

Université de Montréal

Méthode de synthèse et caractérisation de polymères modèles contenant
le pyrène en vue d'applications en opto-électronique.

Par

Ernesto Rivera-García

Département de chimie

Faculté des arts et des sciences

Thèse présentée à la faculté des études supérieures

en vue de l'obtention du grade de

Philosophæ Doctor (Ph.D.)

en chimie

Juillet, 2001

© Ernesto Rivera-García, 2001



QD

3

U54

2001

v. 036

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée:

Méthode de synthèse et caractérisation de polymères modèles contenant
le pyrène en vue d'applications en opto-électronique.

présentée par
Ernesto Rivera-García

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes :

Professeur James D. Wuest.....	président-rapporteur
Professeur Richard Giasson.....	directeur de recherche
Professeur Julian X. Zhu.....	co-directeur de recherche
Professeur Françoise M. Winnik.....	membre du jury
Professeur Jean Duhamel.....	examineur externe

Thèse acceptée le :

Sommaire

Une série de nouveaux poly(pyrènylacétylènes), dans certains cas avec un haut degré de conjugaison, a été synthétisée à partir du 1-éthynylpyrène, du (1-triméthylsilyl-éthynyl)pyrène, du 1-buta-1,3-diynylpyrène et du 1-(4-(triméthylsilanyl)-buta-1,3-diynyl)pyrène. Les polymérisations ont été menées à bien en utilisant des catalyseurs à base de W pour les monomères non-silylés et des catalyseurs de Ta pour les polymères silylés. Des poly(1-éthynylpyrène)s solubles avec une masse molaire élevée (jusqu'à $M_w = 400\ 000$) ayant une géométrie *trans* ont été obtenus avec un très bon rendement, tandis que les monomères non-silylés ont donné des oligomères possédant des propriétés optiques intéressantes. Tous les polymères sont thermiquement stables à des températures allant jusqu'à 380°C. Le *trans*-poly(1-éthynylpyrène) est apparemment cristallin et possède une température de fusion de 330°C. Les longueurs d'ondes d'absorption maximale de plus basse énergie et de "cut off" pour le *trans*-poly(1-éthynylpyrène) de plus haute masse molaire atteignent 580 et 800 nm, respectivement, ce qui indique que la chaîne principale du polymère possède un haut degré de conjugaison. Tous les polymères sont photoluminescents et la fluorescence provient exclusivement des groupes pyrényles pendants et non d'autres chromophores.

D'autre part, on a mené à bien la synthèse et la caractérisation de poly(1-éthynylpyrène) ayant une structure *cis*-transoïdale, en utilisant le (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)C≡C-Ph comme catalyseur et le méthylaluminoxane (MAO) comme cocatalyseur. Des masses molaires

jusqu'à 24 000 et des polydispersités entre 1.3 et 2.6 ont été obtenues. Les *cis*-poly(1-éthynylpyrène)s sont solubles dans le THF et d'autres solvants organiques et ont une haute stabilité thermique avec un T_{10} de 392°C. Le maximum d'absorption et le "cutoff" sont aux longueurs d'onde de 537 et 680 nm, respectivement. Les spectres de fluorescence des polymères *cis* ont révélé la présence de fortes interactions intramoléculaires entre les groupes pyrène pendants. Tous les polymères ont été caractérisés par spectroscopie IR, RMN- ^1H , RMN- ^{13}C et Raman, ainsi que par diffraction de rayons X. Les propriétés des polymères *cis* obtenus ont été comparées avec celles de leurs homologues *trans*.

Finalement, on a étudié en profondeur les propriétés optiques et photophysiques du *cis* et du *trans*-poly(1-éthynylpyrène) ainsi que du 1,3-di(1-pyrényl)butadiène ou di(1-éthynylpyrène), un dimère synthétisé comme modèle, en utilisant le pyrène comme point de référence. Les études d'absorption ont montré que le *trans*-poly(1-éthynylpyrène) possède une étendue de conjugaison plus longue que son analogue *cis*. D'autre part, les études de fluorescence des trois composés à différentes concentrations révèlent l'existence de bandes d'émission de complexes "excimères statiques" qui indiquent la présence de fortes interactions intramoléculaires entre les groupes pyrényles pendants. Les profils des durées de vie des espèces excitées, conjointement avec les études de fluorescence, montrent que ces interactions se produisent à l'état fondamental.

Table des matières

Sommaire	iii
Table de matières	v
Liste de tableaux	x
Liste de schémas	xii
Liste des figures	xiii
Liste des abréviations	xvi
Remerciements	xix

Chapitre 1. Introduction

1.1 Polymères conducteurs et électroluminescents	1
1.1.1 Les polymères conducteurs	1
1.1.2 Polaron et bipolaron	5
1.1.3 Photoluminescence.....	9
1.1.4 Électroluminescence.....	15
1.1.5 Les diodes électroluminescentes.....	16
1.1.6 Les polymères électroluminescents.....	25
1.2 Le polyacétylène dopé	28
1.2.1 Le polyacétylène : synthèse et conductivité électrique.....	29
1.2.2 Les poly(arylacétylènes).....	31
1.3 Polymères contenant des unités de pyrène	35
1.3.1 Polymères contenant le groupe pyrényle.....	35

1.3.2 Polymères marqués avec des unités de pyrène.....	39
1.4 Références bibliographiques.....	40

Chapitre 2.- Synthèse et caractérisation de nouveaux polyacétylènes mono et disubstitués contenant des groupes pendants 1-pyrényle

2.1 Introduction.....	44
2.2 Résultats et discussion.....	47
2.2.1 Synthèse des monomères.....	47
2.2.2 Synthèse des polymères.....	52
2.2.3 Caractérisation des polymères.....	56
2.2.4 Propriétés thermiques et optiques des polymères.....	63
2.3 Conclusion.....	68
2.4 Références bibliographiques.....	69

Chapitre 3.- Synthèse et caractérisation du *cis*-poly(1-éthynylpyrène) en utilisant (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)C≡CPh / MAO comme catalyseur. Une étude comparative entre le *cis*- et le *trans*-poly(1-éthynylpyrène)

3.1 Introduction.....	72
3.2 Résultats et discussion.....	78
3.2.1 Synthèse des polymères.....	78
3.2.2 Caractérisation des polymères.....	84

3.2.3 Propriétés thermiques et optiques des polymères.....	94
3.3 Conclusion.....	101
3.4 Références bibliographiques.....	102
Chapitre 4.- Propriétés optiques et photophysiques du <i>cis</i>- et du <i>trans</i>-poly(1-éthynylpyrène)	
4.1 Aspects photophysiques des excimères du pyrène.....	104
4.2 Résultats et discussion.....	108
4.2.1 Synthèse d'un oligomère modèle avec DP = 2 ou DEP.....	108
4.2.2 Propriétés optiques et photophysiques du pyrène.....	110
4.2.3 Propriétés optiques et photophysiques du DEP.....	118
4.2.4 Propriétés optiques et photophysiques du <i>trans</i> -PEP.....	125
4.2.5 Propriétés optiques et photophysiques du <i>cis</i> -PEP.....	131
4.2.6 Comparaison des propriétés optiques et photophysiques des systèmes étudiés avec celles de polymères contenant le fluorophore pyrène rapportés dans des travaux précédents.....	135
4.3 Conclusion.....	137
4.4 Références bibliographiques.....	139
Chapitre 5.- Conclusion.....	140

Chapitre 6.- Partie expérimentale

6.1 Notes générales sur la partie synthétique.....	143
6.1.1 Produits de départ et solvants.....	143
6.1.2 Instrumentation.....	143
6.1.3 Chromatographie.....	144
6.2 Synthèse des monomères.....	144
6.2.1 Synthèse du 1-iodopyrène.....	144
6.2.2 Synthèse du 1-(triméthylsilyléthynyl) pyrène.....	146
6.2.3 Synthèse du 1-éthynylpyrène.....	147
6.2.4 Synthèse du 1-(4-triméthylsilyl)-buta-1,3-diynyl)pyrène.....	149
6.2.5 Synthèse du 1-butadiynylpyrène.....	150
6.3 Caractérisation des polymères.....	152
6.3.1 Spectroscopie des polymères et analyse élémentaire.....	152
6.3.2 Chromatographie d'exclusion stérique.....	153
6.4 Détermination des propriétés thermiques.....	153
6.4.1 Analyse thermogravimétrique.....	153
6.4.2 Analyse calorimétrique différentielle.....	154
6.5 Détermination des propriétés optiques.....	154
6.5.1 Spectroscopie d'absorption UV-visible des polymères.....	154
6.5.2 Spectroscopie de fluorescence.....	154
6.5.3 Détermination des durées de vie.....	155

6.6 Synthèse des polymères.....	157
6.6.1 Synthèse des polymères non-silylés.....	157
6.6.2 Synthèse des polymères silylés.....	159
6.6.3 Synthèse du <i>cis</i> -poly(1-éthynylpyrène) en utilisant (1-Me-Ind)Ni(PPh ₃) (C≡CPh) / MAO comme catalyseur.....	162
6.6.4 Synthèse du <i>cis</i> -poly(1-éthynylpyrène) en utilisant Rh ₂ nbd ₂ Cl ₂ comme catalyseur.....	164
6.6.5 Synthèse du 1,3-di(1-pyrényl)butadiène ou di(1-éthynylpyrène) DEP.....	165
6.7 Synthèse du 1,3,5-tris(1-pyrényl) benzène.....	167
6.8 Références bibliographiques.....	168
A1.-ANNEXE 1.....	169

Liste de tableaux

Tableau 1-1 Conductivités des métaux et des polymères dopés.....	4
Tableau 1-2 Déplacements chimiques des protons vinyliques en RMN- ¹ H pour les différentes configurations du poly(phénylacétylène).....	32
Tableau 1-3 Propriétés de polyacétylènes contenant des groupes aromatiques condensés produits avec WCl ₆	34
Tableau 2-1 Conditions de polymérisation et résultats.....	55
Tableau 2-2 Propriétés thermiques des polymères.....	64
Tableau 2-3 Propriétés optiques des polymères.....	66
Tableau 3-1 Résultats de la polymérisation du 1-éthynylpyrène avec (1-Me-Ind)Ni(PPh ₃)C≡C-Ph / MAO.....	82
Tableau 3-2 Comparaison des résultats obtenus avec (1-Me-Ind)Ni(PPh ₃)C≡C-Ph / MAO avec ceux obtenus avec d'autres catalyseurs.....	83
Tableau 3-2a Fréquence de la bande (ν _{C=C}) pour le <i>trans</i> -polyacétylène en fonction de la longueur de chaîne (N _{C=C}) et la longueur d'onde d'excitation.....	89
Tableau 3-2b Bandes Raman pour les polymères analogues, le <i>cis</i> et <i>trans</i> -PENAP, ainsi que pour les polymères de cette étude, le <i>cis</i> et <i>trans</i> -PEP.....	92

Tableau 3-3 Propriétés optiques et thermiques des différents polymères.....	100
Tableau 4-1 Description des processus photophysiques.....	107
Tableau 4-2 Paramètres des décroissance de fluorescence des différentes composés dans le THF.....	130
Tableau 6-1 Concentration des solutions des espèces étudiées.....	156
Tableau 6-2 Polymérisation des monomères non-silylés.....	158
Tableau 6-3 Polymérisation des monomères silylés.....	160

Liste de schémas

Schéma 1-1 Synthèse du polyacétylène via une réaction de métathèse.....	30
Schéma 1-2 Méthode Durham pour la synthèse du polyacétylène <i>cis</i>	31
Schéma 1-3 Synthèse de 4 et 6	36
Schéma 1-4 Synthèse du bipyrényle et terpyrényle.....	37
Schéma 1-5 Synthèse du PTHPy.....	37
Schéma 1-6 Synthèse du PEEK-pyrène.....	38
Schéma 2-1 Synthèse des monomères.....	48
Schéma 2-2 Produits et sous-produits du couplage.....	50
Schéma 2-3 Synthèse de 14 via monobromation du pyrène.....	51
Schéma 2-4 Synthèse de 15 à partir de 1-acétylpyrène.....	51
Schéma 2-5 Synthèse des polymères.....	53
Schéma 3-1 Synthèse du catalyseur.....	74
Schéma 3-2 Polymérisation du 1-éthynylpyrène en utilisant différents catalyseurs.....	80
Schéma 3-3 Obtention du cyclotrimère.....	80
Schéma 4-1 Synthèse du 1,3-di(1-pyrényl)butadiène ou di(1-éthynylpyrène) DEP.....	109

Liste de figures

Figure 1-1 Premiers polymères conducteurs connus.....	1
Figure 1-2 Polymères conducteurs.....	3
Figure 1-3 Largeur de bande interdite ou "band gap" (E_g).....	5
Figure 1-4 Formation de polarons et bipolarons.....	7
Figure 1-5 Niveaux d'énergie associés à la création de polarons et bipolarons.....	8
Figure 1-6 Diagramme de Jablonski.....	12
Figure 1-7 Cellules à doubles couches.....	16
Figure 1-8 Cellule monocouche.....	19
Figure 1-9 Matériaux transporteurs d'électrons.....	20
Figure 1-10 Matériaux transporteurs de trous.....	21
Figure 1-11 Colorants verts.....	22
Figure 1-12 Colorants bleus.....	23
Figure 1-13 Colorants rouges.....	24
Figure 1-14a Polymères électroluminescents.....	25
Figure 1-14a Copolymères électroluminescents.....	26
Figure 1-15 Géométries pour le polyacétylène.....	29
Figure 1-16 Structure d'un soliton.....	29
Figure 1-17 Structures des polyarylacétylènes.....	32
Figure 2-1 Polymères modèles.....	46
Figure 2-2 Spectres RMN- ^1H à l'état solide des polymères obtenus.....	59

Figure 2-3 Spectres RMN- ¹³ C à l'état solide des polymères obtenus.....	62
Figure 2-4 Spectres de fluorescence et d'absorption des polymères obtenus.....	67
Figure 3-1 Structures du NiC et MAO.....	73
Figure 3-2 Mécanisme de polymérisation d'alcynes par métathèse.....	76
Figure 3-3 Mécanisme de polymérisation d'alcynes par insertion	77
Figure 3-4 Spectres IR des polymères.....	85
Figure 3-5 Spectres RMN- ¹³ C à l'état solide des polymères obtenus.....	87
Figure 3-6 Spectres Raman des polymères.....	93
Figure 3-7 Spectres d'absorption et de fluorescence des polymères.....	97
Figure 3-8a Modèle de structure pour le <i>trans</i> -PEP.....	98
Figure 3-8b Modèle de structure pour le <i>cis</i> -PEP.....	99
Figure 4-1 Processus de formation d'excimères.....	106
Figure 4-2 Spectre d'absorption du pyrène dans le THF [94 mg/l].....	112
Figure 4-3 Spectre d'absorption du pyrène dans le THF [2.35 mg/l].....	113
Figure 4-4 Spectre de fluorescence du pyrène dans le THF [0.293 mg/l].....	114
Figure 4-5 Spectre de fluorescence du pyrène dans le THF [1.1 g/l].....	115
Figure 4-6 Spectre d'excitation du pyrène dans le THF [1.1 g/l].....	116
Figure 4-7 Décroissances de fluorescence du pyrène dans le THF [1.1 g/l].....	117
Figure 4-8 Spectres d'absorption du DEP, du <i>trans</i> -PEP et du <i>cis</i> -PEP dans le THF.....	121

Figure 4-9 Spectres de fluorescence du DEP, du <i>trans</i> -PEP et du <i>cis</i> -PEP dans le THF.....	122
Figure 4-10 Spectres d'excitation du DEP dans le THF [1.96 mg/l].....	123
Figure 4-11 Décroissances de fluorescence du DEP dans le THF [2.12 mg/l].....	124
Figure 4-12 Spectres d'excitation du <i>trans</i> -PEP dans le THF [1.46 mg/l].....	128
Figure 4-13 Décroissance de fluorescence du <i>trans</i> -PEP dans le THF [2.55 mg/l].....	129
Figure 4-14 Spectres d'excitation du <i>cis</i> -PEP dans le THF [3.43 mg/l].....	133
Figure 4-15 Décroissance de fluorescence du <i>cis</i> -PEP dans le THF [3.28 mg/l].....	134

Liste des abréviations

BDP	1-Buta-1,3-diynylpyrène
[Cat]	Concentration de catalyseur
cd/m²	Chandelle par mètre carré
[Co-cat]	Concentration de co-catalyseur
COD	cyclooctadiènyle
DEP	Di(1-éthynylpyrène)
DP	Degré de polymérisation
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
EP	1-Ethynylpyrene
eV	Electron-volt
IE	Impact électronique
IR	Infrarouge
ITO	Oxyde d'indium et étain
[M]	Concentration de monomère
MALDI-TOF	"Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation"
MAO	Poly(oxyde de méthylalane)
M_n	Masse moléculaire moyenne en nombre
M_w	Masse moléculaire moyenne en poids
nbd	norbornadiènyle
NiC	Complexe de nickel (1-Me-Ind)Ni(PPh ₃)C≡C-Ph
PA	Polyacétylène

PAF	Poly(alkylfluorène)
PAn	Polyaniline
PAT	Poly(alkylthiophène)
PBD	Polybutadiène
PBDP	Poly(1-buta-1,3-diynylpyrène)
PE	Polyéthylène
PEEK	Poly(phényl éther cétone)
PENAP	Poly(α -éthynyl naphthalène)
PEP	Poly(1-éthynylpyrène)
PMMA	Poly(méthacrylate de méthyle)
PNS	Poly(nitruure de soufre)
PP	Poly(p-phénylène)
PPV	Poly(p-phénylvinylène)
PPy	Polypyrrole
PT	Polythiophène
PTHPy	Poly(tétrahdropyrène)
PTMSBDP	Poly(1-(4-(triméthylsilyl)buta-1,3-diynyl)pyrène)
PTMSEP	Poly(1-(triméthylsilyléthynyl)pyrène)
PVC	Poly(vinylchloride)
PVK	Poly(<i>N</i> -vinyl carbazole)
PyBMA	1-pyrenylbutyl methacrylate
PyMAE	allyl-(1-pyrénylmethyl) ether

PyMMA	1-pyrenylméthyl methacrylate
PyMMS	4-(1-pyrényl)méthoxyméthyl styrène
RMN	Résonance magnétique nucléaire
S/cm	Siemen par centimètre
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique
SM BR	Spectrométrie de masse à basse résolution
TBAHSO₄	Bisulphate de tetra(n-butyl)ammonium
T_g	Température de transition vitreuse
TGA	Analyse thermogravimétrique
THF	Tétrahydrofurane
T_m	Température de fusion
TMS	triméthylsilyle
TMSBDP	1-(4-(Triméthylsilyl)buta-1,3-diynyl)pyrène
TMSEP	1-(Triméthylsilyléthynyl)pyrène
T₁₀	Température à laquelle le polymère perd 10 % de sa masse
UV-vis	Ultraviolet-visible
λ_{em}	Longueur d'onde du maximum d'émission
λ_{exc}	Longueur d'onde du maximum d'excitation
λ_{max}	Longueur d'onde du maximum d'absorption
τ	Durée de vie
Ω	Ohm

Remerciements

Je voudrais remercier mon directeur de recherche le Professeur Richard Giasson pour m'avoir accueilli dans son groupe de recherche et m'avoir donné un projet intéressant. Son amitié et son support ont rallumé ma motivation et m'ont encouragé à faire mon mieux.

Je remercie aussi mon co-directeur le Professeur Julian Zhu pour m'avoir reçu dans son groupe, pour ses conseils et tout l'aide qu'il m'a offerte. Le fait d'avoir eu deux directeurs de recherche a été très positif et a enrichi énormément ma formation. Je leur serai toujours reconnaissant.

Je voudrais remercier le Professeur Davit Zargarian et Mme Ruiping Wang pour avoir collaboré avec nous. Ceci nous a permis de mener à bien des polymérisations avec un catalyseur synthétisé qu'ils ont développé. Nous avons fait ensemble un excellent travail.

De façon très spéciale, je voudrais remercier le Dr Michel Belletête pour m'avoir guidé et appris les principes de la spectroscopie de fluorescence. Je ne voudrais pas passer sous silence son appui, sa patience, son temps et sa gentillesse. De même, je voudrais remercier le Professeur Gilles Durocher pour nous avoir permis de travailler dans son laboratoire et pour son aide lors de la détermination des propriétés optiques de mes polymères.

Je voudrais remercier le Dr H. J. Räder de l'Institut Max Planck pour son aide dans l'enregistrement des spectres de RMN- ^1H et ^{13}C à l'état solide de polymères; M. Luis Enrique López Durán, stagiaire mexicain, pour son aide dans la synthèse des produits de départ; M. Hugo Bélisle pour l'enregistrement des spectres Raman; Martin Morrissette pour les analyses élémentaires; le Professeur François Brisse et le Dr Michel Simard pour les études de diffraction de rayons X.

Je tiens à remercier mes collègues du groupe Giasson et du groupe Zhu pour leurs conseils et les moments passés ensemble, spécialement Dominik "doudoune" Herbart, Élise Rioux, Damien Avoce, Véronic Deslauriers et Wilms Baille, pour leur amitié et leur support moral pendant ces quatre ans et pour avoir corrigé mon français lors de la rédaction de ma thèse et de mes travaux de session.

Je voudrais remercier aussi mes collègues des autres groupes, mes collègues de démonstrations, mes étudiants, mes chefs d'enseignement et toutes les personnes qui d'une façon ou d'une autre ont rendu heureux mon séjour au département de chimie, spécialement Hicham Cavalié et Martin Lachapelle.

Merci aussi à mon directeur de recherche du IIM-UNAM au Mexique, le Dr Sergei Fomine pour m'avoir encouragé à faire mes études au Canada, mais surtout pour son appui professionnel et moral en tout moment, malgré la distance.

Je voudrais remercier aussi la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la Universidad Nacional Autónoma de México pour son support financier.

Finalement je voudrais remercier l'Université de Montréal pour tout ce qu'elle m'a offert;

"l'UNAM t'a confié un gars rêveur et tu lui as rendu un Ph.D."

*Au bon Dieu: pour m'avoir donné la foi et le courage
nécessaires pour mener à terme mes études*

*À ma famille: pour leur amour et leur
soutien moral malgré la distance.*

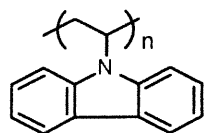
*À mes meilleurs amis pour leurs
encouragements et leur affection.*

Chapitre 1. Introduction

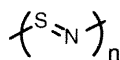
1.1 Les polymères conducteurs et électroluminescents

1.1.1 Les polymères conducteurs

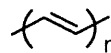
Les polymères ont été considérés pendant des années comme des matériaux isolants. Cependant, ce concept a changé lors de la découverte de certains polymères qui possèdent une bonne conductivité électrique. Des polymères tels que le poly(N-vinylcarbazole)¹ (**PVK**) sont photoconducteurs, c'est à dire qu'ils conduisent faiblement l'électricité sous l'influence de la lumière et ils sont utilisés dans l'industrie de l'électrophotographie.² Au début des années 70, il a été découvert que certains polymères tels que le poly(nitrure de soufre) (**PNS**) et le polyacétylène (**PA**) deviennent hautement conducteurs en présence de certains additifs ou dopants (Figure 1-1).



PVK



PNS



PA

Figure 1-1. Premiers polymères conducteurs connus

Cette découverte a déclenché une série de recherches pour élucider le mécanisme de conduction et pour l'appliquer à la construction de batteries légères.³ Même si la compréhension du mécanisme de conduction reste évasive, on a observé que certaines caractéristiques structurales des polymères sont fortement reliées à la conductivité :

1.- Délocalisation. Un système π conjugué étendu est presque toujours nécessaire pour favoriser la conductivité dans une chaîne polymère. Dans quelques cas, la charge peut être transférée à travers des empilements de systèmes aromatiques.

2.- Dopage. Les dopants peuvent être des accepteurs d'électrons, tels que le AsF_5 ou les halogènes, ou bien des donneurs d'électrons comme les métaux alcalins. La conductivité varie avec la concentration du dopant. Le dopage peut aussi entraîner un réarrangement des doubles liaisons dans des polymères non conjugués pour générer un système conducteur conjugué.

3.- Morphologie. La conductivité est influencée par des facteurs conformationnels et configurationnels, ainsi que par la cristallinité.

Les polymères π conjugués sont des isolants dans leur état neutre, mais ils deviennent des conducteurs après dopage. Parmi ces polymères, le polyacétylène⁴ figure comme le plus conjugué et le meilleur conducteur. Par contre, son insolubilité, son instabilité à l'air ainsi

que son infusibilité compliquent la mise en œuvre du polymère et empêchent son utilisation comme matériau fonctionnel. D'autres polymères conducteurs ont alors été envisagés soit le polyaniline (**PAn**), le polypyrrole (**PPy**), le polythiophène (**PT**), le poly(*p*-phénylène) (**PP**) et le poly(phénylvinylène) (**PPV**), ainsi que certains dérivés de ceux-ci (Figure 1-2).

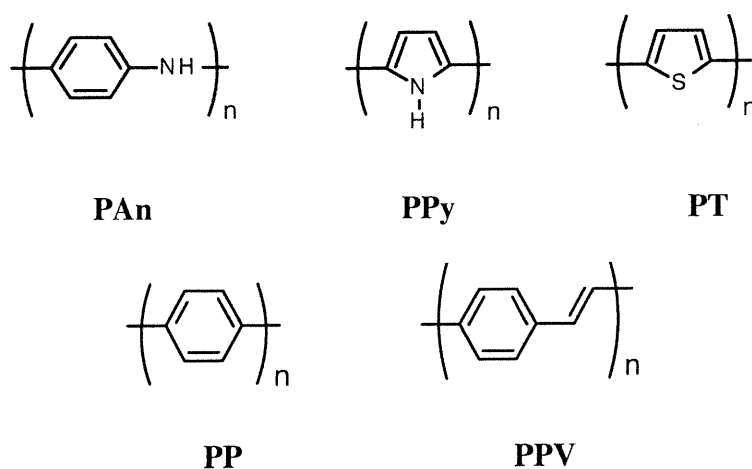


Figure 1-2. Polymères conducteurs

Le dopage est nécessaire pour élever la conductivité de ces polymères à des niveaux pratiques. Parmi les dopants typiques, on trouve souvent le AsF_5 et le I_2 , lesquels sont réduits respectivement en AsF_6^- et I_3^- . Certains polymères conducteurs peuvent aussi être synthétisés sous la forme de films continus à partir d'une solution de monomères par électropolymérisation.⁵

La conductivité (σ) est exprimée en Siemens par centimètre (S/cm). Les matériaux sont classés comme isolants quand ils possèdent une conductivité $\sigma < 10^{-8}$ S/cm, semi-conducteurs quand $10^{-7} \leq \sigma \leq 10^{-1}$ S/cm et conducteurs quand $\sigma > 10^2$ S/cm. Certains polymères montrent des conductivités proches de celles des métaux (Tableau 1-1).

Tableau 1-1. Conductivités des métaux et des polymères dopés

Matériau	Conductivité (S/cm)
Cuivre	5.8×10^5
Or	4.1×10^5
Polyacétylène	$10^3 - 10^5$
Poly(nitrure de soufre)	$10^3 - 10^4$
Poly(p-phénylène)	10^3
Poly(p-phénylènevinylène)	10^3
Polyaniline	$10^2 - 10^3$
Polypyrrole	$10^2 - 10^3$
Polythiophène	10^2

Il faut signaler que les polymères les plus stables ne sont pas nécessairement aussi conducteurs que le polyacétylène, mais leur conductivité est acceptable pour des

applications commerciales. De plus, la densité de ces polymères, autour de 1 g/cm^3 , est plus basse que celle des métaux (8.92 g/cm^3 pour Cu et 19.3 g/cm^3 pour Au). Ils constituent une alternative de premier choix pour les applications nécessitant des matériaux légers, telles que les batteries, les transistors de couches minces, les diodes électroluminescentes et les matériaux anti-statiques.⁶

1.1.2 Polarons et bipolarons

Les matériaux à l'état solide possèdent une bande de valence (BV) où se trouvent tous les électrons et une bande de conduction (BC) avec des orbitales libres où les électrons peuvent se déplacer librement. La différence d'énergie entre ces bandes constitue la largeur de la bande interdite ou "band gap" (E_g), qui peut influencer les propriétés électriques des matériaux organiques (Figure 1-3).

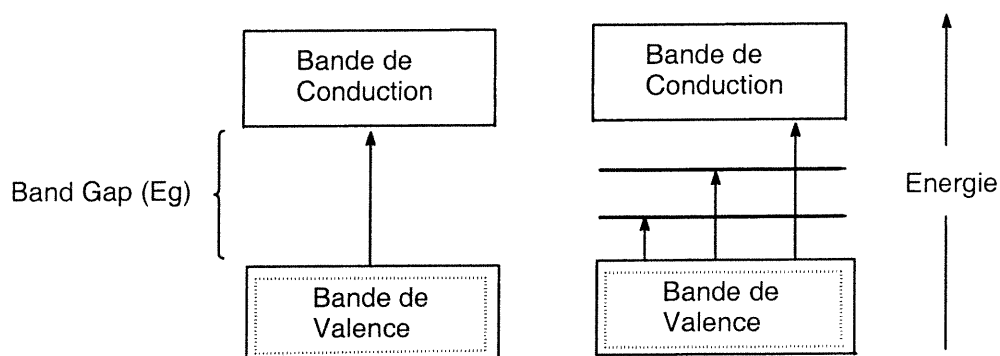


Figure 1-3. Largeur de la bande interdite ou "band gap" (E_g)

Quand la largeur de bande interdite E_g est supérieure à 2 eV le composé est considéré comme un isolant, quand $0 < E_g < 2$ eV le composé est semi-conducteur et quand $E_g \leq 0$ le composé est conducteur. Une valeur négative de E_g signifie que les deux bandes se superposent comme dans le cas des métaux de transition qui sont fortement conducteurs.⁷

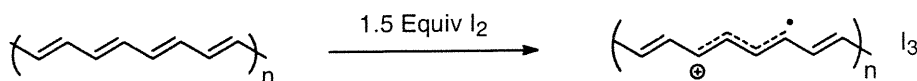
Les polymères π -conjugués non-dopés sont généralement des isolants car la largeur de la bande interdite est trop grande (Figure 1-3, illustration de gauche). Le dopage rend cependant ces polymères semi-conducteurs en créant des porteurs de charges (Figure 1-3, illustration de droite).

Pour les formes oxydées dans des systèmes π -conjugués non-dégénérés, les porteurs de charges sont des radicaux cations (polarons) ou des dications (bipolarons), tandis que leurs analogues négatifs sont créés par réduction. Lors de la première oxydation, un électron est arraché, ce qui crée un radical-cation qui peut se délocaliser sur plusieurs unités monomères (Figure 1-4). Si l'oxydation du polymère est poursuivie, on observe la création d'un dication qui peut lui aussi se délocaliser sur plusieurs unités répétitives.

Les différents niveaux d'énergie associés à la création de ces porteurs de charges sont illustrés à la Figure 1-5. Comme le polaron comporte une orbitale à moitié remplie, il est de spin 1/2 et présentera un signal en résonance paramagnétique électronique (RPE). Pour sa part, le bipolaron ne présente pas de signal en RPE, puisque le second électron a été

arraché. Il est à noter que les analogues négatifs des polarons et bipolarons peuvent être créés par réduction. La formation de ces nouvelles espèces génère également des nouvelles transitions électroniques dans la portion du spectre électromagnétique entre l'ultraviolet et le proche-infrarouge (électrochromisme). Un polymère avec une faible largeur de bande interdite, E_g , sera coloré avant dopage et présentera une absorption dans la région la moins énergétique du spectre comparativement à un polymère avec une largeur de bande interdite plus grande. Le dopage oxydant produit des nouvelles absorptions de plus basse énergie, qui apparaîtront plutôt dans la région du proche infrarouge. La forme conductrice doit donc être très légèrement colorée ou bien transparente.⁸

a)



b)

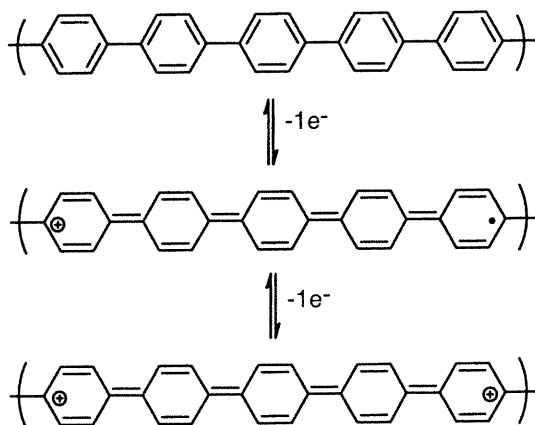


Figure 1-4. a) Formation de polarons; b) formation de bipolarons

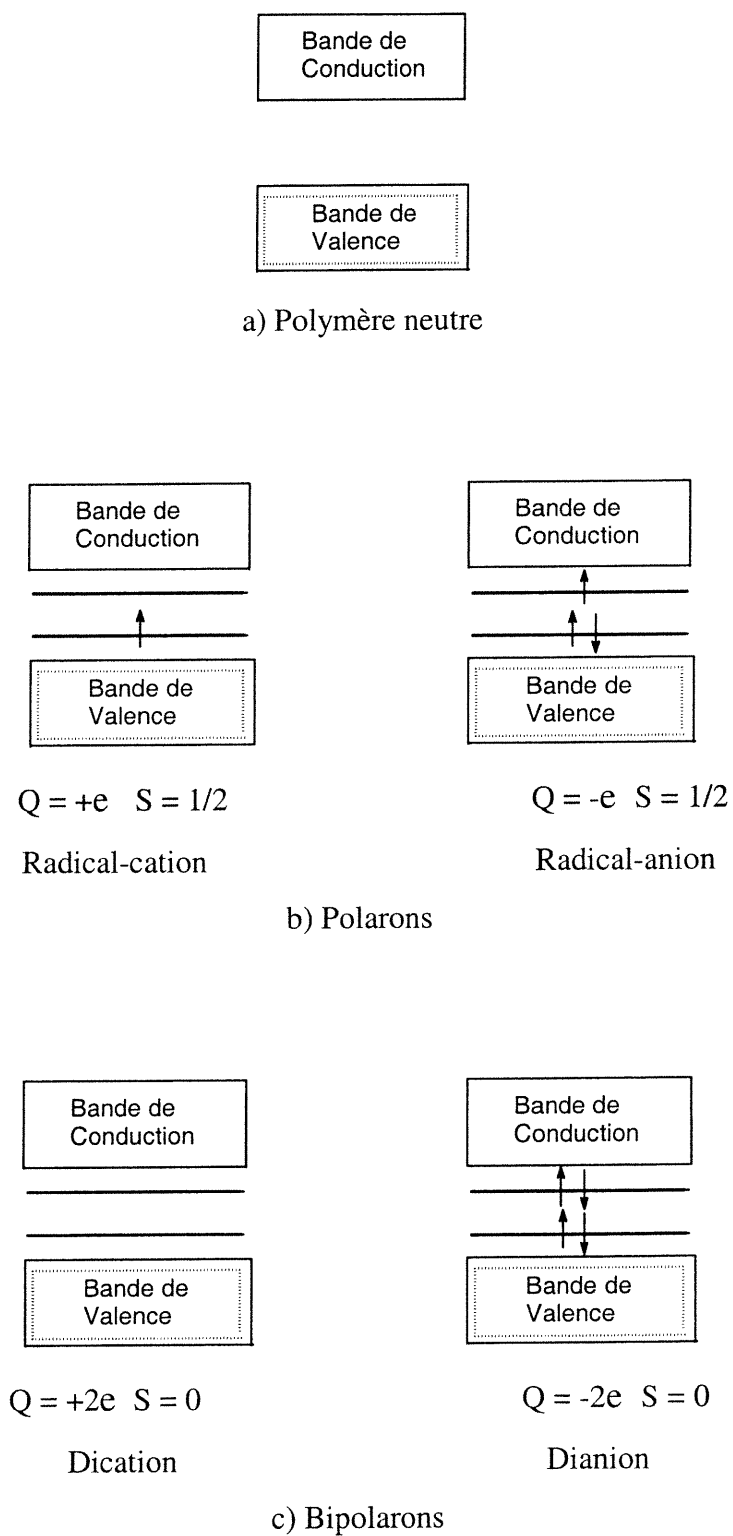


Figure 1-5. Niveaux d'énergie associés à la création de polarons et bipolarons

Certains polymères conducteurs possédant des chromophores excitables électriquement sont aussi électroluminescents et la formation de polarons (radicaux-cations et radicaux-anions) joue un rôle très important dans ce genre de polymères car l'émission de lumière dépend de la rencontre de ceux-ci (vide infra). Pour qu'un polymère soit électroluminescent il faut qu'il soit nécessairement conducteur. Pourtant un polymère non-conducteur possédant les chromophores appropriés peut être photoluminescent.⁹

1.1.3 Photoluminescence

La luminescence est une émission de lumière à partir d'une molécule excitée. Lorsque cette excitation est engendrée avec de la lumière, le phénomène se nomme photoluminescence. Lorsque l'excitation est produite électriquement ou via une réaction électrochimique, il s'agit alors d'électroluminescence.⁹

Dans une molécule, les électrons peuvent migrer d'une orbitale de plus basse énergie occupée à une orbitale inoccupée de plus haute énergie si on applique une énergie extérieure. Lorsque cela se produit, la molécule passe de l'état fondamental à un état excité. Dans un processus photochimique, cette énergie est fournie sous la forme de lumière. La lumière de n'importe quelle longueur d'onde (λ) a une valeur d'énergie définie par l'équation de Planck ($E = h\nu = hc/\lambda$) où ν est la fréquence de la lumière, h la constante de Planck et c représente la vitesse de la lumière. Étant donné que les niveaux d'énergie

sont quantifiés, l'énergie du photon requise pour promouvoir un électron d'une orbitale à une autre possède une valeur déterminée.

L'énergie des transitions électroniques se trouve dans la région visible du spectre électromagnétique ainsi que l'ultraviolet. Les bandes d'absorption s'expriment normalement en unités de longueur d'onde (nm). Si un composé absorbe dans le visible, il est alors coloré et possède la couleur complémentaire à celle qu'il absorbe, par exemple un composé qui absorbe dans le violet est jaune. La position d'une bande d'absorption dépend de la différence d'énergie entre les orbitales impliquées dans la transition électronique. Ainsi, un groupe fonctionnel simple comme C=C absorbe dans une région caractéristique. Un groupe qui absorbe est défini comme étant un chromophore.¹⁰

Types de transitions

Dans la plupart des molécules organiques, tous les électrons sont pairés à l'état fondamental. Dans les états excités cependant, deux électrons ne partagent plus la même orbitale et leurs spins peuvent être alignés ou opposés.

Quand l'état excité comporte deux électrons non pairés de même spin, il s'agit d'un état excité triplet. Quand ils possèdent des spins opposés, il s'agit plutôt d'un état excité singulet. En principe, pour chaque état excité singulet, il existe un état triplet

correspondant. Dans la majorité des cas, un état triplet possède une énergie moindre que son état singulet correspondant, selon la règle de Hund.

Le diagramme de Jablonski (Figure 1-6) représente tous les types de transitions électroniques. Les transitions singulet-triplet et triplet-singulet sont interdites car elles impliquent l'inversion d'un spin. Elles se produiront donc moins efficacement que les transitions singulet-singulet ou triplet-triplet qui sont permises. Finalement le passage d'un état plus énergétique à un état moins énergétique peut se produire selon des modes radiatifs (fluorescence, phosphorescence) ou non-radiatifs.

Types d'excitation

Les transitions électroniques impliquent la promotion d'un électron d'une orbitale pleine de basse énergie (n , π , σ) à une orbitale vide d'énergie plus élevée (π^* , σ^*). Pour les molécules organiques, il existe quatre types de transitions qui en ordre décroissant d'énergie sont:

- 1) $\sigma \rightarrow \sigma^*$ alcanes qui n'ont pas d'électrons n ou π .
- 2) $n \rightarrow \sigma^*$ alcools, amines etc.
- 3) $\pi \rightarrow \pi^*$ alcènes, aldéhydes, esters, etc.
- 4) $n \rightarrow \pi^*$ aldéhydes, cétones, esters, etc.

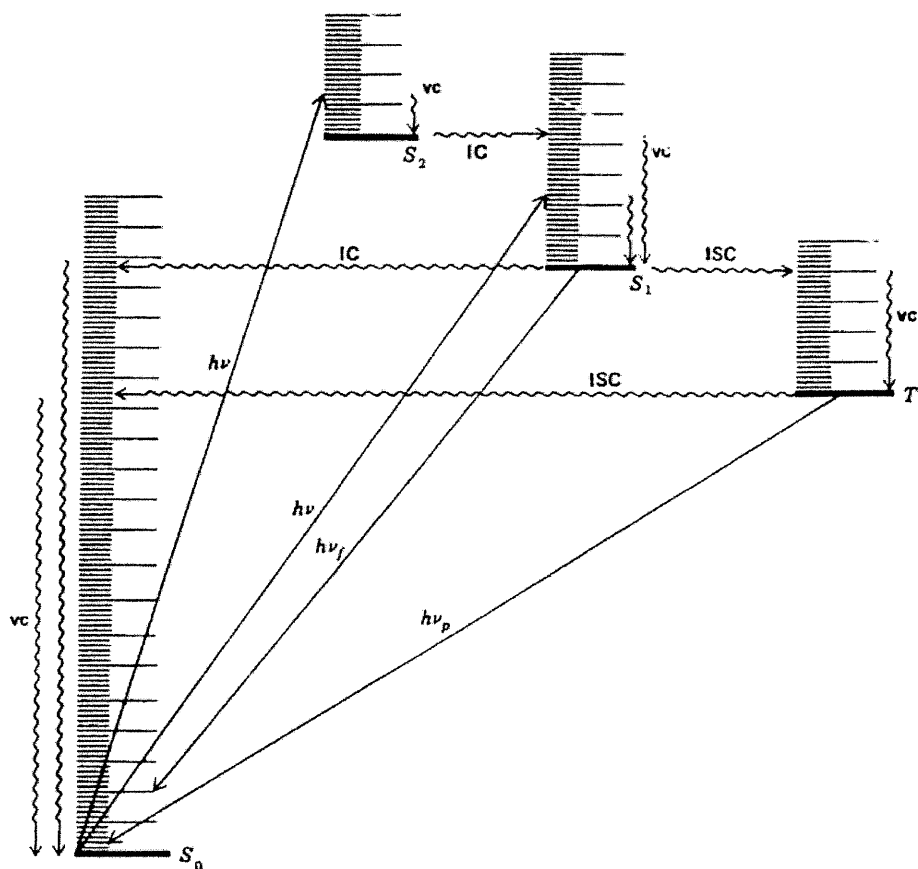
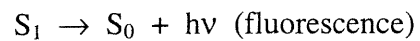


Figure 1-6. Diagramme de Jablonski: IC = Conversion interne (non-radiatif); ISC = Passage inter-système (non-radiatif); vc = cascade vibrationnelle; $h\nu_f$ = fluorescence; $h\nu_p$ = phosphorescence.

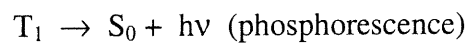
Des quatre types d'excitation, les deux dernières sont les plus importantes en photochimie organique car elles permettent l'excitation sélective de certains groupes fonctionnels. Les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ sont moins énergétiques que les $\sigma \rightarrow \sigma^*$ et $n \rightarrow \sigma^*$ et elles requièrent donc une énergie lumineuse moindre dans l'ultraviolet ou le visible. Finalement, la conjugaison abaisse davantage l'énergie des transitions électroniques, déplaçant les bandes d'absorption vers le rouge.

Le symbolisme utilisé pour représenter les états électroniques d'une molécule est S_0 pour l'état fondamental, S_1, S_2, \dots, S_n pour les états excités singulets et T_1, T_2, \dots, T_n pour les états excités triplets. Les niveaux d'énergie de ces états électroniques et les transitions d'un état à l'autre sont représentés dans le diagramme de Jablonski (Figure 1-6).¹¹

L'absorption d'un photon par une molécule provoque le passage de l'état fondamental (S_0) vers un état singulet (S_1, S_2, \dots, S_n) d'énergie supérieure. La molécule excitée tend naturellement à revenir vers les états d'énergies inférieures. Ainsi, une molécule excitée à un état singulet supérieur (S_2, \dots, S_n) tombera rapidement au premier état excité singulet (S_1) par vibration (vc) et conversion interne (IC) (Figure 1-6). Le passage de S_1 au premier état excité triplet (T_1) est interdit car il implique l'inversion d'un spin (ISC), conséquemment cette transition est souvent inefficace. Ainsi, la molécule excitée à l'état S_1 reviendra à l'état fondamental S_0 soit par un processus non-radiatif (IC + vc) ou soit par un processus radiatif, la fluorescence.



