

PIERRE BLONDIN

**SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE POLYMÈRES THERMOCHROMES
DÉRIVÉS DU FLUORÈNE**

Mémoire

Présenté

à la faculté des études supérieures

de l'université Laval

pour l'obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc.)

Département de chimie

FACULTÉ DE SCIENCES ET DE GÉNIE

UNIVERSITÉ LAVAL

NOVEMBRE 2000



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file *Votre référence*

Our file *Notre référence*

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-55738-3

Canada

RÉSUMÉ

Ce mémoire de maîtrise est consacré à la synthèse et à la caractérisation de polymères thermochromes dérivés du polyfluorène. C'est en se basant sur le modèle théorique développé pour les polythiophènes, que l'étude de thermochromisme et de solvatochromisme de différents polymères a été réalisée. Selon ce modèle, le chromisme serait relié au changement de conformation du polymère suite à un stimulus physique ou chimique. Afin d'appuyer ce modèle, des calculs *ab initio* de type HF/(6-31G*) ont été effectués sur différents dimères modèles. Le poly[2,7-(9,9-dioctylfluorène)] (PDF) et le poly[(2,5-thiophène)-2,7-(9,9-dioctylfluorène)] (PTF) montrent des propriétés de chromisme intéressantes pouvant être associées à la flexibilité de la chaîne principale, tel que prédit par les calculs théoriques. Par ailleurs, le poly[2,5-(3,4-diméthylthiophène)-2,7-(9,9-dioctylfluorène)] (PDMTF) ne démontre aucune propriété de chromisme : l'encombrement stérique des chaînes latérales empêchant le polymère de subir une transition plan/non-plan. Le poly[(2,5-furane-2,7-(9,9-dioctylfluorène)] (PFuF) ne démontre également aucune propriété de chromisme. Dans ce cas, l'absence d'encombrement stérique ne permet pas au polymère de changer de conformation. Finalement, le cas du poly[(2,5-(éthylènedioxythiophène)-2,7-(9,9-dioctylfluorène)] (PEDOTF) est particulier, malgré la flexibilité conformationnelle calculée, ce polymère ne démontre aucune propriété de chromisme.

REMERCIEMENTS

Je voudrais, tout d'abord, remercier Mario Leclerc pour m'avoir accueilli au sein de son groupe de recherche. Ces deux années d'études au niveau de la maîtrise m'ont permis de parfaire mes connaissances en chimie et de faire de moi un meilleur chimiste. Toujours disponible pour répondre à mes questions, je le remercie également pour son support moral et financier. Tout au long de ma maîtrise, j'ai eu à ma disposition tous les outils nécessaires pour mener à terme un projet de recherche des plus stimulants, c'est pourquoi je lui suis très reconnaissant.

De plus, je tiens à remercier tous mes collègues de travail : Maxime Ranger, Serge Beaupré, Mireille Imbeau, François Raymond, Jimmy Bouchard, Lievin Kumpumbu-Kalemba, Stéphanie Bernier, Geneviève Dufresne et Jean-François Morin pour leurs coups de pouce lors de synthèses ainsi que les précieux conseils techniques qu'ils ont su partager avec moi. Je voudrais également remercier tous les membres du C.E.R.S.I.M. que j'ai côtoyés durant ma maîtrise, l'atmosphère de travail centré sur l'entraide m'a permis de passer deux belles années très motivantes.

Finalement, je ne voudrais surtout pas oublier de remercier ma petite famille, soit mes parents Jocelyne Lanthier et Daniel Blondin, ma sœur Vicky et son copain Benoit, mon frère Martin et sa copine Cindy pour m'avoir encouragé tout au long de mes études graduées ainsi que pour les bons moments passés ensemble.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	i
REMERCIEMENTS	ii
TABLE DES MATIÈRES	iii
LISTE DES FIGURES	vii
LISTE DES TABLEAUX	x
LISTE DES SIGLES ET DES ABRÉVIATIONS	xi
CHAPITRE 1 Introduction	1
1.1 Généralités	2
1.2 :Problématique	17
CHAPITRE 2 Partie expérimentale	20
2 Instrumentation	21
2.1 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire	21
2.2 Chromatographie d'exclusion stérique	21
2.3 Spectroscopie UV-visible	22
2.3.1 Thermochromisme	22
2.3.2 Solvatochromisme	24
2.4 Spectrofluorimétrie	25
2.4.1 Thermofluorescence	25
2.4.2 Solvatofluorescence	26
2.5 Rendement Quantique de Fluorescence	26
2.5.1 Mode opératoire	27
2.6 Analyse enthalpique différentielle	28
2.7 Analyse thermogravimétrique	28
2.8 Diffraction des Rayons-X	28
2.9 Calculs ab initio de type Hartree-Fock (6-31G*)	29

CHAPITRE 3	<i>Synthèse des monomères et des polymères</i>	30
3.1	Synthèse des monomères	31
3.1.1	Synthèse du 2,7-Bis(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dioctylfluorène	31
3.1.2	Synthèse du 2,5-dibromo-3,4-diméthylthiophène	33
3.1.3	Synthèse du 2,5-dibromo-3,4-éthylènedioxythiophène	34
3.2	Polymérisation par couplage de Suzuki	35
3.3	Polymérisation par couplage de Stille	37
3.4	Analyse des spectres RMN du proton (^1H) des polymères synthétisés	38
CHAPITRE 4	<i>Caractérisation des polymères</i>	41
4.1	Chromatographie par exclusion stérique	42
4.2	Spectroscopie d'absorption UV-visible et spectrofluorimétrie	44
4.2.1	Absorption en solution	49
4.2.2	Fluorescence en solution	50
4.2.3	Rendement quantique de fluorescence	51
4.2.4	Fluorescence à l'état solide	52
CHAPITRE 5	<i>Propriétés de chromisme des polymères</i>	54
5.1	Thermochromisme et solvatochromisme	55
5.1.1	Analyse des résultats du PDF	56
5.1.2	Analyse des résultats du PTF	60
5.1.3	Analyse des résultats du PDMTF	64
5.1.4	Analyse des résultats du PFuF	68
5.1.5	Thermochromisme et solvatochromisme du PEDOTF	72
5.2	Thermofluorescence et solvatofluorescence des polymères	75
5.2.1	Analyse des résultats obtenus pour le PDMTF et le PEDOTF	75
5.2.2	Analyse des résultats du PDF et du PTF	79

CHAPITRE 6	<i>Analyse structurale des polymères</i>	83
6.1	Analyses structurales du PDF	84
6.2	Analyses structurales du PTF	89
CHAPITRE 7	<i>Discussion et Conclusion</i>	92
BIBLIOGRAPHIE		103

Liste de figures

Figure 1.1 : Structure et conductivité électrique de différents polymères conducteurs. ___	3
Figure 1.2 : Dopage par oxydation du poly(para-phénylène) _____	4
Figure 1.3: Spectres d'absorption UV-visible du poly(3-dodecylthiophène) à différentes températures _____	7
Figure 1.4: Structures lamellaires possibles pour les polythiophènes substitués _____	8
Figure 1.5: Changement de conformation observé pour un polymère conjugué suite à des stimulus physiques ou chimiques. _____	9
Figure 1.6: Rotation le long du système π conjugué du polyacétylène _____	10
Figure 1.7: Courbes d'énergie potentielle de bithiophènes substitués obtenues par calculs ab initio de type HF/3-21G* ³⁰ _____	13
Figure 1.8: Spectre d'absorption UV-visible du poly(3,3'-dihexyl-2,2'-bithiophene) à différentes températures. _____	14
Figure 1.9: Spectres d'absorption UV-visible du poly(3-octyloxythiophène) à différentes températures. _____	15
Figure 1.10: Spectre d'absorption UV-vis du poly(3,3'-di-(butylthio)-2,2'-bithiophene) à différentes températures. _____	16
Figure 1.11: Structure des différents polymères synthétisés. _____	18
Figure 3.1: Schéma de synthèse du 2,7-Bis(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan- 2-yl)-9,9-dioctylfluorène. _____	32
Figure 3.2: Schéma de synthèse du 2,5-dibromo-3,4-diméthylthiophène _____	33
Figure 3.3: Schéma de synthèse du 2,5-dibromo-3,4-éthylènedioxythiophène _____	34
Figure 3.4: Schéma de polymérisation des copolymères alternés effectué par couplage de Suzuki _____	36
Figure 3.5: Schéma de polymérisation effectuée par couplage de Stille _____	38
Figure 3.6: Spectre RMN ¹ H du PEDOTF _____	39
Figure 3.7: Spectre RMN ¹ H du PDMTF _____	40

Figure 4.1: Superposition du spectre d'absorption en solution (---) et des spectres d'émission en solution (—) et à l'état solide (• •) pour le PDF et le PPF	45
Figure 4.2: Superposition du spectre d'absorption en solution (---) et des spectres d'émission en solution(—) et à l'état solide(• •) pour le PBPF et le PTF	46
Figure 4.3: Superposition du spectre d'absorption en solution (---) et des spectres d'émission en solution (—) et à l'état solide (• •) pour le PBTF et le PEDOTF	47
Figure 4.4: Superposition du spectre d'absorption en solution (---) et des spectres d'émission en solution (—) et à l'état solide (• •) pour le PDMTF	48
Figure 4.5: Structure benzénoïde et quinoïde du PPP	49
Figure 5.1: Courbe d'énergie potentielle du Bifluorene (HF 6-31G*)	58
Figure 5.2: Spectre d'absorbance UV-vis du PDF selon la température et la qualité du solvant.	59
Figure 5.3: Courbe d'énergie potentielle du Thiophene-Fluorene (HF 6-31G*)	62
Figure 5.4: Spectre d'absorption UV-vis du PTF selon la température et la qualité du solvant.	63
Figure 5.5: Courbe d'énergie potentielle du 3,4-DimethylThiophene-Fluorène	66
Figure 5.6: Spectre d'absorption UV-vis du PDMTF selon la température et la qualité du solvant.	67
Figure 5.7: Courbe d'énergie potentielle du Furane-Fluorène (HF 6-31G*)	70
Figure 5.8: Spectre d'absorption UV-vis du PFuF selon la température et la qualité du solvant.	71
Figure 5.9: Courbe d'énergie potentielle du EDOT-Fluorene (HF 6-31G*)	73
Figure 5.10: Spectre d'absorption UV-vis du PEDOTF selon la température et la qualité du solvant.	74
Figure 5.11: Spectre d'émission du PDMTF selon la température et la qualité du solvant	77
Figure 5.12: Spectre d'émission du PEDOTF selon la température et la qualité du solvant	78
Figure 5.13: Spectre d'émission du PDF selon la température et la qualité du solvant	81

Figure 5.14: Spectre d'émission du PTF selon la température et la qualité du solvant	82
Figure 6.1: Analyse enthalpique différentielle (A) et diffraction des rayons-x (B) du PDF	86
Figure 6.2: Analyse enthalpique différentielle (A) et diffraction des rayons-x (B) du PTF	91
Figure 7.1: Spectres d'absorption UV-vis du POMT à différentes températures	95
Figure 7.2: Transitions électroniques observées lors du couplage excitonique	98
Figure 7.3: Phénomène de couplage excitonique sur le spectre d'absorption d'un polymère	99

Liste des tableaux

Tableau 2.1: Solutions préparées pour effectuer l'étude de solvatochromisme des différents polymères. _____	24
Tableau 4.1 : Masses molaires et degré de polydispersité des polymères synthétisés __	43
Tableau 4.2: Propriétés optiques et rendement quantique de fluorescence des polymères étudiés _____	43
Tableau 6.1: Propriétés thermiques des polymères étudiés _____	88
Tableau 7.1: Angles de torsion calculés pour les dimères modèles et propriété de chromisme des polymères correspondants. _____	98

Liste des sigles et des abréviations

Å	Angström
°C	degré Celsius
ϕ_F	rendement quantique de fluorescence
δ	déplacement chimique
g/mol	gramme par mole
kcal/mol	kilocalorie par mole
λ	longueur d'onde
BF	2,2'-bifluorène
Da	Dalton
D.E.L.	diode électroluminescente
DE33BT	3,3'-diéthyl-2,2'-bithiophène (DE33BT)
DMO33BT	3,3'-diméthoxy-2,2'-bithiophène
DMODM34BT	3,4'-diméthoxy-4,3'-diméthyl-2,2'-bithiophène
DMS33BT	3,3'-diméthylthio-2,2'-bithiophène
DMTF	2-(3,4-diméthylthiophène)-2'-fluorène
D.P.	degré de polydispersité
DSC	analyse enthalpique différentielle
E_g	largeur de bande interdite
EDOTF	2-(3,4-éthylènedioxythiophène)-2'-fluorène
éq.	équivalent
FF	2-furane-2'-fluorène
ΔH_f	enthalpie de fusion
HF/(6-31G*)	Hartree-Fock /(6-31G*)
J	joule
MHz	mégahertz
min.	minutes
mol	mole
M	mol/litre
\overline{M}_n	masse molaire moyenne en nombre
\overline{M}_p	masse molaire moyenne en poids
NBS	N-bromosuccinimide
nm	nanomètre
n-Buli	n-butyllithium
ppm	partie par million
PBPF	poly[(4,4'-biphénylène)-2,7-(9,9-dioctylfluorène)]
PBTF	poly[(2,2'-bithiophène)-2,7-(9,9-dioctylfluorène)]
PDF	poly[2,7-(9,9-dioctylfluorène)]
PDMTF	poly[2,5-(3,4-diméthylthiophène)-2,7-(9,9-dioctylfluorène)]
PEDOTF	poly[(2,5-(éthylènedioxythiophène)-2,7-(9,9-dioctylfluorène)]
POMT	poly[3-(octyloxy)-4-méthylthiophène]
PPF	poly[(1,4-phénylène)-2,7-(9,9-dioctylfluorène)]
PTF	poly[(2,5-thiophène)-2,7-(9,9-dioctylfluorène)]
R	rendement

RMN	résonance magnétique nucléaire
RMN ¹ H	résonance magnétique nucléaire du proton
RMN ¹³ H	résonance magnétique nucléaire du carbone
S/cm	Siemens par centimètre
SEC	chromatographie par exclusion stérique
T _c	température de cristallisation
T _{deg}	température de dégradation
T _f	température de fusion
T _g	température de transition vitreuse
TF	2-thiophène-2'-fluorène
TGA	analyse thermogravimétrique
THF	tétrahydrofurane
TMS	tétraméthylsilane
μm	micromètre
UV-vis	ultraviolet et visible

CHAPITRE 1

Introduction

1.1 Généralités

Au cours des vingt dernières années, la découverte d'excellentes propriétés de conductivité chez les polymères a donné une nouvelle voie au domaine des polymères; connus depuis longtemps pour être de bons isolants électriques. En effet, cette découverte a permis le développement d'une nouvelle classe de matériaux: les polymères conducteurs ou encore les métaux synthétiques. Le premier polymère conducteur synthétisé fut le polyacétylène^{1,2} (*PA*), par la suite, un bon nombre de polymères conducteurs ont été développés : les poly(*para*-phénylène)s (*PPP*), les polyanilines (*PANI*), les polythiophènes (*PT*), les polypyrroles (*PPy*) et les poly(phénylènevinylène)s (*PPV*). Leur conductivité électrique se rapproche de celle des métaux³ (Fig. 1.1).

Ces polymères ont une structure chimique commune bien particulière⁴; ils possèdent tous un système π conjugué le long de la chaîne principale. Ils sont généralement composés d'unités aromatiques dont les atomes de carbone sont hybridés sp^2 . Leur géométrie moléculaire plane favorise le recouvrement des orbitales π entre les différentes unités de répétition.

Toutefois, à l'état neutre, ces polymères sont généralement considérés comme des isolants. Dans ce cas-ci, la largeur de la bande interdite (E_g) est trop élevée empêchant ainsi les électrons d'être facilement promus de la bande de valence à celle de conduction. Afin d'obtenir des polymères conducteurs, on doit créer des défauts électroniques au sein du système π conjugué du polymère. Un dopage redox nous permet de créer ces défauts et d'améliorer les propriétés de conduction des polymères. En variant le niveau de dopage, on peut faire passer le matériau de l'état isolant à celui de conducteur (Fig. 1.2).

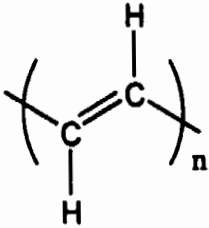
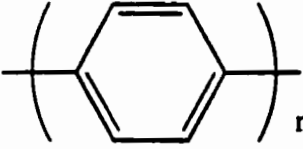
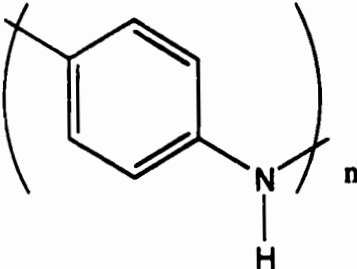
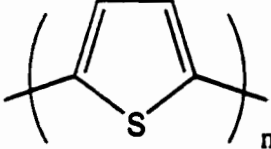
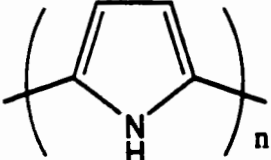
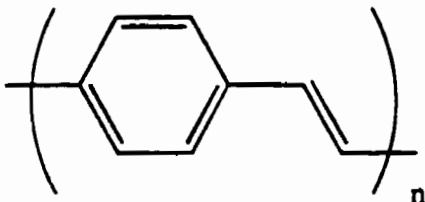
		Conductivité (S/cm)
<i>PA</i>		10^2-10^4
<i>PPP</i>		10^2-10^3
<i>PANI</i>		$1-10^2$
<i>PT</i>		10^1-10^3
<i>PPy</i>		10^1-10^3
<i>PPV</i>		10^2-10^4

Figure 1.1 : Structure et conductivité électrique de différents polymères conducteurs³.

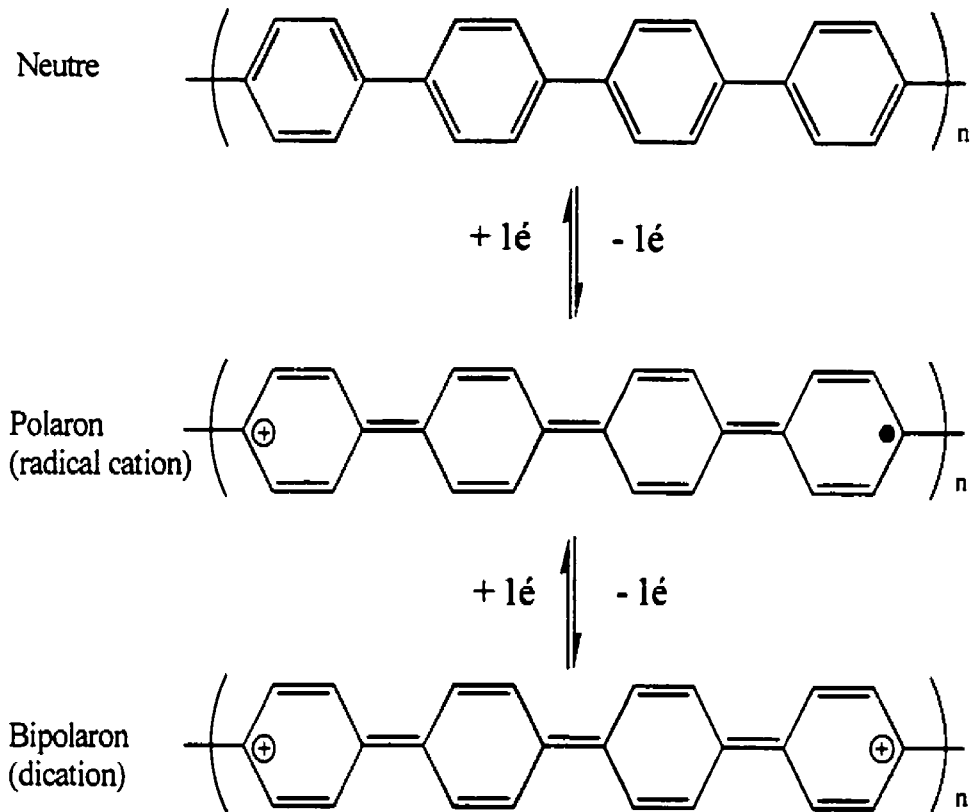


Figure 1.2 : Dopage par oxydation du poly(para-phénylène)

En vertu de ces excellentes propriétés électriques et électrochimiques, nous retrouvons les polymères conjugués dans la composition de piles ^{5,6}. Ils ont permis le développement d'électrodes modifiées ⁷ et de transistors ^{8,9}. Ils possèdent également des propriétés optiques très intéressantes. Ils sont utilisés dans le domaine de l'optique non-linéaire pour la fabrication de guides d'onde ¹⁰. Ils sont également sur le point de révolutionner le développement de biocapteurs ¹¹⁻¹³. Ceux-ci permettent la détection d'agents pathogènes ou de métabolites vitaux dans le domaine de la santé, de l'environnement et de l'industrie. De plus, les polymères conjugués sont luminescents, c'est pourquoi, ils sont utilisés dans la confection de diode électroluminescente (D.E.L.) ^{14,15}, application que nous avons étudiée ¹⁶, mais qui ne sera pas discutée dans ce mémoire.

La confection des premières diodes électroluminescentes a été réalisée par Burroughes et coll. ¹⁷ au début des années 90. Plus précisément, le poly(phénylènevinylène) (PPV) ¹⁷ a permis le développement de diodes émettant de la lumière de couleur verte. Par la suite, un bon nombre de polymères ont été utilisés afin d'optimiser et de faire varier la couleur d'émission des diodes ^{15,18,19}. Le défi à relever avec ces dispositifs est d'accroître leur durée de vie et de développer une série de matériaux électroluminescents émettant les trois couleurs primaires soit le rouge, le vert et le bleu afin de permettre la confection d'écrans plats couleur.

Dans notre cas, les polymères dérivés du fluorène ont été choisis comme candidats pour la confection de diodes électroluminescentes, car ce sont des polymères émettant dans la région du bleu et très peu de polymères conjugués émettent dans cette région. Ils ne possèdent pas d'atome lourd comme le soufre qui a pour effet d'inhiber la fluorescence. Ceux-ci possèdent donc des rendements quantiques de fluorescence très élevés de l'ordre de 90 %.

Les diodes électroluminescentes sont utilisées dans le domaine de l'électro-optique afin de développer des dispositifs d'affichage ultra-minces plus performants. Les D.E.L. organiques semblent offrir la souplesse chromatique des lasers à colorants organiques, l'angle de visionnement d'un tube à rayon cathodique, l'efficacité de la diode électroluminescente standard composée de métaux et la commande de l'écran à cristaux liquide ²⁰.

Outre leurs propriétés de conduction et de luminescence, ces polymères possèdent des propriétés colorimétriques très intéressantes. En effet, ceux-ci peuvent posséder des propriétés de chromisme²¹. On peut définir le chromisme comme étant la possibilité qu'a un polymère de changer de couleur suite à des stimuli physiques ou chimiques. Ce phénomène peut être décrit comme étant la transduction d'informations physiques ou chimiques en un signal optique. Les principaux phénomènes étudiés sont les suivants : le photochromisme, l'ionochromisme, le piézo-chromisme, le biochromisme, le thermochromisme et le solvatochromisme. Dans le cadre de ce mémoire, seul le thermochromisme et le solvatochromisme seront discutés.

Le phénomène de chromisme a tout d'abord été observé chez différents composés de polydiacétylène²²⁻²⁴ et de polysilanes^{25,26}. Par la suite, l'étude approfondie des polythiophènes^{21,27-30} a permis de mieux comprendre le phénomène de chromisme. La figure 1.3, représentant les spectres d'absorption UV-visible du poly(3-dodécylthiophène) à différentes températures²⁷, est d'ailleurs un bon exemple. À basses températures, le poly(3-dodécylthiophène) absorbe à 520 nm, il est alors de couleur rouge. À mesure que la température augmente, un nouveau maximum d'absorption apparaît à 430 nm, le polymère est alors de couleur jaune. Le changement de couleur observée est directement relié au changement de conformation du polymère.

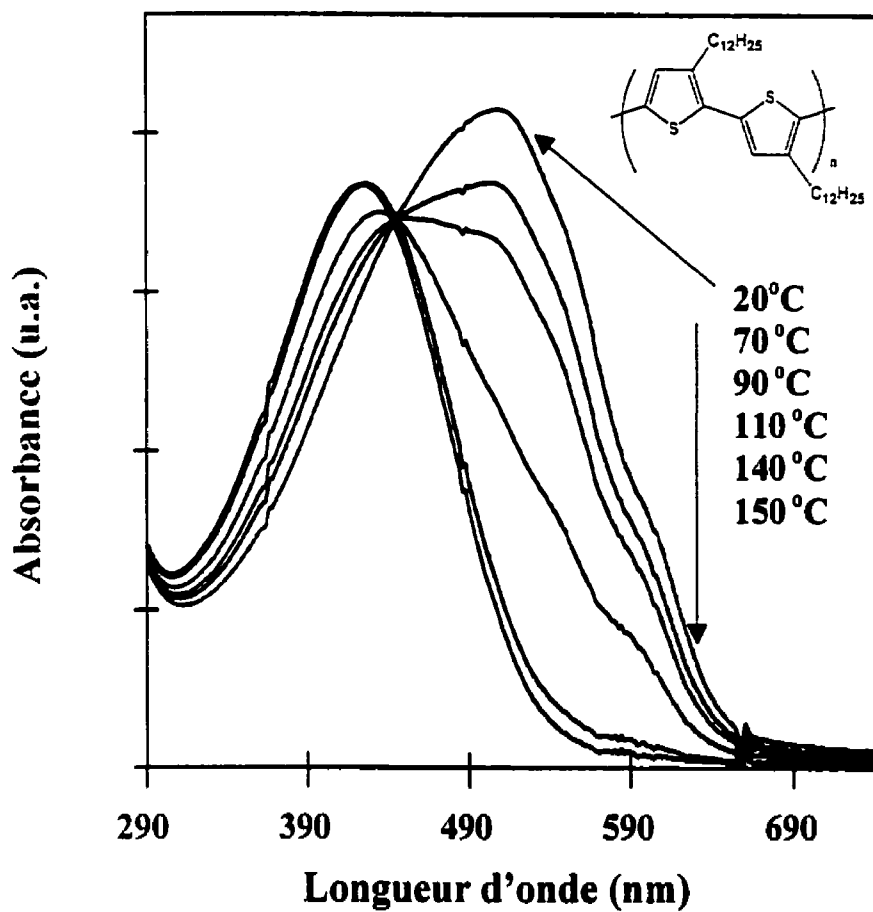


Figure 1.3: Spectres d'absorption UV-visible du poly(3-dodecylthiophène) à différentes températures²⁷

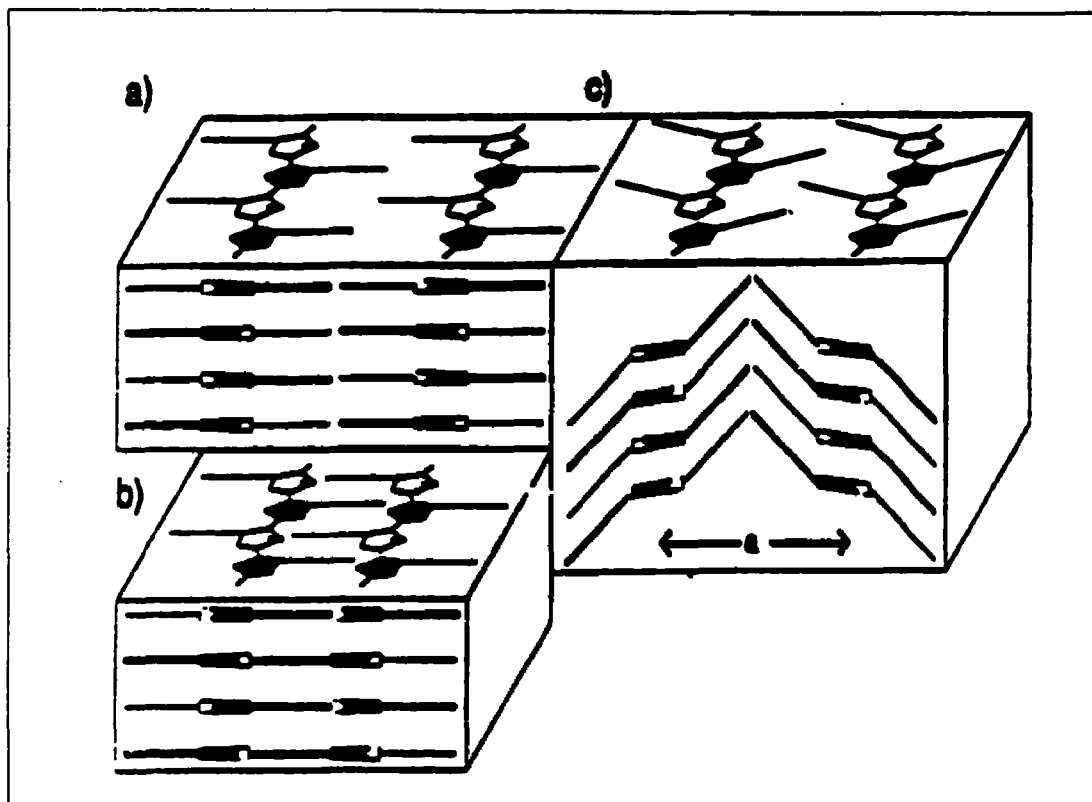


Figure 1.4: Structures lamellaires possibles pour les polythiophènes substitués³¹

À l'état solide, les dérivés de polythiophène peuvent adopter différentes conformations. La figure 1.4 représente les structures lamellaires que peuvent adopter différents polythiophènes substitués à l'état solide. Dans chacun des cas, la chaîne principale adopte une conformation plane, c'est-à-dire que les unités de répétition de thiophène sont tous dans le même plan. La présence de substituants latéraux peut affecter la conformation du polymère. Comme le montre chacune des structures lamellaires (a, b et c), il est possible d'observer (ou non) de l'interdigitation entre les différents substituants. L'encombrement stérique causé par les substituants latéraux peut également forcer le polymère à adopter une conformation non-plane (non illustré sur cette figure). N'oublions pas que les propriétés de chromisme sont fonction de la conformation qu'adopte le polymère à l'état solide. Le modèle expliqué à la page suivante permettra de mieux visualiser le phénomène de chromisme.

Un modèle théorique a été établi suite à l'étude approfondie des polythiophènes^{21,27-30}.

Selon ce modèle, le phénomène de chromisme serait relié à l'équilibre entre l'encombrement stérique créé par les chaînes latérales le long de la chaîne et les interactions attractives intrachânes (par repliements) et intermoléculaires. Pour observer le phénomène de chromisme, le polymère doit adopter une conformation coplanaire à l'état solide; puis, suite à un stimulus (e.g. augmentation de la température), un désordre peut être créé, ce qui a pour effet d'augmenter les distances interchaînes et permettre les mouvements de rotations le long de la chaîne principale. Il est alors possible que le polymère adopte la conformation non-plane (Fig.1.5). Ce changement de conformation serait régi par l'encombrement stérique et le désordre créé par les substituants latéraux.

