

NOLWENN LE BOUCH

**ÉTUDES STRUCTURALES DE POLYMÈRES
THERMOCHROMES ET AFFINITÉCHROMES**

Thèse présentée
à la Faculté des études supérieures de l'Université Laval
dans le cadre du programme de doctorat en chimie
pour l'obtention du grade de Philosophiæ Doctor (Ph.D.)

DÉPARTEMENT DE CHIMIE
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE GÉNIE
UNIVERSITÉ LAVAL
QUÉBEC

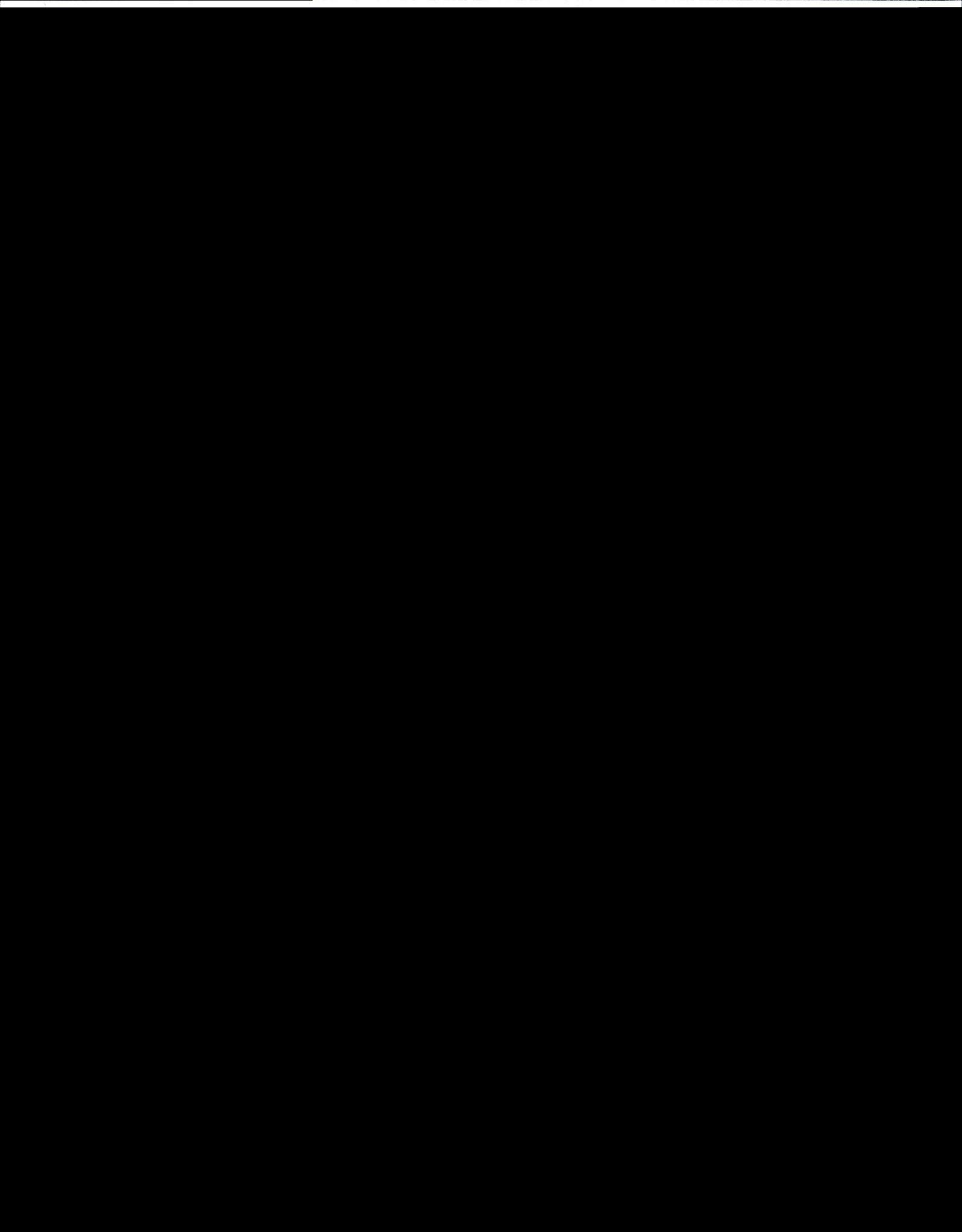
2008

Résumé

Les polymères conjugués organiques ont reçu beaucoup d'attention depuis les 25 dernières années à cause de leur fort potentiel pour des applications en microélectronique, électrooptique et biophotonique. Cependant, les propriétés physiques des polymères conjugués semi-conducteurs dépendent de façon critique de leur structure moléculaire, leur dopage et leur morphologie. Il est donc d'un grand intérêt d'étudier les relations structures / propriétés dans ces matériaux. Parmi ces matériaux, certains polymères conjugués ont aussi la propriété de changer de couleur selon le stimulus impliqué et sont alors appelés thermochromes, solvatochromes ou affinitéchromes. Ces polymères peuvent détecter et transférer de l'information physique ou chimique en un signal optique. Selon la structure du polymère, cette transition a été expliquée par un changement conformationnel du squelette et / ou une variation des interactions interchaînes π - π .

Ce travail avait pour objectif d'acquérir une meilleure compréhension des phénomènes conformationnels impliqués lors de la transition chromique. Pour cela, nous avons étudié différents polymères modèles, tels les polythiophènes et les polyphénylèneéthynylènes et essayé d'apporter de nouvelles preuves de l'implication majeure du squelette conjugué dans le cas des polythiophènes alors que, concernant les polyphénylèneéthynylènes, une contribution majoritairement interchaîne serait à l'origine du phénomène de chromisme.

En particulier, la transition chromique du poly(3-(2-méthyl-1-butoxy)-4-méthylthiophène) a été étudiée à l'état solide. Des changements importants ont été observés en absorption UV-visible, diffraction de rayons X et spectroscopies infrarouge et Raman.



ensuite comparées à des résultats expérimentaux obtenus en spectroscopie UV-visible. Les complexes formés avec un simple brin d'ADN adoptent une conformation finale globulaire alors que les complexes formés avec un double brin d'ADN adoptent une conformation différente, très étendue. Une corrélation évidente est établie entre les distances de bouts de chaînes du polymère dans les différents complexes et sa longueur d'onde d'absorption expérimentale dans ces mêmes complexes.

Abstract

Conjugated organic polymers have received considerable attention in the past 25 years due to their great potential for applications in microelectronics, electrooptics, and biophotonics. For instance, the electrooptical properties of semiconducting conjugated polymers depend critically on their molecular structure, doping, and morphology. Therefore it is of great interest to carefully study the structure/property relationships in these materials. Some of the conjugated polymers exhibit interesting color changes called chromism. There exists a great debate in the scientific literature about the conformational changes involved during the chromic transition. This thesis is an attempt to clarify the molecular motions involved in structurally different chromic polymers.

Thermochromic poly(3-(2-methyl-1-butoxy)-4-methylthiophene) has been investigated in the solid state. Some important changes have been observed by UV-visible absorption, X-Ray diffraction measurements and infra-red and Raman spectroscopies. Solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy, which has the ability to provide information about the structure and dynamics of polymers over a wide range of length scales and time scales, has been used to better understand the motion of polythiophene chains during this thermochromic transition. Different solid-state NMR analyses led to the determination of the relaxation rates for the main chain and the side chain as well as to the characterization of a twisting of the conjugated backbone chain during the thermochromic transition.

The thermochromic properties of poly(2,5-di-2'-ethylhexyl-p-phenyleneethynylene) have also been investigated experimentally and theoretically. While some important

changes were observed in UV-visible absorption, calorimetric, and X-Ray measurements, temperature-dependent FTIR, Raman, and solid-state NMR spectra did not reveal any significant shift of the peaks associated to the polymer backbone. These results suggest that the chromic effects are not mainly governed by conformational changes of the polymer. From these data and ab initio calculations performed on model compounds, it is believed that the thermochromic transition proceeds from aggregated polymers at room temperature to “free” polymer chains at higher temperatures.

Molecular dynamics (MD) simulations have been used to examine the structure of DNA-biosensors based on a cationic conjugated polymer. A double strand of DNA, three different single strands of DNA containing 20 base pairs and a conjugated polythiophene chain were constructed. MD simulations of DNA (single and double strands) and the conjugated polymer were carried out with the PCFF force field in vacuum. Final conformations of the different complexes are compared to experimental results obtained with UV-vis spectroscopy. The complexes formed with a single DNA strand adopt a bundled final conformation while the double strand of DNA polymer complex adopts a completely different, more extended final conformation. A correlation has been established between the end-to-end distance of the polymer in the different complexes and absorption wavelength observed in UV-vis spectroscopy.

Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu mon directeur de thèse, le professeur Mario Leclerc, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire. Les années passées sous sa direction ont été formidables de découvertes scientifiques et de contacts humains. Je le remercie de m'avoir laissé beaucoup de liberté quant à l'exécution de cette thèse et à la fois d'avoir toujours répondu présent quand le besoin s'en faisait ressentir. J'estime avoir eu une chance inouïe d'évoluer dans un contexte scientifique très riche et motivant et je l'en remercie.

J'aimerais aussi beaucoup remercier les professeures Josée Brisson et Michèle Auger pour leur disponibilité, leur aide, leurs judicieux conseils et les corrections sur la thèse. Elles m'ont fait découvrir et apprécier des domaines qui m'étaient alors inconnus et que j'ai fortement appréciés, surtout pour ce qui est de la modélisation moléculaire que je ne me serais jamais crue capable de réaliser et d'aimer.

J'aimerais remercier le CERSIM et en particulier Rodica Plesu, toujours disponible, toujours intéressée et jamais avare de conseils judicieux. Je remercie aussi Pierre Audet pour les spectres de RMN à l'état solide, le professeur Gilles Durocher ainsi que Michel Belletête de l'Université de Montréal pour la réalisation des calculs théoriques.

Je remercie aussi tous les membres passés et présents du laboratoire Leclerc et plus spécialement Salem Wakim pour sa précieuse aide en synthèse organique, Sébastien Garreau pour son aide en spectroscopie infrarouge et Raman, Jean-François Morin et

Jimmy Bouchard pour leurs conseils, leur aide, leur disponibilité et leur ouverture d'esprit, Isabelle Lévesque, Anh Ho, mon amie Maité pour m'avoir accompagnée le soir lors de mes innombrables et interminables colonnes, mais aussi Mel, Catherine, Sébastien, Patricia, Isabelle Charlebois pour son aide avec le biocapteur, Ahmed, Reda et tout particulièrement mon sauveur de modélisation, Mounir.

J'aimerais aussi en profiter pour remercier tous les amis qui, en dehors du laboratoire, m'ont soutenue et motivée : Pierre le fou chantant, Anne la marathonnienne, Gaël la kilomètreuse, Max et Sabrina, Emma, Sophie, Fred, Alex, Nadège et Sandra. J'aimerais qu'ils sachent que leur présence et leurs bons mots m'ont été d'une aide précieuse durant ces années. Un merci particulier à Alex et Nadège qui, malgré la distance, ont toujours été mes meilleures amies au monde. Je n'oublie pas ma famille qui a su être présente quand j'en avais besoin : en premier lieu mes parents, qui m'ont toujours soutenue dans mes études, *trugarez vras* à vous deux, mes sœurs Véro et Laurence, Didier, mon frère Erwan, Julie, mes adorables neveux Hugo, Valentin, Quentin et Matthieu, qui se sont tous finalement intéressés aux plastiques conducteurs. Cette thèse est aussi pour vous.

En dernier lieu, je ne peux oublier le soutien indéfectible de mon conjoint Rouslan, sa patience, sa technique du fittage de courbe, ses prouesses informatiques, son intérêt pour la spectroscopie Raman, mais surtout sa motivation permanente à mon endroit, ses remarques scientifiques très constructives, son bon jugement et sa grande, très grande disponibilité. *Большое спасибо, моя любовь.*

Table des matières

Résumé.....	ii
Abstract.....	v
Remerciements.....	vii
Table des matières	ix
Liste des tableaux.....	xii
Liste des Figures	xiii
Liste des abréviations.....	xviii
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Les polymères conjugués.....	2
1.2 Physique des polymères conducteurs	5
1.3 Chromisme.....	13
1.4 Mécanismes moléculaires	21
1.5 Modélisation d'un capteur optique à base de polythiophène.....	26
1.5.1 Propriétés affinitéchromes des polythiophènes	27
1.5.2 Modélisation moléculaire	30
CHAPITRE 2 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE.....	34
2.1 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire	35
2.1.1 Principe de la polarisation croisée ⁹⁸	36
2.2 Chromatographie d'exclusion stérique	40
2.3 Voltampérométrie cyclique.....	41
2.4 Spectroscopie infrarouge	42
2.5 Spectroscopie Raman.....	42
2.6 Spectroscopie UV-visible	42
2.6.1 Thermochromisme	43
2.6.2 Solvatochromisme	44
2.7 Diffraction des rayons X.....	44
2.8 Modélisation moléculaire	45

CHAPITRE 3 ÉTUDES STRUCTURALES DE LA TRANSITION CHROMIQUE

CHEZ LES POLYTHIOPHÈNES.....	48
3.1 Introduction.....	49
3.2 Synthèses	51
3.2.1 Matériel.....	51
3.2.2 Synthèse du poly(3-(2-méthyl-1-butoxy)-4-méthylthiophène)	51
3.3 Résultats expérimentaux	54
3.3.1 Spectroscopie d'absorption UV-visible	54
3.3.2 Diffraction des rayons X et analyse enthalpique différentielle.....	56
3.3.3 Spectroscopie infrarouge	57
3.3.4 Spectroscopie Raman.....	60
3.3.5 Résonance magnétique nucléaire à l'état solide	62
3.3.6 Conclusions.....	77

CHAPITRE 4 ÉTUDES STRUCTURALES DE LA TRANSITION CHROMIQUE

CHEZ LES POLYPHÉNYLÈNEÉTHYNYLÈNES	79
4.1 Introduction.....	80
4.2 Synthèses	81
4.2.1 Matériel.....	81
4.2.2 Synthèse du poly (2,5-di-2'-éthylhexyl- <i>p</i> -phénylèneéthynylène)	81
4.3 Résultats expérimentaux	87
4.3.1 Analyses conformationnelles.....	87
4.3.2 Spectroscopie d'absorption UV-visible	88
4.3.3 Analyse enthalpique différentielle	91
4.3.4 Diffractions de rayons X.....	92
4.3.5 Spectroscopie FTIR	95
4.3.6 Spectroscopie Raman.....	97
4.3.7 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)	99
4.4 Conclusions.....	107

CHAPITRE 5 MODÉLISATION MOLÉCULAIRE D'UN CAPTEUR D'ADN.....

5.1 Introduction.....	110
5.2 Partie expérimentale	114
5.2.1 Le polymère	114
5.2.2 L'ADN.....	115
5.2.3 Minimisations et dynamiques des molécules et systèmes	118
5.3 Résultats.....	118
5.3.1 Conformations finales des duplexes et triplexes.....	118
5.3.2 Comparaisons d'énergie des différents systèmes	126
5.3.3 Distances de bouts de chaînes et données expérimentales	132
5.4 Conclusions.....	136

CHAPITRE 6	DISCUSSION GÉNÉRALE SUR LA TRANSITION CHROMIQUE...	138
6.1	Discussion générale	139
6.2	Perspectives	148
	Bibliographie	152

Liste des tableaux

Tableau 3.1: Déplacements chimiques RMN ^{13}C du PMBMT à l'état solide.....	65
Tableau 3.2: Largeurs à mi-hauteur des différents pics à 25 °C et 100 °C à un temps de contact de 2 ms	68
Tableau 3.3 : Temps de relaxation du PMBMT obtenus à partir des courbes de la Figure 3.8 ajustées avec l'équation. 2.1	71
Tableau 4.1: Aire normalisée et largeur à mi-hauteur des différents pics à 25 et 135 °C du poly(2,5-di-2'-éthylhexyl- <i>p</i> -phénylèneéthynylène).....	104
Tableau 5.1: Énergie potentielle, énergie électrostatique, énergie de van der Waals et distance de bouts de chaîne pour les différents systèmes après 300 ps de dynamique moléculaire et minimisation de la conformation finale	129
Tableau 5.2: Énergies potentielle et de stabilisation des différents systèmes, distances de bouts de chaîne et rayons de giration.....	131

Liste des Figures

Figure 1.1: Structure de quelques polymères conjugués	3
Figure 1.2 : Représentation dans le modèle de bandes des métaux, semi-conducteurs et isolants	6
Figure 1.3 : Représentation des diverses formes polaroniques et bipolaroniques du polythiophène.....	9
Figure 1.4: Processus de formation de bandes bipolaroniques d'un polymère π -conjugué: (a) état neutre, (b) polaron positif, (c) bipolaron positif (d), bandes bipolaroniques positives, (e) polaron négatif, (f) bipolaron négatif, (g) bandes bipolaroniques négatives	11
Figure 1.5: Représentation du phénomène de l'électrochromisme.....	13
Figure 1.6 : Unités de répétition de différents polymères démontrant des propriétés de chromisme.....	15
Figure 1.7 : Spectre d'absorption UV-visible du poly(3-oligo(oxyéthylène)-4-méthylthiophène) à l'état solide.....	17
Figure 1.8: Représentation schématique de changements conformationnels observés chez les poly(3-alkoxy-4-méthylthiophène)s expliquant le phénomène du chromisme	18
Figure 1.9: Représentation schématique de changements conformationnels intrachaînes ...	19
Figure 1.10 : Différents types de couplage de polythiophènes substitués : enchaînements régioréguliers et non-régioréguliers.....	20
Figure 1.11: Photographies et spectres d'absorption UV-visible de solution $7,9 \times 10^{-5}$ M de a) AH35 seul, b) AH35/X1 duplex, c) AH35/X1/Y1 triplex, d) AH35/X1/Y2 mélange,	

e) AH35/X1/Y3 mélange, après 5 minutes de mélange à 55°C, dans une solution aqueuse 0,1 M de NaCl. X1: 5' CATGATTGAACCATCCACCA 3'; Y1: 5' TGGTGGATGGTTCAATCATG 3'; Y2: 5' TGGTGGGAAGCTTCAATCATG 3'; Y3: 5' TGGTGGATGCTTCAATCATG 3'	28
Figure 1.12: Formation d'un duplex et d'un triplex entre un polythiophène cationique et un simple et double brin d'oligonucléotides.....	29
Figure 2.1 : Représentation schématique de la séquence de polarisation croisée (CP)	38
Figure 2.2 : Intensité d'aimantation d'un noyau ¹³ C en fonction de la durée du temps de contact.....	40
Figure 3.1: Schéma de synthèse du poly(3-(2-méthyl-1-butoxy)-4-méthylthiophène)	52
Figure 3.2: Polymérisation électrochimique du poly(3-(2-méthyl-1-butoxy)-4-méthylthiophène)	54
Figure 3.3: Spectres d'absorption UV-visible du poly(3-(2-méthyl-1-butoxy)-4-méthylthiophène) à l'état solide.....	55
Figure 3.4: Patron de diffraction de rayons X mesuré à différentes températures pour le poly(3-(2-méthyl-1-butoxy)-4-méthylthiophène).....	57
Figure 3.5: Spectre FTIR <i>in situ</i> de la forme rouge (40 °C) et jaune (100 °C) du PMBMT	58
Figure 3.6 : Position de deux bandes d'absorption IR du PMBMT en fonction de la température	60
Figure 3.7: Spectre Raman (λ_{exc} = 1064 nm) de la forme rouge et jaune du PMBMT	62
Figure 3.8: Spectres ¹³ C à l'état solide du PMBMT à 25 °C et 100 °C à un temps de contact de 2 ms.....	64
Figure 3.9: Notation des différents atomes de carbone du PMBMT	65

Figure 3.10: Aire de résonance en fonction du temps de contact de la polarisation croisée à 25 °C et 100 °C. L'échelle verticale est arbitraire. Les courbes ont été ajustées avec l'équation 2.1 et les paramètres du tableau 3.3.....	72
Figure 3.11: Spectres RMN ¹³ C CPMAS à 25 °C et 100 °C à différents temps de contact ..	75
Figure 4.1: Schéma de la synthèse des monomères intermédiaires du poly(2,5-di-2'-éthylhexyl- <i>p</i> -phénylèneéthynylène).....	82
Figure 4.2: Schéma de la polymérisation par couplage de Sonogashira du poly(2,5-di-2'-éthylhexyl- <i>p</i> -phénylèneéthynylène).....	86
Figure 4.3: Courbe d'énergie potentielle du (2-éthylphénylène-éthynyl-2-éthylphénylène) à l'aide de calculs <i>ab initio</i> de type HF (6-31G*)	88
Figure 4.4: Spectres d'absorption UV-visible du poly(2,5-di-2'-éthylhexyl- <i>p</i> -phénylèneéthynylène) en fonction de la qualité du solvant.....	89
Figure 4.5: Spectres d'absorption UV-visible du poly(2,5-di-2'-éthylhexyl- <i>p</i> -phénylèneéthynylène) à l'état solide en chauffe.....	90
Figure 4.6: Spectres d'absorption UV-visible du poly(2,5-di-2'-éthylhexyl- <i>p</i> -phénylèneéthynylène) à l'état solide en refroidissant.....	91
Figure 4.7: Thermogramme DSC du poly(2,5-di-2'-éthylhexyl- <i>p</i> -phénylèneéthynylène)...	92
Figure 4.8: Patron de diffraction de rayons X réalisé sur le poly(2,5-di-2'-éthylhexyl- <i>p</i> -phénylèneéthynylène) en chauffe	93
Figure 4.9: Patron de diffraction de rayons X réalisé sur le poly(2,5-di-2'-éthylhexyl- <i>p</i> -phénylèneéthynylène) en refroidissant l'échantillon	94
Figure 4.10 : Spectres FTIR du poly(2,5-di-2'-éthylhexyl- <i>p</i> -phénylèneéthynylène) en film à différentes températures.....	95

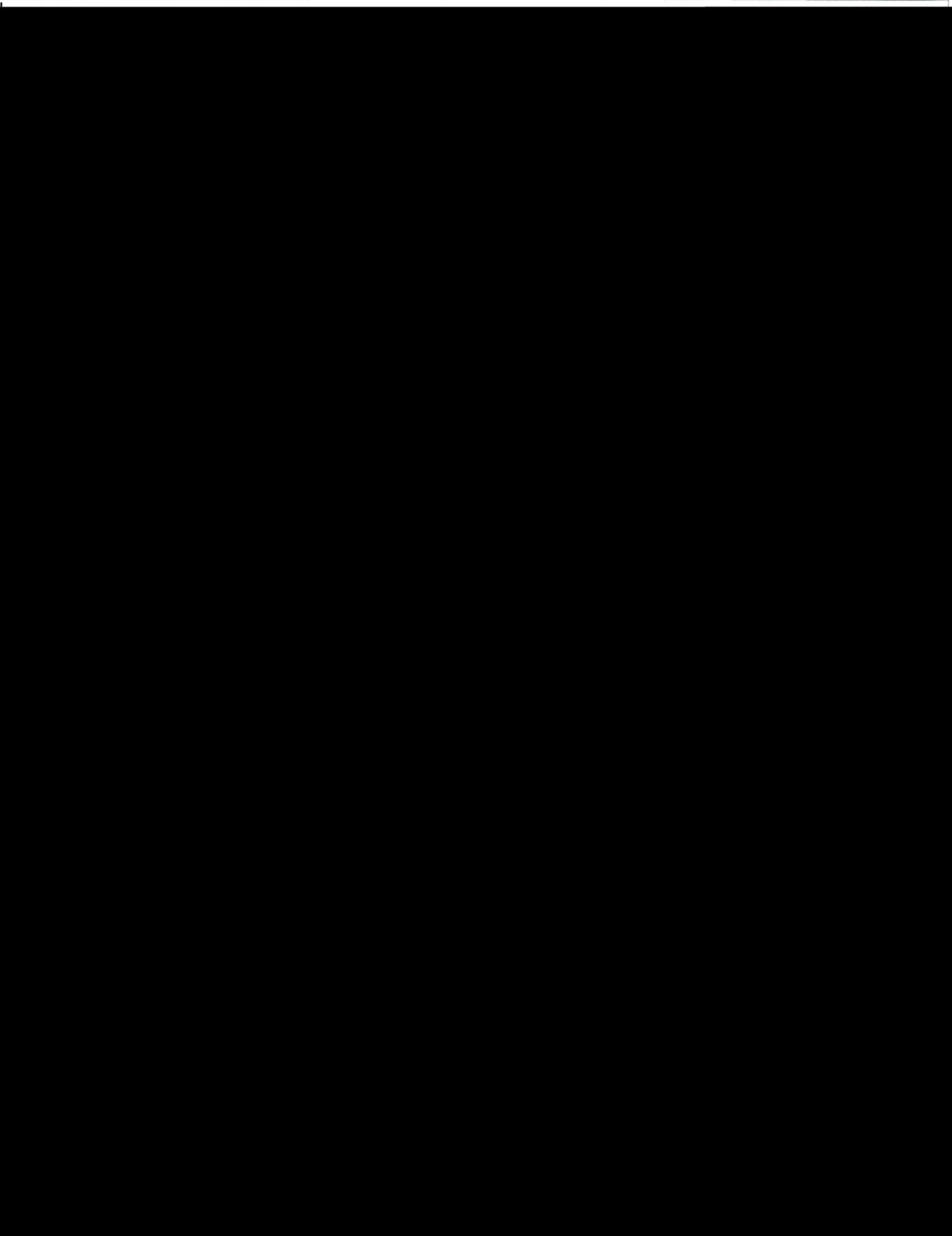


Figure 5.8: Dessins du duplex formé du polymère et de la séquence d'ADN uniquement composé de Cytosine (DuplexpolyC) après dynamique de 300 ps	123
Figure 5.9: Dessins du duplex formé du polymère et de la séquence d'ADN uniquement composé de Thymine (DuplexpolyT) après dynamique de 300 ps	124
Figure 5.10: Dessins du duplex formé du polymère et de la séquence aléatoire d'ADN (Duplexnorm) après dynamique de 300 ps	125
Figure 5.11: Évolution de certains termes d'énergie par atome : (a) Énergie potentielle, (b) Énergie interne, (c) Énergie électrostatique, (d) Énergie van der Waals.....	128
Figure 5.12: Distances de bouts de chaînes du polymère dans les différents complexes vs λ_{max} du polymère en spectroscopie UV-visible.....	135
Figure 6.1: Intensité en rayons X en fonction de la température du poly(2,5-di-2'-éthylhexyl- <i>p</i> -phénylèneéthynylène).....	141
Figure 6.2: Modèle de chromisme chez les poly(phénylèneéthynylène)s	147
Figure 6.3: Modèle de chromisme chez les polythiophènes	147

Liste des abréviations

A :	adénine
Ac :	acétyle
Acétone-d6 :	acétone deutérié
ADN:	acide désoxyribonucléique
ARN:	acide ribonucléique
C :	cytosine
CP :	polarisation croisée
Co. :	compagnie
Coll. :	collaborateur(s)
δ :	déplacement chimique
d :	distance de bouts de chaîne
Δ :	chaleur
DM:	dynamique moléculaire
DP:	degré de polymérisation
E_g :	énergie de la bande interdite
FWHM :	largeur à mi-hauteur
G :	guanine
HF/(6-31G*) :	Hartree-Fock/(6-31G*)

HOMO :	plus haute orbitale moléculaire occupée
Hz :	Hertz
KDa :	kiloDalton
LUMO :	plus basse orbitale moléculaire vacante
$\lambda_{\text{max. abs.}}$:	longueur d'onde du maximum d'absorption
$\lambda_{\text{max. émission}}$:	longueur d'onde du maximum d'émission
M :	molaire
MAS :	angle magique
M_n :	masse moléculaire moyenne en nombre
M_p :	masse moléculaire moyenne en poids
M_p/M_n :	indice de polymolécularité
PCFF :	Polymer Consistent Force Field
ppm :	partie par million
PA :	polyacétylène
PMBMT :	poly(3-(2-méthyl-1-butoxy)-4-éthylthiophène)
PPP :	polyparaphénylène
PPE :	poly(phénylèneéthynylène)
PPy :	polypyrrole
PPV :	polyphénylènevinylène
R_f :	facteur de rétention

RMN :	résonance magnétique nucléaire
RMN ^1H :	résonance magnétique nucléaire du proton
RMN ^{13}C :	résonance magnétique nucléaire du carbone 13
Rdt. :	rendement
R_g :	rayon de giration
STM :	microscopie à effet tunnel
T :	thymine
$T_{1\rho}$:	temps de relaxation spin-réseau dans le cadre tournant
T_{CH} :	temps de transfert d'aimantation
T_f :	température de fusion
T_g :	température de transition vitreuse
THF :	tétrahydrofuranne
TMS :	triméthylsilyle
t. p. :	température de la pièce
Type n :	type négatif
Type p :	type positif
u. a. :	unité arbitraire
UV-visible :	ultraviolet et visible

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1.1 Les polymères conjugués

Un polymère est une macromolécule obtenue par la répétition d'une unité constitutive comportant un groupe d'atomes liés normalement par des liaisons covalentes. Les polymères conventionnels sont dits saturés : par exemple dans le polyéthylène $(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -)_n$, chaque atome de carbone est hybridé sp^3 et ne peut donc former que des liaisons σ avec les atomes voisins. Les transitions électroniques ne peuvent se produire qu'entre le niveau liant σ et le niveau anti-liant σ^* : l'énergie entre les niveaux étant de l'ordre de 6 eV, le polymère est donc un isolant. Idéalement, les polymères conjugués sont issus de la répétition régulière de monomères contenant des électrons π , de manière à obtenir une chaîne ne présentant pas d'interruption de la conjugaison ; le système d'électrons π est complètement étendu sur toute la chaîne. Les structures des principaux polymères conjugués étudiés sont reportées sur la Figure 1.1.

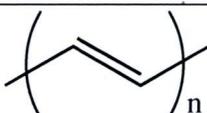
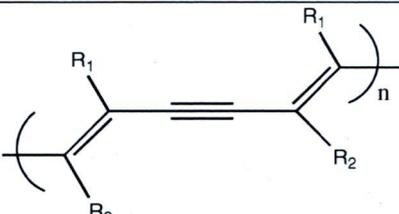
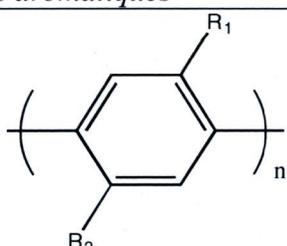
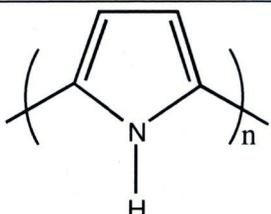
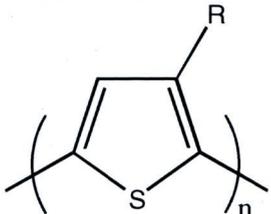
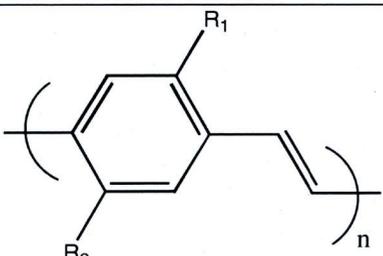
Polymère	Structure
<i>Chaînes carbonées linéaires</i>	
Trans-polyacétylène (PA)	
Polydiacétylène	
<i>Chaînes contenant des (hétéro)cycles aromatiques</i>	
Polyparaphénylène (et dérivés) (PPP)	
Polypyrrole (PPy)	
Polythiophène (et dérivés) (PT)	
<i>Chaînes alternant des (hétéro)cycles et des doubles liaisons</i>	
Polyphénylènevinylène (et dérivés) (PPV)	

Figure 1.1: Structure de quelques polymères conjugués

Le plus souvent, les unités constitutives sont des cycles conjugués ou hétérocycles aromatiques. De nombreux polymères substitués, dérivés des précédents, sont également étudiés. L'alternance de liaisons simples et multiples (ou le doublet libre d'un hétéroatome comme l'azote dans la polyaniline) conduit, par recouvrement des orbitales π , à la formation d'une super-orbitale continue où circulent les électrons. Il s'agit là d'une vision idéale dans laquelle la chaîne polymère est infinie, régulière et linéaire. À la suite des travaux pionniers portant sur le polyacétylène de Heeger, MacDiarmid et Shirakawa¹, lauréats du prix Nobel de chimie de l'année 2000, les recherches se sont portées sur le développement de nouvelles familles de polymères conducteurs électroniques stables à l'air, avec pour objectif l'accroissement de la conductivité de ces matériaux obtenus sous forme de films ou poudres noires et insolubles essentiellement. Ultérieurement, les recherches se sont focalisées, d'une part sur l'ingénierie et la synthèse de ces polymères de façon à en contrôler les propriétés électriques, optiques et la mise en œuvre, d'autre part sur la compréhension des mécanismes de transport dans les polymères conjugués au sens large. Dans le même temps, de nouveaux domaines d'applications sont apparus, comme la possibilité d'utiliser les oligomères ou polymères conjugués dans leur état non-dopé (semi-conducteur) comme couche active au sein de dispositifs pour l'électronique organique : diodes électroluminescentes^{2,3} (OLED ou PLED), transistors à effet de champ^{4,5} (OFET ou PFET), lasers pompes électriques ou encore cellules photovoltaïques⁶.

1.2 Physique des polymères conducteurs

La conduction électronique dans le cas des polymères conducteurs et le transport des charges de façon générale nécessitent au préalable la possibilité de création de porteurs de charges libres. Au niveau moléculaire, ceci implique une ionisation facile, soit par éjection des électrons des plus hauts niveaux électroniques occupés de la molécule (HOMO ou *Highest Occupied Molecular Orbitals*), soit par capture d'électrons dans les plus bas niveaux électroniques inoccupés (LUMO ou *Lowest Unoccupied Molecular Orbitals*). Cette extraction ou injection de charges est particulièrement aisée dans le cas des composés disposant d'un système d'électrons π délocalisés, c'est-à-dire de composés possédant une structure conjuguée. À la limite de la chaîne infinie, les orbitales moléculaires sont si proches en énergie les unes des autres qu'elles deviennent indiscernables et qu'elles constituent une bande d'énergie. On parle alors de bandes de valence et de conduction, séparées par une bande interdite. L'hypothèse selon laquelle les polymères conjugués possèdent une structure de bande permet d'interpréter les propriétés électriques de ces matériaux dans le cadre de la théorie des bandes. Dans le modèle des bandes⁷, la structure électronique du matériau renseigne sur ses propriétés électriques et permet de le classer parmi les métaux, les semi-conducteurs ou les isolants (Figure 1.2). Pour que la conduction électrique ait lieu, il faut qu'un électron se déplace vers une place vacante (*trou*) et l'occupe. Quand les bandes sont complètement remplies, il ne peut pas y avoir de conduction.

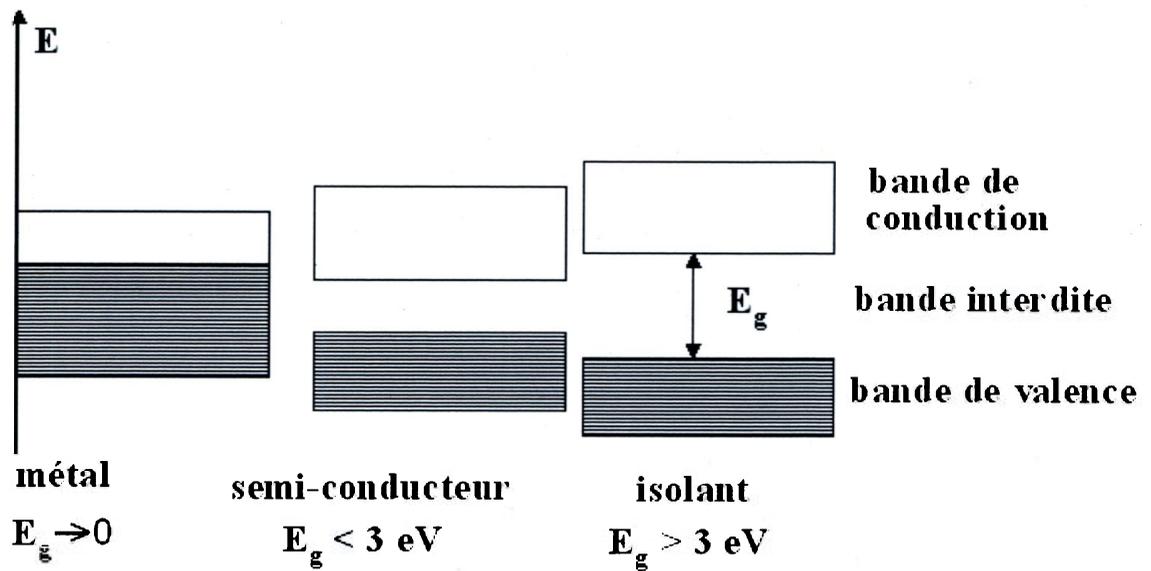


Figure 1.2 : Représentation dans le modèle de bandes des métaux, semi-conducteurs et isolants

Les métaux sont conducteurs car ils possèdent une bande de conduction partiellement remplie (pas de bande interdite). Les semi-conducteurs intrinsèques possèdent une bande de valence remplie et une bande de conduction vide, séparée par une bande interdite; la hauteur en énergie (E_g) de cette dernière est inférieure à 3 eV. La bande de conduction peut être peuplée, au détriment de la bande de valence, par la promotion d'électrons (thermiquement par exemple) depuis cette dernière ; l'énergie à fournir vaut E_g . Les isolants possèdent une structure de bande similaire à celle des semi-conducteurs, mais la largeur de la bande interdite est trop importante (supérieure à 3 eV) pour permettre, à température ambiante, le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. C'est dans le cadre de cette description et du modèle de bandes que peuvent être expliquées d'une part la formation de porteurs de charge, d'autre part les propriétés

semi-conductrices et conductrices des polymères conjugués. Il apparaît déjà que ces matériaux, à l'état neutre, ne sont pas des métaux puisqu'ils n'ont pas de bandes partiellement remplies. L'ordre de grandeur de la largeur de la bande interdite (par exemple 2 eV pour le polythiophène) les place dans la catégorie des semi-conducteurs. Enfin, les composés à électrons π possèdent, en plus d'une faible énergie entre les orbitales LUMO-HOMO, un potentiel d'ionisation peu important d'une part, et/ou une affinité électronique élevée d'autre part, comparativement aux composés saturés. Des électrons π peuvent donc être facilement insérés (réduction) ou extraits (oxydation) pour former un (poly)ion. C'est ainsi que sont créés les porteurs de charge libre. Le corollaire est que le transfert de charge entre (macro)molécules sera également possible. Dans le cas des polymères conjugués, il est possible d'injecter des charges dans le système d'électrons π . Les méthodes de contrôle de la densité de porteurs de charge appliquées aux matériaux inorganiques conventionnels, ont été transposées aux polymères conjugués semi-conducteurs.

Dans le cas des macromolécules conjuguées, l'injection de charges peut être réalisée par divers procédés. De plus, la délocalisation des électrons π sur la chaîne induit la mobilité des porteurs de charge et la possibilité de transport intra- et interchaîne : le transport intrachaîne permet d'accroître la mobilité, mais introduit une localisation des états électroniques et la conduction unidimensionnelle. Dans le cas du transport interchaîne, le transport devient tridimensionnel et la conductivité peut être de type métallique. Ce dernier cas sera rencontré pour des matériaux ordonnés dans lesquels il y a un fort degré d'extension des chaînes, un taux d'orientation des chaînes élevé, un ordre interchaîne important.

Le dopage d'un semi-conducteur intrinsèque (silicium) consiste à modifier la densité des porteurs de charges par addition délibérée d'impuretés, soit en augmentant le nombre des électrons de conduction (dopage n), soit en augmentant le nombre de trous positifs (dopage p). Dans le cas des polymères conjugués (Figure 1.3), l'injection d'une charge, positive ou négative, crée un « défaut » chargé et associé à une déformation locale de la chaîne— ion radical ou polaron, apte à se propager le long de la chaîne conjuguée (contribution intrachaîne à la conduction) ou de chaîne à chaîne (contribution interchaîne à la conduction), sous l'effet d'un champ électrique. Le défaut est créé par permutation des simples et doubles liaisons, les liaisons simples étant plus longues que les liaisons doubles.