Les molécules qui auront atteint le premier état excité triplet tendront elles aussi à revenir à l'état fondamental. Encore une fois, elles le feront par un processus radiatif, la phosphorescence, ou non-radiatif (ISC + vc). Ici, les deux processus impliquent l'inversion d'un spin; ils seront donc plus lents.



1.1.4 Électroluminescence

L'électroluminescence est un phénomène qui peut être défini comme la génération de lumière à partir d'un matériau luminescent solide sous l'influence d'un champ électrique. Les matériaux organiques ont été amplement étudiés d'un point de vue pratique.¹² Un des avantages des matériaux organiques sur les inorganiques, c'est que les premiers possèdent une fluorescence extrêmement efficace dans la région du visible.¹³ Par exemple, un cristal simple d'anthracène exhibe une photoluminescence bleue avec un rendement quantique de fluorescence de 0.99.¹⁴ Par contre, l'électroluminescence à partir d'un cristal organique est peu attirante car il faut un voltage d'allumage extrêmement élevé supérieur à 100 V. Tang et VanSlyke de Eastman Kodak, ont développé un dispositif électroluminescent de type à injection qui utilise des matériaux organiques en couches minces.¹⁵ Ils ont employé deux films organiques en couches minces, l'un étant transporteur d'électrons (charges négatives) et l'autre transporteur de trous (charges positives), ce qui accroît l'efficacité de recombinaison et réduit le voltage d'allumage de plusieurs volts.

Les diodes électroluminescentes se sont révélées très prometteuses grâce à leur bas voltage d'allumage et leur luminescence efficace. Ce genre de dispositifs comporte une cellule électrique, dont différentes structures sont possibles, et des matériaux luminescents transporteurs de charge. En ce qui concerne les matériaux luminescents il y a deux tendances: certains utilisent un colorant organique ou un chélate métallique, tandis que d'autres utilisent un matériau polymère comme élément émetteur.

1.1.5 Les diodes électroluminescentes

Pour la fabrication d'une diode électroluminescente, trois types de cellules sont possibles:

1.-**Cellules à doubles couches.** Cette cellule conçue par Tang et VanSlyke¹⁶ (Figure 1-7), comporte deux couches avec différents transporteurs de charges qui sont placées entre deux électrodes. L'épaisseur des couches organiques est de 1000 à 1500 Å, et une électrode transparente de ITO (oxyde d'indium et d'étain) est utilisée comme anode afin de laisser passer la lumière émise. La structure typique de la cellule est substrat de verre / anode ITO / couche transporteuse de trous / couche transporteuse d'électrons / cathode métallique. Une des couches organiques est transporteuse d'électrons et l'autre transporteuse de trous.

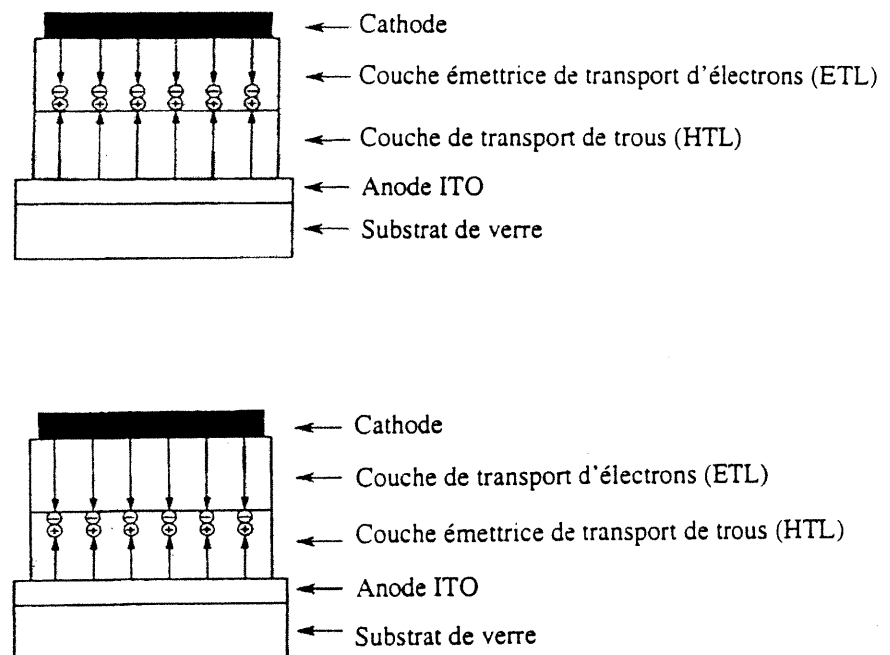
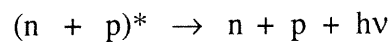
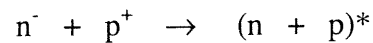


Figure 1-7. Cellules à doubles couches

La recombinaison de charges n^- et p^+ à l'interface entre les deux couches induit la formation de molécules excitées $(n + p)^*$ dans une ou l'autre des couches, qui retournent à l'état fondamental en émettant un photon:



Avec ces dispositifs, on peut atteindre une luminescence supérieure à 1000 cd/m^2 avec un voltage d'allumage inférieur à 10V. Ce faible voltage d'allumage est possible grâce à l'utilisation de films organiques minces. Un autre point clé est le choix de l'électrode. L'anode est fait de ITO, lequel est transparent avec une épaisseur de 1000-2000 Å et une résistance de feuille de 10 à 30 Ω par centimètre carré. L'ITO a une fonction de travail Φ de 4.6 eV, ce qui est approprié pour injecter des trous dans des matériaux organiques isolants. La cathode est souvent faite d'un alliage de magnésium et d'argent en proportion en masse 10:1. Pour l'injection d'électrons dans une couche organique, l'emploi de métaux avec basse fonction de travail est requise. Cependant, certains métaux comme les métaux alcalins sont susceptibles à l'oxydation sous des conditions atmosphériques. Donc, le magnésium ($\Phi = 3.66 \text{ eV}$) avec une petite quantité d'argent est une bonne combinaison pour la cathode et a été amplement utilisée.¹⁶

2.- La cellule à triples couches. Dans le cas de matériaux émetteurs avec des propriétés bipolaires, qui peuvent à la fois transporter des électrons et des trous, une structure du type triples couches est le choix adéquat. La structure typique de cette cellule est: ITO / couche transporteuse de trous / couche émettrice / couche transporteuse d'électrons /Mg:Ag. Le groupe de Saito a élaboré ce type de cellule et a trouvé que même une cellule ayant une couche émettrice de 50 Å d'épaisseur placée entre une couche transporteuse de trous et une autre transporteuse d'électrons, émet une luminescence intense.¹⁷⁻²⁰

Dans ce cas-ci, les excitons générés dans la couche émettrice y sont confinés, les énergies des excitons de la couche transporteuse de trous et de celle transporteuse d'électrons étant plus élevées que ceux de la couche émettrice. Ils ont aussi démontré qu'une couche émettrice extrêmement fine, consistant seulement d'une bicouche d'un colorant organique fabriqué par la technique Langmuir-Blodgett, peut travailler de façon adéquate dans ce type de cellule.

D'autres types de cellules à triples couches ont été élaborés par les groupes de Kido.²¹ Dans leurs dispositifs, une couche transporteuse d'électrons qui fonctionne aussi comme une couche de confinement d'excitons est placée entre une couche transporteuse d'électrons et une couche transporteuse de trous. Cette couche intermédiaire possède une énergie d'exciton encore plus élevée que les autres couches de sorte que la couche intermédiaire n'est pas émettrice. Même si la combinaison de charge et la formation

d'excitons se produit dans la couche de milieu, l'énergie d'excitation va être transférée à la couche transporteuse d'électrons ou à la couche transporteuse de trous, car elles possèdent des énergies d'excitons inférieures. Dans ce type de cellule, la couche émettrice peut être soit la couche transporteuse de trous ou la couche transporteuse d'électrons.

3.-**La cellule monocouche.** Les dispositifs de type monocouche (Figure 1-8) possèdent la structure la plus simple. Une couche organique est placée entre les deux électrodes. Kido et ses collaborateurs ont rapporté que les films polymères qui contiennent des matériaux transporteurs d'électrons et matériaux transporteurs de trous sont adéquats pour ce type de cellule.

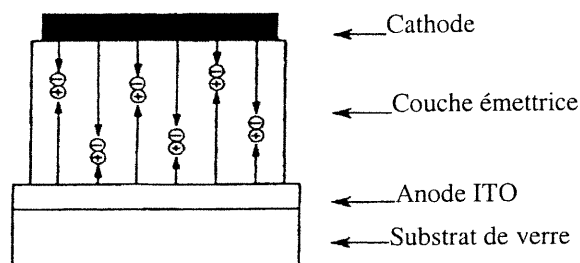
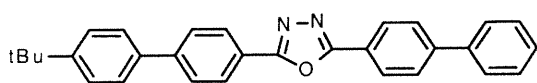
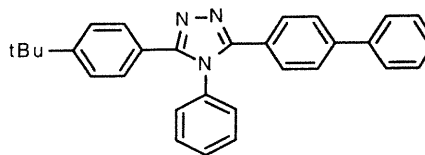
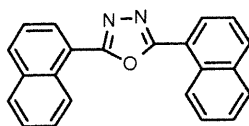
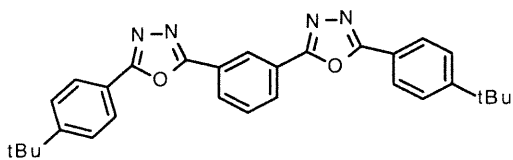
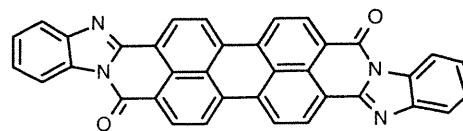


Figure 1-8. Cellule monocouche

Étant donné que dans les dispositifs électroluminescents l'excitation requiert la combinaison des trous et d'électrons, la couche émettrice dans le dispositif monocouche doit être bipolaire et capable de transporter à la fois les charges positives et les négatives.²²

Couche transporteuse d'électrons. Quand la couche émettrice est transporteuse de trous, une couche transporteuse d'électrons est nécessaire pour mener à bien une bonne recombinaison de charges. Une structure typique de cellule dans ce cas-ci est ITO / couche émettrice et transporteuse de trous / couche transporteuse d'électrons / Mg: Ag. Le mécanisme d'électroluminescence est exactement le même; trous et électrons se recombinent à l'interface entre les deux couches et forment ainsi des excitons. Quelques exemples de matériaux transporteurs d'électrons sont: un dérivé du pérylène (PV), certaines classes de 1,3,4-oxadiazoles (OXD), biphenylyl-*tert*-phényl-1,3,4-oxadiazole (PBD), certains 1,2,4 triazoles (TAZ) et binaphtyldiazoles (BND) (Figure 1-9).⁹

**PBD****TAZ****BND****OXD-1****PV****Figure 1-9.** Matériaux transporteurs d'électrons

Couche transporteuse de trous. Souvent, le matériau utilisé comme transporteur de trous est le TPD, le TPAC, le PVK, le PMPS ou le PDA (Figure 1-10)⁹ et comme transporteur d'électrons est un chélate d'aluminium (Alq) (Figure 1-11).⁹

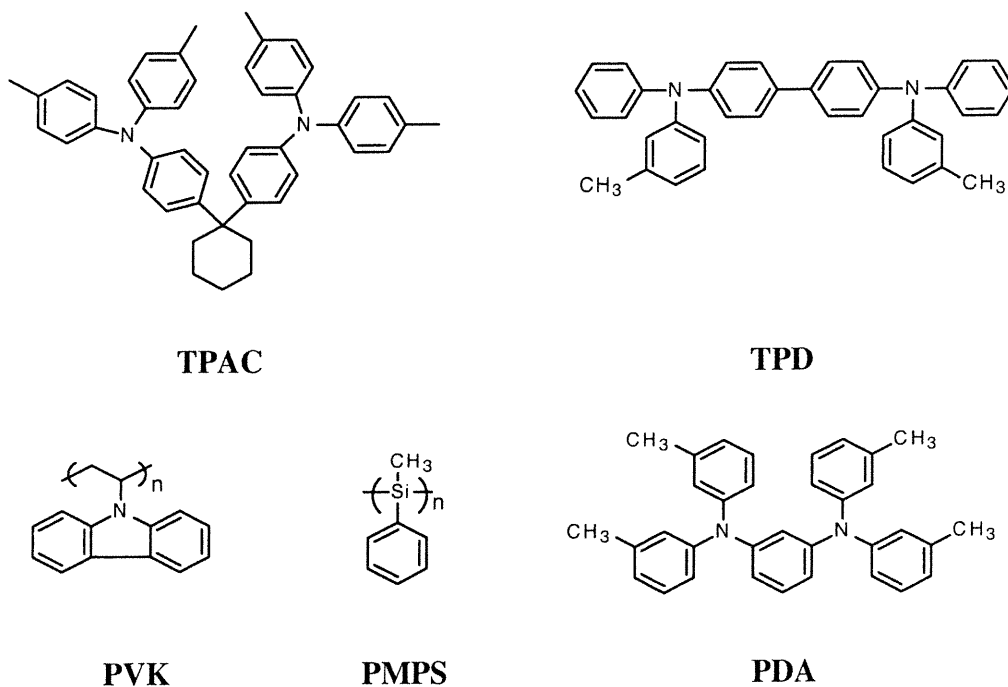
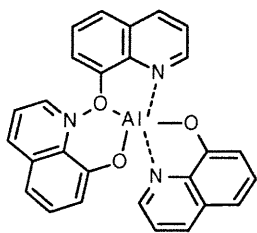
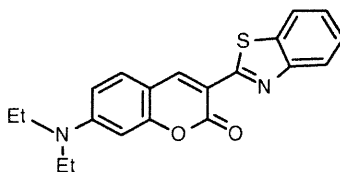
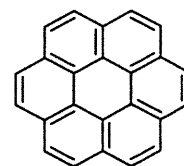
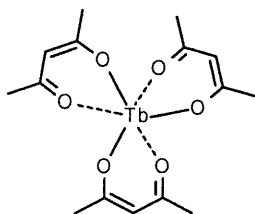
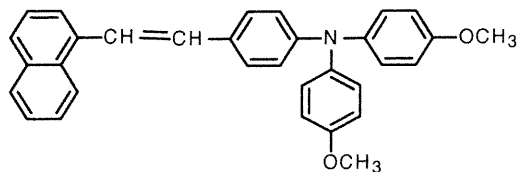
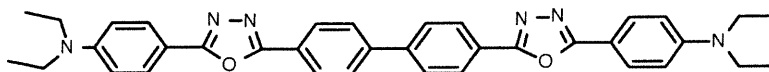
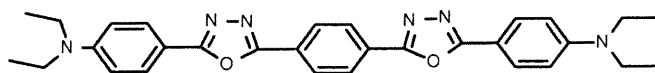


Figure 1-10. Matériaux transporteurs de trous

Couche émettrice. En général, il y a deux types de couches émettrices : Dans un cas, la couche émettrice consiste en un matériau qui est transporteur de charges et en même temps luminescent, par exemple Alq. L' autre type est un matériau émetteur consistant en un colorant organique dispersé moléculairement dans une couche transporteuse de charges. Les colorants organiques sont classés d'après la couleur de la lumière émise.⁹

Colorants verts. Le plus commun et le plus utilisé est la coumarine-6, mais il en existe d'autres (Figure 1-11) tels que la naphthalimide, le coronène, des dérivés de la triphénylamine (NSD), certains dérivés de l'oxadiazole avec des substituants électrodonneurs (OXD-2 et OXD-3), Alq et Tb(acac)₃.⁹

**Alq****Coumarine-6****Coronène****Tb(acac)₃****NSD****OXD-2****OXD-3****Figure 1-11. Colorants verts**

Colorants bleus. Il existent plusieurs colorants bleus, parmi lesquels l'anthracène a été le plus étudié. Même si ce matériau possède une efficacité quantique élevée à l'état solide, sa tendance à cristalliser empêche la formation de films minces amorphes stables. Les émetteurs bleus (Figure 1-12) les plus étudiés sont des dérivés du styrylbenzène tels que DST, certains dérivés de la triphénylamine (TPA), certains dimères d'oxadiazoles (OXD-4) et le tétraphénylbutadiène (TPB).⁹

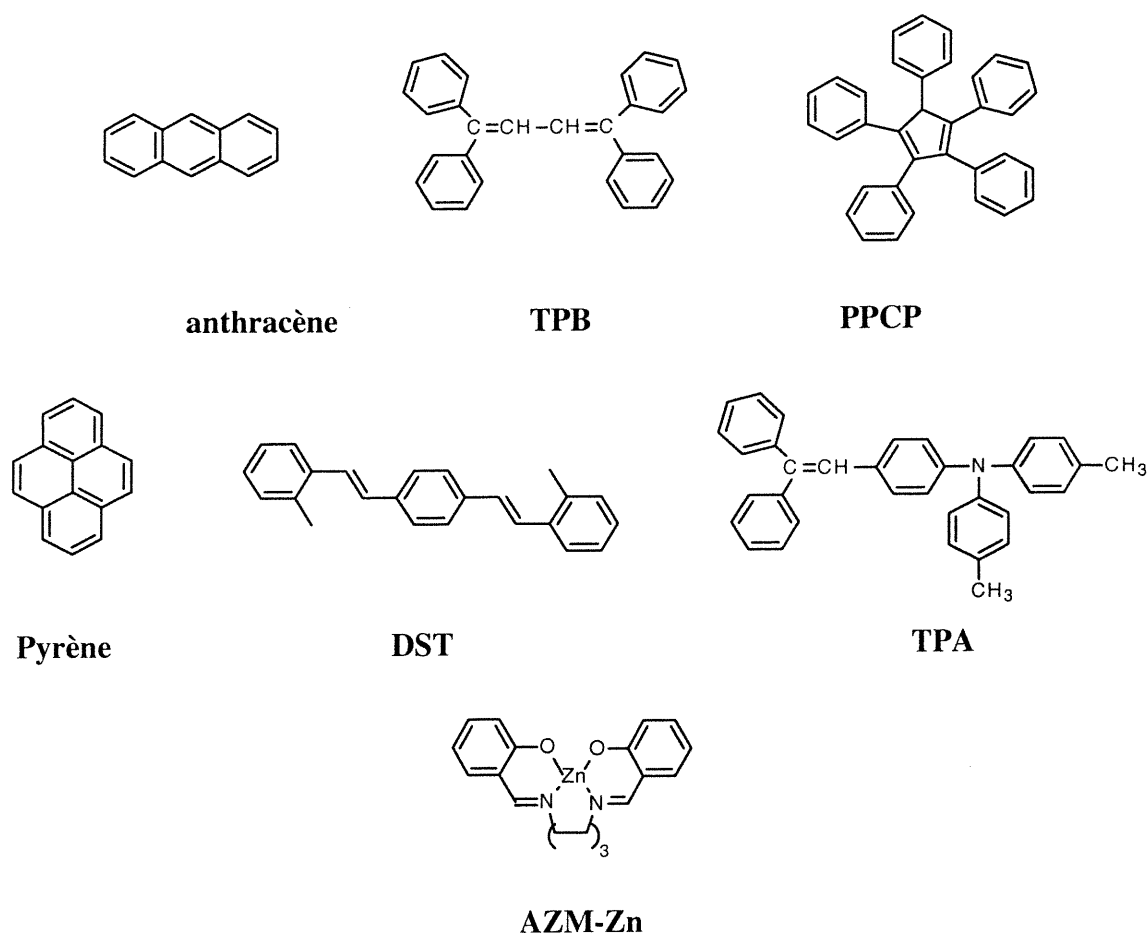


Figure 1-12. Colorants Bleus

Colorants rouges. Les matériaux électroluminescents émetteurs de rouge ne sont pas nombreux (Figure 1-13). Parmi ceux-ci figurent le DCM-1, le DCM-2, le pérylène et certains dérivés de ce dernier, tels que PL-1, ainsi que certains complexes organométalliques tels que le tris(thiophényltrifluoroacetonato) Eu (III).⁹

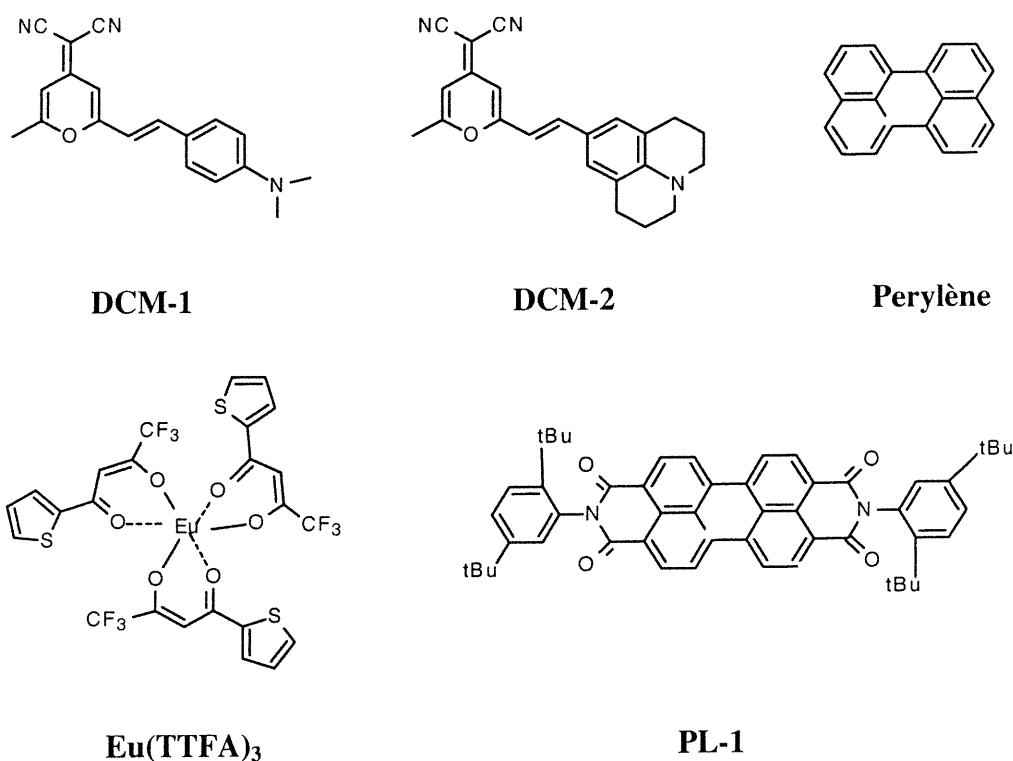


Figure 1-13. Colorants rouges

Colorants d'autres couleurs. L'électroluminescence jaune peut être obtenue en utilisant un dérivé de la 12-phthalopérinone, le colorant cyanine, les dérivés de la distyrylpyrazine et un complexe du bis(8-quinolato)zinc.⁹

Les dispositifs électroluminescents émetteurs de lumière blanche ont été fabriqués pour la première fois par Kido et ses collaborateurs. Ils ont utilisé poly(N-vinyl carbazole) (PVK) comme couche émettrice, laquelle a été dopée avec le DCM en très basse concentration, de sorte que la luminescence à la fois du PVK et du DCM peut être observée. On a utilisé une cellule avec une structure ITO/ PVK dopé / TAZ / Alq / Mg:Ag.

1.1.6 Les polymères électroluminescents

Il est bien connu que les polymères conjugués sont conducteurs ou semi-conducteurs. Quelques-uns sont aussi luminescents et ont été utilisés comme élément émetteur dans des dispositifs électroluminescents (Figures 1-14a et 1-14b).

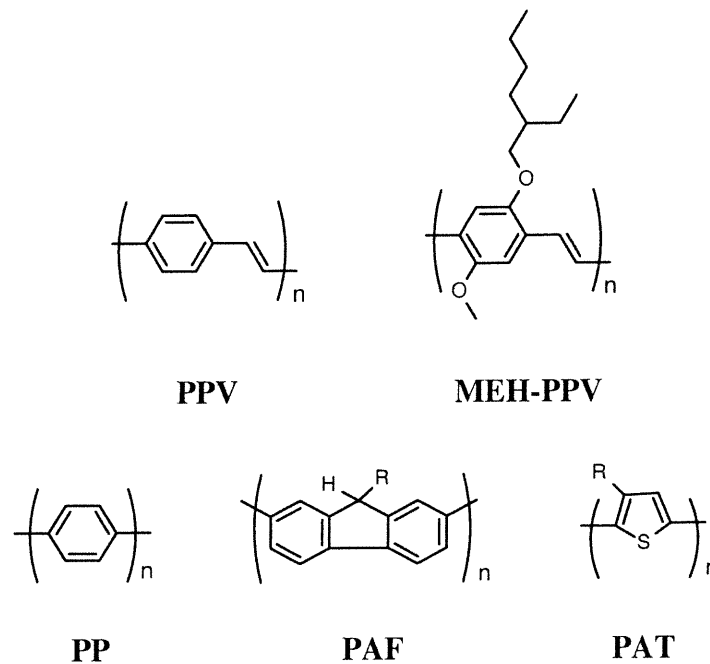
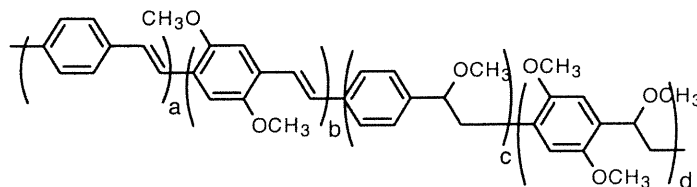


Figure 1-14a. Polymères électroluminescents



Copolymère PPV

Figure 1-14b. Copolymère électroluminescent

L'utilité des polymères conjugués a été démontrée pour la première fois par Friend et ses collaborateurs. Ils ont fabriqué des dispositifs monocouche avec le poly(*p*-phénylènevinylène) (PPV) comme couche émettrice.²³

Étant donné que le PPV n'est pas soluble dans les solvants organiques courants, ils ont préparé une fine couche de son précurseur sur un électrode de ITO et transformé celui-ci en PPV thermiquement. La structure de la cellule est simple (ITO / PPV / Al) et émet une électroluminescence verte-jaune, laquelle est attribuée à l'émission de l'état polaron singulet du polymère. Toutefois, l'efficacité de ce genre de dispositif est très basse, car la plupart des transporteurs dans le PPV sont des trous. L'efficacité de l'électroluminescence du PPV peut être améliorée, en utilisant une cellule du type doubles couches ayant une couche transporteuse d'électrons au dessus du PPV. La couche transporteuse d'électrons est le PBD, lequel est dispersé dans le PMMA pour prévenir

la cristallisation. Des dispositifs multicouches ont été fabriqués en utilisant plus de trois couches de PPV et ses copolymères (copolymères de PPV).²⁴⁻²⁵

La tonalité de la couleur dans les dispositifs de PPV a été largement étudiée par Friend et ses collaborateurs.²³ Puisque le PPV possède une conjugaison π le long de la chaîne polymère, la couleur de l'émission du PPV est verte et celle du MEH-PPV (Figure 1-14a) est orange-jaune. Les tonalités de couleur ont été chimiquement modulées en synthétisant des copolymères PPV qui contiennent une partie non conjuguée dans la chaîne principale. On a trouvé que le copolymère possède une fluorescence beaucoup plus élevée que son homologue homopolymère. L'efficacité peut alors être augmentée par un facteur de 30. De même, on a observé que les polymères totalement conjugués ne sont pas les meilleurs pour électroluminescence. D'autres polymères conjugués ont été utilisés comme couche émettrice, tels que les poly(3-alkyl thiophènes)s (PATs), qui émettent de la lumière rouge-orange et dont l'efficacité d'électroluminescence varie en fonction de la longueur de la chaîne alkyle, et le poly(alkylfluorène) (PAF) qui possède une photoluminescence bleue.²⁶⁻³⁰

Dans l'ouvrage présent nous envisageons la synthèse d'une série de nouveaux polyarylacétylènes qui peuvent se révéler des matériaux photo et électroluminescents. Pour mieux comprendre, nous présenterons d'abord les aspects les plus importants de la chimie du polyacétylène et des polyarylacétylènes synthétisés jusqu'à cette date.

1.2 Le polyacétylène dopé : le début d'une histoire qui a commencé par une erreur et qui a abouti au Prix Nobel en chimie 2000

L'importance des polymères conducteurs a été récemment reconnue par l'attribution du Prix Nobel de chimie 2000 à trois scientifiques: H. Shirakawa, A.G. Mcdiarmid et A.J. Heeger qui ont été pionniers dans ce nouveau champ de matériaux.^{30a} Comme cela arrive souvent en science, la découverte des polymères conducteurs a commencé avec une erreur qui a eu des résultats non attendus. Un étudiant du groupe de Shirakawa était en train de travailler sur la polymérisation Ziegler-Natta (Prix Nobel de chimie 1963) de l'acétylène. Par accident, cet étudiant a préparé une solution 1000 fois plus concentrée en catalyseur et il a obtenu un film mince de polyacétylène qui ressemblait à une feuille d'aluminium au lieu du matériau poudreux foncé attendu. Pendant une visite à l'Université de Tokyo, Mcdiarmid (University of Pennsylvania) a rencontré Shirakawa et l'a invité venir à Philadelphie pour examiner en détail cette nouvelle forme de polyacétylène. En collaboration avec Heeger, ce trio a découvert que sous une oxydation ou réduction partielle, connue comme étant une réaction de dopage, la conductivité du polyacétylène augmente plus d'un billion de fois, autour de 100 S/cm. Des conductivités électriques jusqu'à 10^5 peuvent être obtenues avec certaines formes de polyacétylènes.

1.2.1 Le polyacétylène : synthèse et conductivité électrique

Le polyacétylène est le polymère conducteur le plus connu, dont la forme dopée présente une conductivité métallique. Pourtant, son insolubilité, instabilité et infusibilité limitent ses applications. Le polyacétylène non-dopé possède une conductivité intrinsèque de 1.7×10^{-9} S/cm pour l'isomère *cis*, et 4.4×10^{-5} S/cm (légèrement semi-conducteur) pour l'isomère *trans* (Figure 1-15).⁴

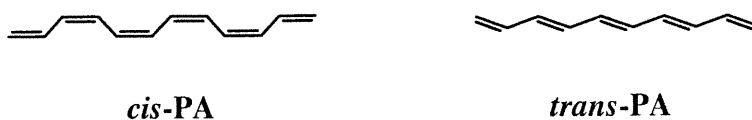


Figure 1-15. Géométries pour le polyacétylène

Le dopage augmente la conductivité du polyacétylène de façon dramatique à un niveau s'approchant de celui des métaux. Apparemment, le dopage convertit l'isomère *cis* rouge métallique à l'isomère *trans* bleu métallique. Le dopant forme un complexe de transfert de charges avec le polymère, qui donne naissance à des radicaux-cations, avec un dopage oxydant, ou des radicaux-anions, avec un dopage réducteur, hautement délocalisés (Figure 1-16).

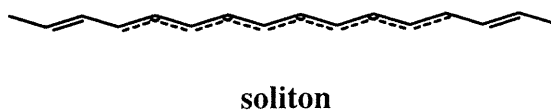
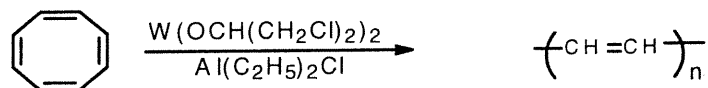


Figure 1-16. Structure d'un soliton

D'après une des théories relatives à la conductivité du polyacétylène, les régions délocalisées appelées *solitons* s'étendent sur environ 15 longueurs de liaison (Figure 1-16). Au-delà de ce degré de conjugaison, l'accroissement de l'énergie causée par l'élongation des doubles liaisons et le raccourcissement des liaisons simples sont plus importantes que la stabilisation énergétique provenant de la délocalisation additionnelle. La conduction comporte un mouvement d'électrons intramoléculaire et intermoléculaire via les *solitons* positifs ou négatifs. La conduction intermoléculaire dépend fortement de la cristallinité. Ceci compte beaucoup pour l'augmentation de la conductivité du polyacétylène (jusqu'à 1.5×10^5 S/cm) quand les films polymères sont orientés de façon adéquate.³¹

Le polyacétylène principalement *trans* peut être synthétisé via une réaction de métathèse à partir du 1,3,5,7-cyclooctatétraène (Schéma 1-1).³²⁻³³

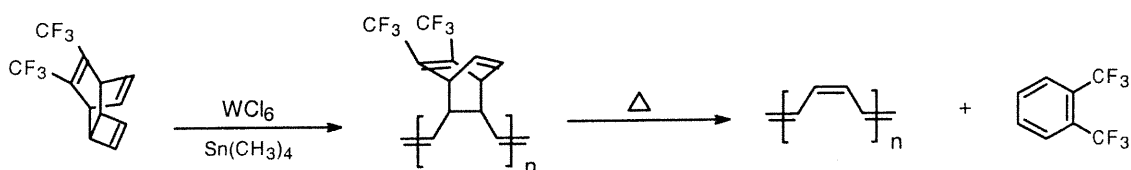
Schéma 1-1. Synthèse du polyacétylène via une réaction de métathèse



Le polyacétylène *cis* peut être synthétisé par la méthode Durham.³⁴ Cette route implique la synthèse d'un précurseur stable qui peut être purifié et converti thermiquement en polyacétylène *cis* au moyen d'une réaction de rétro Diels-Alder. Un exemple impliquant

un monomère tricyclique est illustré au schéma 1-2. La polymérisation s'effectue grâce à une réaction de métathèse pour donner un polymère précurseur. La dégradation thermique des films de ce dernier donnent des films cohérents de polyacétylène *cis*.³⁴

Schéma 1-2. Méthode Durham pour la synthèse du *cis*-polyacétylène



1.2.2 Les poly(arylacétylènes)

La synthèse de polyacétylènes substitués a attiré beaucoup l'attention parmi les polyméristes puisque les polyacétylènes contenant des groupes appropriés sont plus stables et se mettent en oeuvre plus facilement que leurs homologues non substitués. Cependant ils exhibent aussi d'autres propriétés qu'on ne retrouve pas dans le polyacétylène. Plusieurs polyacétylènes substitués ont été synthétisés dont quelques-uns sont stables à l'air et solubles dans des solvants organiques. Parmi les poly(arylacétylènes), le plus étudié est sans aucun doute le poly(phénylacétylène). Pour les poly(arylacétylènes) quatre orientations sont possibles : a) *cis*-transoïdale, b) *trans*-transoïdale, c) *cis*-cisoïdale et d) *trans*-cisoïdale. La différence entre les formes cisoïdale et transoïdale est purement conformationnelle (Figure 1-17).

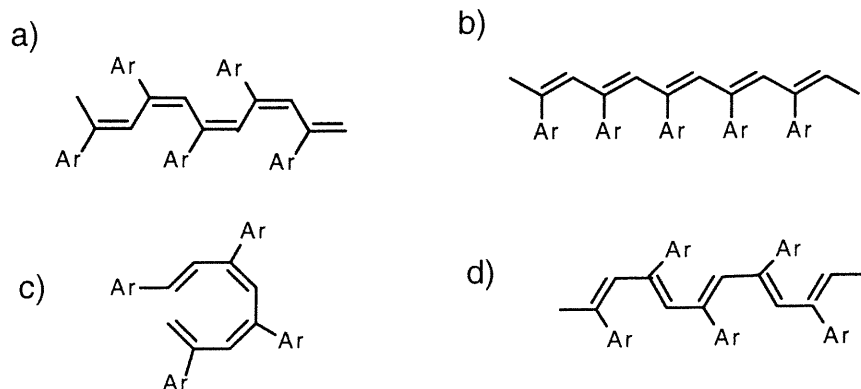


Figure 1-17. Structures des poly(arylacétylènes)

Pour le poly(phénylacétylène), les quatre différentes structures peuvent être distinguées par RMN-¹H grâce au déplacement chimique des protons vinyliques (Tableau 1-2).³⁵

Tableau 1-2. Déplacements chimiques des protons vinyliques en RMN-¹H pour les différentes structures du poly(phénylacétylène)³⁵

Structure	$\delta_{\text{protons vinyliques}}$ (ppm)
<i>cis</i> -cisoïdale	insoluble
<i>cis</i> -transoïdale	5.82
<i>trans</i> -cisoïdale	6.85
<i>trans</i> -transoïdale	7.0

Lorsqu'on introduit des substituants dans une chaîne de polyacétylène, le degré de conjugaison diminue notamment parce que ceux-ci provoquent une torsion de la chaîne principale à cause de la répulsion entre les groupes pendants. Plusieurs polymères dérivés des polyacétylènes substitués sont donc incolores ou légèrement colorés et montrent des densités d'électrons non-pairés basses.

Quand on introduit des groupes polyaromatiques sur la chaîne principale, le degré de conjugaison de celle-ci augmente significativement. Masuda³⁶⁻³⁹ et ses collaborateurs ont mené à bien la polymérisation de plusieurs monomères contenant des anneaux aromatiques condensés tels que le naphthalène, le phénanthrène, le pyrène et l'anthracène. Les polymères résultants ont montré un maximum d'absorption autour de 500 nm, ce qui indique que la chaîne principale est hautement conjuguée.

La longueur d'onde d'absorption maximale de ces polymères peut être aussi élevée que 580 nm (Tableau 1-3), ce qui est une indication claire de l'extrême conjugaison de la chaîne principale. Généralement les catalyseurs de W entraînent la formation de polymères *trans*, tandis que les catalyseurs de Rh et Mo donnent souvent des polymères marron clair avec une configuration *cis*, ce qui expliquerait l'insolubilité des polymères obtenus par cette méthode.

Le degré de conjugaison du polymère obtenu dépend fortement de la structure du monomère et de la position occupée par la triple liaison dans le cycle aromatique de celui-

ci. Masuda et ses collaborateurs ont mené à bien la polymérisation de plusieurs arylacétylènes, les résultats se retrouvant dans le tableau suivant (Tableau 1-3).³⁶⁻³⁸

Tableau 1-3. Propriétés de polyacétylènes contenant des groupes aromatiques condensés produits avec WCl_6 ³⁶⁻³⁸

Monomère	$M_w / 10^3$	solubilité	λ_{max}	couleur
Phénylacétylène	30	soluble	-	rouge
2-naphtylacétylène	9	soluble	-	marron
2-anthranylacétylène	26	soluble	-	marron
2-phenanthrylacétylène	23	soluble	-	marron
3-phenanthrylacétylène	65	soluble	490	mauve
1-naphtylacétylène	140	soluble	510	mauve foncé
1-anthranylacétylène	61	partiellement soluble	560	mauve foncé
9-phénantrylacétylène	14	soluble	580	mauve foncé
1-pyrénylacétylène	47	soluble	580	mauve foncé
9-anthranylacétylène	-	soluble	-	noir

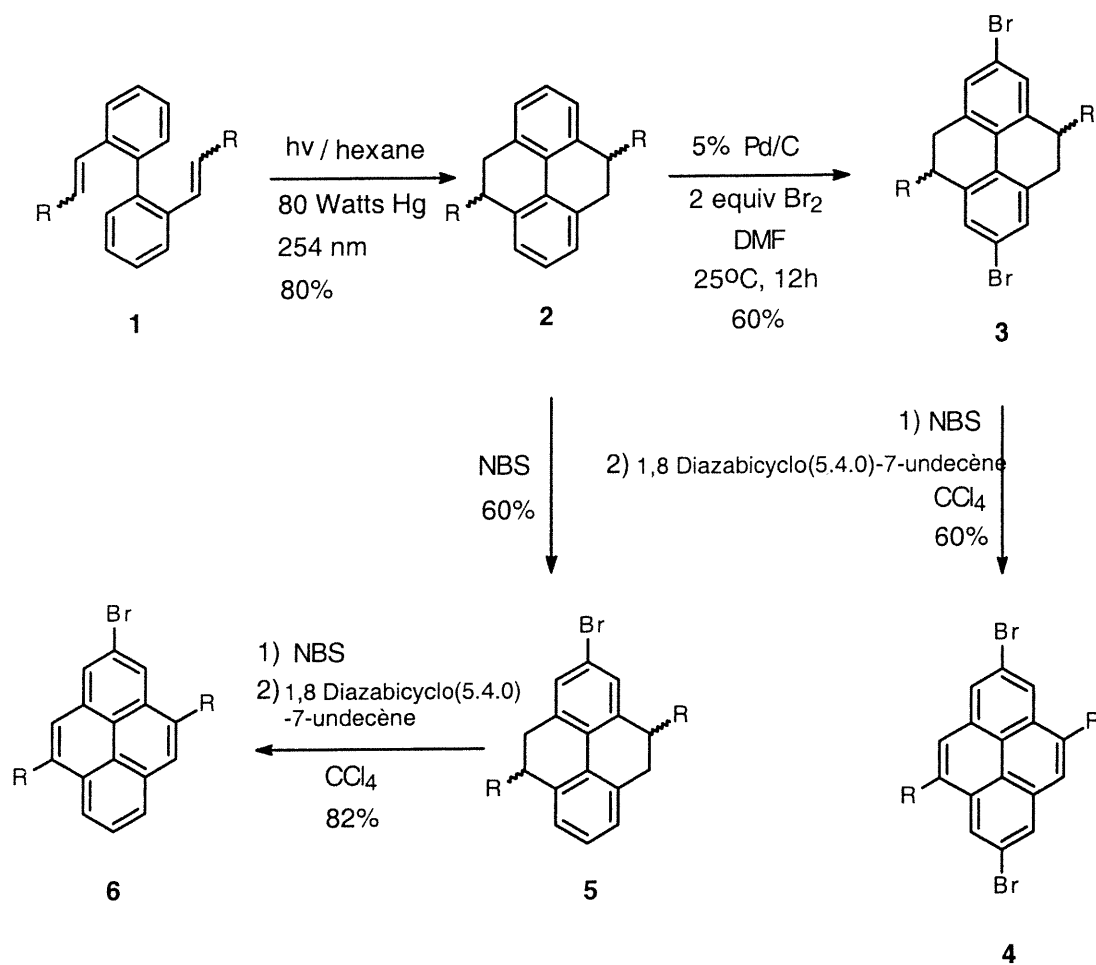
Selon ces auteurs, les groupes aromatiques se placeraient hors du plan de la chaîne principale afin de minimiser les interactions stériques. La stabilisation apportée par les empilements de groupes aromatiques contribuerait alors à forcer la chaîne principale dans une conformation planaire avec une conjugaison étendue.

1.3 Polymères contenant des unités de pyrène

1.3.1 Polymères contenant le groupe pyrényle

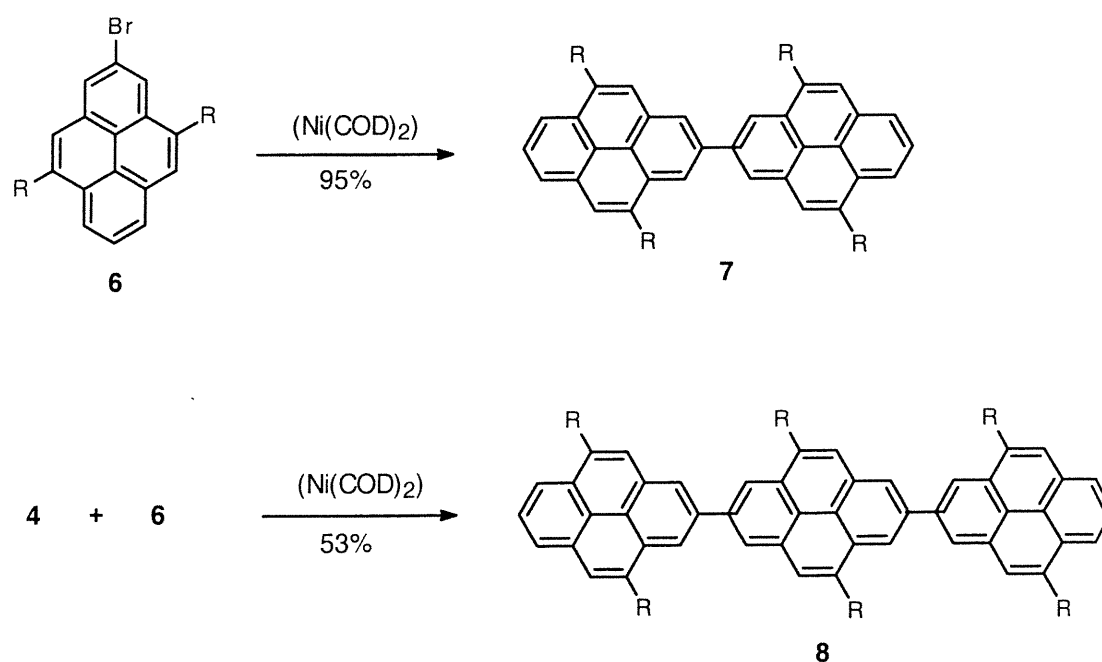
Le pyrène a été amplement utilisé comme sonde fluorescente pour étudier le comportement de certains polymères en solution. Des polymères marqués contenant le groupe pyrényle ont été aussi synthétisés dans le même but.⁴⁰ Néanmoins très peu de travaux visant la synthèse et la caractérisation de polymères à base de pyrène ont été rapportés dans la littérature.

