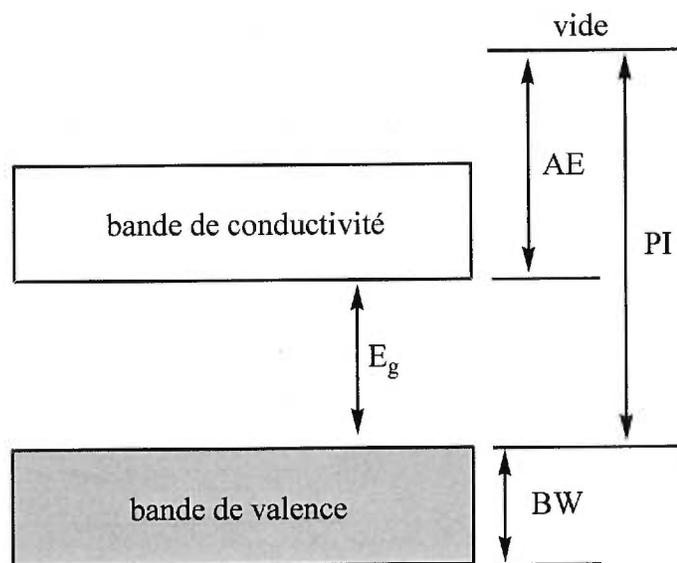
Le principal attrait des polymères conjugués est leur conductivité électrique lorsqu'ils sont partiellement oxydés ou réduits<sup>(2)</sup>. Ces polymères passent alors d'une forme électriquement isolante à une forme conductrice grâce à la formation de défauts localisés, appelés polarons ou bipolarons. Ces défauts peuvent être induits soit par oxydation de la chaîne conjuguée, et on obtient alors un radical cation, soit par la réduction, et on obtient alors un radical anion. Une oxydation ou réduction subséquente (selon le cas) conduit à un bipolaron. Ce processus est illustré sur la figure I.2 pour un polythiophène dopé par oxydation<sup>(3)</sup>.

**polyacétylène****poly(paraphénylène)****polypyrrole****polythiophène****polyaniline****Figure I.1.** Motif de répétition de quelques polymères conjugués.



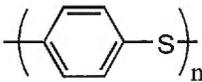
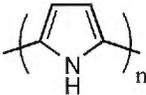
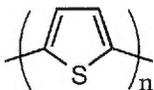
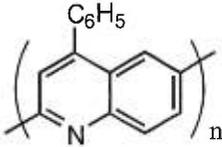
**Figure I.2.** Structure d'un polythiophène à l'état neutre, d'un polaron (A) et d'un bipolaron (B).

La structure électronique de ces polymères est illustrée sur la figure I.3. Le polymère est d'autant plus facilement oxydable que le potentiel d'ionisation PI est faible et que la largeur de bande BW est grande, c'est-à-dire une forte interaction entre les électrons  $\pi$ , donc une structure électronique délocalisée<sup>(4)</sup>. Le tableau I.1 présente quelques polymères conjugués et leur conductivité électronique lors d'un dopage<sup>(4)</sup>.



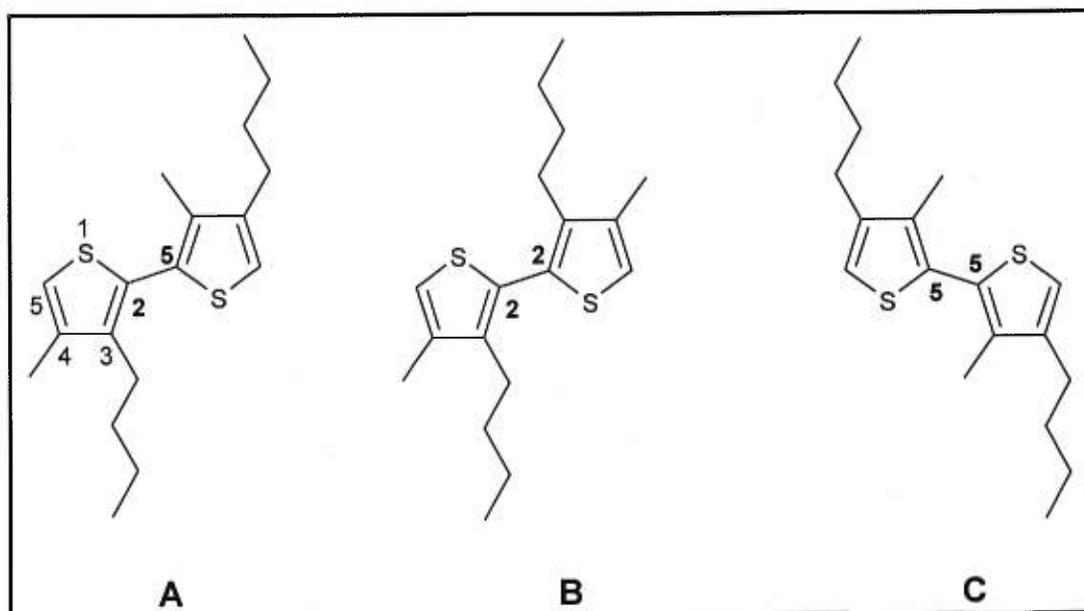
**Figure I.3.** Structure de la bande d'électrons  $\pi$  dans un polymère.  $E_g$  est la largeur de bande interdite, AE est l'affinité électronique, PI est le potentiel d'ionisation et BW est la largeur de bande de valence<sup>(4)</sup>.

**Tableau I.1.** Structure et conductivité électronique de quelques polymères conjugués.<sup>(4)</sup>

Polymère	Motif de répétition	Conductivité S/cm
polyacétylène		500 - 1500
poly(paraphénylène)		500
poly(phénylène sulfide)		1
polypyrrole		600
polythiophène		100
poly(phénylquinoline)		50

Le polythiophène tel qu'illustré sur la figure I.1 est un polymère conjugué insoluble et infusible, ce qui réduit le nombre d'applications potentielles. Afin de le rendre soluble, des substituants flexibles peuvent être greffés en position 3 et/ou 4, comme des chaînes alkyle ou alkyloxy<sup>(5)</sup>. Outre le changement dans la solubilité du matériau, ces substitutions confèrent au polymère certaines propriétés intéressantes tels l'électrochromisme<sup>(6)</sup>, le piezochromisme<sup>(7)</sup>, le thermochromisme<sup>(8)</sup> et le solvatochromisme, c'est-à-dire des changements dans l'absorption de lumière de la molécule lorsque divers stimuli sont appliqués<sup>(9)</sup>. Ces phénomènes seront largement discutés dans le travail qui suit.

Outre la structure du monomère, les propriétés des polythiophènes sont influencées par le mode de couplages des unités monomère dans le polymère. Ainsi, en prenant deux cycles thiophène substitués aux positions 3 et 4, il y a trois possibilités de couplage menant à une structure tête-à-queue, tête-à-tête ou queue-à-queue (figure I.4 A, B et C, respectivement). Si on reproduit ces couplages plusieurs fois, uniquement le couplage tête-à-queue mène à un polythiophène régiorégulier avec une bonne conjugaison.

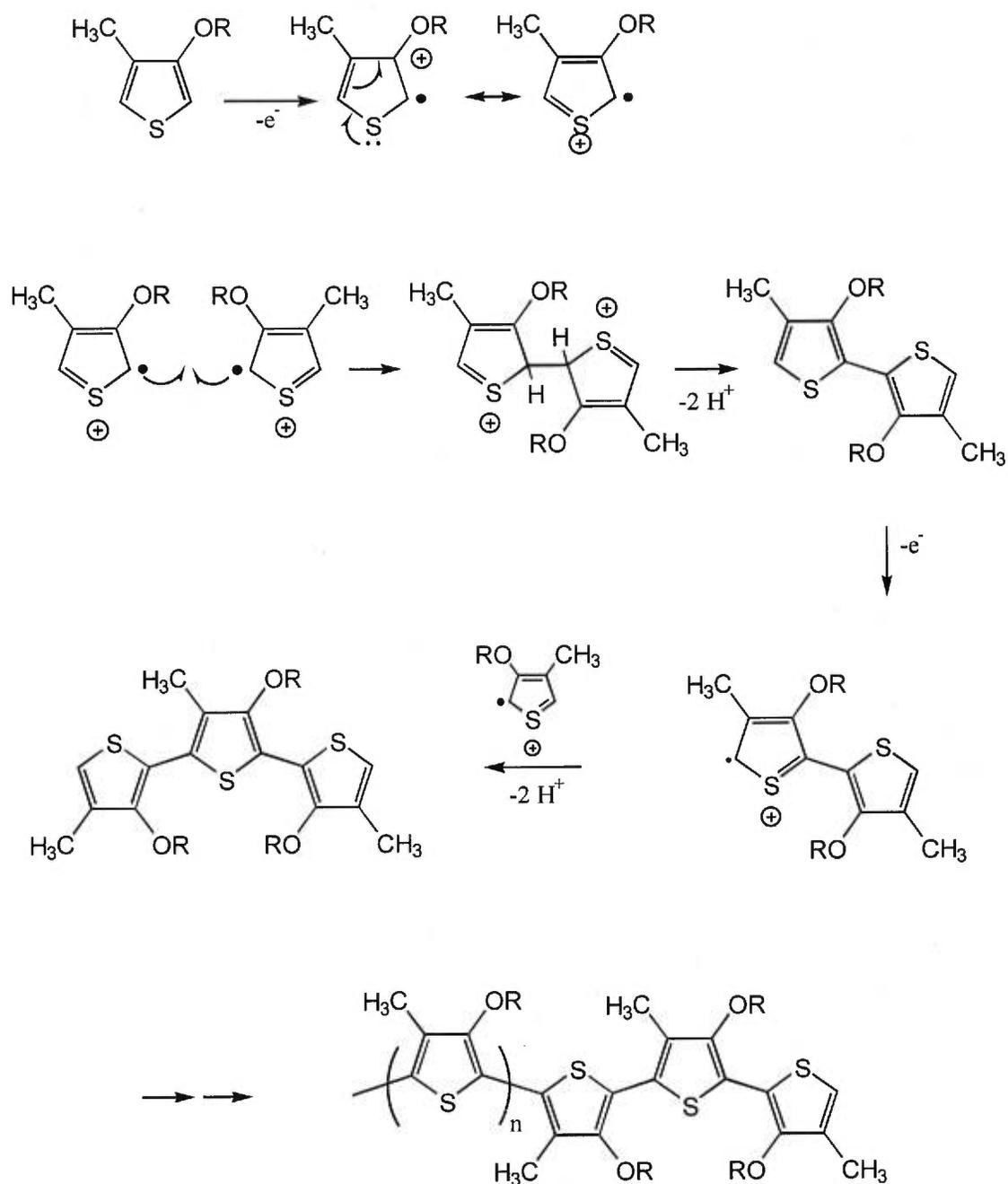


**Figure I.4.** Possibilités de couplage des cycles thiophène dans un polymère.

La régiorégularité joue un rôle important dans la réponse chromique du polymère lorsque certains stimuli, telle la température, lui sont imposés. Plusieurs stratégies peuvent être utilisées via des réactions chimiques impliquant des réactifs de Grignard ou des composés boroniques ou stanniques afin d'obtenir des polythiophènes régioréguliers. Cependant, une façon plus efficace et accessible est de bloquer les positions 3 et 4 sur le cycle thiophène par deux groupements d'électronégativité très différente. Par exemple, la position 4 est bloquée par un substituant de petite taille comme le groupement méthyle. La position 3 est bloquée par un élément

fortement électrodonneur comme l'oxygène et la taille du groupement qui s'y rattache est variable. Cette substitution confère aux deux positions restées libres (la position 2 et la position 5) des réactivités différentes. En présence d'un oxydant fort comme le trichlorure de fer, plus de 95 % des couplages entre les cycles thiophène se font alors entre la position 2 d'un monomère et la position 5 d'un autre monomère, menant ainsi à des couplages majoritairement tête-à-queue, donc à un polythiophène régiorégulier. Le mécanisme de la polymérisation est radicalaire<sup>(10)</sup> et il est schématisé sur la figure 1.5. Des études se poursuivent afin de déterminer la nature exacte de cette réaction.

La chaîne principale dans les polythiophènes peut se trouver dans deux conformations différentes, dépendant des conditions dans lesquelles on retrouve le polymère. Une première conformation est obtenue lorsque tous les cycles thiophène sont dans le même plan et, dans ce cas, la délocalisation des électrons  $\pi$  se fait sur plusieurs cycles, ce qui a pour effet d'abaisser le niveau d'énergie du premier état excité. Cette délocalisation est mise en évidence dans le spectre d'absorption du polymère par une longueur d'onde d'absorption autour de 550 nm. Une deuxième conformation est possible lorsque les cycles adjacents présentent un angle de torsion. La résonance étendue n'est plus possible dans ce cas et la transition  $\pi$ - $\pi^*$  se fait à des longueurs d'onde plus faibles (autour de 425 nm) puisque les niveaux d'énergie sont plus éloignés<sup>(11)</sup>.



**Figure I.5.** Mécanisme de polymérisation par oxydation chimique des poly(3-alkoxy-4-methylthiophène)<sup>(12)</sup>.

Lorsqu'on a un polythiophène régiorégulier portant des chaînes latérales assez longues, il est possible d'induire un changement entre les deux conformations de la chaîne principale. La transition entre ces deux conformations est provoquée par des changements conformationnels dans les chaînes latérales<sup>(13)</sup>. À leur tour, les perturbations dans les chaînes latérales peuvent être causées par différents stimuli telle la température, menant au thermochromisme (section 2.3), mais aussi des interactions non-covalentes, à l'origine de l'ionochromisme (section 2.4.); un changement de pression peut aussi mener à une réponse chromique (piézochromisme) ainsi qu'un changement dans la qualité du solvant (solvatochromisme). Le point commun des interactions énumérées plus haut est que, de façon spécifique pour chacune d'entre elles, la géométrie de la chaîne latérale est modifiée. Si on prenait l'exemple d'une chaîne latérale alkyle relativement longue, on peut aisément imaginer qu'à basse température, une conformation toute *trans* est la plus stable. Par contre, à haute température, des conformations *gauche* apparaissent à cause de la plus grande mobilité de la chaîne alkyle (mouvements de rotation favorisés); dans ces cas, le groupement alkyle occupe un espace plus grand donc l'encombrement stérique augmente. Les interactions entre la chaîne latérale et la chaîne principale deviennent plus grandes et la répulsion entre le nuage électronique  $\pi$  et la chaîne aliphatique force le squelette polymérique à adopter une conformation non-plane d'énergie plus faible. Ces explications sont à la base de notre compréhension

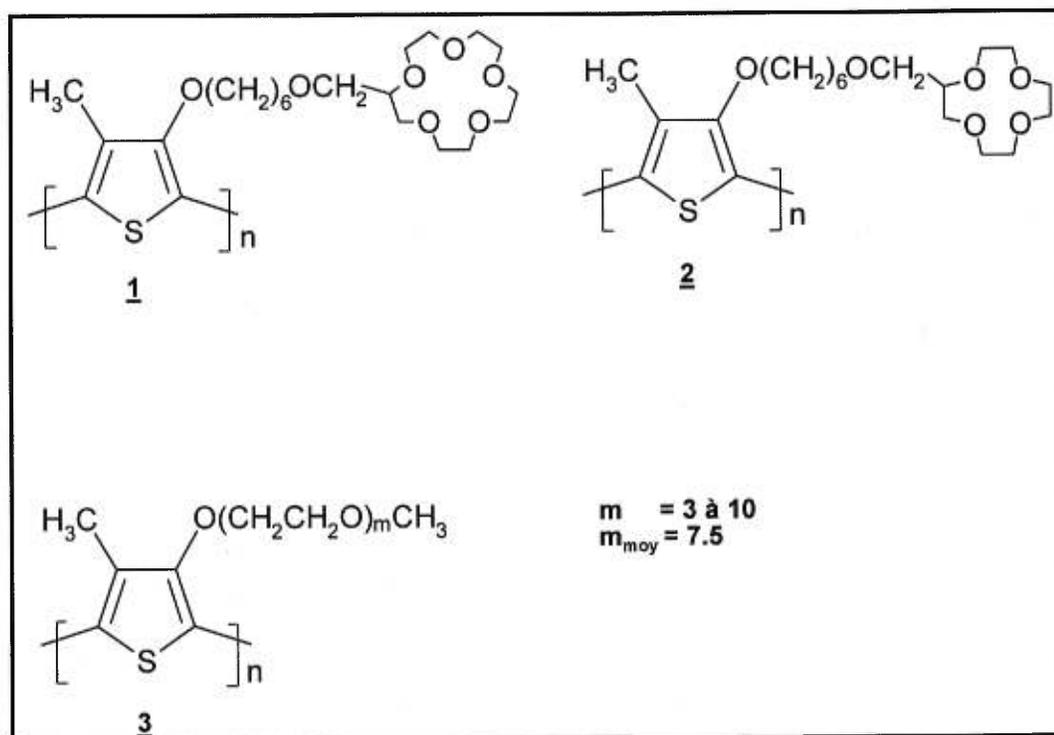
actuelle du phénomène de thermochromisme, mais elles peuvent être aisément transposées à d'autres interactions.

Les poly(3-alkyloxy-4-méthylthiophène) portant des chaînes latérales appropriées sont reconnus pour leur capacité à complexer les ions alcalins<sup>(14)</sup> en solution. Dans le cas de ces polymères, ce phénomène est accompagné d'un changement chromique perceptible à l'oeil nu, attribuable au changement de la conformation de la chaîne principale. Ainsi, à l'addition d'un sel alcalin, le maximum d'absorption de la solution peut passer d'environ 550 nm (violet) à environ 425 nm (jaune) ou vice-versa.

Généralement, les chaînes latérales doivent comporter des éléments portant des doublets d'électrons libres, comme l'azote et l'oxygène et l'élément de choix lorsqu'il s'agit de complexer les ions alcalins est évidemment l'oxygène. Lorsque des atomes d'oxygène sont présents en quantité assez grande et qu'ils sont suffisamment accessibles, ils peuvent même devenir des sites de solvatation en milieu solide. L'exemple le mieux connu est le cas du poly(oxyéthylène) qui a été étudié pour ses applications potentielles dans des piles tout solides. En solution, les doublets libres de l'oxygène sont « injectés » dans les orbitales *d* des ions alcalins et des complexes sont formés. Ces complexes augmentent l'encombrement stérique dans la chaîne latérale, ce qui produit un changement chromique dans la solution.

Dans le groupe du Professeur Leclerc, Lévesque<sup>(15)</sup> a synthétisé et

étudié le poly(3-oligo(oxyéthylène)-4-méthylthiophène) (figure I.6), un polythiophène régiorégulier portant des chaînes latérales oligo(oxyéthylène) de longueurs variant entre 3 et 10 motifs de répétition oxyéthylène (avec une moyenne de 7.5). En solution, ce polymère montre un changement de couleur marqué (du violet au jaune) lorsque des ions potassium sont présents<sup>(14)</sup>, mais des effets moins prononcés sont observés en présence d'autres ions. L'hypothèse de la formation d'un pseudo-ether-couronne autour de l'ion potassium a été retenue afin d'expliquer le comportement de ce polymère, ce qui a mené à la synthèse du poly(3-( $\omega$ -(2-(1,4,7,10-tétraoxacyclododécane))méthoxyhexyloxy)-4-méthylthiophène) (ou PT12C4), polymère qui porte sur sa chaîne latérale un groupement éther-couronne à quatre atomes d'oxygène. Ce polymère a été étudié en partie par le Dr. Lévesque en ce qui a trait au thermochromisme, et des études préliminaires d'ionochromisme ont aussi été réalisées<sup>(15)</sup>. Dans le cadre du présent projet, des études complètes d'ionochromisme ont été réalisées sur le PT12C4, et sur le poly(3-( $\omega$ -(2-(1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadécane))méthoxyhexyloxy)-4-méthylthiophène) (ou PT15C5), ce dernier étant porteur d'un groupement éther-couronne à cinq atomes d'oxygène. Leur structure respective est présentée sur la figure I.6.

