



Synthèse et caractérisation d'une nouvelle classe de polymères semiconducteurs: les poly(phénanthridinone)s

Mémoire

Maxime Guérette

Maîtrise en chimie
Maître ès sciences (M. Sc.)

Québec, Canada

© Maxime Guérette, 2017

RÉSUMÉ

Ce mémoire porte principalement sur la synthèse et l'étude d'une nouvelle famille de polymères π -conjugués à base de l'unité 3,8-dibromo-5*H*-phénanthridin-6-one (PTD) pour des applications en cellules solaires organiques. Tout d'abord, deux voies de synthèse ont été employées afin d'obtenir deux monomères différents. Ces derniers ont été copolymérisés par poly(hétéro)arylation directe (DHAP) avec le 3,6-bis(thiophén-2-yl)-2,5-bis(2-octyldodécyl)-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dione (DPP) afin d'obtenir deux copolymères alternés ainsi qu'un terpolymère statistique. Les polymères ont aussi été synthétisés par couplage croisé de Suzuki afin de comparer les performances des matériaux synthétisés par les deux voies de synthèse. La caractérisation des propriétés optiques et électrochimiques a permis d'établir que ces polymères pourraient être de bons candidats dans un dispositif photovoltaïque.

Les trois polymères obtenus ont donc été testés dans un dispositif photovoltaïque. Les deux copolymères alternés ont démontré des efficacités de conversion énergétique d'environ 4 %, alors qu'avec une optimisation rigoureuse du dépôt de la couche active du terpolymère, une efficacité de conversion énergétique maximale de 6,7 % a été atteinte avec le PC₆₁BM comme accepteur. De plus, afin de limiter l'impact sur l'environnement que pourrait avoir une future production, les solvants chlorés ont été remplacés par l'*o*-xylène. Avec ce solvant, une efficacité de 5,8 % a été obtenue, ce qui est dans les meilleures valeurs rapportées dans la littérature avec un solvant non chloré.

Dans le but de se rapprocher de la mise en œuvre industrielle à roulement, le dépôt par étalement a été employé grâce à une collaboration avec l'Institut de Recherche d'Hydro-Québec (IREQ). Une efficacité maximale de 5,0 % a été obtenue pour une cellule de 1 cm² avec un solvant de dépôt chloré et 4,7 % avec l'*o*-xylène.

ABSTRACT

This essay deals mostly with the study and the synthesis of new π -conjugated polymers based on the 3,8-dibromo-5*H*-phenanthridin-6-one (PTD) for application in organic solar cells. First, two synthetic schemes have been used in order to obtain the PTD before it can be alkylated. Once the alkylated compounds are obtained, those are going to be copolymerized with the 3,6-bis(thien-2-yl)-2,5-bis(2-octyldodecyl)-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dione (DPP) by direct hetero arylation (DHAP). The two copolymers and the random terpolymer have also been synthesized by Suzuki-Miyaura cross-coupling in order to compare both the characteristics and the performances of the polymers.

The polymers have been tested in a photovoltaic device. Both copolymers performed well with efficiencies achieving 4%. After a rigorous optimization of the preparation of the active layer, the terpolymer reached a high efficiency of 6.7% with PC₆₁BM as the acceptor. In order to reduce the impact on the environment, the chlorinated solvents were replaced by *o*-xylene. With this solvent, the polymer **P3** performed well with efficiencies reaching 5.8%, which is one of the highest in the literature.

As the main goal of this research is to develop materials for the commercialization, blade coating was employed to process the active layer in air, thanks to our collaborator of the Institut de Recherche of Hydro-Québec (IREQ). The highest efficiency achieved was 5.0% with the use of a chlorinated solvent and 4.7% with the use of *o*-xylene. To results makes this material a promising one for a lab-scale processes transfer to an semi-industrial fabrication.

Table des matières

RESUME.....	iii
ABSTRACT	v
Table des matières.....	vii
Liste des Tableaux	xi
Liste des Figures	xiii
Liste des abréviations et symboles.....	xvii
Remerciements.....	xxi
Chapitre 1: Introduction	1
1.1 L'électronique organique	1
1.2 Semi-conducteurs.....	2
1.3 Cellules solaires organiques.....	3
1.4 Fonctionnement d'une cellule solaire organique et paramètres importants.....	5
1.5 Synthèse de polymères à faible largeur de bande interdite.....	7
1.6 Évaluation des performances d'un dispositif photovoltaïque.....	8
1.7 État de l'art des matériaux dans les cellules photovoltaïques organiques	10
1.8 En route vers la commercialisation.....	11
Chapitre 2 : Réactions de polycondensation et synthèses de la 3,8-dibromophénanthridinone	13
2.1 Polycondensation par coupage croisé de Suzuki et Stille	13
2.2 Polycondensation par (hétéro)arylation directe	14
2.3 Paramètres importants pour développer une nouvelle unité	17
2.4 La 3,8-dibromo-(5 <i>H</i>)-phénanthridin-6-one.....	18
2.5 Objectifs et cibles.....	20
Chapitre 3: Méthodes expérimentales	25
3.1 Produit chimiques	25
3.2 Spectrométrie de masse à haute résolution.....	25
3.3 Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	25
3.4 Température de point de fusion	26
3.5 Chromatographie d'exclusion stérique.....	26

3.6	Analyse thermogravimétrique	26
3.7	Calorimétrie différentielle à balayage	27
3.8	Spectrométrie d'absorption UV-visible	27
3.9	Voltampérimétrie cyclique	27
3.10	Diffraction des rayons X de poudre des polymères	28
3.10.1	De poudre des polymères	28
3.10.2	De monocristaux à l'Université de Montréal.....	28
3.11	Fabrication des dispositifs photovoltaïques à ULaval.....	28
3.12	Fabrication des dispositifs photovoltaïques à l'IREQ.....	30
Chapitre 4: Résultats et discussion		33
4.1	Synthèse des précurseurs	33
4.1.1	Réarrangement de Beckmann.....	33
4.1.2	Réarrangement de Schmidt.....	37
4.2	Synthèse des 3,8-dibromo-6-(alkyloxy)phénanthridine, 3,8-dibromo-5-alkylphénanthridin-6-one et de la 2,7-dibromo-6-(octyloxime)fluorénone	40
4.3	Synthèse des polymères	48
4.3.1	Synthèse du polymère P1	48
4.3.2	Synthèse du polymère P2.....	55
4.3.3	Synthèse du polymère P3.....	62
4.3.4	Synthèse des polymères P4 et P5.....	70
4.4	Résultats en dispositif photovoltaïque des polymères P1-P3	73
4.4.1	Résultats en dispositif photovoltaïque des (phénanthridinone)s et du poly(carbazole)	74
4.4.2	Résultats en OSC de P3 avec un solvant non-chloré et le dépôt par étalement	87
4.4.3	Résultats en dispositif photovoltaïque du polymère P5.....	90
Chapitre 5: Conclusions et perspectives		92
5.1	Retour sur les résultats.....	92
5.2	Perspectives du projet	94
Bibliographie.....		97
Annexes		101
Annexe 1: Synthèse des monomères		101
Synthèses alternatives de la 3,8-dibromo-5 <i>H</i> -phénanthridin-6-one		107

Modulation du ratio de N-alkylation vs O-alkylation	108
Résultats de diffraction des Rayon-X du monomère M3.....	109
Annexe 2: Synthèse des polymères	111
Optimisation des conditions catalytiques de P1-P3	117
Études cinétiques, de stabilité et synthèse en ballon	118
Caractérisations supplémentaires des polymères.....	122
Annexe 3: Spectres RMN ¹ H et ¹³ C	125

Liste des Tableaux

Tableau 1: Conditions expérimentales pour le réarrangement de Beckmann.....	34
Tableau 2: Conditions expérimentales pour l'alkylation de la 3,8-dibromophénanthridin-6(5 <i>H</i>)-one.....	42
Tableau 3: Propriétés physicochimiques et optoélectroniques des polymères P1 synthétisés par DHAP et par réaction de couplage de Suzuki ainsi que du polymère P1-b.....	50
Tableau 4: Conditions catalytiques expérimentées pour le polymère P1 avec la P(<i>o</i> -OMePh) ₃ comme ligand et l'acide pivalique comme additif.....	50
Tableau 5: Résultats de chromatographie d'exclusion stérique de l'étude cinétique du polymère P1 dans les conditions catalytiques rapportées dans la littérature ²⁷	53
Tableau 6: Propriétés physicochimiques et optoélectroniques des polymères P2 synthétisés par DHAP et par réaction de couplage de Suzuki.....	56
Tableau 7: Conditions catalytiques expérimentées pour le polymère P2.....	56
Tableau 8: Résultats de chromatographie d'exclusion stérique de l'étude cinétique du polymère P2 dans les conditions catalytiques rapportées dans la littérature ²⁷	60
Tableau 9: Propriétés physicochimiques et optoélectroniques des polymères P3 synthétisés par DHAP et par réaction de couplage de Suzuki.....	63
Tableau 10: Conditions catalytiques expérimentées pour le polymère P3.....	64
Tableau 11: Résultats de chromatographie d'exclusion stérique de l'étude cinétique du polymère P3.....	68
Tableau 12: Propriétés physicochimiques et optoélectroniques des polymères P4-P5 synthétisés par DHAP.....	71
Tableau 13: Propriétés photovoltaïques des polymères P1 et P2 synthétisés par DHAP et par couplage croisé de Suzuki-Miyaura mis en oeuvre dans l' <i>o</i> DCB.....	74
Tableau 14: Propriétés photovoltaïques du polymère P4.....	76
Tableau 15: Propriétés photovoltaïques du polymère P3 à différentes épaisseurs par DHAP et par réaction de couplage de Suzuki sans additif.....	79
Tableau 16: Propriétés photovoltaïques du P3 avec différentes températures, différents temps de recuit, et différents accepteurs lorsque mis en oeuvre dans l' <i>o</i> DCB.....	85
Tableau 17: Propriétés photovoltaïques de la couche active P3:PC ₆₁ BM mis en forme par dépôt par étalement avec différents solvants.....	88
Tableau 18: Propriétés photovoltaïques du polymère P5 lorsque mis en forme dans l' <i>o</i> DCB.....	90
Tableau 19: Longueurs de liaison du monomère M3 déterminées par DRX.....	109
Tableau 20: Angles de liaison du monomère M3 déterminés par DRX.....	110

Liste des Figures

Figure 1: Schéma de la théorie des bandes	2
Figure 2: Abris surmonté d'un dispositif photovoltaïque organique flexible ³	3
Figure 3: Configuration classique d'un dispositif photovoltaïque organique à hétérojonction	4
Figure 4: a) Spectre d'émission d'un simulateur solaire AM1.5G b) Propriétés électroniques optimales du donneur d'électron en combinaison avec le PC ₆₁ BM comme accepteur d'électrons.....	5
Figure 5: Hybridation des orbitales suite à un couplage d'une unité riche en électrons (carbazole en rouge) et d'une unité pauvre en électrons (pyrrolopyrroledione en bleu) ¹²	7
Figure 6: Schéma d'une courbe J-V typique	8
Figure 7: Polymères présentés dans la littérature parmi ceux ayant des efficacités de conversion énergétique élevées	10
Figure 8: Différents types de polymérisation utilisés dans le domaine de l'électronique organique ^{14,33,34}	14
Figure 9: Synthèse d'un polyfluorène par DHAP par Kuwabara et al. ³⁶	15
Figure 10: Cycle catalytique proposé pour le couplage par (hétéro)arylation directe ³⁵	16
Figure 11: Structure de la 3,8-dibromo-(5 <i>H</i>)-phénanthridin-6-one (PTD).....	18
Figure 12: Intermédiaires principaux des réarrangements de a) Beckmann, b) Schmidt, c) Schmidt avec la formation du diazonium <i>in situ</i> par la diazotation de l'amine.....	19
Figure 13: Schéma des polymères cibles du projet	22
Figure 14: Mécanisme simplifié du réarrangement de Beckmann	33
Figure 15: Mécanisme simplifiée du réarrangement de Schmidt.....	37
Figure 16: Mécanisme réactionnel simplifié de la diazotation et du réarrangement [1,2] de type Schmidt.....	38
Figure 17: Structures des nouveaux monomères synthétisés	40
Figure 18: Anions formés lorsque l'amide est déprotoné.....	41
Figure 19: Structure définie par cristallographie du composé M3 a) superposition des deux orientations dans le cristal b) orientation majoritaire à 86,6% c) orientation minoritaire à 13,4%	45
Figure 20: Schéma de synthèse récapitulatif des monomères	47
Figure 21:a) Structure du polymère P1 b) Spectres UV-Visible en solution (pointillée) et sous forme de film mince (pleine) c) cyclovoltampérogramme des polymères P1 synthétisés par DHAP et par réaction de couplage de Suzuki ainsi que du polymère P1-b	48
Figure 22: Structure du polymère P1-b.....	51
Figure 23: a) Structure du polymère P2 b) Spectres UV-Visible en solution (pointillée) et sous forme de film mince (pleine) c) cyclovoltampérogramme des polymères P2 synthétisés par DHAP et par réaction de couplage de Suzuki.....	55

Figure 24: a) Structure du polymère P3 b) Spectres UV-Visible en solution (pointillée) et sous forme de film mince (pleine) c) cyclovoltampérogramme des polymères P3 synthétisés par DHAP et par réaction de couplage de Suzuki.....	62
Figure 25: Structure du PCDPP (P4)	70
Figure 26: a) Spectres UV-Visible en solution (pointillé) et sous forme de film mince (pleine) b) cyclovoltampérogramme des polymères P3-P5 synthétisés par DHAP	71
Figure 27: Structure du polymère P5	72
Figure 28: Structures de résonance du monomère M3.....	73
Figure 29: Courbes J-V du polymère a) P1 et b) P2	74
Figure 30: a) Courbes J-V du polymère P4 avec et sans additif b) image AFM de la couche active sans additif c) image AFM de la couche active avec 3% de DIO.....	77
Figure 31: Images AFM (hauteur et phase) de la couche active du polymère P3 synthétisé couplage croisé de Suzuki-Miyaura.....	78
Figure 32: a) Courbe J-V du mélange physique du polymère P1 et P2 dans un ratio de 0,35:0,65 b) Image AFM de la couche active du mélange physique des polymères	79
Figure 33: Évolution des paramètres photovoltaïques en fonction du ratio P3:PC ₆₁ BM, en bleu la meilleure cellule et en rouge la moyenne des cellules	81
Figure 34: Images AFM (hauteur et phase) de la couche active du polymère P3 synthétisé par DHAP lorsque le substrat et la solution active sont chauffés	82
Figure 35: Évolution des paramètres photovoltaïques en fonction de la température de recuit de la couche active P3:PC ₆₁ BM, en noir la meilleure cellule, en rouge la moyenne des cellules.....	83
Figure 36: a) Spectre UV-visible du polymère P3 seul et des couches actives avec PC ₆₁ BM et PC ₇₁ BM b) Courbes J-V et c) Graphique de l'efficacité quantique externe du polymère P3 avec le PC ₆₁ BM et le PC ₇₁ BM	86
Figure 37: a) Courbe J-V des résultats avec l' <i>o</i> -xylène par dépôt par enduction centrifuge, b) Image AFM sans additif, c) Image AFM avec 3% de DPE de la couche active P3:PC ₆₁ BM.....	88
Figure 38: Courbe J-V du mélange P3:PC ₆₁ BM mis en forme par dépôt par étalement avec différents solvants.....	88
Figure 39: Images AFM de la couche active P5:PC ₆₁ BM a) sans recuit b) suite à un recuit à 110 °C hauteur c) phase	90
Figure 40: a) Structure du 1,3-bithiophène-5-octylthiéo[3,4- <i>c</i>]pyrrole-4,6-dione ⁸²⁻⁸⁴ b) Structure du dithiényridone ⁸⁵⁻⁸⁸	95
Figure 41: Nouveaux monomères synthétisés dans le cadre du projet.....	101
Figure 42: Schéma de synthèse des nouveaux monomères M1-M3.....	101
Figure 43: Comonomères synthétisés rapportés dans la littérature.....	105
Figure 44: Schéma de synthèse du polymère P1	111
Figure 45: Schéma de synthèse du polymère P1-b.....	111
Figure 46: Schéma de synthèse du polymère P2	112
Figure 47: Schéma de synthèse du polymère P3	113
Figure 48: Schéma de synthèse du polymère P4	114

Figure 49: Schéma de synthèse du polymère P5	114
Figure 50: Schéma de synthèse du polymère P1* par couplage croisé de Suzuki	115
Figure 51: Schéma de synthèse du polymère P2* par couplage croisé de Suzuki	116
Figure 52: Schéma de synthèse du polymère P3* par couplage croisé de Suzuki	116
Figure 53: Chromatogrammes à différents temps de réaction des aliquotes de l'étude cinétique du polymère P1	119
Figure 54: Chromatogrammes à différents temps de réaction des aliquotes de l'étude cinétique du polymère P2.....	120
Figure 55: Chromatogrammes à différents temps de réaction des aliquotes de l'étude cinétique du polymère P3.....	121
Figure 56: Thermogrammes des polymères synthétisés par DHAP et par couplage croisé de Suzuki-Miyaura ²⁷	122
Figure 57: Diffraction des rayons-X de poudre des polymères P1-P3 et la distance correspondante à chaque pic ²⁷	122
Figure 58: Chromatogramme du polymère P1.....	123
Figure 59: Chromatogramme du polymère P2.....	123
Figure 60: Chromatogramme du polymère P3.....	123
Figure 61: Chromatogramme du polymère P4.....	124
Figure 62: Chromatogramme du polymère P5.....	124
Figure 63: Spectre RMN ¹ H du 3,8-dibromophénanthridin-6(5 <i>H</i>)-one (3)	125
Figure 64: Spectre RMN ¹³ C du 3,8-dibromophénanthridin-6(5 <i>H</i>)-one (3).....	125
Figure 65: Spectre RMN ¹ H du 2,7-dibromo- <i>H</i> -hydroxy-9 <i>H</i> -fluorén-9-imine (1).....	126
Figure 66: Spectre RMN ¹³ C du 2,7-dibromo- <i>H</i> -hydroxy-9 <i>H</i> -fluorén-9-imine (1)	126
Figure 67: Spectre RMN ¹ H du 3,8-dibromo-6-(octyloxy)phénanthridine (M1).....	127
Figure 68: Spectre RMN ¹³ C du 3,8-dibromo-6-(octyloxy)phénanthridine (M1)	127
Figure 69: Spectre RMN ¹ H du 3,8-dibromo-5-octylphénanthridin-6-one (M2)	128
Figure 70: Spectre RMN ¹³ C 3,8-dibromo-5-octylphénanthridin-6-one (M2).....	128
Figure 71: Spectre RMN ¹ H du 3,8-dibromo-6-(2-éthylhexyloxy)phénanthridine (M1-b) ..	129
Figure 72: Spectre RMN ¹³ C du 3,8-dibromo-6-(2-éthylhexyloxy)phénanthridine (M1-b).	129
Figure 73: Spectre RMN ¹ H du 3,8-dibromo-5-(2-éthylhexyl)phénanthridin-6-one (M2-b)	130
Figure 74: Spectre RMN ¹³ C du 3,8-dibromo-5-(2-éthylhexyl)phénanthridin-6-one (M2-b)	130
Figure 75: Spectre RMN ¹ H du 2,7-dibromo-6-octyloximefluorénone (M3).....	131
Figure 76: Spectre RMN ¹³ C du 2,7-dibromo-6-octyloximefluorénone (M3)	131
Figure 77: Spectre RMN ¹ H du 3,8-bis(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-6-(octyloxy)phénanthridine (M1*)	132
Figure 78: Spectre RMN ¹³ C du 3,8-bis(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-6-(octyloxy)phénanthridine (M1*)	132
Figure 79: Spectre RMN ¹ H du 3,8-bis(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5-octylphénanthridin-6-one (M2*)	133
Figure 80: 3,8-bis(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5-octylphénanthridin-6-one (M2*)	133

Figure 81: Spectre RMN ^1H du 2,7-dibromo-9-carbazole (M4)	134
Figure 82: Spectre RMN ^1H du 3,6-bis(thiophen-2-yl)-2,5-bis(2-octyldodecyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (M5)	134
Figure 83: Spectre RMN ^1H du 3,6-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,5-bis(2-octyldodecyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (M5*)	135

Liste des abréviations et symboles

AFM	Microscopie à force atomique
BDT	Benzodithiophène
CMD	Déprotonation et la métallation concertée
CV	Voltampérométrie cyclique
d	Doublet (RMN)
dd	Doublet de doublet (RMN)
DPP	3,6-Bis(thiën-5-yl)-2,5-dialkyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione
DHAP	Poly(hétéro)arylation directe
DRX	Diffraction des rayons-X
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
DTBT	4,7-Dithiën-2-yl-2,1,3-benzothiadiazole
ECE	Efficacité de conversion énergétique
$E_g^{\text{élect}}$	Largeur de bande interdite électronique
E_g^{opt}	Largeur de bande interdite optique
E_{ox}	Énergie d'oxydation
E_{red}	Énergie de réduction
FF	Facteur de forme
HOMO	Orbitale moléculaire de plus haute énergie occupée
ITO	Oxyde d'étain et d'indium

J_{sc}	Courant de court-circuit
LUMO	Orbitale moléculaire de plus basse énergie vide
m	Multiplet (RMN)
M_n	Masse moléculaire moyenne en nombre
M_w	Masse moléculaire moyenne en poids
mA/cm^2	Densité de courant en milliampère par centimètre carré de surface active
MoO_3	Oxyde de molybdène(VI)
nm	Nanomètre
<i>o</i> DCB	<i>o</i> -Dichlorobenzène
OSC	Cellule solaire organique
$P(o-OMePh)_3$	Tris(<i>o</i> -méthoxyphényle)phosphine
$P(o-NMe_2Ph)_3$	Tris[<i>o</i> -(<i>N,N</i> -diméthyleaniline)]phosphine
P3HT	Poly(3-hexylthiophène)
$PC_{61}BM$	[6,6]-phényl- C_{61} - acide butyrique méthyle ester
$PC_{71}BM$	[6,6]-phényl- C_{71} - acide butyrique méthyle ester
PCDTBT	Poly[<i>N</i> -9'-heptadécanyl-2,7-carbazole- <i>alt</i> -5,5-(4',7'-di-2-thiényl-2',1',3'-benzothiadiazole)]
PCDPP	Poly[<i>N</i> -alkyl-2,7carbazole- <i>alt</i> -3,6-bis(thiën-5-yl)-2,5-dialkyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4- <i>c</i>]pyrrole-1,4-dione]
$PdCl_2$	Dichlorure de palladium(II)
Pd_2dba_3	Tris(dibenzylidèneacétone) dipalladium(0)
$Pd(Herrmann)$	<i>Trans</i> -bis(acétato)bis[2-[bis(2-méthylphényl)phosphino]benzyl] dipalladium(II)

$\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$	Bis(acétonitrile)dichloropalladium(II)
$\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	Bis(triphénylphosphine)dichloropalladium(II)
$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	Tétrakis(triphénylphosphine)palladium(0)
PDI	Indice de polymolécularité
PEI: DGE	Polyéthylène imine: Glycérol diglycidyl Éther
PPA	Acide polyphosphorique
ppm	Partie par million (RMN)
PTB7	Poly[(4,8-bis((2-éthylhexyl)oxy)benzo[1,2-b:4,5-'dithiophène-2,6-diyl)(3-fluoro-2-[(2-éthylhexyl)carbonyl]thiéno[3,4-b]thiophènediyl))]
PTD	Phénanthridinone
RMN ^1H	Résonance magnétique nucléaire du proton
RMN ^{13}C	Résonance magnétique nucléaire du carbone-13
s	singulet (RMN)
$\text{S}_{\text{N}}2$	Substitution nucléophile bimoléculaire
T_{d}	Température de dégradation
T_{f}	Température de fusion
TGA	Analyse thermogravimétrique
TPD	Thiéno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione
UV- <i>vis</i> -NIR	Spectrométrie ultraviolet-visible-proche infrarouge
V_{oc}	Potentiel de circuit ouvert
ZnO	Oxyde de zinc(II)
λ_{max}	Longueur d'onde d'absorption maximale

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de recherche, le Professeur Mario Leclerc, de m'avoir accueilli dans son laboratoire pour ces deux années d'études au 2e cycle. Ce fut un grand plaisir de travailler au sein de son équipe dynamique et innovante. Je le remercie de m'avoir fait confiance. Ces années de recherche au sein de son laboratoire m'auront permis de grandir en tant que scientifique, mais aussi en tant qu'humain.

Je tiens aussi à remercier tout spécialement le Docteur Ahmed Najari sans qui mon projet n'aurait pas pris une aussi grande envergure. Nous avons eu une belle collaboration tout au long de ces années et je t'en remercie. J'aimerais aussi remercier les membres du groupe que j'ai côtoyés durant ces années au sein du groupe de recherche : Serge, Nicolas, Philippe, Pierre-Olivier, François, Jean-Rémi, Stéphane, Marianne, Amélie, Thomas, Rodica, Marie-Ève, Martin, Nicolas, Mikaël, Karine, Terry et Léo pour l'appui et l'ambiance de travail toujours agréable dans le laboratoire.

Je tiens aussi à remercier les gens de l'Institut de Recherche d'Hydro-Québec (IREQ) à Varennes, en particulier Martin Simoneau, Simon Besner et Patrick Charest pour la collaboration qui a permis de faire avancer mon projet, en plus de lui donner une nouvelle direction. Je les remercie aussi pour l'accueil lors de notre visite d'une semaine au mois de juillet 2015.

J'aimerais aussi remercier Véronique pour sa présence, tout le temps qu'elle m'accorde ainsi que le support quotidien! Finalement, j'aimerais remercier ma famille, mon père Denis, ma mère France et ma sœur Jessica pour leur support moral et financier tout au long de ces années d'étude! Merci!

Chapitre 1: Introduction

1.1 L'électronique organique

Depuis plusieurs années, les secteurs des technologies électroniques et énergétiques sont d'un grand intérêt dans la recherche afin d'améliorer les produits sur le marché et en développer de nouveaux. Le marché des téléviseurs, par exemple, est passé des écrans cathodiques vers des moniteurs à cristaux liquides (ACL), avant de se tourner vers les diodes électroluminescentes organiques (OLED). Ces nouvelles technologies requièrent plusieurs années de recherche afin de développer un produit répondant aux exigences du marché. L'amélioration des produits commerciaux passe par l'optimisation des structures des différents dispositifs, mais aussi par le développement de nouveaux matériaux actifs, souvent organiques.

L'électronique organique se divise en trois grands axes de recherche: les cellules solaires organiques (OSC), les diodes électroluminescentes organiques (OLED) ainsi que les transistors organiques à effet de champs (OFET). Ce nouveau domaine de recherche, autant académique qu'industriel, s'intéresse à remplacer et à compléter les technologies à base de silicium, un semi-conducteur inorganique. Cet élément est coûteux à purifier afin d'obtenir des matériaux ayant d'excellentes propriétés électroniques. De plus, les dispositifs composés de silicium sont relativement lourds et ils sont surtout très fragiles. L'électronique organique utilise, quant à elle, des matériaux semi-conducteurs π -conjugués à base d'atomes de carbone. Ces matériaux, ainsi que les dispositifs dont ils sont composés, ont l'avantage d'être légers et flexibles. Toutefois, un des plus grands avantages provient de leur solubilité dans des solvants organiques, ce qui permet de simplifier leur mise en œuvre. Ces matériaux sont compatibles avec les procédés d'impression industriels permettant un dépôt rapide sur des modules de grandes dimensions. Malgré ces caractéristiques qui les rendent intéressants, ceux-ci ne

pourront entièrement remplacer les dispositifs inorganiques dans le domaine du photovoltaïsme. En effet, les efficacités de conversion énergétique (ECE) des dispositifs organiques atteignent des valeurs de 10-11% dans des conditions contrôlées ainsi que sur des petites surfaces actives, alors que les modules commerciaux inorganiques d'une surface de plusieurs centimètres carrés démontrent des ECE de plus de 20%.^{1,2}

1.2 Semi-conducteurs

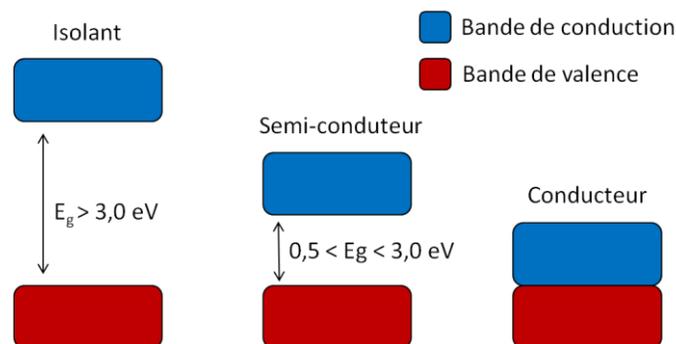


Figure 1: Schéma de la théorie des bandes

Un matériau semi-conducteur est un "hybride" entre un isolant et un conducteur. Tel qu'illustré à la Figure 1, la théorie des bandes permet de différencier ces différents matériaux. Un isolant aura une largeur de bande interdite élevée, soit au-delà de 3 eV. À l'autre extrême, un conducteur aura une bande interdite nulle, c'est-à-dire que les électrons seront partagés entre la bande de conduction et la bande de valence. La conductivité de ce type de matériaux, tel que le cuivre ou l'argent, est élevée. Pour sa part, un semi-conducteur aura une largeur de bande interdite non-nulle et inférieure à 3 eV. Les électrons pourront passer de la bande de valence à la bande de conduction lors d'un stimulus externe, tel que la lumière dans un dispositif photovoltaïque ou la température dans un circuit électrique, afin d'obtenir une certaine conductivité au sein du semi-conducteur. La bande de valence est caractérisée par le niveau énergétique de l'orbitale frontière HOMO,

orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie, alors que la bande de conduction est caractérisée par l'orbitale frontière LUMO, orbitale moléculaire vide de plus basse énergie.

1.3 Cellules solaires organiques



Figure 2: Atribus surmonté d'un dispositif photovoltaïque organique flexible³

Les cellules solaires organiques permettront de compléter le domaine du photovoltaïsme. En raison de leur efficacité de conversion énergétique (ECE) inférieure, celles-ci ne pourront fournir assez d'énergie pour alimenter une maison, par exemple. Cette différence s'explique majoritairement par l'utilisation d'une couche active à hétérojonction donneur:accepteur dans laquelle deux matériaux sont mélangés afin de favoriser la séparation de charges. La différence d'énergie nécessaire entre les matériaux de type-*n* et de type-*p* résulte en une perte énergétique ce qui ne permet pas d'atteindre les efficacités supérieures des dispositifs inorganiques⁴. Malgré cela, cette technologie pourrait être appliquée dans des applications de tous les jours, comme le chargement d'un téléphone cellulaire. Les OSC sont d'ailleurs utilisées aux États-Unis, où un panneau solaire fait à base de matériaux organiques est fixé sur le toit d'un abribus en combinaison

avec une pile rechargeable afin d'alimenter l'éclairage de celui-ci de manière autonome pendant la nuit, voir la Figure 2.³ Un autre domaine d'intérêt pour les cellules solaires organiques est celui de la construction. Heliatek, un joueur d'importance dans le domaine de l'électronique organique, s'intéresse à intégrer leurs produits dans plusieurs matériaux tel que l'acier, le béton, et le verre dans le but d'attaquer le marché du photovoltaïsme intégré aux bâtiments ainsi que le marché de l'automobile.⁵ Considérant que ces dispositifs sont semi-transparent, il serait possible d'implanter cette technologie dans les fenêtres des bâtiments afin de filtrer une partie de la lumière, en plus de servir comme apport d'électricité.

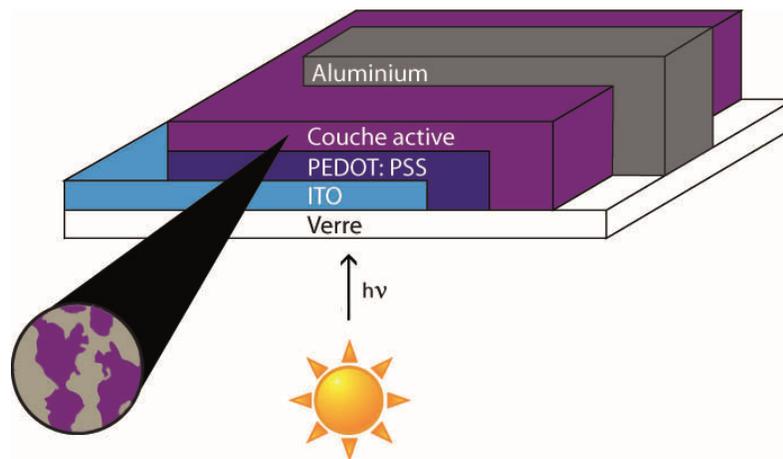


Figure 3: Configuration classique d'un dispositif photovoltaïque organique à hétérojonction

Les dispositifs photovoltaïques organiques sont composés d'une couche active entre deux électrodes qui permettent la collecte des charges générées suite à l'absorption de photons. La couche active est un mélange à hétérojonction composé de deux matériaux semi-conducteurs. Le matériau donneur, soit de type- p , permet le transport des charges positives. Ce dernier est fréquemment constitué de petites molécules ou de polymères π -conjugués. Le matériau dit accepteur, soit de type- n , a une affinité pour les électrons et permet leur transport dans la couche

active. Ils sont généralement des fullerènes fonctionnalisés tels que le [6,6]-phényle-C₆₁-acide butyrique méthyle ester (PC₆₁BM). Deux configurations simples existent: classique ou inversée. La configuration inversée (substrat/ oxyde d'étain et d'indium (ITO)/ oxyde de zinc (ZnO)/ couche active/ oxyde de molybdène (MoO₃/ Argent) est généralement préférée à une configuration classique (substrat/ oxyde d'étain et d'indium (ITO)/ PEDOT:PSS/ couche active/ fluorure de lithium LiF/ Aluminium), tel que présenté à la Figure 3. La couche qui favorise le transport des trous est généralement un oxyde de métal alors que dans une configuration classique, le PEDOT:PSS est généralement employé. Considérant son acidité, cette couche intermédiaire tend à dégrader la couche active.⁶ Malgré ces différentes configurations, le principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique reste le même.

1.4 Fonctionnement d'une cellule solaire organique et paramètres importants

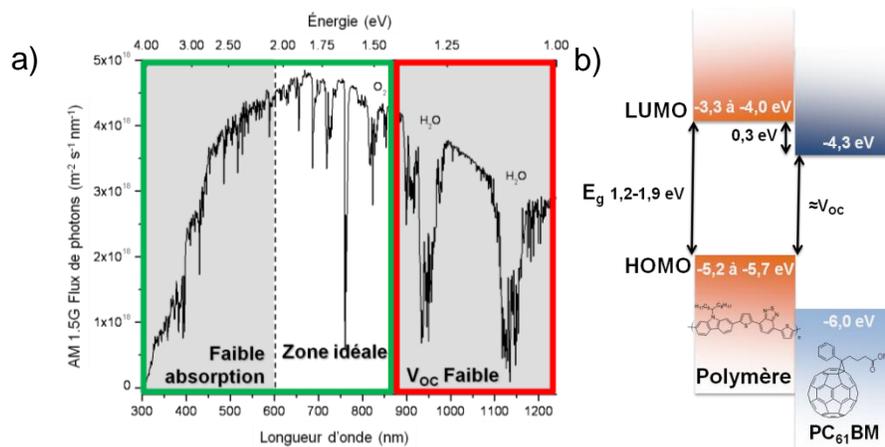


Figure 4: a) Spectre d'émission d'un simulateur solaire AM1.5G b) Propriétés électroniques optimales du donneur d'électron en combinaison avec le PC₆₁BM comme accepteur d'électrons

D'abord, le dispositif est illuminé par l'électrode transparente d'ITO et les photons sont absorbés par le mélange à hétérojonction de la couche active. Par exemple, suite à l'absorption d'un photon par le matériau donneur d'électrons, un électron de la HOMO du polymère sera promu dans sa LUMO, formant une paire électron-trou liée au sein du polymère, communément appelée un exciton. Ce dernier pourra diffuser sur une distance d'environ 10-20 nm dans la phase polymère jusqu'à l'interface donneur-accepteur.⁷ L'électron pourra, par la suite, être transféré de la LUMO du polymère vers celle de l'accepteur, soit un fullerène fonctionnalisé. Une fois les charges séparées, celles-ci peuvent migrer jusqu'aux électrodes respectives où il y aura une collecte des charges et la création d'un courant. Il a été démontré qu'avec une morphologie optimale, une efficacité quantique interne de 100% peut être atteinte. Dans ce cas, toutes les paires électron-trou sont dissociées et les porteurs de charge sont collectés aux électrodes.⁸

Afin de maximiser l'efficacité des dispositifs, plusieurs paramètres doivent être optimisés. La Figure 4a présente le spectre d'émission d'un simulateur solaire AM1.5G utilisé pour la caractérisation des dispositifs. Aux courtes longueurs d'onde, c'est-à-dire entre 300-550 nm, l'absorption des matériaux est généralement faible en plus d'avoir une émission solaire peu intense dans cette région. La zone idéale se situe entre 550-850 nm, où l'intensité du spectre solaire est à son maximum. La largeur de bande interdite des matériaux doit donc se situer entre 1,4 et 2,2 eV afin de maximiser l'absorption, mais aussi afin de couvrir une plus grande plage de longueurs d'onde, ce qui permet d'obtenir des courants de court-circuit (J_{sc}) plus élevés.^{6,9} Pour sa part, la Figure 4b présente les propriétés électroniques optimales des semi-conducteurs de type-*p*. La HOMO du polymère doit se situer sous -5,2 eV, le seuil d'oxydation à l'air, afin de s'assurer de la stabilité du matériau dans les conditions de mise en œuvre et d'utilisation. De plus, la HOMO doit être la plus basse possible afin de maximiser le potentiel de circuit-ouvert (V_{oc}), qui peut être estimé par la différence entre la LUMO de l'accepteur (-4,3 eV pour le PC₆₁BM) ainsi que la HOMO du polymère. La LUMO du polymère,

pour sa part, doit être plus élevée de 0,3 à 0,5 eV que celle du PC₆₁BM, soit au-delà de 4,0 eV, afin de s'assurer d'un bon transfert de l'électron de la LUMO du donneur vers celle de l'accepteur.¹⁰ À l'échelle nanoscopique, les domaines dans le mélange à hétérojonction doivent être de l'ordre de 10-20 nm afin que l'exciton diffuse jusqu'à l'interface donneur:accepteur, mais aussi pour s'assurer d'une bonne dissociation de ce dernier.⁷ La phase polymérique et la phase de l'accepteur doivent former un réseau interpénétré qui permet de connecter la couche active avec les couches supérieures et inférieures du dispositif. Différentes couches sont généralement ajoutées afin de favoriser le transport des charges au sein du dispositif, tel que des oxydes de métaux comme l'oxyde de zinc (ZnO) et l'oxyde de molybdène (MoO₃). Celles-ci permettent le transport des électrons ou des trous, tout en bloquant le transport de la charge opposée. Ces couches transporteurs de trous ou d'électrons permettront aussi d'ajuster les niveaux énergétiques des composants de la couche active avec la fonction de travail des électrodes.^{6,9,11}

1.5 Synthèse de polymères à faible largeur de bande interdite

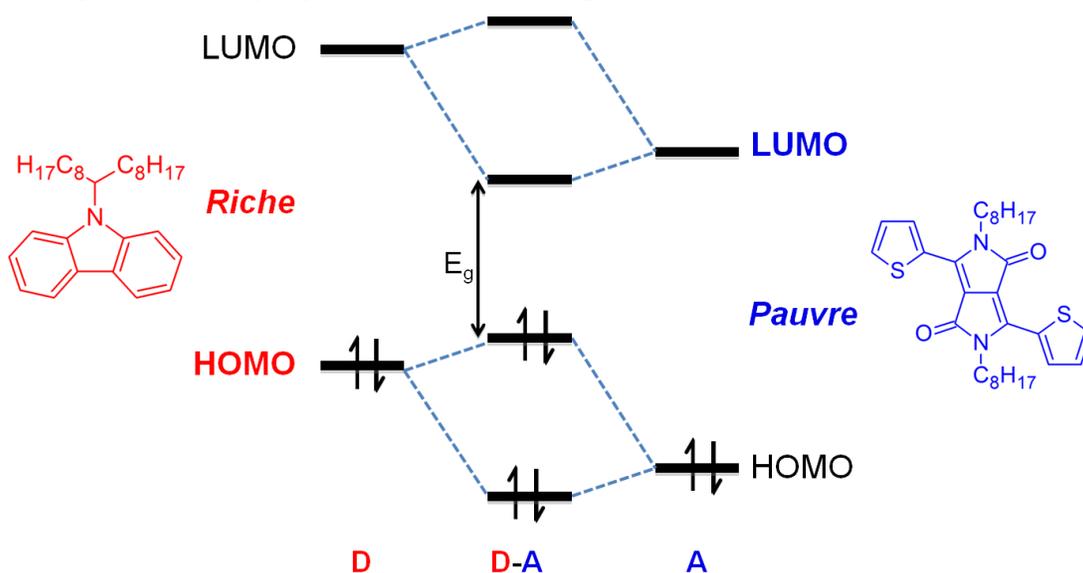


Figure 5: Hybridation des orbitales suite à un couplage d'une unité riche en électrons (carbazole en rouge) et d'une unité pauvre en électrons (pyrrolopyrroledione en bleu)¹²

Afin de maximiser l'absorption de la lumière du soleil, des polymères à faible largeur de bande interdite sont synthétisés. Plusieurs techniques existent dans la littérature, bien que la plus répandue soit la copolymérisation d'une unité riche en électrons avec une unité pauvre en électrons^{6,9}. Les molécules aromatiques riches en électrons sont généralement composées d'unités aromatiques tels que des unités aryle, des thiophènes et chalcogénophènes (sélénophène, tellurophène), ainsi que des pyrroles. Pour leur part, les molécules pauvres en électrons comportent des groupements électroattracteurs tels que des amides, des imides, des benzothiadiazoles, des benzotriazoles ainsi que des atomes de fluor sur des noyaux aromatiques. Lors de la polymérisation d'une unité riche et d'une unité pauvre, il y aura une hybridation des orbitales créant ainsi une HOMO plus haute en énergie et une LUMO plus faible en énergie. Ce phénomène se traduira par un polymère possédant une faible largeur de bande interdite. De manière générale, l'unité riche en électrons (carbazole) aura tendance à dicter le niveau énergétique de la HOMO du polymère résultant, alors que l'unité pauvre en électrons (pyrrolopyrroledione) dictera le niveau de la LUMO, tel que présenté à la Figure 5. De cette manière, les niveaux énergétiques et l'absorption des polymères peuvent être modulés.^{6,8,9,11,13}

1.6 Évaluation des performances d'un dispositif photovoltaïque

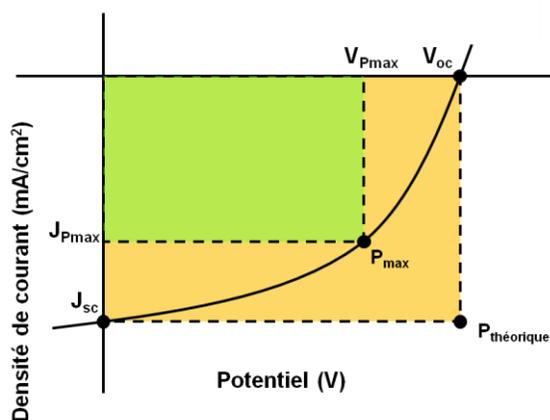


Figure 6: Schéma d'une courbe J·V typique

Afin d'évaluer les performances d'un polymère dans un dispositif photovoltaïque, la cellule est illuminée par l'électrode transparente d'oxyde d'étain et d'indium (ITO) à l'aide d'un simulateur solaire (AM1.5G) qui imite les radiations solaires avec une puissance de 100 mW/cm². Au même moment, un balayage du potentiel (V) est appliqué et le courant produit par le dispositif est enregistré. Suite au traitement des données, une courbe J-V typique est obtenue tel que présenté à la Figure 6. Plusieurs informations peuvent en être tirées, telles que le facteur de forme (FF), le potentiel de circuit-ouvert (V_{oc}), ainsi que le courant de court circuit (J_{sc}). Ces paramètres permettent le calcul de l'efficacité de conversion énergétique (ECE) qui se définit comme :

$$PCE = \frac{P_{produite}}{P_{incidente}} = \frac{FF * J_{sc} * V_{oc}}{P_{incidente}} \quad \text{où} \quad FF = \frac{P_{max}}{P_{théo}} = \frac{J_{max} * V_{max}}{J_{sc} * V_{oc}}$$

Comme mentionné précédemment, le V_{oc} est une valeur intrinsèque à un matériau via ses niveaux énergétiques. Pour sa part, le J_{sc} varie en fonction de l'absorption de la couche active ainsi que de la morphologie de celle-ci. Le facteur de forme permet d'évaluer la qualité générale du dispositif. Cette valeur donne de l'information sur la qualité des différentes interfaces entre les couches ainsi que sur la recombinaison de charges au sein de la couche. Cette valeur est définie comme le rapport entre la puissance maximale (P_{max}) qu'il est possible d'extraire du dispositif, carré vert à la Figure 6, et la puissance maximale théorique ($P_{théo}$) qu'il serait possible d'obtenir, carré orange. La $P_{théo}$ est définie comme le produit entre le potentiel de circuit-ouvert (V_{oc}) et le courant de court-circuit (J_{sc}), alors que la P_{max} est défini comme la puissance qui maximise le courant ainsi que le potentiel. Afin d'augmenter l'efficacité d'un couple donneur:accepteur, il est important de contrôler la morphologie de la couche active qui a un impact direct sur le courant, mais aussi sur le facteur de forme et l'efficacité générale du dispositif.