K. Müllen⁴¹ et al. ont mené à bien la synthèse du 2,2'-bipyrényle (**7**) (R= octyl) et *para*-terpyrényle (**8**) (R= octyl) à partir du 2-bromopyrène (**6**) (R= octyl) et 2,7-dibromopyrène (**4**). Un inconvénient dans cette synthèse a été la faible solubilité de certains intermédiaires quand R = H. Pour résoudre ce problème, des chaînes alkyles ont été ajoutées en positions 4 et 9. Les composés **4** et **6** ont été synthétisés au moyen de la séquence synthétique suivante (Schéma 1-3) et la synthèse des **7** et **8** est montrée dans le Schéma 1-4.

Schéma 1-3. Synthèse de **4** et **6**⁴¹

R = Octyl

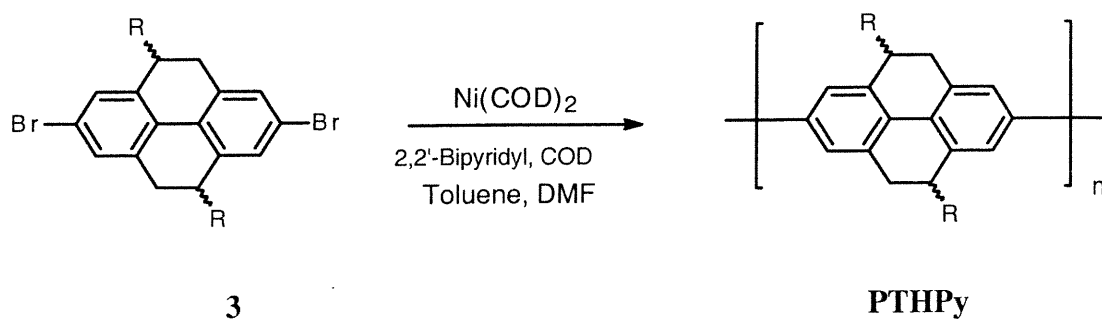
Le bipyrényle **7** a été obtenu en couplant 2 équivalents de **6** avec $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ suivant la méthode de Yamamoto.⁴¹ Pour le para-terpyrényle **8**, il a été synthétisé de façon analogue en faisant réagir 2 équivalents de **6** avec un équivalent de **4** (Schéma 1-4).

Schéma 1-4. Synthèse du bipyrényle **7** et du terpyrényle **8** ⁴¹

R = Octyl

Dans un travail postérieur visant la préparation de polymères aromatiques conjugués solubles, Müllen et al. ont effectué la synthèse du premier poly(*p*-phénylène) à base d'unités répétitives de 4,5,9,10 tétrahydropyrène (**PTHPy**), en utilisant le 2,7-dibromo-4,5,9,10-tétrahydropyrène (**3**) comme monomère dans une réaction de polycondensation (Schéma 1-5).⁴²

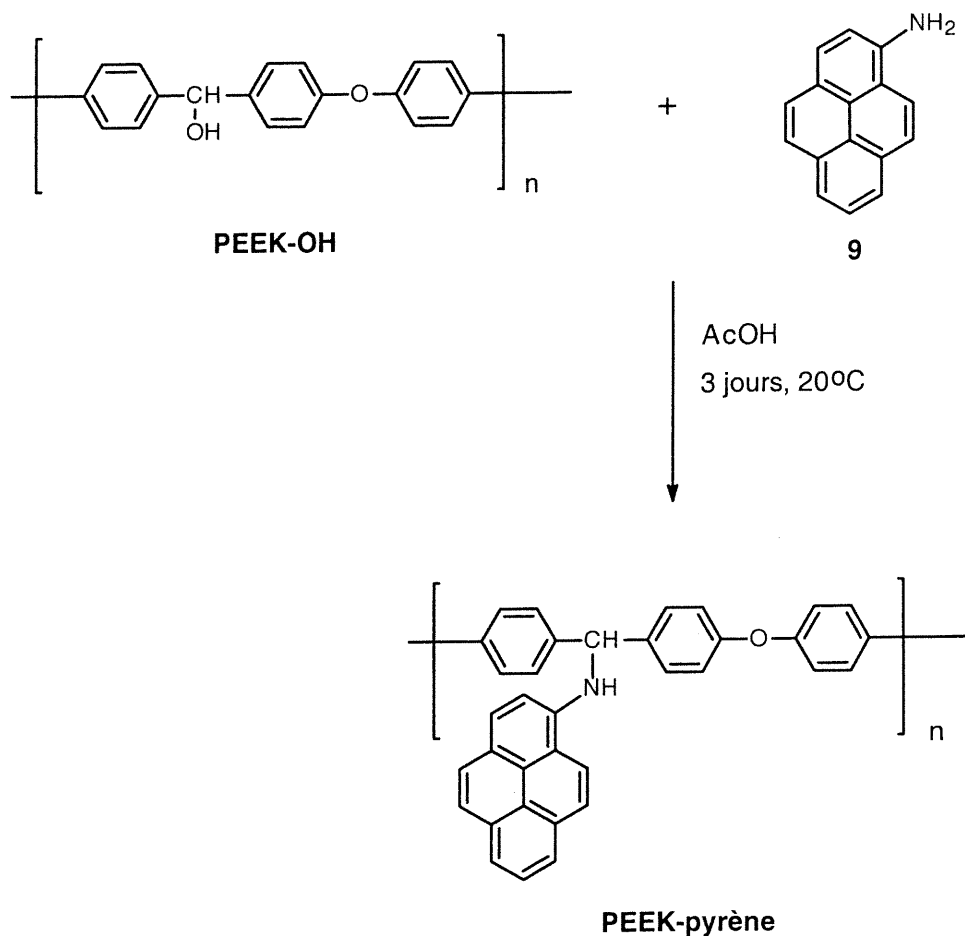
Schéma 1-5. Synthèse du PTHPy



Le polymère obtenu **PTHPy** est soluble dans le CHCl_3 , le CH_2Cl_2 , le THF et le toluène, possède un degré de polymérisation (DP) de 40 et une structure régiorégulière. Le spectre de fluorescence en solution dans le THF montre une émission maximale à 425 nm, tandis qu'en film le maximum est déplacé à 457 nm.

Dans un travail récent, le 1-aminopyrène (**9**) a été attaché à un film de poly(phényl éther cétone) (**PEEK**) qui est un thermoplastique d'importance industrielle.⁴³

Schéma 1-6. Synthèse du PEEK-pyrène⁴³



Le film de **PEEK** a été réduit en surface pour produire un film **PEEK-OH** ayant des groupes fonctionnels OH. On a plongé des pièces de PEEK-OH dans des solutions d'acide acétique et du 1-aminopyrène (**9**) à différentes concentrations. Un film de **PEEK-pyrène** alors a été obtenu (Schéma 1-6).⁴³

Le spectre de fluorescence de **PEEK-pyrène** montre une émission maximale à 470 nm quand on excite à 404 nm, la proximité des noyaux pyrène dans le film permettant la formation d'un excimère. De fait, la distance requise pour que deux espèces pyrène forment un excimère (l'interaction d'un pyrène excité avec un pyrène bien orienté à l'état fondamental) est de 3.5 Å.⁴³

1.3.2 Polymères marqués avec des unités de pyrène

Il existe aussi des polymères marqués avec le groupe pyrényle, qui ne seront pas étudiés dans cet ouvrage. De fait, il y a trois approches possibles pour préparer des polymères marqués. (1) Un monomère contenant un colorant fluorescent peut être ajouté comme un co-monomère dans un mélange de polymérisation pour obtenir un copolymère marqué de façon aléatoire. (2) Un polymère non-marqué peut être modifié par une réaction avec un réactif fluorescent aléatoirement le long de la chaîne ou dans des endroits spécifiques. (3) Un "polymère réactif" comportant des groupes fonctionnels réactifs est synthétisé spécialement et est traité avec un dérivé approprié ou un colorant fluorescent.

Les trois approches ont été utilisées pour synthétiser des polymères marqués et plusieurs exemples sont décrits dans la littérature.⁴⁰

Comme nous pouvons voir, il n'y a pas beaucoup de travaux qui portent sur la synthèse et caractérisation de polymères contenant le groupe pyrényle rapportés dans la littérature, et ceux qui existent portent sur la synthèse d'oligomères ou co-polymères marqués. C'est pourquoi nous avons décidé de développer une série de nouveaux polyacétylènes contenant des groupes 1-pyrényle pendants avec un empilement interne des groupes aromatiques comme un modèle pour développer de nouveaux matériaux avec des applications opto-électroniques.

1.4 Références bibliographiques

- 1) Penwell, R.C.; Gangulu, B. N. ; Smith, T. W. *Macrom. Rev.* **1978**, *13*, 63.
- 2) Dennenberg, R. J.; Bothast, R.J.; Abbott, T.P. *J. Appl. Polym. Sci.* **1978**, *22*, 459.
- 3) a) Skoterm, T.A., In "*Handbook of Conducting Polymers*" Vols 1 and 2, Dekker, New York, 1986. b) Margolis, J.M. "*Conductive Polymers and Plastics*" Chapman and Hall, New York, **1989**. c) Stevens M.P. "*Polymer Chemistry an Introduction*" Oxford University Press, New York, 1999.
- 4) Chien, J.C.W. "*Polyacetylene*" Academic Press, New York, **1984**.
- 5) Toshima, N.; Hara, S. *Prog. Polym. Sci.* **1995**, *20*, 155.

- 6) Tour, J. M. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 537.
- 7) Nalwa, H.S. In "*Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*". Ed Wiley 1997, vol 1-4.
- 8) Law, K. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 449.
- 9) Kido, J. *Bulletin of Electrochemistry* **1994**, *10*, 1.
- 10) March, J. "Advanced Organic Chemistry" John Wiley, New York, 1992, chap 7
- 11) Turro, N.J.; Ramamurthy, V.; Cherry, W.; Farneth, W. *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 125.
- 12) Kalinowski, J. *Mater. Sci.* **1981**, *7*, 43.
- 13) Krasovitskii, B.M.; Bolotin, B.M. "*Organic Luminescent Materials*" VCH Publishers Weinheim 1988.
- 14) Kellogg, R.E. *J. Chem. Phys.* **1986**, *44*, 411.
- 15) Adachi, C.; Tokito, S.; Tsutsui, T.; Saito, S. *Jpn. J. App. Phys.* **1988**, *27*, 1713.
- 16) Tang, C.W.; VanSlyke, S.A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
- 17) Adachi, C.; Tsutsui, T.; Saito, S. *Appl. Phys. Lett.* **1989**, *55*, 1489.
- 18) Adachi, C.; Tsutsui, T.; Saito, S. *Acta. Polytech. Scand. App. Phys.* **1990**, *170*, 215.
- 19) Adachi, C.; Tsutsui, T. ; Saito, S. *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *56*, 799.
- 20) Adachi, C.; Tsutsui, T. ; Saito, S. *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *57*, 531.
- 21) Kido, J.; Ontaki, C.; Hongawa, K.; Okuyama, K. and Nagai, K. *Jpn. J. App. Phys.* in press.
- 22) Kido, J.; Kohda, M.; Okuyama, K.; Nagai, K. *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *61*, 761.
- 23) Burrougher, J.H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, K.; Friend, R.H.; Burns, P.L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, *347*, 539.

- 24) Brown, A.R.; Bradley, D.D.C.; Burroughes, J.H.; Friend, R.H.; Greenham, N.C.; Burn, P.L.; Holmes, A.B.; Kraft, A. *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *61*, 2793.
- 25) Brown, A. R.; Greenham, N.C.; Burroughes, J.H.; Bradley, D.D.C.; Friend, R.H.; Burn, P. L.; Kraft, A.; Holmes, A.B. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *46*, 200.
- 26) Ohmori, Y.; Uchida, M.; Muro, K.; Yoshino, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, *30*, L1938.
- 27) Ohmori, Y.; Uchida, M.; Muro, K.; Yoshino, K. *Solid State Commun.* **1991**, *80*, 605.
- 28) Brown, D.; Gustafsson, G. McBranch, D.; Heeger, A. J. *J. Appl. Phys.* **1992**, *72*, 564.
- 29) Bradley, D. D. C. *Advanced Materials* **1992**, *4*, 756.
- 30) Chen, X. L.; Lenekhe, S. A. *Macromolecules* **1996**, *29*, 6189.
- 30a) Leclerc, M. *Can. Chem. News* **2001**, *53*, 26
- 31) Pethrick, R.A. In “*Desk Reference of Functional Polymers: Syntheses and Applications*”, Am. Chem. Soc. 1997 Chap 3.
- 32) Bell, A. In “*Catalysis in Polymer Synthesis*”, E. J. Vandenberg and J.C. Salamone Eds, ACS Symp. Ser. 496, Am. Chem. Soc. Washington D.C. 1992 Chap 9.
- 33) Klavetter, F.L.; Grubbs, R. H. *Polymer Preprints* **1987**, *28*(2), 425.
- 34) Edwards, J.H.; Feast, W.J.; Bott, D.C. *Polymer* **1984**, *25*, 395.
- 35) Tang, B.Z.; Kong, X.; Wan, X. *Macromolecules* **1997**, *30*, 5620.
- 36) Karim, S.M.A.; Musikabhuma, K.; Nomura, R.; Masuda, T. *Proc. Japan. Acad.* **1999**, *75*, Ser B.
- 37) Nanjo, K.; Karim, S.M.A.; Nomura, R.; Wada, T.; Susabe, H.; Masuda T. *J. Polym. Sci, Polym. Chem.* **1999**, *37*, 277.

- 38) Musikabhuma, K.; Masuda T. *J.Polym.Sci.Polym. Chem.* **1998**, 36, 3131.
- 39) Ohtori, T. ; Masuda, T. ; Higashimura, T. *Polym. J.* **1979**, 11, 805.
- 40) Winnik, F.M. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 587-614.
- 41) Kreyenschmidt, M.; Baumgarten, H.; Tyutyulkov, N.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1994**, 33, 1957.
- 42) Kreyenschmidt, M.; Uckert, F.; Müllen, K. *Macromolecules* **1995**, 28, 4577-4582.
- 43) Henneuse-Boxus, C. ; De Po, A.; Bertrand, P.; Marchaal-Brynaert, J. *Polymer* **2000**, 41, 2339-2348.

Chapitre 2.- Synthèse et caractérisation de nouveaux polyacétylènes mono et disubstitués contenant des groupes 1-pyrényles pendants

2.1 Introduction

Les polymères conjugués constituent des matériaux prometteurs pour le développement de dispositifs optoélectroniques tels que les diodes électroluminescentes, les cellules photovoltaïques et les systèmes optiques non-linéaires.¹⁻³ Les propriétés opto-électroniques varient significativement en fonction de l'étendue de la conjugaison π entre les unités répétitives consécutives.⁴

Le polyacétylène est un polymère extrêmement conjugué qui possède une conductivité métallique une fois dopé. Toutefois, son insolubilité, son instabilité à l'air, ainsi que son improcessabilité limitent son utilisation comme un matériel fonctionnel.⁵ L'introduction de quelques substituants dans sa composition peut cependant améliorer remarquablement sa stabilité.⁶⁻⁹

Le poly(phénylacétylène) a été largement étudié par plusieurs groupes de recherche et a été le sujet d'une revue de la littérature récente.¹⁰ Les arylacétylènes qui contiennent des groupes non-polaires peuvent être polymérisés en présence de WCl_6 , tandis que les

alcynes disubstitués sont polymérisés en présence de $TaCl_5$. La polymérisation d'acétylènes disubstitués, menée à bien avec des catalyseurs à base de métaux de transition appartenant aux familles V ou VI, se produit via des intermédiaires réactifs metal-carbènes. Le mécanisme de polymérisation ressemble à celui de la polymérisation des oléfines par ouverture d'anneaux ou par métathèse.

Masuda et collaborateurs ont mené à bien la polymérisation de plusieurs arylacétylènes, contenant des anneaux aromatiques condensés, tels que le naphthalène, l'anthracène, le phénanthrène et le pyrène. Ils ont obtenu des polymères avec de très bonnes masses molaires (M_w de 9 000 à 140 000 g/mol) selon la structure du monomère. Ces auteurs ont aussi observé que la position de la triple liaison sur le groupe aryle influence significativement la réactivité du monomère à cause d'effets électroniques et stériques.¹¹⁻

13

Généralement, la présence de substituants sur les polyacétylènes réduit la conjugaison à cause de la torsion de la chaîne principale, provoquée par la répulsion entre les groupes pendants. Néanmoins, l'introduction d'anneaux aromatiques condensés tend à donner des polymères bien définis et hautement conjugués avec empilement intramoléculaire des groupes aromatiques.¹⁴⁻¹⁵

Dans le cadre du programme de recherche de notre groupe visant le développement de nouveaux matériaux pour électronique moléculaire¹⁶⁻¹⁷, nous avons décidé de préparer des nouveaux polyacétylènes avec des groupes pyrényles pendants liés directement à la chaîne principale (**10a**) ou indirectement par une liaison acétylène supplémentaire (**11a**) (Figure 2-1).

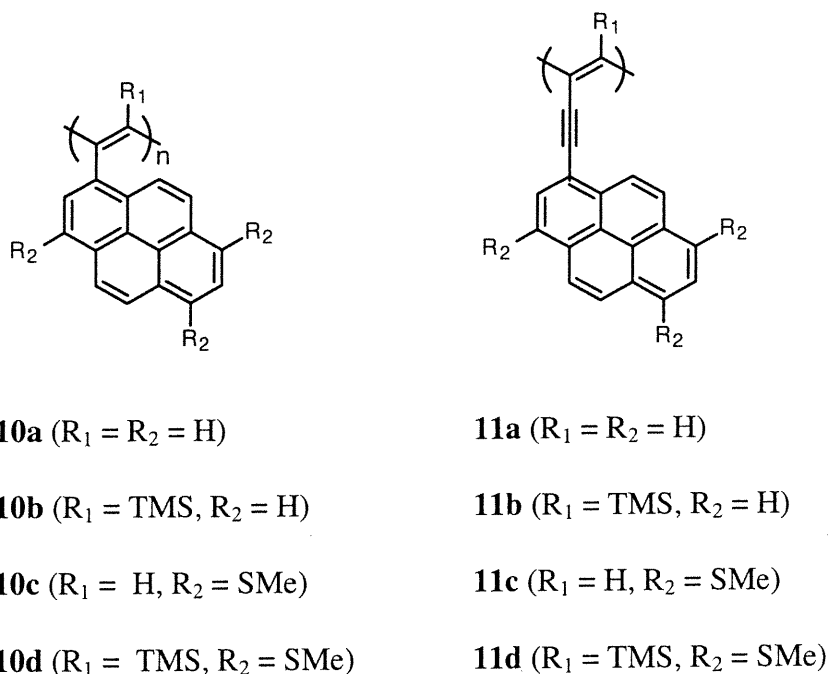


Figure 2-1. Polymères modèles

Nous avons aussi comme objectif de préparer des polymères disubstitués contenant des groupes triméthylsilyles (**10b**, **11b**), de façon à vérifier si la présence de tels groupes peut augmenter la solubilité de ceux-ci. En plus, le groupe triméthylsilyle peut être remplacé par d'autres groupes fonctionnels ou être enlevé.¹⁸

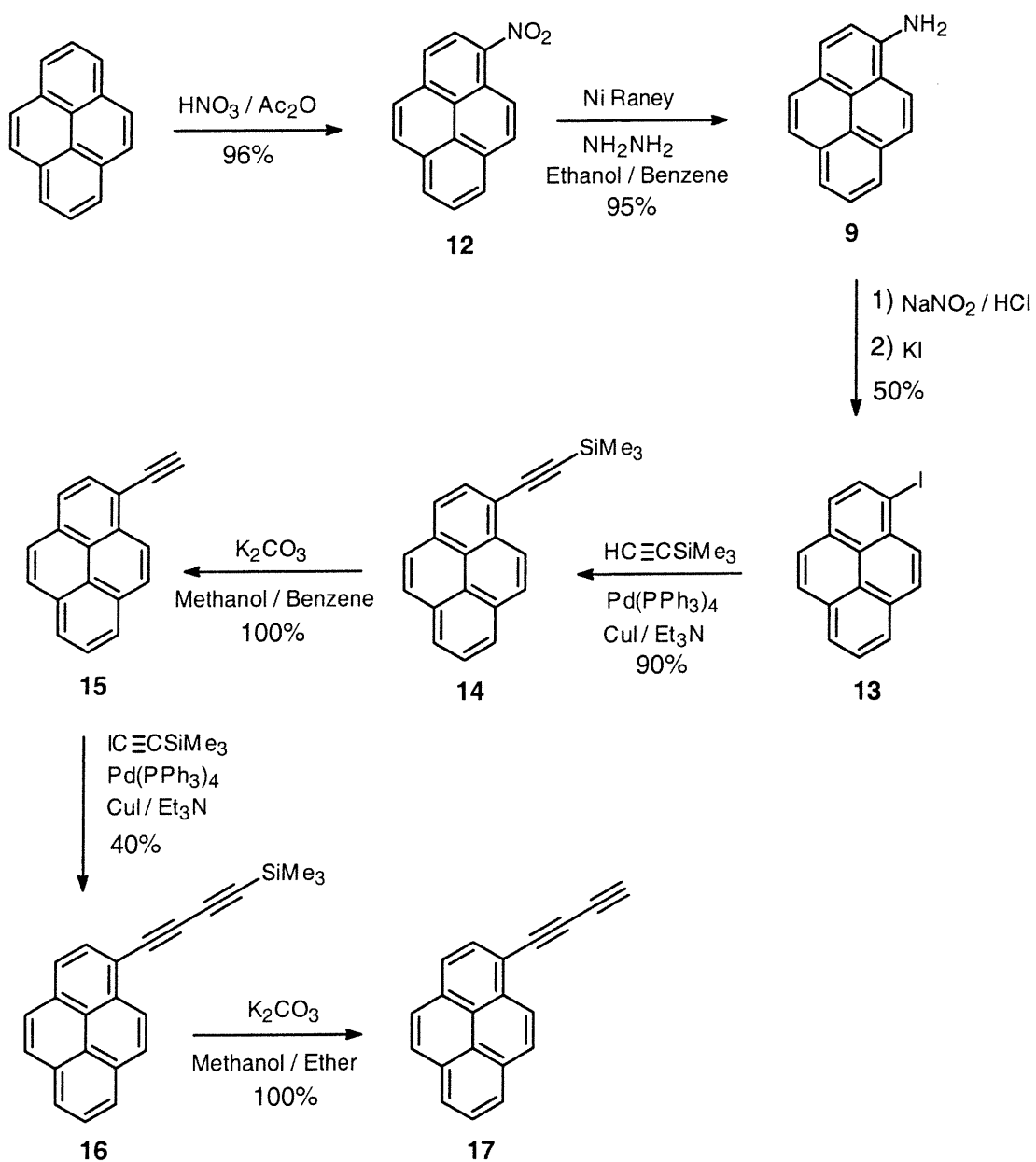
La polymérisation des monomères correspondants et la caractérisation des polymères résultants constitue une étude modèle pour la préparation de polymères analogues comprenant des groupes méthylsulfanyles (**10c**, **10d**, **11c**, **11d**) permettant de stabiliser la forme oxydée de ce type de polymère avec des propriétés électriques et optiques intéressantes.

2.2 Résultats et Discussion

2.2.1 Synthèse des monomères

Les quatre différents monomères, le 1-éthynylpyrène (**15**), le 1-(triméthylsilyléthynyl)pyrène (**14**), le 1-(4-(triméthylsilyl)buta-1,3-diynyl)pyrène (**16**) et le 1-buta-1,3-diynylpyrène (**17**), ont été synthétisés en utilisant le pyrène comme produit de départ (Schéma 2-1). Le 1-aminopyrène (**9**) a été préparé en deux étapes par mononitration du pyrène, suivie de l'hydrogénation catalytique du groupe nitro avec l'hydrazine et le nickel de Raney.¹⁶ L'amine résultante (**9**) a été diazotée en présence de NaNO₂ et de HCl et le sel de diazonium, généré *in situ*, traité avec du KI pour donner le 1-iodopyrène (**13**). Le couplage de Sonogashira catalysé par Pd (0)¹⁹ de l'iodure (**13**) avec du (triméthylsilyl)acétylène a donné le (1-triméthylsilyléthynyl)pyrène (**14**), notre premier monomère, avec 90 % de rendement. Le groupe triméthylsilyle a été enlevé quantitativement avec K₂CO₃ dans le méthanol pour donner le 1-éthynylpyrène (**15**).

Schéma 2-1. Synthèse des monomères



La synthèse des deux derniers monomères a été réalisée à partir de **15** au moyen d'un deuxième couplage avec Pd (0) avec le 1-iodo-2-(triméthylsilyl)acétylène pour donner le 1-(4-(triméthylsilyl)buta-1,3-diynyl)pyrène (**16**). Le rendement de cette étape est bas, environ 40%, dû à la faible sélectivité de la réaction car des dimères résultant du couplage d'Eglinton (**16a**, **16b**) ont été obtenus comme sous-produits (voir Schéma 2-2).

Finalelement **16** a été déprotégé en milieu basique, sous les mêmes conditions de réaction que pour **14** pour générer le 1-buta-1,3-diynylpyrène (**17**). Tous les monomères sont stables sous des conditions normales sauf **17**, qui est un composé sensible à l'air et à la lumière qui se décompose rapidement, et qui doit être préparé juste avant d'être utilisé.

Une autre méthode pour générer **14** à partir du 1-bromopyrène (**18**), lequel peut être obtenu en une seule étape,²⁰ a donné des rendements très bas (Schéma 2-3).

Finalelement, le 1-éthynylpyrène peut être préparé aussi en deux étapes à partir du 1-acétylpyrène (**19**), d'abord en synthétisant le chlorure de vinyle **20**, suivi d'une réaction d'élimination (Schéma 2-4). Néanmoins, plusieurs produits secondaires ont été formés et le rendement n'était pas satisfaisant.²¹

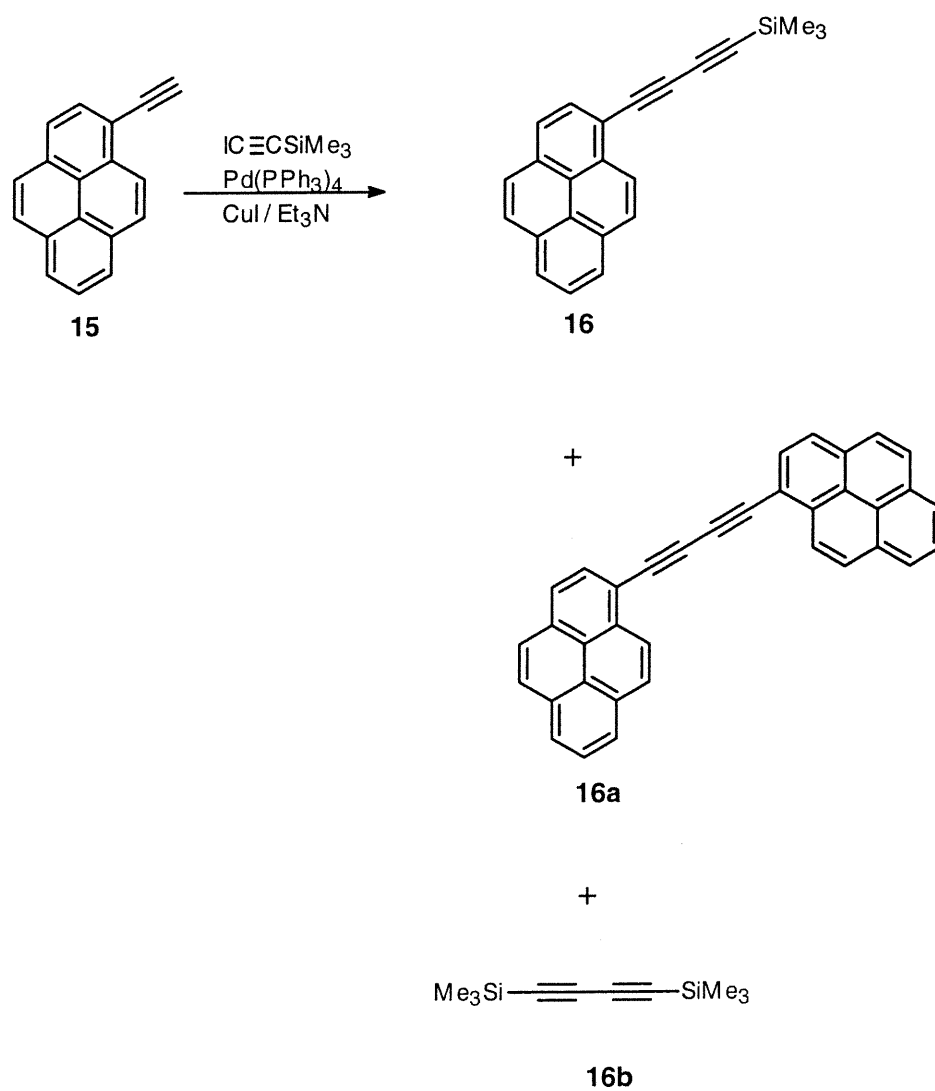
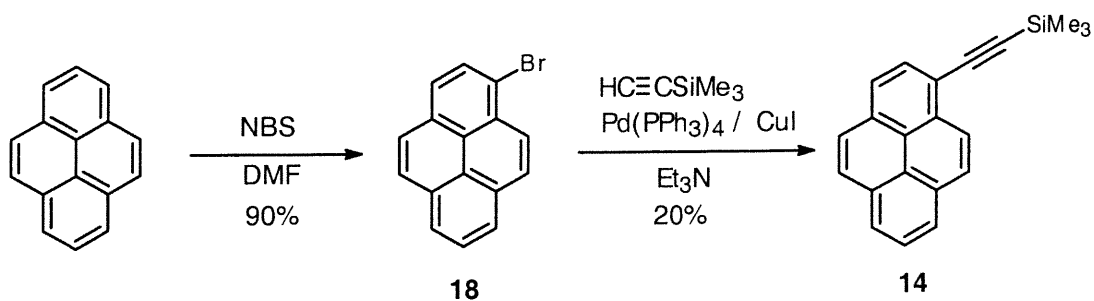
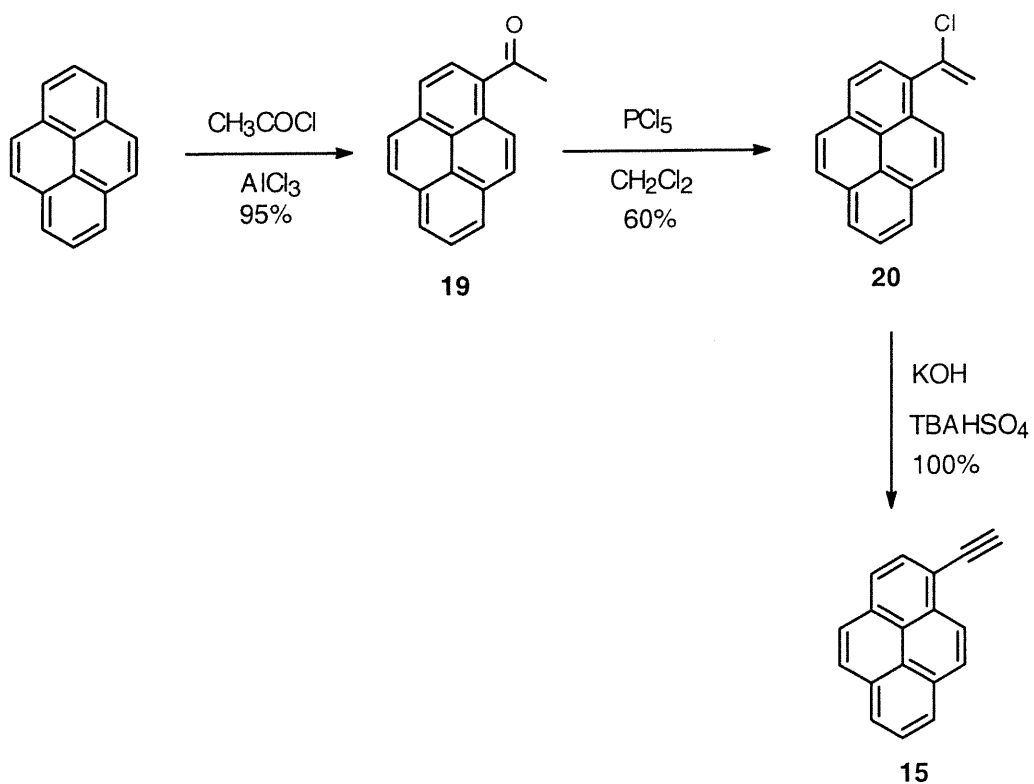
Schéma 2-2. Produits et sous-produits du couplage

Schéma 2-3. Synthèse de **14** via monobromation du pyrène**Schéma 2-4.** Synthèse de **15** à partir du 1-acétylpyrène

Les monomères ont été caractérisés par spectroscopie. Le spectre RMN-¹H de **15** a montré un groupe de pics vers 8.6 et 8.24-8.01 ppm, qui correspondent aux protons aromatiques et un singulet à 3.65 ppm appartenant au proton terminal de l'alcyne avec les intégrations relatives attendues. Le diyne homologue **17** possède une série de pics vers 8.5 et 8.3-8.0 ppm correspondant aux protons aromatiques et un singulet à 2.7 ppm correspondant au proton terminal du diyne. La présence d'une triple liaison additionnelle blinde significativement le proton acétylénique. Les monomères silylés **14** et **16** montrent tous les deux une série de pics vers 8.6 et 8.2-8.0 ppm, dû aux protons aromatiques, et des singulets à 0.41 et 0.31 ppm, respectivement, dus au groupe triméthylsilyle.

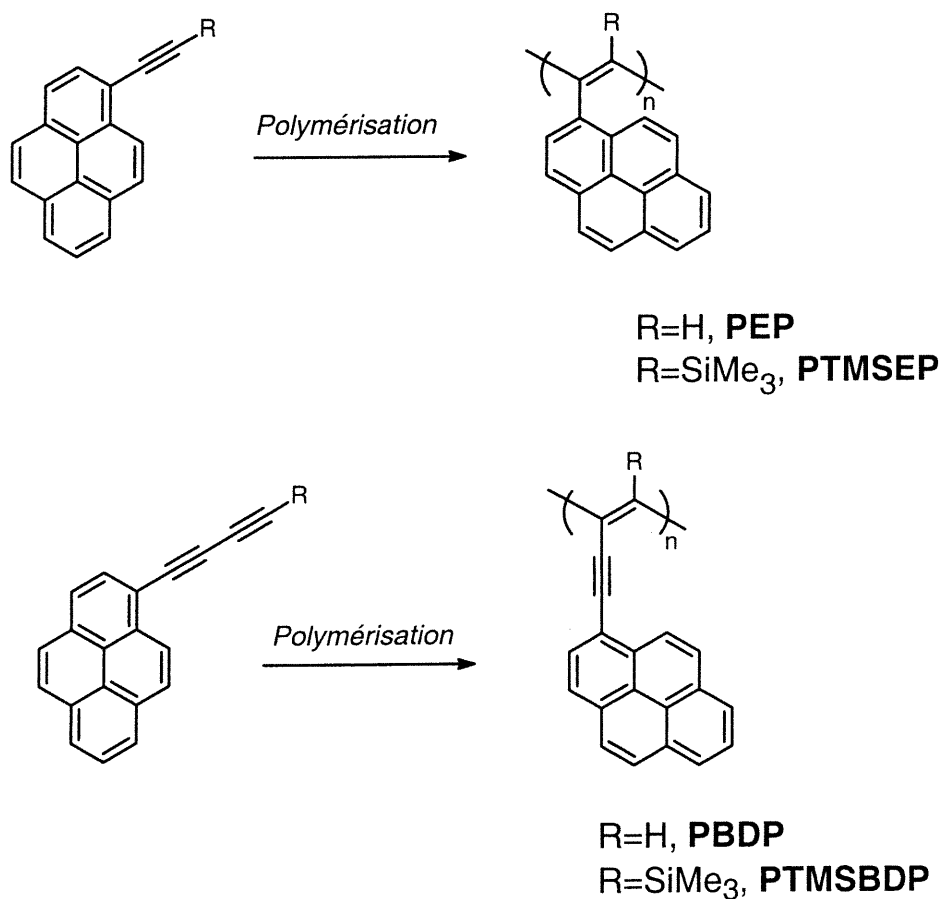
2.2.2. Synthèse des polymères

Les polymérisations d'acétylènes mono- et disubstitués peuvent être accomplies en utilisant des catalyseurs de W et Ta, lesquels sont effectifs dans la polymérisation de plusieurs arylacétylènes. Dans quelques cas, un co-catalyseur est ajouté pour améliorer le rendement et élever la masse molaire.

Les monomères non-silylés **15** et **17** ont été polymérisés en solution à température ambiante en utilisant WCl₆ comme catalyseur et Ph₄Sn, Ph₃Bi ou Bu₄Sn comme co-catalyseur, tandis que la polymérisation des monomères silylés **14** et **16** a été accomplie avec TaCl₅, parfois en présence du Bu₄Sn. La polymérisation du 1-éthynyl-pyrène avec WCl₆ a été rapportée récemment par Masuda et al.¹³ Ils ont obtenu des poly (1-éthynylpyrènes) (**PEP**) avec des masses molaires M_w entre 15 000 et 64 000. Néanmoins,

Masuda et al n'ont pas étudié les propriétés optiques et photophysiques de ce polymère et ce sujet sera abordé dans le présent ouvrage. Nous avons préparé quatre différents polymères, le poly(1-éthynylpyrène) (**PEP**), le poly(1-(triméthylsilyléthynyl)pyrène) (**PTMSEP**), le poly(1-(4-(triméthylsilyl)buta-1,3-diynyl)pyrène) (**PTMSBDP**) et le poly(1-buta-1,3-diynylpyrène) (**PBDP**). Les structures de ces polymères sont représentées dans le Schéma 2-5.

Schéma 2-5. Polymères modèles synthétisés



Les monomères ont été polymérisés sous une variété de conditions afin de trouver les conditions optimales. Les masses molaires ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) dans le THF relatives à des standards de polystyrène. Les résultats sont résumés dans le Tableau 2-1. Le poly(1-éthynylpyrène) (PEP) obtenu possède des masses molaires variant de moyennes à élevées, selon les conditions de polymérisation. Les meilleurs résultats ont été obtenus quand le catalyseur, WCl_6 , a été utilisé en conjonction avec Ph_3Bi comme co-catalyseur. Les PEP sont partiellement solubles dans le $CHCl_3$, très solubles dans le THF et totalement solubles dans l'*o*-dichlorobenzène. Des films avec de bonnes propriétés optiques peuvent être castés à partir de solutions d'*o*-dichlorobenzène. Les polymères PEP obtenus dans ces conditions de polymérisation sont mauves foncés. Cette couleur est le résultat du haut degré de conjugaison dans le *trans*-PEP.¹³ La géométrie *trans* de la chaîne principale a été confirmée par spectroscopie Raman (Chapitre 3).²²

D'autre part, son analogue poly(1-buta-1,3-diynylpyrène) (PBDP), ayant une triple liaison additionnelle, possède de basses masses molaires, autour de 5000. PBDP est marron foncé et totalement soluble dans le THF, le $CHCl_3$, le chlorobenzène et l'*o*-dichlorobenzène. Sa bonne solubilité prouve qu'il n'y a pas eu de réticulation significative lors de la polymérisation ou après.

Tableau 2-1. Conditions de polymérisation et résultats

Polymère	Catalyseur	M_n^a	M_w^a	M_w/M_n	DP^b	Rend
PEP^c						
PEP-1	WCl ₆	8330	24 040	2.88	106	70
PEP-2	WCl ₆ / Ph ₄ Sn	6140	27 570	4.49	122	71
PEP-3	WCl ₆ / Ph ₃ Bi	237 780	470 450	1.9	2081	95
PEP-4	WCl ₆ / Bu ₄ Sn	25 980	277 230	10.67	1227	60
PTMSEP^d						
PTMSEP-1	TaCl ₅	1080	2010	1.85	6	5
PTMSEP-2	TaCl ₅ / Bu ₄ Sn	1130	1440	1.27	7	4
PBDP^c						
PBDP-1	WCl ₆	3630	5080	1.39	20	32
PBDP-2	WCl ₆ / Ph ₃ Bi	4360	6260	1.43	26	22
PTMSBDP^d						
PTMSBDP-1	TaCl ₅	540	1290	2.39	4	7
PTMSBDP-2	TaCl ₅ / Bu ₄ Sn	660	1910	2.87	6	13

a) Fraction insoluble dans le méthanol. Obtenue par SEC (THF, standard de polystyrène).

b) Degré de polymérisation.

c) Toluène, 25°C, 24 h, [M] = 0.2 M, [Cat] = 5 mM, [Co-cat] = 10 mM.

d) Toluène, 25°C, 24 h, [M] = 0.5 M, [Cat] = 20 mM, [Co-cat] = 40 mM.

Les masses molaires du poly(1-(triméthylsilyléthynyl)pyrène) (PTMSEP) et du poly(1-(4-(triméthylsilyl)buta-1,3-diynyl)pyrène) (PTMBDP) sont assez basses. Le premier est soluble dans les mêmes solvants que ses homologues non-silylés, tandis que la solubilité du dernier dans le THF, le CHCl_3 et d'autres solvants organiques est très faible. Les polymères silylés sont marrons jaunâtres, dû au bas degré de conjugaison. Il semble que, avec ces oligomères, l'addition du groupe triméthylsilyle augmente l'encombrement stérique, entraînant une torsion dans la chaîne polymère et le rendant pas planaire.

2.2.3 Caractérisation des polymères

Les polymères ont été caractérisés par spectroscopie IR, RMN ^1H et ^{13}C à l'état solide et par spectrométrie de masse MALDI-TOF. Même si les polymères sont solubles dans le THF et partiellement solubles dans le chloroforme, les signaux des protons présents dans les groupes pyrényles et la chaîne principale sont très élargis et peu intenses quand on enregistre les spectres de RMN en solution. L'analyse de ces spectres ne permet donc pas d'extraire d'information utile. Les signaux sont plus facilement observables dans le cas des oligomères, mais à mesure que la masse molaire augmente, ceux-ci deviennent de plus en plus larges et de moins en moins intenses, et par conséquent plus difficiles à visualiser. Ce phénomène est souvent observé chez les polymères rigides de hautes masses molaires et de grande polydispersité comme c'est le cas ici. Il est aussi possible qu'une partie du phénomène soit ici attribuable à un effet d'empilement (packing effect).^{22a} Plusieurs tentatives ont été effectuées afin d'obtenir des spectres de RMN en

solution des polymères. On a enregistré les spectres dans CDCl_3 et d_8 -THF à 60°C sans pourtant voir aucune amélioration. On a essayé plusieurs temps de relaxation: 1, 5 et 10 s, sans aucun succès. Certaines études faites avec le polyphénylacétylène^{22b} confirment qu'il est possible d'obtenir des spectres de RMN en solution pour des masses molaires moyennes. Dans le cas d'un spectre RMN- H^1 on se contente de voir un signal large et ronde appartenant aux protons aromatiques et vinyliques entre 6-8 ppm. Mais dans plusieurs cas ces études sont faites à l'état solide car cette technique est plus appropriée pour les polymères rigides qui posent des problèmes de solubilité.^{22c}

La Figure 2-2 représente le spectre RMN- H^1 à l'état solide des polymères PEP (PEP-3) et PTMSEP (PTMSEP-1). Comme on l'avait mentionné, les spectres RMN- H^1 des monomères non-silylés 1-éthynylpyrène EP et buta-1,3-diynylpyrene BDP montrent, tous les deux, un doublet et un multiplet autour de 8.6 et 8.24-8.0 ppm correspondant aux protons aromatiques et un singulet à 3.63 et 2.73 attribués aux protons acétyléniques du EP et du BDP respectivement. Les spectres RMN- H^1 à l'état solide des polymères obtenus à partir de ces monomères, PEP et PBDP, sont pratiquement identiques entre eux, et montrent une bande large centrée à 7 ppm qui correspond à tous les protons aromatiques et vinyliques présents dans les groupes pyrényles et la chaîne principale des polymères. La largeur de la bande est due à la polydispersité élevée. Dans le cas de la polymérisation du BDP, l'absence de la bande à 3262 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C-H}$ élongation) dans le le spectre IR du PBDP prouve que la polymérisation à eu lieu exclusivement sur la triple liaison terminale.

