

Université de Montréal

Propriétés ionochromes et photochromes
de dérivés du polythiophène

par

Isabelle Lévesque

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

Philosophiæ Doctor (Ph. D.)

en chimie

Décembre, 1997

© Isabelle Lévesque, 1997



QD

3

U54

1998

v.012



TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE.....	iii
TABLE DES HORS-TEXTES.....	xi
LISTE DES FIGURES.....	xi
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	xxii
REMERCIEMENTS.....	xxv
INTRODUCTION.....	1
Thermochromisme et solvatochromisme.....	8
Ionochromisme.....	31
Photochromisme.....	33
Problématique.....	37
Références.....	42

SOMMAIRE

La synthèse et la caractérisation de dérivés régioréguliers du polythiophène ont été effectuées en solution et sur des films minces. La spectroscopie UV-visible de ces dérivés a permis de constater qu'ils peuvent posséder des propriétés chromiques particulières selon le stimulus auquel ils sont soumis. Par exemple, une augmentation de la température permet en effet aux polymères de passer d'une couleur violette à jaune, et ce, à l'état solide aussi bien qu'en solution. Ces propriétés chromiques semblent régies par une transition conformationnelle (plane à non-plane) de la chaîne principale. Ce travail avait pour but de mieux comprendre l'influence de l'organisation des chaînes latérales sur les transitions chromiques.

Deux dérivés synthétisés possédant des chaînes latérales sensibles aux cations alcalins se sont avérés être ionochromes en plus d'être thermochromes. Il s'agit d'un polymère comportant des chaînes latérales de type oligo(oxyéthylène) et d'un autre comportant un groupement éther couronne spécifique aux ions lithium. Les effets chromiques observés sont expliqués par des interactions non-covalentes des cations avec les atomes d'oxygène des chaînes latérales dans le cas du premier polymère, et par l'insertion de l'ion Li^+ dans la cavité de l'éther couronne dans le cas du second polymère. Ces interactions semblent provoquer une diminution de l'organisation induisant ainsi une torsion de la chaîne principale. Les deux polymères semblent

spécifiques à certains cations et pourraient donc servir comme détecteurs optiques. La spécificité aux ions Li^+ du second polymère pourrait aussi permettre la conduction ionique, en plus de la conductivité électronique caractéristique des polythiophènes, ce qui pourrait s'avérer utile dans le cas de batteries légères entièrement faites de polymères et de sels de lithium.

D'autres dérivés comportant des chaînes latérales de type azobenzène se sont avérés être photochromes en plus d'être thermochromes. Le groupement latéral a la possibilité de changer de configuration de la forme trans à la forme cis lorsqu'il est soumis à une irradiation dans le domaine de l'ultraviolet ce qui provoque, selon toute évidence, un effet marqué sur l'organisation des chaînes latérales. Cela induit alors une torsion de la chaîne principale thiophène entraînant une diminution de conjugaison marquée. Ces effets peuvent être exploités entre autres dans l'écriture optique. Il s'est avéré que le polymère irradié peu conjugué peut être forcé à retourner à son état initial conjugué très rapidement par un traitement électrochimique simple.

En conclusion, on a pu prouver qu'une modification dans l'organisation des chaînes latérales par un stimulus extérieur affecte considérablement la conformation de la chaîne principale. Cela porte à croire que les chaînes latérales stabilisent une conformation particulière des polythiophènes.

Université de Montréal

Faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée:

"Propriétés ionochromes et photochromes
de dérivés du polythiophène"

présentée par:

Isabelle Lévesque

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes:

_____	Prof. Julian Zhu <i>Président rapporteur</i>
_____	Prof. Mario Leclerc <i>Directeur de recherche</i>
_____	Prof. Michel Armand <i>Membre du jury</i>
_____	Prof. Anna Ritcey <i>Examinateur externe</i>
_____	 <i>_____</i>
	 <i>ntant du doyen</i>

Thèse acceptée le: 02-04-1998

CHAPITRE 1	49
Ionochromic and Thermochromic Phenomena in a Regioregular Polythiophene Derivative Bearing Oligo(oxyethylene) Side Chains	
1.1 Abstract.....	50
1.2 Introduction.....	50
1.3 Experimental Section.....	53
1.3.1 Materials.....	53
1.3.2 Physical Methods.....	55
1.4 Results.....	57
1.4.1 Thermochromism.....	57
1.4.2 Ionochromism.....	63
1.4.3 Fluorescence Measurements.....	68
1.5 Discussion.....	73
1.6 Conclusion.....	75
1.7 References.....	77
 CHAPITRE 2	 80
Processing-induced chromism in thin films of polythiophene derivatives	
2.1 Summary.....	81
2.2 Introduction.....	81

2.3 Results and discussion.....	82
2.4 References.....	89
CHAPITRE 3	91
Novel Dual Photochromism in Polythiophene Derivatives.	
3.1 Abstract.....	92
3.2 Introduction.....	92
3.3 Experimental Section.....	94
3.3.1 Materials.....	94
3.3.2 Physical Methods.....	103
3.4 Results.....	104
3.5 Conclusions.....	117
3.6 References.....	118
CHAPITRE 4	120
Photo- and Electrochemically-Induced Chromism in a Polythiophene Derivative Bearing an Azobenzene Side Chain.	
4.1 Abstract.....	121
4.2 Introduction.....	121
4.3 Results and discussion.....	122

4.4	Experimental part.....	130
4.5	References.....	132
CHAPITRE 5		134
Synthèse et caractérisation d'un dérivé du poly[3-(ω -(2-(1,4,7,10-tétraoxacyclododécane))méthoxyhexyloxy)-4-méthylthiophène].		
5.1	Introduction.....	135
5.2	Partie expérimentale.....	137
5.3	Méthodes physiques.....	139
5.4	Résultats et discussion.....	141
5.4.1	Caractérisation RMN.....	141
5.4.2	État solide.....	141
5.4.3	Polymère en solution.....	153
5.4.4	Ionochromisme.....	154
5.5	Références.....	161
DISCUSSION ET CONCLUSION.....		163
Références.....		174
ANNEXE A		
A.1	Synthèse du 3-méthyl-4-oligo(oxyéthylène)thiophène.....	A-1

A.2	Polymérisation.....	A-2
A.3	Référence.....	A-3

ANNEXE B

B.1	Synthèse du 3-(6-hexaéthoxy)-1,4,7,10-tétraoxycyclododécane-4-méthylthiophène.....	B-1
B.2	Polymérisation.....	B-3
B.3	Référence.....	B-4

ANNEXE C

	Spectres RMN des monomères synthétisés.....	C-1
--	---	-----

ANNEXE D

	Techniques utilisées.....	D-1
D.1	Technique Langmuir-Blodgett.....	D-1
	D.1.1 Introduction.....	D-1
	D.1.2 Formation des monocouches.....	D-2
	D.1.3 Procédure de transfert.....	D-5
	D.1.4 Substrats.....	D-10
	D.1.5 Instrumentation.....	D-11
D.2	Voltampérométrie cyclique.....	D-13
	D.2.1 Introduction.....	D-13

D.2.2	Procédure.....	D-13
D.2.3	Instrumentation.....	D-17
D.2.3.1	Potentiostat.....	D-17
D.2.3.2	Électrodes.....	D-17
D.2.4	Application aux polymères conducteurs.....	D-18
D.3	Références.....	D-20

TABLE DES HORS-TEXTES

LISTE DES FIGURES

Figure 1	Bandes de valence et de conduction pour un isolant et un conducteur, et valeur de la bande interdite E_g pour un isolant.	3
Figure 2	Polymères conducteurs: a) polyacétylène, b) polythiophène, c) polypyrrole, d) polyaniline, e) poly(paraphénylène).....	5
Figure 3	Motifs de répétition des polymères substitués: a) polydiacétylène, b) polysilane, c) poly(bithiazole).....	7
Figure 4	Diagramme des transitions d'énergie entre les orbitales HOMO et LUMO.....	9
Figure 5	Orbitales π d'un polymère conjugué, avec un défaut rotationnel diminuant le recouvrement.....	10
Figure 6	Spectres d'absorption UV-visible du polydiacétylène 4BCMU en solution dans le toluène, à 72,0°C ($\lambda_{\max} = 450\text{nm}$); 67,5°C; 63,0°C; 59,2°C et 56,0°C ($\lambda_{\max} = 530\text{nm}$).....	12

Figure 7	Spectres UV-visible du poly(n-hexylméthylsilane) en solution dans l'isooctane, en fonction de la température.....	17
Figure 8	Spectres d'absorption UV-visible du poly(3-dodécylthiophène) à l'état solide en fonction de la température.....	19
Figure 9	Conformations plane et non plane du polythiophène.....	20
Figure 10	Organisation structurale des polythiophènes suggéré par des études de diffraction des rayons X.....	22
Figure 11	Différents types de couplage pour des polythiophènes substitués: enchaînements régiorégulier et non régioréguliers.	25
Figure 12	Spectres d'absorption UV-visible du poly(3-hexylthiophène) non régiorégulier (50% d'enchaînements tête-queue).....	26
Figure 13	Défauts de conformation dans le polythiophène a) défauts délocalisés ("twiston") b) défauts localisés.....	27

Figure 14	Mécanisme de polymérisation par oxydation chimique pour un poly(3-alkyloxy-4-méthylthiophène), menant à un enchaînement régiorégulier.....	29
Figure 15	Torsion de la chaîne principale de polythiophène par l'insertion d'un cation à l'intérieur d'un pseudo éther-couronne.....	32
Figure 16	Isomérisation des molécules a) de stilbène et b) d'azobenzène.	34
Figure 1.1	Aromatic region of a 150 MHz ^{13}C NMR spectrum of poly[3-oligo(oxyethylene)-4-methylthiophene] in CDCl_3	58
Figure 1.2	Temperature-dependent UV-visible absorption spectra of poly[3-oligo(oxyethylene)-4-methylthiophene] in the solid state.....	59
Figure 1.3	Thermograms of poly[3-oligo(oxyethylene)-4-methylthiophene].....	61

Figure 1.4	X-Ray diffraction spectrum of poly[3-oligo(oxyethylene)-4-methylthiophene] at a) 25 °C, b) 25 °C after having been heated at 100 °C for 16 hrs, and c) at 100 °C.....	62
Figure 1.5	Temperature-dependent UV-visible absorption spectra of poly[3-oligo(oxyethylene)-4-methylthiophene] in methanol (1.0×10^{-4} M, heating scan).....	64
Figure 1.6.	UV-visible absorption spectra of poly[3-oligo(oxyethylene)-4-methylthiophene] in methanol (1.0×10^{-4} M) with different KSCN concentrations.....	66
Figure 1.7	Variation of the absorbance of the 426 nm band of poly[3-oligo(oxyethylene)-4-methylthiophene] (1.0×10^{-4} M) in methanol as a function of the concentration of various salts at 22 °C.....	67
Figure 1.8	Temperature-dependent fluorescence spectra of poly[3-oligo(oxyethylene)-4-methylthiophene] in methanol (5.0×10^{-6} M) for a 434 nm excitation wavelength.....	69

Figure 1.9	Temperature dependence of fluorescence at 542 nm for a 5×10^{-6} M polymer solution and of the absorbance at 426 nm for a 1.0×10^{-4} M polymer solution.....	71
Figure 1.10	Fluorescence spectra of poly[3-oligo(oxyethylene)-4-methylthiophene] in methanol (5.0×10^{-6} M) for a 434 nm excitation wavelength with different KCl concentrations at room temperature.....	72
Figure 2.1	Temperature-dependent UV-visible absorption spectra of a cast film of poly[3-oligo(oxyethylene)-4-methylthiophene].....	84
Figure 2.2	Surface pressure vs. area per repeating unit isotherm for poly[3-oligo(oxyethylene)-4-methylthiophene]. Compression rate of ca. $5 \times 10^{-3} \text{ nm}^2 \text{ repeat unit}^{-1} \text{ s}^{-1}$	85
Figure 2.3	UV-visible absorption spectrum of a monolayer, 3 layers, and 5 layers of poly[3-oligo(oxyethylene)-4-methylthiophene] on a glass substrate at room temperature.....	86

Figure 3.1	Synthesis of 3-[2-(4-((4'-ethoxyphenyl)azo)phenoxy)-ethoxy]-4-methylthiophene and 3-[6-(4-((4'-ethoxyphenyl)-azo)phenoxy)hexyloxy]4-methylthiophene.....	105
Figure 3.2	Synthesis of 3-[(((4-((4'-ethoxyphenyl)azo)phenoxy)ethyl)-ethoxyethoxyethoxy)-oxy]-4-methylthiophene.....	106
Figure 3.3	UV-visible absorption spectra of monomer, 3a, as a function of time of UV irradiation, in chloroform solution, at room temperature.....	107
Figure 3.4	¹ H NMR spectrum of P3C in CDCl ₃	109
Figure 3.5	¹³ C NMR spectrum of P3C in CDCl ₃	110
Figure 3.6	UV-visible absorption spectra of polymer, P3A, as a function of time of UV irradiation, in chloroform-methanol (1:1) solution, at room temperature.....	111
Figure 3.7	UV-visible absorption spectra of polymer, P3C, as a function of time of UV irradiation, in the solid state, at room temperature.....	115

Figure 3.8	UV-visible absorption spectra of polymer, P3C, as a function of temperature, in the solid state.....	116
Figure 4.1	UV-visible absorption spectra of a thin cast film of P3C at room temperature: a) after on oxidizing and reducing cycle, before irradiation, b) after irradiation, c) after oxidizing and reducing cycle.....	124
Figure 4.2	Cyclic voltammograms of P3C thin cast film on ITO substrate, before (violet) and after irradiation (yellow), in 0.1M Bu ₄ NPF ₆ , in acetonitrile.....	126
Figure 4.3	Surface pressure vs. area per repeating unit isotherm at 4.5 °C, for P3C.....	128
Figure 4.4	Cyclic voltammograms of P3C thin Langmuir-Blodgett film on ITO substrate, before (violet) and after irradiation (yellow), in 0.1M Bu ₄ NBF ₄ , in acetonitrile.....	129
Figure 5.1	Synthèse du 3-(ω-(2-(1,4,7,10-tétraoxacyclododécane))-méthoxyhexyloxy)-4-méthylthiophène.....	138

Figure 5.2	Spectre RMN ^1H (400MHz) du PCMT en solution dans CDCl_3	142
Figure 5.3	Spectre RMN ^{13}C (100MHz) du PCMT en solution dans CDCl_3	143
Figure 5.4	Spectres d'absorption UV-visible du PCMT à l'état solide en fonction de la température: a) chauffe, b) refroidissement.....	145
Figure 5.5	Variation de l'absorbance à $\lambda_{\text{max}} = 542 \text{ nm}$, pour le PCMT à l'état solide en fonction de la température (chauffe et refroidissement).....	147
Figure 5.6	Diagramme d'analyse enthalpique différentielle du PCMT en régime de chauffe ($10^\circ\text{C min}^{-1}$). a) 1 ^{ère} chauffe, b) 2 ^e chauffe après refroidissement à $10^\circ\text{C min}^{-1}$ à partir de l'état fondu.....	148
Figure 5.7	Diagramme de diffraction des rayons X pour le PCMT en fonction de la température: a) 25°C , b) 45°C , c) 75°C , d) 25°C après avoir été chauffé à 75°C	150

Figure 5.8	Spectres d'absorption UV-visible du PCMT en solution dans l'acétonitrile en fonction de la température: a) chauffe, b) refroidissement.....	155
Figure 5.9	Variation de l'absorbance à $\lambda_{\text{max}} = 538 \text{ nm}$, pour le PCMT en solution dans l'acétonitrile en fonction de la température (chauffe et refroidissement).....	156
Figure 5.10	Spectres d'absorption UV-visible du PCMT en solution dans l'acétonitrile à température ambiante, en fonction du sel ajouté (saturation): a) solution pure, b) KCF_3SO_3 , c) NaCF_3SO_3 , d) LiCF_3SO_3	158
Figure C.1	Spectres RMN du 3-oligo(oxyéthylène)-4-méthylthiophène en solution dans CDCl_3 : a) ^1H (300 MHz), b) ^{13}C (75MHz).....	C-2
Figure C.2	Spectres RMN du 3-[2-(4-((4'-éthoxyphényl)azo)phénoxy)-éthoxy]-4-méthylthiophène en solution dans CDCl_3 : a) ^1H (400 MHz), b) ^{13}C (100 MHz).....	C-3

Figure C.3	Spectres RMN, du 3-[6-(4-((4'-éthoxyphényl)-azo)phénoxy)hexyloxy]4-méthylthiophène en solution dans CDCl_3 : a) ^1H (300 MHz), b) ^{13}C (75 MHz).....	C-4
Figure C.4	Spectres RMN 3-(((4-((4'-éthoxyphényl)azo)phénoxy)-éthyl)éthoxyéthoxyéthoxy)oxy]-4-méthylthiophène en solution dans CDCl_3 : a) ^1H (400 MHz), b) ^{13}C (100 MHz).....	C-5
Figure C.5	Spectres RMN du 3-(ω -(2-(1,4,7,10-tétraoxacyclododécane))méthoxyhexyloxy)-4-méthylthiophène en solution dans CDCl_3 : a) ^1H (400 MHz), b) ^{13}C (100 MHz).....	C-6
Figure D.1	Représentation schématique d'une molécule amphiphile: (exemple, acide dodécanoïque).....	D-2
Figure D.2	Représentation de molécules amphiphiles à la surface de l'eau: a) éloignées, b) compressées partiellement, c) arrangement compact.....	D-3
Figure D.3	Destruction de la monocouche.....	D-3

Figure D.4	Isotherme de pression de surface en fonction de l'aire occupée par molécule: (exemple de l'acide stéarique).....	D-6
Figure D.5	Dépôt de multicouches par la technique de Langmuir-Blodgett: a) première immersion, b) premier retrait, c) seconde immersion, d) second retrait.....	D-8
Figure D.6	Différents types de transferts obtenus.....	D-9
Figure D.7	Schéma de l'appareil Langmuir-Blodgett.....	D-12
Figure D.8	Balayage cyclique de potentiel en fonction du temps.....	D-13
Figure D.9	Exemple de voltampérogramme cyclique pour un couple rédox O, R.....	D-14
Figure D.10	Fonctionnement d'une cellule à trois électrodes.....	D-18

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Anal. Calcd	résultats de l'analyse élémentaire prévus par calcul
a.u.	unités arbitraires
bp	point d'ébullition
d	doublet (RMN)
dQ	variation infinitésimale de chaleur
dt	variation infinitésimale de temps
dT	variation infinitésimale de température
DSC	Analyse enthalpique différentielle
E	potentiel
E _g	largeur de la bande interdite
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
GPC	chromatographie par perméation de gel (voir SEC)
HOMO	orbitale moléculaire liante d'énergie la plus élevée
I	Intensité de fluorescence
LUMO	orbitale moléculaire vide d'énergie la plus faible
m	multiplet (RMN)
mm Hg	millimètre de mercure
mol	mole
mmol	millimole
M	mol L ⁻¹

M_n	masse moléculaire moyenne en nombre
M_w	masse moléculaire moyenne en poids
M_p	température de fusion
NIR	proche infrarouge
NMR	résonance magnétique nucléaire
^1H NMR	résonance magnétique nucléaire du proton
^{13}C NMR	résonance magnétique nucléaire du carbone 13
PCMT	poly[3-(ω -(2-(1,4,7,10-tétraoxacyclododécane))méthoxyhexyloxy)-4-méthylthiophène]
ppm	partie par million
q	quadruplet (RMN)
RMN	résonance magnétique nucléaire
RMN ^1H	résonance magnétique nucléaire du proton
RMN ^{13}C	résonance magnétique nucléaire du carbone 13
s	singulet (RMN)
SEC	chromatographie d'exclusion stérique
t	triplet (RMN)
ΔH_{fus}	enthalpie de fusion
T_{fus}	température de fusion
T_g	température de transition vitreuse
THF	tétrahydrofurane
UV	ultraviolet

Δ	chaleur
ε	coefficient d'extinction molaire
λ	longueur d'onde
λ_{\max}	longueur d'onde d'absorption maximale

REMERCIEMENTS

Je voudrais tout d'abord remercier le CRSNG et le FCAR pour leur soutien financier tout au long de mes études de doctorat.

Je tiens aussi à remercier mon professeur, Mario Leclerc, de m'avoir accueillie dans son groupe de recherche. Il a été pour moi un guide dynamique et enthousiaste tout au long de mes études de doctorat. De plus, ses compétences professionnelles ainsi que ses qualités personnelles font de lui un directeur de recherche exceptionnel.

Merci à mes compagnons de laboratoire qui ont su égayer ces trois années: Louise, Roula, Karim, Jean-Yves, Anne, Maxime, Martin, Martine, François, Dany, Paul, Angela, Claudio, Serge, Mireille et Ernesto. Je tiens à exprimer une reconnaissance particulière à Karim qui s'applique à régler tous les petits problèmes informatiques et scientifiques qu'on peut lui soumettre.

Je tiens à remercier chaleureusement le professeur Christian Reber et son équipe pour le prêt de la lampe au Xenon, ainsi que le professeur Bazuin et Monsieur Lafrance de l'Université Laval pour les spectres de rayons-X en fonction de la température. Merci également aux professeurs Jacques Prud'homme et Michel Armand ainsi que leurs équipes pour le prêt de leur appareil de GPC. Merci à tous ces gens qui ont contribué de près ou de loin à mon travail, que ce soit pour des prêts

d'équipement, leur disponibilité ou leur présence amicale. Merci donc à Marcela, Laurent, Sébastien, Aline, Karima, Swaleha, Christian, Daniel, Nathalie, et Benoît.

Je ne veux pas passer sous silence l'amitié très chère de Miriam, Dave, Lourdes, Medardo, Hernando, Ingrid et Christian. Pour les précieux moments passés en leur compagnie et les autres à venir, un merci spécial à Anne et André.

Merci à mes parents pour m'avoir incité à faire des études universitaires, à ma soeur Hélène qui, par son exemple, m'a donné le goût des sciences et à mon père, qui a su, grâce à son optimisme, m'encourager tout au long de mes études. Finalement, je remercie mon conjoint Stéphane pour son soutien, sa patience et sa compréhension qui lui sont des qualités irremplaçables.

à ma mère

INTRODUCTION

Les matériaux plastiques, ou polymères, trouvent de plus en plus leur place dans notre société en constant développement. En effet, ils font partie intégrante de notre quotidien puisqu'on les retrouve sous forme de vêtements, de meubles, d'emballages, en plus d'être utilisés dans une multitude d'autres domaines. L'intérêt qui leur est porté provient du fait qu'ils sont légers, malléables et que leurs propriétés mécaniques sont variées. Ils sont aussi souvent moins coûteux que les matériaux traditionnels tels les fibres naturelles, les verres et les métaux.

Les propriétés isolantes des polymères sont exploitées considérablement. Par exemple, si on les compare aux métaux qui sont bien connus pour leur conductivité électrique élevée, de l'ordre de $1 \cdot 10^4 \text{ S cm}^{-1}$, les polymères sont en effet de bons isolants puisque leur conductivité se situe souvent autour de $10^{-15} \text{ S cm}^{-1}$ ⁽¹⁾. La figure 1 permet d'expliquer cette différence. Dans un isolant, tous les niveaux d'énergie dans la bande de valence sont occupés, et la bande de conduction est vide. Dans un matériau conducteur, tel un métal, il y a chevauchement entre les bandes de valence et de conduction, ce qui implique que la simple application d'un champ électrique permet le transport facile des électrons à travers le matériau⁽²⁾.

Il y a cependant quelques exceptions, parmi les polymères, qui ont permis d'innover dans le domaine de l'électronique et de l'électro-optique. En effet, les polymères constitués d'électrons π peuvent posséder des propriétés électriques intéressantes^(3, 4), lorsqu'ils sont "dopés" (partiellement oxydés ou réduits). Parmi les

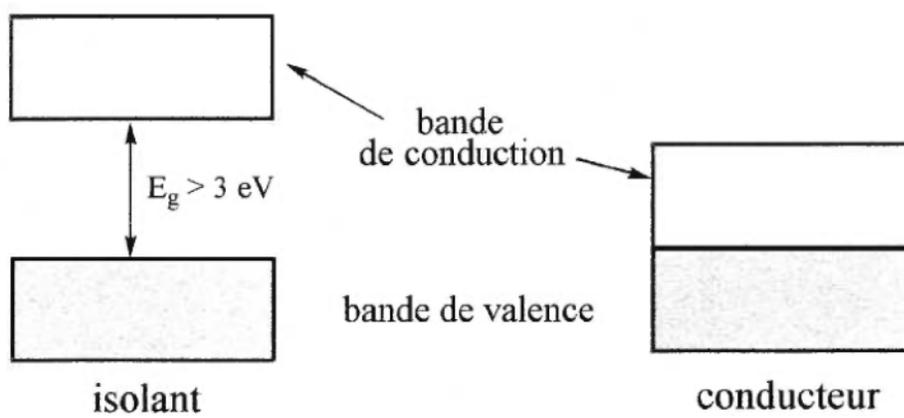


Figure 1 Bandes de valence et de conduction pour un isolant et un conducteur, et valeur de la bande interdite E_g pour un isolant.

polymères conducteurs conjugués représentés sur la figure 2, on compte bien sûr, le polyacétylène, le polythiophène, le polyaniline, le polypyrrole, et le polyparaphénylène. Ces matériaux, plus légers et malléables que les métaux deviennent alors très intéressants pour diverses applications. À titre d'exemple, ces polymères pourraient faire partie intégrante de dispositifs électrochromes, de diodes électroluminescentes et de piles ^(1,3).

Pour ces polymères conjugués, les orbitales moléculaires HOMO (l'orbitale moléculaire occupée de plus haute en énergie) et LUMO (l'orbitale moléculaire libre de plus faible en énergie) peuvent être associées respectivement aux bandes de valence et de conduction. Pour ces polymères à l'état neutre, la bande de valence est complètement remplie, donc aucun mouvement des électrons n'est possible. Pour rendre le polymère conducteur, il s'agit de créer une structure électronique imparfaite en "dopant" le polymère, ce qui signifie la perte d'électrons, ou l'ajout d'électrons ou de protons, dépendant de la structure électronique du polymère ⁽⁵⁾. Cette modification peut s'effectuer chimiquement ou électrochimiquement. Le polymère étant chargé, le transport des charges est rendu possible grâce à la structure conjuguée de la chaîne principale. L'empilement des chaînes de polymère permet aussi aux porteurs de charge de circuler par des sauts inter-chaînes.

Toutefois, les polymères conjugués sont rigides, peu solubles et souvent infusibles, et malgré leurs nombreux avantages, ils sont difficiles à mettre en oeuvre.

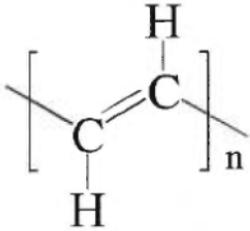
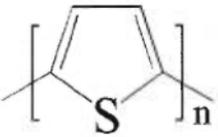
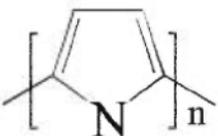
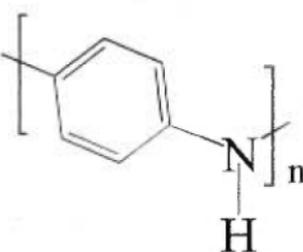
		Conductivité (S/cm)
a)		10^2-10^5
b)		10^1-10^3
c)		10^1-10^3
d)		$1-10^2$
e)		10^3

Figure 2 Polymères conducteurs: a) polyacétylène ^(5a), b) polythiophène ⁽³⁾, c) polypyrrole ^(5a), d) polyaniline ⁽³⁾, e) poly(paraphénylène) ⁽¹⁾.

L'amélioration de leur solubilité est cependant rendue possible, entre autres, par l'addition de chaînes latérales flexibles sur la chaîne principale. Ces chaînes latérales apportent une plus grande flexibilité, une plus grande solubilité dans divers solvants, et parfois rendent même les polymères fusibles ^(3, 6-11). Le développement de polymères conjugués substitués a donc permis l'amélioration de la mise en oeuvre de ceux-ci. De plus, dans le cas du polythiophène par exemple, l'ajout de substituants a aussi permis de moduler leurs propriétés électriques, électrochimiques et optiques ^(12, 13). Par exemple, les polythiophènes ont la possibilité de changer de couleur selon le potentiel appliqué (électrochromisme) ⁽¹³⁾.

À l'état neutre, les polythiophènes montrent aussi des propriétés optiques peu communes. Puisqu'ils absorbent la lumière dans le domaine du visible, il est possible, dépendant de la nature du polymère et des substituants, d'obtenir des polymères de couleurs variées en passant du bleu jusqu'au jaune. Ces polymères possèdent aussi des propriétés thermochromes, solvatochromes et piézochromes ⁽¹⁴⁻²¹⁾. D'autres polymères conjugués (mais non conducteurs), possèdent aussi des propriétés optiques similaires. Il s'agit des polydiacétylènes ⁽²²⁻²⁶⁾ et des polysilanes substitués ⁽²⁷⁻³³⁾, présentés sur la figure 3. De plus, on a récemment découvert des propriétés thermochromes dans les poly(alkylbithiazole)s ⁽³⁴⁾, dont la structure, similaire à celle du polythiophène, est aussi présentée sur la figure 3. Les transitions chromiques observées semblent être reliées à un changement de conformation de la chaîne principale du polymère. Seuls les polymères substitués font état de transitions

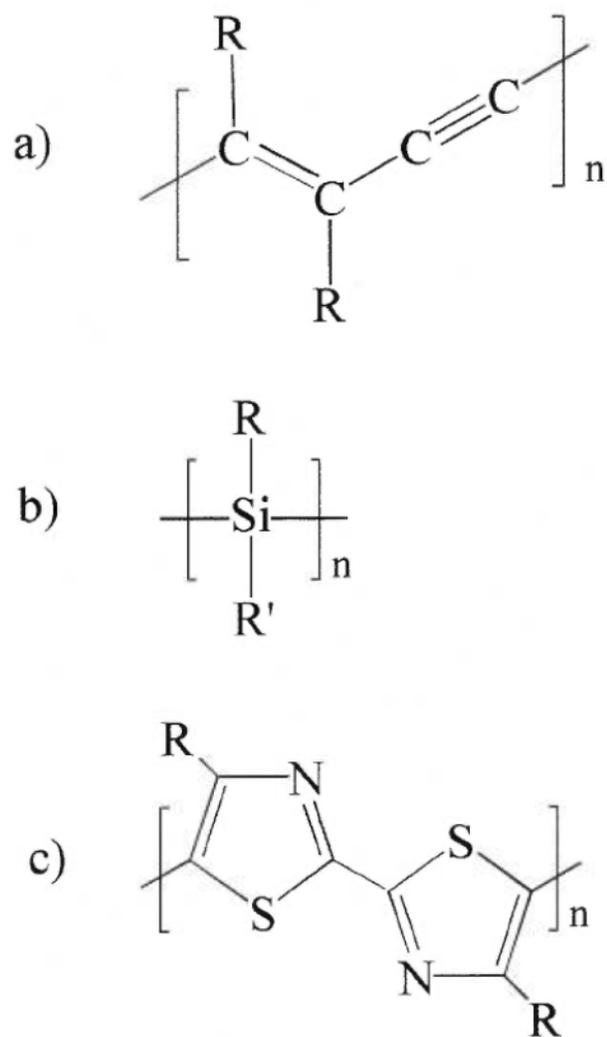


Figure 3 Motifs de répétition des polymères substitués: a) polydiacétylène, b) polysilane, c) poly(bithiazole).

chromiques de ce type, ce qui pourrait impliquer que les substituants aient un rôle à jouer dans le mécanisme qui régit ces transitions. Les explications concernant ce mécanisme sont encore aujourd'hui controversées.

On peut premièrement expliquer la coloration des polythiophènes, des polydiacétylènes et des poly(alkylbithiazole)s par une transition électronique $\pi-\pi^*$ (figure 4), située dans le domaine de l'UV-visible. D'après la théorie de Hückel ^(35,36), le degré de conjugaison affectera aussi la coloration des polymères. Hors, l'étendue de la conjugaison, donc la couleur des polymères conjugués, est régie par la rotation des liaisons simples C-C. Les "défauts" créés par ces rotations font en sorte que la longueur de conjugaison dans la chaîne de polymère est réduite, comme on peut le voir sur la figure 5. Cet effet est observable dans le changement de l'énergie d'absorption de la transition $\pi-\pi^*$. Le cas des polysilanes est quelque peu différent puisque ce sont des orbitales σ qui sont impliquées, et la transition $\sigma-\sigma^*$ est habituellement de plus grande énergie que la précédente (figure 4), donc ce type de polymère absorbe surtout dans le domaine du proche UV.

Thermochromisme et solvatochromisme

Ainsi, il a été observé que lorsqu'on chauffe certains polymères conjugués, il peut se produire une diminution de la longueur de conjugaison, résultant en un changement de couleur. C'est avec les polydiacétylènes substitués ⁽²²⁾ que fut tout

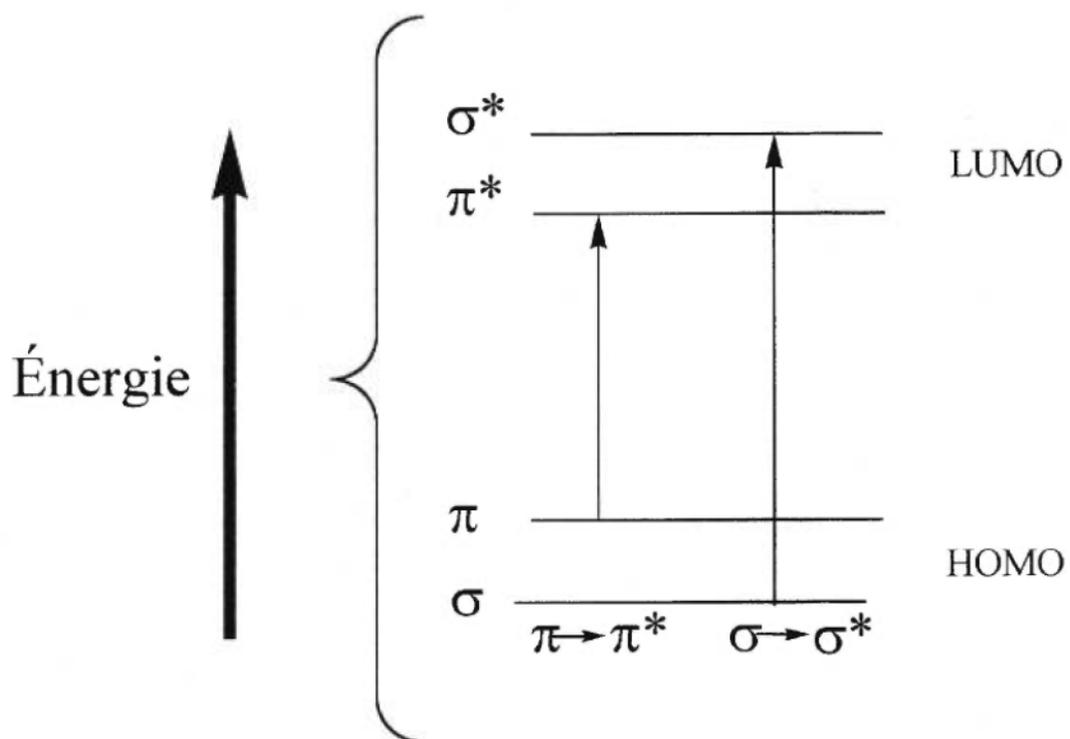


Figure 4 Diagramme des transitions d'énergie entre les orbitales HOMO et LUMO.

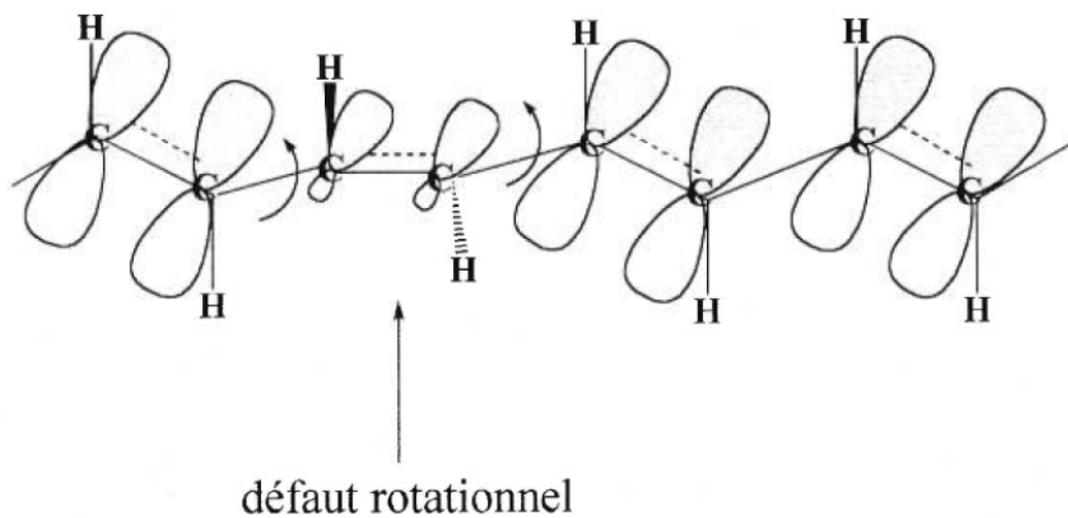


Figure 5 Orbitales π d'un polymère conjugué, avec un défaut rotationnel diminuant le recouvrement.

d'abord observé ce phénomène. Le poly-ETCD, un dérivé uréthane constitué de substituants R du type $-(\text{CH}_2)_4\text{OCONHC}_2\text{H}_5$ passe du vert au rouge lorsqu'il est chauffé vers 135°C ⁽²²⁾. D'autres dérivés uréthanes, dont les poly-(3BCMU) et poly-(4BCMU) ont été étudiés par la suite, dans lesquels $\text{R}=\text{R}'=-(\text{CH}_2)_3\text{OCONHCOOC}_4\text{H}_9$ pour le premier dérivé tandis que pour le second, il y a quatre groupements CH_2 au lieu de trois. On a pu observer que la transition chromique (du rouge au jaune) se produisait aussi bien à l'état solide qu'en solution ^(23,37). Un exemple de thermochromisme pour le poly(4BCMU) est présenté sur la figure 6. L'enregistrement de spectres d'absorption UV-visible a permis d'observer la présence d'un point isobestique. Ce dernier indique qu'il y a coexistence de deux structures conformationnelles différentes, qui possèdent des propriétés d'absorption différentes (forme jaune ou rouge). On a aussi pu observer un changement de coloration de ces polymères selon la nature du solvant. Ces polymères paraissent jaunes dans le chloroforme et avec l'ajout d'hexane, un mauvais solvant, la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) augmente, et le polymère devient rouge. Les spectres UV-visible montrent le même type de transition que ceux observés en fonction de la température.

On a tenté de comprendre le mécanisme du thermochromisme par analogie avec des molécules biologiques, l'ADN par exemple, dont la conformation hélicoïdale est stabilisée par des liens hydrogène. Patel *et al.* ⁽²³⁾ ont tout d'abord suggéré que la transition dans le polydiacétylène était due au changement de conformation du polymère, d'une structure plane (angle de 0° entre les motifs) à une conformation non

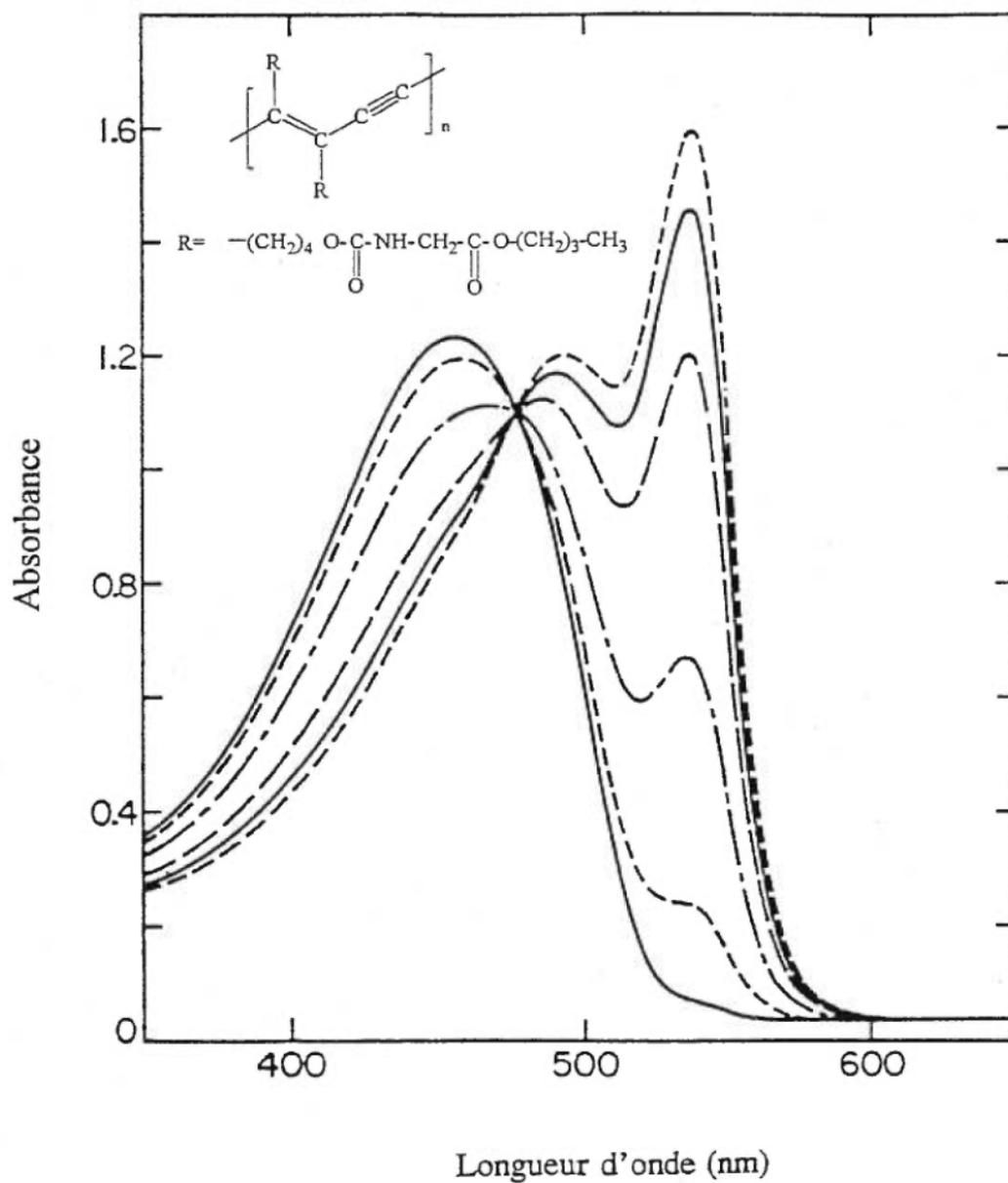


Figure 6 Spectres d'absorption UV-visible du polydiacétylène 4BCMU en solution dans le toluène, à 72,0°C ($\lambda_{\text{max}} = 450\text{nm}$); 67,5°C; 63,0°C; 59,2°C et 56,0°C ($\lambda_{\text{max}} = 530\text{nm}$)⁽³⁷⁾.

plane, (angle de 90° entre les motifs). Ceci expliquerait en effet la diminution de la longueur de conjugaison ⁽³⁸⁾. L'hypothèse suggérée énonçait l'importance des interactions hydrogène entre les chaînes latérales du polymère. On a donc tout d'abord pensé que la présence de liaisons hydrogène permettait de stabiliser une structure plane, et que l'élimination de ces liens permettait la rotation des liens de la chaîne principale. En fait, beaucoup d'études ont porté sur des polydiacétylènes substitués avec des groupements uréthane, où des liens hydrogène pourraient se former entre les groupements C=O et N-H de chaînes adjacentes ^(39,40). Par contre, différents dérivés de polydiacétylènes comportant diverses chaînes latérales de type ester et ne pouvant pas former de lien hydrogène possédaient aussi une transition thermochrome ^(24,41), donc l'hypothèse des liens hydrogène a donc dû être rejetée.

On a aussi suggéré que la transition chromique était en fait due à une isomérisation de la molécule de polydiacétylène, où la structure jaune observée était en fait celle du polymère de conformation cis, et la structure rouge, de conformation trans ^(24,37,42). Cette hypothèse fait donc état du caractère intramoléculaire de la transition, par opposition au caractère intermoléculaire des liens hydrogènes. L'hypothèse d'une isomérisation trans-cis fut aussi réfutée par des études tenant compte des rayons hydrodynamiques, ⁽⁴³⁾ ainsi que par des études de spectroscopie RMN ¹³C ⁽⁴⁰⁾. Cette dernière étude montre plutôt l'influence de l'encombrement des chaînes latérales sur la conformation de la chaîne principale de polymère.

Des études de diffusion de la lumière ^(37,44) en solution ont aussi montré que la conformation des chaînes principales en solution passe d'une structure plane à celle de pelote statistique en augmentant la température ⁽³⁷⁾. La structure observée à basse température semblerait alors due à l'agrégation du polymère ^(37,44). Ce mécanisme suggéré pour la transition chromique impliquerait donc différentes chaînes de polymère. Plus tard, des mesures cinétiques par spectroscopie RAMAN ⁽⁴⁵⁾ ont démontré que la transition chromique n'était pas nécessairement due à l'agrégation du polymère, bien que cette agrégation puisse se produire à basse température après un certain temps ⁽⁴⁵⁾. Ces études penchent plutôt vers un mécanisme d'organisation intramoléculaire puisqu'une indépendance du phénomène selon la concentration des polydiacétylènes a été observée. Il semblerait qu'un repliement intr chaîne soit à l'origine de la transition observée. Une étude récente réalisée par Rughooputh ⁽⁴⁶⁾ penche aussi pour un mécanisme intr chaîne impliquant un repliement de cette chaîne qui adopterait une structure quasi-microcristalline en solution. Il avait déjà démontré, par des études de fluorescence, que la rigidification de la chaîne principale semblait forcer l'organisation dans la chaîne principale ⁽⁴⁷⁾. Malgré les progrès effectués dans le domaine, le mécanisme exact de la transition chromique et de sa nature intramoléculaire ou intermoléculaire est encore incertain.

Les dérivés du polysilane ont eux aussi montré des effets thermochromes, solvatochromes et piézo chromes, à l'état solide et en solution ^(27-29,48). Par distinction avec le cas des polymères conjugués possédant des électrons π , la délocalisation des

électrons σ dans les orbitales sp^3 est responsable de ces phénomènes dans les polysilanes. La plupart des dérivés des poly(di-n-alkylsilanes) présentent une transition chromique. On compte parmi ceux-ci deux exceptions, des dérivés qui ne changent pas de couleur à l'état solide, soient le poly(di-n-butylsilane) (PDBS) et le poly(di-n-pentylsilane) (PDPS) ^(48,49). Ces dérivés semblent posséder une structure cristalline hélicoïdale 7/3, qu'on ne retrouve pas dans les autres poly(n-alkylsilanes). Des études par spectroscopie infrarouge et Raman ⁽⁵⁰⁻⁵²⁾ ainsi que par diffraction des rayons X ⁽⁵³⁾ ont démontré que le poly(di-n-hexylsilane) (PDHS), le poly(di-n-heptylsilane) et le poly(di-n-octylsilane) possèdent une structure plane de conformation trans coplanaire. Les polysilanes comportant des chaînes alkyle plus longues (C9 à C14) ont montré une conformation trans gauche (TGTG') ⁽⁵⁴⁾, donc une chaîne principale non plane. Ceci s'explique par la cristallisation des chaînes latérales seulement aux extrémités, ce qui pourrait permettre plus de mobilité à la chaîne principale ⁽²⁷⁾.

Le mécanisme de la transition chromique pour les polymères de ce type s'expliquerait par le passage d'une conformation trans très ordonnée à une conformation hélicoïdale désordonnée. Il semblerait donc qu'il soit nécessaire d'avoir des chaînes assez longues pour permettre une cristallisation ⁽³²⁾. Par contre, le poly(dodécyl-n-méthylsilane) ne présente pas de cristallinité dans les chaînes latérales mais est quand même sujet à une transition thermochrome ⁽³³⁾. De plus, des exceptions tels le PDBS et le PDPS possèdent quand même une transition chromique

en solution, similaire à celle du PDHS. En solution, il est donc possible d'obtenir une structure plus ordonnée qu'à l'état solide pour les dérivés PDBS et PDPS. À basse température cependant, le PDBS précipite en solution. Des études de diffusion de la lumière ^(55,56) et des neutrons ⁽⁵⁵⁾ ont montré, comme dans le cas du polydiacétylène, que l'agrégation était présente à basse température. Cependant, à des concentrations diluées, la transition semble être reliée à des associations intramoléculaires ^(55, 55, 57), comme dans le cas des polydiacétylènes.

En plus de la longueur des substituants, la symétrie dans la substitution semble avoir une importance capitale dans les transitions chromiques. Règle générale, dans les polysilanes non-symétriquement substitués ⁽⁵⁸⁾, aucun changement abrupt de coloration (point isobestique) n'est détecté. Certaines exceptions sont à noter pour les polysilanes comportant des substituants alkyle et alkyloxy. Par exemple, sur la figure 7, pour le poly(n-hexylméthylsilane) en solution, on n'observe qu'un déplacement bathochrome graduel de la bande d'absorption lors d'un refroidissement, donc le polymère ne peut pas devenir très conjugué. Or, ce même polymère est thermochrome à l'état solide, et on note alors la présence d'un point isobestique ⁽⁵⁵⁾. D'un autre côté, des polymères non-symétriquement substitués possédant des substituants encombrants, comme le poly(méthylphénylsilane) ou le poly(isopropylméthylsilane), ne montrent aucun déplacement bathochrome, et montrent même parfois un faible déplacement hypsochrome. Ces polymères sont dans l'impossibilité d'adopter une conformation trans, et leur longueur de conjugaison est donc très faible.

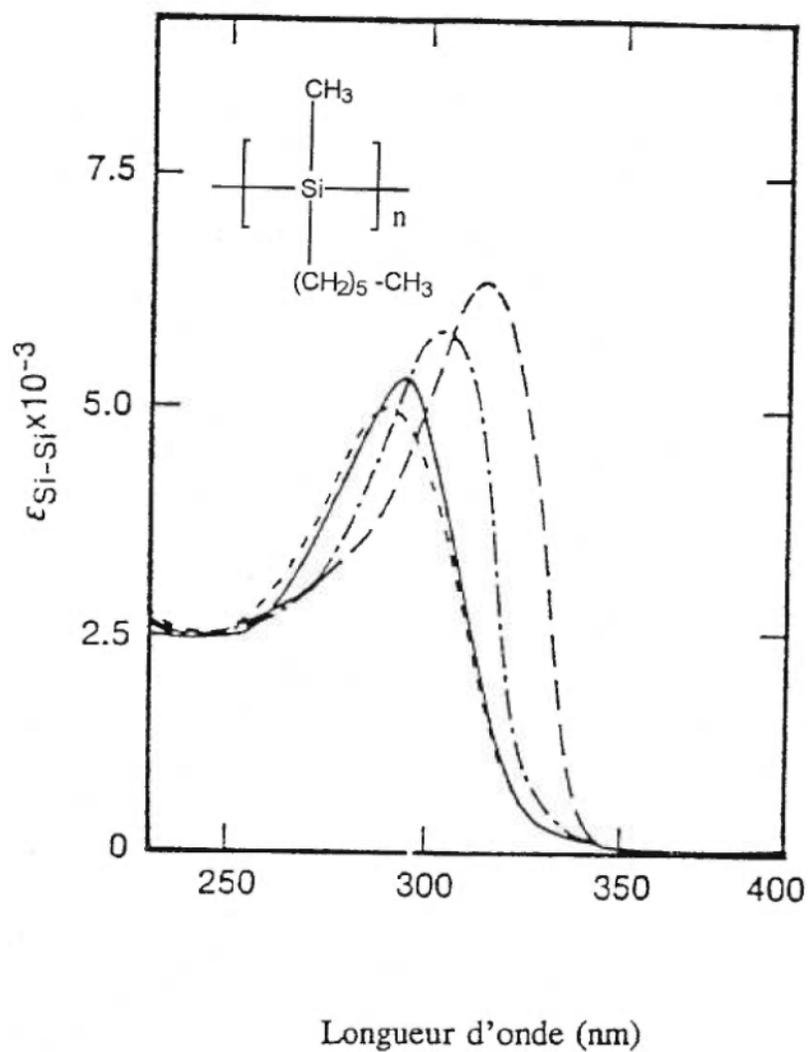


Figure 7 Spectres UV-visible du poly(n-hexylméthylsilane) en solution dans l'isooctane, en fonction de la température: (---)92°C; (—)24°C; (- - -)-17°C; (---)-67°C ⁽²⁷⁾.