1.7 État de l'art des matériaux dans les cellules photovoltaïques organiques

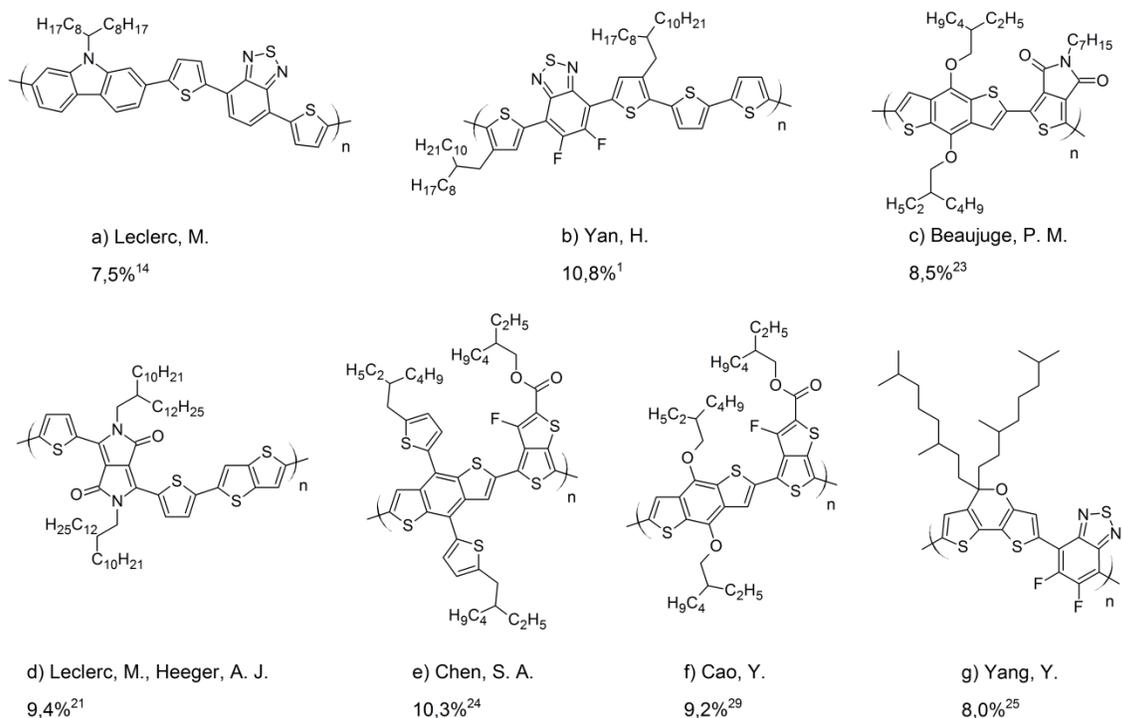


Figure 7: Polymères présentés dans la littérature parmi ceux ayant des efficacités de conversion énergétique élevées

Tel mentionné auparavant, bien que les efficacités de conversion énergétique ne dépassent pas les 12%, plusieurs familles de polymères se démarquent par différentes caractéristiques: efficacité de conversion énergétique élevée, mobilité de charge élevée, simplicité de synthèse, stabilité dans le temps. Dans un premier temps, le PCDTBT est un polymère à base de carbazole et de bi-thiophène-benzothiadiazole (DTBT) (Figure 7a). Ce polymère atteint des ECE intéressantes de l'ordre de 7,5%.^{14,15} Bien qu'il ne s'agisse pas du record d'efficacité à ce jour, ce polymère a l'avantage d'avoir une stabilité évaluée à au-delà de 7 ans, voire même 15 ans selon une étude récente.^{16,17} Pour leur part, les polymères de pyrrolopyrroledione (DPP) sont très utilisés pour des applications en transistor à effet de champs vu leur mobilité de charge élevée, atteignant des valeurs de 5

$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$, voire $12 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ suite à une optimisation de la chaîne latérale.^{18,19} Lorsque certains de ces polymères sont utilisés en dispositifs photovoltaïques, des efficacités de conversion énergétique élevées pouvant atteindre jusqu'à 9,4% sont obtenues avec un poly(DPP-thiénothiophène) avec des couches actives de 300 nm, voir la structure à la Figure 7d.^{20,21} Une autre famille bien connue dans le domaine de l'électronique organique est celle du thiéno-[3,4-c]pyrrole-4,6-dione (TPD). Le laboratoire du Pr. Leclerc a publié un poly(TPD-benzodithiophène), voir Figure 7c, atteignant des efficacités de 7,1%, alors que le groupe de Beaujuge a atteint jusqu'à 8,5%, seulement en optimisant la longueur des chaînes latérales.^{22,23} Les dérivés du PTB7 (Figure 7e et Figure 7f) ainsi que le poly(dithiényopyrane) (Figure 7g) sont des polymères qui comportent des unités asymétriques et qui atteignent des efficacités de 10,3% et 8% respectivement.^{24,25} Ces deux exemples démontrent que d'excellentes performances dans un dispositif photovoltaïque peuvent être obtenues avec des unités asymétriques dans la chaîne principale. Ces quelques polymères témoignent du potentiel élevé que ces matériaux peuvent avoir dans le domaine de l'électronique organique, que se soit pour leur performance ou pour leur stabilité dans le temps.

1.8 En route vers la commercialisation

Ces polymères démontrent d'excellentes performances, mais cela ne veut pas dire pour autant qu'ils se rapprochent de la commercialisation. Malgré que plusieurs laboratoires de recherche universitaire commencent à s'intéresser à la commercialisation de cette technologie, les critères que l'industrie cherche à remplir sont peu étudiés.^{26,27} En effet, l'industrie cherche à combler quatre éléments principaux : la performance, la stabilité, la mise en œuvre et le coût de production des matériaux. D'abord, les industriels recherchent les meilleures performances ainsi qu'une bonne stabilité des prototypes préparés. Sans ces deux critères, l'industrie de l'électronique organique serait inexistante. D'un autre côté, les polymères doivent pouvoir être mis en œuvre facilement par différentes méthodes d'impression. De ce fait, des études de solubilité doivent être effectuées

dans plusieurs solvants et de préférence dans les solvants non-chlorés afin de minimiser l'impact environnemental d'une future production. Enfin, le dernier critère est le coût de production des monomères nécessaires à la synthèse des polymères. Ce coût de production se sépare en plusieurs éléments: le coût des produits de départ, le nombre d'étape de synthèse ainsi que le nombre de purifications nécessaires, comme les colonnes chromatographiques, qui peuvent être très coûteuses à l'échelle industrielle, les rendements de réaction et enfin l'utilisation de réactifs dangereux. Tous ces facteurs sont à prendre en considération lorsque l'on veut qu'un polymère franchisse l'étape de la synthèse industrielle. La perspective publiée dans *Macromolecules* par Riccardo Po et d'autres membres de Eni Spa, une pétrolière d'importance en Italie, présente un survol de plusieurs polymères retrouvés dans la littérature.²⁸ Un des exemples est celui du PTB7 (Figure 7f). Ce polymère présente d'excellentes propriétés photovoltaïques avec une efficacité d'environ 9,2%.²⁹ Bien que l'efficacité de ce polymère soit intéressante, les monomères nécessitent 14 étapes de synthèses combinées avec un rendement de 9% pour le thiénothiophène et 27% pour le benzodithiophène.²⁸ La complexité de synthèse et les faibles rendements de synthèse limiteront donc ce polymère au milieu académique considérant les coûts de synthèse et de purification élevés.²⁹ Il est donc impératif de se pencher sur les critères imposés par les grandes compagnies afin de viser une commercialisation dans les années à venir.²⁸

Chapitre 2 : Réactions de polycondensation et synthèses de la 3,8-dibromophénanthridinone

2.1 Polycondensation par coupage croisé de Suzuki et Stille

Afin de synthétiser ces copolymères comportant une unité riche en électrons et une unité pauvre en électrons, différentes techniques de polymérisation ont été mises au point. Les méthodes les plus utilisées afin d'obtenir des copolymères parfaitement alternés sont les couplages croisés de Stille³⁰ et de Suzuki-Miyaura³¹. Ces couplages au palladium, connus en synthèse organique, ont été appliqués pour des réactions de polycondensation. Ces méthodes procurent généralement des degrés de polymérisation élevés et une excellente régiorégularité. Comme il s'agit de réactions régies par l'équation de Carothers, une stœchiométrie parfaite doit être utilisée afin d'obtenir des masses molaires élevées. Dans le cas contraire, la polymérisation mènera à de faibles masses molaires.³² Pour cette raison, il est donc primordial d'utiliser des monomères purs et stables. La stabilité des groupements fonctionnels déterminera généralement le choix de l'une ou l'autre des réactions. Dans le cas d'un couplage croisé de Suzuki, un monomère comportant deux groupements ester boronique est habituellement couplé avec un monomère dibromé, alors que dans le cas d'un couplage de Stille, un monomère contenant deux fonctionnalités stannyle réagira avec le monomère dibromé, voir la Figure 8. De manière générale, l'obtention des composés dibromés est assez simple et ceux-ci sont stables dans le temps. Pour ce qui est des composés diester boronique et stannyle, ces composés nécessitent souvent plusieurs étapes de synthèse ce qui complexifie leur obtention. De plus, les problèmes fréquents de stabilité de ces composés affectent l'efficacité de la polymérisation. Enfin, dans le cas du couplage de Stille, les organoétains nécessaires ainsi que les sous-produits d'étain sont toxiques pour l'humain et pour l'environnement.

2.2 Polycondensation par (hétéro)arylation directe

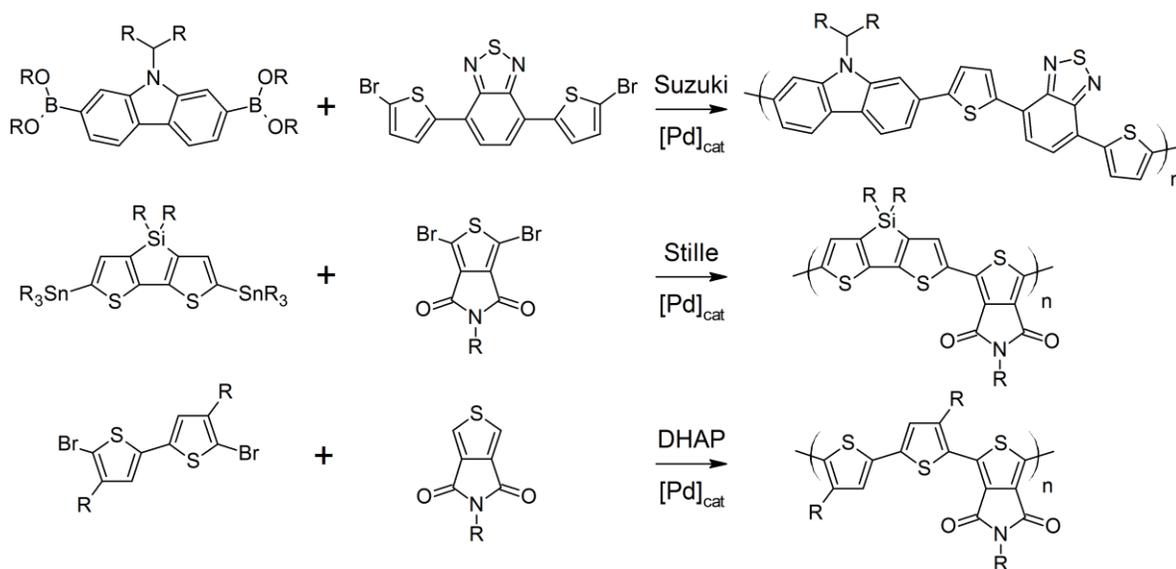


Figure 8: Différents types de polymérisation utilisés dans le domaine de l'électronique organique^{14,33,34}

Depuis quelques années, les recherches s'intensifient sur une nouvelle méthode de synthèse de polymères π -conjugués, soit la poly(hétéro)arylation directe (DHAP).³⁵ Cette voie de synthèse a l'avantage d'utiliser moins d'étapes synthétiques, en plus de ne pas avoir recours à des dérivés organométalliques tel que des organoétains. Ce dernier avantage permet alors la synthèse de polymères autrement difficilement accessibles. Cette technique permet aussi d'améliorer les rendements de synthèse versus ceux obtenus par les couplages croisés de Stille et Suzuki, étant donné l'instabilité de certains dérivés organométalliques qui se dégradent lorsque chauffés à haute température. Compte tenu de la meilleure stabilité des monomères, des masses molaires égales ou supérieures peuvent être obtenues. D'un autre côté, le seul sous-produit de la réaction est un acide HX, dans la majorité des cas l'acide bromhydrique, HBr, qui sera neutralisé par la base présente dans le milieu réactionnel.

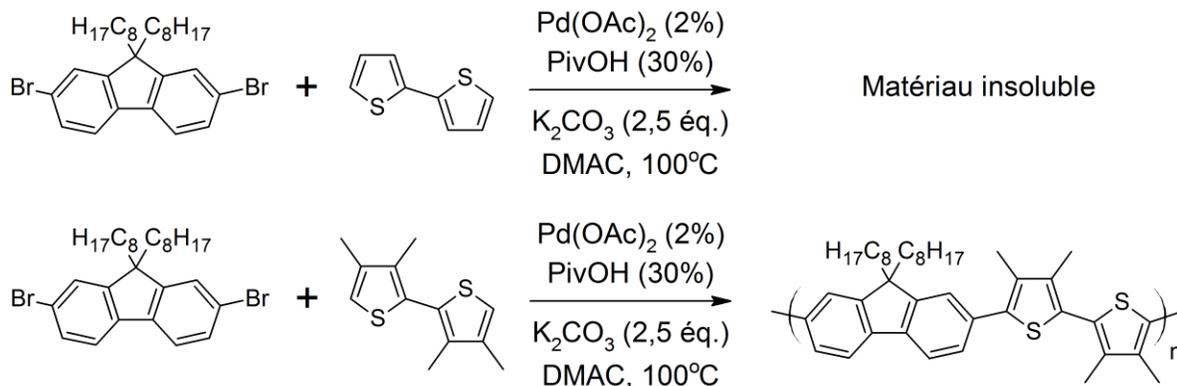


Figure 9: Synthèse d'un polyfluorène par DHAP par Kuwabara et al.³⁶

Par contre, bien que la DHAP présente plusieurs avantages par rapport aux couplages de Stille et de Suzuki-Miyaura, celle-ci semble avoir un défaut important: la sélectivité des liens C-H. Les travaux de Kanbara et collaborateurs au début de la décennie reflètent ce désavantage.³⁶ Lors de tests de polymérisation, ils se sont aperçus que si le dibromofluorène est copolymérisé avec le bithiophène, un matériau insoluble est obtenu, voir les structures à la Figure 9. Afin de régler le problème, les atomes d'hydrogène en position β du bithiophène, soit les positions 3 et 4, ont été protégés par des groupements méthyle. Dans les mêmes conditions de polymérisation que précédemment, un matériau soluble et caractérisable a été obtenu. Des masses molaires en nombre (M_n) ont été évaluées à 31 kDa, alors que la structure régulière du polymère a été confirmée par résonance magnétique nucléaire (RMN 1H).³⁶ Bien que cet exemple utilise la protection des groupements possiblement actifs en DHAP, plusieurs publications ont par la suite rapporté la synthèse de polymères réguliers, ne comportant pas de branchement en β , grâce à l'utilisation de systèmes catalytiques bien définis.³⁷⁻⁴² Notre groupe a même développé un système pouvant se généraliser à plusieurs polymères dont une unité aryle dibromée est copolymérisée avec une unité thiophène non protégée.^{37,38} Ces travaux démontrent donc l'importance que pourrait avoir la DHAP dans un futur proche pour l'électronique organique.

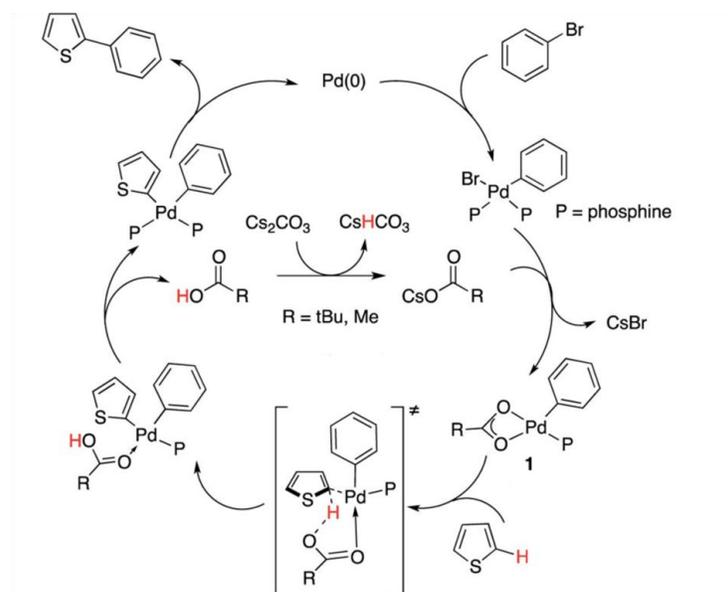


Figure 10: Cycle catalytique proposé pour le couplage par (hétéro)arylation directe³⁵

Afin de comprendre l'importance des additifs ajoutés à la réaction, tel que l'acide et la base, il est important de décortiquer les principales étapes du cycle catalytique de la poly(hétéro)arylation directe présentées à la Figure 10.³⁵ La première étape consiste en l'addition oxydante de l'espèce de palladium(0) dans le lien carbone-brome de l'aryle bromé comme pour les couplages croisés de Stille et de Suzuki. Par la suite, il y aura échange de ligands entre une phosphine et le pivalate, durant lequel il y aura élimination du sel inorganique de carbonate de potassium ou de césium. L'étape importante du cycle est la déprotonation et la métallation concertée (CMD) qui remplace l'étape de transmétallation que l'on retrouve dans les cycles catalytiques de Stille et de Suzuki. Lors de cette étape, il y aura bris d'un lien C-H d'un thiophène et création d'un lien C-Pd. Le composé comportant un proton activé s'approchera du centre métallique. L'atome d'hydrogène sera attiré par le carbonate par pont H, ce qui fera en sorte qu'il y aura distorsion du lien C-H, ce qui l'affaiblira et permettra à l'atome de carbone de se lier au centre métallique. Une fois le proton arraché, l'acide pivalique formé sera relâché dans le milieu

réactionnel où il sera déprotoné par la base afin de reformer le pivalate nécessaire à la CMD. Suite à cette étape, il pourra y avoir élimination réductrice afin de créer le lien C-C désiré, en plus de retrouver l'espèce de Pd(0) qui pourra à nouveau entrer dans le cycle catalytique. Plusieurs groupes de recherche s'intéressent à l'élucidation de ce cycle catalytique, en particulier l'étape de la CMD, ainsi qu'à l'implication des différents additifs.^{35,43-46}

2.3 Paramètres importants pour développer une nouvelle unité

L'idée principale du projet est de s'inspirer d'un composé aromatique bien connu dans le domaine de l'électronique organique: le carbazole. Tel que mentionné dans la section 1.7, un polymère de carbazole se démarque par sa stabilité évaluée entre 7-15 années.^{16,17} Il s'agit d'une unité relativement riche en électrons, ce qui permet d'obtenir des polymères à faible largeur de bande interdite lorsque copolymérisée avec une unité pauvre en électrons. Dans un autre ordre d'idée, beaucoup de monomères dans la littérature comportent une fonction amide tel que les dérivés de pyrrolopyrroledione et de l'isoindigo.⁴⁷ La présence de cette fonction au sein des matériaux leur confère d'excellentes propriétés autant dans un transistor à effet de champs que dans un dispositif photovoltaïque. En effet, la présence d'un groupement électro-attracteur tel qu'un amide permet de moduler les propriétés électroniques telles que la largeur de bande interdite et les orbitales frontières.⁴⁸ Un des avantages d'une fonction amide est la simplicité avec laquelle la chaîne latérale peut être modifiée. Ces chaînes alkyle confèrent généralement une bonne solubilité au matériau final tout en permettant une organisation à l'état solide, ce qui améliore généralement le transport des charges.⁴⁹ Enfin, la dernière caractéristique d'importance est la présence d'asymétrie au sein de la molécule. Quelques exemples récents ont démontré que des polymères comportant des unités asymétriques atteignent d'excellentes performances dans des dispositifs, dont les polymères e-g présentés à la Figure 7.^{24,25,29} Ainsi, ces trois caractéristiques, l'utilisation du carbazole, la présence d'un amide ainsi que

l'asymétrie, seront incorporées ensemble afin d'obtenir une nouvelle unité aromatique.

2.4 La 3,8-dibromo-(5*H*)-phénanthridin-6-one

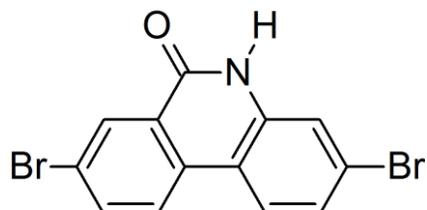


Figure 11: Structure de la 3,8-dibromo-(5*H*)-phénanthridin-6-one (PTD)

Ce nouveau composé proposé est la 3,8-dibromo-(5*H*)-phénanthridin-6-one (PTD) (Figure 11). Les premières études sur les dérivés de phénanthridinone faisaient mention des propriétés antipaludique et anti-tumeur faibles de ces composés.^{50,51} Ces quelques publications faisaient aussi mention des méthodes de synthèse. En effet, il existe plusieurs voies de synthèse possibles afin d'obtenir différents dérivés de phénanthridinone, soit par réarrangement de Beckmann, de Schmidt ou bien par couplage au palladium ou au rhodium d'amides aromatiques.⁵²⁻⁵⁵

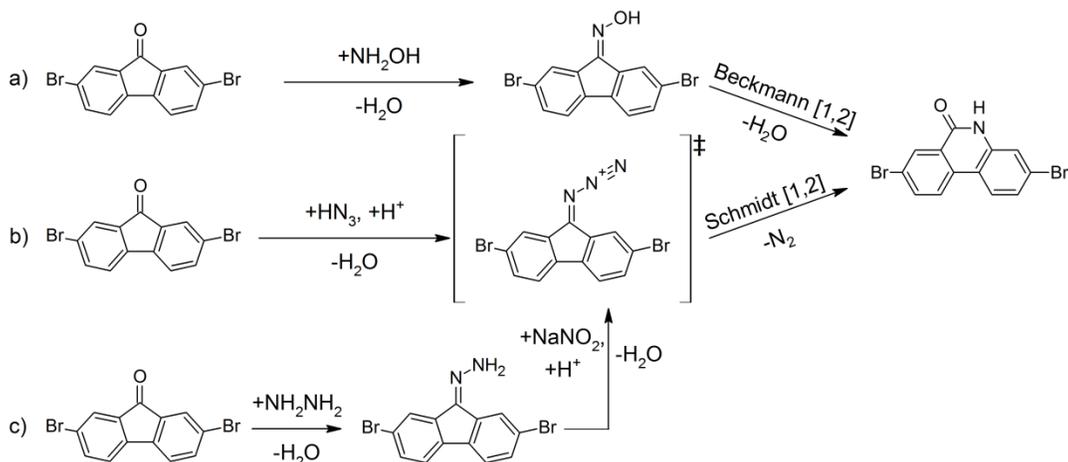


Figure 12: Intermédiaires principaux des réarrangements de a) Beckmann, b) Schmidt, c) Schmidt avec la formation du diazonium *in situ* par la diazotation de l'amine

La Figure 12 présente les trois voies de synthèse les plus simples afin d'obtenir la phénanthridinone, soit les réarrangements de Beckmann et de Schmidt, avec et sans la formation du diazonium *in situ*. Avant d'effectuer le réarrangement de Beckmann, un dérivé oxime doit être synthétisé. Par la suite, dans des conditions acides ou desséchantes, l'oxime est converti en amide par le biais d'un réarrangement [1,2].^{51,54} Le réarrangement de Schmidt, pour sa part, fait intervenir un dérivé diazonium. Deux voies synthétiques sont possibles pour ce réarrangement. La première fait intervenir l'azoture de sodium, qui, en milieu acide, forme l'acide azothydrique qui se condensera sur la cétone. Une fois ce dérivé obtenu, une molécule d'azote gazeuse est éliminée par le biais d'un réarrangement [1,2]. Une fois précipitée dans l'eau, une molécule d'eau attaquera l'intermédiaire de réaction afin de former l'amide suite à une tautomérisation.^{50,57} La deuxième voie est presque identique à la première. Par contre, le diazonium est formé *in situ* par un mécanisme de diazotation.⁵⁸ La différence entre le réarrangement de Beckmann et celui de Schmidt est le groupe partant lors du réarrangement [1,2]. Dans le premier cas, une molécule d'eau est éliminée, alors que dans le second, une molécule d'azote est éliminée. Selon le principe de Le Châtelier, le

dégagement gazeux favorisera les produits de réaction, ce qui permettra d'augmenter le rendement.

La phénanthridinone est une unité aromatique peu utilisée dans le domaine de l'électronique organique. La première publication faisant objet de cette unité est parue en 2014.⁵⁹ Lorsque l'amide est protégé avec un groupement *tert*-butoxycarbonyle, généralement connu sous le nom de BOC, des polymères électrochromes sont obtenus. Il est alors possible de déprotéger l'amide afin de créer des ponts-H qui favorisent l'empilement des chaînes polymériques, modifiant ainsi l'absorption du matériau dans le visible.⁵⁹ La seconde divulgation de cette unité s'avère être un brevet de la multinationale japonaise Sumitomo[®]. En 2005, la compagnie a déposé un brevet couvrant une immense quantité de composés organiques conjugués qui pourraient être utilisés dans des dispositifs de diodes électroluminescentes organiques à base de polymères semi-conducteurs. C'est dans ce brevet qu'est rapporté la première synthèse d'un dérivé soluble en milieu organique à base de PTD.⁶⁰ Toutefois, lors de l'alkylation de la 3,8-dibromo-(5*H*)-phénanthridin-6-one, deux isomères différents sont obtenus, soit le produit de *N*-alkylation ainsi que celui de *O*-alkylation. Dernièrement, un article du groupe de Yong Cao a été publiée.⁶¹ Les travaux présentés utilisent ces dérivés solubles de PTD afin de synthétiser des polymères à largeur de bande interdite moyenne qui démontrent une efficacité de conversion énergétique maximale de 3,77%.⁶¹ Outre ces trois travaux, aucun autre polymère de PTD n'a été rapporté, ce qui rend cette famille encore plus intéressante, car une multitude de comonomères restent à être couplés avec la phénanthridinone afin d'obtenir des polymères à faible largeur de bande interdite.

2.5 Objectifs et cibles

Le projet a débuté par la synthèse du produit de départ, soit la 3,8-dibromo-(5*H*)-phénanthridin-6-one, dans le but de synthétiser de nouveaux monomères. Les

réarrangements de Beckmann et de Schmidt ont été tentés avec différentes conditions de synthèse afin de déterminer quelle voie était plus efficace, mais aussi la plus industriellement viable. Suite à l'obtention de ce produit, la PTD a subi une alkylation en milieu basique afin de rendre le composé soluble dans les solvants organiques usuels et permettre de synthétiser des polymères solubles. Deux chaînes alkyle, une droite et une ramifiée, ont été greffées afin d'évaluer l'influence de la ramification sur l'état physique des monomères, mais aussi sur la solubilité des polymères finaux. Une optimisation des conditions d'alkylation a été envisagée afin de favoriser un des deux produits d'alkylation, soit le produit de *N*-alkylation ou le produit de *O*-alkylation. Une fois les monomères obtenus, ceux-ci ont été copolymérisés par DHAP afin d'obtenir des polymères à faible largeur de bande interdite tout en espérant que les propriétés se rapprocheraient de celles présentées à la Figure 4. La troisième unité développée dans le cadre de ce projet est la 2,7-dibromo-6-(alkyloxime)-fluorénone. Il s'agit d'un dérivé de l'oxime nécessaire au réarrangement de Beckmann alkylé en milieu basique afin d'obtenir une solubilité du monomère résultant. Celle-ci a aussi été polymérisée par DHAP afin d'obtenir un polymère applicable dans un dispositif photovoltaïque.

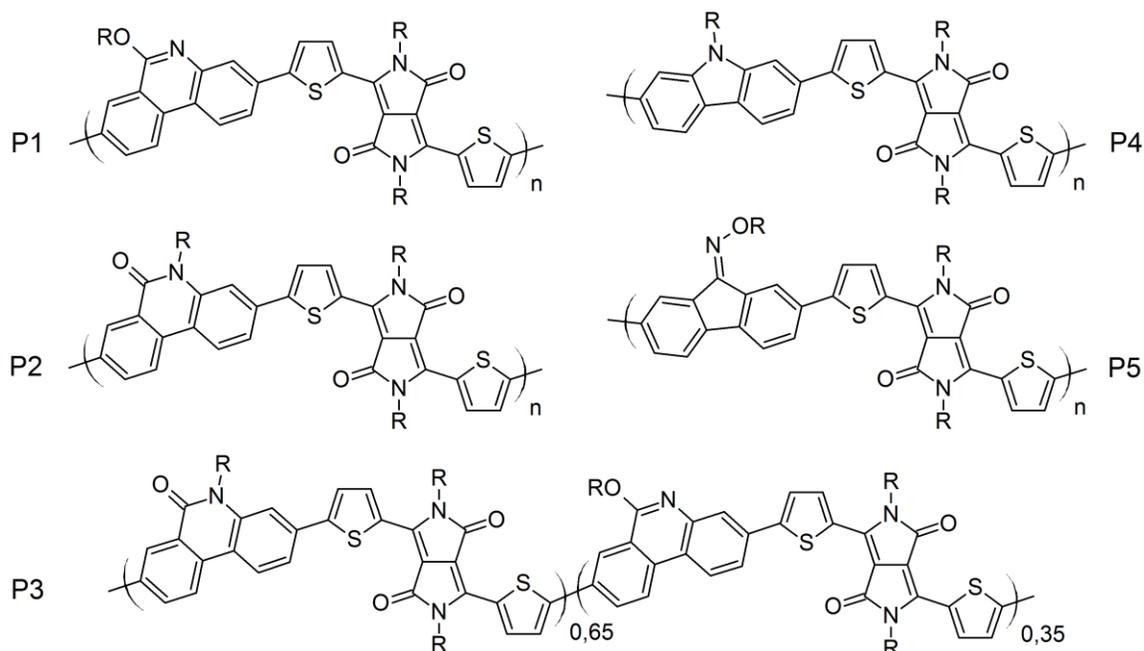


Figure 13: Schéma des polymères cibles du projet

Les deux premières cibles du projet, les polymères **P1** et **P2** présentés à la Figure 13, sont les analogues d'un polymère synthétisé dans le laboratoire du Prof Leclerc, soit le PCDPP, un polymère de carbazole et de pyrrolopyrroledione (DPP). Ce polymère a des propriétés très intéressantes, soit une faible largeur de bande interdite de 1,57 eV et des orbitales frontières évaluées à -5,44 et -3,92 eV pour la HOMO et la LUMO, respectivement. Avec ses propriétés optoélectroniques intéressantes, ce polymère aurait dû atteindre des efficacités de conversion énergétique élevées.^{10,12} Malgré une optimisation rigoureuse des dispositifs, le polymère n'a jamais dépassé une ECE supérieure à 3,2% avec le PC₆₁BM comme accepteur, ainsi que 3,8% avec le PC₇₁BM.^{62,63} Il est donc intéressant de remplacer le carbazole par les dérivés de phénanthridinone afin d'évaluer l'impact de ces nouvelles unités sur les propriétés optoélectroniques de ces polymères (**P1** et **P2**). Le DPP portera de longues chaînes alkyle ramifiées afin d'augmenter la solubilité des polymères, notamment dans les solvants de mise en œuvre usuels tels que le chloroforme, l'*o*-dichlorobenzène et dans des solvants dont l'empreinte écologique est moindre tels que les xylènes. Les copolymères ont été synthétisés par poly(hétéro)arylation directe en utilisant des conditions similaires rapportées

pour ce polymère de carbazole-DPP.³⁷ Le couplage croisé de Suzuki-Miyaura a aussi été employé afin de s'assurer que les bons matériaux sont obtenus, mais aussi pour comparer les performances des polymères obtenus par les deux voies de synthèse. La troisième cible est un terpolymère (**P3**) qui combine les deux monomères de *N*-alkylation et de *O*-alkylation ainsi que le DPP afin de réduire les coûts du matériau. Les performances de ce nouveau terpolymère ont été évaluées dans un dispositif photovoltaïque tout comme les deux premiers polymères. De plus, à des fins de comparaison, le PCDPP (**P4**) a été synthétisé par DHAP afin de comparer les performances des ces trois polymères avec leur analogue. Enfin, la dernière cible est un polymère de 2,7-dibromo-6-(octyloxime)-fluorénone qui a été copolymérisée avec le DPP afin d'évaluer l'influence de la structure du monomère sur les propriétés et les performances de ce polymère (**P5**). Tous les polymères synthétisés ont été caractérisés par chromatographie d'exclusion stérique, par spectromètre UV-visible, par voltampérométrie cyclique, par analyse thermogravimétrique et par calorimétrie différentielle à balayage.

Chapitre 3: Méthodes expérimentales

3.1 Produit chimiques

Les composés organiques de départ ont été achetés chez Sigma-Aldrich, Matrix Scientific, Oakwood Chemical, Fisher Scientific ou VWR. Ils ont été utilisés tels que reçus, sans purification supplémentaire. Toutes les réactions ont été effectuées sous atmosphère d'argon. Les solvants utilisés pour les réactions de polymérisation ont été conservés en présence de tamis moléculaire.

3.2 Spectrométrie de masse à haute résolution

Les spectres de masse des produits ont été enregistrés sur un appareil LC/MS-TOF Agilent 6210 selon le mode d'ionisation par électrobulbion (ESI). Les produits ont été préalablement dilués pour obtenir une concentration de 0,1 mg/ml dans un solvant de qualité HPLC et filtrés avec un filtre de PTFE de 0,45 µm.

3.3 Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C ont été enregistrés sur un spectromètre Varian AS400 (400 MHz) ou un Agilent DD2 500 MHz à température ambiante. Les analyses ont été effectuées dans du chloroforme deutéré (CDCl_3) ou du diméthylsulfoxyde deutéré ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$), ou un autre solvant deutéré, tel que mentionné. Les solvants ont été achetés chez CDN Isotopes et Sigma-Aldrich. Les déplacements chimiques sont rapportés en valeurs δ (ppm) relativement à un standard interne de tétraméthylsilane (TMS). Les symboles utilisés pour décrire les signaux sont : s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, dd = doublet de doublet, m = multiplet. Le temps de relaxation entre chaque impulsion pour les spectres RMN ^1H est de 10 secondes.

3.4 Température de point de fusion

Les points de fusion ont été déterminés avec un appareil Stanford Research Systems Optimelt Automated Melting Point System à un taux de chauffe de 2 K/minute.

3.5 Chromatographie d'exclusion stérique

Les masses molaires moyennes en nombre (M_n) et moyennes en masse (M_w) des polymères sont déterminées par chromatographie d'exclusion stérique sur un Varian Instrument PL120 équipé d'un détecteur à indice de réfraction et d'un viscosimètre PL BV400 HT. L'assemblage des colonnes utilisées consiste en deux colonnes PLgel Mixed C (300 x 7,5 mm) et une colonne de garde PLgel Mixed C. Le débit du système a été fixé à 1,0 mL/minute en utilisant du 1,2,4-trichlorobenzène (TCB) (avec 0,0125% de BHT p/v) comme éluant. La température du système a été fixée à 110 °C. Tous les échantillons ont été préparés à des concentrations de 1,0 mg/mL dans du TCB chaud. La dissolution des échantillons a été faite à l'aide d'un Varian Polymer Laboratories PL-SP 260VC. Les échantillons ont été chauffés à 110 °C pendant une heure pour obtenir une dissolution complète. Les solutions ont été filtrées à l'aide d'un filtre de 0,45 µm et d'un filtre poreux de 2 µm en acier inoxydable. La méthode de calibration utilisée est la méthode standard au polystyrène impliquant des étalons de polystyrène Easi-Vials PS-M de la compagnie Varian Polymer Laboratories.

3.6 Analyse thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques (TGA) ont été effectuées à l'aide d'un appareil Mettler-Toledo TGA/SDTA 851^e à un taux de chauffe de 20 K/minute sous une atmosphère d'argon de 50-600 °C. La température de dégradation (T_d) correspond à une perte massique de 5%.

3.7 Calorimétrie différentielle à balayage

Les analyses de calorimétrie différentielle à balayage ont été effectuées sur un Perkin-Elmer DSC823^e calibré avec de l'indium ultra-pur. Les températures de transition vitreuse (T_g) sont déterminées à une vitesse de balayage de 20K/ minute sous atmosphère d'azote après une isotherme initiale de 250 °C afin d'effacer l'histoire thermique des polymères. Une quantité d'environ 10 mg de polymère a été utilisée afin de déterminer la T_g des polymères.

3.8 Spectrométrie d'absorption UV-visible

Les spectres d'absorption UV-visible-proche infrarouge (UV-vis-NIR) ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Varian Cary 500 UV-vis-NIR avec des cuvettes en quartz de 1cm de trajectoire optique. Pour les spectres UV-vis-NIR en couche mince des polymères, une solution du polymère dans le CHCl_3 était déposée par enduction centrifuge (800 tours par minute) sur un substrat de verre. Les largeurs de bande interdite sont calculées au point d'inflexion de la bande d'absorption.

3.9 Voltampérimétrie cyclique

Les cyclovoltamogrammes (CV) ont été enregistrés à l'aide d'un Solartron 1287 potentiostat à une vitesse de balayage de 30 mVs⁻¹. Le premier compartiment de la cellule double contient l'électrode de référence de type Ag/Ag⁺ à une concentration de 1 mM Ag⁺. Le deuxième compartiment comprend deux électrodes de platine (travail et contre électrode). L'électrolyte utilisé est une solution saturée d'argon de 0,1 M de tétrabutylammonium tétrafluoroborate (Bu_4NBF_4) dans l'acétonitrile anhydre. Le tétrabutylammonium tétrafluoroborate est recristallisé trois fois dans un mélange eau/méthanol (1:1) puis séché à 100 °C sous vide. Avant chaque mesure, la cellule est dégazée cinq minutes. Les niveaux énergétiques HOMO et LUMO sont déterminés au début des processus d'oxydation et de réduction sur les

voltammogrammes en assumant que l'électrode SCE soit à -4,7 eV dans le vide. Les débuts sont considérés là où le courant commence à varier de la ligne de base.

3.10 Diffraction des rayons X de poudre des polymères

3.10.1 De poudre des polymères

Les analyses de diffraction de poudre sont obtenues avec un diffractomètre à rayon-X (Siemens/Bruker, un générateur Kristalloflex 760 un goniomètre trois cycles, un détecteur Hi-Star Area Detector avec le logiciel GADDS) avec une radiation de cuivre avec monochromateur de graphite ($K\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$). La puissance d'opération est de 40 kV et 40 mA avec un diamètre de collimateur de 0,8 mm. Les échantillons sont insérés dans un tube capillaire (diamètre de 1,0 mm) avec des parois de 0,01 mm de verre.

3.10.2 De monocristaux à l'Université de Montréal

Des cristaux de $C_{21}H_{23}Br_2NO$ [LECL18] ont été obtenus à partir d'un mélange de solvants $Et_2O/MeOH$. Un monocristal a été choisi et a été monté sur un cryomount Mitgen sur un diffractomètre Microstar X8 de marque Bruker. Le cristal a été maintenu à 100 K lors de l'acquisition des données. En utilisant le système Olex262, la structure a été résolue à l'aide du programme de résolution de structure XT de Direct Methods⁶⁴. La structure a été par la suite raffinée davantage par le biais du paquet logiciel XL en utilisant la méthode de minimisation des moindres carrés⁶⁵.

3.11 Fabrication des dispositifs photovoltaïques à ULaval

Tous les polymères testés dans un dispositif photovoltaïque sont purifiés des métaux résiduels en agitant 16 heures le polymère préalablement solubilisé dans l'*o*-dichlorobenzène (*o*DCB) (100 mg / 25 mL) avec une solution de

diéthylthiocarbamate de sodium trihydrate dans l'eau dans un ratio de 5:4. La phase organique est par la suite lavée avec de l'eau nanopure chauffée dans les environs de 90 °C. Les cellules solaires de configuration inversée ont été préparées sur des substrats de verre/ITO (24 x 24 mm) ayant une résistance de 10 Ω /sq (Thin Film Devices Inc., USA). L'épaisseur d'ITO est d'environ 250 nm. Chaque substrat a été gravé selon des techniques de photolithographie pour produire des segments avec des surfaces actives de 24 mm². Les substrats ont été nettoyés dans un bain à ultrason en utilisant, en séquence, du détergent, de l'eau déminéralisée, de l'acétone et de l'alcool isopropylique. Immédiatement avant la fabrication des cellules, les substrats ont été traités dans une chambre à plasma (Spacemaker II sensor, Plasmatic Systems Inc., USA) pendant 5 minutes. Premièrement, une couche d'environ 40 nm de ZnO est déposée sur l'électrode d'ITO par enduction centrifuge à partir de la solution sol-gel préalablement filtrée avec un filtre de poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE) de 0,45 μ m. La préparation du précurseur de ZnO a été faite selon la synthèse décrite par Heeger *et al.*⁶⁶ Ensuite, le film de ZnO est chauffé à 150 °C pendant 60 minutes à l'air ambiant. Par la suite, une solution de polymère et de [6,6]-phényle-C61-acide butyrique méthyle ester (PC₆₁BM) (Nano-C, USA) est déposée sur la couche de ZnO par enduction centrifuge pour former la couche active. Généralement, les solutions sont préparées en mélangeant le polymère (8-10 mg/mL) avec le PC₆₁BM (16-20 mg/mL) dans l'*o*-dichlorobenzène (*o*DCB) puis agitées toute la nuit. Finalement, 8 nm de MoO₃ et 100 nm d'argent ont été subséquentement déposés sous vide (2×10^{-5} Torr) avec un masque qui permet d'obtenir une surface active de 9 mm². L'épaisseur des couches actives ont été mesurées à l'aide d'un profilomètre de surface Veeco Dektak 150. Les courbes J-V ont été mesurées par un appareil Keithley 2400 Digital Source Meter. L'illumination des cellules a été faite via le côté de l'ITO en utilisant de la lumière provenant d'une lampe au xénon du simulateur solaire 150 W Oriel Instruments Solar Simulator selon un filtre AM1.5G (No.81094) avec une intensité de 100 mW/cm² calibrée avec une photodiode OSI-optoelectronic UV-013D. Toutes les fabrications ont été effectuées sous atmosphère ambiante par le Dr. Ahmed Najari.