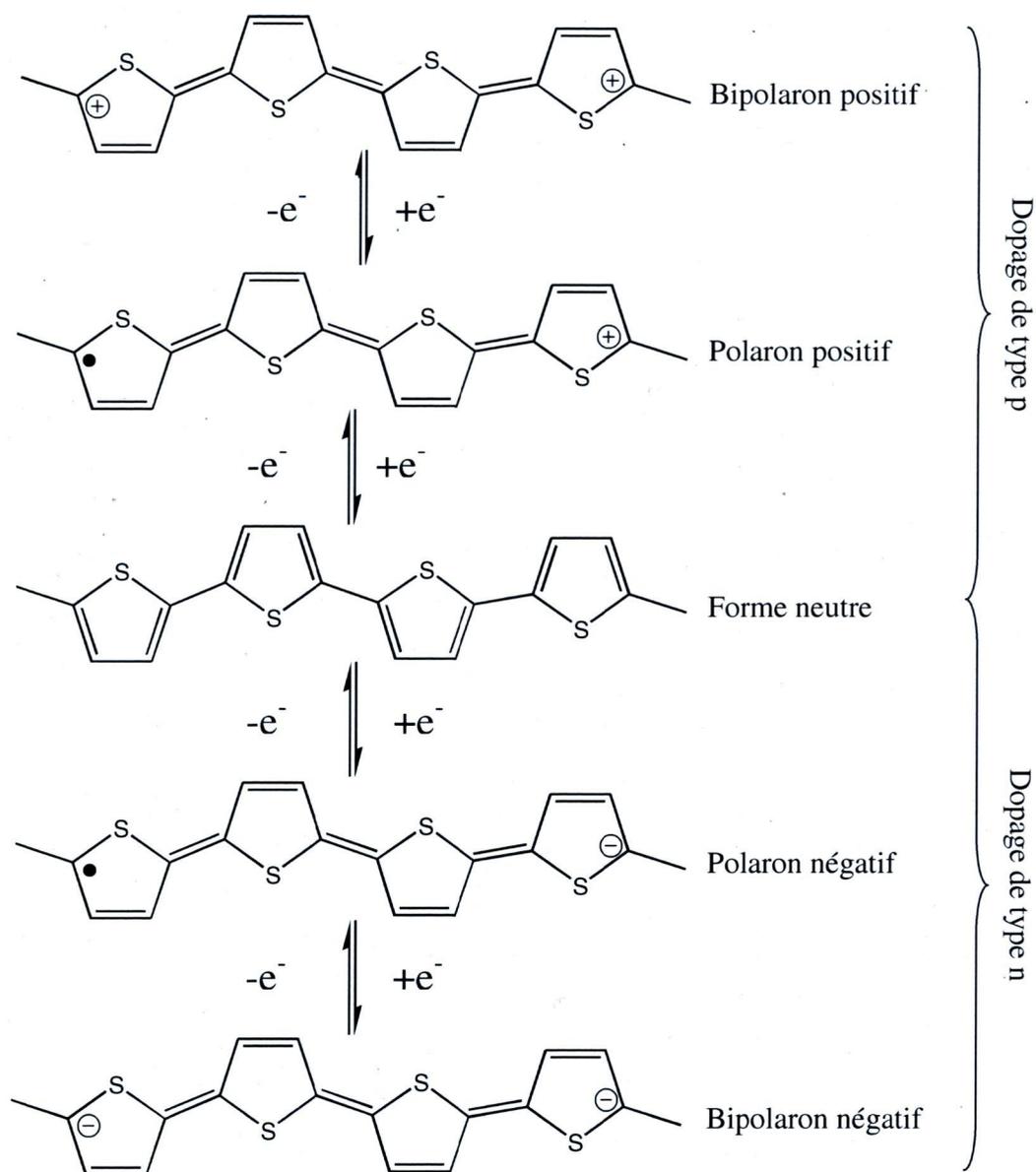


Figure 1.3 : Représentation des diverses formes polaroniques et bipolaroniques du polythiophène

Sur cette figure on note que si l'on retire un électron par unité tétramère, on forme un radical cation appelé polaron positif. Le retrait d'un deuxième électron est également possible et conduit à la formation d'un bipolaron positif. En poursuivant l'oxydation à un niveau supérieur, on forme des bandes bipolaroniques positives entre la bande de valence et la bande de conduction. Le même processus peut aussi être effectué en réduction. Dans ce cas, on assiste à la formation d'un polaron négatif, d'un bipolaron négatif et de bandes bipolaroniques négatives. La Figure 1.4 illustre le processus de formation de bandes bipolaroniques positives et négatives d'un polymère conjugué. C'est le transport de ces défauts électroniques à l'intérieur de ces nouvelles bandes bipolaroniques qui régit la conduction électrique chez les polymères π conjugués.

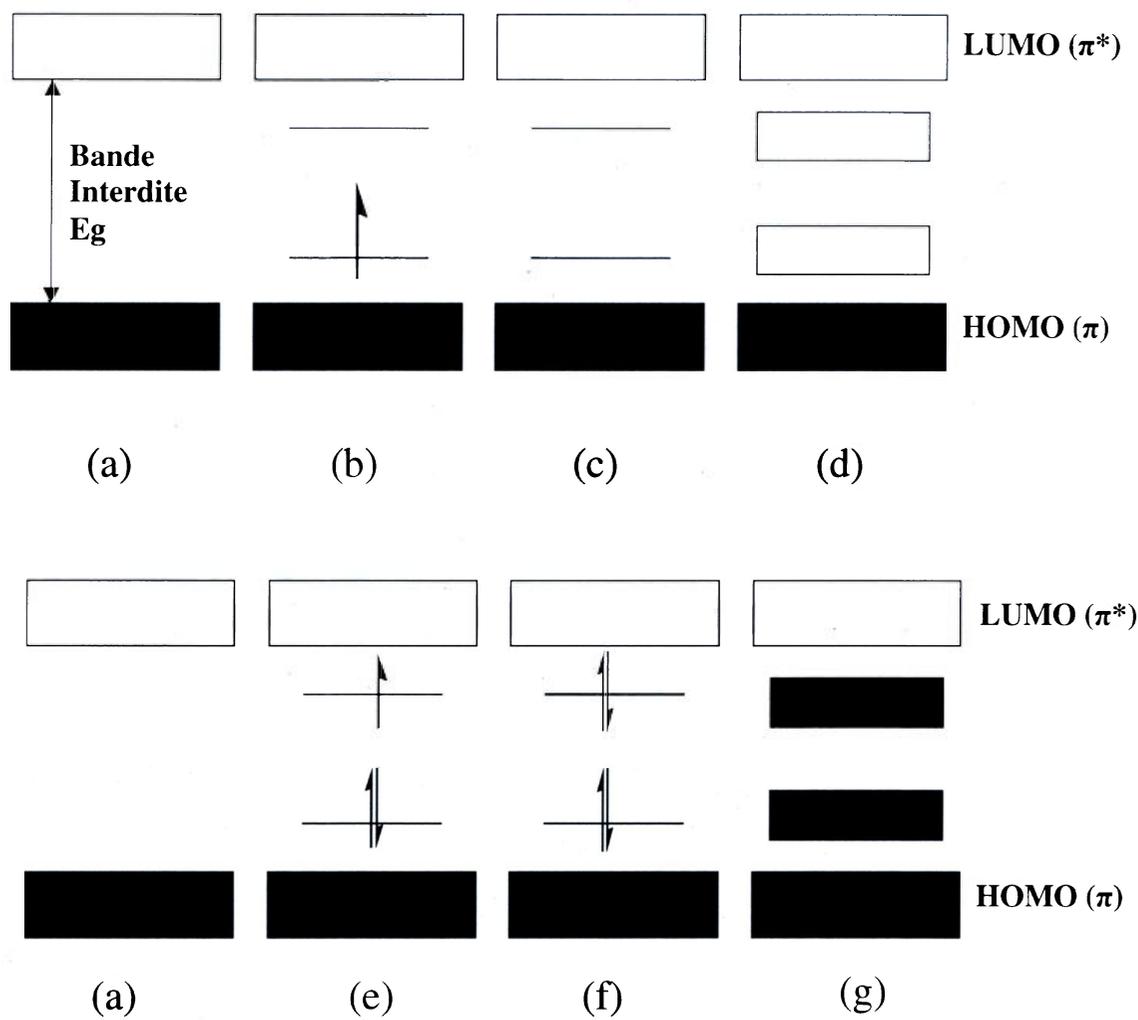
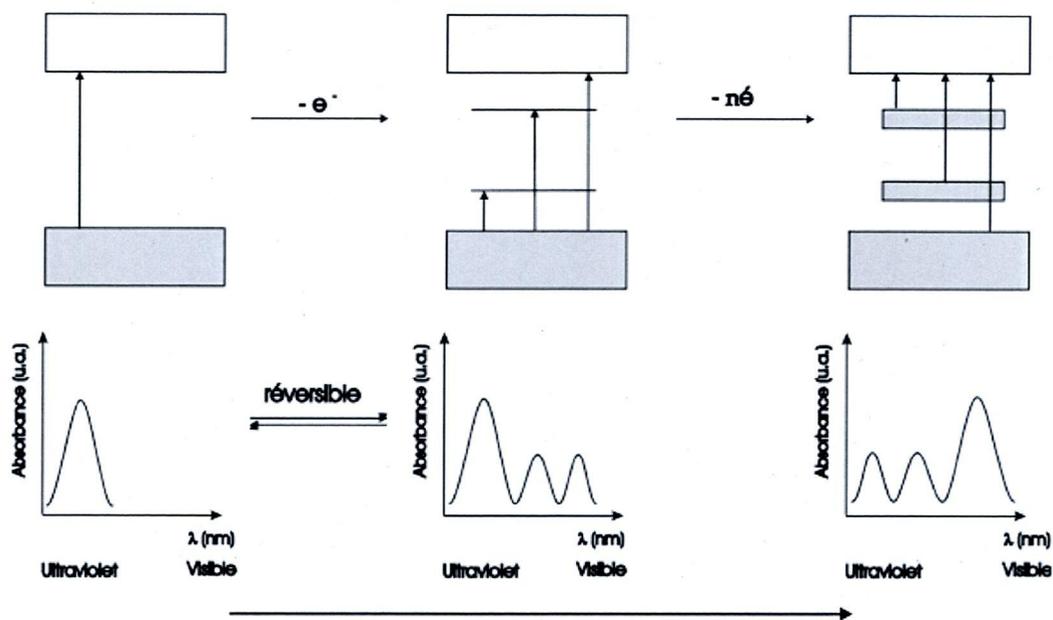


Figure 1.4: Processus de formation de bandes bipolaroniques d'un polymère π -conjugué: (a) état neutre, (b) polaron positif, (c) bipolaron positif (d), bandes bipolaroniques positives, (e) polaron négatif, (f) bipolaron négatif, (g) bandes bipolaroniques négatives

En résumé, afin de rendre conducteur un matériau conjugué, il faut nécessairement introduire des défauts électroniques dans sa chaîne principale pour former des espèces polaroniques ou bipolaroniques stables ou mobiles. La plupart des matériaux conjugués peuvent être dopés par des processus d'oxydo-réduction. Après le dopage, il y a formation de nouvelles bandes énergétiques situées entre la bande de valence et la bande de conduction du matériau, diminuant la largeur de la bande interdite et facilitant donc le passage des électrons d'une bande à l'autre.

En plus d'augmenter la conductivité électrique d'un matériau conjugué, le dopage entraîne également des changements dans les propriétés optiques de ce dernier. En effet, certaines modifications du spectre d'absorption UV-visible sont observées suite au dopage. Ces modifications optiques sont causées par l'apparition de nouvelles transitions électroniques permises et de moindre énergie grâce à la formation de nouvelles bandes polaroniques causées par le processus de dopage. Ce phénomène appelé électrochromisme est exploité dans la confection de fenêtres électrochromes⁸. Dans un dispositif électrochrome, le polymère conjugué à l'état neutre n'a qu'une seule transition possible (π - π^*) correspondant à des longueurs d'onde du domaine de l'ultraviolet, rendant donc le matériau transparent à nos yeux. Lorsqu'il est dopé, de nouvelles transitions électroniques de moindre énergie apparaissent. Ces transitions se situant alors dans la région visible du spectre électromagnétique, le matériau devient coloré à nos yeux. Plus le dopage augmente, plus l'intensité de ces nouvelles transitions augmente, entraînant un changement apparent de coloration (Figure 1.5).



Transparent

Coloré

Figure 1.5: Représentation du phénomène de l'électrochromisme⁽⁸⁾

1.3 Chromisme

La nature rigide de ce type de polymères, combinée aux fortes interactions interchaînes a longtemps été un obstacle à la dissolution dans les solvants organiques communs donc à la mise en œuvre de ces matériaux. L'introduction de groupements latéraux flexibles, comme les chaînes alkyles⁹ et les chaînes oxyéthylène¹⁰ ou encore l'incorporation de fonctions polaires comme les groupements sulfonates⁹ ou les ammoniums quaternaires¹¹, ont permis de contrer ce problème. Ces chaînes latérales induisent une plus grande flexibilité, une plus grande solubilité et rendent les polymères

fusibles. La solubilisation obtenue dans ce cas s'explique par une augmentation des distances entre les chaînes du polymère qui a pour effet de diminuer les forces interchaînes tout en augmentant les interactions favorables entre le polymère et le solvant.

Mis à part les propriétés électrochromes observées chez les matériaux π -conjugués à l'état dopé, certains d'entre eux possèdent des propriétés optiques très intéressantes à l'état neutre. Tel que mentionné auparavant, l'introduction de groupements latéraux flexibles, en plus d'améliorer la solubilité et la fusibilité de ces polymères, a entraîné l'apparition d'un nouveau phénomène qui n'existait pas chez le parent polymère non-substitué, le chromisme. Le chromisme est la propriété de changer de couleur sous l'effet d'un stimulus physique ou chimique. Cette propriété se traduit par une modification du spectre d'absorption UV-visible. Il existe différents types de chromisme tel le thermochromisme¹², le solvatochromisme¹³ et le piezochromisme¹⁴. Le phénomène de chromisme a d'abord été observé sur certains polydiacétylènes¹⁵⁻¹⁹, polysilanes σ -conjugués²⁰⁻²², poly(aryléthynylène)s²³ et polythiophènes^{9,12,24-33} (Figure 1.6, **(1) à (4)**); tous ces polymères étant substitués alors que le parent non-substitué ne présente pas, quant à lui, de chromisme. De plus, selon de la nature des chaînes latérales, d'autres types de chromisme sont apparus par la suite : ionochromisme, photochromisme et même affinitéchromisme chez les poly(aryléthynylène)s²³ et sur de nombreux dérivés du polythiophène. Plus récemment, les poly(alkylbithiazole)s^{34,35}, les poly(alkylbisoxazole)s³⁶, des dérivés du polyfluorène³⁷⁻⁴¹, les poly(3-alkylfuranne)s⁴², ainsi que certains dérivés du polyphénylène^{43,44} (Figure 1.6, **(5) à (9)**) présentent également des effets de chromisme (Figure 1.6).

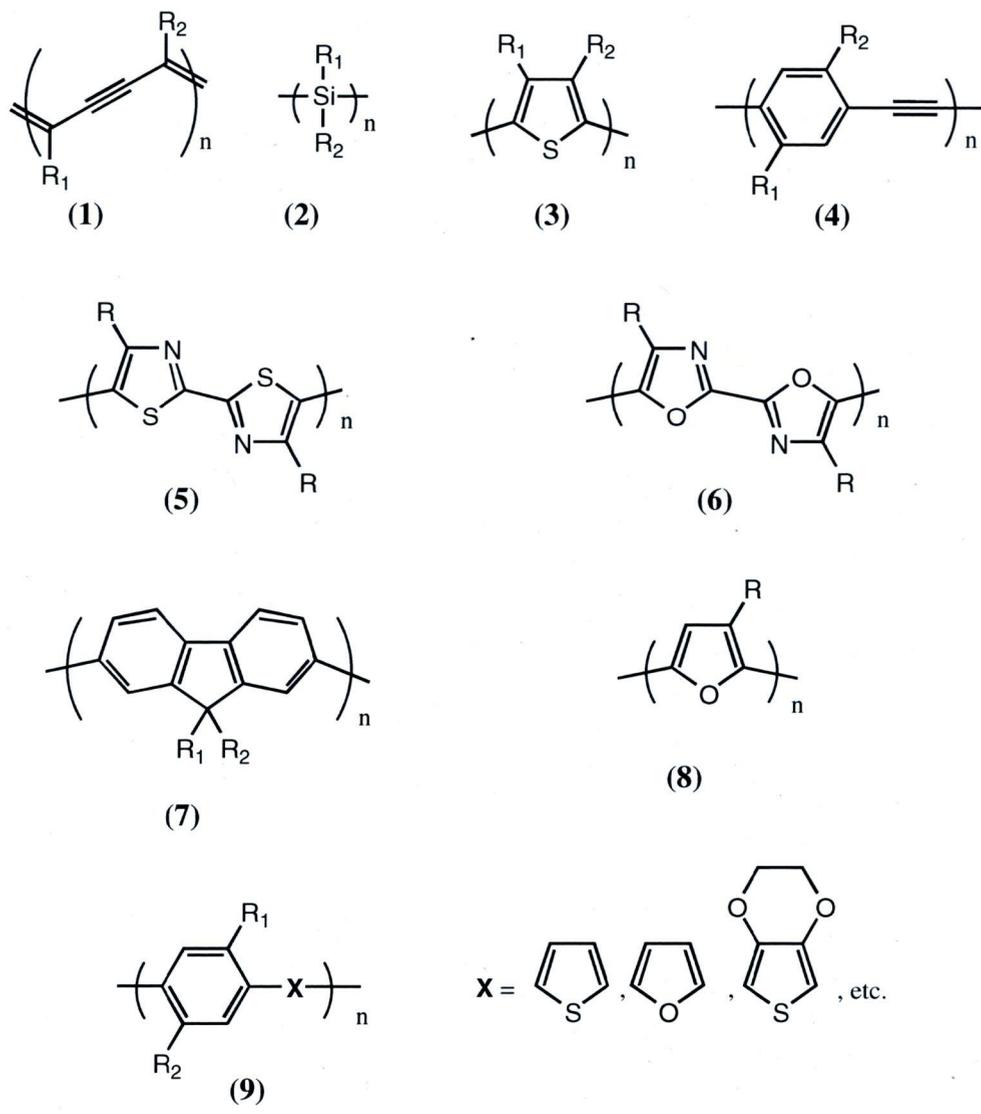


Figure 1.6 : Unités de répétition de différents polymères démontrant des propriétés de chromisme

Le thermochromisme est un phénomène très présent et très fortement étudié chez les polythiophènes. Il fut observé pour la première fois chez le poly(3-héxylthiophène)²⁹. Par la

suite, d'autres poly(3-alkylthiophène)s⁴⁵, poly(3-alkoxy-4-méthylthiophène)s^{12,24,29} et poly(3,3-dialkylthio-2,2'-bithiophène)s^{46,47} présentant cette propriété ont été découverts.

Un exemple de chromisme est illustré sur la Figure 1.7. À température ambiante, le poly[3-oligo(oxyéthylène)-4-méthylthiophène]¹⁰ régiorégulier est dans son état neutre et présente un maximum d'absorption autour de 550 nm avec une structure vibronique fine. En augmentant la température, on observe une disparition progressive de la bande à 550 nm et l'apparition d'une nouvelle bande située vers 420 nm. À 100 °C, seule la bande à 420 nm est présente. Ce déplacement hypsochrome du maximum d'absorption de 550 nm à 420 nm s'accompagne d'un changement de coloration du film de polymère qui passe du violet au jaune. Un point isobestique apparaît vers 460 nm au cours de la transition chromique indiquant la coexistence de deux chromophores différents du polymère.

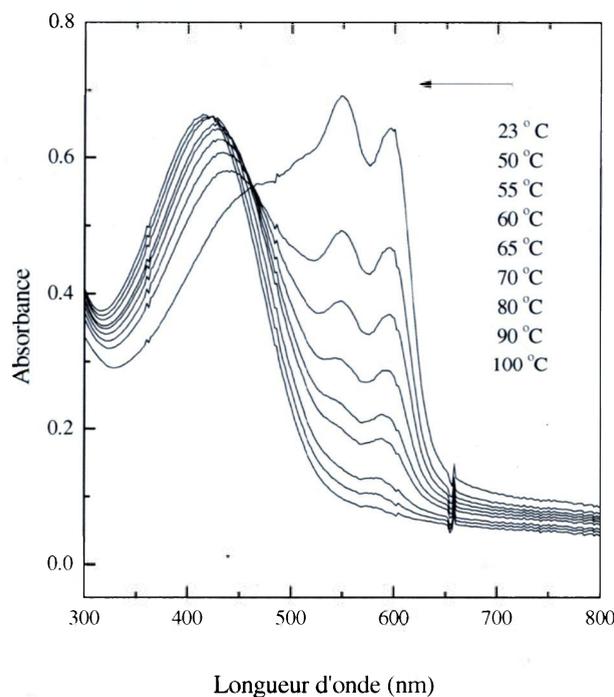


Figure 1.7: Spectre d'absorption UV-visible du poly(3-oligo(oxyéthylène)-4-méthylthiophène) à l'état solide¹⁰

Le déplacement du maximum d'absorption lors du phénomène de chromisme présenté plus haut est lié au recouvrement des électrons π le long du squelette du polymère conjugué. La longueur effective d'une molécule conjuguée linéaire est appelée « longueur de conjugaison ». Lorsque cette longueur de conjugaison est déformée par rapport à un parfait squelette conjugué, par destruction soit de la planarité du squelette ou du motif régulier des liaisons, on observe de façon concomitante un changement dans la longueur d'onde d'absorption de la molécule. On passerait donc, dans le cas du poly[3-oligo(oxyéthylène)-

4-méthylthiophène], d'une forme plane, hautement conjuguée, à une forme non plane (faiblement conjuguée).

Selon un modèle théorique⁹, pour qu'un polymère soit chromique il doit d'abord pouvoir adopter une conformation plane à l'état solide. Puis, suite à différents stimuli physiques ou chimiques, du désordre est créé par les groupements latéraux, ce qui occasionne un mouvement de torsion de la chaîne principale (Figure 1.8) et/ou un changement de distance interchaîne (Figure 1.9).

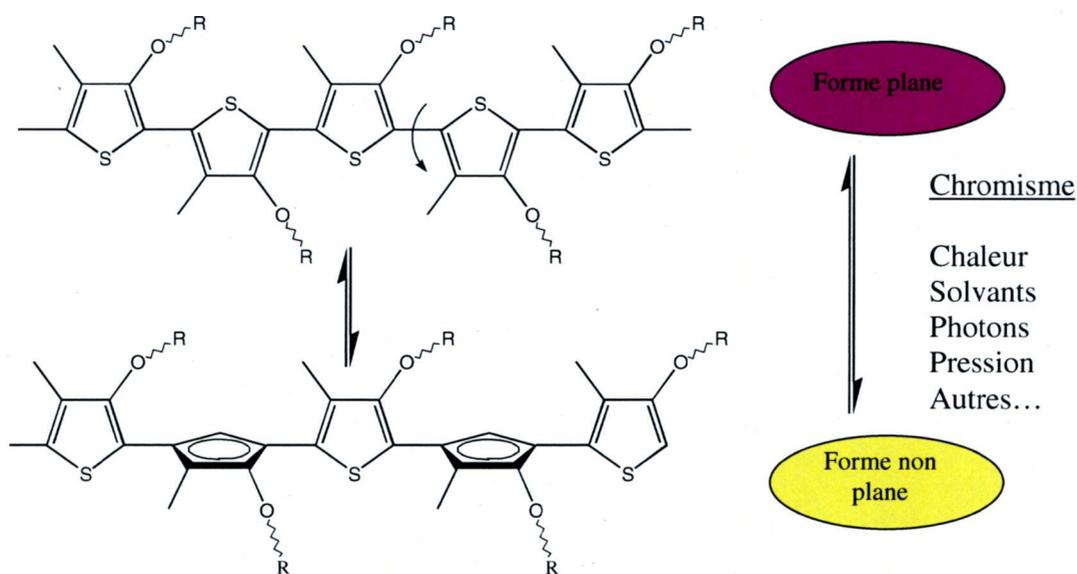


Figure 1.8: Représentation schématique de changements conformationnels observés chez les poly(3-alkoxy-4-méthylthiophène)s expliquant le phénomène du chromisme⁴⁸

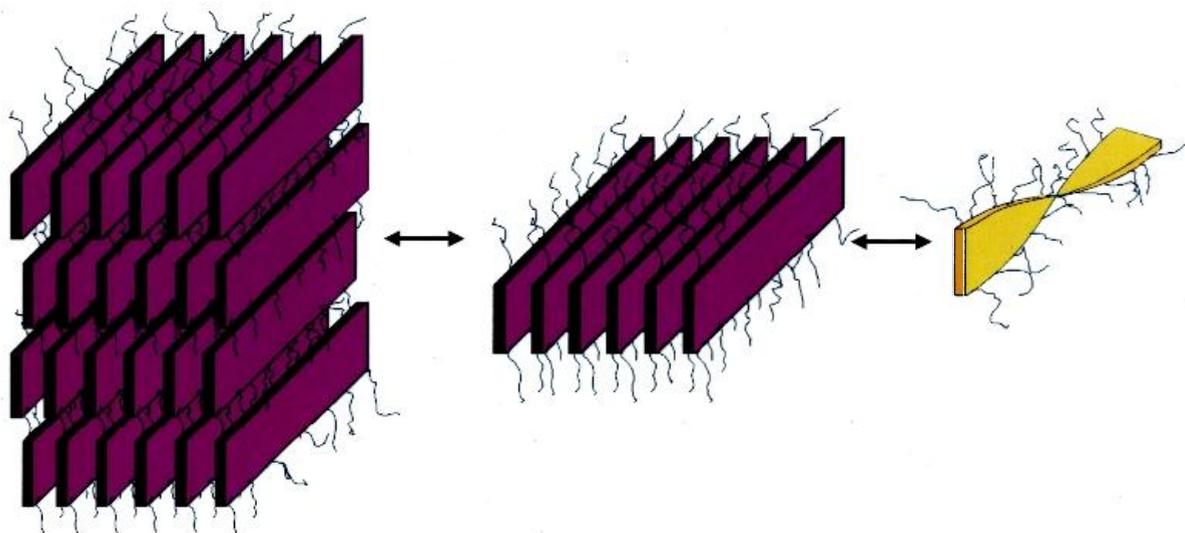


Figure 1.9: Représentation schématique de changements conformationnels intrachaînes⁴⁸

Ces changements conformationnels seraient donc régis par une balance adéquate entre les interactions attractives interchaînes (et/ou les repliements intrachaînes) et les interactions répulsives intrachaînes créées par l'encombrement stérique des groupements latéraux^{41,43}.

En plus de l'importance de l'encombrement stérique généré par les substituants latéraux sur l'apparition du chromisme chez les polythiophènes, il a également été démontré que des patrons de substitution réguliers d'unités thiophène constituaient une condition essentielle à l'apparition du phénomène chromique au sein des dérivés du polythiophène^{28,49}. Les différents patrons de substitution rencontrés chez les dérivés du polythiophène sont représentés à la Figure 1.10. On qualifiera de régiorégulier, un polymère présentant des couplages tête-queue ou possédant une diade symétrique présentant des couplages tête-tête et tête-queue alternés.

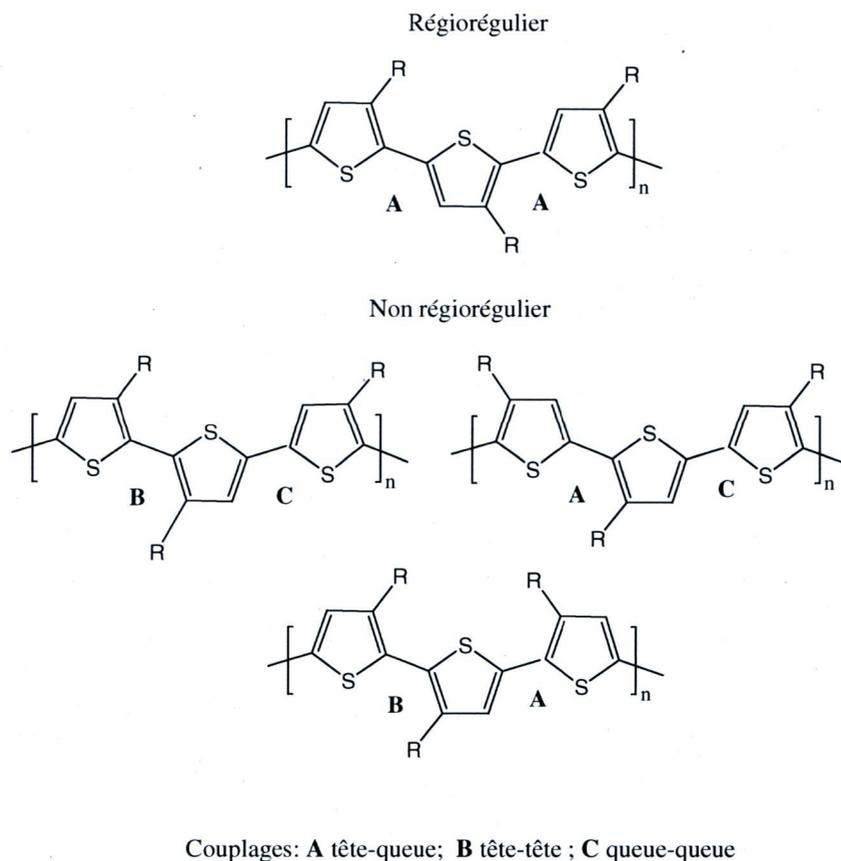


Figure 1.10 : Différents types de couplage de polythiophènes substitués : enchaînements régioréguliers et non-régioréguliers

Pour un polymère régiorégulier, les unités thiophènes adjacentes semblent avoir un effet domino (effet coopératif) les unes sur les autres, induisant une série de défauts délocalisés. Il est donc possible d'observer des séries d'unités planes et non-planes. Pour un polymère ne possédant pas de régularité dans le couplage, le changement de couleur n'est pas perceptible, puisque les défauts sont formés localement. De ce fait, la quantité de séries

non planes est insuffisante pour induire un changement important de la longueur de conjugaison.

1.4 Mécanismes moléculaires

Comme les transitions chromiques se rencontrent dans plusieurs familles de polymères conjugués qui possèdent des structures fondamentalement différentes, il existe un grand débat dans la littérature scientifique quant aux explications sur les mécanismes moléculaires impliqués pendant cette transition. En effet, tout polymère conjugué capable de présenter soit une flexibilité au niveau de sa conformation, soit des interactions interchaînes variables ou encore les deux à la fois est susceptible de présenter du chromisme. Dans tous les cas de chromisme, on observe toujours sur le spectre d'absorption UV-visible un déplacement bathochrome du maximum d'absorption à faibles températures. Toutefois, la controverse entourant le mécanisme de la transition chromique subsiste toujours. Il est difficile de trancher entre une transition conformationnelle du squelette polymère ou alors des interactions interchaînes. En effet, mis à part les changements conformationnels induits par l'encombrement des substituents latéraux, le phénomène de couplage excitonique (i.e., interactions moléculaires) peut être en cause et peut également contribuer aux modifications du spectre UV-visible d'un polymère. Les interactions électroniques attractives interchaînes (et/ou les repliements intrachaînes) sont responsables du phénomène de couplage excitonique et peuvent même, dans certains cas, cacher les effets conformationnels. Ce phénomène d'agrégation peut conduire à deux types principaux de couplage excitonique : les agrégats de type J résultant d'un arrangement

intermoléculaire tête-queue ou les agrégats de type H résultant d'un arrangement intermoléculaire parallèle⁵⁰.

Des études poussées sur des dérivés chromiques du polythiophène tels que poly(3-alkylthiophène)s^{45,51}, des poly(3-alkoxy-4-méthylthiophène)s^{12,24,29}, des poly(3-alkylthiothiophène)s^{52,53} et des poly(3,3-dialkylthio-2,2'-bithiophène)s^{46,47} ont montré que les transitions chromiques seraient gouvernées par un équilibre adéquat entre les interactions stériques répulsives intrachaînes créées par l'encombrement stérique des substituants latéraux et entre les interactions attractives interchaînes. Plus précisément, il a été postulé que les dérivés chromiques du polythiophène peuvent former des assemblages plans ou quasi-plans, comme cela a été observé par spectroscopie des rayons X⁵⁴. Ces assemblages seraient ensuite détruits sous l'action du désordre des chaînes latérales et de la torsion du squelette polythiophène. Dans le processus inverse qui consiste à former des assemblages plans, la transition chromique résulterait probablement d'un processus assisté dans lequel les interactions attractives interchaînes forceraient le polymère à adopter une conformation plus rigide^{55,56}. Il a également été postulé que les transitions chromiques seraient le reflet d'interactions interchaînes (excitons, empilement des plans π) qui s'accompagnent de la formation d'agrégats et ou de microcristaux⁵⁵. Dans tous les cas, on serait en présence d'une conformation plane, hautement conjuguée, dans l'état agrégé et d'une conformation non plane, faiblement conjuguée, lorsque les chaînes de polymère sont plus isolées (faibles interactions interchaînes). Des calculs théoriques sur des composés modèles de polythiophène ont démontré que les molécules chromiques présentaient une conformation non plane en l'absence d'interactions interchaînes (phase gazeuse) et aussi que la barrière d'énergie à franchir pour atteindre la planéité était relativement faible

(moins de 2,3 kcal/mol par unité de répétition). Cette énergie serait compensée par des interactions attractives interchaînes qui seraient au maximum lorsque le polythiophène adopte une conformation plane^{25,55,57}. Récemment, une étude de microscopie à effet tunnel de l'électropolymérisation d'un poly(3-octyl-4-méthylthiophène) a permis de visualiser la conformation de sa chaîne principale⁵⁸. Ses auteurs ont utilisé la technique d'électropolymérisation épitaxiale qui permet de visualiser clairement les connections entre unités de répétition. Les auteurs ont remarqué que ce polymère apparaissait sous forme de points connectés par des nœuds, la torsion des cycles thiophène étant la raison la plus probable pour obtenir ce type de géométrie. Ils déterminent même que la torsion a une périodicité de trois unités thiophène. Cette étude permet donc de penser que différentes conformations de la chaîne principale polythiophène peuvent être obtenues selon leur substitution.

Une autre famille de polymères conjugués chromiques a abondamment été étudiée ces dernières années, celle des poly(phénylèneéthynylène)s (PPEs). Une des caractéristiques les plus intéressantes de ces molécules provient de la communication électronique très efficace qui existe dans leurs structures linéairement conjuguées. Cet effet peut être attribué, au moins en partie, à la symétrie cylindrique de la triple liaison, ce qui permet de maintenir la conjugaison entre groupes phényle adjacents, quelle que soit l'orientation relative de leurs plans aromatiques⁵⁹. Une manifestation intéressante de cette caractéristique structurale est la libre rotation autour de la liaison alcène-aryle qui permet la coexistence et l'équilibre rapide entre une forme coplanaire et une forme légèrement tordue. On peut donc penser que ces changements rotationnels autour de la liaison alcène-aryle pourraient se manifester dans des changements spectraux en spectroscopie

d'absorption et d'émission. En fait, alors que ces changements spectraux sont communément observés en fonction de la concentration, de la fluidité et de la transition de phase, ils sont généralement interprétés en termes de formation d'excimère ou couplage excitonique provenant d'agrégats cofaciaux⁶⁰⁻⁶³. D'un autre côté, le groupe de Bunz et al.⁵⁹ interprète ces changements spectraux en termes de torsion et planarisation du groupe aryle lors de transitions thermochromes de polymères substitués par des groupements alkyles. Différentes études ont été effectuées en solution et à l'état solide. En solution, dans un bon solvant comme le chloroforme, les PPEs substitués de façon symétrique par des groupements alkyles présentent typiquement un large pic d'absorption vers 380 nm. Une addition de non solvant comme le méthanol, induit l'agrégation et l'apparition d'une nouvelle bande bien définie vers 440 nm. Les auteurs attribuent cette apparition d'une nouvelle bande à une planarisation de la chaîne principale⁶⁴⁻⁶⁸, ces bandes étant attribuées dans certains cas à une combinaison de planarisation et formation d'agrégats électroniques à l'état fondamental⁶⁹. En solution dans le THF, ces auteurs suggèrent que, lors d'une augmentation de concentration (pour des concentrations entre 10^{-7} et 10^{-2} M), bien qu'il y ait une augmentation d'espèces agrégées, la redistribution des intensités vibrationnelles observées en spectroscopie d'absorption serait due à de l'agrégation induite par planarisation plutôt que des interactions excitoniques ou des excimères cofaciaux.

Le groupe de Swager a également beaucoup étudié ces molécules pour leur utilité en tant que capteurs⁷⁰. En effet, les PPEs en solution sont très fluorescents et la fluorescence est une technique très utilisée et en pleine expansion dans le domaine des senseurs chimiques. En plus de sa sensibilité inhérente, cette technique offre divers schémas de transduction basés sur des changements d'intensité, de transfert d'énergie, de longueur

d'onde (excitation et émission) et de temps de vie. Comme les performances de ces senseurs dépendent non seulement des propriétés individuelles du polymère utilisé mais aussi de son organisation en film, son groupe a effectué des études en solution et à l'état solide sur des PPEs substitués pour essayer de déterminer les contributions éventuelles de la planarisation du squelette et/ou de l'empilement des chaînes sur les changements spectroscopiques observés lors de la transition chromique. En utilisant des expériences avec des monocouches auto-assemblées ainsi que des cristaux liquides pour faciliter et organiser les interactions dipolaires cofaciales, Swager et al.⁷¹ ont réussi à démontrer les effets d'agrégation sur la photophysique des PPEs en monocouches auto-assemblées ainsi que sur les mésogènes à base de chaînes alkyle. D'après ce groupe, alors qu'il est possible que la plupart des exemples impliquant des changements spectraux décrits dans la littérature soient dus à de la planarisation et de l'agrégation, leur contribution relative demeure matière à débat.

Dans le premier volet de ce projet de doctorat (étude des phénomènes de chromisme), l'objectif est de caractériser deux types de polymères conjugués chromiques modèles structurellement différents, les poly(phénylèneéthynylène)s et les polythiophènes dans le but de mieux comprendre les changements structuraux qui s'effectuent dans la chaîne principale et dans les chaînes latérales lors du phénomène de chromisme. Nous souhaitons, dans ce cadre, déterminer quels types d'interactions, intra et/ou intermoléculaires entrent en jeu lors de la transition chromique et indiquer les contributions relatives de l'empilement des systèmes π entre chaînes principales ou de la planarisation pour faciliter les fortes interactions électroniques interchaînes. Des études de spectroscopie infrarouge et Raman ont été effectuées dans notre groupe, le groupe du Professeur Leclerc, sur le poly(3-(2-

méthyl-1-butoxy)-4-éthylthiophène)⁷². Il a été montré qu'une torsion de la chaîne principale pouvant être induite par une perte d'ordre des chaînes latérales serait impliquée lors du chromisme. En revanche, ces résultats ne prouvent pas que des interactions interchaînes n'interviennent pas. Il ne fait aucun doute que l'organisation des chaînes latérales influence et même qu'elle soit à l'origine des transitions chromiques. Un certain arrangement ou même un assemblage des chaînes latérales semble être affecté par le patron de substitution plus ou moins régulier, ainsi que par l'encombrement stérique des chaînes latérales. La nature intra ou intermoléculaire ainsi que l'organisation dans l'espace des chaînes latérales sont des facteurs qui ne sont pas encore parfaitement connus.

1.5 Modélisation d'un capteur optique à base de polythiophène

La torsion coopérative d'un polymère conjugué régiorégulier par des interactions non covalentes spécifiques entre chaînes latérales et une espèce chimique ouvre la voie au développement de nouveaux biocapteurs affinitéchromes. La détection de l'ADN est devenue très importante dans le domaine de la génétique. Des biocapteurs faciles d'utilisation permettraient aux praticiens de détecter instantanément des maladies génétiques. La détection de certaines molécules, de protéines ou de l'ADN nécessite qu'un transducteur soit attaché à un élément de reconnaissance tel un ligand ou un simple brin d'ADN. La transduction électrochimique ou optique se fait, dans la plupart des cas, par un changement conformationnel du squelette du polymère conjugué résultant de la fonctionnalisation avec une macromolécule ou une cellule. La conformation du polymère

affecte directement les propriétés électroniques et engendre donc des changements dans le spectre d'absorption UV visible, la luminescence, le potentiel redox et la conductivité. La plupart des méthodes actuelles de détection de l'ADN nécessitent la fonctionnalisation de l'ADN avec une sonde fluorescente ou radioactive⁷³. Idéalement, une méthode ne nécessitant pas la fonctionnalisation de l'ADN serait d'une grande utilité.

1.5.1 Propriétés affinitéchromes des polythiophènes

Des études récentes sur des dérivés affinitéchromes et solubles dans l'eau, les 3-amino-polythiophènes⁹⁰, ont révélé qu'en se liant à un double brin d'ADN, ces polymères à la conformation flexible pouvaient être chiralement ordonnés. Ceci a pour effet de modifier leur spectre d'absorption UV visible. Leclerc et al. ont décrit la synthèse d'un dérivé similaire du polythiophène, affinitéchrome, cationique et soluble dans l'eau, le poly[1H-imidazolium,1-méthyl-3[2-[(4-méthyl-3-thiényl)oxy]éthyl] (AH35)⁷⁴. Ce polymère est thermochrome et solvatochrome. Il est, de plus, affinitéchrome, c'est-à-dire que l'on observe un changement de couleur suivant le type de brin d'ADN ajouté. Il est capable de différencier une hybridation spécifique et non spécifique d'oligonucléotides (20-mères) ayant seulement un oligonucléotide de différence (Figure 1.10).