La troisième catégorie de polymères possédant des propriétés chromiques à l'état neutre est celle des polythiophènes substitués. Le poly(3-hexylthiophène) ^(14, 15) fut le premier polymère soluble de ce type à être synthétisé et à montrer une transition thermochrome, en solution ainsi qu'à l'état solide, similaire à celle observées avec les polydiacétylènes et les polysilanes. Par la suite, d'autres poly(3-alkylthiophène)s, ainsi que des poly(3-alkyloxy-4-méthylthiophène)s ont montré une transition chromique réversible, mais avec une certaine hystérèse ^(16,59). À titre d'exemple, on peut voir sur la figure 8 le spectre UV-visible du poly(3-dodécylthiophène) à l'état solide, en fonction de la température ⁽⁶⁰⁾. Le polymère est conjugué à température de la pièce et présente un λ_{max} autour de 515 nm. Ce λ_{max} subit un déplacement hypsochrome lorsque la température augmente, et on observe la présence d'un point isobestique. On peut représenter les conformations que le polythiophène adopte, soit la forme plane (conjugué) ou non plane (non conjugué), selon le diagramme sur la figure 9.

Le phénomène de thermochromisme est réversible (souvent avec un certaine hystérèse) dans presque tous les polythiophènes, autant à l'état solide qu'en solution. Une exception à noter cependant est le poly(3-(2-méthyl-1-butoxy)-4-méthylthiophène) (M. Ranger et M. Leclerc, résultats non publiés), qui est thermochrome, mais de façon non réversible à l'état solide. Ce qui semble se produire est que, lors de la chauffe, le mouvement des chaînes latérales et de la chaîne principale sont permis grâce à l'énergie fournie par la température. Puisque la température de transition vitreuse est relativement élevée (50-60°C), lorsque le

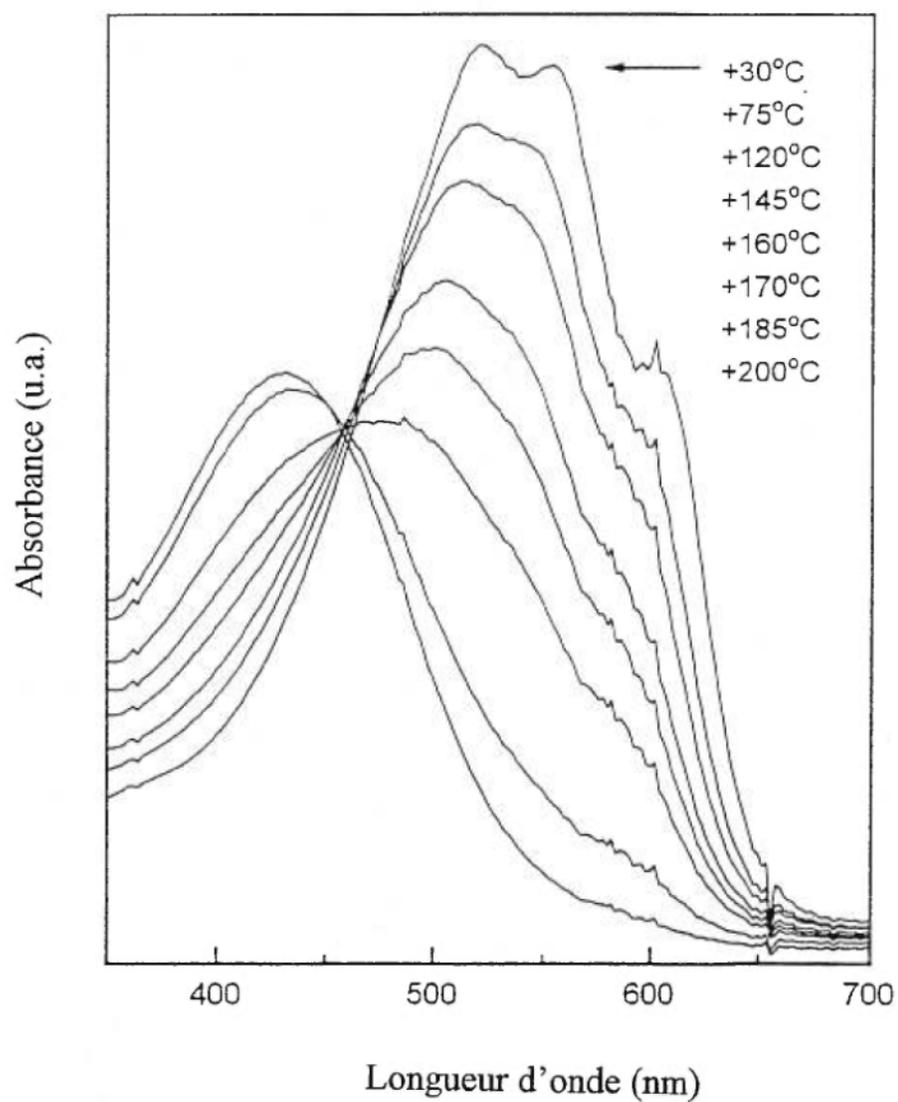


Figure 8 Spectres d'absorption UV-visible du poly(3-dodécylthiophène) à l'état solide en fonction de la température⁽¹⁶⁾.

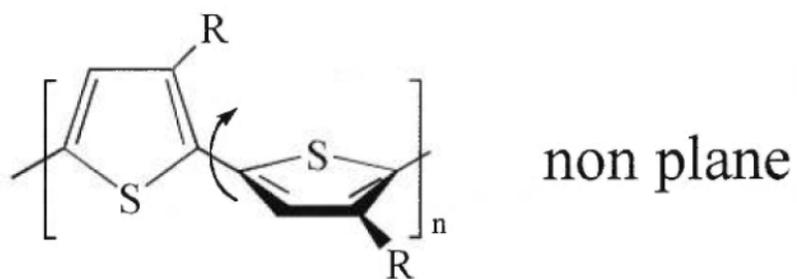
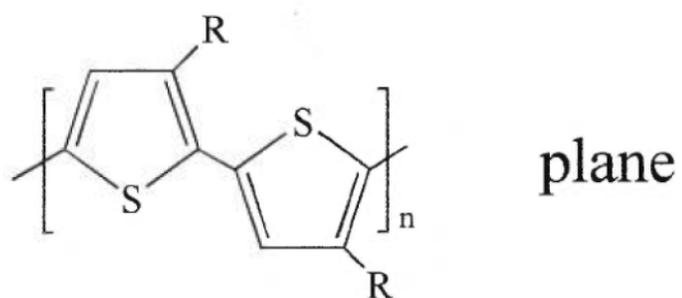


Figure 9 Conformations plane et non plane du polythiophène.

polymère refroidit, il n'a pas la possibilité de se réarranger de façon ordonnée, donc il conserve sa forme non conjuguée. La température de transition vitreuse semble donc jouer un rôle très important dans le thermochromisme à l'état solide. Il a été démontré que la transition thermochrome survient dans des polymères amorphes, ou semi-cristallins et même s'ils comportent des chaînes latérales branchées ⁽¹⁶⁾. La cristallinité ne semble pas un facteur essentiel à la transition chromique. Cependant, cette dernière ne se produit dans la phase cristalline qu'après que cette phase soit fondue ⁽⁶¹⁾. Par des études de diffraction des rayons-X effectuées sur des poly(3-alkylthiophène)s, on a pu déterminer que l'assemblage à l'état solide ressemblait à celui présenté sur la figure 10 ⁽⁶²⁾. On peut y voir un empilement des diverses chaînes, ainsi que des interactions entre les chaînes latérales, qui maintiennent l'organisation. Il est possible qu'une organisation similaire puisse exister aussi dans la phase amorphe.

De façon similaire aux études faites avec les polymères précédents, la diffusion des neutrons ⁽⁶³⁾ et de la lumière ^(64, 65) en solution pour les poly(3-alkylthiophène)s ont aussi pu démontrer la présence de pelote statistique en solution à température ambiante, et la formation d'une structure plus ordonnée à basse température. Encore une fois, il ne semblait pas y avoir de dépendance de la concentration du polymère, ce qui semble indiquer un phénomène intramoléculaire. Cependant, puisque de l'agrégation a été observée à de très basses températures après une longue période de temps, la nature de la transition n'est toujours pas élucidée.

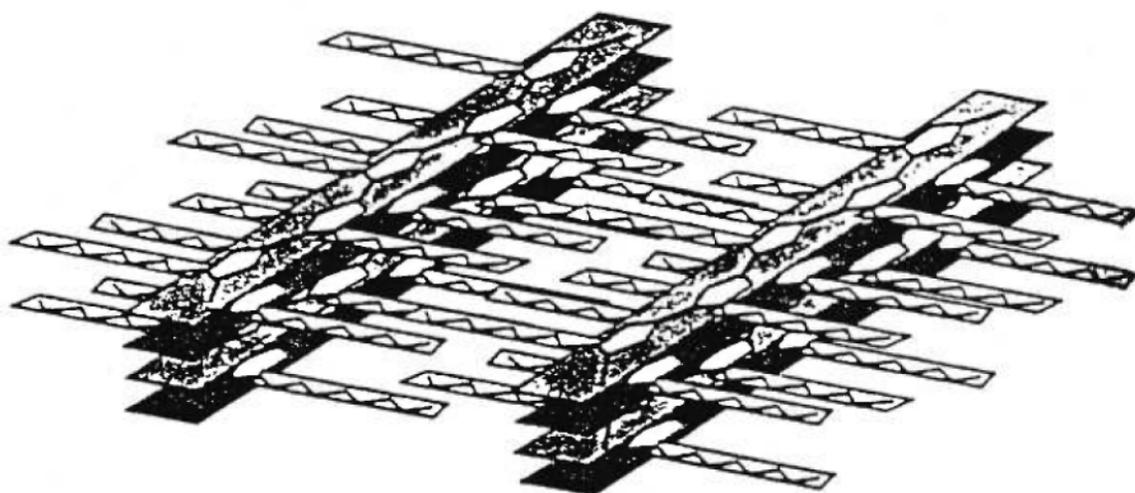


Figure 10 Organisation structurale des polythiophènes suggéré par des études de diffraction des rayons X ⁽⁶²⁾.

On connaît cependant mieux les conditions structurales qu'il faut imposer pour que la transition se produise. La nature des substituants et l'encombrement stérique semblent des facteurs influençant le thermochromisme du polymère. Un polymère doublement substitué avec des chaînes alkyles, par exemple le poly(3,3'-dihexyl-2,2'-bithiophène) n'a pas la possibilité d'adopter une conformation plane, et demeure donc non conjugué dans toutes les conditions ⁽⁶⁰⁾. Des calculs théoriques *ab initio* ont été effectués sur des dimères dérivés du thiophène qui constituent les unités de répétition des polymères étudiés ^(66,67). Il s'est avéré que les prédictions effectuées à l'aide de ces dimères modèles sont très efficaces, comme on a pu le vérifier avec des résultats expérimentaux sur des polymères. On a pu montrer, dans le cas des poly(3,3'-dialkylthiophène)s, que la barrière d'énergie à franchir entre le conformère le plus stable et la conformation plane est trop élevée ($\Delta E = 7,6 \text{ kcal mol}^{-1}$) pour que les unités thiophène soient planes à l'état solide ou sous forme agrégée. Si l'énergie nécessaire pour adopter la conformation plane ne dépasse pas $2,3 \text{ kcal mol}^{-1}$, les interactions entre les chaînes suffiront à maintenir la conformation plane. Toutefois, des polymères comme les poly(3,3'-dialkyloxy-2,2'-bithiophène)s ($\Delta E = 0 \text{ à } 0,1 \text{ kcal mol}^{-1}$) s'avèrent préférer une conformation plutôt plane en tout temps, et ils demeurent donc très conjugués même à des températures élevées. Lorsqu'un atome de soufre (tel est le cas dans les poly(3,3'-di(alkylthio)2,2'-bithiophène)s) est inséré dans la chaîne latérale, il est alors possible pour le polymère de changer plus ou moins de conformation dépendant de la régularité de la substitution ($\Delta E = 0,3 \text{ à } 2,3 \text{ kcal mol}^{-1}$). Les calculs effectués permettent non seulement de prédire la conformation adoptée

par le polymère, mais aussi permettent d'estimer le déplacement hypsochrome d'après les angles de torsion. Les chaînes latérales ainsi que le patron de substitution (régiorégularité) semblent donc avoir un rôle primordial à jouer dans le degré d'organisation du polythiophène.

Il a déjà été démontré que la régularité dans le couplage des unités thiophène est d'importance capitale pour que le phénomène chromique ait lieu dans les dérivés des polythiophènes⁽⁶⁸⁻⁶⁹⁾. Différentes possibilités de couplage sont représentées sur la figure 11. On qualifie de régiorégulier un polymère dont les enchaînements sont tête-à-queue. Sur la figure 12, on peut voir les spectres UV-visible en fonction de la température d'un poly(3-hexylthiophène) non-régiorégulier⁽¹⁶⁾. Pour ce type de polymère, on constate qu'il n'y a qu'une faible diminution de la longueur d'onde maximale d'absorption avec l'augmentation de la température. L'explication la plus plausible est représentée de façon schématique sur la figure 13^(16,25,69). L'augmentation de la température induit une torsion dans la chaîne principale. Lorsque le polymère est régiorégulier, les unités thiophènes adjacentes semblent avoir un effet domino les unes sur les autres, induisant une série de défauts délocalisés. On observe donc des séries d'unités planes et des séries non-planes. Un polymère qui ne possède pas de régularité dans le couplage ne change presque pas de couleur, puisque les défauts se forment de façon localisée. Cela signifie que de temps à autre, une ou plusieurs unités thiophène sont non planes, mais de façon aléatoire; on ne retrouve donc pas une quantité assez importante de structures non planes pour qu'un

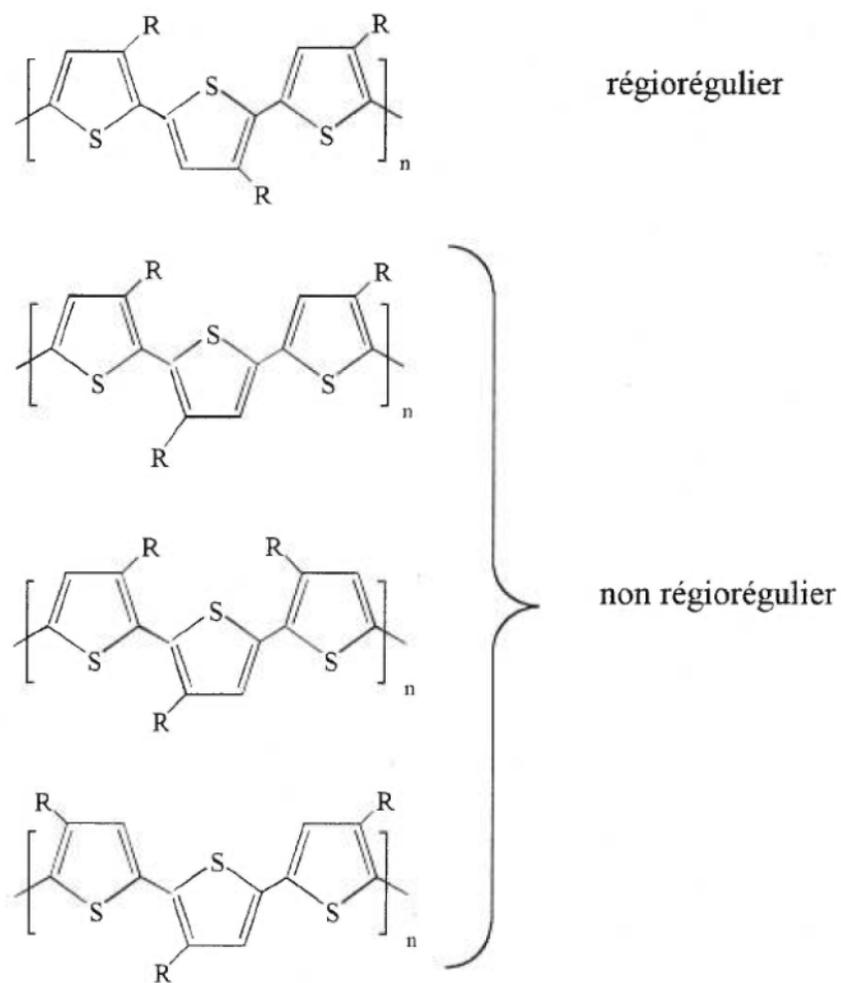


Figure 11 Différents types de couplage pour des polythiophènes substitués: enchaînements régiorégulier et non régioréguliers.

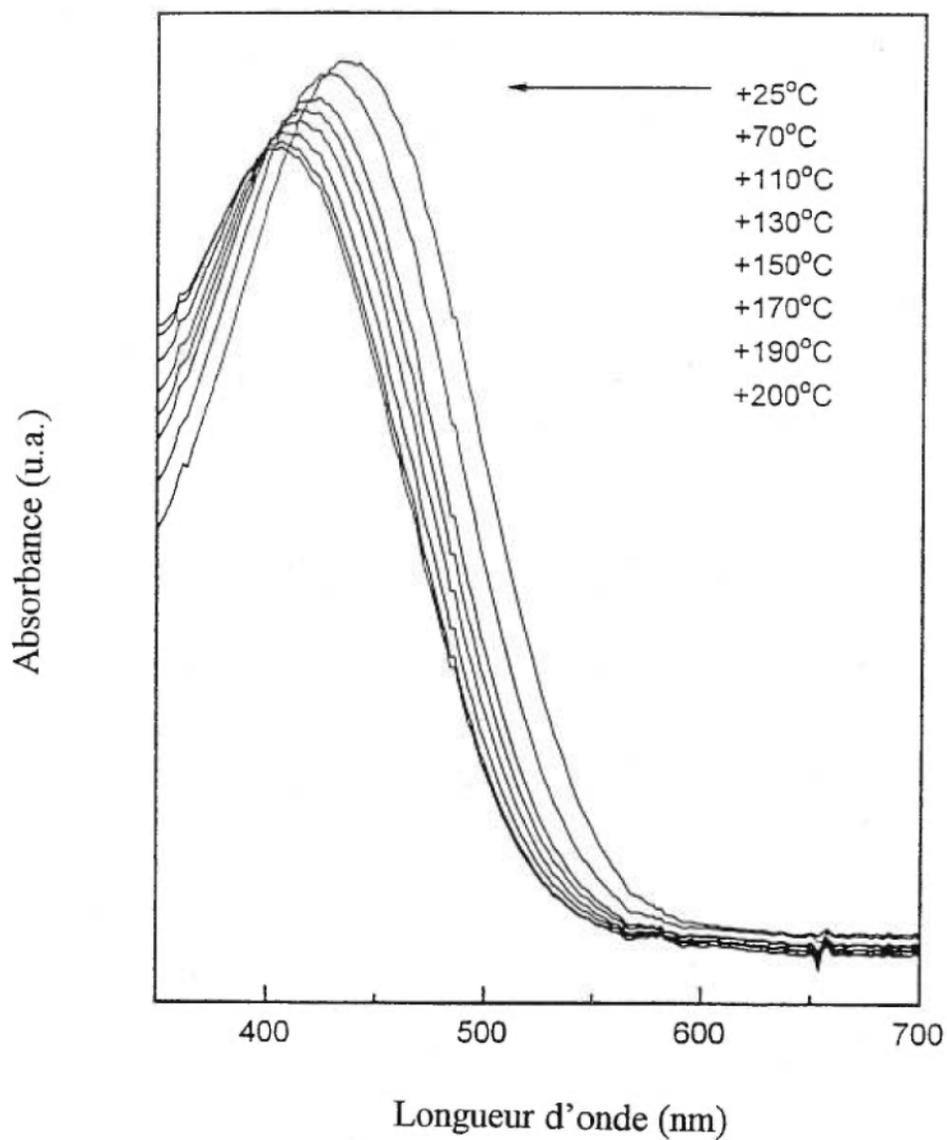
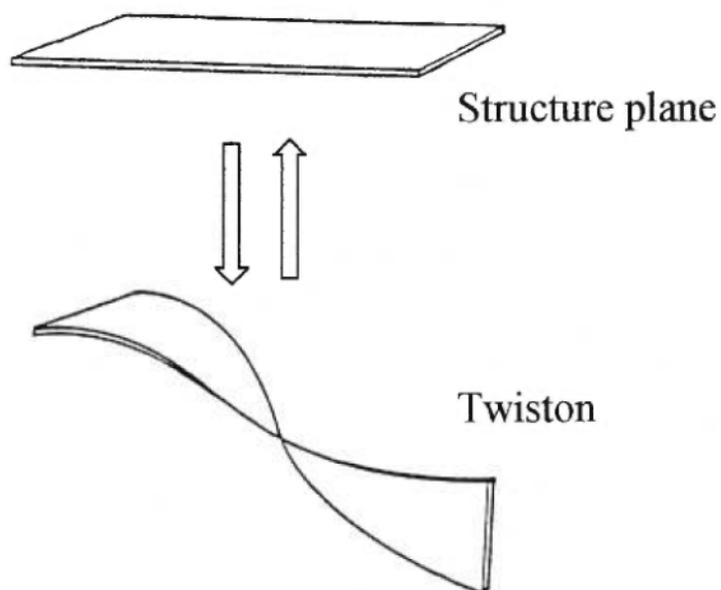
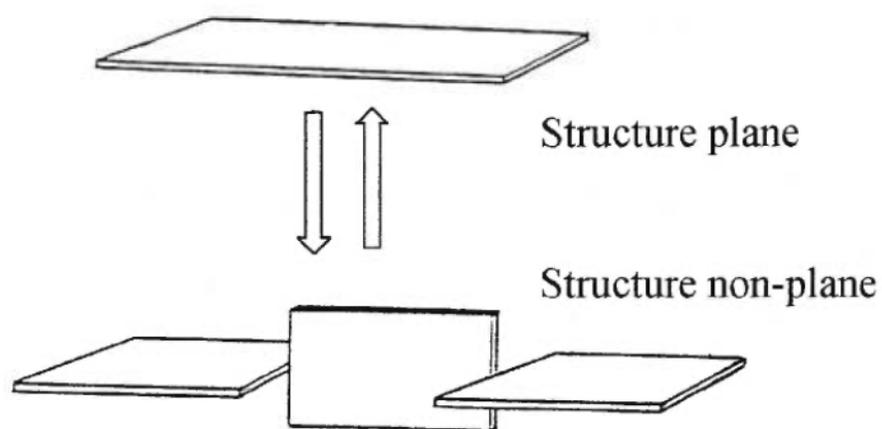


Figure 12 Spectres d'absorption UV-visible du poly(3-hexylthiophène) non régiorégulier (50% d'enchaînements tête-queue) ⁽¹⁶⁾.



a) Défauts délocalisés ("twistons")



b) Défauts localisés

Figure 13 Défauts de conformation dans le polythiophène a) défauts délocalisés ("twiston") b) défauts localisés.

changement de la longueur de conjugaison soit important.

Puisque la régularité dans le couplage semble essentielle à la transition chromique des polythiophènes, plusieurs méthodes de polymérisation ont été développées pour mener à une majorité d'enchaînements tête-queue dans les chaînes de polymère. En effet, les polymérisations à l'aide de couplages de Grignard⁽¹³⁾ ainsi que les polymérisations chimiques⁽⁷⁰⁾ ou électrochimiques^(12,71) mènent plutôt à des enchaînements non régioréguliers. Par contre, il existe des méthodes de synthèse^(72,73) qui permettent l'obtention de polymères régioréguliers de 95 à 98%. Bien que ces méthodes soient particulièrement intéressantes, elles sont quand même plus fastidieuses que les simples réactions d'oxydation par voie chimique ou électrochimique. La polymérisation par oxydation chimique, par exemple, n'implique que l'utilisation de chlorure ferrique dans le chloroforme, dans lequel est ajouté le monomère. Le seul problème est cependant la non-régiorégularité des polymères résultants. Une façon de contrer ce problème est de modifier quelque peu le monomère lui-même, en réalisant un dérivé possédant des densités électroniques non équivalentes aux positions 2 et 5 du thiophène⁽⁷⁴⁾. Comme on peut le voir sur la figure 14, le radical cation est formé préférentiellement toujours à la même position sur le monomère, et l'enchaînement devient régulier (à l'exception de la première unité dimère centrale). Par exemple, les dérivés comprenant un groupement méthyle en position 3 et un autre de type alkyloxy en position 4 (i.e. poly(3-alkyloxy-4-méthylthiophène), lorsqu'ils ont polymérisés chimiquement, possèdent une régiorégularité de plus de 95%.

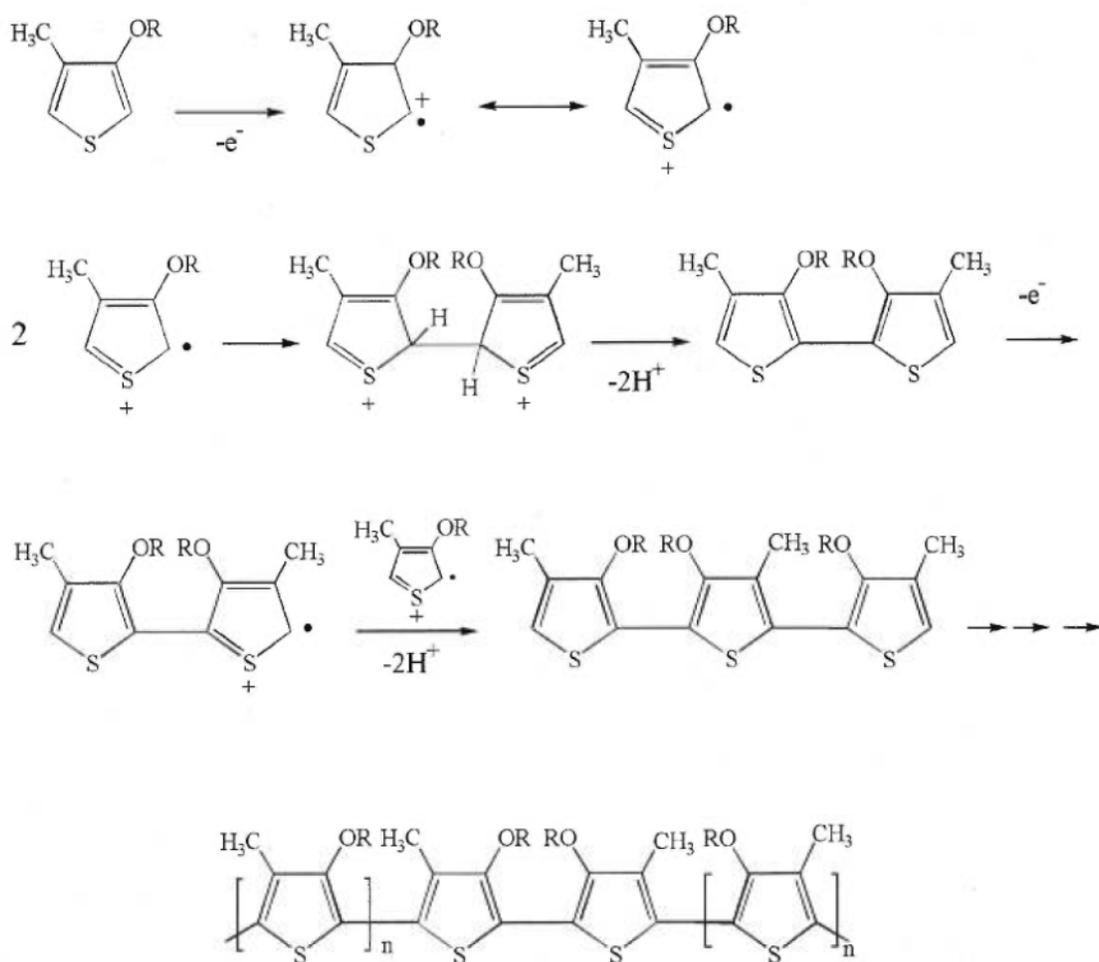


Figure 14 Mécanisme de polymérisation par oxydation chimique pour un poly(3-alkoxy-4-méthylthiophène), menant à un enchaînement régiorégulier.

D'autre part, Nanos *et al.* ⁽³⁴⁾ ont découvert récemment des propriétés thermochromes dans des poly(alkylbithiazole)s (figure 3). Les substituants R sont en fait des chaînes hexyle ou nonyle. Ces polymères montrent un déplacement bathochrome du λ_{max} de 438 nm jusqu'à 527 nm lorsqu'ils sont chauffés, avec la présence d'un point isobestique. Il semble donc y avoir une organisation lors du chauffage, contrairement à ce qui est observé dans les dérivés des polythiophènes. Par contre, lorsqu'on chauffe encore plus, un déplacement hypsochrome se produit et le polymère redevient jaune. Il semble que la cristallinité du polymère affecte fortement sa coloration et son comportement.

D'après toutes ces études, il ne fait aucun doute que l'organisation des chaînes latérales influence et soit peut être même à l'origine des transitions chromiques ^(16,75). Un certain arrangement ou même possiblement un assemblage des chaînes latérales semble être affecté par le patron de substitution plus ou moins régulier, ainsi que par l'encombrement stérique des chaînes latérales. Certaines chaînes latérales, lorsque leur organisation est régie par un couplage régulier, semblent plutôt maintenir la chaîne principale du polythiophène dans une conformation plane, par le biais d'interactions entre elles. La nature intramoléculaire ou intermoléculaire, ainsi que l'organisation dans l'espace des chaînes latérales sont des facteurs qui ne sont cependant pas encore parfaitement connus.

Ionochromisme

Des études récentes ont montré que certains polythiophènes pouvaient être sensibles à l'incorporation de certains ions en solution. Marsella *et al.* ⁽⁷⁶⁾ ont développé des polythiophènes comportant des chaînes latérales de type oligo(oxyéthylène) attachées de part et d'autre sur une unité bithiophène. Cette chaîne forme donc un pont entre les deux unités thiophène, afin de simuler un éther couronne, mais flexible. Les éthers-couronnes sont bien connus pour complexer sélectivement les ions alcalins ⁽⁷⁷⁾. L'incorporation d'ions alcalins en solution semble provoquer un changement conformationnel de la chaîne principale, détectable par un déplacement vers le bleu de la longueur d'onde d'absorption maximum en spectroscopie UV-visible. Le mécanisme proposé est présenté sur la figure 15. Le plus grand déplacement a été observé avec un polymère avec X=O, où le λ_{\max} passait de 497 nm à 406 nm avec l'incorporation de l'ion Na^+ . Ce déplacement s'expliquerait par le fait que lors de la complexation, les groupements oxyéthylènes s'organisent en formant un semi éther-couronne, forçant ainsi les unités thiophènes à devenir moins planes les unes par rapport aux autres. Cette étude semble appuyer le mécanisme de chromisme par lequel l'organisation des chaînes latérales serait un facteur important. Bäuerle *et al.* ⁽⁷⁸⁾ ont synthétisé des dérivés pouvant aussi complexer les ions, puisqu'ils comportent un éther couronne en bout de chaîne. Ces dérivés ont montré une réponse électrochimique selon la nature du cation incorporé, mais aucune propriété ionochrome n'a cependant été mise en évidence. Ce qui est intéressant avec

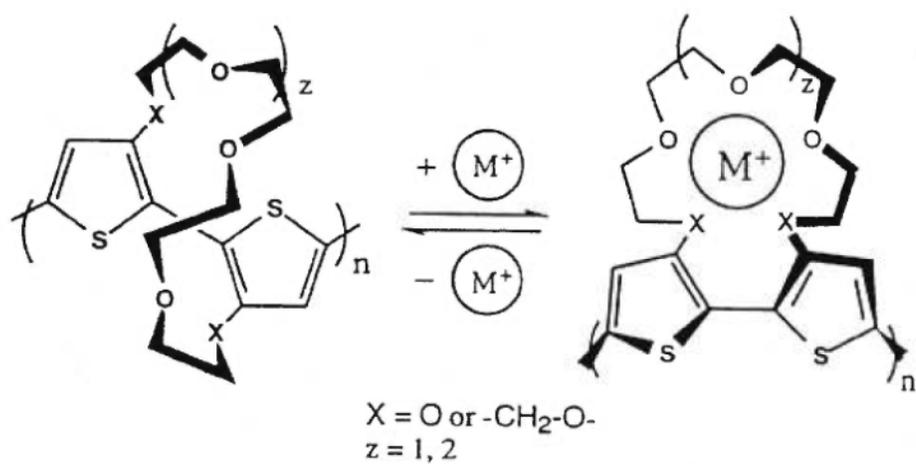


Figure 15 Torsion de la chaîne principale de polythiophène par l'insertion d'un cation à l'intérieur d'un pseudo éther-couronne ⁽⁷⁶⁾.

les polythiophènes ionochromes, c'est que le changement dans l'absorption se produit dans le visible, ce qui permet la détection à l'oeil nu. Le développement de ce type de polymère est encore cependant très récent.

Photochromisme

Le photochromisme est relié au changement de couleur d'une molécule ou d'un matériau lors de l'irradiation avec de la lumière. Il existe des molécules et même des polymères qui sont sensibles à la lumière de façon à ce que leurs propriétés structurales ou physiques, et même parfois leur conformation soient modifiées⁽⁷⁹⁾. Le phénomène en jeu lors de cette irradiation dépend de la nature de la molécule impliquée. Certaines molécules comme les dérivés du stilbène⁽⁸⁰⁾ et de l'azobenzène⁽⁸¹⁾ ont la possibilité de changer de configuration lorsqu'elles sont irradiées avec de la lumière UV (figure 16), de la forme trans à la forme cis. Le choix de ce type de molécule pourrait s'avérer judicieux dans le cas où elle ferait partie de la chaîne latérale d'un polymère conjugué. On peut penser qu'une isomérisation de la molécule photosensible détruirait l'assemblage formé par les chaînes latérales du polymère, le forçant à adopter une conformation différente. L'irradiation de la molécule photosensible provoquerait à la fois un effet chromique sur cette dernière et sur la chaîne du polymère conjugué.

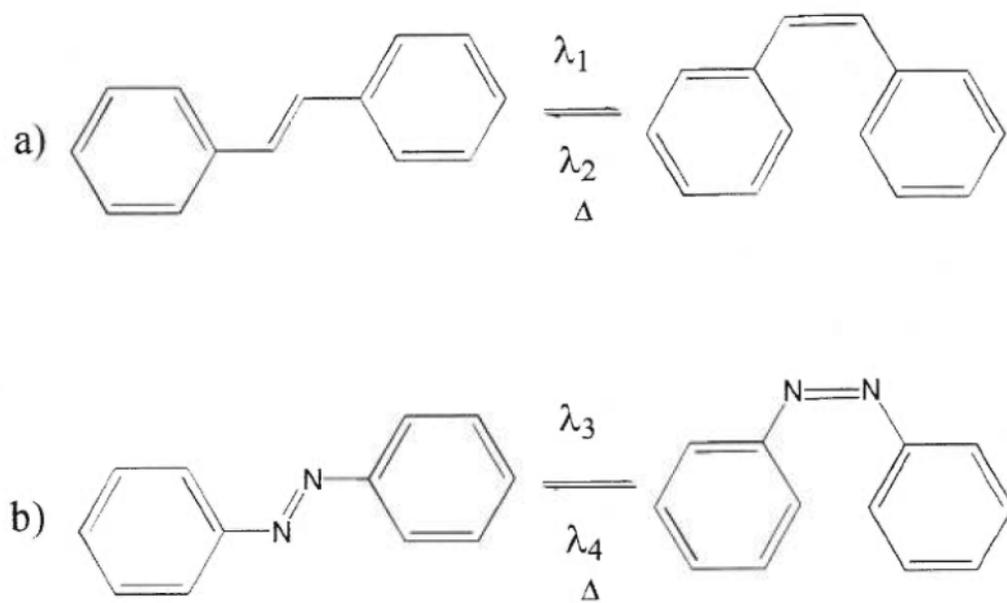


Figure 16 Isomérisation des molécules a) de stilbène et b) d'azobenzène.

Les changements configurationnels sont observés par le déplacement des bandes d'absorption en spectroscopie UV-visible. L'azobenzène a été considérablement étudié étant donné sa possibilité d'absorber la lumière dans le domaine de l'UV-visible, ce qui correspond à des énergies relativement faibles. L'irradiation de la forme trans de l'azobenzène entre 330 et 380 nm produit une isomérisation de la molécule. La forme cis peut être retrouvée lors d'une irradiation vers 420-450 nm, ou simplement thermiquement dans le noir. La configuration trans est thermodynamiquement plus stable, et c'est pour cette raison que cette dernière est thermiquement induite, même dans le noir, après un certain temps. Nombreuses sont les possibilités pour l'utilisation des azobenzènes. Ces derniers ont des applications potentielles dans l'écriture optique ^(81, 82) puisque l'isomérisation est un procédé facilement contrôlable.

Les molécules d'azobenzène ont aussi fait l'objet d'études portant sur des assemblages moléculaires ⁽⁷⁹⁾. En effet, sous certaines conditions impliquant l'ajout de surfactant, un acide poly(L-glutamique) peut changer de conformation, de pelote statistique à une forme hélicoïdale. C'est en fait l'interaction de l'azobenzène dans sa forme trans avec le surfactant qui empêche l'hélice de se former, tandis que l'azobenzène dans sa forme cis ne peut empêcher la formation de la structure hélicoïdale. D'autres types d'assemblage de polypeptides hélicoïdaux dans l'eau ont aussi été observés, notamment dans un cas où les azobenzènes sont sous la forme trans et peuvent former des empilements grâce à des interactions hydrophobes. Il y a

alors agrégation et précipitation des polypeptides devenus insolubles. Après irradiation, l'azobenzène acquiert la forme cis, l'assemblage est détruit et le polymère se solubilise. De plus, certains polyisocyanates chiraux hélicoïdaux comportant des groupements azobenzènes peuvent être affectés par l'irradiation. Maxein *et al.*⁽⁸³⁾ ont aussi montré qu'il était possible d'inverser le sens de rotation de l'hélice dans ces polymères par le changement de configuration de l'azobenzène. Ces études laissent donc supposer qu'une modification de configuration dans un azobenzène tenant lieu de groupement latéral peut permettre un réarrangement majeur de la conformation dans certains polymères.

Quelques dérivés de polythiophènes comportant des groupements azobenzènes ont été étudiés⁽⁸⁴⁻⁸⁶⁾. D'une part, l'isomérisation du groupement azobenzène semble affecter la photoconductivité du polymère, par le fait que les groupements azobenzènes agissent en tant que porteurs de charge. D'autre part, il semblerait que la conformation de la chaîne principale ne semble pas affectée par l'irradiation. En effet, les premières tentatives de modifier la conformation de la chaîne principale du polythiophène, par le biais de l'isomérisation de l'azobenzène, ont échoué. Ceci semble aller à l'encontre de l'hypothèse selon laquelle l'ordre dans les chaînes latérales affecterait le degré de conjugaison de la chaîne principale. En fait, cette isomérisation ne serait peut-être pas suffisante pour modifier l'organisation dans les chaînes latérales.

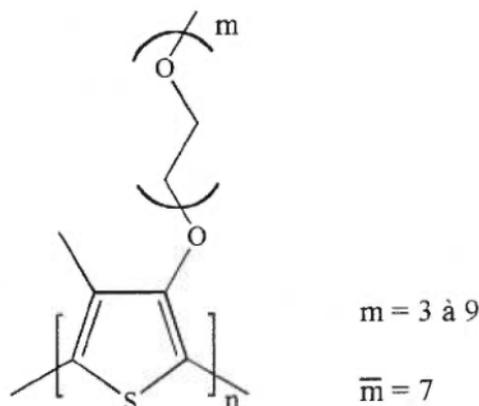
Problématique

L'intérêt d'étudier des polythiophènes comportant différents types de substituants est dans un premier temps de mieux comprendre l'effet de la chaîne latérale sur l'organisation de polythiophènes. Cela devrait nous permettre de mieux connaître l'origine des phénomènes chromiques. De plus, les polythiophènes devraient être conducteurs électroniques de par leur chaîne principale constituée d'électrons π délocalisés. Des polymères comportant des chaînes latérales pouvant complexer des ions sont, en plus, des conducteurs ioniques potentiels. Ils pourraient donc être utilisés dans des piles au lithium en tant que conducteurs mixtes.

La possibilité de contrôler le degré de conjugaison des polythiophènes devient importante dans le cas où l'on voudrait développer des dispositifs de détection optiques et électriques, ou des senseurs moléculaires. Dans ce dernier cas, le polymère en question devrait avoir comme caractéristiques une sélectivité et une sensibilité accrues. Les objectifs des travaux effectués sont tout d'abord de développer de nouveaux polymères par le biais de la synthèse, et par la suite de les caractériser selon leur domaine d'application visé.

Le travail effectué dans cette thèse a pour but, dans un premier temps, de mieux comprendre le phénomène du thermochromisme. Un nouveau dérivé régiorégulier, le poly[3-méthyl-4-oligo(oxyéthylène)], comporte des chaînes latérales

plus ou moins longues sur une même chaîne de polythiophène. Ceci a pour objectif de permettre de voir si l'organisation du polymère est affectée par la présence de substituants de longueur différente. Le premier polymère étudié sera donc le suivant:



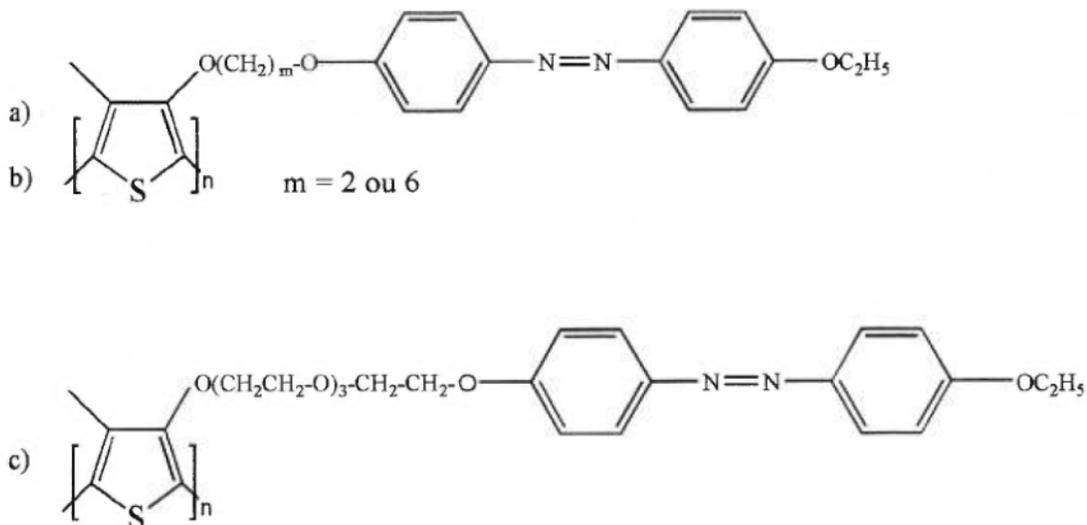
où l'on remarque la présence du groupement méthyle en position 3 du thiophène et d'un atome d'oxygène en position 4, qui devraient permettre l'obtention d'un polymère régiorégulier simplement par polymérisation chimique. La chaîne latérale en position 4 du cycle est en fait un oligo(oxyéthylène). Comme ce polymère est synthétisé en utilisant du polyéthylène glycol de masse moléculaire 350 g/mol, cela conduit à l'obtention d'un mélange de monomères comportant des chaînes latérales de longueur variées.

Dans le design de ce polymère, la nature des chaînes latérales entre aussi en compte, puisqu'elles ont la possibilité de former des interactions non-covalentes avec des ions alcalins. Puisque la nature des chaînes latérales semblent jouer un rôle

prépondérant dans la compréhension des phénomènes chromiques, le dérivé du polythiophène qui a été développé possède des chaînes latérales pouvant potentiellement répondre à un stimulus particulier. À la lumière des travaux sur l'ionochromisme cités plus haut, nous avons voulu vérifier l'effet de l'incorporation d'ions sur l'organisation des chaînes latérales et du polymère lui-même. Le second but de ce projet est de voir l'effet de différents cations sur le degré de conjugaison du dérivé du polythiophène synthésisé.

La seconde partie de cette thèse porte sur l'étude de monocouches du polymère ci-haut mentionné. Par la technique de Langmuir-Blodgett, une à plusieurs monocouches sont déposées sur des lames de verre pour étudier la conformation que le polymère adopte. Ceci est effectué dans le but de mieux comprendre la façon dont différentes chaînes de polymère s'organisent entre elles.

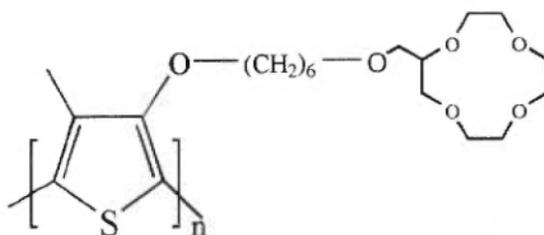
En troisième lieu, des dérivés du polythiophène comportant des chaînes latérales de type azobenzène sont étudiés, soit les poly{3-[(2-(4-((4'-éthoxyphényl)azo)phénoxy)éthyl)oxy]-4-méthylthiophène} (a, n=2) le poly{3-[(6-(4-((4'-éthoxyphényl)azo)phénoxy)hexyl)oxy]-4-méthylthiophène} (b, n=6) et le poly{3-[[[(4-((4'-éthoxyphényl)azo)phénoxy)éthyl)éthoxyéthoxyéthoxy]oxy]-4-méthylthiophène} (c). Ces polymères sont représentés ci-dessous:



Le groupement azobenzène ayant la possibilité de modifier sa configuration de la forme trans à la forme cis lors d'une irradiation dans le domaine de la lumière UV, nous avons voulu voir s'il était possible d'induire une modification conformationnelle de la chaîne principale par le biais d'une irradiation. Nous supposons alors que les interactions entre les chaînes latérales sont essentielles et seront modifiées, d'où la possibilité d'un effet sur la chaîne principale. Ce dérivé du polythiophène sera d'un apport considérable dans la compréhension de l'importance qu'a l'organisation des chaînes latérales sur la conformation de la chaîne principale.

La quatrième partie de cette thèse porte sur l'étude du le poly{3-[[[(4-(4'-éthoxyphényl)azo)phénoxy)éthyl]éthoxyéthoxyéthoxy]oxy]-4-méthylthiophène}, à l'état solide. On aborde ici des considérations électrochimiques pouvant mener des films minces d'un dérivé du polythiophène comportant des groupements azobenzène à une utilisation pratique dans le domaine de l'écriture moléculaire.

Le cinquième chapitre introduit un nouveau dérivé du polythiophène comportant des groupements de type éther-couronne, le poly[3-(ω-(2-(1,4,7,10-tétraoxacyclododécane))méthoxyhexyloxy)-4-méthylthiophène], représenté sur la figure suivante:



À l'instar des autres dérivés synthétisés, ce polymère est aussi régiorégulier. Ses caractéristiques structurales et chromiques seront étudiées afin de mieux comprendre, dans un premier temps, l'effet de la température sur ce polymère. Dans un deuxième temps, quelques études préliminaires sur l'effet de la complexation d'ions par l'éther-couronne seront présentées. Finalement, comme mentionné plus haut, ce dernier polymère pourrait s'avérer un bon conducteur électronique et ionique.

Références

- 1) Gorman, C.B., Grubbs, R.H., dans Conjugated polymers: The Novel science and technology of highly conducting and non linear optically active materials, Bredas J.L., Silbey, R. ed., Kluwer Academic Publishers, Netherlands, pp. (1991).
- 2) Dorlot, J.-M., Baïlon, J.-P., Masounave, J., Des Matériaux, Montréal, École Polytechnique de Montréal, chapitre 9 (1986).
- 3) Skotheim, T.A., Ed., Handbook of conducting polymers, Marcel Dekker, New-York (1998).
- 4) Pethrick, R.A., dans Desk Reference of Functional Polymers, Synthesis and Applications, Reza Arshady Ed., chapitre 3, 1997.
- 5) MacDiarmid, A.G., Epstein, A.J., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **51**, 11 (1991).
- 5a) Menon, R., dans Handbook of Organic Conductive Polymers: vol.4, Conductive polymers transport, photophysics and applications, H.S. Nalwa ed., John Wiley & Sons, Chichester, chapitre 2, 1997.
- 6) Sato, M., Tanaka, S., Kaeriyama, K., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 873 (1986).
- 7) Rùhe, J., Ezquerra, T.A., Wegner, G., *Synth. Met.*, **28**, C177 (1989).
- 8) Bryce, M.R., Chissel, A., Kathirgamanathan, P., Parker, D., Smith, R.M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 466 (1987).

- 9) Wei, Y., Focke, W.W., Wnek, G.E., Ray, A., MacDiarmid, A.G., *J. Phys. Chem.*, 93, 495 (1989).
- 10) Leclerc, M., Guay, J., Dao, L.H., *Macromolecules*, 22, 649 (1989).
- 11) Shi, S., Wudl, F., *Macromolecules*, 23, 2119 (1990).
- 12) Hotta, S., Rughooputh, S.D.D.V., Heeger, A.J., Wudl, F., *Macromolecules*, 20, 212 (1987).
- 13) Elsenbaumer, R.L., Jen, K.Y., Oboodi, R., *Synth. Met.*, 15, 169 (1986).
- 14) Rughooputh, S.D.D.V., Hotta, S., Heeger, A.J., Wudl, F., *J. Pol. Sc., Part B., Polymer Phys.*, 25, 1071 (1987).
- 15) Ingnas, O., Salaneck, W.R., Osterholm, J.-E., Laakso, J., *Synth. Met.*, 22, 395 (1988).
- 16) Faïd, K., Fréchet, M., Ranger, M., Mazerolle, L., Lévesque, I., *Chem. Mater.*, 7, 1390 (1995).
- 17) Roux, C., Leclerc, M., *Macromolecules*, 25, 2141 (1992).
- 18) Ingnäs, O., *Trends Polym. Sci.*, 2, 189 (1994).
- 19) Yoshino, K., Nakajima, S., Onoda, M., Sugimoto, R., *Synth. Met.*, 28, C349 (1989).
- 20) Iwasaki, K., Fujimoto, H., Matsuzaki, S., *Synth. Met.*, 63, 101 (1994).
- 21) Harrah, L.A., Ziegler, J.M., *ACS Symp. Ser.*, 358, 452 (1987).
- 22) Exarhos, G. J., Risen Jr., W.M., Baughman, R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 98(2), 481 (1976).
- 23) Patel, G.N., Chance, R.R., Witt, J.D., *J. Chem. Phys.*, 70, 4387 (1979).

- 24) Rughooputh, D., Phillips, D., Bloor, D., Ando, J.D., *Polym. Commun.*, 25, 242 (1984).
- 25) Wenz, G., Müller, M.A., Schmidt, M., Wegner, G., *Macromolecules*, 17, 837 (1984).
- 26) Mino, N., Tamura, H., Ogawa, K., *Langmuir*, 7, 2336 (1991).
- 27) Miller, R.D., Michl, J., *Chem. Rev.*, 89, 1359 (1989).
- 28) Song, R., Miller, R.D., Wallraff, G.M., Rabolt, J.F., *Macromolecules*, 24, 4084 (1991).
- 29) Miller, R.D., Sooriakumaran, R., *Macromolecules*, 21, 3122 (1988).
- 30) Ziegler, J.M., *Synth. Met.*, 28, C581 (1989).
- 31) Trefonas III, P., Damewood Jr., J.R., West, R., Miller, R.D., *Organometallics*, 4, 1318 (1985).
- 32) Klemann, B.M., West, R., Koutsky, J.A., *Macromolecules*, 29, 198 (1996).
- 33) Yuan, C.-H., West, R., *Macromolecules*, 27, 629 (1994).
- 34) Nanos, J.I., Kampf, J.W., Curtis, M.D., Gonzalez, L., Martin, D.C., *Chem. Mater.*, 7, 2232 (1995).
- 35) Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz, G.S., Introduction to Spectroscopy, Washington, Saunders College Publishing, chapitre 5 (1979).
- 36) McQuarrie, D.A., Quantum Chemistry, Mill Valley, University Science Books, chapitre 9 (1983)
- 37) Lim, K.C., Heeger, J.A., *J. Chem. Phys.*, 82(1), 522 (1985).
- 38) Baughman, R.H., Chance, R.R., *J. Appl. Phys.*, 47(10), 4295 (1976).