3.12 Fabrication des dispositifs photovoltaïques à l'IREQ

Tous les polymères testés dans un dispositif photovoltaïque sont purifiés des métaux résiduels en agitant 16 heures le polymère solubilisé dans l'*o*-dichlorobenzène (*o*DCB) (100 mg / 25 mL) avec une solution de diéthylthiocarbamate de sodium trihydrate dans l'eau dans un ratio de 5:4. La phase organique est par la suite lavée avec de l'eau nanopure chauffée dans les environs de 90 °C. Les cellules solaires de configuration inversée ont été préparées sur des substrats de verre/ITO (50 x 50 mm) déjà photolithographiés ayant une résistance de 10 Ω /sq (Thin Film Devices Inc., USA). L'épaisseur d'ITO est d'environ 300 nm. Les substrats ont été nettoyés dans un bain à ultrason en utilisant, en séquence, du détergent, de l'eau déminéralisée, de l'acétone et de l'alcool isopropylique. Immédiatement avant la fabrication des cellules, les substrats ont été traités dans une chambre à plasma (UVOH 150 Lab System, FHR (GMBH), Allemagne) pendant 20 minutes. Premièrement, une couche mince d'environ 10 nm de PEI:GDE (polyéthylèneimine: glycerol diglycidyl éther) est déposée sur l'électrode d'ITO par enduction par étalement avec une vitesse de 5mm/s à 80 °C et est séchée pendant 15 minutes à cette température. La solution de PEI:GDE est préparée selon la synthèse décrite par Scharber *et al.*⁶⁷ Par la suite, une solution de polymère et de [6,6]-phényle-C61-acide butyrique méthyle ester (PC₆₁BM) (Nano-C, USA) est déposée sur la couche de ZnO par enduction par étalement (5 mm/s à 80 °C à l'air ambiant) pour former la couche active. Généralement, les solutions sont préparées en mélangeant le polymère (4 mg/mL) avec le PC₆₁BM (8 mg/mL) dans l'*o*-xylène puis agitées toute la nuit. Une fois la couche active déposée, celle-ci est séchée à 80°C à l'air ambiant. L'appareil de dépôt par étalement est un Coatmaster 509MC de Erichsen. Finalement, 10 nm de MoO₃ et 150 nm d'argent ont été subséquentement déposés sous vide (4×10^{-6} Torr) avec un masque afin d'obtenir une surface active de 1 cm². L'épaisseur des couches actives ont été mesurées à l'aide d'un profilomètre de surface Veeco Dektak D150. Les courbes J-V ont été mesurées par un appareil Newport's Oriol I-V test Station (V2). L'illumination des cellules a été faite via le côté de l'ITO en utilisant de la lumière provenant d'une lampe au xénon du simulateur solaire Oriol

94063A Class AAA selon un filtre AM1.5G (No.81094) avec une intensité de 100 mW/cm² calibrée avec une photodiode KG-5 de silice. Toutes les fabrications ont été effectuées sous atmosphère ambiante par Patrick Charest.

Chapitre 4: Résultats et discussion

4.1 Synthèse des précurseurs

4.1.1 Réarrangement de Beckmann

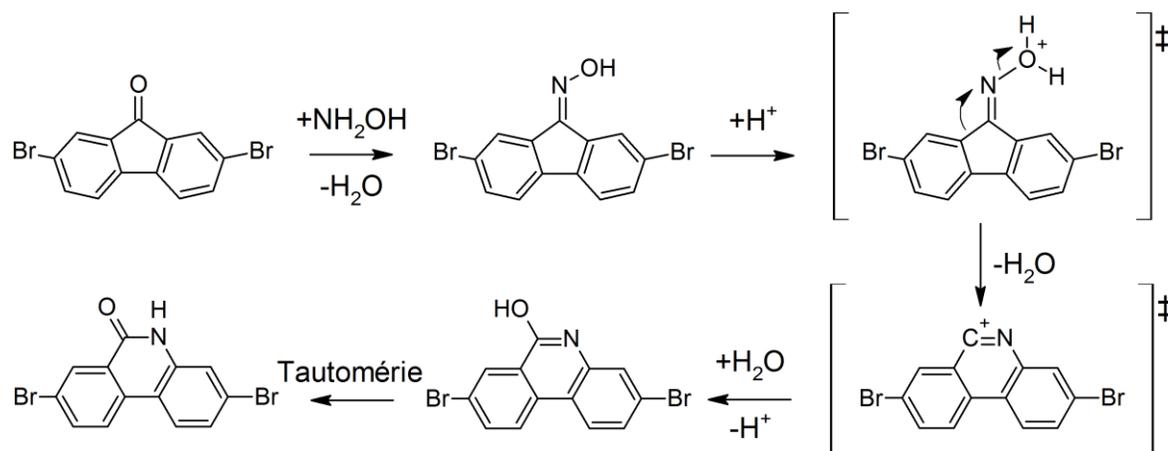


Figure 14: Mécanisme simplifié du réarrangement de Beckmann

La première voie de synthèse testée afin de synthétiser la PTD est le réarrangement de Beckmann dont le mécanisme simplifié est présenté à la Figure 14. Les étapes importantes de la réaction y sont présentées. D'abord, le cétoxyde est formé par la condensation de l'hydroxylamine sur la cétone de la 2,7-dibromofluorénone. Cette réaction se produit rapidement et les rendements sont quantitatifs. La seconde étape consiste en un réarrangement [1,2] de Beckmann qui se produit en milieu acide ou desséchant.^{51,56} Le cétoxyde est placé dans l'acide polyphosphorique (PPA) et est chauffé à 180 °C pendant 15 minutes, puis le milieu réactionnel est précipité dans l'eau. Des rendements très faibles sont obtenus dans ces conditions réactionnelles, puisqu'il s'agit d'un acide hygroscopique, facilement hydraté. Afin de maximiser le rendement du réarrangement de Beckmann, l'acide polyphosphorique doit être sec, c'est-à-dire non hydraté, afin de conserver la force de l'acide et ainsi permettre le réarrangement. De ce fait, à la suite de l'hydratation des polyphosphates, la réaction ne peut se produire qu'en partie et les rendements sont conséquents. Il

est impossible de purifier les différents produits obtenus compte tenu de leur très faible solubilité dans les solvants usuels. Ainsi, le produit désiré n'a pas été isolé. Il est aussi à noter que l'oxime se sublime sur les parois du ballon et du réfrigérant à 180 °C, ce qui réduit considérablement les rendements. Dans le but de remplacer ce polyacide, dont l'achat est contrôlé par les autorités fédérales, et afin d'augmenter le rendement de synthèse, d'autres conditions réactionnelles plus simples ont été tentées afin d'effectuer le réarrangement de Beckmann. Les résultats sont présentés au le Tableau 1.

Tableau 1: Conditions expérimentales pour le réarrangement de Beckmann

Essai	Masse de (1) (g)	n (1) (mmol)	Solvant	V (ml)	Additif	Qté add (g)	T (°C)	Temps (minutes)	Rendement (%)
1	1,000	2,96	PPA	16 (g)	-	-	180	15	0
2	0,150	0,42	H ₃ PO ₄	3	-	-	180	15	0
3	0,500	1,42	H ₂ SO ₄	4	-	-	23	60	0
4	0,150	0,42	H ₂ SO ₄	4	-	-	130	15	0
5	0,150	0,42	H ₂ SO ₄	4	-	-	160	15	0
6	0,150	0,42	H ₂ SO ₄	4	-	-	180	25	0
7	0,100	0,28	SOCl ₂	4	-	-	76	20	0
8	1,000	2,96	H ₃ PO ₄	20 (g)	P ₂ O ₅	36 (g)	180	15	46

En théorie, comme la réaction n'a besoin que d'un acide et/ou d'un desséchant, l'acide phosphorique et l'acide sulfurique ont été considérés comme des bons solvants, vu leur acidité ainsi que leur fort pouvoir desséchant. D'abord, l'acide phosphorique (pKa = 2,12) est un mauvais solvant pour l'oxime, même à haute température (180 °C). Cet acide ne solubilise pas le produit de départ, ce qui ne permet pas à la réaction de se produire. Il semblerait que son pKa ne soit pas assez bas de manière à former l'espèce cationique et permettre sa solubilisation.

À la suite de ces résultats, l'oxime a été traité avec l'acide sulfurique à la température ambiante. Bien que le cétoxime s'y solubilise en partie, aucune

réaction ne se produit. Un produit jaune, comme l'oxime, est isolé lorsqu'il est précipité dans l'eau. La présence de l'oxime est confirmée par chromatographie sur couche mince (CCM) ainsi que par RMN ^1H . Ainsi, afin de forcer la déshydratation et le réarrangement [1,2], la température a été augmentée à 130 et 160 °C. Dans les deux cas, il n'y eut aucune réaction et le produit de départ a été isolé. Comme les essais 3 et 4 n'ont pas donné le produit désiré, la température a été augmentée jusqu'à 180 °C, température nécessaire pour le réarrangement avec l'acide polyphosphorique. Après 25 minutes de réaction, le mélange réactionnel était de couleur brune et lors de la précipitation dans l'eau, aucun solide n'était en suspension. Il semble que le produit de départ se soit complètement dégradé en raison des conditions réactionnelles très dures. Compte tenu de ces résultats, il semble que l'acide sulfurique concentré soit un mauvais solvant pour un réarrangement de Beckmann sur un substrat aromatique tel que la 2,7-dibromofluorén-9-oxime, bien que celui-ci y soit soluble.

Considérant les propriétés d'acide de Lewis du chlorure de thionyle (SOCl_2), il a été pensé qu'il pourrait favoriser le réarrangement de Beckmann. L'oxime est soluble dans le SOCl_2 à la température ambiante et en chauffant au point d'ébullition du solvant, la solution tourne orange. Après 20 minutes de réaction, elle a été précipitée dans l'eau et un solide jaune a encore une fois été isolé. À la suite d'une analyse RMN ^1H , il a été déterminé qu'aucune réaction n'avait eu lieu et que le produit filtré était bien l'oxime.

En 2015, Mahajan *et al.* ont publié une réaction en une étape afin de former des amides par un réarrangement de Beckmann catalysé avec le chlorure de fer(III) hexahydrate sans solvant.⁶⁸ Étant donné la simplicité de cette réaction, ces conditions expérimentales ont été tentées. Malheureusement, compte tenu qu'il s'agissait d'une réaction à l'état solide, l'agitation du milieu n'était pas uniforme. La 2,7-dibromofluorénone a été isolée ce qui confirme que l'hydroxylamine ne s'est pas condensé sur la cétone afin que le réarrangement de Beckmann puisse s'effectuer. Malgré tout, une synthèse dans le toluène, catalysée avec le même

acide de Lewis était rapportée et a été expérimentée, mais aucune réaction n'a eu lieu, car le produit de départ a été isolé et sa présence a été confirmée par CCM. Dans tous les cas, le réarrangement n'a pu avoir lieu puisque l'oxime nécessaire au réarrangement n'a pas été formé. En résumé, il semble que la 2,7-dibromofluorén-9-oxime ne soit pas un bon substrat pour le réarrangement de Beckmann. Il se pourrait que les atomes de brome réduisent la densité électronique des cycles aromatiques et ne favorisent pas ce type de réarrangement [1,2].

Enfin, la dernière option retrouvée dans la littérature était de préparer soi-même l'acide polyphosphorique. Ainsi, 1,8 équivalent massique de desséchant P_2O_5 a été mis en suspension dans 1 équivalent massique d'acide phosphorique concentré.⁶⁹ Lors de l'ajout du desséchant, une réaction exothermique se produit, confirmant la déshydratation de l'acide phosphorique. Par la suite, l'oxime est ajouté dans le mélange et la solution tourne au rouge, preuve de la protonation du composé. La solution visqueuse se fluidifie avec l'augmentation de la température jusqu'à 180 °C. Après 15 minutes à cette température, le mélange foncé est précipité dans l'eau glacée et agité fortement. Un solide beige-brun se forme et à la suite de la filtration et au séchage, une analyse RMN 1H est effectuée. Une fraction du produit de départ est retrouvé, alors que le produit majoritaire est la 3,8-dibromo-(5*H*)-phénanthridin-6-one. Après la purification, soit deux triturations dans l'acétone, le rendement isolé n'est que de 46%, ce qui en fait une voie de synthèse peu efficace. Il se pourrait qu'effectuer un lavage à l'eau afin d'éliminer l'acide, ainsi qu'un lavage à l'hexanes permettent d'obtenir la PTD suffisamment pure afin de passer à l'alkylation sans diminuer significativement le rendement. Malgré tout, l'avantage de cette voie de synthèse, contrairement à l'utilisation de l'acide polyphosphorique commercial, est que le PPA produit par déshydratation avec le pentoxyde de phosphore (P_2O_5) est toujours sec et que la réaction est assurée de fonctionner. De plus, les réactifs, soit l'acide phosphorique et le P_2O_5 , ne sont pas contrôlés par les autorités gouvernementales, ce qui permettrait l'achat sans problème à grande échelle dans le but d'une future production industrielle. Par

contre, l'oxyde de phosphore doit être conservé dans un endroit sec afin qu'il ne perde pas son pouvoir desséchant suite à son hydrolyse en acide phosphorique.

4.1.2 Réarrangement de Schmidt

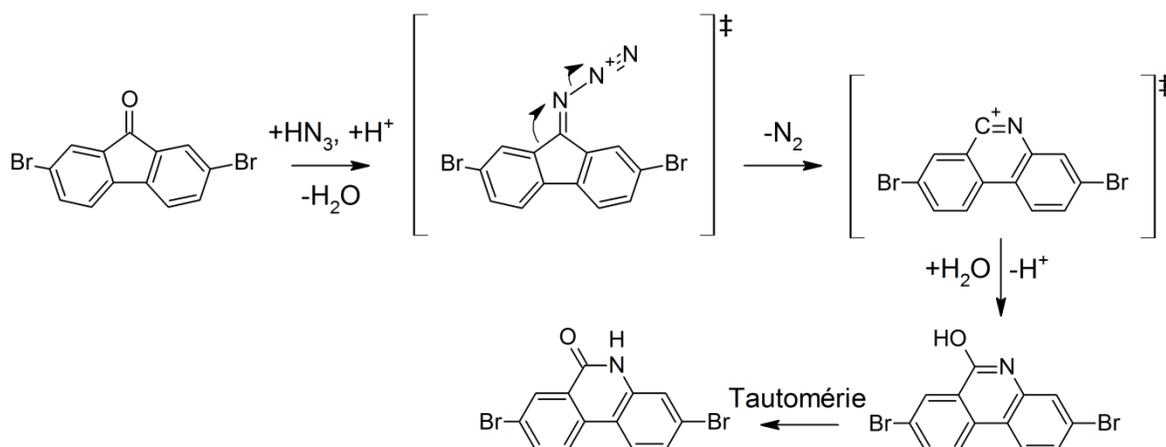


Figure 15: Mécanisme simplifiée du réarrangement de Schmidt

Bien que le réarrangement de Beckmann puisse se produire dans certaines conditions spécifiques, il est intéressant de trouver une alternative plus verte et nécessitant moins d'étapes de synthèse afin d'arriver au même composé. En cherchant dans la littérature, un réarrangement de Schmidt est rapporté pour la phénanthridinone.^{50,57} Ce réarrangement fait intervenir l'acide azothydrique, HN_3 . Cet acide se condense sur la cétone afin de former un dérivé diazonium, tel que le second composé de la Figure 15. Suite au réarrangement [1,2], une molécule d'azote gazeuse est libérée, ce qui permet de favoriser la formation de l'amide désirée. Afin d'utiliser un solvant dans lequel la 2,7-dibromofluorén-9-one est soluble, un système utilisant l'acide trichloroacétique comme solvant avec l'acide sulfurique comme catalyseur a été utilisé à une température de $100\text{ }^\circ\text{C}$.⁵⁷ D'excellents rendements de près de 75% ont été obtenus suite à la purification. Malgré cela, cette réaction a le désavantage d'avoir comme solvant un solide ayant un point de fusion de $57\text{-}58\text{ }^\circ\text{C}$, ce qui implique qu'il cristallise dans le réfrigérant lorsqu'il s'évapore. Cela pourrait être problématique si le montage réactionnel

venait à boucher et que le gaz dégagé par la réaction créait une surpression. La publication de Walls en 1935 faisait part de ce réarrangement sur la fluorénone et démontrait des rendements de 70% en utilisant seulement l'acide sulfurique comme solvant et catalyseur. Smith, quant à lui, a obtenu un rendement de 99% pour les mêmes conditions réactionnelles.^{50,57} Après des tests, cette réaction s'avère aussi efficace que celle utilisant l'acide trichloroacétique, avec l'avantage de se faire à température ambiante et de ne pas utiliser cet acide organique plus coûteux que l'acide sulfurique. En effet, des rendements avant purification de 92% ont été obtenus et 78% du produit attendu a été isolé une fois recristallisé dans l'acide acétique. Malheureusement, le réarrangement de Schmidt n'est pas compatible industriellement, car l'azoture de sodium utilisé est un explosif. Ainsi, les compagnies de chimie ne désirent pas entreposer ce composé et ne souhaitent pas non plus un dégagement gazeux stœchiométrique lors de la réaction, pouvant mener à une surpression dans un réacteur.

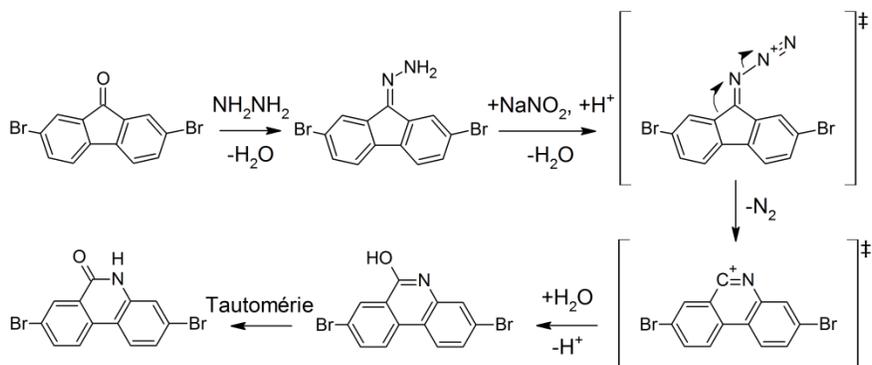


Figure 16: Mécanisme réactionnel simplifié de la diazotation et du réarrangement [1,2] de type Schmidt

À la suite de recherches, une méthode de synthèse faisant intervenir une étape de diazotation est rapportée, dont le mécanisme simplifié est présenté à la Figure 16.⁵⁸ D'abord, une molécule d'hydrazine se condense sur la 3,8-dibromofluorénone

afin de former un hydrazone comportant une amine primaire libre. Un composé diazonium sera formé dans les conditions de diazotation, soit NaNO_2 dans l'acide sulfurique. Cet intermédiaire, identique à celui du réarrangement de Schmidt, sera formé *in situ* et une molécule d'azote gazeuse sera libérée afin d'obtenir le produit désiré suite au réarrangement [1,2]. À partir de la dibromofluorénone, l'hydrazone formé est un composé orange insoluble dans presque tous les solvants organiques. Il est impossible d'obtenir un spectre RMN ^1H dans l'acétone ou dans le DMSO deutéré, les solvants les plus polaires disponibles dans le laboratoire. De ce fait, la diazotation a été tentée et un dégagement gazeux a été observé par la formation de mousse. Par contre, très peu de produit de réarrangement a été obtenu. Il semblerait que l'hydrazone de départ ait été retrouvé. En raison de son insolubilité dans l'acide acétique, il a été impossible d'y recristalliser le produit désiré. Il se pourrait que la formation du diazonium n'ait pas eu lieu compte tenu que de l'acide sulfurique 95-98% a été utilisé alors qu'il était mentionné de l'acide sulfurique 90% dans la publication. Ainsi, il n'y aurait pas eu assez d'eau afin que la réaction puisse se produire. De ce fait, la réaction a été tentée à nouveau avec de l'acide sulfurique 90%. Après la réaction, une analyse RMN ^1H a confirmé la présence de dibromophénanthridone dans le mélange de produits orangés. Afin d'éliminer les impuretés oranges et d'évaluer le rendement global sur trois étapes, l'alkylation du brut réactionnel a été effectuée. À l'aide d'une CCM, il a été confirmé que les deux produits d'alkylation sont présents. Par contre, suite à la colonne chromatographique, les deux composés étaient contaminés d'une impureté de couleur orange. Afin d'éliminer cette impureté, les produits ont été solubilisés et mis en contact avec un agent de décoloration, soit le charbon activé. Une fois la suspension filtrée, le filtrat était toujours contaminé avec une impureté orange. De ce fait, le rendement a été évalué à environ 50% pour les trois réactions, soit près de 15% moins qu'en utilisant l'azoture de sodium. Considérant tous les problèmes de purification, cette voie de synthèse semble problématique et ne permet pas d'obtenir un aussi bon rendement que la voie rapportée dans la littérature.²⁷ De plus, cette réaction a toujours le désavantage de produire un équivalent de gaz qui pourrait causer problème dans un réacteur. Il serait donc intéressant de trouver

une voie de synthèse compatible à grande échelle sans l'utilisation de composés toxiques, d'explosifs ou de catalyseurs au palladium coûteux tel que plusieurs publications utilisent afin de former différentes phénanthridinone.⁵²⁻⁵⁵

4.2 Synthèse des 3,8-dibromo-6-(alkyloxy)phénanthridine, 3,8-dibromo-5-alkylphénanthridin-6-one et de la 2,7-dibromo-6-(octyloxime)fluorénone

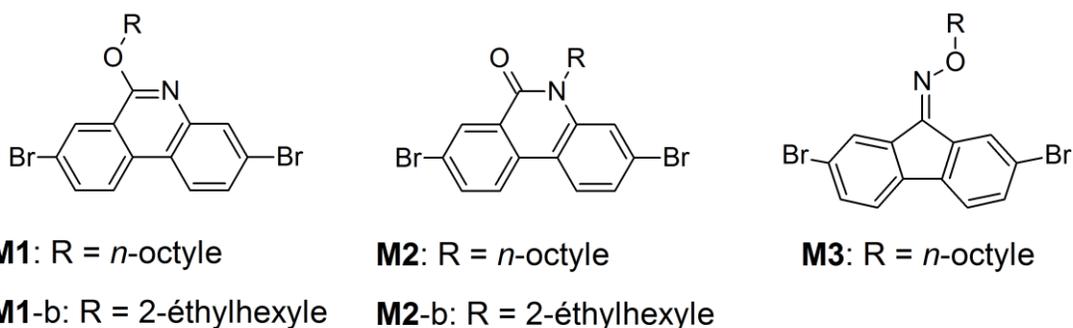


Figure 17: Structures des nouveaux monomères synthétisés

Une fois la 3,8-dibromo-5*H*-phénanthridin-6-one obtenue par réarrangement de Schmidt, celle-ci peut facilement être alkylée en milieu basique. Un protocole semblable à celui de l'alkylation du DPP est utilisé, soit en utilisant le carbonate de potassium dans un solvant polaire tel que le *N,N*-diméthylformamide (DMF).¹² Une fois la PTD solubilisée dans milieu réactionnel à 80 °C, l'halogénure d'alkyle désiré est ajouté lentement. Deux dérivés ont été synthétisés afin d'évaluer l'influence de la ramification sur les propriétés des polymères synthétisés. Tout d'abord, une chaîne octyle linéaire a été greffée sur la phénanthridinone. Une fois l'alkylation complétée, deux isomères sont présents dans le milieu réactionnel. Il s'agit des produits de *O*-alkylation (**M1**) ainsi que de *N*-alkylation (**M2**) dont les structures sont présentées à la Figure 17. En effet, en milieu basique, un équilibre existe entre deux espèces anioniques, dont l'équilibre favorise l'amide étant donné sa plus grande stabilité thermodynamique, tel que présenté à la Figure 18. Un ratio de *N*-alkylation/*O*-alkylation de 65/35 est obtenu. Les deux composés sont facilement

séparables sur une colonne chromatographique considérant une grande différence de polarité sur chromatographie en phase normale. Le composé **M2**, le produit de *N*-alkylation, a plus d'affinité avec la phase stationnaire de silice que le composé **M1**, produit de *O*-alkylation, lorsqu'un mélange d'hexanes et de dichlorométhane est employé comme éluant. Il est intéressant de noter que la purification par colonne chromatographique n'est pas la seule méthode de purification de ces composés. Après une très courte colonne chromatographique, il est possible de séparer les isomères par une succession de recristallisations. En ajustant le volume de dichlorométhane comme co-solvant dans le méthanol, il est possible de garder le composé **M1** en solution alors que le composé **M2** cristallise. Si l'on ne désire pas séparer les composés, il est possible de les purifier ensemble par recristallisation et de déterminer leur ratio respectif par RMN ^1H . Enfin, bien que la longueur de la chaîne latérale limite la solubilité, cette courte chaîne devrait permettre un bon arrangement au sein des polymères et peut-être même induire une cristallisation dans les chaînes polymériques.

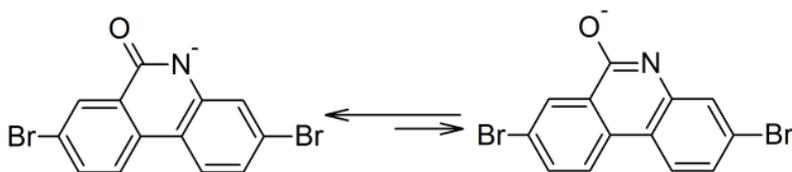


Figure 18: Anions formés lorsque l'amide est déprotoné

Afin d'évaluer l'influence d'une ramification sur les propriétés des polymères, la chaîne 2-éthylhexyle a été greffée sur la 3,8-dibromo-(5*H*)-phénanthridin-6-one. Cette chaîne est un isomère de la chaîne linéaire *n*-octyle. Dans les conditions standards d'alkylation utilisées pour la chaîne *n*-octyle, les composés de *N*-alkylation (**M1-b**) et de *O*-alkylation (**M2-b**) sont obtenus dans un rendement global de 92%. Le composé de *O*-alkylation est obtenu dans un ratio de 59%.

Contrairement aux composés avec la chaîne linéaire, seulement l'isomère *N*-alkyle avec la chaîne 2-éthylhexyle est sous la forme d'un solide, l'autre est sous la forme d'une huile. Ces derniers doivent être purifiés par chromatographie d'exclusion stérique et leur degré de pureté est assez élevé pour être polymérisé par DHAP. Malheureusement, il n'est pas possible de purifier les isomères par recristallisation comme pour les monomères **M1** et **M2**. De ce fait, les coûts de purification à l'échelle industrielle seront plus élevés que pour le mélange avec une chaîne linéaire. Malgré tout, le polymère **P1-b** a été synthétisé à partir de l'isomère *O*-alkyle afin de comparer sa solubilité avec celle du polymère **P1**.

Tableau 2: Conditions expérimentales pour l'alkylation de la 3,8-dibromophénanthridin-6(5*H*)-one

Essai	Solvant	Base	Température (°C)	Chaîne	%N-alkylation	%O-alkylation
1	DMF	K ₂ CO ₃	80	BrC ₈ H ₁₇	65	35
2	DMF	K ₂ CO ₃	80	IC ₈ H ₁₇	62	38
3	DMF	K ₂ CO ₃	Reflux	BrC ₈ H ₁₇	54	46
4	Acetone	K ₂ CO ₃	Reflux	BrC ₈ H ₁₇	70	30
5	Dioxane	K ₂ CO ₃	90	BrC ₈ H ₁₇	---	---
6	Toluène	KOH	110	BrC ₈ H ₁₇	---	---
7	Acetonitrile	K ₂ CO ₃	80	BrC ₈ H ₁₇	65	35
8	Acetonitrile	K ₂ CO ₃	Reflux	IC ₈ H ₁₇	75	25
9	Acetonitrile	Cs ₂ CO ₃	80	BrC ₈ H ₁₇	69	31
10	Acetonitrile	Cs ₂ CO ₃	Reflux	IC ₈ H ₁₇	65	35
11	DMSO	K ₂ CO ₃	Reflux	BrC ₈ H ₁₇	---	---
12	DMSO	K ₂ CO ₃	80	BrC ₈ H ₁₇	70	30

Comme deux isomères sont obtenus lors de l'alkylation, il est intéressant de tenter de déplacer l'équilibre vers un ou l'autre des monomères afin de maximiser le rendement. D'un point de vue industriel, le rejet de la moitié des monomères n'est

pas viable dans le cas où aucun des deux polymères, **P1** ou **P2**, ne performe mieux que l'autre. De ce fait, plusieurs conditions d'alkylation ont été testées afin de maximiser le rendement du produit de *O*-alkylation ou de celui de *N*-alkylation dont les résultats sont présentés au le Tableau 2. Il est à noter que les rendements n'ont pas été calculés, seulement le pourcentage *N/O*-alkylation a été déterminé par RMN ^1H , comme les signaux du premier méthylène sur la chaîne alkyle sont caractéristiques pour chacun des isomères. Dans les conditions classiques d'alkylation, soit K_2CO_3 dans le DMF à 80 °C, un ratio oscillant entre 60-40 et 65-35 (*N-O*) a généralement été obtenu. Comme l'atome d'iode est un meilleur groupe partant que l'atome de brome, la chaîne 1-bromooctane a été remplacée par la chaîne 1-iodooctane afin de favoriser la $\text{S}_{\text{N}}2$ du composé le moins nucléophile. Suite au traitement du mélange réactionnel, il semble que le changement du groupement partant de la chaîne n'influence pas significativement le résultat avec 62-38 (*N-O*). Il est plus facile d'effectuer la substitution nucléophile pour l'une ou l'autre des deux espèces nucléophiles présentes dans le milieu. Bien qu'une température plus élevée devrait favoriser l'équilibre entre les deux espèces anioniques, la condition 3 du Tableau 2 a tout de même été tentée avec une température de 150 °C, soit la température d'ébullition du DMF. Comme attendu, un ratio de 54-46 (*N-O*) a été isolé, confirmant ainsi l'hypothèse de départ. Par la suite, le DMF a été remplacé par l'acétone, un autre solvant polaire, dans des conditions d'alkylation semblables. Après la réaction, il a été observé que le ratio a été modifié à 70-30 (*N-O*). Par contre, le rendement est presque nul, ce qui pourrait s'expliquer par la très faible solubilité du produit de départ dans ce solvant. De ce fait, peu d'anion est formé en solution, ce qui ne permet pas la substitution nucléophile. Ensuite, l'acétone a été remplacée par le 1,4-dioxane à une température de 90 °C. Après une nuit de réaction, peu de produits finaux sont présents par chromatographie couche mince (CCM). Cela est confirmé par le brut de réaction qui présente des signaux peu intenses en RMN ^1H . Il semblerait donc que le 1,4-dioxane soit, comme l'acétone, un mauvais solvant pour la phénanthridinone. Le sixième système utilisé est un système beaucoup moins polaire avec une base plus forte. Le toluène et l'hydroxyde de potassium sont

respectivement utilisés comme solvant et base. En théorie, ce système devrait permettre une bonne solubilisation du produit aromatique de départ. Malheureusement, aucun produit d'alkylation n'a été observé par CCM ainsi que par RMN ^1H . Le produit de départ a majoritairement été isolé. Le toluène ne solubilise pas le produit de départ compte tenu de la présence de l'amide, un groupement polaire, ce qui ne permet pas à la réaction d'avoir lieu. De plus, ce système apolaire n'est pas idéal pour stabiliser des anions ou des cations en solution. Ceux-ci n'ont donc pas tendance à être formés. Les entrées 7 à 10 du Tableau 2 utilisent comme solvant l'acétonitrile, qui en présence d'une base, est un bon solvant pour la phénanthridinone. Dans des conditions identiques à celle de l'entrée 1, mais avec de l'acétonitrile, les deux produits attendus sont présents sur la plaque chromatographique sur couche mince. En effet, le même résultat d'alkylation a été obtenu, soit 65-35 (*N-O*). Si l'on change le carbonate de potassium pour du carbonate de césium, le ratio passe à 69-31 (*N-O*). Le carbonate de césium devrait favoriser l'anion le plus mou, soit l'amide. Par contre, une différence de 5% entre l'entrée 7 et l'entrée 9 ne permet pas de confirmer cette hypothèse, bien que le résultat semble le prouver. À l'entrée 8, l'acétonitrile a été porté à reflux, en plus d'utiliser l'iodooctane afin de favoriser la substitution nucléophile. Il semblerait que ces conditions favorisent le produit de *N*-alkylation avec un ratio de 3:1. De ce fait, la base a été changée pour le Cs_2CO_3 en espérant obtenir le produit de *N*-alkylation majoritairement. Malheureusement, un résultat identique à l'entrée 7 a été obtenu. Par la suite, l'acétonitrile a été substitué pour du diméthylsulfoxyde (DMSO) vu les résultats qui ne permettent pas d'obtenir un produit majoritaire. À la première tentative, le mélange réactionnel a été porté à reflux. Une fois que le ballon a été ouvert, une forte odeur s'en est dégagée. Il y eu une complète dégradation du milieu réactionnel, autant le solvant que le produit de départ, ce qui est confirmé par CCM ainsi que par RMN ^1H . Considérant ce résultat, la réaction a été effectuée à 80 °C. Il faut cependant noter l'excellente solubilité de la PTD dans le DMSO à cette température. Après l'extraction, le composé **M2** a été retrouvé en plus grande proportion avec un ratio de 70-30 (*N-O*). Par contre, le DMSO ne possède pas que des avantages, puisqu'il a un coût et

une température d'ébullition élevée, ce qui le rend difficile à éliminer avec un évaporateur rotatif. Malheureusement, aucun des onze essais n'a permis d'obtenir majoritairement ni le produit de *O*-alkylation ni le produit de *N*-alkylation. Les conditions d'alkylation de l'entrée 1 ont donc été conservées pour les études subséquentes.

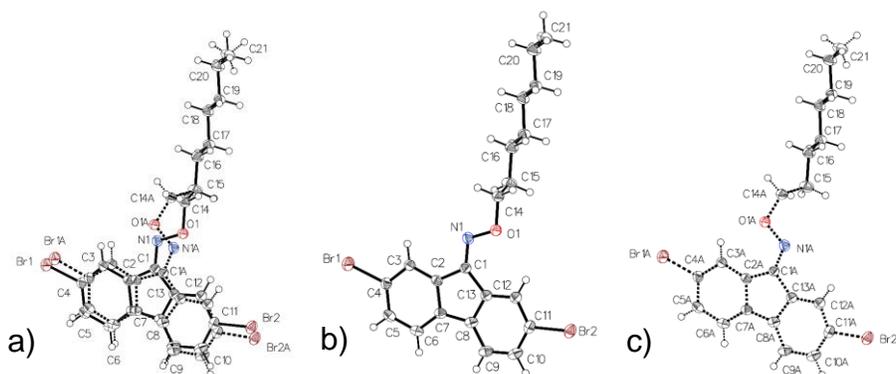


Figure 19: Structure définie par cristallographie du composé **M3** a) superposition des deux orientations dans le cristal b) orientation majoritaire à 86,6% c) orientation minoritaire à 13,4%

Dans une autre optique, un nouveau monomère a été synthétisé à partir du cétoxime. Suite à de multiples échecs avec le réarrangement de Beckmann, l'idée de greffer une chaîne alkyle sur ce composé a été envisagée. En utilisant des conditions d'alkylation en milieu basique comme dans le cas de la phénanthridinone, le monomère **M3** a été synthétisé. Il est possible de suivre la réaction à l'œil nu. L'oxime est solubilisé dans le DMF à 80 °C, malgré sa solubilité à température ambiante. Avec l'augmentation de la température, le mélange réactionnel passe de jaune à rouge. Ce changement de couleur est caractéristique d'un anion conjugué en solution. Une fois la température atteinte, le 1-bromooctane est ajouté goutte-à-goutte. Tout au long de l'ajout, la couleur passe de rouge à orange et ensuite à jaune. Une CCM est effectuée et celle-ci confirme

l'absence de produit de départ. Cette réaction se produit en moins de 20 minutes et est fortement favorisée par la nucléophilie de l'oxime en milieu basique. Un composé jaune est isolé après une colonne chromatographique afin d'éliminer des impuretés. Un rendement de 91% est obtenu à la suite d'une recristallisation. Il est possible d'effectuer la diffraction des rayons-X d'un monocristal à la suite d'une recristallisation dans l'éther diéthylique et le méthanol que l'on amène à sec sur la plus longue période possible. La structure peut ainsi être résolue, confirmant que le bon produit a été obtenu. Comme présenté à la Figure 19a, deux orientations du monomère **M3** sont possibles dans la structure. L'orientation présentée à la Figure 19b est majoritaire à 86,6% alors que la seconde orientation est minoritaire à 13,4%. Les longueurs de liaison et les angles entre les atomes sont présentés dans l'Annexe 1. Il s'agit donc d'une nouvelle unité qui permettra la synthèse de nouveaux polymères pour des applications en électronique organique.

En résumé, plusieurs essais du réarrangement de Beckmann ont été réalisés et des rendements maximaux de 50% ont été obtenus. La voie de synthèse la plus simple demeure le réarrangement de Schmidt dans l'acide sulfurique afin d'obtenir la 3,8-dibromo-(5*H*)-phénanthridin-6-one avec un rendement pouvant atteindre jusqu'à 78% après recristallisation. Par ailleurs, l'alkylation en milieu basique de la PTD produit deux isomères distincts, soit les produits de *O*-alkylation et de *N*-alkylation. Malgré plusieurs tentatives afin de déplacer l'équilibre, aucune condition expérimentale n'a pu favoriser majoritairement un isomère. De ce fait, l'idée d'utiliser tout le monomère dans un terpolymère a été pensée. Deux chaînes latérales différentes ont été greffées sur la phénanthridinone soit la chaîne *n*-octyle ainsi que la 2-éthylhexyle afin d'évaluer l'impact de la ramification sur les propriétés d'un polymère. Des rendements d'alkylation élevés ont été obtenus dans les deux cas, par contre les ratios de synthèse *N/O* alkyle sont inversés pour la chaîne ramifiée. Enfin, l'idée d'apposer une chaîne latérale *n*-octyle sur l'oxime correspondant de la 2,7-dibromofluorénone produit un nouveau monomère jamais synthétisé dans le domaine de l'électronique organique, ce qui permettra de

développer une nouvelle famille de polymères. La figure 20 présente les voies de synthèse utilisées afin d'obtenir les différents monomères qui ont été utilisés afin de synthétiser les polymères.

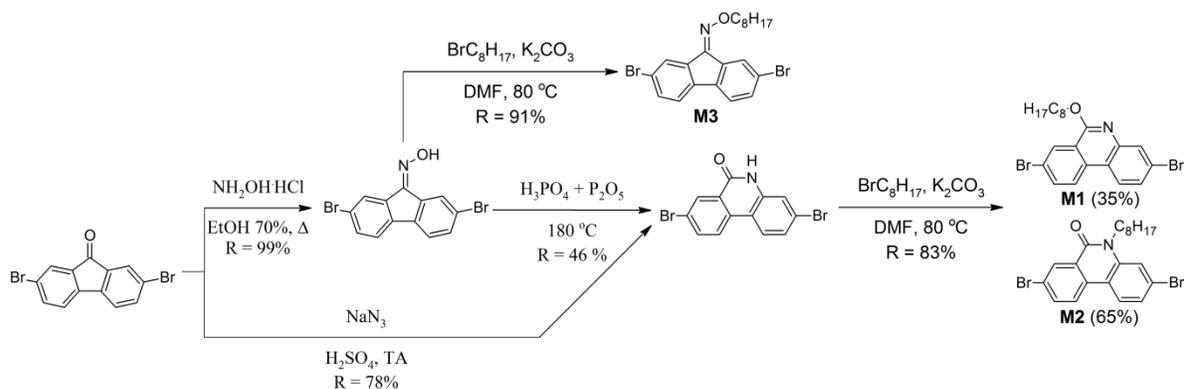


Figure 20: Schéma de synthèse récapitulatif des monomères

4.3 Synthèse des polymères

4.3.1 Synthèse du polymère P1

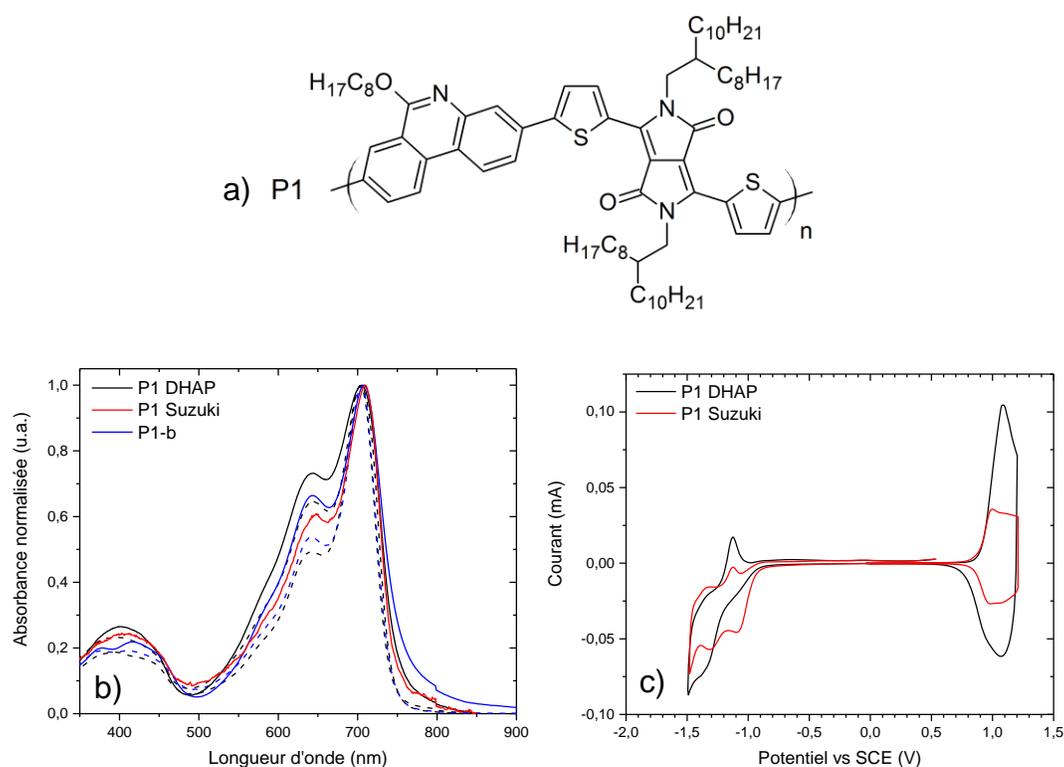


Figure 21: a) Structure du polymère **P1** b) Spectres UV-Visible en solution (pointillée) et sous forme de film mince (pleine) c) cyclovoltampérogramme des polymères **P1** synthétisés par DHAP et par réaction de couplage de Suzuki ainsi que du polymère **P1-b**

La première cible synthétisée par poly(hétéro)arylation directe (DHAP) est le polymère **P1**, dont la structure est présentée à la Figure 21a. Les conditions catalytiques utilisées à la base étaient celles utilisées dans le laboratoire pour ce type de polymérisation avec un aryle bromé ainsi que le DPP-thiophène, soit l'utilisation du $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (4%), avec la $\text{P}(o\text{-OMePh})_3$ (16%), l'acide pivalique (1 équivalent) et le carbonate de potassium (3 équivalents). Le premier essai de polymérisation a donné un polymère avec une masse molaire (M_n) acceptable, soit 17 kDa. Le polymère est soluble dans le chloroforme à chaud lors de l'extraction

par Soxhlet et le rendement est élevé, soit 83%. Il s'agit d'un degré de polymérisation de 15 unités de répétition ce qui est acceptable afin d'estimer que les propriétés électroniques sont saturées. Il s'agit d'un polymère avec une excellente stabilité thermique jusqu'à 380 °C. Ce matériau ne présente aucune réponse lors de l'analyse calorimétrique différentielle à balayage entre 25 et 250 °C. Ce résultat n'est pas surprenant vu l'asymétrie du monomère **M1** qui réduit la régularité de la chaîne principale, limitant la possible cristallisation du polymère. Le polymère est de couleur bleu-turquoise et sa largeur de bande interdite optique est évaluée à 1,65 eV ($\lambda_{\text{max}} = 706 \text{ nm}$) avec une HOMO estimée à 5,48 eV et une LUMO à 3,93 eV pour une largeur de bande interdite électronique de 1,55 eV. Le spectre d'absorption et le cyclovoltampérogramme sont présentés à la Figure 21b-c, alors que les résultats sont rassemblés dans le Tableau 3. Il s'agit d'un polymère à faible largeur de bande interdite parfait pour une application dans un dispositif photovoltaïque considérant son absorption dans la zone la plus intense du spectre solaire. De plus, les niveaux énergétiques permettent de maximiser le V_{oc} et devrait permettre une bonne dissociation des charges avec les dérivés de fullerène. Dans le but d'augmenter les masses molaires, la réaction de polymérisation a été reprise. En utilisant les mêmes conditions expérimentales, le polymère a précipité en moins de trois heures. Le polymère a ensuite été soumis à l'extraction par Soxhlet et seulement une faible fraction s'est solubilisée dans le chloroforme. Les chaînes de polymère de hautes masses molaires ont été solubilisées dans l'oDCB. La M_n obtenue dans cette fraction est de 43 kDa avec un indice de polymolécularité élevé de 4,0, ce qui est dû à la présence de faibles masses trappées dans la structure polymérique, une information qu'il est possible de tirer des chromatogrammes qui présentent un épaulement à un temps de rétention plus élevé (voir la Figure 58 en annexe). Ces deux lots de polymères ont donc été lavés afin de réduire la quantité de métaux de transitions qui sont dommageables dans les dispositifs électroniques. La procédure de lavage est décrite dans la section 3.11.