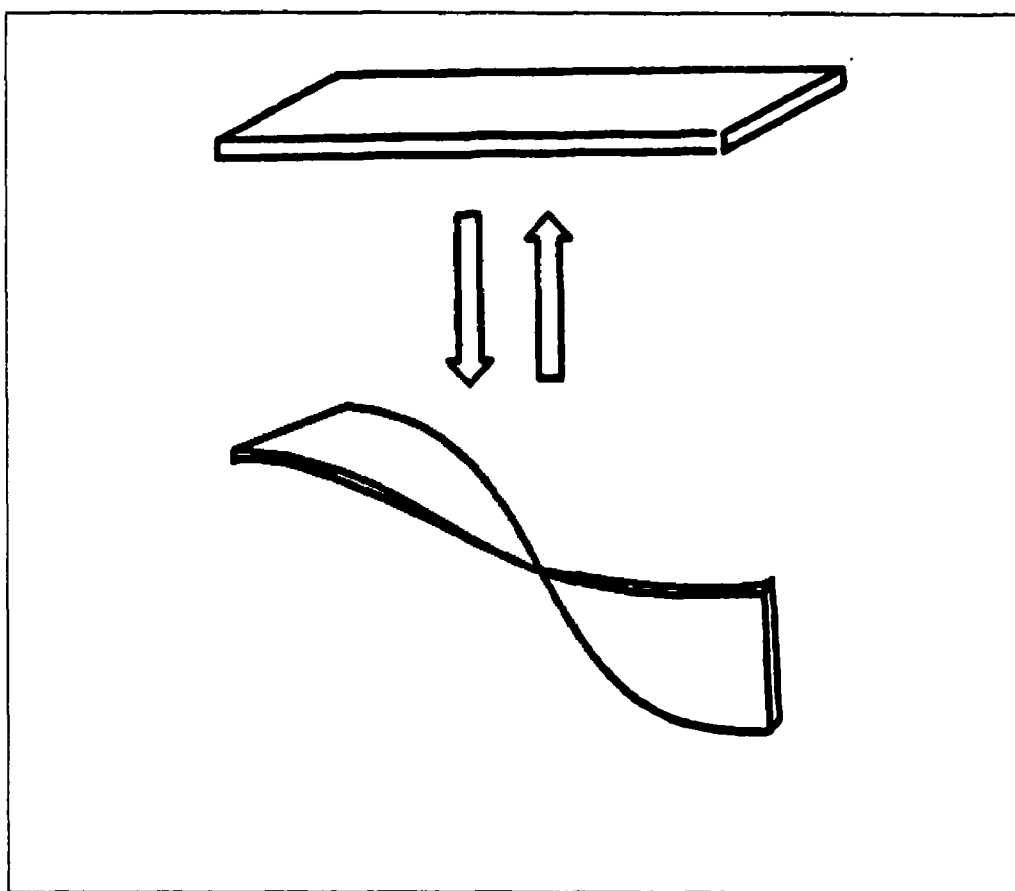


Figure 1.5 : Changement de conformation observé pour un polymère conjugué suite à des stimulus physiques ou chimiques.

Le déplacement du maximum d'absorption observé sur le spectre d'absorption UV-visible s'explique également par le changement de conformation créé le long de la chaîne conjuguée du polymère.

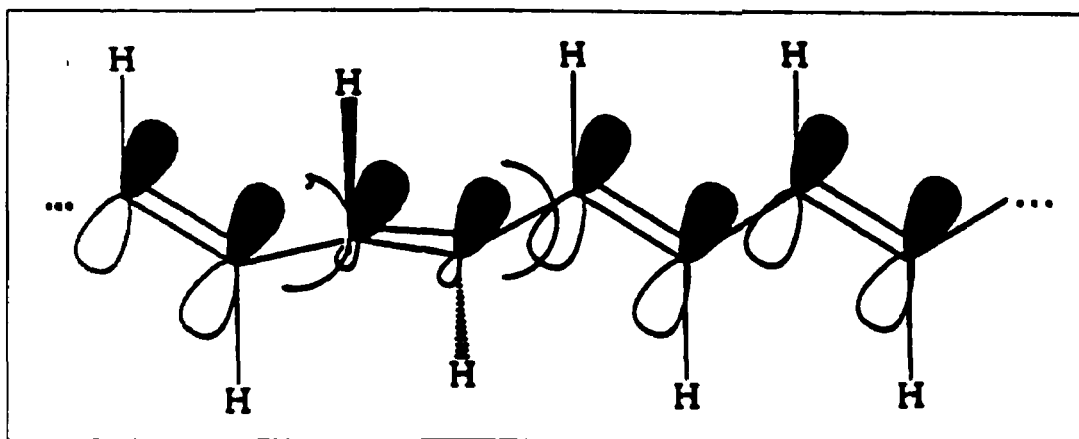


Figure 1.6 : Rotation le long du système π conjugué du polyacétylène³²

Dans le cas de la conformation coplanaire, le recouvrement des orbitales π du système conjugué est favorisé. La longueur de conjugaison est à son maximum, le polymère absorbe donc à des longueurs d'onde plus grandes. Dans le cas d'une conformation non-plane, les mouvements de rotations (Fig. 1.6) sont favorisés le long de la chaîne principale; la longueur de conjugaison efficace est alors diminuée. C'est pourquoi, le polymère absorbe à des longueurs d'onde plus courte, la transition $\pi \Rightarrow \pi^*$ est donc plus énergétique.

Afin d'appuyer ce modèle théorique, des calculs ab initio³³⁻³⁷ de type HF/3-21G* (Fig. 1.7) ont été effectués sur différents dimères modèles composés d'unités thiophène. L'analyse conformationnelle a été effectuée en changeant l'angle de torsion du dimère par saut de 30°. En d'autres mots, l'énergie relative a été calculée selon différents angles de torsion du dimère, ainsi, la barrière énergétique de rotation des dimères étudiés a pu être déterminée.

Dans le cas du 3,3'-diméthoxy-2,2'-bithiophène (DMO33BT)³³, la conformation la plus stable se situe à 180°. La barrière énergétique de rotation à 180° est donc de 0 kcal/mol. Cela signifie que la conformation coplanaire sera conservée et ce, même si nous fournissons de l'énergie. Aucun effet de chromisme ne devrait être observé puisque la transition plan/non-plan ne peut être provoquée.

Par ailleurs, pour le 3,3'-diéthyl-2,2'-bithiophène (DE33BT)³³, la conformation la plus stable se situe à 102°. Sa barrière énergétique de rotation à 90° est très faible, ce qui nous indique que celui-ci adoptera une conformation non-plane en tout temps. L'encombrement stérique causé par les substituants empêche le polymère d'adopter une conformation coplanaire à basses températures. La transition plan/non-plan ne peut donc être observée, ce qui explique pourquoi la barrière énergétique de rotation à 180° est très élevée, soit de 7.6 kcal/mol. Encore ici, aucun effet de chromisme ne devrait être observé.

Dans le cas du 3,3'-diméthylthio-2,2'-bithiophène (DMS33BT)³³, la conformation la plus stable se situe à 74°. Sa barrière énergétique de rotation à 180° est de 2.3 kcal/mol ce qui est beaucoup moins élevée que dans le cas précédent. À basses températures, le polymère adopte une conformation coplanaire puisque l'encombrement stérique causé par les substituants n'est pas suffisamment fort pour empêcher cette organisation. Par contre, suite à l'augmentation de la température, l'encombrement stérique et les interactions intermoléculaires permettent de compenser cette barrière d'énergie permettant ainsi au polymère de changer de conformation. On devrait donc observer l'effet de chromisme.

Il ne faut cependant pas oublier que les calculs ab initio sont effectués sur des dimères “isolés” comme s'ils se comportaient à l'état gazeux. C'est pourquoi, les résultats ne peuvent être appliqués directement au polymère correspondant, mais une certaine corrélation peut tout de même en être tirée.

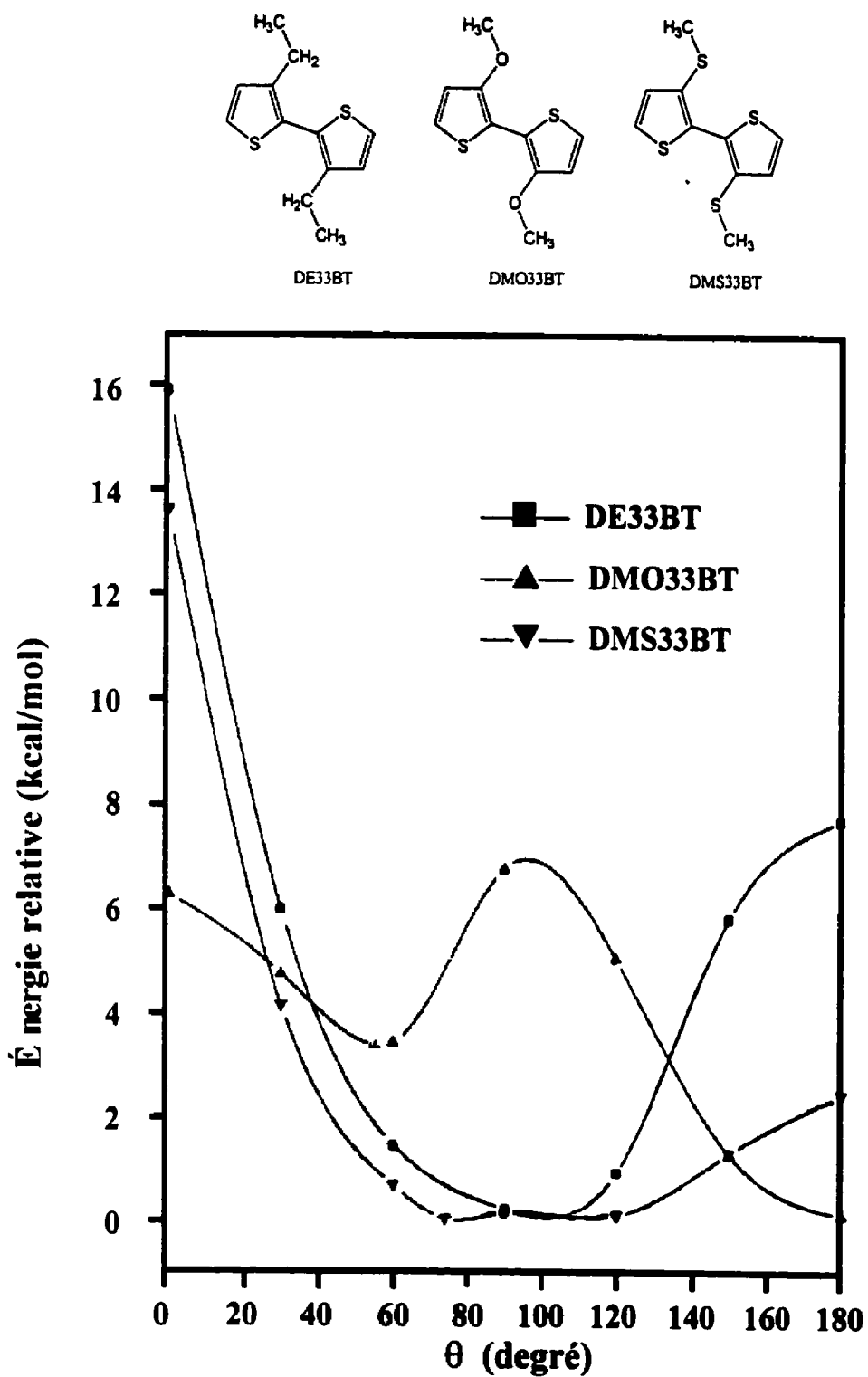


Figure 1.7: Courbes d'énergie potentielle de bithiophènes substitués obtenues par calculs ab initio de type HF/3-21G*³³

L'analyse expérimentale des polymères correspondants a été effectuée afin de vérifier le modèle théorique.

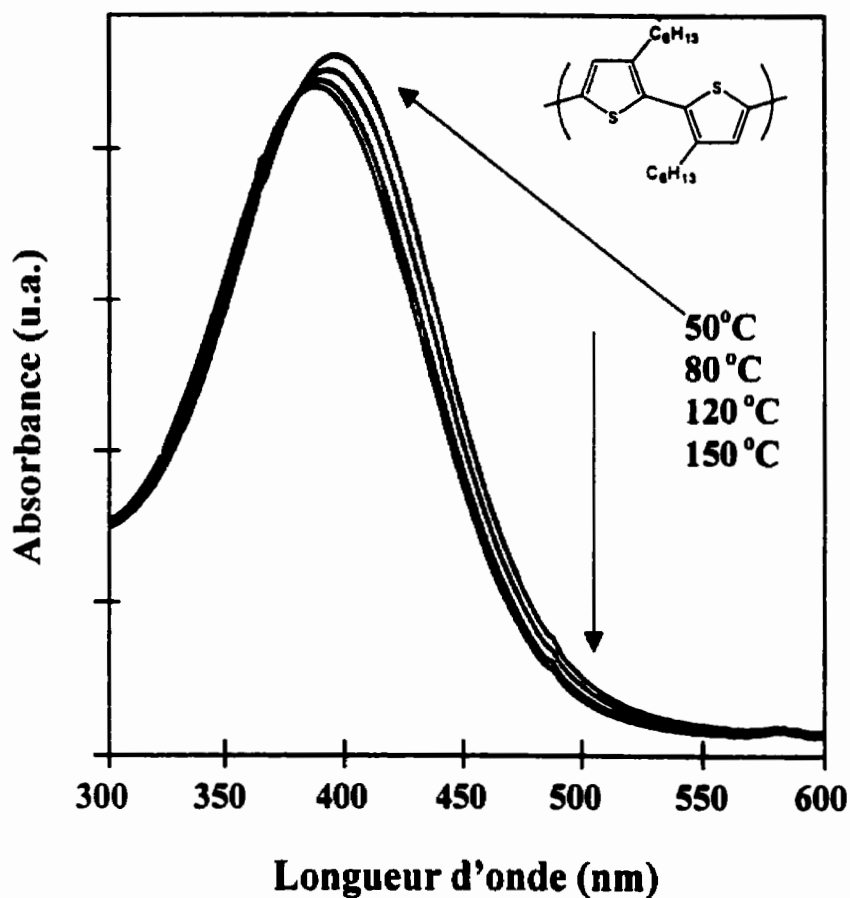


Figure 1.8: Spectre d'absorption UV-visible du poly(3,3'-dihexyl-2,2'-bithiophène) à différentes températures²⁷.

L'étude de thermochromisme du poly(3,3'-dihexyl-2,2'-bithiophène)²⁷ ne démontre aucune transition importante sur les spectres d'absorption UV-visible. Ceci s'explique par la présence de chaîne hexyle en position C3 du thiophène. Celles-ci créent de l'encombrement stérique empêchant le polymère d'adopter la conformation coplanaire. La transition plan/nonplan est alors impossible. Aucun effet de chromisme n'est observé, comme l'avaient prédit les calculs théoriques.

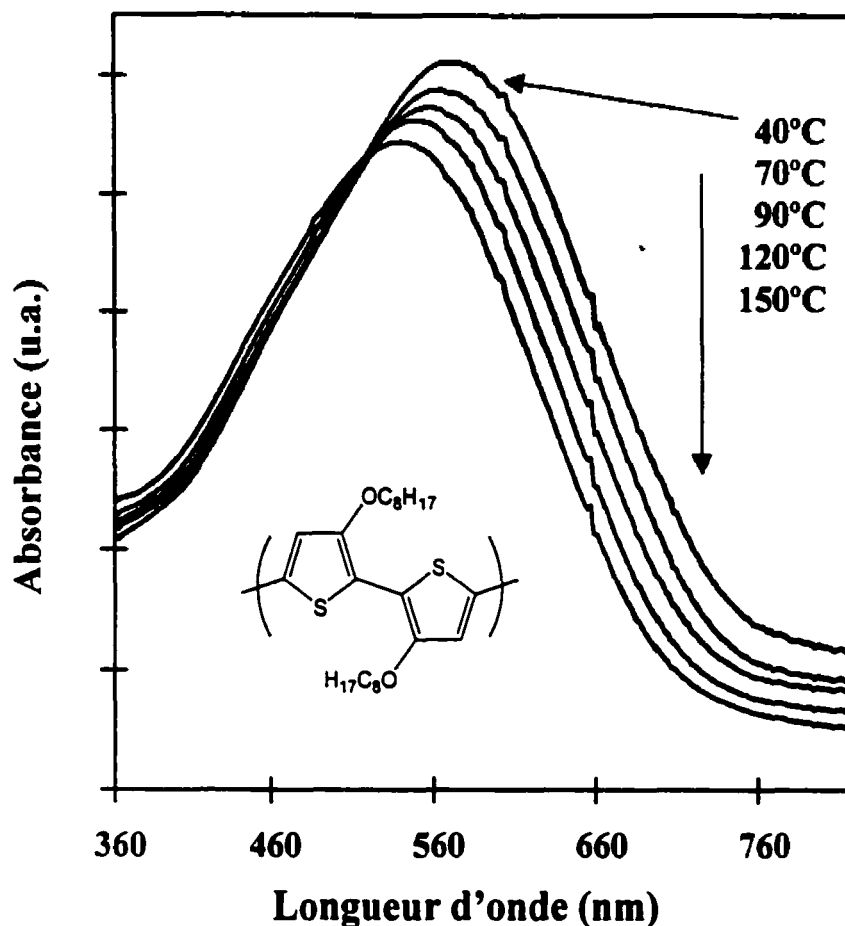


Figure 1.9: Spectres d'absorption UV-visible du poly(3-octyloxythiophène) à différentes températures²⁴.

Encore ici, l'étude de thermochromisme du poly(3-octyloxythiophène)²⁷ ne démontre aucune transition importante sur les spectres d'absorption UV-visible. On note une diminution de l'intensité d'absorption ainsi qu'un léger déplacement du maximum d'absorption vers des longueurs d'onde plus courte similaire à celui observé pour le poly(3,3'-dihexyl-2,2'-bithiophène). La présence des groupements alkoxy a pour effet de diminuer considérablement l'encombrement stérique des chaînes latérales. Le recouvrement des orbitales π du système conjugué est favorisé, c'est pourquoi il absorbe à des longueurs d'onde plus longue. Dans ce cas-ci, le polymère adopte une conformation coplanaire à basses températures et celle-ci est conservée à hautes températures puisque l'encombrement stérique des chaînes latérales est insuffisant pour que la transition plan/non-plan soit observée. Aucun effet de chromisme n'est observé, comme l'avaient prédit les calculs théoriques.

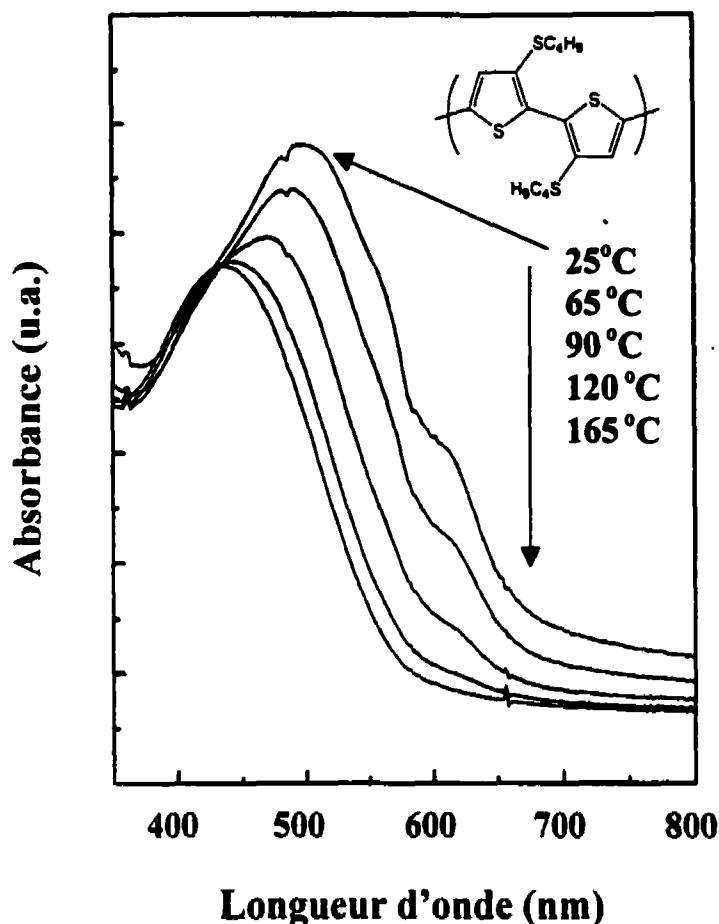


Figure 1.10: Spectre d'absorption UV-vis du poly(3,3'-di-(butylthio)-2,2'-bithiophene) à différentes températures³⁸.

Finalement, l'étude de thermochromisme du poly(3,3'-di-(butylthio)-2,2'-bithiophene)³⁸ démontre des transitions intéressantes des spectres d'absorption UV-visible. À basses températures, le polymère absorbe à 500 nm, il est alors de couleur rouge. À mesure que la température augmente, on note la diminution puis la disparition du maximum d'absorption à 500 nm. À hautes températures, il y a un nouveau maximum d'absorption à 435 nm, le polymère est maintenant de couleur orange. Le polymère adopte une conformation coplanaire à basse température. En chauffant, les mouvements de rotation le long de la chaîne du polymère sont favorisés. Il adopte alors une conformation non-plane régie par l'encombrement stérique des chaînes latérales. L'effet de chromisme est observé, ce qui est en accord avec le modèle théorique.

1.2 :Problématique

Dans le but de développer de nouveaux polymères thermochromes et de mieux comprendre le thermochromisme en général, ce mémoire de maîtrise est consacré à l'étude de polymères dérivés du polyfluorène. Le chapitre 2 est consacré à la partie expérimentale : la description des différentes techniques utilisées pour caractériser les polymères sera traitée. Le chapitre 3 est consacré à la synthèse de monomères et copolymères alternés composés d'unités fluorène-thiophène et d'unités fluorène-phénylène étudiés dans le cadre de mon projet de recherche. Plus précisément, le poly[2,7-(9,9-dioctylfluorène)] (PDF), le poly[(1,4-phénylène)-2,7-(9,9-dioctylfluorène)] (PPF), le poly[(4,4'-biphénylène)-2,7-(9,9-dioctylfluorène)] (PBPF), le poly[(2,5-thiophène)-2,7-(9,9-dioctylfluorène)] (PTF), le poly[(2,2'-bithiophène)-2,7-(9,9-dioctylfluorène)] (PBTF), le poly[2,5-(3,4-diméthylthiophène)-2,7-(9,9-dioctylfluorène)] (PDMTF), le poly[(2,5-(éthylènedioxythiophène)-2,7-(9,9-dioctylfluorène)] (PEDOTF) et le poly[(2,5-furane-2,7-(9,9-dioctylfluorène)] (PFuF) ont été polymérisés par couplage de Suzuki à l'exception du PFuF dont la polymérisation a été effectuée par couplage de Stille (Fig. 1.11).

La caractérisation de ces polymères par spectroscopie d'absorption UV-visible et par spectrofluorimétrie a été effectuée. Les résultats obtenus sont présentés au chapitre 4. À la lumière des résultats obtenus, les meilleurs candidats ont été soumis pour la conception et l'optimisation de diodes électroluminescentes. Il est important de souligner que la confection des diodes électroluminescentes a été effectuée en collaboration avec le CNRC-NRC sous la responsabilité du Dr. Marie D'Iorio. Les résultats obtenus ont d'ailleurs été publiés¹⁶ mais ne seront pas discutés dans ce mémoire.

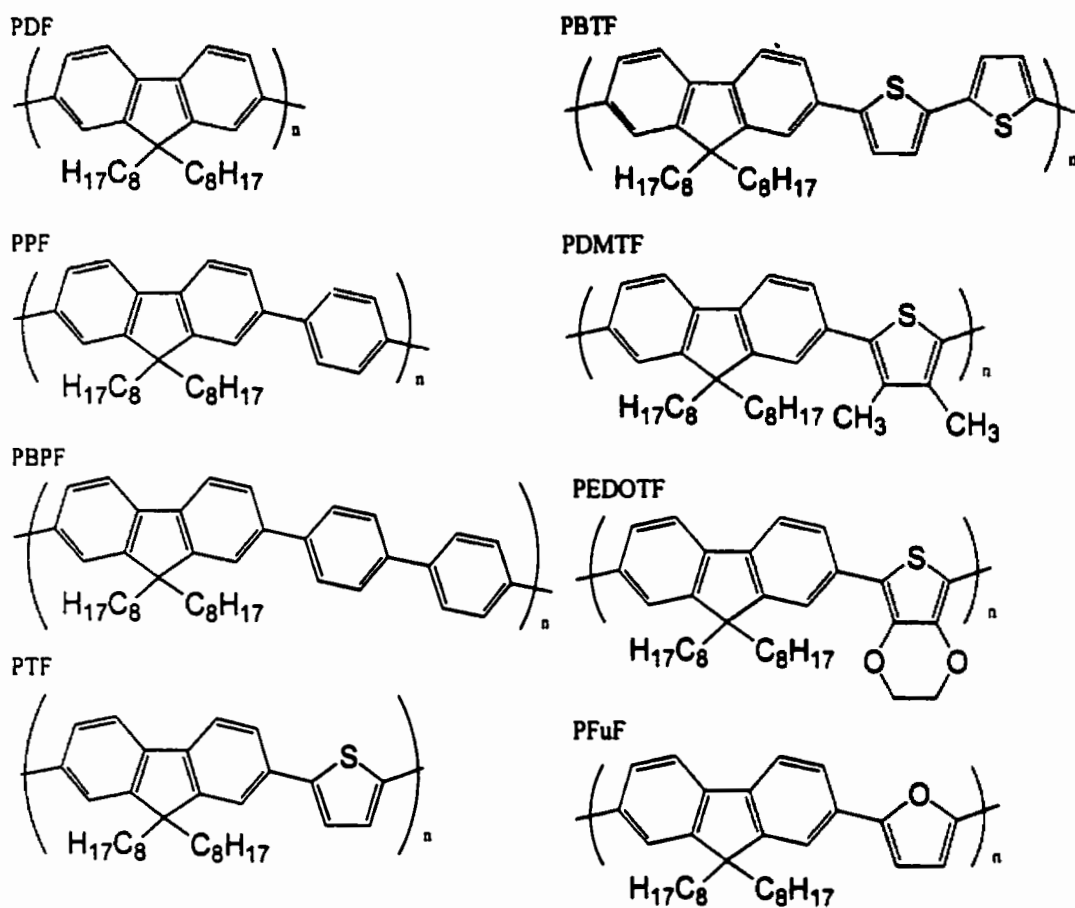


Figure 1.11: Structure des différents polymères synthétisés

Les propriétés colorimétriques de ces polymères sont également très intéressantes. C'est d'ailleurs ce sujet qui constitue le coeur de ce projet de recherche. Tel que décrit en détails dans l'introduction, le modèle théorique développé suite à l'étude approfondie des polythiophènes nous permet de mieux comprendre le phénomène de chromisme observé chez certains polymères conjugués. Selon ce modèle, les propriétés de chromisme seraient reliées au changement de conformation du polymère suite à un stimulus physique ou chimique. Des calculs ab initio de type HF/(6-31G*) ont été effectués sur des dimères modèles et viennent appuyer cette hypothèse. Afin de renforcer notre modèle théorique expliquant ce phénomène, le même type d'études, soit le thermochromisme, le solvatochromisme et les calculs ab initio, sera effectué sur les copolymères alternés dérivés du fluorène. Ainsi, une nouvelle classe de matériaux thermochromes pourra être développée. Les résultats obtenus seront présentés au chapitre 5.

À l'intérieur du chapitre 6, les propriétés thermiques obtenus par analyse enthalpique différentielle et l'information structurale obtenue par diffraction des rayons X des polymères seront discutées. Les informations ainsi recueillies nous permettront d'émettre certaines hypothèses sur la structure qu'adoptent les polymères à l'état solide. Les transitions chromiques observées lors de la variation de la température ou du solvant pourront peut-être être associées aux propriétés thermiques ou aux changements structuraux des polymères.

Par la suite, une discussion résumant et combinant les différents résultats obtenus sera présentée. Finalement, les perspectives futures et une brève conclusion viendront terminer ce mémoire.

CHAPITRE 2

Partie expérimentale

2 Instrumentation

2.1 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

L'analyse par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire a été effectuée à l'aide de l'appareil Bruker AC-300. Dans tous les cas, le chloroforme deutérié a été utilisé comme solvant. Les déplacements chimiques sont exprimés en partie par million (ppm) selon l'échelle δ . La correction des déplacements chimiques a été effectuée selon le tétraméthylsilane (TMS; 0 ppm) pour les RMN ^1H et selon le chloroforme (CDCl_3 ; 77 ppm) pour les RMN ^{13}C . Les spectres obtenus ont été traités à l'aide du logiciel WinNMR 1D.

2.2 Chromatographie d'exclusion stérique

La technique de chromatographie par exclusion stérique a été utilisée afin de déterminer la masse molaire moyenne en nombre (\overline{M}_n) et en masse (\overline{M}_p) et le degré de polydispersité des polymères (D.P.). Le chromatographe Waters modèle 515 utilisé était muni d'un détecteur UV utilisant une longueur d'onde de 254 nm. Les colonnes utilisées (KF 804, KF 802,5 et Styragel 500A) ont été placées en série. Celles-ci couvraient un domaine de 100-400 000 Da, ce qui est suffisant pour les polymères étudiés. L'étalonnage du système chromatographique a été effectué à l'aide d'une série de standards de polystyrène monodisperses (Shodex) dans le THF (grade HPLC; Aldrich). Le THF utilisé comme éluant a initialement été filtré à l'aide d'un filtre (0.2 μm) de nylon. Les échantillons ont été préparés en solubilisant 2 mg de polymère dans 2 mL de THF, puis filtrés à l'aide d'un filtre à seringue de type Acrodisc LC PVDF.

2.3 Spectroscopie UV-visible

Les mesures de spectroscopie UV-Visible ont été enregistrées sur un spectrophotomètre Hewlett-Packard (modèle 8452A). Cet appareil est constitué d'une lampe au deutérium, fournissant un faisceau lumineux couvrant le domaine spectral de 190 à 820 nm. Les cellules de mesures utilisées pour l'enregistrement des spectres d'absorbance en solution sont des cuvettes de quartz (SiO_2) dont les dimensions sont de 1x1 cm de côté et d'environ 5 cm de hauteur. Le chloroforme, le tétrahydrofurane, le toluène, l'eau et le cyclohexane sont les solvants qui ont été utilisés pour les mesures de spectroscopies UV-visible.

Dans le cas de l'enregistrement des spectres d'absorbance à l'état solide, le même type de cellule a été utilisée. Une solution (1mg/1ml) contenant le polymère a tout simplement été évaporée sur l'une des faces polies de la cuvette. Il est important de signaler que pour l'obtention d'un spectre d'absorption à l'état solide de qualité, de nombreux films ont été produits et ce pour chacun des polymères. Puisque les différents polymères étudiés ne possèdent pas tous les mêmes caractéristiques, les films obtenus suite à l'évaporation du solvant ne sont pas tous de même nature. Bien que la concentration de la solution puisse jouer un rôle important, certains sont plus opaques ou encore plus colorés, ce qui explique le grand nombre d'essais avant l'obtention d'un spectre de qualité. Ici encore, différents solvants (chloroforme ou toluène) ont été utilisés pour l'obtention d'un mince film de polymère.

2.3.1 Thermochromisme

Les spectres d'absorption UV-visible à hautes températures ont été enregistrés sur le même spectrophotomètre que décrit ci-dessus. Cependant, quelques changements ont été apportés. Le support à cellule fourni par Hewlett-Packard a été remplacé par un bloc de cuivre préalablement percé, nous permettant ainsi d'enregistrer des spectres d'absorption. Celui-ci est relié à des éléments chauffants afin de pouvoir chauffer la cellule sur laquelle repose le film de polymère. Le contrôle de la température se fait à l'aide d'un dispositif électronique, nous permettant de chauffer jusqu'à 275°C. La lecture de la température notée lors de

l'enregistrement des spectres a été effectuée à l'aide d'un thermocouple directement relié au bloc de cuivre et ce, avec une précision de $\pm 2^{\circ}\text{C}$.

2.3.2 Solvatochromisme

Les études de solvatochromisme ont été effectuées dans un système de solvants composé de CHCl_3 / CH_3OH . Le CHCl_3 représente le bon solvant, c'est-à-dire qu'il favorise la solubilisation du polymère tandis que le CH_3OH joue le rôle du mauvais solvant favorisant plutôt l'agrégation du polymère. Pour effectuer l'étude de solvatochromisme des polymères, différentes solutions ont été préparées et ce, en faisant varier uniquement le pourcentage des solvants constituant le mélange, c'est-à-dire que la concentration du polymère étudié et le volume total utilisé pour l'enregistrement d'un spectre demeurent toujours constants. Les solutions ont été préparées à l'aide de pipettes graduées de 5 mL (Corning, 5 in 1/10, TD) avec une précision de ± 0.05 mL. Le tableau 1 illustre le protocole utilisé afin de préparer les solutions.

Solution #	Solution Mère* (+0.05 mL)	CHCl_3 (+0.05 mL)	Méthanol (+0.05 mL)	Volume Total (+ 0.1mL)
1	0.50	2.50	0.00	3.0
2	0.50	2.00	0.50	3.0
3	0.50	1.50	1.00	3.0
4	0.50	1.00	1.50	3.0
5	0.50	0.50	2.00	3.0
6	0.50	0.00	2.50	3.0

- * La solution mère contient le polymère. La concentration de cette solution varie d'un polymère à l'autre (1.89×10^{-5} M - 3.86×10^{-5} M) puisqu'ils n'absorbent pas tous avec la même intensité.