- 39) Schweizer, K.S., *J. Chem. Phys.*, 85(2), 1156 (1986).
- 40) Nava, A.D., Thakur, M., Tonelli, A.E., *Macromolecules*, 23, 3055 (1990).
- 41) Plachetta, C., Rau, N.O., Hauck, A., Schulz, R.C., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 3, 249 (1982).
- 42) Sinclair, M., Lim, K.C., Heeger, A.J., *Phys. Rev. Letters*, 51(19), 1768 (1983).
- 43) Ziegler, J.M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 190, 265 (1990).
- 44) Müller, M.A., Schmidt, M., Wegner, G., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 5, 83 (1984).
- 45) Taylor, M.A., Odell, J.A., Batchelder, D.N., Campbell, A.J., *Polymer*, 31, 1116 (1990).
- 46) Rughooputh, S.D.D.V., *Synth. Met.*, 80, 195 (1996).
- 47) Rughooputh, S.D.D.V., Bloor, D., Phillips, D., Jankowiak, R., Schütz, L., Bässler, J., *Chem. Phys.*, 125, 355 (1988).
- 48) Miller, R.D., Farmer, B.L., Fleming, W., Sooriyakumaran, R., Rabolt, J., *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 2509 (1987).
- 49) Schilling, F.C., Lovinger, A.J., Zeigler, J.M., Davis, D.D., Bovey, F.A., *Macromolecules*, 22, 3055 (1989).
- 50) Miller, R.D., Hofer, D., Rabolt, J., *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 2172 (1985).
- 51) Rabolt, J.F., Hofer, D., Miller, R.D., Fickes, G.N., *Macromolecules*, 19, 611 (1986).

- 52) Kuzmany, H., Rabolt, J.F., Farmer, B.L., Miller, R.D., *J. Chem. Phys.*, 85, 7413 (1986).
- 53) Walsh, C.A., Schilling, F.C., Lovinger, A.J., Davis, D.D., Bovey, F.A., Zeigler, J.M., *Macromolecules*, 23, 1742 (1990).
- 54) KariKari, E.K., Greso, A.J., Farmer, B.L., Miller, R.D., Rabolt, J.F., *Macromolecules*, 26, 3937 (1993).
- 55) Shukla, P., Cotts, P.M., Miller, R.D., Russel, T.P., Smith, B.A., Wallraff, G.M., Baier, M., *Macromolecules*, 24, 5606 (1991).
- 56) Lim, K.C., Sinclair, M., Casalnuovo, S.A., Fincher, C.R., Wudl, F., Heeger, A.J., *Mol. Cryst., Liq. Cryst.*, 105, 329 (1984).
- 57) Schweizer, K.S., *Synth. Met.*, 28, C565 (1989).
- 58) Miller, R.D., Wallraff, G.M., Baier, M., Cotts, P.M., Shukla, P., Russell, T.P., De Schryver, F.C., Declercq, D., *J. Inorg. Organomet. Chem.*, 1(4), 505 (1991).
- 59) Inganas, O., Gustafsson, G., Salaneck, W.R., *Synth. Met.*, 28, C377 (1989).
- 60) Roux, C., Bergeron, J.-Y., Leclerc, M., *Makromol. Chem.*, 194, 869 (1993).
- 61) Chen, S.A., Ni, J.M., *Macromolecules*, 25, 6081 (1992).
- 62) Winokur, M.J., Wamsley, P., Moulton, J., Smith, P., Heeger, A.J., *Macromolecules*, 24, 3812 (1991).
- 63) Aimé, J.P., Garrin, P., Baker, G.L., Ramakrishnan, S., Timmins, P., *Synth. Met.*, 41, 859 (1991).
- 64) Heffner, G.W., Pearson, D.S., *Macromolecules*, 24, 6295 (1991).
- 65) Yue, S., Berry, G.C., McCullough, R.D., *Macromolecules*, 29, 933 (1996).

- 66) Raymond, F., Di Césare, N., Belletête, M., Durocher, G., Leclerc, M., *Adv. Mater.*, soumis pour publication.
- 67) Di Césare, N., Belletête, M., Durocher, G., Leclerc, M., *Chem. Phys. Lett.*, 275, 533 (1997).
- 68) Sandstedt, C.A., Rieke, R.D., Eckhardt, C.J., *Chem. Mater.*, 7, 1057 (1995).
- 69) Roux, C., Leclerc, M., *Chem. Mater.*, 6, 620 (1994).
- 70) Sugimoto, R., Takeda, S., Gu, H.B., Yoshino, K., *Chem. Express*, 1, 635 (1986).
- 71) Leclerc, M., Diaz, F.M., Wegner, G., *Makromol. Chem.*, 190, 3105 (1989).
- 72) Wu, X., Chen, T.-A., Rieke, R.D., *Macromolecules*, 28, 2101 (1995).
- 73) McCullough, R.D., Lowe, R.D., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 70 (1992).
- 74) Fréchette, M., Belletête, M., Bergeron, J.-Y., Durocher, G., Leclerc, M., *Macromol. Chem. Phys.*, 198, 1709 (1997).
- 75) Thémans, B., Salaneck, W.R., Brédas, J.L., *Synth. Met.*, 28, C359 (1989).
- 76) Marsella, M.J., Swager, T.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 12214 (1993).
- 77) Pedersen, C.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 7017, (1967).
- 78) Bäuerle, P., Götz, G., Hiller, M., Scheib, S., Fisher, T., Segelbacher, U., Bennati, M., Grupp, A., Mehring, M., Stoldt, M., Seidel, C., Geiger, F., Schweizer, H., Umbach, E., Schmelzer, M., Roth, S., Egelhaaf, H.J., Oelkrug, D., Emele, P., Port, H., *Synth. Met.*, 61, 71 (1993).
- 79) Pieroni, O., Ciardelli, F., *Trends Polym. Sci.*, 3, 282 (1995).
- 80) Meier, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 31, 1399 (1992).

- 81) Xie, S., Natansohn, A., Rochon, P., *Chem. Mater.*, 5, 403 (1993).
- 82) Ikeda, T., Tsutsumi, O., *Science*, 268, 1873 (1995).
- 83) Maxein, G., Zentel, R., *Macromolecules*, 28, 8438 (1995).
- 84) Chen, S.-A., Liao, C.-S., *Makromol. Chem., Rapid. Commun.*, 14, 69 (1993).
- 85) Chen, S.-A., Liao, C.-S., *Synth. Met.*, 55, 4950 (1993).
- 86) Luzzati, S., Viera, W., Catellani, M., *Mat. Res. Soc., Symp. Proc.*, 413, 659 (1996).

CHAPITRE 1

IONOCHROMIC AND THERMOCHROMIC PHENOMENA IN A REGIOREGULAR POLYTHIOPHENE DERIVATIVE BEARING OLIGO(OXYETHYLENE) SIDE CHAINS *

* Lévesque, I., Leclerc, M., *Chem. Mater.*, **8**, 2843-2849 (1996).

1.1 Abstract

Structural, thermal and optical studies on regioregular poly[3-oligo(oxyethylene)-4-methylthiophene] have revealed interesting thermochromic and ionochromic effects related to a planar/nonplanar transition of the conjugated backbone. This first-order-like conformational transition (formation of twistons) seems driven by side-chain disordering induced by an increase of temperature or through noncovalent interactions with specific cations. The twisting of one repeat unit of this regioregular polythiophene derivative provokes the twisting of a large number of adjacent thiophene units (a domino effect) which leads to an amplification of the resulting optical (i.e., absorption or emission band) signal. These features are particularly promising for the development of novel affinitychromic and photochromic sensors based on new regioregular poly(3-alkoxy-4-methylthiophene)s.

1.2 Introduction

Conjugated polymers (e.g., polyacetylenes, polypyrroles, polythiophenes, polyanilines, etc.) are now well known as highly conducting materials in the doped (oxidized, reduced or protonated) state ⁽¹⁾. The delocalized electronic structure of these polymers is, in part, responsible for the stabilization of the different charge carriers created upon doping. In most cases, the conjugated electronic structure involves a relatively small π - π^* band gap together with a strong absorption in the

UV-visible range. The strong coupling between the electronic structure and the UV-visible absorption of these polymers has led to the development of interesting electrochromic devices, based on reversible doping-dedoping redox processes⁽¹⁾.

On the other hand, it is also possible to modify the UV-visible absorption spectrum of neutral conjugated polymers by varying their conformational structure. For instance, Brédas *et al.*^(2,3) have fully described the dependence of the electronic structure of conjugated polymers upon their conformation. This correlation between electronic structure and backbone conformation can then explain the intriguing thermochromic features found in several substituted polydiacetylenes⁽⁴⁻⁶⁾, polysilanes⁽⁷⁻⁹⁾, and polythiophenes⁽¹⁰⁻¹⁴⁾. In most cases, these optical changes have been attributed to a thermally-induced planar/nonplanar conformational transition of the conjugated backbone. The strong dependence of these thermochromic phenomena upon the position and the bulkiness of the substituents seems to indicate that side-chain disorder could be the driving force of these optical effects; side-chain disordering increasing their steric hindrance which then forces the backbone to adopt a nonplanar conformation⁽¹⁵⁾. This assumption is in agreement with FTIR measurements which have revealed that some disorder is created in both the side chains and the main chain upon heating^(13,14). Moreover, if side-chain disorder is the driving force of a planar/nonplanar conformational transition of the backbone, it can be considered that any modification of the side-chain organization could induce some chromic effects. Following these concepts, recent studies have indicated that

noncovalent interactions between metal ions and some ether^(16,17) or crown-ether^(18,19) functionalized polythiophenes can induce a blue shift of their absorption maximum in solution.

In this respect, we have recently shown that regioregular poly(3-alkoxy-4-methylthiophene)s can undergo a thermally-induced first-order-like conformational transition (both in solution and in the solid state) of the backbone (formation of twistons) which leads to dramatic color changes^(14,20,21). The coexistence of long sequences of twisted and planar thiophene units in these regioregular polymers has been put in evidence by the presence of a clear isosbestic point in temperature-dependent optical absorption measurements. In contrast, this cooperative conformational transition of the main chain did not occur in nonregioregular polymers, where only the formation of weak and localized conformational defects along the backbone together with a continuous and monotonic blue shift of the absorption maximum has been observed⁽²¹⁾. Using these properties, it could be then possible to design regioregular polythiophene derivatives where the ratio between the twisted and planar chromophores can lead to a colorimetric determination of various external stimuli. Moreover, it is believed that this cooperative twisting of the regioregular conjugated polymers (which can be compared to a domino effect) could lead to an amplification of the detection where the twisting of a first unit would induce the twisting of a large number of adjacent repeat units along the backbone. As an example of these novel possibilities for conjugated polymers, regioregular poly[3-

oligo(oxyethylene)-4-methylthiophene] has been recently synthesized ⁽²²⁾ and we report herein an extensive characterization of its thermochromic and ionochromic properties. Moreover, the unusual substitution pattern (side chains of different lengths) of this polymer can give useful information about the mechanisms involved in the formation of delocalized conformational defects (twistons).

1.3 Experimental Section

1.3.1 Materials.

Following a procedure developed by El Kassmi et al. ⁽²³⁾, 3-oligo(oxyethylene)-4-methylthiophene was synthesized from a coupling reaction between 3-bromo-4-methylthiophene ⁽²⁴⁾ and poly(ethyleneglycol) methyl ether (PEG, MW 350, Aldrich). PEG was previously dried under vacuum at 70°C for 24 hrs. Size exclusion chromatography measurements (SEC) on poly(ethyleneglycol) methyl ether (MW 350) revealed that the side chains vary from 3 to 10 oxyethylene units with a weight-average molecular weight of 350 (average of 7 oxyethylene units) and a polydispersity index of 1.08. The resulting monomer was dried under vacuum at 50°C for 24 hrs.

3-Oligo(oxyethylene)-4-methylthiophene: yield 65%.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm) 2.09 (s, 3H); 3.38 (s, 3H); 3.55 (m, 2H); 3.65 (m, 19H); 3.69 (m, 2H); 3.86 (m, 2H); 4.11 (m, 2H); 6.16 (d, 1H); 6.81 (m, 1H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , ppm) 12.48, 58.75, 58.80, 69.35, 69.42, 70.24, 70.31, 70.34, 70.36, 70.39, 70.62, 71.53, 71.66, 96.23, 119.65, 128.82, 155.60.

The polymer was prepared by chemical polymerization in chloroform using iron trichloride as an oxidizing agent ⁽²⁴⁾. The mixture was stirred for 24 hours. Chloroform was then evaporated and the resulting black oxidized polymer was collected on a Büchner funnel and washed with methanol. It was subsequently washed with water (the residual ferric chloride was extracted) using a Soxhlet apparatus. It was then rinsed with methanol at room temperature to eliminate the residual low molecular weight fraction. The polymer was dissolved in chloroform, filtered, slowly evaporated to produce a free-standing thin polymer film and was finally dried under vacuum at 45 °C for one day (30% yield). This polymer is completely soluble in chloroform and tetrahydrofuran at room temperature, and is soluble in methanol when heated. The polymer reveals a weight-average molecular weight of 133 000 with a polydispersity index of 5.9.

1.3.2 Physical Methods

NMR spectra measurements were performed in deuterated chloroform solutions on Bruker AMX 300, ARX 400 or Varian 600 instrument. Differential scanning calorimetry (DSC) analyses were performed at 10 °C/min on a TA Instruments thermal analyst (Model 2910) calibrated with ultrapure indium. Size exclusion chromatography (SEC) measurements were carried out with a Waters apparatus (model 410) equipped with ultrastyrigel columns, in tetrahydrofuran. The calibration curve was obtained with monodispersed polystyrene standards. The absorption spectra were obtained with a Hewlett-Packard diode array UV-vis spectrophotometer (model 8452A). For the solid state measurements, the spectrophotometer was provided with a temperature control unit that allows measurements over a temperature range of 25-250°C with a maximum error of ± 2 °C. 1-cm quartz cells were used for solution measurements. The polymer concentration was 1.0×10^{-4} M (based on the average molecular weight of one repeat unit). Solution temperature-dependent measurements (15-50°C) were performed using a methanol-water cryostat. Low temperature (down to -100°C) UV-visible spectra were performed on a Cary 5 UV-vis-NIR spectrophotometer equipped with a cryostat (Manchester Instruments Ltd.). Fluorescence measurements were recorded on a Spex Fluorolog-2 spectrophotometer, using a 1-cm-path quartz cell. The polymer concentration in methanol was 5.0×10^{-6} M, giving absorbances always less than 0.05 to avoid any filter effect. The solutions (with and without KCl) were excited at

434 nm. The KCl concentration varied between 1.0×10^{-6} and 1.0×10^{-2} M. The fluorescence excitation spectra were found to be equivalent to their absorption spectra. The temperature-dependent measurements (10-55°C) were performed using a methanol-water cryostat. X-ray diffraction patterns of polymer samples were recorded by a scintillation counter coupled with a pulse-height analyzer as detector using Ni-filtered Cu K α radiation from a Rigaku rotating anode generator (Rotaflex RU200). Collimation was done at wide angles with a Soller slit and a 1.0 mm pinhole. The temperature was controlled by a water-cooled copper block oven with Mylar windows.

For the preparation of polymer-salt mixtures, the salts (KCl, NaCl, LiCl, NH₄Cl, KSCN) were previously dissolved in methanol. Similarly, the polymer was dissolved in methanol. Identical volumes of a salt solution and the polymer solution were mixed together. The polymer-salt mixtures were let to stabilize for at least one day before any measurement. In absence of light, these solutions were stable for weeks.

1.4. Results

1.4.1 Thermochromism

NMR analyses have revealed that poly(3-oligo(oxyethylene)-4-methylthiophene) is regioregular with a head-to-tail content higher than 95%. For instance, ^{13}C NMR spectrum of this polymer exhibits only four sharp peaks for the aromatic carbon atoms of the thiophene ring (Figure 1.1). Accordingly, ^1H NMR spectrum shows one sharp peak at 2.3 ppm (related to the protons of the methyl group at the 4-position) which indicates a highly regioregular substitution pattern along the backbone^(21,24). This highly regioregular structure is consistent with previous results obtained with other poly(3-alkoxy-4-methylthiophene)^(20,21,24,25) and can be related to an asymmetric reactivity of the oxidized monomer⁽²⁶⁾. As observed with similar polythiophene derivatives, this polymer exhibits a reversible thermochromic behavior both in the solid state and in solution. In the solid state and at room temperature, an absorption peak is found at 550 nm which can be related to a planar (or nearly planar) conjugated backbone, while the other peak at 594 nm stands for a vibronic fine structure⁽²⁴⁾ (Figure 1.2). At higher temperatures, there is a decrease of the 550 nm band whereas the absorption peak at 426 nm increases. This absorption band centered at 426 nm is characteristic of a delocalized twisted (less conjugated) form of the backbone. The presence of an isosbestic point reveals the coexistence of two conformational structures (planar and nonplanar). The solid-state planar/nonplanar transition of this polymer appears at very low temperatures for this

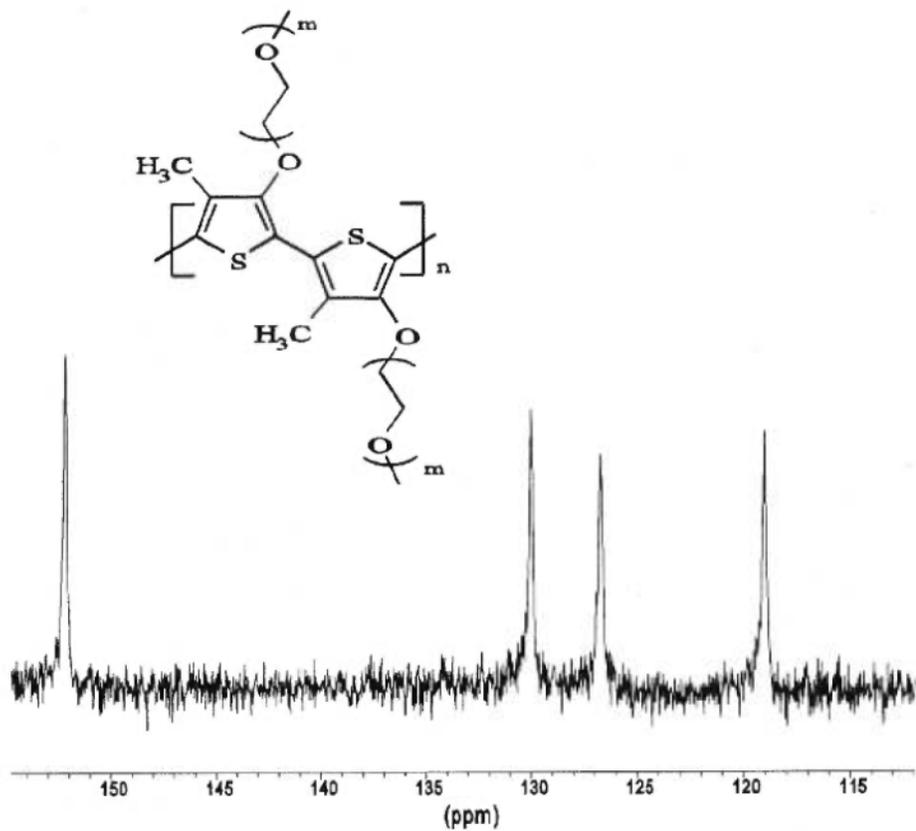


Figure 1.1 Aromatic region of a 150 MHz ^{13}C NMR spectrum of poly[3-oligo(oxyethylene)-4-methylthiophene] in CDCl_3 .

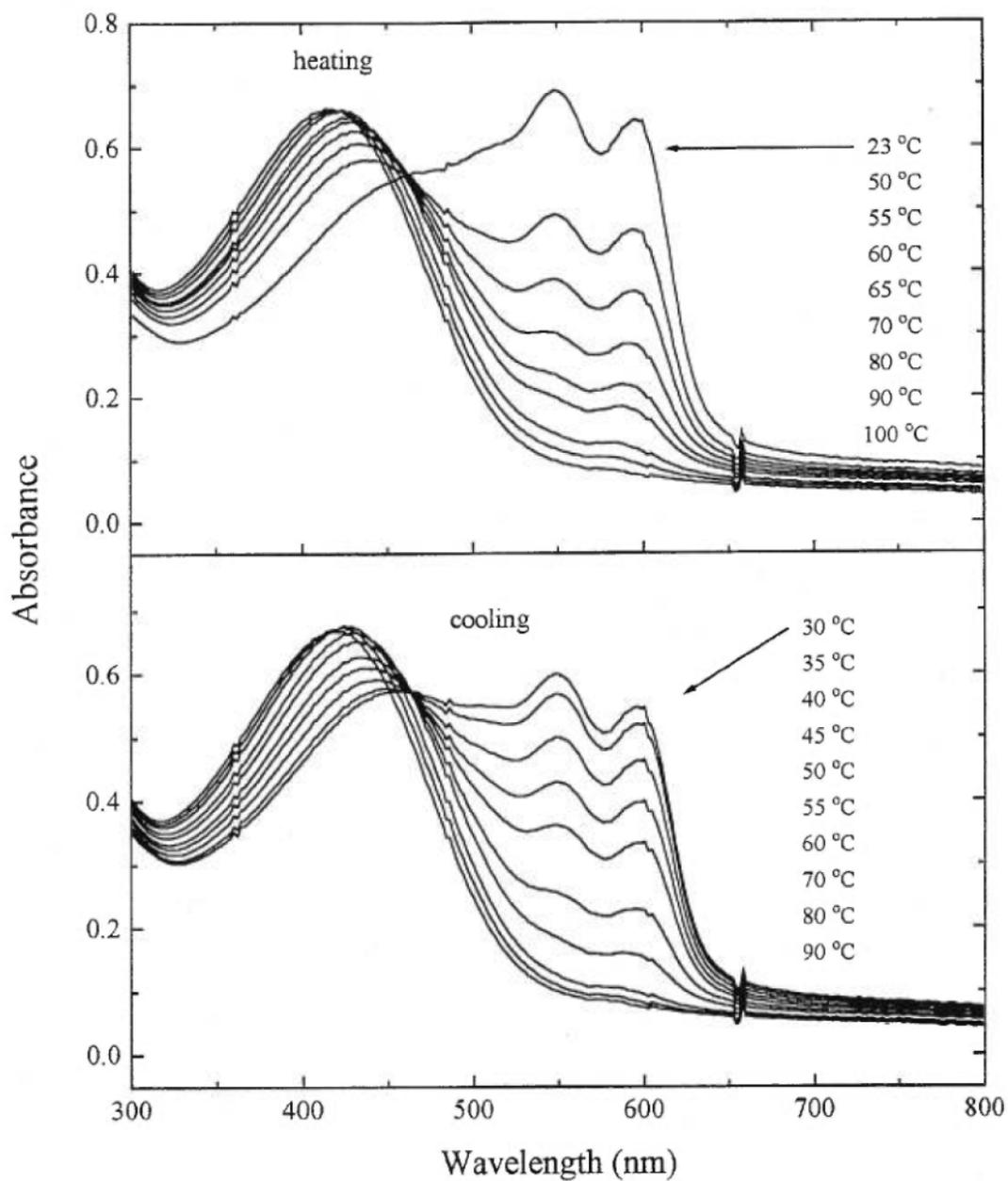


Figure 1.2 Temperature-dependent UV-visible absorption spectra of poly[3-oligo(oxyethylene)-4-methylthiophene] in the solid state.

class of materials and can be related to the presence of highly flexible side chains. In fact, the transition is already in progress at room temperature. By plotting the absorbance at 550 nm as a function of the temperature, one can see that the thermochromic transition is reversible but with some hysteresis.

This thermally-induced conformational transition can be also characterized by differential scanning calorimetry (DSC, Figure 1.3). In the heating scan, a relatively broad endothermic transition appears with a maximum at 53 °C. In the cooling scan, the corresponding exothermic peak is observed at 46 °C. The enthalpy of both thermal transitions is about 0.7 kcal/mol of repeat unit. There is also a second-order transition around -60°C which can be attributed to a glass transition. At this point, it is clear that the calorimetric measurements have indicated a first-order-like transition in a temperature range where most important optical (conformational) changes take place. In correlation with these optical and thermal transitions, X-ray diffraction data have revealed some short-range organization for this polymer with a interlamellar spacing of about 2.7 nm and a stacking distance of 0.41 nm at room temperature (Figure 1.4). Upon heating (at 100 °C), the interlamellar spacing decreases to 2.15 nm while the stacking distance increases to 0.44 nm. The decrease of the interlamellar distance upon heating is consistent with a disordering of the side chain (formation of *gauche* conformations) while the increase of stacking spacing is consistent with a twisting of the previously planar (or nearly planar) backbone. However, it is quite evident that the thermochromic transition does not lead to a significant modification of the organization of this polymer. Similar results have been also obtained with

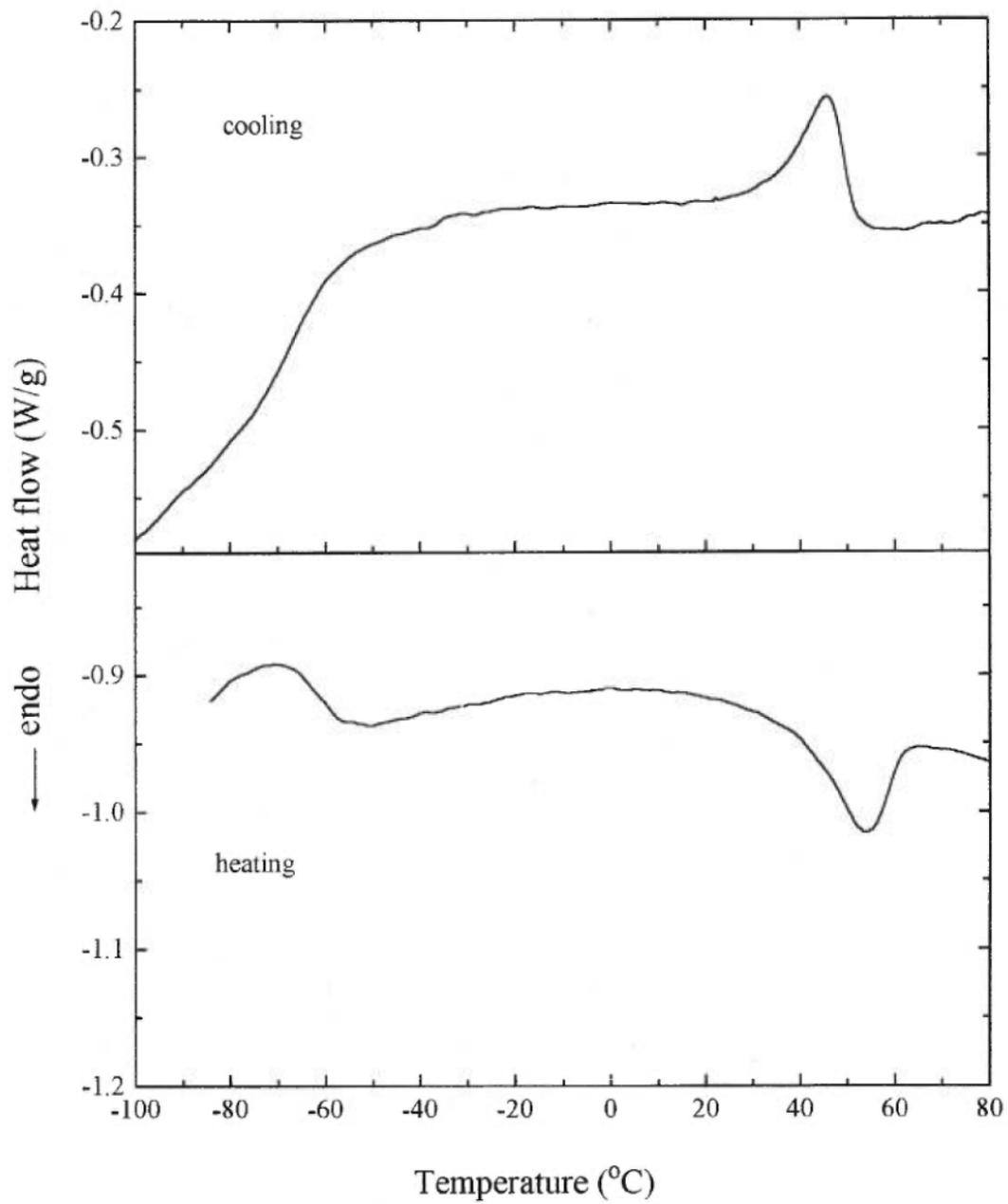


Figure 1.3 Thermograms of poly[3-oligo(oxyethylene)-4-methylthiophene].

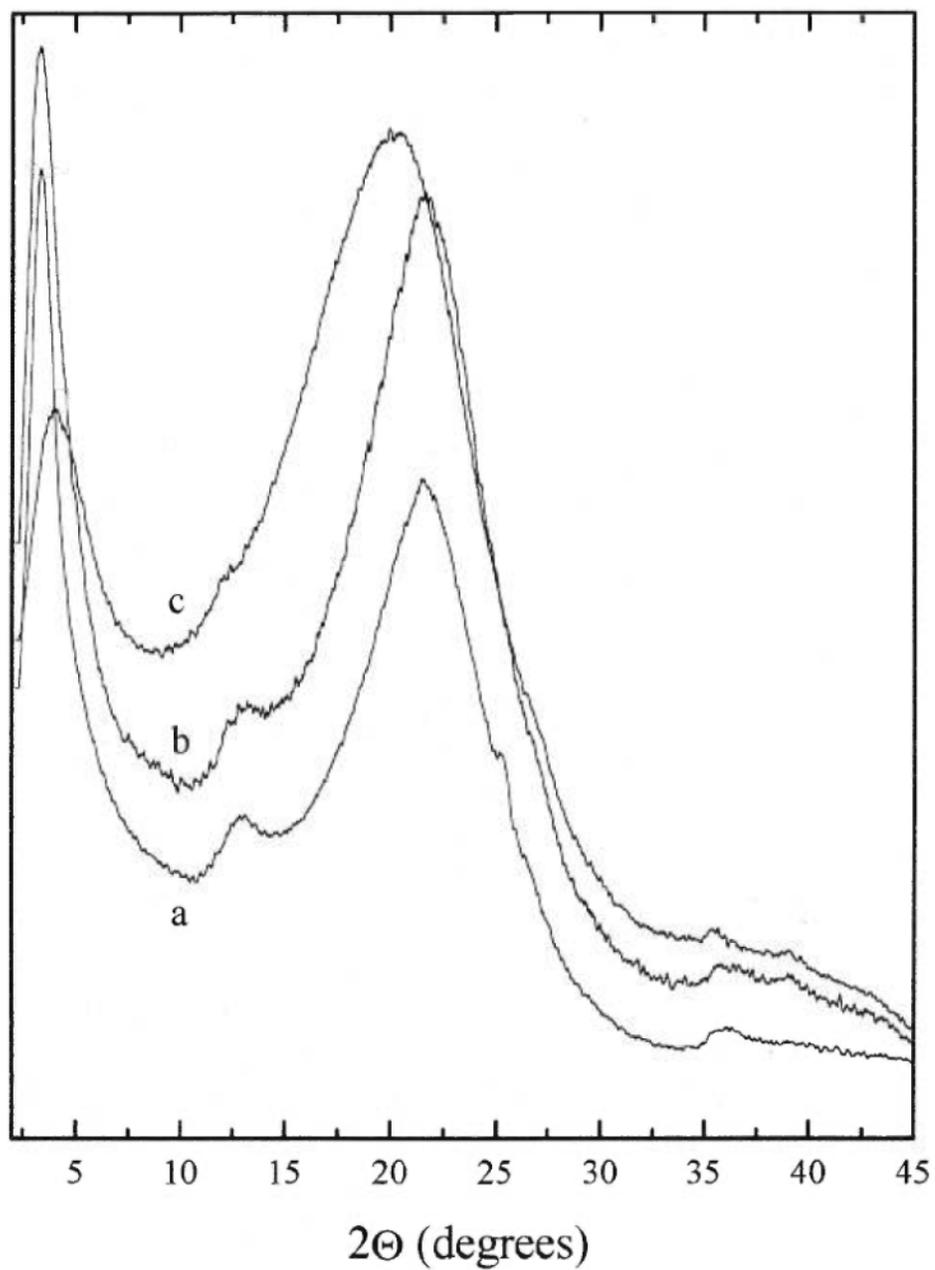


Figure 1.4 X-Ray diffraction spectrum of poly[3-oligo(oxyethylene)-4-methylthiophene] at a) 25 °C, b) 25 °C after having been heated at 100 °C for 16 hrs, and c) at 100 °C.

alkoxy-substituted polythiophenes^(14,21) and polysilanes^(27,28).

Thermochromism has been also investigated in both good and poor solvents. In a good solvent (tetrahydrofuran), at room temperature, the maximum of absorption takes place at 426 nm, meaning that the polymer is already in a twisted form. This study clearly shows that the polymer goes through a cooperative transition and turns from yellow to purple upon cooling. The transition is reversible which could indicate that no precipitation of the polymer has occurred. On the other hand, poly[3-oligo(oxyethylene)-4-methylthiophene] can be solubilized in methanol (poor solvent) only upon heating. The resulting solution is yellow but becomes violet when cooled to room temperature. This polymer solution is stable (no precipitation has been observed) and the backbone is then mostly planar. As shown in Figure 1.5, at room temperature, in methanol, the maximum of absorption of the polymer is at 550 nm. Upon heating, the relative concentration of the twisted form of the polymer increases. The transition is similar to that observed in tetrahydrofuran, except that it occurs at higher temperatures, and in a smaller temperature range. In both types of solvent, an isosbestic point is observed and the thermochromic transition is reversible.

1.4.2 Ionochromism

As mentioned in the Introduction, this new polythiophene derivative contains oxyethylene units of various lengths that are known to interact with alkali metal cations. Accordingly, at a given temperature, some noncovalent interactions between

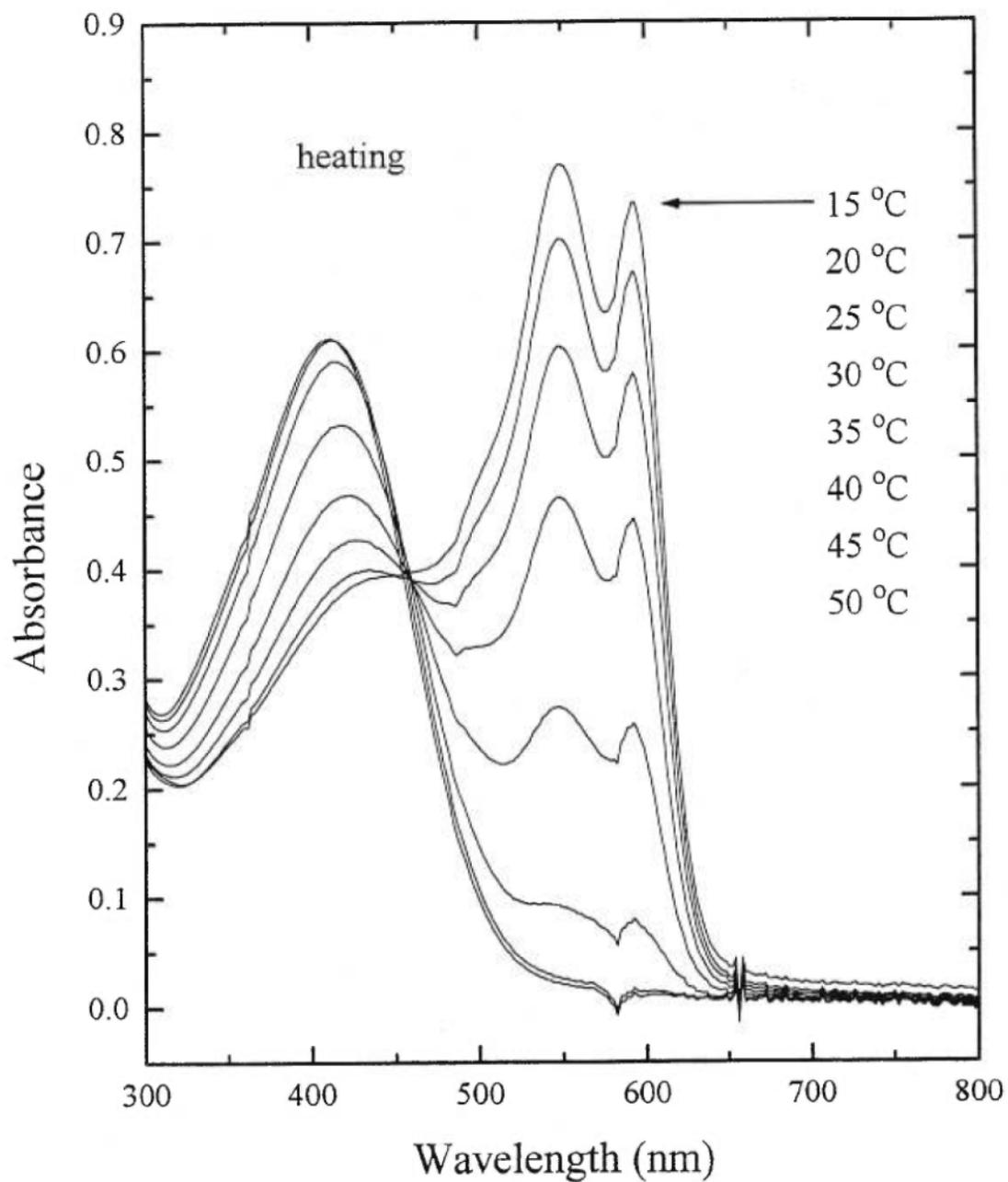


Figure 1.5 Temperature-dependent UV-visible absorption spectra of poly[3-oligo(oxyethylene)-4-methylthiophene] in methanol (1.0×10^{-4} M, heating scan).

the side chains and alkali-metal ions could modify the conformation of the side-chain and induce a cooperative twisting of the main chain. To check this point, ionochromic effects have been investigated in methanol. In this solvent, as reported above, the salt-free solution contains mostly the planar form at room temperature. As shown in Figure 1.6, the addition of various concentrations of KSCN induces a cooperative twisting of the main chain as the salt concentration increases. Other cations (Na^+ , NH_4^+ , Li^+) have been added to the polymer solution, but most important effects have been observed with K^+ (Figure 1.7). This means that to induce the same effect as K^+ , more Na^+ and even more NH_4^+ must be added to the polymer solution. LiCl does not produce any effect, even when the solution is saturated with this salt. The size of the alkali cations seems to be related to the ionochromic effect, K^+ being preferably solvated by the oligo(oxyethylene) side chain. The NH_4^+ cation is bigger than K^+ and Na^+ but the latter possess a more ionic character. On the other hand, the nature of the anion is negligible since KSCN produces almost the same effect as KCl . Experiments on other poly(3-alkoxy-4-methylthiophene)s have shown that these cations can only interact with the oxygen atoms of the oxyethylene units, the side chains being then clearly responsible for this ionochromic effect. A complexation of one cation through a possible crown-ether-like conformation could explain the planar/nonplanar transition of the backbone, although these color changes could also be rationalized by a better solubilization of the polymer upon salt addition (solvatochromic effect). However, in both models, the driving force of these ionochromic effects still remains noncovalent interactions between oxygen atoms and cations.

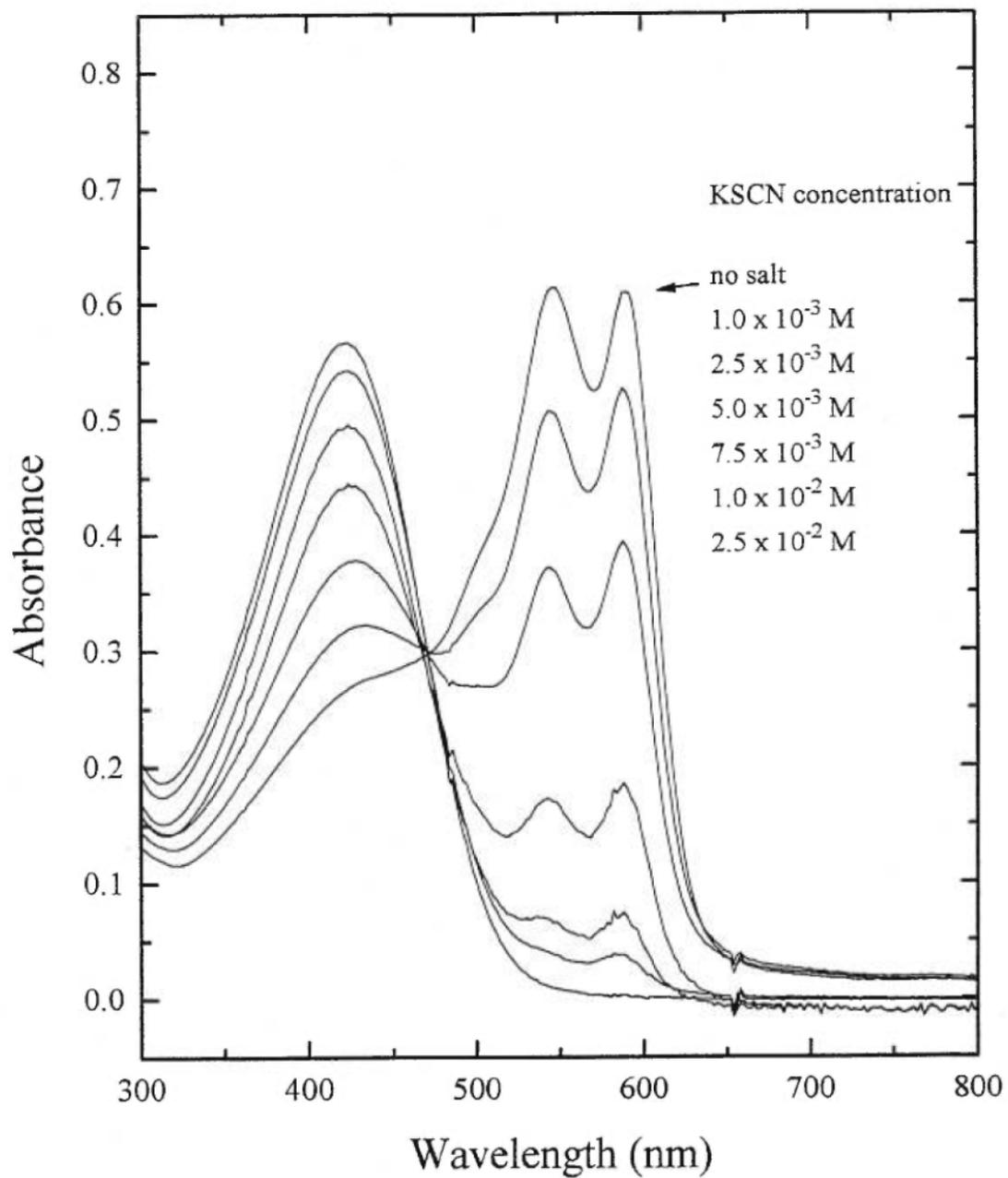


Figure 1.6. UV-visible absorption spectra of poly[3-oligo(oxyethylene)-4-methylthiophene] in methanol (1.0×10^{-4} M) with different KSCN concentrations.

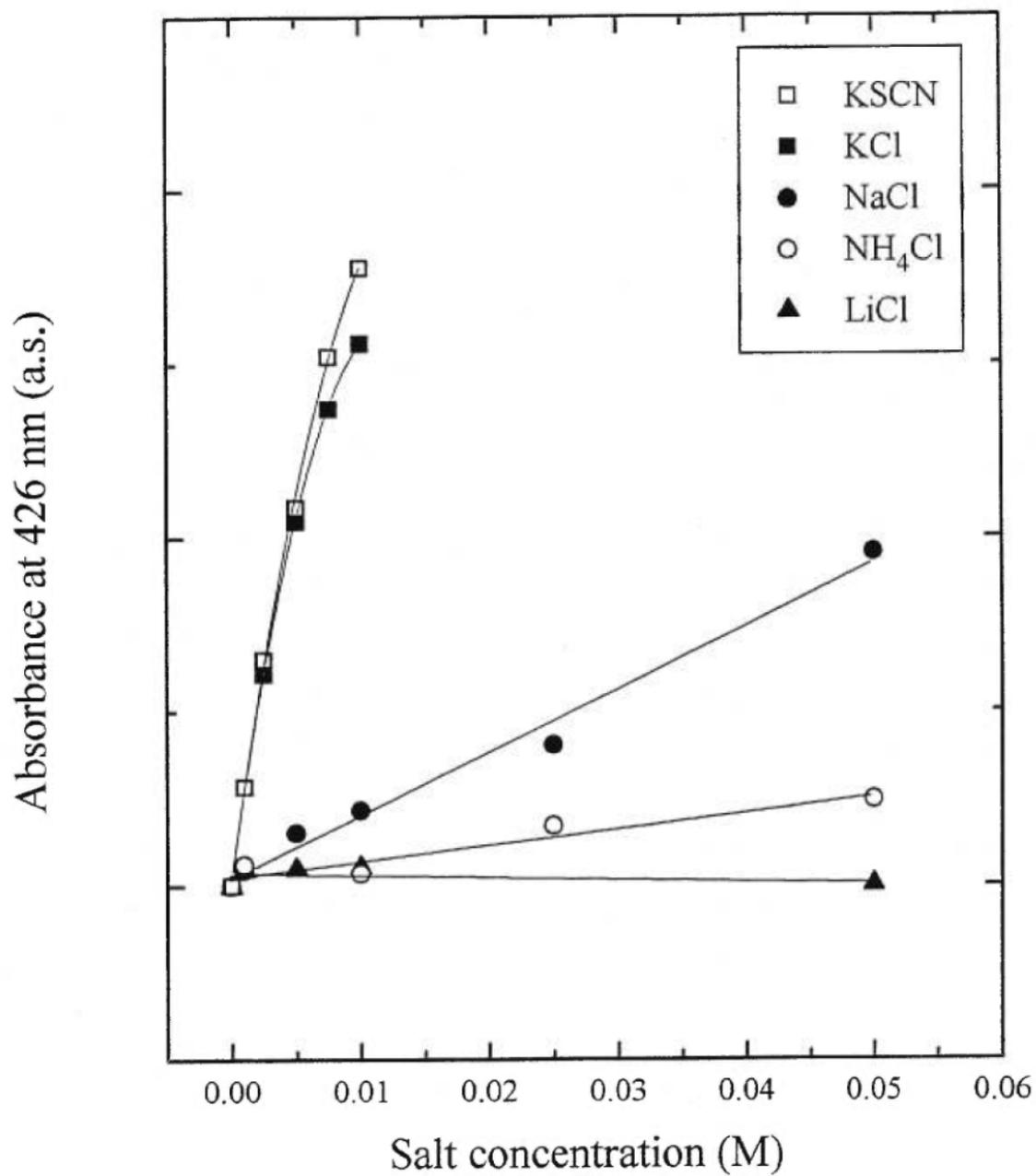


Figure 1.7 Variation of the absorbance of the 426 nm band of poly[3-oligo(oxyethylene)-4-methylthiophene] (1.0×10^{-4} M) in methanol as a function of the concentration of various salts at 22 °C.

1.4.3 Fluorescence measurements

To better characterize and improve the detection of such solution thermochromic and ionochromic effects, fluorescence measurement have been carried out. Photoexcitation of the polymer in a methanol solution results in a fluorescence emission with a maximum intensity at 542 nm (Figure 1.8). An interesting feature is that the twisted form shows fluorescence (excitation at 434 nm) whereas the planar form (excitation at 550 nm) does not emit at all. A similar behavior has been already noted for polydiacetylenes where single crystals of perfectly coplanar polydiacetylene chain do not emit at all ⁽²⁹⁾. Conformational defects (a twisted conformation) can be assumed to act as traps for energy migration and therefore inhibit nonradiative decay ^(12,29,30). It is important to note that fluorescence emission in poly[3-oligo(oxyethylene)-4-methylthiophene] is insensitive to the excitation wavelength over the range of the absorption band. This indicates that the emission is really due to one chromophore only.

Intensity of emission as a function of temperature has been also measured (Figure 1.8). The maximum wavelength is constant (542 nm) over the entire range of temperature (10-55°C), while the intensity of fluorescence increases as the temperature is raised. At high temperatures, there is usually an enhancement of nonradiative decay of excited species ^(12,30) with, consequently, a decrease in

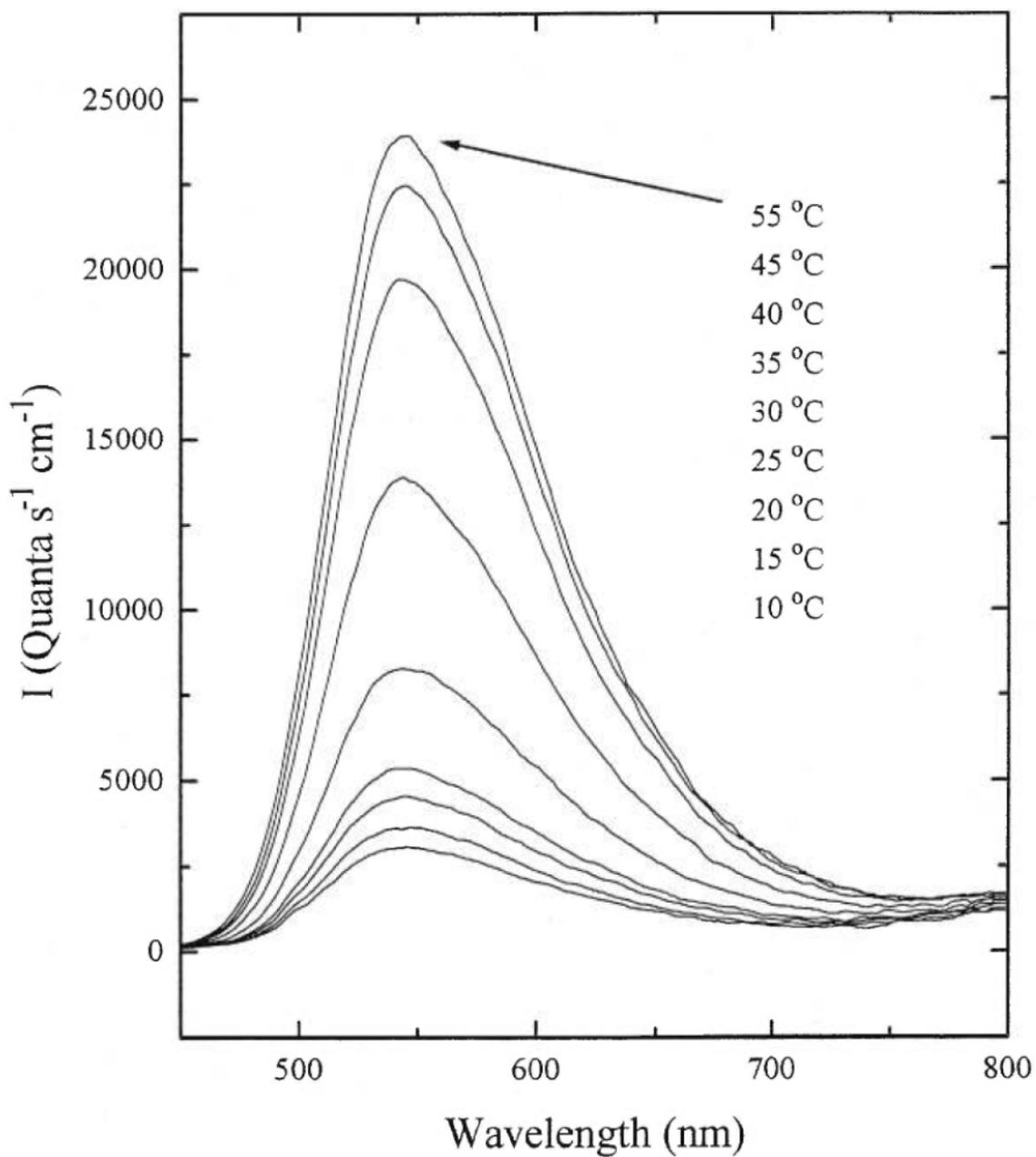


Figure 1.8 Temperature-dependent fluorescence spectra of poly[3-oligo(oxyethylene)-4-methylthiophene] in methanol (5.0×10^{-6} M) for a 434 nm excitation wavelength.

luminescence. The opposite effect is observed, and it is clearly due to the formation of delocalized twisted structures upon heating. The constant wavelength is also an indication that the same chromophore, due to the completely twisted form of the polymer, is emitting. By plotting the emission intensity at 542 nm for a diluted solution of polymer in methanol (5.0×10^{-6} M) as a function of the temperature, and on the same figure, the absorbance at 426 nm versus the temperature for a more concentrated solution (1.0×10^{-4} M), one can see that the transition appears within the same temperature range for both polymer concentrations (Figure 1.9). This suggests that the thermochromic phenomenon is independent upon the polymer concentration.