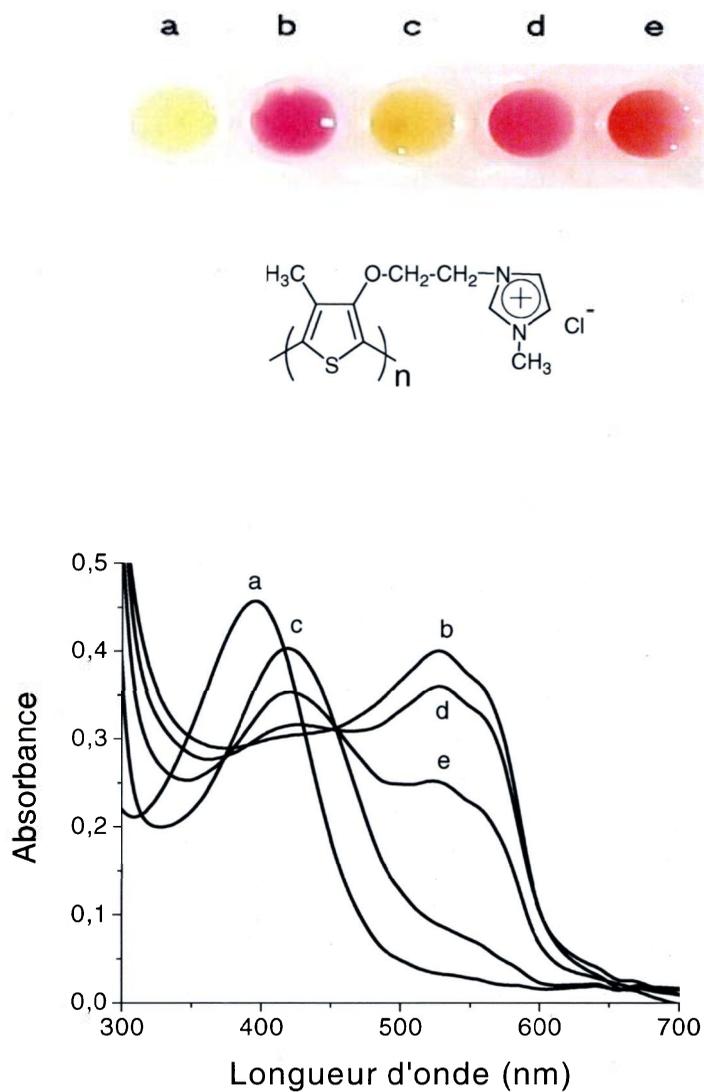


Figure 1.11: Photographies et spectres d'absorption UV-visible de solution $7,9 \times 10^{-5}$ M de a) AH35 seul, b) AH35/X1 duplex, c) AH35/X1/Y1 triplex, d) AH35/X1/Y2 mélange, e) AH35/X1/Y3 mélange, après 5 minutes de mélange à 55°C , dans une solution aqueuse 0,1 M de NaCl. X1: 5' CATGATTGAACCATCCACCA 3'; Y1: 5' TGGTGGATGGTTCAATCATG 3'; Y2: 5' TGGTGGGAAGCTTCAATCATG 3'; Y3: 5' TGGTGGATGCTTCAATCATG 3'.⁷⁴

En effet, la solution de polymère dans l'eau est jaune ($\lambda_{\max} = 400 \text{ nm}$), signe que le polymère est peu conjugué. Lorsqu'un simple brin (sonde) d'ADN chargé négativement est introduit, un complexe binaire se forme et la solution devient rouge ($\lambda_{\max} = 530 \text{ nm}$). Lorsque le brin complémentaire (cible) est ajouté, il y a formation d'un complexe tertiaire dû à l'hybridation des deux brins d'ADN et la solution redevient jaune ($\lambda_{\max} = 420 \text{ nm}$). Si on ajoute une cible ne s'hybridant pas parfaitement avec la sonde, par exemple avec un ou deux défauts, le polymère ne retrouve pas une couleur jaune; dans ce cas, nous observons en absorption UV-visible un mélange des deux conformations. L'étude de ce système a montré que le polythiophène cationique s'accroche préférentiellement à un double brin d'ADN plutôt qu'à un simple brin. Les résultats obtenus par des études de dichroïsme circulaire semblent indiquer que le polymère s'enroule autour du double brin d'ADN (Figure 1.11).

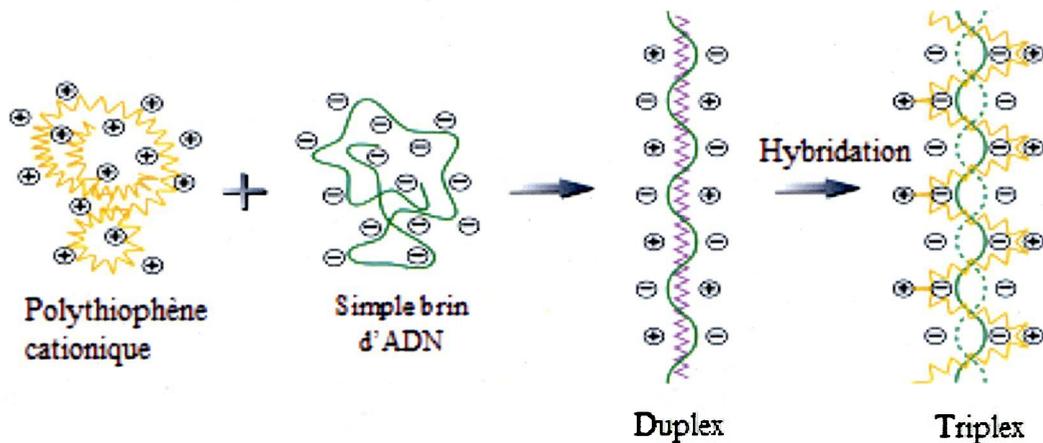


Figure 1.12: Formation d'un duplex et d'un triplex entre un polythiophène cationique et un simple et double brin d'oligonucléotides⁷⁴

L'approche utilisée ici est basée sur des interactions électrostatiques et sur des structures conformationnelles entre l'ADN de chaque système et le polythiophène cationique.

Le deuxième volet du projet de doctorat est donc de déterminer pourquoi le polymère possède une affinité préférentielle pour le double brin d'ADN ainsi que le rôle des différentes bases d'ADN dans les changements spectraux observés en UV-vis pour les différents duplex. Nous avons réalisé pour cela une étude de modélisation moléculaire.

1.5.2 Modélisation moléculaire

Les détails structurels à l'échelle atomique comme la conformation des chaînes polymères et la visualisation de leurs mouvements sont parfois difficiles à obtenir par des techniques expérimentales. Les techniques telles que la diffusion de la lumière, la diffusion de neutrons aux petits angles ou la résonance magnétique nucléaire sont souvent compliquées par des phénomènes physiques comme l'agrégation, les limitations de solubilité, ainsi qu'une interprétation complexe des données. En alternative, les techniques de simulation telles que la mécanique moléculaire se sont révélées être une approche efficace pour visualiser des détails structurels à l'échelle de la molécule et pour déterminer les paramètres caractéristiques⁷⁵⁻⁸⁷. Ces techniques ont été appliquées avec succès à un grand nombre de polymères semi-flexibles⁸¹⁻⁸⁷, ainsi qu'à des polymères rigides tels que les polybenzoxazoles^{79,80} et polyparaphénylènes⁷⁵⁻⁷⁸. Nous essaierons donc à travers une étude en modélisation moléculaire de déterminer le pourquoi de la conformation du polythiophène cationique dans chaque système ainsi que le type d'interactions qui entrent

en jeu pour engendrer une conformation particulière et donc générer des signatures différentes en UV-vis.

La modélisation moléculaire est un terme général qui englobe différentes techniques de graphisme moléculaire et de chimie computationnelle permettant de dessiner, simuler, analyser, calculer et stocker les propriétés des molécules. Toute molécule dessinée doit être minimisée, c'est-à-dire que sa conformation doit être amenée à une position stable. Cette procédure appelée minimisation est un processus itératif dans lequel les coordonnées des atomes sont constamment ajustées jusqu'à amener la molécule à une énergie minimale. La conformation ayant la plus basse énergie est considérée comme la plus stable.

Les méthodes de calculs peuvent se résumer à la chimie quantique («*ab initio*») dans laquelle seuls les électrons sont traités (les noyaux restant fixes), la méthode semi-empirique qui étudie seulement les électrons de valence avec un hamiltonien plus simple qu'en *ab initio* et la mécanique moléculaire qui ne traite pas de l'électronique du système mais utilise les lois de la mécanique newtonienne. La méthode *ab initio* nécessite des puissances de calcul importantes pour des tailles de molécules très faibles (10 atomes). La méthode semi-empirique est en général limitée à une centaine d'atomes. La mécanique moléculaire (MM) représente la forme la plus courante des logiciels commerciaux pour les macromolécules car elle est rapide, fiable et permet d'optimiser des molécules de poids très élevé (macromolécules), avec un temps de calcul raisonnable.

Les méthodes de dynamique moléculaire (DM) sont très utilisées pour obtenir de l'information sur l'évolution temporelle des conformations de protéines ainsi que d'autres macromolécules biologiques⁸⁸⁻⁹¹, mais elles permettent aussi d'obtenir de l'information sur la cinétique et la thermodynamique. Les simulations peuvent fournir des détails précis

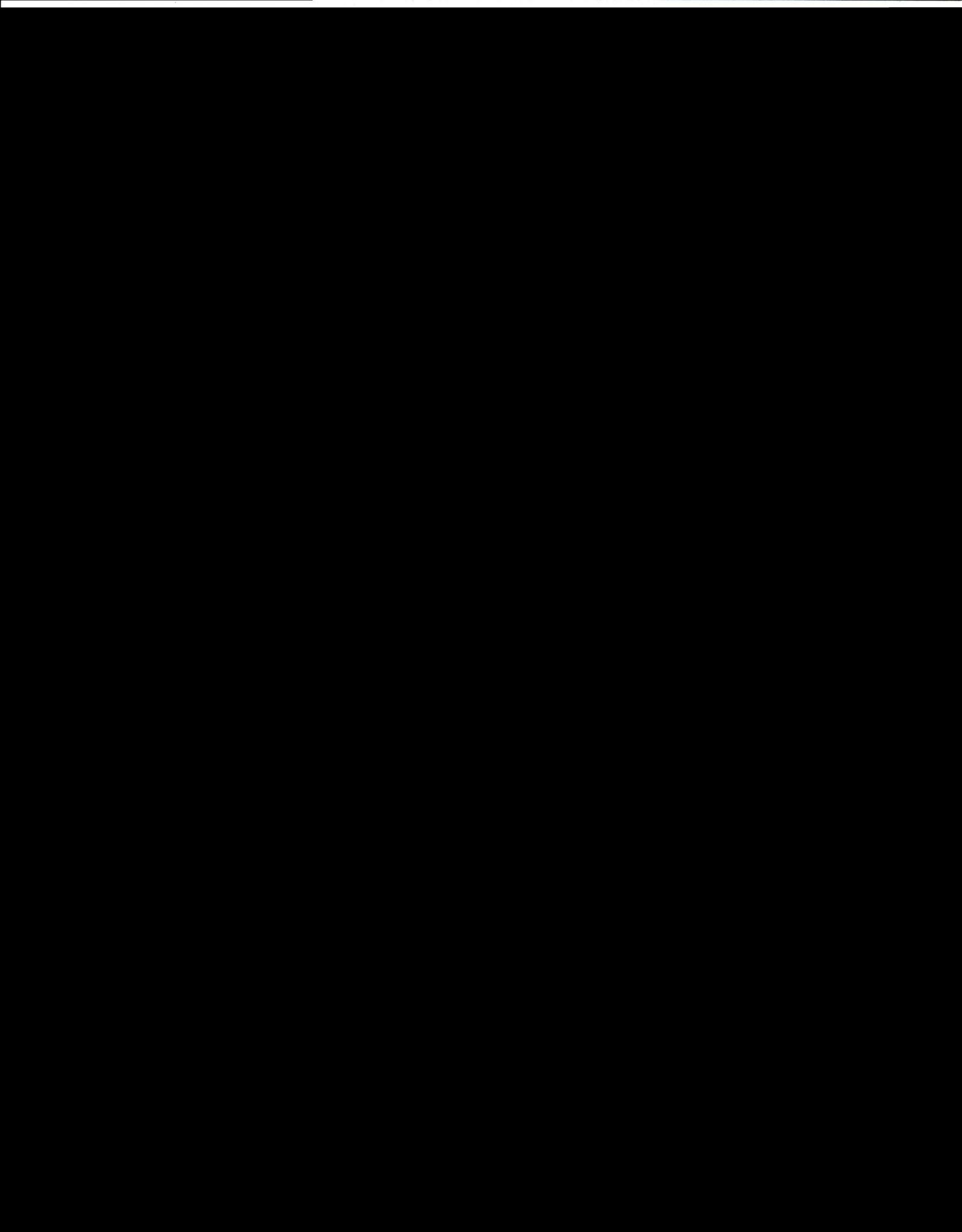
concernant les mouvements de particules individuelles en fonction du temps. Elles peuvent être utilisées pour quantifier les propriétés d'un système à une précision et une échelle de temps sinon inaccessibles et, bien sûr, elles constituent un outil précieux pour étendre notre compréhension des systèmes modèles⁹². À partir des années 70, lorsque les ordinateurs sont devenus plus répandus, les simulations de DM se sont développées pour des systèmes plus complexes, jusqu'à la première simulation d'une protéine^{93,94} en 1976 en utilisant une fonction d'énergie empirique construite à partir d'hypothèses physiques. Les simulations en DM sont maintenant utilisées en routine et sont particulièrement répandues en science des matériaux^{95,96} et en biophysique.

La dynamique moléculaire consiste à étudier la trajectoire d'une molécule en appliquant les lois de la mécanique classique newtonienne, c'est-à-dire à simuler les mouvements atomiques au cours du temps. Ces mouvements correspondent à des vibrations autour d'un minimum ou au passage d'un minimum à un autre minimum d'énergie. Ainsi la dynamique moléculaire permet de s'extraire d'un minimum d'énergie. Chaque atome de la molécule est considéré comme une masse ponctuelle dont le mouvement est déterminé par l'ensemble des forces exercées sur lui par les autres atomes en fonction du temps. Les forces exercées sont considérées comme constantes. La molécule est donc perçue comme une entité dynamique dont les atomes modifient leurs positions spatiales au cours du temps. Au temps t , chaque atome i , de coordonnées x_i, y_i, z_i et de masse m_i subira une accélération a_i telle que : $\vec{F}_i = m_i \cdot \vec{a}_i$. La dynamique moléculaire permet de calculer la force exercée sur chaque atome et fournit différentes informations sur la trajectoire (vitesse et position des atomes pendant un intervalle de temps spécifique, de l'ordre de 1 à 100 ps). La force $F(i)$ qui s'exerce sur un atome i de coordonnées $r(i)$ au temps t est déterminée par dérivation de

la fonction énergie potentielle calculée par mécanique moléculaire : $\vec{F}_i = -\frac{dE(r_1, \dots, r_n)}{dr_i(t)}$.

On peut alors intégrer les équations de mouvement et obtenir une trajectoire de chaque atome en fonction du temps. L'intervalle de temps doit être choisi petit par rapport à la période du mouvement de plus haute fréquence (c'est-à-dire celui de l'hydrogène, 1fs (femtoseconde)) pour éviter des mouvements trop grands, ce qui restreint la simulation à quelques centaines de picosecondes à cause du temps excessif du temps de calcul.

Le dernier volet de cette thèse est une étude en modélisation moléculaire pour améliorer la compréhension des différents phénomènes spectroscopiques observés expérimentalement. On espère obtenir une visualisation différente pour chaque conformation du polymère dans les systèmes pour pouvoir ensuite relier les conformations obtenues par dynamique moléculaire aux valeurs expérimentales d'UV-visible. Différents systèmes seront construits et testés pour rendre les conformations finales les plus probables.



2.1 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton (^1H) ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker AMX 300 MHz (Bruker Biospin Inc., Milton, ON, Canada). Les solvants deutériés usuels comme le chloroforme, l'acétone et l'eau ont été utilisés. Les logiciels XWINNMR, Win-NMR et Spinworks ont été utilisés afin de traiter les différents spectres obtenus.

Les spectres RMN des solides de carbone 13 (^{13}C) en polarisation croisée à l'angle magique (CPMAS) ont été enregistrés à une vitesse de rotation de 10 kHz à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance 300 (Bruker Biospin Inc., Milton, ON, Canada), équipé d'une sonde de rotation à l'angle magique double résonance de 4 mm (Bruker Biospin Inc., Milton, ON, Canada). Les spectres à temps de contact fixe et variable ont été enregistrés à une fréquence de 75 MHz et un découplage des protons de type TPPM⁹⁷ a été appliqué durant l'acquisition. La durée de l'impulsion de 90° était typiquement de 3,5 μs et les spectres ont été enregistrés avec 2000 points, une largeur spectrale de 30,3 kHz et un temps d'acquisition de 0,033 s. Le délai de recyclage était de 3 s. Les calculs de $T_{1\rho}$ ont été effectués à l'aide des expériences de polarisation croisée avec des temps de contact variable de 0,2 à 24 ms. Entre 7000 et 12000 acquisitions ont été nécessaires pour obtenir des spectres avec un rapport signal/bruit satisfaisant. Les déplacements chimiques ont été référencés par rapport au tétraméthylsilane externe. Les spectres ont ensuite été déconvolués avec le logiciel Grams pour s'assurer du nombre de pics par rapport aux spectres en solution. De même la position du pic, sa largeur à mi-hauteur (FWHM), sa

hauteur et son aire normalisée ont été obtenus pour les traitements mathématiques subséquents.

2.1.1 Principe de la polarisation croisée⁹⁸

La sensibilité de l'isotope ^{13}C est inférieure à celle du proton ^1H et le signal des spectres ^{13}C est très faible par rapport à celui des spectres ^1H . De plus, le temps de relaxation spin-réseau en ^{13}C est très long. Cela mène à une augmentation importante du temps d'acquisition pour ce type de noyaux et à une faible sensibilité. En conséquence, une méthode de polarisation croisée (CP) a été élaborée afin d'augmenter la sensibilité et la vitesse d'acquisition des spectres de carbone 13 ou d'autres noyaux de faible rapport gyromagnétique et abondance naturelle. Le principe de la polarisation croisée est basé sur le transfert d'aimantation des protons vers les atomes de carbone. On exploite le fait que, dans les solides, les spins abondants sont proches des spins rares et sont couplés par interaction dipolaire. On excite les spins abondants (^1H), et ensuite l'aimantation de ces spins est transférée aux spins rares (^{13}C) pendant le temps de contact. L'intensité du signal des carbones peut être augmentée théoriquement d'un facteur égal à $\frac{\gamma_{\text{H}}}{\gamma_{\text{C}}} = 4$, où γ est le rapport gyromagnétique. En appliquant un champ de radiofréquence (RF) sur chaque espèce ^1H et ^{13}C , aux deux fréquences de Larmor, il est alors possible d'égaliser les écarts entre les niveaux d'énergie, en ajustant les amplitudes. Cette égalité est la condition de Hartmann-Hahn⁹⁹ : $\omega^{\text{C}} = \gamma_{\text{C}} \cdot B_1^{\text{C}} = \gamma_{\text{H}} \cdot B_1^{\text{H}} = \omega^{\text{H}}$. Lorsque la condition de Hartmann-Hahn est satisfaite, les deux systèmes de spins peuvent échanger leur aimantation.

L'expérience consiste en plusieurs étapes (Figure 2.1). À la première étape (a) (Figure 2.1) de polarisation croisée, une impulsion de 90° bascule l'aimantation des spins ^1H dans le plan transverse. Une longue impulsion de verrouillage de spin (*spin-lock*) B_1^{H} est appliquée immédiatement après, déphasée de 90° par rapport à la première impulsion. Les spins ^1H se trouvent alors "verrouillés" le long de B_1^{H} (d'où le terme de *spin-lock*), c'est-à-dire que l'aimantation ^1H initiale va se maintenir selon le même axe.

À la seconde étape (b) (Figure 2.1), un champ RF est appliqué sur le carbone ^{13}C (impulsion de contact), qui satisfait la condition de Hartmann-Hahn. Pendant ce temps, l'aimantation est échangée entre noyaux ^1H et ^{13}C . Ce transfert de polarisation est possible via les interactions hétéronucléaires dipôle-dipôle (les noyaux ^1H sont verrouillés avec un champ RF, B_1^{H} , alors que les noyaux ^{13}C sont irradiés avec un champ magnétique $B_1^{13\text{C}} = 4 \cdot B_1^{\text{H}}$ de telle sorte qu'ils ont la même fréquence de précession). À la dernière étape (c) (Figure 2.1), on fait l'enregistrement du *Free Induction Decay* (FID) de l'atome de carbone avec le découplage dipolaire des protons.

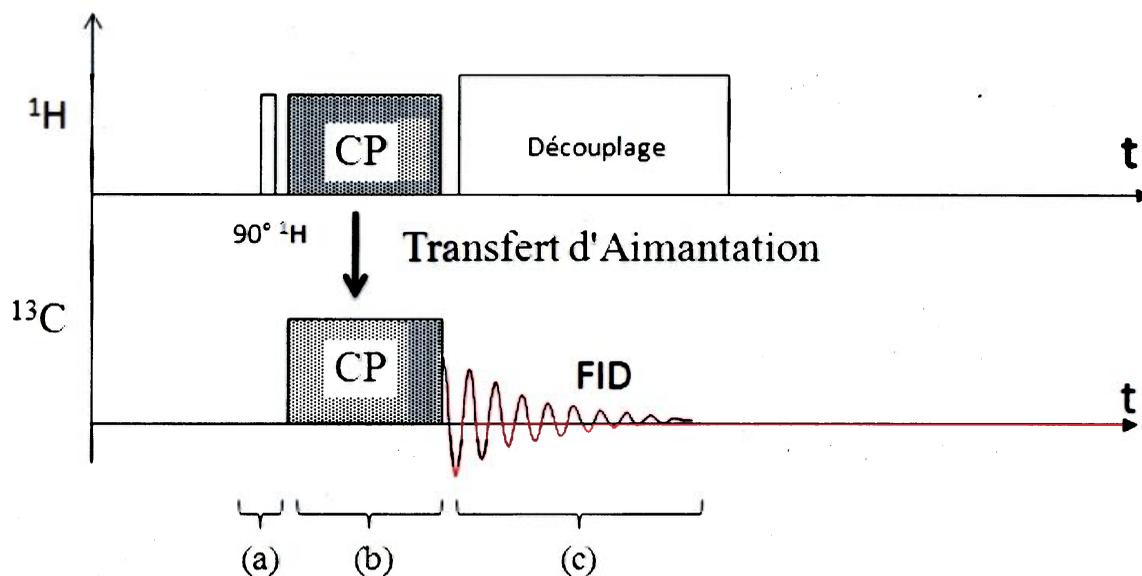


Figure 2.1 : Représentation schématique de la séquence de polarisation croisée (CP)

La rotation à l'angle magique (MAS)¹⁰⁰ permet de moyennner l'interaction dipolaire et supprime les composantes anisotropes du tenseur de déplacement chimique de sorte que seule une raie fine unique correspondant au déplacement chimique isotrope est alors présente. Le principe de la technique de rotation à l'angle magique de l'échantillon consiste à rendre nul le terme anisotrope ($3 \cdot \cos^2 \theta - 1$) en imposant à l'échantillon une rotation mécanique "rapide" autour d'un axe incliné à l'angle $\theta = 54^\circ 44'$ par rapport au champ B_0 .

Le transfert de l'aimantation entre le proton et le carbone se passe dans la partie (b) de la Figure 2.1. L'équation qui gouverne la variation de l'aimantation du ^{13}C est :

$$M_z \equiv M_0 \frac{\exp\left(-t/T_{1\rho}\right) - \exp\left(-t/T_{CH}\right)}{1 - \left(T_{CH}/T_{1\rho}\right)} \quad (\text{Eq. 2.1})$$

où M_0 est l'aimantation initiale du proton, $T_{1\rho}$ le temps de relaxation spin-réseau (longitudinal) dans le référentiel tournant des noyaux ^1H sous la condition de Hartmann-Hahn et T_{CH} est le temps de transfert d'aimantation du noyau ^1H au noyau ^{13}C . La variation de la polarisation $P(t) = M_z(t)/M_0$ avec le temps de contact est donc déterminée par les deux exponentielles : une exponentielle croissante paramétrée par T_{CH} et une exponentielle décroissante paramétrée par $T_{1\rho}$ (Figure 2.2).

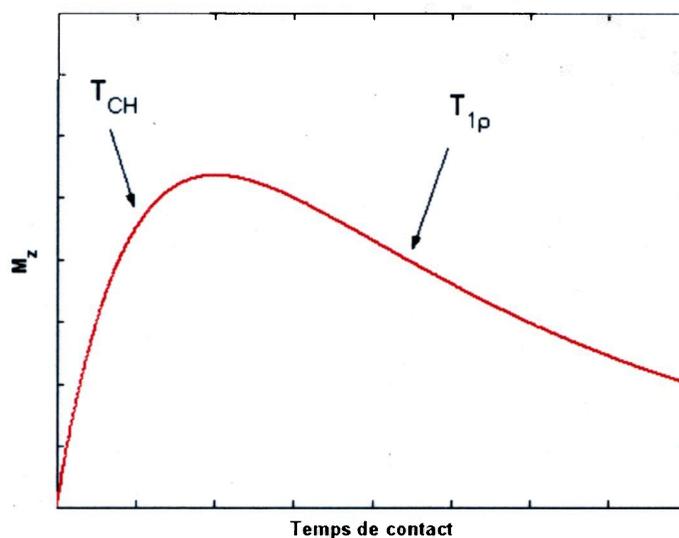


Figure 2.2 : Intensité d'aimantation d'un noyau ^{13}C en fonction de la durée du temps de contact

2.2 Chromatographie d'exclusion stérique

La chromatographie d'exclusion stérique a été utilisée pour la détermination de la masse molaire moyenne en nombre (M_n) et en poids (M_p) ainsi que l'indice de polymolécularité (M_p/M_n) de tous les polymères synthésés. Le système utilisé était composé d'une pompe de modèle HPLC Waters 510, de deux colonnes disposées en série d'ultrastyragel (plage de séparation entre 0-40000) et de deux détecteurs (ultra-violet Waters 424 et réfractomètre différentiel Waters 410), le tout maintenu à la température ambiante. Les solutions de polymère, utilisées lors des injections, sont de concentration de 1 mg de polymère par millilitre de solvant (THF de grade spectroscopique). Le solvant

d'élution utilisé était le THF (de grade spectroscopique) préalablement filtré avec un filtre de porosité de 0,45 μm en nylon. Avant l'injection, toutes les solutions sont également filtrées sur un filtre de porosité de 0,45 μm en nylon. Les masses molaires moyennes en nombre et en poids ont été calculées à partir d'une méthode comparative suite à la préparation d'une courbe d'étalonnage obtenue grâce à des étalons de polystyrène monomoléculaires (Shodex Co.).

2.3 Voltampérométrie cyclique

L'électropolymérisation du monomère 3-(2-méthyl-1-butoxy)-4-méthylthiophène a été réalisée par voltamétrie cyclique à l'aide d'un potentiostat de marque Solartron (modèle 1287). Les expériences ont été effectuées avec une solution électrolyte de tétrabutylammonium tétrafluoroborate 10^{-1} M dans l'acétonitrile anhydre à température ambiante. Une cellule électrochimique à trois électrodes a été utilisée : une électrode de référence Ag/AgNO₃ (0,01M AgNO₃/CH₃CN), une électrode de travail et une contre-électrode en platine. La concentration du monomère dans l'électrolyte était de 0,1 M. Des balayages successifs de potentiel allant de -0,15 V à 1,00 V avec une vitesse de balayage de 100 mV/sec ont été effectués.

2.4 Spectroscopie infrarouge

Les mesures de spectres infrarouges (IR) ont été enregistrées à l'aide d'un appareil de type Nicolet Magma 560 avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les échantillons sont déposés sous forme de films minces sur des pastilles de NaCl pour les expériences ex-situ ou BaF₂ pour les expériences in-situ.

2.5 Spectroscopie Raman

Les mesures de spectres Raman ont été effectuées sur un spectrophotomètre Jobin-Yvon T64000 connecté à un détecteur CCD dans le visible. L'excitation était effectuée à 676,4 nm. Les spectres Raman ont été enregistrés avec un spectromètre RFS 100 Bruker (longueur d'onde d'excitation = 1064 nm). Les expériences in-situ ont été effectuées en augmentant la température par paliers de 10 °C entre 30 °C et 200 °C.

2.6 Spectroscopie UV-visible

Les spectres d'absorption UV-visible des matériaux étudiés ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Hewlett-Packard (modèle 8452A). Les cellules utilisées pour l'enregistrement des spectres d'absorbance en solution et à l'état solide sont des cuvettes de quartz (SiO₂) de 1 cm de parcours optique. Le chloroforme et le THF de grade spectroscopique sont les principaux solvants qui ont été utilisés lors de ces mesures. Pour

les analyses à l'état solide, un mince film de polymère est déposé par évaporation sur l'une des faces de la cellule de quartz à partir d'une solution de concentration approximative d'un milligramme de matériau par millilitre de solvant approprié.

2.6.1 Thermochromisme

Les spectres d'absorption UV-visible des polymères à l'état solide ont été enregistrés en fonction de la température sur le spectrophotomètre Hewlett-Packard décrit ci-dessus avec quelques changements : le support à cellule fourni par Hewlett-Packard a été remplacé par un bloc d'aluminium adéquatement percé permettant ainsi l'enregistrement des spectres. Le bloc d'aluminium est relié à des éléments chauffants qui permettent de chauffer adéquatement la cellule sur laquelle repose le film polymère. La température peut être facilement contrôlée à l'aide d'un dispositif électronique permettant de chauffer jusqu'à 275 °C. La lecture de la température notée lors de l'enregistrement des spectres d'absorption UV-visible a été effectuée grâce à l'utilisation d'un thermocouple directement relié au bloc métallique avec une précision de ± 2 °C. Pour ces études, une plage de température variant entre 30-200 °C a été utilisée.

2.6.2 Solvatochromisme

Des études de solvatochromisme ont été effectuées sur tous les polymères. Par l'addition d'un non solvant (méthanol) à une solution de polymère dans le chloroforme (bon solvant), on induit l'aggregation des chaînes polymères entre elles et finalement la précipitation. Des solutions de pourcentages croissants de non solvant (de 0 à 100 % de non solvant) ont été utilisées.

2.7 Diffraction des rayons X

Les analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre Siemens-Bruker utilisant la radiation au cuivre monochromatique ($K\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$). L'instrument consiste en un générateur Kristalloflex 760, trois goniomètres circulaires et un détecteur HiStar, équipé du logiciel GADDS. La puissance d'opération est de 40 kV, 40 mA et le diamètre du collimateur 0,8 mm. Les échantillons sont insérés dans un capillaire de 1,0 mm de diamètre constitué de verre fin (0,01 mm). La température de l'échantillon est contrôlée par une plaque chauffante de type HCS4000 Instec équipée d'un contrôleur STC200D.

2.8 Modélisation moléculaire

La modélisation moléculaire des polymères, (mécanique moléculaire, dynamique moléculaire et analyses conformationnelles) a été effectuée avec le logiciel Insight-Discover (Accelrys Inc. San Diego, CA, USA) sur un superordinateur Silicon Graphics Origin 2000. Des modèles de la chaîne polymère, de l'ADN simple et double brin, ont été construits et plusieurs champs de force ont été testés : ESFF, AMBER et PCFF.

La plupart des calculs ont été effectués avec le champ de force PCFF, développé par Sun et al.¹⁰¹⁻¹⁰⁴. Ce champ de force a été choisi car il a été développé pour simuler des molécules organiques, des monomères et des polymères. Il a été paramétré pour une large classe de molécules organiques incluant H, C, O, S, P, F, Cl et Br, ce qui permet de l'appliquer à des polymères biologiques et synthétiques. Il donne aussi de bonnes géométries à divers systèmes polymériques et peut être utilisé pour calculer et minimiser l'énergie de systèmes monomériques et polymères. Le champ de force PCFF calcule la fonction d'énergie potentielle (E_{totale}) qui comprend les énergies d'interactions entre atomes liés (E_b) et non liés (E_{nb}). Les termes d'énergies incluent l'énergie d'étirement de liaison (E_s), l'énergie de flexion d'angle (E_a), l'énergie de torsion (E_t), les énergies d'inversion (E_i) et les termes d'énergie entre atomes non liés sont constitués des interactions van der Waals (E_{VDW}) et des interactions électrostatiques (coulombiques) (E_q). Le potentiel Mie 6-12¹⁰⁵, souvent mentionné dans la littérature comme le potentiel Lennard-Jones 6-12 ($E_{VDW} = A/r^{12} - B/r^6$), est utilisé pour calculer les interactions de van der Waals. Les paramètres A et B représentent les interactions d'attraction ($-B/r^6$) et de répulsion (A/r^{12}) entre des atomes séparés par une distance r. La distribution de charge utilisée pour calculer

les interactions coulombiques (électrostatiques) dans le système moléculaire est obtenue avec la méthode d'équilibration de charge décrite par Rappe et Goddard¹⁰⁶.

La chaîne polymère a été construite avec un degré de polymérisation de 20, ce qui correspond à la longueur moyenne du polymère synthétisé expérimentalement. La conformation initiale était plane, avec un angle dièdre de 180° entre chaque unité de répétition. La chaîne polymère finale minimisée a un squelette plan avec des chaînes latérales pointant en haut et en bas à chaque unité. Il est connu que, pour des polythiophènes avec ce type de substitution, les unités de répétition polymérisent de façon régiorégulière tête-à-queue^{24,107}. Les simples et doubles brins d'ADN ont été construits avec 20 paires de base par brin en utilisant le module «Biopolymer» et en choisissant l'ADN de forme B et les paramètres standards pour l'hélice. Trois simples brins différents ont été construits, un avec la séquence correspondante à la partie codante de la levure *Candida Albicans*, (5'-CATGATTGAACCATCCACCA-3'), un composé uniquement de thymine (5'-TTTTTTTTTTTTTTTTTTTT-3') (polyT) et le dernier composé uniquement de cytosine (5'-CCCCCCCCCCCCCCCCCCCC-3') (polyC).

Les conformations des systèmes moléculaires initiaux du polymère et de l'ADN ont été modifiées par une procédure de minimisation d'énergie en utilisant la méthode «Conjugated Gradient» (Polak-Ribière), le critère de réussite de la minimisation (la convergence) est obtenu avec un maximum de dérivation de 0,0009.

Avant toute dynamique des systèmes complexes, chaque molécule, simple brin d'ADN, double brin et le polymère ont été minimisés séparément plusieurs fois. Ensuite, selon le système, un simple brin d'ADN et le polymère ou un double brin d'ADN et le polymère, ont été placés, à la main, sur l'écran, le plus proche possible, mais sans se

toucher. Environ dix positionnements initiaux ont été testés pour chaque système. Ils ont ensuite été soumis à des calculs de dynamique moléculaire dans le vide pour 300 ps et chaque système a généré la même conformation finale pour tous les positionnements initiaux différents.

Les simulations de dynamique moléculaire sont effectuées à 328 K, dans un système NVT (nombre constant de molécules, volume constant et température constante). Le temps de simulation des dynamiques moléculaires est de 300 ps avec un pas de 0,25 fs.

CHAPITRE 3

ÉTUDES STRUCTURALES DE LA TRANSITION CHROMIQUE CHEZ LES POLYTHIOPHÈNES

3.1 Introduction

L'introduction de chaînes latérales flexibles chez certains polythiophènes pour augmenter la solubilité de ce type de polymère a engendré l'apparition d'une nouvelle propriété, le thermochromisme. Le thermochromisme a souvent été décrit comme une transition conformationnelle du squelette conjugué sous l'effet de la température. En effet, il existe une forte corrélation entre la structure électronique des polymères conjugués et la conformation de la chaîne principale, toute modification de cette dernière engendrant un changement de la longueur effective de conjugaison associé à une modification du spectre d'absorption. Cependant, on peut également penser que ces phénomènes chromiques peuvent aussi partiellement (ou complètement) refléter une dépendance des interactions interchaînes vis-à-vis de la température qui accompagnent la formation (ou désagrégation) de petits agrégats ou microcristallites. Récemment, de nombreuses études ont été dévolues à l'analyse de la contribution relative de l'agrégation de ces chromophores et/ou de la planarisation sur les propriétés optiques de ces polymères conjugués chromiques^{43,55,56,59,65,71,72,108-110}. Parmi ces études, une série d'analyses sur des composés modèles d'oligothiophène et de polythiophène ont montré que les changements conformationnels observés dans ces matériaux organiques sont principalement dus à des changements conformationnels^{72,109,111}. Ces observations supportent un modèle qui explique le chromisme chez les polythiophènes comme la formation d'assemblées planes qui sont détruites par une torsion de la chaîne principale, accompagnée et/ou initiée par une augmentation du désordre dans les chaînes latérales. Cependant, ces résultats ne peuvent

pas conclure quant à la présence ou l'absence d'interactions interchaînes durant le phénomène de chromisme.

En parallèle, la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) est devenue une méthode analytique importante dans la caractérisation de la conformation des polymères, à la fois en solution et à l'état solide. En particulier, elle peut fournir de l'information sur la structure et la dynamique des polymères sur une large gamme de taille et d'échelle de temps^{112,113}. Par exemple, la RMN du carbone 13 (RMN ¹³C) a permis d'étudier la dynamique locale des polymères et le temps de relaxation spin-réseau est connu comme étant un paramètre expérimental important pour sonder les processus dynamiques des polymères. En étudiant la relaxation du noyau dans différents environnements, il est possible d'obtenir une idée détaillée des mouvements de chaînes qui ont lieu dans les différentes parties du polymère. Dans cette étude, en plus de techniques spectroscopiques standards comme la spectroscopie d'infrarouge, la spectroscopie Raman, la spectroscopie d'absorption UV, la diffraction de rayons X, nous souhaitons présenter une étude plus détaillée en RMN ¹³C d'un polythiophène regiorégulier chromique, le poly(3-(2-méthyl-1-butoxy)-4-méthylthiophène) (PMBMT). Ce polymère peut être obtenu dans une forme très conjuguée (de couleur rouge) ou moins conjuguée (jaune) selon la préparation du film. Ceci devrait nous permettre d'obtenir une meilleure compréhension des mécanismes moléculaires impliqués dans la transition chromique des polythiophènes. Dans la première partie, nous tenterons de clarifier la transition thermochrome à l'état solide sur la base des déplacements chimiques et des variations de largeur à mi-hauteur. La deuxième partie se concentre sur l'étude des mouvements de chaîne impliqués dans la transition en utilisant des études en temps de contact et des mesures de temps de relaxation.

3.2 Synthèses

3.2.1 Matériel

Tous les réactifs organiques de départ ont été obtenus de Aldrich Co., Sigma ou Alfa Aesar Co. Ils ont été utilisés sans purification supplémentaire. Les solvants utilisés pour effectuer les réactions ont été distillés sous atmosphère inerte en utilisant un agent asséchant adéquat.

3.2.2 Synthèse du poly(3-(2-méthyl-1-butoxy)-4-méthylthiophène)

Le schéma synthétique du poly(3-(2-méthyl-1-butoxy)-4-méthylthiophène) est représenté à la Figure 3.1.

3.2.2.1 Synthèse du 3-(2-méthyl-1-butoxy)-4-méthylthiophène

La synthèse du 3-(2-méthyl-1-butoxy)-4-méthylthiophène consiste en une substitution aromatique nucléophile. Elle a été réalisée selon la procédure décrite par Leclerc et coll.¹¹⁴.

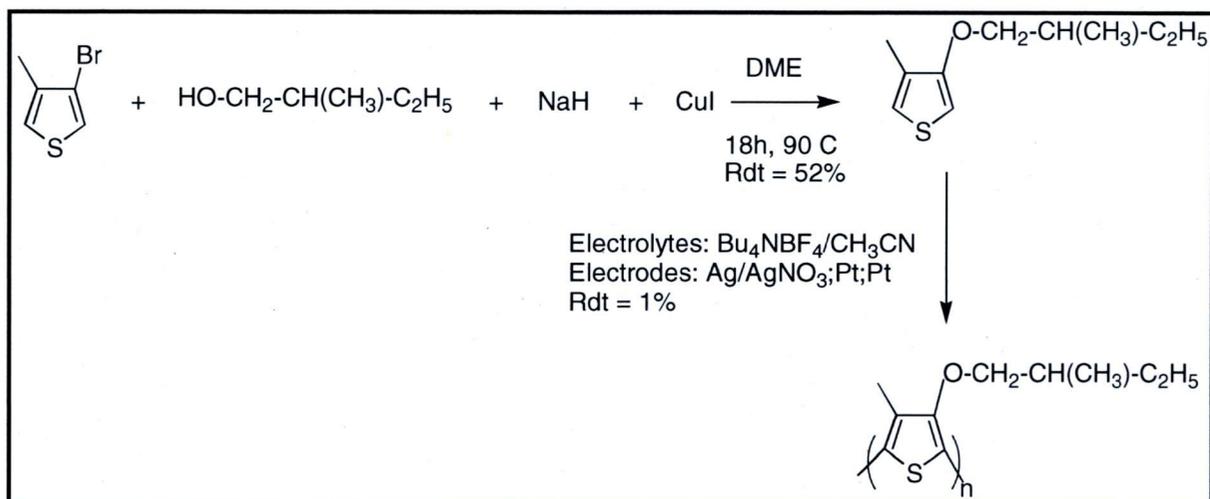


Figure 3.1: Schéma de synthèse du poly(3-(2-méthyl-1-butoxy)-4-méthylthiophène)

Pour ce faire, sous agitation et atmosphère d'argon, un mélange de NaH (1,08 g; 0,045 mol) et DME (Éthylène glycol diméthyl éther) (17 mL; 0,19 mol) est additionné goutte à goutte au 2-méthylbutanol (3,24 g; 0,037 mol). Après réaction totale du sodium, le 3-bromo-4-méthylthiophène (5 g; 0,028 mol) et l'iodure de cuivre (I) (3,73 g; 0,7 mol) sont ajoutés au milieu réactionnel et le mélange est chauffé à 90 °C pendant 15 heures. À la fin de la réaction, la solution est refroidie, puis filtrée sur Büchner et lavée à l'éther diéthylique. Le filtrat est extrait à l'éther diéthylique et les phases organiques résultantes séchées sur MgSO₄, filtrées et évaporées. Le produit final est purifié par chromatographie sur gel de silice avec de l'hexanes et une huile jaune est obtenue avec un rendement de 52%.

R_f: 0,49

RMN ¹H: (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm): 0,95 (m, 6H); 1,45 (m, 2H); 1,86 (m, 1H); 2,10 (s, 3H); 3,78 (m, 2H); 6,12 (s, 1H); 6,81 (s, 1H).

RMN ¹³C: (CDCl₃, 75 MHz) δ (ppm): 11,63; 12,91; 16,82; 26,42; 34,97; 74,96; 95,94; 119,87; 129,58; 156,61.

3.2.2.2 Synthèse du poly(3-(2-méthyl-1-butoxy)-4-méthylthiophène) par polymérisation électrochimique

La polymérisation électrochimique du 3-(2-méthyl-1-butoxy)-4-méthylthiophène a été réalisée par voltamétrie cyclique. Les voltammogrammes obtenus lors de l'électropolymérisation sont représentés à la Figure 3.2.