D'autre part, les spectres RMN- H^1 des deux monomères silylés, le 1-(triméthylsilyl-éthynyl)pyrène TMSEP, et le 1-(4-(triméthylsilyl)buta-1,3-diynyl)pyrène TMSBDP, montrent des signaux autour de 8.6 et 8.24-8.0 appartenant aux protons aromatiques ainsi qu'un singulet à 0.41 et à 0.31 ppm correspondant aux groupes TMS, pour TMSEP et TMSBDP respectivement. Les spectres RMN- H^1 des polymères silylés correspondants PTMSEP et PTMSBDP sont pratiquement identiques entre eux et montrent deux signaux larges centrés à 7 et 0.5 ppm qui sont attribués aux protons aromatiques et aux groupes TMS présents dans la structure des polymères.

En outre, les spectres de RMN- C^{13} des monomères non silylés EP et BDP montrent, tous les deux, plusieurs signaux entre 132.4 et 115 ppm appartenant à tous les carbones aromatiques du groupe pyrényle, ainsi que les signaux correspondants aux carbones sp des alcynes à 82.6 et 82.4 pour EP, et à 78.6, 74.73, 72.63 et 68.4 ppm pour BDP. Les spectres RMN- C^{13} à l'état solide des polymères correspondants PEP et PBDP (Figure 2-3), par contre, sont identiques entre eux et montrent deux signaux centrés à 125 et 137 ppm appartenant à tous les carbones sp^2 des polymères. Dans le cas du PBDP les signaux correspondant aux carbones sp de la triple liaison supplémentaire n'ont pas été observés. Pourtant la présence du triple lien a été confirmée par spectroscopie IR par la présence de la bande à 2170 ($C\equiv C$ élancement) dans le spectre IR du PBDP.

Les spectres RMN- C^{13} des monomères silylés, TMSEP et TMSBDP, montrent tous les deux une série de signaux entre 133.4-114.9 ppm appartenant aux carbones aromatiques

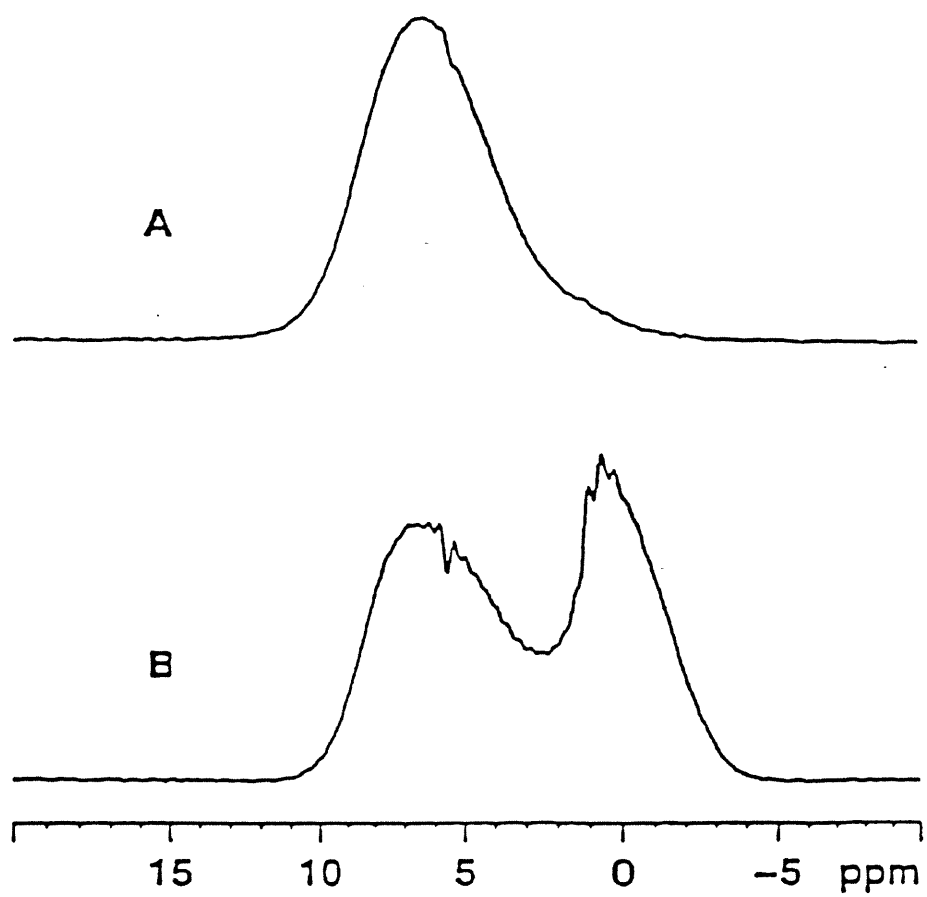


Figure 2-2. RMN- H^1 (700 MHz) à l'état solide des polymères obtenus. A) PEP et B)

PTMSEP

des groupes pyrényles, ainsi que les signaux correspondant aux carbones sp des triples liaisons, qui apparaissent à 88.18 et 104.26 ppm pour EP et à 92.07, 88.08, 79.36 et 76.96 pour TMSBDP. Les spectres montrent aussi les signaux correspondant aux groupes TMS qui apparaissent à 0.08 ppm pour TMSEP et à -0.42 pour TMSBDP. Or les spectres RMN- C^{13} à l'état solide des polymères correspondants PTMSEP et PTMSBDP sont identiques entre eux et montrent des trois signaux centrés à 137, 125 et 0 ppm, les deux premiers sont attribués aux carbones aromatiques et vinyliques présents dans les polymères et la dernière appartenant aux méthyles du groupe TMS. Dans le cas du PTMSBDP les signaux appartenant aux carbones sp de la triple liaison supplémentaire ne sont pas appréciés, mais la présence du triple lien additionnel a été confirmé par spectroscopie IR grâce à la présence de la bande à 2190 cm^{-1} ($C\equiv C$ élongation) dans le spectre IR du PTMSBDP.

L'analyse des masses molaires de nos polymères rigides par SEC peut donner des masses surestimées quand le polystyrène est utilisé comme standard. Ce standard fut tout de même utilisé faute d'autres plus appropriés. Pour surmonter ce problème, nous avons essayé de déterminer la masse molaire d'une façon plus précise en utilisant spectrométrie de masse MALDI-TOF.²³⁻²⁴ Ce ne fut cependant pas possible à cause de la large polydispersité des polymères. Cependant, le patron de fragmentation observé avec des séquences [M-226] confirme la structure du polymère, 226 correspondant à la masse de chaque unité répétitive. Ainsi, le *trans*-PEP présente quatre pics ($m/z = 226, 451, 678, 901$) correspondants au monomère, dimère, trimère et tétramère, respectivement. De même, PTMSEP exhibe une fragmentation avec des pertes séquentielles d'unités

répétitives (M-298), accompagnée dans la plupart des cas par une perte de TMS (M-78). La présence de catalyseur comme groupe terminal n'a pas été détectée ni pour PEP ni pour PTMSEP.

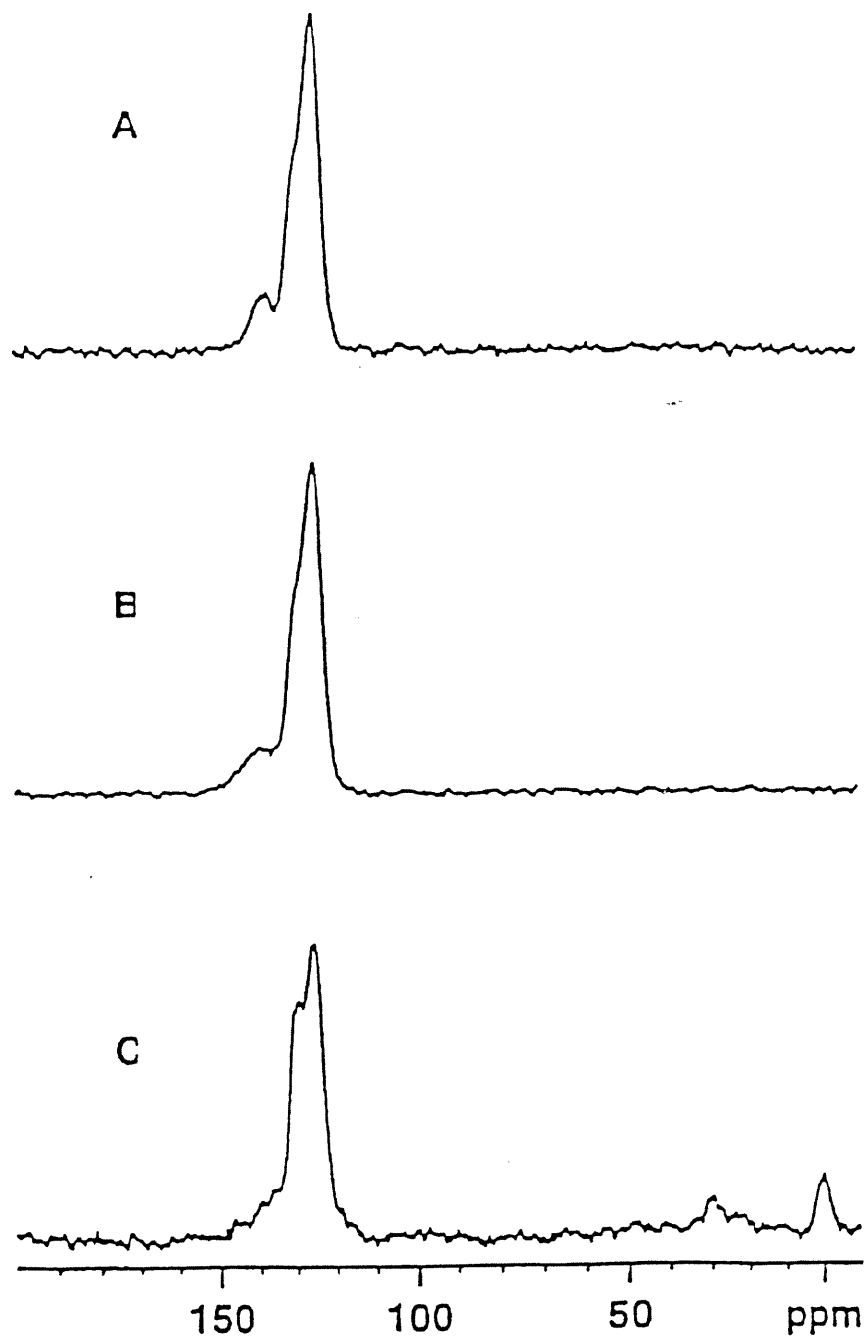


Figure 2-3. RMN- ^{13}C (175 MHz) à l'état solide des polymères obtenus.

A) *cis*-PEP; B) *trans*-PEP et C) PTMSEP

2.2.4. Propriétés thermiques et optiques des polymères

L'analyse thermogravimétrique (TGA) des polymères a été enregistrée de 0 à 1000°C et le balayage de calorimétrie différentielle (DSC) de -40 à 400°C afin de déterminer la stabilité thermique, la température de transition vitreuse (T_g) et le point de fusion (T_m). Aucune transition vitreuse n'a été observée dans l'intervalle de températures en question, même quand les échantillons ont été trempés dans l'azote liquide. Les résultats sont résumés au Tableau 2-2. Les polymères PEP possèdent une bonne stabilité thermique, avec un T_{10} (température à laquelle le polymère perd 10% de sa masse) autour de 380°C et un point de fusion autour de 330°C. Ces polymères semblent être hautement cristallins. Malgré leurs basses masses molaires, les polymères PBDP montrent une stabilité thermique plus élevée, avec un T_{10} de 533 et de 816°C pour PBDP-1 et PBDP-2, respectivement.

Les polymères silylés PTMSEP et PTMSBDP sont aussi thermiquement stables, ayant un T_{10} de 392 et 496°C, respectivement. Pour ces polymères, aucun T_m n'a été observé dans l'intervalle de -40 à 400°C. Ceci indique qu'ils peuvent avoir un point de fusion plus élevé ou être infusibles. L'addition d'une triple liaison supplémentaire aux monomères silylés et non-silylés augmente la stabilité thermique des polymères correspondants.

Tableau 2-2. Propriétés thermiques des polymères

Polymère	T₁₀ (°C)^a	T_m (°C)^b
PEP		
PEP-1	381	330
PEP-2	383	330
PEP-3	385	330
PEP-4	389	327
PTMSEP		
PTMSEP-1	393	-
PTMSEP-2	294	-
PBDP		
PBDP-1	533	-
PBDP-2	816	-
PTMSBDP		
PTMSBDP-1	497	-
PTMSBDP-2	496	-

a) Température à laquelle le polymère perd 10% de sa masse, obtenue par TGA de 0 à 1000°C (vitesse de chauffage 10°C / min).

b) Température de fusion obtenue par DSC de 0 à 400°C (vitesse de chauffage 20°C / min).

Les propriétés optiques des polymères ont été déterminées par spectroscopie d'absorption UV-visible et par fluorescence en solution dans le THF. Les résultats sont résumés dans le Tableau 2-3. Les polymères dérivés du 1-éthynylpyrène avec la masse molaire la plus élevée, pour leur part, exhibent des maxima d'absorption, λ_{max} , à 345 et 580 nm (Figure 2-4). La bande d'absorption de plus basse énergie s'étend jusqu'à 800 nm, ce qui indique que la chaîne principale du polymère possède une conjugaison extrêmement ample.

Selon Masuda et al., l'encombrement stérique force les anneaux aromatiques à se tordre hors du plan de la chaîne du polymère. La répulsion entre les groupes pendants est réduite, due à la structure plane des groupes pyrène, ce qui permet à la chaîne principale d'exister en conformation presque plane.¹¹ En revanche, les polymères obtenus à partir d'autres monomères (PBDP, PTMSEP et PTMSBDP) montrent seulement des maxima λ_{max} entre 348 et 390 nm. La conjugaison moins étendue de la chaîne du polymère est probablement due à l'augmentation des interactions stériques qui force la torsion de la chaîne quand les groupes triméthylsilyles sont présents.

Les spectres de fluorescence des quatre différents polymères en solution dans le THF présentent des maxima λ_{em} autour de 387-395 nm correspondants à l'émission du pyrène. Nous pouvons donc conclure que la fluorescence provient exclusivement des groupes pyrényles et non pas d'autres chromophores. Dans les spectres de PTMSEP, PTMSBDP et PBDP, la présence de ce qui ressemble à l'émission d'un excimère a été observée à

hautes et basses concentrations. Ceci révèle l'existence de fortes interactions intramoléculaires entre les groupes pyrène pendants. Ce phénomène sera étudié plus en détail dans le Chapitre 4.²⁵

Tableau 2-3. Propriétés optiques des polymères

Polymère	λ_{abs} (nm) ^a	λ_{em} (nm) ^b	λ_{exc} (nm) ^c
PEP			
PEP-3	345	387	367
PTMSEP			
PTMSEP-1	348	387	364
PBDP			
PBDP-1	358	392	377
PBDP-2	390	392	377
PTMSBDP			
PTMSBDP-1	384	395	383
PTMSBDP-2	384	395	383

En solution dans le THF à une concentration à laquelle l'absorption à $\lambda=345$ nm était 0.1.

a) Longueur d'onde d'absorption maximale

b) Longueur d'onde d'émission maximale (excitation à λ_{max} d'absorption)

c) Longueur d'onde d'excitation maximale (émission à λ_{em} correspondante)

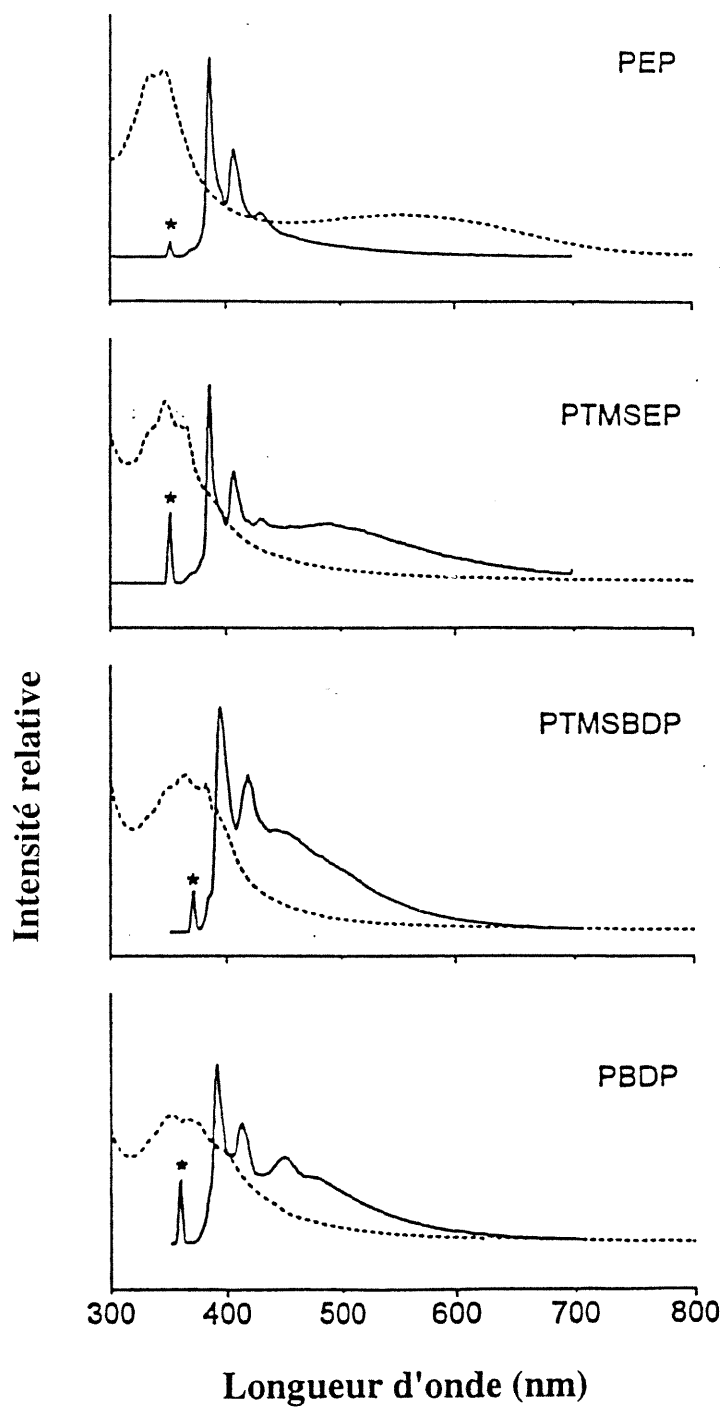


Figure 2-4 Spectres de fluorescence (—) et d'absorption (---) dans le THF des polymères obtenus à une concentration à laquelle l'absorption à $\lambda=345$ nm était 0.1. (* pic de diffusion apparaissant à la λ 'excitatrice)

2.3 Conclusion

Une série de polyacétylènes mono- et disubstitués avec des groupes pendants 1-pyrényle a été synthétisée et caractérisée. Tous ces polymères possèdent une haute stabilité thermique. Parmi ces polymères, le poly(1-éthynylpyrène) possède une masse molaire élevée et un haut degré de conjugaison. La présence du groupe triméthylsilyle ou d'une triple liaison additionnelle dans la structure des monomères diminue notablement le degré de conjugaison des polymères résultants. D'autre part, l'addition d'une triple liaison supplémentaire augmente significativement la stabilité thermique des polymères. Les polymères obtenus sont photoluminescents et l'émission provient exclusivement du chromophore pyrène.

De tous les polymères obtenus, les poly(1-éthynylpyrènes) semblent les plus intéressants et nous avons décidé de les étudier davantage au Chapitre 3. De même, nous étudierons l'influence de la géométrie de la chaîne principale, *cis* ou *trans*, sur les propriétés des polymères.

2.4 Références bibliographiques

- 1) Hanschel, B.; Stihler, P.; Hanack, M. *Trends Polym. Sci.* **1996**, *4*, 348.
- 2) Wang, C.S. *Trends Polym. Sci.* **1997**, *5*, 138.
- 3) Osaheni, J.A.; Jenekhe, S.A.; Burns, A.; Du, G.; Joo, J.; Wang, Z.; Epstein, A.J.; Wang, C.S. *Macromolecules*, **1992**, *25*, 5828.
- 4) Scherf, U. In "*Handbook of Conducting Polymers*" 2ème Edition, T.J. Skothein, R.L. Elsembaumer, J.R. Reynolds, Eds.; Marcel Dekker, New York, 1998.
- 5) Chien, J.C.W. "Polyacetylene" Academic Press, New York, 1984.
- 6) Ginsburg, E.J.; Gorman, C.B.; Grubbs, R.H.; Stang, P.J.; Diederich, F. In "*Modern Acetylene Chemistry*" Eds., VCH, New York, 1995, p. 353.
- 7) Shirakawa, H.; Masuda, T.; Takeda, K.; Patai, S. In "*The Chemistry of Triple Bonded Functional Groups Supplement*", Ed Wiley: New York, **1994**; Chapitre 17.
- 8) Schrock, R.R. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 158.
- 9) Masuda, T.; Higashimura, T. *Adv. Polym. Sci.* **1987**, *81*, 121.
- 10) Masuda, T.; Tavhimori, H. *J. M. S.-Pure. App. Chem.* **1994**, *A31*, 1675.
- 11) Musikabhumma, K.; Masuda, T. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1998**, *36*, 3131.
- 12) Nanjo, K.; Karim, S.M.A. Nomura, R.; Wada, T.; Sasabe, H.; Masuda, T. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1999**, *37*, 277.
- 13) Karim, S.M.A.; Musikabhumma, K.; Nomura, R.; Masuda, T. *Proc. Japan. Acad., Ser B.* **1999**, *75*, 97.

- 14) Gibson, H.W.; Pochan, J.M.; Kvoschwitz, J.I. In "*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*"; Ed.; Wiley: New York, 1985.
- 15) Tabata, M.; Yokota, K.; Namroka, M. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 2969.
- 16) Li, T.; Giasson, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9890.
- 17) Jennane, J.; Boutros, T.; Giasson, R. *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 2509.
- 18) Bols, M.; Skrydstrup, T. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1253.
- 19) Fomina, L.; Guadarrama, P.; Fomine, S.; Salcedo, R. *Polymer*, **1998**, *39*, 2629.
- 20) Mitchell, R.H.; Lai, Y.H.; Williams, R.V. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4733.
- 21) Sarobe, M.; Zwikker, J.W.; Snoeijer, J.D.; Wiersum, U.E.; Jennekens, L.W. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1994**, 89.
- 22) Rivera, E.; Wang, R.; Zhu, X.X.; Giasson, R.; Zargarian, D. *Manuscript en préparation.*
- 22a) Brown, S.P.; Schnell, I.; Brand, J.D.; Müllen, K.; Spiess, H.W. *Phys. Chem. Phys. Chem.* **2000**, *2*, 1735.
- 22b) Matsunami, S.; Watanabe, T.; Kammura, H.; Kakauchi, T. Ishii, F.; Tsuda, K. *Polymer* **1996**, *37*(21), 4853.
- 22c) Ishii, F.; Matsunami, S.; Shibata, M.; Kakuchi, T. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1999**, *37*(14), 1657.
- 23) Räder, H.J.; Spickermann, J.; Kreyenschmidt, M.; Müllen, K. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *197*, 3285.

- 24) Remmers, M.; Müller, B.; Martin, K.; Räder, H.J. *Macromolecules* **1999**, 32, 1073.
- 25) Belletête, M.; Rivera, E.; Giasson, R.; Zhu, X.X.; Durocher, G. *Manuscript en préparation*.

Chapitre 3.- Synthèse et caractérisation du *cis* poly(1-éthynylpyrène) en utilisant (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)C≡CPh / MAO comme catalyseur: une étude comparative entre le *cis*- et le *trans*-poly(1-éthynylpyrène)

Au chapitre précédent, nous avons vu que le 1-éthynylpyrène est un monomère nous permettant d'obtenir des polymères de hautes masses molaires. Sa polymérisation avec WCl₆ en présence de co-catalyseurs nous donne des poly(1-éthynylpyrènes) avec une chaîne de géométrie *trans* (vide infra). Dans ce chapitre, nous investiguons en profondeur comment le choix de différents catalyseurs permet d'influencer le résultat de la polymérisation de ce monomère. Nous verrons que l'emploi d'autres catalyseurs nous permet, entre autres, d'obtenir des poly(1-éthynylpyrènes) de géométrie *cis*. Un excellent système catalytique pour arriver à cette fin est le système (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(C≡CPh)/MAO développé par le groupe de D. Zargarian.¹

3.1 Introduction

La majorité des systèmes catalytiques rapportés à date pour la préparation de polyalcyne, peut être divisée en deux catégories selon le mécanisme de polymérisation, soit la métathèse ou l'insertion. Ainsi, un grand nombre de composés à base de métaux de transition polyvalents contenant des chlorures, des phénoxydes ou des alkylidènes tels que WCl₆, MoCl₆, et L_n(OAr)_mM=CRR' où M=Ta, Nb, Mo, W, sont capables de catalyser

la polymérisation d'alcynes par métathèse, tels que $t\text{-Bu-C}\equiv\text{C-H}$, pour produire des polyalcynes de haute M_w .²⁻⁴ D'autre part, les alcynes aromatiques peuvent être polymérisés par insertion catalysée principalement par les complexes du Rh(I). Par exemple, le phénylacétylène peut être polymérisé en poly(phénylacétylène) avec des M_w variant de 10^4 à 10^6 à l'aide de $[(\text{diène})\text{Rh}(\mu\text{-Cl})]_2$, $[(\text{COD})\text{Rh}]^+ [(\eta^6\text{-Ph})\text{BPh}_3]^- / \text{HSiEt}_3$,⁵ et (norbornadiène) $(\text{Ph}_3)\text{Rh-C}\equiv\text{C-Ph}/4\text{-(diméthylamino)pyridine}$.⁶⁻⁷ Le dernier système est très attirant car il permet un processus de polymérisation vivante qui produit des polymères et copolymères avec des polydispersités étroites.⁶

Des études préalables ont montré que le composé $(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\text{C}\equiv\text{CPh})$ ou (NiC) est inerte envers l'insertion d'alcynes mais, une fois combinée avec poly(oxyde de méthylalane) (MAO), il forme un catalyseur actif pour la polymérisation en phase homogène du phénylacétylène (Figure 3-1). Le *cis*-poly(phénylacétylène) a été obtenu avec des masses molaires M_w d'environ 10^4 et des polydispersités relativement étroites entre 1.5 et 2.¹

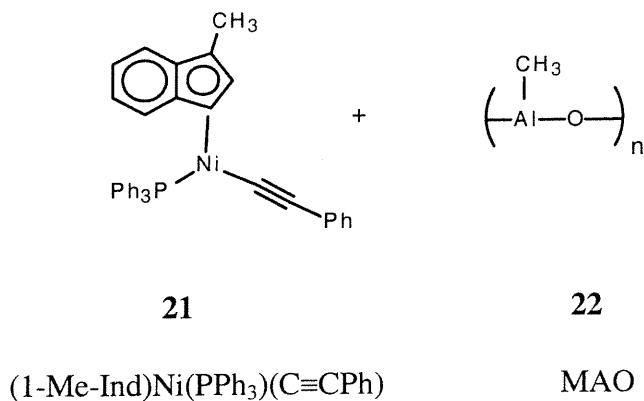
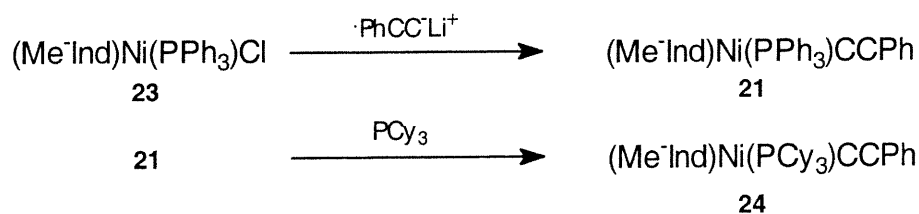


Figure 3-1. Structures du NiC et du MAO

La synthèse du (1-Me-Ind)(PPh₃)Ni-C≡C-Ph peut être accomplie via une réaction de substitution de ligand entre le complexe Ni-Cl précurseur **23** et Ph-C≡C⁻ Li⁺ dans le benzène (Schéma 3-1).⁸

Schéma 3-1. Synthèse du catalyseur



Le MAO ou poly(oxyde de méthylalane) est un polymère inorganique donc la structure peut être décrite comme (MeAlO)_n. La combinaison de MAO avec les complexes **21** ou **24** génère un catalyseur actif pour la polymérisation du phénylacétylène. Le AlMe₃ peut remplacer le MAO, mais le rendement et la masse molaire des polymères obtenus diminuent. Une analyse spectroscopique de RMN-¹H du poly(phénylacétylène) (PPA) obtenu avec le catalyseur révèle un singulet à 5.85 ppm pour les protons vinyliques et un doublet et un multiplet à 6.64 (³J_{H-H}= 6.6Hz, o-H) et 6.94 ppm (m- et p-H) respectivement ont été obtenus pour les protons du groupe phényle. Ce comportement est très caractéristique des PPA tête-à-queue *cis*-transoïdaux obtenus par un mécanisme d'insertion. Dans le cas du phénylacétylène, 10 équivalent de MAO pour un équivalent de catalyseur semble être la proportion optimale. Une plus petite quantité de MAO diminue

le rendement, tandis qu'un excès tend à donner des polymères de faibles masses molaires.^{6,9}

Les groupes méthyles présents sur le MAO sont indispensables pour le processus, car il n'y a pas de polymérisation en leur absence. De fait, le substituant alcyne des composés **21** et **24** est inerte et ne donne pas de réaction d'insertion avec les alcynes, les alcènes, les cétones, les aldéhydes et les nitriles.¹⁰

La réaction de polymérisation d'alcynes à l'aide de WCl_6 que nous avons vu précédemment se déroule via un mécanisme de métathèse, où une réaction entre la première molécule de monomère et le catalyseur forme un métalcarbène actif qui continue le processus (Schéma 3-2).¹¹⁻¹⁴

En ce qui concerne le mécanisme avec le système NiC/MAO, on propose une interaction initiale entre MAO et **21** ou **24** pour former une espèce bimétallique avec $Ni(\mu-C\equiv C-Ph)((\mu-Me)AlX_2)$. Le ligand μ -alkynyle dans ce composé peut être remplacé par un deuxième μ -Me provenant d'un excès de MAO. La polymérisation dans ce système procède via l'insertion d'un alcyne dans la liaison Ni-R ou Ni-Me à l'état neutre dans des intermédiaires bimétalliques du type $(Ind)(PPh_3)Ni(\mu-Me)AlX_2$ (Figure 3-3).¹

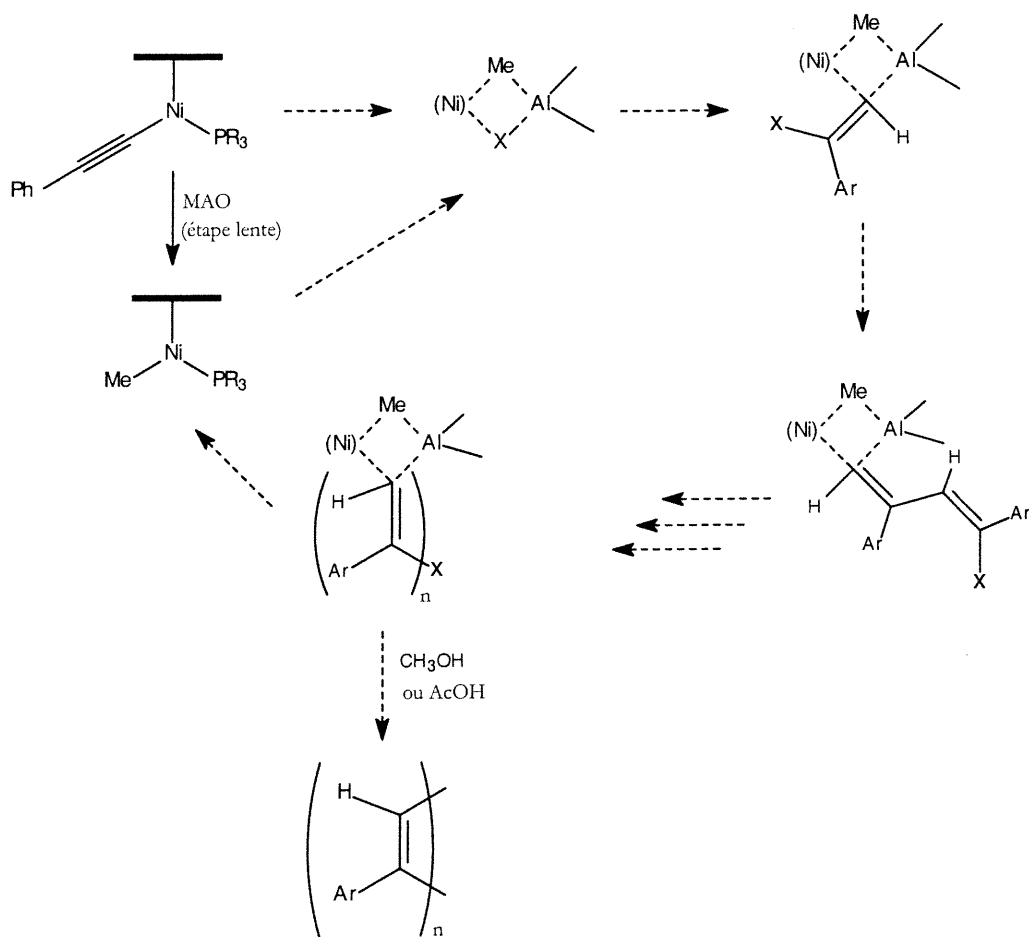


Figure 3-3. Mécanisme de polymérisation d'alcynes par insertion avec (NiC)/MAO

3.2 Résultats et discussion

3.2.1 Synthèse des polymères

Le 1-éthynylpyrène a été polymérisé en présence de (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)C≡CPh (NiC) comme catalyseur, et MAO comme cocatalyseur sous une variété de conditions, afin d'optimiser la réaction. Les masses moléculaires ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) dans le THF en utilisant un standard de polystyrène. Les résultats sont résumés au Tableau 3-1. Les poly(1-éthynylpyrènes) résultants possèdent des masses moléculaires (M_w) variant de 5 000 à 24 000 selon les conditions de polymérisation. La masse moléculaire augmente remarquablement quand le THF est utilisé comme solvant, tandis qu'avec le toluène, on n'obtient que des oligomères. Le polymère formé est plus soluble dans le THF, tandis qu'il est moins soluble dans le toluène. Une fois que la chaîne atteint une certaine taille dans ce dernier solvant, le polymère précipite dans le mélange réactionnel, ce qui empêche la chaîne principale de continuer à grandir. De plus le THF solubilise mieux le co-catalyseur MAO. La réaction est pratiquement complète après 48 heures et se déroule mieux à la température de la pièce. Le fait d'augmenter la température améliore le rendement de la réaction, mais tend à donner des polymères de masses molaires moins élevées.

Différentes proportions de catalyseur : co-catalyseur : monomère ont été testées et les meilleurs résultats ont été obtenus quand un ratio 1:10:50 a été utilisé. Il semble que le

fait de diminuer la proportion de catalyseur et du co-catalyseur tend à donner des polymères avec des masses molaires plus élevées. La réaction donne les meilleurs rendements quand on utilise THF comme solvant et 48h de temps réactionnel à la température ambiante, en utilisant un ratio catalyseur : co-catalyseur : monomère de 1:10:100. Le poly(1-éthynylpyrène) est alors obtenu avec un rendement de 78%, un M_w de 22 300 et une polydispersité de 1.72.

Comme nous l'avions mentionné au chapitre précédant, la polymérisation du 1-éthynylpyrène peut être accomplie aussi en utilisant des catalyseurs de Rh, W et Mo. Quand WCl_6 est utilisé, la réaction a lieu via un mécanisme de métathèse et donne des polymères *trans* tandis que quand on utilise $Rh_2nbd_2Cl_2$, un mécanisme d'insertion a lieu et on obtient des polymères *cis*, ce qui a été prouvé par marquage isotopique en co polymérisant un arylacétylène marqué avec un monomère arylacétylène.^{14a} Lorsque la réaction se déroule via une insertion, les carbones marqués font partie d'une double liaison dans le polyacétylène obtenu ($*CH=*CH-$), et quand la réaction se déroule via un mécanisme de métathèse les carbones marqués font partie d'une liaison simple dans le polyacétylène ($=*CH-*CH=$).^{14a} Dans certains cas, l'ajout d'un co-catalyseur contribue à améliorer le rendement et la masse molaire (Schéma 3-2).¹⁵⁻²⁴

Quand le 1-pyrénylacétylène a été polymérisé en présence de $TaCl_5$, on a obtenu des oligomères avec un rendement très faible, mais lorsque le Bu_4Sn a été additionné comme co-catalyseur, une réaction de cyclotrimérisation a eu lieu. Le cyclotrimère a été obtenu

comme seul produit avec 63 % de rendement, purifié et identifié par RMN- ^1H , RMN- ^{13}C et spectrométrie de masse (M^+) $m/z = 678$ (Schéma 3-3).

Schéma 3-2. Polymérisation du 1-éthynylpyrène en utilisant différents catalyseurs

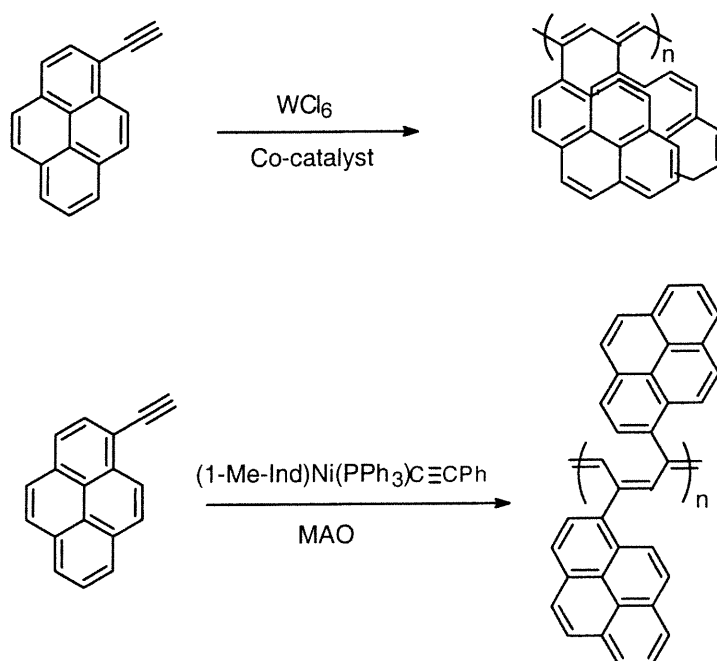
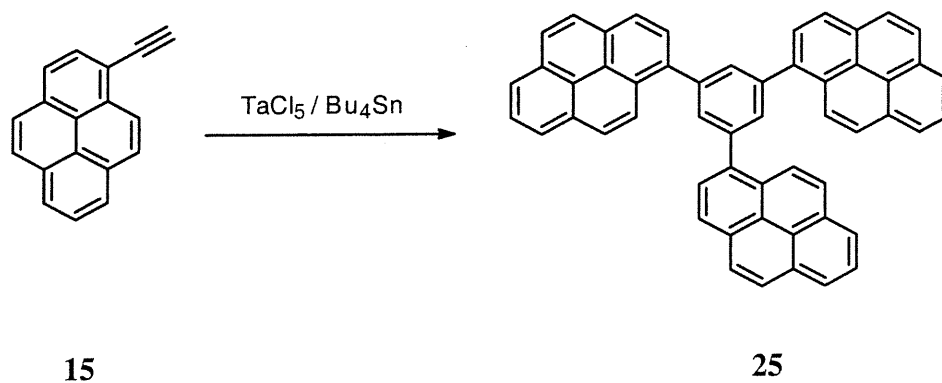


Schéma 3-3. Obtention du cyclotrimère



Le complexe de nickel (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)C≡CPh donne des polymères *cis*-transoïdaux (vide infra) marron foncé avec des polydispersités variant de 1.3 à 2.6, tandis que le WCl₆, utilisé précédemment, donne des polymères mauve foncé à noir ayant une configuration *trans*-transoïdale avec des masses molaires autour de 25 000 et des polydispersités élevées, qui vont de 3 à 10 (Tableau 3-2).

Les polymères *cis* synthétisés en utilisant NiC/MAO sont assez solubles dans le THF et l'*o*-dichlorobenzène, et partiellement solubles dans le toluène et le chloroforme, tandis que leurs homologues obtenus avec Rh₂nbd₂Cl₂ sont pratiquement insolubles dans la plupart des solvants organiques. Cette différence de solubilité entre les *cis*-PEP est difficile à expliquer. Il est possible que les polymères obtenus avec le système NiC/MAO possèdent une structure *cis*-transoïdale, ce qui les rend assez solubles, tandis que ceux obtenus avec Rh₂nbd₂Cl₂ auraient une structure *cis*-cisoïdale. Des études ont démontré que le poly(phénylacétylène) *cis*-cisoïdal est insoluble dans tous les solvants organiques. Malheureusement, les spectres de RMN-¹H en phase solide de ces polymères ne permettent pas de voir les signaux appartenant aux protons vinyliques, ce qui rend très difficile cette distinction.

Tableau 3-1. Résultats de la polymérisation du 1-éthynylpyrène avec (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)C≡CPh / MAO

Entrée	Ratio ^a	Solvant	Temps	Temp.	M _w ^b	M _w /M _n ^b	DP ^c	Rend ^d
Poly-4-1	1:10:50	THF	48h	25°C	23 970	2.15	106	54%
Poly-4-2	1:10:100	THF	48h	25°C	22 356	1.72	99	78%
Poly-4-3	1:10:150	THF	48h	25°C	18 209	2.19	81	17%
Poly-4-4	1:10:60	THF	24h	25°C	19 126	1.74	85	34%
Poly-4-5	1:10:60	THF	24h	50°C	14 290	1.25	63	80%
Poly-4-6	1:10:100	THF	24h	25°C	14 137	2.66	63	28%
Poly-4-7	1:10:60	Toluène	48h	25°C	7 202	2.4	32	40%
Poly-4-8	1:10:60	Toluène	24h	25°C	5 469	1.93	32	61%

a) Ratio (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(C≡CPh) : MAO : Monomère. b) Partie insoluble dans le méthanol. SEC (THF, std polystyrène). c) Degré de polymérisation. d) Rendement.