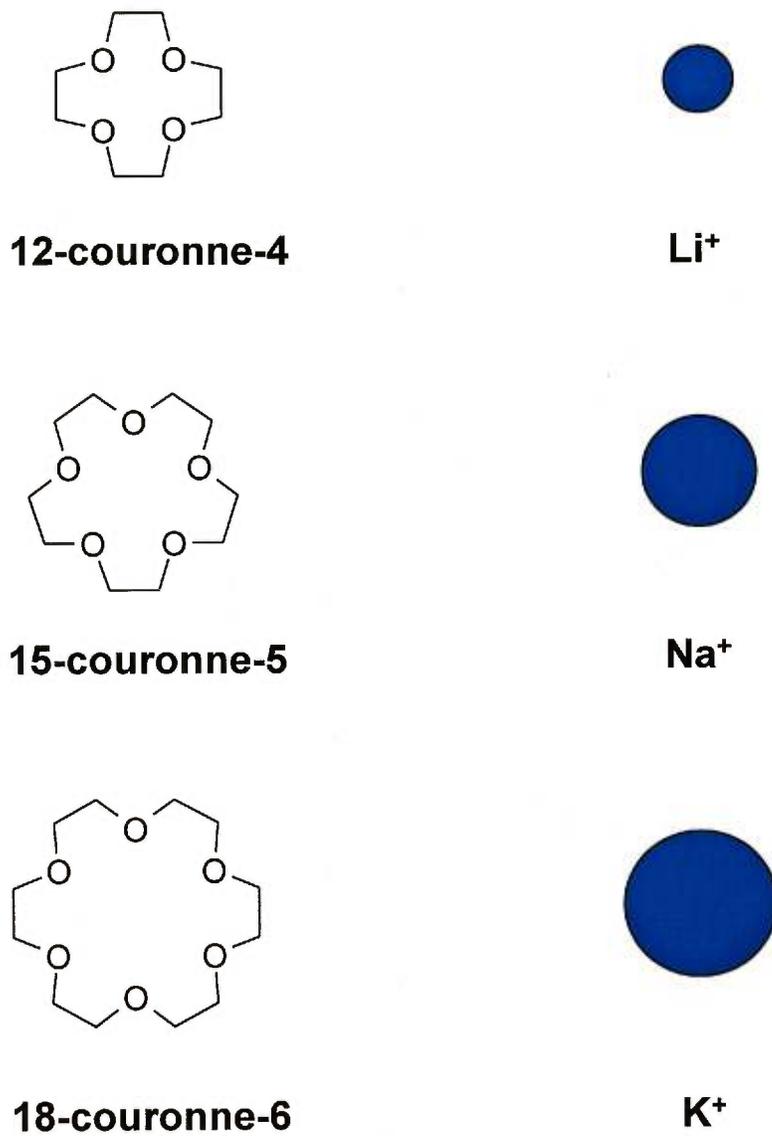


**Figure I.6.** Polymères étudiés dans ce travail : **1**- poly(3-(ω-(2-(1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadécane))méthoxyhexyloxy)-4-méthylthiophène) ou **PT15C5** ; **2**- poly(3-(ω-(2-(1,4,7,10-tétraoxacyclododécane))méthoxyhexyloxy)-4-méthylthiophène) ou **PT12C4** ; **3**-poly(3-oligo(oxyéthylène)-4-méthylthiophène) ou **PT350**.

Les composés éther-couronne sont bien connus pour leur capacité à former des complexes stables avec les ions alcalins. Pederson et al.<sup>(16)</sup> ont montré que lorsque la taille de la cavité effective de la couronne est comparable à la taille de l'ion alcalin, un complexe stable de stoechiométrie 1 : 1 est formé. Depuis lors, différents composés éther-couronne ont été synthétisés impliquant des nombres d'atomes de carbone et oxygène variables, ainsi que des atomes d'azote. La figure 1.7 montre trois des composés éther-couronne les plus connus ainsi que l'ion alcalin ayant une taille comparable. Le 12-couronne-4 et le 15-couronne-5 ont été utilisés dans les présents travaux. Dans le tableau 1.2 on peut trouver les rayons de la cavité de chacune de ces couronnes ainsi que le rayon ionique de quelques métaux alcalins.

**Tableau 1.2.** Diamètre de quelques ions alcalins et composés éther-couronne.

Cation	Diamètre ionique en Å <sup>(17)</sup>	Éther-couronne	Diamètre de la cavité en Å <sup>(18)</sup>
Li <sup>+</sup>	1.36	12-couronne-4	1.20 - 1.50
Na <sup>+</sup>	1.94	15-couronne-5	1.72 - 1.84
K <sup>+</sup>	2.66	18-couronne-6	2.68 - 2.86
Rb <sup>+</sup>	2.94		



**Figure I.7.** Structure de quelques composés éther-couronne et les ions alcalins ayant des dimensions semblables.

Ce travail a été entrepris en tenant compte de plusieurs objectifs. Tout d'abord, il visait la synthèse et la caractérisation d'un nouveau polythiophène ayant des propriétés complexantes d'ions alcalins. Ce but a été atteint par la synthèse du PT15C5. Un deuxième but poursuivi a été la caractérisation des propriétés ionochromes du PT12C4 synthétisé par Lévesque<sup>(15)</sup>. Un dernier volet de ce travail a consisté à examiner la conductivité ionique de trois matériaux à base de polythiophène (PT12C4, PT15C5, PT350) lorsque complexés par des ions alcalins.

## **PREMIER chapitre**

### **PARTIE EXPÉRIMENTALE**

---

La caractérisation des monomères et des polymères dont il sera question dans ce mémoire a requis l'utilisation de plusieurs techniques expérimentales. Ces techniques sont précisément la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN), l'analyse enthalpique différentielle (DSC), la diffraction des rayons-X, la spectroscopie d'absorption UV-visible et la spectroscopie d'impédance. Ce chapitre est consacré à la description des conditions expérimentales lors de l'utilisation de chacune de ces techniques. Une attention plus particulière sera accordée à la spectroscopie d'impédance car nous avons exploité une nouvelle technique

de mesure de la conductivité.

### **1.1. RMN.**

La RMN a été utilisée pour vérifier la pureté des produits synthétisés (monomères, leurs intermédiaires ainsi que le polymère) et pour caractériser la masse molaire et la structure du polymère (PT15C5). Tous les spectres obtenus ont été enregistrés à la température ambiante (autour de 25 °C) dans le chloroforme deutérié avec un standard interne (TMS). L'étalonnage a été fait à l'aide du déplacement chimique du pic du chloroforme (7.27 ppm pour les spectres du proton et 77.0 ppm pour les spectres du carbone 13). Les appareils utilisés sont de marque Brüker (modèle 300, 400 ou 600).

### **1.2. Analyse enthalpique différentielle (DSC).**

L'analyse enthalpique différentielle a servi à la détermination des températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) et de fusion ( $T_f$ ) des polymères purs et des mélanges polymère - sel, mélanges utilisés dans la détermination de la conductivité ionique (chapitre 2.4.). Toutes les mesures ont été effectuées à une vitesse de balayage de 10 °C/min. L'étalonnage de l'appareil a été fait par rapport à un échantillon d'indium ultrapur ( $T_f = 127^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_f = 146 \text{ kJ/mol}$ ). L'appareil utilisé est de marque TA Instruments (modèle

2910).

### **1.3. Rayons-X.**

La diffraction des rayons-X d'un film de polymère a été enregistré à l'Université Laval (CERSIM). L'échantillon a été irradié avec la raie  $K\alpha$  du cuivre (0.154 nm) provenant d'une anode rotative de marque Rigaku (modèle Rotaflex RU200) et filtrée sur nickel. La température a été contrôlée à l'aide d'un bloc chauffant en cuivre refroidi à l'eau, dans un four à fenêtres en mylar.

Le film de polymère a été préparé par évaporation de solvant (chloroforme). Deux clichés de diffraction ont été enregistrés, un à la température de la pièce et un autre à 100 °C, afin de caractériser la cristallinité du polymère.

### **1.4. Spectroscopie d'absorption UV-visible.**

Les propriétés thermochromes et ionochromes des polymères ont été caractérisées par spectroscopie d'absorption dans le domaine de l'UV-visible. Tous les spectres d'absorption ont été enregistrés entre 190 nm et 800 nm. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à réseau de diodes de marque Hewlett-Packard (modèle 8452A).

Les spectres d'absorption à l'état solide en fonction de la

température (thermochromisme) ont été enregistrés en utilisant un film de polymère déposé à partir d'une solution sur une plaque de quartz. La ligne de base a été enregistrée avec la plaque de quartz sans polymère. La température de l'échantillon a été contrôlée à l'aide d'un dispositif de chauffage à circulation d'eau, fourni avec l'appareil. La température de l'enceinte du spectrophotomètre a été mesurée au degré près, à l'aide d'un thermocouple. Le thermochromisme en solution a été enregistré de la même façon, en utilisant une cellule en quartz de 1 cm d'épaisseur. Le polymère a été préalablement mis en solution dans l'acétonitrile. La ligne de base a été enregistrée à l'aide de la cellule remplie de solvant.

Des spectres d'absorption du polymère en solution en présence de différents sels (ionochromisme) ont été aussi enregistrés. Des volumes égaux d'une solution mère de polymère et de différentes solutions de sel (dans le même solvant) ont été mélangés avant de prendre le spectre. Dépendant de la stabilité de la solution résultante (formation ou non d'un précipité avec le temps), les spectres ont été enregistrés dans l'heure suivant le mélange des deux solutions. La ligne de base a été enregistrée avec la cellule contenant le solvant (acétone ou acétate d'éthyle). L'ionochromisme de deux polymères a été étudié : le poly(3-( $\omega$ -(2-(1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadécane))méthoxyhexyloxy)-4-méthylthiophène) et le poly(3-( $\omega$ -(2-(1,4,7,10-tétraoxacyclododécane))méthoxyhexyloxy)-4-méthylthiophène). La structure de ces deux polymères est présentée sur figure I.6.

### **1.5. Spectroscopie d'impédance et préparation des mélanges polymère – sel.**

Toutes les manipulations décrites dans cette section ont été faites sous atmosphère inerte.

Les mesures de conductivité ont été effectuées à l'aide d'un appareil de mesure d'impédance de marque Hewlett-Packard (modèle 4192A). Les fréquences balayées étaient situées entre 10 Hz et 13 MHz et l'amplitude du potentiel appliqué était minimisée de façon à obtenir des résultats reproductibles.

Les sels utilisées pour les mélanges ont été préalablement séchés afin de les rendre anhydres.  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  (99%, Aldrich) (trifluorométhane-sulfate de lithium) a été séché sous vide à 120 °C pendant 24 heures.  $\text{NaCF}_3\text{SO}_3$  (98%, Aldrich) et  $\text{KCF}_3\text{SO}_3$  (98%, Aldrich) (trifluorométhane-sulfate de sodium et de potassium, respectivement) ont été séchés sous vide à 120 °C pendant 18 heures.  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  (LiTFSI) fourni par l'IREQ a été séché sous vide à 175 °C pendant 2 heures, ensuite à 120 °C pendant 72 heures. Tous les sels ont été séchés dans un four Büchi TO-51 et ensuite entreposés sous atmosphère inerte. Des solutions de sel de concentration connue ont été faites dans deux solvants différents, soient le tétrahydrofurane et l'acétonitrile anhydres (Aldrich). Un volume connu de ces solutions a été ajouté à un poids connu de polymère, le choix du solvant dépendant de la solubilité du polymère dans le mélange. Le solvant

a été évaporé jusqu'à l'obtention d'un mélange liquide visqueux qu'on a déposé sur les électrodes à l'aide d'une pipette Pasteur. Après séchage, chaque électrode a été pompée sous vide pendant au moins 30 minutes. Les mesures de conductivité ont été effectuées à 80 °C. Pour chaque échantillon, un temps minimum de 45 minutes a été alloué afin d'atteindre l'équilibre thermique. La température a été contrôlée à l'aide d'un bain eau-éthylèneglycol et l'échantillon a été placé dans une enceinte en verre sous atmosphère d'hélium.

#### **1.5.1. Principes électrochimiques à la base de la spectroscopie d'impédance.**

La spectroscopie d'impédance est une technique de laboratoire couramment utilisée pour caractériser des films de polymères électroactifs déposés à la surface d'une électrode. Cette technique permet de caractériser plusieurs phénomènes ayant lieu dans un électrolyte, tels la diffusion ionique et les phénomènes de transport. Elle est souvent utilisée afin de déterminer la conductivité ionique des électrolytes dans une matrice solide ou en solution, mais aussi la conductivité électronique de certains matériaux.

Dans le cadre de ce projet, la spectroscopie d'impédance a été utilisée afin de déterminer la conductivité ionique des trois polythiophènes (figure I.6) en présence de certains sels ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  et  $\text{LiTFSI}$ ). La technique

consiste à appliquer un potentiel alternatif ( $\Delta V$ ) à une cellule et à déterminer les caractéristiques du courant alternatif ( $\Delta I$ ) résultant et de sa variation avec la fréquence. Le voltage et le courant sont décrits par les équations suivantes :

$$\Delta V = V_m \sin(\omega t) \quad \text{et} \quad \Delta I = I_m \sin(\omega t - \phi) \quad (1)$$

où  $V_m$  et  $I_m$  sont respectivement l'amplitude du potentiel (en volts) et du courant (en ampères),  $t$  est le temps (en secondes),  $\omega$  est la fréquence angulaire ( égale à  $2\pi\nu$ , où  $\nu$  est en Hertz) et  $\phi$  est le déphasage. Le rapport de ces deux grandeurs nous mène à l'impédance  $Z$  (en ohms) :

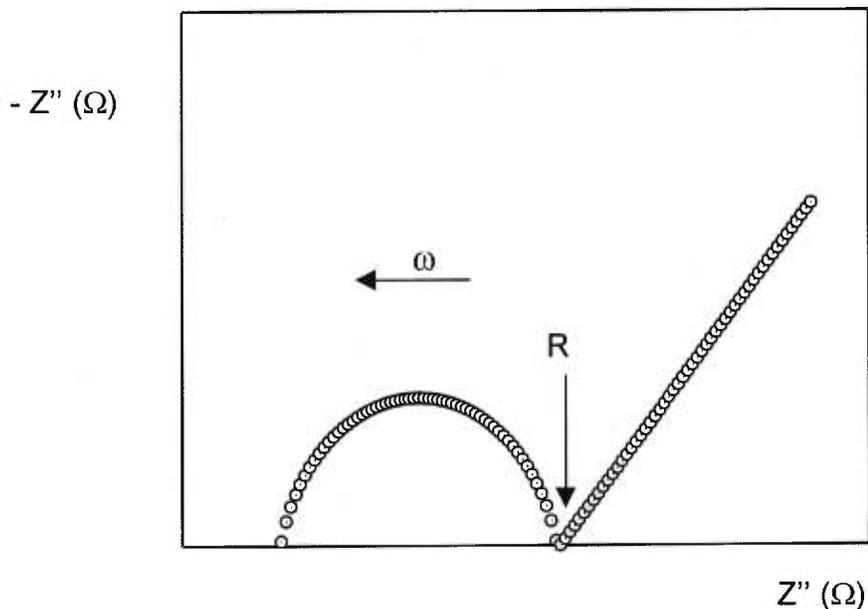
$$Z = \Delta V / \Delta I \quad (2)$$

Afin de simplifier l'analyse des résultats, l'impédance est exprimée dans un nombre complexe ayant une composante réelle et une composante imaginaire :

$$Z^* = Z' - i Z'' \quad (3)$$

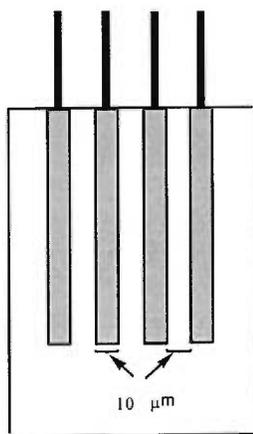
$$\text{où} \quad Z' = \frac{V_m}{I_m} \cos \phi \quad \text{et} \quad Z'' = \frac{V_m}{I_m} \sin \phi \quad (4)$$

Le graphique de  $-Z''$  en fonction de  $Z'$  est appelé diagramme de Nyquist et pour une cellule comportant un film de polymère conducteur il prend la forme présentée sur la figure 1.5.1. Chaque point sur le graphique correspond à une fréquence spécifique (habituellement entre 100 MHz et 100 Hz), les hautes fréquences se trouvant à gauche du graphique. L'analyse des résultats se fait en associant à la courbe obtenue un circuit équivalent composé de résistances et condensateurs placés en série et en parallèle. Différentes associations de ces deux éléments dans le circuit équivalent permettent de caractériser des propriétés structurales ainsi que des phénomènes cinétiques et de transport dans le polymère.



**Figure 1.5.1.** Réponse typique d'un conducteur ionique (représentation de Nyquist).

Dans sa forme la plus simple, la cellule à conductivité est constituée de deux électrodes inertes (disques métalliques) entre lesquelles est inséré le mélange polymère - sel. Ce type de cellule requiert une quantité de polymère qui n'est pas toujours disponible, en particulier pour les matériaux moins courants comme ceux que nous avons examinés. Afin de maximiser le nombre d'essais pour une quantité limitée de produit, nous avons utilisé une cellule composée de quatre micro-électrodes en or d'une largeur de  $10\ \mu\text{m}$  et séparées de la même distance ( $10\ \mu\text{m}$ ). Cette cellule est présentée sur la figure 1.5.2.



**Figure 1.5.2.** Cellule à conductivité MB-4000 utilisée dans nos travaux.

La méthode traditionnelle de calcul de la conductivité utilise l'équation suivante :

$$\sigma = \frac{k}{R} \quad (4)$$

où  $\sigma$  est la conductivité exprimée en S/cm,  $k$  est la constante de la cellule (en  $\text{cm}^{-1}$ ) et  $R$  est la résistance de la cellule (en ohm) tirée du graphique de Nyquist (figure 1.5.1). Cette équation n'est valable que pour une cellule de géométrie circulaire. Elle n'est donc pas appropriée à la présente cellule. La géométrie de cette dernière conduit à l'équation suivante <sup>(19)</sup> :

$$\sigma = \frac{\pi}{R \cdot b \cdot \ln\left(\frac{4L}{w}\right)} \quad (5)$$

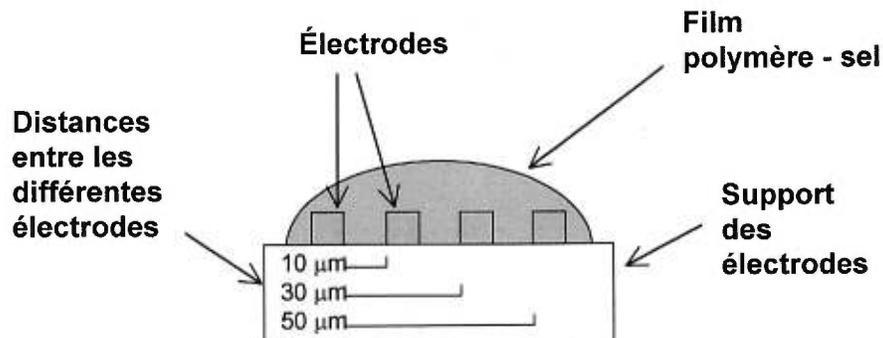
où  $L$  est l'épaisseur du film (en  $\mu\text{m}$ ),  $w$  est la distance entre les électrodes (10  $\mu\text{m}$ ),  $R$  est la résistance de la cellule (en ohm) et  $b$  est la longueur d'une électrode (0.2 cm). Plusieurs mesures peuvent être effectuées sur un même montage. En effet, en ne prenant que deux électrodes à la fois, on peut obtenir trois valeurs distinctes pour  $w$ , soient 10, 30 ou 50  $\mu\text{m}$  (figure 1.5.3) et six combinaisons différentes parmi les quatre électrodes. En combinant deux valeurs de  $R$  obtenues pour deux distances  $w$  différentes, on peut obtenir une relation<sup>(19)</sup> pour la conductivité nous permettant

d'ignorer l'épaisseur du film (qui serait d'ailleurs difficile à mesurer):

$$\sigma = \frac{\pi \cdot a}{b \cdot \ln\left(\frac{w_2}{w_1}\right)} \left( \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) \quad (6)$$

où  $a$  est un facteur empirique égal à 4.2<sup>(20)</sup>.

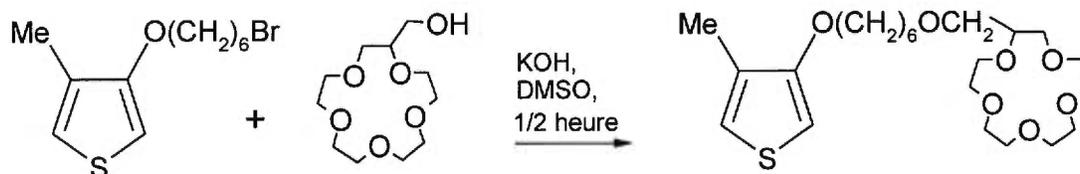
Pour chaque système polymère - sel, six diagrammes de Nyquist ont été enregistrés. Les valeurs de  $R$  ont été calculées en faisant une moyenne entre la valeur obtenue en extrapolant le demi-cercle et la valeur obtenue en extrapolant la droite. Des écarts entre les deux valeurs étaient de moins de 5 %. Les valeurs de conductivité sont aussi des moyennes de plusieurs valeurs (habituellement cinq valeurs) obtenues à partir de différentes combinaisons.



**Figure 1.5.3.** Cellule MB-4000 et film polymère - sel (coupe transversale).

### 1.6. Synthèse du 3-(ω-(2-(1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadécane))méthoxyhexyloxy)-4-méthylthiophène.

Ce produit a été synthétisé par le couplage du 1-méthanol-(1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadécane) et du 3-(6-bromohexyloxy)-4-méthylthiophène<sup>(21)</sup> en présence de KOH dans le DMSO.<sup>(22)</sup> Il a été purifié sur colonne de silice avec 5 % de méthanol dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> avec un rendement de 70 %. Cette synthèse est schématisée sur la figure 1.6.1 ci-dessous.