Tableau 3: Propriétés physicochimiques et optoélectroniques des polymères **P1** synthétisés par DHAP et par réaction de couplage de Suzuki ainsi que du polymère **P1-b**

Polymère	M _n (kDa)	PDI	T _d (°C)	λ _{max} (nm)	E _{g opt} (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E _{g elect} (eV)
DHAP								
P1	43	4,0	380	706	1,65	5,48	3,93	1,55
P1-b	35	4,3	380	708	1,65	5,48	3,93	1,55
Suzuki								
P1*	130	2,0	390	703	1,68	5,46	3,89	1,57

Tableau 4: Conditions catalytiques expérimentées pour le polymère **P1** avec la P(*o*-OMePh)₃ comme ligand et l'acide pivalique comme additif

Entrée	Équivalent Catalyseur	Catalyseur	Équivalent ligand	Base	Solvant	Concentration (mmol/ml)	Température (°C)	Temps (min)	Rendement (%)	M _n (kDa)	PDI
1	0,04	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	0,16	K ₂ CO ₃	Toluène	0,05	120	24h	83	17	3,1
2	0,04	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	0,16	K ₂ CO ₃	Toluène	0,05	120	150	64	43	4,0
3	0,05	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	0,1	Cs ₂ CO ₃	Toluène	0,05	115	360	90	21	3,5
4	0,05	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	0,1	Cs ₂ CO ₃	Toluène	0,025	115	20h	40	22	5,6
5	0,05	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	0,1	Cs ₂ CO ₃	Toluène	0,2	110	45	95	27	3,5
6	0,05	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	0,1	Cs ₂ CO ₃	DMAC	0,05	120	72h	0	-	-
7	0,05	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	0,1	Cs ₂ CO ₃	Toluène	0,05	115	24h	60	31	3,4
8	0,05	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	0,1	Cs ₂ CO ₃	<i>o</i> -Xylène	0,05	115	115	89	40	7,0
9	0,05	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	0,1	Cs ₂ CO ₃	<i>m</i> -Xylène	0,05	115	105	77	40	5,1
10	0,05	Pd ₂ dba ₃	0,1	Cs ₂ CO ₃	Toluène	0,2	115	60	95	21	3,1

Peu de temps après le début de ces travaux, des membres du groupe de recherche Leclerc ont publié un article intitulé "Conjugated Polymers à la Carte from Time-Controlled Direct (Hetero) Arylation Polymerization"³⁷ dans lequel ils utilisent des conditions catalytiques fonctionnant bien avec des systèmes semblables à celui du polymère **P1**. Dans leur cas, ils utilisent 5% d'une source de palladium (II), 10% de phosphine, ainsi qu'un équivalent d'acide pivalique et 3 équivalents de carbonate de césium dans le toluène ou le tétrahydrofurane (THF).³⁷ Ainsi, ce système catalytique a été appliqué au polymère **P1**, tout en

conservant le $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ et le toluène. Ce dernier permet, entre autres, une meilleure solubilité du polymère. Trois concentrations ont été utilisées, soit 0,05 M, 0,025 M ou 0,2 M. Dans tous les cas, aux entrées 3 à 5 du Tableau 4, les résultats de masses molaires sont similaires pour la fraction soluble dans le chloroforme, malgré une légère amélioration en augmentant la concentration. Au même moment dans le laboratoire, le diméthylacétamide (DMAc) était utilisé pour la synthèse de polymères par DHAP. Les mêmes conditions catalytiques que précédemment ont été utilisées en changeant le toluène pour le DMAc. Après une fin de semaine à 130 °C, aucune polymérisation n'a eue lieu. Ce résultat s'explique par la dégradation du DPP observable sur CCM. L'utilisation du DMAc n'est alors pas compatible avec les polymères utilisant le DPP.

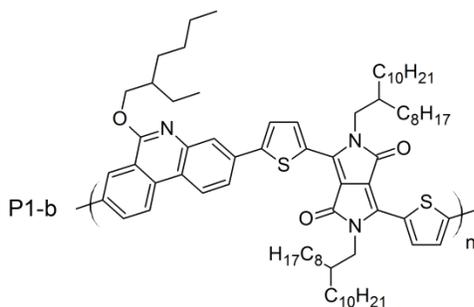


Figure 22: Structure du polymère **P1-b**

Afin de comparer l'effet de la chaîne latérale sur la PTD, une polymérisation avec le monomère **M1-b** (**P1-b**) a été effectuée en parallèle avec le monomère **M1** (**P1**). En arrêtant les polymérisations au même moment, lorsqu'ils ont commencé à gélifier, on obtient des polymères solubles dans le chloroforme ayant des valeurs de M_n identiques, soit de 35 kDa. Par contre, le rendement ainsi que la solubilité du polymère diffèrent. Dans le cas du polymère avec la chaîne ramifiée, les faibles masses sont solubles dans l'hexanes ainsi que dans le dichlorométhane, ce qui explique le rendement de 29% pour la fraction soluble dans le chloroforme. Dans

le cas de la chaîne droite, très peu de matériau est soluble dans l'hexanes et une faible fraction est soluble dans le DCM, ce qui permet d'obtenir un rendement près du double, soit 63% pour la fraction soluble dans le chloroforme. Malgré ces différences, les polymères ont des propriétés optiques identiques, ce qui peut être observé à la Figure 21b.

Un article publié par le groupe de Sommer démontre que le toluène peut parfois entrer dans la chaîne polymérique lors de réactions de terminaison.⁴⁰ Ainsi, bien qu'aucun résultat en RMN ¹H ne puisse être obtenu, les xylènes (ortho, méta) ont été utilisés comme solvants de polymérisation. Dans le cas de ces solvants, leur pouvoir solubilisant devrait être supérieur à celui du toluène, ce qui permettrait d'obtenir des matériaux de plus hautes masses molaires, tout en espérant bloquer les positions réactives du toluène. Dans les entrées 8-9 du Tableau 4, le toluène a été remplacé par les différents xylènes. Avec l'*o*-xylène, le polymère a gélifié en moins de deux heures de réaction. Suite aux extractions par Soxhlet, 89% du polymère a été isolé dans la fraction chloroforme avec une M_n impressionnante de 40 kDa. Avec le *m*-xylène, la réaction gélifie au même moment qu'avec l'*o*-xylène. Par contre, une fraction du polymère est insoluble dans le chloroforme. De ce fait, le rendement n'est que de 77%, bien que les masses molaires soient aussi élevées que dans le premier cas, soit de 40 kDa. Même si les M_n soient élevées, les indices de polymolécularité le sont aussi. Cela démontre que la distribution n'est pas aussi affinée qu'elle ne devrait l'être. Malgré tout, il s'agit des meilleurs résultats pour le polymère **P1** soluble dans le chloroforme obtenus jusqu'à présent. Enfin, le dernier essai effectué pour ce polymère utilise des conditions plutôt classiques, soit le Pd₂dba₃ dans le toluène (concentration de 0,2 M) avec la même phosphine, le même additif ainsi que la même base. Après moins de 45 minutes, la polymérisation avait gélifiée, ce qui pourrait être expliqué par une concentration plus élevée dans le solvant. Malgré ce fait, les masses molaires solubles dans le chloroforme sont de l'ordre du premier essai effectué, soit 21 kDa. Cet essai

n'apporte donc aucun résultat aussi intéressant que ceux obtenus avec les xylènes.

Tableau 5: Résultats de chromatographie d'exclusion stérique de l'étude cinétique du polymère **P1** dans les conditions catalytiques rapportées dans la littérature²⁷

Temps (minute)	M_n (kDa)	PDI
0	0	0,0
30	2	1,4
60	8	2,8
75	21	3,3
90	29	3,6
105	37	4,1
120	0	0,0

Enfin, une étude cinétique a été effectuée afin d'évaluer la réactivité du monomère **M1** lors de la réaction de polymérisation afin de la comparer avec celle du monomère **M2**. Le Tableau 5 présente l'évolution de la masse molaire et de l'indice de polymolécularité en fonction du temps de polymérisation. Les conditions catalytiques utilisées sont les mêmes que celles utilisées à l'entrée 3 du Tableau 4. Il est possible d'apercevoir que l'indice de polymolécularité ainsi que la masse molaire du polymère augmentent jusqu'à ce qu'il ne soit plus soluble dans le solvant d'analyse, soit le 1,2,4-trichlorobenzène à 110 °C. De plus, les chromatogrammes (Annexe 2, Figure 53) donnent de l'information pertinente quant à la distribution des masses molaires en fonction du temps de polymérisation. En effet, après 30 minutes, des oligomères de différentes masses molaires sont présents, alors qu'après une heure, ces oligomères sont de plus grandes M_n , avant d'obtenir une distribution large mais ne contenant pas une double distribution. Après 105 minutes de réaction, la masse molaire majoritaire la plus élevée est atteinte. Après ce temps de réaction, le polymère n'est plus soluble dans le solvant

de chromatographie d'exclusion stérique, puisque celui-ci s'agrège en solution et ne permet pas l'analyse.

Le polymère **P1** a aussi été synthétisé par couplage croisé de Suzuki afin de comparer les matériaux obtenus par les deux voies de synthèse. D'abord, les esters boroniques sont plus stables sur le monomère **M1**. En effet, il est possible de recristalliser le composé **M1*** dans l'acétonitrile, tandis que le monomère **M2*** se dégrade dans les mêmes conditions. Des conditions de polymérisation classiques ont été employées pour cette réaction de Suzuki, soit 4% de Pd(PPh₃)₄, ainsi que 4 équivalents de K₂CO₃ d'une solution 2M dans l'eau avec le toluène à une concentration de 0,05M. En une heure, le mélange réactionnel a gélifié. Les extractions par Soxhlet ont été effectuées avec de l'acétone, de l'hexane, ainsi que du chloroforme avant de solubiliser le polymère dans l'oDCB. Un bon rendement de 67% a été obtenu, en plus d'avoir des masses molaires de 130 kDa, soit près de 3 fois les masses atteintes avec la DHAP. Cette différence pourrait s'expliquer par une structure plus régulière du polymère synthétisé par réaction de couplage de Suzuki que celui par DHAP. Sur les graphiques d'électrochimie (Figure 21c), les processus de réduction diffèrent légèrement entre les polymères synthétisés par réaction de couplage de Suzuki et ceux par DHAP. L'affinité électronique légèrement inférieure du polymère par DHAP pourrait indiquer une plus grande proportion de pyrrolopyrroledione (**M5**) dans la structure. Ceci pourrait être expliqué par une stœchiométrie imparfaite dans le polymère causé par de l'homocouplage lors de la polymérisation. Malgré cette différence dans les processus de réduction, les niveaux énergétiques du polymère **P1*** sont comparables à ceux du polymère synthétisé par DHAP, voir le Tableau 3. En conclusion, bien que ce nouveau polymère présente une solubilité limitée, il possède des propriétés intéressantes, tel que ses niveaux énergétiques adéquats afin que celui-ci soit testé dans un dispositif photovoltaïque.

4.3.2 Synthèse du polymère P2

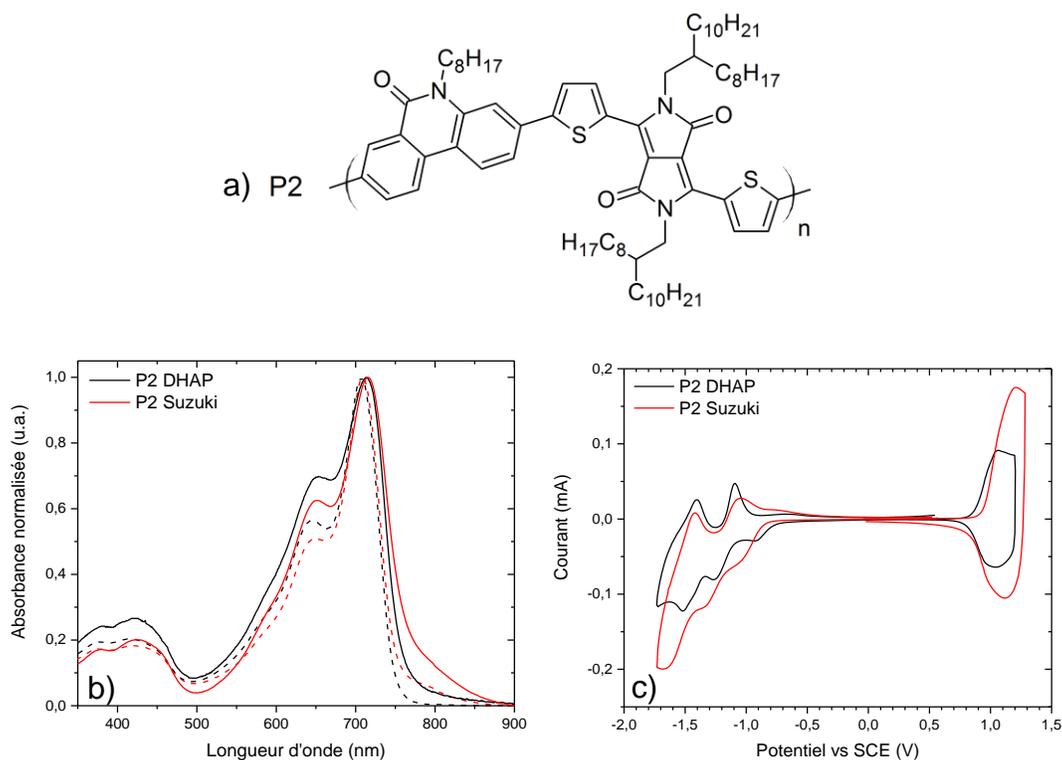


Figure 23: a) Structure du polymère **P2** b) Spectres UV-Visible en solution (pointillée) et sous forme de film mince (pleine) c) cyclovoltampérométrie des polymères **P2** synthétisés par DHAP et par réaction de couplage de Suzuki

Comme deux isomères sont formés lors de l'alkylation en milieu basique, un polymère à base du second monomère, soit l'octyloxyphénanthridine (**M2**), a été synthétisé (Figure 23a). En utilisant les mêmes conditions de polymérisation que pour **P1**, soit l'entrée 1 du Tableau 7, un polymère ayant une valeur de M_n très semblable à ce dernier a été obtenu, soit 18 kDa. La couleur du polymère **P2** est différente du polymère **P1** à l'œil nu. Ils sont de couleur vert-turquoise et bleu-turquoise respectivement. La différence est aussi notée dans le spectre UV-visible avec une longueur d'onde maximale de 713 nm ($E_g = 1,64$ eV), par rapport à 706 nm ($E_g = 1,65$ eV) pour le polymère **P1**. Les niveaux énergétiques sont estimés par voltampérométrie cyclique à -5,46 eV pour la HOMO et à -3,95 eV pour la LUMO

ce qui en fait un polymère très semblable à **P1**. Les caractéristiques du polymère **P2** sont présentées dans le Tableau 6. Malgré la solubilité supérieure de **P2**, il est normal de s'attendre à des résultats similaires dans un dispositif photovoltaïque en ne prenant compte que des propriétés électroniques.

Tableau 6: Propriétés physicochimiques et optoélectroniques des polymères **P2** synthétisés par DHAP et par réaction de couplage de Suzuki

Polymère	M _n (kDa)	PDI	T _d (°C)	λ _{max} (nm)	E _{g opt} (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E _{g elect} (eV)
DHAP								
P2	60	4,0	430	713	1,64	5,46	3,95	1,51
Suzuki								
P2*	77	3,0	430	709	1,65	5,46	3,97	1,49

Tableau 7: Conditions catalytiques expérimentées pour le polymère **P2**

Entrée	Équivalent catalyseur	Catalyseur	Équivalent ligand	Ligand	Additif	Base	Solvant	Concentration (mmol/ml)	Température (°C)	Temps (min)	Rendement (%)	M _n (kDa)	PDI
1	0,04	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	0,16	P(o-OMePh) ₃	PivOH	K ₂ CO ₃	Toluène	0,05	120	24h	79	18	2,7
2	0,05	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	0,1	P(o-OMePh) ₃	PivOH	Cs ₂ CO ₃	Toluène	0,05	115	180	63	60	4,0
3	0,05	Pd(OAc) ₂	0,1	P(o-OMePh) ₃	PivOH	Cs ₂ CO ₃	Toluène	0,05	110	180	96	25	3,8
4	0,05	Pd(OAc) ₂	0,1	P(o-OMePh) ₃	PivOH	Cs ₂ CO ₃	THF	0,05	110	180	93	21	2,5
5	0,05	Pd(OAc) ₂	0,1	P(o-OMePh) ₃	PivOH	Cs ₂ CO ₃	Toluène	0,05	115	120	52	30	4,6
6	0,05	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	0,1	P(o-OMePh) ₃	PivOH	Cs ₂ CO ₃	Toluène	0,05	115	180	65	30	8,0
7	0,05	PdCl ₂ (MeCN) ₂	0,1	P(o-OMePh) ₃	PivOH	Cs ₂ CO ₃	Toluène	0,05	115	145	18	19	6,0
8	0,025	Pd(Herrmann)	0,1	P(o-OMePh) ₃	PivOH	Cs ₂ CO ₃	Toluène	0,05	115	270	45	25	3,7
9	0,05	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	0,1	P(o-OMePh) ₃	PivOH (0,1)	Cs ₂ CO ₃ (2,3)	Toluène	0,05	115	160	94	27	4,6
10	0,05	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	0,1	P(o-OMePh) ₃	-	Cs ₂ CO ₃ (2,1)	Toluène	0,05	120	48h	0	-	-
11	0,05	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	0,1	P(o-OMePh) ₃	acide néo-décanoïc	Cs ₂ CO ₃	Toluène	0,05	115	140	66	29	4,0
12	0,05	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	0,1	PCy ₃ HBF ₄	PivOH	Cs ₂ CO ₃	Toluène	0,05	120	48h	0	-	-
13	0,05	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	0,1	P(o-OMePh) ₃	-	Cs ₂ CO ₃ (2,1)	THF	0,05	110	48h	0	-	-
14	0,05	Pd ₂ dba ₃	0,1	P(o-OMePh) ₃ / P(o-NMe ₂ Ph) ₃ (1:1)	PivOH	Cs ₂ CO ₃	Toluène	0,125	115	120h	0	-	-
15	0,05	PdCl ₂	0,1	-	AdCO ₂ H	K ₂ CO ₃	DMAC	0,05	120	16h	41	7	1,7
16	0,05	Pd ₂ dba ₃	0,1	P(o-OMePh) ₃	PivOH	Cs ₂ CO ₃	Toluène	0,2	115	45	94	31	3,4

Avant d'effectuer des tests dans des dispositifs, une optimisation des masses molaires doit être effectuée. Le Tableau 7 présente toutes les conditions expérimentales tentées. À l'entrée 2, le carbonate de potassium a été remplacé par

le carbonate de césium et on observe une augmentation importante des masses molaires à 60 kDa, et ce avec un bon rendement de 63%. Ce résultat peut s'expliquer par un système catalytique plus efficace qui permet d'obtenir des masses plus élevées plus rapidement. Par la suite, un test de solvant avec le toluène ou le tétrahydrofurane a été effectué afin de déterminer le meilleur solvant de polymérisation pour ce nouveau polymère. En utilisant le Pd(OAc)₂ comme catalyseur, d'excellents rendements ont été obtenus pour les fractions solubles dans le chloroforme, soit 96 et 93%, et ce avec des M_n de 25 et 21 kDa pour le toluène et le THF respectivement. Une observation importante est la meilleure solubilité du polymère dans le toluène que dans le THF. Ainsi, les systèmes catalytiques subséquents utilisent du toluène dans l'espoir d'améliorer les masses molaires finales du polymère. Une fois le solvant de polymérisation défini, plusieurs catalyseurs (entrées 5 à 8), ont été utilisés afin de voir s'ils amélioreraient l'efficacité du système catalytique. D'abord, avec l'acétate de palladium(II), la valeur de M_n de la fraction chloroforme récupérée s'élève à 30 kDa avec un IP de 4,6. Pour des traitements identiques, le polymère de l'entrée 6 a une valeur de M_n identique à celle de l'entrée 5, alors que son indice de polymolécularité est plus élevé, soit 8,0. Le chromatogramme présente une forte proportion de hautes masses molaires avec un épaulement à de plus faibles masses qui contribuent fortement à la M_n peu élevée du polymère. Deux autres catalyseurs ont été employés, soit le PdCl₂(MeCN)₂ ainsi que le Pd(Herrmann). Les deux essais ont donné des valeurs de M_n de 19 et 25 kDa respectivement et des rendements plutôt faibles. Ces résultats peuvent être expliqués par un temps de réaction un peu trop long, ce qui conduit à des polymères insolubles dans le chloroforme. Suite à la compilation de ces résultats, le PdCl₂(PPh₃)₂ a été conservé comme le meilleur pré-catalyseur. Afin de voir l'effet de l'additif, soit l'acide pivalique, différents tests ont été effectués. À l'entrée 9, la quantité d'acide pivalique a été réduite à 10%, à l'entrée 10 aucun additif n'a été ajouté, alors qu'à l'entrée 11, l'acide pivalique a été remplacé par l'acide *néo*-décanoïque³⁸, soit un mélange de différents acides ayant pour formule brute C₁₀H₂₀O₂. Dans le premier cas, après 160 minutes, un rendement de 97% a été obtenu dans le chloroforme avec une valeur de M_n de 27 kDa et un indice de

polymolécularité de 4,6. Cela semble démontrer qu'avec aussi peu que 0,1 équivalent d'additif, la réaction de polymérisation peut avoir lieu. Le temps de réaction ressemble beaucoup à celui des conditions dites classiques employées, soit l'entrée 2. Par contre, aucune information n'a été obtenue quant à la régularité du polymère. Lorsque l'acide pivalique est éliminé, même après 48 heures de réaction, il n'y a aucune réaction de polymérisation. Les monomères de départ sont retrouvés par CCM. Cela confirme donc l'utilité de l'additif dans le cycle catalytique de la DHAP, plus précisément en aidant à la déprotonation du composé non substitué. Des études dans le laboratoire ont démontré l'efficacité de l'acide *néo*-décanoïque pour la polymérisation, autant pour obtenir des systèmes efficace que des polymères plus réguliers.³⁸ Dans ce cas-ci, le mélange réactionnel a précipité en moins de temps qu'avec un équivalent d'acide pivalique. La valeur de M_n du polymère final, suite aux extractions par Soxhlet, est évaluée à 29 kDa avec un PDI de 4. Ces résultats se rapprochent de ceux obtenus avec l'acide pivalique. Malheureusement, aucune étude de RMN ^1H ne peut être effectuée sur ce polymère considérant qu'il s'agrège à 80 °C dans le tétrachloroéthane. De ce fait, aucune conclusion ne peut être tirée quant à la régularité du polymère. Par la suite, tout en conservant un système classique, la tris(*o*-méthoxyphényle)phosphine a été remplacée par la PCy_3HBF_4 . Après plus de 48 heures, aucune réaction de polymérisation n'a eue lieu, et ce, même à 130 °C. Ce résultat pourrait démontrer l'importance d'utiliser la $\text{P}(\text{o-OMePh})_3$ vu sa plus grande facilité à former l'espèce active dans le milieu réactionnel.⁴⁶ À l'entrée 13, des conditions généralement utilisées pour le P3HT ont été utilisées, soit l'utilisation du THF en absence d'additif. Après plus de 48 heures à 100 °C, le mélange réactionnel n'a toujours pas polymérisé, ce qui est observé par aucun changement de couleur du milieu réactionnel. De ce fait, cette entrée confirme que l'acide pivalique doit être utilisé dans ce système aryle-bromé et thiophène-H. L'entrée 14 est inspirée d'un copolymère de thiénopyrroledione.³⁹ Dans celle-ci, le Pd_2dba_3 est employé avec un système à deux ligands, soit un mélange équimolaire de $\text{P}(\text{o-OMePh})_3$ et de $\text{P}(\text{o-NMe}_2\text{Ph})_3$. Ce système, dans le cas du poly(dithiénosilole-*alt*-thiénopyrroledione), permet d'obtenir un copolymère régulier tout en réduisant le

pourcentage de débromation et d'homocouplage lors de la polymérisation. Par contre, lorsqu'utilisé avec le système de monomères du polymère **P2**, aucune réaction de polymérisation n'est observée après 120 heures de réaction. Il se pourrait alors que ce système soit développé pour des couplages thiophène-thiophène. Il est aussi mentionné dans la publication de Iizuka et al. que l'utilisation de ce système à deux phosphines augmente considérablement les temps de réaction vu une réactivité plus lente.³⁹ À l'entrée 15, des conditions réactionnelles publiées par Hayashi et Koizumi présentent différents polymères obtenus par DHAP avec l'avantage de ne pas utiliser de ligand.⁴² Ceux-ci ont démontré l'importance des atomes de chlore lors de la polymérisation dans leur système catalytique. Ainsi, leur système a été utilisé afin de synthétiser le polymère **P2**. Après plus de 24 heures de réaction, seulement des oligomères de 7 kDa ont été obtenus dans la fraction chloroforme. Il se pourrait que cette limitation ne vienne pas du système catalytique lui-même, mais plutôt du solvant de réaction utilisé, soit le DMAc. Il a été démontré avec le **P1** que le DPP est sensible à ce solvant et qu'il a tendance à s'y dégrader, limitant ainsi la polymérisation. Enfin, la dernière condition catalytique testée utilise le Pd₂dba₃ comme pré-catalyseur dans le toluène, à une concentration de 0,2 M. Après seulement 45 minutes de réaction, le milieu réactionnel a gélifié. Avec un excellent rendement de 94%, une M_n de 31 kDa avec une dispersité de 3,4 a été obtenue. Malgré cette valeur de M_n légèrement faible, il semble que ce système soit un des plus efficaces parmi ceux expérimentés. Par contre, il faudrait avoir les résultats avec le PdCl₂(PPh₃)₂ à la même concentration afin de pouvoir réellement comparer les deux systèmes catalytiques.

Tableau 8: Résultats de chromatographie d'exclusion stérique de l'étude cinétique du polymère **P2** dans les conditions catalytiques rapportées dans la littérature²⁷

Temps (minute)	M _n (kDa)	PDI
0	0	0,0
30	3	1,7
60	20	3,9
90	25	4,5
105	27	4,4
120	25	4,2
150	0	0,0

Comme pour le polymère **P1** synthétisé par DHAP, une étude cinétique a été réalisée pour le polymère **P2** afin de pouvoir comparer les vitesses de réactivité entre les monomères **M1** et **M2**. Les résultats de chromatographie des aliquotes sont présentés dans le Tableau 8. Après 30 minutes de réaction, la valeur de M_n du polymère augmente rapidement, ce qu'il est possible de voir par la présence d'oligomères de différentes masses molaires sur le chromatogramme (Annexe 2, Figure 54). Par la suite, la distribution du poids moléculaire s'affine après 90 minutes de réaction et plus celle-ci avance, moins l'épaulement de la double distribution est intense, ce qui se reflète légèrement dans l'indice de polymolécularité. Cela démontre donc que des faibles masses molaires, à 15 minutes de temps de rétention, sont trappées dans le matériau final. En comparaison avec le polymère **P1**, celui-ci a une cinétique légèrement plus lente, mais présente des résultats similaires quant à la distribution. En résumé, les systèmes catalytiques les plus efficaces sont ceux ayant comme solvant le toluène, à une concentration entre 0,05 et 0,2 mmol dans un système classique utilisant une source de Pd(II), soit PdCl₂(PPh₃)₂ ou le Pd₂dba₃, ainsi que la P(*o*-OMePh)₃ en présence de 1 équivalent d'acide pivalique et de 3 équivalents de carbonate de césium.

Afin de s'assurer du ratio de monomère *N*-alkyle/*O*-alkyle qui se retrouve dans la structure, une étude de stabilité des monomères dans les conditions catalytiques a été effectuée. Après 24 heures de réaction, une plaque chromatographique sur couche mince de chaque réaction a été effectuée avec les témoins, soit les monomères purs. La première chose que l'on remarque est qu'il n'y a aucune isomérisation des monomères, qu'il s'agisse de l'alkylphénanthridinone (**M2**) ou de l'alkoxyphénanthridine (**M1**). Par contre, certains sous-produits semblent avoir été formés après les 24 heures de polymérisation. Il se pourrait qu'il s'agisse de produits d'homocouplage des monomères sur eux-mêmes ou de produits de débromation. Malheureusement, aucun résultat d'analyse spectrométrique de masse ni d'analyse de RMN ¹H ne confirme ces résultats.

Comme dans le cas du **P1**, le polymère a aussi été synthétisé par couplage croisé de Suzuki. Une valeur de M_n légèrement supérieure de 77 kDa a été obtenue avec un PDI de 3,0. Le spectre UV-visible du polymère synthétisé par réaction de couplage de Suzuki présente un déplacement hypsochromique avec une longueur d'onde maximale de 709 nm, contrairement à 713 nm par DHAP (Figure 23b). Encore une fois, une différence est observée pour les processus de réduction entre les polymères synthétisés par DHAP et par réaction de couplage de Suzuki (Figure 23c). L'affinité électronique inférieure du polymère par DHAP pourrait encore une fois s'expliquer par une plus grande proportion de DPP dans la structure, qui serait dû à de l'homocouplage lors de la polymérisation. Malheureusement, aucune analyse RMN ¹H ne peut être effectuée, car le polymère s'agrège dans les conditions d'analyse.

4.3.3 Synthèse du polymère P3

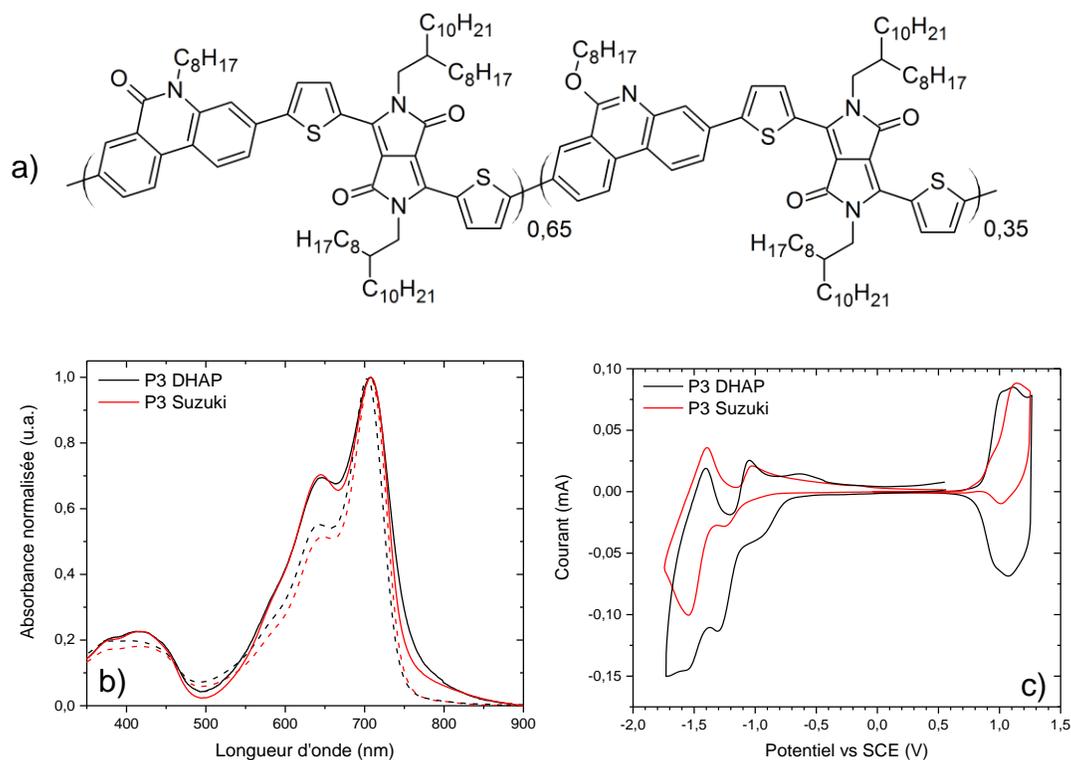


Figure 24: a) Structure du polymère **P3** b) Spectres UV-Visible en solution (pointillée) et sous forme de film mince (pleine) c) cyclovoltampérogramme des polymères **P3** synthétisés par DHAP et par réaction de couplage de Suzuki

Puisque les polymères **P1** et **P2** présentent des caractéristiques très similaires, l'idée d'utiliser 100% du monomère afin de synthétiser un seul polymère est née. Cette approche permet ainsi de réduire les pertes de rendement qui pourraient subvenir, advenant le cas où ni l'un ni l'autre des deux polymères, **P1** et **P2**, ne démontrent des performances supérieures à l'autre dans un dispositif photovoltaïque. De ce fait, le terpolymère **P3** contenant 35% de **M1** et 65% de **M2** a été synthétisé, voir Figure 24a. Deux méthodes ont été utilisées afin d'effectuer les pesées nécessaires à la polymérisation. La première a été de mélanger les deux isomères **M1** et **M2** suite à leur purification par chromatographie sur silice et de s'assurer du ratio par RMN ^1H . La seconde alternative consiste à effectuer deux

pesées, soit une pesée pour chacun des composés purs. Après plusieurs tests, aucune différence n'a été observée concernant les rendements et les masses molaires moyennes en nombre des polymères en utilisant l'une ou l'autre des méthodes. Lors du premier test de polymérisation, le milieu réactionnel a précipité après 130 minutes. Une très faible portion de polymère est soluble dans le chloroforme, la majorité se retrouvant dans la fraction oDCB avec un rendement de 90% et une excellente M_n de 70 kDa, ce qui est supérieur aux valeurs de M_n obtenues pour **P1** et **P2**. Suite à la caractérisation du nouveau matériau, une ressemblance avec **P1** et **P2** a été observée. En fait, le polymère **P3** a une largeur de bande interdite de 1,64 eV, alors que ses niveaux énergétiques sont estimés à 5,43 eV et 3,92 eV pour la HOMO et la LUMO respectivement. De plus, sa longueur d'onde maximale d'absorption se situe à 710 nm, soit entre les deux copolymères de départ (voir la Figure 24 pour les spectres UV-vis et le cyclovoltampérogramme). Le polymère démontre une excellente stabilité thermique avec une température de dégradation qui atteint 420 °C. Tout comme les polymères **P1** et **P2**, ce dernier ne présente aucune transition thermique sur la plage de température analysée par calorimétrie différentielle à balayage. Les propriétés du polymère **P3** sont présentées dans le Tableau 9.

Tableau 9: Propriétés physicochimiques et optoélectroniques des polymères **P3** synthétisés par DHAP et par réaction de couplage de Suzuki

Polymère	M_n (kDa)	PDI	T_d (°C)	λ_{max} (nm)	$E_{g\ opt}$ (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$E_{g\ elect}$ (eV)
DHAP								
P3	57	2,9	420	710	1,64	5,43	3,92	1,51
Suzuki								
P3*	82	3,9	400	707	1,67	5,42	3,91	1,51

Tableau 10: Conditions catalytiques expérimentées pour le polymère **P3**

Entrée	Catalyseur	Ligand	Additif	Base	Solvant	Concentration (mmol/ml)	Température (°C)	Temps (min)	Rendement (%)	M _n (kDa)	PDI
1	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	P(<i>o</i> -OMePh) ₃	PivOH	Cs ₂ CO ₃	Toluène	0,05	115	130	90	70	2,7
2	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	P(<i>o</i> -OMePh) ₃	PivOH	Cs ₂ CO ₃	Toluène	0,05	115	240	58	53	4,0
3	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	P(<i>o</i> -OMePh) ₃ / P(<i>o</i> -NMe ₂ Ph) ₃ (1:1)	PivOH	Cs ₂ CO ₃	Toluène	0,05	125	16h	0	-	-
4	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	P(<i>o</i> -OMePh) ₃	PivOH	Cs ₂ CO ₃	Toluène	0,05	115	170	33	57	3,5
5	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	P(<i>o</i> -OMePh) ₃	PivOH	K ₂ CO ₃	Toluène	0,05	115	48h	76	10	2,4
6	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	BuraPhos	PivOH	Cs ₂ CO ₃	Toluène	0,05	115	480	94	27	3,9
7	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ (2%)	P(<i>o</i> -OMePh) ₃	PivOH	Cs ₂ CO ₃	Toluène	0,05	115	205	94	30	4,3
8	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	P(<i>o</i> -OMePh) ₃	PivOH	Cs ₂ CO ₃	Toluène	0,05	115	105	74	25	4,3
9	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	P(<i>o</i> -OMePh) ₃	PivOH	Cs ₂ CO ₃	Toluène	0,1	115	105	28	22	5,1
10	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	P(<i>o</i> -OMePh) ₃	PivOH	Cs ₂ CO ₃	Toluène	0,2	115	70	94	23	3,4
11	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	P(<i>o</i> -OMePh) ₃	PivOH	Cs ₂ CO ₃	Toluène	0,2	115	90	32	53	3,2
12	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	P(<i>o</i> -OMePh) ₃	PivOH	Cs ₂ CO ₃	Toluène	0,2	115	80	26	27	5,8
13	Pd ₂ dba ₃	P(<i>o</i> -OMePh) ₃	PivOH	Cs ₂ CO ₃	Toluène	0,2	115	40	81	36	5,4
14	Pd(OAc) ₂	P(<i>o</i> -OMePh) ₃	PivOH	Cs ₂ CO ₃	Toluène	0,2	115	40	91	25	3,2
15	Pd(Herrmann)	P(<i>o</i> -OMePh) ₃	PivOH	Cs ₂ CO ₃	Toluène	0,2	115	120	95	27	2,9
16	SiliaCat DPP-Pd: R390-100 lot 84755	P(<i>o</i> -OMePh) ₃	PivOH	Cs ₂ CO ₃	Toluène	0,2	115	100	89	38	3,5
17	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	P(<i>o</i> -OMePh) ₃	PivOH	Cs ₂ CO ₃	Toluène	0,2	115	(30)+70	66	53	3,2

À l'entrée 2 du Tableau 10, un lot de 0,5 mmol a été synthétisé. Suite à deux extractions par Soxhlet au dichlorométhane, une masse molaire de 53 kDa a été obtenue avec un rendement de 58%. Il semble que l'augmentation de l'échelle de la réaction a permis d'obtenir de meilleurs résultats lors de la polymérisation, considérant que les erreurs de pesée se font moins ressentir sur la stœchiométrie de la réaction, qui est cruciale afin de maximiser le rendement et les masses molaires obtenues. Ce lot a été le premier testé dans un dispositif photovoltaïque. L'entrée 3 pour le polymère **P3** utilise les mêmes conditions que pour l'entrée 14 du polymère **P2**, soit l'utilisation d'un système à deux phosphines.³⁹ Sans surprise, la réaction n'a produit que des oligomères de faibles valeurs de M_n, confirmant que ce système n'est pas compatible avec ce système de monomères. En effet, il semble que ce soit l'ajout de la P(*o*-NMe₂Ph)₃ qui empêche la polymérisation de se produire, comme l'a rapporté le groupe d'Ozawa en 2015.⁴⁶ Afin de préparer un lot pour l'analyse complète, deux lots de 0,4 mmol ont été synthétisés (entrée 4 du

Tableau 10). Dans les deux cas, après 170 minutes de réaction, des valeurs de M_n identiques de 33 et 34 kDa ont été obtenues avant les lavages au DCM. Suite à ceux-ci, un rendement final de 33% a été obtenu pour la fraction soluble dans le chloroforme avec une valeur de M_n comparable à l'entrée 3, soit 57 kDa avec un PDI de 3,5. Le faible rendement s'explique par une forte proportion de faibles masses solubles dans le dichlorométhane, alors qu'une faible portion est insoluble dans le chloroforme. À l'entrée 5, afin de vérifier l'effet de la base, le Cs_2CO_3 a été remplacé par le K_2CO_3 . Après 48 heures de réaction, le mélange réactionnel n'avait pas gélifié. Un rendement de 76% a été isolé pour la fraction soluble dans le chloroforme. Par contre, la M_n n'a pas dépassé 10 kDa. Il semble donc que le contre-ion de la base ait une influence importante sur la réactivité du système catalytique. Au même moment, une phosphine plus encombrée a été synthétisée dans le laboratoire. Il s'agit de la tris[*o*-(cyclohexylméthoxy)phényle]phosphine (entrée 6 du Tableau 10). Après 8 heures de réaction, une solution verte a été précipitée avant d'être lavée par extraction au Soxhlet. Avec un rendement de 94%, des masses molaires acceptables de 27 kDa ont été isolées dans la fraction dichlorométhane. Il semble donc que la phosphine n'aide pas à obtenir des M_n plus élevées. Malheureusement, aucune étude de RMN ^1H n'a pu être effectuée sur cette famille de polymère. Ainsi aucune donnée ne peut être obtenue sur la régularité du polymère. Afin d'évaluer l'effet de la concentration de palladium, un essai a été réalisé avec 2% de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, soit l'entrée 7. Après 205 minutes de réaction, soit environ 20-30 minutes de plus qu'avec 5% de Pd, la réaction a gélifié. La fraction soluble dans le chloroforme présente une valeur de M_n de 30 kDa avec un PDI de 4,3. Il semble donc que réduire la quantité de palladium n'influence pas significativement les résultats obtenus, compte tenu de la présence de la distribution bimodale en chromatographie d'exclusion stérique, qui réduit la masse molaire moyenne en nombre du polymère. Afin de régler ce problème de double distribution, la concentration du milieu réactionnel a été modifiée. Que ce soit à une concentration de 0,05, 0,1 ou 0,2 M, les valeurs de M_n sont toutes les mêmes, soit dans les environs de 22-25 kDa (entrées 8-10 du Tableau 10). La différence se trouve au niveau de l'indice de polymolécularité. À 0,2 M, moins de faibles valeurs

de M_n sont trappées dans le polymère, ce qui se reflète dans le PDI de 3,4, alors qu'à une concentration de 0,05 M, le PDI est généralement de 4,0. De ce fait, la concentration plus élevée de la polymérisation a été conservée pour les réactions subséquentes vu cette légère amélioration. Une des raisons qui pourrait expliquer cette différence est que le polymère doit être complètement solubilisé dans l'oDCB avant d'être précipité. Ainsi, le polymère ne se retrouve plus sous forme agrégée, ce qui permet d'avoir une meilleure surface de contact, et par le fait même, d'éliminer plus d'oligomères lors des lavages par Soxhlet avec l'hexanes et le DCM. Par la suite, l'échelle de la réaction a été augmentée à une mmol à l'entrée 11 du Tableau 10. Le milieu réactionnel gélifie rapidement considérant les hautes valeurs de M_n ce qui a pour conséquence de piéger beaucoup de matériau de faibles masses molaires. Avec quelques lavages au DCM, soit deux ou trois, il est possible d'éliminer la majorité de ces faibles masses, afin d'obtenir un polymère de 53 kDa (PDI = 3,2), et ce, au détriment du rendement qui n'est que de 32%. À cet égard, il est important de noter qu'une fraction importante est insoluble dans le chloroforme. Par la suite, différents pré-catalyseurs ont été utilisés afin d'évaluer leur performance dans ce système catalytique de trois monomères et les résultats sont présentés aux entrées 12-15 du Tableau 10. D'abord, le Pd_2dba_3 permet d'obtenir des valeurs de M_n élevées, soit 36 kDa avec un PDI élevé de 5,4 kDa. Lorsque le palladium(II) acétate est utilisé, une distribution moins large de 3,2 est obtenue. Par contre, les valeurs de M_n ne sont pas aussi élevées, soit 25 kDa. Le palladium d'Herrmann, pour sa part, réduit encore plus le PDI jusqu'à 2,9, bien que les valeurs de M_n ne soient pas aussi élevées que désiré, soit 27 kDa, ce qui est comparable à l'entrée 14. Il semble donc que le Pd_2dba_3 et le $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ permettent d'obtenir des matériaux avec des masses molaires légèrement supérieures qu'avec l'acétate de palladium(II) et le palladium d'Herrmann qui permettent d'obtenir des distributions moins larges. Ces distributions affinées sont peut-être le résultat d'une meilleure régularité au sein du polymère. Pour obtenir ces résultats, des polymères de plus faibles masses molaires devraient être synthétisés afin qu'une analyse RMN ^1H permette d'obtenir des informations concluantes. Afin de diminuer les quantités de palladium dans le matériau final,

une source de Pd(II) supporté sur silice a été employée (Siliacat DPP-Pd: R390-100 lot 84755, provenant de Silicycle), à l'entrée 16. Bien que l'on n'ait aucune idée s'il s'agit d'une catalyse hétérogène ou homogène, une fraction oDCB ayant une masse molaire de 38 kDa a été obtenue. Cette valeur se rapproche de ce qu'il peut être obtenu lorsqu'une source de palladium homogène est utilisée, ce qui démontre l'efficacité de cette approche. Des études devront être effectuées afin de déterminer si le palladium reste accroché sur la silice, car dans cette éventualité, l'étape de lavage des métaux n'aurait pas à être effectuée et à plus grande échelle, la silice fonctionnalisée pourrait certainement être réutilisée ce qui permettrait de diminuer encore plus le coût de synthèse de ce polymère. Enfin, la dernière condition expérimentée utilise les mêmes paramètres qu'au départ, à la différence que la concentration a été revue à 0,2 M en plus d'agiter la solution à température ambiante pendant 30 minutes avant d'être chauffée. À l'essai 17, à l'échelle d'une millimole, un rendement de 54% a été isolé dans le chloroforme, soit 20% de plus que lorsque la réaction n'est pas agitée à température ambiante. Deux hypothèses pourraient expliquer ce résultat. La première est qu'en solubilisant complètement le polymère dans l'oDCB, il ne reste aucune particule agrégée qui se gonfle de solvant lorsqu'elle est mise en contact avec le chloroforme, limitant les pertes de rendement dues à l'insolubilité du matériau. La seconde concerne plutôt la formation de l'espèce de palladium active. Il est possible que le palladium(II) se réduise avec la phosphine dans le milieu lorsqu'il est agité à température ambiante, ce qui limiterait une certaine proportion de débromation au sein de la réaction. De ce fait, le ratio stœchiométrique serait plus près de 1:1 PTD/DPP, ce qui permettrait d'obtenir une meilleure distribution, tout en augmentant les masses molaires suivant l'équation de Carothers. Bien qu'une distribution bimodale soit toujours obtenue, celle-ci est moins prononcée qu'à l'entrée 2. Ces résultats semblent donc concorder avec les hypothèses émises compte tenu que des masses molaires semblables et de l'indice de polymolécularité inférieur.