Pour ce faire, une solution de 0,1M de 3-(2-méthyl-1-butoxy)-4-méthylthiophène dans 0,1M Bu₄NBF₄/CH₃CN est introduite dans une cellule à trois électrodes : une électrode de référence Ag/AgNO₃ (0,01M AgNO₃/CH₃CN), une électrode de travail et une contre électrode en platine. Des balayages successifs de potentiel allant de -0,15 V à 1,00 V avec une vitesse de balayage de 100 mV/sec ont été effectués conduisant à la formation d'un film de polymère à l'état neutre. Le film de poly(3-(2-méthyl-1-butoxy)-4-méthylthiophène) ainsi obtenu à la fin de l'électropolymérisation est rincé successivement à l'acétonitrile et l'acétone. Le rendement de l'électropolymérisation est de l'ordre de 1%.

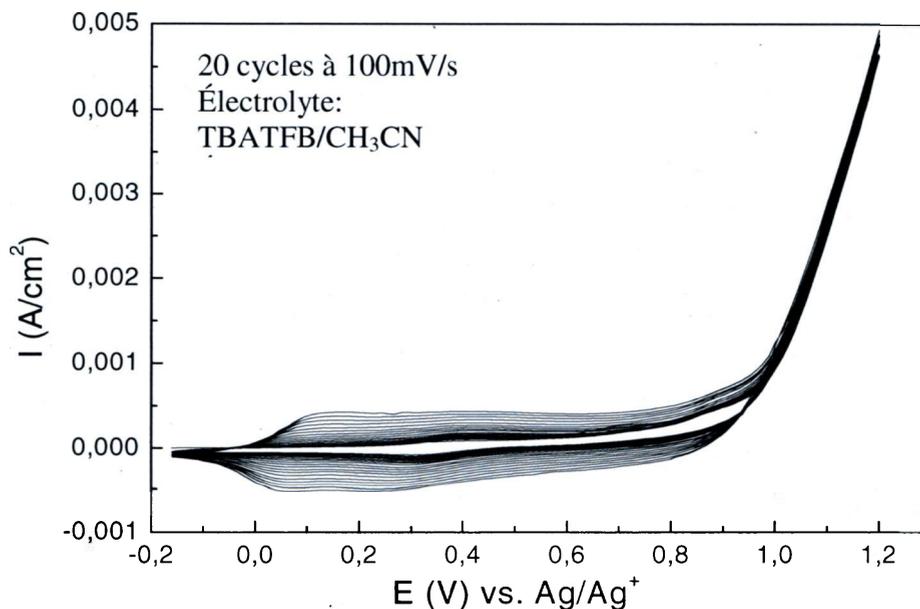


Figure 3.2: Polymérisation électrochimique du poly(3-(2-méthyl-1-butoxy)-4-méthylthiophène)

3.3 Résultats expérimentaux

3.3.1 Spectroscopie d'absorption UV-visible

Comme il a été montré dans une publication antérieure¹¹⁵, à température ambiante, un film de poly(3-(2-méthyl-1-butoxy)-4-méthylthiophène) régiorégulier provenant d'une solution de chloroforme est jaune. Son maximum d'absorption se situe vers 386 nm, ce principal maximum d'absorption est attribué à une transition π - π^* du squelette polythiophène. Après l'avoir lavé à l'acétone, il devient rouge et présente un maximum d'absorption à 501 nm avec des bandes vibroniques à 537 et 582 nm (voir Figure 3.3). La

présence de ces bandes vibroniques indique une régularité dans le mode de couplage des unités de répétition du PMBMT au cours de la polymérisation. Ces valeurs élevées de longueurs d'onde d'absorption sont caractéristiques des dérivés du polythiophène se trouvant dans une conformation telle que les chaînes principales sont planes, permettant ainsi un bon recouvrement des orbitales π et par conséquent une excellente conjugaison au niveau macromoléculaire.

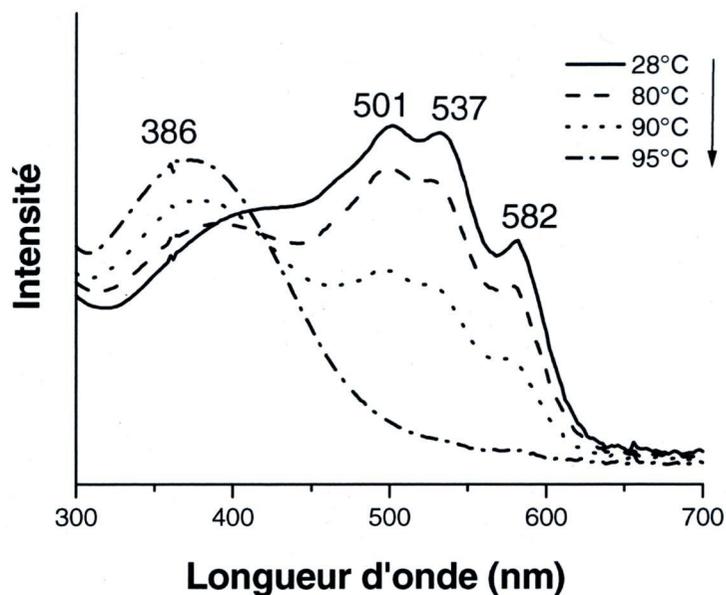


Figure 3.3: Spectres d'absorption UV-visible du poly(3-(2-méthyl-1-butoxy)-4-méthylthiophène) à l'état solide

En chauffant, l'intensité des bandes à 501, 537 et 582 nm diminue, pendant que celle de la bande à 386 nm augmente. À 95 °C, la conversion est complète. En refroidissant, il

n'y a plus de changement dans les spectres, le polymère ne retourne pas à son état original, la transition est irréversible.

3.3.2 Diffraction des rayons X et analyse enthalpique différentielle

Pour obtenir plus d'informations sur la transition chromique à l'état solide, des analyses de diffraction des rayons X ainsi qu'une analyse enthalpique différentielle à différentes températures ont été pratiquées (voir Figure 3.4 pour les rayons X). À température ambiante, le patron de diffraction de la forme *rouge* du PMBMT possède un pic à $2\theta = 6,5^\circ$, qui correspond à une distance lamellaire de $14,25 \text{ \AA}$. En chauffant, l'intensité du pic diminue et au-dessus de 105°C , le matériau apparaît comme majoritairement désordonné. Cette diminution de l'intensité du pic à $2\theta = 6,5^\circ$ sans apparition d'autres pics représentatifs en chauffant, permet de penser qu'on n'observe pas l'apparition d'un autre réarrangement moléculaire au sein du matériau lors de la transition chromique, mais plutôt une augmentation générale du désordre des chaînes.

L'analyse enthalpique différentielle montre que le PMBMT présente une transition vitreuse autour de 50°C , ce qui lui confère un état vitreux à température ambiante avec un mouvement limité du squelette.

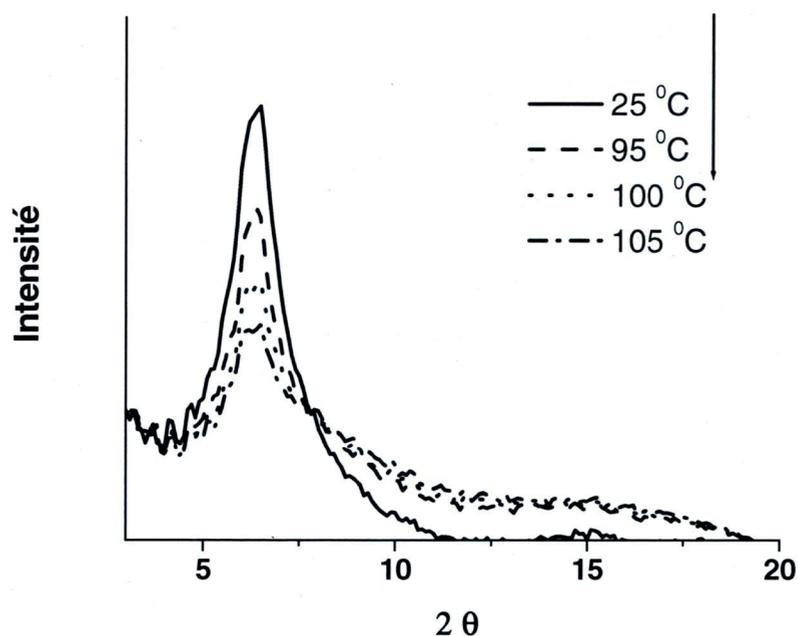


Figure 3.4: Patron de diffraction de rayons X mesuré à différentes températures pour le poly(3-(2-méthyl-1-butoxy)-4-méthylthiophène)

3.3.3 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge permet l'observation de bandes spécifiques pour les groupements d'une chaîne polymère ainsi que leur orientation. C'est donc dans notre cas une technique très intéressante pour étudier l'orientation de ces groupements dans le PMBMT et comprendre au niveau moléculaire ce qui se passe dans une chaîne de PMBMT lors du chauffage. Cette étude a été réalisée dans notre groupe par Sébastien Garreau⁷². Les spectres d'infrarouge du PMBMT (Figure 3.5) ne montrent que peu de différences entre la forme *rouge* à 40 °C et la forme *jaune* à 100 °C.

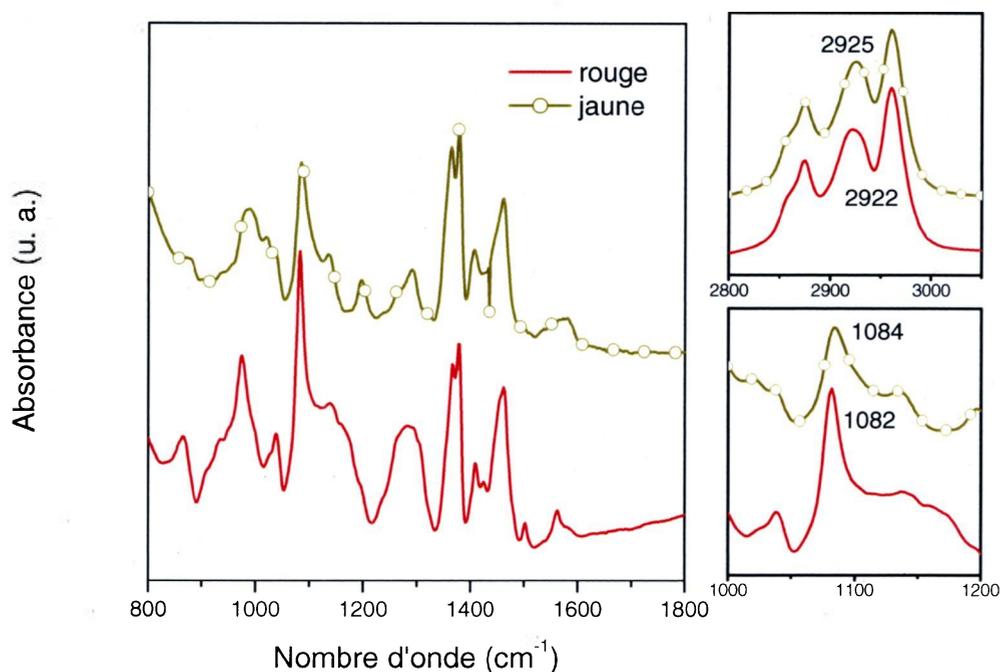


Figure 3.5: Spectre FTIR *in situ* de la forme rouge (40 °C) et jaune (100 °C) du PMBMT

Autour de 3000 cm^{-1} , les bandes correspondantes aux vibrations d'étirement des groupements méthyles ne sont pas déplacées lors de la chauffe alors que les bandes d'étirement anti-symétriques des groupements CH_2 subissent elles un déplacement significatif. En effet, le maximum se déplace de 2922 à 2925 cm^{-1} . Ce déplacement est connu pour refléter la transformation des groupements méthylènes d'une conformation *trans* à une conformation *gauche*, comme cela a été montré par exemple chez les phospholipides¹¹⁶⁻¹¹⁸. Lors du refroidissement, cette bande se déplace légèrement vers des nombres d'onde inférieurs, mais sans retrouver sa position initiale (voir Figure 3.6). Entre 75 et 95 °C, un changement important a lieu, les bandes correspondant aux vibrations de

liaisons du cycle thiophène disparaissent et les bandes correspondant aux liaisons directement reliées aux cycles thiophènes subissent un fort déplacement de leur position. En effet, la bande à 1082 cm^{-1} qui est assignée au mode de déformation C-O-C est déplacée à 1084 cm^{-1} et ne se déplace plus, même en refroidissant (Figure 3.6). La bande située à 1503 cm^{-1} , caractéristique de l'étirement déphasé $C_\alpha = C_\beta$ commence à diminuer en intensité à partir de 75 °C et disparaît complètement à 100 °C . Il est intéressant de noter que les températures auxquelles se passent les changements en infrarouge sont les mêmes que pour les changements spectraux observés en UV-visible.

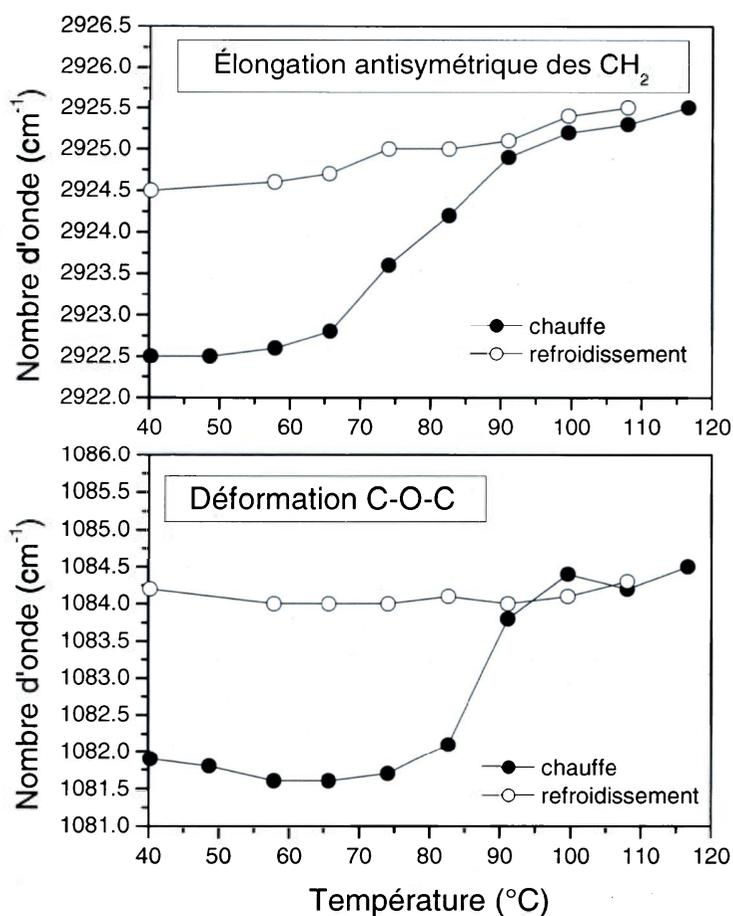


Figure 3.6 : Position de deux bandes d'absorption IR du PMBMT en fonction de la température

3.3.4 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique complémentaire à l'infrarouge. Si une torsion du squelette thiophène apparaît en chauffant, c'est-à-dire si des unités thiophène adjacentes ne sont plus coplanaires, la délocalisation des électrons π diminue et affecte donc la symétrie de la chaîne. Les effets principaux sur les fréquences et intensités dans les

spectres Raman dépendent des changements dans la longueur de conjugaison effective, ce qui est une propriété intrinsèque des macromolécules.

L'étude en spectroscopie Raman a également été effectuée dans notre groupe par Sébastien Garreau⁷². Les spectres Raman du PMBMT dans ses deux formes, rouge et jaune (Figure 3.7), sont très différents. La caractéristique principale en chauffant est une augmentation en intensité du pic situé à 1483 cm^{-1} et un déplacement vers 1493 cm^{-1} . Ce déplacement vers de plus hautes fréquences des vibrations d'étirement de la liaison $C_{\alpha} = C_{\beta}$ indique une densité électronique plus localisée sur ces liaisons. Ceci est associé à une diminution de la longueur effective de conjugaison le long du squelette polymère. Cette perte de conjugaison peut être reliée à une perte de planarité du polymère induite par une torsion du squelette thiophène. La disparition de pics que l'on observe ici entre la forme rouge à température ambiante et la forme jaune à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, est aussi une indication de perte de symétrie dans une molécule. Ces évolutions entre les deux formes du PMBMT confirment l'hypothèse d'une conformation plane du squelette polymère de la forme rouge et une conformation moins plane de la forme jaune.

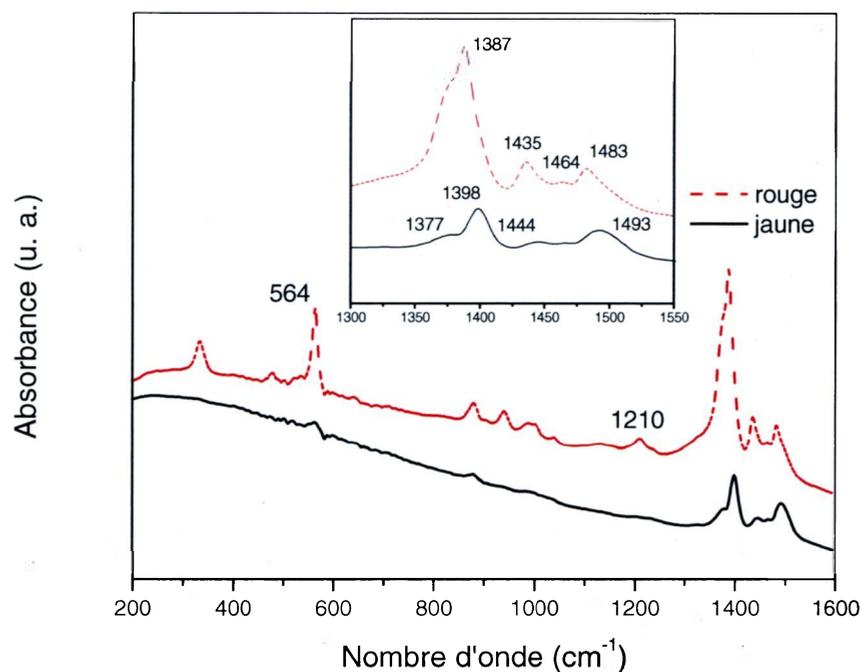


Figure 3.7: Spectres Raman ($\lambda_{exc} = 1064 \text{ nm}$) de la forme rouge et jaune du PMBMT

3.3.5 Résonance magnétique nucléaire à l'état solide

Le développement de la spectroscopie RMN haute résolution de l'état solide et ses applications aux matériaux polymères a permis de passer d'une technique complémentaire d'étude à un large panel de fines techniques capables de générer des résultats originaux. Une première technique, développée spécifiquement pour la RMN, est la polarisation croisée proton-carbone (Section 2.1). La procédure complète, CP/MAS (Section 2.1), permet l'acquisition de spectres qui contiennent de l'information sur le déplacement

chimique de façon analogue à ceux obtenus en RMN ^{13}C en solution avec découplage du proton. La caractéristique la plus importante des spectres obtenus en utilisant cette technique (CP/MAS) RMN ^{13}C est que, si les spectres sont acquis dans des conditions optimales, ils peuvent avoir une résolution suffisante pour que des atomes de carbone chimiquement équivalents, mais présents dans sites magnétiquement non équivalents, puissent être différenciés. C'est dans cette optique que nous avons souhaité procéder à une étude approfondie du PMBMT en RMN ^{13}C à l'état solide, dans le but d'obtenir plus de renseignements sur les mouvements moléculaires de la chaîne principale et des chaînes latérales qui ont lieu lors de la transition chromique.

Des études de RMN du solide ont été effectuées et la Figure 3.8 présente les spectres du PMBMT à température ambiante et au-dessus de la transition chromique. Les pics sont résumés dans la Tableau 3.1, à 25 °C, les quatre pics aromatiques situés au-dessus de 110 ppm correspondent aux quatre atomes de carbone aromatiques de l'unité thiophène (C_2 , C_3 , C_4 et C_5 sur la Figure 3.9) et les pics en-dessous de 80 ppm correspondent aux atomes de carbone aliphatiques de la chaîne latérale (C_α , C_β , C_γ , C_δ , C_ϵ et C_6 de la Figure 3.9).

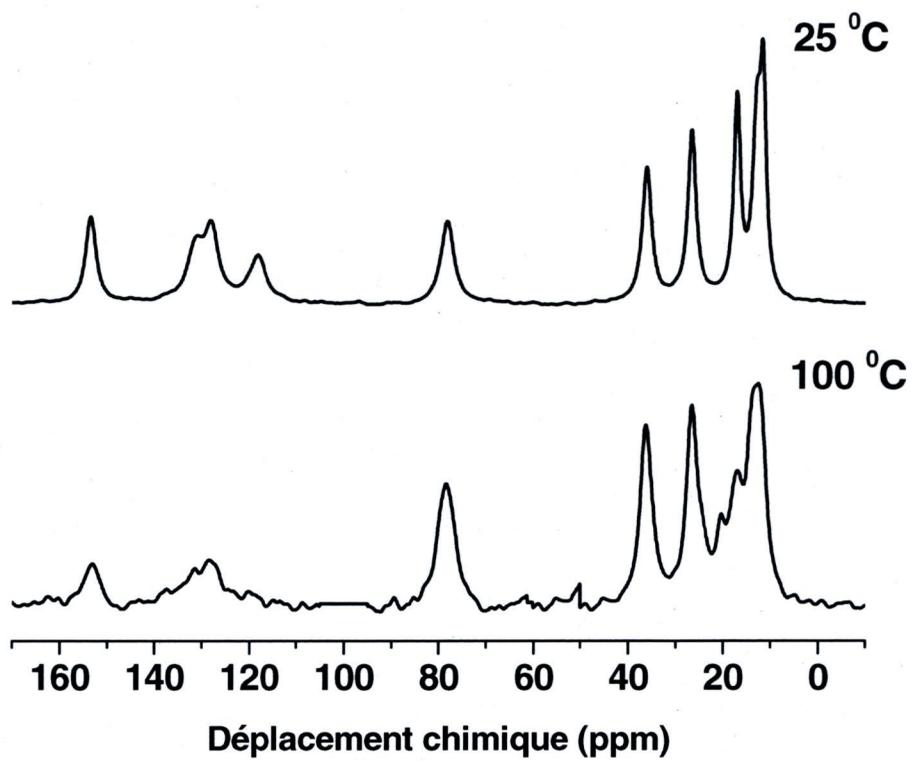


Figure 3.8: Spectres ^{13}C à l'état solide du PMBMT à $25\text{ }^\circ\text{C}$ et $100\text{ }^\circ\text{C}$ à un temps de contact de 2 ms

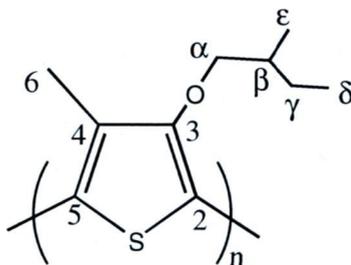


Figure 3.9: Notation des différents atomes de carbone du PMBMT

Les pics à 11,7 ppm, 12,7 ppm, 17,1 ppm correspondent aux atomes de carbone des groupements méthyles, deux de la chaîne latérale (C_δ et C_ϵ) et le dernier est le carbone C_6 lié au cycle thiophène en position 4. Le pic à 26,7 ppm correspond au méthylène interne de la chaîne latérale (C_γ), celui à 36,1 ppm correspond au carbone C_β et celui à 78,0 ppm correspond au CH_2 le plus déblindé de la chaîne latérale (C_α).

Déplacement chimique (ppm)										
Température	C_ϵ	C_δ	C_6	C_γ	C_β	C_α	C_2	C_4	C_5	C_3
25 °C	11,7	12,7	17,1	26,7	36,1	78,0	119,0	126,9	128,4	152,3
100 °C	11,7	12,6	17,0	26,6	36,0	77,7	120,4	127,7	130,1	153,1

Tableau 3.1: Déplacements chimiques RMN ^{13}C du PMBMT à l'état solide

À température ambiante, on observe seulement un pic pour chaque CH₂, ce qui indique que l'échantillon ne contient que des chaînes latérales avec une conformation *trans*¹¹⁹. Le CH₂ (78,0 ppm - C_α) qui est situé au tout début de la chaîne latérale est plutôt déblindé pour ce type de carbone et ceci est une bonne indication pour déterminer la position de la chaîne latérale par rapport à la chaîne principale. En effet, généralement un atome de carbone de méthylène lié à un atome d'oxygène dans une chaîne aliphatique sortirait vers 68 ppm¹²⁰. Comme nous observons un déblindage inhabituel du premier atome de carbone de la chaîne latérale, cette chaîne latérale doit se situer dans le plan, ou proche du plan du cycle thiophène. Des calculs conformationnels en dynamique moléculaire ont montré que la conformation d'énergie minimum était obtenue quand la chaîne latérale est située dans le plan de la chaîne principale.

L'attribution des atomes de carbone aromatiques de l'unité thiophène a été effectuée en comparant le PMBMT à d'autres thiophènes substitués par des groupements alkoxy¹²¹⁻¹²³. L'atome de carbone le plus déblindé (152,4 ppm) est unique et représente toujours celui lié à l'atome d'oxygène. L'atome de carbone le moins déblindé est aussi facile à attribuer car c'est toujours celui en position 2 chez les poly(3-alkoxythiophène)s. Pour attribuer les deux derniers atomes de carbone, nous avons comparé les valeurs des déplacements chimiques des monomères et polymères pour plusieurs poly(alkoxythiophène)s et poly(alkylthiophène)s. L'atome de carbone en position 4 chez les poly(3-alkoxythiophène)s est toujours le plus déblindé des deux, qu'il soit substitué ou non. On a donc attribué le déplacement chimique de l'atome de carbone en position 4 pour le PMBMT à 126,9 ppm et 128,4 ppm représente l'atome de carbone en position 5.

En chauffant l'échantillon, la première caractéristique est l'apparition d'un épaulement sur le pic à 26 ppm, correspondant à la région des groupes méthylène. À température ambiante, la conformation de la chaîne latérale est *trans* et l'apparition d'un épaulement vers les plus grands déplacements chimiques reflète le changement des groupements méthylène d'une conformation *trans* à une conformation *gauche* à haute température^{124,125}. Ceci a déjà été observé pour ce polymère en spectroscopie FTIR¹¹⁵. Cependant, les différences les plus marquantes en chauffant apparaissent dans la région des atomes de carbones aromatiques de la chaîne principale. Plus spécifiquement, on remarque que les atomes de carbone situés entre 119 et 153 ppm se déblindent en chauffant, on observe en moyenne un déplacement d'environ 1 ppm. Tous les atomes de carbone aromatiques sont touchés, ce qui indique que leur environnement électronique a été modifié lors du chauffage de l'échantillon. Il est connu que le déplacement chimique en RMN est déterminé par la structure électronique locale et un des paramètres les plus importants qui peut affecter le déplacement chimique est la conformation, tout changement de conformation entraînant un changement de structure localement et donc électroniquement. Ceci est ensuite reflété dans un changement de déplacement chimique. La conformation et, dans une moindre mesure, l'empilement des chaînes, sont des paramètres qui contribuent à la détermination des positions des pics¹²⁶. Le déblindage des atomes de carbone aromatiques chez le PMBMT est par conséquent une bonne indication que le squelette de la macromolécule subit un mouvement. Cependant, aux vues des valeurs des déplacements, il nous a été impossible de déterminer précisément quel type de mouvement pouvait avoir lieu pendant la transition chromique. D'habitude, un déblindage des atomes de carbone chez les polymères est accompagné par des changements dans la largeur à mi-

hauteur (FWHM) des pics¹²⁷ et ces deux particularités sont expliquées en termes de déblindage intermoléculaire d'une double liaison carbone-carbone. Observer de façon concomitante un déblindage et un changement dans les largeurs à mi-hauteur indique qu'il se produit un changement d'empilement des chaînes dans le matériau. Dans notre cas, on observe bien un déplacement chimique, mais pas de changements majeurs dans les largeurs à mi-hauteur (voir Tableau 3.2) ; il est donc difficile avec ces éléments de statuer sur les mouvements des chaînes dans le PMBMT lors de la transition chromique.

Attribution	FWHM (ppm)	
	25 °C	100 °C
C _ε	1,4	2,3
C _δ	1,4	2,3
C ₆	2,1	2,9
C _γ	2,1	2,9
C _α	2,2	2,7
C _β	3,0	4,1
C ₂	4,5	3,9
C ₄	4,5	4,1
C ₅	3,2	2,7
C ₃	2,9	3,3

Tableau 3.2: Largeurs à mi-hauteur des différents pics à 25 °C et 100 °C à un temps de contact de 2 ms

Généralement, la forme des pics en RMN est une riche source d'information sur la dynamique moléculaire des polymères. Les pics ont une forme caractéristique en l'absence de mouvements et le changement de cette forme par la dynamique moléculaire dépend de

l'amplitude et de la fréquence du mouvement des molécules. Le Tableau 3.2 présente les largeurs à mi-hauteur des différents carbones à 25 °C et 100 °C. En chauffant, on observe une légère augmentation de la largeur à mi-hauteur pour les carbones aliphatiques de la chaîne latérale, probablement due à une diminution du mouvement des chaînes latérales à plus haute température. Cependant, comme nous l'avons mentionné plus haut, on observe un très faible changement pour les atomes de carbone aromatiques du PMBMT en chauffant de 25 à 100 °C. Il est connu que les doubles liaisons possèdent un fort diamagnétisme dans une direction perpendiculaire au plan contenant la double liaison¹²⁸. Ceci nous permet de penser que dans le cas d'un polymère dont la chaîne principale contient des doubles liaisons, une différence dans l'empilement des chaînes pourrait interférer avec la distribution électronique des chaînes environnantes et donc modifier les déplacements chimiques et les largeurs à mi-hauteur des atomes de carbone de la chaîne principale de ces chaînes polymères. Comme il a été décrit précédemment sur un autre polymère conjugué présentant des propriétés de chromisme, un poly(phénylèneéthynylène)¹¹⁰ ainsi que dans d'autres études RMN¹²⁹, il a été observé que les effets d'empilement sont une source majeure d'élargissement de raies (avec la non-équivalence conformationnelle et la distorsion de liaison). Dans le cas du PMBMT, on observe un net blindage des atomes de carbone (+ ~ 1 ppm en moyenne) mais pas d'élargissement de raies en chauffant. Ceci amène à penser qu'il y a probablement une légère diminution des interactions π en chauffant, mais il semble qu'un autre mouvement important soit impliqué lors de la transition. En accord avec cette idée, les résultats de spectroscopies infrarouge et Raman suggèrent qu'il y a une torsion de la chaîne principale en chauffant. Il est alors possible de relier cette éventuelle torsion observée précédemment

sur la même molécule à ce que l'on observe ici avec un blindage général des atomes de carbone du PMBMT en chauffant l'échantillon.

Il semble donc ici que les différences majeures observées entre les deux conformations obtenues à température ambiante et à 100 °C proviennent d'un changement de conformation de la chaîne principale du polymère et que les interactions interchaînes, bien que probablement présentes, sont impliquées de façon mineure dans le phénomène thermochrome.

Comme nous l'avons indiqué plus haut, la spectroscopie RMN à l'état solide est devenue une méthode importante de caractérisation des polymères, mais beaucoup de noyaux d'intérêts, incluant l'atome de carbone, souffrent d'une faible sensibilité. Ce problème peut être partiellement résolu en utilisant la polarisation croisée¹³⁰. Une caractéristique importante de la polarisation croisée est que le taux de magnétisation se construit à partir de la polarisation croisée (T_{CH}) et sa diminution provenant de la relaxation spin-réseau dépend de la dynamique des chaînes¹³¹. Le comportement en polarisation croisée du PMBMT est montré sur la Figure 3.10. Comme on s'y attendrait pour un polymère semi-cristallin, il y a une augmentation initiale rapide suivie d'une diminution d'intensité avec l'augmentation du temps de contact dans l'expérience de polarisation croisée¹³². T_{CH} est très sensible à la dynamique moléculaire et il est beaucoup plus court pour les polymères cristallins qu'amorphes. Les augmentations de T_{CH} et $T_{1\rho}(H)$ pour les différents atomes de carbone du PMBMT de 25 °C à 100 °C sont détaillés dans le Tableau 3.3.

Déplacement chimique (ppm)									
Pic	153	130	128	120	78	36	26	17	13
Attribution	C ₃	C ₅	C ₄	C ₂	C _α	C _β	C _γ	C ₆	C _δ
25 °C									
T_{CH} (ms)	3,3	3,2	3,2	6	0,3	0,3	0,7	1,2	2
T_{1ρ} (ms)	8	5	6	4	5	6	6	7	6
100 °C									
T_{CH} (ms)	9,4	8,8	8	-	1,2	0,6	1,6	2	1,2
T_{1ρ} (ms)	35	14	12	-	23	35	14	14	21

Tableau 3.3 : Temps de relaxation du PMBMT obtenus à partir des courbes de la Figure 3.8 ajustées avec l'équation. 2.1

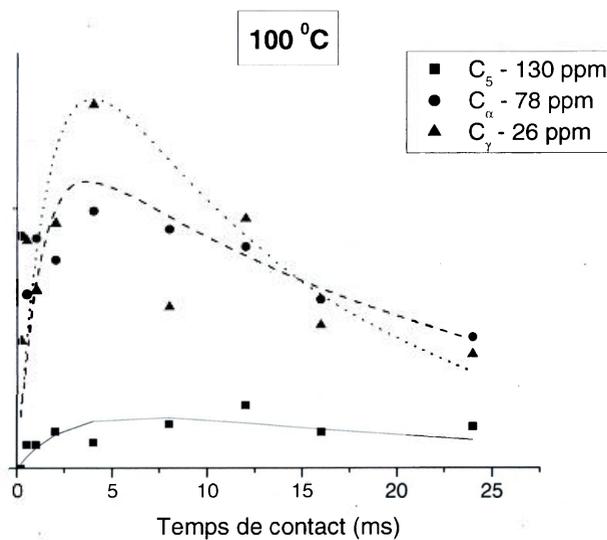
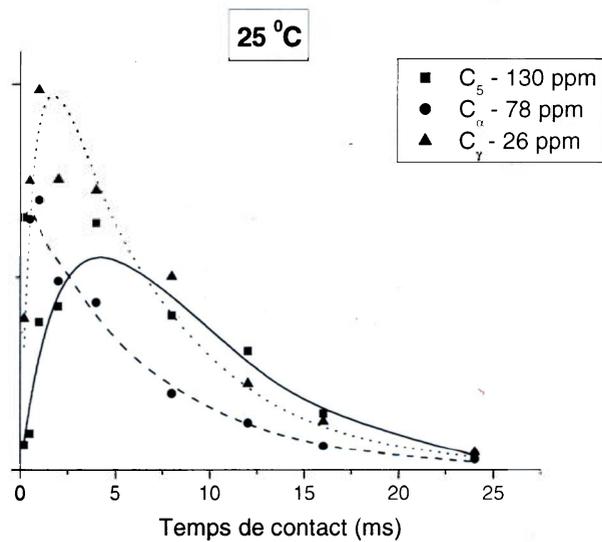


Figure 3.10: Aire de résonance en fonction du temps de contact de la polarisation croisée à 25 °C et 100 °C. L'échelle verticale est arbitraire. Les courbes ont été ajustées avec l'équation 2.1 et les paramètres du tableau 3.3

Spécifiquement, en polarisation croisée, les processus d'augmentation et de diminution d'intensité interviennent à travers des interactions dipolaires. Les différentes constantes de temps sont donc influencées par les mouvements qui tendent à réduire les interactions dipolaires effectives. Ceci permet d'obtenir une base dans la distinction des différentes morphologies chez les polymères¹³³. La nécessité d'utiliser de multiples composantes pour adapter les intensités de polarisation croisée est particulièrement évidente à faible temps de contact. À ce moment là, uniquement les spins des protons vicinaux du ¹³C sous analyse ont un couplage dipolaire suffisamment grand pour contribuer à la magnétisation si rapidement. En conséquence, le processus de transfert, dans cette courte période de temps, est dominé par les couplages dipolaires entre l'atome de carbone en question et ses protons attachés. Ceci amène donc à sélectionner des atomes de carbone protonés dans les régions cristallines (ou ordonnées) de l'échantillon.

A l'état solide, il est connu que les phases rigides (ou cristallines) polarisent plus rapidement et diminuent plus rapidement que les phases amorphes. En conséquence, la composante rigide de l'échantillon croît dans un spectre acquis avec de courts temps de contact de polarisation croisée. Avec un temps de polarisation croisée très long, le signal provient principalement de la phase mobile. La polarisation croisée fournit donc une méthode importante pour distinguer les phases entre elles dans les matériaux complexes. Le temps de contact optimum pour chaque type de carbone dépend du taux de transfert de la polarisation, ce dernier changeant avec des modifications de l'environnement chimique, mais aussi avec la mobilité moléculaire. Comme il a été observé dans les études en temps de contact (Figure 3.11), aux courts temps de contact (0,2 ms, 2 ms), aux deux températures, 25 °C et 100 °C, les atomes de carbone aliphatiques polarisent plus

rapidement que les atomes de carbone aromatiques. Ils polarisent plus rapidement principalement car ces atomes de carbone aromatiques du cycle thiophène ne portent pas d'atome d'hydrogène et habituellement les atomes de carbone non protonés polarisent plus lentement à cause de leurs plus faibles interactions dipolaires $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$. À 25 °C, du signal apparaît dans la région aromatique à un temps de contact assez faible (2 ms). Ceci prouve que les atomes de carbone aromatiques de la chaîne principale sont plus ordonnés à température ambiante car ils prennent moins de temps à polariser qu'à 100 °C. À 100 °C, les pics aromatiques deviennent plus intenses seulement aux temps de contact plus longs (12 ms). Cela indique que la chaîne principale est plus ordonnée à plus haute température. Aux deux températures, le signal des atomes de carbone aliphatiques de la chaîne latérale apparaît aux temps de contact courts (0,2 ms).

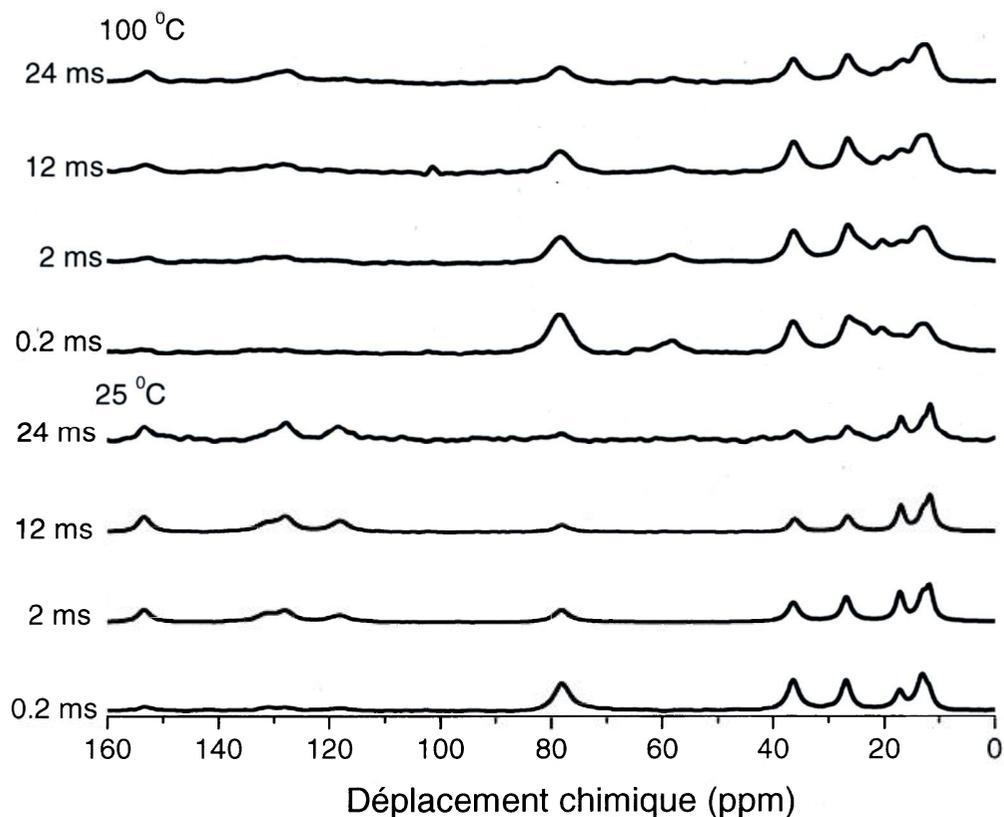


Figure 3.11: Spectres RMN ^{13}C CPMAS à $25\text{ }^\circ\text{C}$ et $100\text{ }^\circ\text{C}$ à différents temps de contact

La dynamique le long de la chaîne principale et des chaînes latérales a été examinée à travers les temps de relaxation pour déterminer un mouvement éventuel des différentes parties de la molécule durant la transition chromique. Comme on peut le voir dans le Tableau 3.3, les valeurs de T_{CH} sont plus grandes pour les atomes de carbone aromatiques et pour les atomes de carbone des groupements méthyles à température ambiante et à $100\text{ }^\circ\text{C}$. Comme il a été indiqué plus haut, les atomes de carbone aromatiques prennent plus de temps pour polariser car ils ne portent pas d'atome d'hydrogène. Les hautes valeurs

de T_{CH} pour les atomes de carbone des groupements méthyles sont une caractéristique connue due à leur possibilité de rotation. Lorsque l'on chauffe de 25 °C à 100 °C, des tendances légèrement différentes sont observées pour les atomes de carbone aliphatiques et les atomes de carbone aromatiques. La valeur à 100 °C pour le C_2 n'a pu être calculée par manque de points significatifs. Les valeurs de T_{CH} augmentent significativement pour les atomes de carbone aromatiques, ce qui indique qu'à plus haute température ils sont moins bien ordonnés. Celles pour les atomes de carbones aliphatiques sont aussi un peu plus longues, mais la tendance est moins importante, ce qui permet de penser que la chaîne latérale connaît une augmentation de désordre moins significative. Les valeurs de T_{CH} pour les atomes de carbone des groupements méthyles sont légèrement supérieures à ce qui est attendu pour des atomes de carbone qui ne sont sujets qu'à la rotation des groupements méthyles, sans être accompagnés de degrés de liberté supplémentaires. Il est donc possible de corrélérer ceci à la présence de mouvement pour la chaîne principale.