Tableau 3-2. Polymérisation du 1-éthynylpyrène : comparaison des résultats obtenus avec (1-Me-Ind)Ni(PPH₃)(C≡CPh)/MAO avec ceux obtenus avec d'autres catalyseurs

Polymère	Catalyseur	Temps	Solvant	M _w ^a	M _w /M _n ^a	DP ^d	Configuration	Rend
Poly-1-1 ^b	WCl ₆	24h	Toluène	24 040	2.88	106	<i>trans</i>	70%
Poly-1-2 ^b	WCl ₆ /Ph ₄ Sn	24h	Toluène	27 570	4.49	122	<i>trans</i>	71%
Poly-1-3 ^b	WCl ₆ /Ph ₃ Bi	24h	Toluène	470 450	1.90	2081	<i>trans</i>	95%
Poly-1-4 ^b	WCl ₆ /Bu ₄ Sn	24h	Toluène	277 230	10.67	1227	<i>trans</i>	60%
Poly-2-1 ^c	TaCl ₅	24h	Toluène	1 778	2.08	8	-	10%
Poly-2-2 ^c	TaCl ₅ /Bu ₄ Sn	24h	Toluène	782	1.00	3	cyclotrimère	63%
Poly-3-1 ^b	Rh ₂ nbd ₂ Cl ₂	24h	THF:Et ₃ N 4:1			partie insoluble	<i>cis</i>	20%
Poly-3-1a	Rh ₂ nbd ₂ Cl ₂	24h	THF:Et ₃ N 4:1	3 600	2.29	7	<i>cis</i>	
Poly-4-1 ^e	NiC/MAO	48h	THF	23 970	2.15	106	<i>cis</i>	54%
Poly-4-2 ^e	NiC/MAO	48h	THF	22 356	1.72	99	<i>cis</i>	78%
Poly-4-7 ^e	NiC/MAO	48h	Toluène	7 202	2.4	32	<i>cis</i>	40%
Poly-4-8 ^e	NiC/MAO	24h	Toluène	5 469	1.93	24	<i>cis</i>	61%

a) Partie insoluble dans le méthanol. SEC (THF, std polystyrène). b) [M] = 0.2 M, [Cat] = 5 mM, [Co-cat] = 10 mM. c) [M] = 0.5 M, [Cat] = 20 mM, [Co-cat] = 40mM. d) Degré de polymérisation. e) Conditions de polymérisation décrites dans le Tableau 3-1.

3.2.2 Caractérisation des polymères

Les polymères obtenus ont été caractérisés par spectroscopie IR, RMN-¹H, RMN-¹³C et Raman. La polymérisation a été confirmée en IR par la disparition des bandes à 3296 (élongation H-C≡), 2000 (élongation C≡C) et 700 cm⁻¹ (déformation angulaire C-H) de l'alcyne. Les spectres IR des *cis* et *trans*-PEP en pastille de KBr exhibent des bandes à 3000 (élongation =C-H), 1583 (élongation C=C) et 1414 (déformation angulaire H-C=C) appartenant à la chaîne principale. En ce qui concerne le groupe pyrène, la bande la plus caractéristique est la déformation angulaire hors de plan des liaisons C-H des noyaux aromatiques condensés à 839 cm⁻¹ (Figure 3-4).²⁵

Le *cis* et le *trans*-PEP exhibent à peu près les mêmes bandes caractéristiques. La différence principale se situe au niveau des bandes à 1583 (élongation C=C) et 1414 (déformation angulaire H-C=C) qui sont relativement plus intenses et plus larges pour le *cis*-PEP. Néanmoins il y a d'autres aspects qui peuvent être utiles pour distinguer les deux géométries : les bandes de déformation angulaire C-H hors de plan à 753, 718 et 680 cm⁻¹ sont plus prononcées et mieux définies pour le *trans*-PEP que pour son analogue *cis*. En plus, le signal à 839 cm⁻¹ appartenant aux noyaux aromatiques polycondensés est toujours plus intense et visible pour le *trans*-PEP.

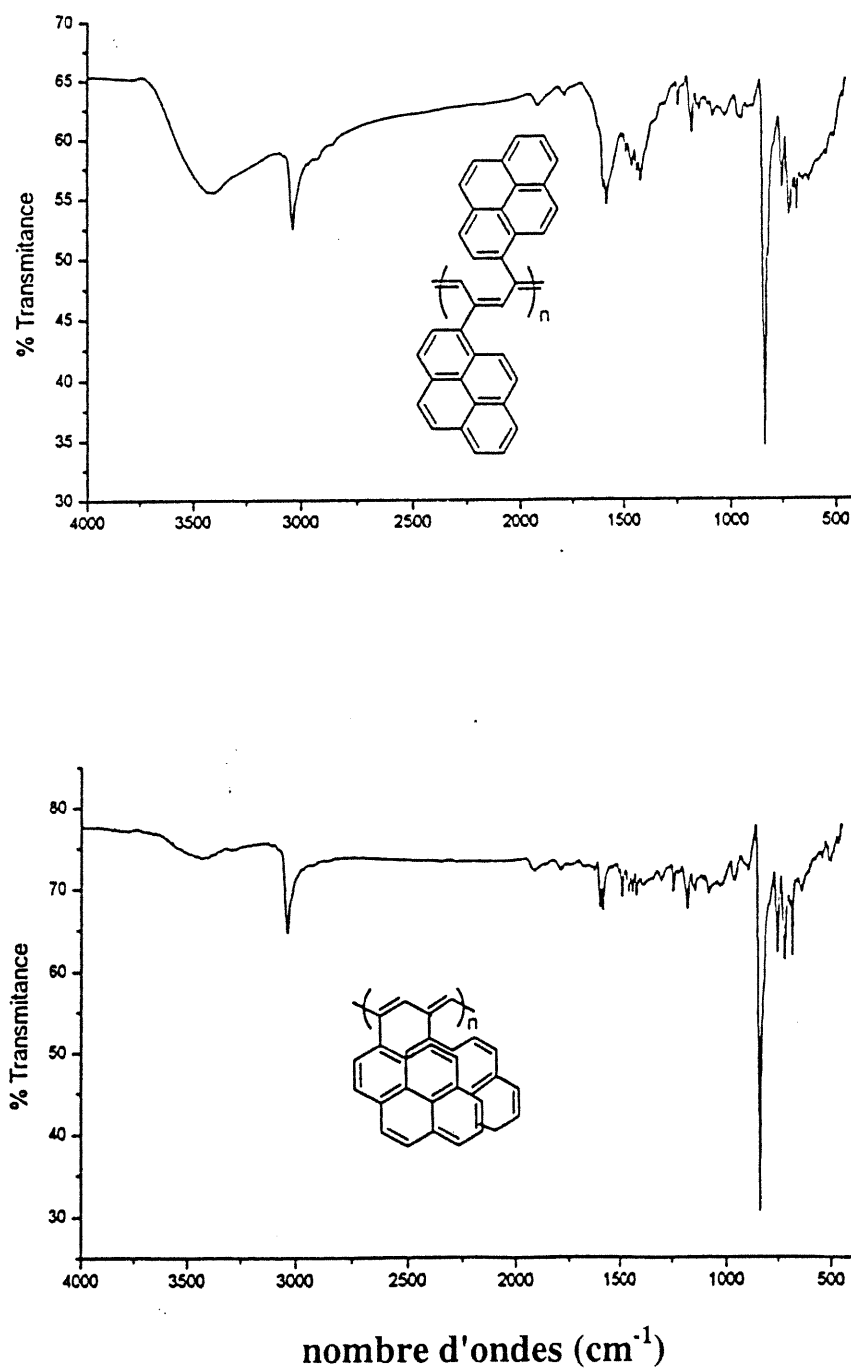


Figure 3-4. Spectres IR des polymères en pastille de KBr

Les spectres RMN- ^1H à l'état solide du *trans*-PEP obtenu avec WCl_6 montrent une bande large centrée autour de 7 ppm due à la large polydispersité. Les signaux des protons vinyliques de la chaîne se superposent à ceux des groupes pyrényles. Le spectre RMN- ^{13}C à l'état solide du *trans*-PEP obtenu avec WCl_6 présente deux signaux larges à 138 et 125 ppm appartenant à tous les carbones sp^2 faisant partie du polymère, tandis que le *cis*-PEP obtenu avec NiC/MAO exhibe des signaux centrés à 135 et 125 ppm (Figure 3-5). Malheureusement, la spectroscopie RMN ne fournit pas assez d'information pour élucider la configuration des polymères en question. Il faut donc avoir recours à d'autres méthodes.

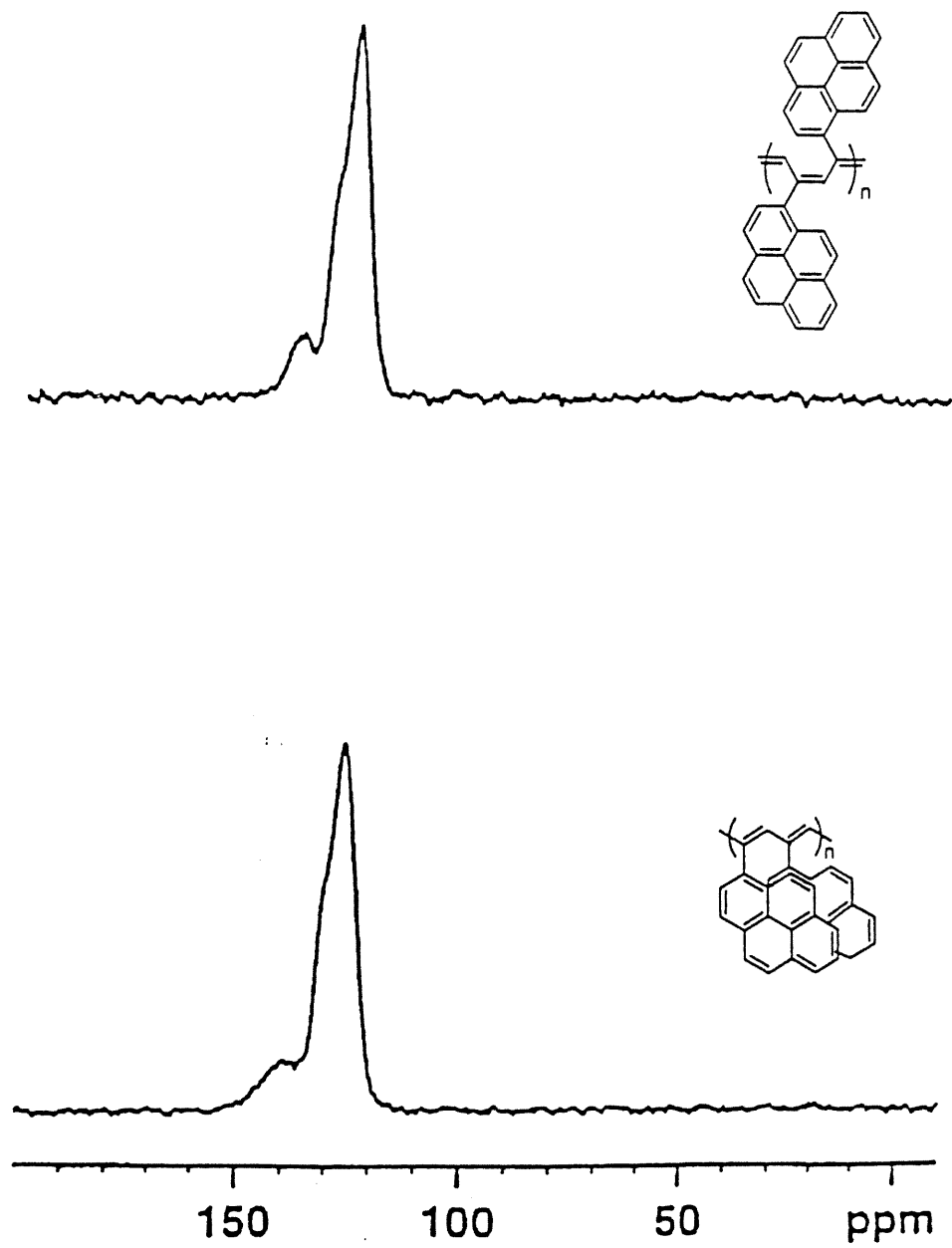


Figure 3-5. Spectres ^{13}C -RMN (175 MHz) à l'état solide des polymères

La spectroscopie Raman a été utilisée à la fin des années 70 par Shirakawa²⁶ pour étudier la structure du *cis* et du *trans*-polyacétylène en utilisant des lasers d'argon ionisé pour exciter l'échantillon dans la région de 325-752 nm. Étant donné que l'isomérisation du lien *cis* à *trans* a lieu pendant les mesures Raman, le spectre Raman d'un polyacétylène purement *cis* ne peut pas être obtenu. Ainsi de faibles bandes du polyacétylène *trans* se retrouvent aussi dans le *cis*. Cependant les bandes Raman dues aux séquences *trans* sont observées avec une intensité beaucoup plus considérable dans le polymère *trans* que dans le *cis*.

La fréquence des vibrations d'élongation C=C ($\nu_{C=C}$) et C-C (ν_{C-C}) sont très sensibles au nombre de liaisons $N_{C=C}$, ainsi qu'à la longueur d'onde d'excitation dans le polymère *trans*, surtout la première.²⁶ La fréquence Raman $\nu_{C=C}$ des séquences *cis* est par contre pratiquement indépendante de la longueur d'onde d'excitation. Une étude détaillée pour des polyènes de longueur de chaîne connue a été rapportée par Shirakawa et les résultats obtenus sont résumés en le Tableau 3-2a. On indique la valeur de $N_{C=C}$ estimée à partir de la relation $\nu_{C=C} : N_{C=C}$ pour les polyènes *trans* de longueur de chaîne connue. Gill et al. ont signalé que la dépendance de $\nu_{C=C}$ vis-à-vis la longueur d'onde n'est appréciable que pour les polyènes courts.²⁶ Une estimation assez précise de la longueur de chaîne à partir de $\nu_{C=C}$ n'est donc possible que jusqu'à $N_{C=C} = 50$.²⁶

Tableau 3-2a. Fréquence de la bande ($\nu_{C=C}$) pour le *trans*-polyacétylène en fonction de la longueur de chaîne ($N_{C=C}$) et la longueur d'onde d'excitation ²⁶

λ (nm)	$(CH)_x$	
	$\nu_{C=C}$	$N_{C=C}$
676.4	1466	≥ 100
674.1	1469	≥ 100
568.2	1474	~ 50
530.9	1477	~ 30
514.5	1485	~ 25
488.0	1496	17~20
441.6	1522	9~10
350.7	1583	5
325.0	1596	4

La fréquence des bandes du polyacétylène *cis*, quant à elles, ne dépend pas de la longueur d'onde d'excitation utilisée et de la longueur de la chaîne. La séquence des doubles liaisons *cis* est entrecoupée de segments *trans*. Ces derniers ne donnent que des signaux peu intenses étant donné leur faible concentration. Quelle que soit la longueur de la chaîne, la fréquence $\nu_{C=C}$ *cis* reste à peu près constante en Raman. ²⁶

Dans des travaux plus récents,²⁷⁻²⁸ la spectroscopie Raman a été utilisée pour déterminer la géométrie par rapport au C=C et estimer la longueur des séquences de doubles liaisons conjuguées dans des polyacétylènes. Comme il fut mentionné plus haut, la position exacte de la bande en Raman est sensible au degré de conjugaison et à la longueur d'onde d'excitation. Ainsi, la longueur de séquences conjuguées et la géométrie peuvent être estimées par résonance Raman.²⁷ Dans un travail récent, Tabata et al.²⁷ ont étudié la structure et la longueur des séquences des doubles liaisons du *cis* et du *trans*-poly(α -éthynylnaphtalène) (PENAP) par spectroscopie Raman en utilisant un laser d'Ar⁺ avec une longueur d'onde d'excitation de 514.5 nm.²⁷

Le *cis*-PENAP, présente trois groupes de bandes centrées à 1500, 1330 et 900 cm⁻¹ (Tableau 3-2b). Selon ces auteurs les bandes centrées à 1500 cm⁻¹ sont attribuées aux séquences C=C conjuguées *cis*. Les bandes à 1330 cm⁻¹ correspondent à la liaison C-C qui couple avec la liaison C-H dans le *cis*-PENAP. La bande à 900 cm⁻¹ correspond à la liaison C-H de la chaîne principale, déplacée vers des fréquences plus élevées.²⁷

Le *trans*-PENAP, pour sa part, présente trois groupes de bandes centrées à 1475, 1240 et 870 cm⁻¹ (Tableau 3-2b). Les bandes à 1475 correspondant aux séquences C=C conjuguées *trans*. La position de cette bande vers des fréquences plus basses indique un degré de conjugaison élevé. Les bandes centrées à 1240 cm⁻¹ sont attribuées à la liaison C-C qui couple avec le lien C-H dans les séquences *trans*. Finalement des bandes autour de 870 cm⁻¹, moins intenses, ont été aussi observées et sont attribuées à des traces de séquences *cis* provenant de l'isomérisation lors de la prise du spectre.²⁷

En ce qui concerne nos systèmes, le spectre Raman du *cis*-PEP présente quatre groupes de bandes centrées à 1476, 1338, 1184 et 894 cm^{-1} (Tableau 3-2b) (Figure 3-6). Les bandes à 1476 correspondent aux séquences C=C conjuguées. Ces bandes sont déplacées vers des fréquences plus basses que celles du *cis*-PENAP. Les bandes à 1338 cm^{-1} correspondent au couplage de la liaison C-C avec le lien C-H pour le polymère *cis*, ce qui avait déjà été rapporté pour d'autres polymères *cis* (1331 cm^{-1} pour *cis*-PENAP). Les bandes à 1184 peuvent être attribuées à des séquences *trans* courtes dues à l'isomérisation lors de la prise du spectre. Finalement les bandes à 838-894 cm^{-1} (900 cm^{-1} pour *cis*-PENAP) correspondent à la liaison C-H dans la chaîne principale du *cis*-PEP.

Le spectre Raman du *trans*-PEP obtenu présente trois groupes de bandes centrées à 1472, 1174 et 858 cm^{-1} (Tableau 3-2b et Figure 3-6). Les bandes à 1472 cm^{-1} (1475 cm^{-1} pour *trans*-PENAP) correspondent aux longues séquences C=C *trans* conjuguées. La position à des fréquences plus basses indique un grand degré de conjugaison. Les bandes à 1174 cm^{-1} (1240 cm^{-1} pour *trans*-PENAP) correspondent au couplage de la liaison C-C avec le lien C-H dans le polymère *trans*. Finalement, on a observé aussi la présence d'un groupe de bandes de faible intensité autour de 885-858 cm^{-1} qui indique la présence de traces de séquences *cis* courtes produites par l'isomérisation lors de la prise du spectre Raman.

Les résultats obtenus en Raman avec nos polymères sont semblables à ceux obtenus avec un polymère analogue, le PENAP. Les résultats sont résumés dans le Tableau 3-2b. De fait, la bande la plus importante pour distinguer entre les deux géométries est celle qui

apparaît à 1330 cm^{-1} dans les polymères *cis*, et qui est absente dans les spectres Raman des polymères *trans*.

Tableau 3-2b. Bandes Raman pour les polymères analogues, le *cis* et *trans*-PENAP, ainsi que pour les polymères de cette étude, le *cis* et *trans*-PEP

Polymère	Bandes Raman (cm^{-1})			
<i>cis</i> -PENAP	1500	1330	-	850-900
<i>cis</i> -PEP	1476	1338	1184 (traces <i>trans</i>)	838-894
<i>trans</i> -PENAP	1475	-	1240	870 (traces <i>cis</i>)
<i>trans</i> -PEP	1472	-	1174	858,885 (traces <i>cis</i>)
Attribution	Séquences conjuguées C=C	Couplage de C-C avec C-H	Couplage C-C avec C-H	C-H dans la chaîne principale <i>cis</i>

Des études de diffraction de rayons X sur des films de polymères préparés par évaporation à partir d'une solution (*casting*) dans le *o*-dichlorobenzène ont révélé que le *trans*-PEP possède une phase cristalline et une phase amorphe, et n'est pas bien orienté à l'état solide. Trois anneaux de diffraction diffus et amples ont été observés et des distances de 17, 7, et 3.8 \AA ont été déterminées. D'autre part, pour le polymère *cis*,²⁷ deux anneaux de diffraction nettes et bien définis ont été observés et des distances de 15.0, 8.0, 7.1-7.2 et 3.7 ont été mesurées. La netteté des anneaux suggère que la forme *cis* du

poly(1-éthynylpyrène) est plus cristalline, et est mieux orientée dans les films que celle du *trans*.

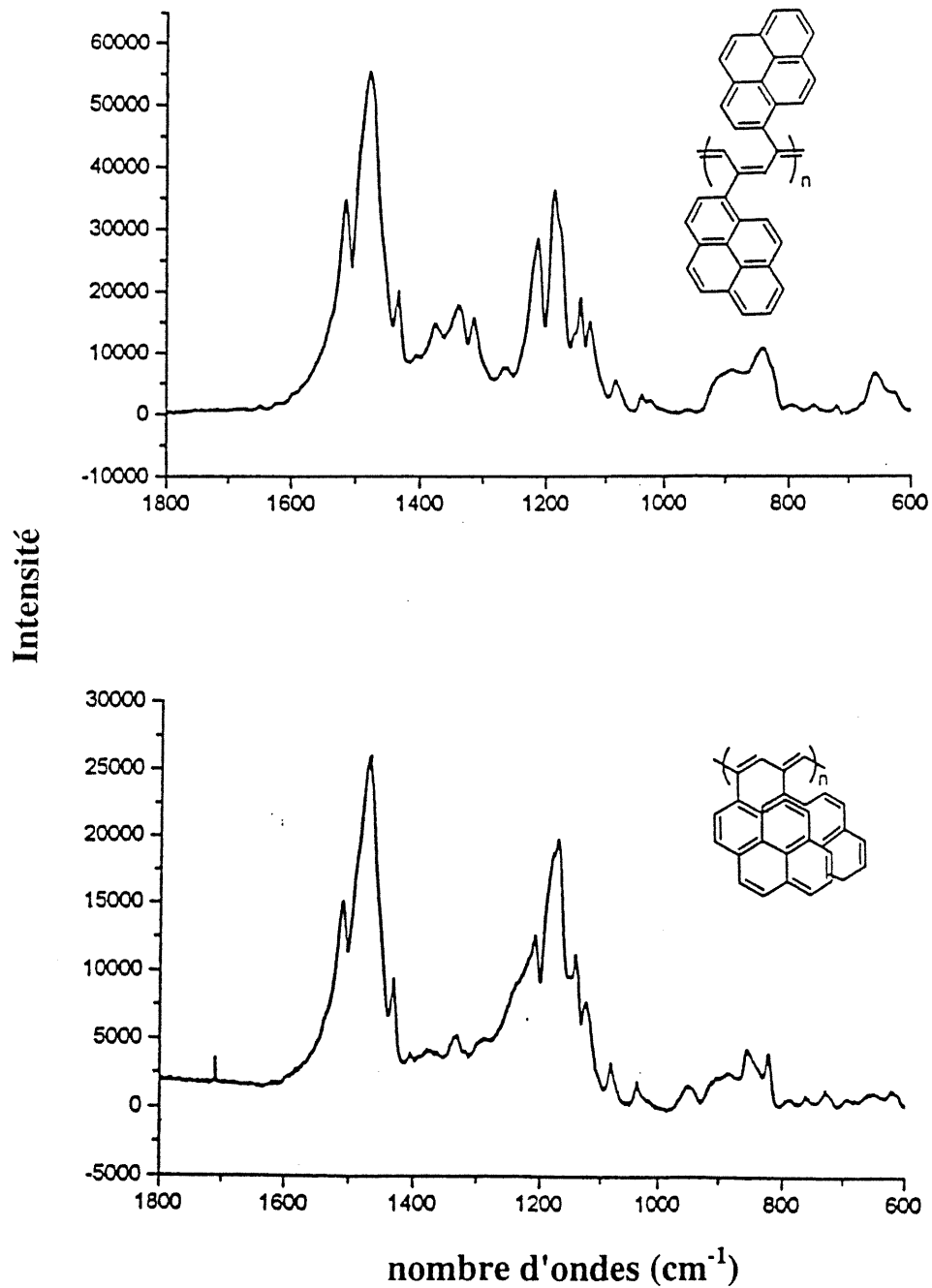


Figure 3-6. Spectres Raman des polymères, obtenus avec un laser d'argon ionisé, et une longueur d'onde d'excitation $\lambda = 514 \text{ nm}$

3.2.3 Propriétés thermiques et optiques des polymères

Les propriétés thermiques des polymères *cis* préparés ont été mesurées par analyse thermogravimétrique (TGA) de 0 à 1000°C, et par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), de 20 à 400°C, afin de déterminer leurs stabilités thermiques (T_{10}), leurs températures de transition vitreuse (T_g) et leurs points de fusion (T_m). Les résultats ont été comparés avec ceux qu'on a obtenus pour les polymères *trans* et sont compilés au Tableau 3-3.

Pour le poly-4-8, on a observé une T_g à 169°C étant donné sa basse masse molaire, tandis que pour les autres polymères, aucune T_g n'a été observée dans l'intervalle de températures étudié. Le *cis*-PEP obtenu avec NiC possède aussi une bonne stabilité thermique avec des T_{10} variant entre 285 et 392°C. Parmi ceux-ci, les polymères ayant des masses molaires plus élevées sont thermiquement moins stables que leurs homologues. D'autre part, le *trans*-PEP possède une T_{10} autour de 381-389°C. Si nous faisons une comparaison entre la stabilité thermique d'un *cis*- et un *trans*-PEP ayant à peu près la même masse molaire (Poly-1-1 et Poly-4-2), nous pouvons observer une différence entre les T_{10} de 100°C. Les *trans*-PEP sont donc thermiquement plus stables que leurs homologues *cis*. Pour les *cis*-PEPs, aucune T_m n'a été observée dans l'intervalle entre 20 et 400°C. Ceci veut dire qu'ils peuvent avoir un point de fusion plus élevé que

leurs analogues *trans*- ou bien être infusibles, de sorte qu'on peut spéculer que les *cis*-PEPs commencent à réticuler ou décomposer avant de fondre.

Les propriétés optiques des polymères *cis* synthétisés ont été déterminées par spectroscopie d'absorption et de fluorescence. C'est ici que les différences les plus frappantes entre le *trans*- et le *cis*-PEP se trouvent. Les résultats de la comparaison entre les polymères *cis* et *trans* sont compilés au Tableau 3-3. La position du maximum d'absorption nous donne une mesure de l'étendu de conjugaison. Le spectre d'absorption UV-visible dans le THF du *trans*-poly(1-éthynylpyrène) synthétisé avec WCl_6 exhibe un maximum à 345 nm, suivi d'un deuxième à 580 nm. Le *cis*-poly(1-éthynylpyrène), quant à lui, présente aussi un premier maximum à la même position alors que deux maxima sont observés à 453 nm et 537 nm, ce qui indique un moindre degré de conjugaison. Ceci peut être mis en évidence en comparant les deux polymères ayant les mêmes masses molaires, soit le *trans*-poly-1-1 et le *cis*-poly-4-2 (Figure 3-7).

Pour *trans*-PEP (Figure 3-8a) et pour *cis*-PEP (Figure 3-8b), des études de modélisation avec géométrie optimisée en utilisant des calculs MM2 révèlent que dans *trans*-PEP, la chaîne principale peut adopter une conformation presque plane où les unités pyrène se placent de façon quasi parallèle entre elles. Pour le *trans*-PEP les distances entre les groupes pyrényles pendants vont de 3.05 à 4.05 Å. En ce qui concerne *cis*-PEP, il est plus difficile pour la chaîne principale d'adopter une conformation plane à cause d'interactions stériques importantes entre les hydrogènes de la chaîne et les groupes pyrényles pendants, ce qui empêche le polymère d'atteindre une conjugaison maximale et cause des torsions et

des repliements de la chaîne principale sur elle-même. Pour le *cis*-PEP, les distances entre les groupes pyrényles pendants vont de 4.42 à 5.36 Å.

Les spectres de fluorescence des polymères obtenus exhibent tous un maximum à 386 nm, très caractéristique du fluorophore pyrène. Si on compare les spectres de fluorescence des *trans*-poly-1-1 et *cis*-poly-4-2 en solution dans le THF, nous pouvons observer que le premier exhibe un maximum d'émission, λ_{em} , autour de 385-395 nm sans toutefois la présence d'émission d'un excimère (Figure 3-7). La fluorescence provient exclusivement des groupes pyrènes. Dans le deuxième, les bandes de fluorescence appartenant au groupe pyrène sont aussi visibles, mais il y a aussi deux bandes larges et intenses ressemblant à l'émission d'un excimère. L'intensité relative et la forme de ces bandes d'émission varient en fonction de la masse molaire du polymère et sont indépendantes de la concentration. Cela suggère l'existence d'interactions intramoléculaires en solution entre les groupes pyrényles pendants dans le polymère *cis*, ce qui n'est pas observé dans les polymères *trans*.

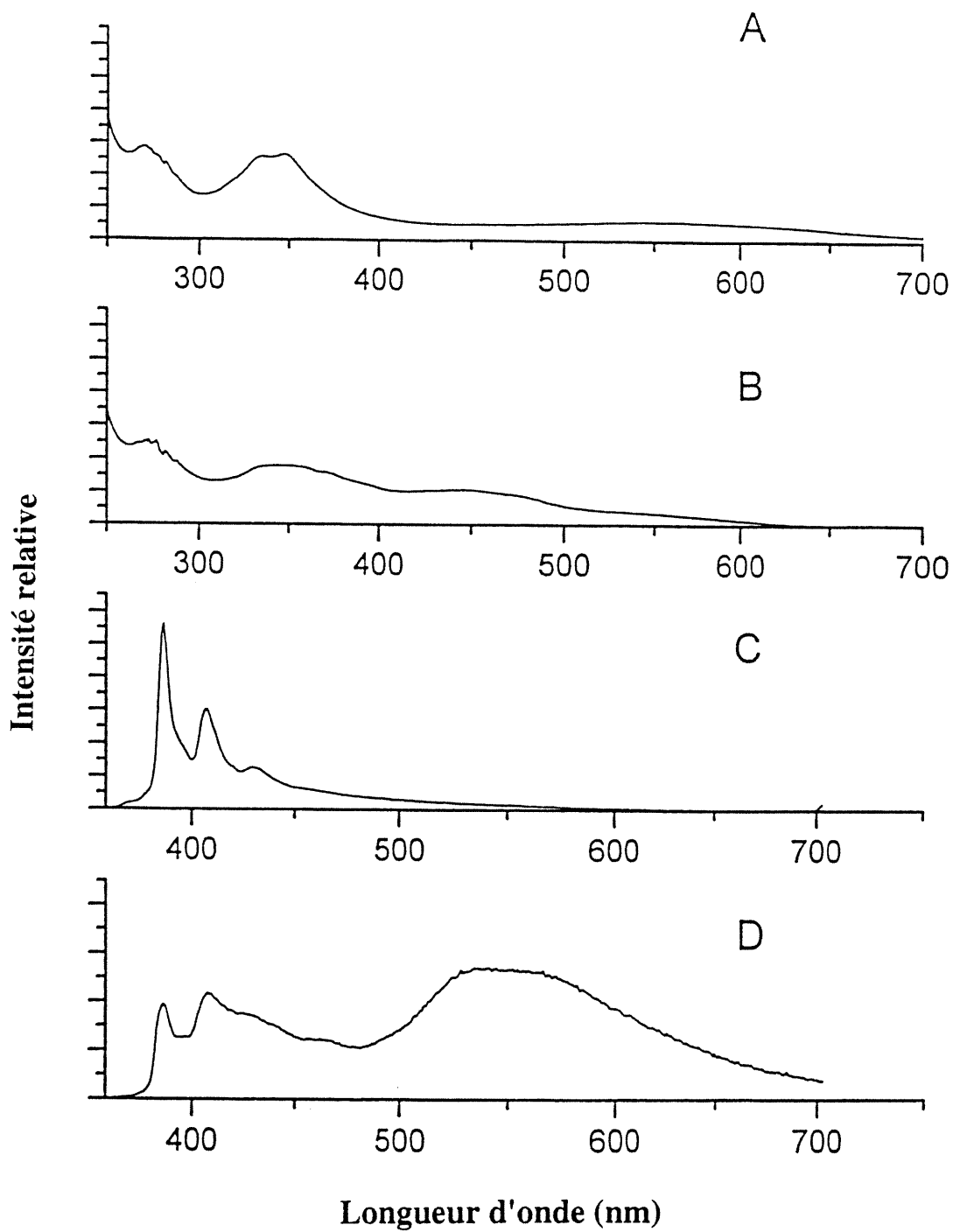


Figure 3-7. Spectres d'absorption UV-vis du A) *trans*-PEP et B) *cis*-PEP.

Spectres de fluorescence du C) *trans*-PEP et D) *cis*-PEP

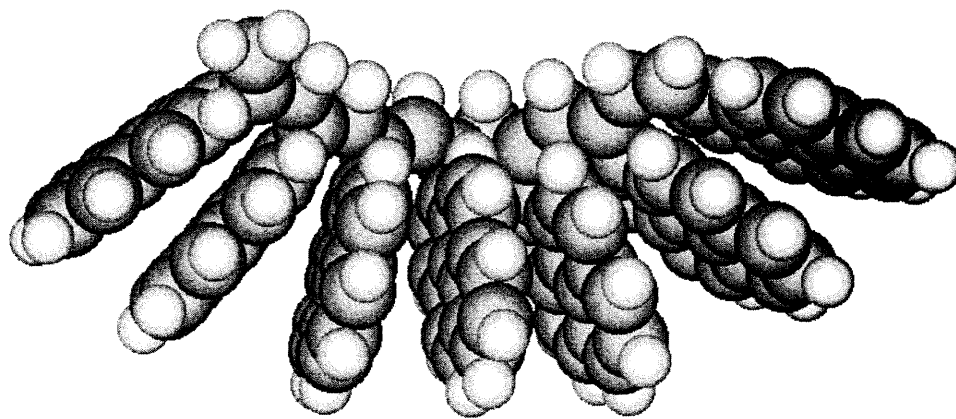
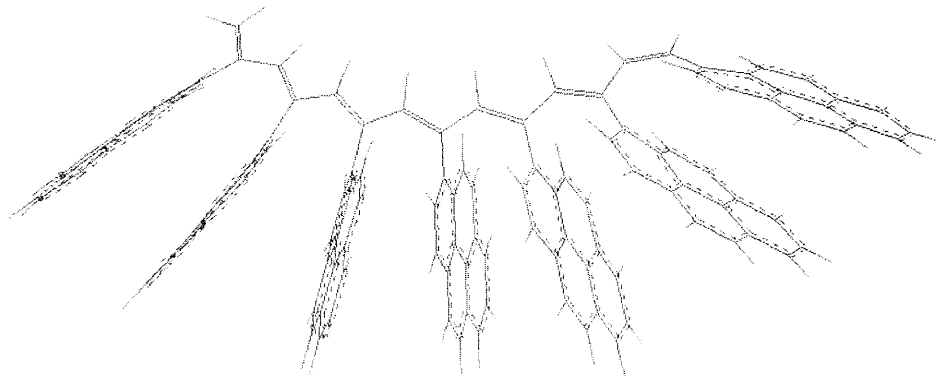


Figure 3-8a. Modèle de structure pour le *trans*-PEP

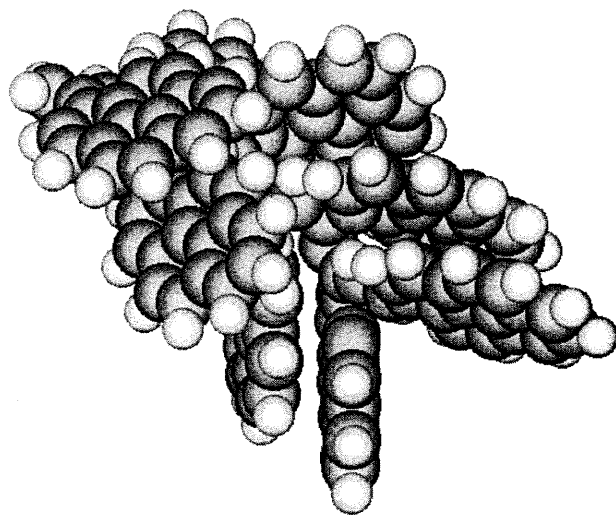
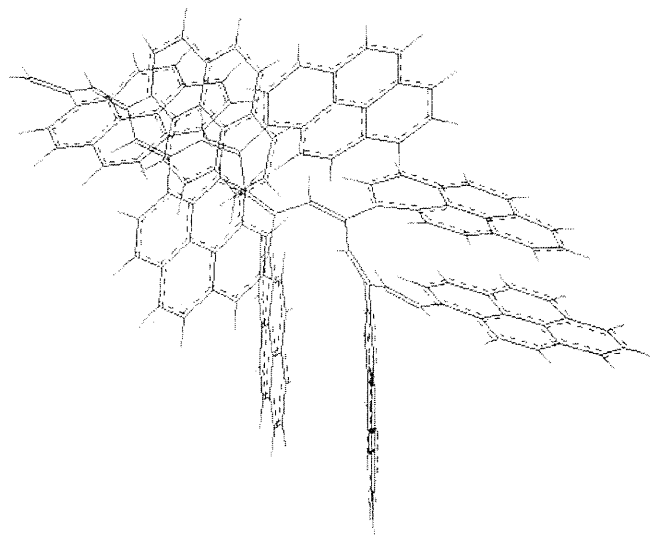


Figure 3-8b. Modèle de structure pour le *cis*-PEP

Tableau 3-3. Propriétés optiques et thermiques des différents polymères

(voir Tableaux 3-1 et 3-2)

Polymère	T ₁₀ (°C) ^a	T _m (°C) ^b	T _g (°C) ^c	λ _{abs} (nm) ^d	λ _{em} (nm) ^e
Poly-1-1	381	330	-	553	387
Poly-1-2	383	345	-	540	387
Poly-1-3	385	330	-	580	387
Poly-1-4	389	327	-	580	387
Poly-3-1	357	-	-	f	f
Poly-4-2	285	-	-	537	382
Poly-4-5	335	-	-	537	382
Poly-4-8	392	-	169	535	382

Propriétés thermiques: TGA (vitesse de chauffage 10°C / min), DSC (20°C / min). a) Température à laquelle le polymère perd 10% de son poids. b) Point de fusion. c) Température de transition vitreuse. Propriétés optiques en solution dans le THF à une concentration à laquelle l'absorbance à λ = 345 nm est 0.1: d) Dernière longueur d'onde à d'absorption λ_{abs}. e) Maximum d'émission, excitation à λ_{abs}. f) Non déterminée à cause de l'insolubilité du polymère.

3.3 Conclusion

Une série de poly(1-éthynylpyrène)s avec des masses molaires moyennes ayant une géométrie *cis*-transoïdale a été synthétisée en utilisant (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)C≡C-Ph / MAO comme catalyseur. Les polymères *cis* obtenus sont très solubles dans le THF et d'autres solvants organiques et possèdent des stabilités thermiques plus faibles que le *trans*-PEP. La bande d'absorption de plus basse énergie possède un maximum à 537 nm et se prolonge jusqu'à 680 nm chez le *cis*-PEP. Ces valeurs sont 580 nm et 800 nm, respectivement, chez le *trans*-PEP qui présente une conjugaison de la chaîne plus étendue. Les spectres de fluorescence des polymères *cis* révèlent la présence de fortes interactions intramoléculaires entre les groupes pyrényles pendants. Le *cis* et le *trans*-PEP peuvent être facilement différenciés par spectroscopie Raman. Les données de diffraction de rayons X ont montré que le *cis*-PEP est plus cristallin et mieux orienté à l'état solide que son analogue *trans*.

3.4 Références bibliographiques

- 1) Wang, R.; Bélanger-Gariépy, F.; Zargarian, D. *Organometallics* **1999**, *18*, 5548.
- 2) Wallace, K.C.; Liu, A.H.; Davis, W.M.; Schrock, R.R. *Organometallics* **1989**, *8*, 644.
- 3) Nakayama, Y.; Mashima, K.; Nakamura, A. *Macromolecules* **1993**, *26*, 6267.
- 4) Nakano, M.; Masuda, T.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1994**, *27*, 1344.
- 5) Goldberg, Y.; Alper, H., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, *116*, 12131.
- 6) Kishimoto, Y.; Eckerle, P.; Miyatake, T.; Ikariya, T.; Noyori, R., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12131.
- 7) Kishimoto, Y.; Hiyatake, T.; Ikariya, T.; Noyori, R. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5054.
- 8) Huber, T.A.; Bayrakdarian, M.; Dion, S.; Dubuc, I.; Belanger-Gariépy, F.; Zargarian, D. *Organometallics* **1997**, *16*, 5811.
- 9) Furlani, A.; Napoletano, C.; Russo, M.V.; Feast, W.J. *Polym. Bull.* **1986**, *16*, 311.
- 10) Vollmerhaus, R.; Belanger-Gariépy, F.; Zargarian, D. *Organometallics* **1997**, *16*, 4762.
- 11) Foley, H.; Strubinger, L.M.; Targos, T.S.; Geoffroy, G.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3064.
- 12) Landon, S.J.; Schulman, P.M.; Geoffroy, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6739.
- 13) Strutz, H.; Dewan, J.C.; Schrock, R.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5999.
- 14) Collman, J.P.; Hegedus, L.S.; Norton, J.R.; Finke, R.G. dans "*Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*", University Science Books Mill Valley, California **1987**.

- 14a) Hirao, K.; Ishii, Y.; Terao, T. *Macromolecules* **1998**, *31*, 3405.
- 15) Kanki, K.; Misumi, Y.; Masuda, T. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2384.
- 16) Musikabhumma, K.; Masuda, T. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1998**, *36*, 3131.
- 17) Nanjo, K.; Karim, S.M.A. ; Nomura, R. ; Wada, T.; Sasabe, H.; Masuda, T. *J. Polym. Sci.; Polym. Chem.* **1999**, *99*, 75.
- 18) Tang, B.Z.; Poon, W.H.; Leung, S.M.; Leung, W.H.; Peng, H. *Macromolecules* **1997**, *30*, 2209.
- 19) Aoki, T.; M.; Koikai, M.; Shimohara, K.; Oikawa, E. *Chem. Lett.* **1993**, 2009.
- 20) Kishimoto, Y.; Itou, M.; Migatake, T.; Ikariya, T.; Noyori, R. *Macromolecules* **1995**, *28*, 6662
- 21) Misumi, Y.; Masuda, T. *Macromolecules* **1998**, *31*, 7572.
- 22) Hayano, S.; Masuda, T. *Macromolecules* **1998**, *31*, 3170.
- 23) Hirao, K.; Ishii, Y.; Terao, T. *Macromolecules* **1998**, *31*, 3405.
- 24) Karim, S.M.A.; Musikabhumma, K.; Nomura, R.; Masuda, T. *Proc. Japan. Acad., Ser B*, **1999**, *99*, 75.
- 25) Koenig, J.L. “*Spectroscopy of Polymers*”, 2nd Edition, Elsevier New York, **1999**
- 26) Harada, T.; Tasumi, M.; Shirakawa, H. *Chem. Lett.* **1978**, 1411.
- 27) Tabata, M.; Sone, T.; Sadahiro, Y. *Macrom. Chem. Phys.* **1999**, 265-282.
- 28) Tabata, M.; Sone, T.; Sadahiro, Y.; Kazuaki, Y.; Nazaki, Y. *J. Polym. Sci: Part A Polym. Chem.* **1998**, *36*, 217-223.

Chapitre 4.- Propriétés optiques et photophysiques du *cis*- et du *trans*-poly(1-éthynylpyrène)

Jusqu'à maintenant même si la caractérisation des polymères obtenus été assez complète, il reste beaucoup d'aspects à éclaircir surtout au niveau des propriétés optiques. Comme il fut observé, le *cis*-PEP et le *trans*-PEP exhibent des spectres d'absorption et de fluorescence très différents. Dans le spectre de fluorescence du *cis*-PEP on a observé une bande d'émission d'un complexe qui n'a pas été observé pour le polymère *trans*. Les questions qui restent à répondre portent sur le degré de conjugaison et la nature des interactions et des excimères observés dans chaque système. Pour cela nous avons décidé d'étudier les propriétés optiques du *cis* et du *trans*-PEP en profondeur.