Similarly, for a given temperature, the addition of alkali-metal ions modifies the conformational structure of the polymer and its luminescence properties (Figure 1.10). The maximum wavelength of emission is still constant (542 nm) at all salt concentrations. This indicates that the emission is due to the same type of chromophore (delocalized twisted form) for every solution. The relative concentration of this twisted chromophore increases as the salt concentration gets higher, as observed by UV-visible measurements. As shown in Figure 1.10, fluorescence detection is at least one order of magnitude more sensitive than UV-visible measurements.

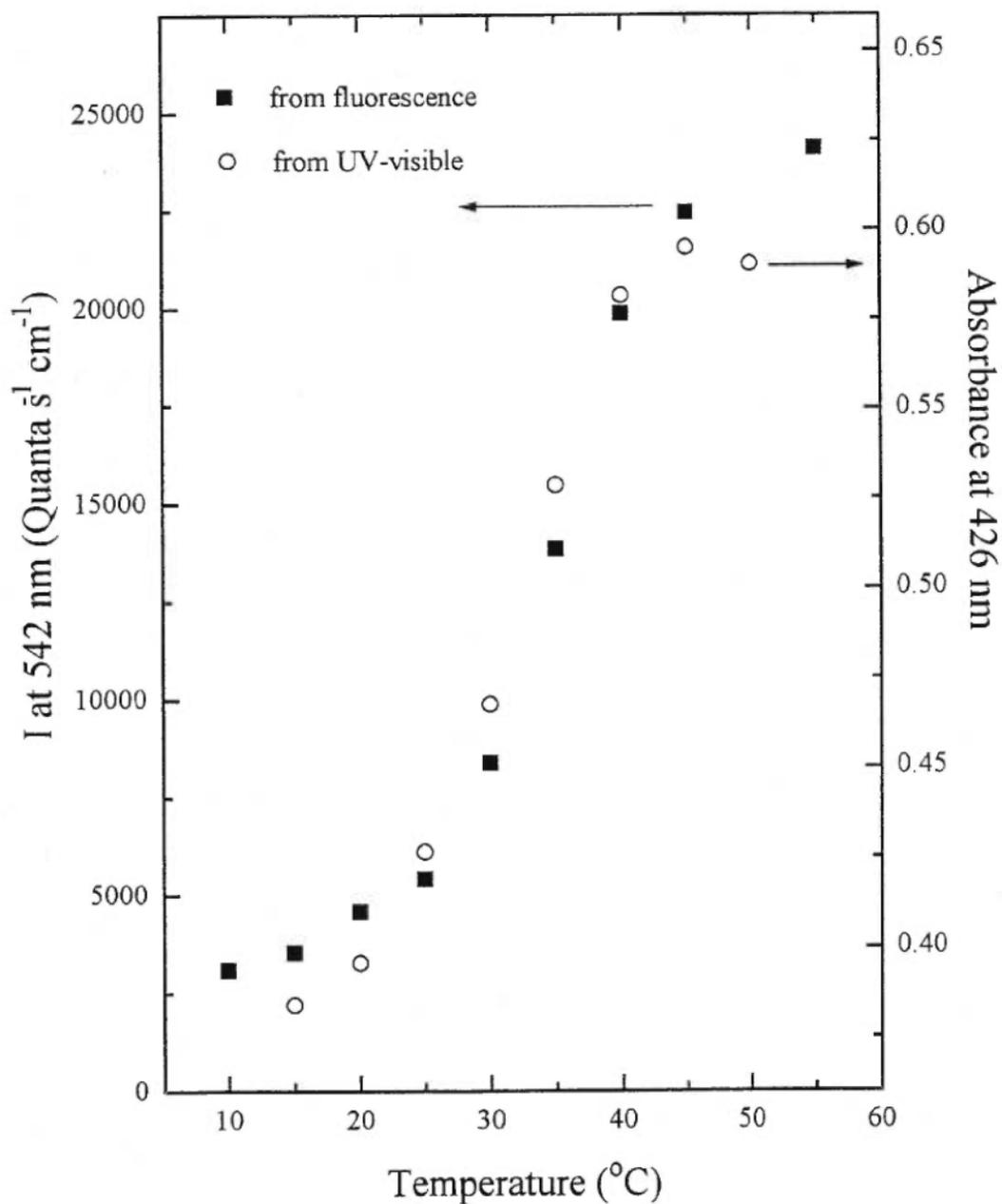


Figure 1.9 Temperature dependence of fluorescence at 542 nm for a 5×10^{-6} M polymer solution and of the absorbance at 426 nm for a 1.0×10^{-4} M polymer solution.

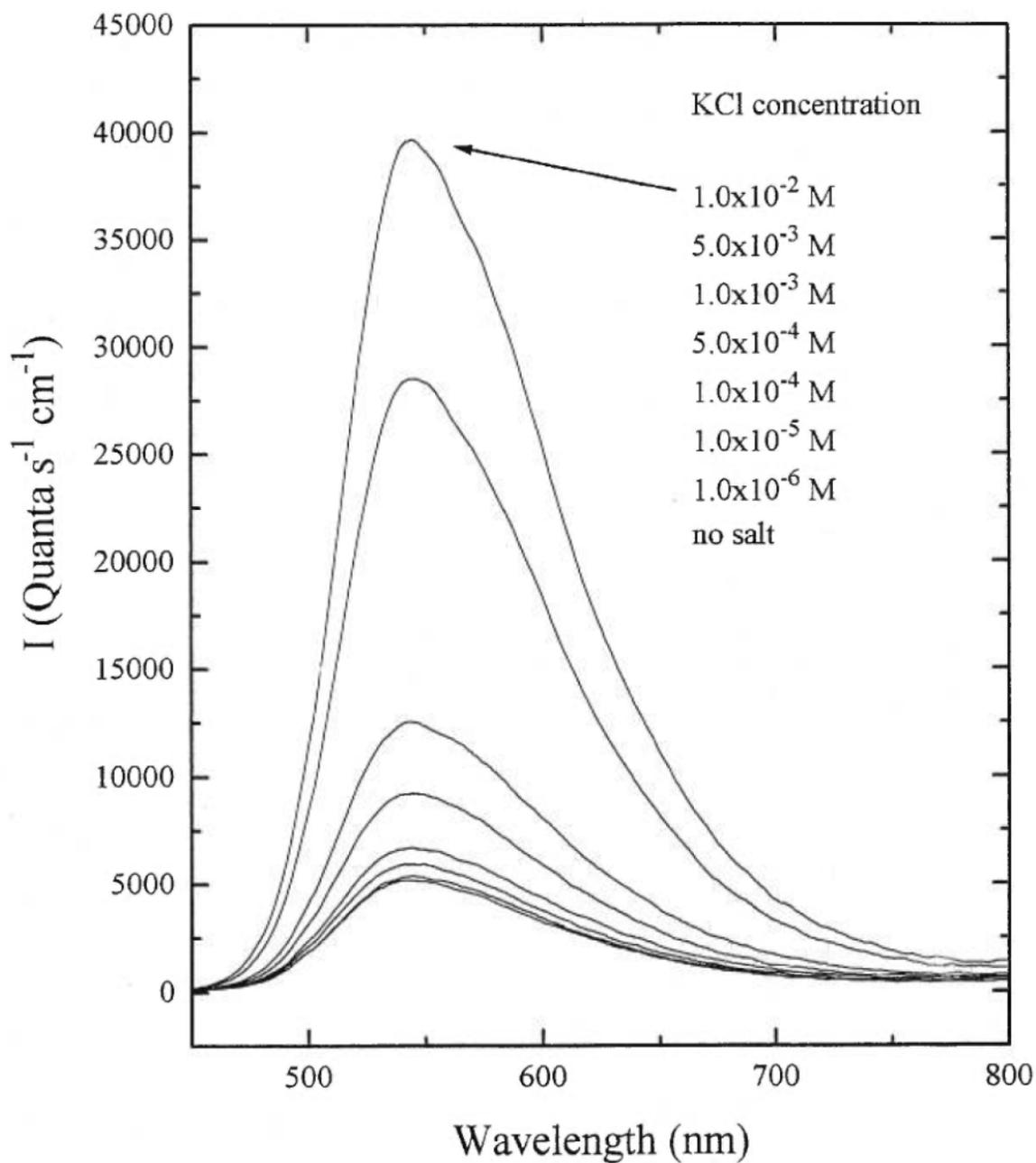


Figure 1.10 Fluorescence spectra of poly[3-oligo(oxyethylene)-4-methylthiophene] in methanol ($5.0 \times 10^{-6} \text{ M}$) for a 434 nm excitation wavelength with different KCl concentrations at room temperature.

1.5 Discussion

A regioregular polythiophene derivative bearing oligo(oxyethylene) side chains has shown dramatic thermochromic and ionochromic effects. In both cases, a first-order-like conformational transition is taking place, involving a twisting of the main chain that seems driven by side-chain disordering (induced by an increase of temperature or non-covalent interactions with some cations). One particularly interesting feature of these transitions is the fact, as revealed by the presence of an isosbestic point, that the twisting of one first repeat unit seems to induce the twisting of a large number of adjacent thiophene units (e.g. a cooperative effect). Indeed, one can assume that disorder within the side chains is created randomly along the backbone. Therefore, one can expect that this random disordering of the side chains should lead to a continuous and monotonic blue-shift of the absorption in the UV-visible range and not to the coexistence of only two distinct chromophores. Previous studies^(21,31) have revealed that such monotonic blue shift of the absorption maximum (formation of localized conformational defects) occurs in nonregioregular polythiophene derivatives whereas delocalized twisted structures (twistons) can be only created in regioregular polythiophenes. Such cooperative conformational transition has then been attributed to the formation of intramolecular (through chain folding) and/or intermolecular short-range assemblies made possible by the presence of a regioregular substitution pattern along the backbone. These assemblies would be broken through side-chain disordering. The question about the intermolecular or

intramolecular nature of these chromic transitions is still a matter of debate but the independence upon the polymer concentration of these chromic effects is suggestive of a single-chain phenomenon. Similar conclusions have been also reported for polysilanes⁽³²⁾ and polydiacetylenes⁽³³⁾.

However, in both intramolecular and intermolecular models, the cooperative order/disorder transition can be related either to a stacking of substituted thiophene units or to the occurrence of noncovalent interactions between the side chains forming a lamellar-like structure. The fact that chromic polymer investigated in this study bears side chains of different lengths makes more difficult the cooperative formation of ordered lamellar-like assemblies (although a lamellar structure has been revealed in the solid state from X-ray diffraction data) and one can assume that the formation of intramolecular and/or intermolecular stacks is easier in this polymer. Moreover, the formation of stacks is consistent with results obtained with monolayers of fluorinated polythiophene derivatives which have shown similar thermochromic effects to those observed with spin-coated films⁽²⁰⁾. In the monolayers, the formation of lamellar assemblies is almost impossible whereas the formation of bidimensional stacks (with thiophene units perpendicular to the water subphase) is certainly possible.

On the other hand, this first report of a cooperative twisting of a regioregular conjugated polymer through specific noncovalent interactions between the side chains and some chemical species opens also the way to the development of novel

affinitychromic sensors. The strong absorption in the visible range and the emissive properties of this chromophore allow easy detection of the signal and makes possible a quantitative determination of the analytes. Moreover, the domino effect present in these systems leads to an amplification mechanism and to an enhanced optical detection of the external stimuli. However, up to now, attempts to induce ionochromic effects in the solid state have failed. These results can be attributed to a more viscous system where side-chain disordering is rendered more difficult, although experiments have been carried out at room temperature which is much higher than the glass transition temperature of poly[3-oligo(oxyethylene)-4-methylthiophene]. It could be also possible that these ions do not diffuse easily in this matrix and induce only some chromic effects at the interface and, therefore, induce a color change of only a very small fraction of the material. For this purpose, it would be interesting to prepare monolayers from this class of materials to study the ionochromic effects in the solid state.

1.6 Conclusion

The incorporation of flexible oligo(oxyethylene) side chains to a regioregular polythiophene backbone has led to a reversible low-temperature thermochromic material. This polymer has also revealed interesting thermochromic and ionochromic effects in solution. These conformational transitions have been also characterized by

fluorescence measurements at concentrations down to 5×10^{-6} M. For the first time, a cooperative twisting of the backbone (formation of twistons) has been observed towards the addition of cations such as K^+ , Na^+ and NH_4^+ , while Li^+ did not induce any effect at all. The incorporation of substituents of different lengths did not inhibit the cooperative thermochromic and ionochromic transitions and could indicate that the formation of assemblies is related to intramolecular and/or intermolecular stackings of substituted thiophene units regioregularly placed along the backbone. The formation of such delocalized conformational defects leads also to an amplification of the optical signal and to a quantitative and specific determination of cations. These results open the way to the development of novel affinitychromic polymers. For example, one could develop sensors based on the specific complexation of some binding sites present in the side chains from targeted chemical or biochemical species. Light could also induce chromic phenomena with regioregular polythiophene bearing photoisomerizable moieties in the side chains. Future work will focus on the development of such affinitychromic and photochromic materials and for all these purposes, the preparation of various 3-alkoxy-4-methylthiophenes is particularly attracting since from a simple chemical oxidation of these monomers, highly regioregular chromic polymers should be obtained.

1.7 References

- 1) Skotheim, T.A., Ed., *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York (1986).
- 2) Brédas, J.L.; Street, G.B.; Thémans, B.; André, J.M.J. *J. Chem. Phys.*, 83, 1323, (1985).
- 3) Thémans, B; Salaneck, W.R.; Brédas, J.L. *Synth. Met.*, 28, C359 (1989).
- 4) Patel, G.N.; Chance, R.R.; Witt, J.D. *J. Chem. Phys.*, 70, 4387 (1979).
- 5) Wenz, G.; Muller, M.A.; Schmidt, M.; Wegner, G. *Macromolecules*, 17, 837 (1984).
- 6) Lim, K.C.; Heeger, A.J. *J. Chem. Phys.*, 82, 522 (1985).
- 7) Harrah, L.A.; Zeigler, J.M. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 23, 209 (1985).
- 8) Trefonas, P.; Damewood, J.R.; West, R.; Miller, R.D. *Organometallics*, 4, 1318 (1985).
- 9) Schilling, F.C.; Bovey, F.A.; Lovinger, A.J.; Zeigler, J.M. *Adv. Chem. Ser.*, 224, 341 (1990).
- 10) Rughooputh, S.D.D.V.; Hotta, S.; Heeger, A.J.; Wudl, F. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 25, 1071 (1987).
- 11) Inganäs, O.; Salaneck, W.R.; Osterholm, J.E.; Laakso, J. *Synth. Met.*, 22, 395 (1988).
- 12) Yoshino, K.; Nakajima, S.; Onoda, M.; Sugimoto, R. *Synth. Met.*, 28, C349 (1989).

- 13) Zerbi, G.; Chierichetti, B.; Inganäs, O. *J. Chem. Phys.* 94, 4646 (1991).
- 14) Roux, C.; Leclerc, M. *Macromolecules*, 25, 2141 (1992).
- 15) Roux, C.; Bergeron, J.Y.; Leclerc, M. *Makromol. Chem.*, 194, 869 (1993).
- 16) McCullough, R.D.; Williams, S.P.; *J. Am. Chem. Soc.* 115, 11608 (1993).
- 17) McCullough, R.D.; Williams, S.P. *Chem. Mater.*, 7, 2001 (1995).
- 18) Marsella, M. J.; Swager, T. *J. Am. Chem. Soc.* , 115, 12214 (1993).
- 19) Marsella, M.J.; Newland, R.J.; Carroll, P.J.; Swager, T.M. *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 9842 (1995).
- 20) Robitaille, L.; Leclerc, M. *Macromolecules*, 27, 1847 (1994).
- 21) Faïd, K.; Fréchette, M.; Ranger, M.; Mazerolle, L; Lévesque, I.; Leclerc, M.; Chen, T.A.; Rieke, R. D. *Chem. Mater.*, 7, 1390 (1995).
- 22) Lévesque, I.; Leclerc, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2293 (1995).
- 23) El Kassmi, A.; Héraud, G.; Buchner, W.; Fache, F.; Lemaire, M. *J. Mol. Catal.*, 72, 299 (1992).
- 24) Daoust, G.; Leclerc, M. *Macromolecules*, 24, 455 (1991).
- 25) Roux, C.; Leclerc, M. *Macromol. Symp.*, 87, 1 (1994).
- 26) Fréchette, M.; Belletête, M.; Bergeron, J.Y.; Durocher, G.; Leclerc, M. *Macromol. Chem. Phys.*, 198, 1709 (1997).
- 27) Yuan, C.H.; West, R. *Macromolecules*, 26, 2645 (1993).
- 28) Yuan, C.H.; West, R. *Macromolecules*, 27, 629 (1994).
- 29) Rughooputh, S.D.D.V.; Bloor, D.; Phillips, D.; Movaghar, B. *Phys. Rev. B* , 35, 8103 (1987).

- 30) Linton, J. R.; Frank, C. W.; Rughooputh, S. D. D. V. *Synth. Met.*, 28, C399 (1989).
- 31) Roux, C.; Leclerc, M. *Chem. Mater.*, 6, 620 (1994).
- 32) Miller, R.D.; Wallraff, G.M.; Baier, M.; Cotts, P.M.; Shukla, P.; Russell, T.P.; De Schryver, F.C.; Declercq, D. *J. Inorg. Organom. Polym.*, 1, 505 (1991).
- 33) Taylor, M.A.; Odell, J.A.; Batchelder, D.N.; Campbell, J.A. *Polymer*, 31, 1116 (1991).

CHAPITRE 2

PROCESSING-INDUCED CHROMISM IN THIN FILMS OF POLYTHIOPHENE DERIVATIVES *

* Leclerc, M., Lévesque, I., Goldenberg, L., Petty, M.C., *Macromol. Rapid Commun.*, 18, 733-737 (1997).

2.1 Summary

Langmuir-Blodgett films of amphiphilic poly[3-oligo(oxyethylene)-4-methylthiophene] have been obtained. The resulting thin films are poorly conjugated with a maximum of absorption at 405 nm which remains almost constant upon heating or cooling. In contrast, cast thin films of this polymer exhibits a maximum of absorption at 550 nm and shows interesting thermochromic effects. These results seem to indicate that the method of preparation of thin films can have a significant influence on the conformational structure of the polymer at room temperature and, consequently, on its thermochromic behaviour.

2.2 Introduction

The recent synthesis of various functionalized polythiophenes has led to the development of processable materials with interesting electrical and optical properties⁽¹⁾. For example, intriguing solvatochromic, thermochromic and piezochromic phenomena have been found in several neutral polythiophenes⁽²⁻⁵⁾. These color changes are believed to be related to a planar/nonplanar conformational transition of the conjugated backbone. Careful structural analyses have revealed a strong dependence of these chromic properties upon the bulkiness, the position, and the conformation of the substituents which seem to indicate that the twisting of the

thiophene backbone is driven by order-disorder transitions of the side chains ⁽⁵⁻⁷⁾. Therefore, a large number of external stimuli could be used to modify the side-chain organization and lead to chromic effects, both in solution and in the solid state. For instance, recent studies have revealed interesting and potentially useful ionochromic polythiophenes based on non-covalent interactions between ether or crown-ether functionalized polythiophenes and some metal ions ⁽⁸⁻¹¹⁾. This concept has also led to the design of novel photochromic ⁽¹²⁾ and biochromic ⁽¹³⁾ polythiophenes. On the other hand, despite the fact that many experimental results suggest that side-chain disorder is the driving force, the question about the intermolecular or intramolecular nature of these chromic transitions is still a matter of debate. In other words, in the absence of appropriate interchain interactions (or intrachain interactions through chain folding ⁽¹⁴⁾), it is not clear whether substituted polythiophenes can show some chromism (associated to a planar-to-nonplanar conformational transition) or not. To shed some light on this point, we report here a study of the optical properties of Langmuir-Blodgett and cast films of amphiphilic poly[3-oligo(oxyethylene)-4-methylthiophene].

2.3 Results and discussion

Poly[(3-oligo(oxyethylene)-4-methylthiophene)] was prepared by chemical polymerization in chloroform according to a procedure described in a previous

publication⁽¹¹⁾. This polymer has a number-average molecular weight of 22 500 with a glass transition at $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. The side chains vary from 3 to 10 oxyethylene units with an average of 7 and a polydispersity index of 1.08. It is soluble in chloroform and NMR characterization revealed a head-to-tail content higher than 95%. As observed with many other poly(3-alkoxy-4-methylthiophenes)^(5,7,15), cast and spin-coated films of poly[3-oligo(oxyethylene)-4-methylthiophene] are thermochromic, exhibiting a violet-to-yellow color transition upon heating (Figure 2.1). This process is reversible but with some hysteresis. As mentioned above, the presence of ether side-chains in this polymer leads also to interesting ionochromic properties⁽¹¹⁾. Moreover, the presence of these hydrophilic side-chains gives an amphiphilic character to the polymer which could be useful for the preparation of polymeric Langmuir-Blodgett films.

As anticipated, by spreading a chloroform solution of the polymer (1.00 g dm^{-3}), poly[3-oligo(oxyethylene)-4-methylthiophene] forms a stable monolayer at the air-water interface. This polymer exhibits an isotherm with an extrapolated molecular area per repeat unit of 100 \AA^2 per repeat unit (Figure 2.2). Monolayer and multilayers (up to 5) have been built on glass substrates by Z-type deposition using a dipping pressure of 25 mN m^{-1} . The transfer ratio was between 0.9 and 1.1. Surprisingly, the room-temperature UV-visible absorption spectrum of Langmuir-Blodgett thin films of this polymer reveals a poorly conjugated structure with an absorption maximum at 405 nm (Figure 2.3). This absorption spectrum does not significantly vary upon heating or cooling and is very similar to that observed with

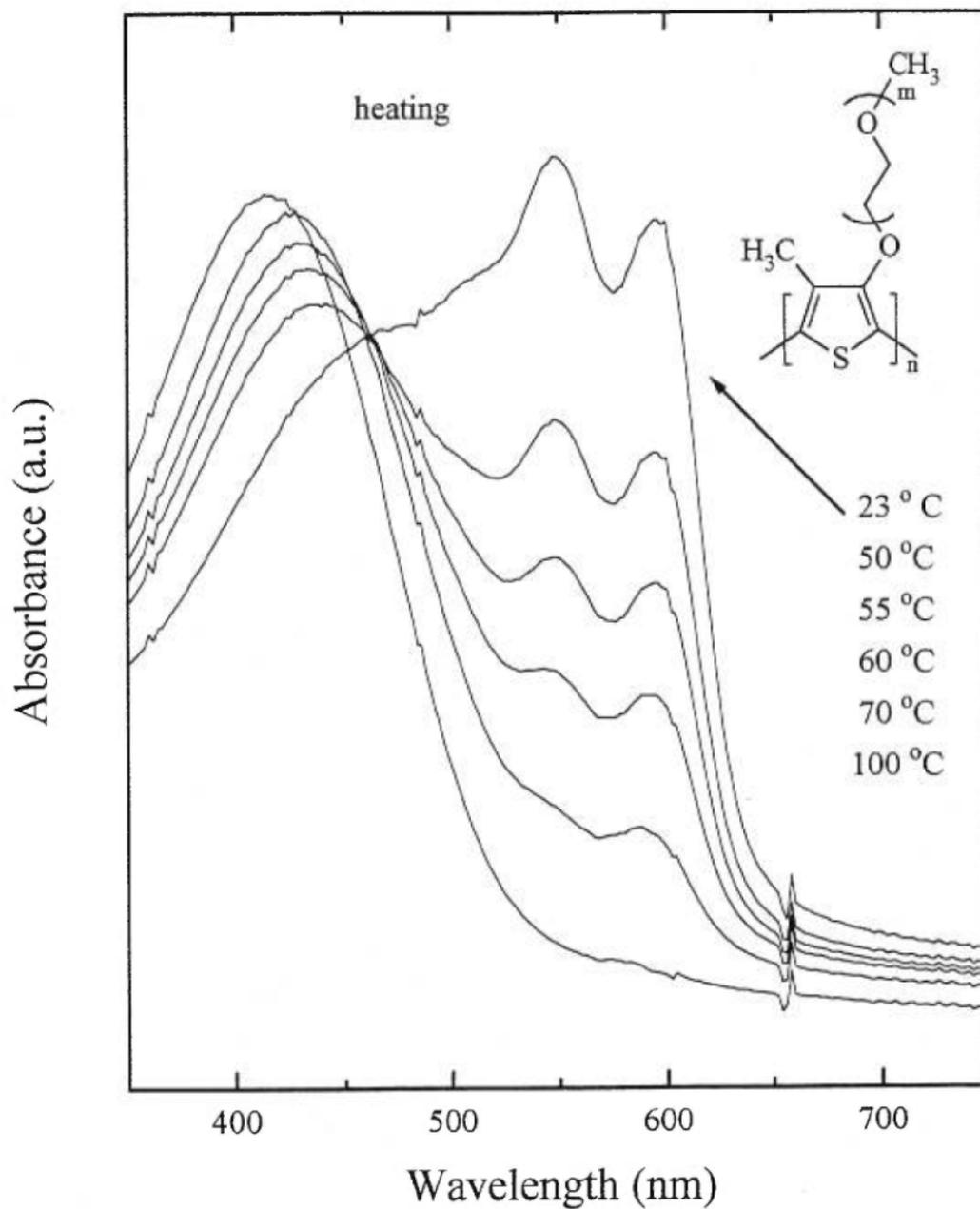


Figure 2.1 Temperature-dependent UV-visible absorption spectra of a cast film of poly[3-oligo(oxyethylene)-4-methylthiophene].

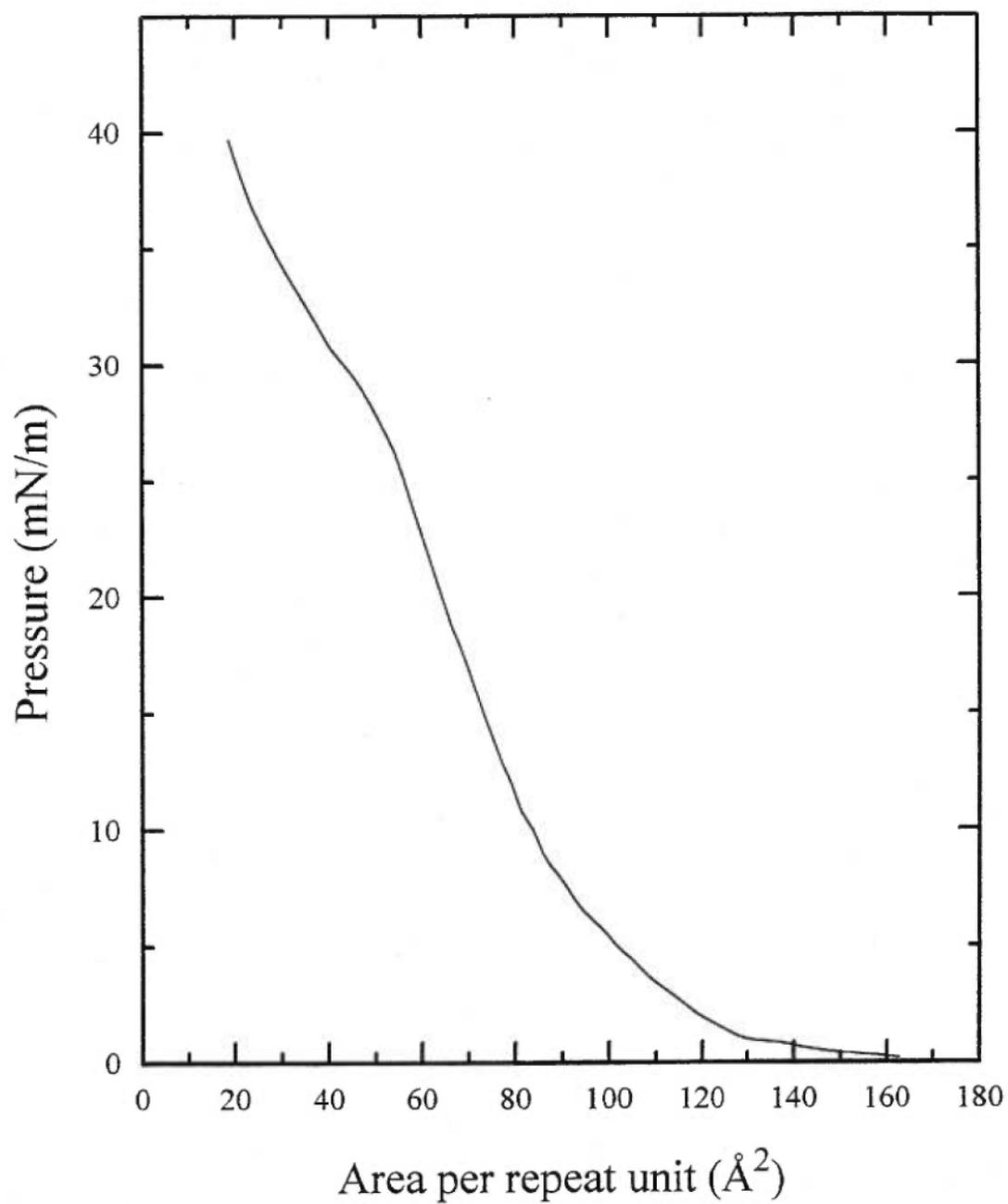


Figure 2.2 Surface pressure vs. area per repeating unit isotherm for poly[3-oligo(oxyethylene)-4-methylthiophene]. Compression rate of ca. $5 \times 10^{-3} \text{ nm}^2 \text{ repeat unit}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

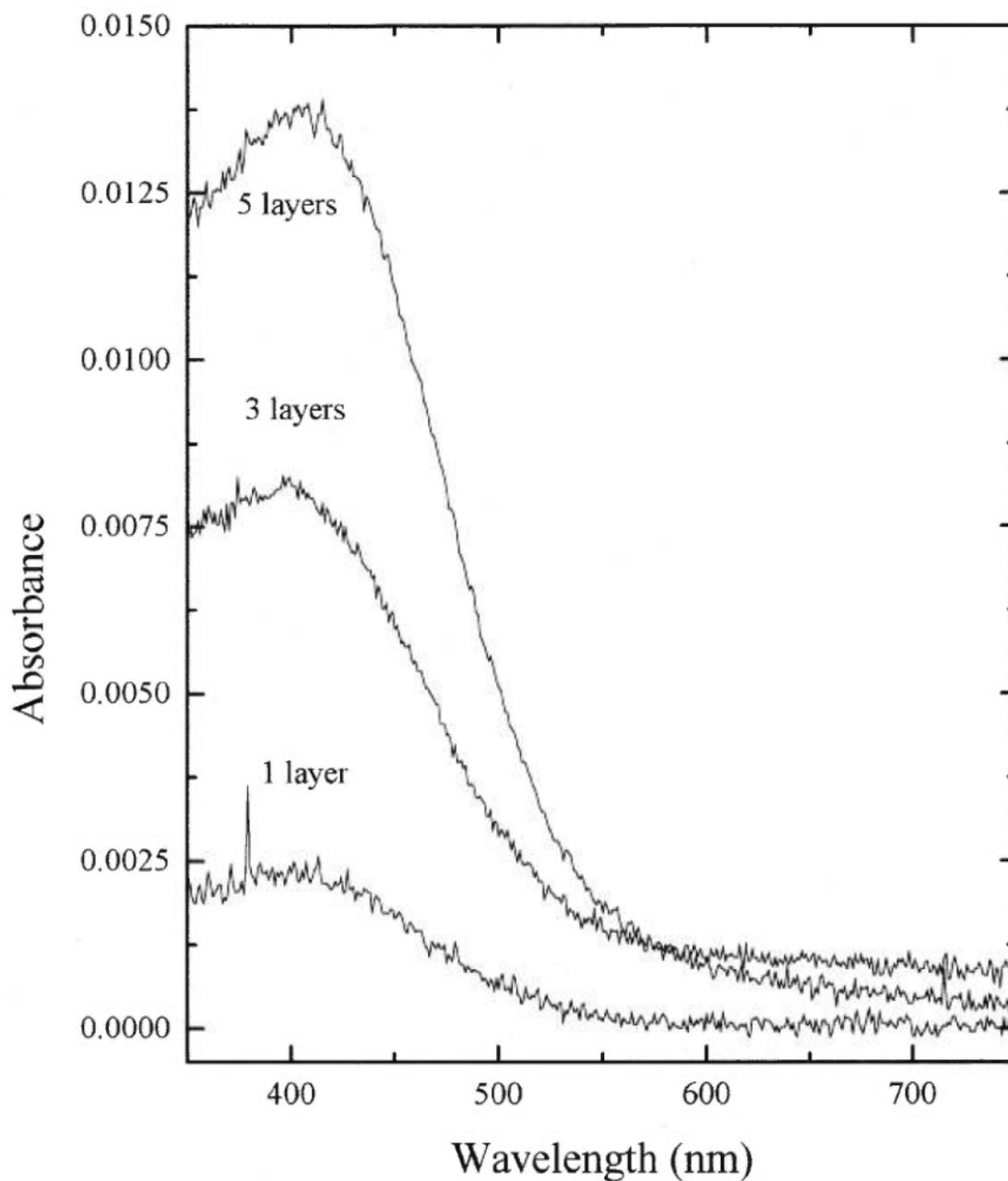


Figure 2.3 UV-visible absorption spectrum of a monolayer, 3 layers, and 5 layers of poly[3-oligo(oxyethylene)-4-methylthiophene] on a glass substrate at room temperature.

dilute polymer solutions. Similar absorption spectra were also observed for monolayers or multilayers transferred at different pressures. In all cases, no polarization in the UV-visible absorption was observed. On the other hand, as shown in Figure 2.1, thin cast films from the same polymer solution are violet at room temperature and become yellow only at higher temperatures. A lamellar organization was found in cast films ⁽¹¹⁾ but no polarization was observed in the UV-visible absorption. It is worth also noting that the room-temperature absorption spectrum of the Langmuir-Blodgett films is essentially the same as that observed for the high-temperature form of the cast films. From all these results, it is evident that the method of film preparation has a dramatic effect on the optical properties of poly[3-oligo(oxyethylene)-4-methylthiophene] films. In contrast, previous studies on Langmuir-Blodgett and spin-coated films of fluorinated polythiophenes have revealed no significant difference in their respective optical behaviour ⁽¹⁵⁾.

On the basis of these optical measurements performed at room temperature on both Langmuir-Blodgett and cast films of poly[3-oligo(oxyethylene)-4-methylthiophene], it could be then assumed that a different conformational structure of the backbone is present in these two types of thin films; and without some influence of interchain interactions, it is difficult to explain these differences. Indeed, from theoretical calculations, it seems that, in the absence of interchain interactions, poly(3-methylthiophene) (and presumably, fully substituted poly(3-alkoxy-4-methylthiophene)s) cannot adopt a coplanar conformation ⁽¹⁶⁾. As pointed out in

some previous studies ^(6,7), the thermochromic properties observed in some polythiophene derivatives could be then driven by a delicate balance between repulsive intrachain steric interactions and attractive interchain interactions, the latter being necessary to stabilize the low-temperature planar (highly conjugated) conformational structure. It is then believed that, due to a different molecular organization at room temperature, adequate attractive interchain interactions cannot take place in the Langmuir-Blodgett poly[3-oligo(oxyethylene)-4-methylthiophene] films and that can explain its poorly conjugated (twisted) structure at room temperature. Therefore, since the molecular organization in Langmuir-Blodgett films of poly[3-oligo(oxyethylene)-4-methylthiophene] does not lead to the formation of highly conjugated assemblies, these films are not thermochromic.

In conclusion, these results obtained on Langmuir-Blodgett and cast films of poly[3-oligo(oxyethylene)-4-methylthiophene] show that the processing of polythiophene derivatives can have a significant influence on their conformational structure and, consequently on their chromic properties. These results support also the assumption that highly conjugated poly(3-alkoxy-4-methylthiophene)s can only exist in the presence of appropriate interchain interactions. Finally, all these data seem to indicate that planar (or nearly planar) polythiophene assemblies are broken through side-chain disordering which leads to a twisted conformational structure.

2.4 References and notes

- 1) Roncali, J., *Chem. Rev.*, 92, 711 (1992).
- 2) Rughooputh, S.D.D.V., Hotta, S., Heeger, A.J., Wudl, F., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 25, 1071 (1987).
- 3) Inganas, O., Salaneck, W.R., Osterholm, J.E., Laakso, J., *Synth. Metals*, 22, 395 (1988)
- 4) Yoshino, K., Nakajima, S., Onada, M., Sugimoto, R., *Synth. Metals*, 28, C349 (1989)
- 5) Roux, C., Leclerc, M., *Macromolecules*, 25, 2141 (1992)
- 6) Roux, C., Bergeron, J.-Y., Leclerc, M., *Makromol. Chem.*, 194, 869 (1993)
- 7) Leclerc, M., Fréchet, M., Bergeron, J.-Y., Ranger, M., Lévesque, I., Faïd, K., *Macromol. Chem. Phys.*, 197, 2077 (1996)
- 8) McCullough, R.D., Williams, S.P., *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 11608 (1993).
- 9) Marsella, M.J., Swager, T., *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 12214 (1993). Marsella, M.J., Newland, R., Carroll, P.J., Swager, T.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 9842 (1995).
- 10) Faïd, K., Fréchet, M., Ranger, M., Mazerolle, L., Lévesque, I., Leclerc, M., Chen, T.A., Rieke, R.D., *Chem. Mater.*, 7, 1390 (1995).
- 11) Lévesque, I., Leclerc, M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2293 (1995). Lévesque, I., Leclerc, M., *Chem. Mater.*, 8, 2843 (1996).
- 12) Lévesque, I., Leclerc, M., *Synth. Metals*, 84, 203 (1997).

- 13) Faïd, K., Leclerc, M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2761 (1996).
- 14) In the following discussion, no difference will be made between interchain interactions and intrachain interactions through chain folding, see Langeveld-Voss, B.M.W., Janssen, R.A.J., Christians, M.P.T., Meskers, S.C.J., Dekkers H.P.J.M. and Meijer, E.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 4908 (1996).
- 15) Robitaille, L., Leclerc, M., *Macromolecules*, 27, 1847 (1994).
- 16) Cui, C.X., Kertesz, M., *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 40, 9661 (1989).

CHAPITRE 3

NOVEL DUAL-PHOTOCHROMISM IN POLYTHIOPHENE DERIVATIVES *

* Lévesque, I., Leclerc, M., *Macromolecules*, 30, 4347-4352 (1997).

3.1 Abstract

The synthesis of azobenzene-substituted polythiophenes (poly{3-[2-(4-((4'-ethoxyphenyl)azo)phenoxy)ethoxy]-4-methylthiophene} (P3A), poly{3-[6-(4-((4'-ethoxyphenyl)azo)phenoxy)hexyloxy]-4-methylthiophene} (P3B) and poly{3-[(((4-((4'-ethoxyphenyl)azo)phenoxy)ethyl)ethoxyethoxyethoxy)oxy]-4-methylthiophene} (P3C)) has led to the development of novel photochromic polymers where the isomerization of the photoactive side-chains does not only modify their own UV-visible absorption but induces also a modification of the optical features associated with the conjugated backbone. These results seem to indicate that any perturbation of the side-chain organization in poly(3-alkoxy-4-methylthiophenes) could lead to a modification of the conformation of the main chain and, consequently, to chromic effects both in solution and in the solid state.

3.2 Introduction

The recent development of various functionalized polythiophenes has led to processable materials with interesting electrical and optical properties ⁽¹⁾. The addition of side-chains onto the aromatic backbone does not only allow an easier processing of the polymeric materials but can also modify the electronic properties of the resulting polymers. For instance, striking thermochromic, solvatochromic and

piezochromic phenomena have been reported in some polythiophene derivatives (principally, poly(3-alkylthiophenes) and poly(3-alkoxy-4-methylthiophenes))⁽²⁾. These optical effects are not exclusive to polythiophenes but were, indeed, first observed in some polydiacetylene and polysilane derivatives⁽³⁾. In most cases, these colour changes are believed to be related (at least partially) to a conformational transition from a highly conjugated planar (or nearly planar) conformation to a nonplanar and less conjugated conformational structure⁽⁴⁾. Indeed, in conjugated polymers, there is a strong correlation between the electronic structure and the backbone conformation, any twisting of the backbone conformation leading to a modification of the effective conjugation length associated with a shift of the absorption in the UV-visible range. However, studies on different polythiophene derivatives have suggested that this conformational modification of the main chain could be induced by order-disorder transitions of the side-chains⁽⁵⁾, side-chain disordering disrupting planar polythiophene assemblies.

On the basis of these results, it was then believed that various external stimuli could perturb the side-chain organization and, consequently, induce some chromic phenomena. For instance, non-covalent interactions between some metallic ions and certain ether or crown-ether functionalized polythiophenes induce a blue shift of their maximum of absorption in solution⁽⁶⁾. Moreover, in the case of regioregular ionochromic polythiophene derivatives, a cooperative conformational transition can take place which may lead to an amplification mechanism (i.e. a domino effect)^(5,6).

These concepts have also led to the design of novel biochromic polythiophenes ⁽⁷⁾, where the specific complexation of a protein (avidin) to a biotinylated water-soluble polythiophene results in a strong modification of the optical absorption of the solution. From all these results, it could be then assumed that photo-induced order-disorder transition within the side-chains could also lead to a modification of the main chain and, consequently, to a photochromic behaviour. Indeed, a similar approach was recently used to photo-induce the inversion of the helical twist sense in chiral polyisocyanates ⁽⁸⁾. Moreover, these novel photochromic materials could give more information about the cooperative mechanisms observed in regioregular polythiophenes. Therefore, we report here the synthesis and characterization of azobenzene-substituted polythiophenes, azobenzene compounds being well-known as reversible photo-isomerizable units ^(8,9).

3.3 Experimental Section

3.3.1 Materials

4-Hydroxy-4'-ethoxyazobenzene (1) was synthesized according to literature procedures ⁽¹⁰⁾. First, 1.02 g (7.44 mmol) of phenetidine (Aldrich) was dissolved in a warm mixture of 2.5 mL of water and 2.5 mL of hydrochloric acid. This solution was then cooled in an ice-salt bath (0-5°C) with vigorous stirring. A cold solution of

1.85g of NaNO₂ in 4mL of water was added to the mixture until the solution became neutral. Then 0.69 g (7.33 mmol) of phenol (Aldrich) was dissolved in a solution of 1.50 g of NaOH in water, and cooled in ice. The diazotized solution was slowly added to the cooled phenol mixture. Concentrated hydrochloric acid was added to the solution until it became strongly acidic. The precipitate was then filtered and washed with water until it became free from the acid. The product was recrystallized in a mixture of methanol and water. A brown powder was recovered with a yield of 67%.

M_p: 117-120°C.

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, ppm): 1.44 (t, 3H), 4.10 (q, 2H), 6.03 (broad, OH), 6.88 (d, 2H), 6.98 (d, 2H), 7.80 (d, 2H), 7.85 (d, 2H).

¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz, ppm): 14.71, 63.82, 114.71(2C), 115.83 (2C), 124.35 (2C), 124.53 (2C), 146.77, 147.02, 157.91, 161.02.

Anal. Calcd for C₁₄H₁₄N₂O₂: C, 69.4; H, 5.8; N, 11.6. Found: C, 68.6; H, 5.8; N, 11.8.

3-Methoxy-4-methylthiophene was synthesized as previously described ^(7,11).

3-(2-Bromoethoxy)-4-methylthiophene (2a) was synthesized as follows ^(7,11): 1.03 g (8.0 mmol) of 3-methoxy-4-methylthiophene and 2.77 g (22 mmol) of bromoethanol (Aldrich) were added to 10mL of toluene which contained 1.00 g of NaHSO₄. The azeotrope (methanol/toluene) was distilled until the temperature reached 108-110 °C. The solution was cooled, and 10 mL of toluene was added and then distillation continued. The solution was cooled again, and 1.25 g of 2-bromoethanol was added with 10 mL of toluene. The distillation was pursued a third time, and the residual toluene was removed under vacuum. The product was purified by distillation (bp 84°C at 300 μtorr) to give a yellow oil; yield 44%.

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, ppm): 2.11 (s, 3H), 3.64 (t, 2H), 4.26 (t, 2H), 6.17 (m, 1H), 6.83 (m, 1H).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz, ppm): 12.71, 29.20, 69.65, 97.23, 120.33, 129.18, 155.06.

Anal. Calcd for C₇H₉BrOS: C, 38.0; H, 4.1. Found: C, 37.6; H, 4.1.

3-[2-(4-((4'-Ethoxyphenyl)azo)phenoxy)ethoxy]-4-methylthiophene (3a) was synthesized following a procedure described by Reck et al. ⁽¹²⁾. First, 153 mg (0.7 mmol) of 3-bromoethoxy-4-methylthiophene (2a) and 0.249 g (1 mmol) of (1) were added to 6 mL of dry acetone. An excess of K₂CO₃ finely powdered (0.31 g) and a

catalytic amount of KI were added (0.019 g). The mixture was heated under a gentle reflux for about 60 hours. The solution was cooled to room temperature, and the precipitate was filtered. It was washed with acetone, then with water to solubilize the salts, and then it was recrystallized in methanol. The part soluble in acetone was recrystallized in methanol twice, and washed with methanol. This reaction gave an orange powder (yield 60%) with a melting point of 143-146°C.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, ppm): 1.45 (t, 3H), 2.10 (s, 3H), 4.12 (q, 2H), 4.34 (m, 2H), 4.41 (m, 2H), 6.24 (d, 1H), 6.84 (m, 1H), 6.99 (d, 2H), 7.06 (d, 2H), 7.87 (d, 4H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz, ppm): 12.74, 14.79, 63.78, 66.76, 68.52, 96.89, 114.65(2C), 114.90(2C), 120.16, 124.31(2C), 124.39(2C), 129.28, 146.94, 147.33, 155.65, 160.62, 161.06.

Anal. Calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OS}$: C, 65.9; H, 5.8; N, 7.3. Found: C, 65.5; H, 5.9; N, 7.3.

3-[(6-Chlorohexyl)oxy]-4-methylthiophene(2b) was synthesized following a procedure similar to that described above using 6-chlorohexanol (Aldrich) and 3-methoxy-4-methylthiophene. It was purified by distillation (bp 122°C at 75 μ torr) to give a yellow oil with a yield of 71%.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, ppm): 1.50 (t, 4H), 1.83 (m, 4H), 1.89 (t, 2H), 2.11 (s, 3H), 3.57 (t, 2H), 3.98 (t, 2H), 6.17 (d, 1H), 6.85 (m, 1H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz, ppm): 12.55, 25.35, 26.52, 28.94, 32.41, 44.85, 69.57, 95.83, 119.64, 128.97, 156.03.

Anal. Calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{ClOS}$: C, 56.8; H, 7.4; S, 13.8. Found: C, 56.7; H, 7.5; S, 13.3.

3-[(6-Iodohexyl)oxy]-4-methylthiophene(2b⁷) The iodation was performed according to a synthesis described by Bailey et al. ⁽¹³⁾. To a solution of 2.06 g (14 mmol) of sodium iodide in 10ml of anhydrous acetone was added 1.68 g (7.23 mmol) of 3-((6-chlorohexyl)oxy)-4-methylthiophene. The mixture was heated under a gentle reflux for 16 hours. Diethyl ether was added, the precipitate was filtered, and then the product was extracted with a mixture of diethyl ether/water. The solvent was evaporated, and the residue was dissolved in chloroform and the precipitate filtered again. The product was a yellow oil and was used without further purification. Yield: 85%.

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm): 1.29 (t, 4H), 1.50 (t, 2H), 1.85 (t, 2H), 2.12 (s, 3H), 3.22 (t, 2H), 3.96 (t, 2H), 6.15 (d, 1H), 6.84 (m, 1H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm): 6.95, 12.65, 25.04, 28.92, 30.16, 33.31, 69.61, 95.86, 119.69, 129.06, 156.06.

Anal. Calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{IOS}$: C, 40.8; H, 5.3; S, 9.9. Found: C, 41.9; H, 5.5; S, 9.8.

3-[(6-(4-((4'-Ethoxyphenyl)azo)phenoxy)hexyl)oxy]-4-methylthiophene(3b) was synthesized following a procedure similar to that used for (3a), coupling compound (1) and compound (2b'). It was then recrystallized in dimethylchloride/methanol to obtain a bright yellow powder. Yield: 79%. Mp: 104-106°C.

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm): 1.44 (t, 3H), 1.55 (m, 4H), 1.81 (m, 4H), 2.09 (s, 3H), 3.94 (t, 2H), 4.03 (t, 2H), 4.08 (t, 2H), 6.12 (d, 1H), 6.80 (m, 1H), 6.97 (d, 4H), 7.86 (d, 4H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm): 12.68, 14.75, 25.80, 25.89, 29.10, 29.12, 63.70, 68.07, 69.73, 95.91, 114.58(2C), 114.60(2C), 119.73, 124.30(4C), 129.13, 146.87 (2C), 156.16, 160.93, 161.07.

Anal. Calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$: C, 68.5; H, 6.9; N, 6.4; S, 7.3. Found: C, 68.8; H, 7.0; N, 6.6; S, 7.1.

3-Methyl-4-(ethoxyethoxyethoxyethoxy)thiophene (2c) was synthesized using a procedure similar to that described by Faid and Leclerc [7]: First 2.01g (11.4 mmol) of 3-bromo-4-methylthiophene, 1.96g (13.6mmol) of CuBr and 12ml of NMP were added to an excess (20.43g, 0.1 mol) of tetraethylene glycol (Aldrich) that had previously reacted with 0.70g (30 mmol) of Na(s). The mixture was heated to 110°C for 36h. The solution was allowed to cool to room temperature and filtered on a Buchner funnel, and the filtrate was extracted with diethyl ether. The product was purified on silica gel using ethyl acetate (yield 43%, light yellow oil).

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, ppm): 2.08 (s, 3H), 2.88 (broad, OH), 3.58 (t, 2H), 3.66-3.74 (m, 10H), 3.84 (t, 2H), 4.10 (t, 2H), 6.16 (d, 1H), 6.80 (m, 1H).

¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz, ppm): 12.58, 61.55, 69.49, 69.57, 70.21, 70.48, 70.52, 70.73, 72.37, 96.45, 119.79, 128.99, 155.72.

Anal. Calcd for C₁₃H₂₂O₅S: C, 53.8; H, 7.6; S, 11.0. Found: C, 54.1.; H,7.7; S, 10.5 .

3-(((2-Iodoethyl)ethoxyethoxyethoxy)oxy)-4-methylthiophene (2c') was synthesized following a procedure described by Barbarella et al.[14]. First, the mesylate derivative was obtained by adding 13ml of pyridine to 1.53g of (2c) at -20°C. Then 0.95ml of methanesulfonyl chloride were slowly added to this cooled solution, and the

mixture was then allowed to sit at room temperature for 48h. The mixture was poured on 150g of ice, stirred for 10 min, and extracted with chloroform. The product was added to a saturated solution of NaI in acetone (32g of NaI in 64 ml of acetone), stirred for 24h, and evaporated. The residue was dissolved in CH₂Cl₂ and washed with water (yellow oil, yield 45%).