Alors que la relaxation spin-réseau est généralement dominante à l'état solide, le temps de relaxation $T_{1\rho}$ peut fournir de l'information directe sur les mouvements moléculaires. Ce temps de relaxation est très important. Il est utilisé pour étudier la dynamique segmentaire des échantillons car il est très sensible à la fois aux mouvements moléculaires dans les fréquences de la dizaine de kilohertz et dans la diffusion de spin¹³⁴⁻¹³⁸. Les mouvements moléculaires dans la dizaine de kilohertz sont une plage de fréquences caractéristiques pour d'importants processus de mouvements dans les polymères solides. Les résultats de relaxation RMN présentés ici indiquent qu'il y a un seul processus de mouvement pour la chaîne entière car les valeurs de $T_{1\rho}$ pour les différents atomes de carbone sont plutôt similaires que se soit à 25 °C ou à 100 °C ; ceci indique que la diffusion

de spin est suffisamment rapide pour créer un ensemble commun de magnétisation du proton. Ceci implique que le mouvement de la chaîne latérale et principale est un phénomène concerté. Les valeurs de $T_{1\rho}$ sont plus petites à 25 °C qu'à 100 °C. Ce raccourcissement des $T_{1\rho}$ indique la présence de mouvements moléculaires lents de la chaîne principale avec des temps de corrélation autour de 10^{-6} s. À partir des mesures de relaxation RMN, on peut conclure qu'à 25 °C le polymère consiste en une phase avec une chaîne principale plutôt ordonnée avec des chaînes latérales assez rigides et elles aussi ordonnées. En chauffant, on peut voir une augmentation du mouvement pour toute la molécule. Comme les temps de relaxation des différentes parties de la molécule, chaîne principale et chaîne latérale, sont dans la même gamme de valeurs, on peut dire que les deux parties de la molécule subissent le même type de mouvement, qui est présenté comme une augmentation de désordre de la molécule en chauffant.

3.4 Conclusions

La transition thermochrome du poly(3-(2-méthyl-1-butoxy)-4-méthylthiophène) a été étudiée à l'état solide par une combinaison de techniques : spectroscopie UV-visible, diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge et Raman ainsi que mesures de spectroscopie RMN du ^{13}C . Les résultats d'UV-visible montrent le passage drastique d'une forme très conjuguée à une forme moins conjuguée en chauffant. À partir des données de rayons X, on observe un changement structural d'une phase ordonnée à une phase désordonnée. Les résultats de spectroscopie infrarouge et Raman montrent des mouvements de torsion de liaisons au niveau de la chaîne principale du polymère ainsi que des

mouvements de la chaîne latérale. À partir d'une étude structurale et en temps de contact en RMN du solide, la position de la chaîne latérale et l'attribution de tous les atomes de carbone de la molécule ont été déterminées. En chauffant, on a observé un déblindage des atomes de carbone aromatiques, mais pas d'élargissement de raies des spectres RMN. Ces résultats semblent indiquer un mouvement de la chaîne principale lors de la transition chromique, mais pas de changement majeur dans les interactions intermoléculaires. La dynamique des chaînes principales et latérales du poly(3-(2-méthyl-1-butoxy)-4-méthylthiophène) a aussi été étudiée par des mesures de temps de contact en relaxation. La même relaxation pour la chaîne principale et la chaîne latérale a été déterminée. Ceci indique que ces deux parties de la molécule subissent le même type de mouvement lors du chauffage. Ceci nous permet donc de conclure que les effets chromiques impliqués chez les poly(3-(2-méthyl-1-butoxy)-4-méthylthiophène)s sont principalement gouvernés par une torsion de la chaîne principale et probablement moins par des interactions interchaînes.

CHAPITRE 4

ÉTUDES STRUCTURALES DE LA TRANSITION CHROMIQUE CHEZ LES POLYPHÉNYLÈNEÉTHYNYLÈNES

4.1 Introduction

Les poly(phénylèneéthynylène)s (PPEs) sont des polymères très rigides et hautement fluorescents^{71,139-144}. Ils ont reçu beaucoup d'attention dans les dernières années à cause de leur potentiel comme senseurs¹⁴⁵. En effet, ces polymères peuvent détecter et traduire une information physique ou chimique en un signal optique. À l'état solide, certaines études ont révélé que les PPEs forment des structures lamellaires dans lesquelles la rotation autour de la triple liaison est limitée. Un arrangement planaire du squelette conjugué avec un empilement concomitant des plans π est donc observé¹⁴⁶. En solution, à l'ajout de non-solvant, on observe l'agrégation des PPEs disubstitués par des chaînes alkyle, accompagnée par un fort déplacement de la longueur d'onde maximum d'absorption¹⁴⁷⁻¹⁴⁹. Ces polymères présentent à l'état solide le même type de transition chromique. Il est intéressant de noter que les PPEs disubstitués par des chaînes alkoxy ne présentent pas le même type de caractéristique chromique¹⁵⁰.

Pour mieux comprendre ces différentes caractéristiques chromiques, nous avons procédé à une étude spectroscopique du poly(2,5-di-2'-éthylhexyl-*p*-phénylèneéthynylène). Ce polymère peut être obtenu dans une forme plus ou moins conjuguée suivant la température. Il sera donc utilisé comme composé modèle dans le but d'obtenir une meilleure description des interactions intermoléculaires impliquées dans les PPEs chromiques et non-chromiques, ainsi que dans le même type de polymères.

4.2 Synthèses

4.2.1 Matériel

Tous les réactifs organiques de départ ont été obtenus de Aldrich Co., Sigma ou Alfa Aesar Co. Ils ont été utilisés sans purification supplémentaire. Les solvants utilisés pour effectuer les réactions ont été distillés sous atmosphère inerte en utilisant un agent asséchant adéquat.

4.2.2 Synthèse du poly (2,5-di-2'-éthylhexyl-*p*-phénylèneéthynylène)

Le schéma synthétique du poly(2,5-di-2'-éthylhexyl-*p*-phénylèneéthynylène) est représenté à la Figure 4.1.

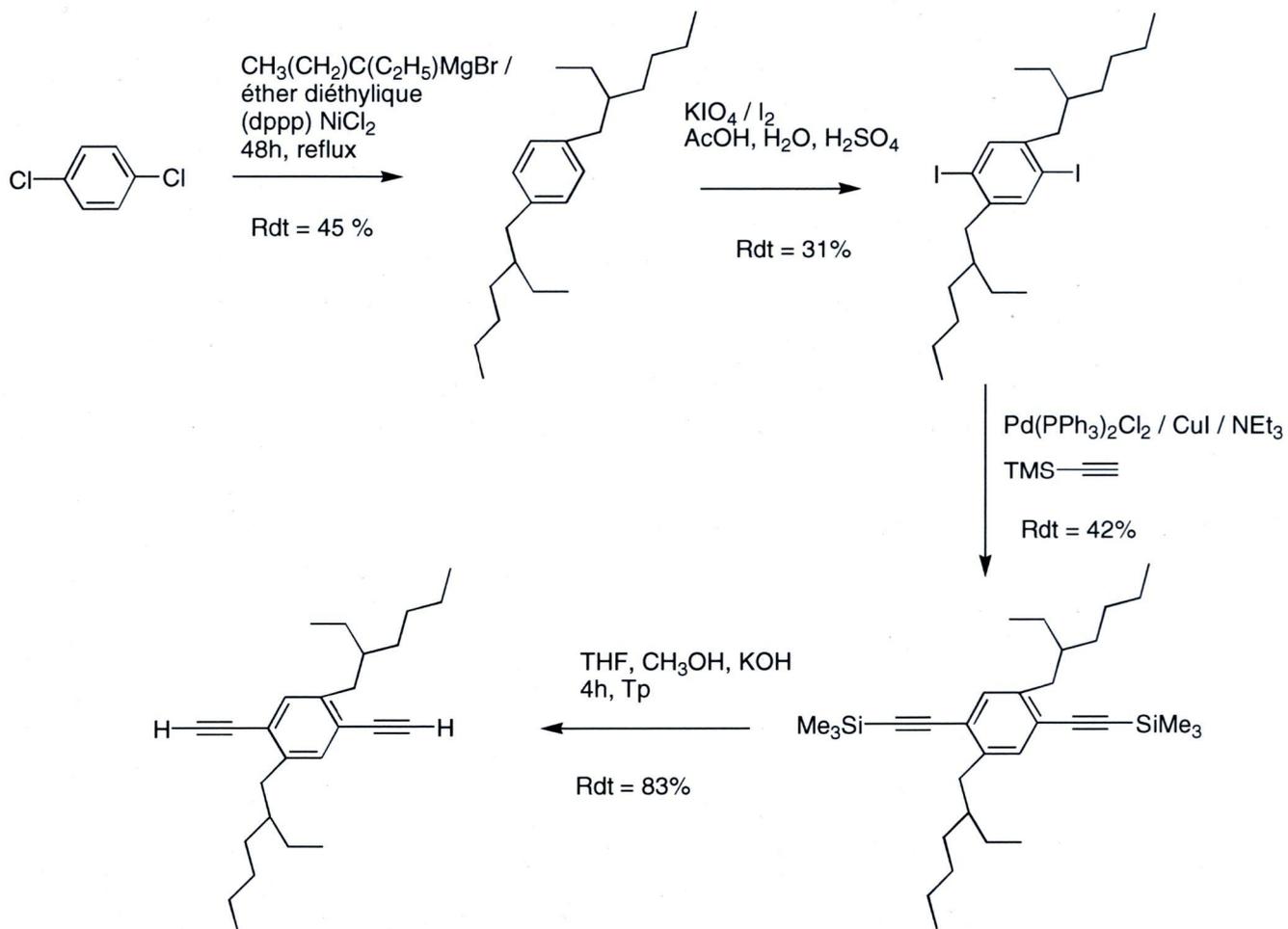


Figure 4.1: Schéma de la synthèse des monomères intermédiaires du poly(2,5-di-2'-éthylhexyl-*p*-phénylèneéthynylène)

4.2.2.1 Synthèse du 1,4-bis(2-éthyl)hexylbenzène

La synthèse du 1,4-bis(2-éthyl)hexylbenzène consiste en une substitution nucléophile de type Grignard. Elle a été réalisée selon la procédure décrite par Huang et coll.¹⁵¹. Sous atmosphère d'argon, du 1,4-dichlorobenzène (30,0 g, 0,204 mol) et du bromure de 2-éthylhexylmagnésium (73,9 g, 0,449 mol) sont ajoutés à 600 mL d'éther anhydre et le

mélange est laissé 48h à reflux. À la fin de la réaction, la solution est versée dans 200 mL de glace concassée, puis 10 mL de HCl 1M sont ajoutés. La solution est alors filtrée, puis le filtrat est extrait à l'éther diéthylique et les phases organiques résultantes sont séchées sur MgSO₄, filtrées et évaporées. Le produit final est distillé sous vide et une huile jaune est obtenue avec un rendement de 51%.

RMN ¹H: (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm): 0,86 (t, 2H); 1,27 (m, 16H); 1,56 (m, 2H); 2,49 (t, 4H); 7,04 (s, 4H).

RMN ¹³C: (CDCl₃, 75 MHz) δ (ppm): 11,3; 14,0; 23,9; 25,7; 29,5; 33,1; 40,0; 41,9; 129,1; 140,0.

4.2.2.2 Synthèse du 1,4-bis(2-éthyl)héxyl-2,5-diiodobenzène

La di-iodation du 1,4-bis(2-éthyl)héxylbenzène s'effectue en ajoutant à ce dernier (30 g, 0,1 mol), 300 mL d'acide acétique, du permanganate de potassium (27,4 g, 0,119 mol) ainsi que de l'iode (30,2 g, 0,119 mol). Le mélange est ensuite chauffé à 90 °C pendant 24h. À la fin de la réaction, le mélange est versé dans un bain eau/glace, neutralisé avec du carbonate de sodium 2M, puis lavé au sulfate de sodium (20% massique). La phase aqueuse est extraite à l'hexane et la phase organique séchée au sulfate de sodium. Les phases organiques résultantes sont séchées sur MgSO₄, filtrées et évaporées. Le produit final est purifié par chromatographie sur gel de silice avec de l'hexane, puis distillé sous vide et une huile jaune est obtenue avec un rendement de 61%.

Rf: 0,87

RMN ¹H: (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm): 0,88 (t, 12H); 1,32 (m, 16H); 1,65 (t, 2H); 2,54 (d, 4H); 7,55 (s, 2H)

4.2.2.3 Synthèse du 1,4-bis(2-éthyl)héxyl-2,5-di-triméthylsilyl)acétylènebenzène

La synthèse du 1,4-bis(2-éthyl)héxyl-2,5-di-(triméthylsilyl)acétylènebenzène a été réalisée selon la procédure décrite par Wakim et coll.¹⁵². Sous atmosphère d'argon et agitation mécanique, on introduit le 1,4-bis(2-éthyl)héxyl-2,5-diiodobenzène (35,4 g, 0,064 mol), du palladium tetrakis(triphénylphosphine) (4,0 mol %), l'iodure de cuivre (2,8 mol %), 275 mL de triéthylamine et du triméthylsilylacétylène (20 g, 0,204 mol). Le mélange est mis à chauffer à 40 °C pendant 24h. À la fin de la réaction, la solution est filtrée au pentane puis évaporée. Le produit final est purifié par chromatographie sur gel de silice avec de l'hexane, puis distillé sous vide et une huile jaune est obtenue avec un rendement de 32%.

Rf: 0,41

RMN ¹H: (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm): 0,25 (s, 18H); 0,88 (m, 12H); 1,27 (m, 16H); 1,65 (m, 2H); 2,62 (d, 4H); 7,20 (s, 2H).

RMN ¹³C: (CDCl₃, 75 MHz) δ (ppm): 10,6; 14,0; 23,1; 25,4; 28,7; 32,3; 38,4; 40,1; 98,8; 104,4; 122,9; 133,7; 141,6.

4.2.2.4 Synthèse du 1,4-bis(2-éthyl)héxyl-2,5-diacétylènebenzène

La synthèse du 1,4-bis(2-éthyl)héxyl-2,5-diacétylènebenzène est une simple déprotection des groupements triméthylsilyle. Pour ce faire, on ajoute au 1,4-bis(2-éthyl)héxyl-2,5-di-(triméthylsilyl)acétylènebenzène (10,2 g, 0,021 mol), 400 mL de tétrahydrofurane, 200 mL de méthanol et 14 mL de KOH (20 mol %). On laisse 5h à température ambiante. À la fin de la réaction, la solution est filtrée sur Büchner puis évaporée. Le filtrat est extrait à l'éther diéthylique et les phases organiques résultantes sont séchées sur MgSO₄, filtrées et évaporées. Le produit final est purifié par chromatographie sur gel de silice avec de l'hexane et une huile jaune est obtenue avec un rendement de 77%.

Rf: 0,53

RMN ¹H: (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm): 0,88 (m, 12H); 1,33 (m, 16H); 1,73 (m, 2H); 2,70 (d, 4H); 3,94 (s, 2H); 7,33 (s, 2H).

RMN ¹³C: (CDCl₃, 75 MHz) δ (ppm): 10,9; 14,1; 23,5; 26,2; 28,9; 32,9; 38,6; 40,8; 82,8; 83,9; 123,2; 134,7; 142,4.

4.2.2.5 Polymérisation du 1,4-bis(2-éthyl)héxyl-2,5-diacétylènebenzène

Le poly(2,5-di-2'-éthylhéxyl-*p*-phénylèneéthynylène) a été polymérisé suivant un couplage de Sonogashira entre le diacétylène obtenu après 4 étapes et le 1,4-bis(2-éthyl)héxyl-2,5-diiodobenzène obtenu dans la deuxième étape (Figure 4.2).

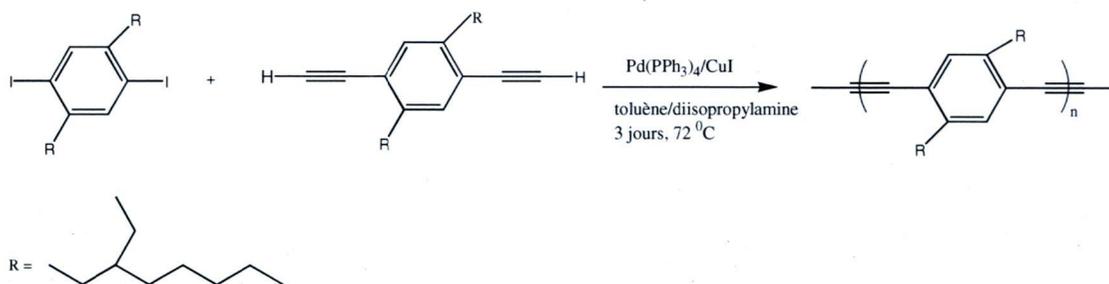


Figure 4.2: Schéma de la polymérisation par couplage de Sonogashira du poly(2,5-di-2'-éthylhexyl-*p*-phénylèneéthynylène)

Le 1,4-bis(2-éthyl)hexyl-2,5-diacétylènebenzène (0,2 g, 0,570 mmol) et le 1,4-bis(2-éthyl)hexyl-2,5-diiodobenzène (0,316 g, 0,570 mmol) sont ajoutés à un mélange de toluène et de diisoprylamine (20 mL). La réaction est chauffée à 72 °C pendant 3 jours. À la fin de la réaction, la solution est filtrée sur kit à filtration puis le filtrat est lavé au toluène. Le solide est ensuite lavé au Soxhlet à l'acétone pendant 3 jours.

Des mesures de chromatographie d'exclusion stérique sur ce polymère dans le THF donnent un M_n de 18 000 g/mol et une polymolécularité (M_n/M_w) de 3 relativement à des étalons de polystyrène monodisperses.

4.3 Résultats expérimentaux

4.3.1 Analyses conformationnelles

La courbe d'énergie potentielle a été effectuée à partir de calculs théoriques *ab initio* HF/6-31G* sur un composé modèle substitué par des groupements alkyle, le 2-éthylphénylène-éthynyl-2-éthylphénylène, comme proposé sur la Figure 4.3. Une structure anti coplanaire est favorisée, mais dans laquelle la rotation autour de la triple liaison est libre dans la phase gazeuse. Le composé modèle substitué par des groupements alkoxy, le 2-méthoxyphénylène-éthynyl-2-méthoxyphénylène, présente lui aussi une énergie de surface à l'état fondamental très similaire. D'après ces résultats, on peut penser que le PPE substitué par des groupements di-alkyle (et di-alkoxy) correspondant devrait posséder plus ou moins la même conformation.

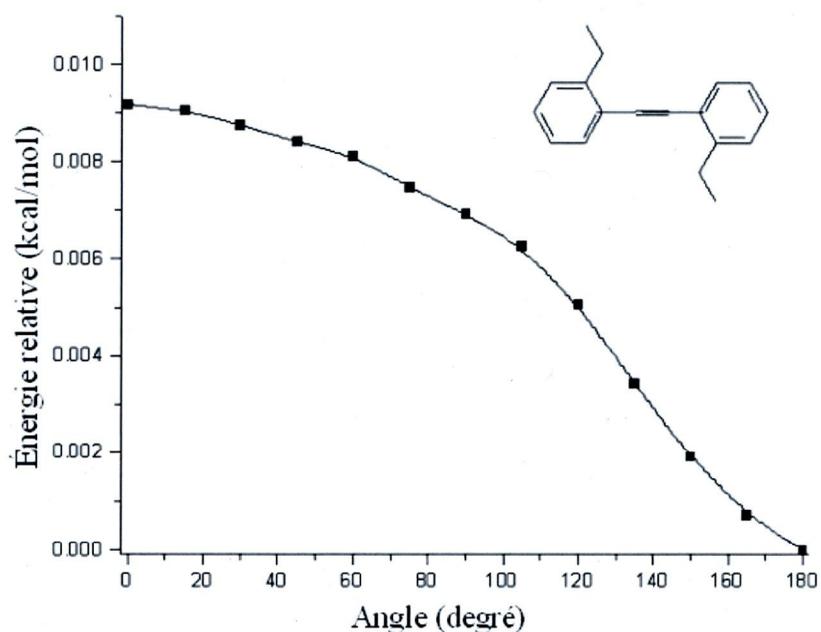


Figure 4.3: Courbe d'énergie potentielle du (2-éthylphénylène-éthynyl-2-éthylphénylène) à l'aide de calculs *ab initio* de type HF (6-31G*)

4.3.2 Spectroscopie d'absorption UV-visible

Comme l'illustre la Figure 4.4, le spectre d'absorption du poly(2,5-di-2'-éthylhexyl-*p*-phénylèneéthynylène) dans le chloroforme (bon solvant) présente un large pic centré autour de 386 nm, typique des PPEs substitués par des groupements di-alkyle. Le spectre d'absorption change de façon spectaculaire lorsqu'un non-solvant (méthanol) est ajouté à la solution de chloroforme. La bande d'absorption principale est déplacée vers le rouge d'une dizaine de nanomètres pendant qu'apparaît une nouvelle bande d'absorption à 428 nm qui devient de plus en plus intense à l'ajout de non-solvant. La présence de cette nouvelle transition peut être expliquée par la formation d'agrégats de type J, résultant d'un

arrangement intermoléculaire tête-queue. Ces résultats sont en parfait accord avec des résultats antérieurs présentés par Bunz et al.⁶⁴ pour des PPEs similaires.

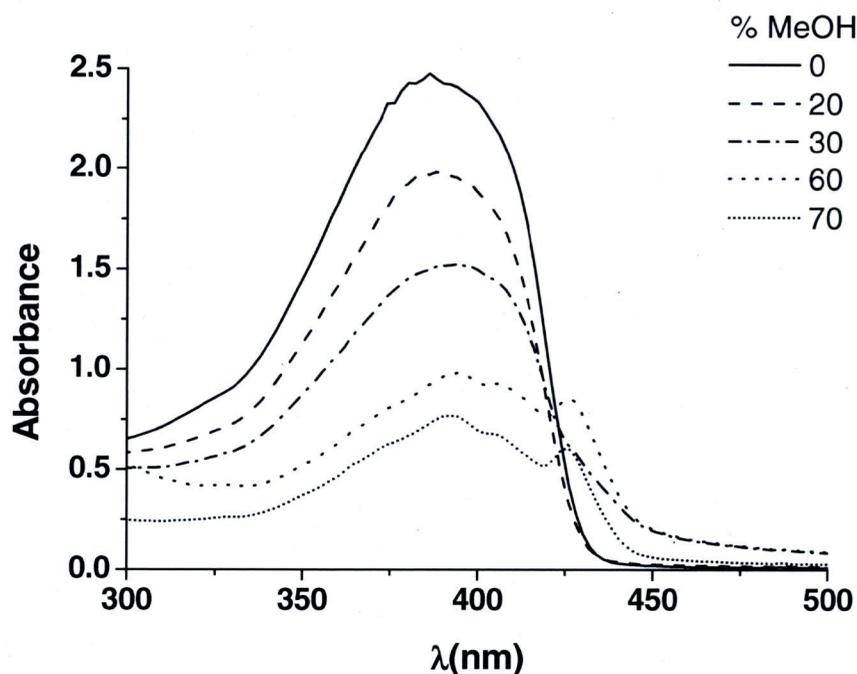


Figure 4.4: Spectres d'absorption UV-visible du poly(2,5-di-2'-éthylhexyl-*p*-phénylèneéthynylène) en fonction de la qualité du solvant

À l'état solide, le spectre d'absorption du poly(2,5-di-2'-éthylhexyl-*p*-phénylèneéthynylène) présente à température ambiante deux bandes distinctes à 396 nm et 428 nm (voir Figure 4.5). La bande à 428 nm représente la bande d'agrégation dont on observe la formation en solution à l'ajout de non-solvant, comme il a été indiqué précédemment. En chauffant le film, la bande à 396 nm se déplace vers les plus faibles

longueurs d'onde de 10 nm environ, alors que la bande à 428 nm diminue d'intensité jusqu'à disparaître complètement lorsque la température atteint 130 °C. À ce moment là, le spectre résultant est similaire à celui mesuré en solution dans le chloroforme (bon solvant). Lorsqu'on refroidit l'échantillon (voir Figure 4.6), le poly(2,5-di-2'-éthylhexyl-*p*-phénylèneéthynylène) retrouve partiellement son état initial. Les deux bandes d'absorption retrouvent chacune la position de leur longueur d'onde initiale, mais les intensités ne sont pas complètement recouvrées.

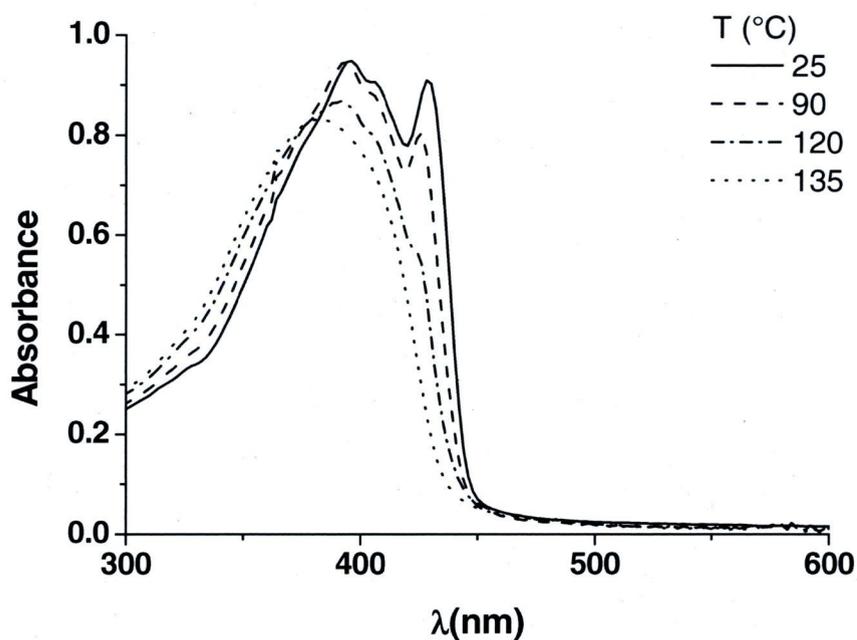


Figure 4.5: Spectres d'absorption UV-visible du poly(2,5-di-2'-éthylhexyl-*p*-phénylèneéthynylène) à l'état solide en chauffe

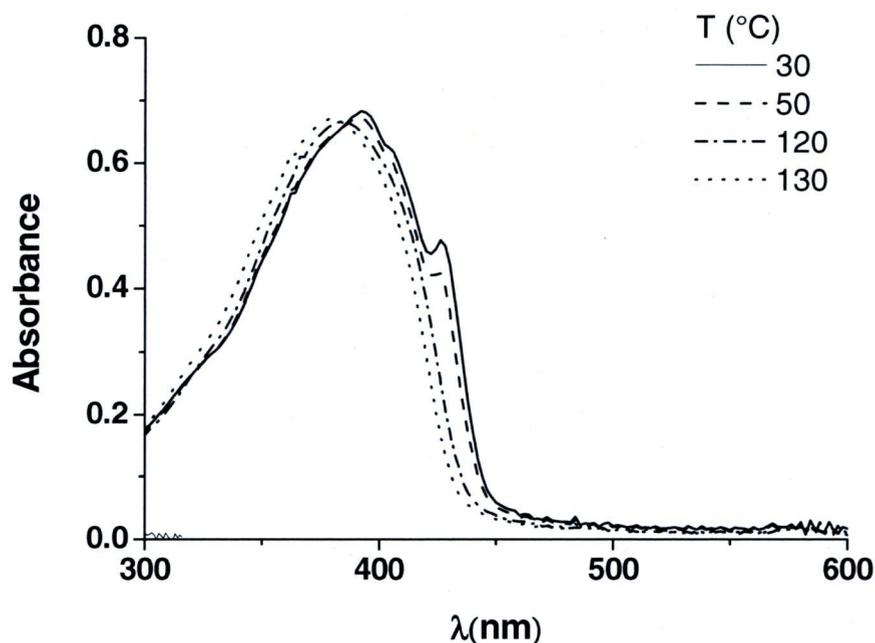


Figure 4.6: Spectres d'absorption UV-visible du poly(2,5-di-2'-éthylhexyl-*p*-phénylèneéthynylène) à l'état solide en refroidissant

4.3.3 Analyse enthalpique différentielle

En parallèle à la caractérisation optique, des analyses thermiques ont été effectuées sur le poly(2,5-di-2'-éthylhexyl-*p*-phénylèneéthynylène). Le thermogramme rapporté sur la Figure 4.7 présente deux transitions distinctes : un large endotherme avec un pic vers 125 °C en chauffe et un pic exothermique à 75 °C en refroidissant. Le pic endothermique correspond à une énergie de 4 J/g. Lorsque l'on diminue la température, le pic exothermique apparaît à une température plus basse mais avec une énergie

comparable (4 J/g). Cependant, lorsque la température dépasse 140 °C dans le cycle de chauffage, on n'observe plus de pic dans le cycle de refroidissement et dans un cycle subséquent, on n'observe plus de transition.

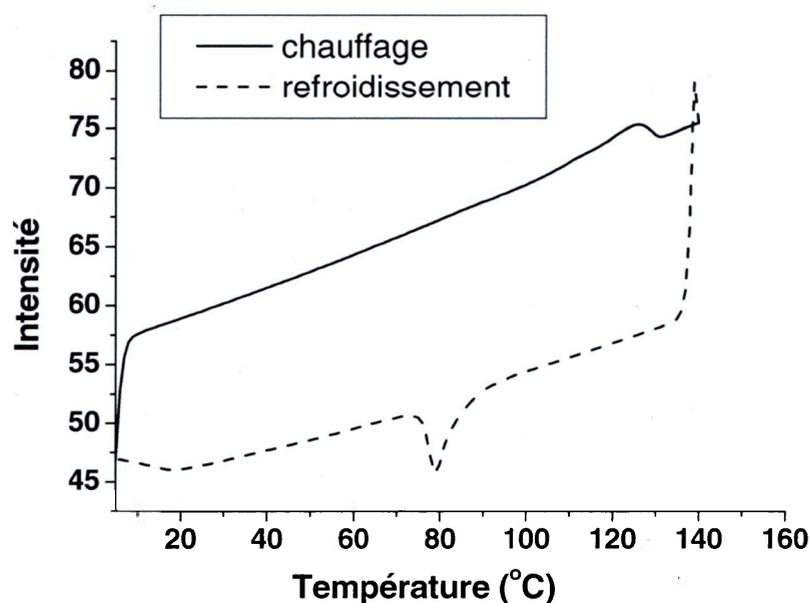


Figure 4.7: Thermogramme DSC du poly(2,5-di-2'-éthylhexyl-*p*-phénylèneéthynylène)

4.3.4 Diffractions de rayons X

Dans le but d'obtenir de plus amples renseignements sur la transition chromique à l'état solide, une analyse en diffractions de rayons X (Figure 4.9) a été effectuée à

différentes températures. À température ambiante, le diagramme de rayons X présente un pic à $2\theta = 7^\circ$, qui représente une distance interlamellaire de 12.6 \AA et deux pics larges à $2\theta > 15^\circ$, correspondant à des valeurs de 4.9 \AA et 4.2 \AA . Ce patron de diffraction à température ambiante est très proche de celui publié par Lieser et al.¹⁴⁶ qui attribuent ces deux derniers pics de diffraction à une distance d'empilement arène-arène.

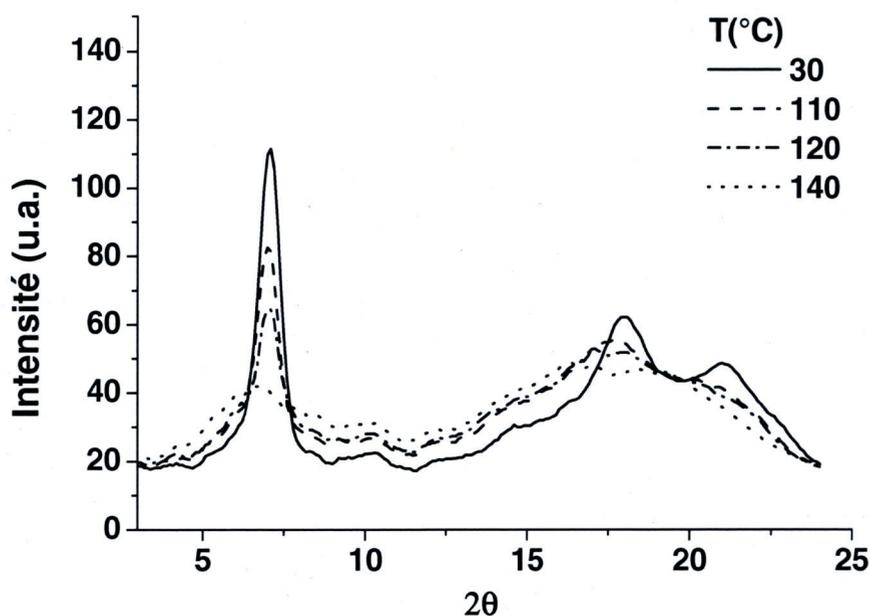


Figure 4.8: Patron de diffraction de rayons X réalisé sur le poly(2,5-di-2'-éthylhexyl-*p*-phénylèneéthynylène) en chauffe

L'intensité générale des trois pics diminue en chauffant et les pics s'élargissent. Au-dessus de 130°C , le matériau apparaît majoritairement amorphe. En refroidissant le

matériau, on observe une recristallisation partielle, les trois pics réapparaissent à partir de 90 °C, mais ne recouvreront jamais leur intensité initiale.

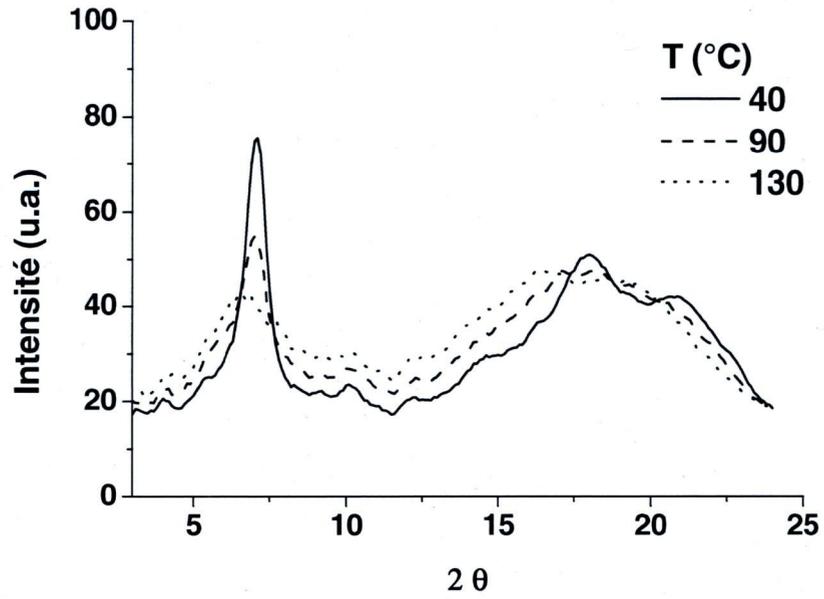


Figure 4.9: Patron de diffraction de rayons X réalisé sur le poly(2,5-di-2'-éthylhexyl-*p*-phénylèneéthynylène) en refroidissant l'échantillon

4.3.5 Spectroscopie FTIR

Les spectres in-situ FTIR ne présentent pas de changements significatifs lors de la chauffe (Figure 4.10).

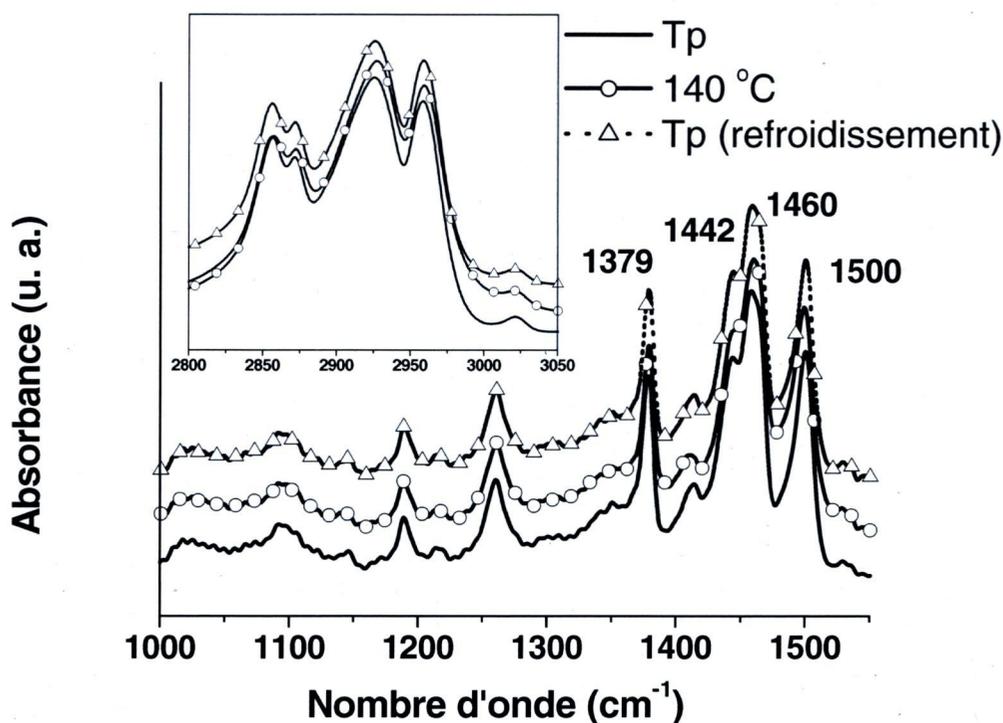


Figure 4.10 : Spectres FTIR du poly(2,5-di-2'-éthylhexyl-*p*-phénylèneéthynylène) en film à différentes températures

En effet, les bandes intenses à 1379, 1442, 1460 et 1500 cm⁻¹, qui peuvent être attribuées aux vibrations de déformation des CH₂ et CH₃, restent à peu près à la même position. De plus, beaucoup de bandes de faible intensité du spectre, qui sont attribuées au cycle phényle, comme la bande d'élongation du CH à 3021 cm⁻¹ ou la bande d'élongation

du C=C à 1596 cm^{-1} , ne subissent pas de déplacement lors de la chauffe de l'échantillon. Cependant, si on compare les positions spectrales *in situ* de la bande d'élongation anti-symétrique CH des groupements CH_2 , située à 2925 cm^{-1} , on observe un léger déplacement hypsochrome lorsque l'on augmente la température (voir Figure 4.11). Ce comportement est bien connu et correspond à la transformation d'une conformation *trans* à *gauche* de ces groupements. Cependant, le déplacement actuel est plus petit, de l'ordre de $1,3\text{ cm}^{-1}$, que celui observé dans le chapitre précédent pour un polythiophène chromique, qui était de l'ordre de $2,5\text{ cm}^{-1}$ (voir Figure 3.6) et il semble précéder la transition chromique. On remarque ici une grande différence par rapport au PMBMT décrit au chapitre précédent. Pour le poly(2,5-di-2'-éthylhexyl-*p*-phénylèneéthynylène), on n'observe pas de disparition des bandes reliées au cycle phényle de la chaîne principale, ce qui laisse supposer que les chaînes polymère ne subissent pas de torsion en chauffant, comme dans le cas de l'observation du polythiophène. Seul un léger mouvement des chaînes latérales est observé en chauffant.

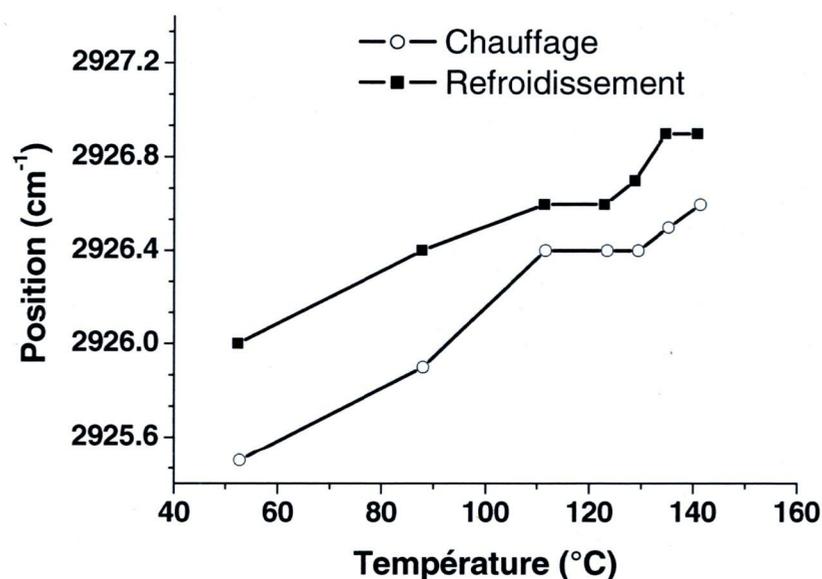


Figure 4.11: Évolution de la position des pics de vibrations d'élongation des CH₂ anti-symétriques selon un cycle de chauffage-refroidissement pour un film de poly(2,5-di-2'-éthylhexyl-*p*-phénylèneéthynylène)

4.3.6 Spectroscopie Raman

Habituellement la spectroscopie Raman est une technique complémentaire de l'infrarouge et peut apporter de l'information non « visible » en infrarouge. La Figure 4.12 présente les spectres Raman *in situ* obtenu à 676 nm sur un film de poly(2,5-di-2'-éthylhexyl-*p*-phénylèneéthynylène). Contrairement à l'étude précédente, effectuée sur le PMBMT, on n'observe ici aucun changement significatif de la position des bandes principales en chauffant l'échantillon jusqu'au-dessus de sa température de transition chromique.