Tableau 11: Résultats de chromatographie d'exclusion stérique de l'étude cinétique du polymère **P3**

Temps (minute)	M_n (kDa)	PDI
0	0	0,0
30	2	1,3
60	4	2,0
75	8	2,7
90	13	3,0
105	15	3,0
120	17	3,3
135	18	3,2
150	21	3,4
165	24	3,4
180	24	3,5
195	0	0,0

Comme pour les polymères **P1** et **P2**, une étude cinétique du polymère **P3** a aussi été effectuée et les résultats sont présentés dans le Tableau 11. On observe une augmentation de la valeur de la M_n plus importante après 60 minutes de réaction, alors que l'indice de polymolécularité augmente jusqu'à 105 minutes avant de stagner entre 3,0 et 3,5. Des données intéressantes peuvent être tirées des chromatogrammes (Annexe 2, Figure 55). Au départ, des oligomères de différentes masses molaires sont présents. Plus la réaction avance, moins il y a d'oligomères et des chaînes d'une masse molaire majoritaire apparaissent, soit dans les environs de 13 minutes de rétention. Plus la réaction avance, moins l'épaulement à 15 minutes est intense, ce qui démontre la consommation des faibles masses afin de créer des chaînes polymériques plus longues. Après 180 minutes, le mélange réactionnel a précipité, et le polymère n'est plus soluble dans le 1,2,4-trichlorobenzène à 110 °C, ce qui explique les valeurs à 0. La cinétique du terpolymère est très différente de celle des deux copolymères, compte tenu des temps de réaction différents avant d'atteindre l'insolubilité des chaînes polymériques.

Afin de finaliser l'étude de ce polymère par DHAP, les conditions de polymérisation utilisées dans des tubes micro-onde ont été transposées dans un système ouvert avec ballon et réfrigérant. Deux essais ont été effectués; dans un premier cas, 0,1 mmol de polymère a été synthétisé à une concentration de 0,05 M, soit un volume de 2 mL de toluène. Comme le système contient plus d'espace qu'un simple tube micro-onde, il semble que le solvant de réaction ait plus tendance à s'évaporer, laissant ainsi le polymère à une concentration plus élevée qu'il ne devrait l'être. Comme le solvant s'évapore, cela implique que le polymère va aussi précipiter du milieu réactionnel plus rapidement, et ce particulièrement sur les parois du ballon. Cette fraction de polymère précipitée n'était pas soluble dans le chloroforme, ce qui explique le faible rendement de 26%. Afin de contrecarrer ce problème, l'échelle de la réaction a été augmentée à 0,2 mmol dans un ballon de 10 mL afin de minimiser l'impact de l'évaporation du toluène. Cette fois, l'évaporation du solvant a été plus négligeable, ce qui a permis au polymère de rester en solution plus longtemps. De ce fait, la fraction soluble dans le chloroforme représente 55% de rendement. Le reste du rendement ayant été perdu en majorité dans le lavage au dichlorométhane. La fraction soluble a une valeur de M_n de 43 kDa (PDI = 3,5). Il ne s'agit pas du 53 kDa qui est obtenu généralement, par contre avec une optimisation, le polymère pourrait certainement atteindre ces masses molaires dans un ballon ou dans un réacteur, ce qui démontre la polyvalence de la synthèse de ce polymère. Ces résultats démontrent que le polymère pourrait passer de l'échelle du laboratoire à une échelle semi-industrielle sans problème.

Enfin, le polymère **P3** a aussi été synthétisé par couplage croisé de Suzuki pour des fins de comparaison. Bien que les M_n soient plus élevées, soit 82 kDa, les niveaux énergétiques ont été estimés aux mêmes valeurs que le polymère synthétisé par DHAP (voir Tableau 9), alors qu'une légère différence est visible en spectroscopie UV-visible avec une longueur d'onde maximale de 707 nm différente de celle du polymère synthétisé par DHAP, 710 nm (voir Figure 24). En résumé, malgré une optimisation des conditions catalytiques, celles utilisées dès le départ

se trouvent à être celles donnant les meilleurs résultats lorsqu'elles sont combinées à une concentration plus élevée de 0,2 mmol/mL.

4.3.4 Synthèse des polymères P4 et P5

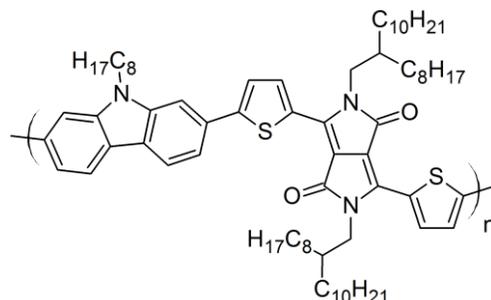


Figure 25: Structure du PCDPP (**P4**)

Comme la phénanthridinone est un analogue du carbazole, l'analogue des polymères **P1-P3** a été synthétisé, soit le polymère **P4** (Figure 25). D'abord, le dibromocarbazole a été synthétisé avec une chaîne *n*-octyle, alors que le DPP porte toujours les longues chaînes 2-octyldodécane. Dans les mêmes conditions catalytiques que pour les **P1-P3**, une M_n de 33 kDa a été obtenue avec une dispersité de 3,8, et ce, dans un rendement de 76%. La valeur de M_n obtenue par DHAP est comparable avec celle de référence obtenue par couplage croisé de Suzuki-Miyaura de 30 kDa avec un PDI de 2,1.¹² Le polymère a une apparence très similaire à ces analogues. En effet, la longueur d'onde maximale et la largeur de bande interdite sont de 713 nm et 1,64 eV, soient les mêmes que **P2** (voir le Tableau 12 pour les propriétés du polymère **P4**). Les niveaux énergétiques du poly(carbazole) sont évalués à -5,44 eV pour la HOMO ainsi qu'à -3,92 eV pour la LUMO.¹² Les orbitales frontières se rapprochent de celles des poly(phénanthridinone)s. Ces résultats semblent démontrer que le carbonyle introduit dans la structure n'influence pas beaucoup la densité électronique des poly(phénanthridinone)s considérant les propriétés électroniques quasi-identiques

à celle du poly(carbazole). Des études photovoltaïques permettront de comparer ces polymères afin de déterminer lequel performe le mieux dans une cellule solaire. Ce poly(carbazole) synthétisé par couplage croisé de Suzuki a déjà atteint des valeurs de conversion énergétique de 3,2% avec le PC₆₁BM, ainsi que de 3,8% en combinaison avec le PC₇₁BM.^{12,62,63}

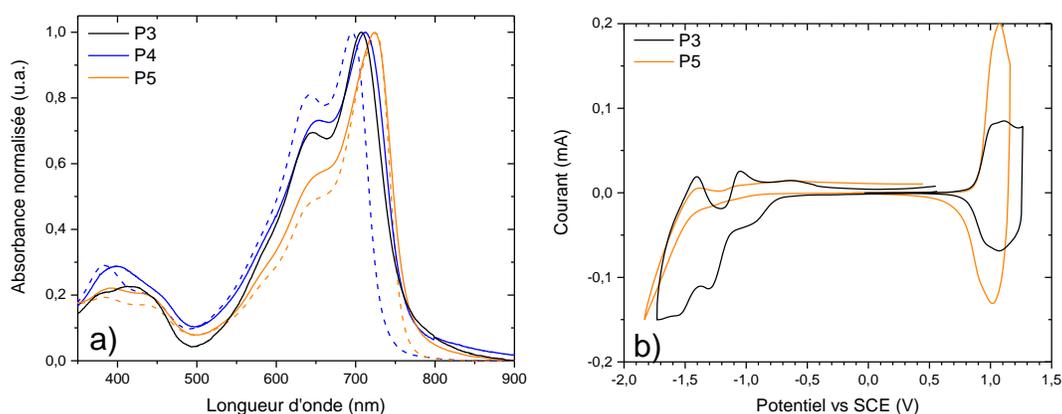


Figure 26: a) Spectres UV-Visible en solution (pointillé) et sous forme de film mince (pleine) b) cyclovoltampéromètre des polymères **P3-P5** synthétisés par DHAP

Tableau 12: Propriétés physicochimiques et optoélectroniques des polymères **P4-P5** synthétisés par DHAP

Polymère	M _n (kDa)	PDI	T _d (°C)	λ _{max} (nm)	E _{g opt} (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E _{g elect} (eV)
DHAP								
P4	33	3,8	-	713	1,64	5,44 ¹²	3,92 ¹²	1,52 ¹²
P5	79	2,5	330	724	1,57	5,46	3,83	1,63

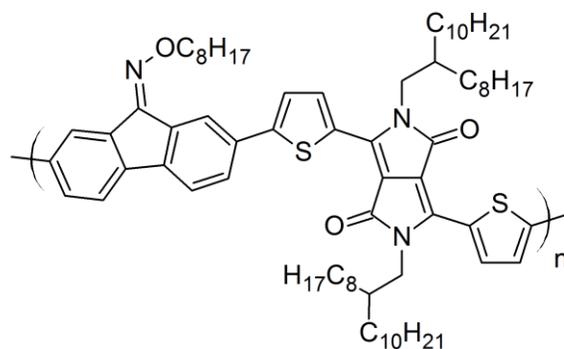


Figure 27: Structure du polymère **P5**

Le dernier polymère synthétisé, **P5**, est composé du dernier isomère de la phénanthridinone soit le monomère **M3** (Figure 17), dont la structure est présentée à la Figure 27. Comme dans le cas des polymères **P2** et **P3**, un polymère de couleur verte est isolé suite à la polymérisation et aux extractions par Soxhlet. Comme les premiers matériaux, la chromatographie d'exclusion stérique présente une double distribution, ce qui n'empêche pas d'obtenir une valeur de M_n de 79 kDa, soit près de 20 kDa de plus que les polymères **P2** et **P3**. Le polymère est légèrement moins stable avec une température de dégradation de 330 °C. Il se pourrait que la dégradation commence par la perte de la chaîne latérale du **M3** compte tenu de sa moindre grande stabilité avant que le cœur du polymère ne se dégrade. Le spectre UV-visible de ce nouveau polymère présente une bande d'absorption maximale à 724 nm sous forme de film mince et 726 nm en solution (voir Figure 26). La largeur de bande interdite est légèrement inférieure à 1,60 eV en solution ainsi qu'à 1,57 eV sous forme de film mince. De ce fait, les propriétés électroniques du polymère **P5** sont différentes des polymères précédemment synthétisés. Les niveaux énergétiques HOMO et LUMO sont évalués à -5,46 eV et -3,83 eV respectivement. Compte tenu que l'unité pauvre en électrons a tendance à dicter le niveau de la LUMO, le positionnement de cette orbitale frontière semble acceptable. Par contre, le niveau de la HOMO n'est pas assez élevé si l'on compare la largeur de bande interdite optique et électronique. L'hypothèse que le monomère **M3** est plus riche que les monomères **M1** et **M2** est alors plausible. De

plus, la structure de résonance du monomère **M3** (Figure 28) permet d'appuyer cette hypothèse. Le groupement oxime permet d'injecter des électrons dans le cœur aromatique du composé par résonance, alors que le carbonyle de l'amide draine une légère partie de la densité électronique en raison de son moment dipolaire. Avec ses propriétés optiques intéressantes, ce dernier polymère sera aussi testé dans un dispositif photovoltaïque.

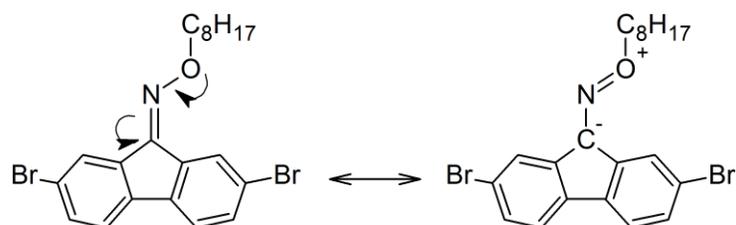


Figure 28: Structures de résonance du monomère **M3**

4.4 Résultats en dispositif photovoltaïque des polymères P1-P3

Cette section sera divisée en trois parties afin d'évaluer les performances en pile photovoltaïque de la famille de la phénanthridinone et celle de l'oxime. Une configuration inversée a été préférée à la configuration normale car celle-ci est généralement plus stable et elle est favorisée par les industriels.²⁶ L'architecture utilisée est ITO/ZnO/Polymère:PCBM(1:2)/MoO₃/Ag pour la majorité des dispositifs fabriqués dans le laboratoire. Il est possible de remplacer l'oxyde de zinc par le PEI:GDE (Polyéthylèneimine: Glycerol diglycidyl éther). Il s'agit de la couche intermédiaire utilisée à l'Institut de Recherche d'Hydro-Québec, un collaborateur à ce projet de recherche.⁶⁷

4.4.1 Résultats en dispositif photovoltaïque des (phénanthridinone)s et du poly(carbazole)

Tableau 13: Propriétés photovoltaïques des polymères **P1** et **P2** synthétisés par DHAP et par couplage croisé de Suzuki-Miyaura mis en oeuvre dans l'oDCB

BHJ	Mn (kDa)	PDI	Additif	Épaisseur (nm)	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF (%)	PCE (%)
DHAP								
P1:PC₆₁BM	17	3,1	-	80 ± 10	-6,28	0,82	60	3,11
P1:PC₆₁BM	43	4,0	-	90 ± 10	-8,23	0,82	58	3,94
P2:PC₆₁BM	18	2,7	-	70 ± 10	-4,70	0,86	61	2,50
P2:PC₆₁BM	60	4,0	-	75 ± 10	-8,34	0,86	51	3,66
Suzuki								
P1:PC₆₁BM	130	2,0	-	90 ± 10	-9,15	0,80	52	3,82
P2:PC₆₁BM	77	3,0	-	70 ± 10	-3,77	0,83	71	2,23

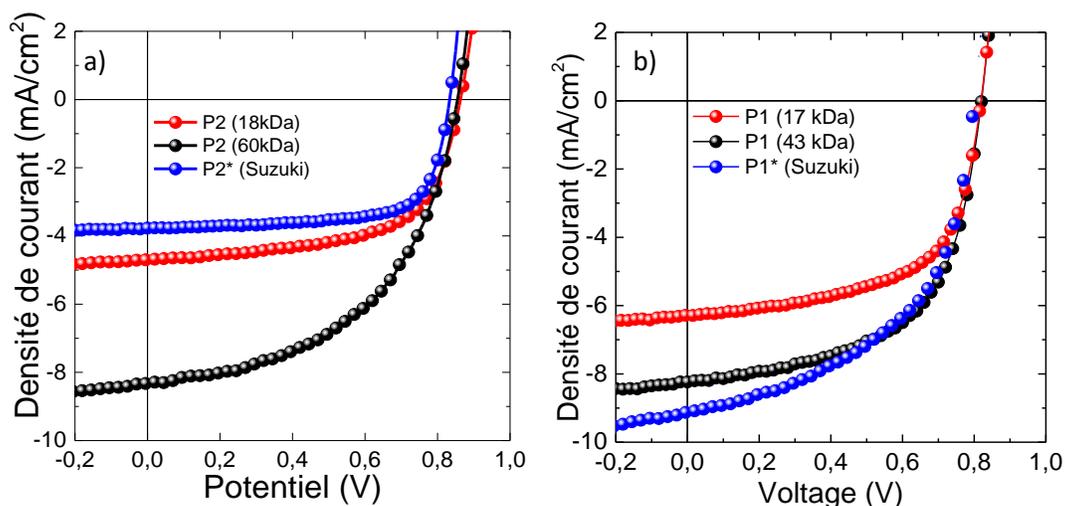


Figure 29: Courbes J-V du polymère a) **P1** et b) **P2**

Tout d'abord, des études afin de déterminer quel polymère, **P1** ou **P2**, présentent de meilleures performances ont été effectuées. La première étape a d'abord été d'évaluer l'impact des masses molaires. Un lot de polymère **P1** à 17 kDa ainsi qu'un à 43 kDa ont été synthétisés et traités suivant la même méthode. Ces lots de

polymères ont ensuite été solubilisés dans l'oDCB avant d'y ajouter l'accepteur, soit le PC₆₁BM dans un ratio de 1:2. Il s'agit du ratio optimal pour le polymère **P3** qui possède une structure très similaire. Il est donc possible de s'attendre à de bons résultats en conservant ce ratio. Les résultats sont présentés dans le Tableau 13 ainsi que dans la Figure 29. La couche active a été déposée par enduction centrifuge afin d'obtenir des épaisseurs de l'ordre de 80-90 nm, ce qui en fait des couches actives peu épaisses, mais qui permettent d'obtenir d'excellents facteurs de forme de 60 et 58%. Le V_{oc} du polymère **P1** est évalué à 0,82 V, le J_{sc} de 6,28 mA/cm² avec de faibles masses molaires, ce qui permet d'obtenir une efficacité de conversion énergétique (ECE) de 3,11%. Lorsque le polymère à plus haute masse molaire est mis en forme, son ECE passe à 3,94%, grâce au courant de court-circuit (J_{sc}) qui est de 8,23 mA/cm². Cette augmentation peut facilement s'expliquer par les propriétés électroniques qui n'étaient pas saturées avec le lot à faibles masses molaires, mais aussi car une augmentation de la masse molaire peut mener à une meilleure morphologie de la couche active au sein du dispositif.⁷⁰ Lorsque le polymère **P1*** synthétisé par réaction de couplage de Suzuki est mis en forme dans les mêmes conditions que précédemment avec une épaisseur similaire, une efficacité de conversion énergétique de 3,82% est obtenue, ce qui est comparable avec le polymère synthétisé par DHAP, et ce, malgré les masses molaires près de trois fois plus élevées. Les paramètres photovoltaïques similaires entre les deux polymères indiquent que la DHAP permet d'obtenir des polymères de qualité supérieure ou égale aux matériaux synthétisés par les couplages croisés classiques.³⁷ Lorsque l'on met en forme les deux lots de polymères **P2** (18 et 60 kDa) dans les mêmes conditions que précédemment, des épaisseurs légèrement moins élevées (70-80 nm) sont obtenues suite au séchage de la couche active. Le lot avec des faibles masses molaires démontre un V_{oc} supérieur au polymère **P1**, soit 0,86 V. Par contre, les J_{sc} sont beaucoup moins élevés, ce qui fait en sorte que l'efficacité n'est de 2,5% avec une valeur de M_n de 18 kDa. Lorsque le lot avec une valeur de M_n de 60 kDa est mis en forme, les courants augmentent significativement jusqu'à 8,3 mA/cm², soit près du double, alors que le facteur de forme chute légèrement à 51%. Malgré tout, l'efficacité atteint 3,66% ce

qui est une valeur comparable à celle obtenue avec le polymère **P1**. Si l'épaisseur avait été la même, les efficacités auraient certainement été très proches l'une de l'autre. Comme le polymère **P1***, le polymère **P2*** synthétisé par couplage croisé de Suzuki présente un V_{oc} légèrement inférieur, 0,83 V, à celui synthétisé par DHAP, 0,86 V, alors que le courant est faible, soit de 3,77 mA/cm². Malgré le FF élevé de 71%, ces paramètres photovoltaïques font en sorte que l'efficacité ne dépasse pas 2,23%. En bref, les polymères à hautes masses molaires synthétisés par DHAP performant mieux que ceux synthétisés par couplages croisés de Suzuki dans un dispositif photovoltaïque. Il est plausible que les meilleures performances des polymères synthétisés par DHAP s'expliquent par la meilleure morphologie de la couche active. Malheureusement aucune image AFM n'a été effectuée, il est donc impossible de supporter cette hypothèse et ce résultat. Malgré tout, les propriétés photovoltaïques de ces matériaux s'améliorent en doublant (**P1**) ou triplant (**P2**) les masses molaires, ce qui permet d'obtenir des ECE légèrement plus élevées que les lots à faibles valeurs de M_n .

Tableau 14: Propriétés photovoltaïques du polymère **P4**

BHJ	Solvent	Mn (kDa)	PDI	Additif	Épaisseur (nm)	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF (%)	PCE (%)
DHAP									
P4:PC₆₁BM	oDCB	33	3,8	-	85 ± 5	-3,76	0,71	56	1,50
				3% DIO	95 ± 5	-8,24	0,69	64	3,67

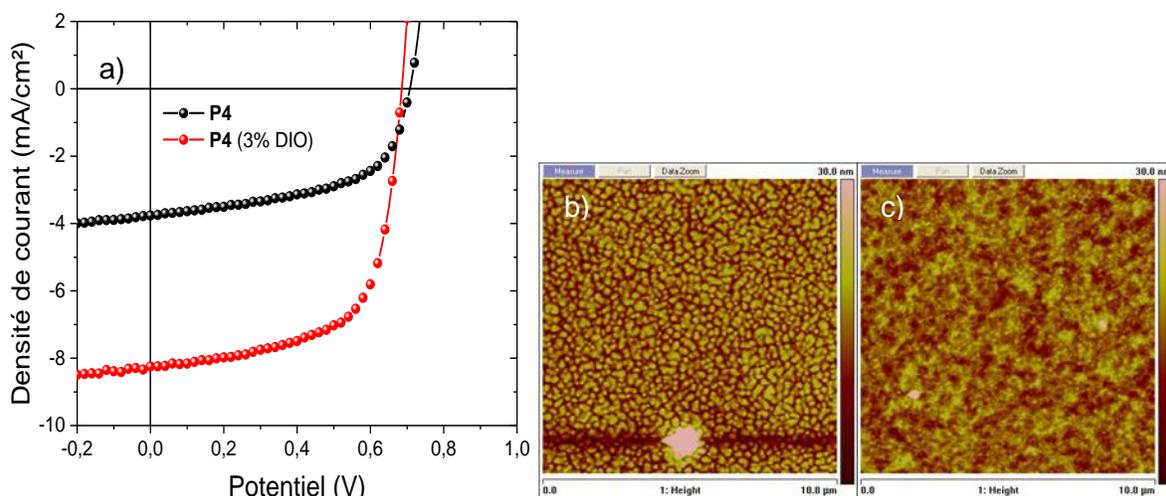


Figure 30: a) Courbes J-V du polymère **P4** avec et sans additif b) image AFM de la couche active sans additif c) image AFM de la couche active avec 3% de DIO

Afin de comparer les polymères **P1** et **P2** avec leur analogue direct, soit le PCDPP (**P4**), ce dernier a aussi été testé dans un dispositif. Les résultats du polymère **P4** sont rapportés dans le Tableau 14 ainsi qu'à la Figure 30. Lorsque ce polymère est mis en forme sans additif, des courants faibles sont obtenus. Ce résultat peut être expliqué par les images AFM de la couche active (Figure 30b). Sans additif, des domaines d'environ 250 de diamètre sont observés. Cette morphologie ne permet pas une bonne séparation et un bon transport des charges au sein de la couche active, ce qui mène à la recombinaison des charges dans la phase polymérique. Lorsque 3% de 1,8-diiodooctane (DIO) est ajouté, les courants de court-circuit atteignent 8,24 mA/cm², ce qui résulte en une efficacité de 3,67% avec du PC₆₁BM. Cet additif permet un meilleur mélange entre la phase polymérique et celle de l'accepteur. Cette valeur avec le PC₆₁BM dépasse les résultats précédemment rapportés dans la littérature de 3,2% avec PC₆₁BM et se rapproche du 3,8% obtenu avec le PC₇₁BM.^{12,62} Malgré tout, les poly(phénanthridinone)s démontrent des efficacités légèrement plus élevées, en plus de ne pas nécessiter l'utilisation d'additif nocif pour l'environnement tel que le DIO, et ce, malgré les propriétés optoélectroniques très similaires entre les trois polymères.

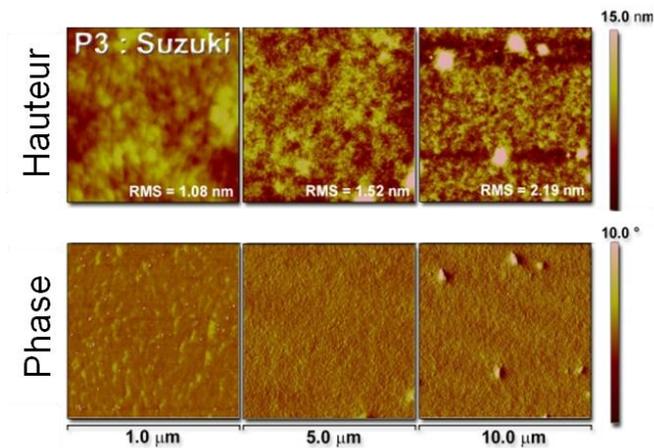


Figure 31: Images AFM (hauteur et phase) de la couche active du polymère **P3** synthétisé couplage croisé de Suzuki-Miyaura

Par la suite, le polymère **P3**, né de la synthèse du terpolymère comprenant 65:35 de **M2/M1**, a été testé dans un dispositif photovoltaïque. Le polymère a été mis en œuvre dans les mêmes conditions que les polymères **P1** et **P2**, soit dans l'oDCB avec un ratio donneur/accepteur de 1:2. Étonnamment, les performances sont plus élevées que celles des copolymères avec des efficacités dépassant les 4 %, soit une moyenne de $4,4 \pm 0,1\%$ avec des épaisseurs variant entre 60-150 nm. Les résultats du Tableau 15 démontrent que le facteur de forme s'améliore avec la diminution de l'épaisseur, ce qui peut être expliqué par le meilleur transport des charges au sein de la couche active. De plus, le J_{sc} augmente avec l'épaisseur de la couche active, vu la plus grande absorption de celle-ci, ce qui permet de créer et de collecter plus de charges. Il suffit donc de trouver le bon équilibre entre l'épaisseur de la couche active et les paramètres photovoltaïques. L'épaisseur qui sera visée pour les études subséquentes se situe entre 90-110 nm considérant qu'il s'agit des épaisseurs qui maximisent l'efficacité de conversion énergétique. Le polymère synthétisé par couplage croisé de Suzuki a aussi été testé dans un dispositif. Une efficacité de 4,8 % a été obtenue suite à une optimisation de la mise en œuvre du polymère, voir Tableau 15. Cette efficacité est inférieure à la valeur optimisée pour le polymère synthétisé par DHAP (5,6 %²⁷), ce qui pourrait être

expliqué par la couche active qui présente des agrégats, voir Figure 31. Ce résultat semble être la cause d'une moins bonne compatibilité entre le polymère synthétisé par réaction de couplage de Suzuki et le PC₆₁BM probablement dû à la différence des bouts de chaînes, des M_n ainsi que des PDI.

Tableau 15: Propriétés photovoltaïques du polymère **P3** à différentes épaisseurs par DHAP et par réaction de couplage de Suzuki sans additif

BHJ	Solvent	Mn (kDa)	PDI	Épaisseur (nm)	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF (%)	PCE (%)
DHAP								
				150 ± 10	-9,89	0,86	50	4,28
				120 ± 10	-9,66	0,85	54	4,39
P3:PC₆₁BM	<i>o</i> DCB	40	3,0	100 ± 10	-8,77	0,85	58	4,34
				80 ± 10	-8,97	0,85	58	4,45
				60 ± 10	-8,82	0,87	60	4,52
Suzuki								
P3:PC₆₁BM	<i>o</i> DCB	82	3,9	110 ± 30	-8,58	0,84	66	4,77

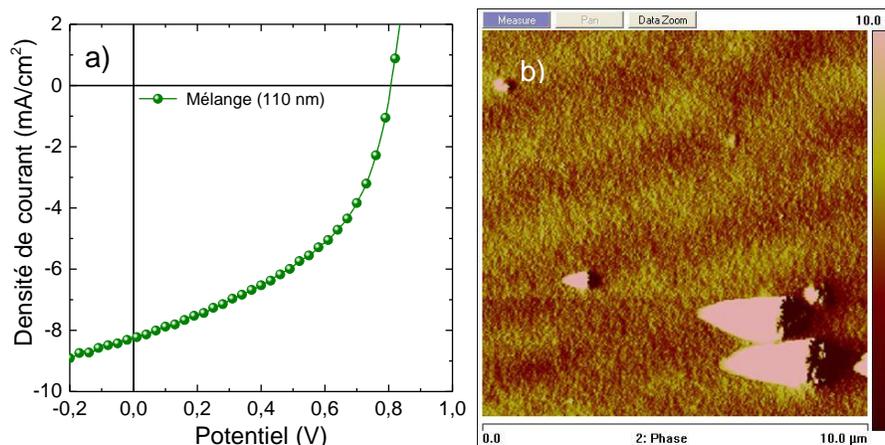


Figure 32: a) Courbe J-V du mélange physique du polymère **P1** et **P2** dans un ratio de 0,35:0,65 b) Image AFM de la couche active du mélange physique des polymères

Afin de s'assurer que le terpolymère statistique est bien meilleur que les copolymères **P1** et **P2**, ces derniers ont été solubilisés dans un ratio de 35% de **P1** et 65% de **P2** afin d'obtenir un mélange dit physique des deux matériaux. Afin d'effectuer ce mélange, le lot de **P2** avait une masse molaire de 38 kDa (PDI = 4,2). Le mélange final a une masse molaire très proche du polymère **P2**, soit 40 kDa. Lorsqu'il est testé dans un dispositif photovoltaïque, ce mélange n'atteint pas les performances atteintes ni par les copolymères seuls, ni par le **P3** avec des efficacités maximales de 3,08%. Le V_{oc} est près de celui de **P1**, soit 0,81 V, alors que de bons courants de court-circuit de 8,27 mA/cm² sont obtenus. Malgré ces valeurs intéressantes, le facteur de forme n'est pas au rendez-vous avec une valeur de 46%. Ce résultat peut s'expliquer par le mauvais mélange des chaînes polymériques dans la couche active, ce qui ne permet pas une bonne séparation de charge des donneurs vers l'accepteur, puis un bon transport des charges jusqu'aux électrodes respectives. Compte tenu de la difficulté de bien mélanger deux polymères, il n'est pas surprenant d'observer la formation d'agrégats dans la couche active par microscopie à force atomique (Figure 32b). Récemment, une étude a démontré qu'en utilisant un mélange de polymères, des efficacités supérieures sont obtenues contrairement à l'utilisation d'un terpolymère, qu'il possède une structure aléatoire ou régulière.⁷¹ Il semble donc que l'approche des polymères statistiques et des mélanges de copolymères ne soit pas aussi intuitive qu'elle ne pourrait paraître considérant les performances supérieures de **P3** versus le mélange et les copolymères.

Afin d'augmenter l'efficacité du polymère **P3** par DHAP, des essais ont été effectués en chauffant la solution active et le substrat avant le dépôt. Cette approche permet de contrôler en partie l'agrégation du polymère dans la couche active améliorant ainsi les performances. En effet, avec une épaisseur d'environ 100 nm, un courant de court-circuit de 9,74 mA/cm² et un facteur de forme de 60% sont obtenus. Avec un potentiel de circuit-ouvert de 0,86 V, soit le même que pour **P2**, une efficacité de 5,0 % a été obtenue. Lorsque le substrat est chauffé, les

images AFM de la couche active présentent un réseau interpénétré qui favorise la séparation de charge (voir Figure 34). Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature où le groupe de He Yan contrôle l'agrégation de la couche active lors du dépôt sur des substrat chauffés ce qui leur permet d'obtenir plusieurs polymères ayant des efficacités au-delà de 10%.^{1,20}

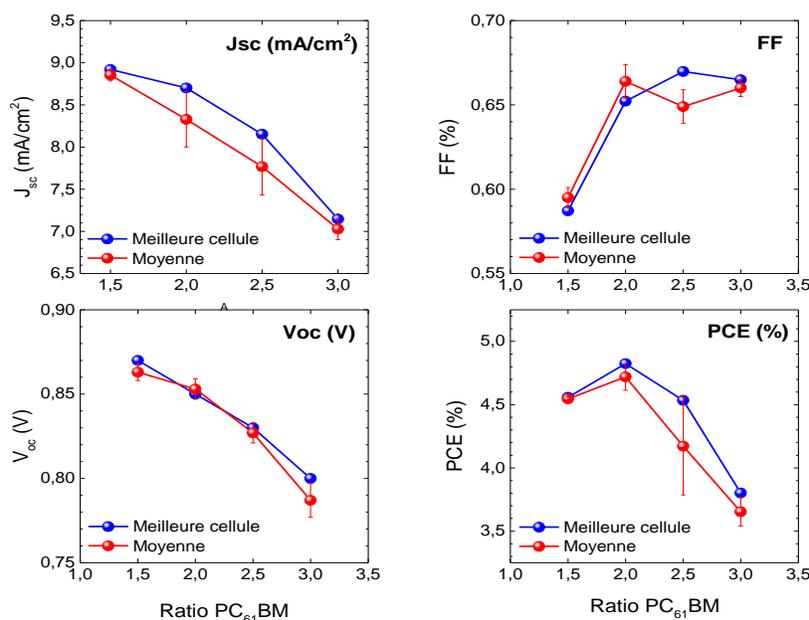


Figure 33: Évolution des paramètres photovoltaïques en fonction du ratio **P3:PC₆₁BM**, en bleu la meilleure cellule et en rouge la moyenne des cellules

À la suite de ces résultats préliminaires, une optimisation complète a été envisagée. Le point de départ a été d'optimiser le ratio donneur:accepteur. Des ratios de 1:1,5; 1:2; 1:2,5; ainsi que 1:3 ont été testés. Les résultats sont présentés par paramètre à la Figure 33. Tout d'abord, le courant de court-circuit (J_{sc}) diminue avec l'augmentation du ratio **P3:PC₆₁BM**. Ce résultat n'est pas surprenant considérant que la couche active comporte moins de polymère, soit le composé qui absorbe la majorité de la lumière et que le courant est fonction de l'absorptivité

de la couche active. Deuxièmement, le facteur de forme ne peut réellement définir si un ratio est meilleur que l'autre considérant que celui-ci peut varier sur plusieurs dispositifs mis en œuvre de la même méthode, bien que celui-ci augmente avec l'augmentation du ratio donneur:accepteur. Par contre, le potentiel de circuit-ouvert diminue avec l'augmentation du ratio. Cela pourrait aussi s'expliquer par la quantité moindre de polymère dans la couche active, ainsi le potentiel passe de 0,86 à 0,79 V. Enfin, le paramètre permettant de réellement définir le meilleur ratio est l'efficacité de conversion énergétique. L'allure de la courbe de l'efficacité de conversion énergétique (PCE) présente un maxima à un ratio de 1:2 (**P3**:PC₆₁BM). Il s'agit donc du ratio qui maximise tous les paramètres photovoltaïques, autant pour la moyenne des cellules testées que pour la meilleure cellule. Ce ratio sera donc conservé afin de continuer l'optimisation de la mise en œuvre des dispositifs.

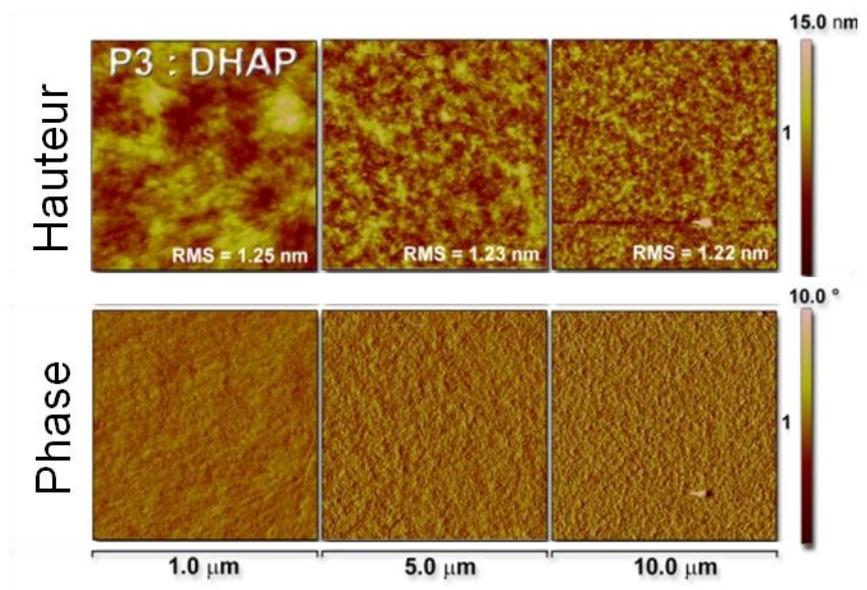


Figure 34: Images AFM (hauteur et phase) de la couche active du polymère **P3** synthétisé par DHAP lorsque le substrat et la solution active sont chauffés

Après avoir défini le ratio optimal, une expertise de dépôt de la couche active s'est développée. À une concentration élevée de 10 mg/mL de polymère dans l'oDCB ainsi qu'à un ratio de 1:2 (donneur:accepteur), la couche active a été déposée afin d'obtenir une épaisseur dans les environs de 70 nm. Bien qu'il s'agisse d'une faible épaisseur, les facteurs de forme sont généralement élevés, ce qui permet de maximiser l'efficacité des dispositifs. Lorsque le polymère a été exposé au simulateur solaire, une efficacité de conversion énergétique de 5,6% a été obtenue. Le V_{oc} de 0,87 V, une des valeurs les plus élevées dans la littérature pour un poly(DPP)²⁰, combiné au J_{sc} de 9,96 mA/cm², ainsi qu'à l'excellent FF de 65% permettent d'obtenir cette efficacité. Les images AFM de la couche active à la Figure 34 présentent des domaines bien définis en plus d'un réseau interpénétré entre le donneur et l'accepteur, ce qui permet un bon transport des charges se traduisant par un FF élevé.

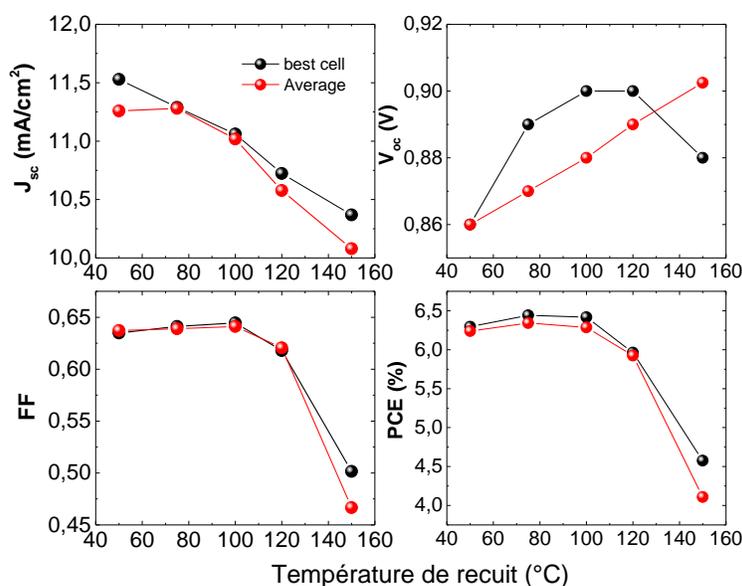


Figure 35: Évolution des paramètres photovoltaïques en fonction de la température de recuit de la couche active **P3:PC₆₁BM**, en noir la meilleure cellule, en rouge la moyenne des cellules

À la suite de ces résultats, il a été envisagé d'effectuer un traitement thermique sur la couche active ce qui pourrait améliorer la morphologie de celle-ci comme il est fréquemment effectué dans la littérature.^{6,72} Tout d'abord, des recuits de 10 minutes ont été effectués à différentes températures allant de 50 °C jusqu'à 150 °C. Les résultats sont présentés à la Figure 35 et au Tableau 16, qui contiennent l'évolution de chacun des paramètres en fonction de la température de recuit. Tout d'abord, le J_{sc} diminue lorsque la température augmente, alors que le V_{oc} atteint un plateau à 0,90 V à 100 °C. De plus, le facteur de forme est stable jusqu'à 100 °C, avant de chuter abruptement. Il est possible que le recuit à plus haute température induise la cristallisation du PC₆₁BM, brisant le réseau interpénétré avec la formation de domaines riches en accepteur ou en donneur. Une efficacité record de 6,4% est obtenue à une température de recuit de 75 °C. Une fois la température de recuit optimale déterminée, soit entre 75-100 °C, le temps de recuit a été étudié à une température de 85 °C, allant de 5 à 60 minutes. Tout d'abord, deux paramètres évoluent peu en fonction du temps de recuit, soit le courant ainsi que le potentiel. Ceux-ci se trouvent entre 11-12 mA/cm² et 0,88-0,90 V, respectivement. Le facteur qui influence le plus l'efficacité de conversion énergétique est le FF. De manière générale, celui-ci augmente avec le temps de recuit, passant de 57% à 62%, ce qui permet d'atteindre un PCE de 6,4 %, et ce, en utilisant une concentration de 8,3 mg/cm³ de polymère **P3**. Afin d'espérer atteindre une efficacité supérieure, la concentration de la solution a été augmentée à 9,3 mg/cm³. De ce fait, la quantité de matériau actif une fois séchée devrait être légèrement plus élevée, ce qui devrait mener à une augmentation du courant de court-circuit. Le résultat obtenu concorde avec l'hypothèse. Des courants de 12,01 mA/cm² ont été obtenus avec un potentiel de circuit-ouvert de 0,88 V et un FF de 63 %, ce qui a permis d'atteindre la valeur record de 6,7 % avec le PC₆₁BM comme accepteur.