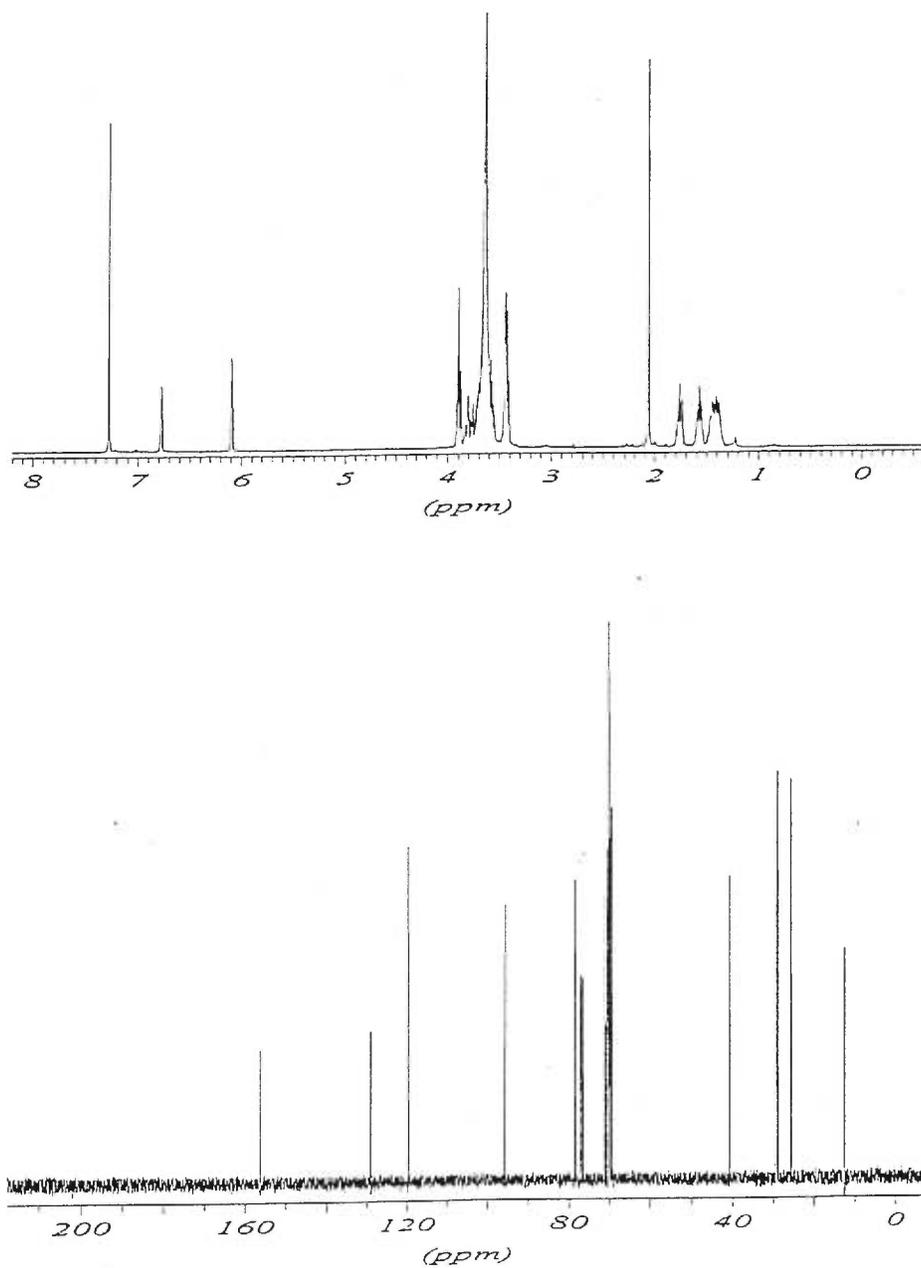


**Figure 1.6.1.** Synthèse du 3-(ω-(2-(1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadécane))méthoxyhexyloxy)-4-méthylthiophène.

Les spectres du proton et du carbone 13 du monomère sont présentés sur figure 1.6.2 Le succès du couplage est prouvé par l'augmentation de la séparation (résolution) dans la zone aliphatique entre

1.3 ppm et 1.9 ppm. En effet, le spectre du proton du 3-(6-bromohexyloxy)-4-méthylthiophène présente trois triplets en bas de 2 ppm : 1.56 ppm (4H), 1.85 ppm (2H) et 1.95 ppm (2H). Lorsque le couplage éther est fait, la présence de l'oxygène change le déplacement des protons ainsi que leur résolution. De cette façon, le triplet à 1.56 ppm devient un multiplet centré à 1.53 ppm et les deux autres triplets sont maintenant centrés à 1.58 ppm et 1.78 ppm, respectivement.

Le spectre de masse à haute résolution de ce produit présente un pic majoritaire à 447.1 g correspondant à l'ion moléculaire.



**Figure 1.6.2.** Spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  du 3-( $\omega$ -(2-(1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadécane))méthoxyhexyloxy)-4-méthylthiophène.

### 1.7. Synthèse du poly(3-( $\omega$ -(2-(1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadécane))méthoxyhexyloxy)-4-méthylthiophène).

La polymérisation du monomère a été réalisée par voie chimique avec le  $\text{FeCl}_3$  (trichlorure de fer) dans le chloroforme. À une solution 0.1 M du monomère dans le chloroforme est ajouté le  $\text{FeCl}_3$  afin d'obtenir un ratio 1 : 4 (monomère /  $\text{FeCl}_3$ ). Le mélange est agité à la température de la pièce pendant 12 à 18 heures, puis précipité dans le méthanol et filtré. Le polymère est purifié par extraction au méthanol pendant environ trois heures dans un sohxlet. Le rendement de la polymérisation est d'environ 45 %. Les spectres RMN du carbone 13 et du proton du polymère obtenu ont été enregistrés. Ils seront analysés en détail dans le chapitre 2.1.1.

Pour des raisons pratiques, le poly(3-( $\omega$ -(2-(1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadécane))méthoxyhexyloxy)-4-méthylthiophène) sera désormais appelé PT15C5.

La synthèse du PT12C4 et du PT350 a été décrite par Lévesque<sup>(21)</sup>.

## **DEUXIÈME chapitre**

# **CARACTÉRISATION DES DÉRIVÉS DU POLYTHIOPHÈNE**

---

Ce deuxième chapitre constitue une partie imposante du travail de recherche que j'ai mené. Afin de le rendre compréhensible, ce chapitre sera divisé en plusieurs parties. La première contient des analyses menant aux caractéristiques physico-chimiques du PT15C5, soient sa température de transition vitreuse et de fusion, sa cristallinité, sa masse molaire et son mode de couplage. La deuxième partie traitera du comportement thermochrome de ce polymère, à l'état solide et en solution. Dans la troisième partie, vous trouverez les études d'ionochromisme en solution de PT15C5 et de PT12C4 et, finalement, dans la dernière partie il sera

question des études de conductivité ionique de PT15C5, PT12C4 et PT350 (figure I.6).

### **2.1. Caractérisation physico-chimique du poly(3-( $\omega$ -(2-(1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadécane))méthoxyhexyloxy)-4-méthylthiophène) (PT15C5).**

Afin de caractériser ce polymère, des informations ont été recueillies à partir de trois expériences : la RMN du proton et du carbone 13, la diffraction des rayons-X et l'analyse enthalpique différentielle. Des caractéristiques importantes du polymère peuvent être ainsi retrouvées, lesquelles expliqueront en partie la réponse du polymère à certains stimuli (température, solvant, ions).

#### **2.1.1. RMN**

Le spectre RMN du proton de ce polymère nous permet de tirer des conclusions quant à la longueur de chaîne du polymère, donc de sa masse molaire. Dans le passé, des essais de détermination de la masse molaire et de l'indice de polymolécularité par la chromatographie d'exclusion stérique d'un polymère semblable au PT15C5, soit le PT12C4, se sont soldés par un échec, car les fonctions éther-couronne ont tendance à s'adsorber sur la colonne chromatographique disponible (styrigel). Ainsi, le temps d'élution du polymère a été plus grand que le temps d'élution du

front de solvant ce qui a rendu impossible l'analyse. De ces faits, découle l'importance de l'analyse du spectre RMN  $^1\text{H}$  en vue de l'évaluation de la masse molaire du PT15C5.

De l'absence de signaux caractéristiques des protons en bout de chaîne (environ 6.1 ppm et 6.8 ppm), on déduit que le polymère synthétisé est de masse molaire élevée. Sur la figure 2.1.1. on présente le spectre RMN du proton du polymère et on peut remarquer l'absence de ces pics. D'après des études antérieures<sup>(23)</sup>, cette absence est signe que le degré de polymérisation est supérieur à 25, donc que la masse molaire moyenne en nombre est d'au moins 11 000 g/mol, pour ce polymère.

Le spectre RMN du carbone 13 du polymère sert à caractériser le mode de couplage des unités monomères dans le polymère (figure 2.1.2.). Pour ce faire, on porte notre attention principalement sur la zone aromatique où apparaissent les pics correspondant au cycle thiophène (entre 115 ppm et 155 ppm), ainsi que dans la zone aliphatique sur le pic correspondant au groupement méthyle en position 3 sur le cycle (environ 13 ppm). Si le polymère est régiorégulier, aucun dédoublement de ces pics ne devrait apparaître, comme c'est le cas pour ce polymère. Cette affirmation est corroborée par la présence d'un signal unique (pas de dédoublement) apparaissant à 2.3 ppm dans le spectre du proton et qui est caractéristique du groupement méthyle en position 4 sur le cycle thiophène.

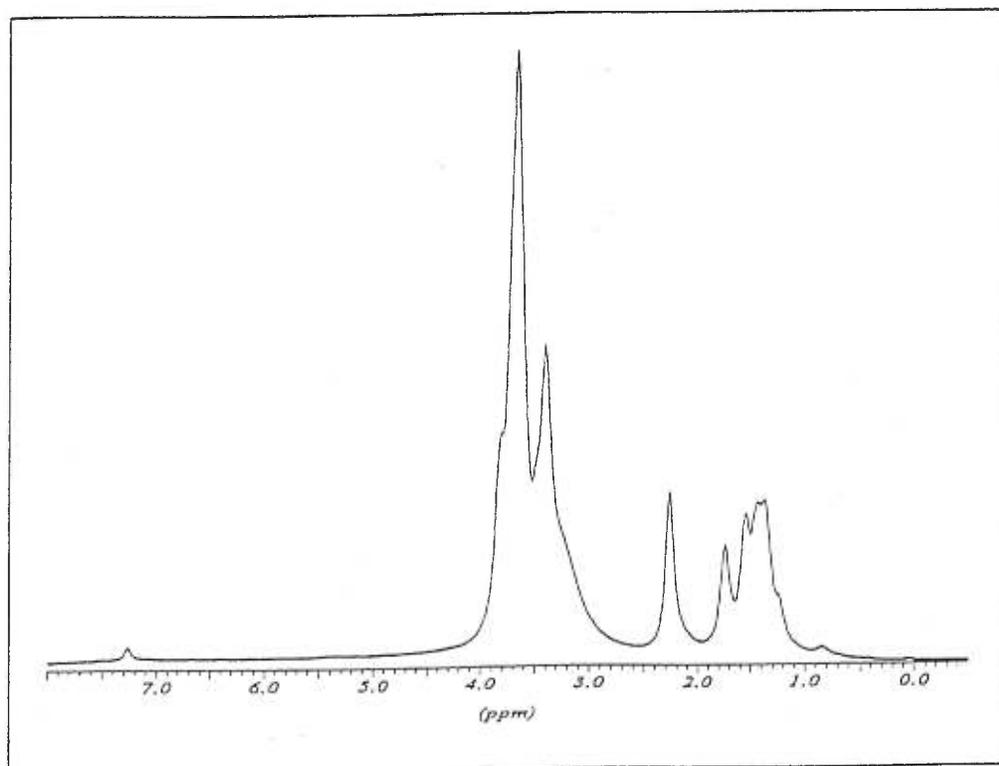


Figure 2.1.1. Spectre RMN  $^1\text{H}$  du PT15C5.

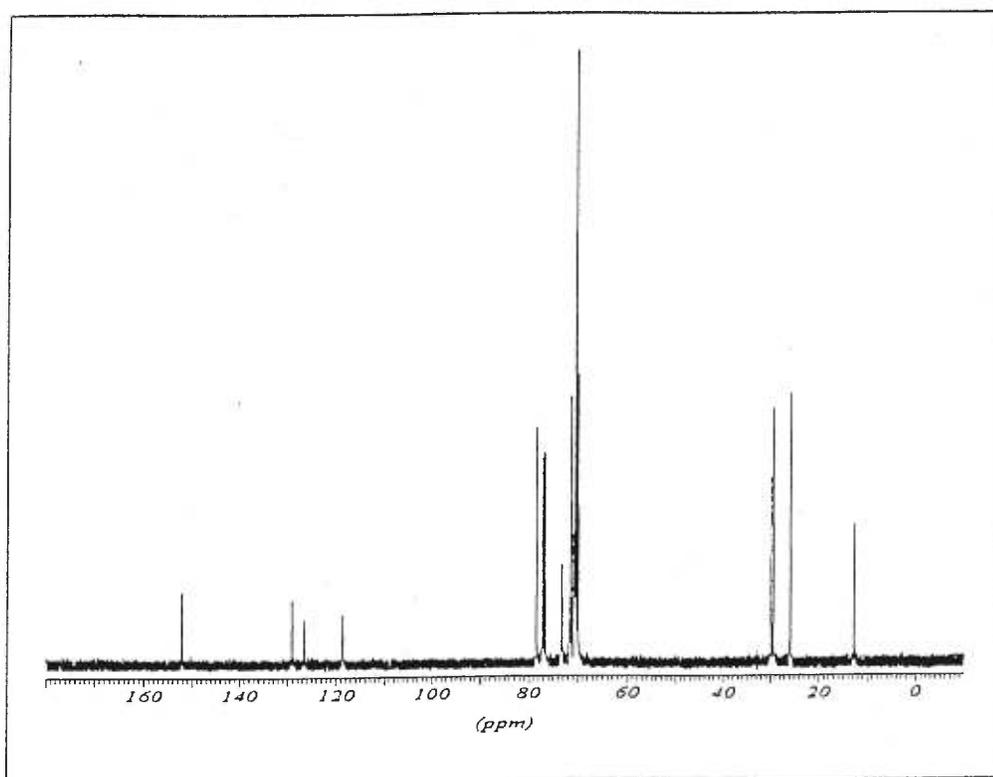


Figure 2.1.2. Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du PT15C5.

### 2.1.2. Analyse enthalpique différentielle (DSC).

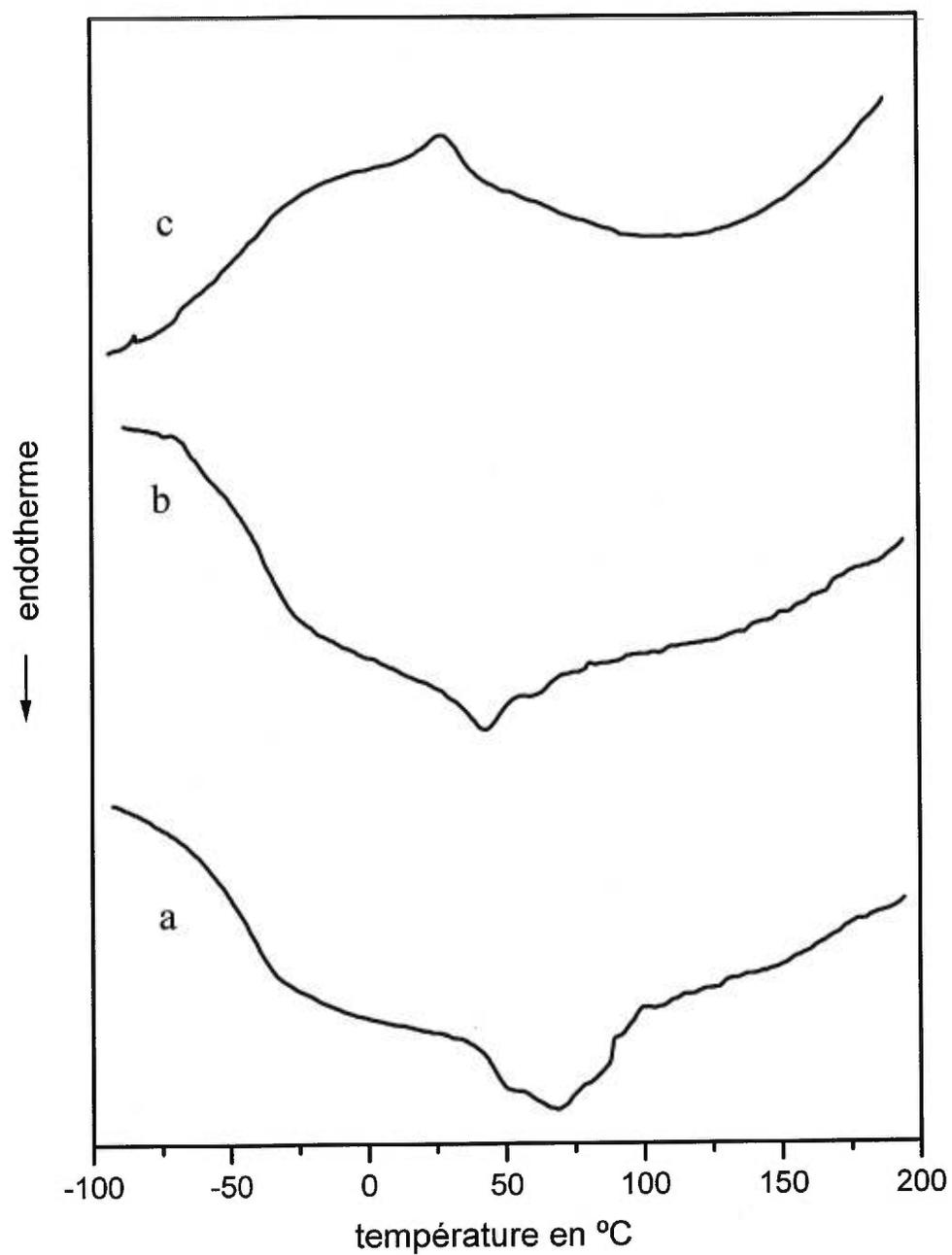
La courbe DSC du PT15C5 a été enregistrée entre  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $+125\text{ }^{\circ}\text{C}$  afin de déterminer sa température de transition vitreuse ( $T_g$ ), ainsi que pour détecter une possible organisation des chaînes polymères menant à la formation d'une phase cristalline.

Comme on peut voir sur la figure 2.1.3a, à la première chauffe, la  $T_g$  du polymère se situe autour de  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Cette transition à basse température est caractéristique de polythiophènes portant des groupements latéraux flexibles, comme c'est le cas du PT15C5. Ils confèrent au polymère une texture caoutchoutique. À la température de la pièce, ce polymère se présente sous la forme d'un film collant. Lors du refroidissement (2.1.3c), cette transition a lieu sensiblement à la même température.

Sur la courbe DSC, on peut également observer la présence d'une transition endothermique ( $\Delta H = 5.23\text{ J/g}$ ) entre  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Cette transition est, en premier lieu, caractéristique de la transition thermochrome du polymère, c'est-à-dire du changement conformationnel dans la chaîne principale suite à une chauffe. Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, les polythiophènes sont des polymères conjugués pouvant se trouver sous une forme plane, donc présentant une forte conjugaison, ou sous une forme non-plane, donc avec une conjugaison limitée. La transition entre les deux formes du polymère est endothermique et elle fait donc

apparaître un pic dans le thermogramme. Lors du refroidissement subséquent, ce pic est déplacé vers les plus basses températures. Ceci est un effet de la non-reversibilité de la transition chromique (hystérèse) dans le polymère. Ces effets seront discutés en détail dans la partie portant sur le thermochromisme en phase solide (chapitre 2.2).

Cependant, si on compare les pics entre la première et la deuxième chauffe (2.1.3a et 2.1.3b), on observe une diminution de la surface sous le pic, en plus d'une diminution de la température de fusion (autour de 27 °C). Ceci nous indique la présence d'une phase cristalline dans le polymère, qui devient moins importante une fois le polymère chauffé et qui est superposée à la transition thermochrome. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons enregistré le diagramme de diffraction des rayons-X d'un film de polymère à la température de la pièce ainsi qu'à 100 °C, donc avant et après la transition chromique.