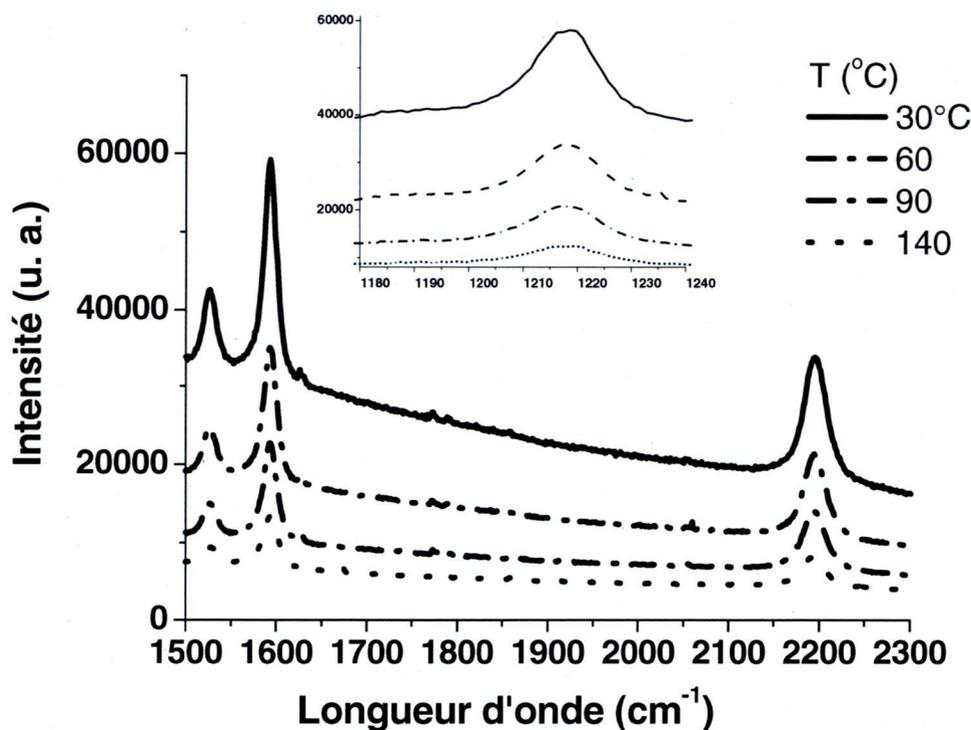


Figure 4.12: Spectres Raman du poly(2,5-di-2'-éthylhexyl-p-phénylèneéthynylène) à différentes températures

En effet, la bande d'élongation de la liaison éthyne, située à 2196 cm^{-1} n'est déplacée que de 3 cm^{-1} lorsque l'on augmente la température. De façon similaire, les bandes situées à 1595 et 1525 cm^{-1} , reliées respectivement aux vibrations d'élongation des C—C (—H) et C—C (—alcane), ne bougent pas, de même que la bande de flexion du CH à 1217 cm^{-1} qui diminue en intensité, mais sans subir de déplacement spectral. On observe ici une grande différence par rapport à d'autres polymères chromiques, comme les polythiophènes. Dans le cas du PMBMT du Chapitre 3, les bandes reliées au cycle thiophène se déplaçaient

en chauffant, d'autres bandes apparaissaient. Ici, les bandes reliées au cycle phényle de la chaîne principale, ainsi que les celles de la triple liaison ne bougent pas. Seule leur intensité diminue en chauffant. Une diminution d'intensité peut être reliée à une augmentation du désordre des chaînes, comme observée dans notre étude en diffraction des rayons X, ou aussi à une diminution des interactions interchaînes avec l'augmentation de la mobilité moléculaire à l'intérieur du matériau.

4.3.7 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres RMN ^{13}C en polarisation croisée à l'angle magique (^{13}C CP/MAS) à l'état solide du poly(2,5-di-2'-éthylhexyl-*p*-phénylèneéthynylène) ont été réalisés à température ambiante et à 135 °C, soit au-dessus de la transition chromique, et sont présentés à la Figure 4.13.

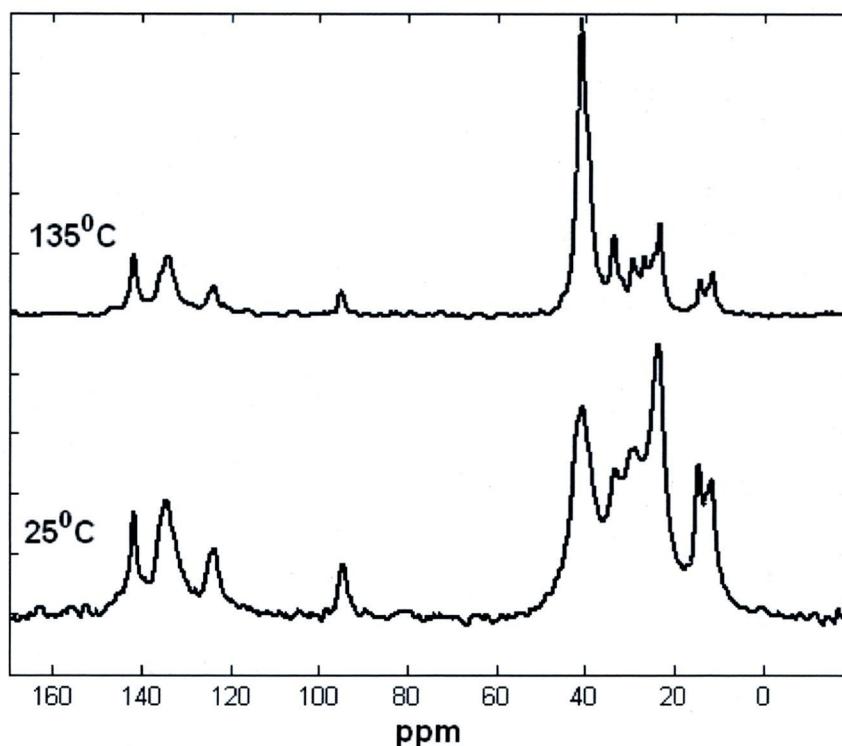


Figure 4.13: Spectres RMN ^{13}C CP/MAS à l'état solide du poly(2,5-di-2'-éthylhexyl-*p*-phénylèneéthynylène) à 25 °C et 135 °C

L'attribution de chaque pic a été faite en comparant avec les spectres en solution. Les pics dans la région entre 120 et 150 ppm peuvent être attribués aux atomes de carbone aromatiques de la chaîne principale et les pics entre 0 et 50 ppm sont attribués aux atomes de carbone aliphatiques de la chaîne latérale. La Figure 4.14 présente un agrandissement du spectre pour la région 0-60 ppm à température ambiante.

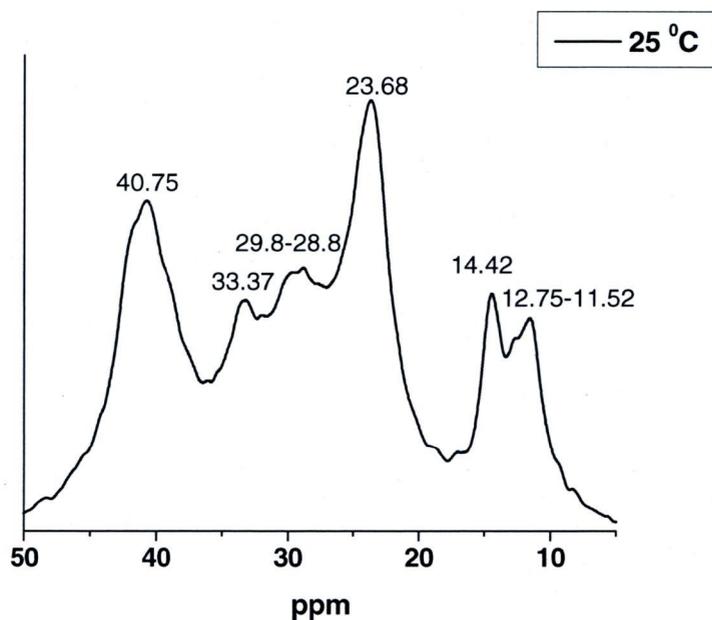


Figure 4.14: Spectre RMN ^{13}C agrandi de la région aliphatique à 25 °C du poly(2,5-di-2'-éthylhexyl-*p*-phénylèneéthynylène)

À température ambiante, les pics situés à 11,6 et 11,5 ppm correspondent aux groupements méthyle de la chaîne latérale étant donné que ce sont les moins déblindés et qu'il y en a deux. Ensuite, les pics de 23 à 40 ppm correspondent aux groupements méthylène. Le pic à 23,7 ppm correspond au CH_2 en α (voir Figure 4.17), celui à 28,9 ppm correspond au CH_2 en β , celui à 33,2 ppm correspond aux méthylène internes et celui à 40,8 ppm correspond au CH_2 en γ , car c'est le plus déblindé et le plus près du cycle aromatique.

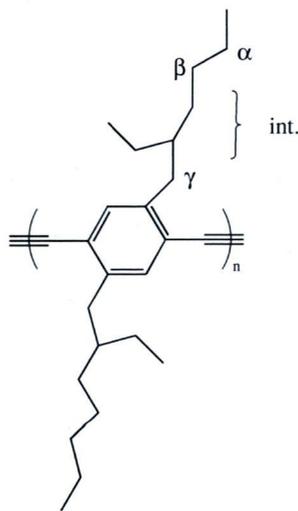


Figure 4.15: Attribution des atomes de carbone aliphatiques du poly(2,5-di-2'-éthylhexyl-*p*-phénylèneéthynylène)

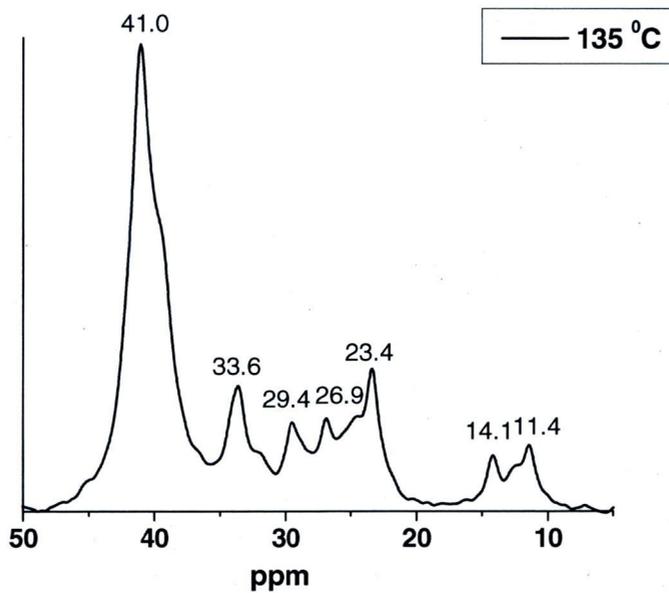


Figure 4.16: Spectre RMN ^{13}C agrandi de la région aliphatique à 135 °C du poly(2,5-di-2'-éthylhexyl-*p*-phénylèneéthynylène)

On remarque que l'intensité des pics des groupements CH_3 diminue en chauffant sans apparition de nouveaux pics. Ceci nous indique que ces groupements méthyles qui appartiennent à la chaîne latérale se situent plutôt dans une région immobile. Dans la région des groupements méthylène, on remarque quatre pics à 25 °C alors qu'au moins cinq pics apparaissent dans la même région à 135 °C. Ces pics ne subissent pas de déplacement chimique, seule la largeur à mi-hauteur des bandes devient plus faible avec une augmentation de la température. Ceci indique que ces atomes de carbone deviennent plus mobiles à plus haute température. Les déplacements chimiques des groupements CH_2 à 25 et 135 °C ont été trouvés en bon accord avec les valeurs mesurées en solution, indiquant que toutes les liaisons C—C des groupements méthylène subissent des échanges rapides entre les conformations *trans* et *gauches*, comme observé en solution. Les déplacements chimiques attribués aux atomes de carbone du groupement phényle à 25 et 135 °C à l'état solide (141,7 ppm, 134,5 ppm, 123,7 ppm) sont différents de ceux observés en solution (141,2 ppm, 133,5 ppm et 123,3 ppm). À l'état solide, les cycles phényle sont placés dans une position très peu déviée de la coplanarité. Une telle coplanarité peut être détruite par une rotation rapide de chaque cycle phényle à haute température, tel qu'il se produit en solution, résultant en changements significatifs dans les déplacements chimiques. Cependant, nous n'observons pas de changement dans les déplacements chimiques de la solution à l'état solide, de plus aucun changement n'apparaît entre les 2 spectres à l'état solide, aux deux températures, 25 et 135 °C. Ceci indique qu'à l'état solide les cycles phényle ne semblent pas subir de rotation rapide; même à 135 °C les cycles semblent rester coplanaires. D'autres caractéristiques importantes apparaissent sur ces spectres quand on chauffe de 25 à 135 °C. Tout d'abord, on remarque que les largeurs à mi-hauteur (FWHM)

des atomes de carbone aromatiques sont plus importantes que celles des atomes de carbone aliphatiques (voir Tableau 4.1). Cette différence semble apparaître à la suite d'inhomogénéités de mouvements moléculaires dans les deux parties de la chaîne, la chaîne principale subissant un type de mouvement différent en fréquence de celui des chaînes latérales. On pourrait corrélérer cela à une différence de temps dans le début du mouvement de chaque partie de la chaîne, chaîne principale et chaîne latérale, lors de la transition chromique. En outre, on observe que le premier atome de carbone de la chaîne latérale, celui qui est lié au cycle phényle, est très intense à 135 °C par rapport aux autres atomes de carbone aliphatiques. Ceci indique que la partie plus rigide de la molécule englobe à la fois le cycle phényle, mais aussi le début de la chaîne latérale. Le point le plus intéressant ici est la différence de largeur à mi-hauteur de certains atomes de carbone entre 25 °C et 135 °C (voir Tableau 4.1).

Pic (ppm)	25 °C		135 °C	
	%	FWHM	%	FWHM
12	7.6	2.9	4	1.9
14.5	4.6	1.8	1.8	1.1
24	19	3.7	6.4	1.6
29	16	5.9	3.2	1.5
33.5	7.5	4.3	6.6	1.8
41.0	22	4.8	45	2.8
95	2.3	1.9	2	1.4
124	4.5	3.1	4	2.7
134	12	4.9	12.7	3.9
142	3.7	1.9	5.3	1.7

Tableau 4.1: Aire normalisée et largeur à mi-hauteur des différents pics à 25 et 135 °C du poly(2,5-di-2'-éthylhexyl-*p*-phénylèneéthynylène)

Alors que la largeur à mi-hauteur des pics correspondant aux atomes de carbone aromatiques ne varie presque pas entre 25 et 135 °C, celle des pics aliphatiques varie grandement. En effet, la majorité des pics aliphatiques subissent une diminution de largeur à mi-hauteur en chauffant l'échantillon de 25 à 135 °C. Cette diminution de la largeur à mi-hauteur est la preuve d'une augmentation de mouvement de la chaîne latérale en chauffant. Les atomes de carbone aromatiques ne subissant pas de diminution de largeur à mi-hauteur, on pourrait donc penser que les atomes de carbone de la chaîne principale restent plutôt immobiles lors de la chauffe et donc que les cycles phényle ne subissent pas de rotation rapide lors de la transition chromique.

Une étude en temps de contact a été effectuée pour essayer d'éclaircir les mouvements respectifs de la chaîne principale et de la chaîne latérale lors de la transition chromique (Figure 4.17).

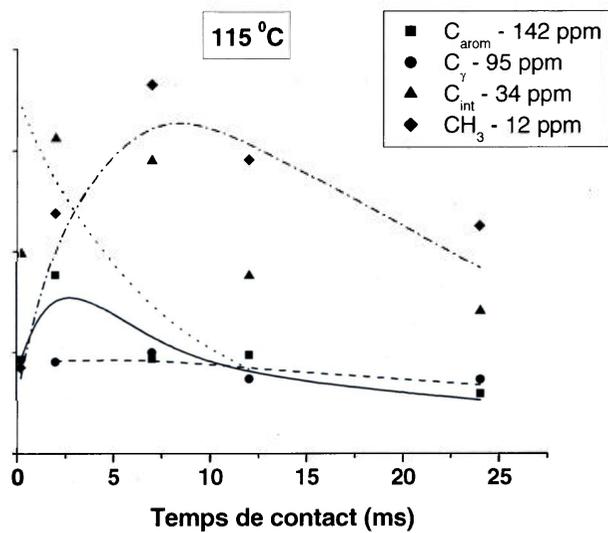
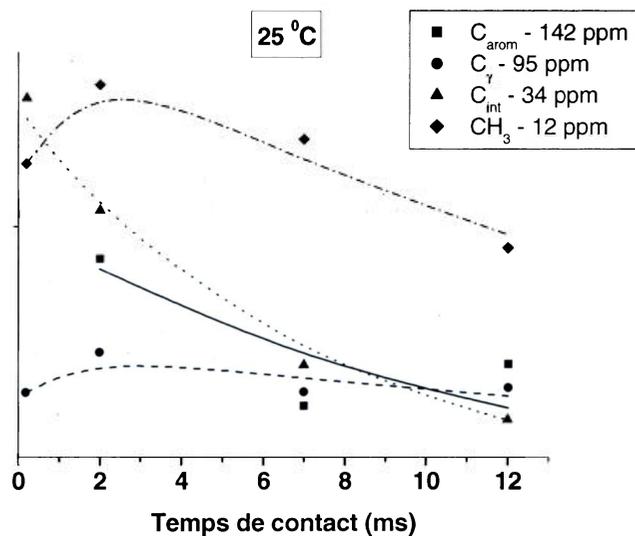


Figure 4.17: Aire de résonance en fonction de temps de contact de la polarisation croisée à 25 °C et 115 °C pour le poly(2,5-di-2'-éthylhexyl-*p*-phénylèneéthynylène)

L'étude n'a pu être effectuée à une température au-dessus de la transition chromique pour des raisons techniques. On peut donc dire que nous avons plutôt affaire à une forme à température ambiante et à une forme à haute température dont la conformation n'est pas totalement celle après la transition chromique. La constante de temps T_{CH} est très sensible à la dynamique moléculaire et est beaucoup plus courte pour les polymères cristallins qu'amorphes. On observe clairement deux comportements différents entre les atomes de carbone aliphatiques et les atomes de carbone aromatiques. Les atomes de carbone aliphatiques de la chaîne latérale présentent dans ces courbes une augmentation initiale rapide et une diminution subséquente de l'intensité avec l'augmentation du temps de contact. Les atomes de carbone aromatiques, de même que le premier atome de carbone aliphatique de la chaîne latérale (95 ppm) présentent, aux deux températures, un comportement plutôt «amorphe», avec un taux de transfert de polarisation constant, ce qui traduit un état de phase assez immobile et figée. À haute température, les chaînes latérales ont l'air plus ordonnées qu'à température ambiante. Ceci s'observe par une plus grande pente de la courbe pour les atomes de carbone aliphatiques à 115 °C qu'à 25 °C. La courbe des atomes de carbone aromatiques diminue plus abruptement à 25 °C qu'à 115 °C indiquant une perte d'ordre de la chaîne principale en chauffant.

4.4 Conclusions

La transition chromique du poly(2,5-di-2'-éthylhexyl-*p*-phénylèneéthynylène) a été étudiée par une combinaison de techniques complémentaires. D'après les mesures en UV-visible, en rayons X et en calorimétrie, on observe un changement structural d'un état

ordonné à un état désordonné. Les spectres vibrationnels Raman et infrarouge ne présentent pas de changements spectraux significatifs, surtout pour la chaîne principale du poly(2,5-di-2'-éthylhexyl-*p*-phénylèneéthynylène); ceci peut être mis en corrélation avec les déplacements observés dans le cas du PMBMT, deux polymères chromiques qui possèdent des propriétés optiques très similaires, mais des mouvements moléculaires apparemment bien différents. La RMN à l'état solide ne révèle pas de modifications importantes des pics reliés à la chaîne principale, contrairement, encore, à ce qui est observé dans le cas du PMBMT; seules les largeurs à mi-hauteur, représentatives de l'empilement des chaînes, varient en chauffant. Ces résultats suggèrent fortement que les effets chromiques observés ne peuvent pas être associés à d'importants changements conformationnels du squelette polymère. On peut donc fortement penser que ces effets chromiques sont gouvernés principalement par une variation des interactions intermoléculaires entre chaînes polymères.

CHAPITRE 5

MODÉLISATION MOLÉCULAIRE D'UN CAPTEUR D'ADN

5.1 Introduction

Les propriétés intéressantes des polymères conjugués les ont amenés à être utilisés dans des domaines très variés dont la détection d'entités biologiques. En effet, certains biocapteurs optiques et électrochimiques basés sur des polymères conjugués ont récemment été proposés et appliqués avec succès dans la détection d'importantes cibles biologiques telles que l'ADN, l'ARN, les protéines et même des bactéries pathogènes¹⁵³⁻¹⁵⁷. Dans le but d'améliorer le diagnostic médical, la recherche biomédicale, mais aussi l'environnement, de nouveaux capteurs sont toujours recherchés. Une attention considérable a été portée au développement de nouveaux outils pour la détection rapide, spécifique, sensible et peu onéreuse d'ADN, ARN, protéines et autres biomolécules¹⁵⁸. Les capacités de reconnaissance de l'ADN sont bien établies, mais pour traduire un événement de reconnaissance en une valeur physique mesurable, un chromophore fluorescent est souvent lié à l'analyte⁷³. Des capteurs électrochimiques et optiques basés sur les polymères conjugués ont aussi été mis au point^{111,155,159,160} et quelques oligonucléotides fonctionnalisés par des polymères conjugués peuvent aussi traduire l'hybridation en un signal électrique sans la nécessité de marquer la cible d'oligonucléotide¹⁶¹⁻¹⁶³. La détection est reliée à une modification des propriétés électriques des polymères conjugués à travers l'accrochage à l'oligonucléotide complémentaire.

Notre groupe a décrit récemment¹⁶⁴ la synthèse d'un nouveau dérivé polythiophène soluble dans l'eau. Ce dérivé peut facilement traduire l'hybridation d'un oligonucléotide avec une sonde de capture spécifique en un signal optique (colorimétrique ou fluorimétrique). Cette méthode simple, rapide et versatile ne requiert aucune réaction

chimique. Elle est basée sur les interactions électrostatiques et les structures conformationnelles entre le poly(3-alkoxy-4-méthylthiophène) cationique et des oligonucléotides simple brin ou des acides nucléiques double brin (hybridé).

Le polymère cationique est présenté à la Figure 5.1.

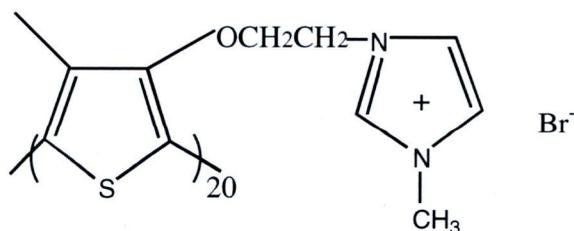


Figure 5.1: Structure du poly(3-alkoxy-4-méthylthiophène)

Une solution de ce polymère dans l'eau est jaune ($\lambda_{\max} = 400 \text{ nm}$), signe que le polymère est peu conjugué. Lorsqu'un simple brin (sonde) d'ADN chargé négativement est introduit, un complexe binaire se forme et la solution devient rouge ($\lambda_{\max} = 530 \text{ nm}$). Lorsque le brin complémentaire (cible) est ajouté, il y a formation d'un complexe tertiaire dû à l'hybridation des deux brins d'ADN et la solution redevient jaune ($\lambda_{\max} = 420 \text{ nm}$), comme présentée sur la Figure 5.2. Si on ajoute une cible ne s'hybridant pas parfaitement avec la sonde, par exemple avec un ou deux défauts, le polymère ne retrouve pas une couleur jaune. Dans ce cas, nous observons en absorption UV visible un mélange des deux conformations. L'étude de ce système a montré que le polythiophène cationique s'accroche préférentiellement à un double brin d'ADN plutôt qu'à un simple brin. Les résultats obtenus par des études de dichroïsme circulaire ne montrent pas d'activité optique pour le

polymère dans sa forme de pelote statistique ainsi que dans le duplex, mais montre, dans la forme triplex, la présence caractéristique d'une orientation hélicoïdale droite du squelette polythiophène. Une telle structure d'hélice droite est compatible avec l'accrochage du polymère au squelette phosphate chargé négativement de l'ADN. La présence d'un signal en dichroïsme circulaire uniquement dans la forme triplex, combinée à la présence d'un point isobestique en fonction de la quantité de brins complémentaires prouve la coexistence de seulement deux structures conformationnelles distinctes (triplex et duplex) pour le polymère (voir Figure 1.12).

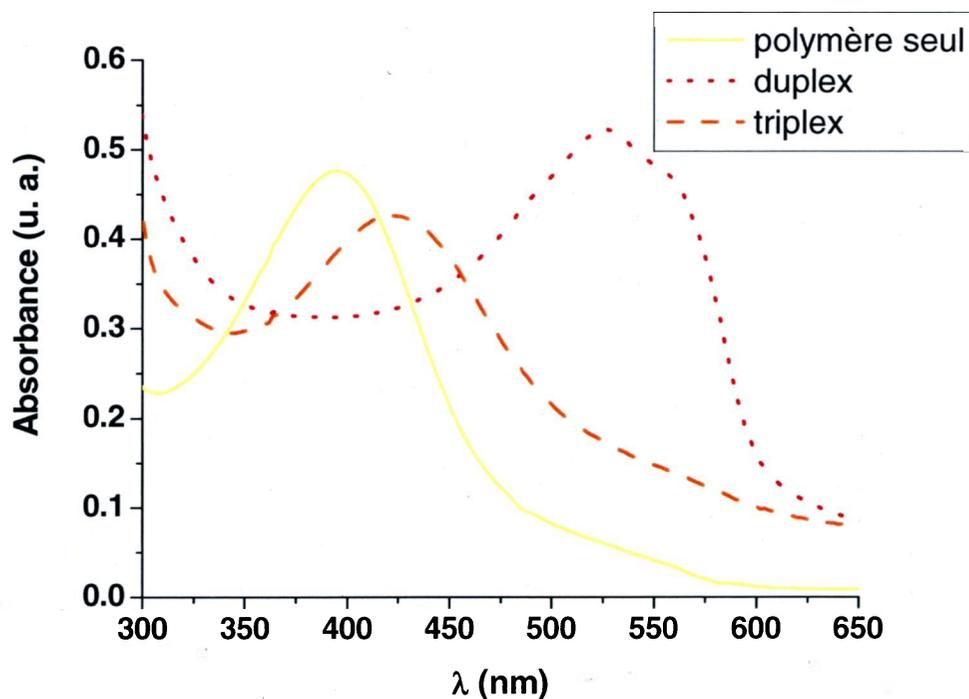


Figure 5.2: Spectres UV-visible du polymère seul, du duplex et du triplex (voir Figure 1.12)

Il a aussi été observé que lorsque le simple brin d'ADN était composé d'une seule paire de base, telle que les brins polyC ou polyT, le signal du polymère en UV-visible était différent d'un simple brin composé avec des paires de bases différentes disposées de façon aléatoire. En effet, au lieu de montrer un maximum d'absorption autour de 530 nm comme dans le duplex normal, les duplexes composés de polyT ou polyC présentaient respectivement des longueurs d'onde d'absorption à des longueurs d'onde plus faibles ou plus longues. Le duplex formé avec un simple brin uniquement composé de cytosine présente deux maxima d'absorption à 550 et 600 nm, alors que le duplex formé avec un simple brin uniquement composé de thymine, présente une absorption maximum à 480 nm.

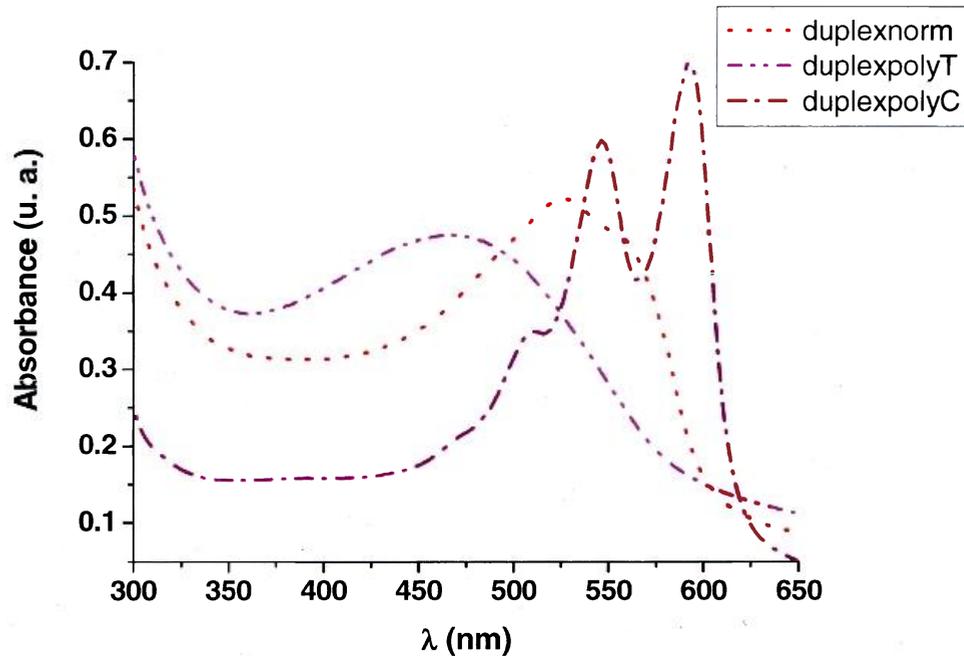


Figure 5.3: Spectres UV-visible du duplexnorm, du duplexpolyC et du duplexpolyT

Ce système a été utilisé dans un grand nombre de détections dans notre groupe¹⁶⁵⁻¹⁶⁹. Jusqu'à présent, aucune étude n'a été effectuée pour mieux comprendre l'affinité préférentielle du polymère pour le double brin, ainsi que le rôle des différentes bases d'ADN dans les changements spectraux observés en UV-vis pour les différents duplexes. C'est pourquoi nous avons décidé de réaliser une étude en modélisation moléculaire. En effet, certaines techniques pour visualiser des détails structurels à l'échelle atomique ainsi que les mouvements de chaînes et leurs conformations sont souvent compliquées par des phénomènes physiques tels que l'agrégation, une mauvaise solubilité, une interprétation des données complexes alors que les techniques de simulation comme la mécanique moléculaire se sont montrées être des approches fiables pour déterminer la flexibilité des chaînes et les paramètres caractéristiques⁷⁵⁻⁸⁷.

5.2 Partie expérimentale

5.2.1 Le polymère

Le monomère a été construit en utilisant le module «Builder» du logiciel Insight/Discover. Il a ensuite été polymérisé avec le module «Polymerizer». Un degré de polymérisation (DP) de 20 a été choisi, correspondant à la longueur du polythiophène synthétisé expérimentalement. Le paramètre de 180° a été choisi pour l'angle dièdre entre chaque unité de répétition car il est connu que les unités thiophènes dans ce type de polythiophènes substitués polymérisent de manière régiorégulière tête-queue^{24,107}. La

chaîne de polythiophène finale minimisée a un squelette plutôt plan avec des chaînes latérales pointant alternativement en haut et en bas à chaque unité (Figure 5.4).

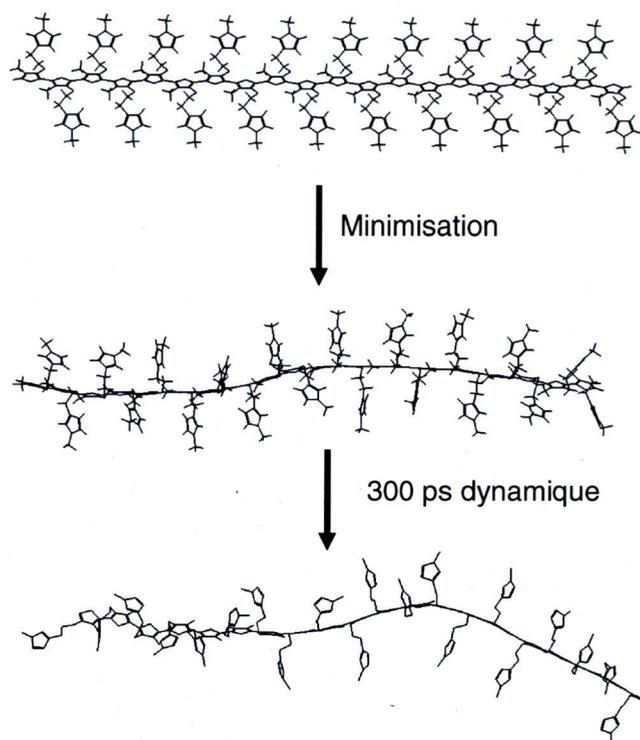


Figure 5.4: Chaîne polythiophène après minimisation et dynamique de 300 ps

5.2.2 L'ADN

Les simples et doubles brins d'ADN ont été construits en utilisant le module «Biopolymer», en choisissant l'ADN de forme B et les paramètres standards pour l'hélice. L'ADN de type B a été choisi pour les simulations, car c'est la forme d'ADN la plus

communément trouvée dans les cellules vivantes¹⁷⁰. La double hélice d'ADN de type B tourne vers la droite (Figure 5.5).

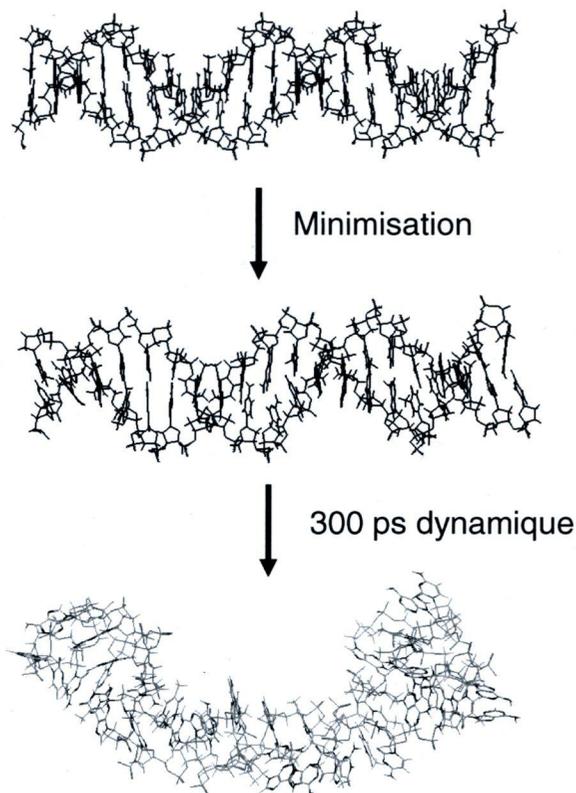


Figure 5.5: Minimisation et dynamique du double brin d'ADN

Trois simples brins différents de DP 20 ont été construits, toujours avec le module «Biopolymer», un avec la séquence de capture (Figure 5.6), un composé uniquement de thymine (polyT) et le dernier composé uniquement de cytosine (polyC).

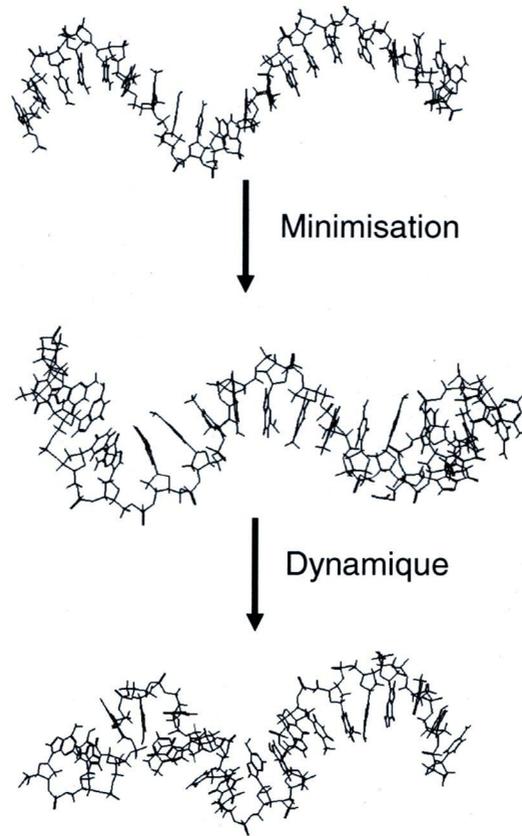


Figure 5.6: Minimisation et dynamique d'un simple brin d'ADN

5.2.3 Minimisations et dynamiques des molécules et systèmes

Chaque molécule a été minimisée seule, séparément plusieurs fois et ensuite chaque système (polymère + ADN simple ou double brin) a été de nouveau minimisé. Le système comprenant le polymère et le double brin d'ADN est le triplex, celui du polymère et du simple brin avec la séquence aléatoire est le duplexnorm, ensuite chaque duplex s'appellera, suivant le simple brin d'ADN qui le compose, duplexpolyT et duplexpolyC.

Les simulations en dynamique moléculaire ont été effectuées à température constante de 328 K pour chaque système. Les durées des simulations sont de 300 ps. Selon le système, un simple brin d'ADN et le polymère pour le duplex, le double brin et le polymère pour le triplex, sont placés à la main, sur l'écran, le plus près possible l'un de l'autre mais sans se toucher. Une dizaine de positionnements initiaux pour chaque système a été testé. Chaque système est ensuite soumis à une simulation par dynamique moléculaire dans le vide pendant 300 ps.

5.3 Résultats

5.3.1 Conformations finales des duplexes et triplexes

Le système de détection ADN à l'étude combine une sonde oligonucléotide anionique et un transducteur polymérique cationique, qui sert aussi de contre-ion localisé pour promouvoir une hybridation spécifique. Ce système a été utilisé pour détecter optiquement

la présence d'iode dans un mélange d'autres anions¹⁶⁶, mais aussi effectuer la détection spécifique d'aussi peu que cinq molécules d'ADN extraites d'échantillons cliniques en 5 minutes¹⁶⁵. Cependant, la conformation moléculaire du polymère dans le duplex ou le triplex n'est pas connue. Donc, dans le but de simuler des changements de conformations lors de la formation des complexes ADN-polythiophène, ces systèmes, dans lesquels les molécules sont placées côte à côte, ont été construits et soumis à la dynamique moléculaire. Nous allons donc tenter d'expliquer ces conformations finales et de les relier aux résultats expérimentaux obtenus en spectroscopie UV visible.

Étant donné que les résultats des calculs de mécanique moléculaire ou de dynamique dépendent directement du champ de force, le choix de ce dernier a été le premier défi dans la simulation des systèmes. La qualité de la description, à la fois du système et de ses propriétés spécifiques à analyser, est d'une importance primordiale. Dans cette étude, trois champs de force ont été initialement étudiés pour déterminer lequel permettrait une meilleure simulation des systèmes : ESFF, PCFF et AMBER. ESFF est basé sur des paramètres atomiques couplés à des règles spéciales pour générer des paramètres explicites à la place d'utiliser des valeurs expérimentales ou de faire corrélés à des mesures *ab initio*. Autant que possible les paramètres du champ de force sont directement déterminés à partir d'expériences ou calculés plutôt que corrélés.

Le champ de force AMBER est paramétré par rapport à un nombre limité de composés reliés aux protéines et acides nucléiques. C'est un champ de force quadratique diagonale de classe I, qui inclut des paramètres pour l'ADN, l'ARN et aussi pour leurs interactions avec des protéines⁶⁴.

PCFF appartient à la famille CFF (Consistent Force Field) et possèdent de nombreux termes croisés de différentes sortes et est paramétré pour la plupart des groupes fonctionnels des polymères synthétiques¹⁷¹.

Tout d'abord, ces champs de force ont été testés séparément sur molécule isolée. Les brins d'ADN se comportent bien avec AMBER, en conservant leur conformation hélicoïdale, comme attendu avec ce champ de force. Cependant, la conformation du polymère a été totalement transformée: il perd sa planarité et devient complètement tordu. Ce type de conformation est connu comme étant une conformation de haute énergie d'après des simulations *ab initio*¹⁷². Ceci n'est pas surprenant car le champ de force AMBER n'est pas paramétré pour des polymères conjugués. AMBER a donc été éliminé. Avec le champ de force ESFF, les résultats étaient comparables à AMBER pour l'ADN en termes de conformation, cependant ce champ de force n'a pas généré de charges atomiques partielles raisonnables pour le polymère et a donc été lui aussi écarté. PCFF a finalement été choisi car il a généré une conformation hélicoïdale raisonnable après minimisation et le polymère est resté dans une conformation coplanaire de basse énergie.

La Figure 5.4 présente la chaîne polymère initiale, sa conformation après minimisation et après dynamique moléculaire dans le vide. On observe un net changement dans la conformation de la chaîne polymère après minimisation. Dans sa conformation finale minimisée, la chaîne polythiophène a un squelette plan avec ses chaînes latérales qui pointent de chaque côté en haut et en bas. Ces résultats concordent avec des études *ab initio* qui prédisent une conformation peu éloignée de la planarité pour le squelette de ce type de polymère^{173,174}. Après 300 ps de dynamique, la chaîne polymère reste dans une conformation étendue avec un squelette planaire bien qu'un certain désordre apparaisse

dans la chaîne. La persistance de la conformation étendue est inhabituelle pour un polymère: dans une étude similaire sur la simulation de chaînes de polyéthylène¹⁷⁵, les auteurs observèrent, dans une dynamique de 250 ps, l'effondrement de la chaîne polymère avec le temps. Ils attribuèrent cet effondrement par la présence d'états *gauche* le long de la chaîne qui entraînent des interactions attractives de longue portée entre segments de chaîne et poussent la chaîne à se replier en lamelles. Dans le cas présent, on n'observe pas d'effondrement de la chaîne polythiophène avec le temps, ce qui est attribué à la rigidité du squelette conjugué.