Tableau 2.1: Solutions préparées pour effectuer l'étude de solvatochromisme des différents polymères.

L'enregistrement d'un spectre d'absorption est effectué pour chacune des solutions. Par la suite, les spectres sont superposés afin de mieux percevoir les différents changements causés par la diminution de la qualité du solvant sur le spectre d'absorbance du polymère.

2.4 Spectrofluorimétrie

Les mesures de fluorescence ont été effectuées sur un spectrofluorimètre Aminco-Bowman Série 2 afin de mesurer les spectres d'émission des polymères. Les cellules de mesures utilisées pour l'enregistrement des spectres de fluorescence en solution sont des cuvettes de quartz (SiO_2), ayant les 4 faces polies contrairement à celles utilisées en spectroscopie UV-Visible qui en avaient seulement 2. Ici, le détecteur est placé à 90° du faisceau incident. Les dimensions des cellules sont de 1x1 cm de côté et d'environ 5 cm de hauteur. Le chloroforme, le toluène et le cyclohexane sont les solvants qui ont été utilisés pour effectuer les mesures de fluorescence en solution.

Pour les mesures de fluorescence à l'état solide, la cellule de mesure utilisée est une cuvette de quartz coupée à 45° ayant 3 faces polies. Une solution contenant le polymère a tout simplement été évaporée sur la face de la cellule formant un angle de 45° avec le faisceau incident. Différents solvants ont été utilisés pour l'obtention d'un film de polymère, soit le CHCl_3 et le toluène.

2.4.1 Thermofluorescence

Les études de la fluorescence à différentes températures ont été effectuées à l'aide de la cuvette de quartz coupée à 45° ayant 3 faces polies. Le protocole utilisé pour l'enregistrement des spectres de fluorescence est identique à celui utilisé lors de l'étude de thermochromisme.

2.4.2 Solvatofluorescence

Les études de la fluorescence en fonction de la qualité du solvant ont été effectuées à l'aide de la cuvettes de quartz (SiO_2), ayant les 4 faces polies. Encore ici, le protocole utilisé est identique à celui utilisé lors de l'étude de solvatochromisme. (voir section 2.3.2)

2.5 Rendement Quantique de Fluorescence

Le rendement quantique de fluorescence (ϕ_F) des polymères en solution a été déterminé à l'aide du spectrophotomètre et du spectrofluorimètre décrits auparavant.

Théoriquement, il peut être représenté par la relation suivante :

$$\phi_F = \frac{I_F}{I_A} = \frac{\text{nb de protons qui émettent par unité de volume par unité de temps}}{\text{nb de protons qui absorbent par unité de volume par unité de temps}} \quad (1)$$

Où ϕ_F : Rendement quantique de fluorescence

I_F : Intensité de la lumière émise lors de la fluorescence

I_A : Intensité de la lumière absorbée

Expérimentalement, nous avons recours à cette équation :

$$\phi_F = \frac{\phi_{REF} * F_{ech} (1 - 10^{-A_{ref}} \eta_{ech}^2)}{F_{ref} (1 - 10^{-A_{ech}} \eta_{ref}^2)} \quad (2)$$

Où $_{ref}$: Référence

$_{ech}$: Échantillon

ϕ : Rendement quantique de fluorescence

F : Aire sous la courbe du spectre de fluorescence (en cm^{-1} et non pas en nm)

A : Intensité d'absorbance (spectre d'absorption UV visible)

η : Indice de réfraction

2.5.1 Mode opératoire

Le choix d'un standard est très important pour déterminer le rendement quantique de fluorescence d'un inconnu. Le standard choisi doit absorber à une longueur d'onde voisine à celle de l'inconnu puisque lors de l'enregistrement des spectres de fluorescence la longueur d'onde d'excitation utilisée est celle établie pour l'inconnu. Si les maxima d'absorbance sont trop distincts, il sera alors impossible d'exciter le standard et par le fait même d'obtenir son spectre de fluorescence. De plus, on doit connaître son ϕ_F et l'indice de réfraction du solvant dans lequel celui-ci a été déterminé.

Standards utilisés :

- 9,10-Diphenylanthracène³⁹ $\phi_F=0.90$ et $\eta=1.4262$ (C_6H_{12})
- Poly(1,10-decane-4',4'-didecyl-2,2'-quaterthiophène-5,5'dicarboxylate) (PQC 10)⁴⁰ $\phi_F=0.11$ et $\eta=1.4445$ ($CHCl_3$)

Le 9,10-Diphenylanthracène (Aldrich) a été utilisé pour les polymères absorbant à des longueurs d'onde inférieur à 400nm (ex : copolymère alterné fluorène-phénylène). Dans le cas des polymères absorbant à des longueurs d'onde supérieur à 400nm (ex : copolymère alterné fluorène-thiophène), le PQC 10 a été utilisé.

Lors de l'enregistrement des spectres d'absorption UV visible de l'échantillon et du standard, il faut s'assurer que l'intensité de la lumière absorbée soit inférieure 0.05 afin d'éviter l'auto-absorption. Il faut également faire barboter de l'azote à l'intérieur des solutions contenant l'échantillon et le standard pendant quelques minutes afin d'enlever l'oxygène, car celui-ci inhibe la fluorescence. On peut ensuite enregistrer les spectres de fluorescence, traiter les résultats obtenus à l'aide du logiciel Origin 5.0., puis calculer le rendement quantique de fluorescence des polymères en se servant de l'équation 2.

N.B. Il est nécessaire d'avoir les mêmes paramètres (cellule, solvant, température, intensité de la lampe,) pour l'échantillon et la référence lors de l'enregistrement de leurs spectres.

2.6 Analyse enthalpique différentielle

Les propriétés thermiques des différents polymères ont été étudiées à l'aide d'un appareil DSC 7 de Perkin Elmer. Un taux de chauffe de 20°C/min a été utilisé pour les différents balayages. L'azote pré-purifié a été employé comme gaz de purge de la tête DSC. L'indium a été utilisé comme double étalon, soit pour la température ($T_f = 156.6^\circ\text{C}$) et l'enthalpie ($\Delta H_f = 28.5 \text{ J/g}$). Pour les balayages effectués à des températures inférieures à 50°C, l'azote liquide a été utilisé afin de refroidir le système. Un module électronique de type CCA7 assurait le refroidissement du système en contrôlant la valve pneumatique située entre le Dewar et la tête DSC. Les cupules d'aluminium préparées pour l'analyse contenaient entre 10-15 mg de polymère.

2.7 Analyse thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées sous atmosphère d'azote (N_2 , 200mL/min) à l'aide d'un contrôleur TC 15 Mettler-Toledo relié à une balance Mettler M3. La température de dégradation a été déterminée pour une perte de 5% en masse du matériau. Chacun des balayages a été effectué à un taux de chauffe de 10°C/min et ce, en utilisant un creuset d'aluminium de 70 μL contenant environ 10 mg de polymère.

2.8 Diffraction des Rayons-X

La technique utilisée est appelée diffraction de poudre. Le polymère a été finement broyé puis inséré dans un capillaire de verre Lindemann (Charles Supper Co.) de 1.0 mm de diamètre. Les mesures de diffraction des rayons-X ont été effectuées à partir d'un générateur Siemens Kristalloflex 760 (40 kV) couplé à un détecteur de type Wire Grid Bruker AXS. La distance établie entre le détecteur et l'échantillon est de 9 cm. La source utilisée provenait d'un bloc de cuivre émettant des radiations de longueurs d'ondes $K\alpha_1 = 1.5406\text{\AA}$ et $K\alpha_2 = 1.544\text{\AA}$. Le diamètre du collimateur utilisé était de 0.8 mm. L'appareil était également muni d'un four permettant l'enregistrement de clichés de diffraction à différentes températures. Le contrôle de la température du four a été effectué à l'aide d'un contrôleur Watlow type 988.

Le logiciel GADDS a été utilisé pour l'analyse des clichés de diffraction des polymères. Les angles de diffractions obtenus devraient permettre de déterminer sa structure et d'étudier les différentes phases qui le caractérisent. Pour ce faire, on a recours à la loi de Bragg.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (3)$$

où : n = ordre de diffraction
 λ = longueur d'onde des Rayons-X
 d = distance
 θ = angle de diffraction

2.9 Calculs ab initio de type Hartree-Fock (6-31G*)

Les calculs théoriques ont été effectués en collaboration et sous la responsabilité du Dr. Michel Belletête et du Prof. Gilles Durocher de l'Université de Montréal. Les calculs ab initio ont été réalisés à l'aide d'un Pentium II (450 Mz) utilisant le logiciel Gaussian 98W (version 5.2). L'analyse conformationnelle des différents dimères modèles a été effectuée en faisant varier l'angle de torsion du dimère par saut de 15°. Les géométries ont été optimisées au niveau HF à partir d'une banque de données de type 6-31G*. La méthode analytique de Berny par gradient a été utilisée pour l'optimisation³³⁻³⁷. L'angle de départ (180°) correspond aux structures montrées à la figure 1.11.

CHAPITRE 3

Synthèse des monomères et des polymères

Tous les polymères développés ont été synthétisés par couplage de Suzuki ⁴¹⁻⁴⁴, à l'exception du poly[(2,5-furane-2,7-(9,9-dioctylfluorène)] (PFuF) dont la polymérisation a été effectuée par couplage de Stille. Ce dernier sera discuté à la suite du couplage de Suzuki (section 3.3). Le couplage de Suzuki permet de créer des liens C-C entre un composé organoborane et un halogénure aromatique. Bien qu'une multitude de couplages soient possibles, seul le couplage entre un composé organique ayant une fonction pinacolborane et d'un dibromoaryl sera discuté. Le point de départ fut donc la synthèse des monomères permettant la polymérisation des différents copolymères alternés.

3.1 Synthèse des monomères

3.1.1 Synthèse du 2,7-Bis(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dioctylfluorène

La synthèse du 2,7-Bis(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dioctylfluorène (Fig.3.1) est bien documentée dans la littérature ⁴⁵. Celle-ci débute avec le fluorène sur lequel nous avons greffé deux chaînes octyle à la position C9. L'ajout de longues chaînes aliphatiques sur le polymère permet d'augmenter sa solubilité et ainsi faciliter sa mise en œuvre. Par la suite, vient la bromation du 9,9-dioctylfluorène aux positions C2 et C7 afin de pouvoir y greffer les fonctions pinacolborane. Nous obtenons alors le composé organoborane : premier monomère utilisé lors du couplage.

Les halogénures aromatiques suivants : 2,5-dibromothiophène, 1,4-dibromobenzène et 4,4-dibromobiphenyl proviennent de chez Aldrich Co. La synthèse du 2,7-dibromo-9,9-dioctylfluorène ⁴⁵ et du 2,2-dibromo-5,5-bithiophène ^{46,47} sont bien documentées dans la littérature. Deux nouveaux monomères ont été synthétisés dans le cadre de ce projet de recherche, les synthèses du 2,5-dibromo-3,4-diméthyl thiophène (Fig. 3.2) et du 2,5-dibromo-3,4-éthylènedioxythiophène (Fig.3.3) seront donc décrites de façon plus détaillées.

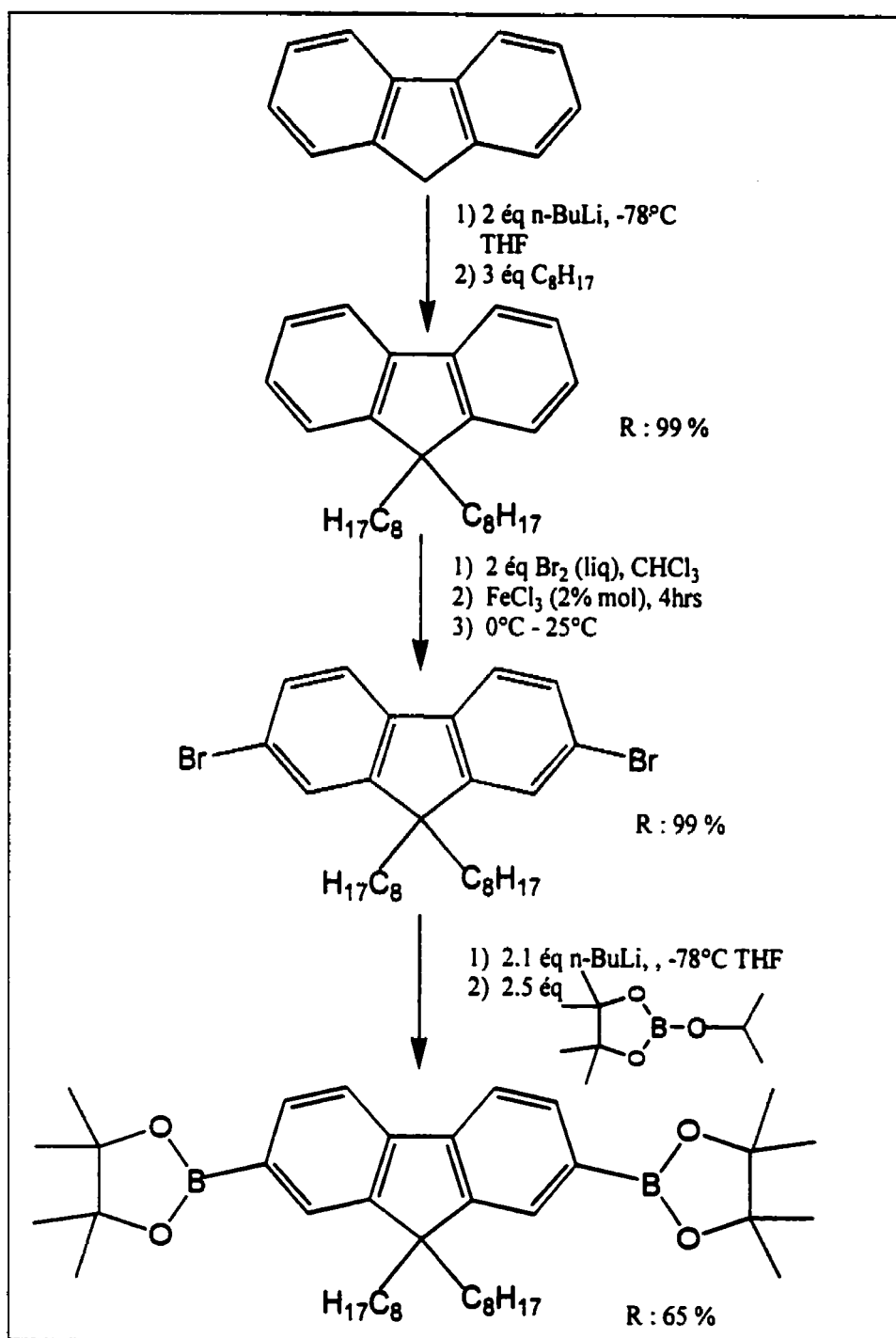


Figure 3.1 : Schéma de synthèse du 2,7-Bis(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)- 9,9-dioctylfluorène.

3.1.2 Synthèse du 2,5-dibromo-3,4-diméthylthiophène^{45,48}

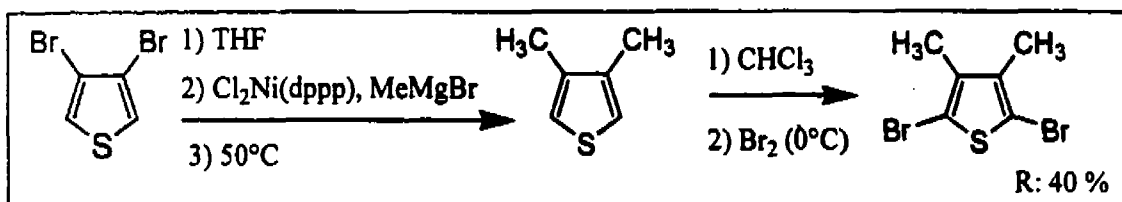


Figure 3.2: Schéma de synthèse du 2,5-dibromo-3,4-diméthylthiophène

Après avoir solubilisé le 3,4-dibromothiophène (Aldrich, 4.00 g, 16.5 mmol) dans le THF (15 mL), le chlorure de [1,3-bis(diphényle phosphino)propane] nickel (II) (Aldrich, 89 mg, 0.17 mmol) est ajouté à la solution. Par la suite, le bromure de méthylmagnésium (Aldrich, 24.5 mL, 34.4 mmol, 1.4M toluène/THF 75:25) est ajouté. Le mélange réactionnel est chauffé à 50°C (bain d'huile) pendant 16 heures puis extrait une première fois avec de l'eau contenant quelques gouttes d'acide chlorhydrique 3M afin d'éviter ou d'éliminer la formation d'émulsion. La phase aqueuse est alors extraite (2-3 fois) avec de l'éther diéthylique. Les phases organiques sont combinées puis lavées une dernière fois avec une solution de NaCl (Brine). La phase organique ainsi recueillie est séchée sur sulfate de magnésium et le solvant est éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif.

Le produit brut obtenu (1.86 g, 16.5 mmol) est solubilisé dans le CHCl₃ (90 mL) et refroidie à 0°C. Il est important que la réaction se déroule à la noirceur afin d'éviter la bromation des groupements méthyle de la molécule. Sous ces conditions, le brome liquide (Aldrich, 1.80 mL, 34.8 mmol) est ajouté. On laisse le mélange réactionnel revenir à la température de la pièce, sous agitation pendant 16 heures. Le mélange réactionnel est extrait une première fois avec de l'eau. La phase aqueuse est alors extraite (2-3 fois) avec de l'éther diéthylique. Les phases organiques sont combinées puis lavées une dernière fois avec une solution de NaCl (Brine). La phase organique ainsi recueillie est séchée sur sulfate de magnésium et le solvant est éliminé à l'aide de l'évaporateur rotatif.

Le produit obtenu est purifié par chromatographie Flash (gel de silice, 100% hexanes) nous fournissant 1,74g (40%) d'un liquide incolore. RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , ppm) : 2.11 (s, 6H). RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 , ppm) : 14.73, 107.30, 139.91.

3.1.3 Synthèse du 2,5-dibromo-3,4-éthylènedioxythiophène^{49,50}

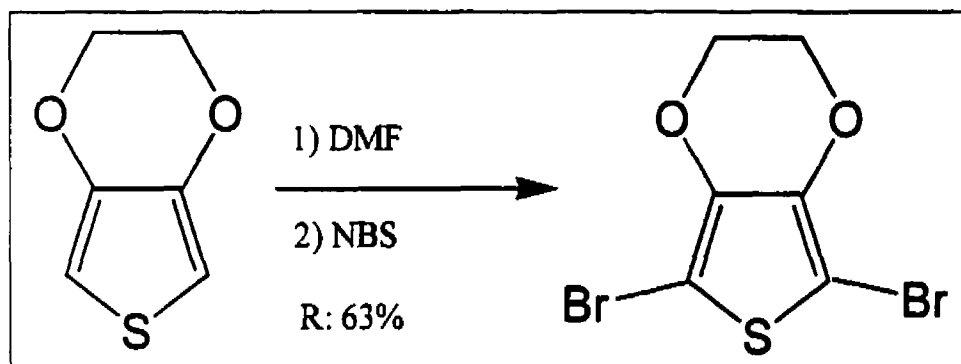


Figure 3.3: Schéma de synthèse du 2,5-dibromo-3,4-éthylènedioxythiophène

Après avoir solubilisé le 3,4-éthylènedioxythiophène (Bayer, 2.00 g, 14.1 mmol) dans le diméthylformamide (20 mL), le N-bromosuccinimide (NBS) (Aldrich, 5.02 g, 28.2 mmol) est ajouté à la solution. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante durant une heure. Par la suite, celui-ci est extrait avec de l'eau. La phase aqueuse est alors extraite (2-3 fois) avec de l'éther diéthylique. Les phases organiques sont combinées puis séchées sur sulfate de magnésium. Le solvant est alors éliminé à l'aide de l'évaporateur rotatif, nous donnant un solide blanc. M.P. : 94-95°C (Rendement = 63%). RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , ppm) : 24.27 (s, 4H). RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 , ppm) : 64.98, 85.86, 139.74 .

N.B. Il est important de bien sécher le solide blanc obtenu et de le conserver sous vide à l'abri de la lumière, puisque celui s'oxyde facilement. Il devient alors de couleur noire.

3.2 Polymérisation par couplage de Suzuki

Le couplage de Suzuki (Fig. 3.4) est catalysé par un complexe de palladium(0); le tétrakis (triphenylphosphine)palladium(0). Le protocole utilisé lors de la polymérisation ainsi que celui de la synthèse du catalyseur sont bien décrits dans la littérature⁴⁵. La polymérisation se déroule dans un mélange de THF/ K_2CO_3 2M sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnel est porté à reflux pour une période de 48 heures. Une fois la réaction terminée, le polymère est précipité dans le CH_3OH , puis filtré. Par la suite, celui-ci est lavé au soxhlet avec de l'acétone afin d'enlever les sous-produits inorganiques obtenus lors de la réaction ainsi que les oligomères. Les polymères obtenus sont solubles dans les solvants usuels comme le $CHCl_3$, le THF, le toluène. On obtient un rendement de polymérisation de l'ordre de 85-90%.

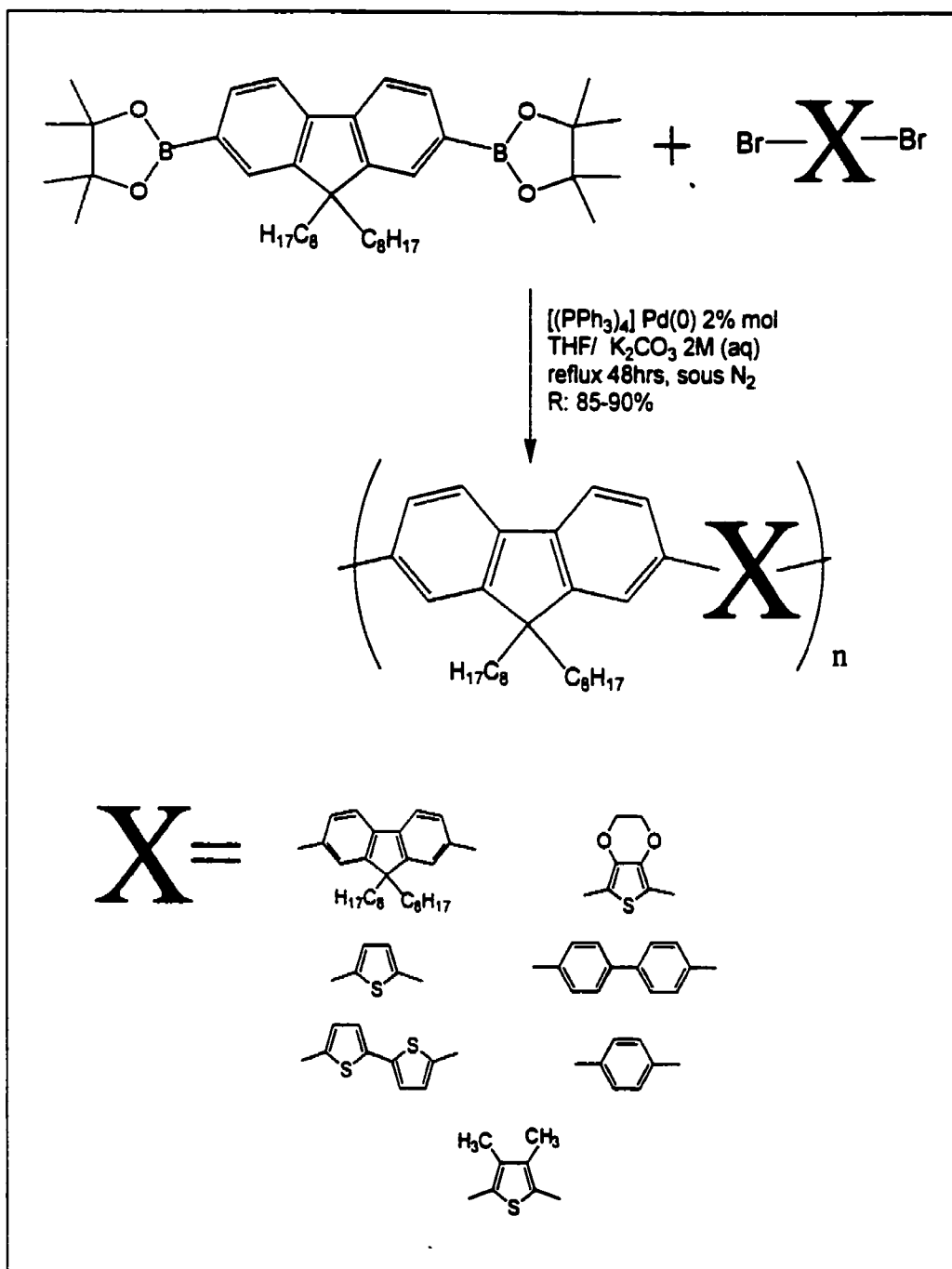


Figure 3.4: Schéma de polymérisation des copolymères alternés effectué par couplage de Suzuki

3.3 Polymérisation par couplage de Stille

Le PFuF fut le seul polymère synthétisé par couplage de Stille. Ce couplage permet également de générer des liens C-C, mais cette fois-ci, entre un composé organoétain et un halogénure aromatique. Encore ici, le point de départ fut la synthèse des monomères permettant la polymérisation du copolymère alterné.

La synthèse du 2,7-dibromo-9,9-dioctyl fluorène ⁴⁵ a déjà été effectuée pour la synthèse du PDF par couplage de Suzuki, tandis que la synthèse du 2,5-bis(tributylstannyl)furan a été effectuée en se référant aux travaux publiés par Saadeeh et coll. ⁵¹.

Le couplage de Stille (Fig. 3.5) est catalysé par un complexe de palladium(II) : le dichloro bis(triphenylphosphine)palladium(II). Le protocole développé par Reynolds et coll. ⁵² a été utilisé lors de la polymérisation de ce polymère. Celle-ci se déroule dans le THF sous atmosphère d'azote. Il est important de protéger le mélange réactionnel de toute source de lumière, puisque l'exposition à celle-ci peut entraîner la dégradation du polymère. Le mélange réactionnel est porté à reflux pour une période de sept jours. Une fois terminé, le polymère est précipité, une première fois, dans le CH₃OH, puis filtré. Par la suite, le polymère est partiellement solubilisé dans le CH₂Cl₂ et filtré à nouveau. Le filtrat est concentré puis précipité une dernière fois dans le CH₃OH. Finalement, le polymère obtenu est lavé au soxhlet d'acétone afin d'enlever les sous-produits inorganiques obtenus lors de la réaction ainsi que les oligomères. Le polymère obtenu est soluble dans les solvants usuels comme le CHCl₃, le THF, le toluène. Le rendement obtenu pour cette polymérisation est de 30 %.

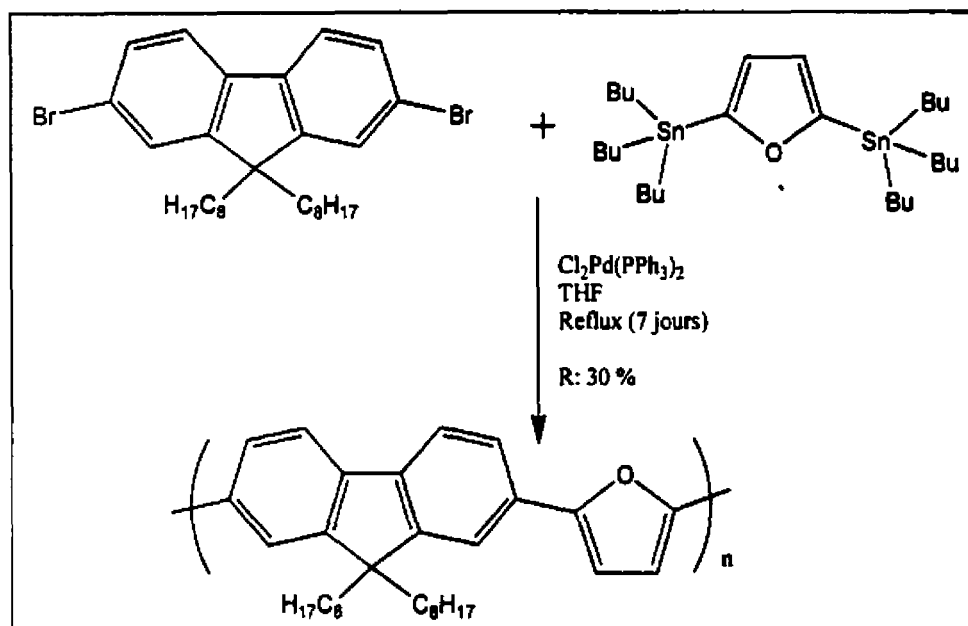


Figure 3.5: Schéma de polymérisation effectuée par couplage de Stille

3.4 Analyse des spectres RMN du proton (^1H) des polymères synthétisés

La caractérisation des polymères a débuté par l'enregistrement de leur spectre RMN du proton (^1H). Puisque le poly[2,7-(9,9-dioctylfluorene)] (PDF)^{45,53}, le poly[(1,4-phénylène)-2,7-(9,9-dioctylfluorene)] (PPF)⁵⁴, le poly[(4,4'-biphénylène)-2,7-(9,9-dioctylfluorene)] (PBPF)⁵⁴, le poly[(2,5-thiophène)-2,7-(9,9-dioctylfluorene)] (PTF)⁵⁴, le poly[(2,2'-bithiophène)-2,7-(9,9-dioctylfluorene)] (PBTF)⁵⁴ et le poly[(2,5-furane-2,7-(9,9-dioctylfluorene)] (PFuF)⁵² ont déjà été synthétisés, l'analyse de leur spectre RMN est déjà rapportée dans la littérature. Afin de familiariser le lecteur avec la structure et l'abréviation utilisée pour chacun des polymères étudiés dans ce mémoire, celles-ci sont présentées à la figure 1.11 du chapitre 1. Par contre, une analyse plus détaillée sera effectuée pour le poly[(2,5-(éthylènedioxythiophène)-2,7-(9,9-dioctylfluorene)] (PEDOTF) (Fig. 3.6) et le poly[2,5-(3,4-diméthylthiophène)-2,7-(9,9-dioctylfluorene)] (PDMTF) (Fig. 3.7).

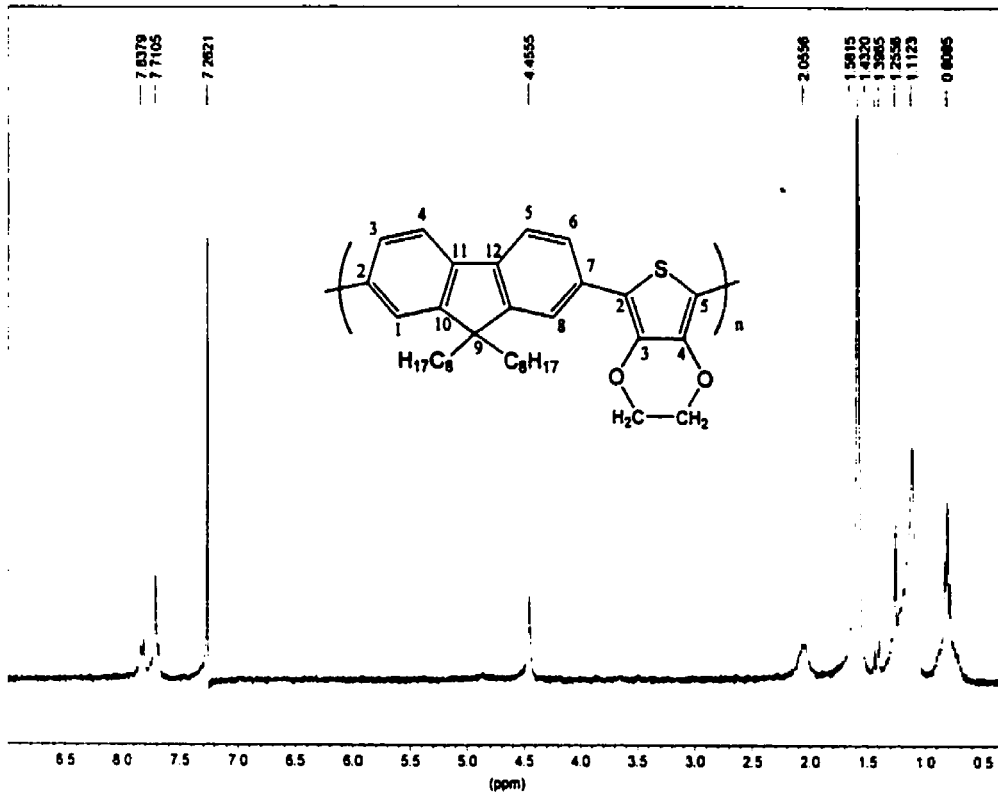


Figure 3.6: Spectre RMN ^1H du PEDOTF

Les deux multiplets à 7.83 et 7.71 ppm intègrent pour les 6H aromatiques de l'unité fluorène. Le pic à 4.46 ppm intègre pour 4H que l'on peut associer aux deux groupements CH_2 de l'unité éthylènedioxythiophène. Le pic à 2.06 intègre pour 4H soit le premier CH_2 de chacune des chaînes octyle liées en position C9 du fluorène. Le multiplet de plus forte intensité se situant à 1.1-1.3 ppm intègre pour 24H. Il représente les différents groupements CH_2 des chaînes octyle. Puis, il y a un triplet à 0.81 ppm intégrant pour 6H. Celui-ci représente les CH_3 terminaux des chaînes octyle. Le pic de faible intensité se situant à 1.40 ppm est probablement relié à la présence de bouts de chaîne du polymère. Il est possiblement associé aux groupements CH_3 de la fonction pinalcolborane que l'on retrouve sur le 2,7-Bis(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dioctylfluorène. Le pic à 1.26 ppm pourrait également être relié les bouts de chaîne du polymère, celui-ci serait associé aux chaînes octyle. Le pic à 7.26 ppm est relié au chloroforme (CDCl_3) et celui à 1.58 ppm à l'eau.