4.1 Aspects photophysiques des excimères du pyrène

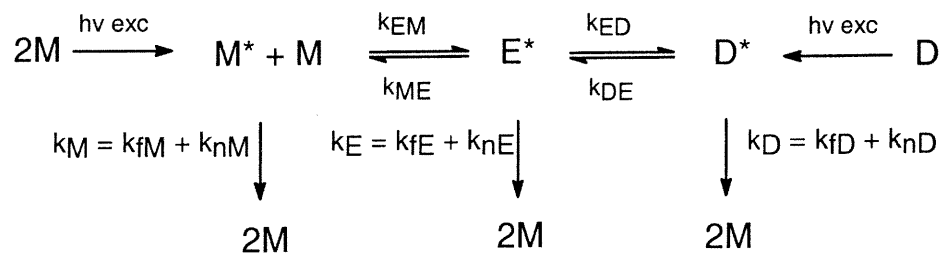
Un excimère a été défini par Birks¹ comme un dimère qui est associé à un état électronique excité et qui est dissociatif dans son état fondamental. La formation d'un excimère du pyrène requiert la rencontre d'un pyrène électroniquement excité avec un deuxième pyrène à l'état fondamental. Selon cette définition, les deux pyrènes doivent être assez éloignés au moment où la lumière est absorbée, de sorte que l'excitation est localisée dans l'un des deux. Le pyrène excité souvent dit pyrène "excité localement" donne origine à une émission de "monomère".

L'observation d'une émission d'un excimère indique que la rencontre par diffusion entre les pyrènes a eu lieu pendant la durée de vie du pyrène. Parfois une émission ressemblant à celle d'un excimère a lieu (excimer-like emission), mais il n'y a pas d'évidence que les pyrènes sont séparés quand la lumière est absorbée. Étant donné que ce genre d'émission ressemble beaucoup à une émission d'excimère de pyrène, certains auteurs² appellent cette espèce "excimère statique". Par contre, les excimères qui satisfont la définition de Birks sont connus comme "excimères dynamiques".

Les excimères dynamiques se distinguent des excimères statiques en ce que l'on peut observer la croissance des premiers dans les expériences de détermination de durée de vie, alors que ce n'est pas le cas pour les derniers. Des processus dynamiques peuvent tout de même être observés chez les excimères statiques si les mesures sont prises avec une échelle de temps assez rapide (picosecondes). Une autre distinction entre les excimères dynamiques et ceux formés à partir de pyrènes préassociés est que dans le deuxième cas, les pyrènes sont si proches qu'ils exhibent des absorptions et spectres d'excitation perturbés.

Dans une révision récente de la photophysique des pyrènes associés dans des solutions aqueuses de polymères, F. Winnik a modifié légèrement la nomenclature de Birks afin de mettre l'accent sur la distinction entre excimères dynamiques (E^*) et excimères formés à partir de dimères associatifs de pyrène à l'état fondamental (D).³ La Figure 4-1 montre

les processus correspondants à chaque cas de façon générale. Les espèces photophysiques et les processus dans les schémas sont nommés dans le Tableau 4-1.



(Voir Tableau 4-2)

M	Monomère à l'état fondamental
M*	Monomère dans l'état excité S ₁
M*-M ou E*	Excimère dynamique
M-M ou D	Dimère de pyrène associatif à l'état fondamental
D*	Dimère dans le premier état excité S ₁

Figure 4-1. Processus de formation d'excimères

Tableau 4-1. Description des processus photophysiques

Processus	Description	Vitesse (s ⁻¹)
$M + h\nu_{ex} \rightarrow M^*$	Absorption du pyrène isolé	
$D + h\nu_{ex} \rightarrow D^*$	Excitation directe d'un dimère préformé	
$M^* \rightarrow M + h\nu_M$	Fluorescence d'un monomère	k_{fM}
$M^* \rightarrow M$	Désactivation non-radiative d'un monomère	k_{nM}
$D^* \rightarrow D + h\nu_D$	Fluorescence d'un dimère excité	k_{fD}
$D^* \rightarrow E^*$	Conversion interne des dimères	k_{ED}
$E^* \rightarrow D^*$	Conversion interne des excimères	k_{DE}
$M^* + M \rightarrow E^*$	Formation d'un excimère dynamique	k_{EM}
$E^* \rightarrow M^* + M$	Dissociation d'un excimère dynamique	k_{ME}
$E^* \rightarrow 2M + h\nu_E$	Fluorescence d'un excimère	k_{fE}
$E^* \rightarrow 2M$	Désactivation non-radiative d'un excimère	k_{nE}

La Figure 4-1 montre le mécanisme classique pour la formation d'un excimère et sa décroissance. Les équations suivantes décrivent le profil temporel de la décroissance du monomère et la croissance et décroissance de l'excimère pour un pulse δ d'excitation. Selon la Figure 4-1, le monomère et l'excimère sont des espèces couplées déterminées par les constantes $\tau_1 = \tau_3$, $\tau_2 = \tau_4$, et $A_4 / A_3 = 1$, où τ_1 , τ_2 , τ_3 , τ_4 sont les durées de vie des espèces (voir les équations 4.1 et 4.2)⁴.

$$I_M(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} \quad (\text{équation 4.1})$$

$$I_E(t) = A_3 e^{-t/\tau_3} - A_4 e^{-t/\tau_4} \quad (\text{équation 4.2})$$

Dans une expérience cinétique, on détermine $k_M = \tau_1^{-1}$ dans une limite de basse concentration de M, et à plus haute concentration, τ_1 , τ_2 et A_2 / A_1 . Ce sont les quatre mesures à partir desquelles les quatre paramètres dans la Figure 4-1 sont déterminés.

4.2 Résultats et discussion

Dans cette section nous rapportons les propriétés optiques du *trans*-poly(1-éthynylpyrène) et du *cis*-poly(1-éthynylpyrène). Pour cela, nous avons également synthétisé et étudié les propriétés photophysiques d'un oligomère modèle avec DP = 2 qui est constitué en majeure partie du 1,3-di(1-pyrényl) butadiène appelé ici di(1-éthynylpyrène) ou (DEP). Cet oligomère nous permet d'étudier l'effet de la longueur de la chaîne et du degré de conjugaison sur les propriétés optiques.

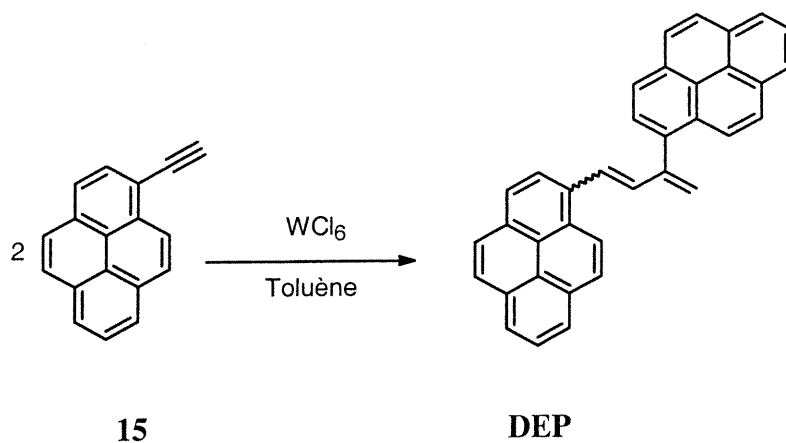
4.2.1 Synthèse d'un oligomère modèle avec DP = 2 ou DEP

L'oligomère avec DP = 2, contenant le 1,3-di(1-pyrényl)butadiène ou di(1-éthynylpyrène) (DEP), a été synthétisé en suivant la même méthodologie qu'on a employée pour la synthèse du polymère correspondant, mais en utilisant une proportion différente de

catalyseur et de monomère, à basse température et à concentration plus faible en monomère.

L'oligomère DEP a été synthétisé en faisant réagir 2 équivalents de 1-éthynylpyrène avec 1 équivalent de WCl_6 dans le toluène (Schéma 4-1). Pour éviter dans la mesure du possible la formation d'autres oligomères, on a ajouté une solution de monomère à la suspension de catalyseur dans le toluène à $-78^\circ C$ et on a laissé monter la température jusqu'à la température ambiante.

Schéma 4-1. Synthèse du DEP



La présence apparente d'un seul produit a été confirmée par CCM. Le produit a été caractérisé par RMN dans le $CDCl_3$ par la présence d'un multiplet à 8.6-7.59 dans le spectre RMN-¹H et la présence prédominante de 36 signaux intenses entre 132.46- 122.54 dans le spectre RMN-¹³C. Nous avons confirmé la structure de ce produit par spectrométrie de masse et analyse élémentaire. La présence d'un pic d'ion moléculaire $m/z = 454$ correspondant à DEP ainsi que l'absence de fragments plus lourds et d'un pic à m/z

= 226 correspondant au monomère, confirment la formation d'un oligomère avec un DP = 2.

Étant donné que les propriétés optiques peuvent dépendre de la masse moléculaire des polymères étudiés, nous avons comparé le *trans*-poly(1-éthynylpyrène) et le *cis*-poly(1-éthynylpyrène) ayant tout deux une masse molaire, M_w , d'environ 24 000.

4.2.2 Propriétés optiques et photophysiques du pyrène

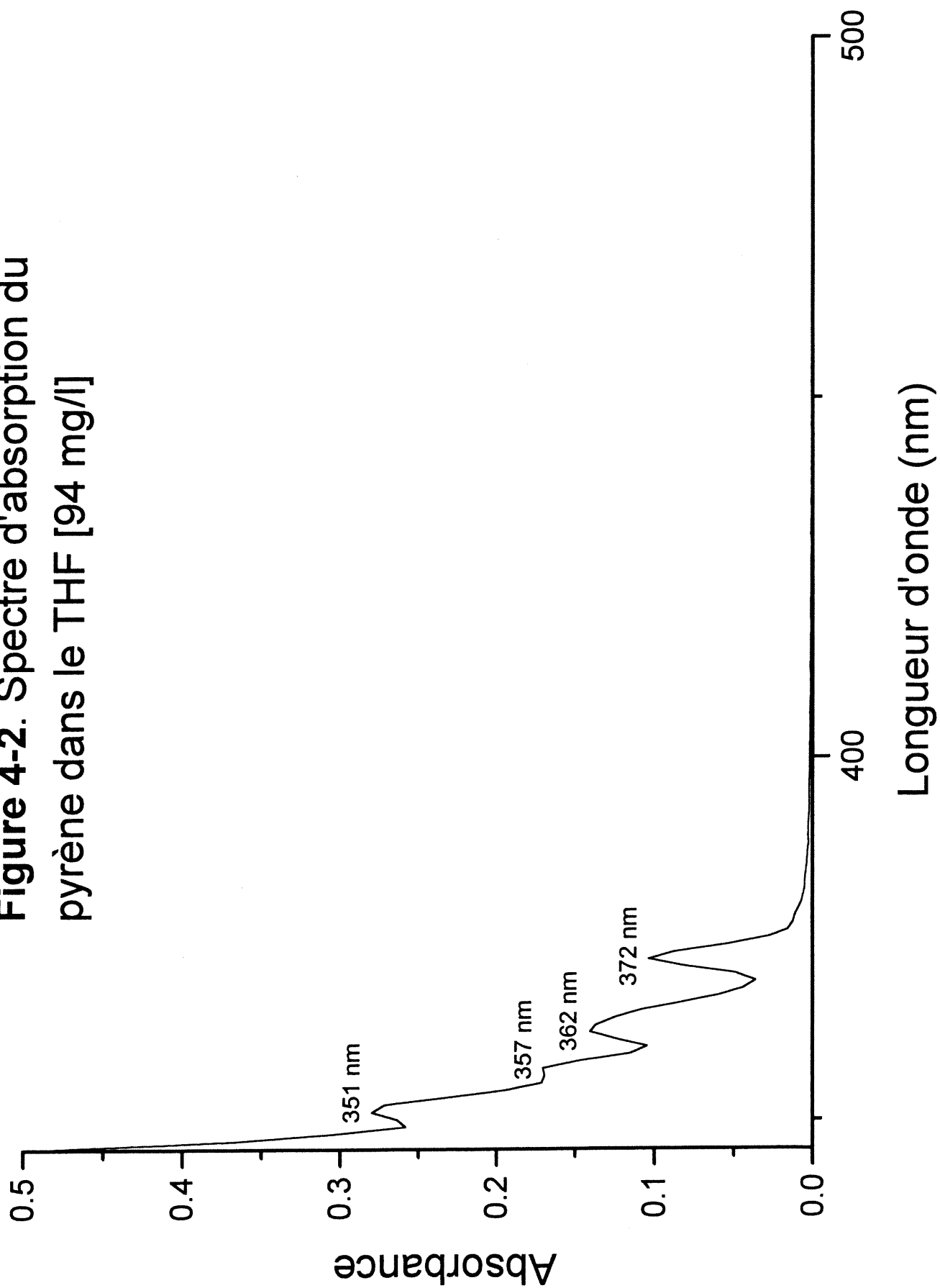
Puisque nos polymères contiennent le chromophore pyrène, il était souhaitable d'étudier d'abord les propriétés optiques de celui-ci dans le même environnement. Le pyrène est un composé blanc cristallin fortement fluorescent qui a été amplement utilisé comme sonde fluorescente dans des études de polymères en solution.^{3,5} Si nous analysons le spectre d'absorption UV-visible du pyrène enregistré à haute concentration dans le THF (Figure 4-2), nous pouvons observer une série des bandes qui est faiblement permise (${}^1L_b \leftarrow {}^1A$), montrant quatre pics vibrationnels bien définis à 372 nm, 362 nm, 357 nm et 351 nm. À plus basse concentration (Figure 4-3), on peut observer un deuxième système de bandes (${}^1L_a \leftarrow {}^1A$) plus intense montrant quatre pics vibrationnels à 336 nm, 320 nm, 307 nm et 295 nm. Deux autres systèmes de bandes très intenses centrés à 273 et 241 nm sont également observés.

À basse concentration, le pyrène exhibe une bande de fluorescence très structurée (Figure

4-4). Par contre, à haute concentration (Figure 4-5), ce composé montre une seconde bande de fluorescence large, non structurée, centrée à 476 nm, qui est attribuée à la formation d'un excimère résultant des interactions intermoléculaires entre deux groupes pyrényles voisins. Cette bande disparaît graduellement en fonction de la dilution. Les spectres d'excitation du pyrène à haute concentration (Figure 4-5) mesurés à différentes longueurs d'onde d'émission (394 et 476 nm) sont pratiquement identiques, ce qui est normal pour la formation d'un excimère qui est dissociatif dans son état fondamental, car un excimère n'a pas de spectre d'absorption.

La décroissance de la fluorescence du pyrène a été mesurée dans le THF, à $\lambda_F = 397$ nm (émission du monomère) et à $\lambda_F = 476$ nm (émission de l'excimère), et les profils temporels sont représentés à la Figure 4-7. L'intensité de fluorescence de l'excimère $I_E(t)$ est décrite par l'équation 4-2. Si la formation de l'excimère procède selon le mécanisme de Birks (Figure 4-1), à $t = 0$, la concentration de l'excimère est égale à 0. Ainsi le profil temporel de l'excimère présentera une montée, avec un facteur préexponentiel négatif $-A_3$, et une décroissance avec un facteur préexponentiel positif A_4 , et le rapport $R = A_4 / A_3$ prendra une valeur de 1. C'est ce que l'on observe pour le profil temporel du pyrène enregistré à $\lambda_F = 476$ nm (Figure 4-7). Les facteurs préexponentiels obtenus par la technique de déconvolution sont $A_3 = -A_4 = -0.66$ et la durée de vie de l'excimère est $\tau_4 = 23.7$ ns.

Figure 4-2. Spectre d'absorption du pyrène dans le THF [94 mg/l]



**Figure 4-3 Spectre d'absorption du
pyrène dans le THF [2.35 mg/l]**

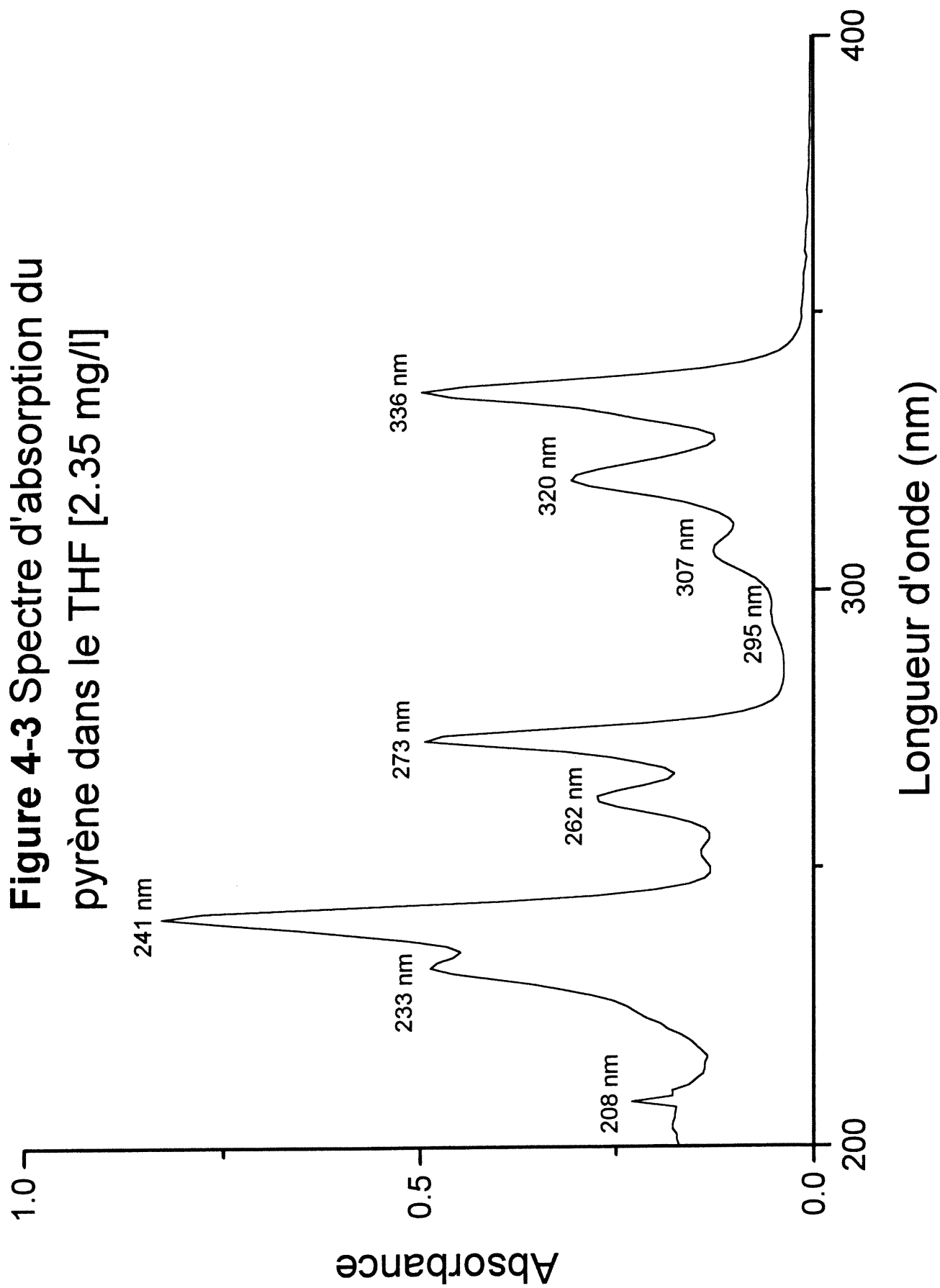


Figure 4-4 Spectre de fluorescence du pyrène dans le THF [0.293 mg/l]

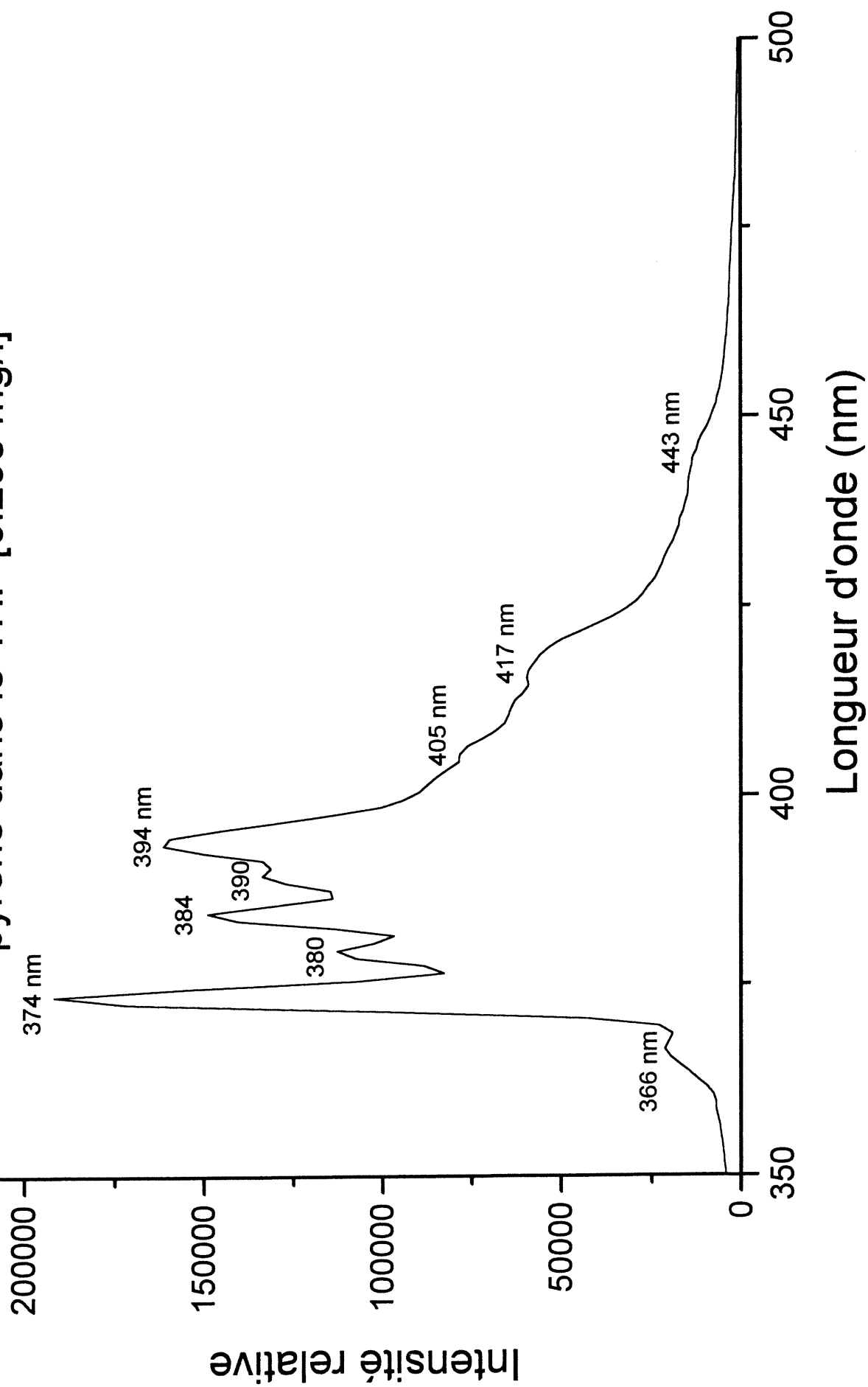


Figure 4-5 Spectre de fluorescence du pyrène dans le THF [1.1 g/l]

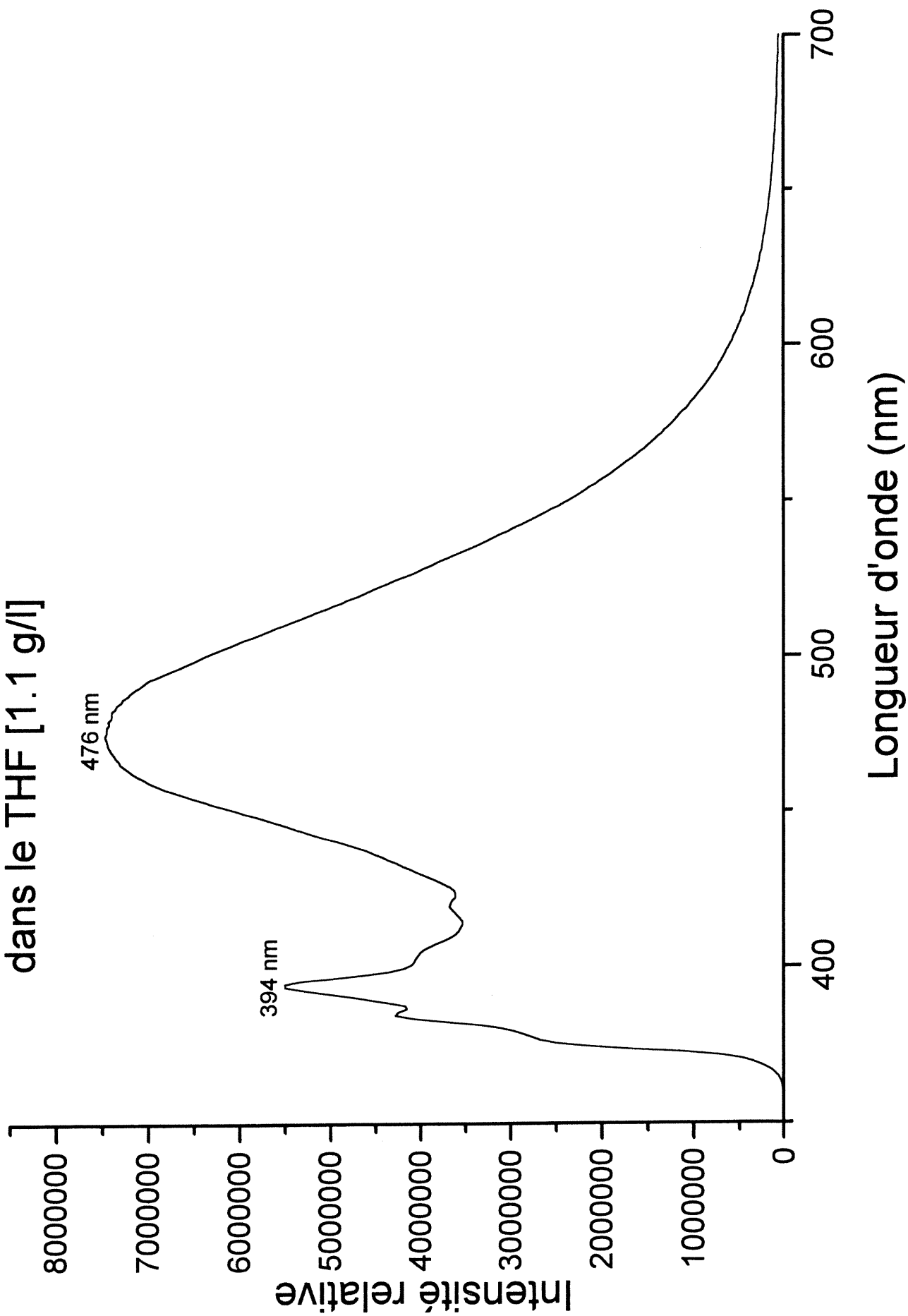


Figure 4-6 Spectre d'excitation du pyrène dans le THF [1.1 g/l]

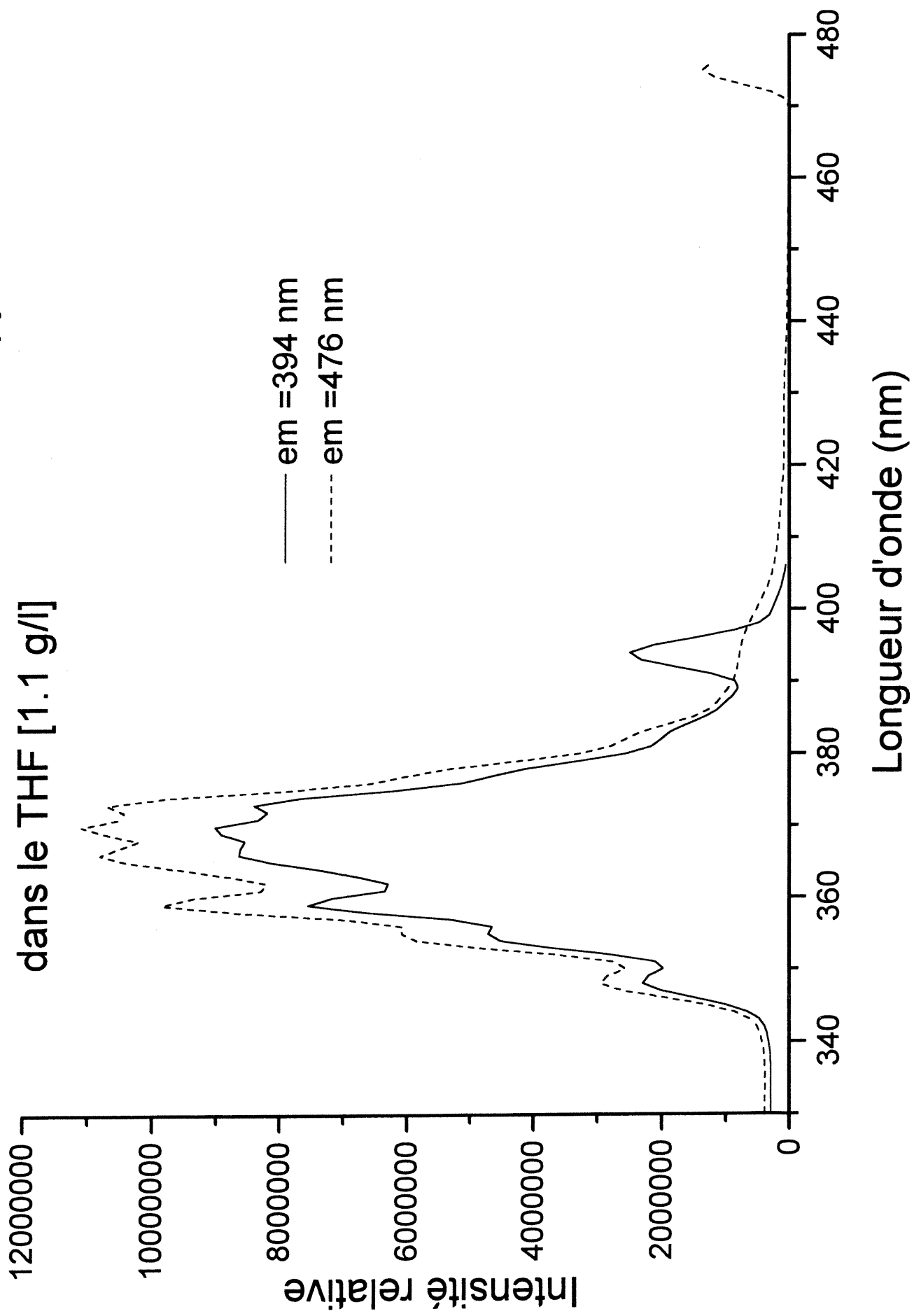
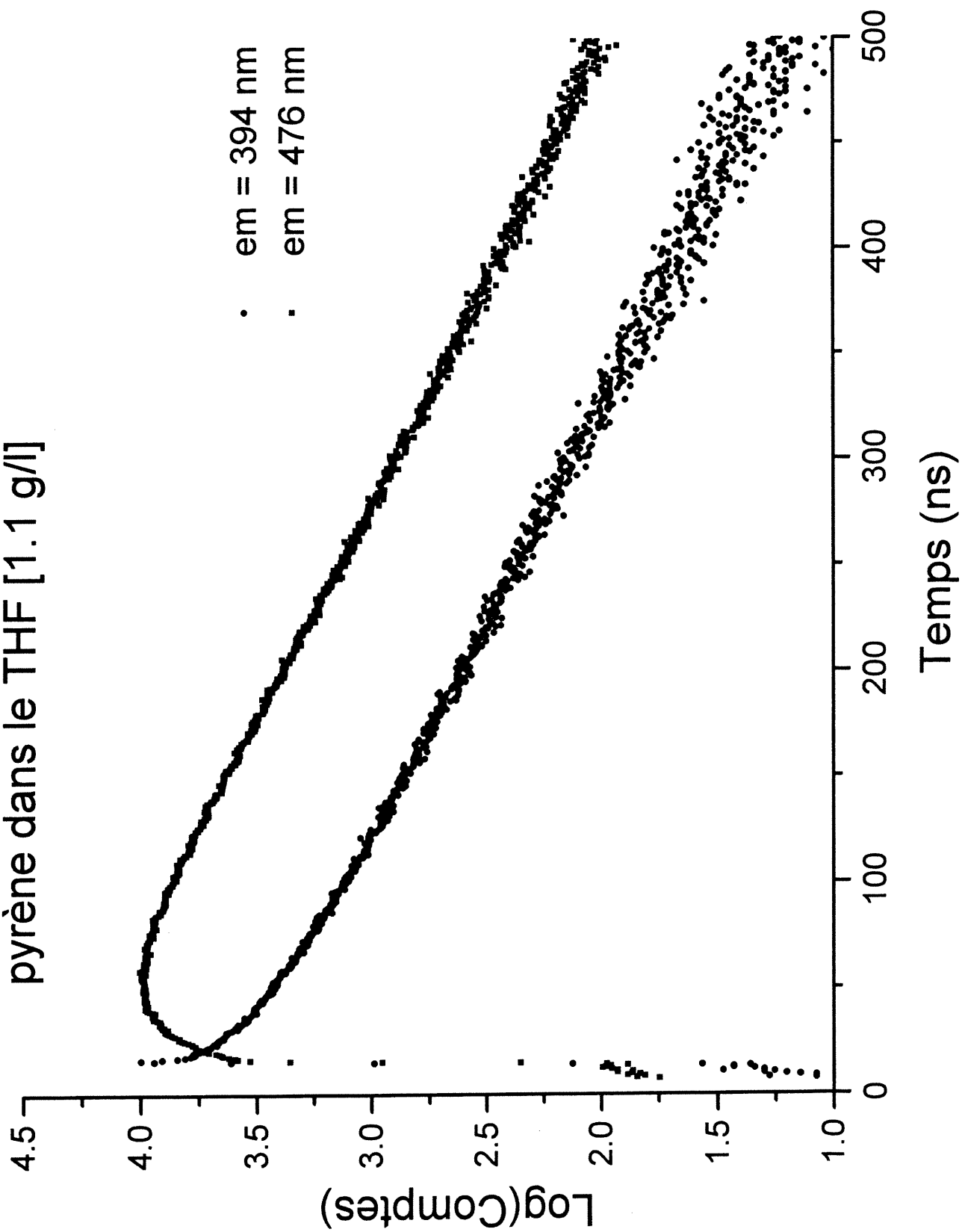


Figure 4-7 Décroissances de Fluorescence du
pyrène dans le THF [1.1 g/l]



4.2.3 Propriétés optiques et photophysiques du DEP

Le spectre d'absorption de l'oligomère avec $DP = 2$, contenant le 1,3-di(1-pyrényl)butadiène ou di(1-éthynylpyrène), DEP, dans le THF est représenté à la Figure 4-8. Celui-ci diffère passablement du spectre d'absorption du pyrène dans le même solvant. La bande à 336 nm correspond au premier pic du deuxième système de bandes du pyrène. Par contre, le pic à 346 nm et la bande autour de 390 nm ne sont pas observées dans le spectre d'absorption du pyrène. Nous croyons donc que ces bandes résultent des interactions intramoléculaires entre les deux unités de pyrène présentes dans le dimère. De fait, nous avons observé que la forme du spectre d'absorption du dimère reste inchangée dans la région de 0-3.0 d'absorbance. De plus, la loi de Beer-Lambert est bien respectée dans cet intervalle d'absorbance. Ces résultats éliminent la possibilité que ces bandes résultent d'interactions intermoléculaires significatives entre les unités de pyrène de dimères voisins.

Comme dans le cas de l'absorption, le spectre de fluorescence du DEP (Figure 4-9) est différent de celui du pyrène. Le premier pic du DEP apparaît à 384 nm, ce qui veut dire que les pics observés à 366, 374 et 380 nm dans le spectre de fluorescence du pyrène ne sont pas observés pour le DEP. Ceci peut être dû à un effet de désactivation interne ("inner filter effect"). En effet, on peut voir que la bande d'absorption du DEP (Figure 4-8) montre une bonne intensité au-dessus de 400 nm. Il se pourrait alors que la

région bleue de la fluorescence du dimère soit réabsorbée par des molécules voisines, de sorte que les pics du pyrène à 366, 374 nm et 380 nm ne sont pas observés.

Le spectre de fluorescence du DEP (Figure 4-9) montre aussi une deuxième bande autour de 480 nm, mais à la différence du pyrène, cette nouvelle bande ne serait pas attribuée à un "excimère dynamique", mais plutôt à un dimère excité ou "excimère statique", selon les observations suivantes:

- a) Cette bande de fluorescence montre une certaine structure vibrationnelle, ce qui n'est généralement pas observée pour la fluorescence d'un excimère.

- b) Les spectres d'excitation observés pour chaque bande de fluorescence sont très différents l'un de l'autre (voir Figure 4-10). En effet le spectre d'excitation d'un excimère dynamique devrait être identique à celui du monomère car l'excimère est dissociatif dans son état fondamental.

- c) Le profil de durée de vie mesuré à 480 nm (Figure 4-11) ne montre aucune montée caractéristique de la formation d'un excimère dynamique. De plus, aucune composante négative n'est calculée dans l'analyse de la décroissance de la fluorescence de l'excimère.

Selon ces observations, nous pouvons attribuer la bande dans la région rouge de la fluorescence à un complexe intramoléculaire entre deux unités de pyrène d'un dimère. En effet, aucune interaction intermoléculaire significative entre les unités de pyrène de molécules de DEP voisines ne semble exister puisque l'intensité relative des deux bandes de fluorescence reste inchangée même à très basse concentration.

Le spectre d'excitation du dimère mesuré à 480 nm devrait correspondre au spectre d'absorption du dimère formé entre unités pyrène de la même molécule. On peut voir que cette bande d'absorption est plus large que celle des molécules libres mais recouvre le spectre d'absorption de celui-ci. Donc, le spectre d'absorption du DEP représenté à la Figure 4-9 est un mélange de pics provenant d'unités de pyrène libres (non impliqués dans le complexe) et de pyrènes complexés.

Après avoir mesuré les spectres d'absorption et fluorescence du DEP, on a déterminé les durées de vie de fluorescence de celui-ci (Figure 4-11). Pour le DEP à $\lambda_{exc} = 346$ nm et $\lambda_{em} = 382$ nm (monomère), nous avons déterminé trois durées de vie : $\tau_1 = 1.07$ ns (5.2%), $\tau_2 = 7.13$ ns (35.2%), $\tau_3 = 26.2$ ns (59.6 %), ce qui conduit à une durée de vie moyenne $\langle \tau_F \rangle = 18.2$ ns (voir Tableau 4-2).