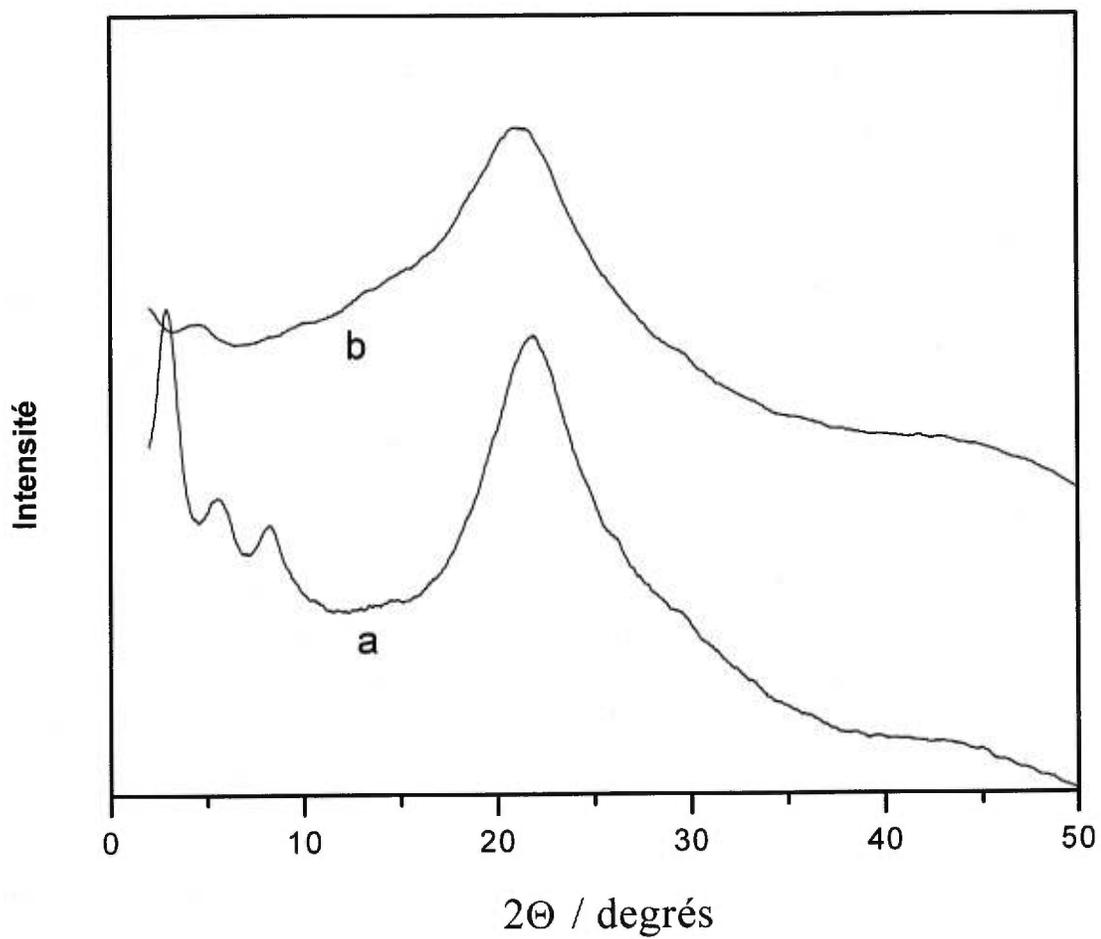
**Figure 2.1.3.** Analyse thermique du poly(3-( $\omega$ -(2-(1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadecane))méthoxyhexyloxy)-4-méthylthiophène) (PT15C5) pur : a) première chauffe ; b) deuxième chauffe ; c) premier refroidissement.

### 2.1.3. Diffraction des rayons-X.

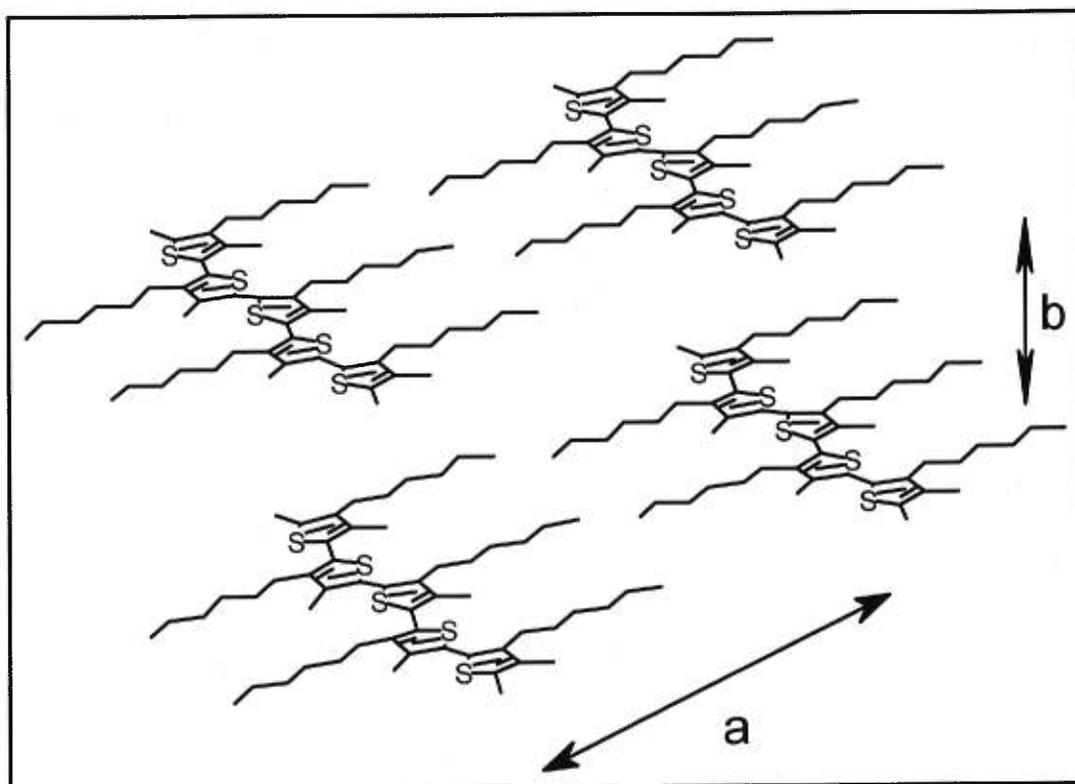
En enregistrant le diagramme de diffraction des rayons-X, des informations quant à la structure du polymère ainsi que son comportement vis-à-vis un changement de température peuvent être tirées.

À la température de la pièce, le polymère est possiblement sous une forme plane ce qui induit un certain ordre et par conséquent de la cristallinité. Les résultats obtenus à 25 °C (figure 2.1.4 a), témoignent de la présence d'une phase cristalline par la présence de pics relativement étroits. Cette phase est le résultat d'un arrangement lamellaire des chaînes de polymère et elle est caractérisée par deux distances. La distance de répétition la plus grande est de 30.6 Å (pour un angle  $2\theta = 2.9^\circ$ ) et elle est expliquée comme étant la distance entre deux chaînes disposées côte-à-côte (figure 2.1.5, segment a). Deux autres pics suivent, ayant leur maximum à des angles  $\theta$  étant approximativement le double et le triple de l'angle  $\theta$  du pic principal. Ils représentent les plans de symétrie d'ordres supérieurs. La deuxième distance caractéristique est représentée par le segment b dans la figure 2.1.5 et elle représente la distance entre deux chaînes de polymère placées une au-dessus de l'autre. Cet empilement est caractérisée par une distance de 4.06 Å, soit un angle  $2\theta = 21.9^\circ$  et sur la figure 2.1.4 il se présente sous la forme d'un pic élargi. Lorsque la température est augmentée (100 °C), le maximum de ce pic passe de 4.06 Å ( $2\theta = 21.9^\circ$ ) à

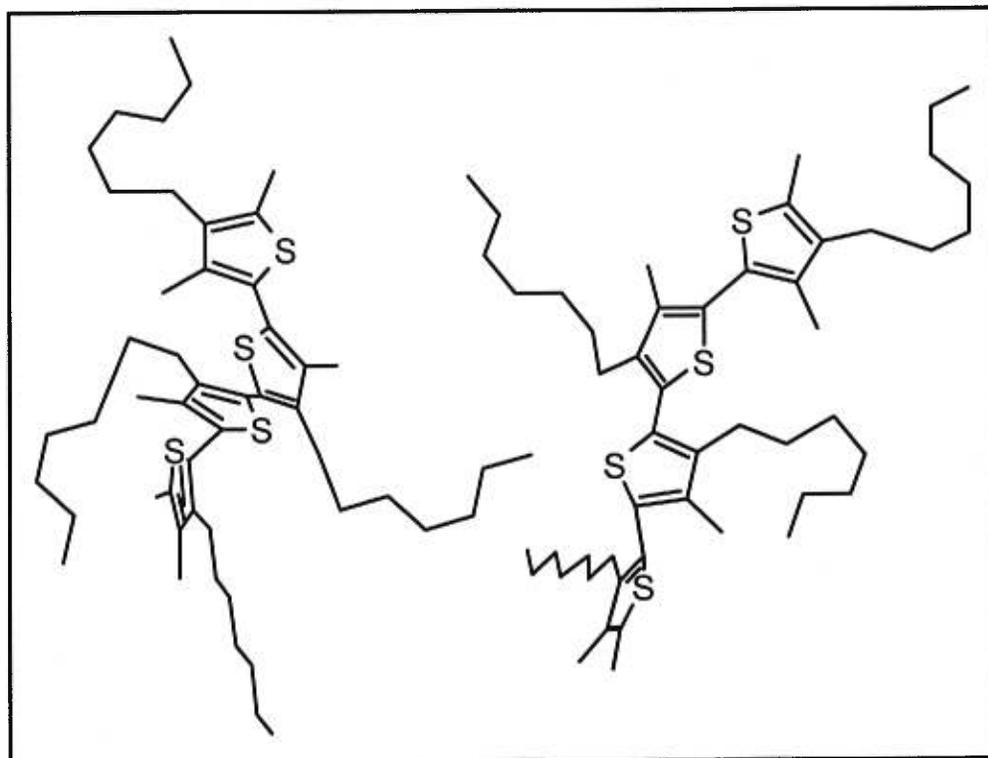
4.19 Å ( $2\theta = 21.2^\circ$ ). Ce déplacement pourrait être attribué à une transition entre une conformation plane à 25 °C et une non-plane à 100 °C, car une conformation non-plane est moins favorable à un empilement (figure 2.1.6), d'où l'augmentation des distances inter-planaires. On remarque aussi la disparition des pics liés à l'organisation lamellaire, d'une part parce que nous sommes au-delà de la température de fluidification du polymère et, d'autre part, parce que la conformation non-plane du polymère ne favorise plus un arrangement quelconque des chaînes latérales.



**Figure 2.1.4.** Diagramme de diffraction des rayons-X d'un film de PT15C5 à la température de la pièce (courbe a) et à  $100^\circ\text{C}$  (courbe b).



**Figure 2.1.5.** Organisation des chaînes d'un polythiophène régiorégulier à basse température (25 °C).



**Figure 2.1.6.** Conformation des chaînes d'un polythiophène régiorégulier à haute température.

## 2.2. Thermochromisme.

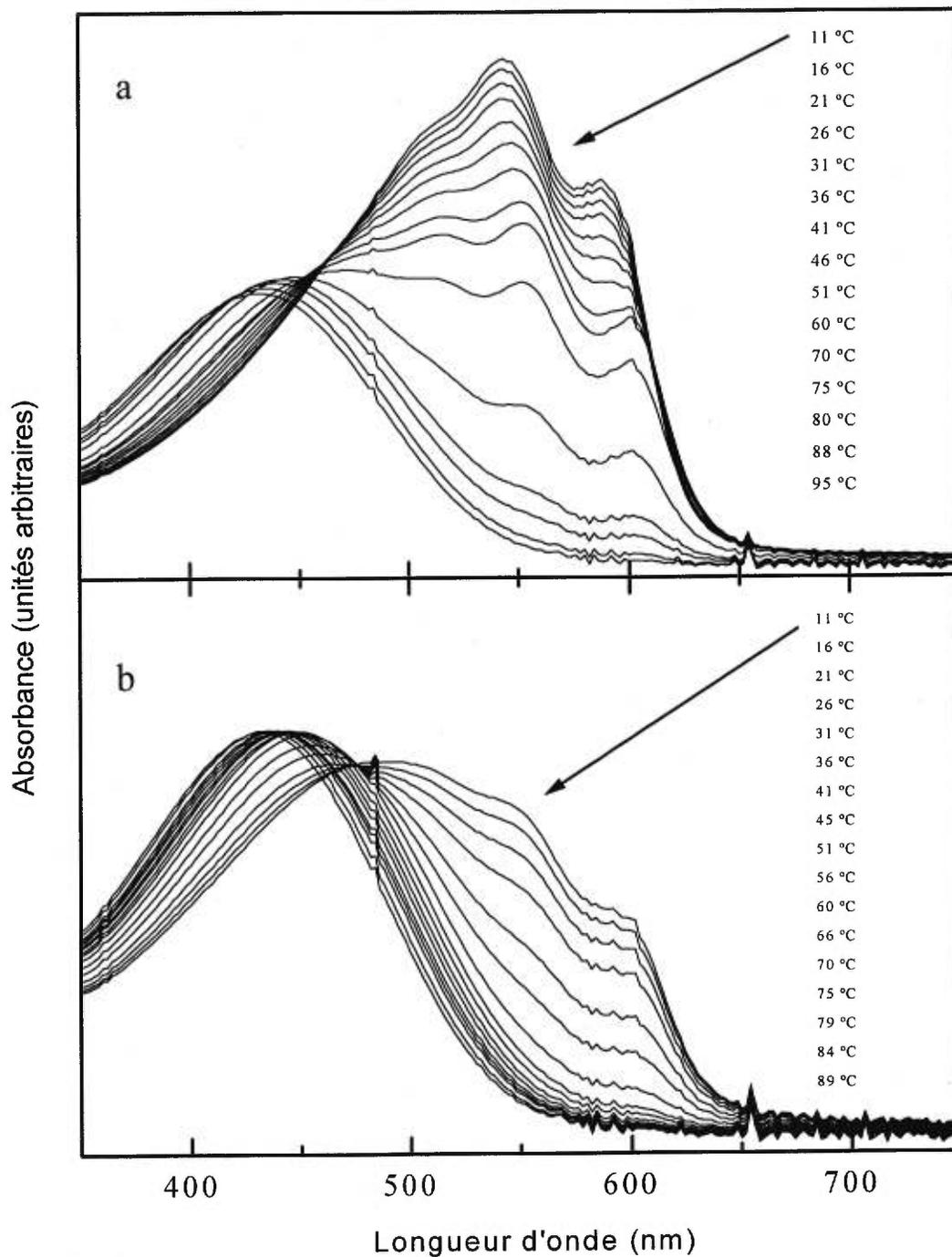
### 2.2.1. Thermochromisme du PT15C5 en phase solide.

Comme il a été expliqué dans l'introduction, la transition thermochrome des polythiophènes est causée par une augmentation du désordre dans les chaînes latérales. Lorsqu'on augmente la température, des mouvements apparaissent dans les chaînes latérales (qui sont flexibles dans le cas du PT15C5) et du « désordre » s'y installe (l'entropie augmente). Elles adoptent alors des conformations moins structurées et l'espace qu'elles vont occuper devient plus grand. L'encombrement stérique est ainsi augmenté et oblige la chaîne principale à adopter une conformation non-plane afin de minimiser l'énergie. La transition conformationnelle est mise en évidence par un changement dans le spectre d'absorption UV-visible du polymère. La forme plane du polymère favorise une conjugaison étendue, la transition  $\pi$ - $\pi^*$  se fait ainsi à une longueur d'onde plus grande. Le maximum d'absorption du polymère se situe autour de 550 nm. Lors d'une chauffe, le polymère passe à une forme non-plane et il n'y a plus de conjugaison étendue. La transition  $\pi$ - $\pi^*$  requiert plus d'énergie et le maximum d'absorption passe à 440 nm. La figure 2.2.1 montre les spectres d'absorption du PT15C5 à l'état solide entre 350 nm et 650 nm en fonction de la température, lors d'une chauffe

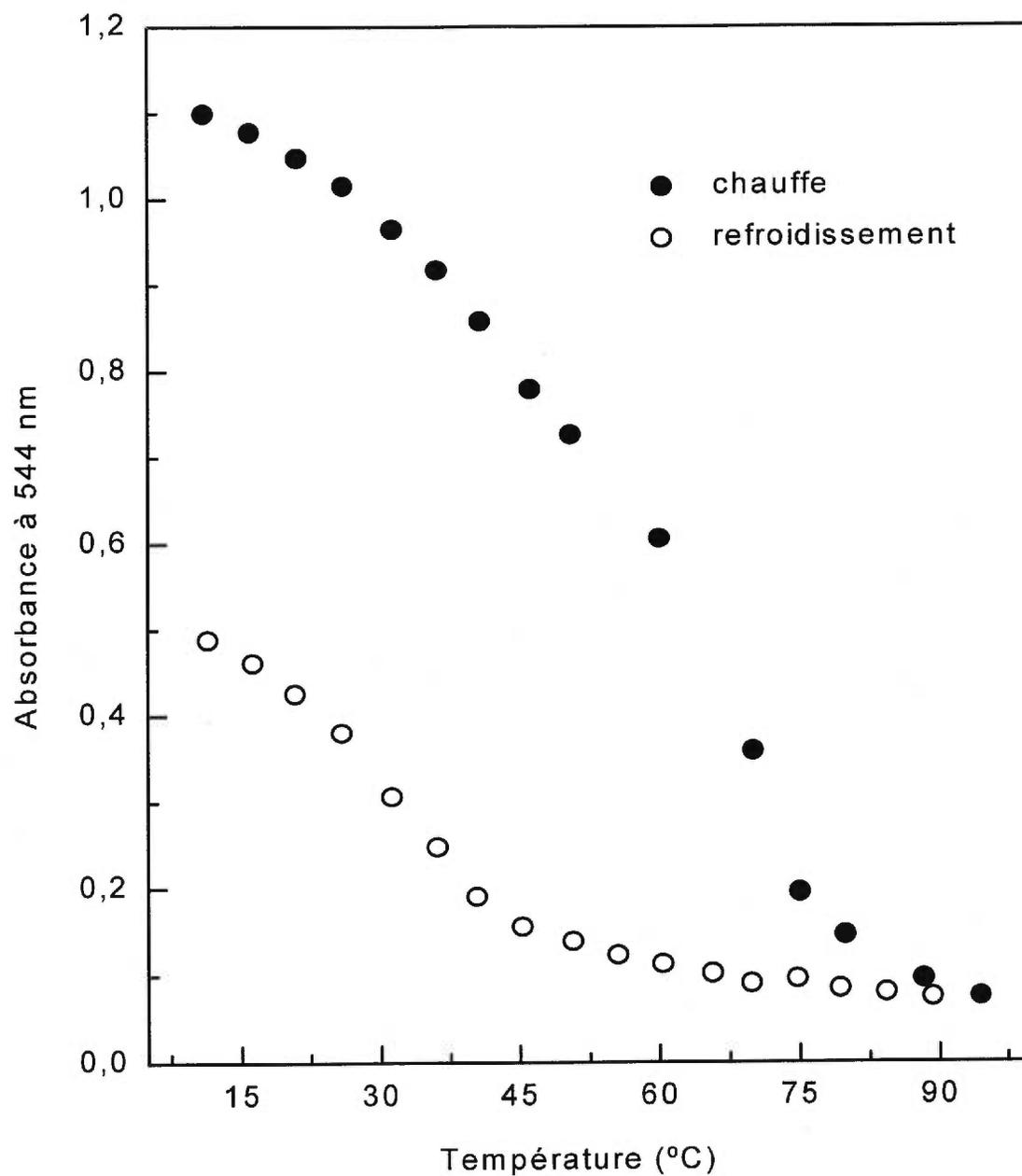
(graphique a) et lors du refroidissement subséquent (graphique b).

À cause de la présence de chaînes latérales flexibles dans le polymère, la température à laquelle la transition thermochrome a lieu est relativement basse (90 °C). En fait, à la température de la pièce la transition est déjà commencée et on a dû refroidir le film jusqu'à 11 °C pour obtenir une forme conjuguée « pure ». Un point isobestique est obtenu ce qui indique la coexistence entre une forme plane et une forme non-plane du polymère à chaque température.

La comparaison des spectres enregistrés lors de la chauffe et lors du refroidissement nous apporte une information supplémentaire. Sur la figure 2.2.2, on présente l'absorption à longueur d'onde fixe (544 nm) à chaque température et on peut remarquer que les deux courbes (celle de la chauffe et celle du refroidissement) ne se superposent pas. Ce phénomène est appelé hystérèse et les causes exactes de sa présence sont inconnues. Une explication plausible peut être cependant émise concernant la cinétique lente de ce changement de conformation causé par la viscosité du polymère à l'état solide et possiblement par la présence d'une phase cristalline.