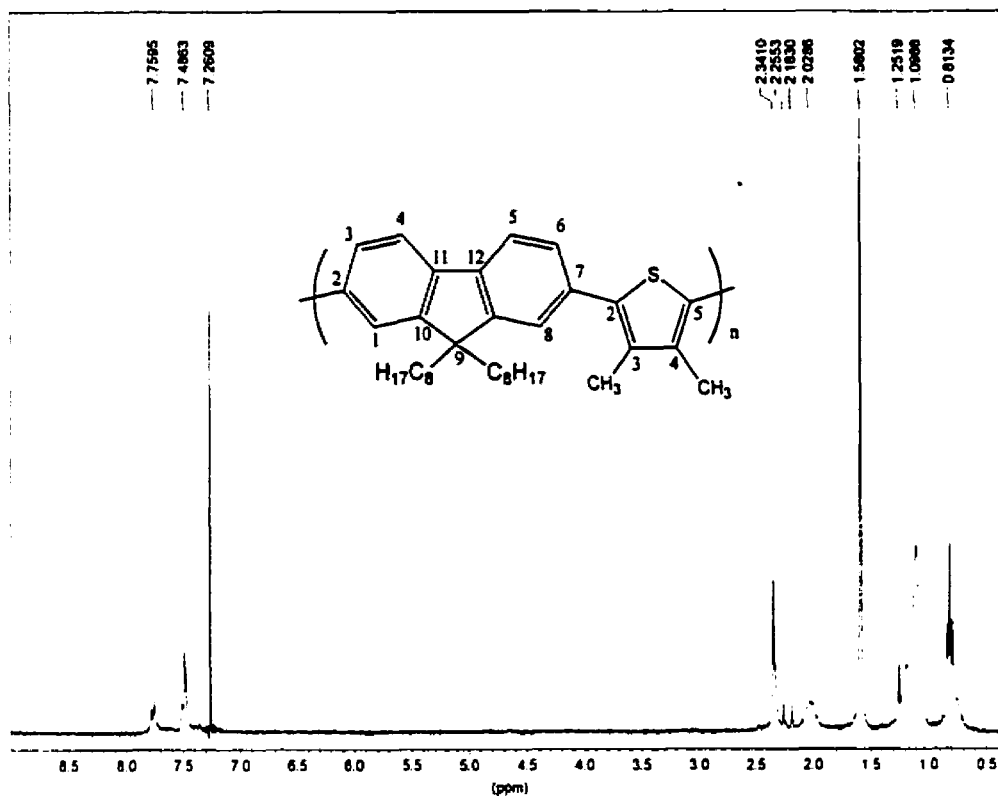


Figure 3.7 : Spectre RMN ^1H du PDMTF

Le spectre RMN ^1H du PDMTF est similaire à celui du PEDOTF. On retrouve deux multiplets à 7.76 et 7.49 ppm intégrant pour les 6H aromatiques de l'unité fluorène. Le pic à 2.34 ppm intègre pour 6H que l'on peut associer aux deux groupements CH_3 en positions C3 et C4 sur l'unité thiophène. Le pic à 2.03 intègre pour 4H, soit le premier CH_2 de chacune des chaînes octyle liées en position C9 du fluorène. Le multiplet de plus forte intensité se situant autour de 1.1-1.3 ppm intègre pour 24H. Il représente les différents groupements CH_2 des chaînes octyle. Le triplet à 0.81 ppm intègre pour 6H, celui-ci est relié aux CH_3 terminaux des chaînes octyle. Les pics de faibles intensités se situant à 2.18 et 2.26 ppm représentent probablement les bouts de chaîne du polymère. Ces pics seraient associés aux groupements méthyle de l'unité thiophène. Nous croyons que le pic se situant à 1.25 ppm pourrait également représenter les bouts de chaînes du polymère, mais celui-ci serait relié aux chaînes octyle. Encore ici, on retrouve un pic à 7.26 ppm relié au CDCl_3 et un autre à 1.58 ppm à l'eau.

CHAPITRE 4

Caractérisation des polymères

4.1 Chromatographie par exclusion stérique

La chromatographie par exclusion stérique (SEC) a été utilisée afin de déterminer les masses molaires moyennes en nombre (\overline{M}_n) et en masse (\overline{M}_p) des polymères (Tableau 4.1). L'évaluation de \overline{M}_n et \overline{M}_p a été effectuée selon une méthode comparative suite à la préparation d'une courbe d'étalonnage obtenue d'une série d'étalons de polystyrènes monodisperses dans le THF. Les masses molaires moyennes en nombre des polymères synthétisés sont supérieures à 10 000 Da, à l'exception du PTF (7 000 Da) et du PFuF (4 000 Da). Dans le cas du PFuF, la polymérisation a été effectuée par couplage de Stille, celui-ci permet de générer des liens C-C entre un composé organoétain et un halogénure aromatique. Tous les autres polymères ont été synthétisés par couplage de Suzuki. Ce type de couplage permet également de générer des liens C-C, mais cette fois-ci entre un composé organoborane et un halogénure aromatique. Ces deux types de couplages sont catalysés par un complexe de palladium et se déroulent sous des conditions similaires.

Le rapport de la masse molaire moyenne en poids sur la masse molaire moyenne en nombre d'un polymère nous donne le degré de polydispersité (D.P.). Ceux obtenus pour les polymères ont des valeurs se situant entre 1.1 et 2.4 à l'exception du PBTF ayant une valeur de 3.1.

Polymère	M_n (Da)	M_p (Da)	D.P.
PDF	10 000	20 500	2.1
PPF	17 500	41 500	2.4
PBPF	15 000	33 500	2.2
PTF	7 000	10 500	1.5
PBTF	14 500	44 500	3.1
PDMTF	15 000	33 500	2.2
PEDOTF	12 500	18 000	1.4
PFuF	4 000	4 500	1.1

Tableau 4.1 : Masses molaires et degré de polydispersité des polymères synthétisés

Polymère	λ_{abs} solution (nm)	λ_{em} solution (nm)	ϕ_f (+10 %)	λ_{exc} solide (nm)	λ_{em} solide (nm)
PDF	380	416, 440	86	380	439, 461
PPF	370	410, 433	100	380	423, 443
PBPF	366	407, 429	100	370	420, 440
PTF	428	470, 502	67	432	520, 556
PBTF	458	504, 533	23	488	562
PDMTF	374	450	28	387	462
PEDOTF	442, 464	486, 522	44	444, 448	588
PFuF	422, 448	---	---	413, 454	---

λ_{abs} : longueur d'onde d'absorption, λ_{em} : longueur d'onde d'émission, ϕ_f : rendement quantique de fluorescence

Tableau 4.2: Propriétés optiques et rendement quantique de fluorescence des polymères étudiés

4.2 Spectroscopie d'absorption UV-visible et spectrofluorimétrie

La spectroscopie d'absorption UV-visible a été effectuée afin de déterminer le spectre d'absorption des différents polymères. C'est d'ailleurs à la longueur d'onde représentant le maximum d'absorption que le polymère est excité pour l'obtention de son spectre de d'émission. Ainsi, nous obtenons la longueur d'onde d'émission du polymère. En combinant les résultats obtenus en spectroscopie d'absorption et de spectrofluorimétrie, il est possible de calculer le rendement quantique de fluorescence des polymères.

Les résultats compilés dans le tableau 4.2 ont été tirés des figures 4.1-4.4: ces figures représentent la superposition du spectre d'absorption en solution et les spectres d'émission en solution et à l'état solide des polymères étudiés.

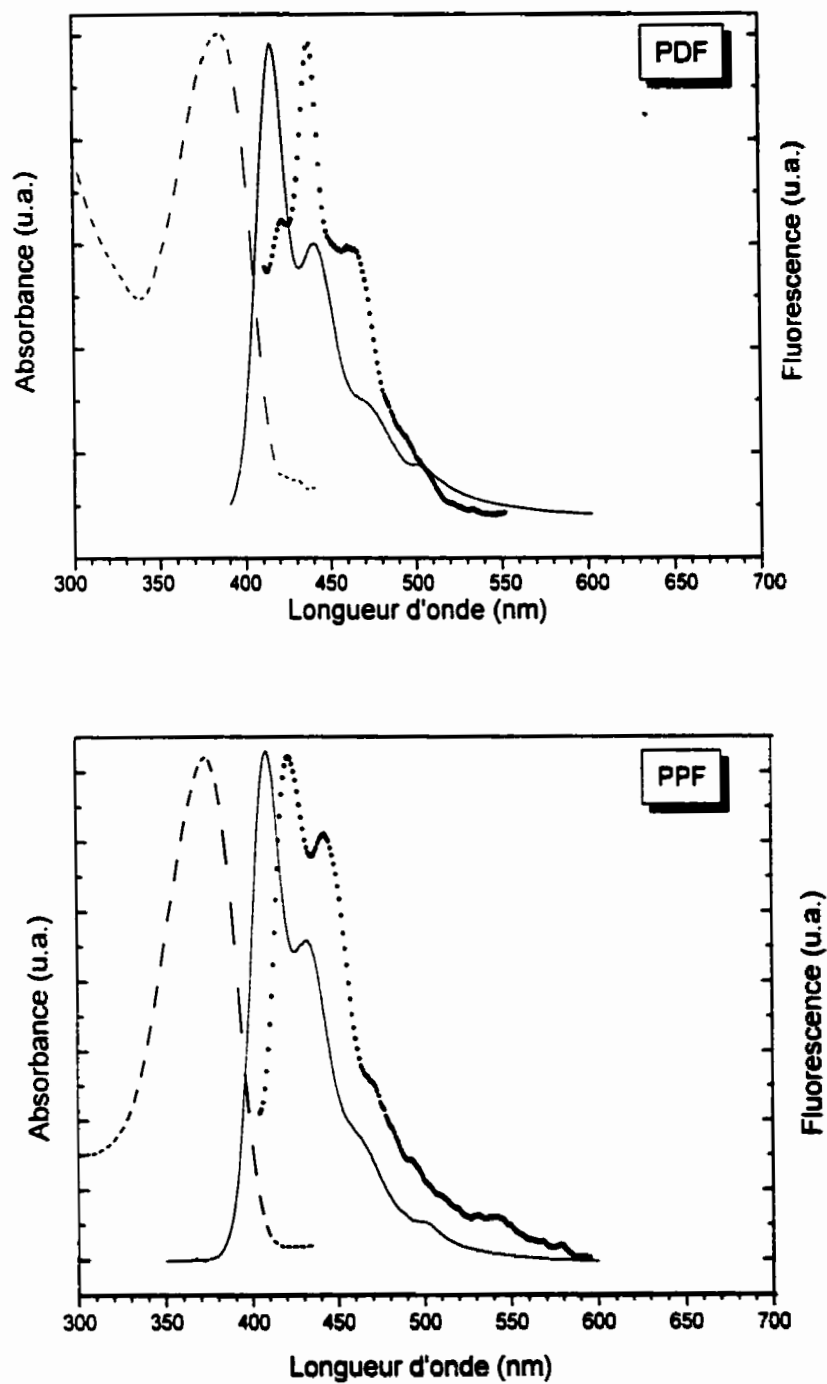


Figure 4.1: Superposition du spectre d'absorption en solution (---) et des spectres d'émission en solution (—) et à l'état solide (•••) pour le PDF et le PPF

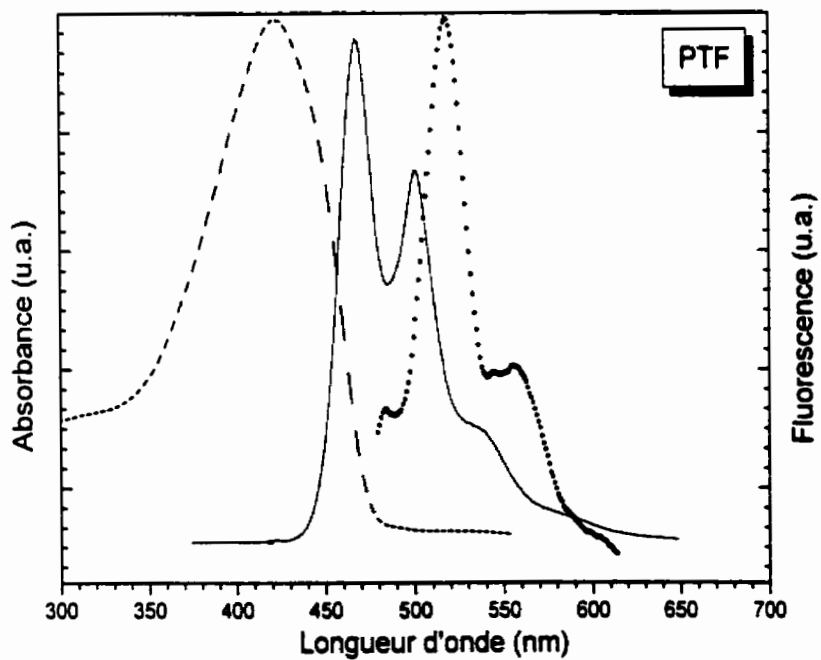
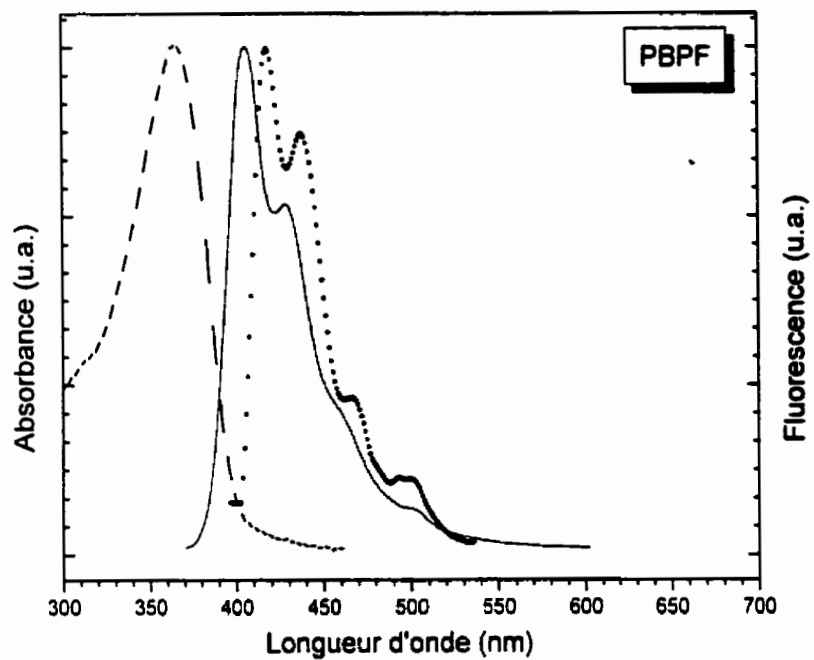


Figure 4.2: Superposition du spectre d'absorption en solution (---) et des spectres d'émission en solution (___) et à l'état solide (•••) pour le PBPF et le PTF

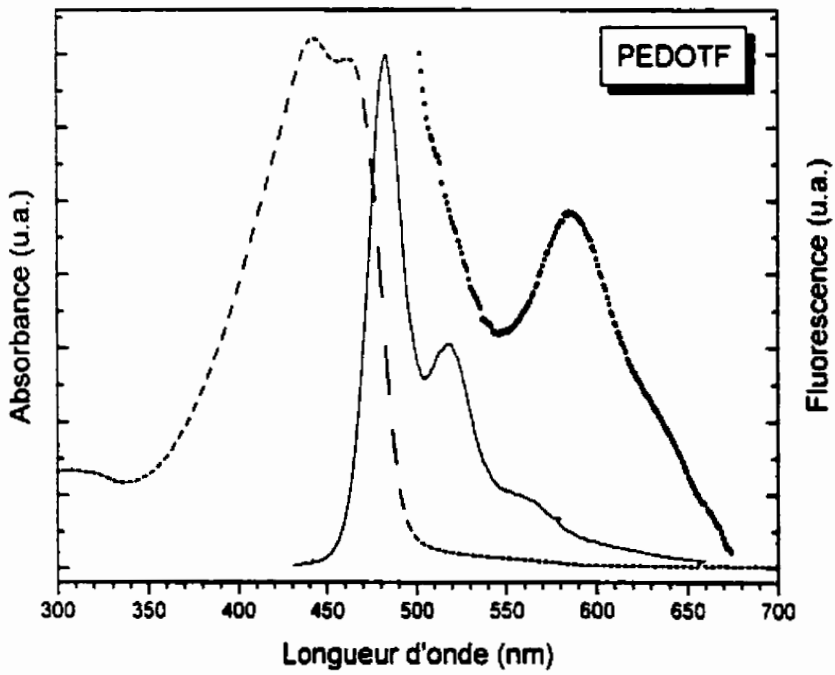
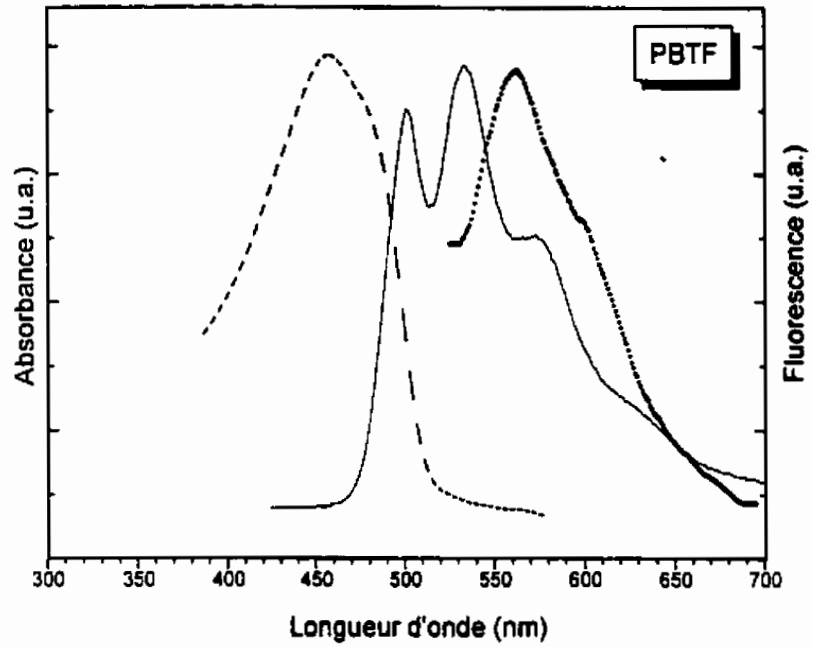


Figure 4.3: Superposition du spectre d'absorption en solution (---) et des spectres d'émission en solution (—) et à l'état solide (•••) pour le PBTF et le PEDOTF

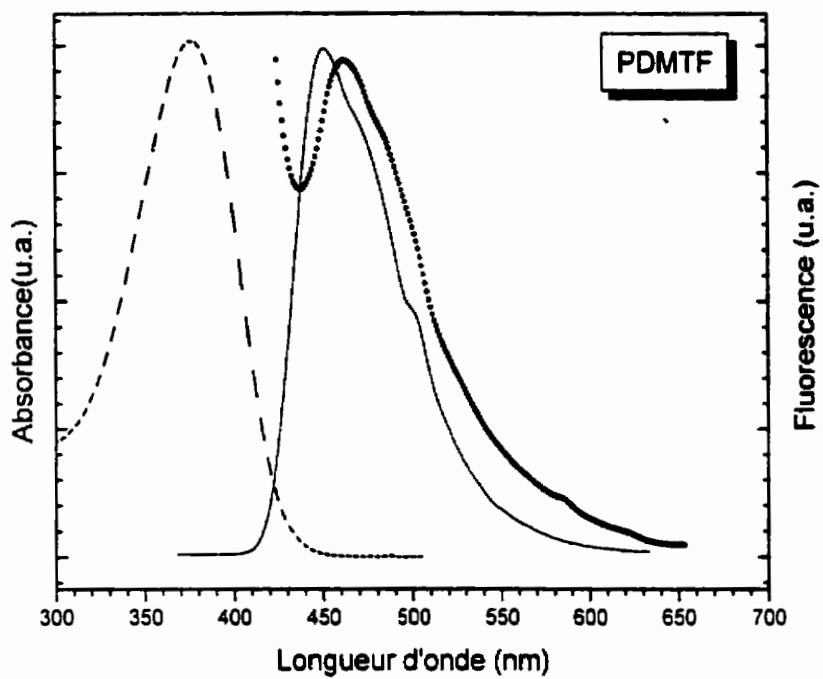


Figure 4.4: Superposition du spectre d'absorption en solution (---) et des spectres d'émission en solution (—) et à l'état solide (•••) pour le PDMTF

4.2.1 Absorption en solution

Il est important de souligner que les spectres d'absorption UV-visible à l'état solide de ces polymères ne sont pas représentés sur les figures 4.1-4.4, puisqu'ils sont pratiquement identiques à ceux obtenus en solution. Les maxima d'absorption à l'état solide sont tout de même compilés dans le tableau 4.1.

Selon le tableau 4.2, les propriétés optiques des polymères conjugués varient de manière significative selon la longueur de conjugaison efficace le long de la chaîne principale. Pour mieux visualiser l'effet que provoque la variation de la longueur de conjugaison sur le déplacement du spectre d'absorption des différents polymères étudiés, référons-nous au caractère d'aromaticité des différentes unités qui composent les copolymères alternés. L'aromaticité du thiophène (PTF, PBTF, PEDOTF) et du furane (PFuF) est plus faible que celle du fluorène (PDF) ou du phénylène (PPF, PBPF). La délocalisation des électrons le long de la macromolécule est favorisée, ce qui lui confère un caractère quinoïde (Fig.4.5). Cette configuration favorise le recouvrement des orbitales π du polymère augmentant ainsi sa longueur de conjugaison. La transition électronique observée lors de l'enregistrement d'un spectre d'absorption est moins énergétique; le maximum d'absorption se situe à des longueurs d'ondes plus grandes. Dans le cas des polymères possédant seulement des unités fluorène ou phénylène, la délocalisation des électrons le long de la chaîne n'est pas favorisée. Ces polymères possèdent plutôt un caractère benzénoïde (Fig.4.5). Le maximum d'absorption se situe à des longueurs d'onde plus petites puisque la transition électronique observée suite à l'excitation d'un électron lors de l'enregistrement d'un spectre d'absorption est plus énergétique.

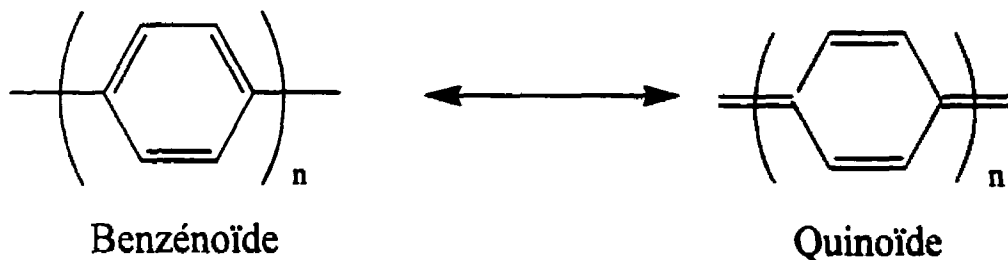


Figure 4.5: Structure benzénoïde et quinoïde du PPP

Le cas du PDMTF est particulier. Malgré la présence d'unités thiophène, celui-ci absorbe à des longueurs d'onde plus courtes que celles observées pour les copolymères alternés composés d'unités thiophènes. Ceci s'explique par le fait suivant : les polymères conjugués fortement substitués montrent généralement une mauvaise conjugaison le long de la chaîne du polymère. L'encombrement stérique, créé par les chaînes latérales, provoque de la torsion le long de la chaîne principale du polymère. Le recouvrement des orbitales n'étant pas favorisé, le polymère absorbe à des longueurs d'ondes plus courtes.

4.2.2 Fluorescence en solution

Tous les polymères synthétisés sont fortement luminescents en solution. Le chloroforme a été utilisé comme solvant pour l'enregistrement des spectres d'émission. Le maximum d'émission du PDF (416 nm), du PPF (410 nm), du PBPF (407 nm) et du PDMTF (450 nm) se situent à des longueurs d'onde inférieures à 450 nm. Lors de l'émission, la lumière observée est alors de couleur bleue. Dans le cas du PTF (470 nm), du PBTF (504 nm) et du PEDOTF (486 nm), leur maximum d'émission se situe à des longueurs d'onde supérieures à 470 nm. La lumière émise suite à l'excitation du polymère est de couleur verte.

Les figures 4.1-4.4 nous permettent d'effectuer la comparaison du spectre d'absorption et d'émission des polymères étudiés. Dans chacun des cas, on note toujours un écart entre le maximum d'absorption et celui d'émission. En effet, le maximum d'émission se situe toujours à des longueurs d'ondes plus grandes, moins énergétiques, que celles observées lors de l'absorption. Le déplacement du spectre d'émission s'explique par la perte d'énergie entre le processus d'excitation et d'émission. Ce phénomène se nomme déplacement de Stokes⁵⁶. Celui-ci n'est observé qu'à l'état condensé, puisque les collisions entre les différentes molécules excités sont continues. À l'état gazeux, les molécules sont à une concentration suffisamment faible. Les molécules excitées n'ont pratiquement pas de chance d'entrer en collision avec d'autres molécules excitées propices à l'émission.

La valeur de celui-ci est voisine de 2090 cm^{-1} pour tous les polymères à l'exception du PDMTF dont la valeur est de 4515 cm^{-1} . Outre le déplacement du spectre d'émission vers des

longueurs d'onde plus grandes, le principe de l'image miroir entre le spectre d'absorption et d'émission n'est pas respecté. En effet, le spectre d'émission de tous les polymères à l'exception du PDMTF, montre de nouvelles structures vibroniques. L'apparition de ces nouvelles structures vibroniques peut être expliquée par le changement de conformation de la molécule à l'état excité. Il semble que la molécule excitée adopte alors une conformation plus coplanaire et rigide. La molécule étant plus structurée, son spectre d'émission démontre de nouvelles structures vibroniques absentes sur le spectre d'absorption.

4.3.3 Rendement quantique de fluorescence

Le rendement quantique de fluorescence d'un polymère nous indique si le matériau possède des propriétés de luminescence intéressantes que l'on risque de retrouver chez les diodes électroluminescentes. Il faut cependant souligner que le rendement quantique de fluorescence d'un polymère est déterminé en solution suite à l'irradiation du polymère à l'aide d'une lampe UV appropriée, tandis que la luminescence observée pour une diode électroluminescente provient d'un polymère à l'état solide suite à l'application d'un courant électrique. C'est pourquoi, il ne faut pas s'attendre à retrouver automatiquement les mêmes propriétés de luminescence obtenues pour un polymère en solution chez les diodes électroluminescentes. C'est d'ailleurs pour vérifier si le polymère se comporte de façon similaire en solution et à l'état solide que les spectres d'absorption et de fluorescence à l'état solide ont été enregistrés. Les résultats obtenus nous donnent tout de même de l'information intéressante sur la fluorescence des polymères.

Le rendement quantique de fluorescence⁵⁷ des polymères composés uniquement d'unités fluorène et d'unités phénylène sont très élevés. On retrouve ainsi un rendement quantique de fluorescence de 86% pour le PDF et de 100% pour le PPF et le PBPF, ce qui signifie que la majorité des électrons qui absorbent de l'énergie suite à l'excitation par irradiation retournent à leur état fondamental en émettant l'énergie absorbée sous forme de photons. Dans le cas des polymères composés d'unité thiophène leur rendement quantique de fluorescence est plus faible, on retrouve le PTF à 67%, le PBTF à 23%, le PDMTF à 28% et le PEDOTF à 44%. La chute du rendement quantique s'explique principalement par la

présence du soufre au sein du polymère. Il est bien connu que les atomes lourds ont pour effet d'inhiber la fluorescence⁵⁶. L'oxygène moléculaire présent en solution a également pour effet de diminuer la fluorescence. C'est pourquoi, il est important de faire barboter de l'azote dans la solution afin de la supprimer avant d'enregistrer le spectre d'émission.

4.2.4 Fluorescence à l'état solide

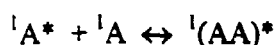
À l'état solide, les polymères sont beaucoup moins luminescents qu'en solution. Il est parfois très difficile d'obtenir le spectre d'émission d'un polymère faiblement fluorescent puisque le pic de Rayleigh, se situant à la longueur d'onde d'excitation, chevauche le pic d'émission de plus faible intensité. En se référant encore une fois aux différentes figures représentant le spectre d'absorption et d'émission des différents polymères étudiés (Fig 4.1-4.4), on note la présence d'un déplacement de Stokes plus important. La valeur de celui-ci se situe entre 2675-4195 cm^{-1} pour les polymères à l'exception du PEDOTF dont la valeur est de 5515 cm^{-1} . L'augmentation du déplacement de Stokes s'explique par un état excité plus délocalisé à l'état solide. En effet, à l'état solide la délocalisation intrachaine et interchaîne est possible tandis qu'en solution seulement la délocalisation intrachaine est observée.

Encore ici, l'apparition de nouvelles structures vibroniques est observée pour la majorité des spectres d'émission à l'état solide, celles-ci sont dues à la conformation plus structurée adoptée par la molécule à l'état excité⁵⁶. Le spectre d'émission du PDF (439nm), du PPF (423 nm), et du PBPF (420 nm) nous indique que la lumière émise est de couleur bleue, tandis que pour le PTF (520 nm) et le PBTF (562 nm) elle est de couleur verte. Cependant, le PDMTF (462 nm) et le PEDOTF (588 nm) ne possèdent qu'un seul maximum d'émission. La lumière émise par le PDMTF est de couleur bleue tandis que celle du PEDOTF est de couleur jaune-orange.

En comparant le spectre d'émission à l'état solide à celui obtenu en solution pour chacun des polymères, on note quelques changements. Dans le cas du PDF, du PPF, du PBPF, du PTF et du PDMTF, les mêmes structures vibroniques sont observées. Celles-ci sont parfois de plus faibles intensités ou encore moins bien définies, mais l'allure générale du spectre est

tout de même similaire à celui observé en solution. Par contre, les spectres d'émission à l'état solide du PBTF et du PEDOTF sont vraiment différents de ceux obtenus en solution. Les structures vibroniques présentes sur les spectres d'émission en solution ont complètement disparues sur les spectres à l'état solide; il n'y a qu'un seul maximum d'émission. À première vue, un tel changement pourrait être expliqué par la formation d'excimères⁵⁸. La formation d'excimères est souvent observée chez les polymères possédant un système π conjugué. En effet, leur géométrie coplanaire et leur chaînes principales rigides ont pour effet de favoriser les interactions intermoléculaires et par le fait même, la formation d'excimères.

Les excimères se définissent comme étant la formation d'un nouvel état excité suite à l'interaction d'un chromophore excité $^1A^*$ et d'un chromophore à l'état neutre 1A .