Les trois différents simples brins ADN ont aussi été modélisés, comme présenté sur la Figure 5.4 pour une conformation représentative. Leur conformation hélicoïdale est maintenue après minimisation et dynamique, bien que, une fois encore, du désordre apparaisse dans le simple brin. Pour le double brin d'ADN, présenté en Figure 5.5, la minimisation et la dynamique moléculaire n'affectent pas sa conformation générale, qui reste ouverte et complètement étendue, seule la forme de l'hélice est partiellement dérangée.

Lorsque l'on compare les molécules seules dans le vide aux systèmes complexes d'ADN et de polymère, de grands changements apparaissent. Les Figures 5.7 à 5.10 présentent les structures équilibrées des trois duplexes et du triplex. On remarque que, dans tous les cas, le polymère et l'ADN restent très proches dans les conformations finales après minimisation. Cependant, des comportements très différents sont observés après dynamique moléculaire.

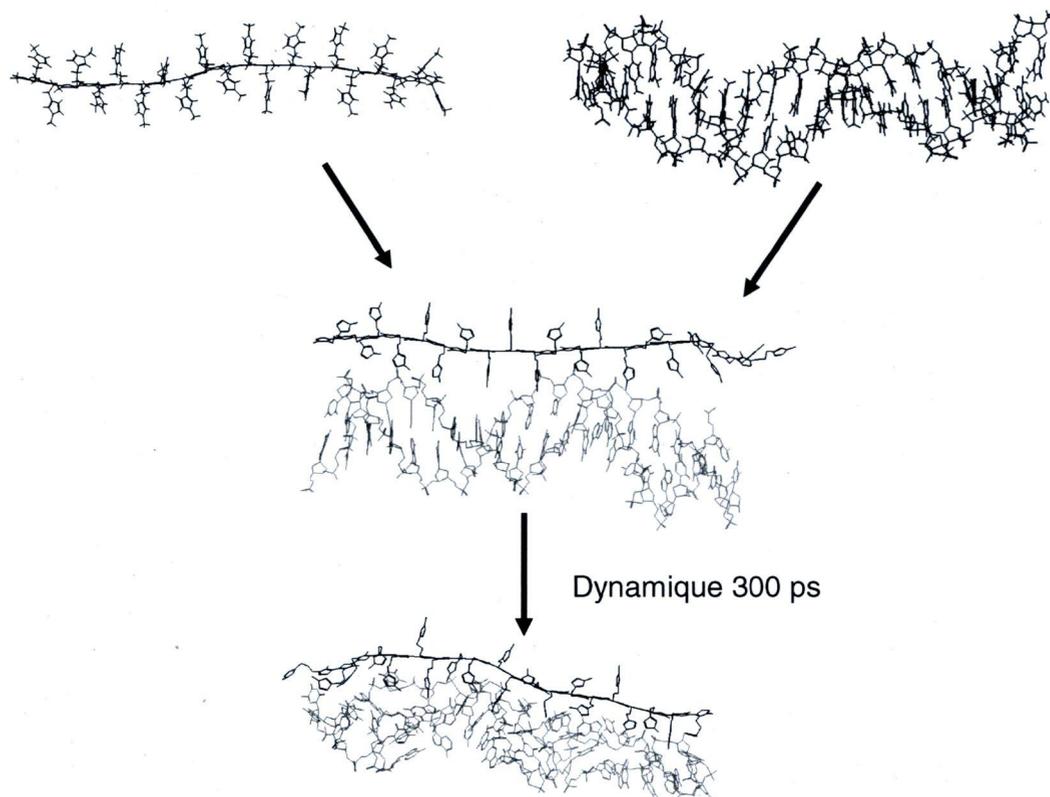


Figure 5.7: Dessins du triplex (polymère et double brin d'ADN)

Pour tous les duplexes, comme présentés aux Figure 5.8 à 5.10, le polymère encercle graduellement le simple brin d'ADN, alors que l'ADN s'effondre sur lui-même, donnant naissance à une conformation globulaire. Dans chaque conformation finale, certains segments du polymère restent rigides mais se plient pour maximiser les interactions avec l'ADN. Ceci s'observe clairement dans le cas du duplexpolyC, Figure 5.8 et du duplexnorm, Figure 5.10. L'effondrement du système est encore plus prononcé dans le cas du complexe formé avec le simple brin polyC (Figure 5.8). Comme cet effondrement n'a pas lieu avec la chaîne polythiophène seule dans le vide, il est probable que des

interactions spécifiques entre l'ADN et le polythiophène favorisent ce comportement spécifique.

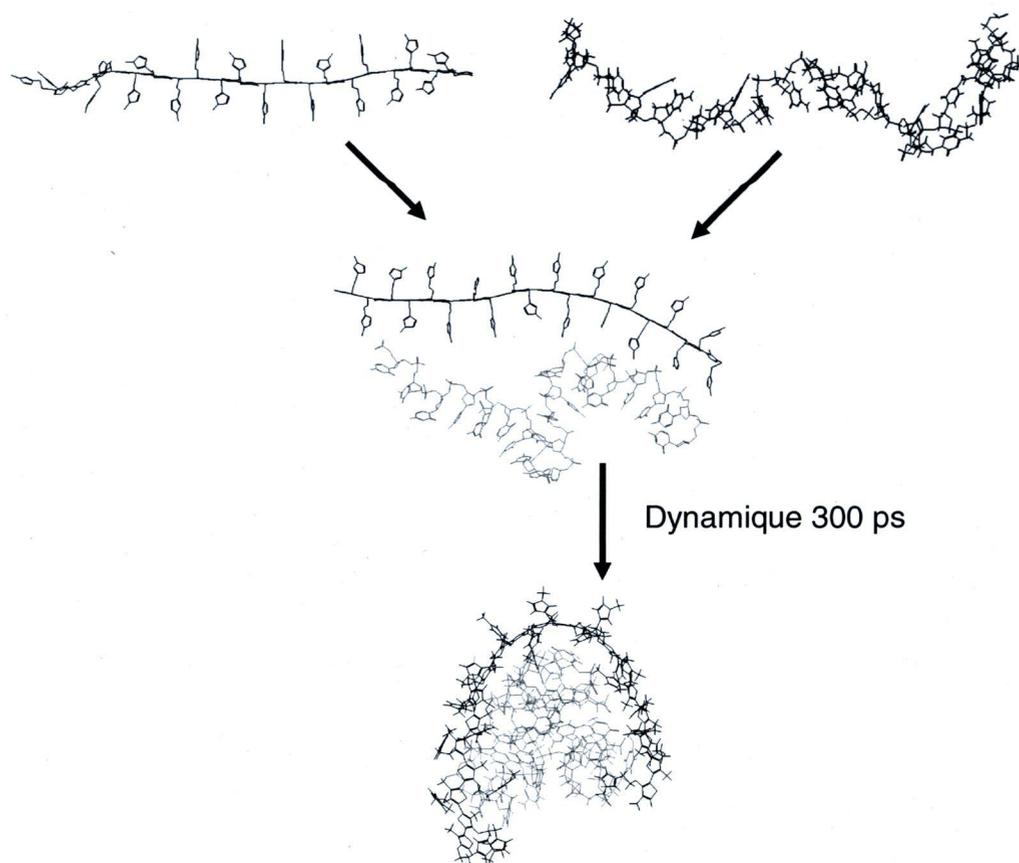


Figure 5.8: Dessins du duplex formé du polymère et de la séquence d'ADN uniquement composé de Cytosine (DuplexpolyC) après dynamique de 300 ps

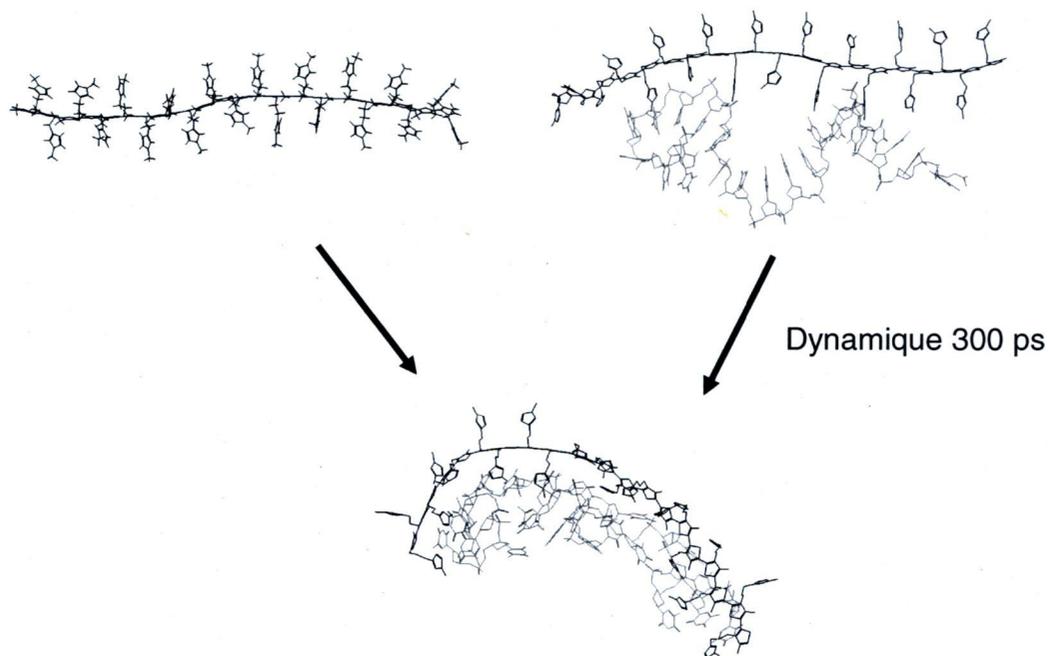


Figure 5.9: Dessins du duplex formé du polymère et de la séquence d'ADN uniquement composé de Thymine (DuplexpolyT) après dynamique de 300 ps

Par ailleurs, le triplex formé avec la double hélice d'ADN ne s'effondre pas, comme présenté sur la Figure 5.7. Le système formé du polymère et du double brin reste complètement étendu. À la fin des 300 ps de dynamique, on remarque un net rapprochement du polymère vers la double hélice, le polymère suit étroitement les sillons de l'ADN, formant une sorte d'hélice le long du double brin. Il est intéressant de noter que l'ADN de forme B tourne vers la droite, de même que le polythiophène, comme il a été observé dans des mesures de dichroïsme circulaire du polymère dans le triplex.

Comme nous l'avons observé expérimentalement en spectroscopie UV-visible (Figure 5.3), les conformations finales obtenues des différents systèmes sont très différentes l'une de l'autre et très spécifiques pour chaque complexe.

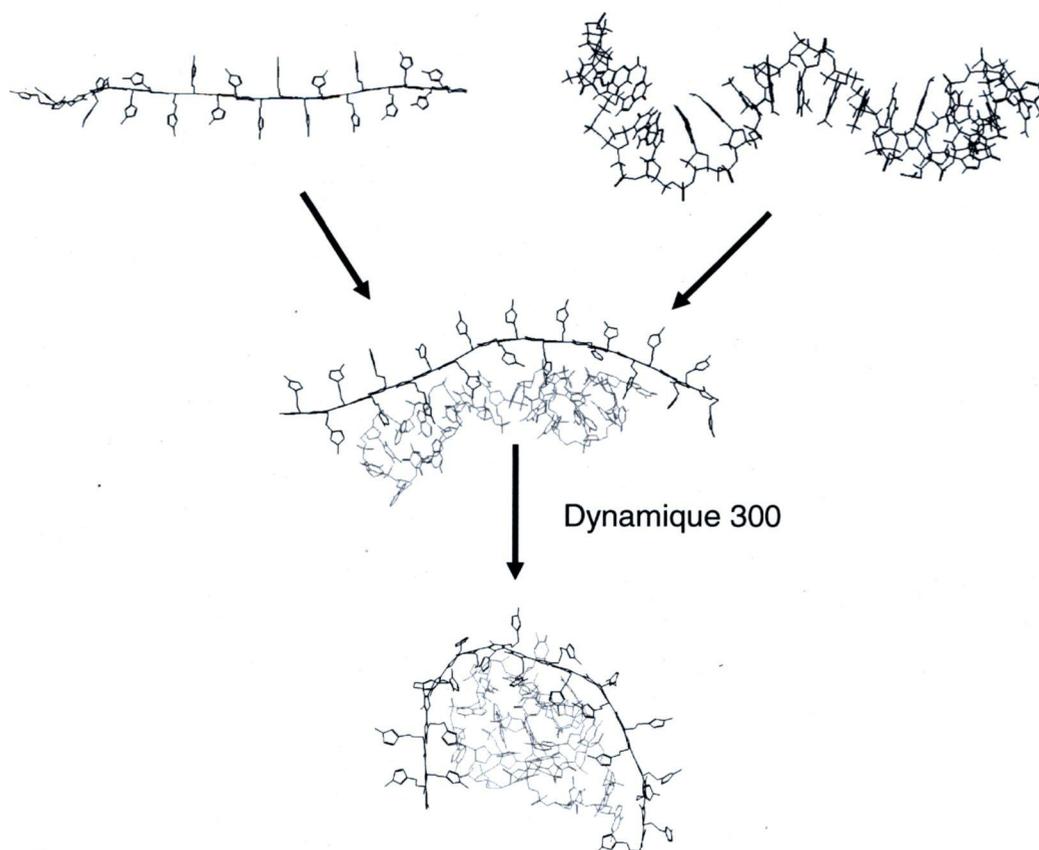


Figure 5.10: Dessins du duplex formé du polymère et de la séquence aléatoire d'ADN (Duplexnorm) après dynamique de 300 ps

5.3.2 Comparaisons d'énergie des différents systèmes

Bien qu'une inspection visuelle montre la formation de complexes entre l'ADN et une chaîne de polythiophène, la nature d'une telle complexation n'est pas claire; c'est pourquoi l'analyse des différents termes d'énergies reste nécessaire. La Figure 5.11 (a) montre l'évolution du terme d'énergie potentielle pour chaque complexe pendant la dynamique moléculaire.

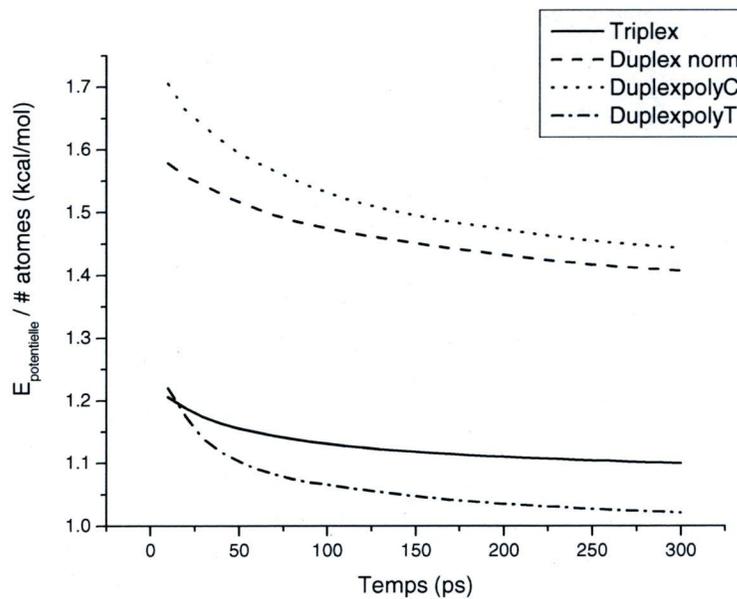


Figure 5.11 (a)

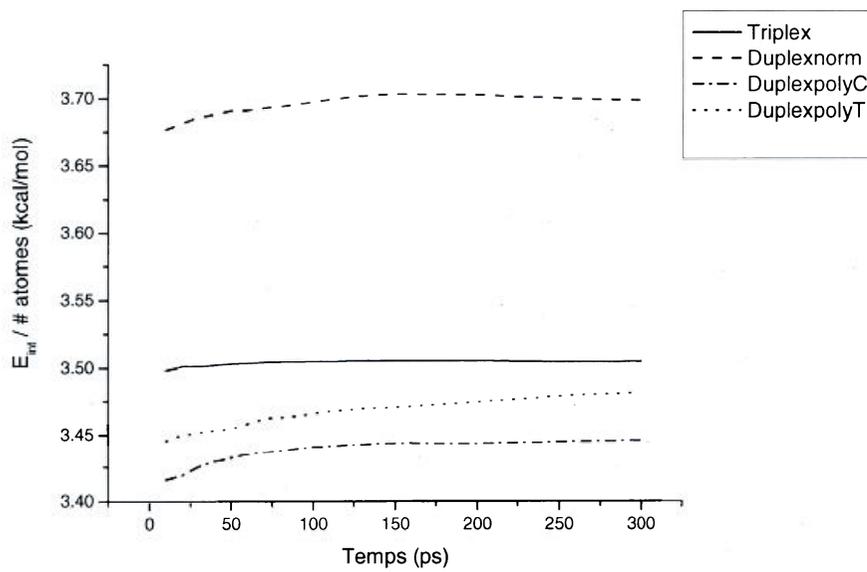


Figure 5.11 (b)

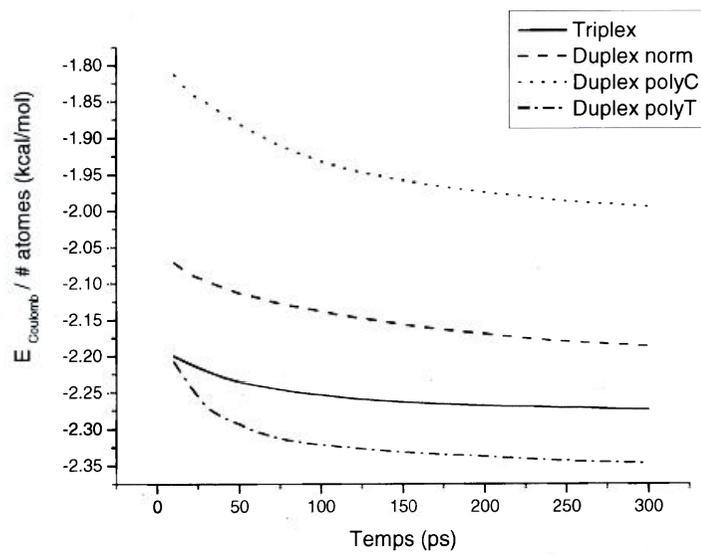
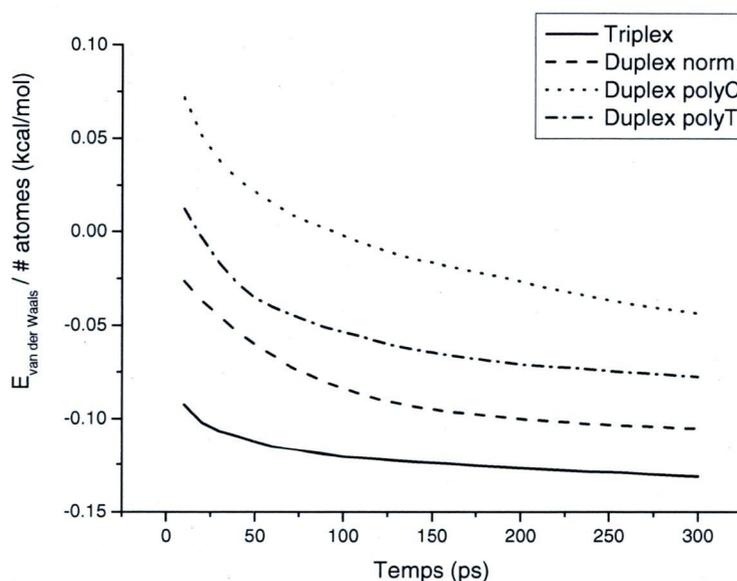


Figure 5.11 (c)



(d)

Figure 5.11: Évolution de certains termes d'énergie par atome : (a) Énergie potentielle, (b) Énergie interne, (c) Énergie électrostatique, (d) Énergie van der Waals

Comme les systèmes ont des nombres d'atomes différents, les énergies ont été reportées par atome pour être plus facilement comparables entre systèmes. La valeur de l'énergie potentielle peut être décomposée en trois composantes principales: E_{int} , l'énergie interne qui représente les déformations éventuelles d'une géométrie « idéale », $E_{Coulomb}$, le terme d'interactions coulombiques et E_{VDW} , le terme d'interactions de van der Waals, qui sont représentés Figure 5.11 b à 5.11 d. Le Tableau 5.1 donne une évaluation différente de l'énergie. L'énergie des complexes et de chaque composante du complexe est donnée après une simulation de 300 ps et une minimisation d'énergie de la conformation finale du complexe. Dans tous les cas, excepté pour l'énergie interne, l'énergie initiale du modèle

diminue régulièrement et est relativement constante après 300 ps. Cette diminution d'énergie potentielle à l'adoption d'une conformation plus favorable est attendue et comme E_{Coulomb} et E_{VDW} suivent aussi cette tendance, la diminution d'énergie peut alors être attribuée principalement à la formation d'interactions intermoléculaires au coût d'une légère augmentation de l'énergie interne.

	E_{pot} , kcal/mol	E_{Coulomb} , kcal/mol	E_{VDW} , kcal/mol	Distance de bouts de chaîne, Å
Triplex				
total	120	-4367	-322	
Polymère	2038	-167	84	72
Double brin d'ADN	-1032	-3709	-13.2	69
Duplex polyT				
Total	-4.3	-2908	-209	
Polymère	2041	-165	80	50
polyT	-1627	-2505	-109	40
Duplex norm				
Total	403	-2746	-233	
Polymère	2066	-172	69	30
Simple brin d'ADN	-1205	-2346	-141	28
Duplex polyC				
Total	460	-2450	-158	
polymère	2051	-168	84	28
polyC	-1197	-2053	-76	13

Tableau 5.1: Énergie potentielle, énergie électrostatique, énergie de van der Waals et distance de bouts de chaîne pour les différents systèmes après 300 ps de dynamique moléculaire et minimisation de la conformation finale

La plus faible énergie potentielle par atome se trouve pour le duplexpolyT, c'est aussi vrai pour l'énergie potentielle totale du système, comme indiqué au Tableau 5.1. Ceci est en accord avec des études précédentes sur la présence de thymine dans les brins d'ADN qui démontrent que le groupement méthyle présent sur la thymine induit une stabilité supplémentaire dans les complexes¹⁷⁶. Par ailleurs, comme le montre ce tableau, l'énergie de la chaîne polymère en elle-même varie très peu. Cependant, dans les autres cas, l'énergie potentielle du complexe ne suit pas le même ordre que le simple brin d'oligonucléotides isolé, car les interactions polymère-acides nucléiques contribuent de manière significative à l'énergie finale. L'énergie potentielle est donc la plus basse pour le duplexpolyT, suivie de près par celle du triplex et, à des énergies beaucoup plus hautes, apparaissent le duplexnorm et le duplexpolyC. Cet ordre est suivi pour le terme d'énergie coulombique, mais pas par le terme d'énergie de van der Waals. Ceci indique que les interactions électrostatiques sont la force principale de complexation, ce qui est aussi confirmé par l'importance relative des énergies électrostatiques et van der Waals. Comme on le constate sur ces figures, les contributions principales à l'énergie potentielle proviennent de l'énergie interne et de l'énergie de Coulomb, alors que l'énergie de van der Waals n'apporte qu'une contribution faible. On peut donc conclure que la conformation finale adoptée est considérablement déformée par rapport à une géométrie idéale (E_{int} autour de 3,4-3,7 kcal/mol) et contrebalancée par un terme coulombique favorable (-1,8- 2,4 kcal/mol); la conformation finale représente alors un compromis entre déformation et interactions électrostatiques. On peut donc conclure que les déformations sont nécessaires pour que des interactions optimales puissent avoir lieu.

	E_{pot} , kcal/mol	$\Delta E_{\text{stabilisation}}$, kcal/mol	Distance de bouts de chaîne, Å	R_g , Å
Triplex				
total	120	+886		
polymère	2038		72	20,3
Double brin d'ADN	-1032		69	18,3
Duplex polyT				
total	-4,3	+410		
Polymère	2041		50	18,4
polyT	-1627		40	14,9
Duplex norm				
total	403	+458		
polymère	2066		30	15,9
Simple brin d'ADN	-1205		28	10,3
Duplex polyC				
total	460	+394		
polymère	2051		28	14,8
polyC	-1197		13	9,8

Tableau 5.2: Énergies potentielle et de stabilisation des différents systèmes, distances de bouts de chaîne et rayons de giration

Le tableau 5.2 présente les énergies de stabilisation des différents systèmes. Dans tous les systèmes, l'énergie potentielle de la chaîne polymère dans le complexe est virtuellement la même, alors que celle du polynucléotide varie beaucoup. Il est important de mentionner que $\Delta E_{\text{stabilisation}}$ est la différence entre l'énergie potentielle totale des complexes et l'énergie potentielle de chaque molécule dans le complexe. Elle représente donc les interactions intermoléculaires formées entre l'ADN et le polythiophène. La stabilisation est deux fois plus importante pour l'ADN dans le triplex et donc pour le triplex en général; ceci peut être

attribué au plus grand nombre d'atomes dans ce système et donc à la plus grande probabilité de former des interactions entre la chaîne de polythiophène rigide et la double hélice d'ADN, comparativement aux simples brins. Finalement, aucun terme d'énergie, que se soit, E_{pot} , $E_{\text{pot/atome}}$ ou $\Delta E_{\text{stabilisation}}$, n'a pu être corrélé aux changements observés en absorption UV-visible.

5.3.3 Distances de bouts de chaînes et données expérimentales

Bien que des différences soient visuellement observables entre les différents modèles, il faut aussi les quantifier. Une connaissance quantitative de la flexibilité intrinsèque de ces systèmes est très importante pour comprendre les propriétés mécaniques des molécules. Cette connaissance peut être acquise à partir de la distance de bouts de chaînes et du rayon de giration, qui peuvent être calculés à partir des modèles. Ces valeurs sont reportées dans le tableau 5.1 pour chaque molécule individuelle formant le complexe. La distance de bouts de chaîne et le rayon de giration sont reliés entre eux, il n'est donc pas surprenant qu'ils présentent des tendances similaires bien que leur calcul ait été effectué de manière différente. En effet, R_g est une fonction de toutes les positions des atomes alors que la distance de bouts de chaîne est calculée à partir des positions atomiques uniquement de deux atomes.

Les deux plus petites valeurs de R_g sont obtenues dans le duplexpolyC. Les plus grandes valeurs de R_g , observées dans le triplex, sont attribuées aux effets de tension

électrostatiques à l'intérieur de la double hélice, générées par les répulsions phosphate-phosphate¹⁷⁷. Cependant, bien que le rayon de giration ait été calculé comme étant la distance moyenne des atomes de leur centre de gravité, dans notre cas spécifique, dû à la petite taille de l'ADN et de la chaîne polymère, le rayon de giration n'est pas utile. La distance de bouts de chaîne apparaît plus appropriée, car elle devrait nous fournir de l'information quantitative sur la rigidité des systèmes.

Comme on peut le constater sur le Tableau 5.1, de grands changements existent, à la fois pour la distance de bouts de chaîne du polymère, mais aussi pour celle des brins d'ADN dans les différents systèmes. Une chaîne étendue du polymère seule dans le vide, après minimisation (et même après une dynamique de 300 ps) mesure 70 Å. Dans le triplex, la distance de bouts de chaîne du polymère a la même valeur, ceci indique que les interactions interchaînes ne modifient pas la conformation de la chaîne polymère lors de la formation du triplex. Dans les duplexes, la distance de bouts de chaînes du polymère est de 50 Å dans le duplexpolyT, 30 Å dans le duplex normal et aussi basse que 28 Å dans le duplexpolyC. Ceci indique que la chaîne polymère dans un duplex se courbe beaucoup plus que seule dans le vide. Considérant la relation entre le polymère dans le système et le simple brin d'ADN, on remarque qu'il y a compétition entre la formation d'une chaîne étendue pour le simple brin d'ADN et les interactions de stabilisation entre le polymère et le simple brin d'ADN, qui forcent le polymère à suivre le simple brin et à fermer sa conformation, au lieu de se comporter en chaîne étendue, comme il le fait seul, sans interactions. Dans le cas de la chaîne polythiophène, un changement de courbure devrait influencer la délocalisation des électrons et donc se refléter dans des données

expérimentales sensibles à la délocalisation, telles que la longueur d'onde d'absorption en UV-visible.

Il a aussi été observé que, lorsque le simple brin d'ADN était composé d'une seule paire de base, telles que les brins polyC ou polyT, le signal du polymère en UV-visible était différent de celui avec un simple brin composé avec des paires de bases différentes disposées de façon aléatoire. En effet, au lieu de montrer un maximum d'absorption autour de 530 nm comme dans le duplex normal, les duplexes composés de polyT ou polyC présentaient des longueurs d'onde d'absorption à des longueurs d'onde plus faibles ou plus longues (voir Figure 5.3). Le duplex formé avec un simple brin uniquement composé de cytosine présente deux maxima d'absorption à 550 et 600 nm, alors que le duplex formé avec un simple brin uniquement composé de thymine, présente une absorption maximum à 480 nm. La Figure 5.12 montre la relation entre la distance de bouts de chaîne en fonction de la longueur d'onde d'absorption expérimentale du polymère. Une nette corrélation est observée entre la distance de bouts de chaînes du polymère dans les différents duplexes avec la longueur d'onde d'absorption maximale du polymère dans les mêmes duplexes.

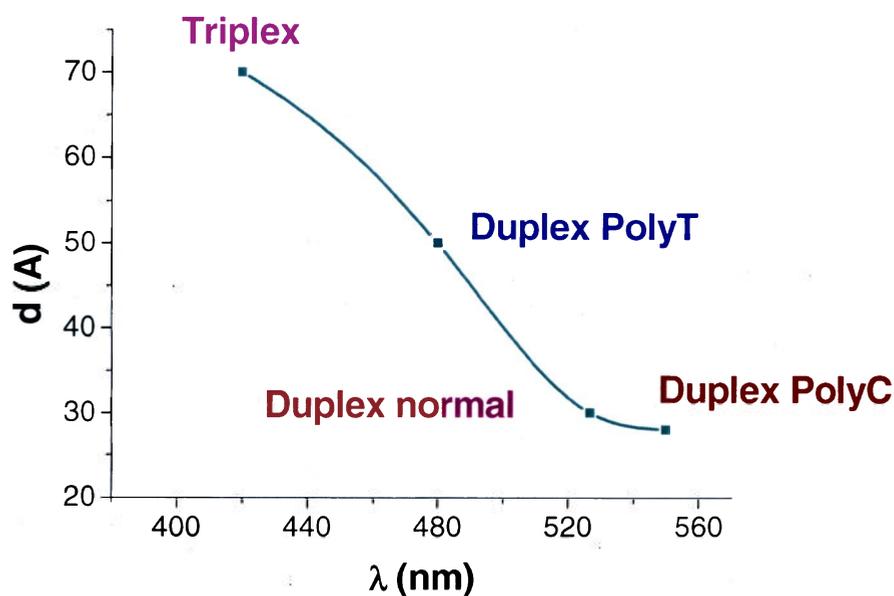


Figure 5.12: Distances de bouts de chaînes du polymère dans les différents complexes vs λ_{max} du polymère en spectroscopie UV-visible

Les duplexes formés de polyCytosine, polyThymine et le simple brin aléatoire (duplexnorm) présentent des conformations finales très différentes. Dans tous les cas, le polymère encercle le simple brin d'ADN mais, alors qu'avec polyT l'ensemble apparaît assez ouvert, le duplexpolyC et le duplex normal possèdent des conformations plus fermées et sphériques. Dans ces duplexes, le squelette polymère reste plan, mais devient de plus en plus replié. Habituellement, la longueur d'onde maximale d'un polymère conjugué est reliée à la conjugaison le long de sa chaîne principale. En se basant sur des études antérieures effectuées sur des poly(3-alkoxy-4-méthylthiophène)s régioréguliers, thermochromes, solvatochromes et affinitéchromes¹¹¹, on détermine que ces changements de couleurs s'appuient sur des changements conformationnels du polymère conjugué dans le duplex (hautement conjugué, conformation plane) comparativement à ce qui est observé

dans le triplex (moins conjugué, conformation non-plane). En effet, dans le triplex (Figure 5.7), le squelette polymère est clairement non-plan, les unités thiophène se tordent les unes par rapport aux autres pour suivre les sillons de la double hélice d'ADN. Expérimentalement, la longueur d'onde d'absorption du polymère est aussi la plus faible dans ce système donc représentative d'un squelette plus tordu. Ensuite, quand on compare les conformations du polymère dans les duplexes, on remarque que dans le duplexpolyT, le polymère est comme divisé en deux blocs non coplanaires. Chaque bloc regroupe une dizaine d'unités thiophènes, elles-mêmes coplanaires entre elles, mais pas avec l'autre bloc. Expérimentalement, le duplexpolyT est aussi celui de tous les duplexes dans lequel le polymère a la longueur d'onde d'absorption maximale la plus faible ($\lambda_{\max} \sim 480$ nm) donc la conformation la moins plane. Dans les duplexnorm et duplexpolyC, le squelette polymère est assez semblable, très plan bien que très replié. Cette tendance à la planarité du polymère dans ces deux cas se retrouve dans la longueur d'onde d'absorption maximale qui est expérimentalement la plus élevée pour le polymère dans ces deux systèmes (530 et 600 nm). On obtient donc en dynamique moléculaire des conformations finales du polymère qui reflètent parfaitement son état de conjugaison observé expérimentalement par spectroscopie UV-visible.

5.4 Conclusions

Cette étude est une première tentative pour comprendre d'un point de vue moléculaire la dynamique complexe qui lie une chaîne polythiophène à de l'ADN dans le cadre d'un biocapteur. En utilisant des calculs de dynamique moléculaire, nous avons été capables

d'observer des conformations très spécifiques et très différentes pour chaque système. Ces résultats se corrélaient très bien avec des données expérimentales obtenues précédemment. On observe une plus grande stabilisation pour le système triplex, l'énergie de stabilisation provenant majoritairement de l'énergie électrostatique. On remarque aussi une forte corrélation entre la distance de bouts de chaîne du polymère dans les différents duplexes et le maximum d'absorption du polymère obtenu expérimentalement par spectroscopie UV-vis. Les conformations dépendantes des séquences de nucléotides résultent d'interactions spécifiques entre le polymère et le simple brin d'ADN. De ces simulations, il peut être proposé que les fortes interactions intermoléculaires entre le polythiophène cationique et l'ADN chargé négativement fournissent la force qui favorise l'enroulement du simple brin d'ADN sur lui-même et la fermeture de conformation du polymère dans le système. Cette approche, bien qu'assez simple, peut donc fournir des prédictions valables sur le comportement d'un système de ce type et pourrait être utilisée pour désigner ou optimiser des polythiophènes spécifiques pour des applications futures.

CHAPITRE 6

DISCUSSION GÉNÉRALE SUR LA TRANSITION CHROMIQUE

6.1 Discussion générale

Les polymères conjugués organiques ont fait l'objet d'une grande attention dans les 25 dernières années à cause de leur fort potentiel pour des applications en microélectronique, électrooptique et biophotonique. Cependant, les propriétés électrooptiques des polymères conjugués semi-conducteurs dépendent de façon critique sur la structure moléculaire, le dopage et la morphologie¹⁷⁸. Il est donc d'un grand intérêt d'étudier les relations structures / propriétés dans ces matériaux. Parmi ces matériaux, certains polymères conjugués ont aussi la propriété de changer de couleur selon le stimulus impliqué et sont alors appelés thermochromes, solvatochromes ou affinitéchromes. Ces polymères peuvent détecter de l'information physique ou chimique et la transférer en un signal optique. Selon la structure du polymère, cette transition a été expliquée par un changement conformationnel du squelette et/ou une différence d'interactions interchaînes π - π^* ^{18,55,56,64,72,179}.

Dans le but de mieux comprendre et déterminer la part relative de chacun de ces deux mécanismes dans la transition chromique, des polymères modèles ont été synthétisés et étudiés. Des études précédentes effectuées dans notre laboratoire sur des dérivés du polythiophène en général^{12,24,29,46} avaient permis de déterminer une torsion de la chaîne principale lors de la transition chromique. D'un autre côté, une autre classe de polymère chromique et fortement fluorescent donc potentiellement très intéressant pour le domaine des senseurs a été particulièrement étudiée par le groupe de Bunz : les poly(phénylèneéthynylène)s^{59,65,144,146,180-182} substitués par des groupements di-alkyle. Nous pensons que contrairement aux polythiophènes substitués en positions 3 et 4, les

poly(phénylèneéthynylène)s substitués par des groupements di-alkyle ne présentent pas de changement conformationnel important lors de la transition chromique. En effet, dans ces polymères, la triple liaison qui relie les unités entre elles permet de garder la conjugaison le long de la chaîne et ce serait donc majoritairement un changement d'empilement des plans π qui entrerait en jeu lors de la transition chromique.

Dans le but de clarifier les mouvements des chaînes pour ces deux familles de polymères conjugués chromiques, nous avons donc étudié d'une part le poly(2,5-di-2'-éthylhexyl-*p*-phénylèneéthynylène), puis le poly(3-(2-méthyl-1-butoxy)-4-méthylthiophène) avec un grande variété de techniques spectroscopiques.

À partir des propriétés optiques et des données de diffraction de rayons X obtenues pour le poly(2,5-di-2'-éthylhexyl-*p*-phénylèneéthynylène) à l'état solide à différentes températures, on observe une claire transition en chauffant / refroidissant l'échantillon. En effet, sur le spectre UV-visible, on observe que la bande à 428 nm disparaît complètement lorsque l'on chauffe l'échantillon jusqu'à 130 °C. En accord avec ces résultats, on observe en rayons X que le pic relatif à l'organisation interlamellaire à 7° disparaît, lui aussi, presque complètement vers 130 °C, indiquant une augmentation du désordre dans le matériau lors de la chauffe. Lorsque l'on refroidit l'échantillon, on remarque qu'il retourne presque à son état initial, mais l'intensité initiale, dans les deux techniques, n'est jamais recouverte. Un graphique représentant l'intensité par rapport à la température (Figure 6.1), pour les deux techniques, montre une nette transition entre 90 et 130 °C en chauffant. Cependant, dans le cycle de refroidissement, la transition physique a lieu à plus basse température, cette hystérèse est probablement reliée à la haute viscosité du système.