Figure 4-8 Spectres d'absorption du DEP, du *trans*-PEP et du *cis*-PEP dans le THF

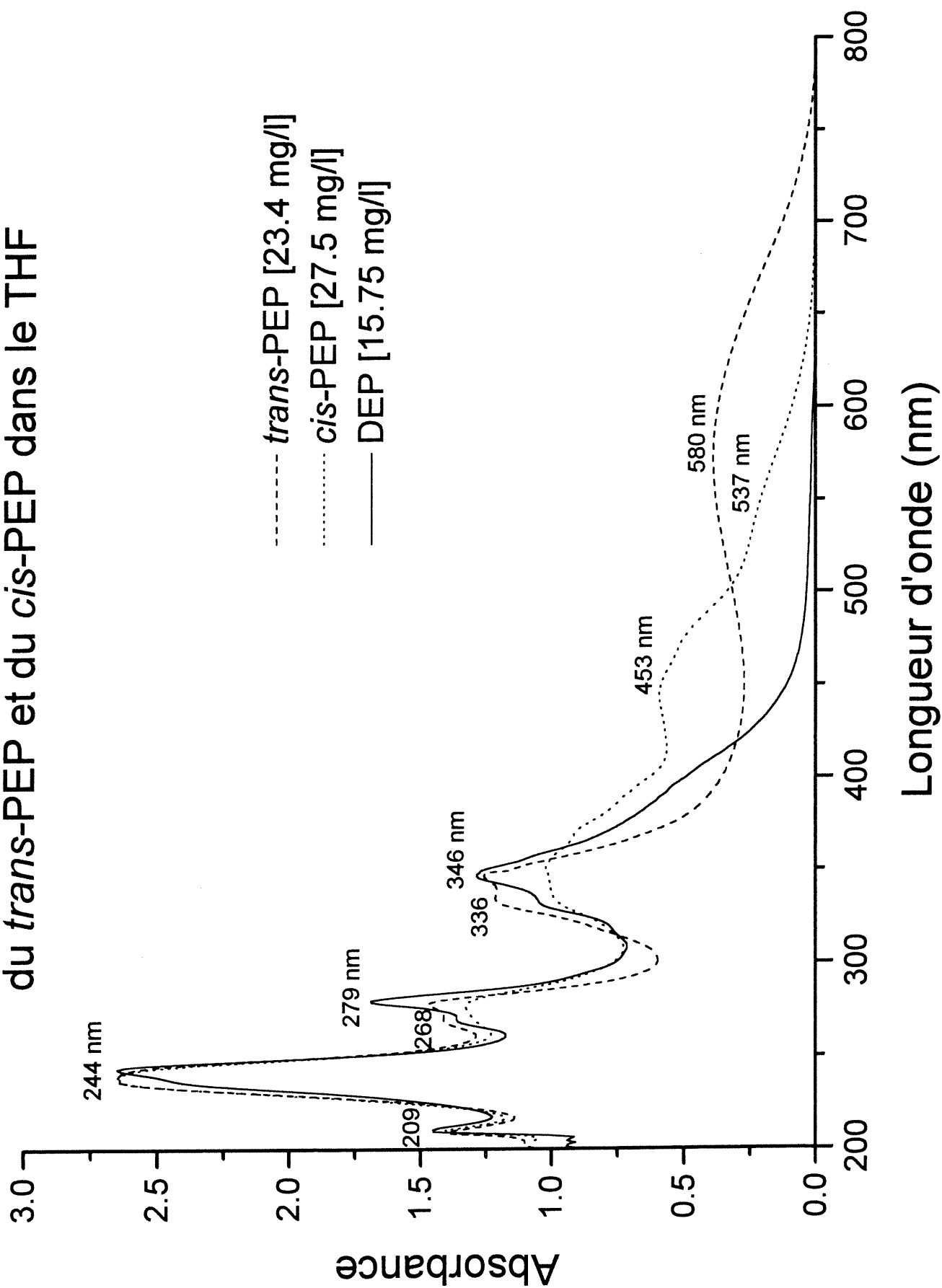


Figure 4-9 Spectres de fluorescence du DEP, du *trans*-PEP et du *cis*-PEP dans le THF

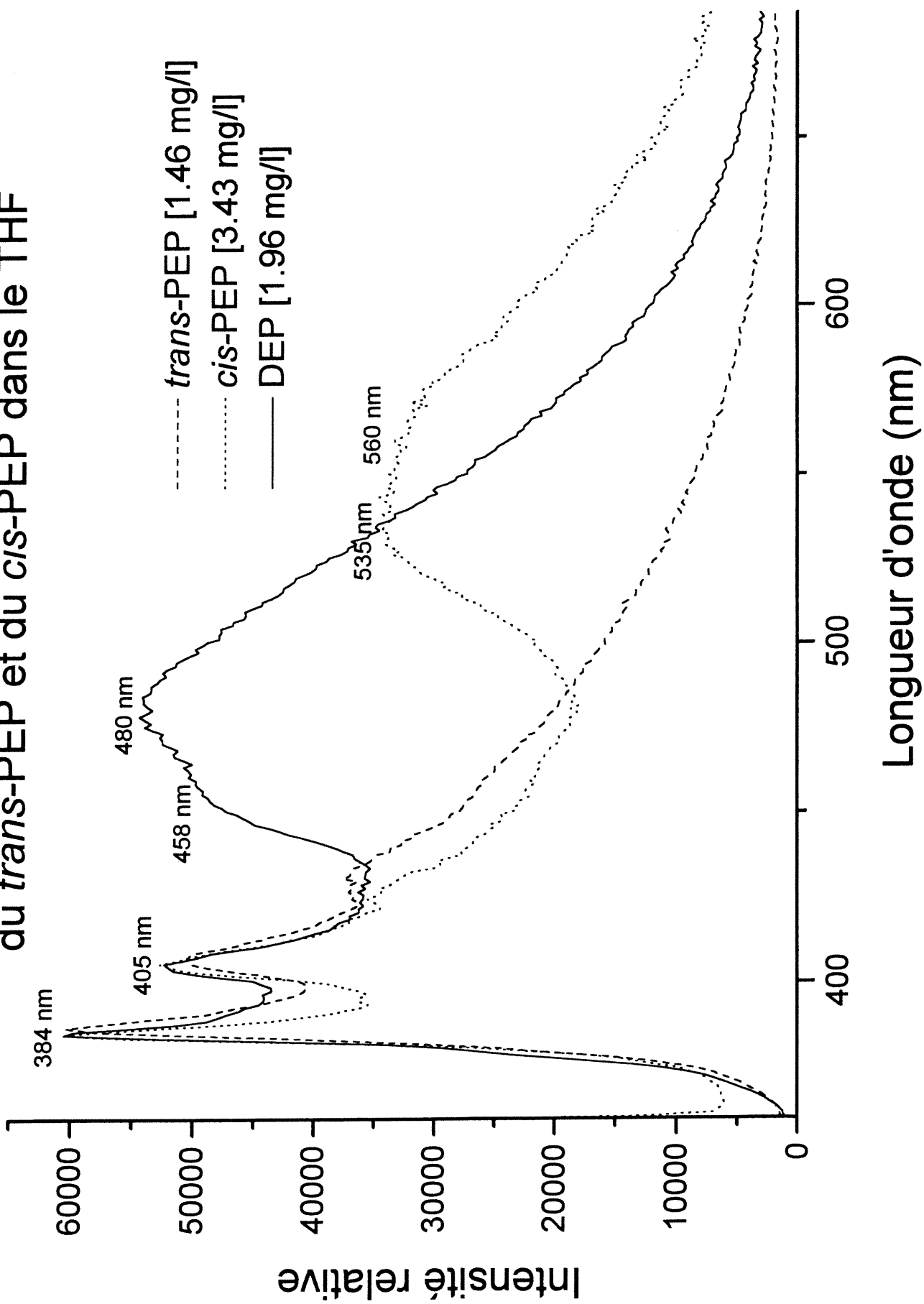


Figure 4-10 Spectres d'excitation du DEP

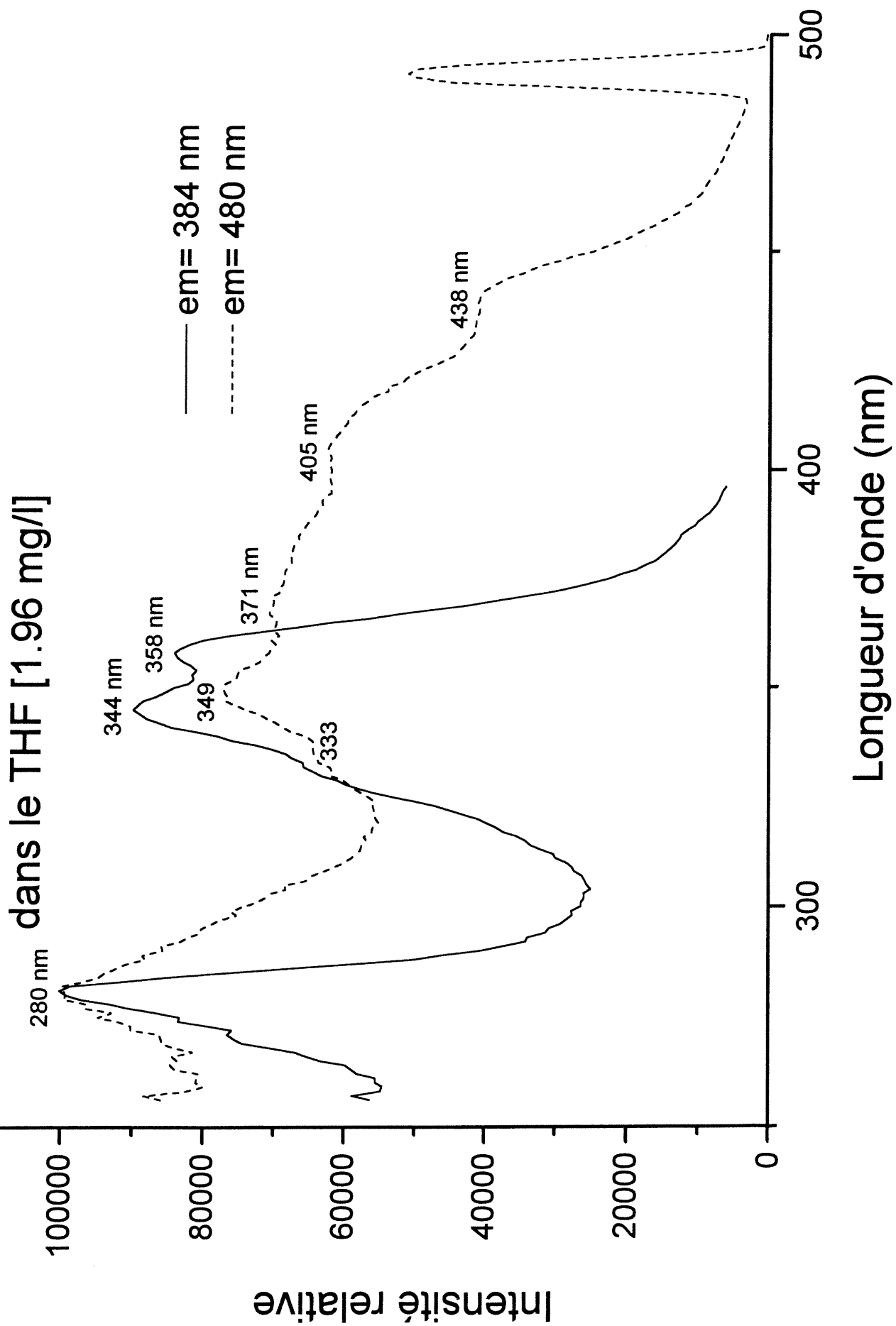
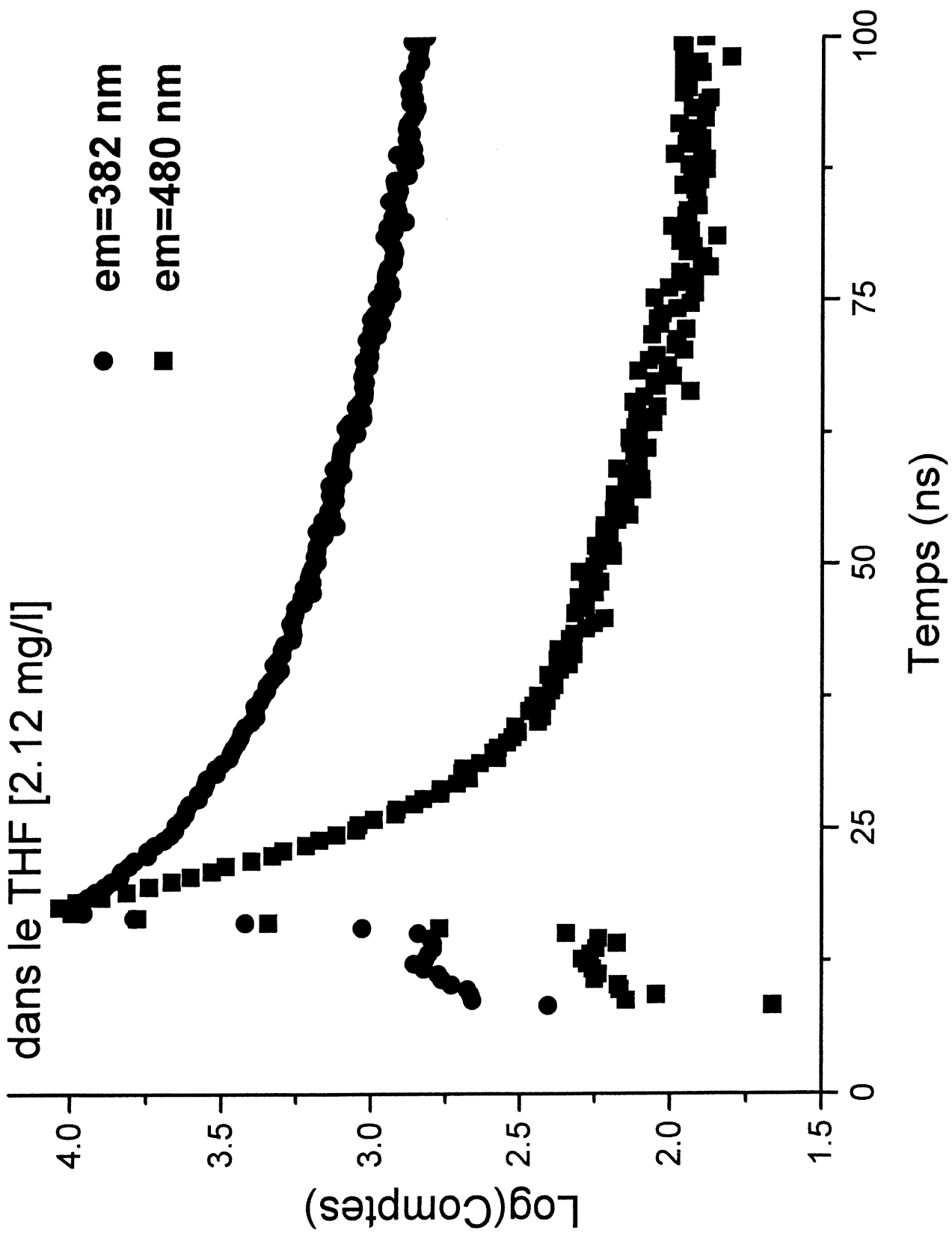


Figure 4-11 Décroissances de Fluorescence du DEP



résolution
de l'instrument?

Lorsqu'on a effectué l'expérience à $\lambda_{\text{exc}} = 346 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{em}} = 480 \text{ nm}$ (complexe), nous avons également déterminé trois durées de vie : $\tau_1 = 0.41 \text{ ns}$ (14.26%), $\tau_2 = 2.29 \text{ ns}$ (58.13%), $\tau_3 = 6.9 \text{ ns}$ (27.62 %), ce qui conduit à une durée de vie moyenne $\langle \tau_F \rangle = 3.3 \text{ ns}$.

Ces résultats montrent donc que la durée de vie moyenne de la fluorescence mesurée à la longueur d'onde d'émission du complexe est beaucoup plus courte. Ceci suggère que la première transition électronique du complexe pyrène-pyrène est plus permise que celle des pyrènes non associés. Comme mentionné ci-haut, on n'a pas trouvé de composante négative lors de l'analyse de la désactivation de la fluorescence, ce qui démontre clairement l'absence de formation d'excimère dynamique.

4.2.4 Propriétés optiques et photophysiques du *trans*-PEP

Le *trans*-PEP montre un spectre d'absorption qui diffère passablement de celui du DEP (Figure 4-8) . En effet, l'épaule observé autour 390 nm pour le DEP n'est pas observé dans le *trans*-PEP. Ceci suggère que les interactions intramoléculaires entre les unités de pyrène dans ce polymère sont plus faibles que celles observées pour le DEP. De plus, une bande large est observée autour de 580 nm, qui n'est pas présente pour le DEP. Nous croyons que cette bande est due à la chaîne principale de polyacétylène, qui indiquerait une conjugaison électronique effective relativement longue pour ce polymère. De fait, d'après des calculs ZINDO/S effectués par le Dr Michel Belletête, une chaîne de

polyacétylène conjuguée sur 10 à 12 unités répétitives peut reproduire l'énergie de cette bande. Néanmoins, un complexe de transfert de charge des unités de pyrène à la chaîne principale pourrait aussi être responsable de cette bande. Pour vérifier cette possibilité, le spectre d'absorption de ce polymère a été mesuré dans le chloroforme (constante diélectrique $\epsilon = 4.8$), qui est un solvant moins polaire que le THF ($\epsilon = 7.58$).⁶ L'absorption du *trans*-PEP dans les deux solvants s'est avérée strictement identique, ce qui va à l'encontre des propriétés spectrales d'une bande de complexe de transfert de charge (CT). De fait, une bande CT devrait montrer un certain déplacement bathochrome dans le THF.⁷ De plus, de l'iode a été ajouté aux solutions de *trans*-PEP dans le THF afin d'oxyder le polymère, et cela n'a pas causé de changements spectraux significatifs. Une bande de transfert de charge devrait être affectée par l'oxydation du polymère.⁸

Le spectre de fluorescence du *trans*-PEP, représenté à la Figure 4-9, montre que la bande d'émission dans la région 360-435 nm est très semblable à celle du DEP. Cependant, contrairement au spectre de fluorescence du DEP, aucune bande distincte n'est observée autour de 480 nm. Ceci suggère que le complexe entre unités de pyrène est moins présent pour le *trans*-PEP. La même observation a été faite plus haut à partir des spectres d'absorption du DEP et du *trans*-PEP. Toutefois, le spectre de fluorescence du *trans*-PEP montre une intensité importante à 500 nm, une longueur d'onde où le pyrène isolé (monomère) n'émet pas (Figure 4-4). Un complexe entre les unités de pyrène doit donc

exister pour le *trans*-PEP. Nous croyons que l'absence d'une bande distincte à 480 nm serait causée par la désactivation provoquée par la chaîne principale hautement conjuguée du polymère. En effet, celle-ci présente une absorption importante à 480 nm (Figure 4-8).

Les spectres d'excitation du *trans*-PEP mesurés à 404 nm et 500 nm, représentés à la Figure 4-12, sont relativement différents. En effet, le spectre d'excitation mesuré à 500 nm montre une longue queue qui s'étend jusqu'à 500 nm, absente de celui mesuré à 404 nm. Ceci confirme la présence d'un complexe entre unités pyrène mentionnée précédemment.

Les décroissances de fluorescence du *trans*-PEP ont été enregistrés à $\lambda_F = 387$ nm et $\lambda_F = 450$ nm (Figure 4-13) et les résultats sont compilés dans le Tableau 4-2. Nous pouvons observer que la durée de vie moyenne obtenue à $\lambda_F = 450$ nm (8.4 ns) est nettement plus courte que celle observée à $\lambda_F = 387$ nm. D'autre part, aucune montée caractéristique d'un excimère n'est observée à $\lambda_F = 450$ nm. À la lumière des résultats spectraux décrits plus haut, nous croyons que la durée de vie moyenne de 8.4 ns peut être associée au complexe entre les unités pyrène du *trans*-PEP.

Figure 4-12 Spectres d'excitation du *trans*-PEP dans le THF [1.46 mg/l]

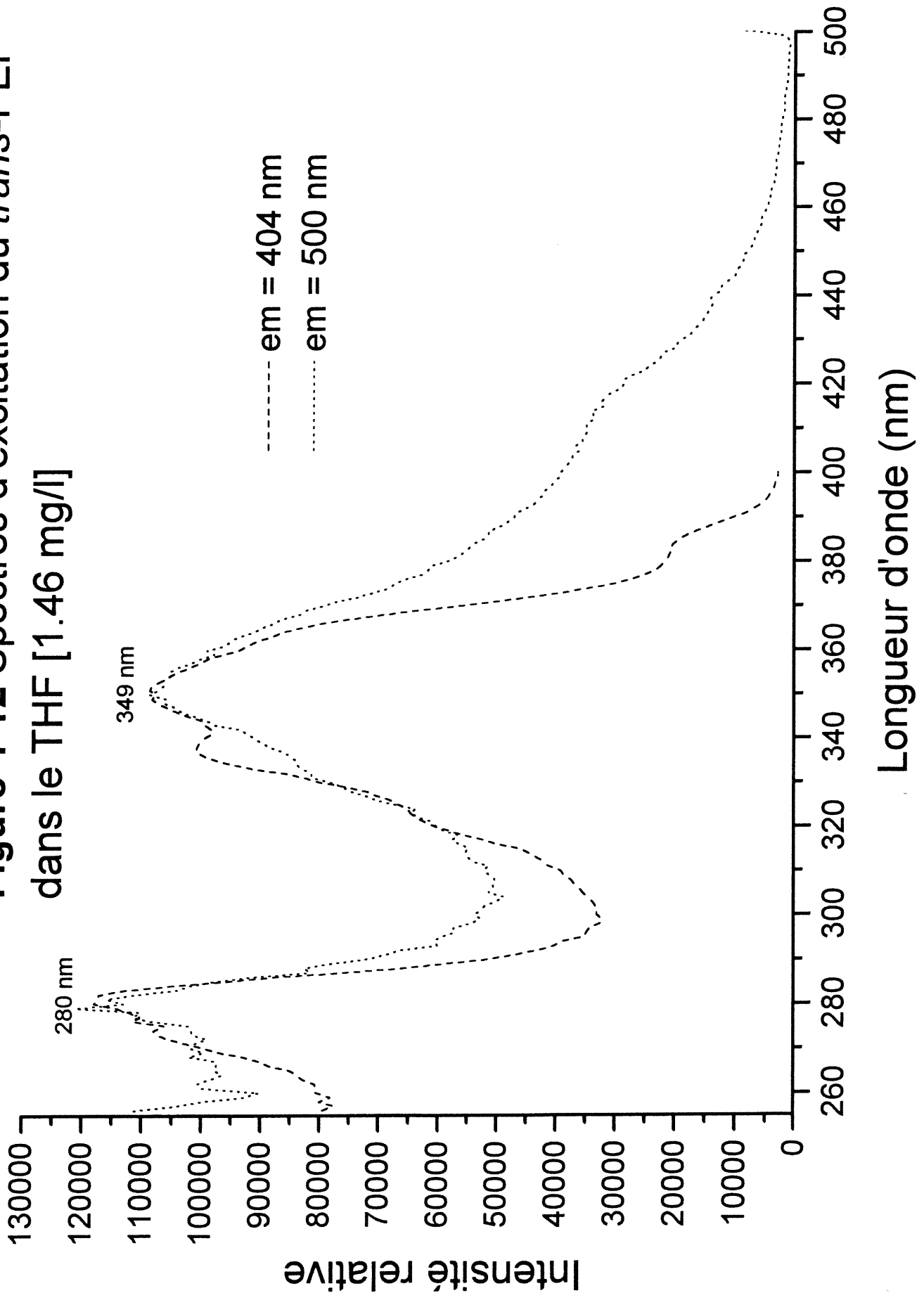


Figure 4-13 Décroissances de Fluorescence du trans-PEP dans le THF [2.55 mg/l]

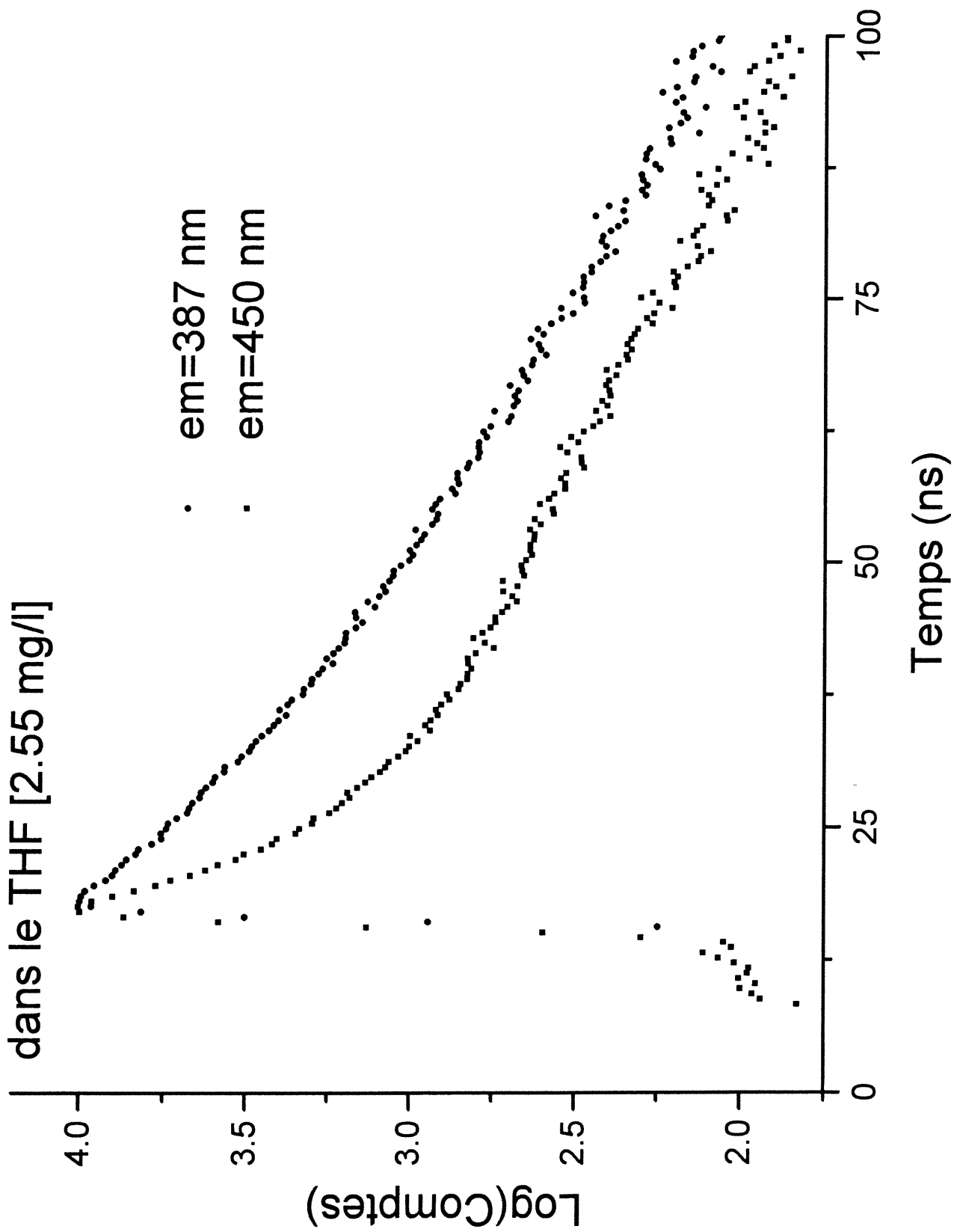


Tableau 4-2. Paramètres des décroissances de fluorescences des différents composés dans le THF à la température ambiante (298°K)

Composé	λ_{exc} (nm)	λ_{em} (nm)	Durée de vie (ns)	B^b	f^d	χ^2
DEP	346	382	$\tau_1^a = 1.07$	$B_1 = 0.40$	0.052	1.40
			$\tau_2^a = 7.13$	$B_2 = 0.41$	0.352	
			$\tau_3^a = 26.2$	$B_3 = 0.19$	0.569	
			$\langle \tau_F \rangle^c = 18.2$			
	346	482	$\tau_1^a = 0.41$	$B_1 = 0.54$	0.142	1.02
			$\tau_2^a = 2.29$	$B_2 = 0.40$	0.581	
			$\tau_3^a = 6.9$	$B_3 = 0.06$	0.276	
			$\langle \tau_F \rangle^c = 3.3$			
trans-PEP	346	387	$\tau_1^a = 3.01$	$B_1 = 0.24$	0.063	1.40
			$\tau_2^a = 12.9$	$B_2 = 0.73$	0.808	
			$\tau_3^a = 59.8$	$B_3 = 0.03$	0.128	
			$\langle \tau_F \rangle^c = 18.3$			
	346	450	$\tau_1^a = 1.54$	$B_1 = 0.71$	0.308	1.08
			$\tau_2^a = 6.16$	$B_2 = 0.22$	0.380	
			$\tau_3^a = 17.8$	$B_3 = 0.07$	0.312	
			$\langle \tau_F \rangle^c = 8.39$			
cis-PEP	345	382	$\tau_1^a = 0.17$	$B_1 = 0.95$	0.344	1.28
			$\tau_2^a = 2.08$	$B_2 = 0.03$	0.153	
			$\tau_3^a = 13.5$	$B_3 = 0.02$	0.502	
			$\langle \tau_F \rangle^c = 7.16$			
	345	530	$\tau_1^a = 0.21$	$B_1 = 0.78$	0.317	1.18
			$\tau_2^a = 1.4$	$B_2 = 0.21$	0.594	
			$\tau_3^a = 6.73$	$B_3 = 0.01$	0.087	
			$\langle \tau_F \rangle^c = 1.49$			

a) Obtenu de la déconvolution : $a + B_1 \exp(-t/\tau_1) + B_2 \exp(-t/\tau_2) + B_3 \exp(-t/\tau_3)$

b) Facteur préexponentiel normalisé

c) Durée de vie moyenne calculée de l'expression $\langle \tau_F \rangle = \sum_i B_i \tau_i^2 / \sum_i B_i \tau_i$

d) Contribution fractionnelle à l'intensité totale de la fluorescence définie par $f_i(\lambda) = B_i \tau_i / \sum_i B_i \tau_i$

4.2.5 Propriétés optiques et photophysiques du *cis*-PEP

Le spectre d'absorption du *cis*-PEP (Figure 4-8) présente une bande qui peut être associée à un complexe. De fait, un épaulement est observé autour de 370 nm et une nouvelle bande est observée à 453 nm. Comme dans le cas du DEP, le spectre de fluorescence du *cis*-PEP montre aussi deux bandes (Figure 4-9). La première est très similaire à celle observée pour le DEP et le polymère *trans* et peut être attribuée à des unités de pyrène non-associées. La deuxième bande est interprétée en termes de formation d'un complexe entre les unités de pyrène adjacentes le long de l'arrangement moléculaire. De fait, les mêmes caractéristiques spectrales décrites pour le spectre de fluorescence du DEP ont également été observées pour le *cis*-PEP (voir Figure 4-9). Cependant, la position spectrale de la deuxième bande de fluorescence du *cis*-PEP est très différente de celle du dimère. Ceci suggère que les interactions intramoléculaires entre les unités de pyrène sont différentes dans le polymère *cis*. Nous croyons que certaines interactions intrachânes peuvent avoir lieu par repliement de la chaîne principale sur elle-même.

Le spectre d'excitation du *cis*-PEP (Figure 4-14) mesuré à $\lambda_{em} = 560$ nm montre un pic centré à 385 nm et une bande large autour de 446 nm qui devraient correspondre à l'épaulement vers 365 nm et à la bande observée à 453 nm dans le spectre d'absorption du polymère *cis*. Cependant, la bande autour de 537 nm observée dans le spectre d'absorption du polymère *cis* n'est pas reproduite dans le spectre d'excitation. Nous

croyons conséquemment que cette bande serait causée par la chaîne principale de polyacétylène comme dans le cas du *trans*-PEP. Toutefois, cette bande est déplacée vers le bleu comparativement à celle du *trans*-PEP, ce qui suggère que la conjugaison effective est réduite dans le *cis*-PEP.

En ce qui concerne les durées de vie, pour le *cis*-PEP (Figure 4-16) à $\lambda_{exc} = 345$ nm et $\lambda_{em} = 382$ nm, nous avons déterminé trois durées de vie : $\tau_1 = 0.17$ ns (34.42 %), $\tau_2 = 2.08$ ns (15.37 %), $\tau_3 = 13.48$ ns (50.21 %), ce qui conduit à une durée de vie moyenne $\langle \tau_F \rangle = 7.16$ ns. Lorsqu'on a effectué l'expérience à $\lambda_{exc} = 345$ nm et $\lambda_{em} = 560$ nm, nous avons également déterminé trois durées de vie : $\tau_1 = 0.21$ ns (31.75 %), $\tau_2 = 1.4$ ns (59.47 %), $\tau_3 = 6.73$ ns (8.77 %), ce qui conduit à une durée de vie moyenne $\langle \tau_F \rangle = 1.49$ ns.

La durée de vie moyenne de fluorescence du *cis*-PEP mesurée à 382 nm est plus courte que celle du DEP et du *trans*-PEP. Ceci suggère que les unités de pyrène isolées dans le polymère *cis* sont dans un environnement différent, c'est à dire qu'elles sont probablement plus rapprochées les unes des autres. De façon similaire, la durée de vie de fluorescence associée au complexe à l'état fondamental est plus courte que celle associée au complexe pyrène-pyrène du DEP, ce qui suggère que le complexe présent dans le polymère *cis* est plus fort. Ceci est en accord avec les positions spectrales des deux complexes, indiquant que le complexe présent dans le polymère *cis* est plus stabilisé.

Figure 4-14 Spectres d'excitation du *cis*-PEP dans le THF [3.43 mg/l]

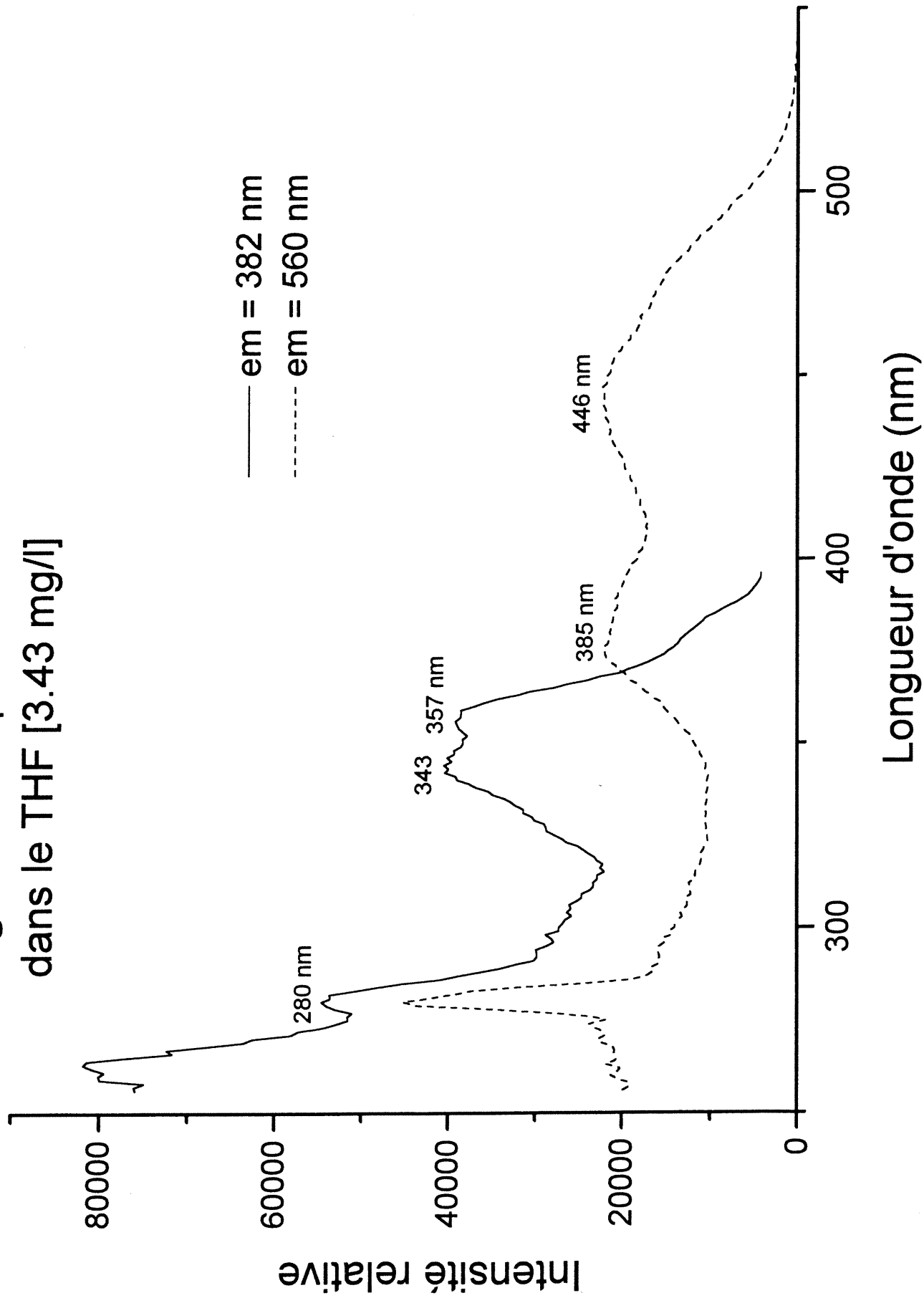
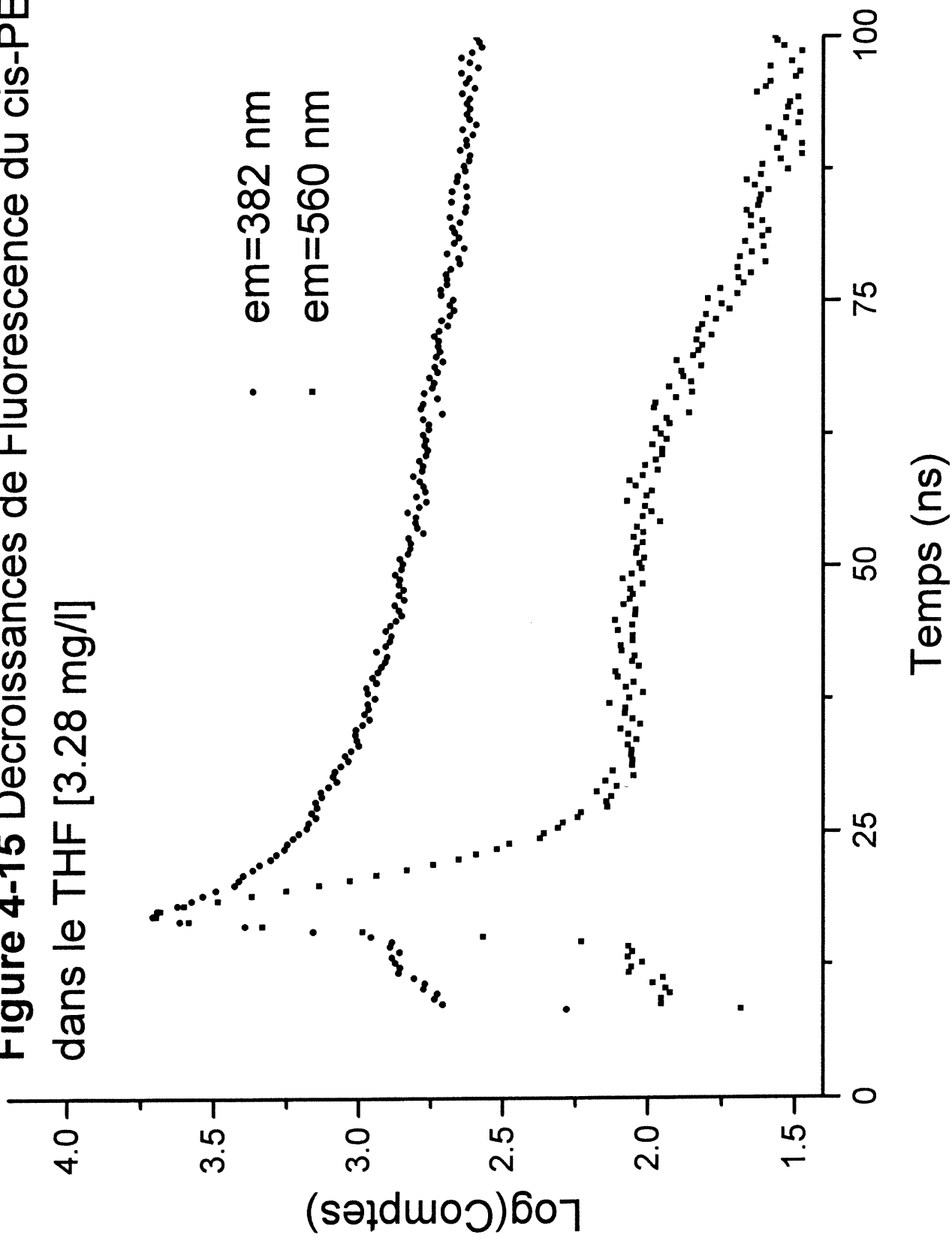


Figure 4-15 Décroissances de Fluorescence du cis-PEP dans le THF [3.28 mg/l]



4.2.6 Comparaison des propriétés optiques et photophysiques des systèmes étudiés avec celles des polymères contenant le fluorophore pyrène rapportés dans des travaux précédents

Le pyrène est amplement utilisé comme sonde fluorescente car il possède plusieurs caractéristiques photophysiques avantageuses tels qu'un haut rendement de fluorescence $\phi = 0.6$ et une durée de vie longue $\tau = 450$ ns (dans le cyclohexane degassé), ainsi qu'une structure vibrationnelle du spectre de fluorescence qui est sensible à la polarité du solvant, et la capacité de former des excimères.⁹

Les molécules de pyrène sont utilisées dans plusieurs expériences entraînant la formation d'excimères pour suivre certains processus diffusionnels en phase liquide. Il a été observé que l'accroissement de la concentration du pyrène dispersé dans une matrice de PMMA résulte en la formation d'excimères statiques.¹⁰ La formation de dimères à l'état fondamental ou d'agrégats plus grands a aussi été observée pour le pyrène dispersé dans le polystyrène à haute concentration.¹⁰

Les expériences de fluorescence effectuées dans des milieux micro-hétérogènes peuvent être divisées en trois classes: celles qui impliquent des marqueurs fluorescents, par exemple un chromophore copolymérisé avec un monomère non chromophore pour donner une chaîne de polymère marquée, celles qui impliquent des sondes fluorescentes, par exemple le fluorophore comme dopant dispersé dans le polymère, et le greffage de monomères fluorescents à un polymère commercial tel que le polyéthylène (PE). Dans un

travail récent,¹⁰ des monomères contenant des groupes pyrényles tels que le 1-pyrénylméthyl méthacrylate (PyMMA) et 1-pyrénylbutyl méthacrylate (PyBMA), 4-(1-pyrényl)méthoxyméthyl styrène (PyMMS) et allyl-(1-pyrénylméthyl) éther (PyMAE) (Figure 4-2a) ont été incorporés à des polymères tels que PMMA, PS, PVC. Quand le monomère est lié de façon covalente à la chaîne de polymère ou dispersé dans celle-ci, les spectres d'absorption et d'émission présentent des bandes caractéristiques du groupe pyrényle et des durées de vie de l'ordre de 100-200 ns ont été observées, ce qui est plus court que pour le chromophore pyrene en milieu non polaire.

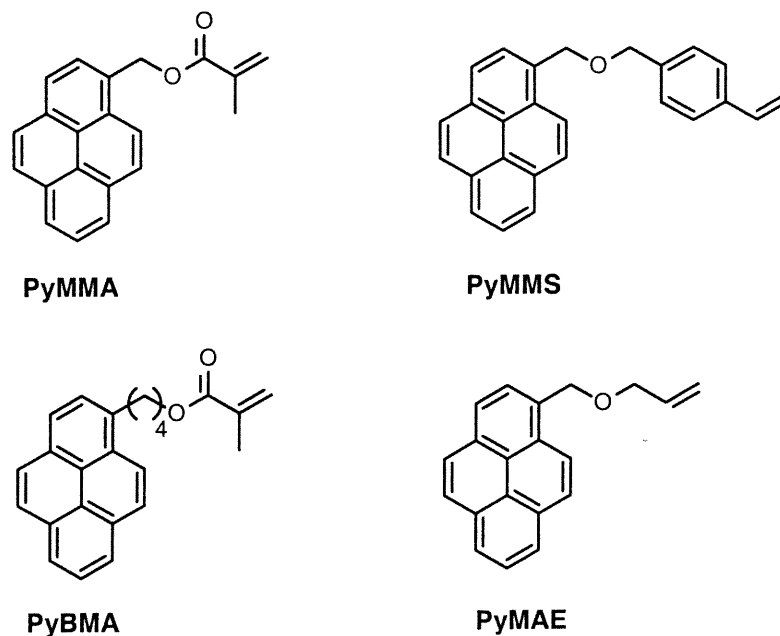


Figure 4-2a. Monomères contenant le chromophore pyrène

Quand le chromophore est lié à une chaîne de polyéthylène par une technique de greffage,¹⁰ qui consiste à générer des radicaux dans une chaîne de polymère saturée par

l'ajout d'un peroxyde, suivi de l'addition d'un monomère fluorescent pour donner des polymères ramifiés dont les branches contiennent des miniblocs de PyMMA, PyBMA ou un autre monomère analogue (Figure 4-2b), les polymères résultants exhibent des spectres d'absorption et d'émission quelque peu différents de celui du pyrène et très similaires à ceux de nos systèmes. De plus, des durées de vie très courtes de l'ordre de 9-16 ns ont été obtenues pour ces systèmes. En effet, il est intéressant de mentionner que le spectre de fluorescence du *trans*-PEP est identique à celui du PyBMA greffé au PE (385 nm, 406 nm). De plus, la durée de vie de ce système est 13.3 ns, ce qui est très près de la valeur moyenne mesurée pour le DEP et *trans*-PEP (18.3 ns).

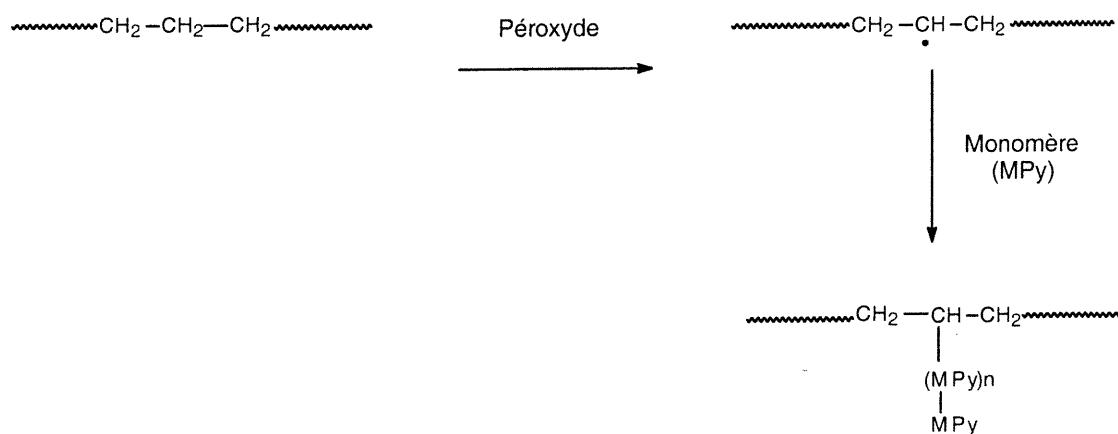


Figure 4-2b. Technique de greffage à une chaîne de polyéthylène

4.3 Conclusions

Nous avons étudié les propriétés optiques et photophysiques du *trans*-PEP, du *cis*-PEP et du DEP dans le THF. Le *trans*-PEP possède un degré de conjugaison beaucoup plus

étendu que son homologue *cis*. On a observé l'existence de fortes interactions intramoléculaires dans les trois espèces étudiées. La présence d'interactions intermoléculaires n'a pratiquement pas été observée.

Les spectres de fluorescence du *cis*-PEP ainsi que celui du DEP présentent des bandes dues à la formation d'excimères statiques. Les spectres d'excitation, ainsi que les profils de durées de vie, montrent que les interactions ont lieu à l'état fondamental, c'est-à-dire on observe la formation d'excimères statiques. Dans le cas du *trans*-PEP, la bande d'émission d'excimère statique est plus discrète, dû probablement à la désactivation causée par la conjugaison de la chaîne principale ("inner filter effect").

La durée de vie moyenne de fluorescence du *cis*-PEP est plus courte que celle du DEP et du *trans*-PEP, ce qui montre que le complexe présent dans le polymère *cis* est plus fort et plus stabilisé.

Les durées de vie de nos systèmes sont courtes (7-18 ns), ce qui ressemble aux durées de vie de polymères greffés avec des monomères contenant le fluorophore pyrène, qui possèdent des durées de vie de 9-16 ns.

4.4 Références bibliographiques

- 1) Birks, J.B. *Rep. Progr. Phys.* **1975**, 38, 903.
- 2) Birks, J.B. *Acta. Phys. Pol.* **1968**, 34, 603.
- 3) Winnik, F.M. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 587.
- 4) Birks, J.B. “*Photophysics of Aromatic Molecules*”; John Wiley, New York, **1970**, Chap 7.
- 5) “*Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*”; Berlman, Second Édition, p 383.
- 6) Murov, S.L. in “*Handbook of Photochemistry*”, **1973**, Marcel Dekker NY Inc.
- 7) Carmetti, C.; Codastefano, P.; D'Amato, R.; Furlani, A.; Russo, V. *Synthetic Metals* **2000**, 114, 173.
- 8) Harada, I.; Tasumi, M.; Shirakawa, H.; Ikeda, S. *Chem. Lett.* **1978**, 1411.
- 9) Bucsiova, L.; Hrdlovic, P.; Chmela, S. *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* **2001**, 143, 59.
- 10) Danko, M.; Hrdlovic, P.; Borsig, E. *J. Macromol. Sci.- Pure Appl. Chem.* **2001**, A38(5-6), 467.