Le changement du spectre d'émission peut être expliqué par le fait suivant. Sur le spectre d'émission en solution, on perçoit les états singulets excités ($^1A^*$) ou encore les chromophores isolés. Celui-ci possède une bonne définition des structures vibroniques. À l'état solide, on ne perçoit pas ces états excités ($^1A^*$) mais plutôt les excimères ($^1AA^*$). Le spectre d'émission ne possède pas de structure vibronique et il est beaucoup plus large.

CHAPITRE 5

Propriétés de chromisme des polymères

5.1 Thermochromisme et solvatochromisme

Le modèle théorique développé, suite à l'étude approfondie des polythiophènes^{21,27-30}, nous permet maintenant de mieux comprendre le phénomène de chromisme. Se basant sur ce modèle, les calculs ab initio de type Hartree-Fock (6-31G*) ont été effectués sur différents dimères modèles afin d'obtenir l'énergie relative selon l'angle de torsion du dimère. L'analyse conformationnelle ainsi obtenue nous permet de déterminer la barrière énergétique de rotation du composé étudié et de prédire par la suite si celui-ci possédera des propriétés de chromisme intéressantes ou non.

Afin d'obtenir ce modèle, des études exhaustives ont été effectuées sur les polythiophènes et ses dérivés. Parmi ceux-ci, nous retrouvons le poly(3,3'-di-(butylthio)-2,2'-bithiophène)³⁸, le poly(3-octylthiophène)⁵⁹, le poly(3-octyloxy-4-méthylthiophène)²⁷, le poly(3,3'-dihexyl-2,2'-bithiophène)²⁷ et bien d'autres²¹. Bien que tous ces composés ne possèdent pas de propriétés de chromisme, leurs études ont permis de relier le phénomène de chromisme à l'équilibre entre l'encombrement stérique créé par les chaînes latérales et les interactions attractives intrachânes et interchânes du polymère. Pour observer un changement de couleur, le polymère doit subir un changement de conformation plan/non-plan suite à un stimulus physique. Cette transition est régie par l'encombrement stérique de ses chaînes latérales. Il est important de souligner que pour qu'un tel changement soit observé, l'encombrement stérique ne doit pas être trop fort ou absent, car dans ces conditions la transition plan/non-plan ne sera pas observée. À l'aide des calculs théoriques, il a été conclu que le phénomène de chromisme n'est observé que pour les composés possédant un minimum d'énergie dans une conformation non-plane et une barrière énergétique de rotation à 180° inférieure à 2.2-2.3 kcal/mol³⁸. Dans ce cas, les interactions intermoléculaires permettent l'obtention d'une conformation coplanaire à basses températures.

5.1.1 Analyse des résultats du PDF

Afin de vérifier la versatilité de ce modèle théorique, des calculs *ab initio* ont, tout d'abord, été effectués sur un dimère composé uniquement d'unités fluorène, plus précisément le 2,2'-bifluorène (BF)⁶⁰. Les calculs *ab initio* ont été effectués par sauts de 15°, contrairement aux polythiophènes dont l'analyse conformationnelle a été effectuée par saut de 30°. Les calculs théoriques du BF (Fig.5.1) démontrent une certaine flexibilité conformationnelle. Le BF possède deux minima se situant à 45.0° et à 135.0° représentant la conformation la plus stable du dimère. La barrière énergétique de rotation à 180° est de 3.44 kcal/mol. En comparant cette valeur à celle obtenue pour les composés dérivés du polythiophène (2.2-2.3 kcal/mol) possédant des propriétés de chromisme, on note une légère augmentation de la barrière de rotation, mais celle-ci est tout de même du même ordre de grandeur. La possibilité que le PDF possède des propriétés de chromisme est donc envisageable.

Pour effectuer l'étude de thermochromisme à l'état solide du PDF, une solution de toluène contenant le polymère a tout simplement été évaporée sur l'une des faces polies de la cuvette de quartz. Par la suite, les spectres d'absorption U.-V.-visible ont été enregistrés à différentes températures. En se référant à la figure 5.2, on note la présence de trois maxima d'absorption à 386, 404, et 434 nm à basses températures comme l'a déjà reporté les travaux de Grell et coll.⁶¹⁻⁶³. À mesure que la température augmente, l'épaule se situant à 434 nm diminue, puis finalement disparaît complètement. À 125 °C, il y a seulement un maximum d'absorption à 386 nm. La transition observée est partiellement réversible, c'est-à-dire que l'épaule à 434 nm réapparaît avec une plus faible intensité, si on laisse le polymère retourner à la température de la pièce.

Pour l'étude de solvatochromisme, une solution mère contenant le polymère a été préparée (3.86×10^{-5} M). À partir de celle-ci, quatre solutions ont été préparées en faisant varier la qualité du solvant. Le CHCl₃ est le bon solvant puisqu'il solubilise le polymère tandis que le méthanol agit comme mauvais solvant puisqu'il favorise l'agrégation. Dans un bon solvant, on note la présence d'un seul maximum d'absorption à 388 nm. À mesure que la qualité du solvant diminue, on note l'apparition d'un nouveau pic à 436 nm suite à l'agrégation du

polymère. Celui-ci est similaire à celui observé lors de l'étude de thermochromisme. La présence d'un point isobestique, nous indique la coexistence d'un système désordonné (moins conjugué) à des longueurs d'onde plus courtes et d'un système plus ordonné (plus conjugué) à des longueurs d'onde grandes.

Pour résumer ces deux études, à basses températures ou dans un mauvais solvant le polymère adopte une conformation plus plane. Le recouvrement des orbitales π est favorisé, le polymère est alors sous une forme plus conjuguée. C'est pourquoi, il absorbe à des longueurs d'onde plus grande. À l'inverse, à des températures plus élevées ou dans un bon solvant le polymère adopte une conformation non-plane. Dans ce cas-ci, l'augmentation de la température ou de la qualité du solvant a pour effet de créer du désordre au sein du polymère. La distance interchaîne augmente, donnant la chance au polymère de se réorganiser puisque les mouvements de rotations sont maintenant possibles. Cette réorganisation peut être représentée par le passage de la conformation coplanaire à la conformation la plus stable, se situant à 135° , obtenue par calculs théoriques. Ce changement de conformation est régi par l'encombrement stérique présent entre les unités de répétition du polymère et les interactions intermoléculaires.

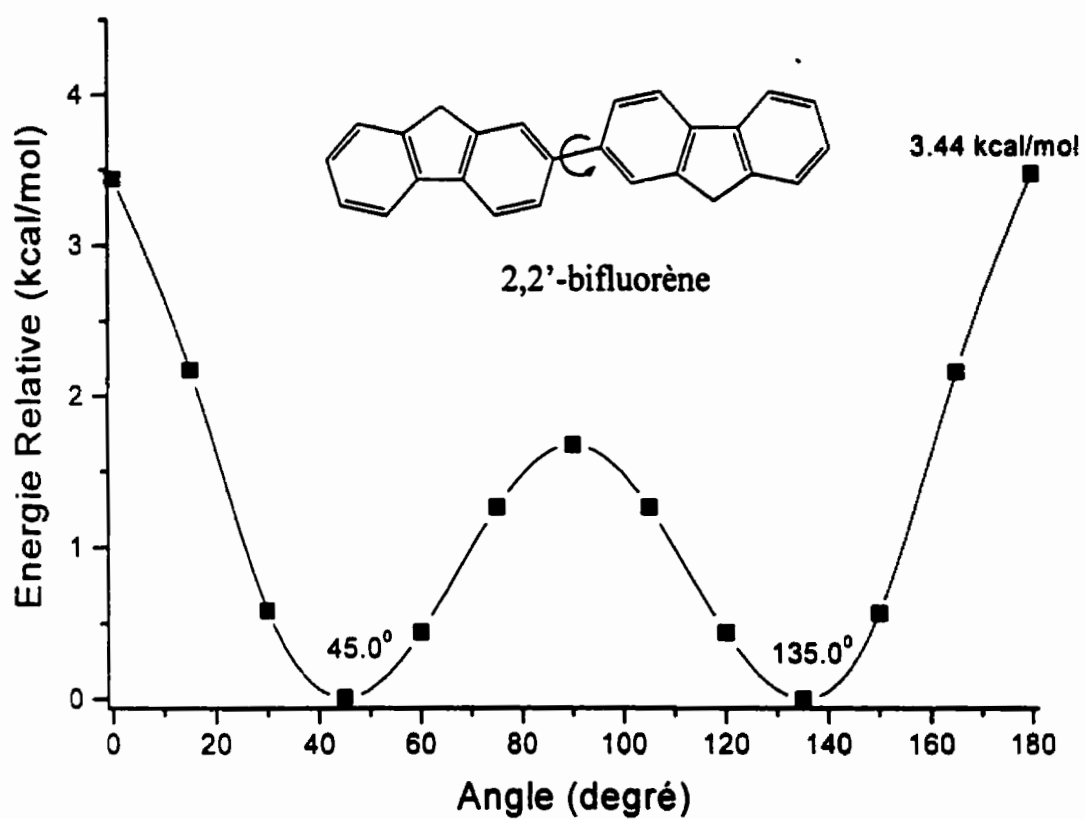


Figure 5.1: Courbe d'énergie potentielle du 2,2'-bifluorene (HF 6-31G*)

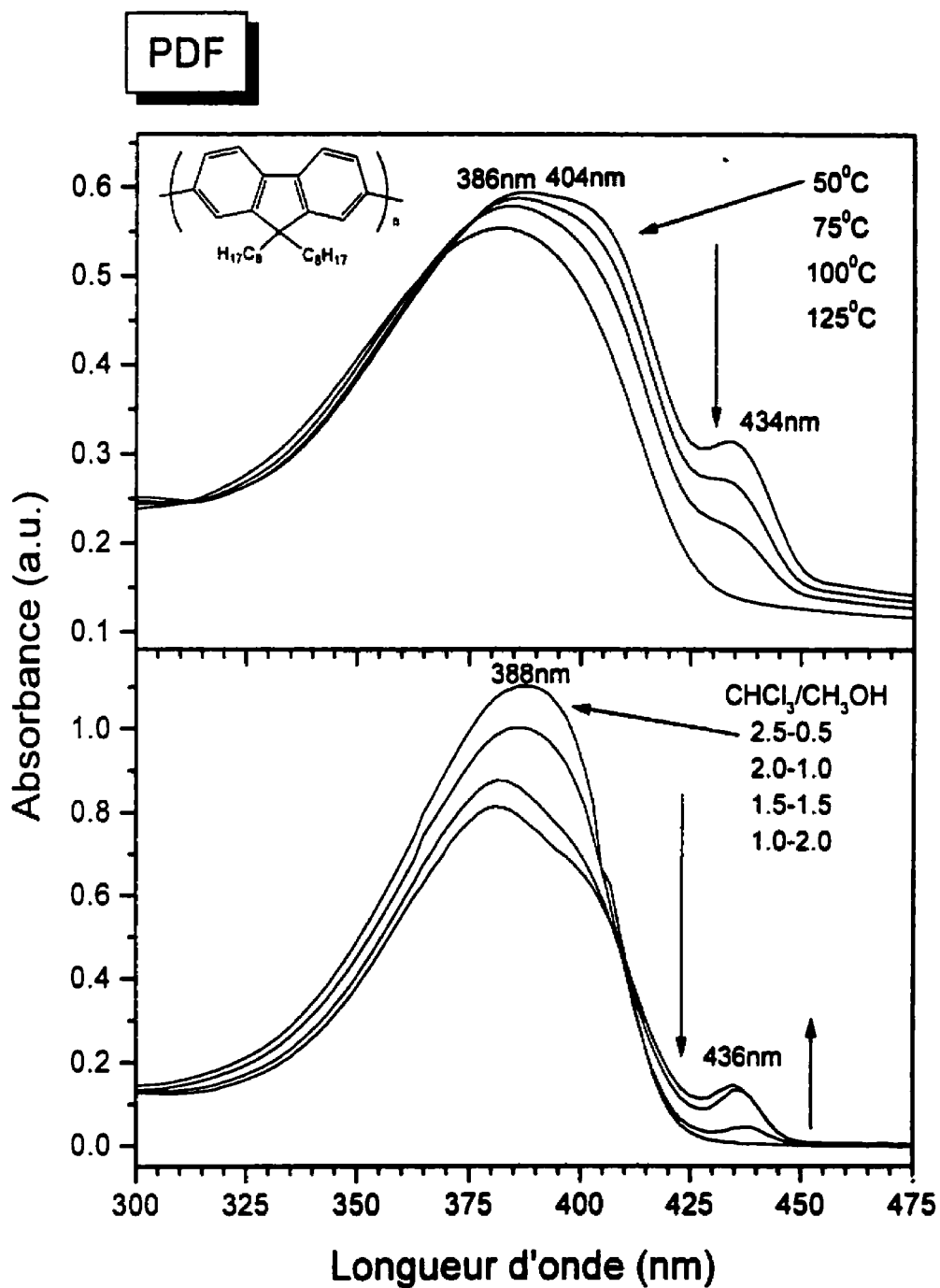


Figure 5.2 : Spectre d'absorbance UV-vis du PDF selon la température et la qualité du solvant.

5.1.2 Analyse des résultats du PTF

Afin de vérifier le modèle théorique expliquant le phénomène de chromisme, différents copolymères alternés composés d'unités fluorène et d'unités thiophène ont été synthétisés. Le thiophène a été choisi comme unité de répétition du polymère puisque les polythiophènes possèdent des propriétés de chromisme intéressantes. Également, un cycle à 5 atomes crée moins d'encombrement stérique qu'une seconde unité de fluorène, comme dans le cas du PDF. Ainsi, la barrière énergétique de rotation devrait diminuer et favoriser la transition plan/non-plan recherchée pour observer le phénomène de chromisme. De plus, en synthétisant différents copolymères alternés, il est possible de moduler, à notre guise, les spectres d'absorption et d'émission des copolymères tels qu'expliqués dans le chapitre 4. Ainsi, il sera possible de développer des composés thermochromes couvrant tout le spectre chromatique pouvant être utilisés dans différentes applications.

Débutons avec le poly[(2,5-thiophène)-2,7-(9,9-dioctylfluorène)] (PTF), les calculs *ab initio* ont été effectués sur le dimère 2-thiophène-2'-fluorène (TF)⁶⁰. L'analyse conformationnelle du TF (Fig. 5.3) nous montre effectivement que l'encombrement stérique entre une unité thiophène et d'une unité fluorène est moins important que dans le cas du BF. En effet, le TF possède deux minima se situant à 38.7° et à 141.0° ce qui signifie que ce dimère est légèrement plus plan que le BF, dont la conformation la plus stable se situe à 135°. La barrière énergétique de rotation pour une conformation plane est de 1.15 kcal/mol, ce qui est vraiment plus faible que celle obtenue pour le BF. Le polymère correspondant, soit le PTF devrait donc posséder les propriétés de chromisme.

L'étude de thermochromisme et de solvatochromisme du PTF ont été effectuées de façon identique à celle du PDF. En se référant à la figure 5.4, on note, encore ici, la présence de trois maxima d'absorption (412, 430 et 464 nm). À basses températures, l'épaule à 464 nm est bien défini. À mesure que la température augmente, celui-ci diminue puis disparaît complètement. À hautes températures, il ne reste qu'un seul maximum d'absorption à 420 nm. La transition observée est similaire à celle obtenue dans le cas du PDF et encore ici, celle-ci est partiellement réversible lorsqu'on laisse le polymère atteindre la température ambiante. Le

même phénomène est observé lors de l'étude de solvatochromisme. La solution mère préparée pour effectuée l'étude de solvatochromisme avait une concentration de $3.72 \times 10^{-5} \text{M}$. Dans un bon solvant, on note la présence d'un seul maximum d'absorption à 426 nm. À mesure que la qualité du solvant diminue, on note la diminution de l'intensité du maximum d'absorption, puis l'apparition d'un épaulement à 466 nm, suite à l'agrégation du polymère. Les transitions observées aussi bien dans le cas de l'étude de thermochromisme ou de solvatochromisme peuvent s'expliquer par le changement de conformation du polymère. Dans un bon solvant ou encore à haute température, le polymère adopte une conformation non-plane puisque les mouvements de rotations sont possibles. Le polymère étant moins conjugué absorbe à des longueurs d'onde plus courtes. Dans un mauvais solvant ou encore à basses températures, le polymère adopte une conformation coplanaire relié possiblement à un meilleur "packing" des macromolécules.

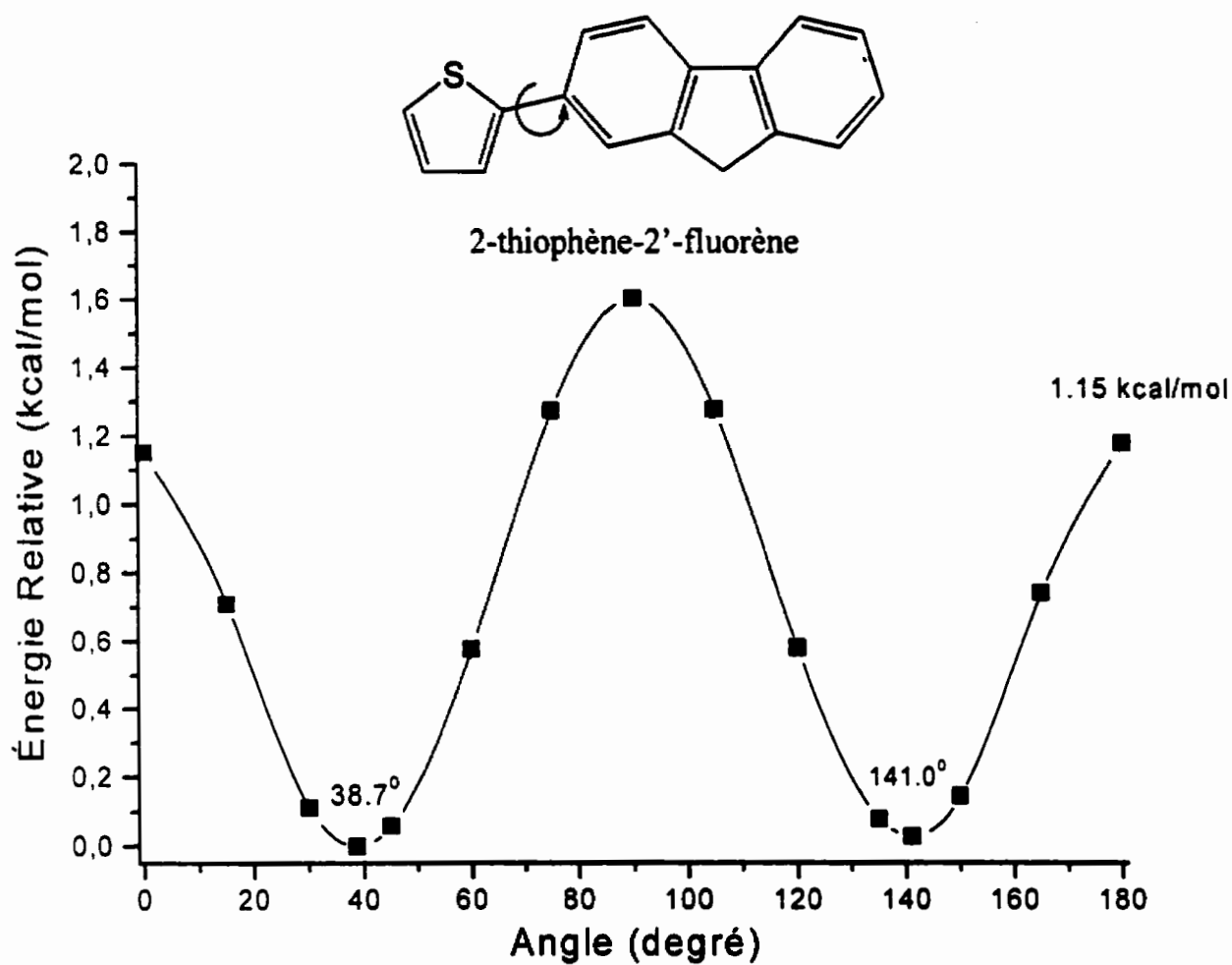


Figure 5.3: Courbe d'énergie potentielle du 2-thiophène-2'-fluorène (HF 6-31G*)

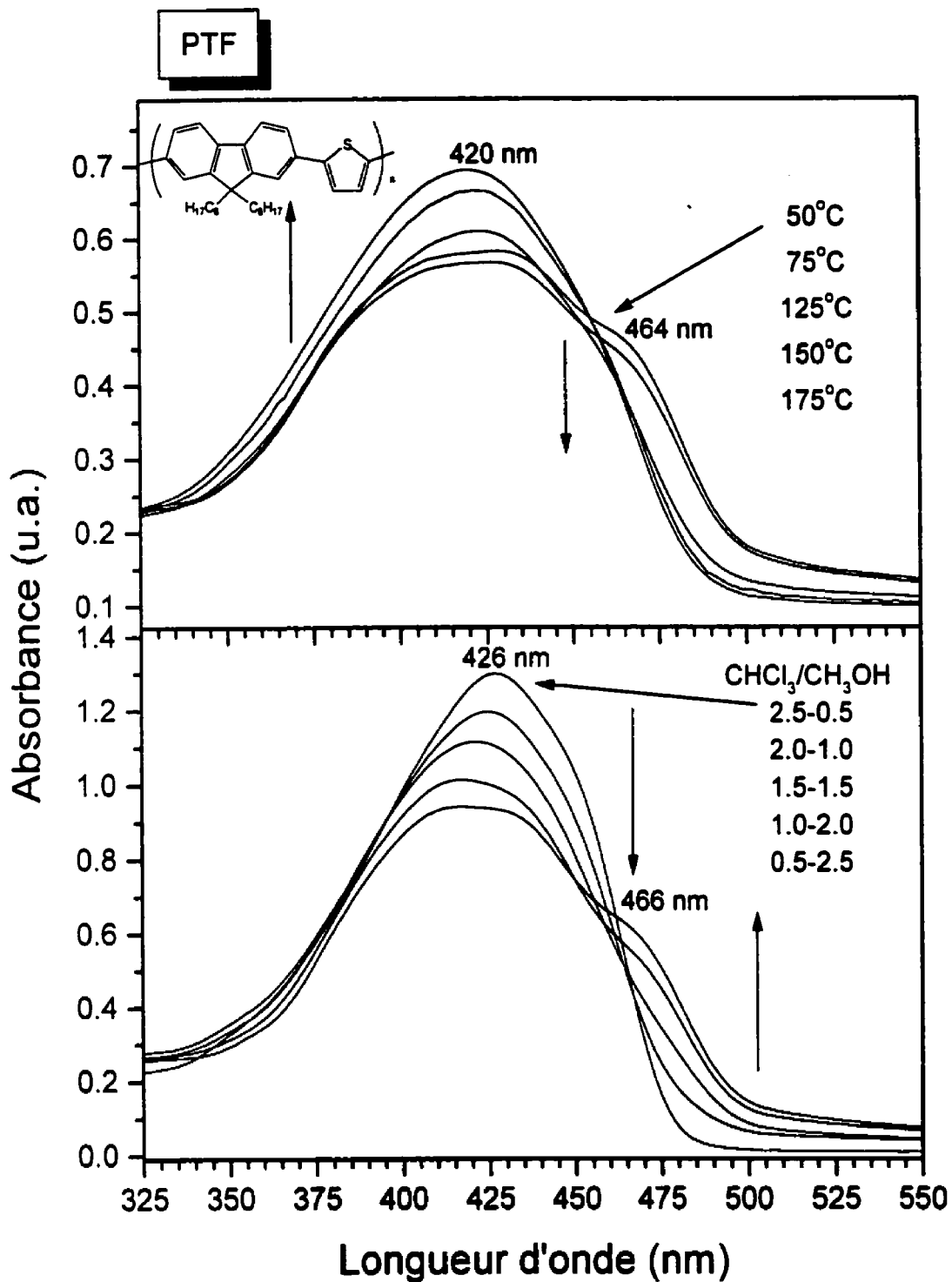


Figure 5.4 : Spectre d'absorption UV-vis du PTF selon la température et la qualité du solvant.

5.1.3 Analyse des résultats du PDMTF

Pour assurer une meilleure compréhension et vérifier la versatilité du modèle théorique, des groupements méthyle, créant plus d'encombrement stérique, ont été insérés sur l'unité thiophène. Les calculs *ab initio* ont été effectués sur le dimère modèle correspondant soit le 2-(3,4-diméthylthiophène)-2'-fluorène (DMTF)⁶⁰. L'analyse conformationnelle du DMTF (Fig. 5.5), nous indique la présence de deux minima: le premier à 57.5° et le second à 123.2° pouvant être associé à la conformation la plus stable de ce dimère. Dans ce cas-ci, la barrière énergétique de rotation à 90° est très faible 0.46 kcal/mol, ce qui signifie que le DMTF adopte une conformation non-plane. Par ailleurs, la barrière énergétique de rotation à 180° est très élevée soit de l'ordre de 5.3 kcal/mol, ce qui est vraiment supérieure à celles observées pour le BF (3.44 kcal/mol) et le TF (1.15 kcal/mol). La conformation non-plane étant favorisée en tout temps, la transition plan/non-plan ne devrait pas être observée et par le fait même aucun effet de chromisme.

Tel que prévu, l'étude de thermochromisme du polymère correspondant (Fig. 5.6), le PDMTF, ne démontre aucune transition importante. On note seulement la diminution de l'intensité d'absorption ainsi qu'un léger déplacement du maximum d'absorption à 388 nm vers des longueurs d'onde plus courtes. En complément, l'étude de solvatochromisme du PDMTF ($2.23 \times 10^{-5} \text{M}$) ne démontre également aucune transition importante. Une faible perte d'intensité d'absorption est observée à mesure que la qualité du solvant diminue. Le maximum d'absorption en solution est identique à celui obtenu à l'état solide, ce dernier subit un léger déplacement vers des longueurs d'onde plus grandes. Le déplacement observé suite à la variation de la qualité du solvant est à l'inverse de celui observé lors de la variation de la température, ce qui est tout à fait normal puisque l'augmentation de la température favorise le désordre causant un déplacement hypsochrome, tandis que la diminution de la qualité du solvant favorise l'agrégation impliquant un déplacement bathochrome. L'absence de propriété de chromisme s'explique par la présence des groupements méthyle. Ceux-ci créent suffisamment d'encombrement stérique forçant ainsi le polymère d'adopter la conformation non-plane en tout temps. La transition plan/non-plan ne pouvant être observée, aucune transition n'est perçue sur les spectres d'absorption. De plus, le maximum d'absorption du

PDMTF se situe à des longueurs d'onde relativement courte comparativement aux maxima d'absorption (≥ 450 nm) des autres copolymères alternés composés d'unités thiophène. Cette observation vient appuyer l'hypothèse que le polymère demeure en tout temps sous la conformation non-plane.

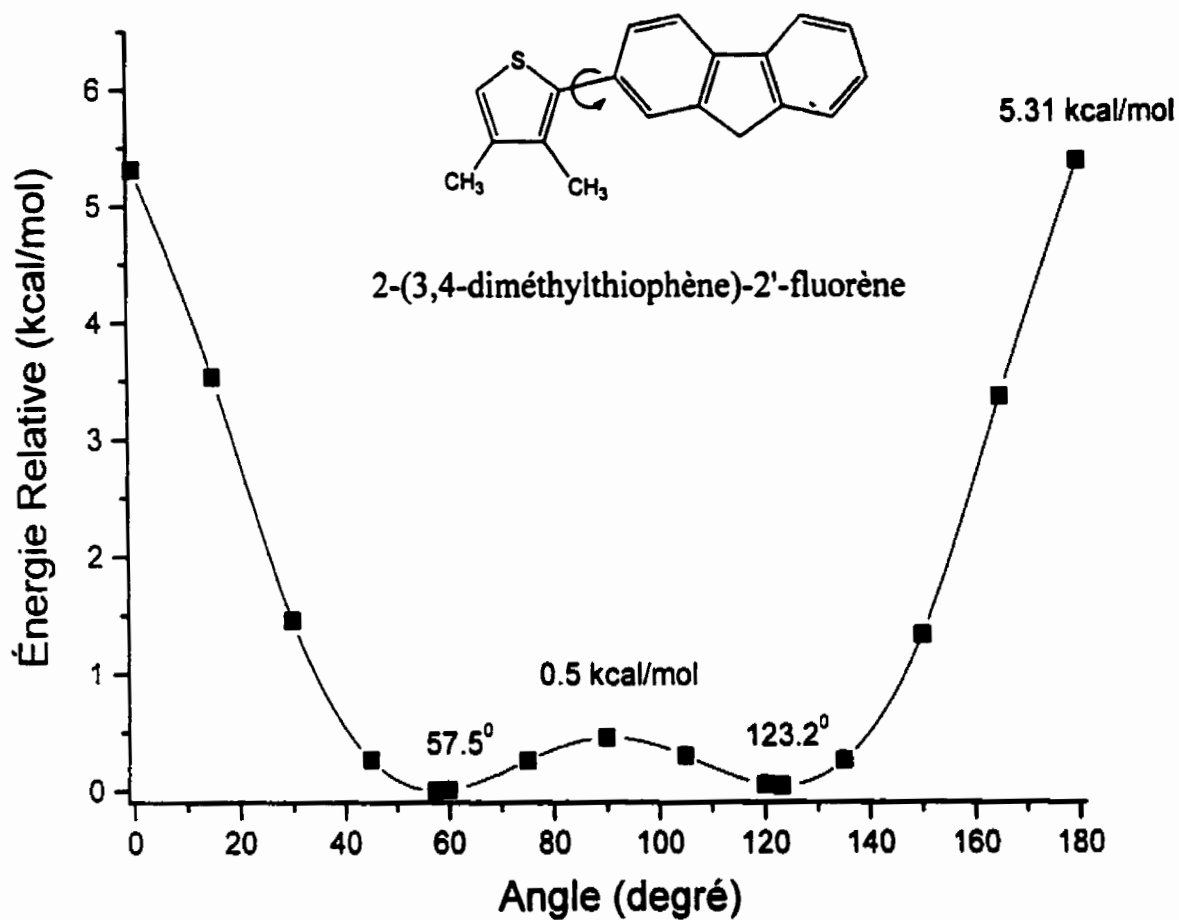


Figure 5.5: Courbe d'énergie potentielle du 2-(3,4-diméthylthiophène)-2'-fluorène

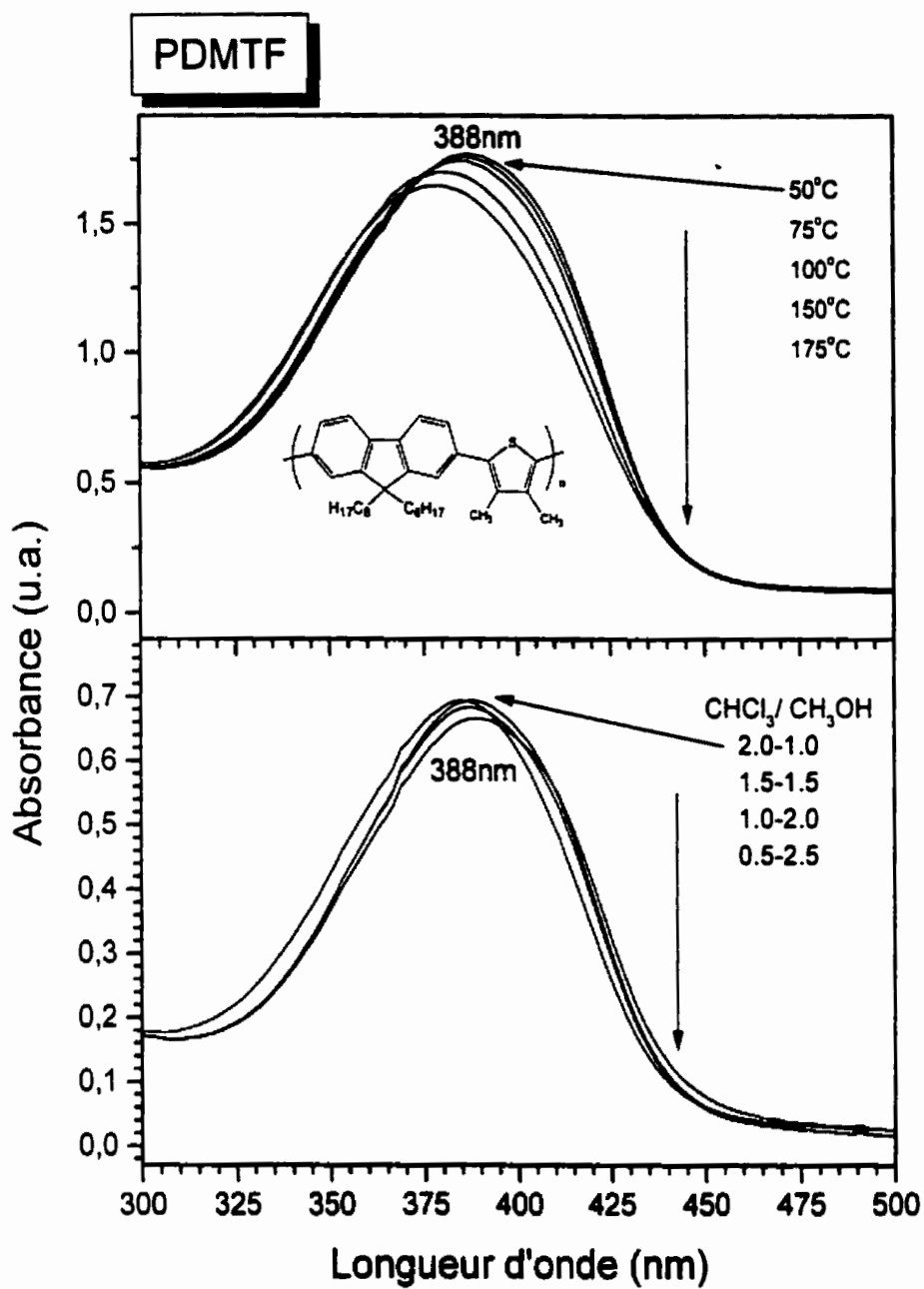


Figure 5.6: Spectre d'absorption UV-vis du PDMTF selon la température et la qualité du solvant.