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, ppm): 2.11 (s, 3H), 3.23 (t, 2H), 3.67-3.70 (m, 6H), 3.73-3.78 (m, 4H), 3.87 (t, 2H), 4.12 (t, 2H), 6.17 (d, 1H), 6.82 (m, 1H).

¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz, ppm): 2.86, 12.60, 69.50, 69.55, 70.08, 70.49, 70.59, 70.75, 71.81, 96.44, 119.78, 128.95, 155.71.

Anal. Calcd for C₁₃H₂₁O₄SI: C, 39.0; H, 5.3; S, 8.0. Found: C, 40.1; H, 5.4; S, 7.7.

3-(((4-((4'-Ethoxyphenyl)azo)phenoxy)ethyl)ethoxyethoxyethoxy)oxy]-4-methylthiophene (3c) was synthesized by coupling compound (1) and compound (2c') following a procedure similar to that used for (3a). It was washed with water and methanol, and then recrystallized in acetone/hexanes to obtain a dark yellow powder with a yield of 75%.

M_p: 87-89°C.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, ppm): 1.45 (t, 3H), 2.10 (s, 3H), 3.7-3.74 (m, 8H),

3.85-3.90 (m, 4H), 4.10-4.12 (m, 4H), 4.20 (t, 2H), 6.16 (m, 1H), 6.82 (d, 1H), 7.01 (m, 4H), 7.88 (m, 4H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz, ppm): 12.65, 14.70, 63.68, 67.64, 69.56, 69.58, 69.63, 70.62, 70.64, 70.82 (2C), 96.50, 114.57 (2C), 114.74 (2C), 119.85, 124.20 (2C), 124.28 (2C), 129.06, 146.84, 147.07, 155.81, 160.69, 160.95.

Anal. Calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$: C, 63.0; H, 6.7; N, 5.4; S, 6.2. Found: C, 63.4; H, 6.8; N, 5.5; S, 6.0.

Poly{3-[2-(4-((4'-ethoxyphenyl)azo)phenoxy)ethoxy]-4-methylthiophene} (P3A)

(3a) was chemically oxidized with FeCl_3 in chloroform for 24 hours⁽¹⁵⁾. It was then washed in a Soxhlet apparatus with methanol, then with acetone.

$M_w = 7.5 \times 10^3$. $M_w/M_n = 1.5$ against polystyrene standards.

Poly{3-[6-(4-((4'-ethoxyphenyl)azo)phenoxy)hexyloxy]-4-methylthiophene} (P3B)

(3b) was polymerized using the same synthetic procedure as for (P3A).

$M_w = 9.0 \times 10^3$. $M_w/M_n = 1.7$ against polystyrene standards.

Poly{3-[[[(4-((4'-ethoxyphenyl)azo)phenoxy)ethyl)ethoxyethoxyethoxy]oxy]-4-methylthiophene} (P3C)

(3c) was chemically oxidized with FeCl_3 in chloroform for 4 hrs. It was washed in the same manner as the other polymers.

$M_w=7.5 \times 10^4$. $M_w/M_n=1.6$ against polystyrene standards.

3.3.2 Physical Methods

NMR spectra measurements were performed in deuterated chloroform solutions on Bruker AMX 300 and ARX 400 instruments. Differential scanning calorimetry (DSC) analyses were performed at $10^\circ\text{C}/\text{min}$ on a TA Instruments thermal analyst (Model 2910) calibrated with ultrapure indium. Size exclusion chromatography (SEC) measurements were carried out with a Waters apparatus equipped with ultrastyrigel columns, in tetrahydrofuran. The calibration curve was obtained with monodispersed polystyrene standards. UV-visible spectra were obtained using a Hewlett-Packard diode-array spectrophotometer (Model 8452A). The photochromic experiments have been carried out using a Xe lamp (150W, ICL LX-150 UV) as the source. The light was filtered by passing through a CuSO_4 solution and an UG1 filter (Schott), to get a maximum of emission at 350 nm. The samples were dissolved in the appropriate solvents, then let 24 hrs in the dark before irradiation.

3.4 Results

As shown on Figures 3.1 and 3.2, 3-alkoxy-4-methylthiophenes bearing azobenzene moieties have been easily prepared: the first monomer has two methylene units between the photo-responsive unit and the thiophene ring (monomer 3a), the second one, has six methylene units as a spacer group (monomer 3b), and the third one has four oxyethylene units as a spacer (monomer 3c). The photochemical properties of all these monomers were evaluated in chloroform solutions. As an example, monomer 3a exhibits an absorption maximum at 365 nm which is related to a π - π^* transition of the azobenzene trans configuration. Upon UV irradiation, a trans-cis isomerization is induced, leading to new absorption bands centered near 320 and 450 nm, respectively (Figure 3.3). The first absorption band is related to a π - π^* transition while the latter is associated to a n - π^* transition ⁽⁹⁾. Under our experimental conditions, the photo-induced isomerization reaction of the monomers is almost complete after 30 s (as revealed by the disappearance of the 365 nm absorption band). The presence of two isobestic points clearly indicates the coexistence of both configurational structures during this photochromic process. It is also reversible and after UV irradiation, in visible light, the initial absorption spectrum, related to the more stable trans configuration, is recovered within 60-90 minutes. Once again, two clear isobestic points are observed during the reverse cis-trans isomerization. Similar results have been obtained with monomers 3b and 3c within the same time scale.

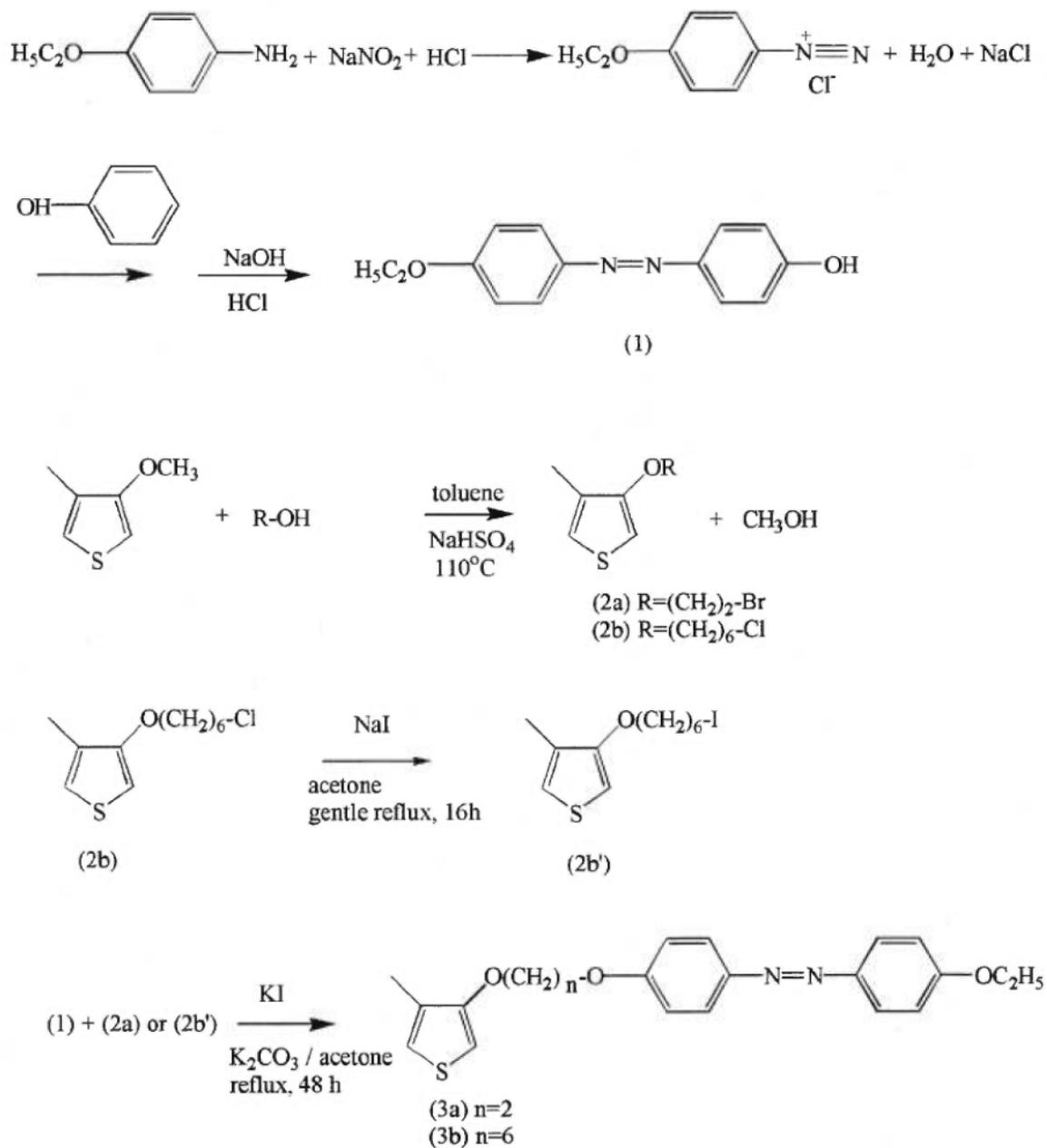


Figure 3.1 Synthesis of 3-[2-(4-((4'-ethoxyphenyl)azo)phenoxy)ethoxy]-4-methylthiophene (monomer 3a) and 3-[6-(4-((4'-ethoxyphenyl)azo)-phenoxy)hexyloxy]-4-methylthiophene (monomer 3b).

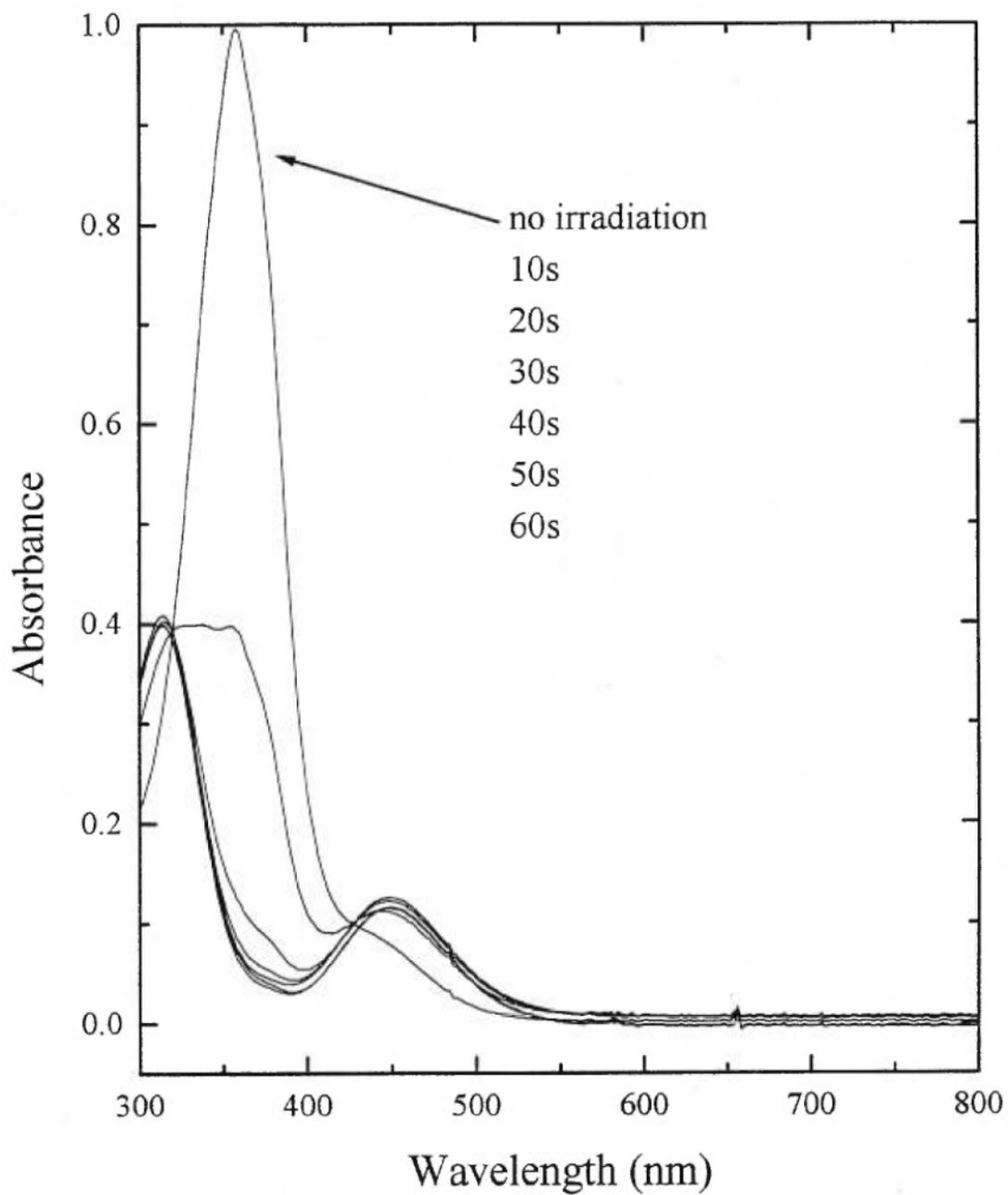


Figure 3.3 UV-visible absorption spectra of monomer, 3a, as a function of time of UV irradiation, in chloroform solution, at room temperature.

Since all these monomers are photoresponsive, the thiophene units have been chemically polymerized using iron trichloride as oxidizing agent in chloroform⁽¹⁵⁾. The resulting polymers are soluble in common organic solvents. However, it has been found that P3C, bearing highly flexible oxyethylene spacer group, has a much higher solubility than P3A and P3B. This higher solubility can explain its higher molecular weight, since precipitation of the growing chains can be limited, in this case, during the oxidative polymerization reaction. Because of this higher solubility in chloroform, clear NMR spectra of P3C were obtained (Figures 3.4 and 3.5). Both NMR spectra reveal a well-defined regioregular structure for this polymer. In particular, the presence of a sharp peak at 2.3 ppm (related to the protons of the methyl group attached to the thiophene ring) in the ¹H NMR spectrum (Figure 3.4) and the presence of only four aromatic peaks related to the carbon atoms of the thiophene ring (Figure 3.5) are a clear indication of a high (> 95%) head-to-tail content^(5,15). Moreover, these spectra show no sign of cross-linking between the aryl substituents.

In a poor solvent (chloroform-methanol 1:1), all polymers exhibit an absorption band centered at 360 nm which is related to the π - π^* transition of trans configuration of the azobenzene moieties together with a large absorption band around 540 nm associated to the π - π^* transition of the highly conjugated polythiophene units (as an example, see Figure 3.4). On the basis of previous studies⁽⁵⁻⁷⁾, this highly conjugated form of the thiophene backbone would be the result of the formation of intramolecular (through chain folding) and/or intermolecular assemblies.

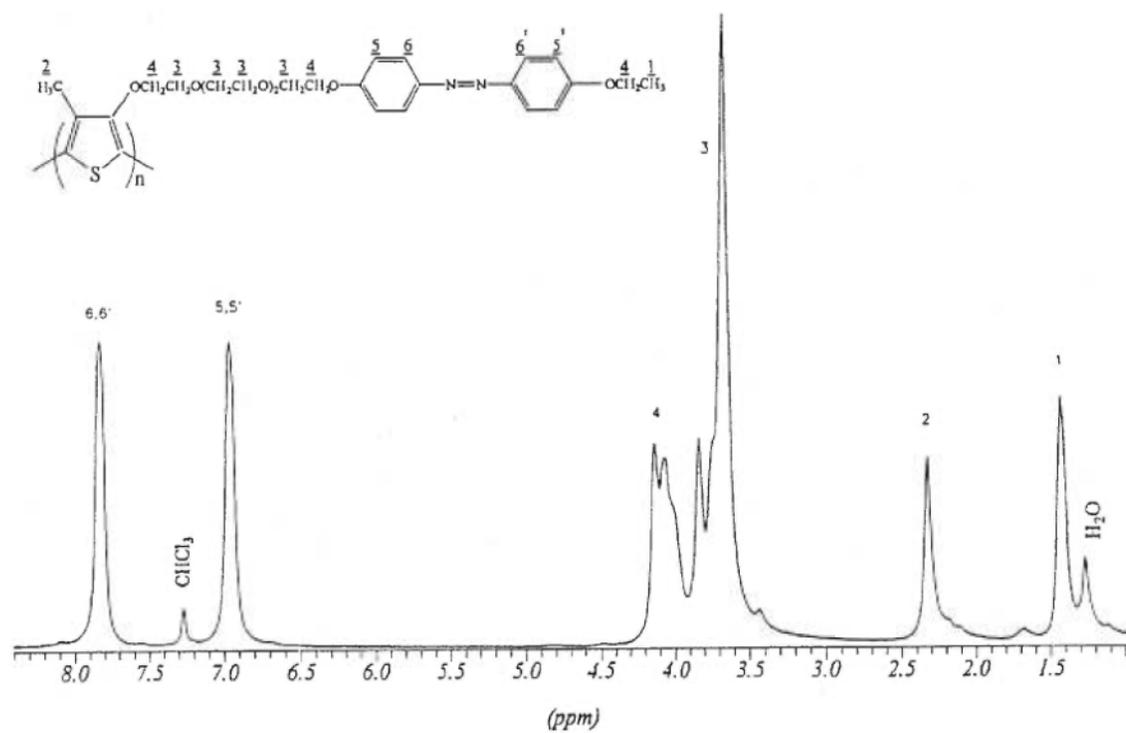


Figure 3.4 ^1H NMR spectrum of P3C in CDCl_3 .

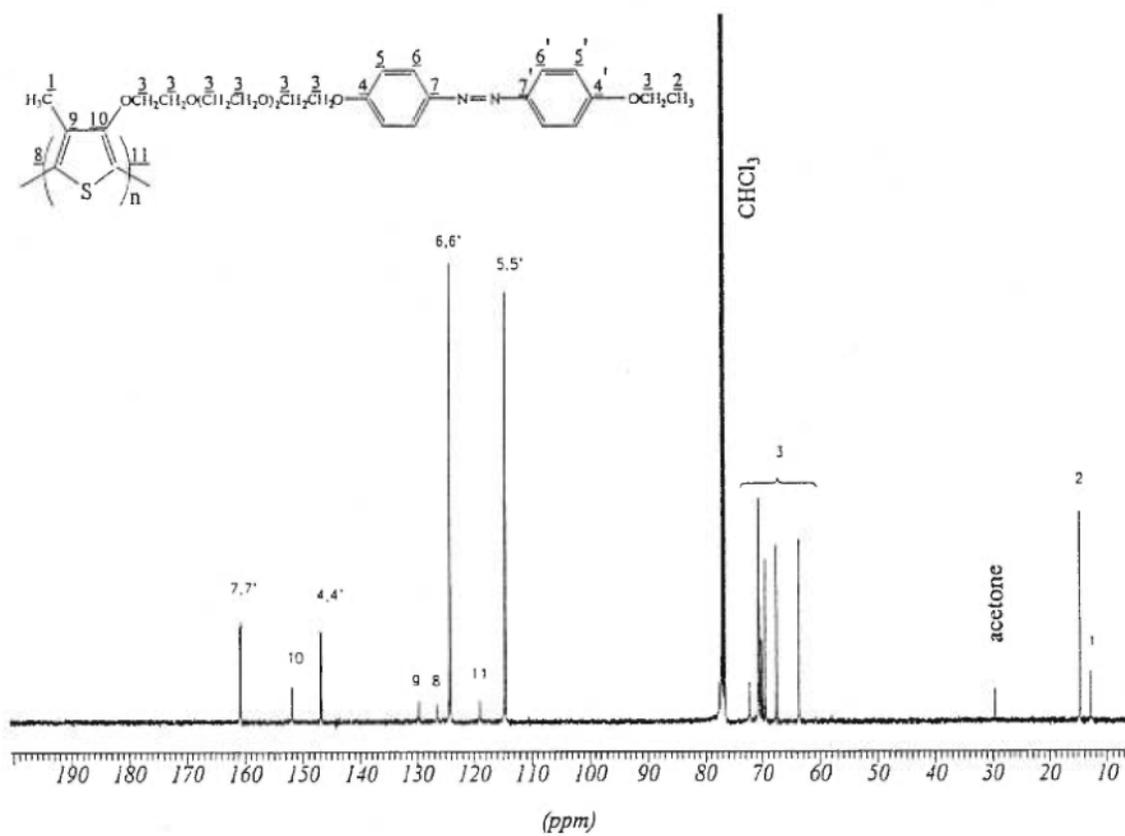


Figure 3.5 ^{13}C NMR spectrum of P3C in CDCl_3 .

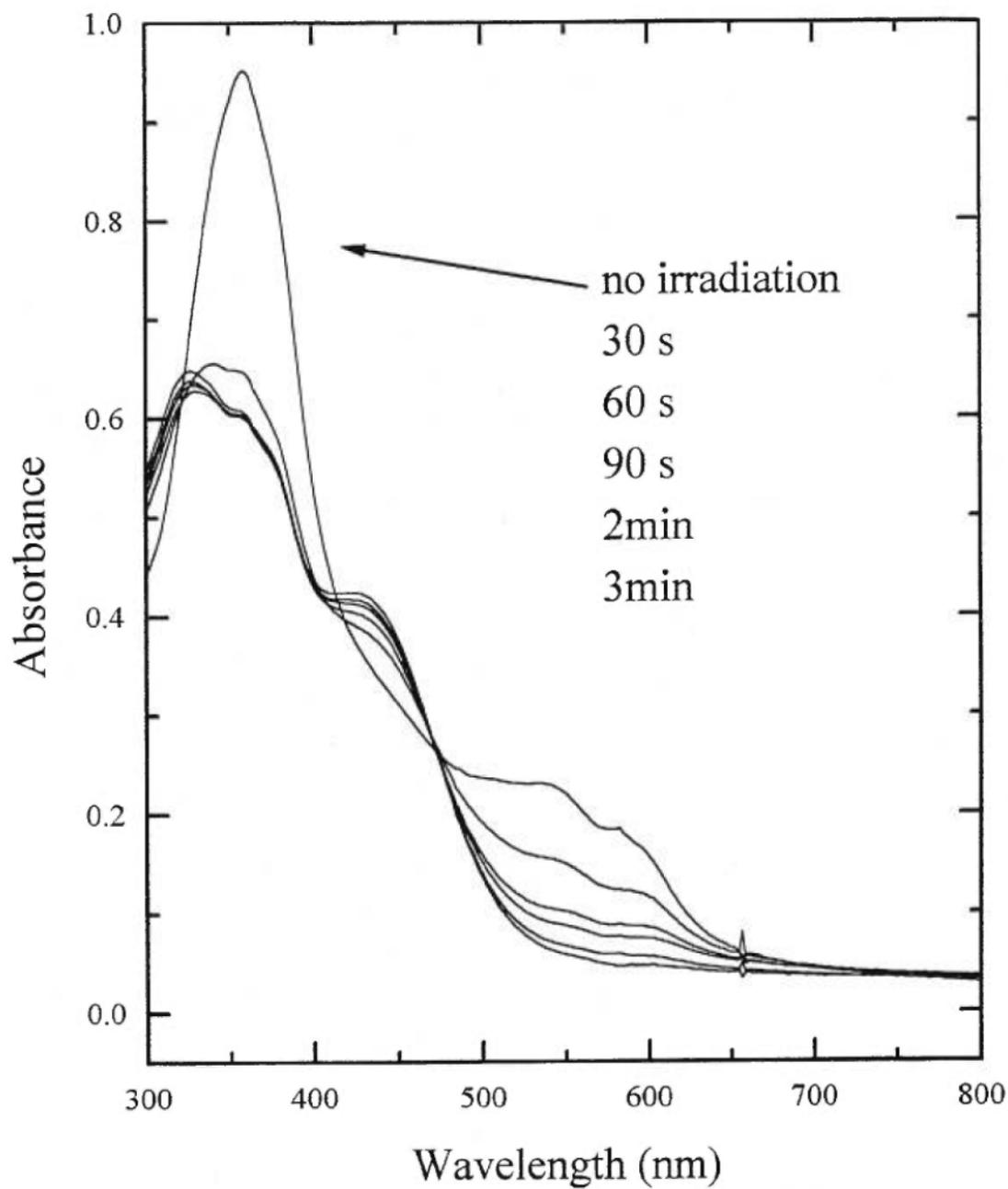


Figure 3.6 UV-visible absorption spectra of polymer, P3A, as a function of time of UV irradiation, in chloroform-methanol (1:1) solution, at room temperature.

Indeed, very similar absorption spectra are observed for these polymers in the solid state at room temperature. Upon UV irradiation, a trans-cis isomerization reaction of the azobenzene unit is induced as revealed by the decrease of absorption near 365 nm and the increase of absorption near 325 and 440 nm. These UV-visible absorption modifications associated to the azobenzene moieties are essentially the same than those observed with the monomers. However, it is clear that the photo-induced isomerization reaction is not complete (there is still the presence of an absorption band near 365 nm) and that could be related to a screening effect of the polymers. However, this point is highly speculative and much more experiments have to be carried out to understand this limitation of the trans-cis isomerization reaction in the polymers.

Interestingly, this isomerization reaction in the side chains induces also a modification of the absorption features associated with the conjugated backbone. Indeed, the violet solution becomes yellow upon UV irradiation and this major color change can be related to a conformational transition of the main chain. On the basis of previous results obtained with other chromic poly(3-alkoxy-4-methylthiophenes)^(5,15), the decrease of absorption between 500 and 650 nm should be associated with the growth of a new absorption band centered around 420-440 nm which, in this case, is added to the absorption band related to the $n-\pi^*$ transition of the cis configuration of the azobenzene substituent. As observed with the monomers, this photoinduced process is reversible and, after irradiation, the polymers slowly

recover their initial absorption features. Consequently, a novel dual-photochromic behaviour is found in these materials, where the trans-cis isomerization of azobenzene moieties does not only lead to a strong modification of its UV-visible absorption features but also to a strong modification of the absorption features of the backbone to which it is attached. This phenomenon does not seem strongly influenced by the distance between the photoactive moieties and the backbone, since a polymer with six methylene units (P3B) or four oxyethylene units (P3C) as the spacer between photoactive units and the backbone shows essentially the same behaviour as the analog with only two methylene groups as the spacer unit. These results seem to indicate that a modification of the side-chain organization and not necessarily a significant increase of the steric hindrance in the vicinity of the backbone could be sufficient to induce a conformational transition of the conjugated backbone.

On the other hand, it is very intriguing to observe a broad isosbestic point near 460-480 nm in Figure 3.6. Indeed, in a first approximation, it can be assumed that the photoinduced isomerization reaction involves individual and randomly located azobenzene units which could affect, in principle, the thiophene units next to them. Therefore, a continuous shift of the absorption maximum related to the π - π^* transition of the backbone should be observed. This is not the case and, as found in all previous studies on regioregular poly(3-alkoxy-4-methylthiophenes) ^(5,7), a cooperative twisting of the several thiophene units (a domino effect) seems to be induced by one side-chain configurational (and conformational) modification. This

amplification phenomenon will be further investigated by the preparation of random copolythiophenes bearing photoactive and non-photoactive side-chain units.

For practical applications, such as photochromic and optical recording materials, it could be interesting also to analyze these photochromic behaviours in the solid state. All polymers were first heated and quenched before irradiation to remove any crystallinity. As shown in Figure 3.7, trans-cis isomerization of the azobenzene unit is possible in the solid state, at room temperature. In correlation with this modification of the side-chain organization, the absorption related to the backbone is also affected. Once again, a cooperative twisting of the backbone seems to take place upon UV irradiation. Indeed, these photochromic effects are very similar to those observed in solution although they are not complete. The study of UV-visible absorption as a function of temperature for this polymer in the solid state has revealed that it is possible for these polymers to adopt a completely desorganized (and yellow) form upon heating (Figure 3.8). However, since the glass transition temperature of these polymers are around 25-50 °C, that could explain why long range conformational modification of the backbone is hindered at room temperature. However, on the basis of these promising results, new homopolymers and copolymers with lower glass transition temperatures will be developed in the near future.

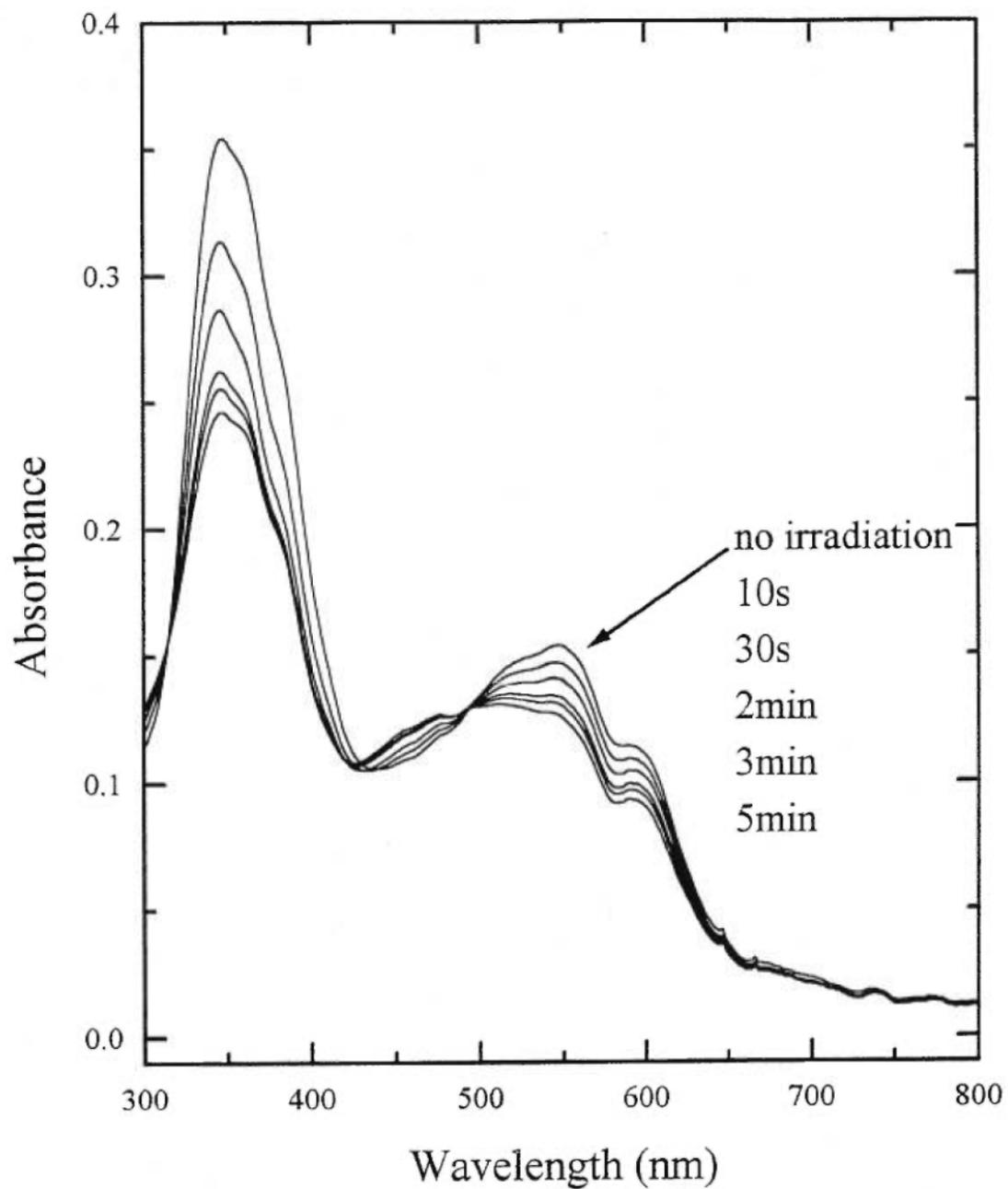


Figure 3.7 UV-visible absorption spectra of polymer, P3C, as a function of time of UV irradiation, in the solid state, at room temperature.

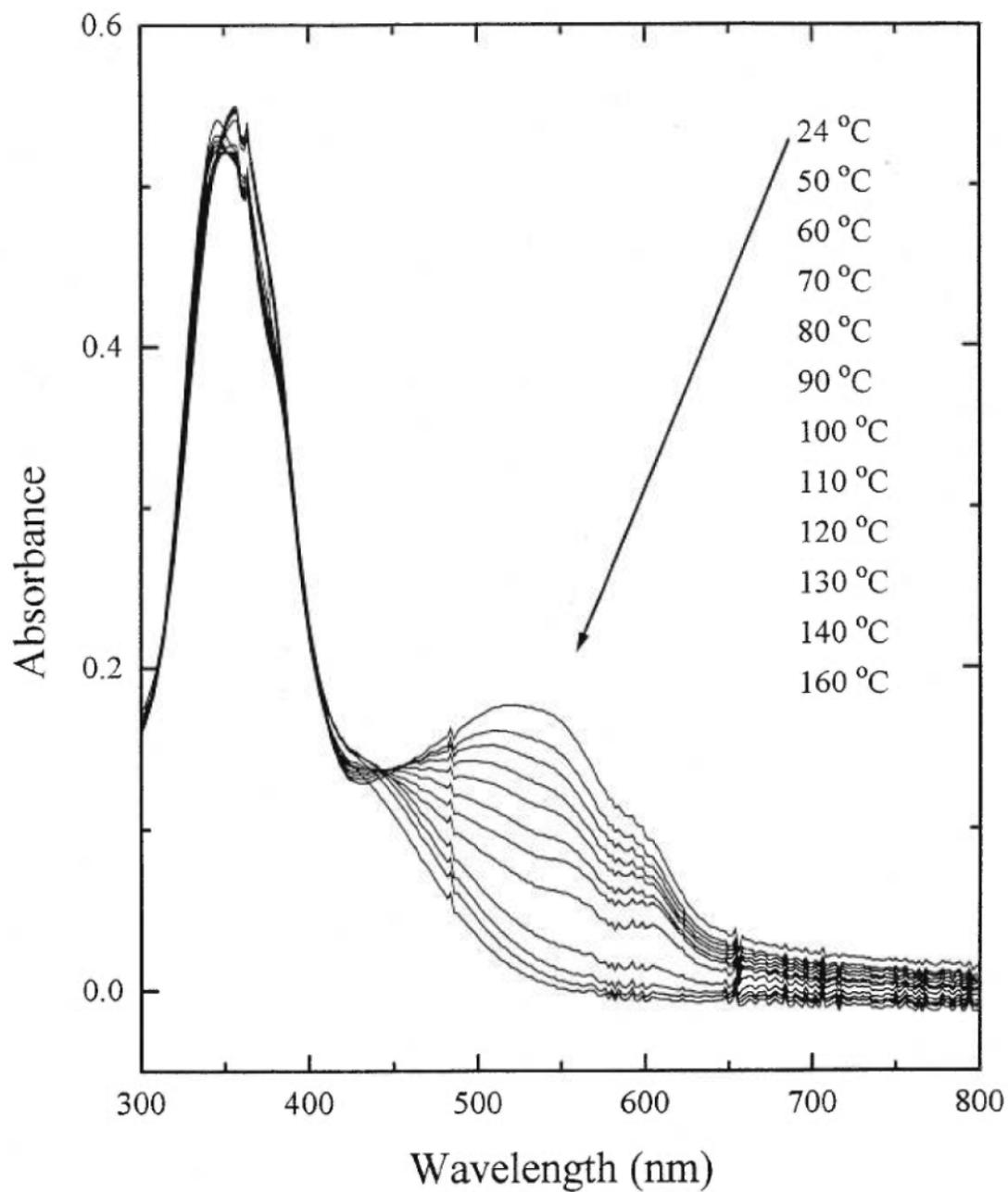


Figure 3.8 UV-visible absorption spectra of polymer, P3C, as a function of temperature, in the solid state.

3.5 Conclusions

Azobenzene-substituted polythiophenes have revealed a novel reversible dual photochromic behaviour where the photoisomerization of the side chains leads to a change of the UV-visible absorption bands of both the side chains and the main chain. This dual photochromic effect does not seem to depend upon the distance between the photoactive units and the backbone and has been observed both in solution and in the solid state. These results combined with our previous studies on ionochromic and biochromic poly(3-alkoxy-4-methylthiophene)s seem to indicate that many external stimuli could be used to induce a conformational transition of the conjugated backbone and correlated optical changes. Moreover, the presence of a cooperative effect could lead to an amplification mechanism and, therefore, could be useful to develop highly sensitive photochromic or affinitychromic materials.

3.6 References

- 1) Roncali, J., *Chem. Rev.*, 92, 711(1992). Schopf, G., Kossmehl, G., *Adv. Polym. Sci.*, 129, 1 (1997).
- 2) Rughooputh, S.D.D.V., Hotta, S.; Heeger, A.J., Wudl, F., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 25, 1071 (1987). Inganäs, O., Salaneck, W.R., Osterholm, J.E., Laakso, J., *Synth. Met.*, 22, 395 (1988). Yoshino, K., Nakajima, S., Onada, M., Sugimoto, R., *Synth. Met.*, 28, C349 (1989). Roux, C., Leclerc, M., *Macromolecules*, 25, 2141 (1992).
- 3) Patel, G.N., Chance, R.R., Witt, J.D., *J. Chem. Phys.*, 70, 4387 (1979). Wenz, G., Muller, M.A., Schmidt, M., Wegner, G., *Macromolecules*, 17, 837 (1984). Lim, K.C., Heeger, A.J., *J. Chem. Phys.*, 82, 522 (1985). Taylor, M.A., Odell, J.A., Batchelder, D.N., Campbell, A.J., *Polymer*, 31, 1116 (1990). Rabolt, J.F., Hofer, D., Miller, R.D., Fickes, G.N., *Macromolecules*, 19, 611 (1986). Lovinger, A.J., Schilling, F.C., Bovey, F.A., Zeigler, J.M., *Macromolecules*, 19, 2657 (1986).
- 4) Inganäs, O. *Trends Polym. Sci.*, 2, 189 (1994). Sandman, D.J., *Trends Polym. Sci.*, 2, 44 (1994).
- 5) Roux, C., Bergeron, J.Y., Leclerc, M., *Makromol. Chem.*, 194, 869 (1993). Faïd, K., Fréchette, M., Ranger, M., Mazerolle, L., Lévesque, I., Leclerc, M., Chen, T.A., Rieke, R.D., *Chem. Mater.*, 7, 1390 (1995). Leclerc, M., Fréchette, M., Bergeron, J.Y., Ranger, M., Lévesque, I., Faïd, K., *Macromol. Chem. Phys.*, 197, 2077 (1996).

- 6) McCullough, R.D., Williams, S.P., *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 11608 (1993).
Marsella, M.J., Swager, T.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 12214 (1993).
Lévesque, I., Leclerc, M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2293 (1995).
Lévesque, I., Leclerc, M., *Chem. Mater.*, 8, 2843 (1996).
- 7) Faïd, K., Leclerc, M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2761 (1996).
- 8) Maxein, G., Zentel, R., *Macromolecules*, 28, 8438 (1995).
- 9) Xie, S., Natansohn, A., Rochon, P., *Chem. Mater.*, 5, 403 (1993). Pieroni, O.,
Ciardelli, F., *Trends Polym. Sci.*, 3, 282 (1995). Chen, S.A., Liao, C.S.,
Makromol. Chem., Rapid Commun., 14, 69 (1993). Luzatti, S., Viera, W.,
Catellani, M., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 413, 659 (1996).
- 10) Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry, 4th edition, Longman,
London, pp. 715-716 (1978).
- 11) Zotti, G., Gallazzi, M.C., Zerbi, G., Meille, S.V., *Synth. Met.*, 73, 217 (1995).
- 12) Reck, B., Ringsdorf, H., *Makrom. Chem., Rapid Commun.*, 7, 397 (1986).
- 13) Bailey, J., Fujiwara, E., *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 165 (1955).
- 14) Barbarella, G., Zambianchi, M., *Tetrahedron*, 50, 11249 (1994).
- 15) Daoust, G., Leclerc, M., *Macromolecules*, 24, 455 (1991).

CHAPITRE 4

PHOTO- AND ELECTROCHEMICALLY-INDUCED CHROMISM IN A POLYTHIOPHENE DERIVATIVE BEARING AN AZOBENZENE SIDE CHAIN.*

* Lévesque, I. , Leclerc, M., *Adv. Mater.*, soumis pour publication.

4.1 Abstract

Cast and Langmuir-Blodgett thin films of poly{3-[[[(4-(4'-ethoxyphenyl)azo)phenoxy)ethyl)ethoxyethoxyethoxy]oxy]-4-methylthiophene} have been prepared. Both films show dual photochromic effects upon UV irradiation, which could be related to conformational transition of the backbone induced by the trans-cis isomerization of the azobenzene moieties. These effects can be also observed by the means of cyclic voltammetry, the non-planar form of the polythiophene exhibiting a higher oxidation potential. The oxidation and reduction of the polymer allows a rapid return to its original conformation.

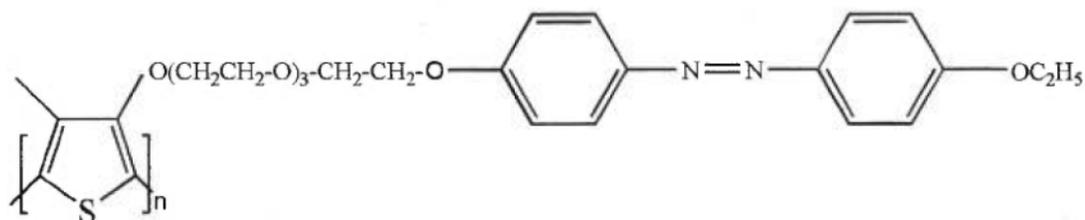
4.2 Introduction

Polythiophenes are known for their excellent conducting properties in the doped state ⁽¹⁾. Addition of various side chains have also allowed interesting chromic effects in the neutral form such as thermochromism, solvatochromism, piezochromism, ionochromism, and even biochromism ⁽²⁻¹⁶⁾. These chromic transitions have been related to a planar/non-planar transition of the thiophene backbone which seem to be ruled by the nature of the side chains and the interactions between them ^(4, 5), a disordering of the side chains leading to a twisting of the thiophene units. Recently, polythiophene derivatives bearing photo-isomerizable

azobenzene side chains have been developed^(15, 17-19). Upon irradiation, isomerization of the azobenzene moieties take place⁽²⁰⁻²¹⁾. A dual photochromism is present in these regioregular polythiophene derivatives where the isomerization of the photoactive side chains not only modifies their own UV-visible absorption but also induces a modification of the optical features associated with the conjugated backbone⁽²²⁾. It is believed that the isomerization reaction induces a disordering of the side chains which is responsible for the change of the conformation of the thiophene backbone. In the present work, the isomerization of the azobenzene moiety in thin films (cast from a solution or Langmuir-Blodgett films) of poly{3-[[[(4'-ethoxyphenyl)azo)phenoxy)ethyl)ethoxyethoxyethoxy)oxy]-4-methylthiophene} has been investigated. The return to the original state is thermally induced, but with a very slow kinetics (> 24 hrs) in the dark. By the means of electrochemistry, it is possible to drive the reverse reaction more rapidly. These results could lead to interesting properties for molecular switching devices.

4.3 Results and discussion

The polymer studied was poly{3-[[[(4'-ethoxyphenyl)azo)phenoxy)-ethyl)ethoxyethoxyethoxy)oxy]-4-methylthiophene} (P3C), (Scheme I), prepared by chemical polymerization, as previously described^(22, 23). The polymer has an average molecular weight (M_w) of 7.5×10^4 against polystyrene standards, with a polydispersity index of 1.6. The polymer is soluble in common organic solvents such as chloroform and tetrahydrofuran. NMR characterization has revealed a head-to-tail



Scheme I

content above 95%. This polymer exhibits a thermochromic and a photochromic behavior in the solid state as well as in solution ⁽²²⁾.

On Figure 4.1a, one can see that the UV-visible spectrum at room temperature of a thin cast film of the polymer shows an absorption maximum near 545 nm, related to a highly conjugated (planar or nearly planar) conformational structure of the thiophene backbone. There is also a vibronic peak around 590 nm. Moreover, an intense absorption band, related to the trans form of the azobenzene substituents, appears near 346 nm. Upon irradiation at 350nm (Figure 4.1b), this absorption peak disappears at the expense of two new absorption bands around 310 and 460 nm, which are characteristic of the cis isomer of the azobenzene moieties. In addition, the intensity of the absorption bands (500-600 nm) due to the conjugated form of the thiophene backbone decreases which, on the basis of previous studies ⁽²²⁾, should be accompanied by the growth of a new absorption peak around 460 nm (which is added to the absorption band of the $n-\pi^*$ transition of the cis configuration of the azobenzene substituent). Similar results have been previously reported but, in the

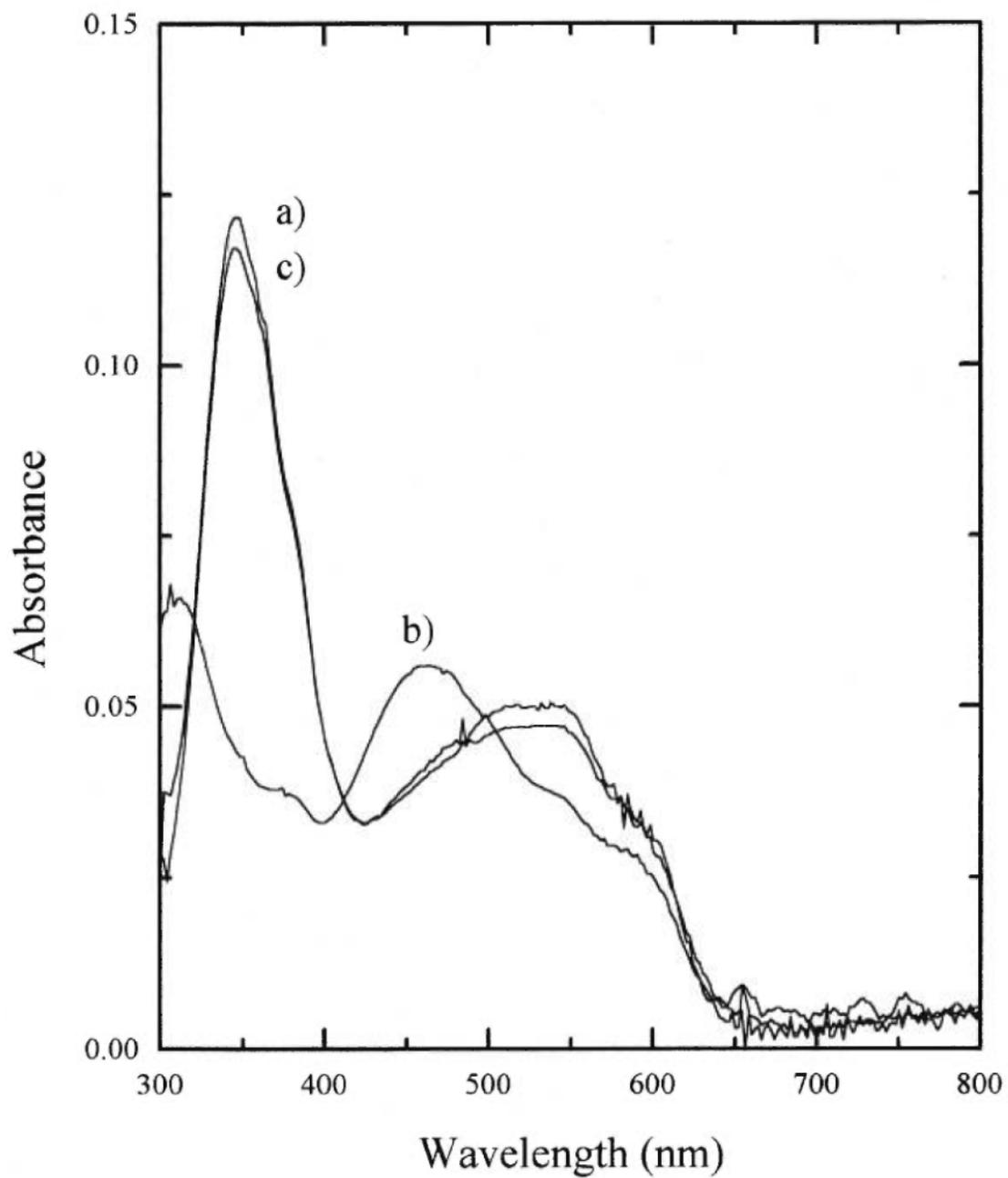


Figure 4.1 UV-visible absorption spectra of a thin cast film of P3C: a) before irradiation, b) after irradiation, c) after oxidizing and reducing cycle.

present study, all solid-state measurements have been performed in an electrochemical cell on thin films deposited on ITO-coated glass electrode in contact with acetonitrile. It is believed that the contact of the thin films with acetonitrile may swell the polymer and that can explain why the extent of the photochromic effect is more pronounced in this experiment than in previous studies⁽²²⁾ on dry thin films. In the dark, this yellow form of the polymer is stable for hours but as shown in Figure 4.1c, the initial UV-visible spectrum of the polymer can be recovered after a redox process. This treatment was made in order to reverse the conformation change in the polymer backbone, by forcing it (in the oxidized state) to adopt a planar conformation. It can be observed in the UV-visible spectrum that both the polymer backbone and the azobenzene side chains return to their original state. This last result can be surprising since the oxidation of the polymer should not, in principle, induce a cis-trans isomerization reaction on the azobenzene moiety. However, similar effects have been also observed by Enomoto *et al.*⁽²⁴⁾ on Langmuir-Blodgett films of azobenzene derivatives. Their conclusions are that the isomerization of the azobenzene moieties is electrostatically-induced due to the applied potential.

Figure 4.2 shows two cyclic voltammograms related to the two conformations of the polymer cast film, before irradiation (violet) and after irradiation (yellow). The oxidation peak of the highly conjugated form (violet) is around 0.65 V vs Ag/AgCl with a pre-peak around 0.40 V. This pre-peak has been already seen in other poly(3-alkoxy-4-methylthiophene)s⁽²⁵⁾ but is not yet well understood. After irradiation, these peaks are shifted by about 100 mV characteristic of the yellow form of the

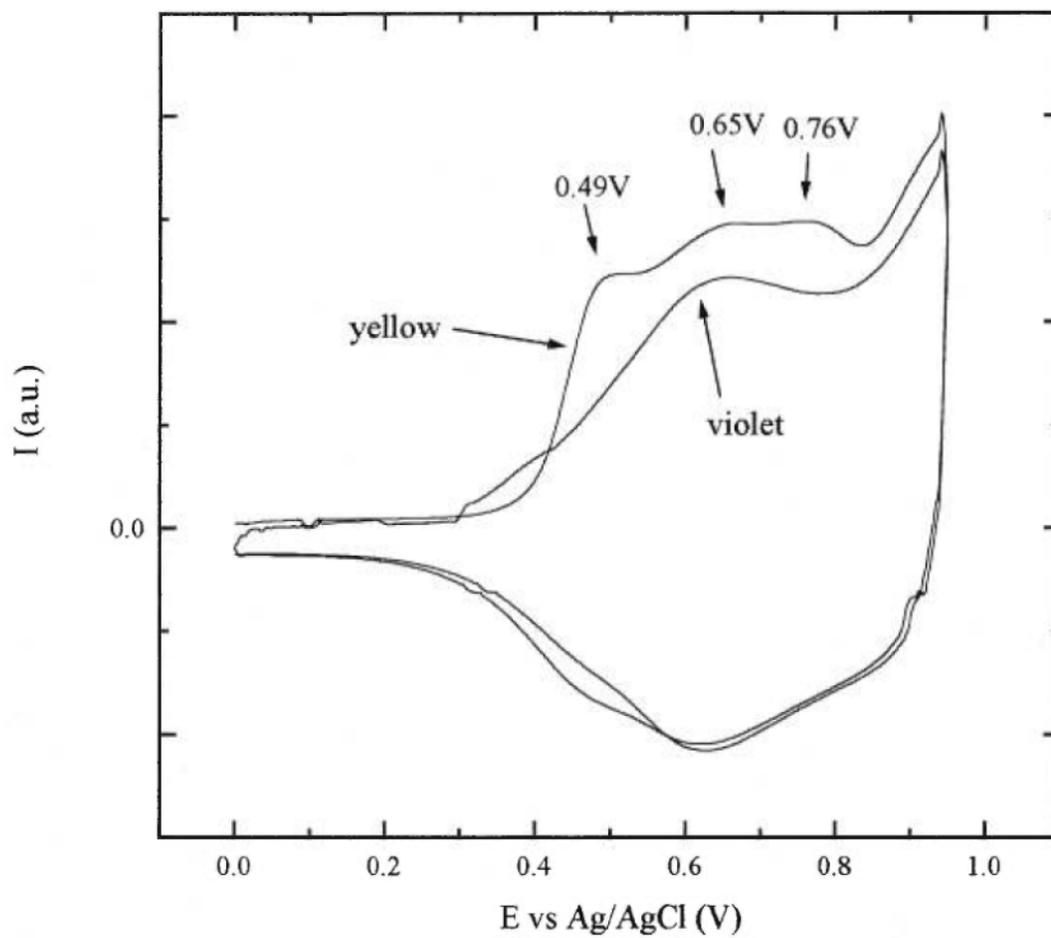


Figure 4.2 Cyclic voltammograms of P3C thin cast film on ITO substrate, before (violet) and after irradiation (yellow), in 0.1M Bu_4NPF_6 , in acetonitrile.

polymer. These oxidation peaks at higher potentials are due to the less conjugated form of the thiophene backbone (yellow). In Figure 4.1, it has been shown that the UV irradiation does not induce a complete change of the conformation of the backbone, since the absorption band associated with the conjugated form is still present. A similar behavior can be observed in the cyclic voltammograms, where the peak related to the conjugated form (violet) is still present after irradiation. After a first oxidation process, the polymer shows the cyclic voltammogram of the violet form, as well as its UV-visible spectrum (Figure 4.1c). The reversible oxidation allows the polymer to return immediately to its original state, while with no electrochemical treatment, the original conformation of the polymer is recovered after more than one day.