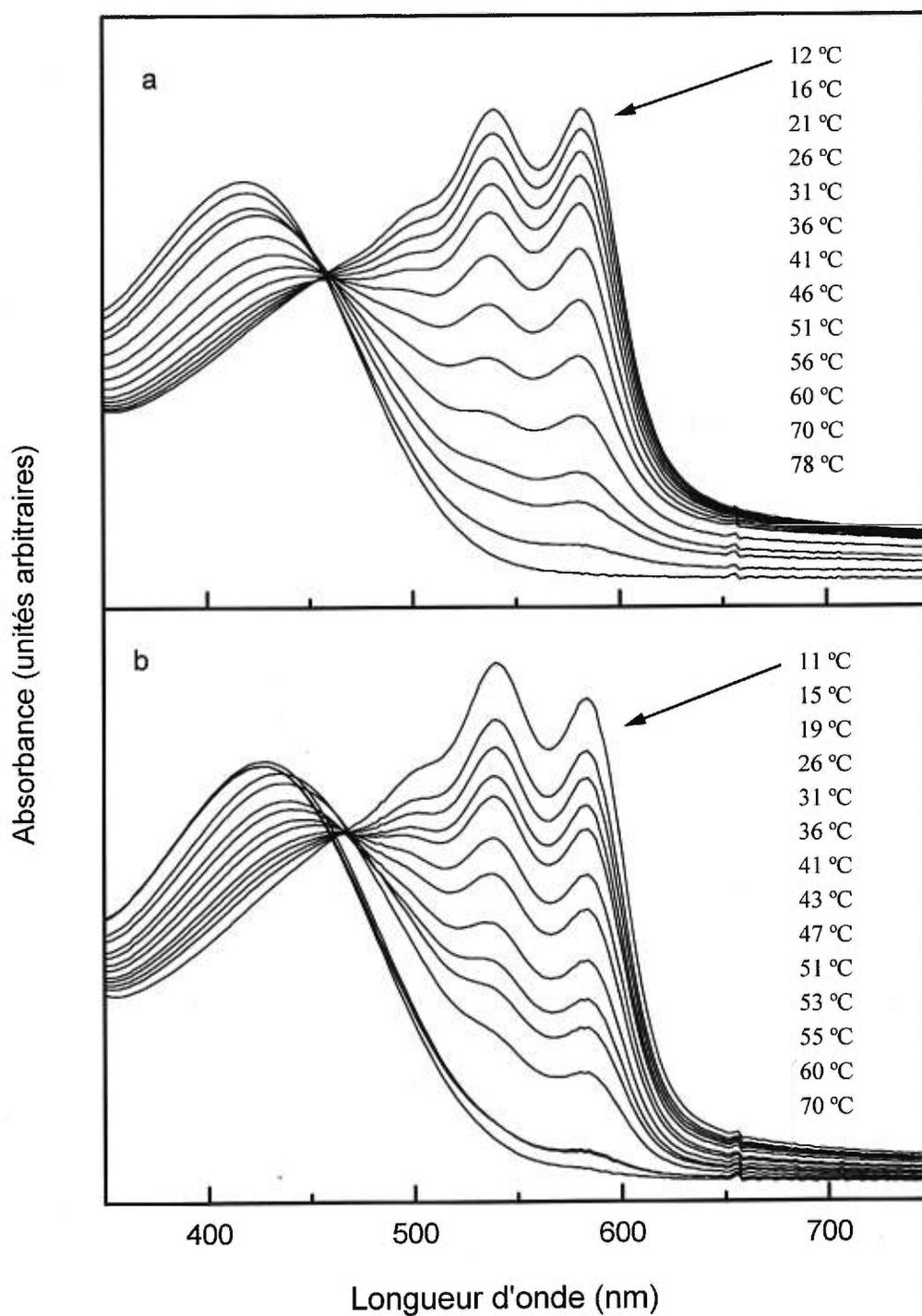
**Figure 2.2.1.** Spectres d'absorption du PT15C5 en phase solide à différentes températures lors de la chauffe (a) et lors du refroidissement (b).



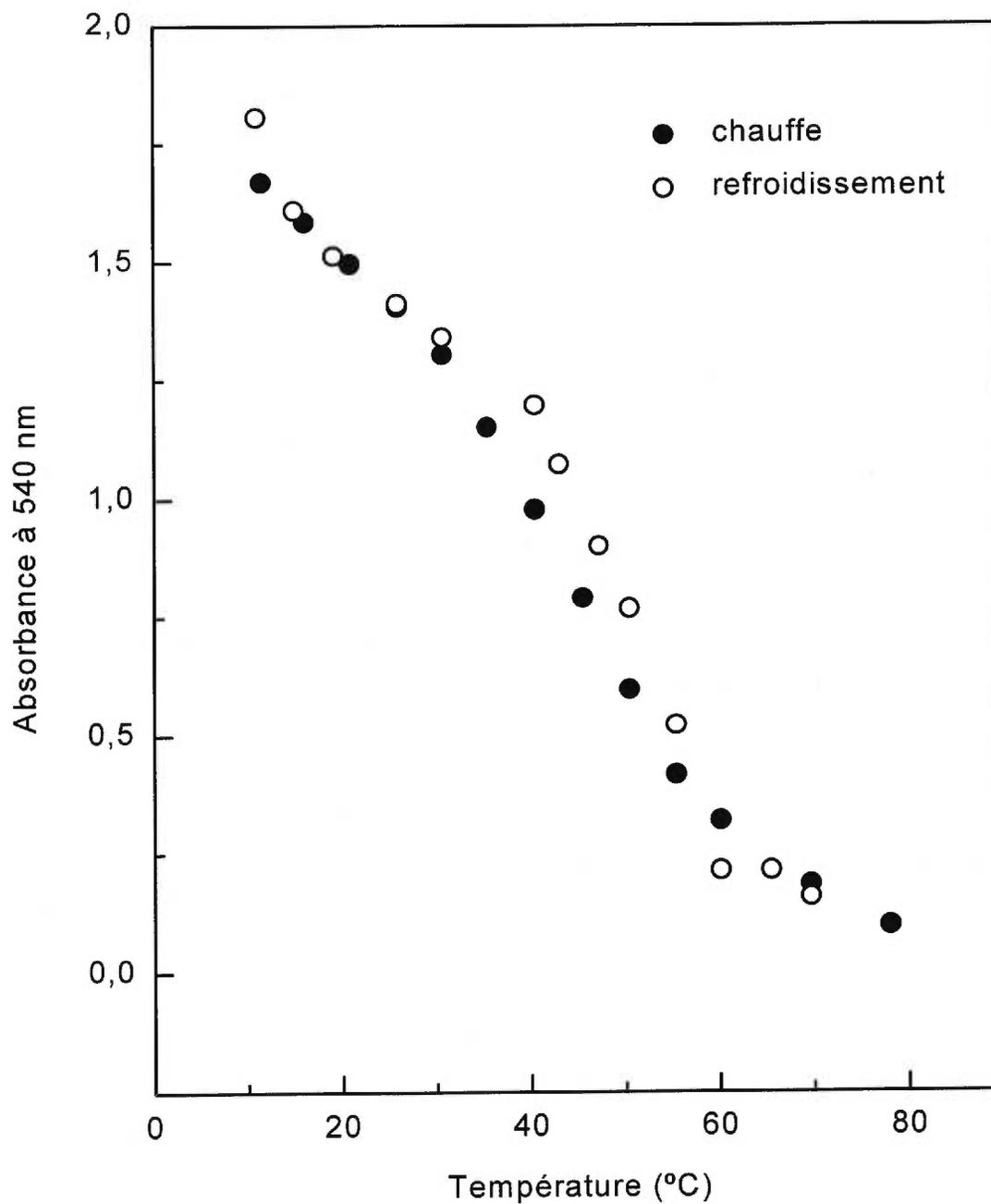
**Figure 2.2.2.** Absorbance du PT15C5 en phase solide à 544 nm en fonction de la température, lors de la chauffe (●) et du refroidissement subséquent (○).

### 2.2.2. Thermochromisme du PT15C5 en solution.

Le thermochromisme en solution a été testé dans un mauvais solvant, l'acétonitrile, solvant dans lequel le polymère est sous sa forme conjuguée à la température de la pièce. Les spectres d'absorption à différentes températures lors de la chauffe et lors du refroidissement subséquent sont présentés sur la figure 2.2.3. (a et b, respectivement). Comme on peut le voir, la transition entre la forme violette et la forme jaune est caractérisée par un point isobestique, signe qu'encore une fois, un équilibre entre les deux conformations du polymère s'établit à chaque température. Contrairement à ce que se passe à l'état solide, en solution la transition se fait sans hystérèse puisqu'en solution, la facilité de mouvement des chaînes latérales est plus grande et le polymère rencontre moins de résistance de son milieu, un solvant relativement peu visqueux. Cet effet est présenté sur la figure 2.2.4. et on peut voir que la courbe représentant la chauffe se superpose assez bien avec la courbe du refroidissement.

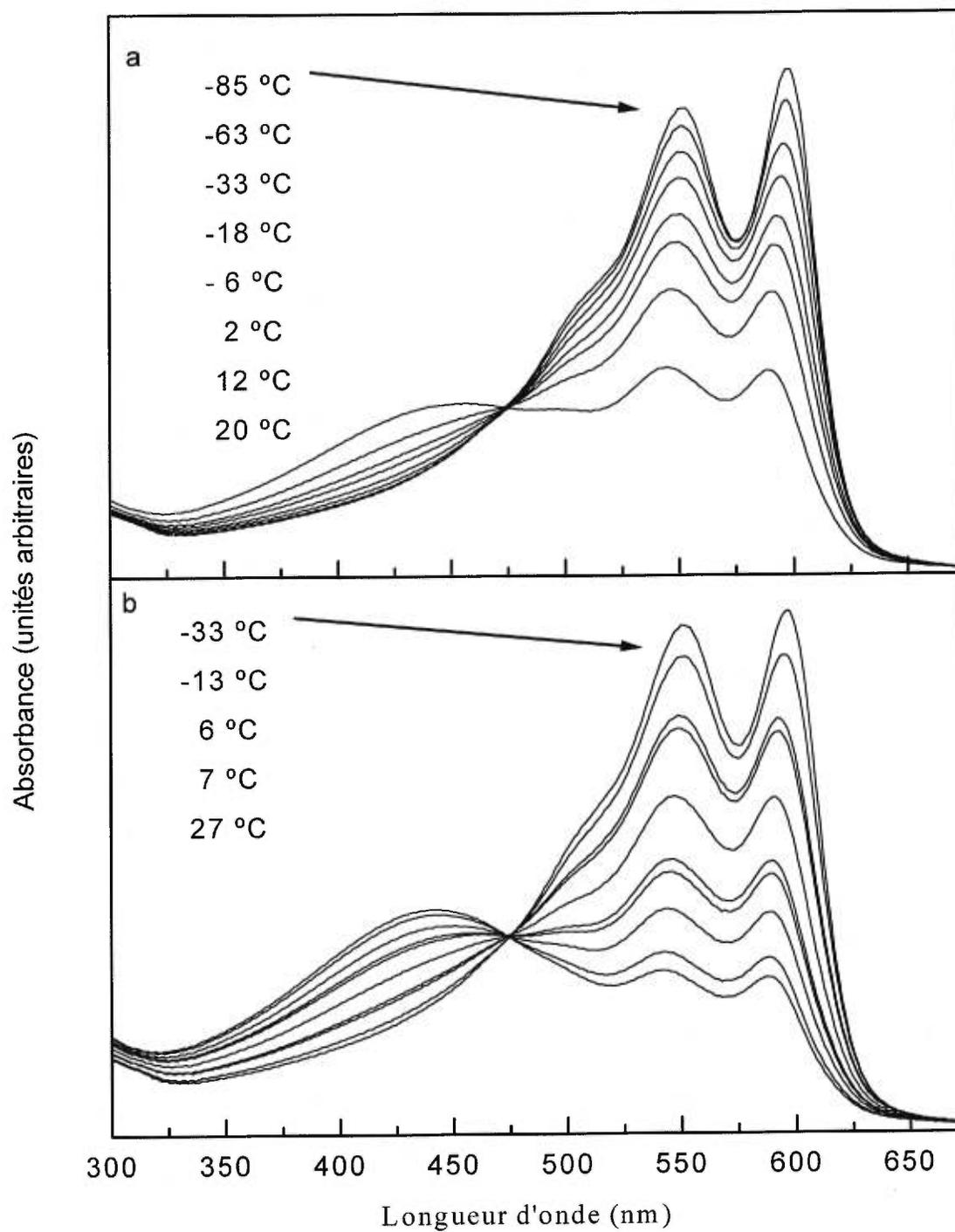


**Figure 2.2.3.** Spectres d'absorption en fonction de la température du PT15C5 en solution dans l'acetonitrile : a) chauffe ; b) refroidissement.



**Figure 2.2.4.** Absorbance à 540 nm du PT15C5 en solution dans l'acétonitrile en fonction de la température, lors de la chauffe (●) et du refroidissement (○).

Le PT15C5, comme beaucoup de polythiophènes, est aussi solvatochrome, c'est-à-dire que la couleur d'une solution de polymère change en fonction de la qualité du solvant. Par exemple, une solution de ce polymère dans un bon solvant comme le THF (tétrahydrofurane) ou le chloroforme, est de couleur jaune, donc le polymère est sous sa forme la moins conjuguée. Dans ce cas, pour obtenir une forme complètement violet en solution, il faut la refroidir. À titre d'exemple, le comportement thermochrome de PT15C5 dans le 1-butanol est présenté sur la figure 2.2.5. Sur le graphique 2.2.5a (refroidissement) on peut voir qu'à 20 °C le polymère présente les deux bandes d'absorption, celle autour de 400 nm et celle autour de 550 nm. Ceci veut dire que le 1-butanol est ni un mauvais ni un bon solvant. Dans cet solvant, la forme totalement violet est obtenue à une température de 188 K (-85 °C). Un point isobestique est toujours observé.



**Figure 2.2.5.** Thermochromisme du PT15C5 en solution dans le n-butanol lors du refroidissement (a) et lors de la chauffe (b)

### 2.3. Ionochromisme.

Les poly(3-alkyloxy-4-méthylthiophène) portant des chaînes latérales étherées sont reconnus pour leur capacité à complexer les ions alcalins<sup>(14)</sup>. Dans le cas de ces polymères, ce phénomène est accompagné d'un changement chromique perceptible à l'oeil nu, attribuable au changement de la conformation de la chaîne principale. Ainsi, à l'addition d'un sel alcalin, le maximum d'absorption de la solution peut passer d'environ 550 nm (forme violette) à environ 425 nm (forme jaune) ou vice-versa. Comme il a été expliqué dans l'introduction, les polythiophènes peuvent se trouver sous une forme plane, hautement conjuguée (absorption maximale autour de 550 nm) ou sous une forme non-plane donc faiblement conjuguée (absorption maximale autour de 425 nm). La transition entre ces deux conformations est provoquée par des changements géométriques dans les chaînes latérales. Des perturbations dans les chaînes latérales peuvent être induites en changeant la température, menant au thermochromisme (section précédente), mais aussi en provoquant des interactions entre un ion et une chaîne, à l'origine du ionochromisme, interactions qui seront expliquées dans cette section.

Lorsqu'il s'agit de complexer les ions alcalins, les chaînes latérales doivent comporter des éléments portant des doublets d'électrons libres, comme l'azote et l'oxygène et l'élément de choix est l'oxygène. Dans notre

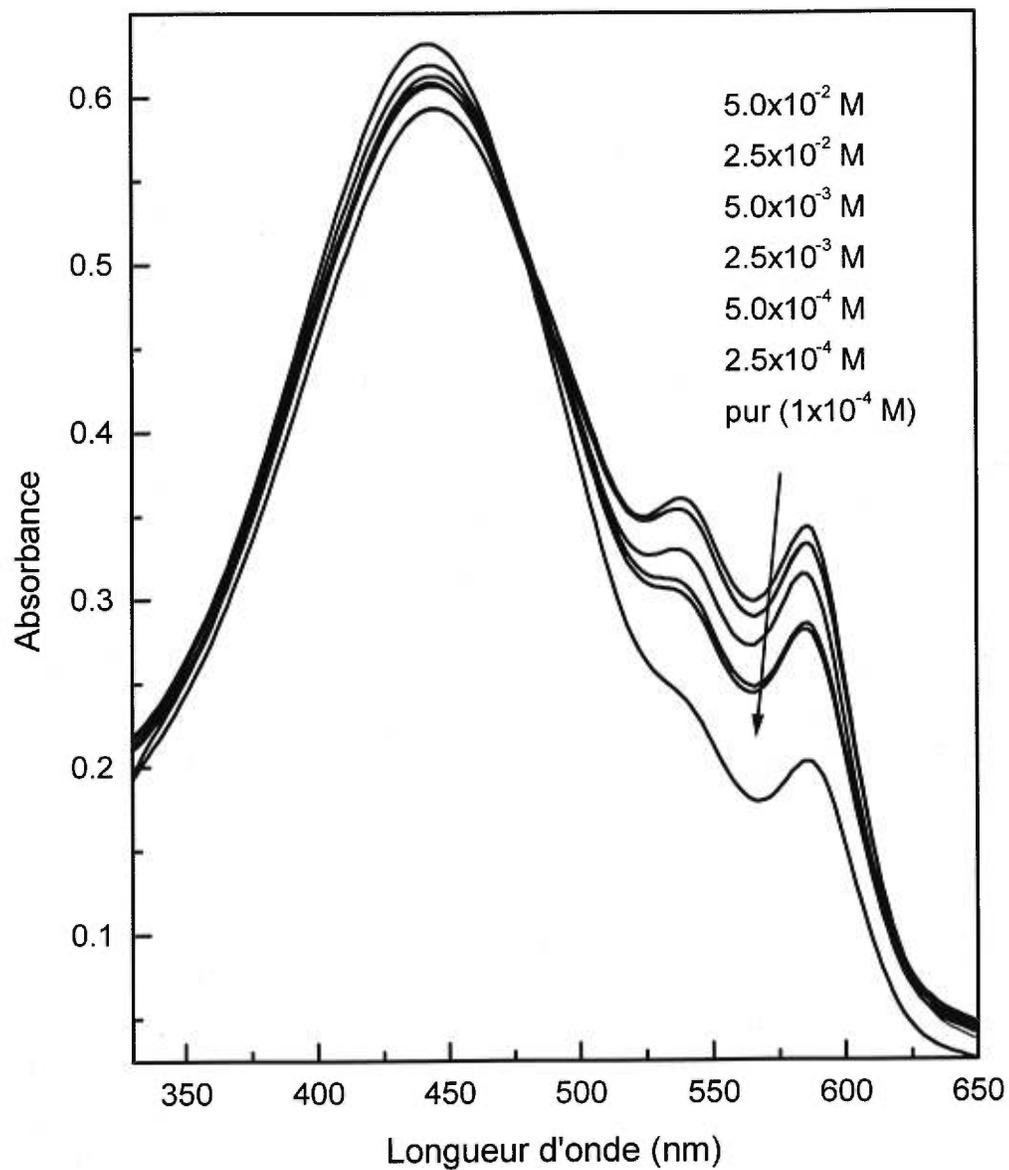
groupe, Lévesque a synthétisé et étudié le poly(3-oligo(oxyéthylène)-4-méthylthiophène), un polythiophène régiorégulier portant des chaînes latérales oligo(oxyéthylène) de longueurs variant entre 3 et 10 motifs de répétition oxyéthylène (avec une moyenne de 7,5). En solution, ce polymère montre un changement de couleur marqué lorsque des ions potassium sont présents<sup>(14)</sup>, mais des effets moins prononcés sont observés en présence d'autres ions. L'hypothèse de la formation d'un pseudo-ether-couronne autour de l'ion potassium a été retenue afin d'expliquer le comportement de ce polymère, ce qui a mené à la synthèse du PT12C4. Ce polymère a été étudié en partie par Lévesque en ce qui a trait au thermochromisme, et des études préliminaires d'ionochromisme ont aussi été réalisées<sup>(15)</sup>. Dans le cadre du présent projet, des études complètes d'ionochromisme ont été réalisées sur le PT12C4 et le PT15C5, tous deux étant porteurs de groupements éther-couronne dans leurs chaînes latérales. Leurs structures ont été présentés dans l'introduction (figure I.6).

Il sera tout d'abord question du comportement de chacun des polymères en présence d'ions alcalins. Ensuite, les résultats seront comparés pour jeter un regard global sur ces polymères ainsi que sur leur potentiel pratique.

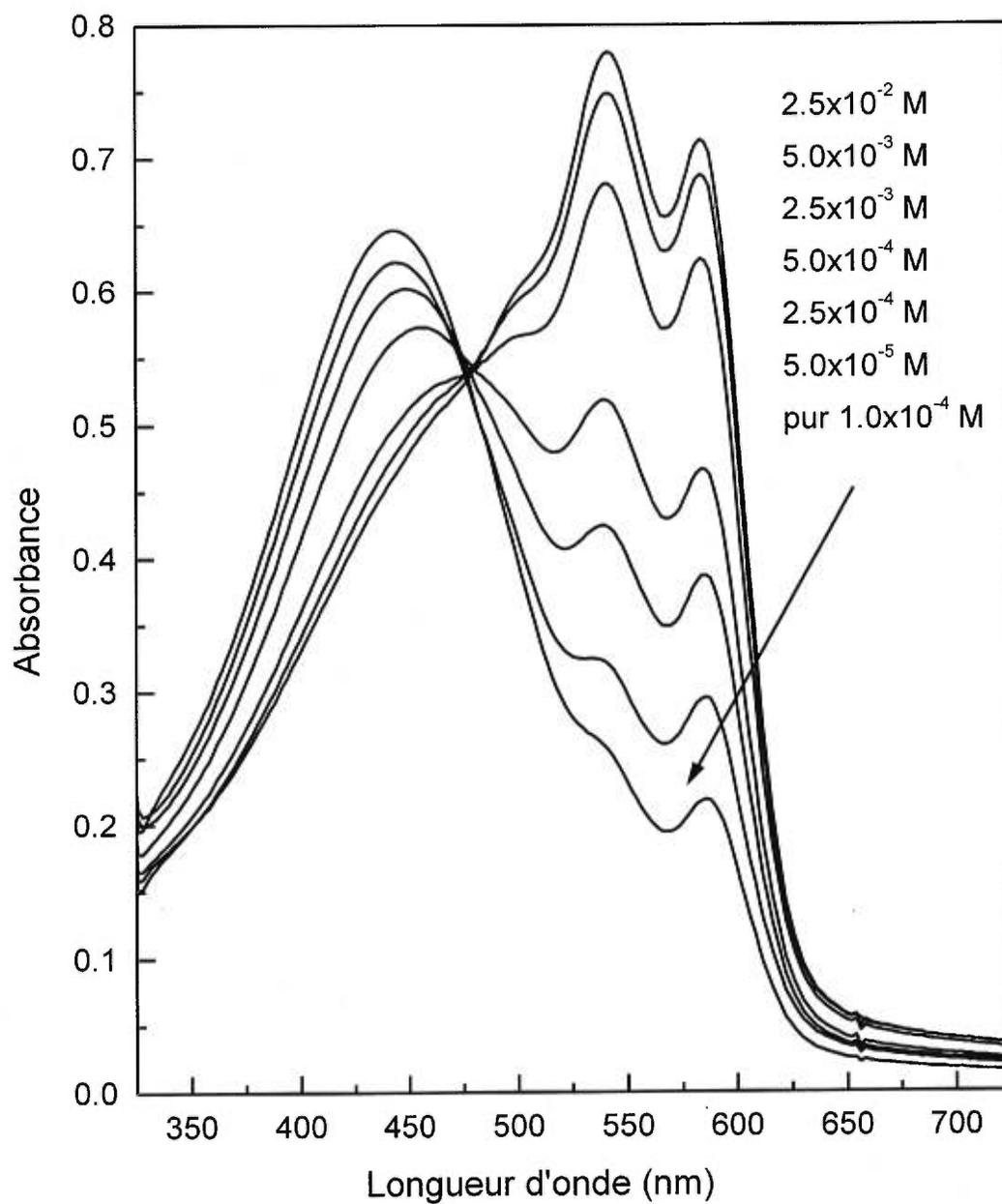
### 2.3.1. Ionochromisme du PT12C4 en solution.