5.1.4 Analyse des résultats du PFuF

L'analyse conformationnelle du dimère modèle, le 2-furane-2'-fluorène (FF)⁶⁰ (Fig. 5.7), nous indique la présence de deux minima se situant à 0 ° et 180 °. On peut donc affirmer que le polymère devrait adopter une conformation coplanaire en toutes occasions. Aucun effet de chromisme ne devrait être perçu puisque la transition plan /non-plan ne peut être observée.

Comme l'avaient prédit les calculs théoriques, aucune transition thermochrome importante n'est observée lors de l'étude du poly[(2,5-furane)-2,7-(9,9-dioctylfluorène)] (PFuF) (Fig. 5.8). À basses températures, le spectre d'absorption UV-visible démontre trois maxima. Les deux premiers maxima se situant à 405 nm et 426 nm et le troisième maximum, de plus faible intensité, se situant à 454 nm. Suite à l'augmentation de la température, on note la diminution de l'intensité d'absorption ainsi qu'un léger déplacement bathochrome du spectre d'absorption. On note également la diminution de la définition des différentes structures vibroniques. En effet, à 200°C l'épaulement se situant à 454 nm n'est plus aussi bien défini qu'à basses températures, mais toujours présent. Le maximum d'absorption se situant à 426 nm n'est plus perceptible, il ne reste que celui à 405 nm.

Le même type de transition est observée lors de l'étude de solvatochromisme du PFuF ($2.71 \times 10^{-5} \text{M}$). Dans un bon solvant, le spectre d'absorption comporte, encore ici, trois maxima (403, 423 et 450 nm) similaires à ceux obtenus à l'état solide. À mesure que la qualité du solvant diminue, aucune transition importante n'est perçue. La perte d'intensité d'absorption et le déplacement bathochrome du spectre sont toujours observés. On note également la diminution de la définition des structures vibroniques, bien que celles-ci soient plus évidentes suite à l'agrégation du polymère.

Malgré le déplacement bathochrome et la perte de définition des structures vibroniques des spectres d'absorption obtenus lors de l'étude de thermochromisme et de solvatochromisme du PFuF, on peut conclure en disant que le PFuF ne possède pas de propriétés de chromisme importantes. La variation de la température ou de la qualité du solvant ne provoque aucun changement important de conformation du polymère, c'est-à-dire que la transition plan/non-plan n'est pas observé. En comparant le spectre d'absorption en solution à celui obtenu à l'état solide, l'allure générale des spectres est pratiquement identique, ce qui signifie que le polymère demeure toujours sous la même conformation ou qu'elle change très peu. Le PFuF adopte la conformation coplanaire et celle-ci semble être conservée suite à l'exposition à différents stimuli physiques.

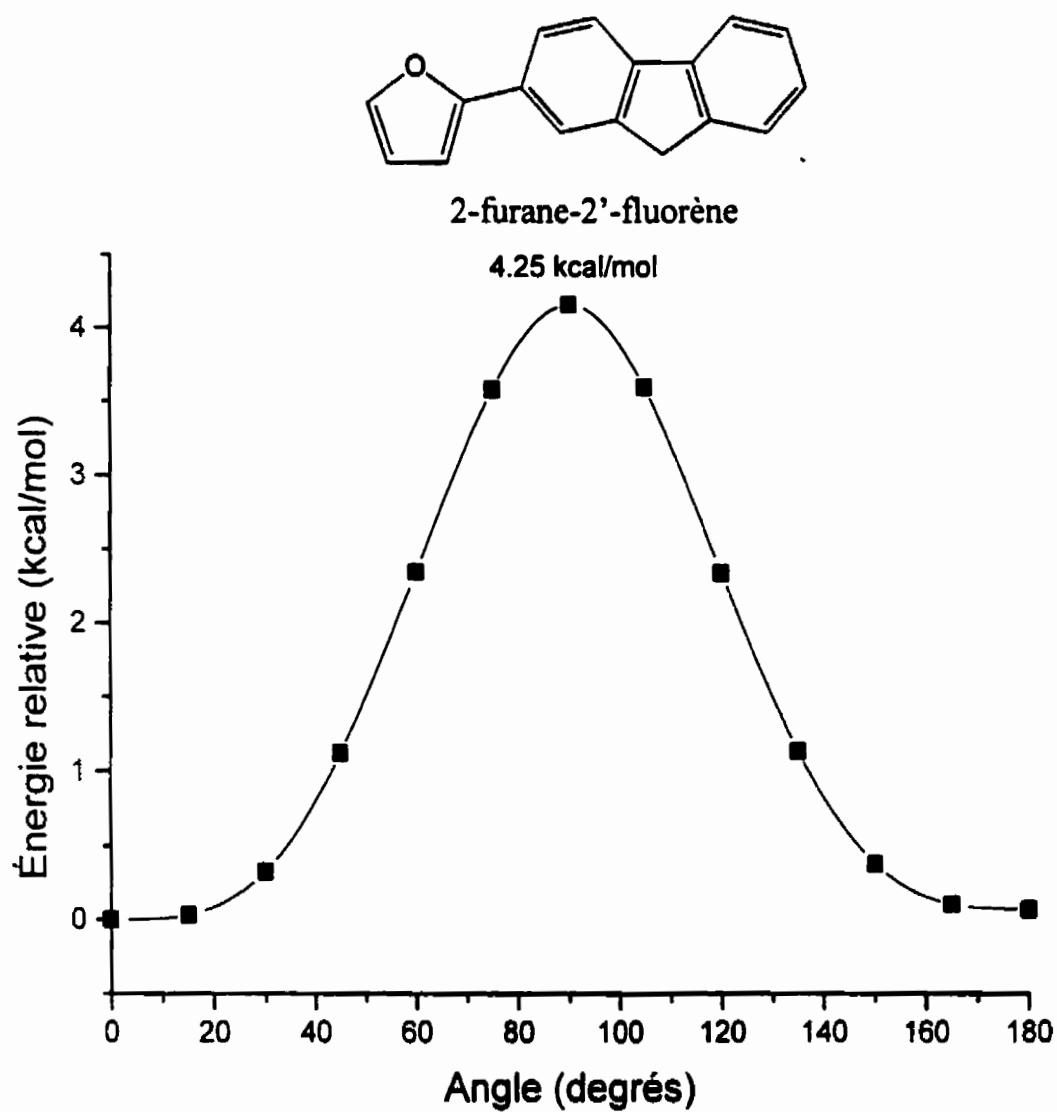


Figure 5.7: Courbe d'énergie potentielle du 2-furane-2'-fluorène (HF 6-31G*)

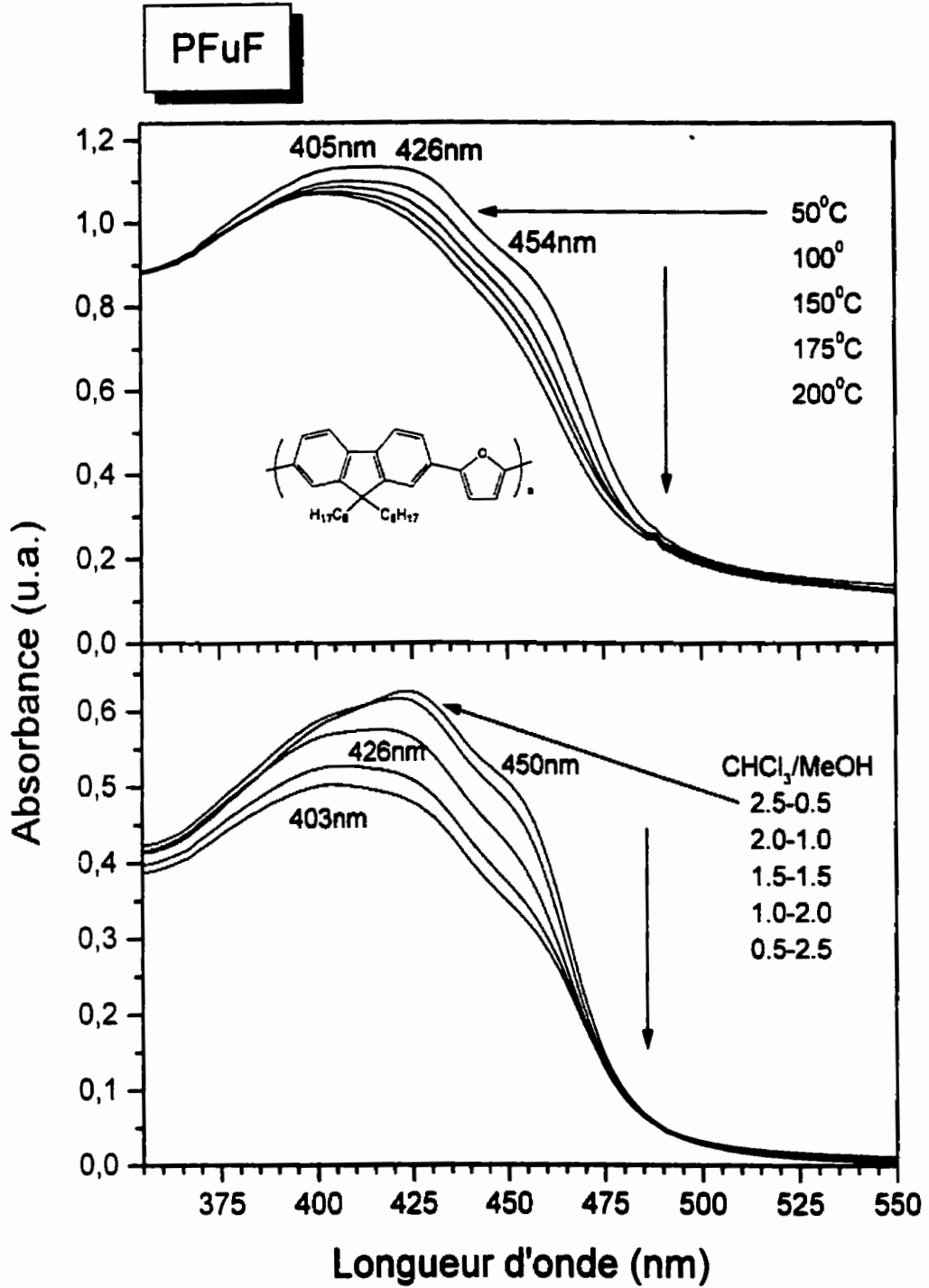


Figure 5.8 : Spectre d'absorption UV-vis du PFuF selon la température et la qualité du solvant.

5.1.5 Thermochromisme et solvatochromisme du PEDOTF

Finalement, le dernier dimère modèle étudié a été le 2-(3,4-éthylènedioxythiophène)-2'-fluorène (EDOTF)⁶⁰. L'analyse conformationnelle du EDOTF (Fig.5.9), nous indique que celui-ci possède deux minima se situant à 37.6° et à 144.3°, ce qui signifie que le EDOTF adopte une conformation légèrement plus coplanaire que le TF (141.0°) et le BF (135.0°). La barrière énergétique de rotation à 180° est de 1.10 kcal/mol, ce qui est plus faible que celle obtenue pour le TF (1.15 kcal/mol) et le BF (3.44 kcal/mol), on devrait donc observer certains effets de chromisme pour le polymère correspondant, soit le poly(2,5-(3,4-éthylènedioxythiophène)-2,7-(9,9-dioctylfluorène) (PEDOTF).

En désaccord avec ce modèle théorique, l'étude de thermochromisme du PEDOTF (Fig 5.10), ne démontre aucune transition importante. On note, seulement une légère diminution de l'intensité d'absorption. Le spectre d'absorption ne subit aucune modification suite à l'augmentation de la température. Le faible encombrement stérique créé par les substituants alkoxyle du thiophène peut être associé au petit rayon de van der Waals de l'atome d'oxygène. L'absence d'encombrement stérique jumelé à l'effet électro-donneur des groupements alkoxyle favorisent grandement le recouvrement des orbitales du système π conjugué du polymère. Ainsi, le PEDOTF adopte une conformation coplanaire. Le spectre d'absorption UV-visible du PEDOTF démontre la présence de deux maxima, et ce, aussi bien en solution (444 et 478 nm) qu'à l'état solide (448 et 472 nm). Se situant à des longueurs d'onde élevées, les maxima d'absorption du PEDOTF nous indique que ce polymère est fortement conjugué, donc de conformation coplanaire tel qu'expliqué dans le chapitre 4.

Pour sa part, l'étude de solvatochromisme du PEDOTF ($1.89 \times 10^{-5} \text{M}$) ne démontre pas davantage de propriété de chromisme. Encore ici, seulement un léger déplacement bathochrome du spectre d'absorption et une perte de l'intensité d'absorption du composé lors de l'agrégation sont perçus. Aucun changement de conformation n'est observé, c'est pourquoi le spectre d'absorption à l'état solide demeure pratiquement identique à celui obtenu en solution. Le cas du PEDOTF, nous indique qu'il y a des limites aux calculs théoriques. Les

groupements alkoxy du EDOTF semblent être sensibles à la géométrie adoptée par les chaînes latérales⁵⁵ qu'on ne peut prédire avec précision à l'aide de calculs théoriques.

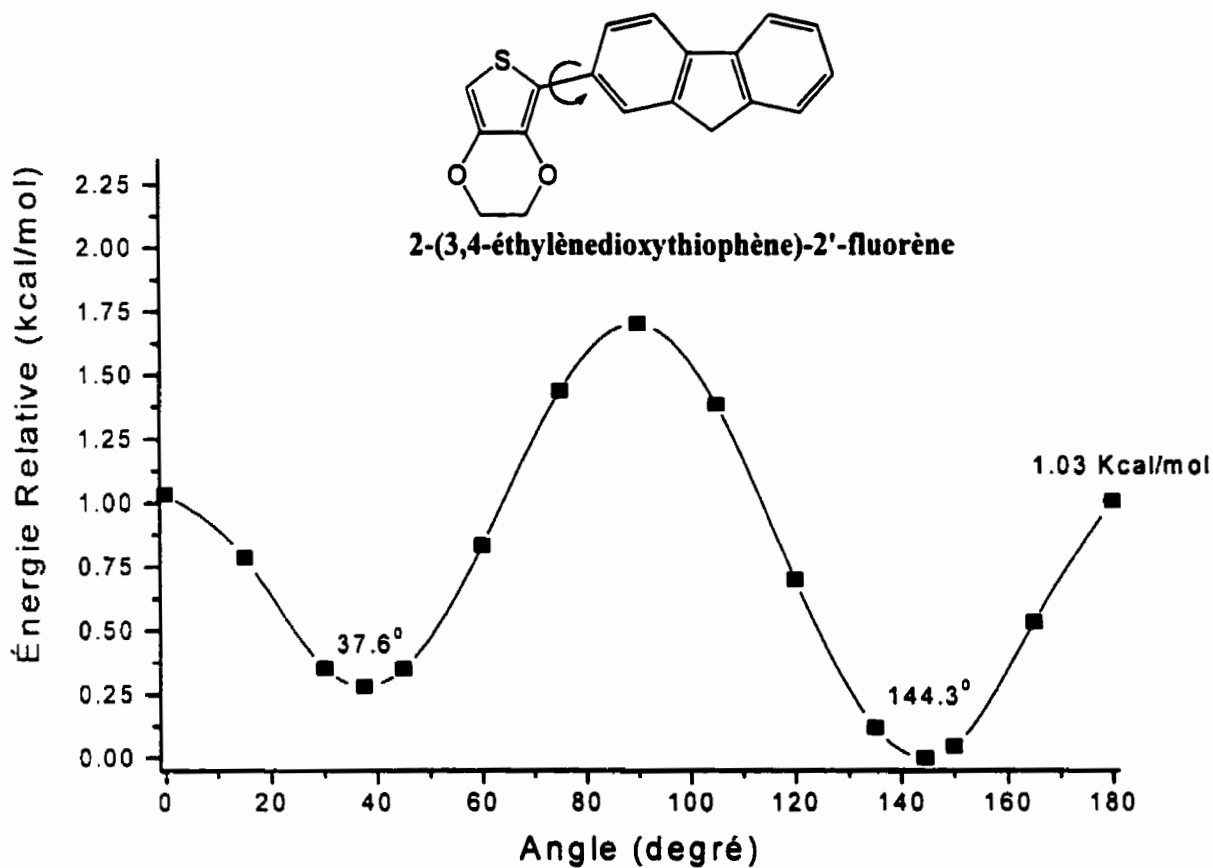


Figure 5.9: Courbe d'énergie potentielle du 2-(3,4-éthylènedioxythiophène)-2'-fluorène (HF 6-31G*)

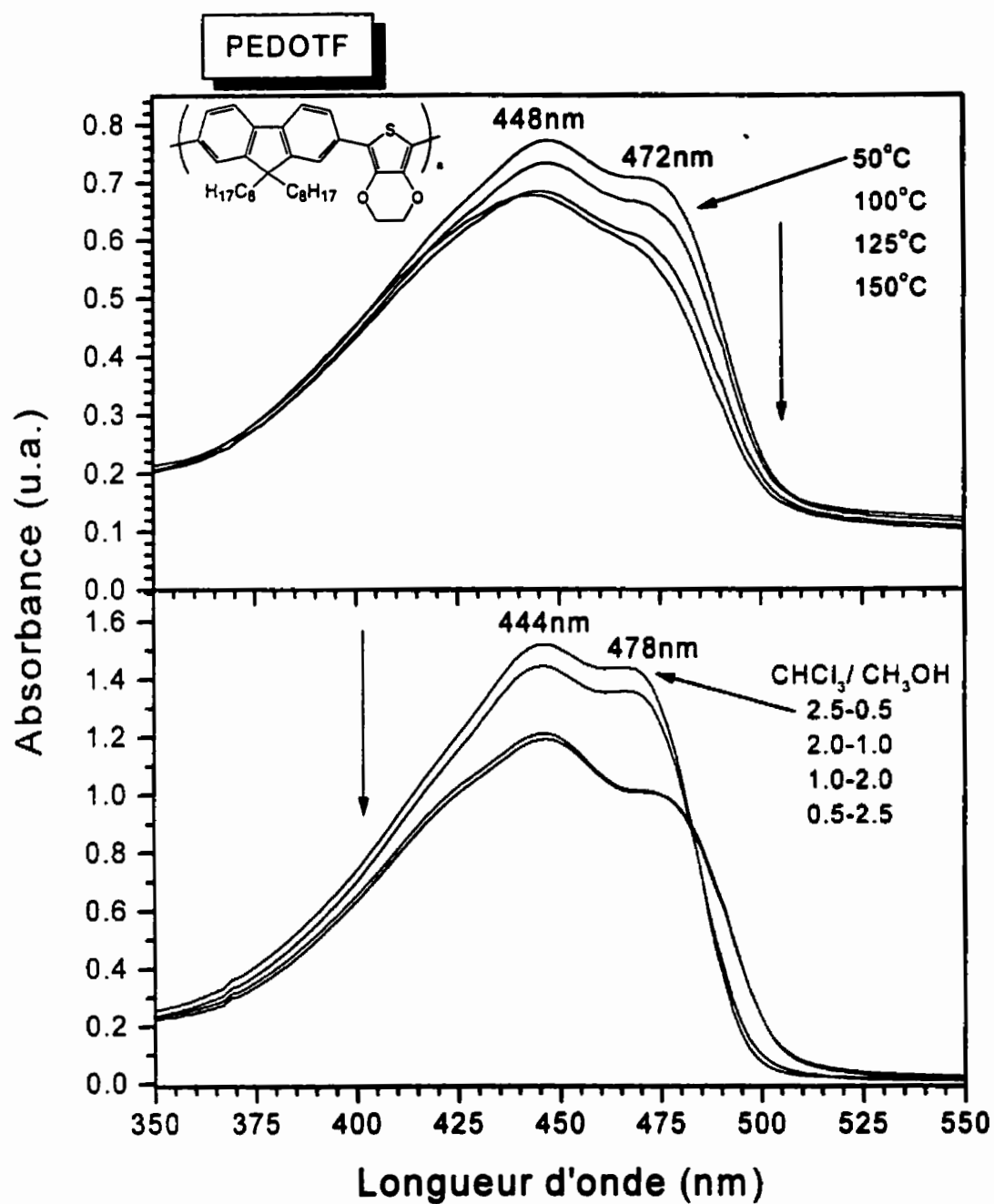


Figure 5.10: Spectre d'absorption UV-vis du PEDOTF selon la température et la qualité du solvant.

5.2 Thermofluorescence et Solvatofluorescence des polymères

À la lumière des résultats obtenus lors de l'étude de thermochromisme et de solvatochromisme des polymères dérivés du fluorène, nous avons jugé bon d'appliquer le même type d'étude en spectrofluorimétrie. C'est pourquoi, l'étude de la fluorescence en fonction de la température (thermofluorescence) et de la qualité du solvant (solvatofluorescence) ont été effectuées. Le mode opératoire utilisé pour effectuer ces deux types d'études sont identiques à ceux utilisés lors de l'étude de thermochromisme et de solvatochromisme des polymères. Tout changement observé, que ce soit la variation de l'intensité ou encore le changement de la longueur d'onde d'émission pourraient nous permettre d'incorporer ces matériaux dans la fabrication de biocapteurs très sensibles, la lumière émise lors de la fluorescence étant facilement perceptible par l'œil humain. En mesurant l'intensité de la fluorescence perpendiculairement au faisceau incident, on enregistre un petit signal sur un signal de fond très faible. C'est pourquoi, la spectroscopie de fluorescence est 100 fois plus sensible que la spectroscopie d'absorption⁵⁶. Il serait également intéressant de mieux connaître le comportement en fluorescence de nos polymères à différentes températures afin d'augmenter l'efficacité des diodes électroluminescentes.

5.2.1 Analyse des résultats obtenus pour le PDMTF et le PEDOTF

Débutons l'analyse des résultats obtenus lors de l'étude de thermofluorescence du PDMTF (Fig.5.11). À basses températures, le spectre de fluorescence à l'état solide du PDMTF comporte deux maxima d'émission (462 et 502 nm). À mesure que la température augmente, on note la diminution très importante des maxima d'émission. Il est bien connu que l'augmentation de la température a un effet inversement proportionnel sur l'intensité de la fluorescence. Ce phénomène peut être expliqué par le fait suivant : l'augmentation de la température a pour effet d'augmenter le nombre de collisions entre les différentes molécules excitées. Il y a alors désactivation des molécules par transfert d'énergie suite aux collisions.

Dans le cas de l'étude de solvatofluorescence du PDMTF ($1.34 \times 10^{-4} \text{M}$), on note, tout d'abord, une meilleure définition des spectres d'émission des polymères, ce qui est tout à fait

normal puisque les polymères sont beaucoup moins luminescents à l'état solide. Généralement, les paramètres utilisés lors de l'enregistrement d'un spectre d'émission à l'état solide doivent être modifiés. L'intensité du faisceau incident ainsi que la bande passante doivent être augmentés afin d'obtenir le spectre d'émission d'un polymère. Il y a alors perte de sensibilité et augmentation du pic de Rayleigh. Celui-ci vient parfois se superposer aux maxima d'émission venant compliquer l'analyse spectrofluorimétrique. Dans un bon solvant le PDMTF possède deux maxima d'émission (450 et 500 nm). À mesure que la qualité du solvant diminue, on note une diminution importante de l'intensité d'émission. Cependant, aucun déplacement du spectre n'est observé suite à l'agrégation du polymère.

En résumé, l'augmentation de la température ou la variation de la qualité du solvant ne modifie pas le spectre d'émission du PDMTF. Seulement, une perte d'intensité d'émission est observée, ce qui est en accord avec les résultats obtenus lors de l'étude de thermochromisme et solvatochromisme du PDMTF. En effet, le PDMTF ne démontrait aucune propriété de chromisme. Ce polymère demeure non-plan en tout temps, c'est pourquoi aucune transition n'est observée. Dans le même ordre d'idées, l'agrégation ou la variation de température ne semble pas affecter la conformation du polymère. Le spectre d'émission à l'état solide est pratiquement identique à celui obtenu en solution.

L'analyse des résultats obtenus lors de l'étude de thermofluorescence et de solvatofluorescence du PEDOTF (Fig. 5.12) est similaire à celle du PDMTF. À l'exception d'un point, la formation d'excimères est observée, à l'état solide, chez le PEDOTF. Tel qu'expliqué dans le chapitre 4, les polymères possédant un système π conjugué peuvent adopter une géométrie coplanaire. Leur chaînes principales rigides favorisent les interactions intermoléculaires et par le fait même, la formation d'excimères. C'est d'ailleurs pour cette raison que le spectre d'émission à l'état solide (588 nm) se situe à des longueurs d'onde beaucoup plus grandes que celui obtenu en solution (486 et 522 nm). Dans le cas de l'étude de solvatochromisme, le PEDOTF ($1.89 \times 10^{-4} \text{M}$) ne démontre aucune transition importante. Dans un bon solvant le PEDOTF possède deux maxima d'émission bien définis (486 et 522 nm). À mesure que la qualité du solvant diminue, une baisse importante de l'intensité d'émission est observée. Suite à l'agrégation, aucune fluorescence n'est détectée.

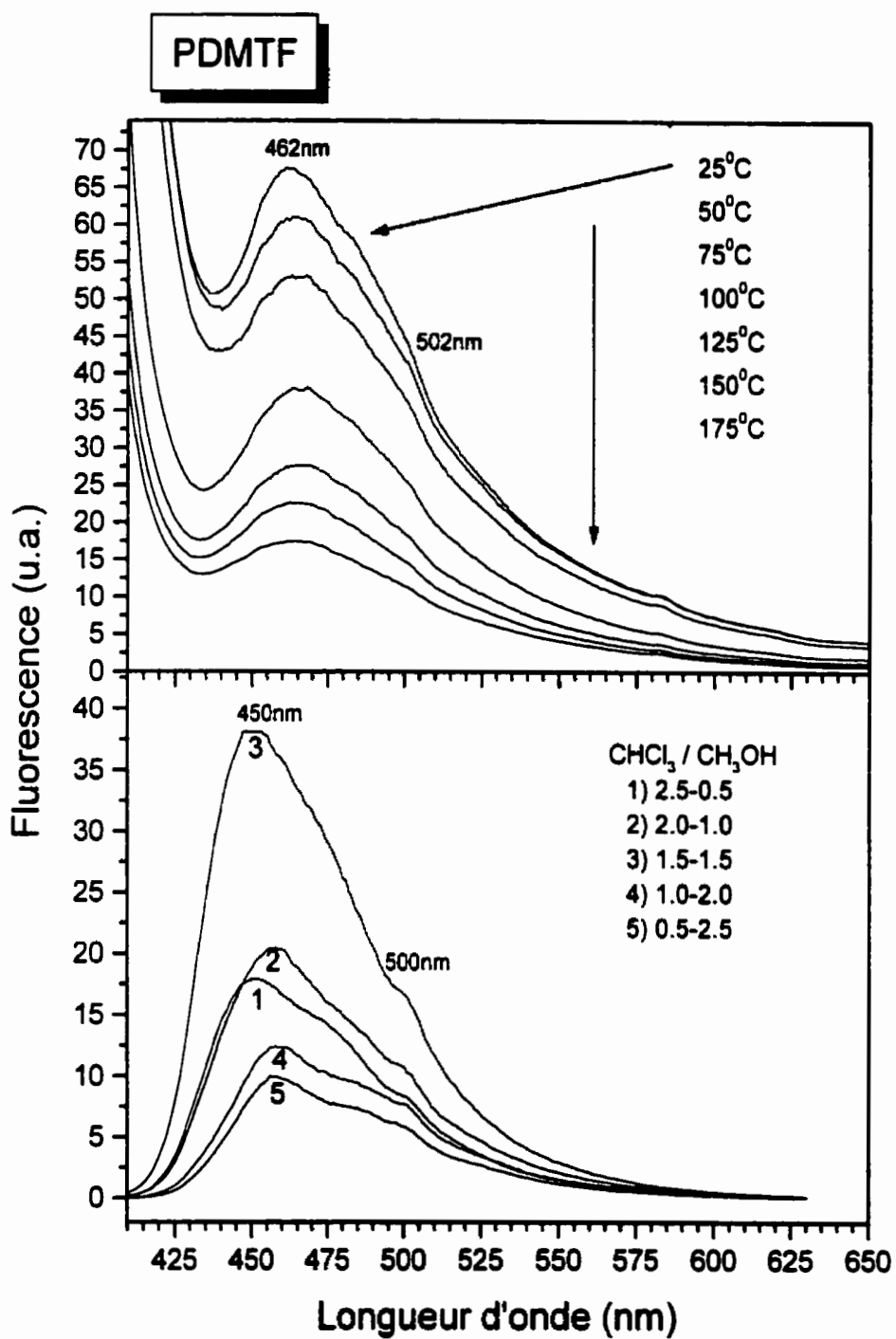


Figure 5.11: Spectre d'émission du PDMTF selon la température (λ_{exc} 387 nm) et la qualité du solvant (λ_{exc} 374 nm)

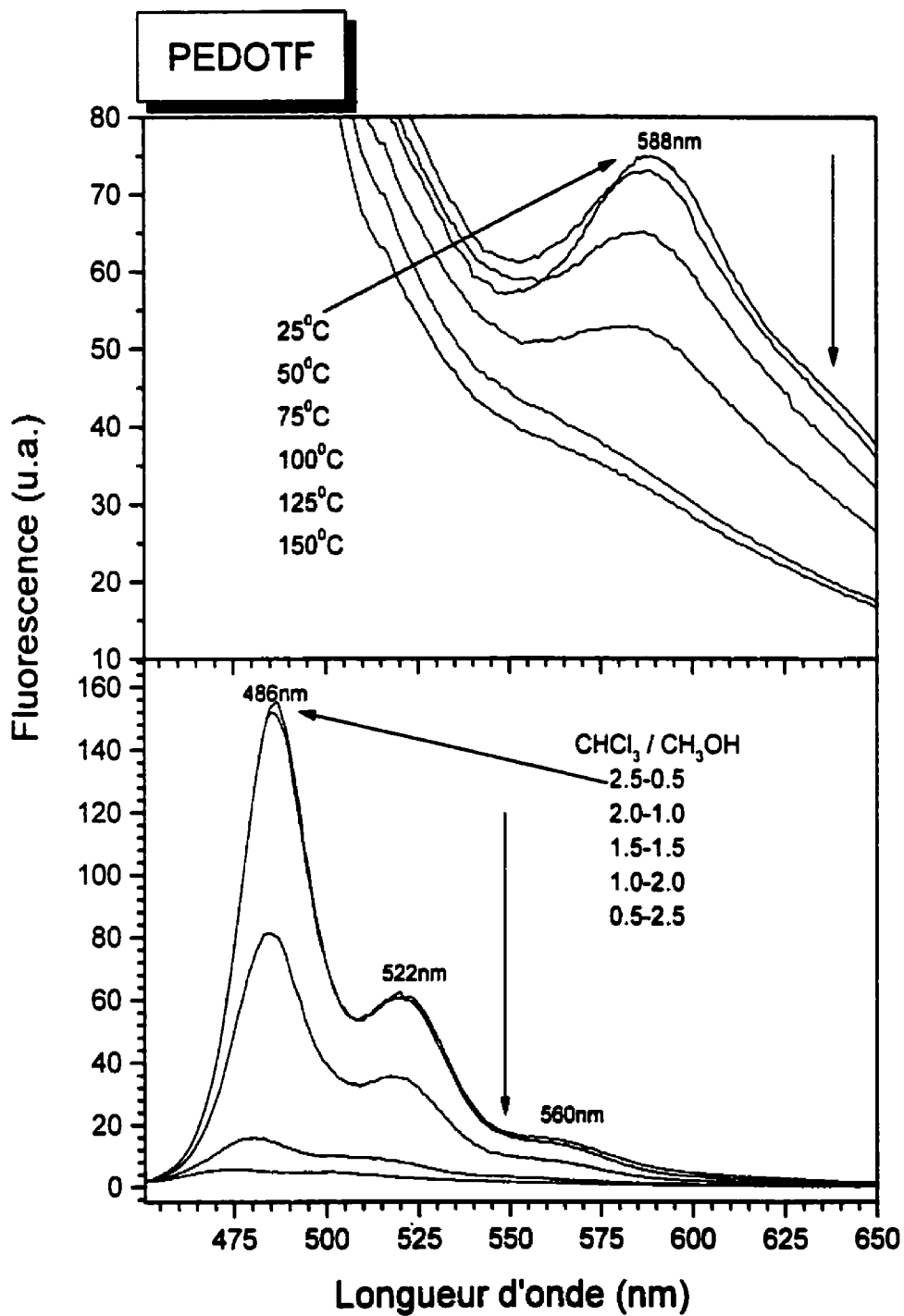


Figure 5.12: Spectre d'émission du PEDOTF selon la température (λ_{exc} 444 nm) et la qualité du solvant (λ_{exc} 442 nm)

5.2.2 Analyse des résultats du PDF et du PTF

Pour leur part, le PDF (Fig.5.13) et le PTF (Fig.5.14) démontrent des transitions intéressantes lors de l'étude de thermofluorescence et de solvatofluorescence. Dans chacune des études, on note la diminution importante de l'intensité d'émission. Celle-ci est causée par la perte d'énergie suite à l'augmentation des collisions des molécules excitées. À l'état solide, le PDF possède trois maxima d'émission (422, 439 et 461 nm) tandis que celui du PTF en possède deux (520 et 556 nm). Dans le cas du PDF, l'augmentation de la température entraîne la diminution de l'intensité d'émission, mais également la disparition du maximum d'émission à 439 nm. En effet, à 150°C, on note la présence d'un nouveau maximum d'émission à 450 nm, ce qui représente un déplacement bathochrome du maximum d'émission de 11 nm. Les maxima d'émission à 422 et 461 nm sont toujours présents. Dans le cas du PTF, le même type de transition est observée, on note la diminution de l'intensité d'émission ainsi que la disparition du maxima d'émission à 556 nm. À 175 °C, il ne reste qu'un seul maximum d'émission à 506 nm, ce qui représente un déplacement hypsochrome du maximum d'émission de 14 nm. La perte d'un maximum d'émission et le déplacement du spectre peuvent être expliqué par le changement de conformation de ces deux polymères suite à l'augmentation de la température ou tout simplement à une perte de définition, puisqu' à température élevée, la fluorescence d'un polymère diminue considérablement.