Tableau 16: Propriétés photovoltaïques du **P3** avec différentes températures, différents temps de recuit, et différents accepteurs lorsque mis en œuvre dans l'oDCB

BHJ	Solvant + additif	Température (°C)	Temps (minute)	Épaisseur (nm)	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF (%)	PCE (%)
P3:PC ₆₁ BM	oDCB + 3% DIO	-	10	110 ± 1	-11,70	0,87	0,59	5,95
		50			-11,50	0,86	0,63	6,29
		75			-11,30	0,89	0,64	6,44
		100			-11,10	0,90	0,64	6,41
		120			-10,70	0,90	0,62	5,96
		150			-10,40	0,88	0,50	4,60
P3:PC ₆₁ BM	oDCB + 3% DIO	85	5	85 ± 5	-11,19	0,89	0,62	6,15
			10		-11,28	0,89	0,57	5,70
			20		-11,06	0,89	0,61	6,05
			30		-11,91	0,88	0,61	6,35
			45		-11,80	0,88	0,62	6,47
			60		-11,40	0,90	0,62	6,36
P3:PC ₆₁ BM	oDCB	-	-	70 ± 10	-9,96	0,87	65	5,62
P3:PC ₆₁ BM	oDCB + 3% DIO	85	45	90 ± 10	-12,01	0,88	63	6,68
P3:PC ₇₁ BM	oDCB	-	-	100 ± 10	-11,72	0,85	67	6,70

Afin de maximiser l'efficacité du polymère **P3**, le PC₆₁BM a été remplacé par le PC₇₁BM qui permet généralement d'obtenir de meilleures efficacités de conversion énergétiques avec plusieurs polymères dans la littérature.⁶³ Lors des premiers essais avec le PC₇₁BM, l'efficacité de conversion énergétique à battre avec le PC₆₁BM était de 5,6 %. Avec un peu d'optimisation, il a été possible d'obtenir une efficacité de 6,7 %. À ce jour, avec le polymère **P3**, il s'agit de la plus haute efficacité obtenue. Cette différence dans les performances s'explique principalement par l'augmentation du courant de court-circuit ainsi que par le spectre UV-visible de la couche active. À la Figure 36a, la courbe bleue représente le spectre d'absorption du polymère seul. Lorsque du PC₆₁BM est ajouté dans un ratio de 1:2 (donneur:accepteur), on peut voir une seconde bande d'absorption à faible longueur d'onde qui est caractéristique du PC₆₁BM. Malgré

celle-ci, un creux d'absorption est toujours présent entre 450 et 550 nm. Lorsque l'on mélange le **P3** avec du PC₇₁BM dans le même ratio, l'absorption de la couche active sous forme de film mince s'étend de 750 nm jusque dans l'UV. Cette absorption est le résultat du caractère asymétrique du PC₇₁BM. De ce fait, le film est de couleur noire et est caractérisé par une absorption complète du spectre solaire. Le graphique de l'efficacité quantique externe démontre l'effet du PC₇₁BM (Figure 36c). La couche active **P3**:PC₇₁BM a une contribution plus grande entre 400 et 650 nm grâce au PC₇₁BM, ce qui se traduit par un courant collecté plus élevé (Figure 36b), donc une meilleure efficacité de conversion énergétique. Malgré ce résultat intéressant, le coût plus élevé du PC₇₁BM freinera son utilisation commerciale.

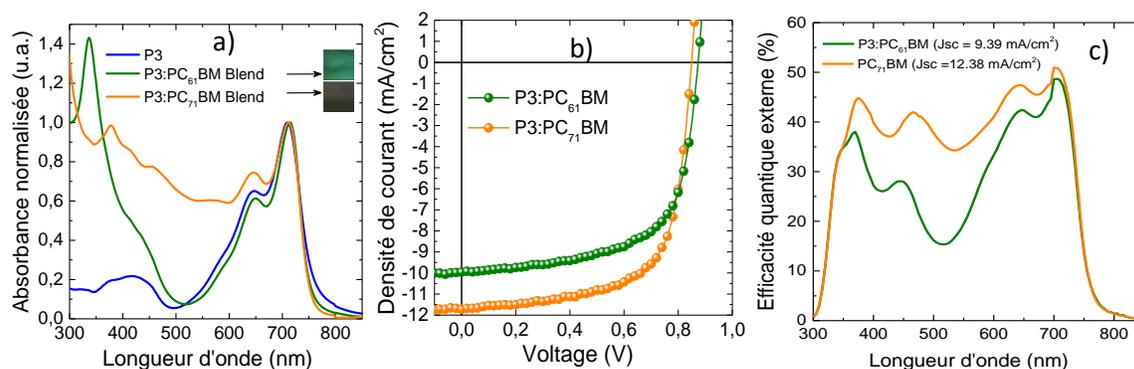


Figure 36: a) Spectre UV-visible du polymère **P3** seul et des couches actives avec PC₆₁BM et PC₇₁BM b) Courbes J-V et c) Graphique de l'efficacité quantique externe du polymère **P3** avec le PC₆₁BM et le PC₇₁BM

4.4.2 Résultats en OSC de P3 avec un solvant non-chloré et le dépôt par étalement

Afin de rapprocher ce polymère d'une future production, les demandes des industriels, tels que ENI Spa, ont donc été prises en compte.²⁸ D'abord, les solvants chlorés, tel que le chloroforme et l'oDCB ont été remplacés par l'o-xylène, en plus de remplacer le 1,8-diiodooctane par du diphényle éther (DPE). Lors des premiers tests de mise en œuvre dans un système non-chloré, des efficacités peu élevées de l'ordre de 2,4 % ont été obtenues (V_{oc} de 0,88 V, J_{sc} de 6,13 mA/cm² et un FF de 44 %), alors que le polymère peut atteindre des efficacités de 5,6 % dans des solvants chlorés sans traitement thermique. Un facteur de forme de 44 % a été obtenu, ce qui indique que la couche active ne semble pas optimale. Les images AFM (5 μ m) confirment cette hypothèse (Figure 37b). De larges domaines de 200-300 nm sont observés, ce qui ne permet pas une bonne séparation et un bon transport des charges au sein de la couche active. Par contre, lorsque 3 % de DPE est ajouté à la solution, les images AFM révèlent une morphologie constituée d'un réseau interpénétré, ce qui permet d'obtenir des efficacités maximales de 5,8 % (V_{oc} de 0,88 V, J_{sc} de 10,77 mA/cm² et un FF de 61%). Cette efficacité obtenue lors d'une mise en œuvre à l'air ambiant en fait une des valeurs les plus élevées dans la littérature lorsqu'un solvant non-chloré est employé.⁷³⁻⁷⁶ Ces résultats sont très encourageants. En effet, il est possible qu'un recuit, comme lors du dépôt avec les solvants chlorés, permettent d'améliorer les efficacités de conversion de ce polymère lorsque mis en œuvre à l'aide d'un solvant moins toxique.

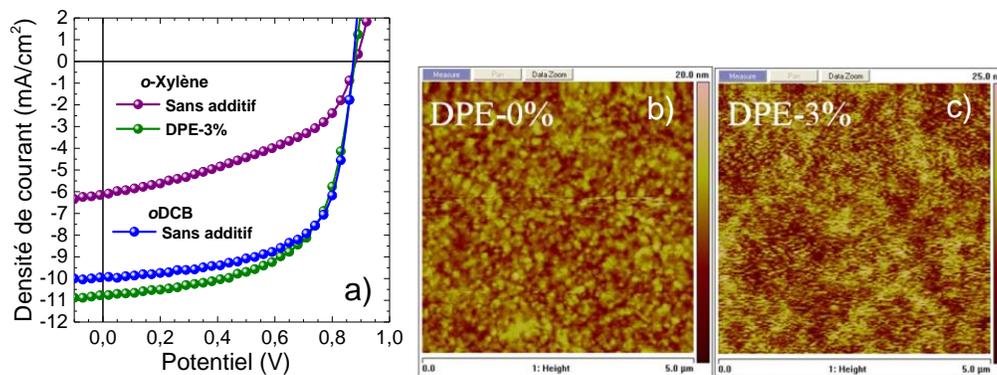


Figure 37: a) Courbe J-V des résultats avec l'o-xylène par dépôt par enduction centrifuge, b) Image AFM sans additif, c) Image AFM avec 3% de DPE de la couche active **P3:PC61BM**

Tableau 17: Propriétés photovoltaïques de la couche active **P3:PC₆₁BM** mis en forme par dépôt par étalement avec différents solvants

BHJ	Solvant	Additif	Épaisseur (nm)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
P3:PC₆₁BM	o-Xylène	-	120 ± 10	-10,88	0,83	51	4,58
P3:PC₆₁BM	o-Xylène	DPE 3%	120 ± 10	-11,82	0,88	45	4,70
P3:PC₆₁BM	oDCB	-	115 ± 5	-9,75	0,88	59	5,07

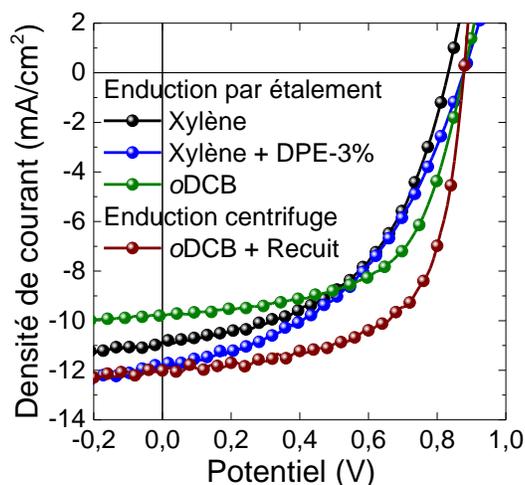


Figure 38: Courbe J-V du mélange **P3:PC₆₁BM** mis en forme par dépôt par étalement avec différents solvants

Grâce à une collaboration avec l'Institut de Recherche d'Hydro-Québec, il a été possible de rapprocher la mise en œuvre de la couche active de ce qu'il se fait en milieu industriel avec l'aide d'un appareil de dépôt par étalement, une technique compatible avec les procédés par roulement (*roll-to-roll*). Cette méthode possède l'avantage d'utiliser, dans un premier temps, des solutions moins concentrées, mais aussi d'utiliser des volumes moins importants de solution active (160 μL pour un substrat de 25 cm^2 vs 160 μL pour un substrat de 5,8 cm^2 en enduction centrifuge) afin d'obtenir des épaisseurs similaires de 100-120 nm. Cette technique permet d'économiser une quantité non-négligeable de matériau, réduisant au passage le coût du dispositif. Une configuration inversée a été utilisée, par contre l'oxyde de zinc (ZnO) a été remplacé par une couche mince de polyéthylèneimine glycérol diglycidyl éther (PEI:GDE) préparée selon la procédure décrite par Udum *et al.*⁶⁷ Tout comme les dispositifs précédents, ceux-ci ont été préparés à l'air ambiant en s'inspirant de ce qui avait été fait avec le dépôt par étalement centrifuge. D'abord une concentration élevée de 8 mg/cm^3 a été utilisée, mais rapidement cette option a dû être abandonnée. Les couches actives n'étaient pas uniformes. Un gradient de concentration était observable à l'œil nu. Afin de résoudre ce problème, la concentration a été réduite de moitié, soit à 4 mg/cm^3 . Lorsque la couche active est mise en œuvre sans additif, un potentiel de circuit-ouvert ($V_{oc} = 0,83 \text{ V}$) légèrement inférieur à la normale est obtenu. Un excellent J_{sc} de 10,88 mA/cm^2 est obtenu avec un FF acceptable de 51%, ce qui permet tout de même d'obtenir une efficacité de 4,6 %. Lorsque 3 % de diphényle éther est ajouté à la solution, le V_{oc} est évalué à 0,88 V, soit la valeur attendue. Malheureusement, le facteur de forme est légèrement moins bon (45 %) malgré un courant plus élevé ($J_{sc} = 11,82 \text{ mA}/\text{cm}^2$), ce qui permet d'obtenir une efficacité de 4,7 % sur une surface active de 1 cm^2 , ce qui est près de 10 fois la surface active utilisée dans le laboratoire Leclerc. Avec l'aide de traitements thermiques, tel qu'appliqués aux substrats préparés par dépôt par enduction centrifuge, le facteur de forme pourrait être amélioré tout en conservant d'excellents courants de court-circuit, ce qui permettrait de se rapprocher de 6 % voire 7 %. Une amélioration semblable permettrait de qualifier le polymère **P3** comme un des polymères les plus

performants lorsque mis en œuvre dans un solvant non-chloré ainsi que par dépôt par étalement. D'un autre côté, lorsque l'oDCB est utilisé comme solvant de dépôt, un FF élevé de 59 % est obtenu, ce qui permet d'augmenter l'efficacité légèrement au-delà de 5 %. Ces valeurs se rapprochent de ce que l'industrie recherche, soit un polymère qui peut être mis en œuvre dans des solvants non-chlorés et qui possède une efficacité de 5 % lorsque déposé par étalement. Il est à noter que ces valeurs sont reproductibles d'un substrat à l'autre et surtout d'un lot de polymère à un autre. Enfin, ces résultats font du polymère **P3** un matériau de choix pour un transfert de technologie de l'échelle du laboratoire à l'échelle semi-industrielle.

4.4.3 Résultats en dispositif photovoltaïque du polymère P5

Tableau 18: Propriétés photovoltaïques du polymère **P5** lorsque mis en forme dans l'oDCB

BHJ	Concentration (mg/cm ³)	Additif (%v/v)	Recuit (°C)	Épaisseur (nm)	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF (%)	PCE (%)
P5: PC ₆₁ BM	8	0	RT	190 ± 10	-6,54	0,76	55	2,74
P5: PC ₆₁ BM	8	3	RT	280 ± 10	-9,17	0,75	47	3,27
P5: PC ₆₁ BM	8	3	110 (10min)	140 ± 20	-9,11	0,77	50	3,54
P5: PC ₆₁ BM	7	3	100°C	120 ± 10	-7,55	0,79	58	3,42

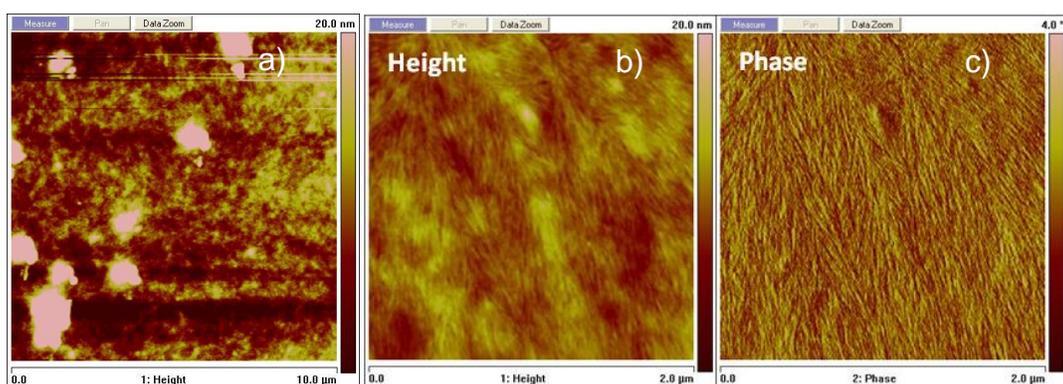


Figure 39: Images AFM de la couche active **P5:PC₆₁BM** a) sans recuit b) suite à un recuit à 110 °C hauteur c) phase

Bien qu'il s'agisse de résultats préliminaires, le nouveau polymère **P5**, composé de l'isomère de structure de la phénanthridinone, **M3**, a aussi été testé dans un dispositif photovoltaïque. Malgré ses niveaux énergétiques estimés très près de ceux des polymères **P1-P3**, le potentiel de circuit-ouvert est significativement moins élevé, vacillant entre 0,75-0,79 V. Compte tenu que le V_{oc} est relié à la différence entre la LUMO de l'accepteur et la HOMO du donneur, cela supporterait l'hypothèse que le polymère est plus riche et que la HOMO est légèrement plus élevée, et ce même si les analyses électrochimiques ne concordent pas avec ce résultat. À des concentrations de 8 mg/cm³, les films présentent des surconcentrations, ce qui explique les écarts de performances entre 2,7 % (sans DIO, sans recuit), 3,2 % (avec 3 % DIO, sans recuit) et 3,5 % (avec 3 % DIO et recuit à 110 °C pendant 10 minutes) pour les meilleures cellules (voir le Tableau 18 pour les résultats détaillés). Des agrégats sont observables sur les images AFM de la couche active sans avoir subi de recuit (Figure 39a). Afin d'améliorer le dépôt de la couche active, la concentration de la solution a été revue à 7 mg/cm³ avec 3 % de DIO, en plus d'un recuit à 100 °C pendant 10 minutes. La meilleure valeur obtenue est de 3,4 % à une épaisseur de 120 ± 10 nm. Le courant de court-circuit et le facteur de forme sont acceptables avec des valeurs de 7,55 mA/cm² et 58 % respectivement alors que le V_{oc} est toujours de 0,79 V. Les images AFM (Figure 39 b-c) révèlent une morphologie de la couche active qui ressemble fortement à celle de **P3** suite à un recuit. Malgré cette morphologie favorable, il semble que les performances du polymère stagnent à une efficacité d'environ 3,5%. De ce fait, une optimisation du ratio donneur:accepteur devra être réalisée en plus d'étudier l'effet de différents additifs et de différents solvants de dépôt. Enfin, des études subséquentes devront être effectuées afin d'agrandir cette nouvelle famille de polymère tout en tentant d'améliorer les performances dans un dispositif photovoltaïque.

Chapitre 5: Conclusions et perspectives

5.1 Retour sur les résultats

Lors de ce projet, une nouvelle unité, la 3,8-dibromo-5*H*-phénanthridin-6-one, a été étudiée et développée. Tout d'abord, deux voies de synthèse, un réarrangement de Beckmann ou de Schmidt, ont été tentées afin de déterminer laquelle permettait d'obtenir les meilleurs rendements. Le réarrangement de Beckmann nécessite des conditions réactionnelles spécifiques afin de se produire, soit l'utilisation de l'acide polyphosphorique à 180 °C. La meilleure voie de synthèse consiste à utiliser le réarrangement de Schmidt. Ce dernier a l'avantage de s'effectuer en une seule étape en plus d'avoir une purification simple. Par contre, celui-ci utilise un composé que les industriels ne veulent pas conserver dans leur inventaire, soit l'azoture de sodium. Il serait intéressant d'étudier d'autres voies de synthèse faisant intervenir une catalyse au fer du réarrangement de Beckmann ou des couplages au palladium afin d'évaluer leur efficacité, leur simplicité et leur coût.⁵²⁻⁵⁵ Une fois la 3,8-dibromo-5*H*-phénanthridin-6-one obtenue, celle-ci a pu être facilement alkylée en milieu basique afin de former deux isomères, soit l'octyloxyphénanthridine (**M1**) ainsi que l'octylphénanthridinone (**M2**) dans un ratio de 35:65. Malgré plusieurs tentatives afin de déplacer l'équilibre des anions en solution en modifiant les conditions réactionnelles, aucun résultat n'a permis d'obtenir l'un ou l'autre des produits majoritairement. Une douzaine de conditions réactionnelles en modifiant la base, le solvant de réaction ainsi que l'agent d'alkylation ont été expérimentées. Un troisième nouveau monomère, soit l'octyloximefluorénone (**M3**) a aussi été synthétisé par l'alkylation de l'oxime, aussi nécessaire au réarrangement de Beckmann.

Par la suite, ces 3 monomères ont été copolymérisés avec le pyrrolopyrroledione (**M5**) afin d'obtenir quatre polymères de faible largeur de bande interdite avec des propriétés optoélectroniques intéressantes pour une application en dispositif

photovoltaïque. Une optimisation des conditions de polymérisation a été effectuée pour les polymères **P1-P3**. Pour chacun des matériaux, les conditions qui utilisent 5 % de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, 10 % de $\text{P}(o\text{-OMePh})_3$, 1 équivalent d'acide pivalique ainsi que 3 équivalents de carbonate de césium dans le toluène à une concentration de 0,05 ou 0,2M permettent d'obtenir les polymères avec les meilleures masses molaires. Les valeurs de M_n les plus élevées sont de 43 kDa pour le **P1**, 60 kDa pour le **P2** ainsi que 57 kDa pour le **P3**. Leurs spectres d'absorption présentent une intensité maximale dans la région la plus intense du spectre d'émission solaire, soit entre 700 et 713 nm. Les polymères ont une largeur de bande interdite située entre 1,60-1,65 eV, alors que les niveaux énergétiques sont évalués à 3,9 eV pour la LUMO ainsi que 5,4 eV pour la HOMO. Ces propriétés optoélectroniques ainsi qu'une bonne morphologie de la couche active permettent aux polymères **P1** et **P2** d'obtenir des efficacités de conversion énergétique modestes de l'ordre de 3,5-3,9 % lorsque l'accepteur est le PC_{61}BM . Malgré des propriétés optoélectroniques similaires, le terpolymère **P3** s'est présenté comme le meilleur candidat dans une cellule solaire. Suite à une optimisation rigoureuse de la mise en œuvre de la couche active, les efficacités de conversion énergétique ont atteint des valeurs de 6,6 % lorsque l'accepteur est du PC_{61}BM et 6,7 % lorsque ce dernier est changé pour du PC_{71}BM dans une configuration inversée. De plus, afin de minimiser l'impact sur l'environnement d'une production industrielle future de dispositifs photovoltaïques, des études avec un solvant non-chloré ont été effectuées. D'abord, le polymère **P3** est soluble dans l'*o*-xylène et l'ajout de diphényléther permet d'obtenir une efficacité de 5,8 % lorsque mis en œuvre par enduction centrifuge. Cette efficacité pourrait dépasser les 6 % avec l'utilisation de traitements thermiques suite au dépôt de la couche active. Enfin, grâce à une collaboration avec l'IREQ, un système de dépôt par étalement a été employé afin d'espérer rapprocher le polymère **P3** d'un transfert technologique de l'échelle du laboratoire à l'échelle semi-industrielle. Des efficacités de conversion énergétique s'approchant de 5 % ont pu être obtenues avec un système non-chloré, alors qu'une valeur légèrement supérieure à 5 % est obtenue lorsque l'*o*DCB est employé. Enfin, le polymère **P5** possède des propriétés optoélectroniques

similaires aux polymères **P1-P3** avec une largeur de bande interdite de 1,57 eV, une HOMO de 5,4 eV et une LUMO de 3,9 eV. Par contre, lorsqu'il est mis en œuvre dans un dispositif photovoltaïque avec le PC₆₁BM, ce polymère atteint des ECE de 3,5 % avec une morphologie qui semble favoriser la séparation et le transport de charge. Il s'agit de résultats préliminaires, ce qui implique qu'une optimisation complète reste à être effectuée.

5.2 Perspectives du projet

Afin de se rapprocher d'une future production de dispositifs photovoltaïques à grande échelle, il faudra s'assurer de la stabilité du polymère mais aussi des dispositifs dont il est constitué. Comme les monomères de phénanthridinone sont des analogues du carbazole, il se pourrait que ceux-ci apportent une excellente stabilité aux matériaux dont ils sont composés. Une étude de stabilité dans le temps se devra d'être effectuée afin d'obtenir cette réponse. Malgré ces résultats intéressants en dispositif photovoltaïque pour le polymère **P3**, une incertitude devra être vérifiée. En effet, des études photovoltaïques sur les terpolymères statistiques comportant différents ratios de monomère **M1/M2** devront être effectuées afin de confirmer que 35:65 est bien le meilleur. Plusieurs publications ont démontré l'importance de déterminer la composition optimale d'un terpolymère afin de maximiser les performances photovoltaïques.⁷⁷⁻⁸⁰ De cette manière, il se pourrait qu'une efficacité surpassant 8%, voire même 9% puisse être atteinte.

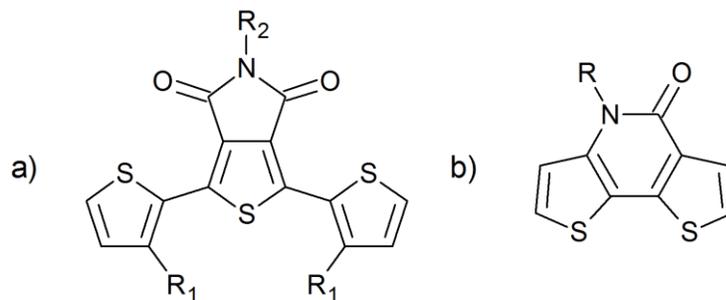


Figure 40: a) Structure du 1,3-bithiophène-5-octylthiéo[3,4-c]pyrrole-4,6-dione⁸²⁻⁸⁴
 b) Structure du dithiénylpyridone⁸⁵⁻⁸⁸

De plus, une nouvelle famille de terpolymère avec une absorption s'étendant dans tout le visible sera étudiée. Ces travaux seront inspirés d'une revue récente des terpolymères.⁸¹ Ces nouveaux polymères comporteront une seconde unité pauvre en électrons dans la structure, soit le bithiénylthiénylpyrroledione, dont la structure est présentée à la Figure 40a.⁸²⁻⁸⁴ L'incorporation de cette unité devrait permettre de créer une nouvelle bande de transfert de charge interne, ce qui élargira l'absorption de ces matériaux. Différentes configurations de chaînes alkyle sur ce bloc seront étudiées afin de trouver le meilleur compromis entre la solubilité des polymères résultants ainsi que les paramètres optoélectroniques. De plus, ce monomère sera incorporé à différents ratios afin de voir l'impact qu'il apportera sur les propriétés des polymères. Enfin, ces polymères seront testés dans des cellules photovoltaïques afin d'évaluer l'impact de cette troisième unité au sein du matériau. De plus, une famille intéressante de polymères à étudier serait celle du dithiénylpyridone, voir Figure 40b.^{85,86} Ce composé est le dérivé thiophène de la phénanthridinone. Les cycles aryle sont substitués par des thiophènes. Il serait possible d'obtenir des polymères de plus faible largeur de bande interdite avec des efficacités intéressantes. Cette famille en est à ses premiers balbutiements et démontrent déjà de bonnes performances de l'ordre de 6-7%.^{87,88}

Enfin, grâce à la collaboration avec l'Institut de Recherche d'Hydro-Québec, il serait intéressant de tenter la confection de dispositifs à plus grande échelle avec le polymère **P3** grâce à leur appareil de dépôt pour une échelle semi-industrielle et tester les dispositifs nouvellement mis en œuvre afin d'évaluer les performances du polymère sur un dispositif de grande dimension. Advenant des résultats intéressants, la mise à l'échelle de la synthèse du polymère devra être étudiée afin de fournir notre collaborateur.

En somme, le domaine de l'électronique organique se développe depuis près de trois décennies et une multitude de polymères se sont succédés au titre de champion de l'efficacité de conversion énergétique. Bien que ces matériaux existent, et que plusieurs industriels s'y intéressent, aucun dispositif à grande échelle n'a vu le jour, considérant les coûts de production élevés de ses matériaux. Si l'on désire voir des applications niches dans les cinq prochaines années, il est impératif de se concentrer à réduire les coûts de synthèse des matériaux, soit en développant de nouveaux, soit simplifiant les synthèses déjà existantes. Avec la poly(hétéro)arylation directe, un pas est déjà franchi dans cette direction, mais beaucoup de chemin reste à parcourir. Il faudra aussi que les groupes de recherche s'intéressent de plus en plus à remplacer les solvants chlorés par des alternatives plus vertes afin de minimiser l'impact d'une future production sur l'environnement. Enfin, pour que l'électronique organique ne soit pas abandonnée, il faudra que les recherches se concentrent sur les vrais enjeux du domaine et non pas de chercher la meilleure efficacité avec des matériaux compliqués et très coûteux.

Bibliographie

1. Y. H. Liu, J. B. Zhao, Z. K. Li, C. Mu, W. Ma, H. W. Hu, K. Jiang, H. R. Lin, H. Ade, H. Yan, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 5293.
2. S. Hanley, Panasonic Quickly Beats SolarCity's Solar Module Efficiency Record, <http://cleantechnica.com/2015/10/09/panasonic-quickly-beats-solarcitys-solar-module-efficiency-record/>, (accessed may 20th, 2016).
3. www.interpv.net [En ligne]. Seoul (Kr) : Stella Lee; 2011 [consulté le 20 mai 2016]; Solar Shelter. Disponible : [http://www.interpv.net/data_file/board/78main\(3\).jpg](http://www.interpv.net/data_file/board/78main(3).jpg)
4. R. A. J. Janssen, J. Nelson, *Adv. Mater.*, 2013, **25**, 1847.
5. Heliatek, Heliatek won Renewable Energy Design Award 2015, <http://www.heliatek.com/en/press/press-releases/details/heliatek-won-renewable-energy-design-award-2015-209>, (consultée le 20 mai 2016).
6. J. Nelson, *Mater. Today*, 2011, **14**, 462.
7. M. C. Scharber, *Adv. Mater.*, 2016, **28**, 1994.
8. S. H. Park, A. Roy, S. Beaupré, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, A. J. Heeger, *Nat. Photonics*, 2009, **3**, 297.
9. G. Li, R. Zhu, Y. Yang, *Nat. Photonics*, 2012, **6**, 153.
10. M. C. Scharber, D. Wuhlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. L. Brabec, *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 789.
11. L. T. Dou, Y. S. Liu, Z. R. Hong, G. Li, Y. Yang, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 12633.
12. Y. P. Zou, D. Gendron, R. Badrou-Aich, A. Najari, Y. Tao, M. Leclerc, *Macromolecules*, 2009, **42**, 2891.
13. H. Bronstein, Z. Y. Chen, R. S. Ashraf, W. M. Zhang, J. P. Du, J. R. Durrant, P. S. Tuladhar, K. Song, S. E. Watkins, Y. Geerts, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, T. Anthopoulos, H. Sirringhaus, M. Heeney, I. McCulloch, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 3272.
14. S. Beaupré, M. Leclerc, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 11097.
15. D. H. Wang, J. K. Kim, J. H. Seo, I. Park, B. H. Hong, J. H. Park, A. J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 2874.
16. C. H. Peters, I. T. Sachs-Quintana, J. P. Kastrop, S. Beaupré, M. Leclerc, M. D. McGehee, *Adv. Energy Mater.*, 2011, **1**, 491.
17. W. R. Mateker, I. T. Sachs-Quintana, G. F. Burkhard, R. Cheacharoen, M. D. McGehee, *Chem. Mater.*, 2015, **27**, 404.
18. I. Kang, T. K. An, J. A. Hong, H. J. Yun, R. Kim, D. S. Chung, C. E. Park, Y. H. Kim, S. K. Kwon, *Adv. Mater.*, 2013, **25**, 524.
19. I. Kang, H. J. Yun, D. S. Chung, S. K. Kwon, Y. H. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 14896.
20. T. X. Ma, K. Jiang, S. S. Chen, H. W. Hu, H. R. Lin, Z. K. Li, J. B. Zhao, Y. H. Liu, Y. M. Chang, C. C. Hsiao, H. Yan, *Adv. Energy Mater.*, 2015, **5**, DOI: 10.1002/aenm.201501282.
21. H. Choi, S. J. Ko, T. Kim, P. O. Morin, B. Walker, B. H. Lee, M. Leclerc, J. Y. Kim, A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, 2015, **27**, 3318.

22. B. R. Aich, J. P. Lu, S. Beaupré, M. Leclerc, Y. Tao, *Org. Electron.*, 2012, **13**, 1736.
23. C. Cabanetos, A. El Labban, J. A. Bartelt, J. D. Douglas, W. R. Mateker, J. M. J. Frechet, M. D. McGehee, P. M. Beaujuge, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 4656.
24. S. H. Liao, H. J. Jhuo, P. N. Yeh, Y. S. Cheng, Y. L. Li, Y. H. Lee, S. Sharma, S. A. Chen, *Sci. Rep.*, 2014, **4**, 6813.
25. L. T. Dou, C. C. Chen, K. Yoshimura, K. Ohya, W. H. Chang, J. Gao, Y. S. Liu, E. Richard, Y. Yang, *Macromolecules*, 2013, **46**, 3384-3390.
26. F. C. Krebs, S. A. Gevorgyan, J. Alstrup, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 5442.
27. M. Guérette, A. Najari, J. Maltais, J.-R. Pouliot, S. Dufresne, M. Simoneau, S. Besner, P. Charest, M. Leclerc, *Adv. Energy Mater.*, 2016, **6**, DOI: 10.1002/aenm.201502094.
28. R. Po, G. Bianchi, C. Carbonera, A. Pellegrino, *Macromolecules*, 2015, **48**, 453.
29. Z. C. He, C. M. Zhong, S. J. Su, M. Xu, H. B. Wu, Y. Cao, *Nat. Photonics*, 2012, **6**, 591.
30. D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 3636.
31. N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1979, 866.
32. R. J. Young, P. A. Lovell, *Introduction to polymers*, CRC Press, New-York, 3th edn., 2011.
33. T. Y. Chu, J. P. Lu, S. Beaupré, Y. G. Zhang, J. R. Pouliot, S. Wakim, J. Y. Zhou, M. Leclerc, Z. Li, J. F. Ding, Y. Tao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 4250.
34. P. Berrouard, A. Najari, A. Pron, D. Gendron, P. O. Morin, J. R. Pouliot, J. Veilleux, M. Leclerc, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 2068.
35. L. G. Mercier, M. Leclerc, *Acc. Chem. Res.*, 2013, **46**, 1597.
36. Y. Fujinami, J. Kuwabara, W. Lu, H. Hayashi, T. Kanbara, *ACS Macro Lett.*, 2012, **1**, 67.
37. P. O. Morin, T. Bura, B. Sun, S. I. Gorelsky, Y. N. Li, M. Leclerc, *ACS Macro Lett.*, 2015, **4**, 21.
38. T. Bura, P. O. Morin, M. Leclerc, *Macromolecules*, 2015, **48**, 5614.
39. E. Iizuka, M. Wakioka, F. Ozawa, *Macromolecules*, 2015, **48**, 2989.
40. R. Matsidik, H. Komber, M. Sommer, *ACS Macro Lett.*, 2015, **4**, 1346.
41. R. Matsidik, H. Komber, A. Luzio, M. Caironi, M. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 6705.
42. S. Hayashi, T. Koizumi, *Polym. Chem.*, 2015, **6**, 5036.
43. S. I. Gorelsky, D. Lapointe, K. Fagnou, *J. Org. Chem.*, 2012, **77**, 658.
44. M. Lafrance, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 16496.
45. S. I. Gorelsky, *Coord. Chem. Rev.*, 2013, **257**, 153.
46. M. Wakioka, Y. Nakamura, M. Montgomery, F. Ozawa, *Organometallics*, 2015, **34**, 198.
47. K. J. Fallon, N. Wijeyasinghe, N. Yaacobi-Gross, R. S. Ashraf, D. M. E. Freeman, R. G. Palgrave, M. Al-Hashimi, T. J. Marks, I. McCulloch, T. D. Anthopoulos, H. Bronstein, *Macromolecules*, 2015, **48**, 5148.
48. X. G. Guo, A. Facchetti, T. J. Marks, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 8943.

49. J. A. Letizia, M. R. Salata, C. M. Tribout, A. Facchetti, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 9679.
50. L. P. Walls, *J. Chem. Soc.*, 1935, 1405.
51. H. L. Pan, T. L. Fletcher, *J. Med. Chem.*, 1969, **12**, 822.
52. D. D. Liang, Z. W. Hu, J. L. Peng, J. B. Huang, Q. Zhu, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 173.
53. H. L. Liu, W. B. Han, C. Li, Z. Y. Ma, R. X. Li, X. L. Zheng, H. Y. Fu, H. Chen, *Eur. J. Org. Chem.*, 2016, **1**, 389.
54. T. Furuta, Y. Kitamura, A. Hashimoto, S. Fujii, K. Tanaka, T. Kan, *Org. Lett.*, 2007, **9**, 183.
55. J. Karthikeyan, C. H. Cheng, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 9880.
56. F. J. Moore, E. H. Huntress, *J. Am. Chem. Soc.*, 1927, **49**, 2618.
57. P. A. S. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 320.
58. B. L. Hawbecker, D. A. Radovich, L. G. Tillotson, *J. Chem. Ed.*, 1976, **53**, 398.
59. K. Yang, T. D. He, X. Y. Chen, S. Z. D. Cheng, Y. Zhu, *Macromolecules*, 2014, **47**, 8479.
60. S. Doi, S. Kobayashi, T. Noguchi (Sumitomo Chemical Company, Limited) Japan. Ep 1571170A1, 2005.
61. Y. Huang, W. Xu, C. Zhou, W. Zhong, R. Xie, X. Gong, L. Ying, F. Huang, Y. Cao, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 2016, **54**, 2119.
62. R. B. Aich, Y. P. Zou, M. Leclerc, Y. Tao, *Org. Electron.*, 2010, **11**, 1053.
63. J. Jo, D. Gendron, A. Najari, J. S. Moon, S. Cho, M. Leclerc, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **97**, 3.
64. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A*, 2015, **71**, 3.
65. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A*, 2008, **64**, 112.
66. Y. M. Sun, J. H. Seo, C. J. Takacs, J. Seifert, A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 1679.
67. Y. Udum, P. Denk, G. Adam, D. H. Apaydin, A. Nevosad, C. Teichert, M. S. White, N. S. Sariciftci, M. C. Scharber, *Org. Electron.*, 2014, **15**, 997.
68. S. Mahajan, B. Sharma, K. K. Kapoor, *Tetrahedron Lett.*, 2015, **56**, 1915.
69. A. Sethi, *Systematic Lab Experiments in Organic Chemistry*, New Age International (P) Limited, 2003.
70. Z. Ding, J. Kettle, M. Horie, S. W. Chang, G. C. Smith, A. I. Shames, E. A. Katz, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 7274.
71. Q. Zhang, M. A. Kelly, A. Hunt, H. Ades, W. You, *Macromolecules*, 2016, **49**, 2533.
72. E. Verploegen, R. Mondal, C. J. Bettinger, S. Sok, M. F. Toney, Z. A. Bao, *Adv. Funct. Mater.*, 2010, **20**, 3519.
73. P. T. Tsai, C. Y. Tsai, C. M. Wang, Y. F. Chang, H. F. Meng, Z. K. Chen, H. W. Lin, H. W. Zan, S. F. Horng, Y. C. Lai, P. C. Yu, *Org. Electron.*, 2014, **15**, 893.
74. C. C. Chueh, K. Yao, H. L. Yip, C. Y. Chang, Y. X. Xu, K. S. Chen, C. Z. Li, P. Liu, F. Huang, Y. W. Chen, W. C. Chenb, A. K. Y. Jen, *Energy Environ. Sci.*, 2013, **6**, 3241.
75. A. Lange, W. Schindler, M. Wegener, K. Fostiropoulos, S. Janietz, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells*, 2013, **109**, 104.

76. O. Synooka, K. R. Eberhardt, H. Hoppe, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 16681.
77. T. E. Kang, H. H. Cho, H. J. Kim, W. Lee, H. Kang, B. J. Kim, *Macromolecules*, 2013, **46**, 6806.
78. J. W. Lee, H. Ahn, W. H. Jo, *Macromolecules*, 2015, **48**, 7836.
79. I. E. Kuznetsov, A. V. Akkuratov, D. K. Susarova, D. V. Anokhin, Y. L. Moskvina, M. V. Kluyev, A. S. Peregudov, P. A. Troshin, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 7562.
80. J. Qi, J. F. Han, X. K. Zhou, D. Z. Yang, J. D. Zhang, W. Q. Qiao, D. G. Ma, Z. Y. Wang, *Macromolecules*, 2015, **48**, 3941.
81. T. E. Kang, K. H. Kim, B. J. Kim, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 15252.
82. A. Najari, S. Beaupré, P. Berrouard, Y. P. Zou, J. R. Pouliot, C. Lepage-Perusse, M. Leclerc, *Adv. Funct. Mater.*, 2011, **21**, 718.
83. A. Najari, P. Berrouard, C. Ottone, M. Boivin, Y. P. Zou, D. Gendron, W. O. Caron, P. Legros, C. N. Allen, S. Sadki, M. Leclerc, *Macromolecules*, 2012, **45**, 1833.
84. C. Ottone, P. Berrouard, G. Louarn, S. Beaupré, D. Gendron, M. Zagorska, P. Rannou, A. Najari, S. Sadki, M. Leclerc, A. Pron, *Polym. Chem.*, 2012, **3**, 2355.
85. J. M. Cao, L. Qian, F. T. Lu, J. Q. Zhang, Y. Q. Feng, X. H. Qiu, H. L. Yip, L. M. Ding, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 11830.
86. F. T. Lu, L. Qian, J. M. Cao, Y. Q. Feng, B. Du, L. M. Ding, *Polym. Chem.*, 2015, **6**, 7373.
87. A. M. Schneider, L. Y. Lu, E. F. Manley, T. Y. Zheng, V. Sharapov, T. Xu, T. J. Marks, L. X. Chen, L. P. Yu, *Chem. Sci.*, 2015, **6**, 4860.
88. M. H. Hao, G. P. Luo, K. L. Shi, G. H. Xie, K. L. Wu, H. B. Wu, G. Yu, Y. Cao, C. L. Yang, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 20516.
89. N. Blouin, A. Michaud, M. Leclerc, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 2295.

Annexes

Annexe 1: Synthèse des monomères

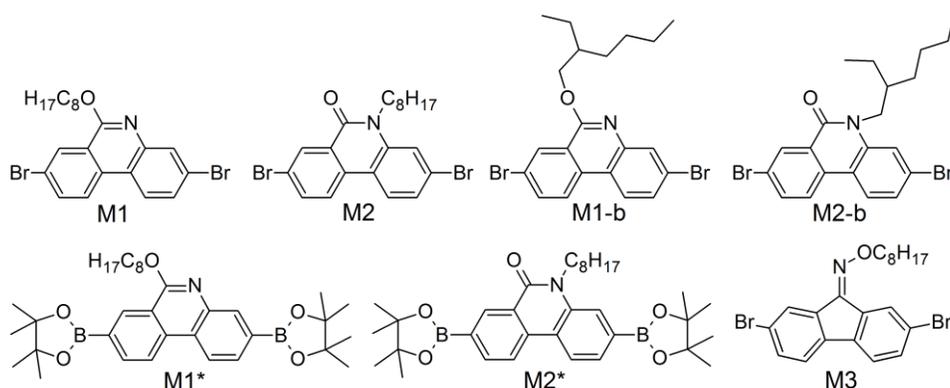


Figure 41: Nouveaux monomères synthétisés dans le cadre du projet

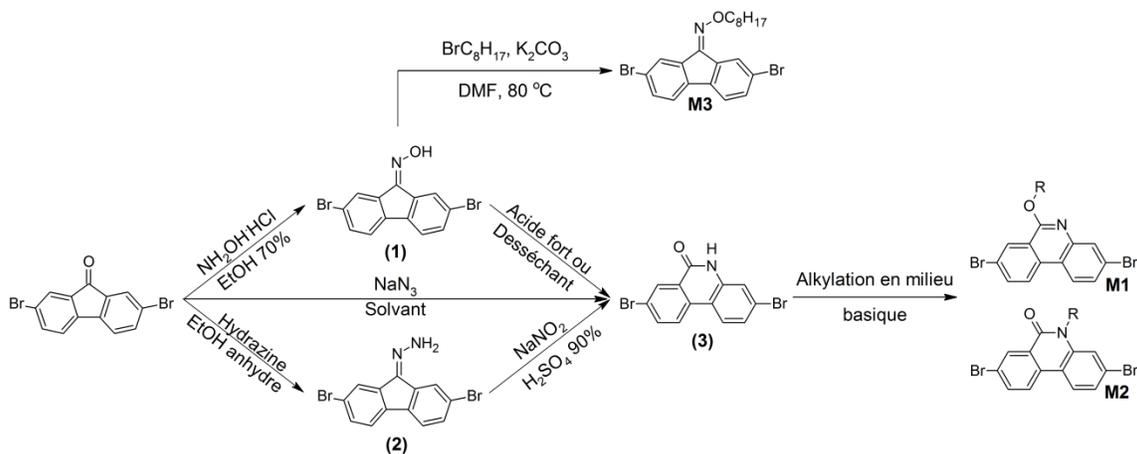


Figure 42: Schéma de synthèse des nouveaux monomères **M1-M3**

Synthèse du 3,8-dibromophénanthridin-6(5*H*)-one (**3**) à partir du 2,7-dibromo-9-fluorénone par réarrangement de Schmidt

La 2,7-dibromo-9-fluorénone (9,70 g; 28,7 mmol) est solubilisée dans l'acide sulfurique concentré à température ambiante dans un ballon à reflux de 1 L sous argon. L'azoture de sodium (2,80 g; 43,1 mmol) est ajouté en quatre portions sur une heure. Lorsque qu'il ne reste plus de produit de départ sur CCM, la solution est transvidée dans 1 L d'eau et agitée. Le solide beige résultant est filtré, lavé à l'eau et par la suite recristallisé dans 1 L d'acide acétique afin d'obtenir (**3**) sous la forme d'un solide beige. (7,91 g, 78%)^{50,54}

T_f: Dégradation au-delà de 315 °C. LC-MSTOF (*m/z*) [M+H]⁺ calculé pour C₁₃H₇NOBr₂: 351,8967; trouvé: 351,8956.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 11,91 (s, 1H); 8,46 (d, 1H, *J* = 8,6 Hz); 8,36 (d, 1H, *J* = 2,2 Hz); 8,34 (d, 1H, *J* = 8,6 Hz); 8,02 (dd, 1H, *J* = 8,6 et 2,2 Hz); 7,53 (d, 1H, *J* = 2,0 Hz); 7,43 (dd, 1H, *J* = 8,6 et 2,0 Hz).

¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 159,96; 138,15; 136,15; 133,13; 130,14; 127,65; 125,94; 125,82; 125,64; 123,15; 122,01; 118,85; 116,65.

Synthèse du 3,8-dibromo-6-(octyloxy)phénanthridine (**M1**) et du 3,8-dibromo-5-octylphénanthridin-6-one (**M2**)

Dans un ballon brûlé et purgé, **3** (2,88 g; 8,16 mmol) et le K₂CO₃ (2,82 g; 20,4 mmol) sont dissous dans le diméthylformamide (DMF) (83 mL; [0,07]) et chauffés à 80 °C. Une fois **3** solubilisé, le 1-bromooctane (1,73 g; 8,98 mmol) est ajouté goutte-à-goutte et la réaction est chauffée pendant 16 heures. Le mélange réactionnel est dilué avec de l'eau et est extrait avec de l'éther diéthylique. La phase organique est séchée sur MgSO₄, filtrée et évaporée. Une colonne chromatographique ayant comme éluant de départ hexanes/DCM (3:1) jusqu'à hexanes/DCM (1:1) est effectuée afin d'obtenir **M1** et **M2** séparément. Les deux composés sont recristallisés dans le méthanol chaud (**M1**: 1,29 g; 34%) (**M2**: 1,86 g; 49%)²⁷

3,8-dibromo-6-(octyloxy)phénanthridine (M1)

T_f: 75,8-76,9 °C. LC-MSTOF (*m/z*) [M+H]⁺ calculé pour C₂₁H₂₃NOBr₂: 464,0219; trouvé: 464,0199.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, δ): 8,46 (d, 1H, *J* = 2,1 Hz); 8,26 (d, 1H, *J* = 8,8 Hz); 8,17 (d, 1H, *J* = 8,8 Hz); 8,02 (d, 1H, *J* = 2,1 Hz); 7,87 (dd, 1H, *J* = 8,8 et 2,1 Hz); 7,55 (dd, 1H, *J* = 8,8 et 2,1 Hz); 4,58 (t, 2H, *J* = 6,7 Hz); 1,93 (m, 2H); 1,55 (m, 2H); 1,47-1,25 (m, 8H); 0,91 (t, 3H, *J* = 6,9 Hz).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, δ) : 158,45; 144,38; 134,26; 132,96; 130,39; 127,86; 127,65; 123,56; 123,26; 122,77; 121,54; 121,39; 120,57; 66,83; 31,87; 29,40; 29,27; 28,86; 26,23; 22,70; 14,15.

3,8-dibromo-5-octylphénanthridin-6-one (M2)

T_f: 133,4-134,8 °C. LC-MSTOF (*m/z*) [M+H]⁺ calculé pour C₂₁H₂₃NOBr₂: 464,0219; trouvé: 464,0188.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, δ): 8,65 (d, 1H, *J* = 2,2 Hz); 8,06 (m, 2H); 7,84 (dd, 1H, *J* = 8,7 et 2,4 Hz); 7,52 (d, 1H, *J* = 1,8 Hz); 7,42 (dd, 1H, *J* = 8,6 et 1,8 Hz); 4,31 (t, 2H, *J* = 7,8 Hz); 1,78 (m, 2H); 1,49 (m, 2H); 1,42-1,25 (m, 8H); 0,90 (t, 3H, *J* = 7,1 Hz).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , δ): 159,98; 138,08; 135,71; 131,70; 131,65; 126,80; 125,56; 124,71; 123,93; 123,34; 122,47; 118,17; 117,72; 43,07; 31,79; 29,26; 29,20; 27,23; 26,95; 22,65; 14,11.

Synthèse du 3,8-dibromo-6-(2-éthylhexyloxy)phénanthridine (**M1-b**) et du 3,8-dibromo-5-(2-éthylhexyl)phénanthridin-6-one (**M2-b**)

Dans un ballon brûlé et purgé, **3** (0,750 g; 2,12 mmol) et le K_2CO_3 (0,587 g; 4,25 mmol) sont dissous dans le diméthylformamide (DMF) (30 mL, [0,07]) et chauffés à 80 °C. Une fois **3** solubilisé, le 1-bromo-2-éthylhexyle (1,03 g; 5,31 mmol) est ajouté goutte-à-goutte et la réaction est chauffée 16 heures. La solution est diluée avec de l'eau et est extraite avec de l'éther diéthylique. La phase organique est lavée à l'eau puis séchée sur MgSO_4 avant d'être évaporée sur évaporateur rotatif. Une colonne chromatographique ayant comme éluant de départ hexanes jusqu'à hexanes/DCM (3:1) est effectuée afin d'obtenir **M1-b** et **M2-b**. **M1-b** est obtenu sous forme d'huile alors que **M2-b** est obtenu sous forme de solide blanc. (**M1-b**: 0,537 g; 54%) (**M2-b**: 0,372 g; 38%)

3,8-dibromo-6-(2-éthylhexyloxy)phénanthridine (**M1-b**)

LC-MSTOF (m/z) $[\text{M}+\text{H}]^+$ calculé pour $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NOBr}_2$: 463,01464; trouvé: 463,01437.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , δ): 8,44 (d, 1H, $J = 2,0$ Hz); 8,28 (dd, 1H, $J = 9,2$ et 2,0 Hz); 8,18 (dd, 1H, $J = 8,7$ et 2,0 Hz); 8,03 (d, 1H, $J = 1,8$ Hz); 7,88 (dd, 1H, $J = 8,7$ et 1,8 Hz); 7,56 (dd, 1H, $J = 8,7$ et 1,9 Hz); 4,55-4,47 (m, 2H); 1,90 (m, 2H); 1,65-1,30 (m, 8H); 1,01-0,90 (m, 6H).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , δ): 158,78; 144,55; 134,44; 133,16; 130,55; 127,97; 127,82; 123,77; 123,43; 122,95; 121,72; 121,64; 120,74; 69,24; 39,21; 30,97; 29,32; 24,38; 23,20; 14,27; 11,40.

3,8-dibromo-5-(2-éthylhexyl)phénanthridin-6-one (**M2-b**)

LC-MSTOF (m/z) $[\text{M}+\text{H}]^+$ calculé pour $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NOBr}_2$: 463,01464; trouvé: 463,01471.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , δ): 8,66 (d, 1H, $J = 2,2$ Hz); 8,05 (m, 2H); 7,83 (dd, 1H, $J = 8,7$ et 2,2 Hz); 7,55 (d, 1H, $J = 1,8$ Hz); 7,41 (dd, 1H, $J = 8,6$ et 1,9 Hz); 4,31 (m, 2H); 1,92 (m, 1H); 1,48-1,20 (m, 8H); 0,95-0,83 (m, 6H).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , δ): 160,77; 138,48; 135,87; 132,04; 131,85; 126,88; 125,66; 124,82; 123,88; 123,48; 122,64; 118,89; 117,89; 46,44; 37,64; 30,76; 28,88; 24,12; 23,19; 14,22; 10,92.

Synthèse du *N*-(2,7-dibromo-9*H*-fluoren-9-ylidene)hydroxylamine (**1**)

Le 2,7-dibromo-9*H*-fluoren-9-one (0,500 g; 1,48 mmol) et l'hydroxyle amine hydrochloride ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) (0,154 g; 2,22 mmol) sont placés dans un ballon de

250 mL. De l'éthanol 70% (74 mL; [0,2]) est ajouté et porté à reflux pour deux heures. Le mélange réactionnel est par la suite basifié avec une solution diluée de NaHCO₃ et le précipité est filtré avant d'être séché afin d'obtenir le composé **1** avec un rendement quantitatif. Le composé est utilisé sans purification.⁵¹

¹H NMR (400 MHz, DMSO, ppm) δ : 13,08 (br s, 1H); 8,40 (d, $J = 1,9$ Hz, 1H); 7,85 (d, $J = 18,6$ Hz, 1H); 7,83 (d, $J = 18,6$ Hz, 1H); 7,76 (d, $J = 1,8$ Hz, 1H); 7,70 (dd, $J = 8,1$ et $1,9$ Hz, 1H); 7,60 (dd, $J = 8,1$ et $1,9$ Hz, 1H).

¹³C NMR (125 MHz, DMSO, ppm) δ : 149,57; 138,65; 137,87; 137,47; 133,98; 132,91; 131,35; 131,11; 123,96; 123,24; 123,10; 121,86; 121,84.

Synthèse du 2,7-dibromo-6-(octyloxime)-fluorenone (**M3**) à partir de (**1**)

(**1**) (1,50 g; 4,25 mmol) est mis en solution dans le DMF (60 mL; [0,07]) avec le carbonate de potassium (1,18 g; 8,50 mmol). La solution jaune est chauffée et passe tranquillement au rouge. À 80 °C, le 1-bromooctane (1,84 mL; 2,05 g; 10,6 mmol) est ajouté goutte-à-goutte. La solution passe de rouge à jaune. Après 30 minutes, la réaction est terminée, confirmé par CCM. La solution est diluée avec de l'eau et extraite à l'éther diéthylique (3x) avant d'être lavée avec de l'eau (2x). La phase organique est séchée avec MgSO₄, filtrée et évaporée sous vide. Le brut réactionnel est purifié par colonne chromatographique avec de l'hexane comme éluant pour 2 équivalent de colonne. La polarité de l'éluant est par la suite augmentée avec le dichlorométhane à (1:3) DCM:hexane. Le produit désiré est d'une couleur jaune. Il est par la suite recristallisé dans un mélange d'éther et de méthanol afin de récupérer 1,81 g du produit désiré. (Rendement = 91%)

Tf: 49-53 °C. LC-MSTOF (m/z) [M+H]⁺ calculée pour C₂₁H₂₃NOBr₂: 463,0146; trouvée: 463,0158.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, δ): 8,39 (dd, 1H, $J = 1,9$ et $0,5$ Hz); 7,89 (dd, 1H, $J = 1,8$ et $0,5$ Hz); 7,55 (dd, 1H, $J = 8,1$ et $1,9$ Hz); 7,50-7,45 (m, 2H); 7,43 (dd, 1H, $J = 8,1$ et $0,5$ Hz); 4,42 (t, 2H, $J = 6,8$ Hz); 1,86 (m, 2H); 1,52-1,25 (m, 10H); 0,90 (t, 3H, $J = 7,0$ Hz).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, δ): 149,64; 138,93; 137,83; 137,18; 133,56; 132,51; 131,90; 131,64; 124,80; 122,01; 121,97; 121,19; 121,05; 76,63; 31,82; 29,39; 29,27; 29,24; 25,94; 22,69; 14,14.

Synthèse du 3,8-bis(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-6-(octyloxy)phénanthridine (**M1***)

Mettre dans un ballon brûlé et purgé le composé **M1** (0,500 g; 1,07 mmol), le bis(pinacolato)diboron (0,650 g; 2,56 mmol), PdCl₂(dppf) (0,047 g; 0,06 mmol) ainsi que l'acétate de potassium (0,680 g; 6,40 mmol). Ajouter le 1,4-dioxane anhydre (8 mL; [0,13]) et chauffer la réaction à 80 °C. Après 16 heures, le composé est extrait au chloroforme et lavé à l'eau. La phase organique est séchée à l'aide de Na₂SO₄, filtrée et évaporée sous vide. Le composé est par la suite

recristallisé dans l'acétonitrile (environ 10 mL par 100 mg) afin d'isoler M1* sous forme d'aiguilles blanches. (0,530 g; 88%)²⁷

Tf: 209-210 °C. LC-MSTOF (*m/z*) [M+H]⁺ calculé pour C₃₃H₄₇B₂NO₅: 560,3713; trouvé: 560,3718.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, δ): 8,81 (s, 1H); 8,51 (d, 1H, *J* = 8,3 Hz); 8,42 (d, 1H, *J* = 8,2 Hz); 8,37 (s, 1H); 8,19 (m, 1H); 7,85 (d, 1H, *J* = 8,0 Hz); 4,63 (m, 2H); 1,96 (m, 2H); 1,65-1,25 (m, 34H); 0,89 (t, 3H, *J* = 6,8 Hz).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, δ): 159,06; 143,17; 136,58; 136,09; 135,11; 132,29; 129,49; 124,48; 121,72; 121,31; 120,01; 84,14; 83,93; 31,84; 29,43; 29,30; 28,98; 26,21; 24,95; 24,93; 22,70; 14,15.

Synthèse du 3,8-bis(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5-octylphénanthridin-6-one (M2)*

Mettre dans un ballon brûlé et purgé le composé **M2** (0,500 g; 1,07 mmol), le bis(pinacolato)diboron (0,650 g; 2,56 mmol), PdCl₂(dppf) (0,0470 g; 0,06 mmol) ainsi que l'acétate de potassium (0,680 g; 6,4 mmol). Ajouter le 1,4-dioxane anhydre (8 mL; [0,13]) et chauffer la réaction à 80 °C. Après 16h, le solvant est évaporé sous vide et une colonne chromatographique sur silice est effectuée avec hexanes/acétate d'éthyle (1:3) comme éluant afin d'isoler le produit **M2*** sous forme de poudre blanche. (0,300 g; 60%)²⁷

Tf: 117-122 °C. LC-MSTOF (*m/z*) [M+H]⁺ calculée pour C₃₃H₄₇B₂NO₅: 560,3713; trouvée: 560,3681.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, δ): 9,02 (m, 1H); 8,29 (m, 2H); 8,12 (dd, 1H, *J* = 8,0 et 1,04 Hz); 7,84 (s, 1H); 7,69 (dd, 1H, *J* = 7,9 et 1,0 Hz); 4,45 (t, 2H, *J* = 7,7 Hz); 1,81 (quin, 2H, *J* = 7,6 Hz); 1,50 (m, 2H); 1,47-1,17 (m, 32H); 0,87 (t, 3H, *J* = 7,6 Hz).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, δ): 161,31; 137,72; 136,93; 136,19; 135,45; 128,00; 125,23; 122,96; 121,70; 121,47; 121,03; 84,17; 84,09; 83,50; 42,36; 31,82; 29,27; 29,23; 27,44; 26,93; 25,02; 24,91; 22,64; 14,12.

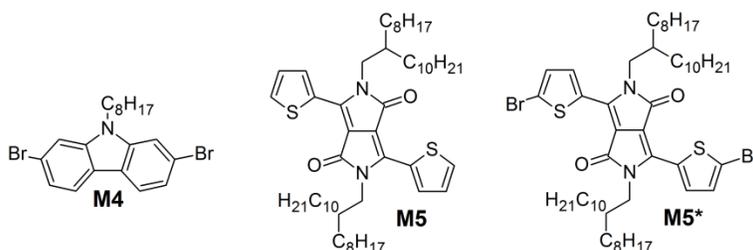


Figure 43: Comonomères synthétisés rapportés dans la littérature

Synthèse du 2,7-dibromo-9-octylcarbazole (**M4**)

Le 2,7-dibromo-9-H-carbazole (2,00 g; 6,15 mmol), le KOH (1,04 g, 18,5 mmol), sont ajoutés au diméthylsulfoxyde (DMSO) (30 mL, [0,21]). Une fois solubilisés, le 1-bromooctane (1,78 g; 9,23 mmol) est ajouté goutte-à-goutte à température ambiante. La réaction est agitée pendant 16 heures à température ambiante. Le mélange réactionnel est dilué avec de l'eau, extrait à l'hexane et la phase organique est séchée sur MgSO₄ et évaporée sous vide. Le produit désiré est purifié sur colonne avec de l'hexane comme éluant puis est recristallisé avec un système MeOH/Et₂O afin de récupérer un solide blanc.⁸⁹ (1,85 g; 69%)

Synthèse du 3,6-bis(thiophen-2-yl)-2,5-bis(2-octyldodecyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (**M5**)

Dans un bicol, le 3,6-dithièn-2-yl-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (5,00 g; 16,7 mmol) et du K₂CO₃ (5,76 g; 41,6 mmol) anhydre sont mis dans un ballon brûlé et purgé. Le diméthylformamide (170 mL; [0,1]) est ajouté et la solution est chauffée jusqu'à 120 °C jusqu'à solubilisation du DPP. Une fois solubilisé, la température est descendue à 80 °C et le 1-bromo-2-octyldodécane (15,1 g; 41,6 mmol) est ajouté goutte-à-goutte. La réaction est chauffée 16 heures avant de verser la réaction dans 500 mL d'eau et laisser agiter 15 minutes. La phase aqueuse est extraite à l'éther diéthylique avant de sécher la phase organique sur MgSO₄ et évaporer le solvant sous vide. Une fois le solvant évaporé, le solide est solubilisé dans le 1,4-dioxane (120 mL) et 2 pipettes de HCl concentré sont ajoutés avant d'être et porté à ébullition. Suivre la réaction par chromatographie couche mince jusqu'à la disparition du composé O-alkyle. Une fois terminé, le produit est lavé à l'eau, la phase organique est séchée avant d'être évaporée sous vide. Le second brut est alors purifié par chromatographie avec chloroforme: hexane (1:1) comme éluant. Le solide mauve obtenu est par la suite recristallisé deux fois dans l'acétone à chaud.¹² (5,02 g; 35%)

Synthèse du 3,6-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,5-bis(2-octyldodecyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (**M5***)

Le composé **M5*** est synthétisé selon les procédures établies dans la littérature.¹²

Synthèses alternatives de la 3,8-dibromo-5*H*-phénanthridin-6-one

Synthèse de **(3)** à partir de la 2,7-dibromofluorénone par un réarrangement de Schmidt

Dans un bicol de 250 mL, mettre l'acide trichloroacétique (169 g) et l'acide sulfurique (4,5 mL) et porter le mélange à 100 °C. Ajouter la 2,7-dibromofluorénone (5,88 g; 17,4 mmol). Ajouter l'azoture de sodium (2,40 g; 36,9 mmol) en portion sur 8 heures et laisser la réaction à 100 °C pendant 16 heures. À la fin de la réaction, le mélange réactionnel est précipité dans de l'eau glacée. Le produit beige en suspension est filtré et lavé à l'eau. Le produit est trituré dans l'acétone afin d'éliminer le produit de départ et filtrer. Le solide beige est par la suite séché afin d'obtenir le produit désiré. (Rendement = 82%)⁵⁷

Synthèse du 3,8-dibromophénanthridin-6(5*H*)-one **(3)** à partir de **(1)** par un réarrangement de Beckmann

Le composé **1**, le solvant et l'additif, si indiqué, sont placés dans un ballon. Le mélange réactionnel est chauffé à la température indiquée pendant le temps indiqué. Le mélange réactionnel est alors précipité dans l'eau glaciale, filtré et rincé à l'eau. Un produit gris-beige est attendu. Les conditions expérimentales sont décrites dans le Tableau 1 : Conditions expérimentales pour le réarrangement de Beckmann.⁵¹

Synthèse du 3,8-dibromophénanthridin-6(5*H*)-one **(3)** à partir de la 2,7-dibromo-9*H*-fluorén-9-one par réarrangement de Beckmann catalysé avec un acide de Lewis

La 2,7-dibromo-9-fluorénone (0,500 g; 1,48 mmol) est placée dans un tube micro-onde de 20 mL avec l'hydroxylamine hydrochloride (NH₂OH•HCl) (0,154 g; 2,22 mmol) et le chlorure ferrique hexahydrate (FeCl₃•6H₂O) (0,0400 g; 0,148 mmol). Le mélange réactionnel jaune est chauffé à 130 °C pendant trois heures avant d'être précipité dans l'eau glaciale. Le solide jaune en suspension est filtré, séché et une RMN ¹H confirme la présence du produit de départ.⁶⁸ (Rendement = 0%)

Synthèse du 3,8-dibromophénanthridin-6(5*H*)-one **(3)** à partir de la 2,7-dibromo-9*H*-fluorén-9-one par réarrangement de Beckmann catalysé avec un acide de Lewis

La 2,7-dibromo-9-fluorénone (0,500 g; 1,48 mmol) est placé dans ballon de 25 mL muni d'un réfrigérant sous argon avec l'hydroxylamine hydrochloride (0,154 g; 2,22 mmol), le chlorure ferrique hexahydrate (0,0400 g; 0,148 mmol) et le toluène anhydre (7,4 mL; [0,2]). Le mélange réactionnel jaune est chauffé à 130 °C pendant trois heures. La solution biphasique passe de jaune à brun avant de n'avoir qu'une seule phase. La solution est jetée dans l'eau afin de faire précipité le produit désiré sous agitation vigoureuse. Le solide jaune en suspension est filtré, séché et une RMN ¹H confirme la présence du produit de départ.⁶⁸ (Rendement = 0%)

Synthèse du 3,8-dibromophénanthridin-6(5*H*)-one (**3**) à partir de la 2,7-dibromo-9*H*-fluorén-9-one par réarrangement de Beckmann catalysé avec un acide de Lewis

La 2,7-dibromo-9-fluorénone (0,250 g; 0,740 mmol) est placée dans un tube micro-onde sous argon avec l'hydroxylamine hydrochloride (0,770 g; 1,11 mmol), le chlorure ferrique hexahydrate (0,0200 g; 0,0740 mmol) et le toluène anhydre (3,7 mL; [0,2]). Le mélange réactionnel jaune est chauffé à 130 °C pendant trois heures. La solution passe de jaune à orange. Le mélange réactionnel est jeté dans l'eau afin de faire précipiter le produit désiré sous agitation vigoureuse. Le solide jaune en suspension est filtré, séché et une CCM confirme la présence du produit de départ.⁶⁸ (Rendement = 0%)

Synthèse de (**2**) à partir de la 2,7-dibromofluorénone

Mettre dans un ballon brûlé la 2,7-dibromofluorénone (2,00 g; 5,92 mmol), l'hydrazine monohydrate (17,2 mL; excès) et l'éthanol anhydre (29 mL; [0,2]). Porter le mélange réactionnel à reflux pendant 1h30. Par la suite, mettre le mélange réactionnel à froid afin de laisser cristalliser le produit désiré et filtrer. Un produit orange est obtenu. Le composé ne peut être caractérisé par RMN vu son insolubilité dans les solvants deutérés disponibles au laboratoire.⁵⁸ (Rendement = 78%)

Synthèse de (**3**) via la diazotation de l'hydrazone (**2**)

Dans un ballon de 250 mL, mettre l'acide sulfurique 90% (25 mL; [0,2]) et déposer dans un bain de glace jusqu'à ce que la température se rapproche de 0 °C. Une fois atteinte, le NaNO₂ (0,953 g; 13,8 mmol) est ajouté par portion afin que la température ne dépasse 5 °C. Le composé **2** (1,62 g; 4,60 mmol) est alors ajouté par portion en maintenant la température sous 10 °C. Laisser agiter 15 minutes. Entre-temps, une solution d'ammoniaque dans de la glace est préparée. Transvider lentement la solution d'ammoniaque. Laisser refroidir et filtrer. Deux produits sont présents, un beige et un orange. La coloration orange semble être le produit de départ, alors que le beige est la phénanthridinone, confirmé par RMN ¹H.⁵⁸ (Rendement ± 60%)

Modulation du ratio de N-alkylation vs O-alkylation

Dans un ballon brûlé et purgé, **3** (0,250 g; 0,710 mmol) et la base (1,42 mmol) sont mis en solution dans le solvant (10 mL; [0,07]) et chauffés à la température indiquée. Une fois la température atteinte, la chaîne alcane (2,12 mmol) est ajoutée goutte-à-goutte et la réaction est chauffée 16 heures. La solution est diluée avec de l'eau et est extraite avec l'éther diéthylique. Afin de déterminer le ratio N/O, un RMN du brut isolé est effectué. Le ratio est déterminé en fonction du

pourcentage relatif des pics à 4,31 ppm (N-alkyle) et à 4,58 (O-alkyle). Pour voir toutes les conditions, voir Tableau 2.

Résultats de diffraction des Rayon-X du monomère M3

Tableau 19: Longueurs de liaison du monomère **M3** déterminées par DRX

Atome	Atome	Longueur (Å)	Atome	Atome	Longueur (Å)
Br1	C4	1.903(3)	N1A	C1A	1.284(10)
Br2	C11	1.906(3)	O1A	C14A	1.48(2)
N1	O1	1.390(3)	C1A	C2A	1.454(16)
N1	C1	1.289(4)	C1A	C13A	1.441(16)
O1	C14	1.446(3)	C2A	C3A	1.356(16)
C1	C2	1.481(4)	C2A	C7A	1.432(16)
C1	C13	1.478(4)	C3A	C4A	1.375(16)
C2	C3	1.382(4)	C4A	C5A	1.399(17)
C2	C7	1.412(4)	C5A	C6A	1.387(17)
C3	C4	1.393(4)	C6A	C7A	1.373(16)
C4	C5	1.389(4)	C7A	C8A	1.455(16)
C5	C6	1.387(4)	C8A	C9A	1.384(17)
C6	C7	1.385(4)	C8A	C13A	1.430(16)
C7	C8	1.467(4)	C9A	C10A	1.391(17)
C8	C9	1.390(4)	C10A	C11A	1.381(17)
C8	C13	1.416(4)	C11A	C12A	1.359(17)
C9	C10	1.385(4)	C12A	C13A	1.379(16)
C10	C11	1.391(4)	C14A	C15	1.547(10)
C11	C12	1.384(4)	C15	C16	1.526(3)
C12	C13	1.392(4)	C16	C17	1.524(3)
C14	C15	1.521(4)	C17	C18	1.527(3)
Br1A	C4A	1.903(9)	C18	C19	1.522(3)
Br2A	C11A	1.906(9)	C19	C20	1.528(3)
N1A	O1A	1.387(9)	C20	C21	1.526(4)

Tableau 20: Angles de liaison du monomère **M3** déterminés par DRX

Atome	Atome	Atome	Angle (°)	Atome	Atome	Atome	Angle (°)
C1	N1	O1	112,7(2)	C13A	C1A	C2A	109,9(13)
N1	O1	C14	107,6(2)	C3A	C2A	C1A	133,9(18)
N1	C1	C2	119,5(3)	C3A	C2A	C7A	119,8(17)
N1	C1	C13	134,3(3)	C7A	C2A	C1A	106,0(14)
C13	C1	C2	106,2(2)	C2A	C3A	C4A	119,5(16)
C3	C2	C1	129,9(3)	C3A	C4A	Br1A	123,6(14)
C3	C2	C7	121,4(3)	C3A	C4A	C5A	122,1(15)
C7	C2	C1	108,7(2)	C5A	C4A	Br1A	114,3(17)
C2	C3	C4	116,8(3)	C6A	C5A	C4A	118,0(19)
C3	C4	Br1	118,8(2)	C7A	C6A	C5A	121(2)
C5	C4	Br1	118,5(2)	C2A	C7A	C8A	108,7(15)
C5	C4	C3	122,7(3)	C6A	C7A	C2A	119,5(17)
C6	C5	C4	119,9(3)	C6A	C7A	C8A	131,8(18)
C7	C6	C5	118,7(3)	C9A	C8A	C7A	130,2(19)
C2	C7	C8	108,0(3)	C9A	C8A	C13A	120,6(17)
C6	C7	C2	120,5(3)	C13A	C8A	C7A	108,4(15)
C6	C7	C8	131,5(3)	C8A	C9A	C10A	119(2)
C9	C8	C7	130,7(3)	C11A	C10A	C9A	117,6(19)
C9	C8	C13	120,2(3)	C10A	C11A	Br2A	119,0(18)
C13	C8	C7	109,1(3)	C12A	C11A	Br2A	115,2(14)
C10	C9	C8	119,1(3)	C12A	C11A	C10A	125,7(15)
C9	C10	C11	119,6(3)	C11A	C12A	C13A	116,9(16)
C10	C11	Br2	118,1(2)	C8A	C13A	C1A	106,5(14)
C12	C11	Br2	118,7(2)	C12A	C13A	C1A	133,7(18)
C12	C11	C10	123,1(3)	C12A	C13A	C8A	119,7(16)
C11	C12	C13	117,0(3)	O1A	C14A	C15	116,5(12)
C8	C13	C1	107,9(3)	C14	C15	C16	112,9(2)
C12	C13	C1	131,2(3)	C16	C15	C14A	105,8(7)
C12	C13	C8	121,0(3)	C17	C16	C15	113,3(2)
O1	C14	C15	111,9(2)	C16	C17	C18	113,74(19)
C1A	N1A	O1A	114,7(16)	C19	C18	C17	113,44(19)
N1A	O1A	C14A	107,3(13)	C18	C19	C20	114,02(19)
N1A	C1A	C2A	129,2(17)	C21	C20	C19	113,1(2)
N1A	C1A	C13A	120,6(16)				

Annexe 2: Synthèse des polymères

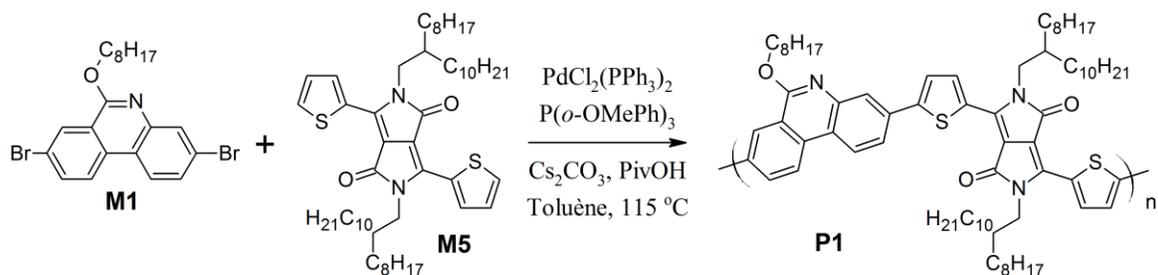


Figure 44: Schéma de synthèse du polymère **P1**

Synthèse optimale du polymère **P1**

Dans un tube micro-onde de 10 mL est ajouté le 3,8-dibromo-6-(octyloxy)phenanthridine (**M1**) (46,5 mg; 0,1 mmol), le 2,5-bis(2-octyldodécyl)-3,6-di(thièn-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (**M5**) (86,1 mg; 0,1 mmol), le bis(triphénylphosphine)dichloropalladium(II) (3,5 mg; 0,005 mmol), la tris(*o*-méthoxyphényle)phosphine (3,5 mg; 0,01 mmol), l'acide pivalique (10,2 mg; 0,1 mmol) et le carbonate de césium (97,7 mg; 0,3 mmol). Le tube est scellé et purgé sous vide et rempli d'argon. 2 mL ([0,05]) de toluène dégazé sont ajoutés et le mélange réactionnel est agité à $115\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 heures, soit jusqu'à ce que le mélange réactionnel gélifie. Le polymère est solubilisé dans 3 mL de *o*-dichlorobenzène (*o*DCB) et agité pendant 10 minutes. Le polymère est ensuite précipité dans 10% v/v d'eau dans le méthanol, filtré sur un filtre en nylon de $0,45\text{ }\mu\text{m}$ avant d'être lavé par extraction au Soxhlet avec l'acétone, l'hexane, et le chloroforme avant d'être solubilisé dans l'*o*DCB. La fraction *o*DCB est ensuite réduite à 5-10 mL et précipitée dans le méthanol, filtrée sur un filtre en nylon de $0,45\text{ }\mu\text{m}$ et séchée sous vide afin de récupérer le polymère de couleur vert foncé avec un reflet mauve. (Rendement 63%)²⁷

$M_n = 43\text{ kDa}$; $M_w = 172\text{ kDa}$; $\text{PDI} = 4,0$; $\lambda_{\text{max}} = 706\text{ nm}$.

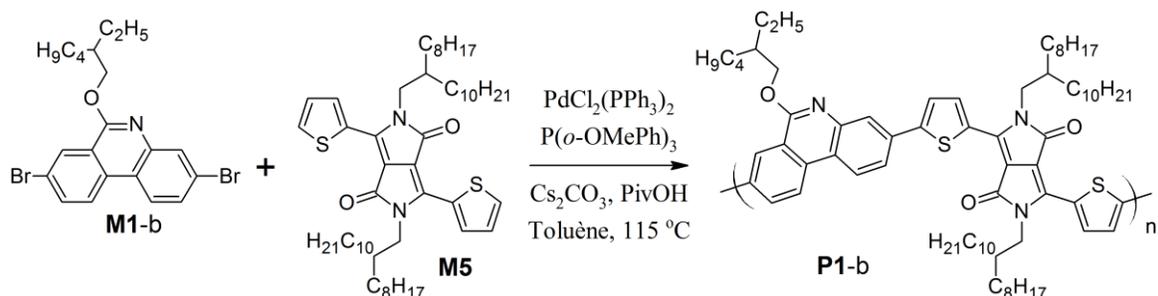


Figure 45: Schéma de synthèse du polymère **P1-b**

Synthèse optimale du polymère **P1-b**

Dans un tube micro-onde de 10 mL est ajouté le 3,8-dibromo-6-(*n*-éthylhexyloxy)phénanthridine (**M1-b**) (46,5 mg; 0,1 mmol), le 2,5-bis(2-octyldodécyl)-3,6-di(thiën-2-yl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dione (**M5**) (86,1 mg; 0,1 mmol), le bis(triphénylphosphine)dichloropalladium(II) (3,5mg; 0,005 mmol), la tris(*o*-méthoxyphényle)phosphine (3,5 mg; 0,01 mmol), l'acide pivalique (10,2 mg, 0,1 mmol) et le carbonate de césium (97,7 mg; 0,3 mmol). Le tube est scellé et purgé sous vide et rempli d'argon. 2 mL ([0,05]) de toluène dégazé sont ajoutés et le mélange réactionnel est agité à 115 °C pendant 2 heures, soit jusqu'à ce que le mélange réactionnel gélifie. Le polymère est solubilisé dans 3 mL de *o*-dichlorobenzène (*o*DCB) et agité pendant 10 minutes. Le polymère est ensuite précipité dans 10% v/v d'eau dans le méthanol, filtré sur un filtre en nylon de 0,45 µm avant d'être lavé par extraction au Soxhlet avec l'acétone, l'hexane, et le dichlorométhane avant d'être solubilisé dans le chloroforme. La fraction chloroforme est ensuite réduite à 5-10 mL et précipitée dans le méthanol, filtrée sur un filtre en nylon de 0,45 µm et séchée sous vide afin de récupérer le polymère de couleur vert foncé avec un reflet mauve. (Rendement 30%)

$M_n = 35$ kDa; $M_w = 151$ kDa; PDI = 4,3; $\lambda_{max} = 708$ nm.

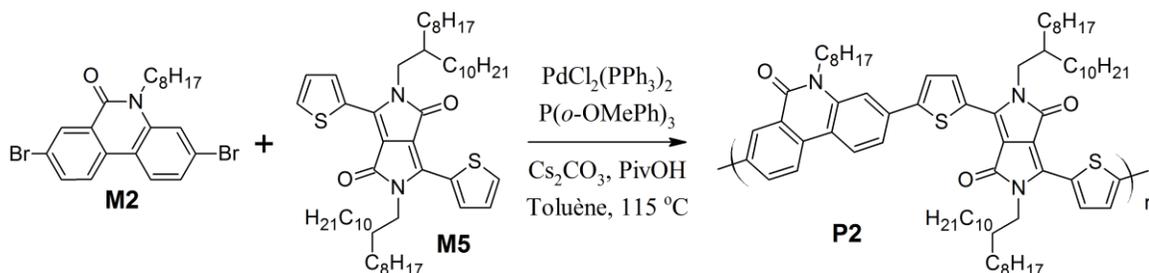


Figure 46: Schéma de synthèse du polymère **P2**

Synthèse optimale du polymère **P2**

Dans un tube micro-onde de 10 mL est ajouté le 3,8-dibromo-5-octylphénanthridin-6-one (**M2**) (46,5 mg; 0,1 mmol), le 2,5-bis(2-octyldodécyl)-3,6-di(thiën-2-yl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dione (**M5**) (86,1 mg; 0,1 mmol), le bis(triphénylphosphine)dichloropalladium(II) (3,5mg; 0,005 mmol), la tris(*o*-méthoxyphényle)phosphine (3,5 mg, 0,01 mmol), l'acide pivalique (10,2 mg; 0,1 mmol) et le carbonate de césium (97,7 mg; 0,3 mmol). Le tube est scellé et purgé sous vide et rempli d'argon. 2 mL ([0,05]) de toluène dégazé sont ajoutés et le mélange réactionnel est agité à 115 °C pendant 3 heures, soit jusqu'à ce que le mélange réactionnel gélifie. Le polymère est précipité dans 10% v/v d'eau dans le méthanol, filtré sur un filtre en nylon de 0,45 µm avant d'être lavé par extraction au Soxhlet avec l'acétone, l'hexane, et le chloroforme. La fraction chloroforme est

ensuite réduite à 5-10 mL et précipitée dans le méthanol, filtrée sur un filtre en nylon de 0,45 μm et séchée sous vide afin de récupérer le polymère de couleur vert foncé avec un reflet mauve. (Rendement = 63%)²⁷

$M_n = 60 \text{ kDa}$; $M_w = 240 \text{ kDa}$; $\text{PDI} = 4,0$; $\lambda_{\text{max}} = 713 \text{ nm}$.

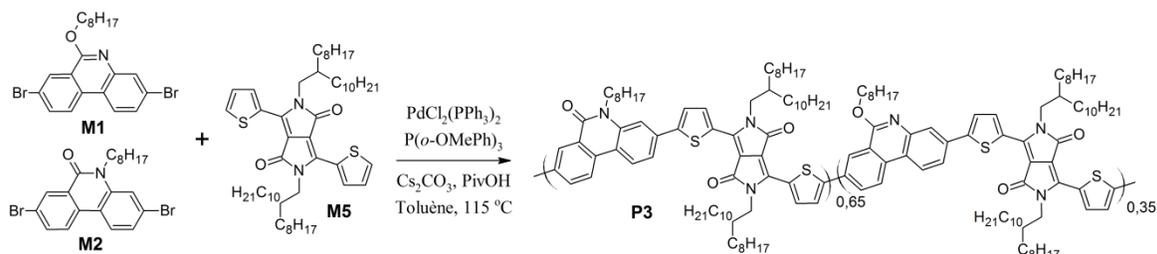


Figure 47: Schéma de synthèse du polymère **P3**

Synthèse optimale du polymère P3

Dans un tube micro-onde de 20 mL est ajouté le 3,8-dibromo-5-octylphénanthridin-6-one (**M2**) (151,2 mg; 0,325 mmol; 0,65 éq), le 3,8-dibromo-6-(octyloxy)phénanthridine (**M1**) (81,4 mg; 0,175 mmol; 0,35 éq), le 2,5-bis(2-octyldodécyl)-3,6-di(thiën-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (**M5**) (430,7 mg; 0,5 mmol; 1 éq), le bis(triphénylephosphine)dichloropalladium(II) (17,5 mg; 0,025 mmol), la tris(*o*-méthoxyphényle)phosphine (17,6 mg; 0,05 mmol), l'acide pivalique (51,1 mg; 0,5 mmol) et le Cs₂CO₃ (488,7 mg; 1,5 mmol). Le tube est scellé et purgé sous vide et rempli d'argon. 10 mL ([0,05]) de toluène dégazé sont ajoutés et le mélange réactionnel est agité à 115 °C pendant 4 heures, soit jusqu'à ce que le mélange réactionnel gélifie. Le polymère est précipité dans 10% v/v d'eau dans la méthanol, filtré sur un filtre en nylon de 0,45 μm avant d'être lavé par extraction au Soxhlet avec l'acétone, l'hexane, le dichlorométhane et le chloroforme. La fraction chloroforme est ensuite réduite à 10-20 mL et précipitée dans le méthanol, filtrée sur un filtre en nylon de 0,45 μm et séchée sous vide afin de récupérer le polymère de couleur vert foncé avec un reflet mauve. (Rendement = 58%)²⁷

$M_n = 63 \text{ kDa}$; $M_w = 240 \text{ kDa}$; $\text{PDI} = 3,8$; $\lambda_{\text{max}} = 710 \text{ nm}$.

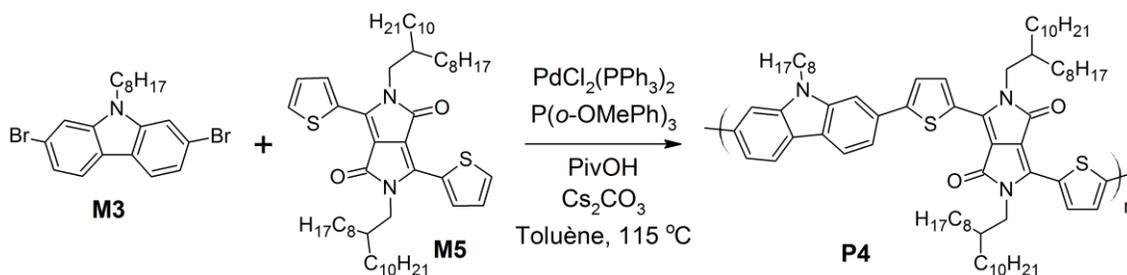


Figure 48: Schéma de synthèse du polymère **P4**

Synthèse optimale du polymère P4

Dans un tube micro-onde de 10 mL est ajouté le 2,7-dibromo-9-octylcarbazole (**M4**) (43,7 mg; 0,1 mmol), le 2,5-bis(2-octyldodécyl)-3,6-di(thiën-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (**M5**) (86,1 mg; 0,1 mmol), le $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (3,5 mg; 0,005 mmol), la tris(*o*-méthoxyphényle)phosphine (3,5 mg; 0,01mmol), l'acide pivalique (10,2 mg; 0,1 mmol) et le carbonate de césium (97,7 mg; 0,3 mmol). Le tube est scellé et purgé sous vide et rempli d'argon. 2 mL ([0,05]) de toluène dégazé sont ajoutés et le mélange réactionnel est agité à 115 °C pendant 5h30, soit jusqu'à ce que le mélange réactionnel gélifie. Le polymère est ensuite solubilisé dans l'*o*-dichlorobenzène avant d'être précipité dans 10% v/v d'eau dans le méthanol. Le polymère est filtré dans une cartouche à extraction. Il est nettoyé par extraction au Soxhlet avec le méthanol, l'acétone, l'hexane et est solubilisé dans le chloroforme. La fraction chloroforme est évaporée jusqu'à 5-10 mL et est précipitée dans le méthanol et séchée sous vide afin de récupérer le polymère de couleur noir avec reflet mauve désiré. (Rendement = 76%)

$M_n = 33$ kDa; $M_w = 125$ kDa; PDI = 3,8; $\lambda_{\text{max}} = 713$ nm.