Dans sa structure, le PT12C4 est pourvu d'un groupement éther-couronne ayant une cavité de diamètre semblable au diamètre ionique de l'ion lithium. Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, la similitude entre ces deux diamètres semble être la cause d'une complexation sélective<sup>(16)</sup>. Ainsi, le 12-couronne-4 et  $\text{Li}^+$  forment un complexe très stable, de stoechiométrie 1: 1, comparativement aux complexes moins stables entre cette couronne et les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ . À partir de ces considérations, nous avons anticipé que ce polymère sera sélectif aux ions lithium lors des études d'ionochromisme en solution. Cependant, tel n'a pas été le cas, comme il sera montré plus tard.

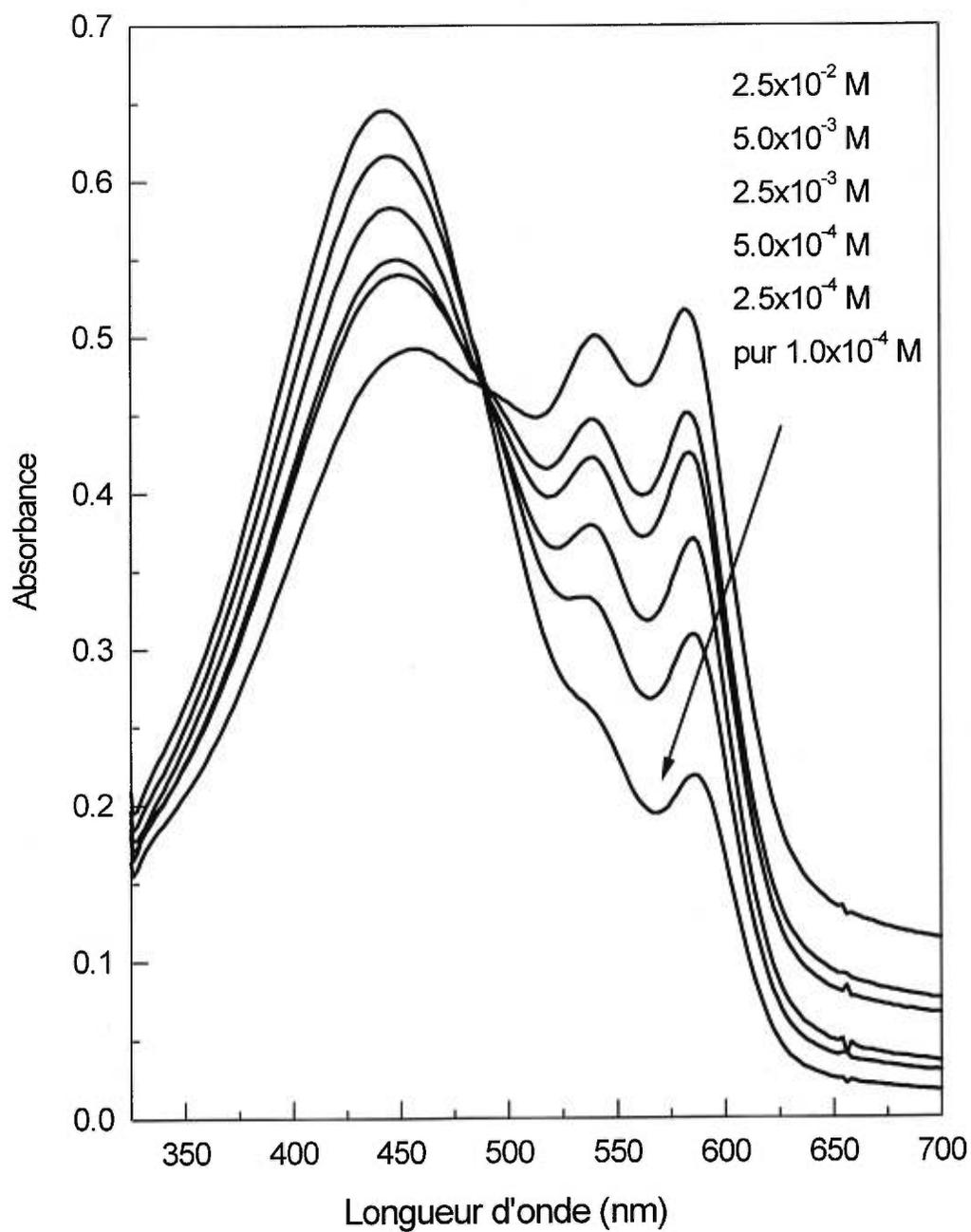
Les études d'ionochromisme de PT12C4 ont été réalisées dans l'acétone avec les triflates ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ) de lithium, sodium et potassium. Dans ce solvant, le polymère et les sels sont suffisamment solubles pour nous permettre de réaliser les expériences. La stabilité des différentes solutions de polymère / sel est suffisamment grande pour permettre l'enregistrement des spectres UV-vis. La précipitation du polymère en présence de sel survient après quelques heures. Comme on peut le voir sur les figures 2.3.1, à 2.3.3, la solution pure de polymère absorbe majoritairement autour de 430 nm, donc ce solvant est plutôt un bon solvant. Les chaînes de



**Figure 2.3.1.** Absorption du PT12C4 dans l'acétone avec différentes concentrations molaires de LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>.



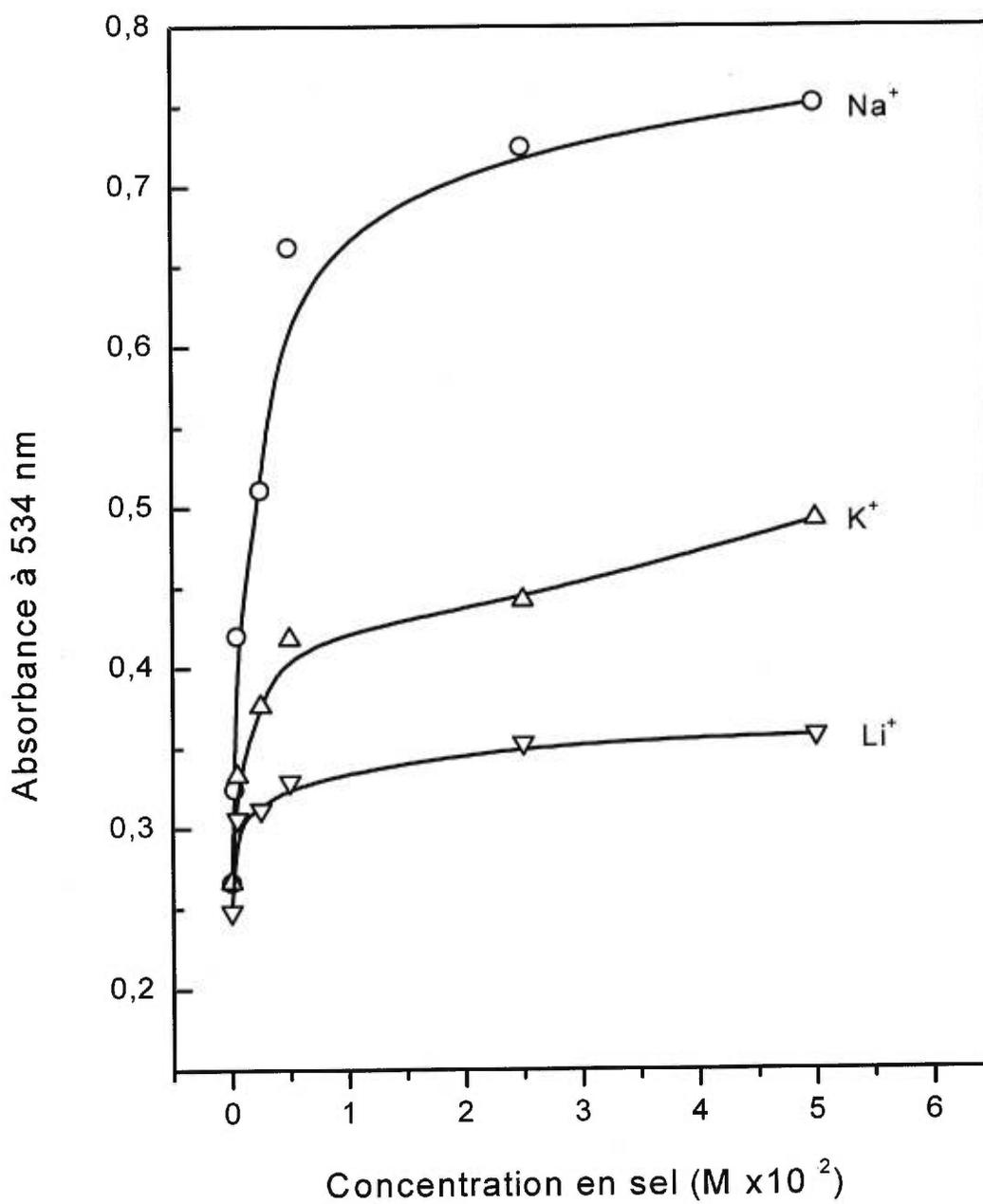
**Figure 2.3.2.** Absorption du PT12C4 dans l'acétone avec différentes concentrations molaires de  $\text{NaCF}_3\text{SO}_3$ .



**Figure 2.3.3.** Absorption du PT12C4 dans l'acétone avec différentes concentrations molaires de  $\text{KCF}_3\text{SO}_3$ .

polythiophène y sont surtout dans une conformation non-plane et seulement une petite partie du polymère se trouve sous une forme plane (il y a présence du pic d'absorption autour de 550 nm). À l'ajout du sel, l'intensité du maximum d'absorption augmente graduellement autour de 550 nm, donc le polymère est entraîné vers une conformation plane, plus conjuguée. L'effet global de l'ajout de sel dans une solution de PT12C4 est donc d'induire une organisation des chaînes du polymère grâce à une interaction non-covalente (ion – dipôle) entre l'ion et la chaîne latérale.

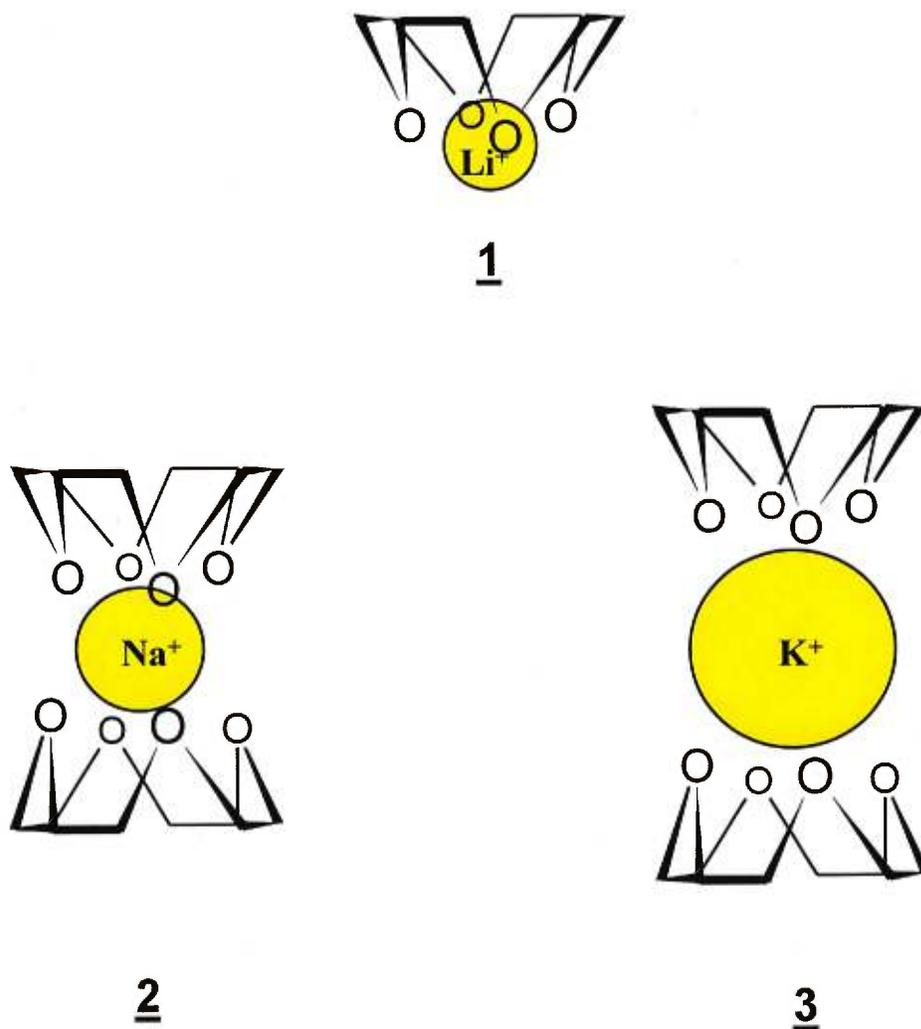
La réponse ionochrome du polymère diffère entre les ions lithium, sodium et potassium. Si on rapporte l'absorbance de la solution à longueur d'onde fixe en fonction de la concentration de sel (figure 2.3.4), on observe que c'est le sodium qui produit le plus grand effet ionochrome. Le deuxième plus grand effet est produit par le potassium et le plus faible effet est produit par l'ion lithium.



**Figure 2.3.4.** Sélectivité du PT12C4 en solution dans l'acétone ( $1 \times 10^{-4} M$ ) aux ions sodium, potassium et lithium.

Ces observations peuvent s'expliquer en considérant les différentes interactions qui peuvent avoir lieu entre les ions et les différents groupements ether-couronne<sup>(16,24)</sup>. Alors que l'ion lithium se loge dans la cavité de la couronne formant ainsi un complexe 1 : 1 (une couronne pour un ion), les ions sodium et potassium étant plus grands forment plutôt des complexes de stœchiométrie 2 : 1 (deux couronnes pour un ion) dans lesquels l'ion se retrouve en sandwich entre deux couronnes (figure 2.3.5.). Ces complexes, isolés à l'état solide<sup>(25)</sup> et en solution<sup>(24)</sup>, sont plus gros et donc l'encombrement stérique causé dans la chaîne latérale est plus grand. Puisque l'effet stérique de la chaîne latérale sur le polymère est le moteur de la transition ionochrome, on s'attend à ce que plus l'encombrement stérique causé est grand, plus la transition ionochrome soit prononcée. Par ce fait, les complexes 2 : 1 produiront un effet plus grand sur la chaîne de polythiophène, effet qui se reflète dans la réponse ionochrome du polymère. Le complexe entre la couronne et l'ion lithium par contre est d'une taille comparable à la couronne seule et l'effet sur le changement chromique dans la solution dans ce cas est plutôt produit par l'encombrement stérique provoqué par l'anion. En effet, dans l'acétone, l'anion et le cation devraient se trouver à de courtes distances l'un de l'autre pour satisfaire à l'électroneutralité de la solution. Ainsi, lorsque l'ion lithium entre dans la cavité, l'ion triflate reste proche, fort probablement du côté opposé à la couronne, ce qui cause une certaine augmentation du volume occupé par le complexe. Évidemment, l'influence de l'anion existe

aussi pour les deux autres sels. Cependant, dans le cas du sodium et du potassium il est facile à comprendre qu'elle est moins importante à cause de la taille déjà imposante du complexe lui-même.



**Figure 2.3.5.** Complexes formés entre le 12-couronne-4 et les ions lithium (1), sodium (2) et potassium (3).<sup>(24,25)</sup>

Comme on a pu l'observer sur la figure 2.3.4, l'ion sodium produit un effet plus prononcé que l'ion potassium. Dans le cas du composé 12-couronne-4, le complexe de stœchiométrie 2 : 1 formé avec le sodium est plus stable que celui formé avec le potassium<sup>(25)</sup> à cause, d'un côté, de la taille de l'ion et, d'un autre côté, du nombre d'atomes d'oxygène dans la couronne. En effet, l'ion sodium est plus petit et donc les distances entre l'ion et chacune des couronnes sont plus petites, permettant un meilleur recouvrement des orbitales. D'un autre côté, moins de doublets d'électrons sont nécessaires pour le complexer efficacement.

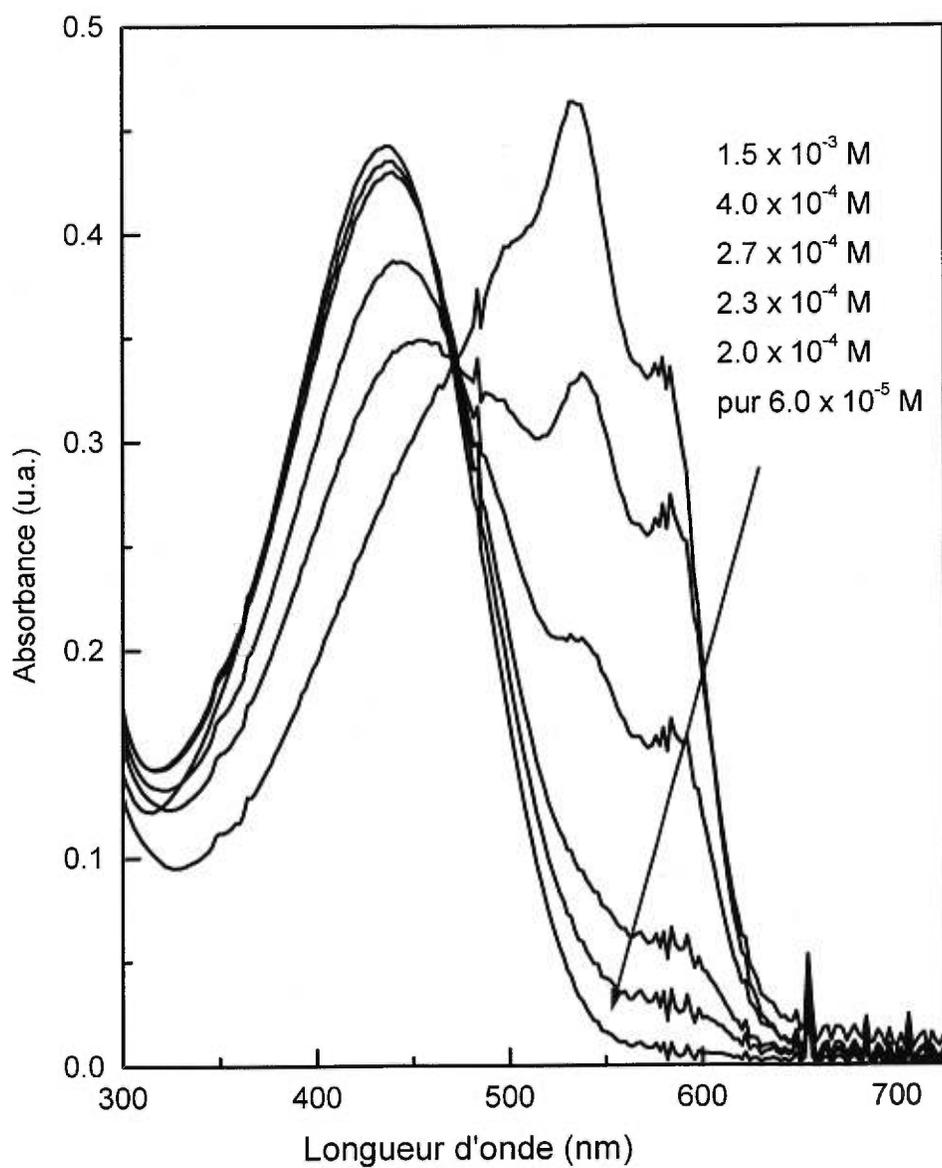
Dans tous les cas de complexation, on observe la présence d'un point isobestique qui est le signe d'un changement de conformation coopératif<sup>(14)</sup>. Un équilibre s'établit entre la conformation plane et la conformation non-plane dans chaque cas d'addition de sel.