Similar results have been observed with Langmuir-Blodgett films. As shown in Figure 4.3, the polymer shows a stable isotherm with an extrapolated area per repeat unit of 72 \AA^2 . 11 Monolayers have been transferred on indium tin oxide (ITO) substrate, by Z-type deposition at a dipping pressure of 14 mN m^{-1} . The transfer ratio was about 0.8. This Langmuir-Blodgett film exhibits similar optical features as those of thin cast films, before, after irradiation and after electrochemical treatment. Figure 4.4 shows the cyclic voltammograms of a Langmuir-Blodgett thin film. In these cyclic voltammetry experiments, one can see again the presence of the peaks related to the violet form after irradiation. We can also note that in the UV-visible spectra, the bands due to the conjugated backbone are still present even after irradiation, indicating a partial modification of the backbone conformation.

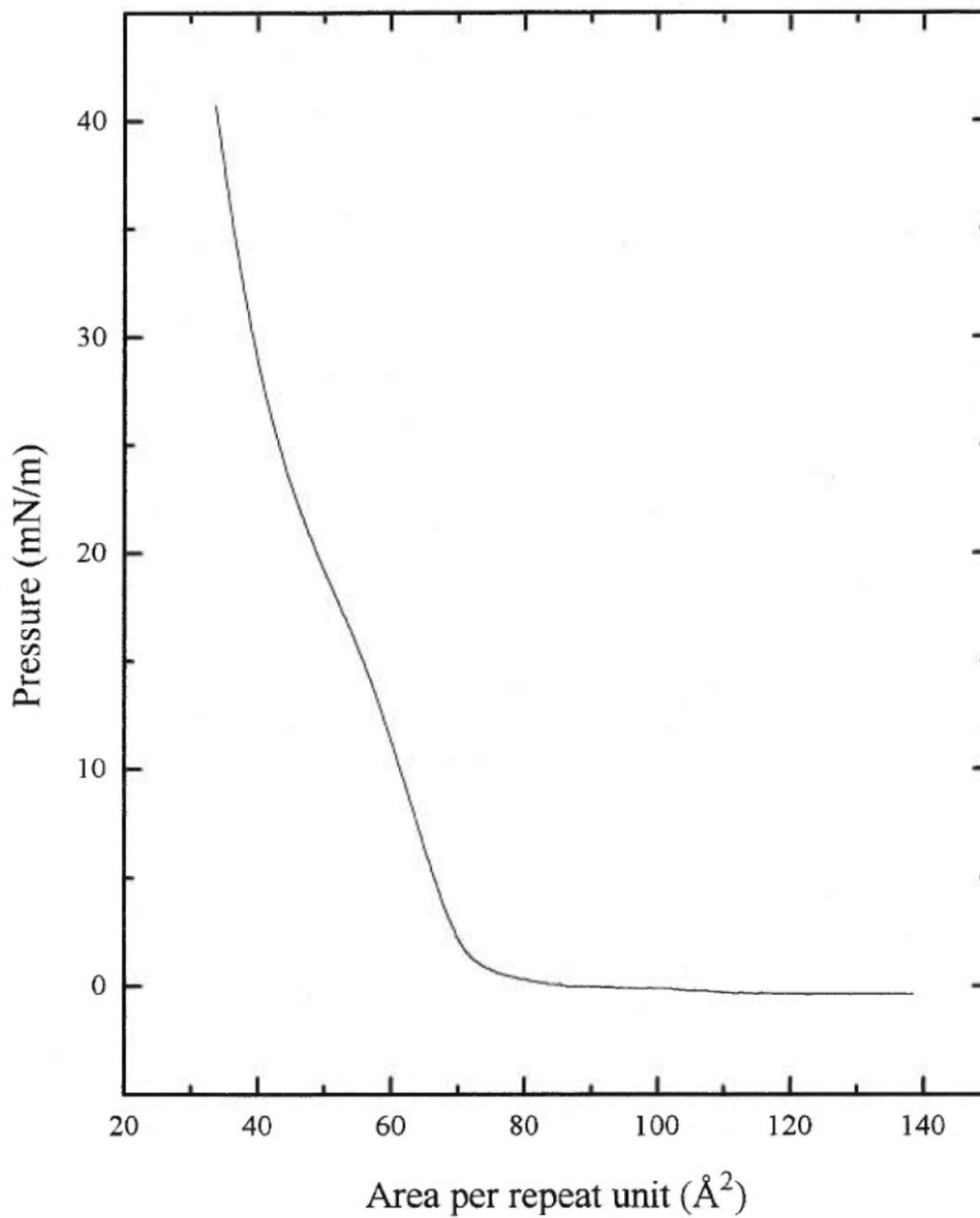


Figure 4.3 Surface pressure vs. area per repeating unit isotherm at 4.5 °C, for P3C.

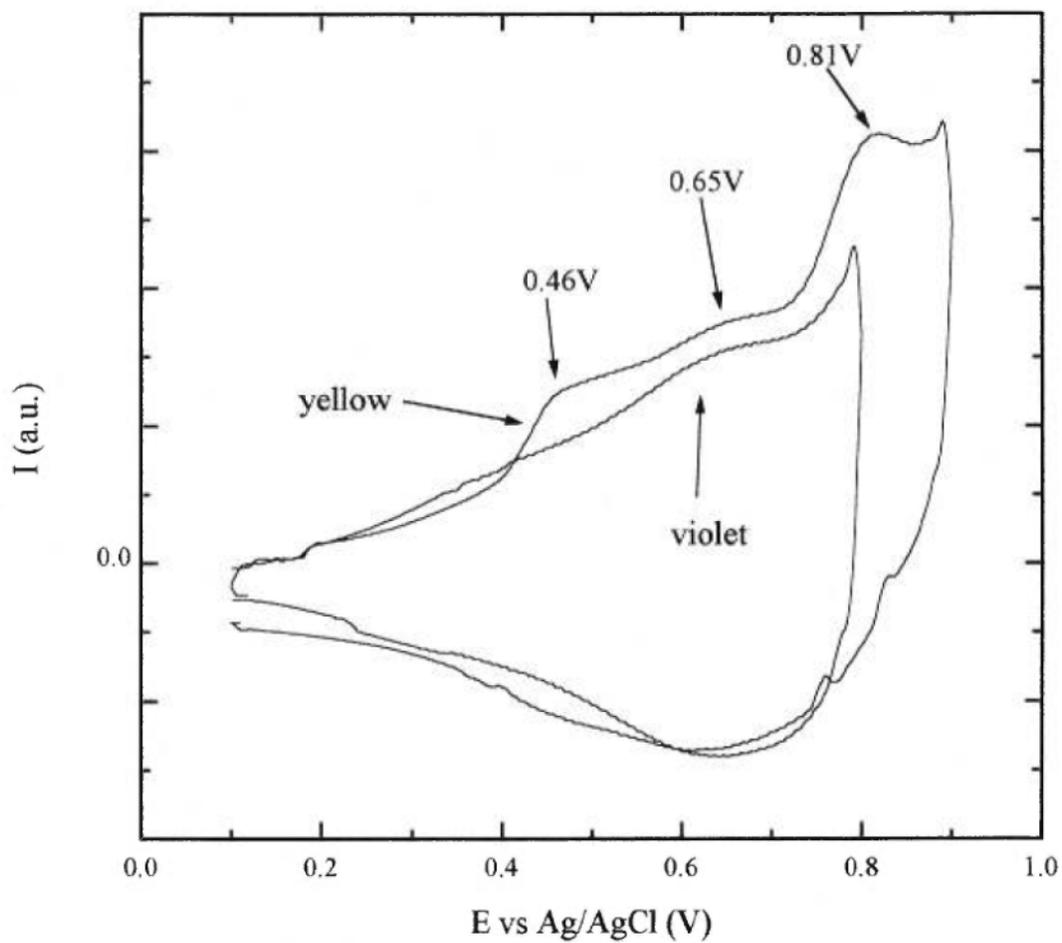


Figure 4.4 Cyclic voltammograms of P3C Langmuir-Blodgett film on ITO substrate, before (violet) and after irradiation (yellow), in 0.1M Bu_4NBF_4 , in acetonitrile.

In conclusion, all the results show that reversible isomerization of the azobenzene moieties takes place both in thin cast and Langmuir-Blodgett films. Upon irradiation, these films show a partial conformational transition from a mostly planar thiophene backbone to a less conjugated structure. This change can be seen in the UV-visible and cyclic voltammetry measurements. The electrochemical measurements show that a more twisted conformation of the polymer backbone is present after irradiation, and that oxidation allows the polymer to return in a more energetically stable state, along with the cis-trans isomerization of the azobenzene moieties. These results are promising for the development of molecular switching devices.

4.4 Experimental part

Thin films were cast on ITO coated glass electrodes (Applied Films Co.) from a chloroform solution. Langmuir-Blodgett experiments were performed on a KSV 3000 instrument. For these experiments, 100 μL of a 0.484 mg/mL solution of poly[3-((6-(4-((4'-ethoxyphenyl)azo)phenoxy)ethyl)Tri(ethoxy)oxy)-4-methylthiophene)]⁽²²⁾ was spread on the water surface, to form a stable monolayer at the air-water interface. The isotherm was obtained at 4.5 °C, using a 10 mm/min speed for the barriers. UV-visible spectra were obtained using a Hewlett-Packard diode-array spectrophotometer (Model 8452A). The photochromic experiments were carried out

using a Xe lamp (150W, ICL LX-150 UV) as the source. The light was filtered by passing through a CuSO_4 solution and an UG1 filter (Schott), to get a maximum of emission at 350 nm. Cyclic voltammograms were recorded at a scan rate of 100 mV/s in solutions of 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate (Aldrich) (cast thin films) in acetonitrile or tetrabutylammonium tetrafluoroborate (Aldrich) (Langmuir-Blodgett films) in acetonitrile. All potentials are relative to a silver/silver chloride electrode. The working electrode was indium tin oxide (ITO)-coated glass electrode and the auxiliary electrode was a platinum foil. The cyclovoltammograms were obtained using a Potentiostat/Galvanostat EG&G Princeton Applied Research (Model 273). The UV-visible absorption and the cyclic voltammetry experiments were performed in the dark.

4.5 References

- 1) Skotheim, T.A., Ed., Handbook of conducting polymers, Marcel Dekker, New-York (1986).
- 2) Rughooputh, S.D.D.V., Hotta, S., Heeger, A.J., Wudl, F., *J. Polym. Sci., Part B., Polym. Phys.*, 25, 1071 (1987).
- 3) Ingnas, O., Salaneck, W.R., Osterholm, J.-E., Laakso, J., *Synth. Met.*, 22, 395 (1988).
- 4) Faïd, K., Fréchet, M., Ranger, M., Mazerolle, L., Lévesque, I., *Chem. Mater.*, 7, 1390 (1995).
- 5) Roux, C., Leclerc, M., *Macromolecules*, 25, 2141 (1992).
- 6) Ingnäs, O., *Trends Polym. Sci.*, 2, 189 (1994).
- 7) Yoshino, K., Nakajima, S., Onoda, M., Sugimoto, R., *Synth. Met.*, 28, C349 (1989).
- 8) Iwasaki, K., Fujimoto, H., Matsuzaki, S., *Synth. Met.*, 63, 101 (1994).
- 9) Harrah, L.A., Ziegler, J.M., *ACS Symp. Ser.*, 358, 452 (1987).
- 10) McCullough, R.D., Williams, S.P., *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 11608 (1993).
- 11) Marsella, M.J., Swager, T.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 12214 (1993).
- 12) Marsella, M., T.M., Newland, R., Carroll, P.J., Swager, T.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 9842 (1995).
- 13) Lévesque, I., Leclerc, M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2293 (1995).
- 14) Lévesque, I., Leclerc, M., *Chem. Mater.*, 8, 28443 (1996).

- 15) Lévesque, I., Leclerc, M., *Synth. Met.*, 84, 203 (1997).
- 16) Faïd, K., Leclerc, M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2761 (1996).
- 17) Chen, S.A., Liao, C.S., *Makromol. Chem., Rapid. Commun.*, 14, 69 (1993).
- 18) Chen, S.A., Liao, C.S., *Synth. Met.*, 55, 4950 (1993).
- 19) Luzatti, S., Viera, W., Catellani, M., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 413, 659 (1996).
- 20) Pieroni, O., Ciardelli, F., *Trends Polym. Sci.*, 3, 282 (1995).
- 21) Xie, S., Natansohn, A., Rochon, P., *Chem. Mater.*, 5, 403 (1993).
- 22) Lévesque, I., Leclerc, M., *Macromolecules*, 30, 4347 (1997).
- 23) Daoust, G., Leclerc, M., *Macromolecules*, 24, 455 (1991).
- 24) Enomoto, T., Hagiwara, H., Tryk, D.A., Liu, Z.-F., Hashimoto, K., Fujushima, A., *J. Phys. Chem. B.*, 101, 7422 (1997).
- 25) Guay, J., Diaz, A.F., Bergeron J.-Y., Leclerc, M., *J. Electroanal. Chem.*, 361, 85 (1993).

CHAPITRE 5

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DU POLY[3-(ω -(2-(1,4,7,10-TÉTRAOXACYCLODODÉCANE))- MÉTHOXYHEXYLOXY)-4-MÉTHYLTHIOPHÈNE]

5.1 Introduction

Les polymères conjugués (polythiophène, polypyrrrole, polyacétylène, etc.) sont bien connus en tant que conducteurs électroniques lorsqu'ils sont dopés ^(1, 2). Cependant, ils sont souvent rigides, peu solubles et infusibles. L'ajout de substituants flexibles a permis d'améliorer ces propriétés, donc de faciliter la mise en oeuvre de ces polymères ^(3, 4). Pour les polythiophènes, le développement de nouveaux dérivés a permis de découvrir plusieurs propriétés optiques telles que le thermochromisme, le solvatochromisme, et le piézochromisme, l'ionochromisme, le photochromisme et même le biochromisme ⁽⁵⁻¹¹⁾. Ces effets chromiques semblent reliés à un changement de conformation de la chaîne principale pouvant posséder une structure plane ou non plane ⁽¹²⁾. Il se produit en fait un changement de la longueur de conjugaison résultant en une variation de l'absorption, due à la transition π - π^* , dans le domaine de l'UV-visible. D'autre part, les effets chromiques semblent être directement reliés à l'organisation dans les chaînes latérales. En effet, la position ainsi que l'encombrement stérique semblent être des facteurs importants régissant la nature de la transition chromique ^(5, 13-15). Des études ont même démontré que les ions permettaient d'induire du désordre dans les chaînes latérales et imposaient ainsi un changement de conformation de la chaîne principale ^(8, 9, 16, 17).

En effet, le pouvoir complexant de chaînes latérales spécifiques comprenant des motifs oligo(oxyéthylène) ou éther-couronnes peut entraîner une modification de

la conformation de la chaîne principale et ainsi permettre la détection visuelle de certains ions. Il semblerait alors que des interactions non covalentes soient en cause, permettant quand même une certaine mobilité des cations. Ces propriétés complexantes pourraient être exploitées en vue d'applications futures dans des batteries au lithium, dans lesquelles les dérivés des polythiophènes serviraient de conducteurs mixtes. Il serait d'autant plus intéressant de développer des polymères possédant des propriétés conductrices ioniques, de par leur sélectivité aux ions alcalins via leurs chaînes latérales. Dans ce chapitre, un nouveau dérivé du polythiophène constitué d'une chaîne latérale comportant un éther-couronne en bout de chaîne, est étudié. Ce dérivé devrait complexer spécifiquement les ions lithium et ainsi mener à un polymère potentiellement conducteur ionique, en plus d'être conducteur électronique de par sa chaîne principale constituée d'unités thiophène. Ceci permettrait en fait de fabriquer des piles entièrement constituées de polymères, donc légères. De plus, le fait d'utiliser le même matériau en tant qu'électrode et électrolyte permettrait l'élimination des problèmes interfaciaux ^(18,19). Toutefois, la présente étude se limite à la caractérisation des propriétés optiques qui permettront de comprendre l'effet de ce type de substituant sensiblement encombrant sur la conformation de la chaîne principale conjuguée.

5.2 Partie expérimentale

La synthèse du 3-(ω -(2-(1,4,7,10-tétraoxacyclododécane))méthoxy-hexyloxy)-4-méthylthiophène est détaillée dans l'annexe B. Elle a été effectuée selon la méthode décrite par Bäuerle *et al.* ⁽²⁰⁾. Il s'agit d'un couplage en phase hétérogène, par déshalogénéation du dérivé halogéné du thiophène, le 3-((6-bromohexyl)oxy)-4-méthylthiophène et le 1-méthanol-12-couronne-4 (Aldrich). Tel que représenté sur la figure 5.1, on peut voir que le 3-((6-bromohexyl)oxy)-4-méthylthiophène est obtenu à partir du dérivé chloré, dont la synthèse est décrite au chapitre 3. Un mélange des dérivés chlorés et bromés est obtenu, et une distillation est effectuée. Après cette purification, on obtient un mélange de dérivés chloré et bromés, avec cependant une plus forte concentration en dérivé bromé. D'après les analyses RMN ¹H, la proportion de dérivé bromé est d'environ 75%. Le dérivé bromé est utilisé sans purification ultérieure, sachant que le dérivé chloré sera probablement moins réactif que le dérivé bromé, mais ne sera pas nuisible à la réaction suivante. Le dérivé bromé du thiophène est tout d'abord solubilisé dans le benzène. Une solution aqueuse basique de NaOH 50% est ajoutée, dans laquelle l'éther couronne sera additionné goutte à goutte pour former un alcoolate de couleur blanchâtre. La réaction entre les deux espèces peut avoir lieu grâce à l'agitation vigoureuse dans le ballon réactionnel mais aussi grâce à la présence d'un catalyseur spécifique aux phases hétérogènes, l'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium (TBAHS, Fluka). Le mélange réactionnel est ensuite chauffé à 70°C, et l'avancement de la réaction est

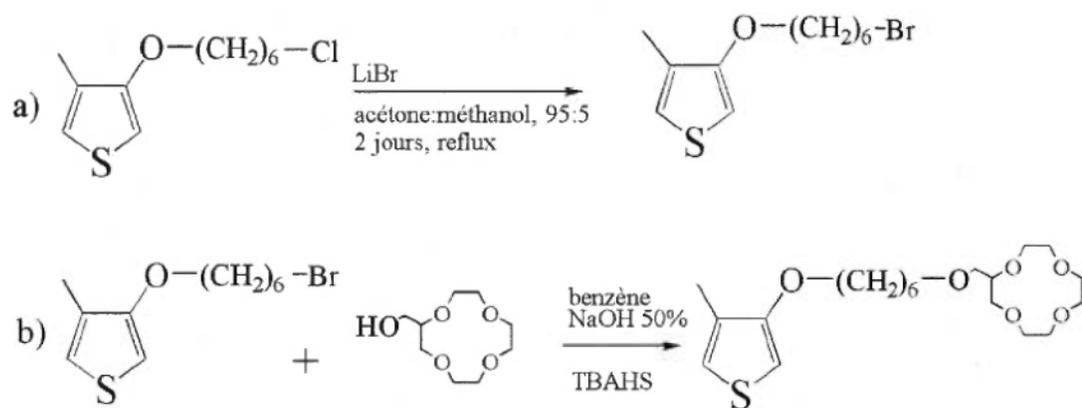


Figure 5.1 Synthèse du 3-(ω -(2-(1,4,7,10-tétraoxacyclododécane))méthoxyhexyloxy)-4-méthylthiophène.

suiwi sur plaque chromatographique. La réaction est complétée après deux jours. Le produit est ensuite purifié par chromatographie sur gel de silice. Le spectre RMN ^1H (voir Annexe C, figure C.5a) montre bien la présence de pics dus aux atomes d'hydrogène de la région aliphatique entre 1,46 et 2,09 ppm, et un multiplet dû aux atomes d'hydrogène de l'éther-couronne entre 3,38 et 3,93 ppm. De plus, on peut distinguer la présence des deux atomes d'hydrogène sur le cycle thiophène dans la région aromatique entre 6,13 et 6,83 ppm. Le spectre RMN ^{13}C (voir Annexe C, figure C.5b) nous montre aussi les différents types d'atomes de carbone, puisque les atomes de la région aliphatique donnent un signal entre 12,56 et 29,44 ppm, les atomes à proximité de l'éther-couronne donnent un signal entre 69,71 et 78,54 ppm, tandis que les atomes de la région aromatique se situent plutôt entre 95,78 et 156,10 ppm. Ce monomère pur est ensuite polymérisé chimiquement dans le chloroforme, en présence de FeCl_3 ⁽²¹⁾.

5.3 Méthodes physiques

Les spectres RMN ont été effectués sur des appareils Bruker AMX 300 et Bruker ARX 400. Les analyses d'analyse enthalpique différentielle ont été effectuées sur un appareil d'analyse thermique TA Instruments (modèle 2910), calibré à l'indium ultrapur ($T_{\text{fus}} = 156,6 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta H_{\text{fus}} = 28,4 \text{ Jg}^{-1}$). Les spectres d'absorption dans l'UV-visible ont été enregistrés sur un spectrophotomètre de type Hewlett-Packard avec un

détecteur à diodes (modèle 8452A). Afin de varier la température des échantillons à l'état solide, une unité de contrôle de température a été utilisée, et celle-ci permettait d'obtenir des températures allant de 25 à 200 °C. Pour la variation de la température des solutions, entre 15°C et 70°C, une circulation d'eau dont la température était contrôlée par un bain thermostaté permettait de maintenir la température adéquate. L'erreur sur la température pour les deux types de dispositifs, était d'environ ± 2 °C. Pour les mesures d'absorption UV-visible à l'état solide, le polymère a été dissout dans le chloroforme, puis une goutte de cette solution concentrée fut simplement étendue sur une lame de quartz. Pour les mesures en solution dans l'acétonitrile, le polymère a été dissout dans ce solvant en chauffant, puis refroidi à température ambiante. Les spectres de diffraction des rayons-X ont été enregistrés à l'aide d'un compteur à scintillation. La radiation utilisée provenait de la raie $K\alpha$ du cuivre, filtrée au nickel, générée à l'aide d'un générateur à anode rotative de type Rigaku (Rotaflex RU200). La collimation a été effectuée à de grands angles à l'aide d'une fente Soller et d'un trou de 1,0 mm. Le contrôle de la température a été effectué à l'aide d'un four constitué d'un bloc de cuivre muni de fenêtres en Mylar, et refroidi par une circulation d'eau.

5.4 Résultats et discussion

5.4.1 Caractérisation RMN

Le polymère obtenu étant particulièrement soluble dans le chloroforme, les spectres RMN ont pu être obtenus. La figure 5.2 représente le spectre RMN ^1H du poly[3-(ω -(2-(1,4,7,10-tétraoxacyclododécane))méthoxyhexyloxy)-4-méthylthiophène] (PCMT). On peut constater l'absence des pics caractéristiques de bouts de chaînes dans la région aromatique, comme on peut s'y attendre pour un polymère de masse moléculaire élevée. D'après des études antérieures ⁽¹³⁾, on peut affirmer que le degré de polymérisation est supérieur à 25. La valeur exacte de la masse molaire n'a cependant pas pu être déterminée par GPC (chromatographie d'exclusion stérique), puisque le polymère semblait adhérer de façon trop importante aux colonnes. Les signaux obtenus dans la région aliphatique sont caractéristiques du substituant aliphatique suivi d'un éther-couronne, où les protons sont plus déblindés dus aux atomes d'oxygène. La figure 5.3 représente le spectre ^{13}C , sur lequel on peut constater la présence de quatre pics distincts dans la région aromatique. Cela signifie qu'il n'y a que quatre atomes de carbone non équivalents sur les unités thiophènes, ce qui démontre bien la régiorégularité tête-queue dans le couplage ^(5, 15, 21, 22).

5.4.2 État solide

Le polymère synthétisé forme un film souple, violet à température ambiante.

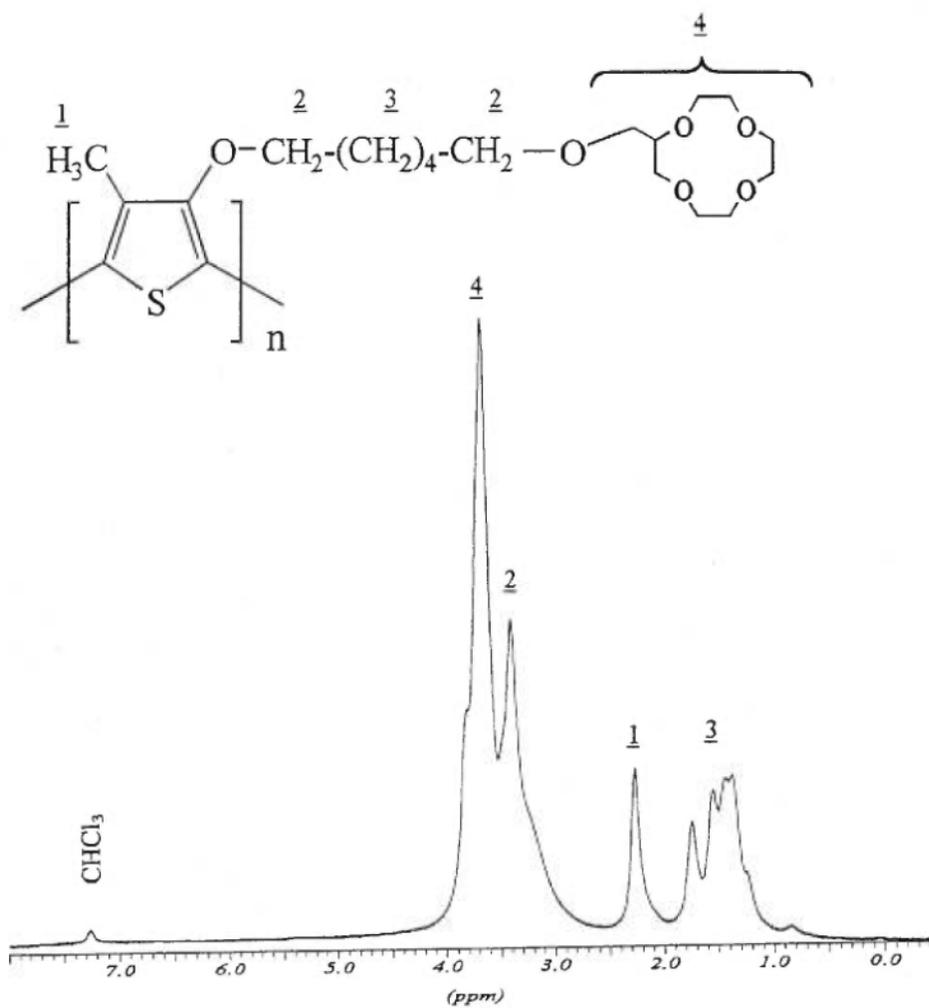


Figure 5.2 Spectre RMN ^1H (400MHz) du PCMT en solution dans CDCl_3 .

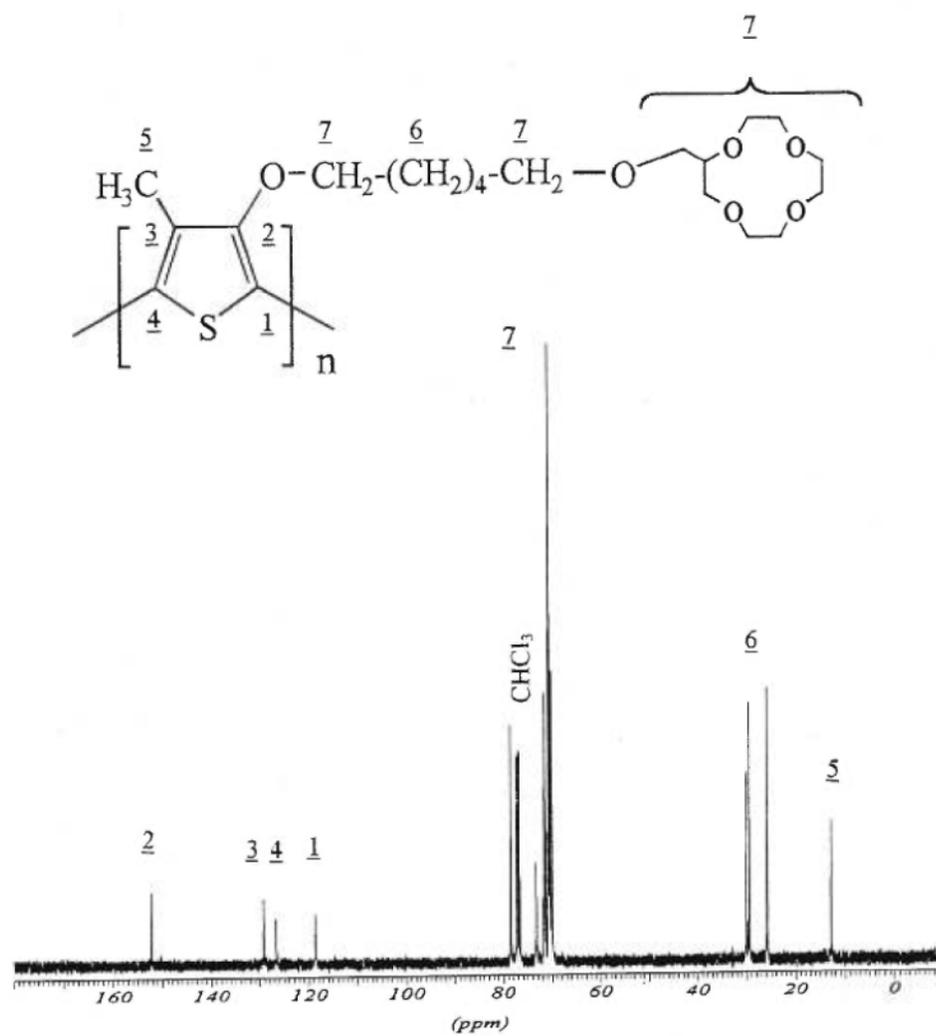


Figure 5.3 Spectre RMN ^{13}C (100MHz) du PCMT en solution dans CDCl_3 .

Comme on peut le constater sur la figure 5.4a, à cette température, il absorbe la lumière visible, et son maximum d'absorption se situe à 542 nm. On note aussi la présence d'un pic vibronique à 586 nm. Les cycles thiophène de la chaîne principale sont alors plans et le polymère possède alors une grande longueur de conjugaison. Lorsque le polymère est chauffé, l'intensité d'absorption à 542 nm diminue graduellement, et on observe un déplacement hypsochrome de λ_{max} qui atteint 434 nm à 90°C, où il paraît alors complètement jaune. On peut justifier ce changement dans l'absorption par le fait que la longueur de conjugaison de la chaîne principale du polymère devient moins grande à mesure qu'il est chauffé. Ceci s'explique par la possibilité pour unités de répétition de faire une rotation les uns par rapport aux autres. On a alors perte de planarité entre les cycles et le recouvrement des orbitales π est moins important. Sur la figure 5.4, on note aussi la présence d'un point isobestique, qui signifie la présence des deux conformations de la chaîne principale, la forme conjuguée violette et la forme non conjuguée, de couleur jaune. Ce point isobestique met en évidence l'équilibre entre ces deux conformations. On a pu voir, dans certains dérivés du polythiophène, que le déplacement hypsochrome était très faible et se produisait en l'absence d'un point isobestique^(5, 14). Ce comportement est observé dans des polythiophènes non régioréguliers, et est dû à la localisation des défauts dans la chaîne principale. Le dérivé synthétisé montre un point isobestique, ce qui signifie que la chauffe permet une délocalisation des défauts structuraux. En effet, une unité non plane entraîne la rotation d'unités adjacentes (effet coopératif).

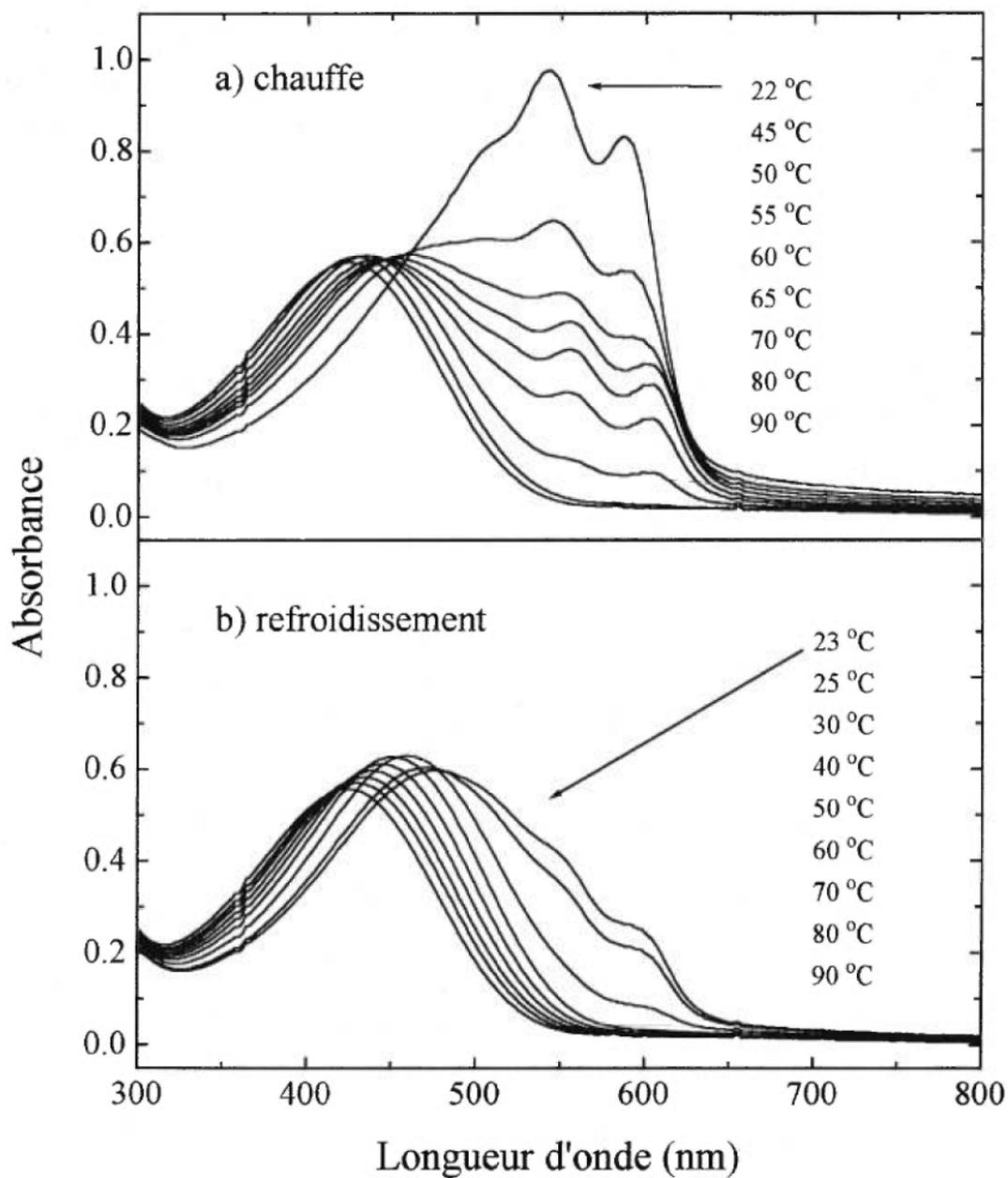


Figure 5.4 Spectres d'absorption UV-visible du PCMT à l'état solide en fonction de la température: a) chauffe, b) refroidissement.

La figure 5.5 nous permet de constater une grande différence entre les spectres UV-visible enregistrés lors de la chauffe, par rapport à ceux enregistrés lors du refroidissement. On peut facilement comparer les résultats obtenus à température de la pièce, et ce, pour le même film de polymère. À l'aide des figures 5.4 et 5.5, on constate que le polymère ne revient pas à son état initial, même après une longue période d'attente à température de la pièce. Il est cependant intéressant de noter qu'en gonflant le polymère avec un non-solvant, de l'acétone, par exemple, il retrouve sa couleur violette initiale. On peut visualiser facilement la non réversibilité du phénomène à l'aide de la figure 5.5, sur laquelle on peut observer les λ_{\max} à 542 nm, à différentes températures, lors de la chauffe et du refroidissement. On note une hystérèse prononcée, ainsi qu'une réversibilité partielle du thermochromisme. Le fait que le réarrangement du polymère puisse être facilité lorsqu'il est gonflé par un solvant permet d'avancer une hypothèse à ce propos. Ce qui empêche le polymère de retrouver sa conformation initiale serait peut-être un problème de trop grande rigidité, ou possiblement de cristallinité, à température de la pièce. Certains polymères tels que le poly(3-(2-méthyl-1-butoxy)-4-méthylthiophène) (résultats non publiés), ont déjà montré cette caractéristique de non réversibilité, et il s'est avéré que la température de transition vitreuse était située autour de la 50-60°C.

L'analyse enthalpique différentielle (DSC) du PCMT pour la première chauffe ($10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$) est représentée sur la figure 5.6a. Le polymère a préalablement été refroidi à partir de la température de la pièce sans contrôle de la vitesse. Cette étude

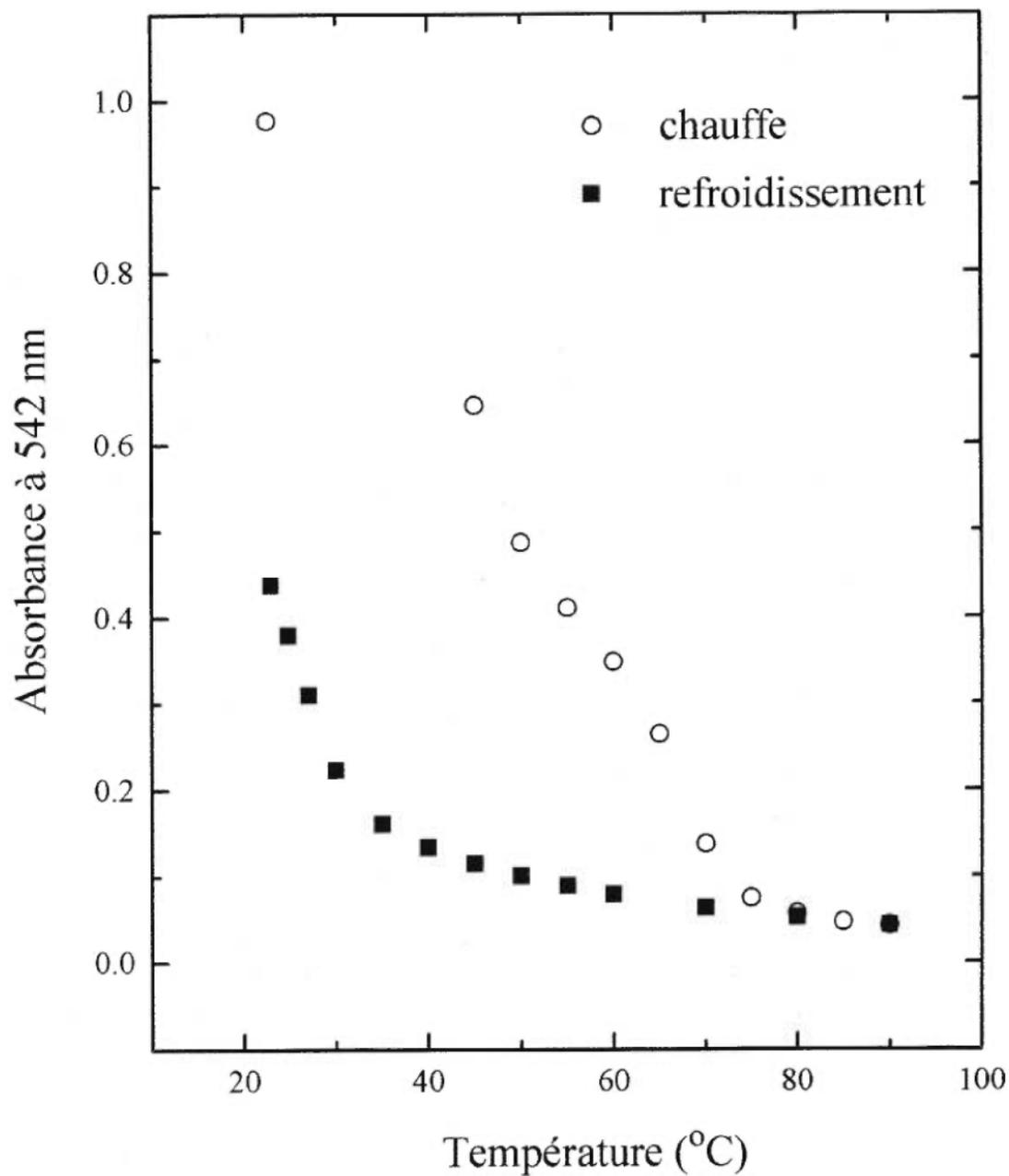


Figure 5.5 Variation de l'absorbance à $\lambda_{\text{max}} = 542$ nm, pour le PCMT à l'état solide en fonction de la température (chauffe et refroidissement).

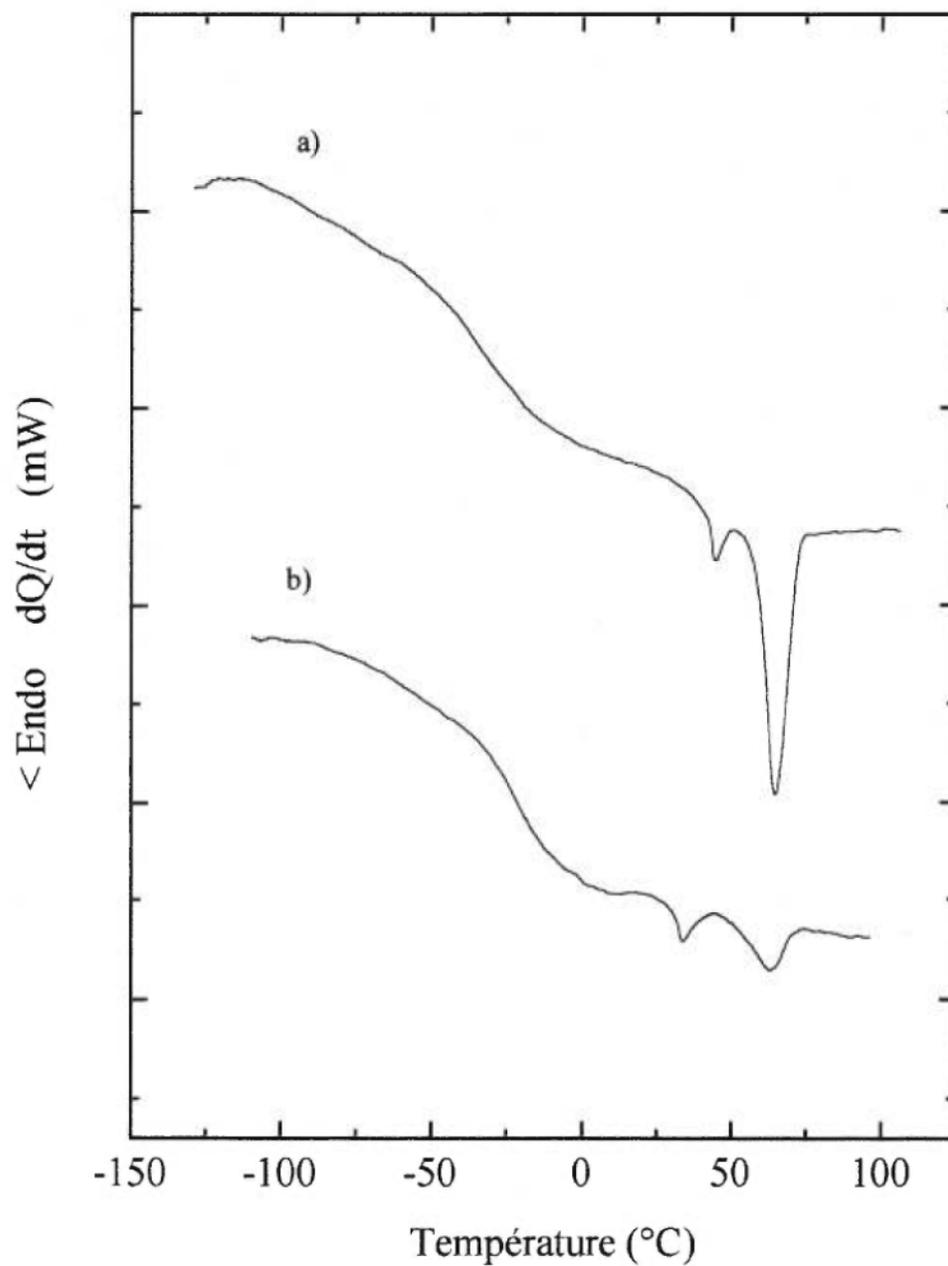


Figure 5.6 Diagramme d'analyse enthalpique différentielle du PCMT en régime de chauffe ($10^{\circ}\text{C min}^{-1}$): a) 1^{ère} chauffe, b) 2^e chauffe après refroidissement à $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ à partir de l'état fondu.

révèle que la température de transition vitreuse (T_g) se situe autour de -23°C . On peut de plus observer la présence de deux transitions exothermiques de premier ordre, vers 44°C , de $0,054 \text{ kcal mol}^{-1}$, et un autre vers 64°C , de $0,66 \text{ kcal mol}^{-1}$. La figure 5.6b représente la seconde chauffe effectuée pour ce même échantillon, après un refroidissement à 10°Cmin^{-1} à partir de 100°C . Cette seconde chauffe montre une température de transition vitreuse sensiblement semblable à la première, autour de -22°C . Cependant, la transition énergétique du premier endotherme maintenant situé vers 34°C est de $0,073 \text{ kcal mol}^{-1}$ tandis que le second endotherme est beaucoup plus faible. Il se situe autour de 63°C , et il est maintenant de $0,16 \text{ kcal mol}^{-1}$. La contribution du second endotherme diminue considérablement après une première chauffe, mais le diagramme d'enthalpie différentielle demeure sensiblement le même pour les chauffes subséquentes (non montrées). Ceci expliquerait le caractère non réversible de la transition chromique préalablement observée. En fait, les mesures de DSC ne nous indiquent pas d'exotherme lors du refroidissement (non montrés), impliquant un réarrangement graduel ou partiel du polymère.

Afin de vérifier si les transitions observées par DSC ainsi que par spectroscopie UV-visible étaient dues à de la cristallinité ou à un autre type d'organisation, nous avons procédé à l'analyse du polymère par diffraction des rayons X (figure 5.7) et ce, à différentes températures en deçà et au delà des températures de transition observées par DSC. Pour ce faire, un spectre a été enregistré à température de la pièce, un second juste un peu après la première transition exothermique, à 45°C , et un troisième après toutes les transitions observées par l'analyse DSC, à 75°C . On

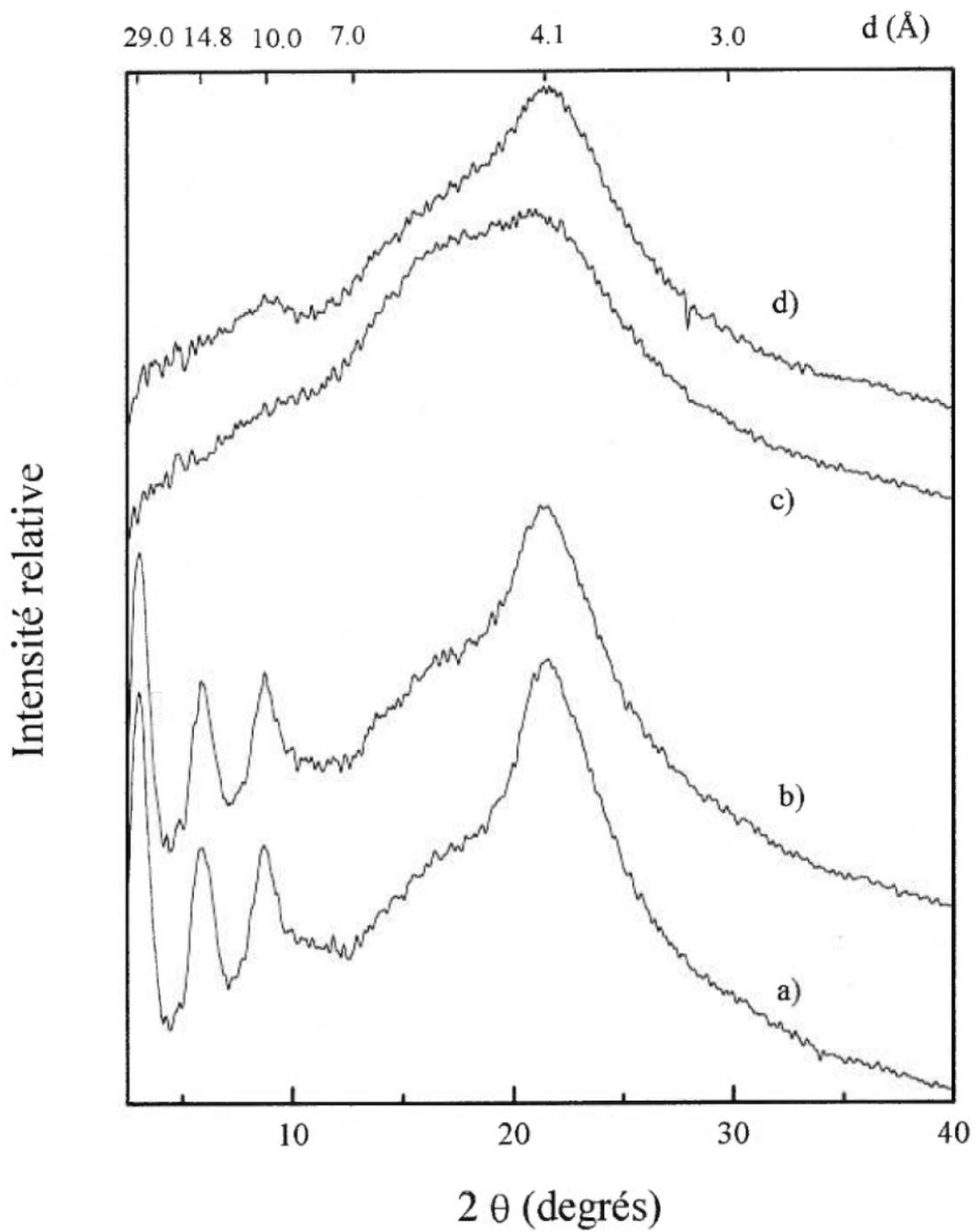


Figure 5.7 Diagramme de diffraction des rayons X pour le PCMT en fonction de la température: a) 25°C, b) 45°C, c) 75°C, d) 25°C après avoir été chauffé à 75°C.

ne voit aucune différence entre le spectre de diffraction des rayons X à 25 et 45 °C. On voit bien, sur la figure 5.7a, qu'à température de la pièce, le spectre initial présente de l'organisation à courte distance, soit 4,1 Å, due aux empilements des cycles de thiophène. On observe aussi de l'organisation de type lamellaire, vers 29,0 Å. Cette organisation est cependant détruite lorsque le polymère est chauffé à 75°C. Cela signifie que le polymère perd son organisation régulière à température élevée, d'où la disparition presque complète de la bande à 29,0 Å (et des bandes à 14,8 et 10,0 Å, associées aux plans d'ordres supérieurs). Toutes ces bandes sont présentes avant la chauffe, ce qui implique un certain ordre ou organisation. Après une première chauffe, elles disparaissent, ce qui laisse entrevoir qu'elles sont dues à de la cristallinité dans le polymère. Il est en effet possible que les chaînes latérales et même la chaîne principale cristallisent, comme il a été prouvé dans le cas de plusieurs poly(3-alkylthiophènes) ^(5, 23).