L'étude de solvatofluorescence du PDF ($3.86 \times 10^{-6} \text{M}$), nous démontre la présence de trois maxima d'émission (416, 440, et 470 nm) dans un bon solvant. La variation de la qualité du solvant entraîne une diminution importante de l'intensité d'émission. Suite à l'aggrégation du PDF, aucune intensité d'émission n'est détectée. Aucun déplacement du spectre d'émission n'est observé, contrairement aux résultats obtenus lors de l'étude de thermochromisme et de solvatochromisme du PDF où de nouveaux maxima d'absorption étaient alors perceptibles sur les spectres d'absorption UV-visible. Seulement la variation de la température semble modifiée légèrement le spectre d'émission du PDF. La variation de la qualité du solvant n'affecte en rien son spectre d'émission.

Pour sa part, l'étude de solvatofluorescence du PTF ($1.42 \times 10^{-5} \text{M}$) est beaucoup plus intéressante. Le spectre d'émission du PTF possède deux maxima d'émission bien définis (470 et 502 nm) dans un bon solvant. À mesure que la qualité du solvant diminue, on note la diminution de l'intensité d'émission, mais également l'apparition d'un nouveau maximum d'émission à 488 nm. Lorsque le solvant est majoritairement composé de CH_3OH , les deux maxima d'émission présents dans un bon solvant sont complètement disparus. On note la présence de deux nouveaux maxima d'émission (488 et 518 nm). Fait intéressant, le spectre d'émission obtenu lors de l'agrégation du polymère se rapproche de celui obtenu à l'état solide, bien que celui-ci se situe à des longueurs d'onde plus grandes. L'agrégation entraîne un changement de conformation du polymère. Comme la montré les calculs théoriques, l'étude de thermochromisme et de solvatochromisme, le PTF possède des propriétés de chromisme. Le chromisme est relié à l'équilibre entre l'encombrement stérique créée par les chaînes latérales le long de la chaîne principale et les interactions attractives intrachânes et interchânes. Ainsi, la variation de la température ou de la qualité du solvant permet au polymère de changer de conformation, c'est-à-dire de passer d'une forme coplanaire (plus conjugué) à une forme non-plane (moins conjuguée), ce que semble refléter l'étude de solvatofluorescence.

Dans le même ordre d'idée, l'étude de la solvatofluorescence du poly((9,9-dialkyl)fluorène-2,7-ylèneéthylène) (PFE) a été effectuée par Pschirer et coll.⁶⁴ Les transitions observées suite à la diminution du solvant sont similaires à celles observées pour le PTF. Les transitions observées ne sont cependant pas expliquées. L'analyse structurale et la détermination des propriétés thermiques des polymères pourraient nous apporter des explications supplémentaires au modèle théorique expliquant le phénomène de chromisme. Les résultats obtenus sont d'ailleurs présentés dans le chapitre suivant.

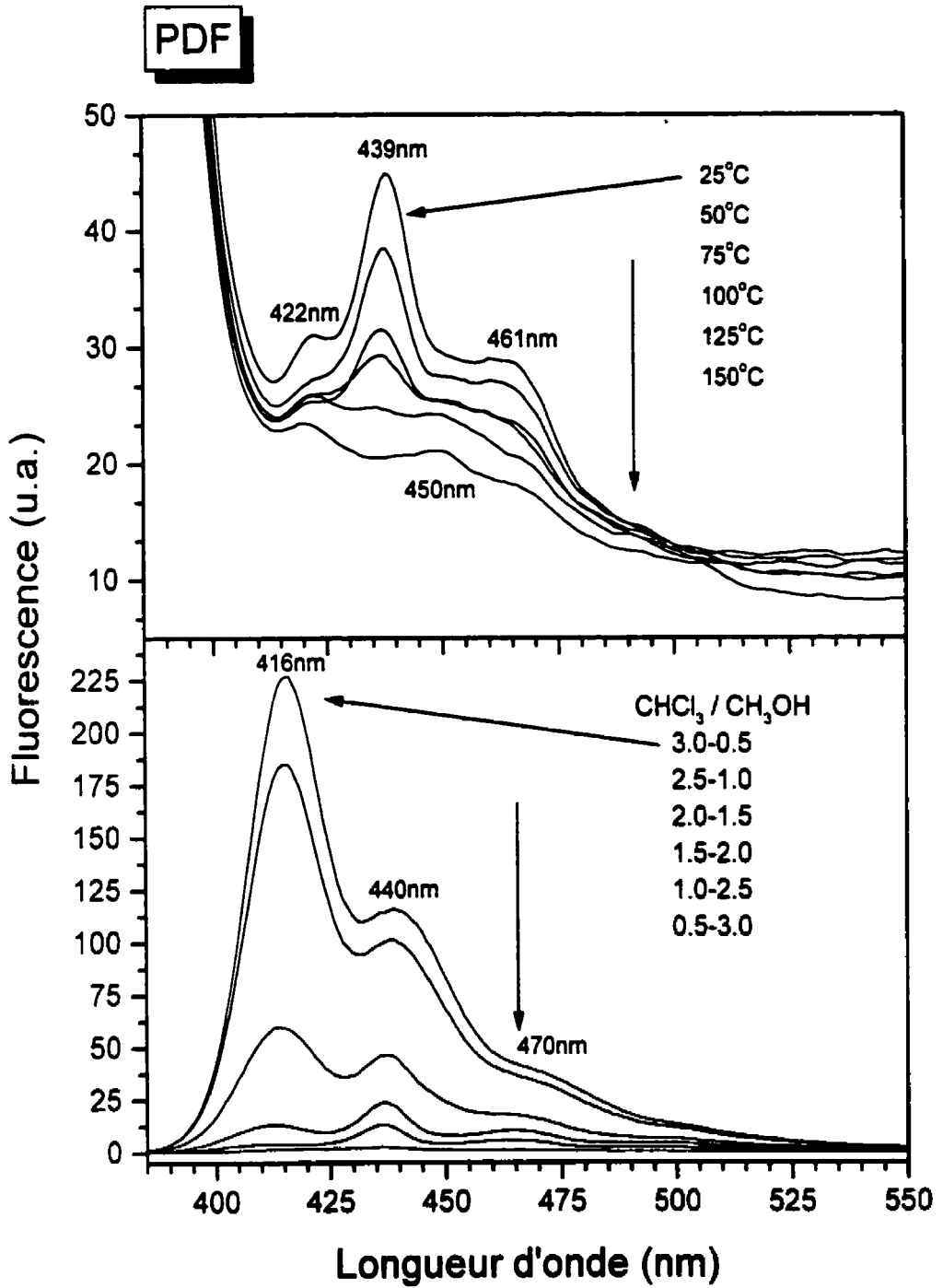


Figure 5.13: Spectre d'émission du PDF selon la température (λ_{exc} 380 nm) et la qualité du solvant (λ_{exc} 380 nm)

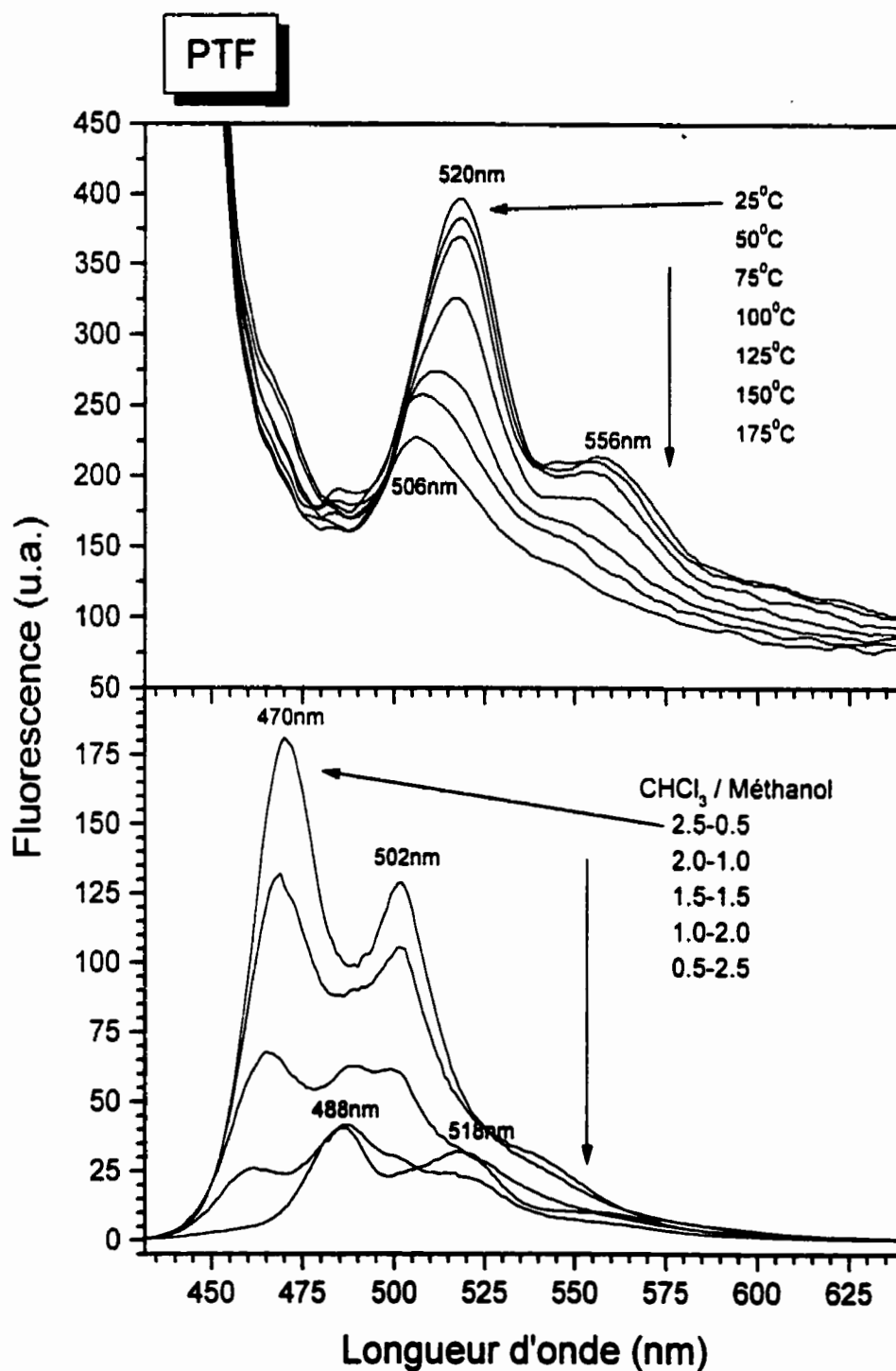


Figure 5.14: Spectre d'émission du PTF selon la température (λ_{exc} 432 nm) et la qualité du solvant (λ_{exc} 428 nm)

CHAPITRE 6

Analyse structurale des polymères

Pour contrôler le processus photophysique de façon efficace, on doit tenir compte de la morphologie des matériaux. Pour ce faire, l'analyse enthalpique différentielle (DSC) a été effectuée afin de déterminer les propriétés thermiques des polymères. L'analyse thermogravimétrique (TGA) a également été effectuée pour obtenir la température de décomposition et vérifier par le fait même la stabilité thermique des matériaux. Puis, la diffraction des rayons-X des polymères a été réalisée afin de déterminer leur structure et les différentes phases qui les caractérisent. L'information recueillie suite à l'analyse structurale des polymères nous permettra d'apporter des explications supplémentaires au modèle théorique expliquant les différents phénomènes de chromisme présentés au chapitre 5. Dans le cadre de ce chapitre, seulement l'analyse structurale des polymères thermochromes, soit le PDF et le PTF, sera discutée.

6.1 Analyses structurales du PDF

La famille des polyfluorène suscite de plus en plus d'intérêt dans différents domaines technologiques. Cependant, de nombreuses questions concernant la structure des chaînes principales et la morphologie de cet homopolymère subsistent. Différents travaux ont été effectués afin d'élucider ces questions. Bien que ceux-ci soient très récents, ils existent deux modèles légèrement différents. Il y a le modèle développé par Lieser et coll.⁶⁹ portant sur l'analyse structurale du poly(9,9-bis(2-éthylhexyl)-fluorène-2,7-diyl) (PF2/6). La diffraction des électrons et des rayons-x ont permis d'établir que le PF2/6 adoptait une conformation hélicoïdale (5/q) avec un empilement des chaînes de type trigonal. La modélisation moléculaire, basée sur des calculs ab initio de ce composé, a permis de déterminer la géométrie des chaînes latérales et leurs conformation. Rien de nouveau de ce côté-ci, les chaînes latérales sont orthogonales à la chaîne principale du polymère.

Le second modèle a été développé par Grell et coll.⁶⁵. Pour sa part, les travaux effectués portaient sur la relation entre la structure et les propriétés photophysiques de polyfluorènes. Puisque les résultats obtenus sont similaires à ceux que nous avons obtenus, ces travaux seront employés pour expliquer nos résultats. Il est important de souligner que la structure exacte du PDF n'est pas encore connue, mais l'information recueillie nous permet de faire quelques hypothèses.

La courbe DSC du PDF (Fig. 6.1-A) à été enregistrée entre 25 et 300 °C . La température de transition vitreuse (T_g) du PDF se situe à 65 °C. On note également une transition exothermique ($\Delta H = 1.69 \text{ J/g}$) à 105 °C. Celle-ci peut être associée à la cristallisation du polymère. Finalement, il a une transition endothermique ($\Delta H = 2.24 \text{ J/g}$) possédant deux sommets bien distincts: le premier à 130 °C et le second à 140 °C. Ces deux pics représentent la fusion du polymère. Plus précisément, ceux-ci sont associés à la transition cristalline-nématique suivie de la transition nématique-isotrope du polymère. Ces observations ont été également rapportées dans les travaux de Grell et coll.⁶⁵, de Redecker et coll.⁶⁶ et de Teetsov et coll.⁶⁷. Le PDF ainsi que les copolymères dérivés du fluorène possèdent différentes phases cristallines-liquides.

L'enregistrement de clichés de diffraction à différentes températures permet l'obtention d'informations sur l'organisation du PDF (Fig. 6.1-B). À 50 °C, on note la présence d'un pic élargi possédant deux sommets bien distincts. Le sommet le plus intense se situe à 19.9 degrés (4.5 Å) et le second à 20.0 degrés (4.4 Å). Les pics aux grands angles caractérisent l'organisation du polymère aux petites distances. Le pic élargi représente les régions amorphes du polymère. La distance de 4.4 Å est associée à l'empilement de deux chaînes de polymères se situant l'une au-dessus de l'autre. Le PDF adopte une conformation coplanaire de type zig-zag ou encore de type hélicoïdal 2_1 . L'alternance des chaînes octyle d'un côté de l'autre de la chaîne principale, qui lui sont orthogonales, permet la superposition des unités fluorène.

Les pics se situant aux petits angles caractérisent l'organisation du polymère aux grandes distances. Dans cette région, il y a un pic relativement plus étroit se situant à 7.1 degrés (12.5 Å) et il y a également un second pic à 5.3 degrés (16.7 Å) de plus faible intensité. Ces pics sont associés à une phase cristalline du polymère. La présence de deux pics bien distincts peut être associée à différentes organisations des phases cristallines du polymère. Les distances de 12.5 Å et de 16.7 Å représentent la distance de l'empilement observé entre deux chaînes de polymère se situant côte à côte.

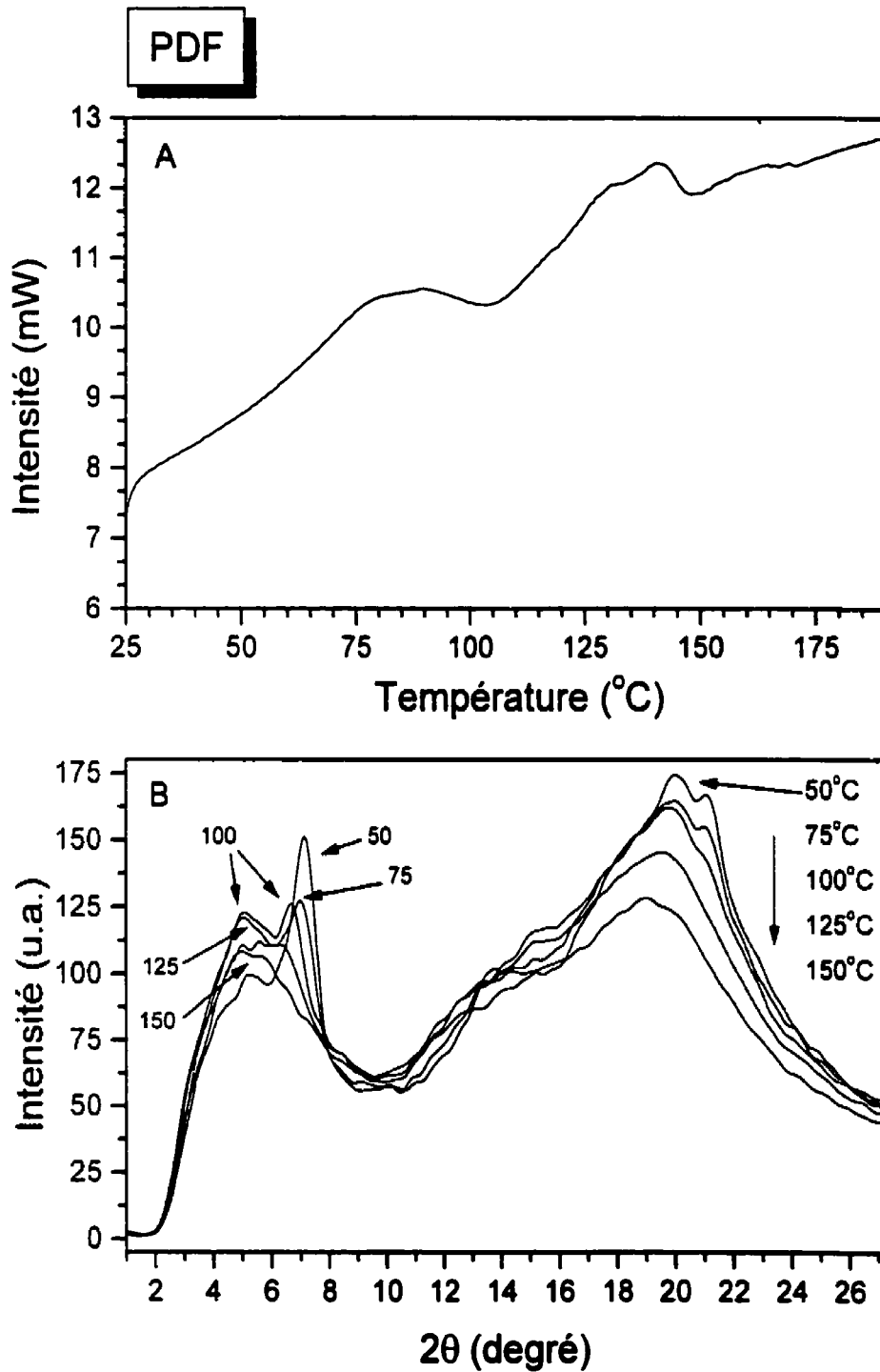


Figure 6.1: Analyse enthalpique différentielle (A) et diffraction des rayons-x (B) du PDF

Fait intéressant, la distance de 16.7 Å est plus petite que la somme de deux chaînes octyle, dont la longueur est de 21 Å. Ce qui signifie qu'il y aurait interdigitation des chaînes octyle. L'enchevêtrement des chaînes latérales a pour effet d'organiser l'empilement du polymère favorisant ainsi l'alignement thermotropique du PDF en monodomaine associé aux propriétés des cristaux-liquide de type nématique⁶⁵.

À mesure que la température augmente, on note la disparition des deux sommets de la région amorphe. À 125 °C, la phase amorphe possède maintenant qu'un seul sommet à 19.5 degré (4.6 Å). L'augmentation de la température favorise les mouvements de la chaîne, c'est pourquoi la distance interchaîne augmente légèrement. Le pic se situant initialement à 7.1 degrés (12.5 Å) est maintenant à 6.3 degrés (14.0 Å). Son intensité est beaucoup plus faible soit de 111. Le second pic se situant à 5.3 degrés (16.7 Å) a augmenté en intensité et celle-ci est maintenant de 122, ce qui signifie que l'augmentation de la température a provoqué la réorganisation des phases cristallines du PDF. Le pic à 5.3 degrés (16.7 Å) est maintenant majoritaire.

À 150 °C, la phase amorphe est sensiblement identique à celle observée à 125 °C, mais à une intensité moindre. Le pic à 6.3 degrés (14.0 Å) est maintenant complètement disparu et celui à 5.3 degrés a perdu de son intensité qui est maintenant de 108. Cette perte d'intensité peut être expliquée par le fait suivant. Le PDF possède deux pics de fusion (130 et 140 °C) représentant la transition cristalline-nématique suivie de la transition nématique-isotrope. À 125°C, ces transitions débutent. Par contre à 150 °C le polymère est maintenant isotrope, il y a donc perte d'organisation ce qui entraîne une perte d'intensité.

En se référant à la figure du chapitre 5 représentant l'étude de thermochromisme du PDF (Fig. 5.2), différentes observations peuvent être tirées. La transition thermochromique (100-125°C) se produit au même moment que la cristallisation partielle du polymère. Par contre au-dessus de 125°C, aucun changement du spectre d'absorption n'est observé. La diffraction des rayons-x en fonction de la température nous indique cependant la réorganisation du PDF à partir de 75°C. La disparition du pic cristallin à 7.1 degrés (12.5 Å) pourrait être associée à la disparition de la structure vibronique à 434 nm observé lors de

l'étude de thermochromisme. Ceci n'est qu'une hypothèse puisque la conformation exacte adoptée lors de l'agrégation ou celle à basse température n'a pu être déterminée avec certitude.

Polymères	T_g (°C)	T_c (°C)	T_f (°C)	T_{deg} (°C)
PDF	65	105	130, 140	360
PTF	---	---	220	350
PDMTF	70	175	200	410
PEDOTF	130	190	235, 250	410

* T_g : température de transition vitreuse, T_c : température de cristallisation, T_f : température de fusion, T_{deg} : température de dégradation (après 5% de perte en masse)

Tableau 6.1: Propriétés thermiques des polymères étudiés

6.2 Analyses structurales du PTF

Dans le cas des copolymères alternés dérivés du fluorène, aucune étude structurale n'a été reportée dans la littérature. C'est pourquoi, l'analyse des résultats obtenus sera basée sur le modèle établie pour le PDF. La chaîne principale des copolymères peut également adopter une conformation coplanaire. Cependant, contrairement aux chaînes latérales du fluorène qui sont orthogonale à la chaîne principale, les substituants du thiophène sont dans le même plan que la chaîne principale.

L'analyse de la courbe DSC du PTF (Fig. 6.2-A) est beaucoup plus simple que celle effectuée pour le PDF. En effet, aucune transition vitreuse et aucun pic de cristallisation n'ont été observés. On note seulement la présence d'une transition endotherme (4.19 J/g) représentant la fusion du polymère vers 220°C.

Poursuivons avec l'analyse des clichés de diffraction du PTF (Fig. 6.2-B). À 50 °C, on note la présence d'un pic élargi dont le sommet se situe à 18.6 degrés (4.8 Å). Ce pic associé généralement à la phase amorphe représente la distance de l'empilement entre deux chaînes polymères se situant une au-dessus de l'autre. La distance moyenne obtenue est légèrement supérieure à celle calculée pour le PDF, ce qui signifie que la superposition des chaînes principales n'est pas aussi importante que dans le cas du PDF. L'alternance d'unité de fluorène et de thiophène au sein du copolymère pourrait en être la cause. Le pic se situant aux petits angles 5.1 degrés (17.4 Å) possède une intensité de 222. Ce pic est associé la phase cristalline du PTF et représente la distance de l'empilement entre deux chaînes principales du copolymère se situant côte-à-côte. Encore ici, la distance est légèrement plus grande que celle obtenue pour le PDF, mais se rapproche à la valeur calculée pour deux chaînes octyle (21 Å).

À 150 °C, la phase amorphe se déplace vers de plus petits angles, son sommet est maintenant à 17.3 degrés (5.1 Å). N'oublions pas qu'à une température plus élevée, la distance interchaîne augmente, le pic cristallin se situant initialement à 5.1 degrés est maintenant à 4.9 degrés (18.0 Å). C'est à cette température qu'il atteint son maximum, son intensité est de 373.

L'augmentation du pic cristallin aux températures se situant entre 100-150°C nous laisse présager que la température de cristallisation du PTF se situe dans cet intervalle de température, bien que celle-ci ne soit pas observée sur la courbe DSC du PTF. Finalement, on observe l'apparition d'un nouvel épaulement à environ 3.4 degrés (26.4Å) qui était absent à plus basses températures. L'absence de chaînes octyle sur le thiophène ne favoriserait pas de l'alignement du polymère

À 200 °C, la phase amorphe est sensiblement identique à celle observée à 150 °C et à 175°C à un intensité beaucoup plus faible soit 131. Le pic cristallin à 4.9 degrés (18.0 Å). a perdu beaucoup de son intensité. Cette perte d'intensité peut être associée à la fusion du PTF qui est fusible aux environs de 220°C. L'épaulement à 3.4 degrés (26.4 Å) est toujours présent. L'allure du cliché de diffraction enregistré à 225 °C diffère légèrement de ceux enregistrés à plus basses températures, ce qui nous laisse présager que le PTF est en plein processus de fusion puisque le PTF est fusible aux environs de 220°C. La phase amorphe a gagné en intensité et son maximum se situe maintenant à 16.6 degrés (5.3 Å). Fait surprenant, le pic cristallin a également gagné en intensité, mais celui-ci ne subit aucun déplacement, il est toujours à 4.9 degrés (18.0 Å). L'épaulement à 3.4 degrés (26.4 Å) est toujours présent, mais de plus forte intensité.

En se référant à la figure 5.4 du chapitre 5 représentant l'étude de thermochromisme du PTF, la transition thermochrome se produit à des températures se situant entre 75 et 125°C. Cette transition se produit considérablement au-dessous de la température de fusion. Celle-ci semble toutefois se situer au même moment que la cristallisation partielle du polymère telle que démontrée lors de l'analyse des clichés de diffraction enregistrés à différentes températures. Malheureusement ceci n'est qu'une hypothèse puisque la température de cristallisation n'a pu être déterminée avec certitude lors de l'analyse DSC. Il est possible que la transition chromique soit associée à la réorganisation des phases amorphes du PTF. Des études plus complètes devront être effectuées afin d'obtenir une meilleure compréhension de ces mécanismes complexes.

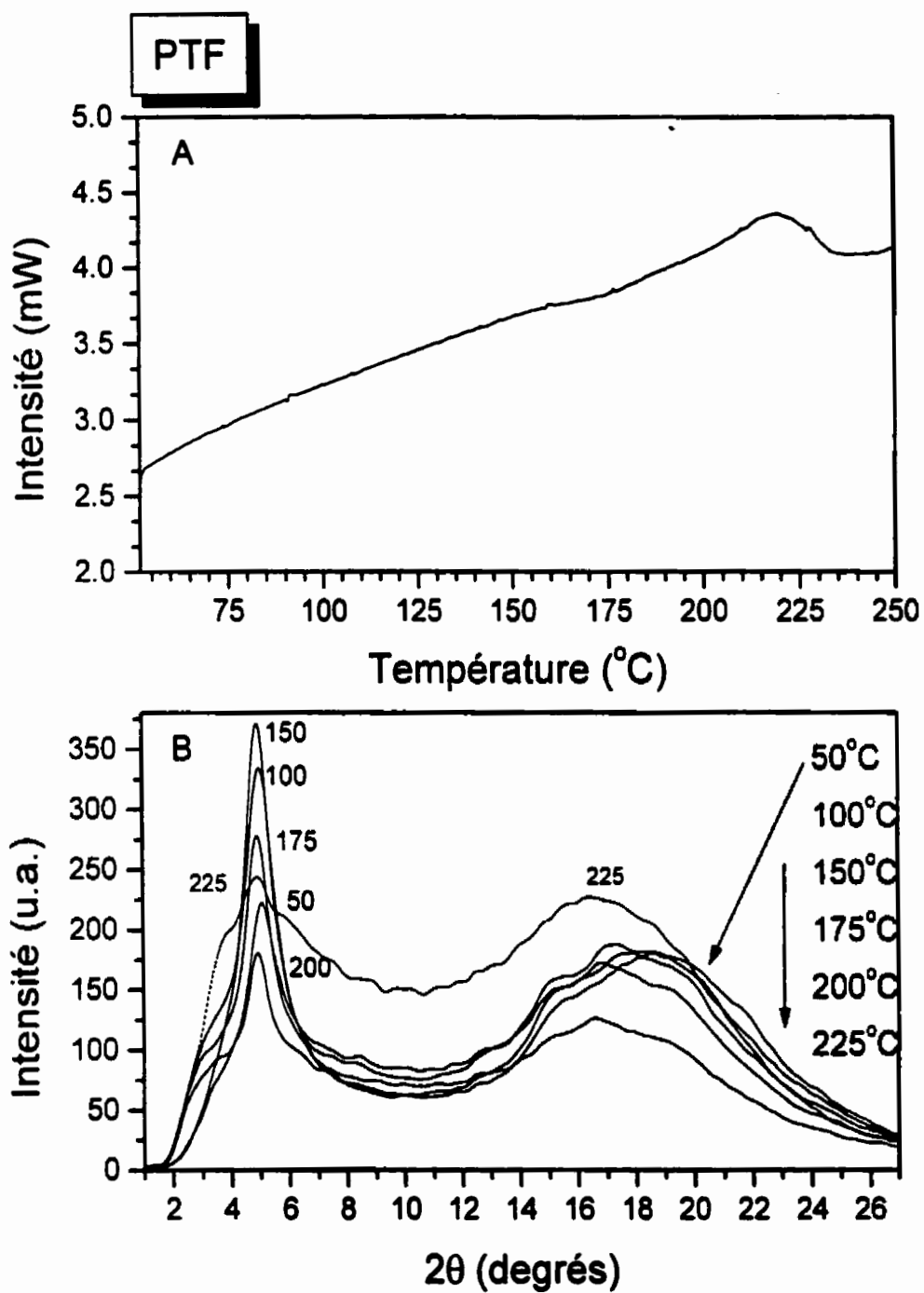


Figure 6.2: Analyse enthalpique différentielle (A) et diffraction des rayons-x (B) du PTF

CHAPITRE 7

Discussion et Conclusion

Tel que décrit au chapitre 4, les propriétés optiques des polymères conjugués varient de façon significative selon l'extension du degré de conjugaison entre les unités de répétition. C'est pourquoi, il est possible de moduler à notre guise le spectre d'absorption d'un composé en maximisant ou encore en minimisant sa longueur de conjugaison.