Des tests d'ionochromisme en solution ont été faits en utilisant d'autres sels alcalins et d'autres solvants afin de confirmer l'influence des cations. Dans l'acétone, les chlorures ( $\text{Cl}^-$ ), bromures ( $\text{Br}^-$ ), iodures ( $\text{I}^-$ ), thiocyanates ( $\text{SCN}^-$ ) et perchlorates ( $\text{ClO}_4^-$ ) alcalins produisent le même effet sur le polymère, c'est-à-dire le changement de couleur de jaune à violet. Les mêmes réponses sont aussi obtenues dans l'acétate d'éthyle (dans ce solvant, la solution de PT12C4 est également jaune) mais la précipitation du polymère survient dans de courts délais. Dans l'acétonitrile, le PT12C4 se trouve sous sa forme conjuguée (violet) et l'addition de sel ne change pas la couleur mais fait précipiter le polymère, ce qui pourrait

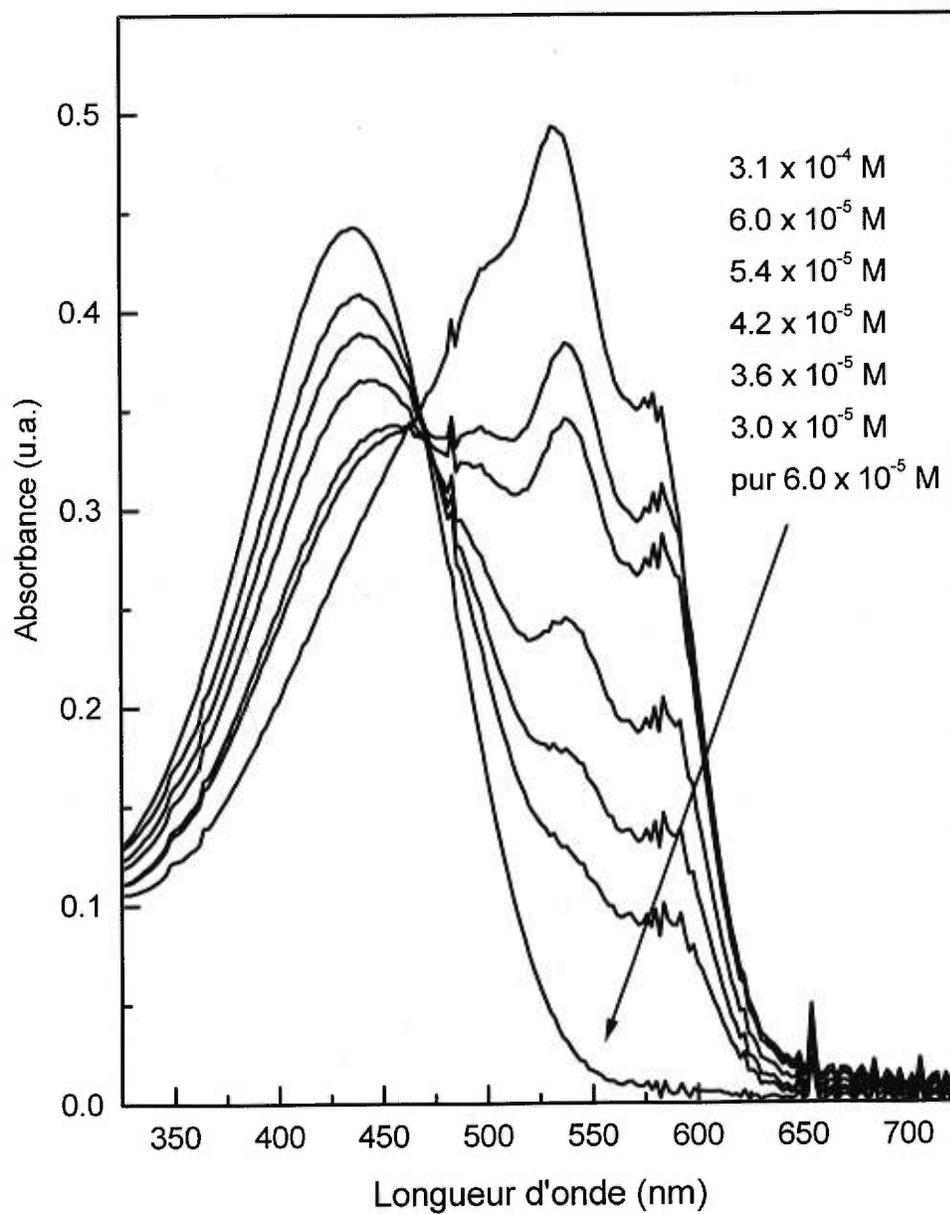
être le signe d'une interaction entre le polymère et les sels.

### **2.3.2. Ionochromisme du PT15C5 en solution.**

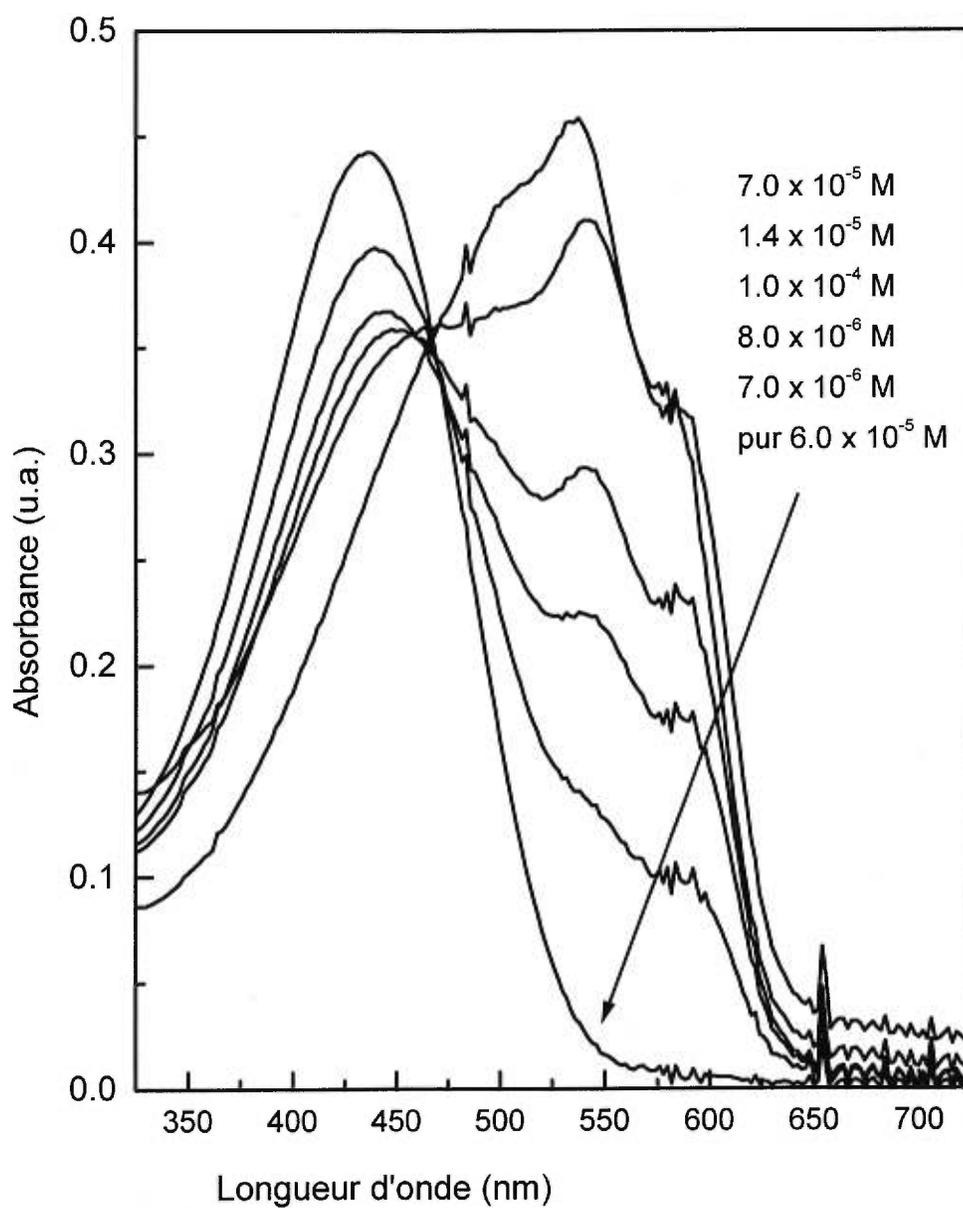
À la lumière des résultats obtenus avec le PT12C4, le PT15C5 a été synthétisé afin d'interagir spécifiquement avec les ions potassium. Les études effectuées sur le PT12C4 nous ont permis de projeter la synthèse d'un polythiophène porteur d'un groupement éther-couronne ayant une cavité plus grande pouvant former un complexe stable de stoechiométrie 2 : 1 avec l'ion potassium (figure 1.6). Cette couronne possède cinq atomes d'oxygène dans sa structure et sa cavité a un diamètre semblable au diamètre de  $\text{Na}^+$ . Les études d'ionochromisme ont été effectuées dans l'acétate d'éthyle, solvant dans lequel le polymère ne précipite pas dans des délais raisonnables après l'ajout des sels  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{NaCF}_3\text{SO}_3$  et  $\text{KCF}_3\text{SO}_3$ . Comme on peut le voir sur les figures 2.3.6 à 2.3.8 dans ce solvant, le polymère se trouve sous une conformation plutôt non-plane (le maximum d'absorption se situe autour de 425 nm). À l'addition de sel, que cela soit le sel de lithium, sodium ou potassium, le polymère est entraîné vers une conformation plane (maximum d'absorption autour de 550 nm), comme dans le cas du PT12C4 (section précédente). Donc, l'effet global de l'ajout de sel sur le polymère est d'induire de l'ordre dans la chaîne principale. Encore une fois, les trois cations exercent une influence sur le



**Figure 2.3.6.** Spectres d'absorption du PT15C5 dans l'acétate d'éthyle en présence de LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> en diverses concentrations.

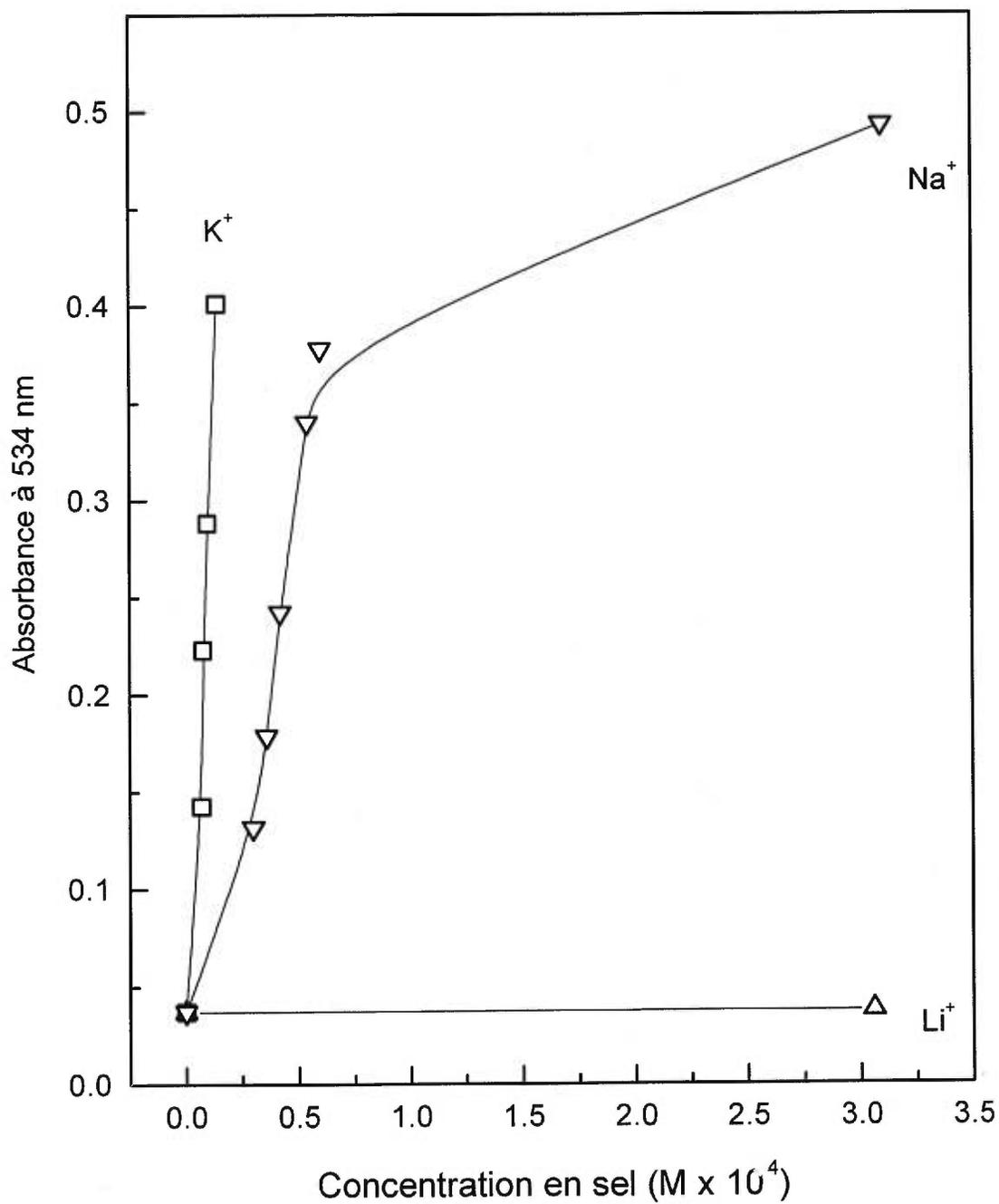


**Figure 2.3.7.** Spectres d'absorption du PT15C5 dans l'acétate d'éthyle en présence de NaCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> en diverses concentrations.

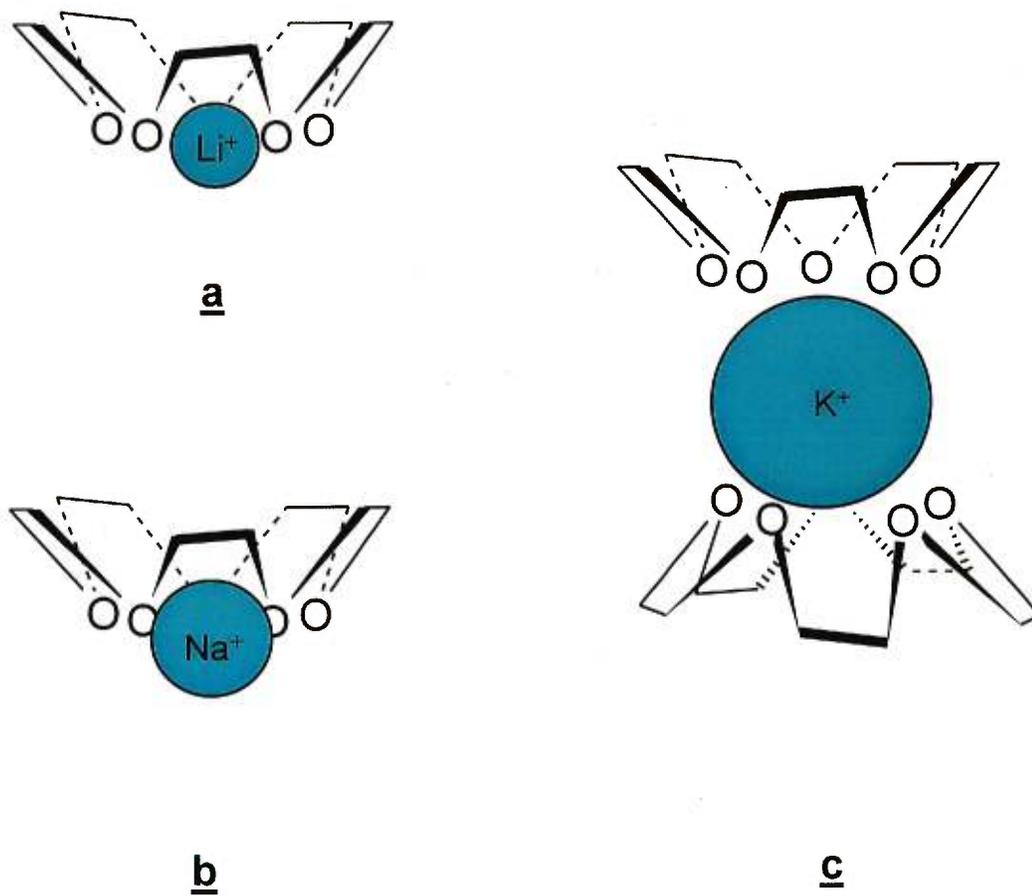


**Figure 2.3.8.** Spectres d'absorption du PT15C5 dans l'acétate d'éthyle en présence de diverses concentrations de KCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>.

polymère, ce qui se traduit en une réponse chromique (changement dans l'absorption de la lumière visible) et cet effet est coopératif puisque, encore une fois, on observe la présence d'un point isobestique. L'étude de la sélectivité de ce polymère vis-à-vis les trois sels nous montre que le PT15C5 est plus sensible aux ions potassium qu'aux ions sodium et lithium, comme on le supposait. Sur la figure 2.3.9, on a mis en graphique l'absorption à 534 nm de la solution de polymère en présence de sel, en fonction de la concentration molaire de sel. Comme on peut le voir sur cette figure, l'ion potassium produit un effet ionochrome très important sur le polymère, par rapport aux ions lithium et sodium. Ceci est le résultat de la formation d'un complexe très stable de stœchiométrie 2 : 1 entre le groupement éther-couronne et l'ion (figure 2.3.10, c)<sup>(24,25)</sup>. En effet, la taille de l'ion permet un recouvrement efficace entre les orbitales datives de l'oxygène et les orbitales vides de l'ion potassium. De plus, le nombre d'atomes d'oxygène présents dans les deux groupements éther-couronne est suffisant pour former un complexe stable. L'ion sodium est de taille comparable à la cavité de la couronne et il s'y loge pour former un complexe de stœchiométrie 1 : 1 (figure 2.3.10, b) qui contribue à l'augmentation de l'encombrement stérique surtout par la présence du contre-ion, comme il a été expliqué dans la section précédente. L'ion lithium quant à lui induit un effet très faible à cause de sa petite taille. La cavité de la 15-courone-5 est beaucoup trop grande pour cet ion (figure 2.3.10, a) et le recouvrement des orbitales de l'oxygène et du  $\text{Li}^+$  est faible.



**Figure 2.3.9.** Sélectivité du PT15C5 en solution dans l'acétate d'éthyle ( $1 \times 10^{-6} M$ ) aux ions sodium, potassium et lithium.



**Figure 2.3.10.** Complexes formés entre le 15-couronne-5 et l'ion lithium (a), l'ion sodium (b) et l'ion potassium (c).<sup>(24,25)</sup>

La formation d'un complexe étant tributaire à un délicat équilibre prenant place entre la solvation de l'ion par le solvant ou par l'éther-couronne<sup>(26)</sup>, la différence de taille entre les deux molécules fait en sorte que le  $\text{Li}^+$  est mieux solvaté par le solvant que par l'éther-couronne.

Des études d'ionochromisme dans l'acétate d'éthyle ont été effectuées en utilisant également des perchlorates ( $\text{ClO}_4^-$ ) de lithium, sodium et potassium, et les mêmes tendances ont été observées.

Les études effectuées dans d'autres solvants quant à elles sont moins concluantes. Par exemple, dans l'acétone, la solution de PT15C5 présente un pic intense autour de 425 nm et un autre moins intense à 550 nm. L'ajout de  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  et  $\text{NaCF}_3\text{SO}_3$  ou  $\text{LiClO}_4$  et  $\text{NaClO}_4$  rendent la solution plus jaune tandis que l'addition de  $\text{KCF}_3\text{SO}_3$  ou  $\text{KClO}_4$  provoquent un changement de couleur vers le violet. L'addition de  $\text{NaBr}$  et  $\text{KBr}$  rendent également la solution plus violet. Dans l'acétonitrile, la solution de ce polymère est violet et l'ajout de  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  et  $\text{NaCF}_3\text{SO}_3$  ou  $\text{LiClO}_4$  et  $\text{NaClO}_4$  la rendent jaune, tandis que l'ajout de  $\text{KCF}_3\text{SO}_3$  ou  $\text{KClO}_4$  ne provoquent aucun changement. Ces inconsistances sont la preuve qu'un équilibre délicat intervient entre la solvation de l'ion par le solvant et par les groupements ether-couronne,<sup>(26)</sup> et que cet équilibre est influencé par la nature des anions. En effet, on observe que dans ces solvants, les ions plus petits comme le lithium et le sodium, sont mieux solvatés par les molécules de solvant. En restant en solution, ils changent la qualité du solvant et l'effet observé (le changement de couleur vers le jaune) est

plutôt du solvatochromisme. Par contre, un ion plus gros comme le potassium préfère une complexation par les groupements ether-couronne au lieu d'une solvataion par les molécules du solvant. En effet, généralement les sels de potassium sont moins solubles dans l'acétate d'éthyle, l'acétone, l'acétonitrile, etc., que les sel de sodium et lithium. De cette façon, l'interaction entre le polymère et le sel de potassium conduit à une chaîne de polymère plane, donc à une solution violette.

Dans les sections 2.3.1 et 2.3.2, nous avons présenté le comportement ionochrome du PT12C4 et du PT15C5, deux polymères porteurs de groupements éther-couronne. Nous avons vu qu'à partir du comportement du PT12C4 on a pu déduire le comportement du PT15C5. Il est maintenant aisé d'imaginer la structure d'un prochain polymère sensible aux ions plus gros que le potassium, par exemple le rubidium. Ce polymère pourrait être en tout point semblable au PT12C4 ou au PT15C5 pour ce qu'il en est de la structure de la chaîne principale, mais il comporterait un groupement 18-couronne-6 dans la chaîne latérale.