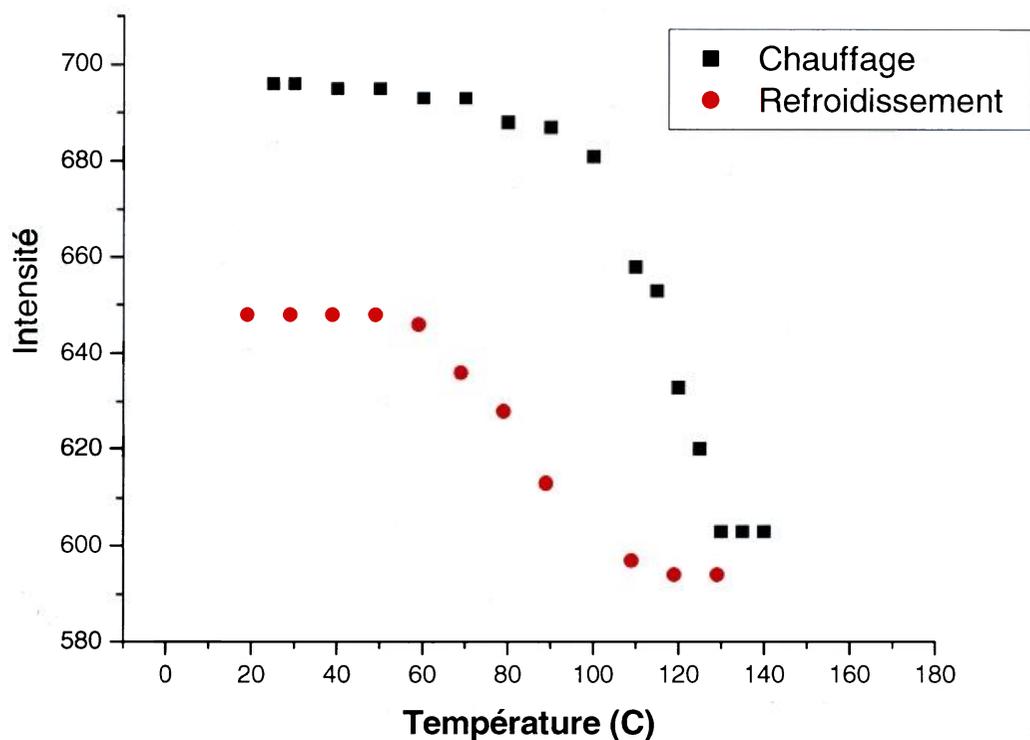


Figure 6.1: Intensité en rayons X en fonction de la température du poly(2,5-di-2'-éthylhexyl-*p*-phénylèneéthynylène)

Cette transition physique entre deux états différents du polymère peut être reliée à la transition thermique observée en calorimétrie différentielle. Cette transition physique semble procéder d'un état ordonné (présence de trois pics de diffraction en rayons X) à une forme désordonnée aux températures supérieures à 130 °C. Pour obtenir une meilleure compréhension de la nature des interactions moléculaires impliquées dans ce polymère, des études spectroscopiques en IRTF et Raman ont été effectuées. En principe, ces techniques devraient détecter des mouvements dans les chaînes latérales et / ou dans le squelette du polymère lors de la transition thermique. Cependant les spectres IRTF ne montrent pas de

changements significatifs lors du chauffage de l'échantillon. Seuls de petits changements spectraux impliquant les chaînes alkyle apparaissent dans le cycle de chauffage et sont attribués à une faible modification des conformations *trans* à *gauche*. Les déplacements spectraux observés sont tout de même inférieurs à ceux observés dans le cas de polythiophènes chromiques. Habituellement la spectroscopie Raman est une technique très utile car elle est complémentaire à la spectroscopie infrarouge. En effet, en accord avec la théorie des groupes, lorsque des molécules ont un centre de symétrie, les modes de vibrations dans le plan «gerade» sont uniquement actifs en Raman alors que les modes «ungerade» sont uniquement actifs en infrarouge. Donc la combinaison des mesures IRTF et Raman devrait fournir une attribution complète des bandes vibrationnelles de la molécule à l'étude. Comme nous l'avons présenté dans le chapitre 4, les spectres Raman en température ne présentent pas de déplacements spectraux significatifs. Ceci est une première caractéristique différente de celle d'un autre polymère thermochrome, le poly(3-(2-méthyl-1-butoxy)-4-méthylthiophène). En effet, lors de l'étude spectroscopique IRTF et Raman de ce polymère (voir chapitre 3), nous observons en infrarouge les bandes correspondantes au cycle thiophène disparaître et celles attribuées aux liaisons chimiques liées au cycle thiophène se déplacer. En Raman, certains pics augmentaient en intensité et se déplaçaient lors du chauffage de l'échantillon. Ces résultats nous permettaient de conclure à une torsion de la chaîne principale accompagnée d'une augmentation de désordre des chaînes latérales. Dans le cas du poly(2,5-di-2'-éthylhexyl-*p*-phénylèneéthynylène), on observe un léger élargissement des bandes en chauffant, ainsi qu'une diminution d'intensité de tous les pics. Ces résultats peuvent être comparés à d'autres travaux effectués sur la caractérisation des polymères en spectroscopie Raman. Le groupe de Davidson¹⁸³ a utilisé

la spectroscopie Raman pour suivre la transition de phase de cétones aliphatiques et ils ont observé un élargissement des bandes avec une augmentation de la cristallinité. Ils ont aussi observé une disparition complète de certaines bandes lorsque l'échantillon atteignait une température de transition, indiquant un changement de phase complet. Nous observons dans le cas du poly(2,5-di-2'-éthylhexyl-*p*-phénylèneéthynylène) un comportement similaire : pas de déplacement de pics en Raman, mais plutôt un élargissement des bandes avec une augmentation de température. La diminution d'intensité des bandes en chauffant peut aussi être reliée à une diminution des interactions interchaînes lorsque la mobilité moléculaire dans le matériau est activée par la température. L'augmentation de désordre est très bien corrélée avec la diminution de l'intensité observée en rayons X et qui est expliquée par une transition d'un état ordonné à un état désordonné en chauffant. De plus, une étude Raman a été effectuée sur un autre polymère conjugué chromique : le polydiacétylène. On pense que ce polymère présente du chromisme à travers des transitions d'une forme planaire à une forme non-planaire du squelette. Le groupe de Kiefer¹⁸⁴ a utilisé la spectroscopie Raman pour prouver ce modèle. Ils n'ont pas observé de diminution d'intensité dans leurs spectres, mais uniquement un déplacement dans les nombres d'onde, ce qui prouverait que dans le cas de notre PPE nous n'avons pas le même comportement chromique.

Nous avons ensuite voulu tester sur ces deux polymères, le poly(2,5-di-2'-éthylhexyl-*p*-phénylèneéthynylène) et le poly(3-(2-méthyl-1-butoxy)-4-méthylthiophène), une autre technique peu utilisée dans le cas des polymères conjugués mais, en principe, riche d'informations : la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN). En effet, la RMN à l'état solide a récemment fait des progrès considérables dans l'étude de systèmes moléculaires qui sont insolubles ou qui ne présentent pas d'ordre structural à longue

distance. En plus de l'étude de la structure moléculaire, la RMN à l'état solide permet aussi d'étudier la dynamique moléculaire des systèmes. En utilisant cette technique, nous souhaitons tout d'abord caractériser pour la première fois le comportement conformationnel de la chaîne principale et/ou des chaînes latérales alkyle des deux polymères sur une large gamme de température par la technique de polarisation croisée à l'angle magique et aussi déterminer la relation entre la structure et la transition de phase observée. Tout d'abord, l'attribution de chaque pic a été effectuée pour les deux polymères. Ensuite, en comparant les spectres à température ambiante et à une température au-dessus de la transition chromique pour chaque polymère, deux comportements différents ont été observés. Dans le cas du poly(2,5-di-2'-éthylhexyl-*p*-phénylèneéthynylène), aucun déplacement chimique n'apparaît sur les spectres en chauffant, mais on observe un net amincissement des bandes. Dans le cas du poly(3-(2-méthyl-1-butoxy)-4-méthylthiophène), les atomes de carbone aromatiques sont déblindés (+ ~ 1 ppm en moyenne) en chauffant, mais les pics ne subissent, quant à elles, pas de changement. Généralement la forme des pics en RMN à l'état solide est une riche source d'information sur la dynamique moléculaire des polymères. En effet, les pics possèdent une forme caractéristique en l'absence de mouvement moléculaire et tout changement se reflètera dans la forme du pic selon l'amplitude et de la fréquence de ces mouvements. Les déplacements chimiques en RMN sont reliés à la distribution électronique autour d'un atome, donc un changement de déplacement chimique correspond à un changement d'environnement pour l'atome. Il est aussi connu que les effets d'empilement sont une des sources majeures d'élargissement de raies avec la non-équivalence conformationnelle et la distorsion de liaison¹²⁹. On a donc dans le cas du poly(2,5-di-2'-éthylhexyl-*p*-phénylèneéthynylène) un amincissement des

raies spectrales qui serait causé par un changement d'empilement des plans π alors que dans le cas du poly(3-(2-méthyl-1-butoxy)-4-méthylthiophène), pas de changement d'empilement majeur des chaînes n'apparaîtrait car il y a peu de différences dans les largeurs à mi-hauteur. En revanche, un certain mouvement de la chaîne principale est observé car on remarque un déblindage des atomes de carbone aromatiques de la chaîne principale. La RMN à l'état solide ne nous a pas permis de déterminer avec exactitude ce mouvement de la chaîne principale, mais on peut le corrélérer avec celui observé en spectroscopie infrarouge et Raman, c'est-à-dire une torsion de la chaîne principale lors de la chauffe. Une étude en temps de contact pour ces deux polymères a indiqué que les temps de relaxation caractéristiques du poly(3-(2-méthyl-1-butoxy)-4-méthylthiophène) étaient semblables pour les deux parties de la chaîne, chaîne principale et chaîne latérale, ce qui suggère un mouvement coopératif lors de la transition chromique. La mobilité observée pour la molécule en entier pourrait permettre d'avoir des retombées intéressantes sur les modèles proposés de thermochromisme. Dans le cas du poly(2,5-di-2'-éthylhexyl-*p*-phénylèneéthynylène), les courbes de temps de contact montraient une chaîne principale plutôt immobile et figée lors de la chauffe, donc moins encline à se tordre. Il semble que le poly(3-(2-méthyl-1-butoxy)-4-méthylthiophène) présente un type de mouvement complètement différent. Les deux polymères sont thermochromes, mais leur comportement en spectroscopie RMN est radicalement différent. Dans le cas du PMBMT, on observe un déblindage des atomes de carbone aromatiques en chauffant alors que dans le cas des poly(phénylèneéthynylène)s aucun déplacement chimique n'était observé en chauffant. En revanche, on observait un amincissement de la largeur des pics lors de la chauffe, un amincissement spécialement prononcé pour les atomes de carbone aromatiques. On a vu

précédemment qu'une source majeure d'élargissement (amincissement) des raies spectrales en RMN était un effet de différence d'empilement des plans de molécules. Dans l'étude du PMBMT on observe très peu de changements dans la largeur des pics à mi-hauteur entre les deux températures, 25 °C et au-dessus de la transition chromique. Il a été proposé, dans le cas des poly(phénylèneéthynylène)s, que les effets chromiques étaient principalement gouvernés par un changement des interactions intermoléculaires entre les chaînes de polymères alors que dans le cas du poly(3-(2-méthyl-1-butoxy)-4-méthylthiophène), les résultats de spectroscopie RMN tendraient plus à prouver une implication majeure du squelette polymère durant la transition chromique. Ces résultats appuient des résultats antérieurs obtenus sur des polythiophènes thermochromes qui suggéraient une torsion de la chaîne principale en chauffant, accompagnée par une augmentation de désordre des chaînes latérales¹¹⁵.

On pourrait donc attribuer deux mouvements moléculaires majeurs différents lors de la transition chromique à ces deux composés modèles. Chez le poly(2,5-di-2'-éthylhexyl-*p*-phénylèneéthynylène), les effets chromiques seraient plutôt gouvernés par des interactions intermoléculaires variables (Figure 6.2) alors que chez le poly(3-(2-méthyl-1-butoxy)-4-méthylthiophène), une torsion de la chaîne principale accompagnée et / ou initiée par une augmentation de désordre des chaînes latérales serait la principale cause du chromisme (Figure 6.3).

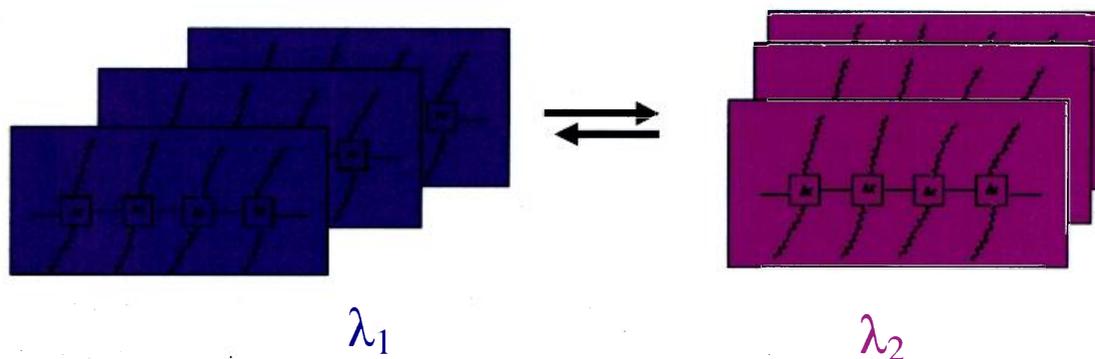


Figure 6.2: Modèle de chromisme chez les poly(phénylèneéthynylène)s

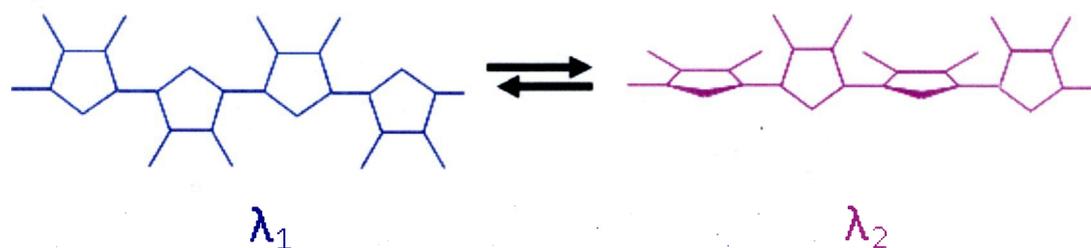


Figure 6.3: Modèle de chromisme chez les polythiophènes

Ce modèle de torsion du squelette polythiophène permet de comprendre comment, dans le système de biocapteur, on peut avoir une reconnaissance spécifique de l'ADN. En effet, avec un modèle de chromisme comme celui du PPE, il est difficilement concevable qu'un chromisme gouverné par des interactions intermoléculaires variables puisse permettre une reconnaissance de macromolécules hélicoïdales. Seule la torsion éventuelle du squelette polythiophène permet à ce polymère de s'associer à l'hélice de l'ADN et d'engendrer différentes conformations suivant le type de l'hélice. Il est donc très intéressant de noter que le modèle proposé de chromisme du polythiophène rencontre en tous points

les résultats obtenus en simulation. En effet, les différentes conformations obtenues des systèmes modélisés présentent toutes une torsion différente du squelette polymère ; cette torsion a même été reliée à la longueur d'onde maximale d'absorption du polymère observée expérimentalement en spectroscopie UV-visible. On peut donc conclure que les différentes conformations du polymère observées en dynamique moléculaire dans les systèmes sont un bon reflet de la réalité expérimentale. De même que différentes techniques de spectroscopie nous amènent à conclure à une torsion de la chaîne principale du polythiophène lors de la transition chromique, on observe en simulation différentes torsions, plus ou moins prononcées, pour le squelette polymère. La visualisation des molécules en dynamique moléculaire rejoint alors les données expérimentales obtenues avec des techniques plus traditionnelles de caractérisation.

6.2 Perspectives

Dans les 30 dernières années, beaucoup de phénomènes chromiques ont été documentés et largement étudiés dans les matériaux organiques et les polymères. Ces matériaux ont généré de nombreuses idées d'applications technologiques et un certain nombre a été breveté. Les différents types de chromisme associés aux polymères conjugués, en particulier le biochromisme, le piézochromisme et le thermochromisme, ont permis l'émergence et le fort développement du domaine des capteurs chimiques. Très rapidement les formidables propriétés des polymères chromiques ont été utilisées dans différents systèmes de détection. En 1993, le premier exemple de biocapteur utilisant un polymère conjugué a été décrit¹⁸⁵. Un polydiacétylène fonctionnalisé avec de l'acide sialique en

chaîne latérale a permis la détection du virus de la grippe par un changement de couleur de bleu à rouge. Depuis, les polydiacétylènes fonctionnalisés ont permis la détection de la toxine du choléra¹⁸⁶, de la phospholipase A¹⁸⁷ ainsi que la liaison du glucose à l'héxokinase¹⁸⁸. Plus récemment, le principe de détection colorimétrique en solution avec des polythiophènes substitués a été démontré avec *E. coli*, le virus de la grippe et la lectine¹⁸⁹. À ce jour, il n'y a cependant qu'une seule application de changement de couleurs chez les polymères conjugués qui soit un succès commercial éprouvé. Le système LifelinesTM développé par la compagnie Allied Corporation utilise le changement de couleur qui a lieu dans la polymérisation thermique de diacétylène pour suivre le temps de vie de produits sensibles à la température. À côté du code barre identifiant le produit, un patch de diacétylène change de couleur en se polymérisant avec la température. En effet, beaucoup de nourriture et de médicaments périssent plus rapidement avec une augmentation de température, ce changement de température peut être indiqué en suivant le taux de polymérisation du diacétylène qui augmente lui aussi avec la température.

En parallèle, alors que les applications pour les polymères conjugués chromiques fleurissaient, la recherche académique pour comprendre les changements impliqués au niveau moléculaire se développait elle aussi. En effet, si l'on veut développer de nouveaux capteurs utilisant la propriété de chromisme, il est indispensable de comprendre les propriétés moléculaires des matériaux pour pouvoir mieux les exploiter au niveau macroscopique. Depuis le début de l'apparition du phénomène de chromisme, de grands débats ont émergé dans la communauté scientifique quant au mécanisme impliqué dans ce phénomène. Jusqu'à maintenant les chercheurs ne sont toujours pas d'accord et des controverses subsistent. Il est certain qu'avec le temps et le développement de nouvelles

techniques plus pointues de caractérisation, on arrivera un jour à voir en temps réel sur un écran le ou les «vrais» mouvements impliqués. D'autres exploitations des propriétés chromiques des polymères conjugués vont certainement se développer de la même manière que se développe la recherche sur la compréhension des mécanismes internes aux matériaux. Meilleure sera la connaissance des propriétés moléculaires des polymères conjugués chromiques, plus grande sera la diversité des applications possibles. Cette thèse a été une étape dans la tentative de comprendre le phénomène de transition chromique au niveau moléculaire. Les conclusions obtenues, qui présentent deux phénomènes distincts suivant le type de polymères, ouvrent la voie à des utilisations différentes de ces polymères donc à une plus grande versatilité des polymères conjugués chromiques. Il est fort probable que chacun des mécanismes identifiés n'est pas l'unique responsable du chromisme dans ces matériaux, mais plutôt le phénomène principal. D'autres techniques pourraient encore être utilisées pour tenter de départager l'une ou l'autre des hypothèses. La modélisation moléculaire, avec l'amélioration de la paramétrisation des molécules dans les champs de force, est en train de devenir une technique de plus en plus prisée, surtout lorsque l'on dispose de nombreux résultats expérimentaux pour comparer. On a aussi vu que la microscopie AFM permet de « voir » les chaînes de polymères séparément et d'en déterminer le mouvement. Jusqu'à présent, le développement des capteurs chimiques basés sur des polymères conjugués chromiques s'est réalisé sans comprendre fondamentalement le mécanisme impliqué. Toutefois, si l'on veut mieux développer et élargir le domaine d'utilisation de ces polymères, il faut continuer à étudier les mouvements interchaînes et intrachaînes d'un point de vue expérimental, mais aussi théorique, les deux techniques permettant de plus en plus de s'appuyer l'une à l'autre. La compréhension ultime de ces

mécanismes permettra à ce domaine, encore très jeune mais en formidable explosion, de rejoindre plus rapidement le domaine des utilisations de la vie courante.

Bibliographie

- (1) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578.
- (2) Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burn, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, 347, 539.
- (3) Donat-Bouillud, A.; Levesque, I.; Tao, Y.; D'Iorio, M.; Beaupre, S.; Blondin, P.; Ranger, M.; Bouchard, J.; Leclerc, M. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1931.
- (4) Katz, H. E.; Bao, Z.; Gilat, S. L. *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 359.
- (5) Mushrush, M.; Facchetti, A.; Lefenfeld, M.; Katz, H. E.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9414.
- (6) Ramos, A. M.; Rispens, M. T.; van Duren, J. K. J.; Hummelen, J. C.; Janssen, R. A. *J. J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6714.
- (7) Atkins, P.; W. H. Freeman and Compagny: New York, 1994.
- (8) Groenendaal, L. B.; Zotti, G.; Aubert, P. H.; Waybright, S. M.; Reynolds, J. R. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 855.
- (9) Nalwa, H. S. *Conductive Polymers: Synthesis and Electrical Properties*; John Wiley & Sons: Chichester, 1997.
- (10) Lévesque, I.; Leclerc, M. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2843.
- (11) Balanda, P. B.; Ramey, M. B.; Reynolds, J. R. *Macromolecules* **1999**, 32, 3970.
- (12) Roux, C.; Leclerc, M. *Macromolecules* **1992**, 25, 2141.
- (13) Inganas, O.; Salaneck, W. R.; Osterholm, J.-Y.; Laakso, J. *Synthetic Metals* **1988**, 22, 395.
- (14) Iwasaki, K.; Fujimoto, H.; Matsuzaki, S. *Synth. Met.* **1994**, 63, 101.
- (15) Patel, G. N.; Chance, R. R.; Witt, J. D. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **1978**, 16, 607.
- (16) Tokura, Y.; Mitani, T.; Koda, T. *Chem. Phys. Lett.* **1980**, 75, 324.
- (17) Plachetta, C.; Rau, N. O.; Hauck, A.; Schultz, R. C. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1982**, 3, 249.
- (18) Wenz, G.; Muller, M. A.; Schmidt, M.; Wegner, G. *Macromolecules* **1984**, 17.
- (19) Jonas, U.; Shah, K.; Norvez, S.; Charych, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4580.
- (20) HARRAH, L. A.; Ziegler, J. M. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1985**, 23, 209.
- (21) Trefonas, P.; Damewood, J. R.; West, R.; Miller, R. D. *Organometallics* **1985**, 4, 1318.
- (22) Lovinger, A. J.; Schilling, F. C.; Bovey, F. A.; Zeigler, J. M. *Macromolecules* **1986**, 19.
- (23) Bunz, U. H. F. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1605.
- (24) Daoust, G.; Leclerc, M. *Macromolecules* **1991**, 24, 455.
- (25) Roux, C.; Bergeron, J. Y.; Leclerc, M. *Makromol. Chem.* **1993**, 194, 869.
- (26) Leclerc, M.; Roux, C.; Bergeron, J. Y. *Synthetic Metals* **1993**, 55, 287.
- (27) Robitaille, L.; Leclerc, M. *Macromolecules* **1994**, 27, 1994.
- (28) Roux, C.; Leclerc, M. *Chem. Mater.* **1994**, 6, 120.
- (29) Faid, K.; Fréchette, M.; Ranger, M.; Mazereolle, L.; Lévesque, I.; Leclerc, M.; Chen, T. A.; Riecke, R. D. *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1390.

- (30) Leclerc, M.; Faid, K. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 1087.
- (31) Yang, C.; Ortofino, F. P.; Holdcroft, S. *Macromolecules* **1996**, *29*, 6510.
- (32) Yue, S.; Berry, G. C.; McCullough, R. D. *Macromolecules* **1996**, *29*, 933.
- (33) Yamamoto, T.; Komarudin, D.; Arai, M.; Lee, B. L.; Suganuma, H.; Asakawa, N.; Inoue, Y.; Kubota, K.; Sasaki, S.; Fukuda, T.; Matsuda, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2047.
- (34) Nanos, J. I.; Kampf, J. W.; Curtis, M. D. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2232.
- (35) Gonzalez-Ronda, L.; Martin, D. C.; Nanos, J. I.; Politis, J. K.; Curtis, M. D. *Macromolecules* **1999**, *32*, 4558.
- (36) Politis, J. K.; Curtis, M. D.; Gonzalez-Ronda, L.; Martin, D. C. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2798.
- (37) Grell, M.; Bradley, D. D. C.; Long, X.; Chamberlain, T.; Inbasekaran, M.; Woo, E. P.; Soliman, M. *Acta Polym.* **1998**, *49*, 439.
- (38) Shkunov, M. N.; Osterbacka, R.; Fujii, A.; Yoshino, K.; Vardeny, Z., V. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 1648.
- (39) Grell, M.; Bradley, D. D. C.; Ungar, G.; Hill, J.; Whitehead, K. S. *Macromolecules* **1999**, *32*, 5810.
- (40) Pschirer, N. G.; Bunz, U. H. F. *Macromolecules* **2000**, *33*, 3961.
- (41) Blondin, P.; Bouchard, J.; Beaupré, S.; Belletête, M.; Durocher, G.; Leclerc, M. *Macromolecules* **2000**, *33*.
- (42) Politis, J. K.; Nemes, J. C.; Curtis, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2537.
- (43) Dufresne, G.; Bouchard, J.; Belletête, M.; Durocher, G.; Leclerc, M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 8252.
- (44) Wang, F.; Wilson, M. S.; Rauh, R. D.; Schottland, P.; Thompson, B. C.; Reynolds, J. R. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2083.
- (45) Tashiro, K.; Ono, K.; Minagawa, Y.; Kobayashi, M.; Kawai, T.; Yoshino, K. *J. Polym. Phys. Ed.* **1991**, *29*, 1223.
- (46) Raymond, F.; DiCesare, N.; Belletête, M.; Durocher, G.; Leclerc, M. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 599.
- (47) Iarossi, D.; Mucci, A.; Schenetti, L.; Seber, R.; Goldoni, F.; Affronte, M.; Nava, F. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1390.
- (48) Leclerc, M.; Lévesque, I. In *Electronic and Optical Properties of Conjugated Molecular System in Condensed Phases*; Hotta, S., Ed.; Research Signpost: Kerala, India, 2003; Vol. 37.
- (49) Sandstedt, C. A.; Rieke, R. D.; Eckhardt, C. J. *J. Chem. Mater.* **1994**, *7*, 1057.
- (50) Bouchard, J., Laval, 2005.
- (51) Zerbi, G.; Chierichetti, B.; Ingnas, O. *J. Phys. Chem.* **1991**, *94*, 4646.
- (52) Wu, X.; Chen, T. A.; Riecke, R. D. *Macromolecules* **1995**, *29*, 7671.
- (53) Goldoni, F.; Iarossi, D.; Mucci, A.; Schenetti, L.; Zambianchi, M. J. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 593.
- (54) Winokur, M. J.; Wamsley, P.; Moulton, J.; Smith, P.; Heeger, A. J. *J. Macromolecules* **1991**, *24*, 3812.
- (55) Politis, J. K.; Somoza, J. F. B.; Kampf, J. W.; Curtis, M. D.; Gonzalez-Ronda, L.; Martin, D. C. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2274.
- (56) Apperloo, J. J.; Janssen, R. A. J.; Malenfant, P. R. L.; Fréchet, J. M. J. *Macromolecules* **2000**, *33*, 7038.

- (57) Di Cesare, N.; Belletête, M.; Durocher, G.; Leclerc, M. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 275, 533.
- (58) Sakagushi, H.; Matsumura, H.; Gong, H.; Abouelwafa, A. M. *Science* **2005**, 310, 1002.
- (59) Levitus, M.; Schmieder, K.; Ricks, H.; Shimizu, K. D.; Bunz, U. H. F.; Garcia-Garibay, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4259-4265.
- (60) McQuade, D. T.; Kim, J.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5885-5886.
- (61) Walters, K. A.; Ley, K. D.; Schanze, K. S. *Langmuir* **1999**, 15, 5676-5680.
- (62) Li, H.; Powell, D. R.; Hayashi, R. K.; West, R. *Macromolecules* **1998**, 31, 52-58.
- (63) Weder, C.; Wrighton, M. S. *Macromolecules* **1996**, 29, 5157-5165.
- (64) Halkyard, C. E.; Rampey, M. E.; Kloppenburg, L.; Studer-Martinez, S. L.; Bunz, U. H. F. *Macromolecules* **1998**, 31, 8655-8659.
- (65) Miteva, T.; Palmer, L.; Kloppenburg, L.; Neher, D.; Bunz, U. H. F. *Macromolecules* **2000**, 33, 652-654.
- (66) Bunz, U. H. F.; Imhof, J. M.; Bly, R. K.; Bangcuyo, C. G.; Rozanski, L.; van den Bout, D. A. *Macromolecules* **2005**, 38, 5892-5896.
- (67) Wang, Y. Q.; Erdogan, B.; Wilson, J. N.; Bunz, U. H. F. *Chem. Commun.* **2003**, 1624-1625.
- (68) Kim, I. B.; Erdogan, B.; Wilson, J. N.; Bunz, U. H. F. *Eur. J.* **2004**, 10, 6247-6254.
- (69) Kim, J.; Levitsky, I. A.; McQuade, D. T.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7710-7718.
- (70) McQuade, D. T.; Pullen, A. E.; Swager, T. M. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 2357-2574.
- (71) Kim, J.; Swager, T. M. *Nature* **2001**, 411, 1030.
- (72) Garreau, S.; Leclerc, M.; Errien, N.; Louarn, G. *Macromolecules* **2003**, 36, 837.
- (73) Tyagi, S.; Kramer, F. R. *Nat. Biotechnol.* **1996**, 14, 303.
- (74) Ho, H. A.; Boissinot, M.; Bergeron, M. G.; Corbeil, G.; Doré, K.; Boudreau, D.; Leclerc, M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2002**, 41, 1548-1551.
- (75) Farmer, B. L.; Chapman, B. R.; Dudis, D. S.; Adams, W. W. *Polymer* **1993**, 34, 1588.
- (76) Socci, E. P.; Farmer, B. L.; Adams, W. W. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1993**, 31, 1975.
- (77) Baker, K. N.; Fratini, A. V.; Resch, T.; Knachel, H. C.; Adams, W. W.; Socci, E. P.; Farmer, B. L. *Polymer* **1993**, 34, 1571.
- (78) Park, K. C.; Dodd, L. R.; Levon, K.; Kwei, T. K. *Macromolecules* **1996**, 29, 29.
- (79) Zhang, R.; Mattice, W. *Macromolecules* **1995**, 28, 7454.
- (80) Trohalaki, S.; Dudis, D. S. *Makromol. Chem. Makromol. Symp.* **1993**, 65, 163.
- (81) Vasudevan, V. J.; McGrath, J. E. *Macromolecules* **1996**, 29, 637.
- (82) Trommsdorf, U.; Tomka, I. *Macromolecules* **1995**, 28.
- (83) Trommsdorf, U.; Tomka, I. *Macromolecules* **1995**, 28.
- (84) Depner, M.; Schurman, B. *Polymer* **1992**, 33, 398.
- (85) Jung, B.; Schurman, B. *Macromolecules* **1989**, 22.
- (86) Zhang, R.; Mattice, W. *Macromolecules* **1992**, 25, 4937.
- (87) Zhang, R.; Mattice, W. *Macromolecules* **1993**, 26, 6100.
- (88) Cheatham, T. E.; Kollman, P. A. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **2000**, 51, 435.
- (89) Karplus, M.; McCammon, J. A. *Nat. Struct. Biol.* **2002**, 9, 646.
- (90) Norberg, J.; Nilson, L. *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 465.

- (91) Moraitakis, G.; Purkiss, A. G.; Goodfellow, J. M. *Rep. Prog. Phys.* **2003**, *66*, 383.
- (92) Adcock, S. A.; McCammon, J. A. *Chem. Rev.* **2006**.
- (93) McCammon, J. A. *Models for Protein Dynamics* **1976**, 137.
- (94) McCammon, J. A.; Gelin, B. R.; Karplus, M. *Nature* **1977**, 267, 585.
- (95) Kremer, K. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 257.
- (96) Rickman, J. M.; LeSar, R. *Ann. Rev. Mater. Res.* **2002**, *32*, 195.
- (97) Bennett, A. E.; Rienstra, C. M.; Auger, M.; Lakshmi, K. V.; Griffin, R. G. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 6951-6958.
- (98) Schaefer, J.; Stejskal, E. O.; Buchdahl, R. *Macromolecules* **1977**, *10*, 384-405.
- (99) Hartmann, S. R.; Hahn, E. L. *Physical Review* **1962**, *128*, 2042-2053.
- (100) Andrew, E. R. In *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*; Ltd., J. W. a. S., Ed.; Grant, D. M.
- Harris, R. K.: Chichester, U.K., 1996; Vol. 5.
- (101) Sun, H. J. *Comput. Chem* **1994**, 752-768.
- (102) Sun, H. J. *Macromolecules* **1994**, 5924-5936.
- (103) Sun, H. J. *Macromolecules* **1995**, 701-712.
- (104) Sun, H. J.; Mumby, S. J.; Maple, J. R.; Hagler, A. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 2978-2987.
- (105) Brostow, W. In *Science of Materials*; Wiley: New York, 1979.
- (106) Rappe, A. K.; A., G. I. W. *J. Phys. Chem.* **1991**, 3358.
- (107) Leclerc, M.; Daoust, G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 273.
- (108) Hempenius, M. A.; Langeveld-Voss, B. M. W.; van Haare, J. A. E. H.; Jansen, R. A. J.; Sheiko, S. S.; Spatz, J. P.; Moller, M.; Meijer, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2798.
- (109) DiCesare, N.; Belletête, M.; Leclerc, M.; Durocher, G. *J. Phys. Chem.* **1999**, *103*, 803.
- (110) Lebouch, N.; Garreau, S.; Louarn, G.; Belletête, M.; Durocher, G.; Leclerc, M. *Macromolecules* **2005**, *38*, 9631-9637.
- (111) DiCesare, N.; Belletete, M.; Leclerc, M.; Durocher, G. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 795.
- (112) Bovey, F. A.; Jelinsky, L. W. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 571.
- (113) Jones, A. A. In *High Resolution NMR Spectroscopy of Synthetic Polymers in Bulk* Komorski, R. A., Ed.; VCH: Deerfield Beach, FL, 1986.
- (114) Faid, K.; Frechette, M.; Ranger, M.; Mazerolle, L.; Levesque, I.; Leclerc, M.; Chen, T. A.; Rieke, R. D. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1390.
- (115) Garreau, S.; Leclerc, M.; Errien, N.; Louarn, G. *Macromolecules* **2003**, *36*, 692-697.
- (116) Nabet, A.; Auger, M.; Pézolet, M. *Appl. Spectrosc.* **2000**, *54*, 948.
- (117) Unemura, J.; Cameron, D. G.; Mantsev, H. H. *Biochim. Biophys. Acta* **1980**, *32*, 6807.
- (118) Blume, A. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1996**, *1*, 64.
- (119) Aoki, A.; Asakura, T. In *Solid State NMR of Polymers*; Asakura, A. a., Ed.; Elsevier, 1998.
- (120) Ge, J. J.; Guo, M.; Zhang, Z.; Hiohigfort, P. S.; Mann, I. K.; Wang, S.-Y.; Harris, F. W.; Cheng, S. Z. D. *Macromolecules* **2000**, *33*, 3983-92.

- (121) Sheina, E. E.; Khersonsky, S. M.; Jones, E. G.; Mc Cullough, R. D. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 13.
- (122) Cloutier M. Sc., Université de Montréal, 1994.
- (123) Fréchet, M. M. Sc., Université de Montréal, 1996.
- (124) VanderHart, D. L.; Perez, E.; Bello, A.; Vasquez, J.; Quijada, R. *Macromo. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 1877-1885.
- (125) Matsui, M.; Yamane, Y.; Kimura, H.; Kuroki, S.; Ando, I.; Fu, K.; Watanabe, J. *Journal of Molecular Structure* **2003**, *650*, 175-180.
- (126) Voelkel, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1468-1483.
- (127) Akita, C.; Kawaguchi, T.; Kaneko, F.; Yamamoto, H.; Suzuki, M. *J.Phys.Chem.B* **2004**, *108*, 4862-4868.
- (128) Bovey, F. A. *Nuclear Magnetic resonance Spectroscopy*; 2nd ed.; Academic press.
- (129) Ibbet, R. N. *NMR Spectroscopy of Polymers*; Blackie Academic & Professional.
- (130) Schmidt-Rohr, K.; Spiess, H.-W. *Multidimensional solid-state NMR and Polymers*; Academic Press: London; Toronto, 1994.
- (131) Mirau, P. A. *A Practical Guide to Understanding the NMR of Polymers*; Wiley-Interscience: Hoboken, New Jersey, 2004.
- (132) Rasburn, J.; Seker, F.; Kulbaba, K.; Klein, P. G.; Manners, I.; Vancson, G. J.; Macdonald, P. *Macromolecules* **2001**, *34*, 2884-2891.
- (133) Voelkel, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1468-83.
- (134) Aujla, R. S.; Harris, R. K.; Packer, K. J.; Paramerwaram, M.; Say, B. J. *Polymer Bull.* **1982**, *8*, 253.
- (135) Harris, R. K. *Polymer Spectroscopy*; Wiley and Sons: England, 1996.
- (136) Tavares, M. I. B.; Monteiro, E. E. C.; Harris, R. K.; Kenwright, A. *Eur. Polym. J.* **1994**, *30*, 1089.
- (137) Feng, H.; Feng, Z.; Shen, L. *Polymer* **1993**, *34*, 2516.
- (138) Bovey, F. A.; Mirau, P. A. *NMR of Polymers*; Academic Press: New York, 1996.
- (139) Pschirer, N. G.; Miteva, T.; Evans, U.; Roberts, R. S.; Marshall, A. R.; Neher, D.; Myrick, M. L.; Bunz, U. H. F. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2691.
- (140) Cotts, P. M.; Swager, T. M.; Zhou, Q. *Macromolecules* **1996**, *29*, 7323.
- (141) Moroni, M.; LeMoigne, J.; Pham, A.; Bigot, J.-Y. *Macromolecules* **1997**, *30*, 1964.
- (142) Erdogan, B.; Wilson, J. N.; Bunz, U. H. F. *Macromolecules* **2002**, *35*, 7863.
- (143) Wilson, J. N.; Wang, Y.; Lavigne, J. J.; Bunz, U. H. F. *Chem. Commun.* **2003**, 1626.
- (144) Bunz, U. H. F. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 998-1010.
- (145) Thomas III, S. W.; Joly, G. D.; Swager, T. M. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1339.
- (146) Bunz, U. H. F.; Enkelman, V.; Kloppenburg, L.; Jones, D.; Shimizu, K. D.; Claridge, J. B.; Loye, H.-C.; Lieser, G. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1416-1424.
- (147) Halkyard, C. E.; Rampey, M. E.; Kloppenburg, L.; Studer-Martinez, S. L.; Bunz, U. H. F. *Macromolecules* **1998**, *31*, 8655.
- (148) Miteva, T.; Palmer, L.; Kloppenburg, L.; Neher, D.; Bunz, U. H. F. *Macromolecules* **2000**, *33*, 652.
- (149) Fiesel, R.; Halkyard, C. E.; Rampey, M. E.; Kloppenburg, L.; Studer-Martinez, S. L.; Scherf, U.; Bunz, U. H. F. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 107-11.
- (150) Fiesel, R.; Scherf, U. *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 427.
- (151) Huang, W. Y.; Gao, W.; Kwei, T. K.; Okamoto, Y. *Macromolecules* **2001**, *34*, 1570.

- (152) Lère-Porte, J. P.; Moreau, J. J. E.; Serain-Spinau, F.; Wakim, S. *Chem. Commun.* **2002**, 3020.
- (153) Wang, J. *Chem. Eur. J.* **1999**, 1681.
- (154) Englebienne, P. *J. Mater. Chem.* **1999**, 1043.
- (155) McQuade, D. T.; Pullen, A. E.; Swager, T. M. *Chem. Rev.* **2000**, 2537.
- (156) Liu, B.; Bazan, G. C. *Chem. Mater.* **2004**, 4467.
- (157) Ho, H.-A.; Leclerc, M. *Synlett* **2004**, 380.
- (158) Ho, H.-A.; Leclerc, M. In *Semiconducting Polymers*; Hadziioannou, G., Malliaras, G. G., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2007; Vol. 2.
- (159) Chen, L.; McBranch, D. W.; Wang, H. L.; Hegelson, R.; Wudl, F.; Whitten, D. G. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, 96, 12287-12292.
- (160) Ewbank, P. C.; Nuding, G.; Suena, H.; McCullough, R. D.; Shinkai, S. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 155-157.
- (161) Youssoufi, H. K.; Yassar, A. *Biomacromolecules* **2001**, 58-64.
- (162) Bauerle, P.; Emge, A. *Adv. Mater.* **1998**, 324-330.
- (163) Youssoufi, H. K.; Garnier, F.; Srivasta, P.; Godillot, P.; Yassar, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 7388-7389.
- (164) Ho, H.-A.; Boissinot, M.; Bergeron, M. G.; Corbeil, G.; Dore, K.; Boudreau, D.; Leclerc, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1548-1551.
- (165) Ho, H.-A.; Dore, K.; Boissinot, M.; Bergeron, M. G.; Tanguay, R. M.; Boudreau, D.; Leclerc, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 12673-12676.
- (166) Ho, H.-A.; Leclerc, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 4412-4413.
- (167) Dore, K.; Dubus, S.; Ho, H.-A.; Levesque, I.; Brunette, M.; Corbeil, G.; Boissinot, M.; Bovin, G.; Bergeron, M. G.; Boudreau, D.; Leclerc, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 4240-4244.
- (168) Aberem, M. B.; Najari, A.; Ho, H.-A.; Gravel, J.-F.; Nobert, P.; Boudreau, D.; Leclerc, M. *Adv. Mater.* **2006**, 18, 2703.
- (169) Najari, A.; Ho, H. A.; Gravel, J.-F.; Nobert, P.; Boudreau, D.; Leclerc, M. *Anal. Chem.* **2006**, 78, 7896.
- (170) Cui, S. T. *Molecular Physics* **2004**, 102, 139-146.
- (171) Blomqvist, J.; Ahjopalo, B.; Mannfors, B.; Pietila, L.-O. *Journal of Molecular Structures (Theochem)* **1999**, 488, 247-262.
- (172) DiCesare, N.; Belletete, M.; Marrano, C.; Leclerc, M.; Durocher, G. *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 5142-5149.
- (173) DiCesare, N.; Belletête, M.; Leclerc, M.; Durocher, G. *Synthetic Metals* **1998**, 94, 291-298.
- (174) DiCesare, N.; Belletête, M.; Leclerc, M.; Durocher, G. *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 5142-5149.
- (175) Kavassalis, T. A.; Sundarajan, P. R. *Macromolecules* **1993**, 26, 4144.
- (176) Valentino R. Cooper; Thonhauser, T.; Puzder, A.; Schröder, E.; Lundqvist, B. I.; Langreth, D. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 1304-1308.
- (177) Manning, G. S. *Biophysical Journal* **2006**, 91, 3607-3616.
- (178) Cornil, J.; Beljonne, D.; Calbert, J.-P.; Brédas, J.-L. *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1053.
- (179) Rughooput, S. D. D. V.; Hotta, S.; Heeger, A. J. J.; Wudl, F. *J. Polym. Sci. B* **1987**, 25, 1071.
- (180) Bunz, U. H. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4259.

- (181) Kloppenburg, L.; Jones, D.; Claridge, J. B.; zur Loye, H.-L.; Bunz, U. H. F. *Macromolecules* **1999**, *32*, 4460.
- (182) Wilson, J. N.; Wang, Y.; Lavigne, J. J.; Bunz, U. H. F. *Chem. Comm.* **2003**, 1626.
- (183) Lagaron, J. M.; Powell, A. K.; Davidson, N. S. *Macromolecules* **2000**, *33*, 1030.
- (184) Materny, A.; Chen, T.; Vierheilig, A.; Kiefer, W. *Raman Spectrosc.* **2001**, *32*, 425.
- (185) Charych, D. H. *Science* **1993**, *261*, 1375.
- (186) Pan, J. J.; Charych, D. H. *Langmuir* **1997**, *13*, 1365.
- (187) Jelinek, R.; Okada, S.; Norvez, D.; Charych, D. H. *Chem. Biol.* **1998**, *5*, 619.
- (188) Cheng, O.; Stevens, R. C. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 481.
- (189) Baek, M. G.; Stevens, R. C.; Charych, D. H. *Bioconjugate Chem.* **2000**, *11*, 777.