D'autre part, des études effectuées sur le poly(3',4'-dihexylterthiophène) ont démontré que la transition chromique se produisait au delà de T_g , mais que la transition cristalline n'était pas un facteur essentiel au thermochromisme, bien qu'elle l'influence. Pour ce polymère, le procédé thermochrome est déjà en progression 130°C avant la température de fusion. En deçà de cette température, il y a deux phases dans le polymère, l'une amorphe et l'autre cristalline. Une discontinuité est observée dans le processus chromique, car pour que le phénomène se poursuive, la fusion de la phase cristalline doit avoir lieu. Dans un autre polymère semi-cristallin, le

poly(3-dodécylthiophène), on a observé une transition chromique associée cette fois-ci à la fusion de la chaîne principale de polymère. La désorganisation des chaînes latérales, se produisant à une température inférieure à cette fusion, n'avait alors aucun effet sur la transition chromique. Pour que le phénomène chromique ait lieu, il est donc nécessaire que la chaîne principale de polymère soit mobile, comme on pouvait s'y attendre. Dans le cas présent, la transition est déjà en progression à 45 °C, avant même la fusion, comme on peut le constater sur la figure 5.4. Il semble donc que la phase amorphe réagisse en premier, suivie de la phase cristalline.

Sur la figure 5.7c, à température élevée, on voit que le pic autour de 4,1 Å s'affaïsse quelque peu, et qu'en fait on a la présence d'une bande très large, entre 3,2 et 7,2 Å. Il est aussi très clair que la conformation initiale du polymère n'est pas retrouvée après avoir chauffé et refroidi (figure 5.7d). Lorsque l'on revient à 25°C, ce polymère demeure donc presque aussi désordonné qu'à 75°C. La bande autour de 4,1Å demeure présente à faible et à haute température, bien qu'elle soit quelque peu modifiée. Cette bande étant due à l'empilement des cycles thiophène, on voit qu'ils sont moins coplanaires à température élevée, car il se produit un éloignement des cycles les uns par rapport aux autres, d'où l'augmentation de la distance d'organisation que l'on constate par l'élargissement de la bande. Par contre, une simple augmentation de la distance d'empilement provoquerait un déplacement complet, et non seulement un élargissement, comme on a pu voir avec le poly(3-méthyl-4-(oligo(oxyéthylène))) au chapitre 1. Il semble donc que, lorsque ce polymère

est chauffé et que les chaînes latérales sont dans un état fondu, la distance d'empilement n'est pas régulière. Il est cependant intéressant de noter que la bande à 4,1 Å s'intensifie un peu lorsque le polymère est refroidi, ce qui signifie que la distance d'empilement initiale est partiellement recouverte, même si l'organisation lamellaire ne l'est pas. Ces résultats sont évidemment en accord avec ce qui est observé dans les spectres absorption UV-visible en fonction de la température (figure 5.4). Sur cette figure, on pouvait noter que le polymère ne restait pas entièrement jaune à température de la pièce lors du refroidissement, mais qu'il était un peu plus conjugué qu'à 90°C. La présence des deux endothermes sur les diagrammes DSC peut maintenant s'expliquer par deux types d'arrangements dans les chaînes latérales. La première transition semble reliée à un processus chromique coopératif dans la phase amorphe, alors que la seconde semble reliée à la fusion et à la transition thermochrome de la phase cristalline.

5.4.3 Polymère en solution

Le polymère a également été étudié en solution diluée. Comme dans le cas de plusieurs dérivés du polythiophène ^(6, 24), on a observé un changement de coloration d'une solution de polymère selon la nature du solvant (solvatochromisme). En effet, ce polymère est jaune dans le tétrahydrofurane à la température de la pièce. Cependant, dans un mauvais solvant, par exemple l'acétonitrile, il est possible d'obtenir la forme conjuguée du polymère, et ce, sans précipitation de ce dernier.

Pour ce faire, il s'agit de dissoudre le polymère dans l'acétonitrile à chaud. La solution devient violette à température de la pièce. Sur la figure 5.8, on peut voir les spectres d'absorption de la lumière UV-visible en fonction de la température dans ce mauvais solvant, en régime de chauffe et de refroidissement. À température de la pièce, le maximum d'absorption se situe à 538 nm, et on note la présence d'un pic vibronique à 581 nm, de façon similaire au spectre du polymère à l'état solide (figure 5.4a). On constate également la présence d'un point isobestique, ce qui démontre encore une fois l'équilibre entre la forme conjuguée et non conjuguée. La solution de polymère devient complètement jaune à 70 °C. Les figures 5.8 et 5.9 montrent bien la réversibilité du phénomène, avec cependant une très faible hystérèse. À partir de cette étude, nous pouvons affirmer que la non réversibilité dans le thermochromisme à l'état solide était certainement due à la difficulté de mouvement du polymère, et possiblement à un problème cinétique de cristallisation. En solution cependant, le polymère a beaucoup plus de liberté de mouvement. Il semblerait donc que l'organisation puisse s'effectuer sans contrainte. Il est intéressant de noter que cette solution violette est stable dans le temps, et qu'aucune précipitation du polymère n'a été observée.

5.4.4 Ionochromisme

Dans l'introduction, il a été mentionné que les polymères possédant des groupements éther-couronnes directement liés aux unités thiophène avaient la possibilité de complexer certains ions alcalins. Certains ont même montré un pouvoir

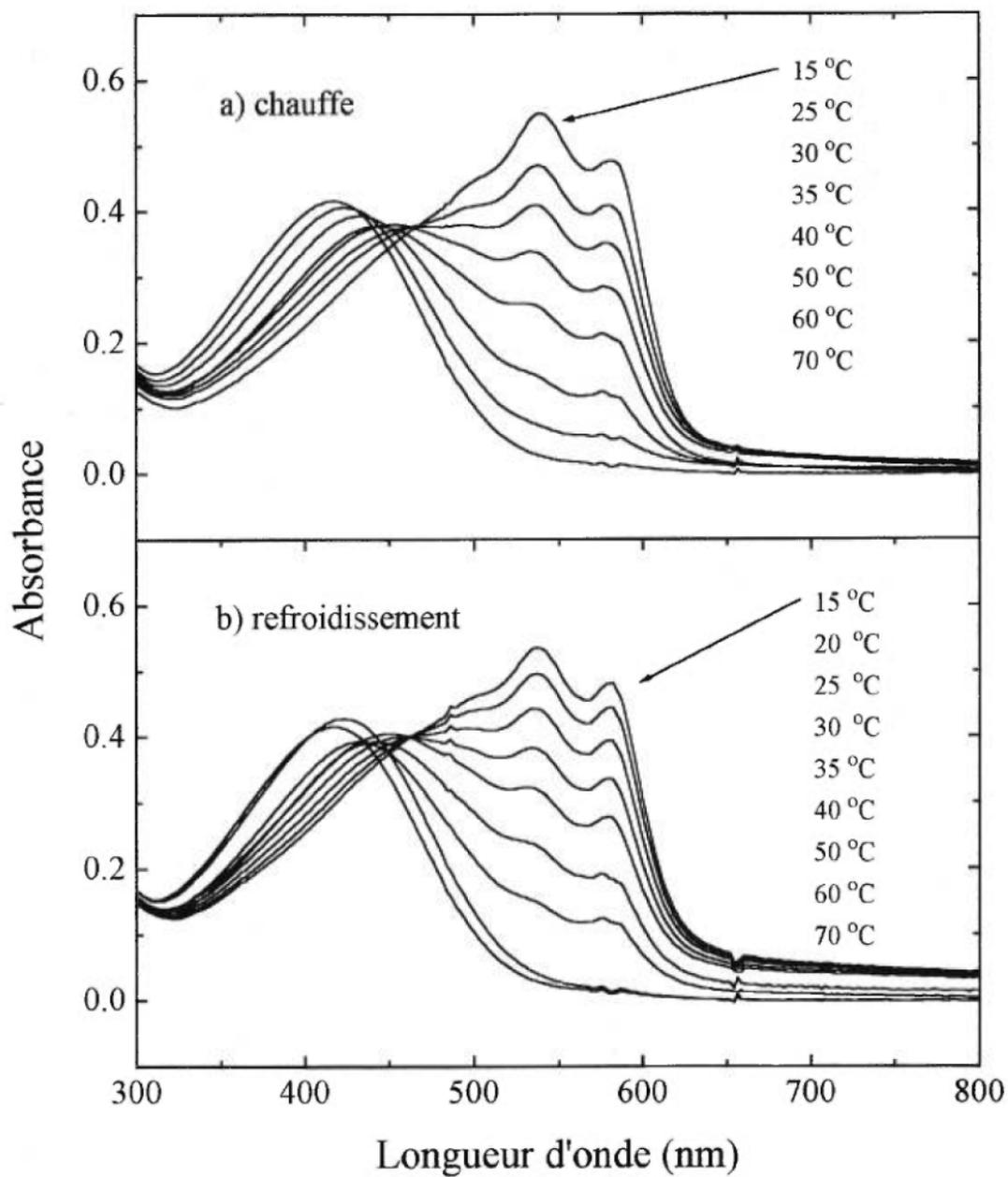


Figure 5.8 Spectres d'absorption UV-visible du PCMT en solution dans l'acétonitrile en fonction de la température: a) chauffe, b) refroidissement.

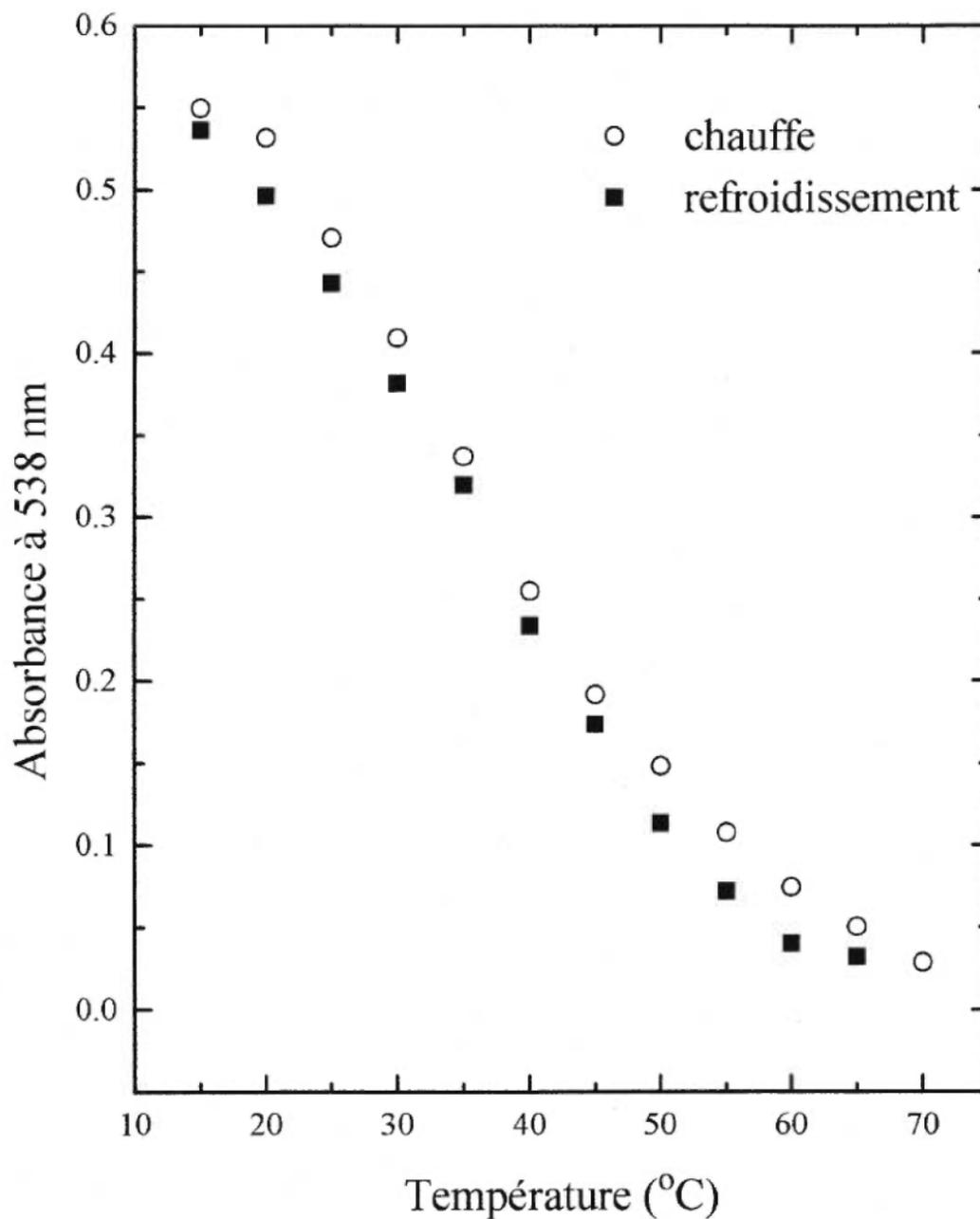


Figure 5.9 Variation de l'absorbance à $\lambda_{\text{max}} = 538 \text{ nm}$, pour le PCMT en solution dans l'acétonitrile en fonction de la température (chauffe et refroidissement).

de détection de certains ions spécifiques^(8,9). L'étude faite avec le PCMT a permis de vérifier la complexation de certains sels avec l'éther-couronne, et leur effet sur des solutions de polymère. De façon similaire à l'étude effectuée avec le poly[3-méthyl-4oligo(oxyéthylène)] dans le chapitre 1, une solution de polymère dans un mauvais solvant, l'acétonitrile, a été préparée. Une première étude a consisté en l'ajout de sels alcalins de trifluorométhane sulfonate (triflates). La figure 5.10 montre que l'ajout d'ions Na^+ et K^+ ne provoque aucun changement significatif dans l'absorption UV-visible de la solution de polymère, à température de la pièce. Par contre, l'ajout d'un excès d'ions Li^+ provoque un changement majeur, c'est-à-dire que le polymère devient moins conjugué. De cette étude, on peut tout d'abord confirmer la sélectivité de cet éther-couronne pour l'ion lithium, tel que prévu^(20, 25, 26). Le mécanisme provoquant la diminution de la longueur de conjugaison est cependant moins évident. Il se produit donc une modification dans l'organisation de la chaîne latérale, due aux ions lithium s'insérant dans les cavités des éther-couronnes. On peut suggérer deux hypothèses pour comprendre le phénomène.

Tout d'abord, les ions Li^+ portant une charge positive pourraient occasionner une faible répulsion entre les chaînes latérales du polymère, engendrant du désordre. Deuxièmement, les anions triflate étant assez volumineux, ils pourraient se placer à proximité des ions Li^+ complexés et ainsi s'insérer entre deux groupements éther-couronne. Cela pourrait aussi provoquer du désordre. Des tests préliminaires ont démontré que les chlorures de sels alcalins n'ont pas le même effet sur la solution de

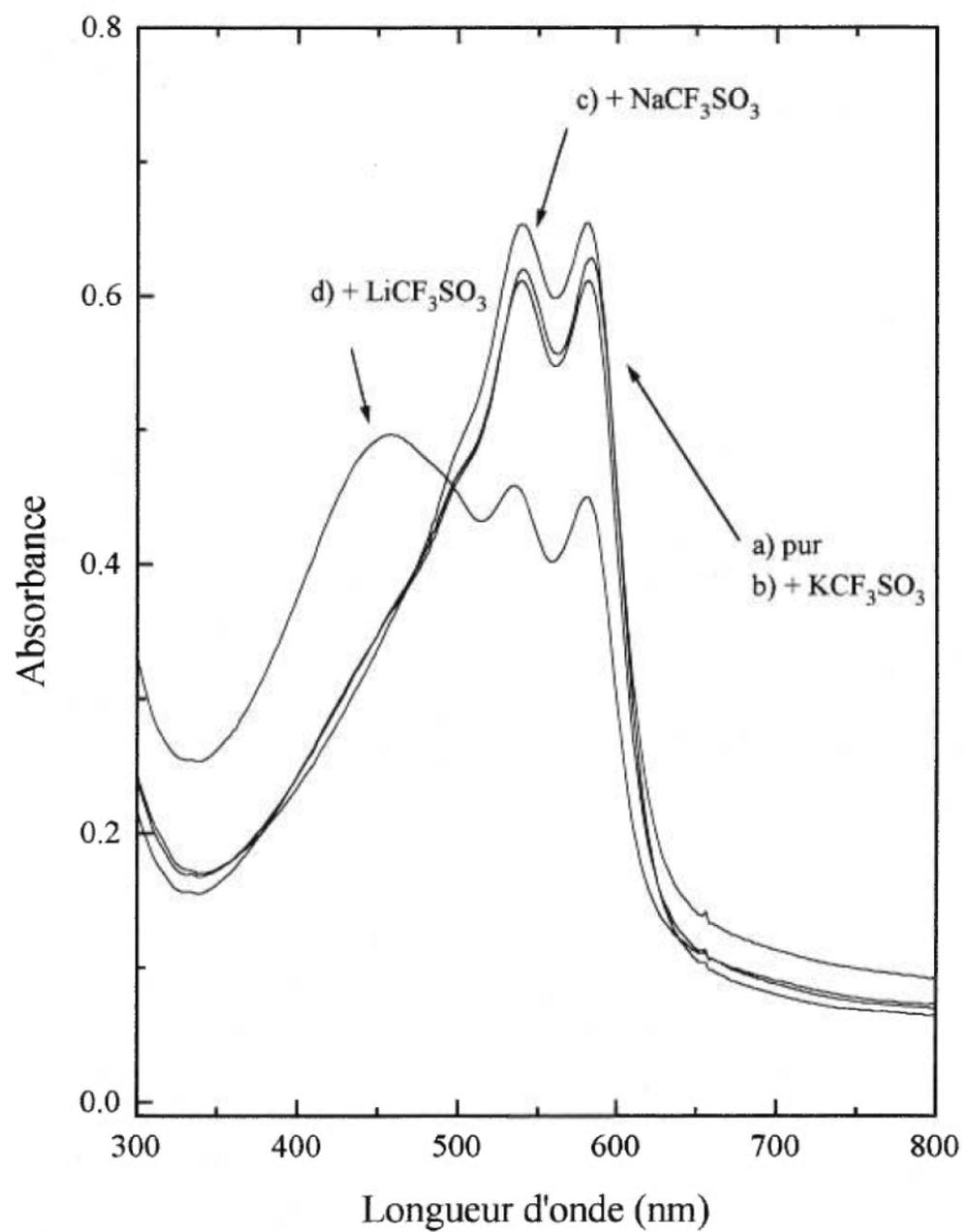


Figure 5.10 Spectres d'absorption UV-visible du PCMT en solution dans l'acétonitrile à température ambiante, en fonction du sel ajouté (saturation): a) solution pure, b) KCF_3SO_3 , c) NaCF_3SO_3 , d) LiCF_3SO_3 .

polymère que les sels de triflate. En effet, l'ajout de LiCl provoque l'agrégation puis la précipitation du polymère. Il est un fait que les ions lithium s'insèrent habituellement dans la cavité de l'éther-couronne. Les anions Cl⁻ se tiendraient à proximité, mais cette fois, ils accentueraient les interactions entre les chaînes latérales. Avec les cations Na⁺ et K⁺, aucun effet n'est observé, mais après une journée, les solutions commencent à s'agréger. Ces ions ne s'insèrent pas dans la cavité, mais ils pourraient se tenir à proximité des atomes d'oxygène, et ainsi influencer les chaînes latérales. D'autres études plus poussées devront bien sur être réalisées dans d'autres solvants, ainsi qu'avec d'autres sels, afin de bien déterminer les interactions impliquées avec le polymère lui-même.

Des études antérieures faites par Bäuerle et al. ^(20, 26), ont montré que certains dérivés de thiophènes contenant des éthers-couronnes complexaient sélectivement les ions auxquels ils sont spécifiques. Cela a pu être démontré par des études de voltampérométrie cyclique sur un poly(bithiophène-4-éther-12-couronne). En effet, cette étude a montré que plus la quantité d'ions Li⁺ est grande, plus le potentiel d'oxydation est élevée. L'auteur a expliqué cela par un changement dans la nature électroattractrice de la chaîne latérale. Il est donc possible, pour ce polymère, de détecter quantitativement des ions de façon électrochimique. L'explication donnée est la suivante: tout d'abord, rappelons que lors de l'oxydation, les contre-ions (anions) sont incorporés dans le polymère pour maintenir l'électroneutralité. Or, l'incorporation de cations à l'intérieur du polymère implique que des anions sont aussi

à proximité des ions Li^+ pré-insérés dans les groupes éther-couronnes. Ces paires d'ions sembleraient donc empêcher la diffusion des anions près de la chaîne principale de polymère, ce qui diminuerait l'efficacité de l'oxydation. Des études similaires effectuées avec le PCMT n'ont cependant montré aucun changement significatif dans le potentiel d'oxydation du polymère, lors de l'ajout d'ions lithium à un électrolyte constitué d'un sel de triflate. Il est difficile pour le moment d'expliquer ces résultats en comparant avec le polymère étudié par Bäuerle. La différence entre les deux polymères est cependant un atome d'oxygène lié au cycle thiophène en position 3, qui est déjà un atome espaceur électroattracteur. Il semblerait donc que pour le polymère faisant objet de la présente étude, les anions puissent circuler plus librement à l'intérieur des chaînes. La nature de l'anion pourrait éventuellement être un autre facteur qui entre en jeu dans cet effet, puisque plus les ions sont dissociés, plus l'anion devrait être mobile.

En conclusion, nous pouvons voir que le PCMT est thermochrome à l'état solide et en solution, et que la cristallinité semble affecter la réversibilité de la transition thermochrome à l'état solide. D'autres études plus poussées devront être effectuées afin de mieux comprendre l'effet qu'a l'association des ions Li^+ aux groupements latéraux sur la conformation de chaîne principale du polymère. Finalement, il serait intéressant d'étudier la mobilité des ions Li^+ dans cette matrice polymère.

5.5 Références

- 1) Skotheim, T.A., Ed., Handbook of conducting polymers, Marcel Dekker, New-York (1986).
- 2) Pethrick, R.A., dans Desk Reference of Functional Polymers, Synthesis and Applications, Reza Arshady Ed., chapitre 3, 1997.
- 3) Hotta, S., Rughooputh, S.D.D.V., Heeger, A.J., Wudl, F., *Macromolecules*, 20, 212 (1987).
- 4) Elsenbaumer, R.L., Jen, K.Y., Oboodi, R., *Synth. Met.*, 15, 169 (1986).
- 5) Faïd, K., Fréchette, M., Ranger, M., Mazerolle, L., Lévesque, I., Leclerc, M., Chen, T.A., Rieke, R.D., *Chem. Mat.*, 7, 1390 (1995).
- 6) Rughooputh, S.D.D.V., Hotta, S., Heeger, A.J., Wudl, F., *J. Polym. Sci., Part B., Polym. Phys.*, 25, 1071 (1987).
- 7) Inganäs, O., Salaneck, W.R., Österholm, J.-E., Laakso, J., *Synth. Met.*, 22, 395 (1988).
- 8) Marsella, M.J., Swager, T.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 12214 (1993).
- 9) Marsella, M.J., Newland, R.J., Carroll, P.J., Swager, T.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 9842 (1993).
- 10) Lévesque, I., Leclerc, M., *Macromolecules*, 30, 4347 (1997).
- 11) Faïd, K., Leclerc, M., *Chem. Commun.*, 2761 (1996).
- 12) Roux, C., Bergeron, J.-Y., Leclerc, M., *Makromol. Chem.*, 194, 869 (1993).
- 13) Roux, C., Thèse de Doctorat, Université de Montréal, Montréal (1994).

- 14) Roux, C., Leclerc, M., *Chem. Mater.*, 6, 620 (1994).
- 15) Roux, C., Leclerc, M., *Macromol. Symp.*, 87, 1 (1994).
- 16) Bäuerle, P., Scheib, St., *Acta Polym.*, 46, 124 (1995).
- 17) Lévesque, I., Leclerc, M., *Chem. Mater.*, 8, 3843 (1996).
- 18) Lauter, U., Meyer, W.H., Wegner, G., *Macromolecules*, 30, 2092 (1997).
- 19) Moon, D.K., Buyle Padias, A., Hall, H.K. Jr., Huntoon, T., Calvert, P.D., *Macromolecules*, 28, 6205 (1995).
- 20) Bäuerle, P., Scheib, S., *Adv. Mater.*, 11, 848 (1993).
- 21) Daoust, G., Leclerc, M., *Macromolecules*, 24, 455 (1991).
- 22) Robitaille, L., Leclerc, M., *Macromolecules*, 27, 1847 (1994).
- 23) Faïd, K., Leclerc, M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 11, 962 (1993).
- 24) Sandstedt, C.A., Rieke, R.D., Eckhardt, C.J., *Chem. Mater.*, 7, 1057 (1995).
- 25) Izatt, R.M., Bradshaw, J.S., Nielsen, S.A., Lamb, J.D., Christensen, J.J., Sen, D., *Chem. Rev.*, 85, 271 (1985).
- 26) Bäuerle, P., Götz, G., Hiller, M., Scheib, S., Fisher, T., Segelbacher, U., Bennati, M., Grupp, A., Mehring, M., Stoldt, M., Seidel, C., Geiger, F., Schweizer, H., Umbach, E., Schmelzer, M., Roth, S., Egelhaaf, H.J., Oelkrug, D., Emele, P., Port, H., *Synth. Met.*, 61, 71 (1993).

DISCUSSION ET CONCLUSION

Ce travail avait pour but de mieux comprendre l'effet de la chaîne latérale sur le comportement chromique de certains dérivés régioréguliers du polythiophène. Les chaînes latérales semblent en effet interagir entre elles et influencer fortement l'organisation du polymère. Les dérivés synthétisés possèdent des caractéristiques chromiques particulières, de par la nature de leur chaîne latérale. Leur spécificité à divers stimuli nous montre l'importance des substituants sur les phénomènes chromiques auxquels sont sujets les dérivés des polythiophènes.

Nous avons pu constater que le poly[3-méthyl-4-oligo(oxyéthylène)] régiorégulier était thermochrome, et ce, à l'état solide et en solution. Bien que ce dérivé possède des chaînes latérales de longueur irrégulière, les unités thiophène peuvent être planes, donc le polymère peut être très conjugué. Dans ce dérivé, le phénomène de thermochromisme est réversible, autant à l'état solide qu'en solution. Il se produit cependant un effet très différent dans le cas du poly[3-(ω -(2-(1,4,7,10-tétraoxacyclododécane))méthyloxyhexyloxy)-4-méthyl-thiophène], pour lequel thermochromisme à l'état solide n'est pas réversible. Ce phénomène est possiblement dû au fait que ce polymère semi-cristallin n'a pas la possibilité de se réarranger lors du refroidissement. La T_g ne semble cependant pas un facteur déterminant dans ce cas, puisqu'elle se situe à une température d'environ 25°C inférieure à la température ambiante. De plus, puisque le poly[3-méthyl-4-oligo(oxyéthylène)] est principalement amorphe, il semble que la cristallinité ne soit pas un facteur essentiel au thermochromisme. Cela avait aussi été démontré dans le cas des polysilanes ^(1, 2) ainsi

que dans le cas d'autres dérivés du polythiophène ⁽³⁾. Les polymères comportant des groupements azobenzène se sont aussi avérés régioréguliers et thermochromes à l'état solide. La T_g de ces polymères se situe entre 25 et 50 °C, et bien que la mobilité puisse être réduite par ce fait, le phénomène thermochrome ne semble pas affecté. En solution, ce polymère possède aussi des effets thermochromes (résultats non publiés) et solvatochromes.

Dans le chapitre 2, on a démontré que pour le poly[3-méthyl-4-oligo(oxyéthylène)], la méthode utilisée pour déposer le film sur un substrat est très importante. En effet, le film apparaît jaune lorsqu'on dépose ce polymère par la technique de Langmuir-Blodgett, ce qui signifie que les interactions qui prennent place dans le film évaporé (violet) ne sont pas favorisées lors du dépôt par la technique de Langmuir-Blodgett. De plus, ce film n'est pas thermochrome, ce qui signifie que l'organisation ou la réorganisation est impossible. Cette étude nous indique que des interactions interchaînes ou intrachaînes particulières (e.g. empilement des systèmes π) pourraient favoriser la structure plane du polymère. Ces interactions semblent donc empêchées lors de l'empilement de monocouches par la technique de Langmuir-Blodgett.

D'autre part, le poly[3-méthyl-4-oligo(oxyéthylène)] est ionochrome en solution, et est spécifique à certains ions. L'effet ionochrome le plus marqué est provoqué par l'ajout de cations K^+ dans une solution de polymère dans le méthanol.

Les ions Na^+ et NH_4^+ provoquent un ionochromisme d'intensité moindre, et l'ion Li^+ ne semble avoir aucun effet significatif. Cette préférence de l'ion K^+ semble liée à la taille et à la densité de charge des cations. Nous avons conclu que ce cation étant volumineux et préférant les interactions avec les chaînes latérales de polyéther par opposition à celles du solvant, il provoque une désorganisation des chaînes latérales, induisant une torsion de la chaîne principale.

McCullough *et al.* ⁽⁴⁾ ont aussi développé des polythiophènes, solubles dans l'eau cette fois, dont les solutions changent de couleur dépendant de la nature des ions ammonium ajoutés. Ce phénomène semblerait relié à l'encombrement stérique dans les chaînes latérales, variant selon la grosseur du cation. D'autres études portant sur des polysilanes contenant des groupements oxyéthylènes ont été effectuées ^(5, 6), dans lesquels une dépendance de la couleur d'un film de polymère selon la quantité de sel de lithium ajoutée a été observée. Un déplacement bathochrome est observé pour certains dérivés, tandis qu'un déplacement hypsochrome est observé pour d'autres. Le mécanisme n'est pas encore compris, mais les ions Li^+ semblent se fixer aux atomes d'oxygène et stabiliser la structure du polysilane dans un état donné. Une stabilisation de la structure plane avait aussi été observée pour le poly[3-(2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxy)-4-méthylthiophène] en solution ⁽³⁾.

Pour ce qui est du poly[3-(ω -(2-(1,4,7,10-tétraoxacyclododécane))-méthoxyhexyloxy)-4-méthylthiophène], les résultats préliminaires ont montré que le

polymère est sélectif à l'ion lithium, puisque la cavité est appropriée pour cet ion. Le mécanisme en jeu lors du changement de coloration ou la précipitation par rapport à différents anions n'est cependant pas encore élucidé. Une étude récente de Cleij et al. ⁽⁷⁾, effectuée sur des polysilanes solubles dans l'eau constituées de chaînes oligo(oxyéthylène) sensibles aux cations alcalins, a montré l'influence de l'anion sur l'interaction entre le solvant et le polymère. La solubilité plus ou moins importante de l'anion par le polymère ou le solvant peut influencer les interactions entre ces deux espèces, donc la solubilité du polymère. Quand à la perturbation de la réponse électrochimique du polymère par l'insertion d'ions à l'intérieur de l'éther-couronne, nous n'avons pu constater aucun effet significatif, contrairement à d'autres études menées par Bäuerle et al. ⁽⁸⁾. Il faudrait certainement mener une étude plus poussée, tenant compte de la nature des anions utilisés. D'autre part, des éther-couronnes ont aussi été incorporés dans des polyanilines ⁽⁹⁾. Cette étude a montré qu'il était possible de polariser le système π de ce polymère simplement en introduisant un éther-couronne complexant des cations à l'intérieur du film de polymère, et un changement notable dans la conductivité du polymère était observé. Ceci pourrait être une raison au changement dans le comportement électrochimique des polythiophènes étudiés par Bäuerle et al.

La température et la présence d'ions sont donc deux paramètres qui induisent un changement de conjugaison dans la chaîne principale. Comme mentionné dans l'introduction, l'hypothèse de départ proposée étant que l'organisation dans la chaîne

latérale impose le degré de conjugaison du polymère, nous avons vérifié encore une fois l'effet de désordre dans les substituants. Cette fois-ci, nous avons procédé non pas par le biais de la température ou des ions, mais par le biais d'un stimulus spécifique au type de chaîne latérale qu'est le dérivé azobenzène. Avec une radiation dans l'ultraviolet (d'une longueur d'onde d'environ 350 nm), il est possible d'isomériser la molécule portant un groupe azobenzène. La chaîne principale des dérivés thiophènes étudiés, le poly{3-[(2-(4-((4'-éthoxyphényl)azo)phénoxy)éthyl)-oxy]-4-méthylthiophène}, le poly{3-[(6-(4-((4'-éthoxyphényl)azo)phénoxy)hexyl)-oxy]-4-méthylthiophène} et le poly{3-[(4-((4'-éthoxyphényl)azo)phénoxy)-éthyl)éthoxyéthoxyéthoxy]oxy]-4-méthylthiophène} devient de moins en moins conjuguée. L'isomérisation de l'azobenzène semble favoriser une désorganisation dans la chaîne latérale, détruisant un certain assemblage maintenant la structure plane du polythiophène. Nous avons pu observer ce phénomène en solution, et même à l'état solide, à température de la pièce. Cependant, le polymère possédant une chaîne latérale plus flexible montrait une réponse plus grande que les autres à l'état solide. Ceci nous indique qu'il serait nécessaire d'obtenir un polymère encore plus flexible, avec une température de transition vitreuse plus faible, pour que la réponse à l'état solide soit accrue. Les études faites par Luzatti *et al.*⁽¹⁰⁾ n'avaient cependant pas réussi à démontrer l'effet de l'isomérisation sur le degré de conjugaison du polymère. Leurs études ont cependant été effectuées dans le chloroforme, un bon solvant dans lequel le degré de conjugaison est très faible. Or, l'isomérisation semble provoquer

une diminution de l'organisation et de la conjugaison, qu'il est alors impossible d'observer puisque le polymère se trouve déjà dans une telle conformation.

Les dérivés azobenzène, de par leur propriétés optiques contrôlables et réversibles, sont très étudiés pour leur éventuelle utilisation dans des dispositifs de commutateurs optiques⁽¹¹⁻¹⁷⁾. Dans le chapitre 4, nous avons vu que le poly{3-[[[(4-((4'-éthoxyphényl)azo)phénoxy)éthyl)éthoxyéthoxyéthoxy)oxy]-4-méthylthiophène]} possède une réponse optique ainsi qu'électrochimique. Il est donc possible, pour ce type de polymère, de changer de conformation via les unités azobenzènes, et par la suite de conserver cette conformation (cycles thiophènes non conjugués) dans le noir. On peut retrouver la forme violette initiale simplement par oxydation du polymère. La réponse de ce dernier est en effet très lente à l'état neutre, bien qu'il se produise cependant une isomérisation cis-trans lente, dite thermique, dans le noir. Pour l'écriture optique il faudrait donc réussir à développer en plus des polymères de ce type avec une unité isomérisable, mais complètement irréversible, afin de bloquer le polymère dans la conformation voulue. Des dérivés du fulgène, dont l'isomérisation est thermiquement irréversible⁽¹⁸⁾, pourraient être des candidats intéressants pour ce type de dispositif.

Il est important de noter que lors des effets thermochromes, ionochromes et même photochromes, on note la présence d'un point isobestique dans les spectres superposés de l'absorbance en fonction des différents paramètres. Ce point

isobestique démontre bien la contribution de seulement deux espèces, une conformation plane et non plane de la chaîne principale de thiophènes. Cela a été observé auparavant dans le cas de polythiophènes régioréguliers, où la formation de défauts délocalisés dans la chaîne principale est possible, grâce à un effet domino. Un effet différent est observé dans le cas des polythiophènes substitués de façon non régiorégulière, dans lesquels des défauts localisés ne permettent qu'un faible déplacement de la bande d'absorption dans les spectres UV-visibles^(3, 19).

En résumé, les expériences effectuées jusqu'à présent ont montré que l'organisation dans les dérivés régioréguliers du polythiophène est régie par l'arrangement des chaînes latérales. D'après le dérivé comportant une chaîne oligo(oxyéthylène), il y aurait probablement une cohésion des chaînes entre elles qui est détruite par l'incorporation de cations alcalins dans cette structure. Le fait que ce phénomène se produise en solution ne permettait cependant pas d'émettre l'hypothèse du changement de la qualité du solvant hors de tout doute. Cependant, peu importe le mécanisme, ce polymère est spécifique aux ions et de façon quantitative. Une autre méthode pour prouver le concept de désorganisation des chaînes latérales fut l'utilisation de groupements latéraux spécifiques à un stimulus externe. En effet, les groupements azobenzène s'isomérisent sous l'effet de la radiation ultraviolette, et à ce moment, la qualité du solvant dans lequel se trouve le polymère demeure inchangée. On note alors un changement de conjugaison de la chaîne principale du polymère, qui est causé spécifiquement par le mouvement des chaînes latérales. Cette isomérisation

provoque en effet une diminution de la cohésion ou un réarrangement entre les chaînes latérales, qui force la désorganisation de la chaîne principale.

Il est cependant impossible à présent de déterminer si les effets thermochromes, ionochromes et photochromes observés sont dus à des interactions intrachânes ou interchânes, comme on cherche à savoir depuis plusieurs années. On sait cependant qu'il existe un fragile équilibre entre les interactions intermoléculaires (ou intramoléculaires) nécessaires à l'obtention de la forme plane, et le désordre des chaînes latérales qui empêche cette organisation. En effet, des études théoriques⁽²⁰⁾ ont démontré qu'un poly(3-alkylthiophène) ne peut adopter une conformation plane sans qu'il n'y ait d'interactions entre les chaînes de polymère. D'autres calculs faits sur des dérivés de bithiophènes^(21,22) ont aussi permis de prédire la conformation préférée pour les dérivés des polymères correspondants. Ces résultats sont en accord avec les résultats expérimentaux effectués sur des polymères. Les interactions entre les systèmes π par un effet d'empilement, ainsi que des interactions entre les chaînes latérales semblent compenser pour les contraintes stériques défavorables à l'obtention d'une conformation plane. En effet, il semble que ces interactions soient assez fortes pour forcer les polymères à adopter une conformation plane, si la barrière d'énergie nécessaire pour se faire est de moins de $2,3 \text{ kcal mol}^{-1}$. Des études expérimentales en accord avec ces calculs^(19, 23) portaient déjà à croire qu'il existait un équilibre entre les interactions attractives entre les empilements des chaînes principales et les interactions stériques répulsives intrachânes. Sans ces interactions, le polymère adopterait une

conformation énergétiquement plus stable, qui se veut non plane pour la plupart des dérivés des polythiophènes ^(21, 22). Il reste à savoir s'il s'agit véritablement d'interactions interchaînes ou bien d'interactions avec une chaîne repliée sur elle même. Des travaux effectués par Taylor et al. ⁽²⁴⁾ sur les polydiacétylènes semblent suggérer cette dernière hypothèse. Les études d'absorption UV-visible et de fluorescence en solution effectuées pour le poly[3-méthyl-4-oligo(oxyéthylène)] semblent aussi pencher en faveur d'un phénomène intrachaîne. Une indépendance des résultats en fonction de la concentration est observée, et cela avait aussi été démontré pour les polydiacétylènes ⁽²⁴⁾.

Ces études ont donc démontré que la chaîne latérale était impliquée directement dans l'organisation du polymère. Il est aussi possible d'obtenir des dérivés du polythiophène spécifiques à certains stimuli par le biais de chaînes latérales appropriées. Il est dorénavant possible de fabriquer des détecteurs spécifiques qui auraient une réponse évidente simplement par un changement de couleur. Par exemple, d'autres dérivés du polythiophène ont montré des effets biochromes très spécifiques. Il est en effet possible de détecter des molécules biologiques telles l'avidine par la biotine incorporée à la chaîne principale du polymère ⁽²⁵⁾. Des études récentes ont montré la détection sélective de molécules biologiques telles le glucose ⁽²⁶⁾ et une toxine du choléra ⁽²⁷⁾, dans les polydiacétylènes constitués de chaînes latérales appropriées capables de reconnaître ces molécules.

Les études effectuées jusqu'à présent ont porté sur les propriétés optiques de ces dérivés du polythiophène, mais leur caractère électroactif pourrait aussi s'avérer très intéressant. Le poly[3-méthyl-4-(oligo)oxyéthylène] ainsi que le poly[3-(ω -(2-(1,4,7,10-tétraoxacyclododécane))méthoxyhexyloxy)-4-méthylthiophène] seraient particulièrement intéressants étant donné leur potentiel en conduction mixte. En effet, les chaînes latérales pourraient solvater des ions alcalins et ainsi permettre la conduction ionique. Des matériaux de ce type sont intéressants pour remplacer les électrodes usuelles dans les piles au lithium constituées d'électrolytes polymères, et ainsi constituer une pile entièrement polymérique, sans problème d'interface ^(28, 29).

Références

- 1) Yuan C.H., West, R., *Macromolecules*, 26, 2645 (1993).
- 2) Yuan, C.H., West, R., *Macromolecules*, 27, 629 (1994).
- 3) Faïd, K., Fréchet, M., Ranger, M., Mazerolle, L., Lévesque, I., *Chem. Mater.*, 7, 1390 (1995).
- 4) McCullough, R.D., Ewbank, P.C., Loewe, R.S., *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 633 (1997).
- 5) Yuan, C.H., West, R., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1825 (1997).
- 6) Oka, K., Fujiue, N., Nakanishi, S., Takata, T., Dohmaru, T., Yuan, C.H., West, R., *Chem. Lett.*, 253 (1997).
- 7) Cleij, T.J., Jennekens, L.W., Kluitjans, S.G.J.M., *Adv. Mater.*, 9, 961 (1997).
- 8) Bäuerle, P., Götz, G., Hiller, M., Scheib, S., Fisher, T., Segelbacher, U., Bennati, M., Grupp, A., Mehring, M., Stoldt, M., Seidel, C., Geiger, F., Schweizer, H., Umbach, E., Schmelzer, M., Roth, S., Egelhaaf, H.J., Oelkrug, D., Emele, P., Port, H., *Synth. Met.*, 61, 71 (1993).
- 9) Dabke, R.B., Singh, G.D., Dhanabalan, A., Lal, R., Contractor, A.Q., *Anal. Chem.*, 69, 724 (1997).
- 10) Luzzati, S., Viera, W., Catelani, M., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 413, 659 (1996).
- 11) Ikeda, T., Tsutsumi, O., *Science*, 268, 1873 (1995).

- 12) Ho, M.S., Natansohn, A., Rochon, P., *Macromolecules*, 28, 6124 (1995).
- 13) Ho, M.S., Natansohn, A., Rochon, P., *Macromolecules*, 29, 44 (1996).
- 14) Meng, X., Natansohn, A., Rochon, P., *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 34, 1461 (1996).
- 15) Meng, X., Natansohn, A., Barrett, C., Rochon, P., *Macromolecules*, 29, 946 (1996).
- 16) Geue, Th., Ziegler, A., Stumpe, J., *Macromolecules*, 30, 5729 (1997).
- 17) Ren, Y., Tian, Y., Sun, R., Xi, S., Zhao, Y., Huang, X., *Langmuir*, 13, 5120 (1997).
- 18) Yokoyama, Y., Kurita, Y., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 246, 87 (1994).
- 19) Roux, C., Leclerc, M., *Chem. Mater.*, 6, 620 (1994).
- 20) Cui, C.X., Kertesz, M., *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 40, 9661 (1989).
- 21) Raymond, F., Di Césare, N., Belletête, M., Durocher, G., Leclerc, M., *Adv. Mater.*, soumis pour publication.
- 22) Di Césare, N., Belletête, M., Durocher, G., Leclerc, M., *Chem. Phys. Lett.*, 275, 533 (1997).
- 23) Roux, C., Bergeron, J.Y., Leclerc, M., *Makromol. Chem.*, 194, 869 (1993).
- 24) Taylor, M.A., Odell, J.A., Batchelder, D.N., Campbell, A.J., *Polym.*, 31, 1116 (1990)
- 25) Faïd, K., Leclerc, M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2761 (1996).
- 26) Cheng, Q., Stevens, R.C., *Adv. Mater.*, 9, 481 (1997).
- 27) Pan, J.J., Charych, D., *Langmuir*, 13, 1365 (1997).

- 28) Lauter, U., Meyer, W.H., Wegner, G., *Macromolecules*, 30, 2092 (1997).
- 29) Moon, D.K., Buyle Padias, A., Hall, H.K. Jr., Huntoon, T., Calvert, P.D., *Macromolecules*, 28, 6205 (1995).

ANNEXE A

A.1 Synthèse du 3-méthyl-4-oligo(oxyéthylène)thiophène

Le 3-bromo-4-méthylthiophène est synthétisé à partir du 3-méthylthiophène, selon une méthode rapportée dans la littérature ⁽¹⁾. La synthèse du 3-méthyl-4-oligo(oxyéthylène)thiophène est effectuée sous atmosphère inerte. Tout d'abord, 16 mL de 1,2-diméthoxyéthane (Aldrich) ont été introduits dans une ampoule contenant 1,12g (0,47mmol) de NaH (Aldrich). Le contenu de cette ampoule a été versé goutte à goutte dans un tricol de 100 mL refroidi par un bain de glace, et contenant 12,9g (37mmol) de poly(éthylène glycol)méthyl éther (PEG 350, Aldrich) préalablement séché sous vide à 70°C pendant une nuit. Après l'ajout de NaH, on laisse la réaction se poursuivre pendant environ une heure à température de la pièce. À l'alcoolate formé, 1,58g de CuI (Aldrich), puis 2,13g (12mmol) de 3-bromo-4-méthylthiophène sont ajoutés. Le contenu réactionnel est porté à reflux pendant 15 heures. L'extraction est effectuée avec de l'éther diéthylique et de l'eau, puis la phase organique séchée sur MgSO₄. Le produit est purifié sur colonne de gel de silice avec le tétrahydrofurane comme éluant.

A.2 Polymérisation

Dans un ballon de 100 mL muni d'un agitateur magnétique, et sous atmosphère inerte, 500 mg de monomère dilué dans 10 mL de chloroforme sont introduits goutte à goutte dans une solution de 0,73 g de chlorure ferrique (FeCl_3 , Anachemia) dans 17 mL de chloroforme de qualité spectrograde. L'agitation est poursuivie 24 heures, puis le chloroforme est évaporé sur évaporateur rotatif. Environ 2 mL de méthanol sont immédiatement introduits dans le ballon, le polymère est versé dans un erlenmeyer contenant 800 mL d'eau distillée et muni d'un agitateur mécanique. L'agitation est poursuivie pendant 15-30 minutes, puis le polymère est filtré sur Buchner. Il est lavé à l'eau, puis au méthanol froid afin d'enlever les oligomères. Le polymère insoluble est alors lavé à l'aide d'un soxhlet avec de l'eau distillée pendant 12 heures, puis rincé au méthanol froid (afin d'enlever le plus d'eau possible) et dissout dans le chloroforme, en ajoutant une ou deux gouttes d'hydrazine (Fisher) afin de réduire le polymère. Ce dernier est alors filtré, et la partie soluble dans le chloroforme est conservée, le solvant est évaporé et le polymère est relavé au méthanol froid afin d'enlever les faibles masses molaires qui pourraient être présentes. Le polymère est finalement séché à l'étuve sous vide à 45 °C.

A.3 Référence

- 1) Daoust, G., Leclerc, M., *Macromolecules*, 24, 455 (1991).

ANNEXE B

B.1 Synthèse du 3-(ω -(2-(1,4,7,10-tétraoxacyclododécane))méthoxy-hexyloxy)-4-méthylthiophène.

Ce dérivé a été synthétisé selon une procédure décrite par Bäuerle *et al.*⁽¹⁾. Premièrement, le 3-((6-bromohexyl)oxy)-4-méthylthiophène a du être synthétisé à partir du 3-((6-chlorohexyl)oxy)-4-méthylthiophène (voir chapitre 3 pour la description de cette synthèse). Tout d'abord, 8g (34.4mmol) ont été dissous dans environ 70 mL d'un mélange méthanol/acétone 1:20 de qualité spectrograde, contenus dans un tricol de 100mL. Environ 30g de LiBr (excès, Aldrich) ont été ajoutés à cette solution. Le mélange a été porté à reflux pendant 3 jours. L'avancement de la réaction était vérifiée par RMN ¹H et ¹³C, et on a atteint 50 à 75% de conversion de l'atome de chlore en brome. L'extraction a été effectuée avec de l'éther et de l'eau. Ce produit a été distillé sous vide (120 μ Torr) à 126-128°C, pour obtenir le dérivé bromé avec un rendement de 62%. Ce dérivé contenait encore 20 à 25% de produit chloré, mais il a été utilisé tel quel pour la réaction suivante.

RMN ¹H, ppm: 1,56 (t,4H); 1,86 (t,2H); 1,95 (t,2H); 2,16 (s, 3H); 3,45 (t, 2H); 3,99 (t, 2H); 6,18 (s, 1H); 6,87 (s, 1H).

RMN ^{13}C , ppm: 12,56; 25,23; 27,80; 28,91; 32,58; 33,62; 69,57; 95,87; 119,65; 128,96; 156,02.

Sous atmosphère d'argon, 1.85g (6.7mmol) de 3-((6-bromohexyl)oxy)-4-méthylthiophène ont été ajoutés, dans un tricol de 25 mL contenant 0,106g (0,32 mmol) de TBAHS (hydrogénosulfate de tétrabutylammonium, Fluka), 7mL de benzène préalablement barbotté à l'argon, et 5,5mL d'une solution aqueuse de NaOH (50% (p/p)). Par la suite, 1,29g (6,25mmol) de 2-(hydroxyméthyl)-1,4,7,10-tétraoxacyclododécane (Aldrich) ont été ajoutés goutte à goutte au mélange réactionnel. Le ballon réactionnel muni d'un agitateur magnétique est chauffé à 70°C pendant 2 jours, sous agitation vigoureuse. L'extraction est effectuée avec de l'éther diéthylique et de l'eau, en ajoutant du NaOH 2% dans l'eau pour éviter l'émulsion. La phase organique est séchée sur du K_2CO_3 . Le produit est purifié sur du gel de silice en utilisant un mélange acétone/ CH_2Cl_2 2:8, pour donner une huile translucide avec un rendement de 52%.

RMN ^1H , ppm: 1,46(m, 4H), 1,60 (q, 3H), 1,79 (q, 2H), 2,09 (s, 3H), 3,38-3,93 (m, 21H), 6,13 (s, 1H), 6,83 (s, 1H)

RMN ^{13}C , ppm: 12,56 ; 25,74 ; 25,81; 29,04 ; 29,44 ; 69,71; 70,12; 70,27; 70,57; 70,58 (2C); 70,76; 70,84; 71,40; 71,70; 78,54; 95,78; 119,58; 129,05; 156,10.

Analyse élémentaire:

$C_{20}H_{34}O_6S$: calculé: C, 59,68; H, 8,51; S, 7,96.

obtenu: C, 59,63; 8,95; 8,05.