C'est à l'aide des couplages de Suzuki et de Stille que les différents copolymères alternés dérivés du fluorène ont été synthétisés. Un très bon rendement de couplage ainsi que des masses molaires relativement élevées ont été obtenus. L'objectif d'obtenir des polymères émettant dans la région du bleu a été atteint. En effet, quelques composés comme le PDF, le PPF, le PBPF et le PDMTF émettent de la lumière de couleur bleue. Une émission de lumière verte a été obtenue avec le PTF et le PBTF. Pour sa part, le PEDOTF émet une lumière de couleur jaune-orange. Chacun de ces composés est un excellent candidat pour la fabrication de diodes électroluminescentes. Il ne manque que la couleur rouge pour l'obtention des trois couleurs primaires en émission. C'est d'ailleurs un défi synthétique que nous aimerions relever.

Au chapitre 5, le modèle théorique, appuyé de calculs *ab initio* de type (HF/6-31G*), expliquant le phénomène de chromisme observé chez les polythiophènes a été appliqué à l'homopolymère composé uniquement d'unités de fluorène, puis aux copolymères alternés composés d'unités de fluorène et de thiophène ou de furane.

Les résultats obtenus sont très encourageants. Le PDF et le PTF démontrent des propriétés de chromisme tel que prévu par les calculs *ab initio*. Pour leur part, l'étude du PDMTF et du PFuF ont permis une meilleure compréhension du modèle théorique. En effet, le PDMTF adopte une conformation non-plane en tout temps à cause des groupements méthyle créant de forts encombrements stériques le long de chaîne principale du polymère. À l'inverse, l'absence d'encombrement stérique chez le PFuF lui confère une conformation coplanaire en tout temps. Dans chacun des cas, la transition plan/non-plan ne peut être observée. C'est pourquoi, ces deux polymères ne possèdent pas de propriétés de chromisme, appuyant ainsi les prédictions obtenus à l'aide des calculs *ab initio*. Finalement, l'étude du PEDOTF nous indique qu'il y a des limites aux calculs théoriques. Le PEDOTF ne montre aucun chromisme important, toutefois les calculs *ab initio* nous indiquaient le contraire. Tel qu'expliqué au

chapitre 5, les groupements alkoxy du PEDOTF semblent être sensibles à la géométrie adoptée par les chaînes latérales, qu'on ne peut prédire avec précision à l'aide de calculs théoriques.

Le chromisme observé chez le PDF et le PTF est fort intéressant, mais pas aussi spectaculaire que celui observé chez les polythiophènes. À titre d'exemple, observons l'étude de thermochromisme (Fig. 7.1) du poly[3-(octyloxy)-4-méthylthiophène] (POMT). À 25°C, le POMT²⁷⁻²⁸ possède trois maxima d'absorption (520, 548 et 598 nm) bien définis. Suite à l'augmentation de la température, le POMT ne possède qu'un seul maximum d'absorption (398nm) à 150°C. Il en résulte d'un changement de couleur impressionnant. Le POMT est de couleur rouge-violet à basses températures tandis qu'il est de couleur jaune à hautes températures. Malgré le fait que le PDF et le PTF possèdent des propriétés de chromisme, le changement de couleur observé n'est pas aussi important. Le polymère demeure de couleur jaune, mais devient tout de même un peu plus foncé.

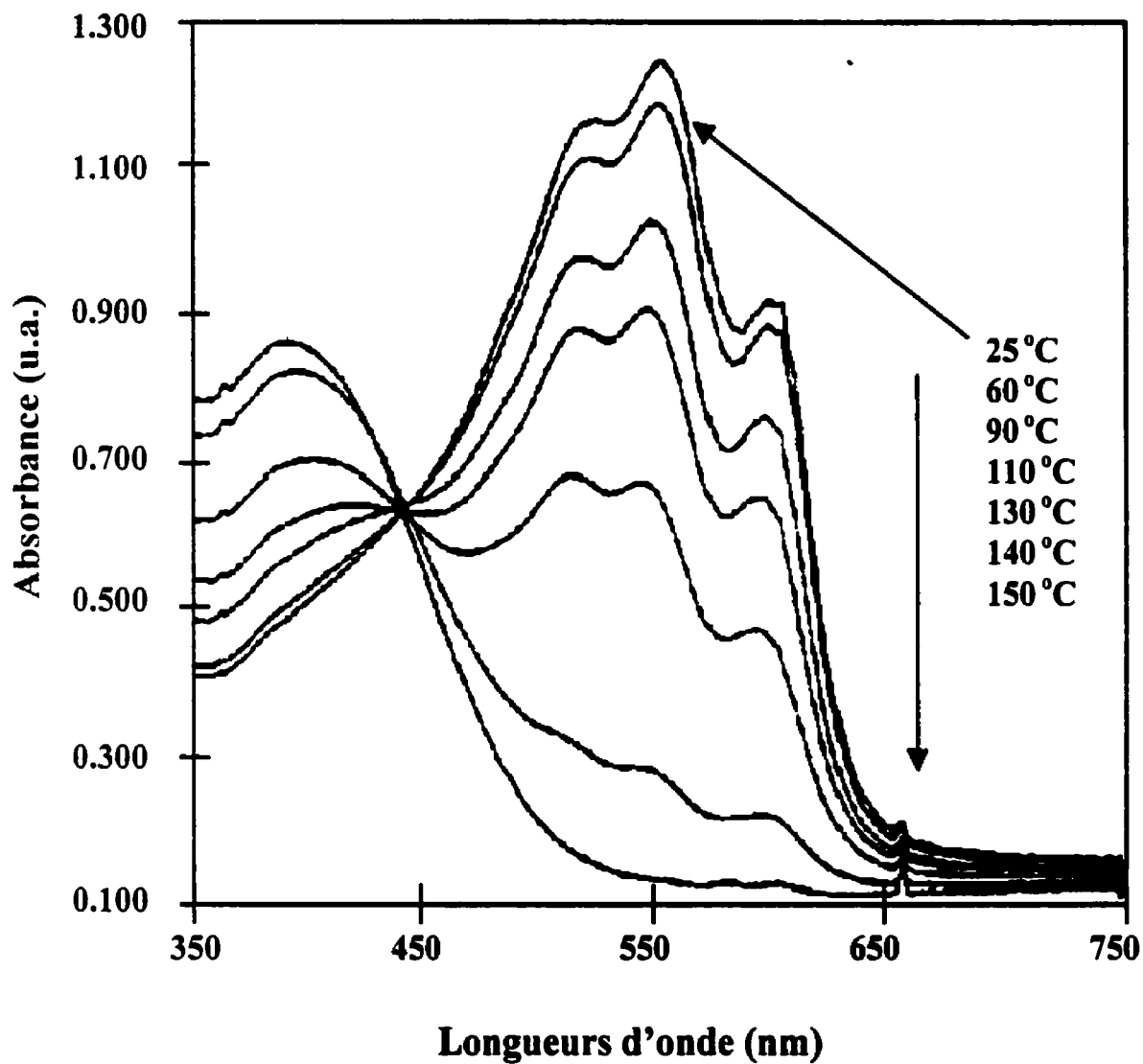


Figure 7.1 : Spectres d'absorption UV-vis du POMT à différentes températures²⁷⁻²⁸

L'absence de variation importante de couleur suite au changement de conformation du polymère causé par un stimulus physiques peut être expliquée en grande partie par l'angle de torsion impliqué dans la transition plan/non-plan. En effet, les travaux de Brédas et coll⁶⁸, portant sur l'évolution des propriétés électroniques des polymères composés d'unités aromatiques selon l'angle de torsion entre les unités de répétitions, nous indiquent qu'aucun changement drastique des propriétés électroniques n'est observé pour les polymères ayant un angle de torsion inférieures à 30-40°. Afin de mieux visualiser l'effet de l'angle de torsion sur les propriétés de chromisme d'un polymère, référons-nous au tableau 7.1 résumant les différents paramètres relatifs aux propriétés de chromisme.

La conformation la plus stable du BF se situe à 135.0°. En supposant que l'angle de torsion calculée pour un dimère soit applicable pour le polymère, le PDF subirait un changement de conformation de 45° entre ses unités de répétitions. Dans le cas du TF, la conformation la plus stable se situant à 141°, cette fois-ci, le PTF subirait un changement de conformation de 39.0° entre ses unités de répétition. N'oublions pas que selon Brédas et coll., aucun changement important des propriétés électroniques n'est observé pour les polymères ayant un angle de torsion inférieure à 30-40°. Bien que le PDF soit légèrement au-dessus de cette limite, celui-ci ne possède pas des propriétés de chromisme aussi intéressantes que le POMT. Pour le DMODM34BT, la conformation la plus stable se situe à 88°. Le changement de conformation que subit le POMT suite à la transition plan/non-plan est de 102° entre ses unités de répétition, ce qui est vraiment plus considérable que le changement de conformation observé chez le PDF et le PTF. C'est d'ailleurs pourquoi le POMT possède de plus fortes propriétés de chromisme.

Pour résumer, il y a des paramètres importants que l'on doit retenir pour l'obtention de polymères fortement thermochromes. Le polymère doit adopter une conformation coplanaire à l'état solide. Suite à un stimulus physique, le polymère doit être en mesure de subir une transition plan/non-plan. Ce changement de conformation est régi par l'encombrement stérique créé par les chaînes latérales du polymère. Soulignons que la barrière énergétique de rotation à 180° doit être inférieure à 3.3-3.4 kcal/mol pour qu'une telle transition soit observée. Pour qu'un polymère soit fortement thermochrome, la conformation la plus stable du dimère

modèle, déterminé par calculs *ab initio*, doit se situer aux environs de 90° . Ainsi lorsque la transition plan/non-plan est observé, l'angle de torsion que subit les unités de répétition après le passage de la conformation coplanaire à la conformation la plus stable est à son maximum, ce qui implique un changement drastique du spectre d'absorption UV-visible et par le fait même un changement de couleur du polymère.

Dimères modèles ^a	Polymères Correspondants ^b	θ ($^\circ$)	Propriétés de chromisme
BF	PDF	135.0	Faible
TF	PTF	141.0	Faible
DMTF	PDMTF	123.2	Aucune
FF	PFuF	180.0	Aucune
EDOTF	PEDOTF	144.3	Aucune
DMODM34BT	POMT	88.0	Forte

a) BF (2,2'-bifluorène), TF (2-thiophène-2'-fluorène), DMTF (2-(3,4-diméthylthiophène)-2'-fluorène), FF (2-furane-2'-fluorène), EDOTF (2-(3,4-éthylènedioxythiophène)2'-fluorène), DMODM34BT (3,4'-diméthoxy-4,3'-diméthyl-2,2'-bithiophène)

b) PDF poly[2,7-(9,9-dioctylfluorène)], PTF poly[(2,5-thiophène)-2,7-(9,9-dioctylfluorène)], PDMTF poly[2,5-(3,4-diméthylthiophène)-2,7-(9,9-dioctylfluorène)], PEDOTF poly[(2,5-(éthylènedioxythiophène)-2,7-(9,9-dioctylfluorène)], PFuF poly[(2,5-furane-2,7-(9,9-dioctylfluorène)], POMT poly[3-(octyloxy)-4-méthylthiophène]

c) Angle de torsion de la conformation la plus stable des dimères modèles (anti-gauche 180°)

Tableau 7.1: Angles de torsion calculés pour les dimères modèles et propriété de chromisme des polymères correspondants.

Dans un autre ordre d'idée , il serait intéressant de déterminer l'effet qu'engendre le couplage excitonique sur les propriétés de chromisme des polymères. En effet, suite à la réorganisation d'un polymère à l'état solide, que ce soit après l'évaporation d'un solvant ou encore lors de l'agrégation, il est possible d'observer le phénomène de couplage excitonique.

L'empilement compact des chaînes d'un polymère a pour effet de diviser un niveau excité en deux bandes excitoniques (Fig. 7.2) suivant le mécanisme de Davydov^{59,69}.

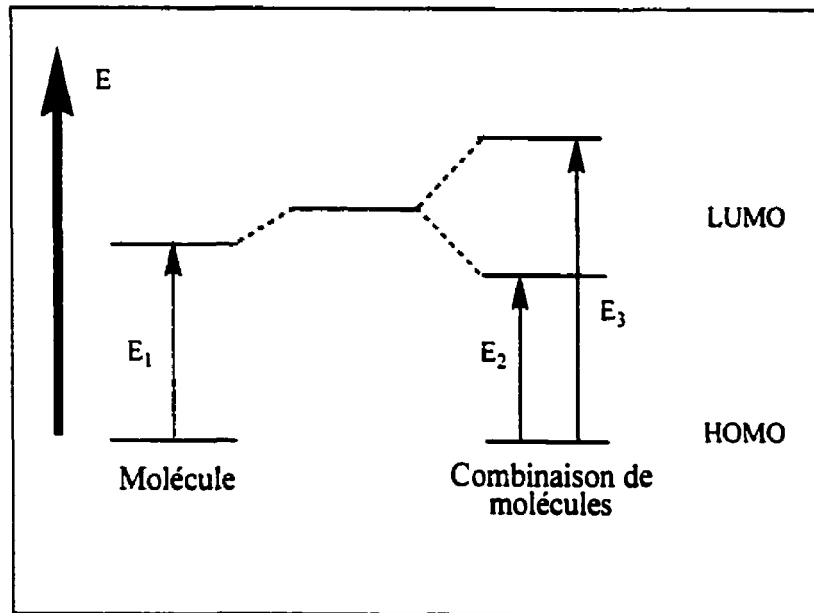


Figure 7.2: Transitions électroniques observées lors du couplage excitonique

Si le polymère est en solution, nous pouvons considérer qu'une seule molécule. Lors de l'enregistrement de son spectre d'absorption UV-visible, une seule transition électronique (E₁) est alors observée. Lorsque le polymère est à l'état solide, il y a combinaison des molécules suite à l'empilement des chaînes, ce qui a pour effet de créer de nouvelles transitions électroniques (E₂ et E₃). Celles-ci sont représentées sur un spectre d'absorption UV-visible fictif (Fig. 7.3) afin de mieux visualiser l'effet du couplage excitonique sur un spectre d'absorption et par le fait même sur les propriétés de chromisme.

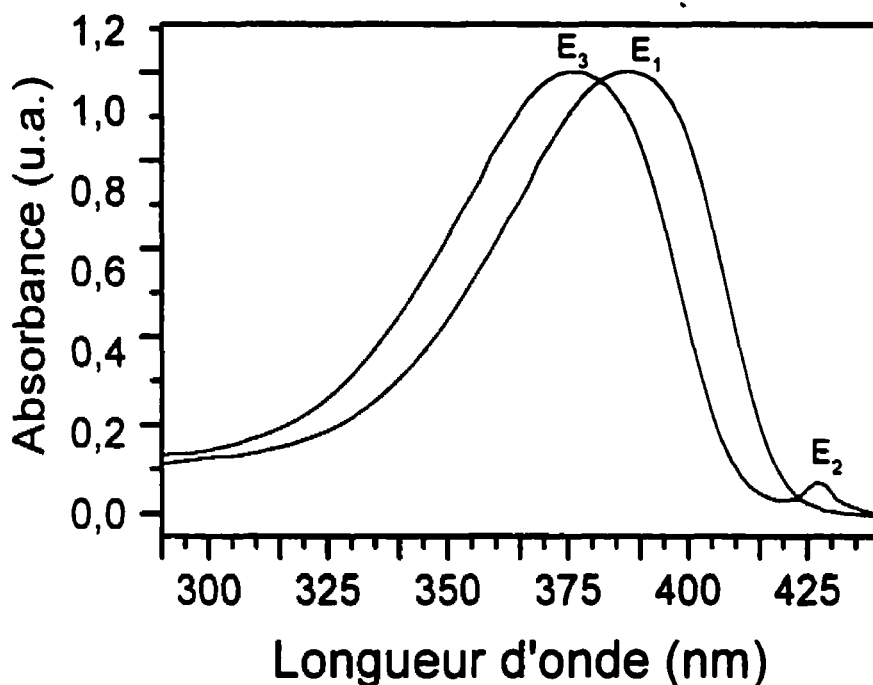


Figure 7.3: Phénomène de couplage excitonique sur le spectre d'absorption d'un polymère

La transition électronique E_2 est interdite (Fig.7.3), c'est pourquoi l'intensité du maximum d'absorption est plus faible. De plus, comme cette transition est moins énergétique que E_1 , le maximum d'absorption se situe à des longueurs d'onde plus grandes. Dans le cas de la transition électronique E_3 , son maximum d'absorption se situe à des longueurs d'onde plus courtes puisque E_2 est plus énergétique que E_1 .

En se référant à la figure 5.2 représentant l'étude de thermochromisme et de solvatochromisme du PDF, on note la présence d'un seul maximum d'absorption à 388 nm dans un bon solvant. Lorsque le PDF est sous sa forme agrégée (mauvais solvant), on note la présence de deux maxima d'absorption (382 et 436 nm) bien distincts. Le premier maximum

d'absorption se situe à des longueurs d'onde plus courtes (382 nm) que celui observé dans un bon solvant (388nm). Il y en a également le second de plus faible intensité se situant à des longueurs d'onde plus grandes (436 nm). L'apparition d'un nouveau maximum d'absorption de plus faible intensité à des longueurs d'onde plus grandes ainsi que le déplacement du second maximum d'absorption à des longueurs d'onde plus courtes viennent appuyer la possibilité de couplage excitonique lors de l'agrégation. C'est pourquoi, il serait important de déterminer l'effet qu'engendre un tel type de couplage sur les propriétés de chromisme. Pour ce faire, le même type d'études spectroscopiques effectuées sur des oligothiophènes dans des matrices solides pourraient être réalisées⁷¹.

L'application du modèle théorique, expliquant les propriétés de chromisme, aux polymères dérivés du fluorène, nous a permis d'obtenir des résultats intéressants lors de l'étude de thermochromisme et de solvatochromisme. C'est dans la même perspective que nous avons décidé d'appliquer le même type d'étude en spectrofluorimétrie.

Lors de l'étude de thermofluorescence du PDMTF, aucun changement de la longueur d'onde d'émission n'est observé. Par contre, on note une diminution importante de l'intensité d'émission. En effet, l'augmentation de la température a un effet inversement proportionnel sur l'intensité de la fluorescence. Les collisions entre les molécules excitées étant plus fréquentes à haute températures, il y a alors désactivation des molécules par transfert d'énergie. Les résultats obtenus pour le PEDOTF sont similaires à ceux obtenus pour le PDMTF, c'est-à-dire qu'il y a seulement diminution de l'intensité d'émission suite à l'augmentation de température. Cependant, la conformation coplanaire du PEDOTF a pour effet de favoriser la formation d'excimères. Tel qu'expliqué au chapitre 4, le spectre d'émission du PEDOTF se situe à des longueurs d'onde plus grandes.

L'étude de solvatofluorescence du PDF, du PDMTF et du PEDOTF ne démontre aucune transition importante sur les spectres d'émission. La diminution de la qualité du solvant entraîne l'agrégation des polymères et par le fait même une diminution importante de l'intensité d'émission.

L'étude de thermofluorescence du PDF et du PTF démontre des transitions intéressantes. On note également la diminution de l'intensité d'émission suite à l'augmentation de la température tel qu'expliqué pour le PDMTF et le PEDOTF. Toutefois, on note la disparition d'un maximum d'émission à hautes températures et le déplacement bathochrome ou hypsochrome d'un des maximum d'émission. Le déplacement du maximum d'émission peut être associé au changement de conformation du polymère ou tout simplement à une perte de définition du spectre puisque le polymère est moins luminescent à températures élevées.

Fait surprenant, contrairement au PDF, l'étude de solvatofluorescence du PTF démontre des transitions intéressantes. Encore ici, l'agrégation du polymère causée par la diminution de la qualité du solvant entraîne une diminution importante de l'intensité d'émission et l'apparition de deux nouveaux maxima d'émission se rapprochant à ceux obtenus à l'état solide lors de l'étude de thermochromisme. Les transitions observées sur les spectres d'émission peuvent être associées au changement de conformation du polymère puisque le PTF possède des propriétés de chromisme.

L'analyse structurale des polymères étudiés au chapitre 6 se résume par l'analyse enthalpique différentielle (DSC), l'analyse thermogravimétrique (TGA) et la diffraction des rayons-X. Les informations recueillies suite à l'analyse structurale des polymères auraient pu nous permettre d'apporter des explications supplémentaires au modèle théorique expliquant les différents phénomènes de chromisme présentés au chapitre 5. Les courbes DSC obtenues impliquaient des transitions thermiques faiblement énergétiques attribuables à la rigidité des chaînes et à un faible taux de cristallinité des polymères. Les propriétés thermiques obtenues pour chacun des polymères jumelées à l'analyse complexe de leurs clichés de diffraction ne nous permettent pas d'apporter des explications supplémentaires aux transitions thermochromes observées. Seulement quelques hypothèses ont pu être apportées tel qu'expliqué au chapitre 6, mais des études structurales plus approfondies devront être effectuées pour les appuyer.

Quoi qu'il en soit, il serait intéressant de pouvoir déterminer avec certitude la structure adoptée par les polymères suite à l'agrégation ou encore à basses températures. Ainsi, de nombreuses questions concernant le changement de conformation des polymères pourraient être éclaircies. De plus, pour être plus rigoureux, il faudrait également déterminer l'effet qu'engendre le couplage excitonique sur l'effet de chromisme observé chez les polymères.

Dans le but de développer une nouvelle classe de matériaux thermochromes couvrant tout le spectre chromatique, le design et la synthèse de nouveaux polymères venant appuyer les calculs théoriques sont en cours. Présentement, les copolymères alternés composés d'unités fluorène, furane et phénylène sont à l'étude.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) Ito, T.; Shirakawa, H.; Ikeda, I. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1974**, *12*, 11-20.
- 2) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1977**, 587-580.
- 3) Skotheim, T. A. Handbook of conducting polymers, 2e ed. Eds Marcel Dekker, New-York, **1998**.
- 4) Mullen, K.; Wegner, G.; Electronic Materials: The oligomer approach, (Wiley-VCH), New-York, **1998**.
- 5) Diaz, A. F.; Nguyen, M. T.; Leclerc, M. Physical Electrochemistry: Principles, Method and Applications, Eds Marcel Dekker, New-York, **1995**, 555-583.
- 6) Curtet, J.; Djurado, D.; Bee, M.; Michot, C.; Armand, M. *Synth. Met.* **1999**, *102*, 1412 - 1413.
- 7) Rault-Berthelot, J.; Orliac, M.-A.; Simonet, J. *Electrochimica Acta* **1988**, *33*, 811-823.
- 8) Katz, H. E.; Torsi, L.; Dodabalapur, A. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2235-2237.
- 9) Garnier, F. *Chem. Phys.* **1998**, *227*, 256-262.
- 10) Bader, M. A.; Keller, H.-M.; Marowski, G. *Opt. Mater.* **1998**, *9*, 334-341.
- 11) Faïd, K.; Leclerc, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5274 - 5278.
- 12) Mikkelsen, S. R. *Electroanalysis* **1995**, *8*, 15-19.
- 13) Wang, J.; Jiang, M. *Langmuir* **1999**, *16*, 2269-2274.
- 14) Cho, H. N.; Kim, D. Y.; Kim, Y. C.; Lee, J. Y.; Kim, C. Y. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 326-328.
- 15) Bradley, D. C. C. *Synth. Met.* **1993**, *54*, 401-415.
- 16) Donat-Bouillud, A.; Lévesque, I.; Tao, Y.; D'Iorio, M.; Beaupré, S.; Blondin, P.; Ranger, M.; Bouchard, J.; Leclerc, M. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1931-1936.
- 17) Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, *347*, 539-541.
- 18) Yu, W.; Cao, Y.; Heeger, A.J. *Adv. Mater* **1999**, *75*, 3270-3272
- 19) Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J. H.; Marks, R. N.; Taliani, C.; Bradley, D. D. C.; Dos Santos, D. A.; Brédas, J. L.; Logdlund, M.; Salaneck, W. R. *Nature* **1999**, *397*, 127-128.

- 20)D'Iorio, M. *Institut des sciences des microstructures du conseil national de recherche du Canada*, http://gold.sao.nrc.ca/ims/svnorth/fr_svn13-16.html .
- 21)Leclerc, M. *Adv. Mater* **1999**, *11*, 1491-1498.
- 22)Patel, G. N.; Chance, R. R.; Witt, J. D. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **1978**, *16*, 607-614.
- 23)Chance, R. R.; Patel, G. N.; Witt, J. D. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 206-211.
- 24)Tokura, Y.; Mitani, T.; Koda, T. *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *75*, 324-327.
- 25)Harrah, L. A.; Ziegler, J. M. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **1985**, *23*, 209-212.
- 26)Trefonas, P.; Damewood, J. R.; West, R.; Miller, R. D. *Organometallics* **1985**, *4*, 1318-1319.
- 27)Roux, C.; Bergeron, J. Y.; Leclerc, M. *Makromol. Chem* **1993**, *194*, 869-877.
- 28)Leclerc, M.; Roux, C.; Bergeron, J. Y. *Synth. Met.* **1993**, *55*, 287-292.
- 29)Roux, C.; Faïd, K.; Leclerc, M. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1993**, *14*, 461-464.
- 30)Leclerc, M.; Faïd, K. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 1087-1094.
- 31)Winokur, J. M. Handbook of conducting polymers, 2e ed. Eds Marcel Dekker, N-Y **1997**.
- 32)Brédas, J. L.; Silbey, R. Conjugated Polymers, Kluwer Academic Publishers, Netherlands **1991**
- 33)DiCesare, N.; Belletête, M.; Durocher, G.; Leclerc, M. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *275*, 533-539.
- 34)DiCesare, N.; Belletête, M.; Leclerc, M.; Durocher, G. *Synth. Met.* **1998**, *98*, 31 - 40.
- 35)DiCesare, N.; Belletête, M.; Donat-Bouillud, A.; Leclerc, M.; Durocher, G. *Macromolecules* **1998**, *31*, 6289 - 6296.
- 36)DiCesare, N.; Belletête, M.; Leclerc, M.; Durocher, G. *Synth. Met.* **1998**, *94*, 291 - 298.
- 37)DiCesare, N.; Belletête, M.; Marrano, C.; Leclerc, M.; Durocher, G. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5142 - 5149.
- 38)Raymond, F.; Di Cesare, N.; Belletête, M.; Durocher, G.; Leclerc, M. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 599-602.
- 39)Eaton, D. F. *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1107.
- 40)Donat-Bouillud, A.; Mazerolle, L.; Gagnon, P.; Goldenberg, L.; Petty, M. C.; Leclerc, M. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2815-2821.
- 41)Martin, A. R.; Yang, Y. *Acta Chem. Scand.* **1993**, *47*, 221-230.
- 42)Suzuki, A. *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 213-222.

- 43) Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.
- 44) Suzuki, A. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147-168.
- 45) Ranger, M.; Rondeau, D.; Leclerc, M. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7686-7691.
- 46) Wei, Y.; Yang, Y.; Yeh, J.-M. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2659-2666.
- 47) Barbarella, G.; Bongini, A.; Zambianchi, M. *Macromolecules* **1994**, *27*, 3039-3045.
- 48) Tour, J. M.; Wu, R. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1901-1907.
- 49) Sotzing, G. A.; Reynolds, J. R.; Steel, P. J. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 882-889.
- 50) Bäuerle, P.; Würthner, F.; Götz, G.; Effenberger, F. *Synthesis* **1993**, 1099-1103.
- 51) Saadeh, H.; Goodson, T., III; Yu, L. *Macromolecules* **1997**, *30*, 4608-4612.
- 52) Tsui, B.; Reddinger, J.; Sotzing, G.; Soloduch, J.; Katritzky, A.; Reynolds, J. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2189 - 2200.
- 53) Ranger, M.; Leclerc, M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 3306 - 3313.
- 54) Ranger, M.; Leclerc, M. *Can. J. Chem.* **1998**, *76*, 1571 - 1577.
- 55) DiCesare, N.; Belletête, M.; Leclerc, M.; Durocher, G. *J. Mol. Struct.*, **1999**, *467*, 259-273
- 56) Lakowicz, J. R. Principles of fluorescence spectroscopy, (Plenum Press) New-York, 1983.
- 57) Andersson, P. O.; Bachilo, S. M.; Chen, R.-L.; Gillbro, T. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16199-16209.
- 58) Jenekhe, S. A.; Osaheni, J. A. *Science* **1994**, *265*, 765-768.
- 59) Yassar, A.; Horowitz, G.; Valat, P.; Wintgens, V.; Hmyene, M.; Deloffre, F.; Srivastava, P.; Lang, P.; Garnier, F. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9155-9159.
- 60) Blondin, P.; Bouchard, J.; Beaupré, S.; Belletête, M.; Durocher, G.; Leclerc, M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 5874-5879.
- 61) Grell, M.; Bradley, D. D. C.; Long, X.; Chamberlain, T.; Inbasekaran, M.; Woo, E. P.; Soliman, M. *Acta Polym.* **1998**, *49*, 439-444.
- 62) Grell, M.; Redecker, M.; Whitehead, K. S.; Bradley, D. D. C.; Inbasekaran, M.; Woo, E. P.; Wu, W. *Liq. Cryst.* **1999**, *26*, 1403-1407.
- 63) Bradley, D. D. C.; Grell, G.; Long, X.; Mellor, H.; Grice, A.; Inbasekaran, M.; Woo, E. P. *Proc. of SPIE* **1997**, 3145.
- 64) Pschirer, N. G.; Bunz, U. H. F. *Macromolecules* **2000**, *33*, 3961-3963.
- 65) Grell, M.; Bradley, D.; Ungar, G.; Hill, J.; Whitehead, K. *Macromolecules* **1999**, *32*, 5810-5817.

- 66) Redecker, M.; Bradley, D.; Inbasekaran, M.; Woo, E. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 1400-1402.
- 67) Teetsov, J.; Fox, M. A. *J. Mater. Chem.*, **1999**, *9*, 2117 - 2122.
- 68) Brédas, J. L.; Street, G. B.; Thémans, B.; André, J. M. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1323-1329.
- 69) Fichou, D. Handbook of oligo- and polythiophenes, (Wiley-VCH), New-York, 1999.
- 70) Lieser, G.; Oda, M.; Miteva, T.; Meisel, A.; Nothofer, H.-G.; Scherf, U.; Neher, D.; *Macromolecules*, **2000**, *33*, 4490-4495
- 71) DiCesare, N.; Belletête, M.; Leclerc, M.; Durocher, G. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *291*, 487-495.