Ces travaux montrent aussi que le type d'interaction entre l'ion et la chaîne latérale détermine la réponse du polymère. Dans notre cas, la formation de complexes de stoechiométrie 2 : 1 mène à une conformation plane de la chaîne principale des deux polythiophènes étudiés (PT15C5 et PT12C4), donc à une solution de couleur violette (absorbance maximale à 550 nm). Dans les travaux de Lévesque sur un polythiophène comportant des chaînes latérales oligo(oxyéthylène) (PT350, voir figure 1.6), la

formation d'un pseudo-éther-couronne autour de l'ion potassium<sup>(14)</sup> ont eu l'effet contraire sur la chaîne du polymère, c'est-à-dire qu'il passe de la forme violette à la forme jaune.

D'autres molécules comportant des groupements éther-couronne ont été utilisées par d'autres auteurs afin d'exploiter leur capacité à complexer les ions alcalins. Ainsi, Flink et al.<sup>(27)</sup> ont attaché le 12-couronne-4 à des chaînes d'alkanethiols et ensuite formé des monocouches auto-assemblées sur une surface d'or. Ces monocouches ont été caractérisées à l'aide de la voltamétrie cyclique et de la spectroscopie d'impédance et leurs études ont mené à des résultats similaires à ceux obtenus dans nos travaux, c'est-à-dire que les monocouches ainsi formées sont plus sensibles aux ions sodium qu'aux ions lithium et potassium. Les mêmes études faites sur des monocouches contenant le groupement 15-couronne-5 ont révélé une sensibilité aux ions potassium plutôt qu'aux ions sodium ou lithium.

P. Bäuerle et al.<sup>(28)</sup> ont aussi synthétisé des poly(alkylthiophènes) portant le groupement 12-couronne-4 et ils ont étudié leur sélectivité envers les ions alcalins par voltamétrie cyclique. Leurs résultats montrent que ces polymères sont plus sensibles aux ions lithium qu'aux ions sodium et potassium, ceci étant la preuve que la méthode d'analyse des polymères portant ce genre de groupement influence grandement les résultats obtenus puisque les interactions qui prennent place dans la solution sont exploitées de manières différentes.

D'autres auteurs ont greffé des groupements éther-couronne sur les polyphosphazènes afin d'obtenir des polymères conducteurs. Ils seront cités dans la partie suivante qui traite des propriétés de conductivité ionique de ces deux polymères.

Les applications potentielles des présents polymères sont reliées à leurs propriétés ionochromes. Ainsi, ces nouveaux dérivés du polythiophène pourraient servir à la détection d'ions alcalins en solution par le biais de la spectroscopie d'absorption UV-visible. Cette technique analytiques est désormais peu coûteuse en ce qui a trait à l'appareillage et l'utilisation des poly(3-alkyloxy-4-méthylthiophènes) étudiés dans ce travail pourrait remplacer les méthodes traditionnelles de dosage (spectroscopie d'absorption atomique).

## 2.4. Conductivité ionique.

Comme nous l'avons vu dans la section précédente, le PT12C4 et le PT15C5 sont des polymères comportant des groupements éther-couronne capables de complexer les ions lithium. Cette caractéristique leur confère possiblement l'appartenance à un autre groupe de matériaux, soit celui des conducteurs ioniques.

Des études préliminaires de conductivité ionique ont été réalisées sur trois polymères (PT12C4, PT15C5 et PT350, figure I.6) afin de mettre en lumière leur potentiel d'application comme électrolytes solides. Le but de ce travail a été surtout de jeter les bases d'un futur développement plutôt que de faire une étude exhaustive de ces propriétés. Quelques considérations structurales permettent de réunir ces trois polymères dans une même catégorie afin de comparer leurs conductivités ioniques. Ainsi, le PT12C4 détient une couronne capable de former un complexe stable avec l'ion lithium. Le PT15C5, quant à lui, possède une couronne plus grande dans laquelle l'ion lithium est retenu moins efficacement que dans le cas de la 12-couronne-4. Finalement, le PT350 présente des chaînes oligo(oxyéthylène) latérales linéaires qui peuvent être considérées comme des groupements éther-couronne « ouverts ». Ce fait leur permet de former des pseudo-éther-couronne de grandeur variable autour d'un ion comme le lithium. Les études de conductivité vont nous permettre ainsi d'établir une relation entre la complexation du lithium et le pouvoir conducteur du

polymère.

La conductivité ionique de chacun de ces polymères a été déterminée avec deux sels différents, soit le  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  et  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  (LiTFSI) et pour chacun des sels deux concentrations différentes ont été utilisées, soit un ratio de 8 atomes ou 16 atomes d'oxygène pour un ion lithium. Les mesures ont été effectuées à 80 °C pour le PT12C4 et le PT350 et à 90 °C pour le PT15C5. Le tableau 2.4.1 présente les valeurs de conductivité obtenues dans chacune des conditions. Comme on peut le voir, ces polymères présentent des conductivités ioniques assez faibles et les raisons peuvent en être multiples.

Afin de mieux comprendre ces résultats, des courbes DSC des mélanges polymère - sel ont été enregistrées et elles nous permettent de caractériser de façon qualitative plusieurs propriétés comme la présence ou l'absence d'une phase cristalline, la variation de la température de transition vitreuse et de la température de fusion. La DSC permet aussi de détecter des ségrégations cristallines de sel par la présence d'un pic de fusion aux températures correspondant aux sels. Dans tous les cas, aucun de ces pics n'a été observé. Généralement, on remarque que la présence de sel dans la matrice polymérique augmente la  $T_g$  (tableau 2.4.2), donc la flexibilité du polymère est diminuée. Cette première observation peut expliquer la faible conductivité ionique de ces matériaux. Aucun effet considérable n'est observé sur les températures de fluidification, ni sur la phase cristalline de PT12C4 et PT15C5. On remarque que le PT350, qui

est un polymère tout amorphe, conduit aux meilleurs valeurs de conductivité. L'absence d'une phase cristalline dans ce polymère pourrait constituer une explication de sa conductivité (car une phase cristalline peut diminuer la mobilité des ions dans la matrice), mais dans ce cas ceci n'est qu'une hypothèse puisque le PT350 possède aussi une  $T_g$  plus basse que les polymères PT15C5 et PT12C4, ce qui lui confère plus de flexibilité dans les mêmes conditions. Grâce à cette flexibilité, son comportement s'apparente mieux aux électrolytes liquides que dans le cas des deux autres polymères, quoique cette comparaison reste limitée.

**Tableau 2.4.1.** Conductivité ionique (en S/cm) de PT350, PT12C4 et PT15C5 complexés avec différents sels.

Ratio oxygène/Li <sup>+</sup>	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>		LiTFSI	
	8 : 1	16 : 1	8 : 1	16 : 1
PT350*	$3 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-4}$
PT12C4*	$1 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-5}$	$7 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-5}$
PT15C5**	$3 \times 10^{-6}$	$3 \times 10^{-6}$	$4 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-5}$

\*valeurs obtenues à 80 °C.

\*\*valeurs obtenues à 90 °C.

**Tableau 2.4.2.** Température de transition vitreuse ( $T_g$ ) des mélanges de PT350, PT12C4 et PT15C5 avec les différents sels utilisés pour les mesures de conductivité.

Ratio oxygène/Li <sup>+</sup>	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>		LiTFSI	
	8 : 1	16 : 1	8 : 1	16 : 1
PT350*	-37 °C	-47 °C	-12 °C	-27 °C
PT12C4**	5 °C	-23 °C	-15 °C	-34 °C
PT15C5***	22 °C	-8 °C	-7 °C	-10 °C

\* $T_g$  pur = - 60 °C

\*\*  $T_g$  pur = - 22 °C

\*\*\*  $T_g$  pur = - 39 °C

Les mesures de conductivité effectuées sur le PT15C5 et le PT12C4 nous permettent, quant à elles, d'établir une relation entre le pouvoir complexant de la couronne et la conductivité ionique. En effet, le PT15C5 présente une phase cristalline moins importante que le PT12C4 et une  $T_g$  plus basse, donc il est à l'état pur plus flexible que le PT12C4. Cependant, en présence de sels de lithium il est moins conducteur. Comme on peut le voir dans le tableau 2.4.1, les valeurs de conductivité obtenues pour ce polymère à 90 °C sont plus faibles que celles du PT12C4 à 80 °C. Cette

observation est cependant corroborée par les valeurs de  $T_g$  des mélanges polymère - sel (tableau 2.4.2). En effet, les  $T_g$  des différents mélanges faits avec le PT15C5 sont toujours plus élevées que celles des mélanges faits avec le PT12C4, ce qui signifie que la présence de sel diminue la flexibilité du PT15C5 de façon plus prononcée. La baisse de flexibilité explique la baisse de conductivité. Des résultats similaires ont été obtenus dans d'autres cas et ils ont été expliqués principalement par la stabilité relative des différents complexes ion/éther-couronne<sup>(29)</sup>. Ainsi, plus le complexe formé est stable, meilleure est la conductivité ionique.

Des études de conductivité similaires ont été publiées dans la littérature. Par exemple, Allcock et al.<sup>(30)</sup> ont synthétisé des polyphosphazènes portant des chaînes oligo(oxyéthylène) de longueurs différentes. Les conductivités ioniques de ces polymères sont de grandeur semblable à celles obtenues dans notre laboratoire, mais elles sont obtenues à la température de la pièce. Le même groupe a aussi réalisé une étude impliquant des polyphosphazènes portant des groupements éther-couronne de différentes tailles et les meilleures conductivités ont été obtenues en combinant la présence du 12-couronne-4 avec celle de l'ion lithium.<sup>(31)</sup>

Andrei et al.<sup>(32)</sup> ont effectué des mesures de conductivité sur un polyphosphazènes portant le 12-couronne-4 en le dopant avec des sels de lithium, sodium et potassium. Encore une fois, les meilleures conductivités ont été obtenues avec les ions lithium.

## CONCLUSION

---

Ce travail de recherche a consisté en la synthèse et la caractérisation de dérivés du polythiophène. Un nouveau dérivé a été synthétisé, le poly(3-( $\omega$ -(2-(1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadécane))-méthoxyhexyloxy)-4-méthylthiophène) (PT15C5), qui est un polythiophène régiorégulier portant un groupement éther-couronne. Deux autres dérivés du même polymère ont été caractérisés, soient le poly(3-( $\omega$ -(2-(1,4,7,10-tétraoxacyclododécane))-méthoxyhexyloxy)-4-méthylthiophène) (PT12C4) et le poly(3-oligo(oxyéthylène)-4-méthylthiophène) (PT350) (figure I.6). Dans un premier temps, nous avons vu que le PT15C5 est un polymère

thermochrome et solvatochrome et que ces propriétés sont celles d'un polythiophène régiorégulier portant des chaînes latérales flexibles. Dans un deuxième temps, nous avons comparé le comportement ionochrome du PT12C4 et du PT15C5. Nous avons vu que le PT12C4 est plus sensible aux ions sodium alors que le PT15C5 est plus sensible aux ions potassium. Dans les deux cas, ceci est le résultat de la formation de complexes stables de stœchiométrie 2 : 1, entre la couronne et l'ion respectif.

Suite à ces études, on a été en mesure de généraliser nos résultats et de préconiser le comportement d'un troisième polymère (hypothétique) portant un groupement 18-couronne-6. Selon nous, ce polymère serait plus sensible aux ions rubidium, en solution. Dans un troisième temps, nous avons mesuré la conductivité ionique des trois polythiophènes en présence de sels de lithium. En comparant les résultats obtenus pour le PT12C4 et le PT15C5, ces expériences nous ont permis de voir que lorsque l'ion lithium forme un complexe stable avec une couronne (la 12-couronne-4), la conductivité ionique du polymère est meilleure. Cependant, cette observation peut aussi être expliquée par l'augmentation moins importante de la  $T_g$  des mélanges du PT12C4 que celle des mélanges du PT15C5. Nous avons également vu que le PT350 est le meilleur conducteur ionique entre les trois polymères testés et ceci est probablement dû au fait qu'il est tout amorphe et qu'il possède une  $T_g$  plus basse que les autres.

Les polymères étudiés dans ces travaux montrent des propriétés ionochromes et thermochromes intéressantes. Le changement dans

l'absorption de lumière dans différentes conditions pourrait être exploité dans le design de senseurs thermiques ou d'ions pour différentes applications. De plus, leur comportement nous a amené à une meilleure compréhension des phénomènes d'ionochromisme.

## RÉFÉRENCES

- (1) T. Ito, H. Shirakawa, I. Ikeda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 12, 11, **1974**
- (2) a) W.J. Feast, J. Tsibouklis, K.L. Pouwer, L. Groenendaal, E.W. Meijer, *Polymer*, 37, 5017, **1997**; b) G. Schopf, G. Kossmehl, *Adv. Polym. Sci.*, 1, 129, **1997**; c) *Handbook of Conducting Polymers*, 2<sup>e</sup> éd., T.A. Skotheim, J.R. Reynolds, R.L. Elsenbaumer, Eds. Marcel Dekker, NY, **1997**; d) M. Leclerc, K. Faïd, *Adv. Mater.*, 9, 1087, **1997**; e) M. Ranger, D. Rondeau, M. Leclerc, *Macromolecules*, 30, 7686, **1997**.
- (3) *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4<sup>e</sup> ed., John Wiley and Sons, New-York, 9, 61-82, **1994**
- (4) L.H. Sperling, Introduction to physical polymer science, 2<sup>e</sup> édition, John Wiley and Sons, New-York, 566-571, **1992**.
- (5) a) R.L. Elsenbaumer, K.Y. Jen, O. Oboodi, *Synth. Met.*, 15, 169, **1986**; b) M.A. Sato, S. Takeda, K. Kaeriyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 873, **1986**; c) R. Sugimoto, S. Takeda, H.B. Gu, Y. Yoshino, *Chem. Express*, 1, 635, **1986**; d) S. Hotta, S.D.D.V. Rughooputh, A.J. Heeger, F. Wudl, *Macromolecules*, 20, 212, **1987**; e) M.R. Bryce, A. Chissel, P. Kathirgamanathan, D. Parker, N.M.R. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 466, **1987**; f) J. Roncali, R. Garreau, A. Yassar, P. Marque, F. Garnier, M. Lemaire, *J. Phys.*

- Chem.*, 91, 6706, **1987**; g) M. Leclerc, F. Martinez, G. Wegner, *Makromol. Chem.*, 190, 3105, **1989**; h) M. Feldhues, G. Kampf, H. Litterer, T. Mecklenburg, P. Wegener, *Synth. Met.*, 28, C487, **1989**; i) M. Leclerc, G. Daoust, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 273, **1990**; j) M. Leclerc, G. Daoust, *Macromolecules*, 24, 455, **1991**.
- (6) a) S. Hotta, M. Soga, N. Sonoda, *Synth. Met.*, 26, 267, **1988**; b) K. Faïd, R. Cloutier, M. Leclerc, *Macromolecules*, 26, 2501, **1993**; c) G. Heywang, F. Jonas, *Adv. Mater.*, 4, 116, **1992**.
- (7) K. Yoshino, S. Nakajima, M. Onoda, R. Sugimoto, *Synth. Met.*, 28, C419, **1989**.
- (8) a) S.D.D.V. Rughooputh, S. Hotta, A.J. Heeger, F. Wudl, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 25, 1071, **1987**; b) O. Inganäs, W.R. Salaneck, J.E. Osterholm, J. Laakso, *Synth. Met.*, 22, 395, **1988**; c) K. Tashiro, K. Ono, Y. Minagawa, M. Kobayashi, T. Kawai, K. Yoshino, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 29, 1223, **1991**; d) G. Zerbi, B. Chierichetti, O. Inganäs, *J. Chem. Phys.*, 94, 4646, **1991**; e) C. Roux, M. Leclerc, *Macromolecules*, 54, 2141, **1992**; f) K. Faïd, M. Frechette, M. Ranger, L. Mazerolle, I. Lévesque, M. Leclerc, T.A. Chen, R.D. Rieke, *Chem. Mater.*, 7, 1390, **1995**.
- (9) a) M. Leclerc, K. Faïd, *Adv. Mater.*, 9, 1087, **1997**; b) L.M. Goldenberg, I. Lévesque, M. Leclerc, M.C. Petty, *Macromolecules Rapid. Commun.*, 18, 733, **1997**; c) I. Lévesque, M. Leclerc,

- Macromolecules*, 30, 4347, **1997**; d) G. Daoust, M. Leclerc, *Macromol.*, 24, 455, **1991**; e) S.D.D.V. Rughooputh, S. Hotta, A.J. Heeger, F. Wudl, *J. Polym. Sci., Polym. Phys Ed.*, 25, 1071, **1987**; f) O. Inganäs, W.R. Salaneck, J.E. Osterholm, J. Laakso, *Synth. Met.*, 22, 395, **1988**; g) K. Tashiro, K. Ono, Y. Minagawa, M. Kobayashi, T. Kawai, K. Yoshino, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 29, 1223, **1991**; h) G. Zerbi, B. Chierichetti, O. Inganäs, *J. Chem. Phys.*, 94, 4646, **1991**; i) C.Roux, M. Leclerc, *Macromolecules*, 54, 2141, **1992**; j) K. Faïd, M. Frechette, M. Ranger, L. Mazerolle, I. Lévesque, M. Leclerc, T.A. Chen, R.D. Rieke, *Chem. Mater.*, 7, 1390, **1995**; k) R.D. McCulloch, S.P. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 11608, **1993**; l) K. Faïd, M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 5274, **1998**; m) M.J. Marsella, T.M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 12214, **1993**.
- (10) R. Sherbler, P. Grez, P.Cury, C. Veas, M. Menino, H. Gomez, R. Cordova, M.A. del Valle, *J. Electroanal. Chem.*, 430, 77, **1997**.
- (11) R.S. Becker, J.S. de Melo, A.L. Maçanita, F. Elisei, *J. Phys. Chem.*, 100, 18683, **1996**.
- (12) M. Fréchet, M. Belletête, J.Y. Bergeron, G. Durocher, M. Leclerc, *Macromol. Chem. Phys.*, 198, 1237, **1993**.
- (13) a) G. Gustafsson, O. Inganäs, W.R. Salaneck, J. Lawkso, M. Lopenen, T. Taka, J.-E. Österholm, H. Stubb, T. Hjertberg, *Conjugated Polymers* (J.L. Brédas, R. Silbey), Kluwer Academic

Publishers, Dordrecht, Norvège, **1991**, pp.315-355; b) C. Roux, J.Y. Bergeron, M. Leclerc, *Makromol. Chem.*, 194, 869, **1993**; c) N. DiCesare, M. Belletête, G. Durocher, M. Leclerc, *Chem. Phys. Lett.*, 275, 533, **1997**; d) N. DiCesare, M. Belletête, C. Marrano, G. Durocher, M. Leclerc, *J. Phys. Chem. A.*, 103, 803, **1999**; e) N. DiCesare, M. Belletête, G. Durocher, M. Leclerc, *J. Phys. Chem. A.*, 103, 803, **1999**.

- (14) I. Lévesque, M. Leclerc, *Chem. Mater.*, 12, 2843, **1996**.
- (15) I. Lévesque, Propriétés ionochromes et photochromes de dérivés du polythiophène, Université de Montréal, Montréal, **1998**.
- (16) a) C.J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 2495, **1967**; b) C.J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 7017, **1967**. c) C.J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 391, **1970**.
- (17) David R. Lide, Handbook of chemistry and physics, 72<sup>e</sup> édition, CRC Press, Boston, É.U., **1991-1992**, p. 12-8.
- (18) H. Abdoul-Carime, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 94 (16), 2407, **1998**.
- (19) I.M. Ismail, J.R. Owen, *Solid State Ionics*, 85, 163, **1996**.
- (20) D. Baril, travaux non publiés, université de Montréal.
- (21) I. Lévesque, Propriétés ionochromes et photochromes de dérivés du polythiophène, Université de Montréal, Montréal, **1998**, B1.
- (22) W. Johnstone, M. M. Rose, *Tetrahedron*, 35, 2169, **1979**.
- (23) C. Roux, Thèse de doctorat, Université de Montréal, **1994**.

- (24) M. S. Islam, R. A. Pethrick, D. Pugh, M. J. Wilson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 94(1), 39, **1998**.
- (25) P. R. Mallinson, M. R. Truter, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1818, **1972**.
- (26) L. X. Dang, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 6954, **1995**.
- (27) S. Flink, B. A. Boukamp, A. van den Berg, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 4652, **1998**.
- (28) P. Bäuerle, S. Scheib, *Adv. Mater.*, 5, 848, **1993**.
- (29) a) J.M.G. Cowie, K. Sadaghianizadeh, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 9, 387, **1988**; b) J.E. Denness, D. Parker, H. St.V.A. Hubbard, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1445, **1994**; c) L. Collie, J.E. Denness, D. Parker, F. O'Carroll, C. Tachon, *J. Chem. Soc. Perkins Trans. 2*, 1748, **1993**.
- (30) H.R. Allcock, M.E. Napierala, D.L. Olmeijer, C.G.Cameron, S.E. Kuharcik, C.S. Reed, S.J.M. O'Connor, *Electrochem. Acta*, 43, 1145, **1998**.
- (31) H.R. Allcock, D.L. Olmeijer, S.J. O'Connor, *Macromolecules*, 31, 753, **1998**.
- (32) M. Andrei, J.M.G. Cowie, P. Prospero, *Electrochem. Acta*, 37, 1545, **1992**.