B.2 Polymérisation

La polymérisation a été effectuée sous atmosphère inerte en ajoutant 0,250g (0,62mmol) de monomère dans un ballon de 25 mL contenant 0,45g (2,5mmol) de $FeCl_3$ (Anachemia) dans 12 mL de chloroforme. L'agitation est poursuivie pendant 24h, puis le mélange est versé dans environ 600mL de méthanol afin de faire précipiter le polymère. L'agitation à l'aide d'un barreau magnétique est poursuivie pendant 15-30 minutes. Le polymère est lavé au méthanol dans un soxhlet, solubilisé au chloroforme puis filtré. Il est lavé encore une fois au méthanol froid afin d'enlever les faibles masses molaires qui pourraient être présentes, puis ensuite été séché sous vide à 45°C. Ce polymère forme un film souple violet, avec un rendement de 40%.

B.3 Réference

- 1) Bäuerle, P., Scheib, S., *Adv. Mat.*, 11, 848 (1993).

ANNEXE C

Spectres RMN des monomères

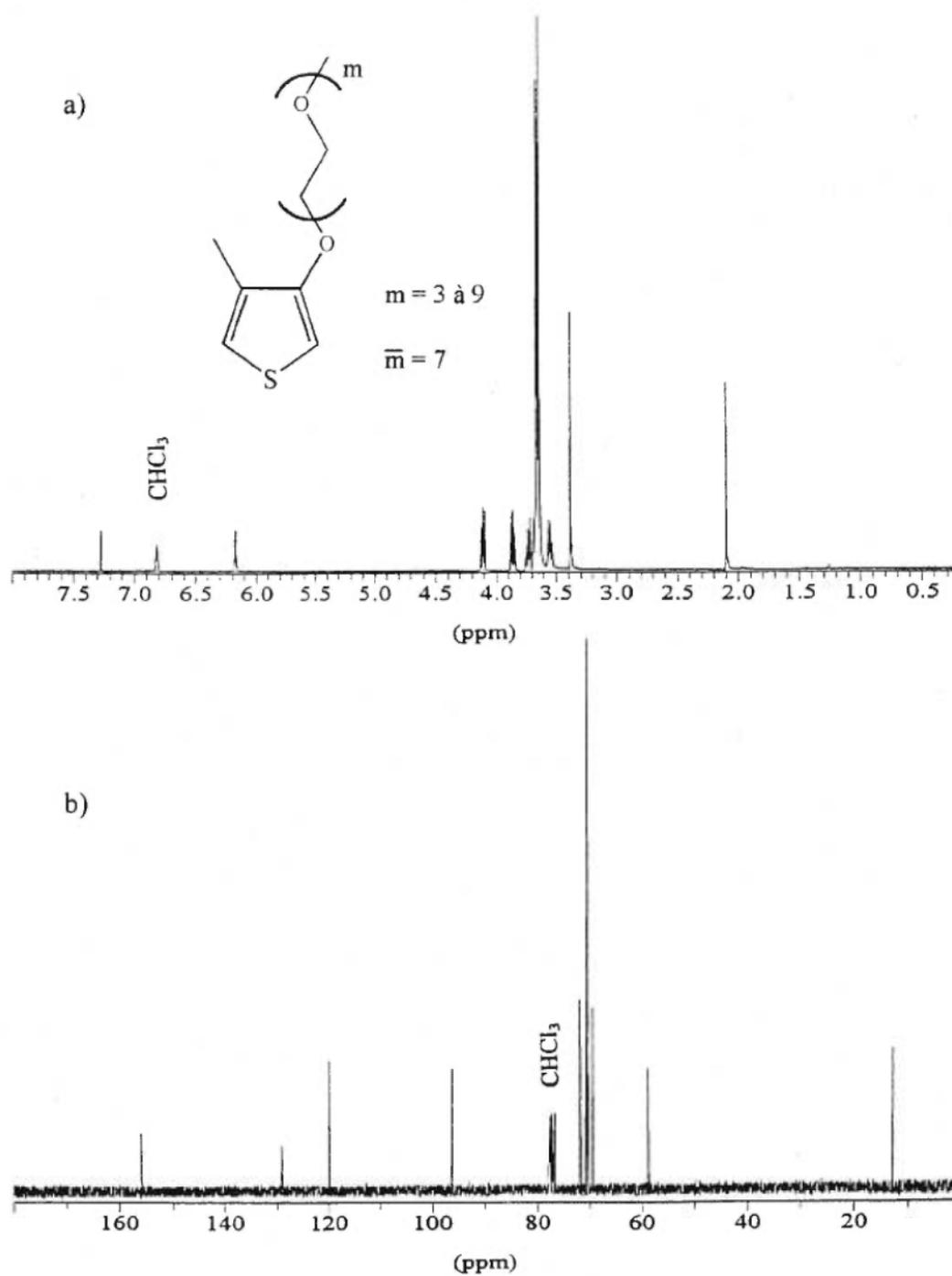


Figure C.1 Spectres RMN du 3-oligo(oxyéthylène)-4-méthylthiophène en solution dans CDCl₃ a) ¹H (300 MHz), b) ¹³C (75MHz).

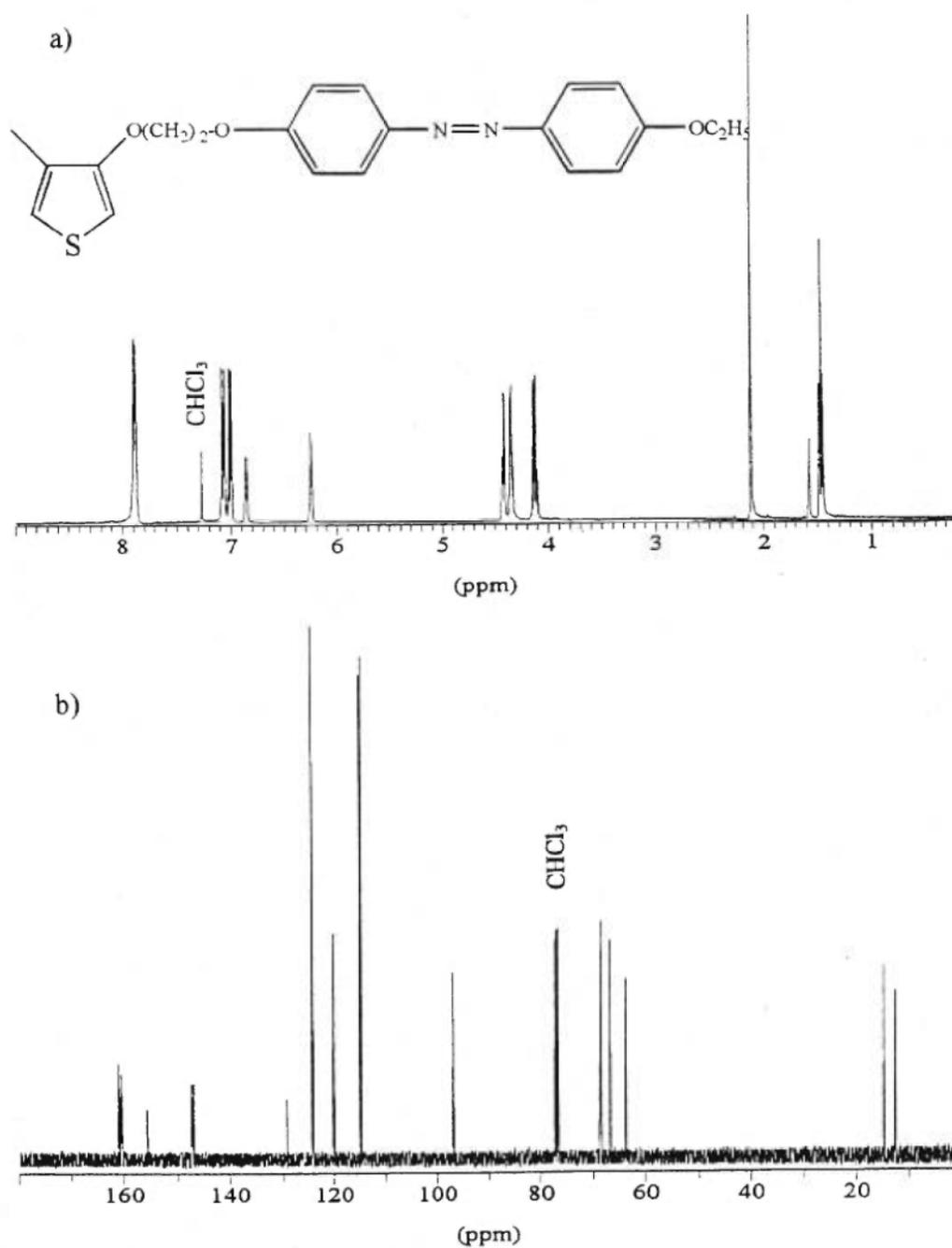
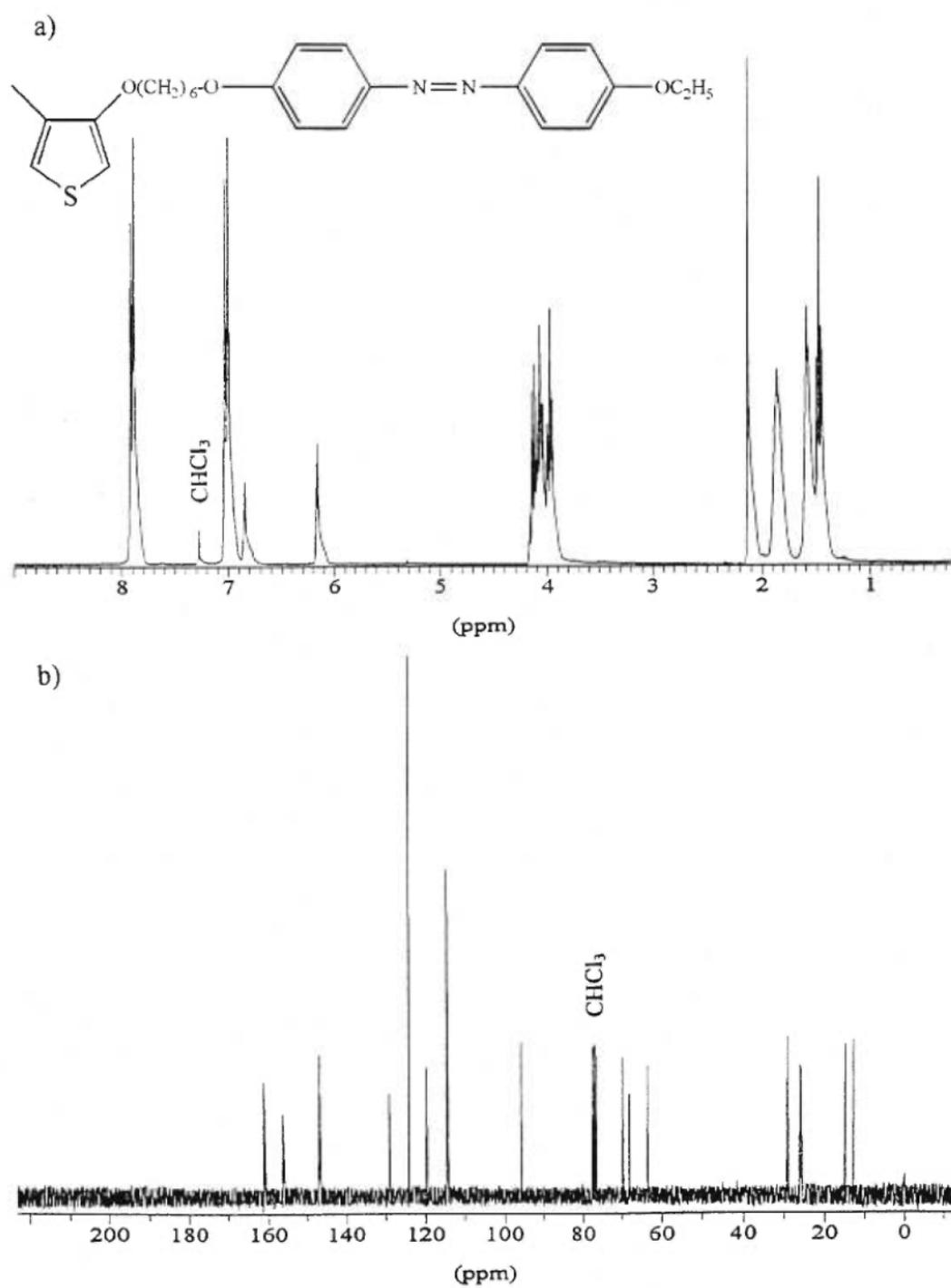


Figure C.2 Spectres RMN du 3-(2-(4-((4'-éthoxyphényl)azo)phénoxy)-éthoxy)-4-méthylthiophène en solution dans CDCl_3 a) ^1H (400 MHz) b) ^{13}C (100 MHz).



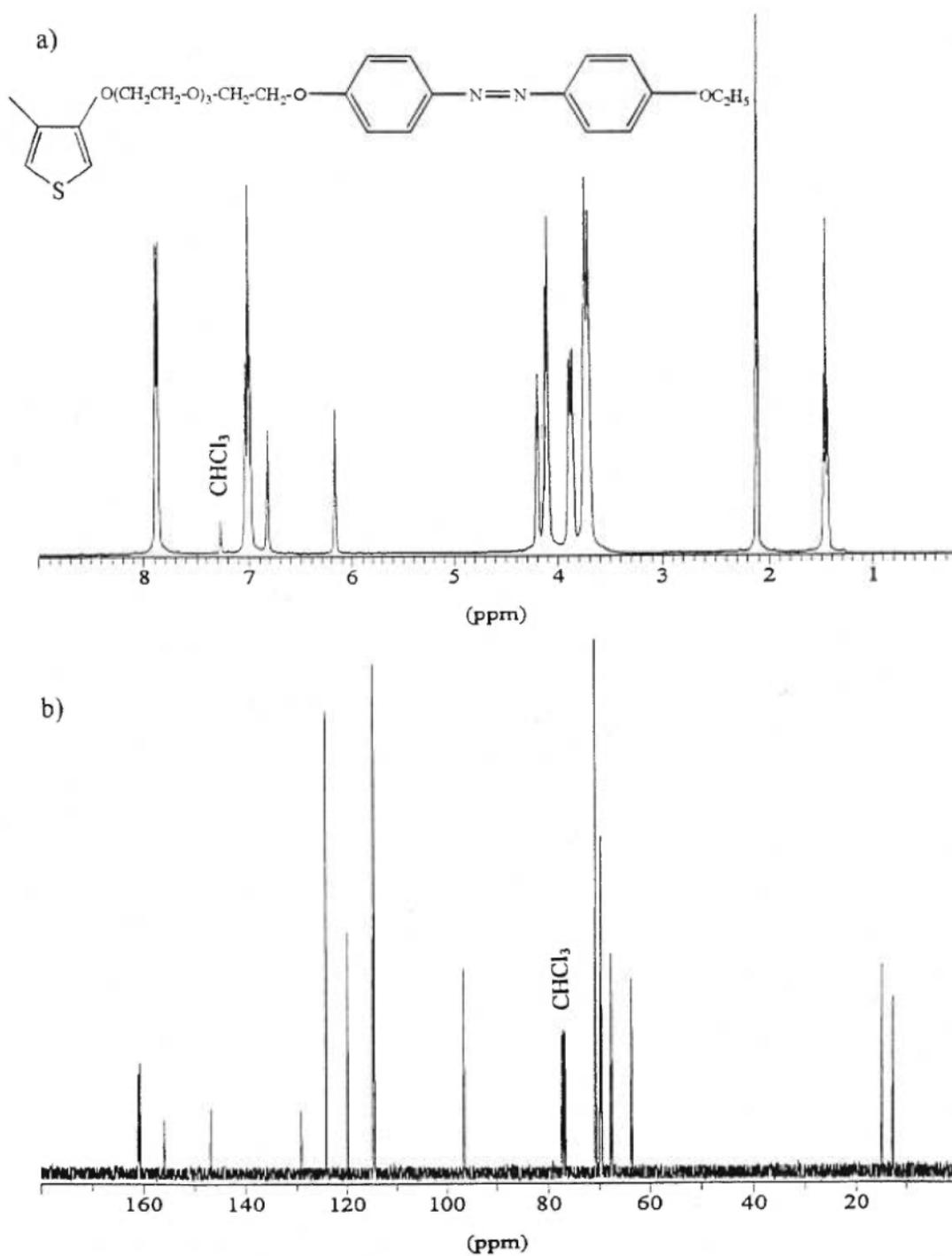


Figure C.4 Spectres RMN du 3-(((4-((4'-éthoxyphényl)azo)phénoxy)éthyl)-éthoxyéthoxyéthoxy)oxy)4-méthylthiophène en solution dans CDCl_3
 a) ^1H (400 MHz) b) ^{13}C (100 MHz).

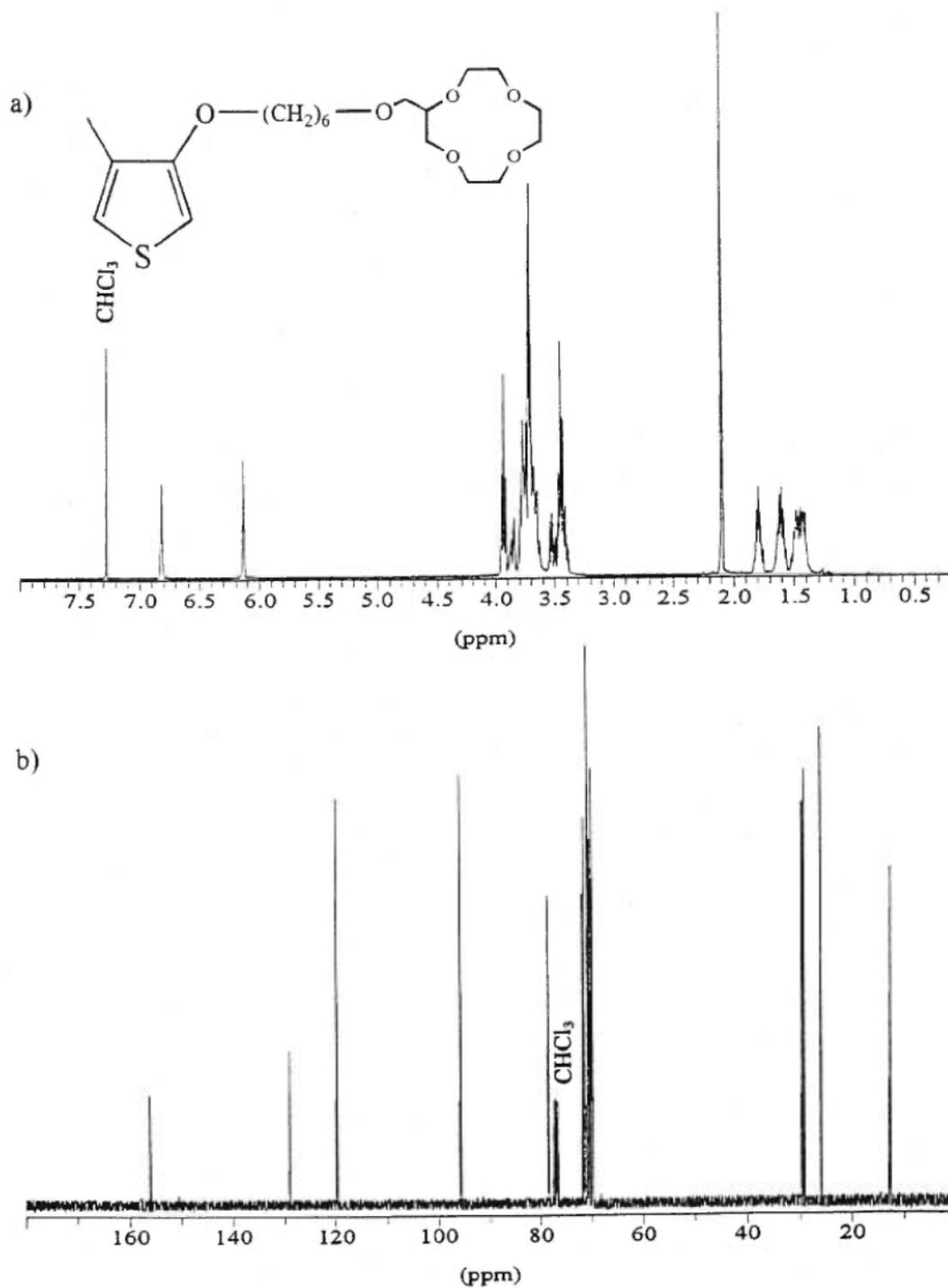


Figure C.5 Spectres RMN du 3-(ω -(2-(1,4,7,10-tétraoxacyclododécane))-méthoxyhexyloxy)-4-méthylthiophène en solution dans CDCl₃
 a) ¹H (400 MHz) b) ¹³C (100 MHz).

ANNEXE D

Techniques utilisées

D.1 Technique Langmuir-Blodgett ^(1,2)

D.1.1 Introduction

Cette technique permet de déposer, sur un substrat choisi, une ou plusieurs couches d'une molécule ou d'un polymère. Une molécule amphiphile, i.e. une molécule qui possède une partie hydrophile et une autre hydrophobe (figure D.1), est dissoute dans un solvant volatil, et cette solution est déposée goutte à goutte à la surface d'un bain d'eau. Le solvant s'évapore, et une monocouche de molécules se forme à l'interface air-eau. Les molécules auront tendance à s'orienter à la surface de l'eau, de façon telle que la partie hydrophile se retrouvera sous la surface de l'eau. Les molécules, au départ très espacées les unes des autres, sont alors compressées, et la pression de surface est mesurée. Lorsque la pression de surface est suffisante, une monocouche de molécules compacte est obtenue. Cette dernière peut ensuite être transférée sur un substrat solide, en trempant le substrat dans l'eau. Plusieurs monocouches peuvent être transférées successivement sur le substrat, ce qui permet d'obtenir un film mince de molécules ou d'un polymère.

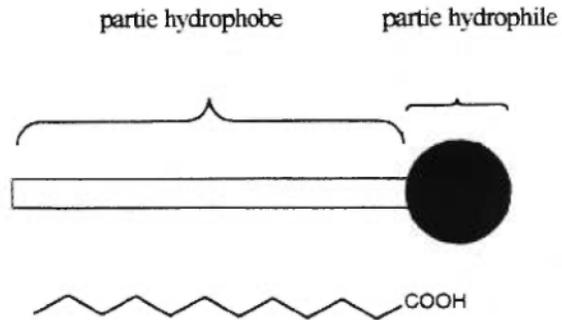


Figure D.1 Représentation schématique d'une molécule amphiphile: (exemple, acide dodécanoïque) ⁽²⁾.

D.1.2 Formation des monocouches

Comme on peut le voir sur la figure D.2a, lorsque la distance entre les molécules à la surface de l'eau est grande, les interactions entre elles sont très faibles. On peut les considérer comme un gaz bidimensionnel. À ce moment, la monocouche à la surface de l'eau a très peu d'effet sur la tension de surface de l'eau. Un système de barrières mobiles, raclant la surface de l'eau, permet de réduire l'aire disponible aux molécules. Ces dernières ont alors tendance à se repousser, et la tension de surface augmente. La partie hydrophobe s'élève alors au-dessus de l'eau (figure D.2b). En diminuant encore l'aire disponible, les molécules sont alors comprimées et sont alors dans un arrangement très compact (figure D.2c). On considère alors que les molécules sont dans une phase pseudo-liquide.

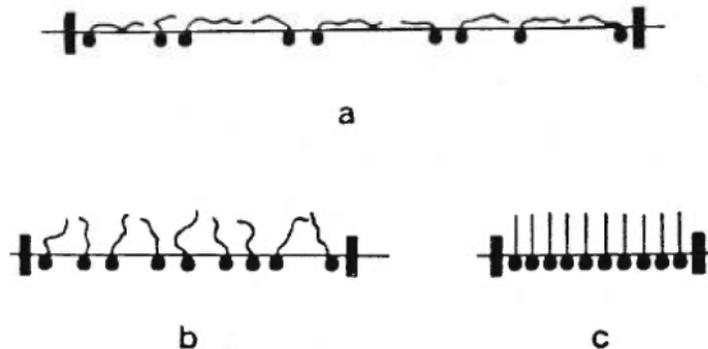


Figure D.2 Représentation de molécules amphiphiles à la surface de l'eau:
a) éloignées, b) compressées partiellement, c) arrangement compact ⁽¹⁾.

Si on comprime encore plus les molécules, on obtient alors une phase qu'on peut représenter par un solide bidimensionnel. Cette phase aussi peut être compressée mais la pression de surface augmente alors rapidement. Si on continue la compression, il y a alors glissement des monocouches les unes sur les autres et donc formation de multiples couches de façon désordonnée (figure D.3).

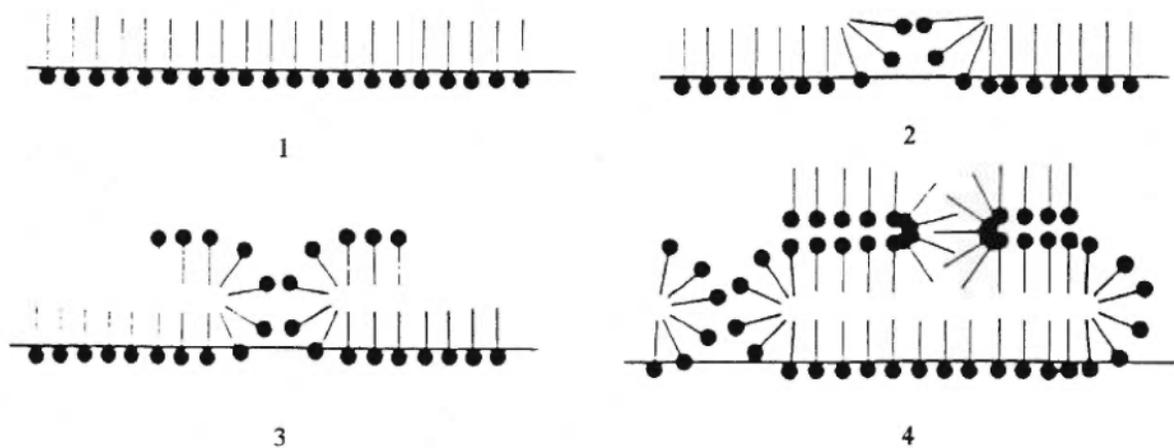


Figure D.3 Destruction de la monocouche ⁽¹⁾.

La pression de surface, Π , est en fait l'analogie bidimensionnel de la pression. Elle est obtenue à partir de la tension de surface (γ) pour une surface plane, qui est donnée par:

$$\gamma = (\delta G / \delta s)_{T,P,n} \quad (D.1)$$

où G est l'énergie libre du système et s est l'aire de la surface. La température T , la pression P et la composition n (nombre de molécules) sont maintenues constantes.

À l'équilibre, pour une surface plane, on peut définir Π de la façon suivante:

$$\Pi = \gamma - \gamma_0 \quad (D.2)$$

où γ est la tension de surface en l'absence de la monocouche, et γ_0 est la valeur de la tension de surface en présence de la monocouche. L'eau possède une tension de surface γ de 73 mNm^{-1} à $20 \text{ }^\circ\text{C}$, ce qui est donc la valeur maximale de la pression de surface pour une monocouche à la surface de l'eau. L'eau est un liquide possédant une tension de surface plus élevée que les autres liquides (par exemple, le méthanol ($\gamma = 22,6 \text{ mNm}^{-1}$) ou le glycérol ($63,4 \text{ mNm}^{-1}$)), ce qui en fait un choix judicieux pour la technique Langmuir-Blodgett, puisqu'un grand éventail de molécules possédant des tensions de surface diverses peuvent être étudiées. L'eau a aussi l'avantage d'être peu coûteuse et est facilement purifiée.

La figure D.4 montre un diagramme de l'aire occupée par molécule en fonction de la pression de surface. Ce graphe est appelé isotherme. La section a-b représente les molécules lorsqu'elles sont très éloignées. La section b-c représente les molécules lorsqu'elles sont dans la situation de la figure D.2b, où les molécules sont encore dans une phase pseudo-gazeuse. À partir du point c, la pression qui augmente représente la phase pseudo-liquide où les molécules peuvent encore être compressées. Le second changement de pente (d-e) représente un autre changement de phase, où l'on retrouve alors un pseudo-solide, puis ensuite la formation de multicouches désordonnées se produit (f). Connaissant la quantité de molécules déposées, ainsi que la surface du bain utilisée, on peut déterminer l'aire occupée par molécule lorsque ces dernières sont entassées les unes à côté des autres (figure D.2c). Il suffit d'extrapoler la partie linéaire de la droite c-d à une pression de surface de zéro mNm^{-1} .

D.1.3 Procédure de transfert

Le transfert est effectué à pression constante et la pression idéale pour ce faire est déterminée par l'isotherme. Le transfert devrait être effectué quand les molécules sont dans la phase pseudo-solide. Par contre, en pratique, il est habituellement effectué lorsque les molécules sont dans la phase pseudo-liquide, à une pression élevée, juste avant l'obtention de la phase pseudo-solide. Ceci est effectué parce que la phase solide est souvent instable, et il y a presque instantanément un glissement des molécules les unes sur les autres. Le transfert nécessite cependant l'obtention d'une pression minimale, de

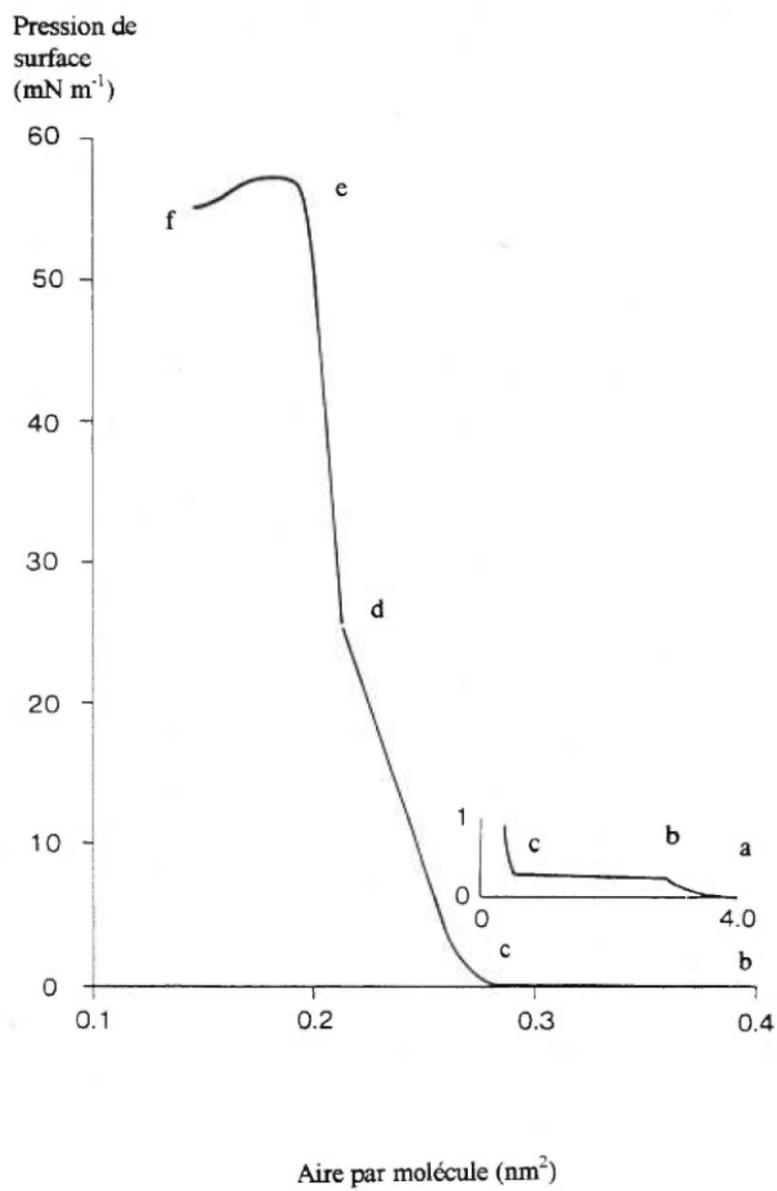


Figure D.4 Isotherme de pression de surface en fonction de l'aire occupée par molécule: (exemple de l'acide stéarique) ⁽¹⁾.

plus de 10mN m^{-1} . Cette valeur dépend naturellement du type de molécule transférée. Il est aussi possible de refroidir le bain d'eau afin de pouvoir obtenir des molécules dans un arrangement plus compact, ce qui permettra alors un meilleur transfert.

Lorsque la pression désirée est atteinte, le substrat, une lame de verre par exemple, est inséré dans l'eau, puis ressorti. Ce procédé est schématisé sur la figure D.5. Si la surface du substrat est hydrophile, la première couche sera déposée selon le schéma illustré sur la figure D.5. L'eau mouille la surface de verre, et le ménisque est orienté vers le haut (figure D.5a). Lorsque la lame sort de l'eau, la partie polaire des molécules se colle à la surface de la lame sous forme de monocouche (figure D.5b). En trempant la lame une seconde fois, la partie hydrophobe des molécules se colle à la surface de la première monocouche sur la lame (figure D.4c), et ainsi de suite pour les couches subséquentes (figure D.5d). Les multicouches formées seront de type Y (figure D.6).

Il arrive cependant que certaines molécules ne se déposent pas lorsque la lame entre ou ressort de l'eau. On peut alors obtenir différents patrons de déposition, soit de type X ou Z (figure D.6). Dans le cas du type X, le dépôt se produit lorsque la lame, hydrophobe, entre dans l'eau seulement. Dans le cas du type Z, le dépôt s'effectue lorsque la lame, hydrophile, sort de l'eau. Bien sûr, la déposition des films peut s'effectuer sur les deux faces opposées du substrat.

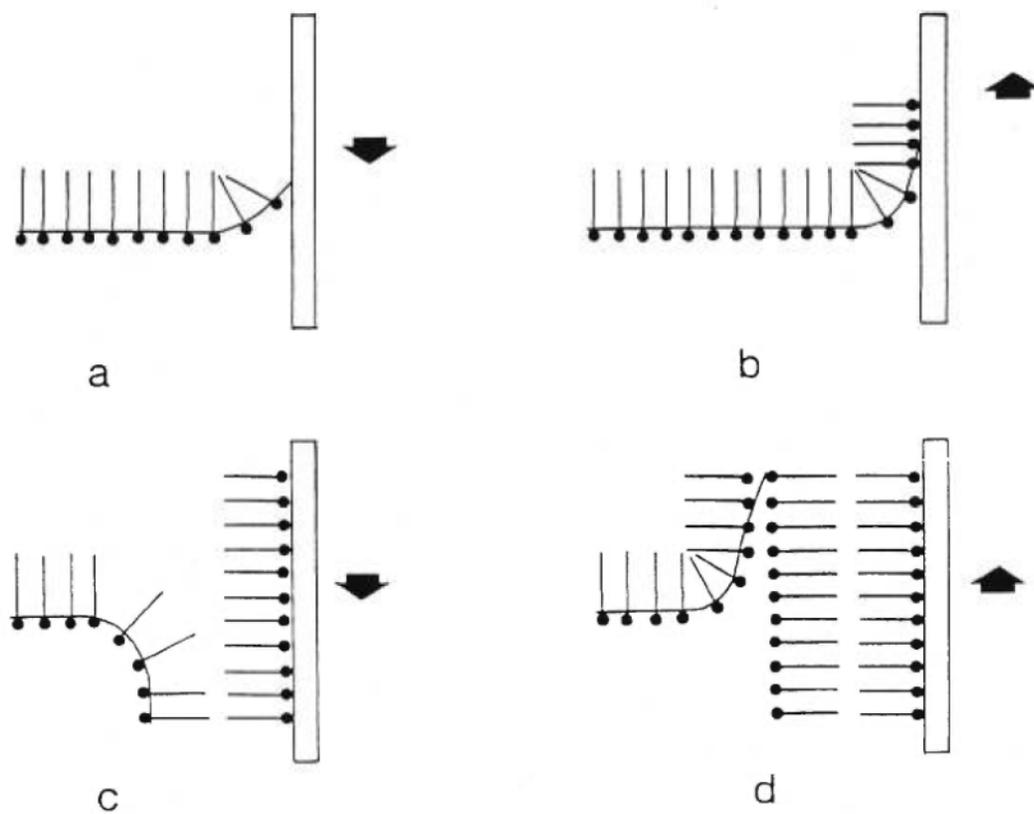


Figure D.5 Dépôt de multicouches par la technique de Langmuir-Blodgett:
 a) première immersion, b) premier retrait, c) seconde immersion, d)
 second retrait ⁽¹⁾.

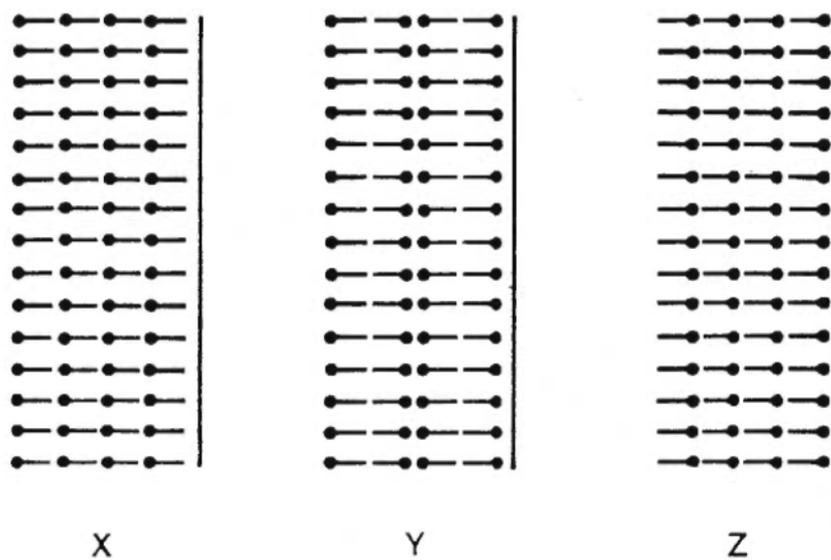


Figure D.6 Différents types de tranfers obtenus ⁽¹⁾.

Le transfert ne se fait pas toujours de façon idéale. Pour déterminer le degré de transfert des molécules, on a recours au calcul du coefficient de transfert (τ). Ce dernier est en fait le rapport de l'aire des molécules transférées sur l'aire du substrat. Le calcul est effectué de la façon suivante:

$$\tau = A_L/A_S \quad (D.3)$$

où A_L est la diminution de l'aire occupée par la monocouche à la surface de l'eau, et A_S est l'aire du substrat trempant dans l'eau.

D.1.4 Substrats

Le verre est un substrat commun, qui est normalement hydrophile. Le verre enduit d'ITO (oxyde d'indium et d'étain) est aussi hydrophile. Un substrat semi-conducteur ou conducteur peut être utile, particulièrement lorsque des substances conductrices sont étudiées, ou pour des caractérisations nécessitant ce type de surface, telle la microscopie électronique à transmission par exemple.

Afin de favoriser une adhésion idéale, il est important de nettoyer le substrat, car il peut être contaminé par du gras provenant de traces de doigts ou autre. Les lipides étant hydrophobes, la surface n'est donc pas uniforme. La procédure suivante s'applique particulièrement au verre ou au verre enduit d'ITO. Tout d'abord, les lames sont nettoyées à

l'eau savonneuse dans un bain à ultrasons pendant environ 10 minutes, puis rincées à l'eau ultrapure, et conservées dans cette eau. Les lames sont ensuite trempées rapidement dans de l'acide sulfochromique, puis rincées à l'eau ultrapure et conservées dans de l'eau ultrapure afin qu'elles demeurent hydrophiles.

Il est aussi possible de rendre le verre hydrophobe en le traitant avec du stéarate ferrique ou en le silylant avec du 1,1,1,3,3,3-hexaméthyltrisilazane. Un substrat métallique serait hydrophile, car les métaux tendent à s'oxyder et à rendre la surface hydrophile. L'or est un métal noble qui n'a pas tendance à s'oxyder facilement, et est normalement hydrophobe.

D.1.5 Instrumentation

La figure D.7 représente un schéma d'un appareil Langmuir-Blodgett et de ses différentes composantes. La pression de surface est mesurée à l'aide d'une balance de Wihelmy, qui est en fait une plaque de platine accrochée à une électrobalance. La force exercée verticalement sur la plaque de platine, due à la tension de surface, est transformée en déplacement, puis ce déplacement est transformé en voltage. Le voltage résultant est comparé au voltage correspondant à la pression de surface désirée, et le moteur des barrières mobiles est contrôlé en conséquence.

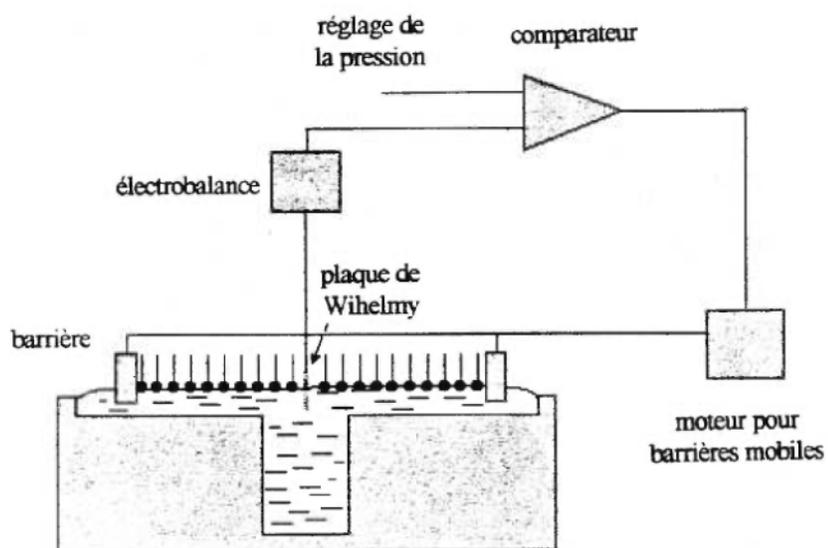


Figure D.7 Schéma de l'appareil Langmuir-Blodgett.

D.2 Voltampérométrie cyclique ^(3,4)

D.2.1 Introduction

La voltampérométrie cyclique est une technique électrochimique permettant de déterminer le comportement rédox d'un système donné. Cette technique est entre autre très utile pour observer les potentiels d'oxydation et de réduction d'une espèce chimique.

D.2.2 Procédure

Il s'agit d'appliquer une différence de potentiel aux électrodes (anode et cathode) et d'observer la variation du courant résultant. En pratique, un balayage cyclique de potentiel est effectué en fonction du temps (t), selon le diagramme sur la figure D.8. Le graphique résultant est appelé voltampérogramme cyclique (figure D.9).

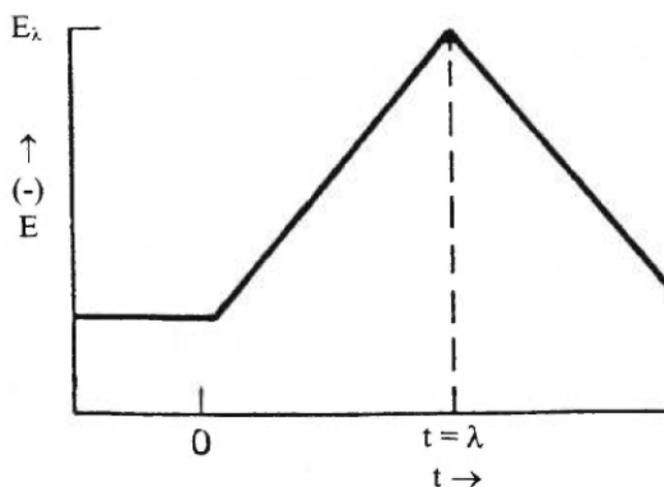


Figure D.8 Balayage cyclique de potentiel en fonction du temps ⁽³⁾.

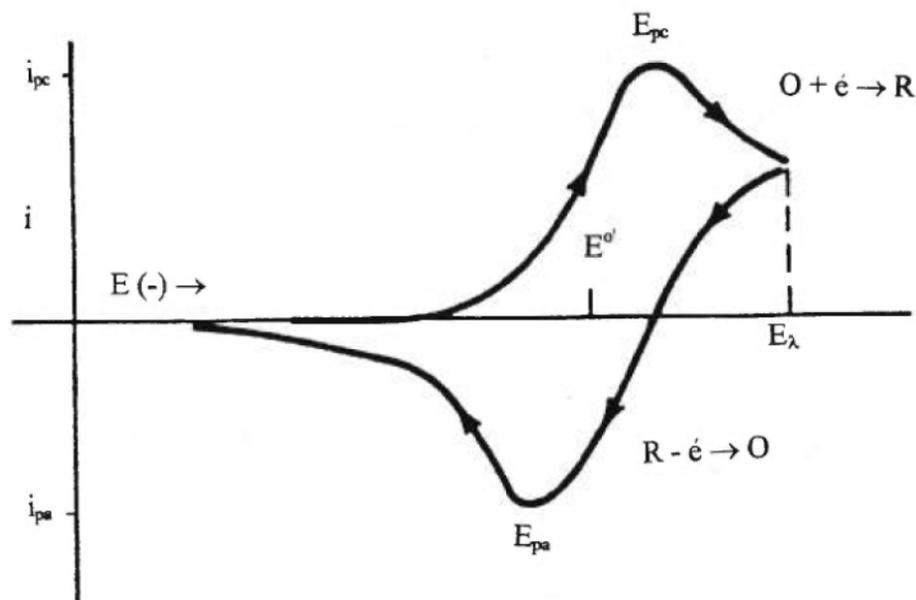


Figure D.9 Exemple de voltampérogramme cyclique pour un couple rédox O, R⁽³⁾.

Considérons la réaction $O + n e \rightarrow R$, où initialement, la solution ne contiendrait que des espèces de type O (espèces oxydées). Ces dernières peuvent donc être réduites en R (espèces réduites). Le potentiel E des électrodes est relié à la concentration des espèces O et R à la surface des électrodes, selon l'équation suivante:

$$E = E^o' = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_R}{C_O} \quad (D.4)$$

où E^o' est le potentiel apparent du système, n , R , T et F sont respectivement le nombre d'électrons impliqués, la constante de Rydberg, la température en Kelvins et le Faraday (96 000C) et C_R et C_O sont les concentrations de R et O respectivement.

Lorsque le potentiel E (négatif, par exemple) est appliqué, il se produit des changements dans le système. Lorsque E est assez négatif pour réduire l'espèce O en R , le rapport des concentrations des espèces (C_R/C_O) est modifié à la surface de l'électrode. Cela crée alors un gradient de concentration faisant migrer les espèces chimiques, ayant pour effet de produire un courant i . C'est ce courant qui est mesuré en fonction du potentiel appliqué.

Sur la figure D.9, on peut voir que le courant est stable jusqu'à ce que l'espèce O commence à être réduite en R . Un courant maximum (i_{pc}) est obtenu lorsque le potentiel de réduction est atteint, puis la concentration en espèces O s'épuise et le courant rediminue. Par la suite, le potentiel est balayé en sens inverse, c'est-à-dire en allant vers des potentiels positifs. Les espèces R s'oxydent donc en O selon un processus similaire au précédent, et on observe alors un pic dit d'oxydation, avec un courant au pic, appelé i_{pa} . Le courant observé lors de la réduction est appelé courant cathodique (i_c), tandis que le courant observé lors de l'oxydation est appelé courant anodique (i_a). Dépendant de la convention choisie, on montrera un graphique ayant des potentiels négatifs vers la droite de l'abscisse ou vers la gauche. Les pics d'oxydation et de réduction sont alors inversés.

Les voltampérogrammes cycliques permettent donc de déterminer les potentiels d'oxydation et de réduction d'une espèce chimique, mais ils permettent aussi de déterminer la réversibilité d'un couple rédox. Ce dernier est réversible si l'intensité de courant des pics est la même pour la réduction et l'oxydation. Dans le cas d'un couple rédox réversible, on

peut obtenir le potentiel apparent (potentiel normal, E^0), à l'aide des potentiels de réduction (E_{pc}) et d'oxydation (E_{pa}) selon l'équation suivante:

$$E^0 = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (D.5)$$

Il est aussi possible d'obtenir le nombre d'électrons (n) transférés à l'électrode, encore une fois pour un couple rédox réversible, à partir de la différence de potentiel entre les pics d'oxydation et de réduction (ΔE_p), selon l'équation D.6:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{0,059}{n} \quad (D.6)$$

Ainsi, les pics sont séparés de 0,059 V pour un système rédox réversible impliquant un seul électron.

Il est aussi possible d'obtenir le pic de courant maximal, i_p , à l'aide de l'équation de Randles-Sevcik:

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (D.7)$$

où n est le nombre d'électrons impliqués, A est la surface active de l'électrode de travail, D est le coefficient de diffusion de l'espèce étudiée, C est la concentration des espèces électroactives en solution, et v est la vitesse de balayage du potentiel. Cette équation

démontre bien que l'intensité du courant dépendra de tous ces facteurs. Ainsi, l'obtention d'un pic plus intense pourra être obtenu en augmentant la concentration des espèces électroactives ou la vitesse de balayage du potentiel.

D.2.3 Instrumentation

D.2.3.1 Potentiostat

Le potentiostat permet de contrôler le potentiel appliqué et de mesurer le courant résultant. Ce dernier est converti en potentiel et est alors acheminé vers un système informatique pour être enregistré.

D.2.3.2 Électrodes

Trois électrodes sont utilisées (figure D.10) pour ce type de mesure: l'électrode de travail (ou indicatrice), l'électrode de référence, et la contre-électrode (ou auxiliaire). La différence de potentiel est appliquée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. La contre-électrode a pour fonction de fournir le courant requis pour l'électrolyse, qui se produit à l'électrode de travail. Cela empêche ainsi l'électrode de référence d'être soumise à des valeurs de courant élevées, ce qui aurait pour conséquence de changer son potentiel. Il est important que l'électrode de référence demeure inchangée puisque c'est à partir de cette dernière que le potentiel de l'électrode de travail est mesuré.

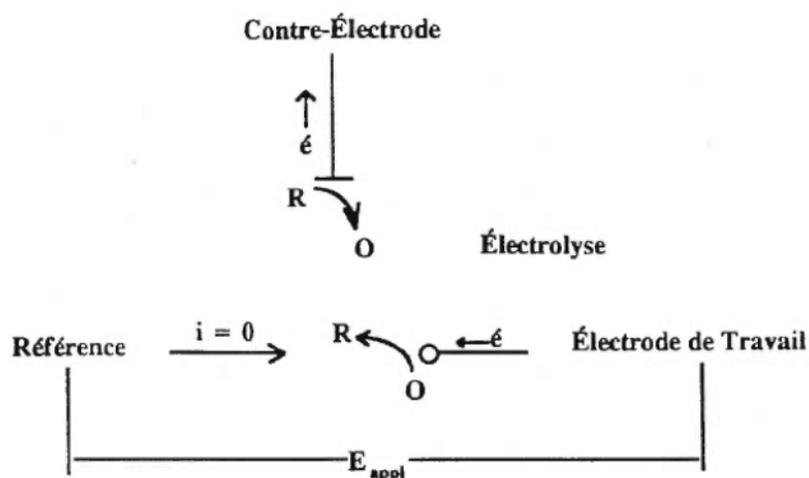


Figure D.10 Fonctionnement d'une cellule à trois électrodes ⁽⁴⁾.

D.2.4 Application aux polymères conducteurs

Il est possible d'obtenir des polymères par électropolymérisation. Les caractéristiques citées plus haut (E_{pc} , E_{pa} , i_{pc} , i_{pa} , ect.) peuvent aussi être déterminées. Les polymères peuvent aussi être "dopés" électrochimiquement. Il est de plus possible, pour certains polymères, de déterminer la largeur de la bande interdite (E_g). Cette dernière correspond à la différence entre le potentiel d'oxydation obtenu par le dopage de type p et le potentiel de réduction obtenu par le dopage de type n.

D.3 Références

- 1) Roberts, G., ed., Langmuir-Blodgett Films, New-York (1990).
- 2) Nakamura, T., dans Handbook of conducting polymers, vol.1, Nalwa H.S., ed., John Wiley & Sons, Chisester (1997).
- 3) Bard, A.J., Faulkner, L.R., Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons (1980).
- 4) D'Aprano, G., Thèse de Doctorat, Université de Montréal, Montréal (1994).