Chapitre 5.- Conclusion

Dans cette étude, nous avons synthétisé quatre différents monomères: le 1-éthynylpyrène, le (1-triméthylsilyléthynyl)pyrène, le 1-buta-1,3-diynylpyrène et le 1-(4-(triméthylsilyl)-buta-1,3-diynyl)pyrène. Le 1-éthynylpyrène a été polymérisé en présence de WCl_6 pour donner le *trans*-poly(1-éthynylpyrène), *trans*-PEP, et en présence du système (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(C≡CPh)/MAO pour donner le *cis*-poly(1-éthynylpyrène), *cis*-PEP. Les autres monomères ont été polymérisés pour donner les polymères correspondants: le poly(1-triméthylsilyléthynyl)-pyrène (**PTMSEP**), le poly(1-buta-1,3-diynyl-pyrène) (**PBDP**) et le poly(1-(4-(triméthylsilyl)-buta-1,3-diynyl)-pyrène) (**PTMSBDP**). En plus, nous avons synthétisé le di(1-éthynylpyrène) (**DEP**) qui a été utilisé comme composé modèle pour les études de propriétés optiques.

Le *trans*-PEP et le *cis*-PEP ont été obtenus avec des masses molaires de M_w 400 000 et 24 000, respectivement, tandis que les autres polymères possèdent des masses molaires faibles. Le *trans*-PEP est un polymère mauve foncé à noir, tandis que le *cis*-PEP est marron. Le *trans*-PEP ($T_{10} = 385$, $T_m = 330$) est un polymère fusible et thermiquement plus stable que son analogue *cis*-PEP ($T_{10} = 285$, infusible). Les deux polymères peuvent être facilement différenciés par spectroscopie Raman. Pour les autres polymères on a remarqué que l'ajout du groupe triméthylsilyl ainsi que d'une triple liaison supplémentaire tend à augmenter la stabilité thermique.

Tous les polymères montrent un maximum d'absorption autour de $\lambda = 345\text{-}384$ nm et un maximum d'émission λ_{em} entre 382-395 nm dus au groupe pyrényle non associé. Le *trans*-PEP présente aussi un maximum d'absorption à 580 nm qui montre que ce polymère est hautement conjugué, tandis que son homologue *cis* montre un maximum à 537 nm, ce qui indique que ce dernier est moins conjugué.

Le spectre de fluorescence du *cis*-PEP montre une bande intense d'émission d'excimère statique qui révèle l'existence de fortes interactions intramoléculaires entre les groupes pyrène pendants, tandis que le *trans*-PEP exhibe une bande d'émission d'excimère statique plus faible qui révèle le même genre d'interactions. La bande d'émission d'excimère dans ce cas-ci est moins intense, à cause d'une désactivation de la chaîne principale ("inner filter effect"). Le dimère correspondant DEP montre aussi une bande large d'émission d'excimère statique à $\lambda = 482$ nm, ce qui confirme cet effet.

Finalement, les profils temporels du DEP, du *trans*-PEP et du *cis*-PEP comparés avec celui du pyrène ont montré que les interactions ont lieu à l'état fondamental. En ordre décroissant, les durées de vies des complexes excités pyrène-pyrène sont *trans*-PEP ($\tau_F = 8.39$ ns) > DEP ($\tau_F = 3.3$ ns) > *cis*-PEP ($\tau_F = 1.49$ ns), ce qui indique que la transition dans le dernier est plus permise et que le complexe présent dans le *cis*-PEP est plus fort et plus stabilisé. Les durées de vie obtenues sont dans le même ordre que celles rapportés dans la littérature pour des systèmes similaires greffés.

Bref, on a synthétisé une série de polymères photoluminescents dont le *cis*-PEP et le *trans*-PEP devraient être les plus prometteurs du point de vue des applications.

Chapitre 6.- Partie expérimentale

6.1 Notes générales sur la partie synthétique

6.1.1 Produits de départ et solvants

Le pyrène ainsi que les autres réactifs ont été achetés chez Aldrich et ont été utilisés tels que reçus. Le 1-nitropyrène et 1-aminopyrène ont été synthétisés selon nos méthodes rapportés dans la littérature (Chapitre 2, réf 16). Les solvants utilisés pour les chromatographies sur colonne, l'acétate d'éthyle et l'hexane, ont été purifiés par distillation. Le THF ainsi que le toluène utilisé dans les réactions anhydres ont été séchés avec le sodium métallique en utilisant la benzophénone comme indicateur.

6.1.2 Instrumentation

Les points de fusion des monomères ont été déterminés avec un appareil Büchi à une vitesse de chauffage de 10°C / min. Les spectres infrarouge des monomères ont été enregistrés avec des pastilles de KBr dans un spectrophotomètre Perkin-Elmer 241. Les spectres RMN-¹H et ¹³C des monomères en solution dans le CDCl₃ ont été enregistrés dans un spectromètre Bruker ARX-400 opérant à 400 MHz pour les spectres RMN-¹H et 100 MHz pour les RMN-¹³C. Pour les spectres de RMN-¹H, un temps de relaxation de 1 seconde a été employé. Les valeurs des constantes de couplage *J* sont exprimées en Hertz (Hz). Le symbolisme employé pour la multiplicité des signaux est le suivant: s: singulet, t: triplet, d: doublet, m: multiplet et dd: doublet dédoublé.

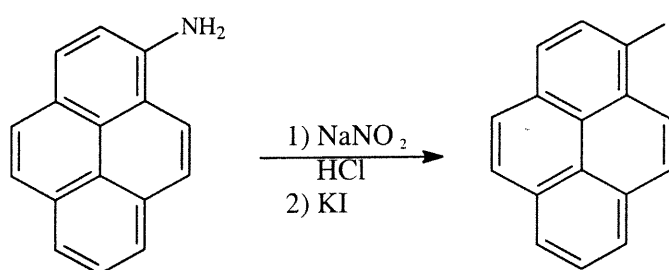
Les spectres de masses ont été enregistrés dans un appareil MS 50TC TA (Kratos) par la technique d'impact électronique (IE) et seul l'ion moléculaire a été attribué.

6.1.3 Chromatographie

Certains produits ont été purifiés par chromatographie flash sur colonne avec du gel de silice ultra pur Silicycle (grade technique) lavé à l'acide avec une taille de particule de 40-60 μm . Les chromatographies sur couches minces (CCM) ont été effectuées sur des plaques d'aluminium commerciales de Merck Co couvertes de gel de silice 60F₅₂₄. Étant donné que tous les composés étudiés sont aromatiques, on a utilisé la lumière UV (254 nm) et l'iode comme révélateurs.

6.2 Synthèse des monomères

6.2.1 Synthèse du 1-iodopyrène



1-Iodopyrène (13). Le 1-aminopyrène (**9**) (8.00 g, 36.8 mmol) est mis en suspension dans 100 ml d'un mélange HCl/H₂O (1: 2) et agité vigoureusement à 0°C. Une solution de NaNO₂ (2.56 g, 37.1 mmol) dans l'eau (12 ml) est ajoutée par petites portions. Au bout de 5 minutes, une solution aqueuse de KI (6.20 g, 37.3 mmol) est ajoutée au mélange réactionnel. Le bain de glace est enlevé et le mélange réactionnel

est agité pendant 2 h à la température de la pièce, puis chauffé à 60°C pendant 1 h. Le produit brut est recueilli par filtration, dissout dans l'éther et lavé avec une solution concentrée de Na₂SO₃. La phase étherée est séchée sur MgSO₄ et évaporée sous pression réduite. Le produit résultant est purifié par chromatographie sur colonne en utilisant l'hexane 100% comme éluant. Le 1-iodopyrène (**13**) (6.04 g) est obtenu sous la forme d'un solide blanc jaunâtre. Les constantes physiques et les données spectrales correspondent à ceux rapportés dans la littérature.¹

Rendement: 50%.

P.f. 82-83°C. (Littérature 85-87 °C)¹

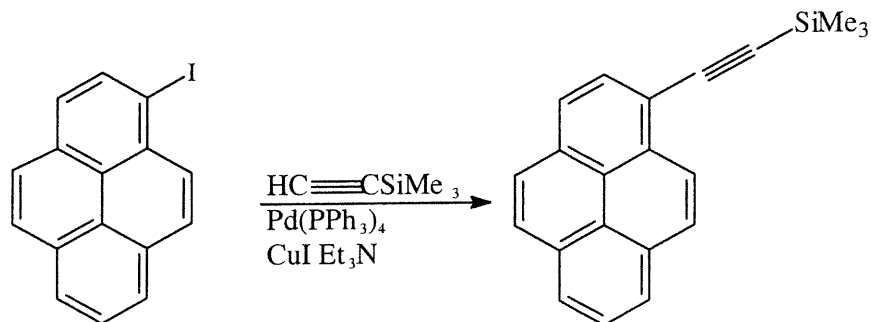
IR (KBr): ν (cm⁻¹): 2982, 1570, 1425 et 835.

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.45 (d, 1H, Py-H J = 8.1 Hz), 8.44-7.95 (m, 7H, Py-H), 7.79 (d, 1H, Py-H, J = 8.0 Hz).

RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 136.55, 132.32, 131.18, 130.79, 129.18, 127.79, 127.25, 126.89, 126.27, 125.77, 125.63, 125.42, 125.26, 124.81, 123.69, 96.16 (carbones aromatiques).

Analyse élémentaire: Calculé pour (C ₁₆ H ₉ I) (328.15)	C 58.56%	H 2.76%
Observé	C 58.60%	H 2.76%

6.2.2 Synthèse du 1-(triméthylsilyléthynyl)pyrène



1-(Triméthylsilyléthynyl)pyrène (14). Une suspension de Pd(PPh₃)₄ (0.12 g, 0.10 mmol) et de CuI (0.20 g, 1.00 mmol) dans la triéthylamine (50 ml) est préparée. Le 1-iodopyrène (3) (2.00 g, 6.10 mmol) est ajouté sous atmosphère d'argon. Après 10 minutes, le (triméthylsilyl)acétylène (0.60 g, 6.10 mmol) est ajouté et le mélange réactionnel est agité pendant 5 h additionnelles. Le mélange résultant est extrait avec de l'éther, lavé avec une solution aqueuse saturée de NH₄Cl, séché avec MgSO₄ et concentré sous pression réduite. Le produit désiré est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice, en utilisant l'hexane 100% comme éluant. Le 1-(triméthylsilyléthynyl)pyrène (14) (1.63 g) est obtenu sous la forme d'un solide beige. Les constantes physiques et les données spectraux correspondent à ceux rapportés dans la littérature.²

Rendement: 95%.

P.f. 98-99°C. (Littérature 102-103 °C)²

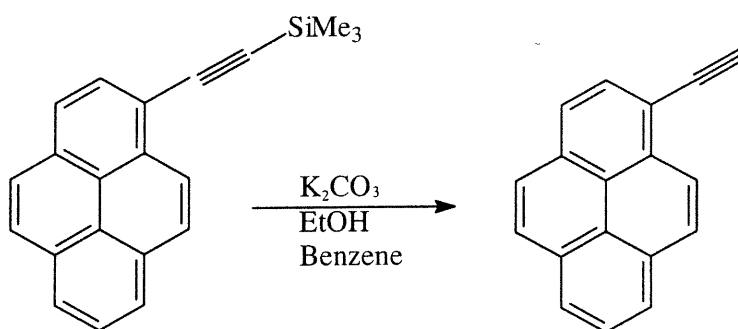
IR (KBr): ν (cm^{-1}): 2956, 2150 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1598, 1250, 1183, 896 et 846.

RMN- ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.58 (d, 1H, Py-H J = 9.0 Hz), 8.24-8.01 (m, 8H, Py-H) et 0.41 (s, 9H, Si (CH_3) $_3$).

RMN- ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 132.12, 131.22, 130.99, 130.82, 129.75, 128.24, 128.04, 127.00, 126.01, 125.50, 125.42, 125.32, 124.22, 124.15, 124.02, 117.43, (carbones aromatiques), 104.26 ($\equiv\text{C-SiMe}_3$), 88.18 (Py- $\text{C}\equiv$), et 0.08 (Si(CH_3) $_3$).

Analyse élémentaire: Calculé pour ($\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{Si}$) (298.45)	C 84.51%	H 6.08%
Observé	C 84.37%	H 6.03%

6.2.3 Synthèse du 1-éthynylpyrène



1-Éthynylpyrène (15). Une solution de 1-(triméthylsilyléthynyl)pyrène (**14**) (0.50 g, 1.68 mmol) et de K_2CO_3 (0.5 g, 3.6 mmol) dans un mélange méthanol/benzène 1:1 (40 ml) est préparée et chauffée à reflux pour 4h. Le mélange résultant est filtré et

concentré sous pression réduite. Le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne en utilisant l'hexane 100% comme éluant. Le 1-éthynylpyrène (**15**) (0.36 g) est obtenu sous la forme d'un solide marron clair. Les constantes physiques et les données spectraux correspondent à ceux rapportés dans la littérature.³

Rendement: 100%.

P.f. 110-112°C. (Littérature 116-117 °C)³

IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3296 (\equiv C-H) , 2982 (H-C=C), 1594 (C=C), 1182 et 836 (H-C=C).

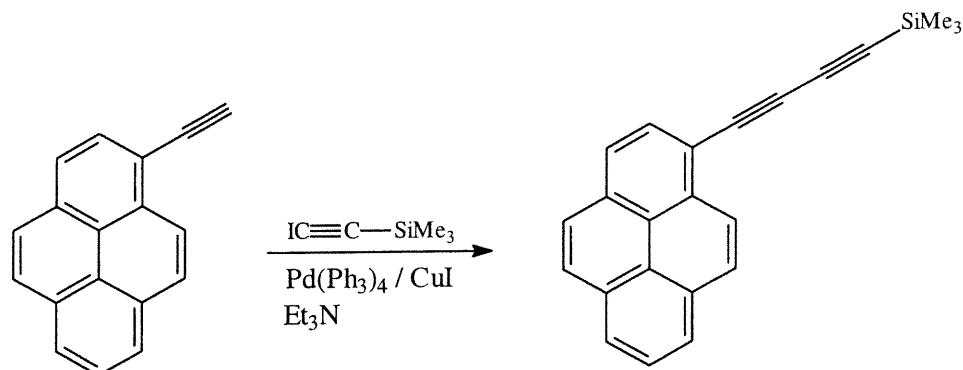
RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.60 (d, 1H, Py-H, J = 9.1 Hz), 8.24-8.01 (m, 8H, Py-H), 3.63 (s, 1H, C \equiv C-H).

RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 132.31, 131.41, 130.98, 130.79, 129.97, 128.37, 128.22, 126.99, 126.10, 125.56, 125.51, 125.12, 124.20, 124.15, 124.00, 116.32 (carbones aromatiques), 82.64 (Py-C \equiv) et 82.45 (\equiv C-H).

Analyse élémentaire: Calculé pour (C₁₈H₁₀) (226.2770) C 95.54% H 4.45%

Observé C 95.39% H 4.45%

6.2.4 Synthèse du 1-(4-triméthylsilyl)buta-1,3-diynyl)pyrène



1-(4-(Triméthylsilyl)-buta-1,3-diynyl)pyrène (16). Une suspension de Pd(PPh₃)₄ (0.51 g, 0.44 mmol) et de CuI (0.17 g, 1.17 mmol) dans la triéthylamine (90 ml) est préparée et agitée sous atmosphère d'argon. Le 1-iodo-2-triméthylsilylacétylène (2.05 ml, 3 g, 13.4 mmol) produit commercial de Aldrich et le 1-éthynylpyrène (15) (3.00 g, 13.2 mmol) sont dissous dans la quantité minimale de benzène et la solution est ajoutée à la suspension. Le mélange réactionnel est agité à la température ambiante pendant 24 h. Le mélange résultant est filtré, dissout dans l'éther et lavé avec une solution saturée de NH₄Cl. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et concentrée sous pression réduite. Le produit désiré est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice, en utilisant l'hexanes 100% comme éluant. Le 1-(4-(triméthylsilyl)-buta-1,3-diynyl)pyrène (16) (1.70 g) est obtenu sous la forme d'un solide jaune foncé.

Rendement: 40%.

P.f. 130-131°C.

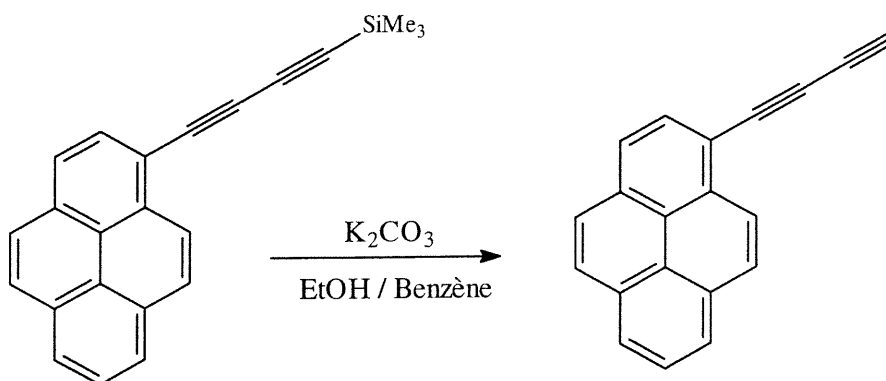
IR (KBr) ν (cm^{-1}): 3041, 2954, 2189 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 2088 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1593, 1584, 1246, 850 et 837.

RMN- ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.55 (d, 1H, H (ortho), $J = 8\text{Hz}$), 8.24-8.22 (m, 8H, H aromatiques), 0.31 (s, 9H, SiCH_3).

RMN- ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 133.37, 131.74, 130.94, 130.76, 130.53, 128.69, 128.63, 126.95, 126.21, 125.80, 125.72, 125.07, 124.28, 124.09, 123.87, 115.38 (carbones aromatiques), 92.07 ($\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$), 88.08 ($\text{Py}-\text{C}\equiv$), 79.36 ($\text{Py}-\equiv\text{C}$); 76.96 ($-\text{C}\equiv-\text{TMS}$); -0.42 (SiCH_3).

Analyse élémentaire: Calculé pour ($\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{Si}$) (322.48)	C 85.66%	H 5.62%
	Observé	C 85.39% H 5.59%

6.2.5 Synthèse du 1-butadiynylpyrène



1-Buta-1,3-diynylpyrène (17). Une solution de 1-(4-(triméthylsilanyl)-buta-1,3-diynyl)pyrène (**16**) (1.69 g, 5.23 mmol) et de K_2CO_3 (1.50 g, 10.8 mmol) dans 100 ml d'un mélange éther/méthanol (4:1) est préparée et agitée à la température ambiante pendant 24 h. L'éther est enlevé sous pression réduite et le produit désiré précipite dans le méthanol résiduel. Le solide est recueilli par filtration et lavé avec du méthanol. Le 1-buta-1,3-diynylpyrène (**17**) (1.30 g) est obtenu sous forme d'un solide jaune clair qui est sensible à l'air et à la lumière.

Rendement: 100%.

P.f. Décompose à 91°C.

IR (KBr): ν (cm^{-1}): 3262 ($\equiv C-H$), 2195 ($C\equiv C$), 1596, 1581, 1237, 1187, 844, 821, 757 et 714.

RMN- 1H (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.54 (d, 1H, H (ortho), $J = 9.08$ Hz), 8.29-8.02 (m, 8H, protons aromatiques), 2.7 (s, 1H, $C\equiv CH$).

RMN- ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 133.44, 131.86, 130.90, 130.70, 130.57, 128.79, 128.71, 126.92, 126.23, 125.86, 125.78, 124.87, 124.24, 124.03, 123.81, 114.89 (carbones aromatiques), 78.60 (Py- $C\equiv$), 74.73 ($C\equiv H$), 72.63 ($\equiv C-H$), 68.40 (Py- $\equiv C$).

Analyse élémentaire: Calculé pour (C ₂₀ H ₁₀) (251.01)	C 95.97%	H 4.02
Observé	C 95.89%	H 4.01

6.3 Caractérisation des polymères

6.3.1 Spectroscopie et analyse élémentaire des polymères

Les spectres infrarouge des polymères en pastille de KBr ont été enregistrés avec un spectromètre Nicolet FTIR 5 DXB. Les spectres RMN-¹H et ¹³C des polymères à l'état solide ont été enregistrés dans un appareil Bruker DRX 700 (narrow-bore). Les spectres NMR-¹H ont été obtenus en utilisant une sonde MAS à double résonance et des rotors d'un diamètre de 2.5 mm opérant à une fréquence de Larmor du H¹ de 700 MHz. Une vitesse de rotation de 30 kHz a été utilisée. Les spectres MALDI-TOF ont été enregistrés dans un spectromètre Reflex II Bruker.

Les spectres Raman des polymères *cis*-PEP et *trans*-PEP ont été enregistrés à la température de la pièce, dans un appareil Ramascope 3000 de Renishaw comportant un choix de quatre lasers, dont on a utilisé le Spectra Physics 163-C4210 (laser d'argon ionisé Ar⁺). On a travaillé à une $\lambda = 514$ nm pour éviter la fluorescence provenant des polymères. L'appareil comporte une caméra CCD Renishaw A-9803-0176 située au bout du monochromateur pour obtenir les spectres.

Les analyses élémentaires ont été faites dans un Instrument Fisson EA 1108 CHN et l'expérience a été répétée deux fois pour chaque échantillon.

6.3.2 Chromatographie d'exclusion stérique

La masse molaire des polymères (relative à un standard de polystyrène) a été déterminée à 33°C avec un chromatographe liquide Waters 510 équipé des colonnes μ -styragel et un réfractomètre en travaillant à un débit de 1 ml / min. On a préparé des solutions de chaque polymère dans le THF filtré, à une concentration de 0.25 % p/v (25 mg / 10 ml). Les solutions ont été injectées dans une série de 3 colonnes μ -styragel avec une porosité nominale de 1000, 500 et 100 Å respectivement, et en utilisant le THF comme éluant et un standard de polystyrène.

6.4 Détermination des propriétés thermiques

6.4.1 Analyse thermogravimétrique

Les stabilités thermiques et T_{10} (température à laquelle le polymère perd 10% de son poids) des polymères ont été déterminées dans un Instrument TA Hi-Res TGA 2950 pourvu d'un système de refroidissement et d'autotare. Les mesures ont été effectuées à l'intérieur de l'intervalle de 0 à 1000°C, à une vitesse de chauffage de 20°C/ min. On a utilisé des porte-échantillons, contenant de 2.5 à 3.5 mg de polymère dans chaque analyse.

6.4.2 Analyse calorimétrique différentielle

Les points de fusion (T_m) ont été déterminés sur un Instrument TA DSC 2910 9 (TA Instruments New Castle, DE, USA). Les mesures ont été effectuées à l'intérieur de l'intervalle de -40 à 400°C, en chauffant à une vitesse de 20°C/ min. On a utilisé de l'azote liquide comme agent de refroidissement. L'appareil a été calibré par rapport à un standard d'indium. Pour les analyses, on a déposé de 2.5 à 3.5 mg de polymère sur des cupules d'aluminium hermétique.

6.5 Détermination des propriétés optiques

6.5.1 Spectroscopie d'absorption UV-visible des polymères

Les spectres d'absorption ont été enregistrés en solution dans le tétrahydrofurane (THF) dans un spectrophotomètre Varian Cary 1 Bio-UV-vis à la température de la pièce en utilisant des cellules de quartz de 1 cm de parcours optique et une concentration à laquelle l'absorbance à $\lambda = 346$ nm était 0.1 pour tous les polymères présentés dans les Chapitres 2 et 3. Pour les analyses effectuées dans le Chapitre 4, voir le Tableau 5-3. Toutes les solutions ont été dégazées pendant 10 min en faisant passer un courant d'argon.

6.5.2 Spectroscopie de fluorescence

Les spectres de fluorescence, corrigés pour la détection de l'émission, ont été mesurés à la température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre Spex Fluorog-2 dans le

THF. Les bandes passantes d'excitation et d'émission étaient 2.6 et 1.9 nm respectivement. Ce couple de bandes passantes donnait un bon compromis entre l'intensité du signal et la résolution spectrale.

Chaque solution a été excitée dans une configuration à angle droit près de la longueur d'onde du maximum d'absorption en utilisant des cellules de quartz de 1 cm de parcours optique. Les concentrations des solutions de polymères et du pyrène utilisées (voir Tableau 5-3 ci-dessous) donnaient toujours des absorbances inférieures à 0.1 dans le but de minimiser le processus de réabsorption de la fluorescence (“inner filter effect”).

6.5.3 Détermination des durées de vie

Les durées de vie ont été mesurées à l'aide d'un fluorimètre (Edinburgh Instruments, model 299T) par la méthode du comptage de photon unique. L'instrument incorpore une source de lumière impulsionnelle faite de métal et coaxiale. Cette source peut s'accommoder à différents gaz. L'hydrogène à une pression de 0.5 bar a été utilisé. Les résultats ont été analysés en utilisant une technique de déconvolution itérative faisant appel aux moindres carrés non-linéaires. Les valeurs réduites de χ^2 et le paramètre de Durlim-Watson (DW) ont été les deux critères utilisés lors de l'analyse des résultats de la déconvolution. Les analyses ont été effectuées en solution dans le THF. Les valeurs de χ^2 de chaque déconvolution ainsi que les équations permettant d'obtenir

les durées de vie moyenne et les constitutions fractionnelles à l'intensité totale de la fluorescence sont donnés dans le Tableau 4-2. Les concentrations des composés étudiés sont indiquées dans le Tableau 6-3 ci-dessous.

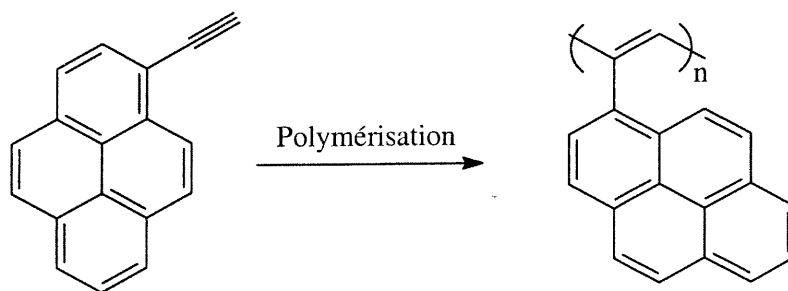
Tableau 6-1. Concentrations des solutions des espèces étudiées (Chapitre 4)

Figure	Composé	Concentration [mg/l]	Type d'étude
4-3	pyrène	94.000	Absorption
4-4	pyrène	2.350	Absorption
4-5	pyrène	0.293	Fluorescence
4-6	pyrène	1.099	Fluorescence
4-7	pyrène	1.099	Excitation
4-8	pyrène	1.099	Durée de vie
4-9	DEP	15.750	Absorption
	<i>trans</i> -PEP	23.400	
	<i>cis</i> -PEP	27.500	
4-10	DEP	1.960	Fluorescence
	<i>trans</i> -PEP	1.462	
	<i>cis</i> -PEP	3.430	
4-11	DEP	1.960	Excitation
4-12	DEP	2.120	Durée de vie
4-13	<i>trans</i> -PEP	1.460	Excitation
4-14	<i>trans</i> -PEP	2.550	Durée de vie
4-15	<i>cis</i> -PEP	3.430	Excitation
4-16	<i>cis</i> -PEP	3.280	Durée de vie

6.6 Synthèse des polymères

Les solvants utilisés dans les polymérisations, le THF et le toluène, ont été séchés avec le sodium métallique avant d'être utilisés. Dans le cas de la polymérisation avec $\text{Rh}_2\text{nbd}_2\text{Cl}_2$ la triéthylamine utilisée a été purifiée par simple distillation. Le transfert des catalyseurs et des co-catalyseurs a été fait dans une boîte à gants. Le méthanol utilisé pour la précipitation des polymères était de qualité spectro. Les polymères ont été recueillis par filtration avec des verres frittés avec une porosité nominale de 10μ .

6.6.1 Synthèse des polymères non-silylés (Chapitre 2)



Polymérisation des monomères non-silylés. Le WCl_6 (0.15 mmol) et le co-catalyseur, soit le Ph_4Sn , le Ph_3Bi ou le $n\text{-Bu}_4\text{Sn}$ (0.30 mmol), sont transférés dans un tube Schlenk sous argon. Une solution de monomère non-silylé (0.68 g, 6.00 mmol) dans 30 ml de toluène sec est alors ajoutée. Le mélange réactionnel est agité à la température de la pièce pendant 24 h. Le polymère obtenu est précipité dans un large excès de méthanol, séparé par filtration et séché sous pression réduite.

Tableau 6-2. Polymérisation des monomères non-silylés.

Polymère	Catalyseur	Co-catalyseur	Couleur	Rendement
PEP-1	WCl ₆		mauve foncé	70 %
PEP-2	WCl ₆	Ph ₄ Sn	noir	71%
PEP-3	WCl ₆	Ph ₃ Bi	noir	95%
PEP-4	WCl ₆	<i>n</i> -Bu ₄ Sn	mauve foncé	60 %
PBDP-1	WCl ₆		marron foncé	32%
PBDP-2	WCl ₆	Ph ₃ Bi	marron foncé	22%

Pour PEP-3 :

IR (KBr): ν (cm⁻¹) 3035.9 (=C-H str), 1598 (C=C élongation), 1583, 1487, 1455.2, 1433, 1414 (C-H déformation angulaire), 1297, 1242, 1176, 1141, 1080, 839 (C=C-H déformation angulaire), 753, 719 et 681.

RMN-¹H (700 MHz, état solide): δ (ppm) = 7 (protons aromatiques et vinyliques).

RMN-¹³C (175 MHz, état solide): δ (ppm) = 137, 125 (carbones sp²).

UV(THF): λ_{\max} = 346 et 580 nm

Analyse élémentaire: calculé pour $(C_{18}H_{10})_n$ (226.277)_n C 95.54 H 4.45

Observé C 94.92 H 4.39

Pour PBDP-2

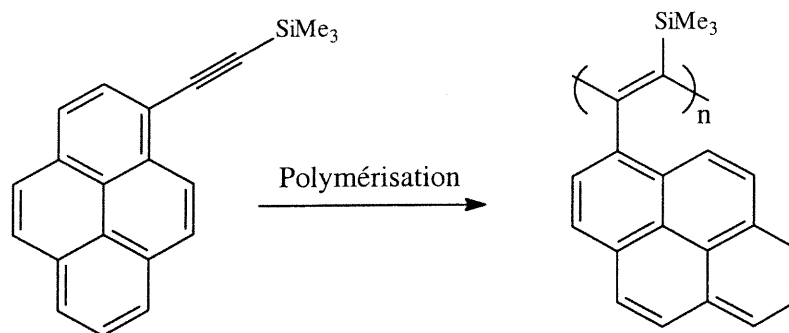
IR (KBr): ν (cm^{-1}) 3037 (=C-H élongation), 2170 ($C\equiv C$), 1920, 1596 ($C=C$ élongation), 1582, 1486, 1457, 1434 (C-H déformation angulaire), 1241, 1187, 967, 842 ($C=C-H$ déformation angulaire), 755 et 715.

RMN- 1H (700 MHz, état solide): δ (ppm) = 7 (protons aromatiques et vinylique).

RMN- ^{13}C (175 MHz, état solide): δ (ppm) = 137, 125 (carbones sp^2).

UV (THF): $\lambda_{max} = 358$ nm

6.6.2 Synthèse des polymères silylés (Chapitre 2)



Polymérisation des monomères silylés. Le TaCl₅ (0.30 mmol) et le nBu₄Sn (0.60 mmol) sont transférés dans un tube Schlenk sous argon. Une solution de monomère silylé (7.50 mmol) dans 15 ml de toluène sec est ajoutée. Le mélange réactionnel est agité à 80°C pour 24 h. Le polymère obtenu est précipité dans le méthanol et recueilli par filtration.

Tableau 6-3. Polymérisation des monomères silylés

Polymère	Catalyseur	Cocatalyseur	Couleur	Rendement
PTMSEP-1	TaCl ₅		marron clair	5%
PTMSEP-2	TaCl ₅	<i>n</i> -Bu ₄ Sn	marron clair	4%
PTMSBDP-1	TaCl ₅		marron clair	7%
PTMSBDP-2	TaCl ₅	<i>n</i> -Bu ₄ Sn	marron clair	13%

Pour PTMSEP-2

IR (KBr): ν (cm⁻¹) 3039 (=C-H élongation), 2922 (Si(CH₃)₃), 1598 (C=C élongation), 1583, 1487, 1456, 1434 (C-H déformation angulaire), 1414, 1247, 1179 et 842 (C=C-H déformation angulaire)

RMN-¹H (700 MHz, état solide): δ (ppm) = 7.0 (protons aromatiques), 0.0 (Si(CH₃)₃)

RMN-¹³C (175 MHz, état solide): δ (ppm) = 137, 125 (carbones sp²) et 0 (Si(CH₃)₃)

UV (THF): λ_{\max} = 348 nm

Pour PTMSBDP-2

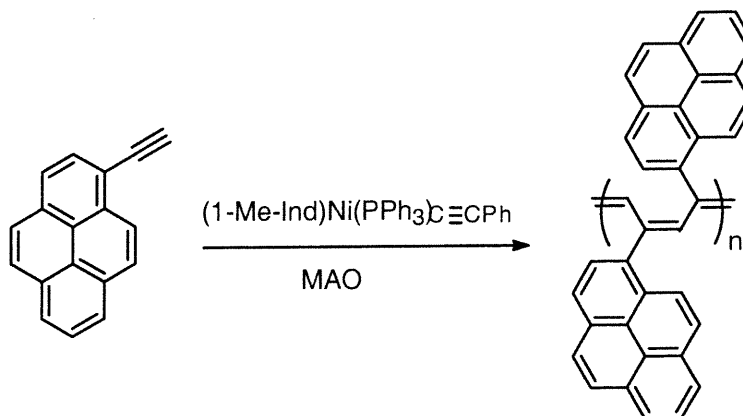
IR (KBr): ν (cm⁻¹) 3040 (=C-H élongation), 2953 (Si(CH₃)₃), 2190 (C≡C élongation) 1598 (C=C élongation), 1583, 1504, 1486, 1457, 1434 (C-H déformation angulaire), 1416, 1248 et 843 (C=C-H déformation angulaire), 756 et 715.

¹H-RMN (700 MHz, état solide): δ (ppm) = 7.0 (protons aromatiques), 0.0 (Si(CH₃)₃)

¹³C-RMN (175 MHz, état solide): δ (ppm) = 137, 125 (carbones sp²) et 0 (Si(CH₃)₃)

UV (THF): λ_{\max} = 384 nm

6.6.3 Synthèse du *cis*-poly(1-éthynylpyrène) en utilisant (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(C≡CPh) / MAO comme catalyseur



Polymérisation du 1-éthynylpyrène en utilisant (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(C≡CPh). Le (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(C≡CPh) est préparé d'après la méthode reportée par Zargarian *et al.* dans la littérature (Chapitre 3, réf 1). Des solvants secs préalablement dégazés sont utilisés dans toutes les réactions. Une solution concentrée de 1-éthynylpyrène (3.60 mmol, 0.81 g), dans le toluène ou le THF (15 ml), est préparée et transférée dans un tube Schlenk contenant le (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(C≡CPh) solide (0.036mmol). Une fois que le (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(C≡CPh) est complètement dissout, une solution de MAO (0.36 mmol) dans le même solvant est ajoutée. Le mélange réactionnel est agité sous argon à la température de la pièce ou à 50°C pour le temps désiré. Les conditions spécifiques utilisées pour chaque polymère sont décrites dans le Tableau 3-1. Le traitement du solide marron résultant avec de l'acide acétique, suivi du méthanol, conduit à la précipitation du polymère sous forme d'une poudre marron. Le précipité est lavé avec du méthanol et séché sous vide. Le *cis*-PEP est obtenu sous forme d'une poudre marron foncé.

Pour *cis*-PEP :

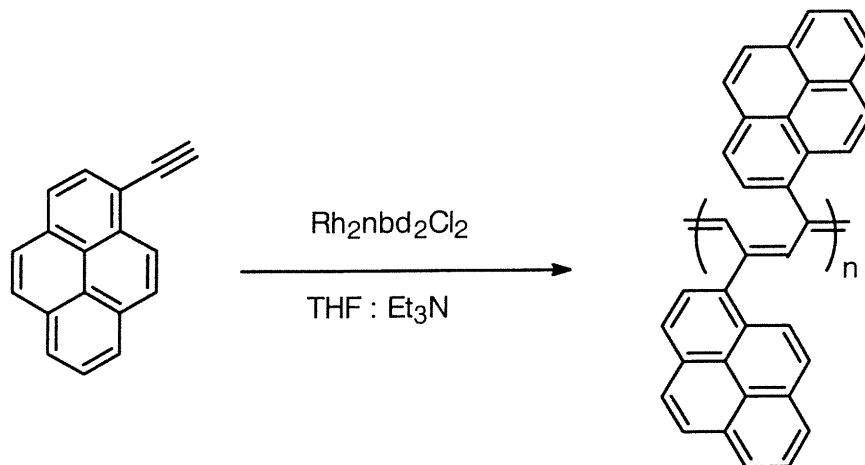
IR (KBr): ν (cm^{-1}) 3036 (=C-H élongation), 1598 (C=C élongation), 1582, 1487, 1414 (C-H déformation angulaire), 1176, 838 (C=C-H déformation angulaire), 752, 717 et 679.

RMN- ^1H (700 MHz, état solide): δ (ppm) = 7 (protons aromatiques et vinyliques).

RMN- ^{13}C (175 MHz, état solide): δ (ppm) = 137 et 125 (carbones sp^2).

UV(THF): λ_{max} = 346 et 453 nm

6.6.4 Synthèse du *cis*-poly(1-éthynylpyrène) en utilisant $\text{Rh}_2\text{nbd}_2\text{Cl}_2$ comme catalyseur



Polymérisation du 1-éthynylpyrène en utilisant $\text{Rh}_2\text{nbd}_2\text{Cl}_2$. Le monomère (0.904 g, 4 mmol) est dissout dans 10 ml d'un mélange THF: Et_3N 4:1 dans un tube Schlenk, dans lequel une solution contenant le $\text{Rh}_2\text{nbd}_2\text{Cl}_2$ (92.0 mg, 0.20 mmol) dans 10 ml du même mélange de solvants est injectée. Le mélange réactionnel est agité sous argon à la température de la pièce pour 24 h. Le produit est précipité dans le méthanol, recueilli par filtration et séché sous pression réduite. Le *cis*-PEP est obtenu sous forme d'une poudre marron. (Les données spectroscopiques de ce polymère sont pratiquement identiques à celles de la section 6.3.3).

6.6.5 Synthèse d'un oligomère modèle avec DP = 2 ou DEP (Chapitre 4)

Le WCl_6 (0.59 g, 1.50 mmol) est transféré dans un tube Schlenk sous argon. Une solution de 1-éthynylpyrène (0.74 g, 3.25 mmol) dans 60 ml de toluène sec est alors ajoutée à -78°C . Après l'addition, on laisse monter la température à la température de la pièce. Le mélange réactionnel est alors agité à cette température pendant 24 h. Le produit brut obtenu est précipité dans un large excès de méthanol, séparé par filtration et séché sous pression réduite. On a obtenu 0.52 g d'un oligomère contenant le 1,3-di(1-pyrènyl)-1,3-butadiène ou di(1-éthynyl-pyrène) DEP sous la forme d'une poudre marron brique. Le DEP a été purifié par chromatographie en colonne sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange hexanes : acétate d'éthyle 1:4.

Rendement : 70 %

IR (KBr): ν (cm^{-1}) 3035 (élongation =C-H), 1598 (élongation C=C), 1583, 1487, 1455.2, 1433, 1414 (déformation angulaire C-H), 1297, 1242, 1176, 1141, 1080, 839 (déformation angulaire C=C-H), 753, 719 et 681.

RMN- ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.65-7.59 (m, protons aromatiques et vinyliques).

Le spectre RMN-¹³C présente une série de pics entre 133 et 122, les plus intenses et visibles étant:

RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 132.46, 131.36, 131.25, 130.97, 130.85, 130.63, 129.99, 129.50, 128.67, 128.44, 128.40, 128.25, 128.15, 127.89, 127.75, 127.64, 127.54, 127.42, 127.23, 127.02, 126.95, 126.12, 126.04, 125.91, 125.81, 125.58, 125.53, 125.15, 124.99, 124.78, 124.69, 124.22, 124.03, 123.77, 123.70, 122.54 (carbones sp²)

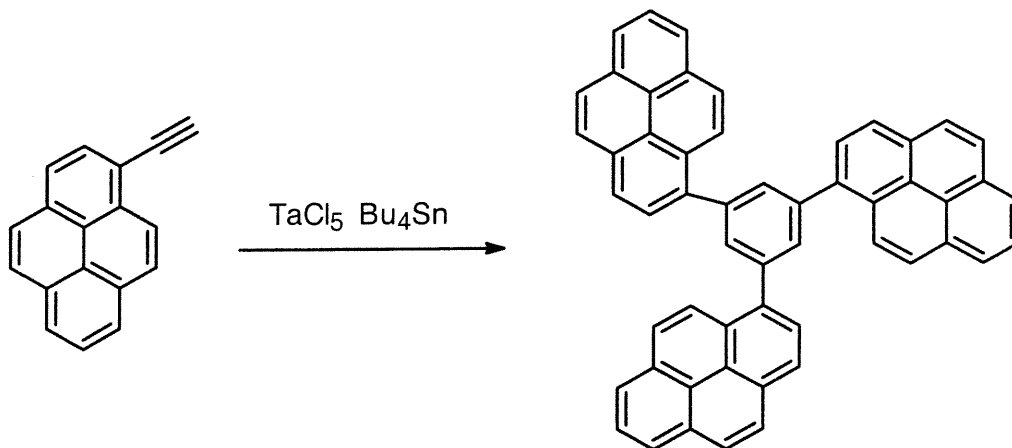
UV(THF): λ_{\max} = 346 nm

SM BR (IE): m/z = 454 (M⁺)

Analyse élémentaire: calculé pour (C₃₆H₂₂) (454.46) C 95.12 H 4.87

Observé C 94.83 H 4.59

6.7 Synthèse du 1,3,5-tris(1-pyrènyl) benzène



Synthèse du 1,3,5-tris(1-pyrènyl) benzène. Le TaCl₅ (0.15 mmol) et le *n*-Bu₄Sn (0.30 mmol) sont transférés dans un tube Schlenk sous argon. Une solution de 1-éthynylpyrène (0.68 g, 6.00 mmol) dans 30 ml de toluène sec est ajoutée. Le mélange réactionnel est agité sous argon à la température de la pièce pour 24 h. Le composé est précipité dans le méthanol, recueilli par filtration et séché sous pression réduite. Le produit désiré est purifié par chromatographie "flash" sur une colonne de gel de silice en éluant avec un mélange hexane: acétate d'éthyle 1:1. Le 1,3,5-tris (1-pyrènyl)-benzène (0.42 g) est obtenu sous forme d'un solide blanc jaunâtre.

Rendement: 63%.

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.61 (d, 3H, H(ortho-pyrène), J=9.28 Hz); 8.3-7.3 (m, 27H, H aromatiques).

RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 141.37, 137.05, 131.59, 131.33, 130.83, 130.67, 128.48, 127.76, 127.69, 127.44, 127.27, 126.93, 125.92, 125.07, 124.95, 124.81, 124.68, 124.01 (carbones sp²).

SM BR (IE): $m/z = 678$ (M⁺)

UV (THF): $\lambda_{\max} = 346$ nm

Analyse élémentaire: calculé pour (C ₅₄ H ₃₀) (678.831):	C 95.54	H 4.45
	Observé	C 95.14 H 4.37

6.8 Références bibliographiques

- 1) Radner, F. *Acta Chem. Scand.* **1989**, 43(5), 481.
- 2) Hissler, M.; Harriman, A.; Khatyr, A.; Ziessel, R. *Chem. Europ.. J.* **1999**, 5(11), 3366.
- 3) Crisp, G.T.; Jiang, Y.L. *Synthetic Communications* **1998**, 28(14), 2571.

A1. ANNEXE 1