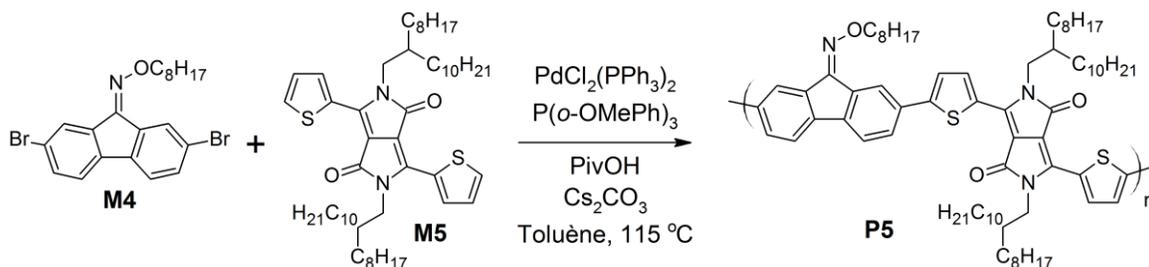


Figure 49: Schéma de synthèse du polymère **P5**

Synthèse optimale du polymère P5

Dans un tube micro-onde de 20 mL est ajouté le 2,7-dibromo-6-(octyloxime)-fluorénone (**M4**) (465,2 mg; 1 mmol), le 2,5-bis(2-octyldodécyl)-3,6-di(thiën-2-

yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (**M5**) (861,4 mg; 1 mmol), le PdCl₂(PPh₃)₂ (35,1 mg; 0,05 mmol), la tris(*o*-méthoxyphényle)phosphine (35,2 mg; 0,1 mmol), l'acide pivalique (102,1 mg; 1 mmol) et le carbonate de césium (977,8 mg; 3 mmol). Le tube est scellé et purgé sous vide et rempli d'argon. 5 mL ([0,2]) de toluène dégazé sont ajoutés et le mélange réactionnel est agité 45 minutes à température ambiante avant d'être chauffé à 115 °C pour 75 minutes. Une fois la solution gélifiée, la réaction est arrêtée et le polymère est solubilisé dans 8 mL d'*o*-dichlorobenzène avant d'être précipité dans 10% v/v d'eau dans le méthanol. Le polymère est filtré dans une cartouche à extraction. Il est nettoyé par extraction au Soxhlet avec le méthanol, l'acétone, l'hexane et est solubilisé dans le chloroforme. La fraction chloroforme est évaporée jusqu'à 5-10 mL et est précipitée dans le méthanol, filtrée sur un filtre de 0,45 µm et séchée sous vide afin de récupérer le polymère de couleur vert foncé avec reflet mauve désiré. (Rendement = 36%)

$M_n = 79$ kDa; $M_w = 198$ kDa ; PDI = 2,5 ; $\lambda_{max} = 724$ nm

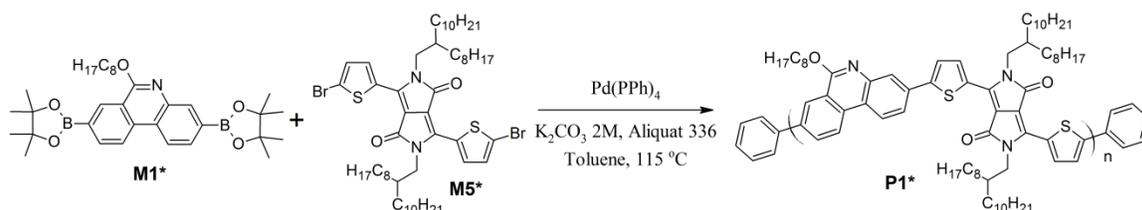


Figure 50: Schéma de synthèse du polymère **P1*** par couplage croisé de Suzuki

Synthèse optimale du polymère P1 par couplage croisée de Suzuki*

Dans un tube micro-onde de 10 mL est ajouté le 3,8-bis(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-6-(octyloxy)phénanthridine (**M1***) (139,8 mg; 0,25 mmol), le 3,6-bis(5-bromothiényl)-2,5-bis(2-octyldodécyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (**M5***) (254,8 mg; 0,25 mmol), le tétrakis(triphénylphosphine)palladium(0) (11,6 mg; 0,01 mmol) et l'aliquat 336 (1 goutte). Le tube est scellé, purgé sous vide et rempli d'argon. 5 mL ([0,05]) de toluène dégazé et 0,5 mL d'une solution 2M K₂CO₃ dans l'eau (4 éq) sont ajoutés et la réaction est agitée vigoureusement pendant une heure dans un bain d'huile à 115 °C. Le polymère est "end-capped" avec 0,1 g acide phénylboronique dans 0,1 mL de toluène et est agité pendant 45 minutes avant d'être "end-capped" avec 0,1 mL de bromobenzène. Après une heure, la réaction est refroidie à la température ambiante et est précipitée dans 10% v/v d'eau dans le méthanol. La suspension est filtrée sur un filtre de nylon 0,45 µm, lavée avec l'acétone, l'hexane et le chloroforme, avant d'être solubilisée dans l'OCDB par extraction au Soxhlet. La fraction *o*DCB est ensuite évaporée sous vide jusqu'à 5-10 mL et est précipitée dans le méthanol puis filtrée sur un filtre de nylon 0,45 µm avant d'être séchée sous vide afin d'obtenir un solide de couleur vert foncé. (Rendement = 67%)²⁷

$M_n = 130$ kDa; $M_w = 260$ kDa; PDI = 2,0; $\lambda_{max} = 703$ nm.

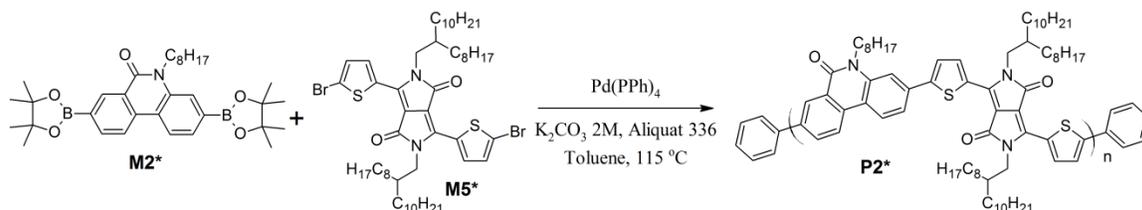


Figure 51: Schéma de synthèse du polymère **P2*** par couplage croisé de Suzuki

Synthèse optimale du polymère P2 par couplage croisée de Suzuki*

Dans un tube micro-onde de 10 mL est ajouté le 3,8-bis(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5-octylphénanthridin-6-one (**M2***) (100,0 mg; 0,179 mmol), le 3,6-bis(5-bromothiényl)-2,5-bis(2-octyldodécyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (**M5***) (182,2 mg; 0,179 mmol, 1 éq), le tétrakis(triphénylphosphine)Palladium(0) (8,3 mg; 0,007 mmol) et l'aliquat 336 (1 goutte). Le tube est scellé, purgé sous vide et rempli d'argon. 3,6 mL ([0,05]) de toluène dégazé et 0,36 mL d'une solution 2M K_2CO_3 dans l'eau (4 éq) sont ajoutés et la réaction est agitée vigoureusement pendant deux heures dans un bain d'huile à 115 °C. Le polymère est "end-capped" avec 0,1 g acide phénylboronique dans 0,1 mL de toluène et est agité pendant 45 minutes avant d'être "end-capped" avec 0,1 mL de bromobenzène. Après une heure, la réaction est refroidie à la température ambiante et est précipitée dans 10% v/v d'eau dans le méthanol. La suspension est filtrée sur un filtre de nylon 0,45 μm , lavée avec l'acétone, l'hexane et le dichlorométhane, avant d'être solubilisé dans le chloroforme par extraction au Soxhlet. La fraction chloroforme est ensuite évaporée sous vide jusqu'à 5-10 mL et est précipitée dans le méthanol puis filtrée sur un filtre de nylon 0,45 μm avant d'être séchée sous vide afin d'obtenir un solide de couleur vert foncé. (Rendement = 41%)²⁷

$M_n = 77$ kDa; $M_w = 231$ kDa; PDI = 3,0; $\lambda_{max} = 709$ nm.

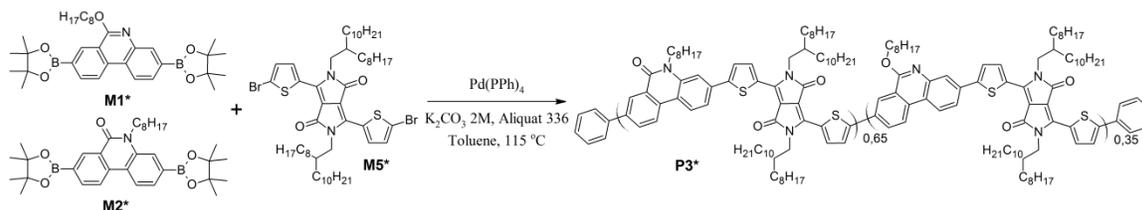


Figure 52: Schéma de synthèse du polymère **P3*** par couplage croisé de Suzuki

Synthèse optimale du polymère P3 par couplage croisée de Suzuki*

Dans un tube micro-onde de 20 mL est ajouté le 3,8-bis(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5-octylphénanthridin-6-one (**M2***) (65,0 mg; 0,116 mmol; 0,65 éq), le 3,8-bis(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-6-(octyloxy)phénanthridine (**M1***) (35 mg; 0,062 mmol; 0,35 éq), le 3,6-bis(5-bromothièn-2-yl)-2,5-bis(2-octyldodécyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (**M5***) (182,2 mg; 0,179 mmol, 1 éq), le Tétrakis(triphénylphosphine)Palladium(0) (8,3 mg; 0,007 mmol) et l'aliquat 336 (1 goutte). Le tube est scellé, purgé sous vide et rempli d'argon. 3,6 mL ([0,05]) de toluène dégazé et 0,36 mL d'une solution 2M K₂CO₃ dans l'eau (4 éq) sont ajoutés et la réaction est agitée vigoureusement pendant 48 heures dans un bain d'huile à 115 °C. Le polymère est "end-capped" avec 0,1 g acide phénylboronique dans 0,1 mL de toluène et est agité pendant 45 minutes avant d'être "end-capped" avec 0,1 mL de bromobenzène. Après une heure, la réaction est refroidie à la température ambiante et est précipitée dans 10% v/v d'eau dans le méthanol. La suspension est filtrée sur un filtre de nylon 0,45 µm, lavée avec l'acétone, l'hexane et le dichlorométhane, avant d'être solubilisée dans le chloroforme par extraction au Soxhlet. La fraction chloroforme est ensuite évaporée sous vide jusqu'à 5-10 mL et est précipitée dans le méthanol puis filtrée sur un filtre de nylon avant d'être séchée sous vide afin d'obtenir un solide de couleur vert foncée. (Rendement = 49%)²⁷

M_n = 82 kDa; M_w = 320 kDa; PDI = 3,9; λ_{max} = 707 nm.

Optimisation des conditions catalytiques de P1-P3

Optimisation des conditions catalytiques pour P1

Dans un tube micro-onde de 10 mL est ajouté le 3,8-dibromo-6-(octyloxy)phénanthridine (**M1**) (46,5 mg; 0,1 mmol), le 2,5-bis(2-octyldodécyl)-3,6-di(thièn-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (**M5**) (86,1 mg; 0,1 mmol), le catalyseur, la tris(o-méthoxyphényle)phosphine, l'additif et la base, voir Tableau 3 pour les conditions détaillées. Le tube est scellé et purgé sous vide et rempli d'argon. Le solvant dégazé est ajouté et le mélange réactionnel est agité à la température indiquée le temps indiqué. Le polymère est précipité dans 10% v/v d'eau dans le méthanol, filtré sur un filtre en nylon de 0,45 µm avant d'être lavé par extraction au Soxhlet avec l'acétone, l'hexane, avant d'être solubilisé dans le chloroforme. La fraction chloroforme est ensuite réduite à 5-10 mL et précipitée dans le méthanol, filtrée sur un filtre en nylon de 0,45 µm et séchée sous vide afin de récupérer le polymère de couleur foncée avec un reflet mauve. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.

Optimisation des conditions catalytiques de P2

Dans un tube micro-onde de 10 mL est ajouté le 3,8-dibromo-5-octylphénanthridin-6-one (**M2**) (46,5 mg; 0,1 mmol), le 2,5-bis(2-octyldodécyl)-3,6-di(thién-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (**M5**) (86,1 mg; 0,1 mmol), le catalyseur, le ligand, l'additif et la base, voir Tableau 4 pour les conditions détaillées. Le tube est scellé et purgé sous vide et rempli d'argon. Le solvant dégazé est ajouté et le mélange réactionnel est agité à la température indiquée le temps indiqué. Le polymère est précipité dans 10% v/v d'eau dans le méthanol, filtré sur un filtre en nylon de 0,45 µm avant d'être lavé par extraction au Soxhlet avec l'acétone, l'hexane, et le chloroforme. La fraction chloroforme est ensuite réduite à 5-10 mL et précipitée dans le méthanol, filtrée sur un filtre en nylon de 0,45 µm et séchée sous vide afin de récupérer le polymère de couleur foncée avec un reflet mauve. Les résultats sont présentés dans le Tableau 7.

Optimisation des conditions catalytiques de P3

Dans un tube micro-onde de 10 mL est ajouté le 3,8-dibromo-5-octylphénanthridin-6-one (**M2**) (30,2 mg; 0,065 mmol; 0,65 éq), le 3,8-dibromo-6-(octyloxy)phénanthridine (**M1**) (16,3 mg; 0,035 mmol; 0,35 éq), le 2,5-bis(2-octyldodécyl)-3,6-di(thién-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (**M5**) (86,1 mg; 1 mmol; 1 éq), le catalyseur (0,005 mmol; 0,05 équivalent), le ligand (0,01 mmol; 0,1 équivalent), l'additif (10,2 mg; 0,1 mmol) et le Cs₂CO₃ (97,7 mg; 0,1 mmol). Le tube est scellé et purgé sous vide et rempli d'argon. Le solvant dégazé, voir Tableau 5 pour les conditions détaillées, est ajouté et le mélange réactionnel est agité à la température indiquée le temps indiqué. Le polymère est précipité dans 10% v/v d'eau dans le méthanol, filtré sur un filtre en nylon de 0,45 µm avant d'être lavé par extraction au Soxhlet avec l'acétone, l'hexane, le dichlorométhane et le chloroforme. La fraction chloroforme est ensuite réduite à 5-10 mL et précipitée dans le méthanol, filtrée sur un filtre en nylon de 0,45 µm et séchée sous vide afin de récupérer le polymère de couleur foncée avec un reflet mauve. Les résultats sont présentés dans le Tableau 10.

Études cinétiques, de stabilité et synthèse en ballon

Étude cinétique de P1

Dans un tube micro-onde de 20 mL est ajouté le 3,8-dibromo-6-(octyloxy)phénanthridine (**M1**) (93,0 mg; 0,2 mmol), le 2,5-bis(2-octyldodécyl)-3,6-di(thién-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (**M5**) (172,3 mg; 0,2 mmol), le bis(triphénylphosphine)dichloropalladium(II) (7,0 mg; 0,01 mmol), la tris(*o*-méthoxyphényl)phosphine (7,0 mg; 0,02 mmol), l'acide pivalique (20,4 mg; 0,2 mmol) et le carbonate de césium (195,5 mg; 0,6 mmol). Le tube est scellé et purgé sous vide et rempli d'argon. 4 mL ([0,05]) de toluène dégazé sont ajoutés et le

mélange réactionnel est chauffé à 110 °C. Des aliquotes sont prélevées à 30, 60, 75, 90, 105 et 120 minutes. Les aliquotes sont précipitées dans le méthanol, évaporées et sont passées en chromatographie d'exclusion stérique. Les résultats sont inscrits présentés dans le Tableau 5: Résultats de chromatographie d'exclusion stérique de l'étude cinétique du polymère **P1**.

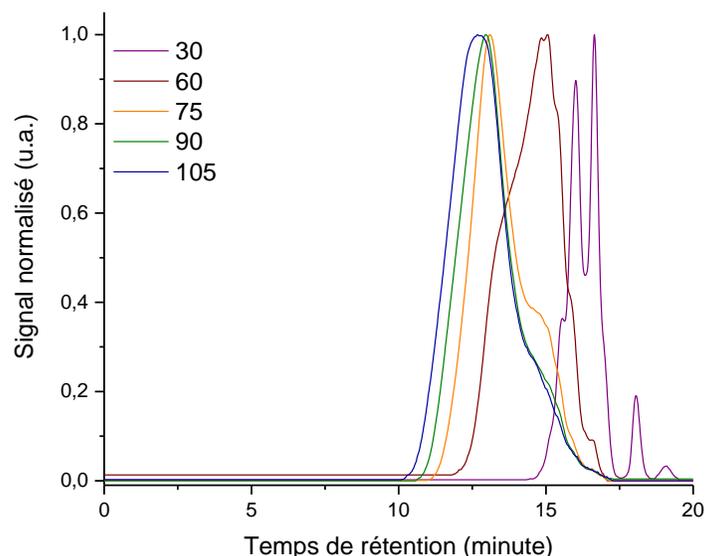


Figure 53: Chromatogrammes à différents temps de réaction des aliquotes de l'étude cinétique du polymère **P1**

Étude cinétique de P2

Dans un tube micro-onde de 20 mL est ajouté le 3,8-dibromo-5-octylphénanthridin-6-one (**M2**) 93,0 mg; 0,2 mmol), le 2,5-bis(2-octyldodécyl)-3,6-di(thiën-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (**M5**) (172,3 mg; 0,2 mmol), le bis(triphénylphosphine)dichloropalladium(II) (7,0 mg; 0,01 mmol), la tris(*o*-méthoxyphényle)phosphine (7,0 mg; 0,02 mmol), l'acide pivalique (20,4 mg; 0,2 mmol) et le carbonate de césium (195,5 mg; 0,6 mmol). Le tube est scellé et purgé sous vide et rempli d'argon. 4 mL ([0,05]) de toluène dégazé sont ajoutés et le mélange réactionnel est agité à 110 °C. Des aliquotes sont prélevées à 30, 60, 90, 105 et 120 minutes. Les aliquotes sont précipitées dans le méthanol, évaporées et sont passées en chromatographie d'exclusion stérique. Les résultats sont inscrits présentés dans le Tableau 8: Résultats de chromatographie d'exclusion stérique de l'étude cinétique du polymère **P2**.

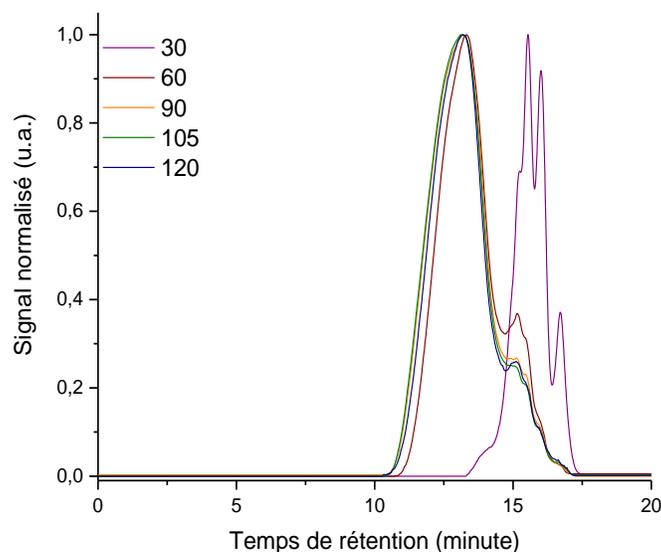


Figure 54: Chromatogrammes à différents temps de réaction des aliquotes de l'étude cinétique du polymère **P2**

Étude cinétique de P3

Dans un tube micro-onde de 20 mL est ajouté le 3,8-dibromo-5-octylphénanthridin-6-one (**M2**) (60,5 mg; 0,13 mmol; 0,65 éq), le 3,8-dibromo-6-(octyloxy)phénanthridine (**M1**) (32,6 mg; 0,07 mmol; 0,35 éq), le 2,5-bis(2-octyldodécyl)-3,6-di(thiën-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (**M5**) (172,3 mg; 0,5 mmol; 1 éq), le bis(triphénylphosphine)dichloropalladium(II) (7,0 mg; 0,01 mmol), la tris(*o*-méthoxyphényle)phosphine (7,0 mg; 0,02 mmol), l'acide pivalique (20,4 mg; 0,2 mmol) et le Cs₂CO₃ (195,5 mg; 0,6 mmol). Le tube est scellé et purgé sous vide et rempli d'argon. 4 mL ([0,05]) de toluène dégazé sont ajoutés et le mélange réactionnel est agité à 110 °C. Des aliquotes sont prélevées à 30, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150, 165 et 180 minutes. Les aliquotes sont précipitées dans le méthanol, évaporées et sont passées en chromatographie d'exclusion stérique. Les résultats sont inscrits présentés dans le Tableau 11: Résultats de chromatographie d'exclusion stérique de l'étude cinétique du polymère **P3**.

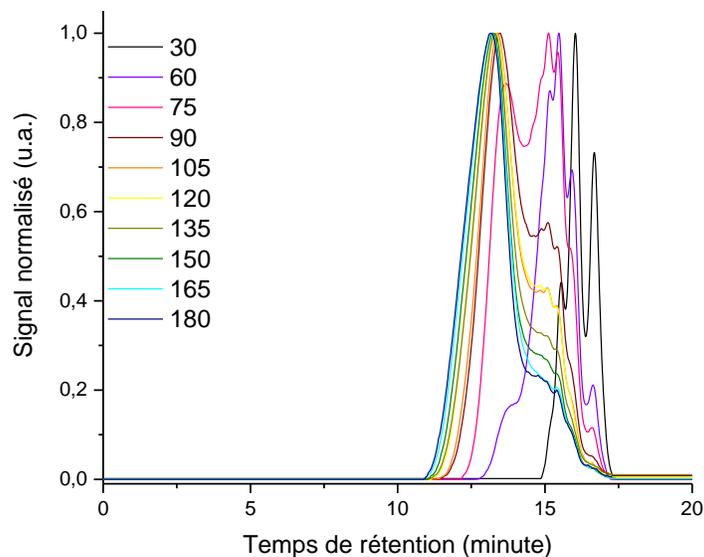


Figure 55: Chromatogrammes à différents temps de réaction des aliquotes de l'étude cinétique du polymère **P3**

*Étude de la stabilité de **M1** et **M2** dans les conditions catalytiques*

Dans un tube micro-onde de 10 mL est ajouté le 3,8-dibromo-6-(octyloxy)phénanthridine (**M1**) ou le 3,8-dibromo-5-octylphénanthridin-6-one (**M2**) (93,0 mg; 0,2 mmol), le $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (7,0 mg; 0,01 mmol), la tris(*o*-méthoxyphényl)phosphine (7,0 mg; 0,02 mmol), l'acide pivalique (20,4 mg; 0,2 mmol) et le Cs_2CO_3 (195,5 mg; 0,6 mmol). Le tube est scellé et purgé sous vide et rempli d'argon. 2 mL ([0,1]) de toluène dégazé est ajouté et le mélange réactionnel est agité à 115 °C pendant 24h. À la fin de chacune des réactions, une chromatographie couche mince est effectuée avec les co-spots des composés **M1** et **M2**. Aucune isomérisation n'est aperçue, par contre, il semble y avoir débromation ou de l'homocouplage.

Caractérisations supplémentaires des polymères

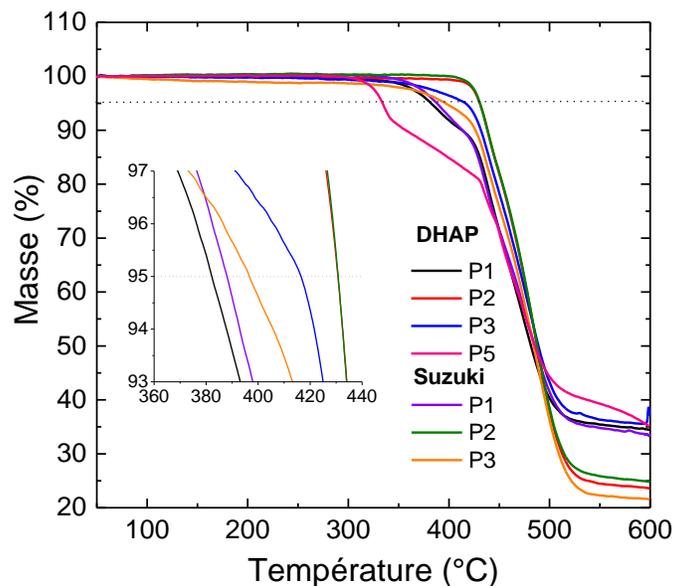


Figure 56: Thermogrammes des polymères synthétisés par DHAP et par couplage croisé de Suzuki-Miyaura²⁷

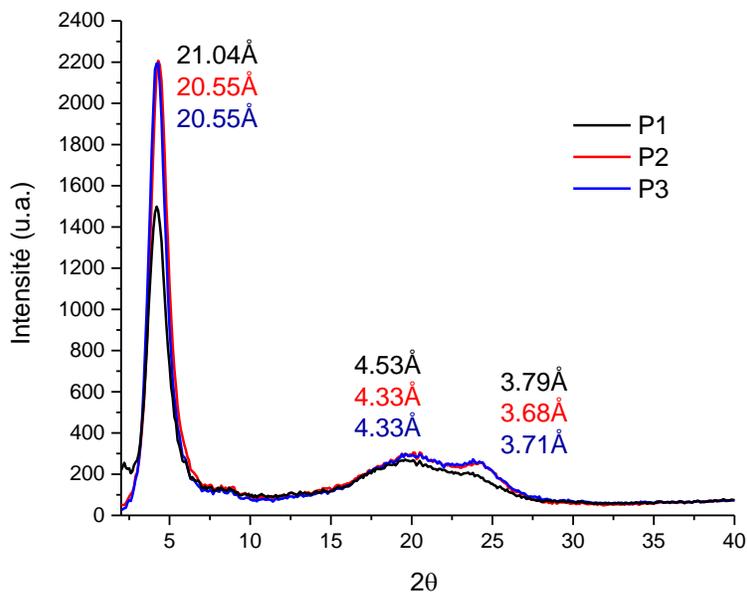


Figure 57: Diffraction des rayons-X de poudre des polymères **P1-P3** et la distance correspondante à chaque pic²⁷

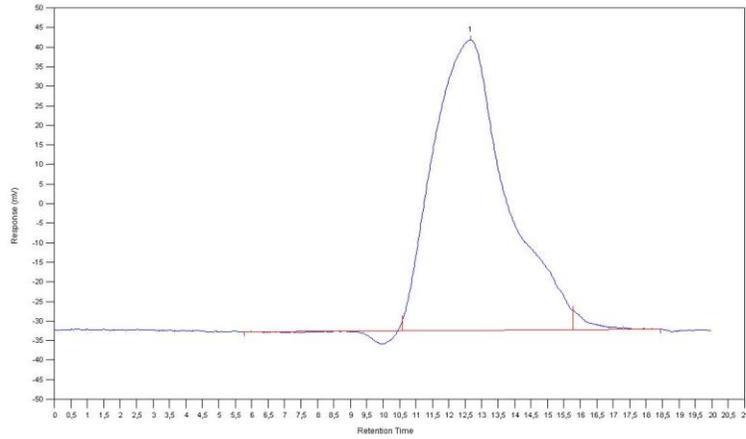


Figure 58: Chromatogramme du polymère P1

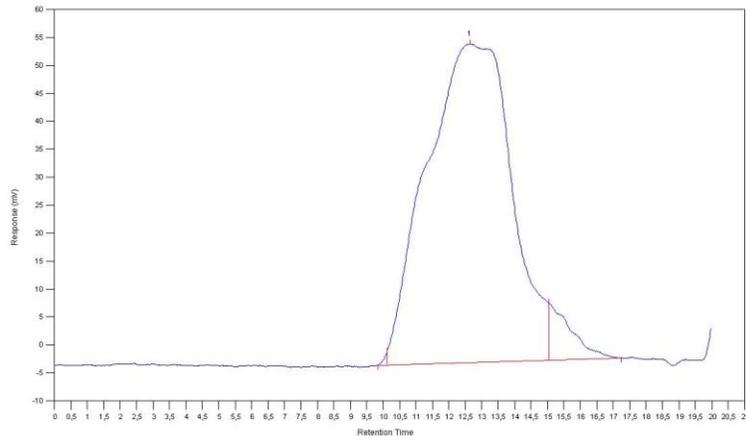


Figure 59: Chromatogramme du polymère P2

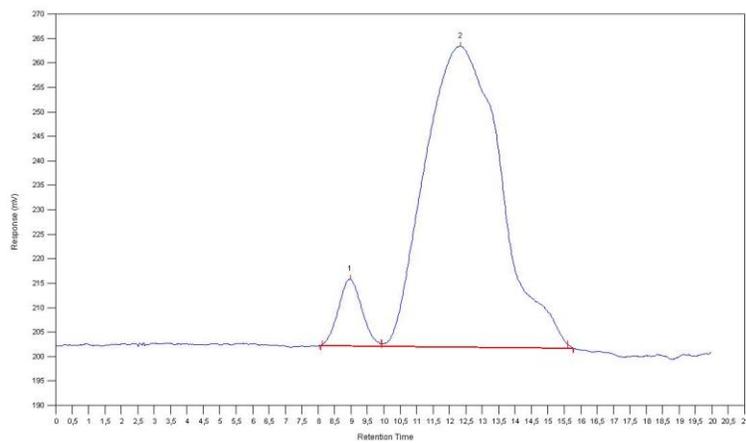


Figure 60: Chromatogramme du polymère P3

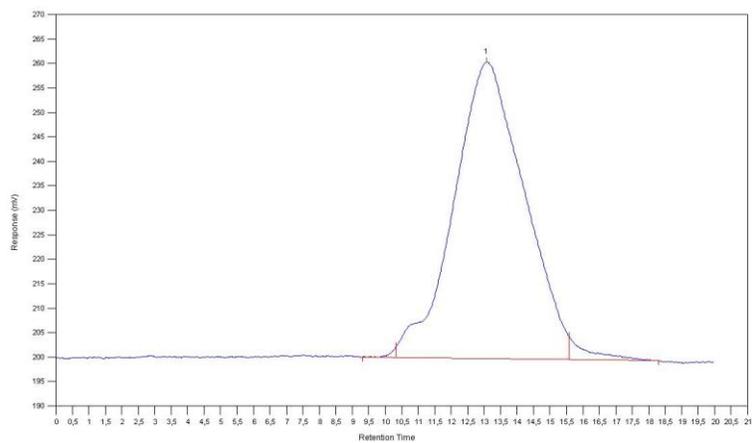


Figure 61: Chromatogramme du polymère **P4**

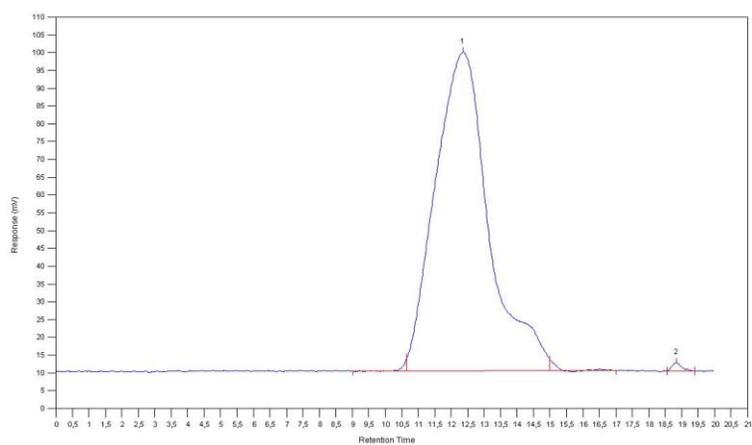


Figure 62: Chromatogramme du polymère **P5**

Annexe 3: Spectres RMN ^1H et ^{13}C

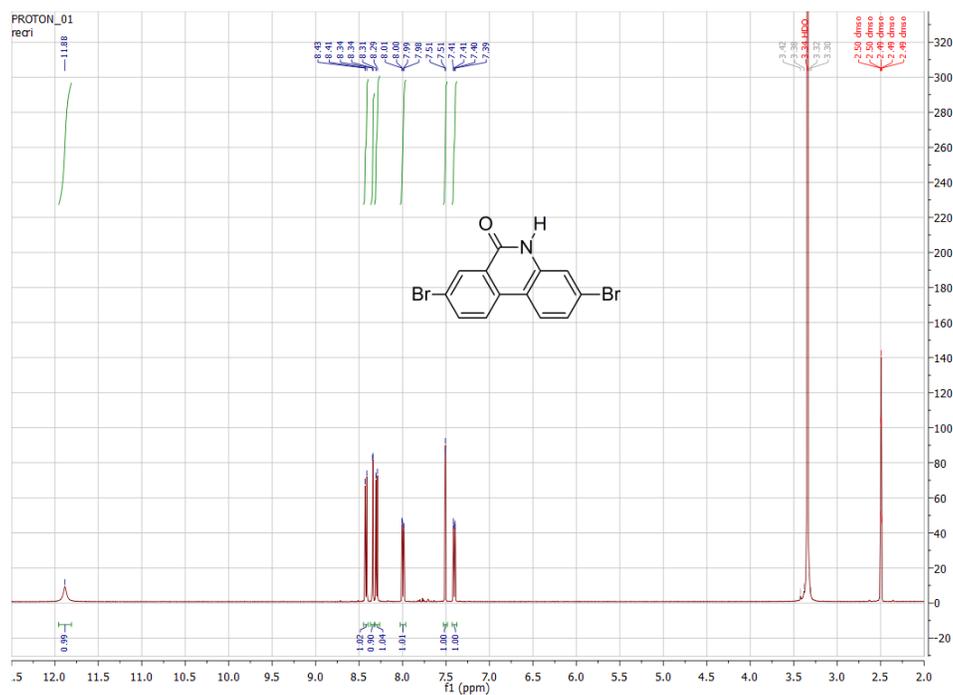


Figure 63: Spectre RMN ^1H du 3,8-dibromophénanthridin-6(5H)-one (3)

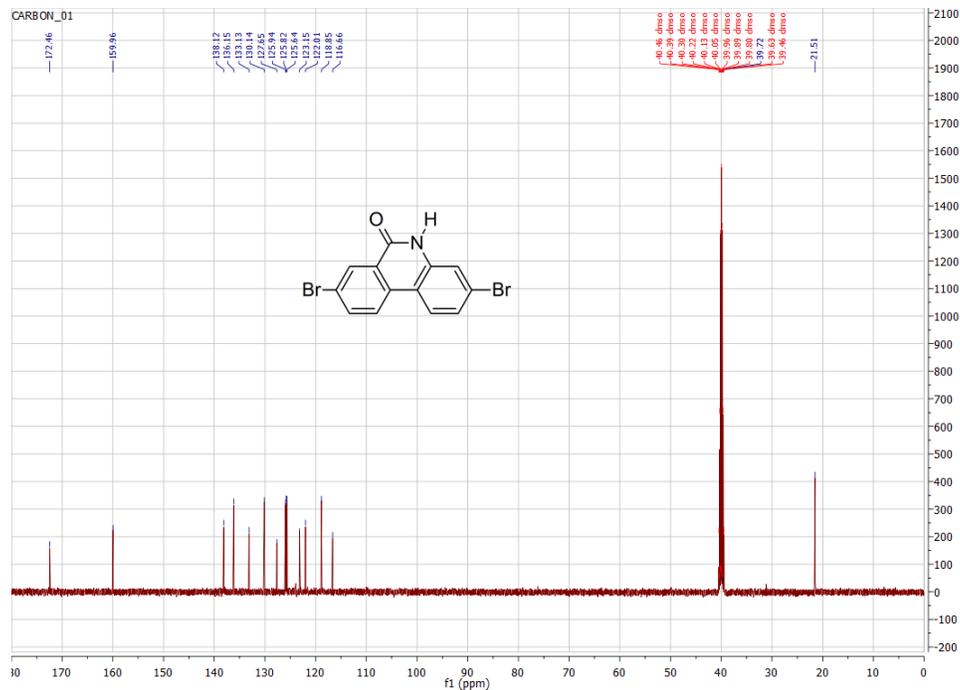


Figure 64: Spectre RMN ^{13}C du 3,8-dibromophénanthridin-6(5H)-one (3)

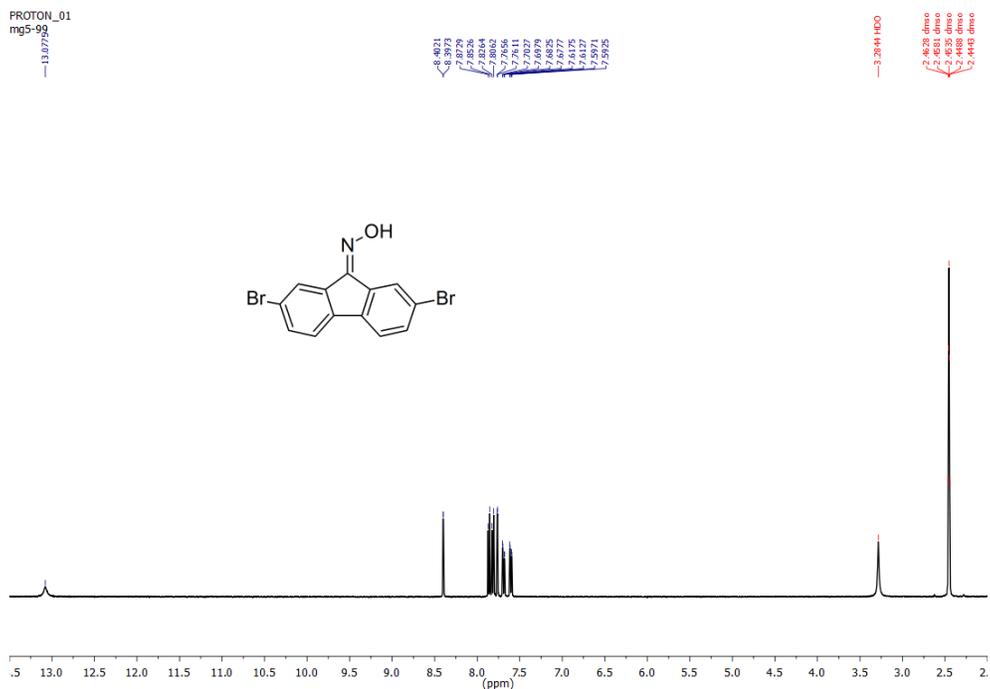


Figure 65: Spectre RMN ^1H du 2,7-dibromo-H-hydroxy-9H-fluorén-9-imine (1)

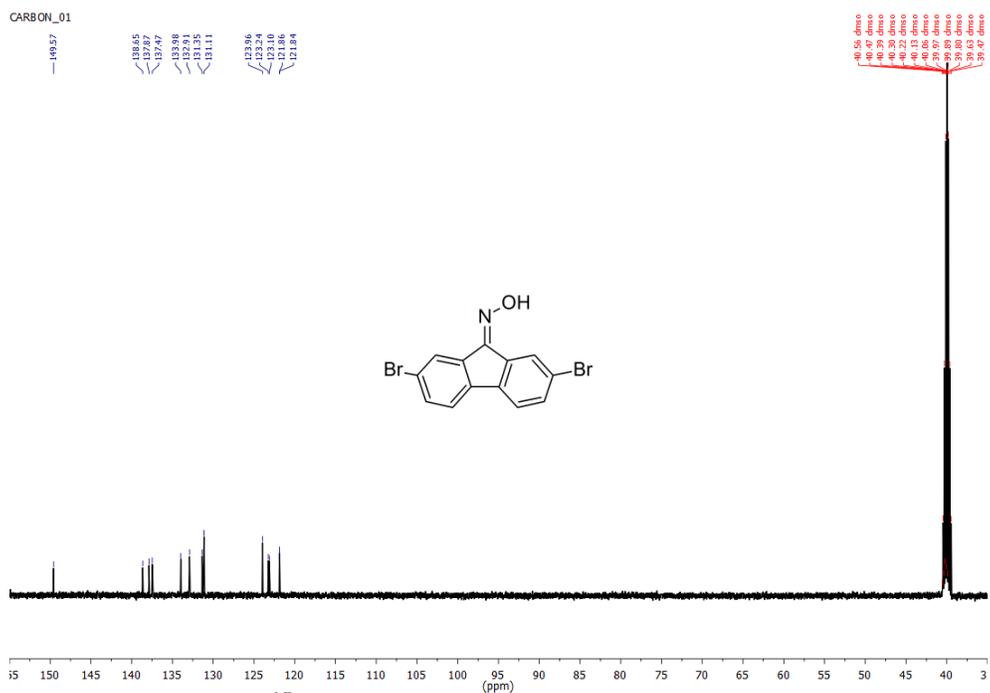


Figure 66: Spectre RMN ^{13}C du 2,7-dibromo-H-hydroxy-9H-fluorén-9-imine (1)

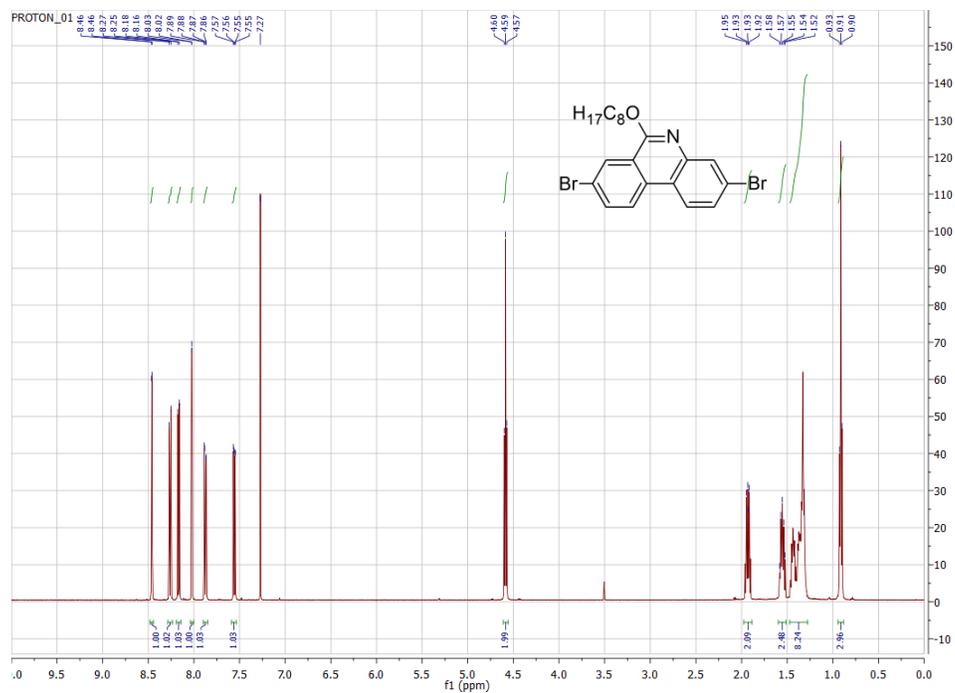


Figure 67: Spectre RMN ^1H du 3,8-dibromo-6-(octyloxy)phénanthridine (M1)

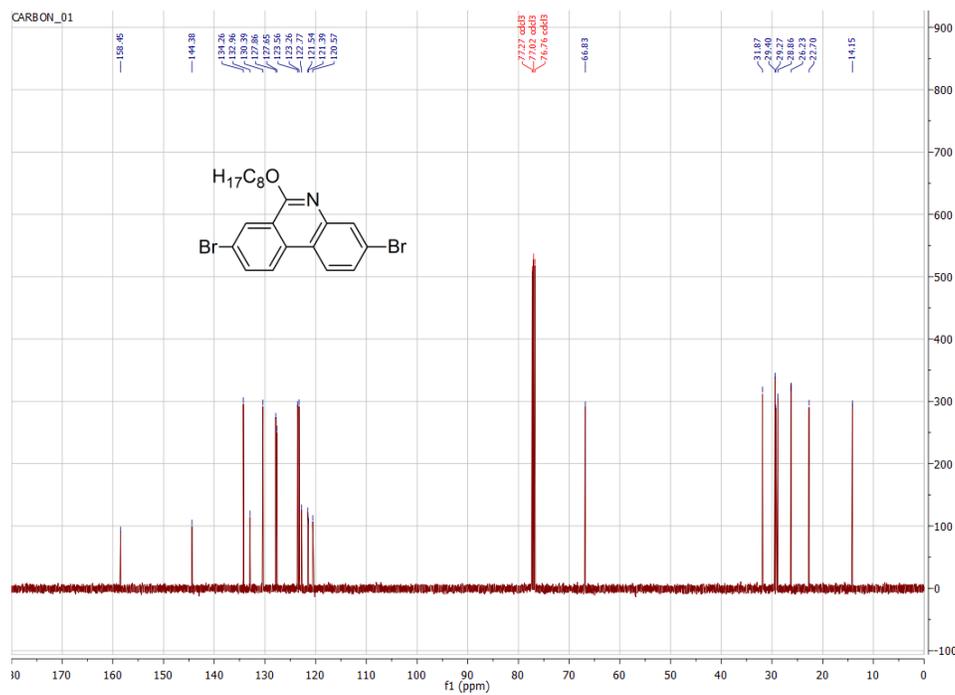


Figure 68: Spectre RMN ^{13}C du 3,8-dibromo-6-(octyloxy)phénanthridine (M1)

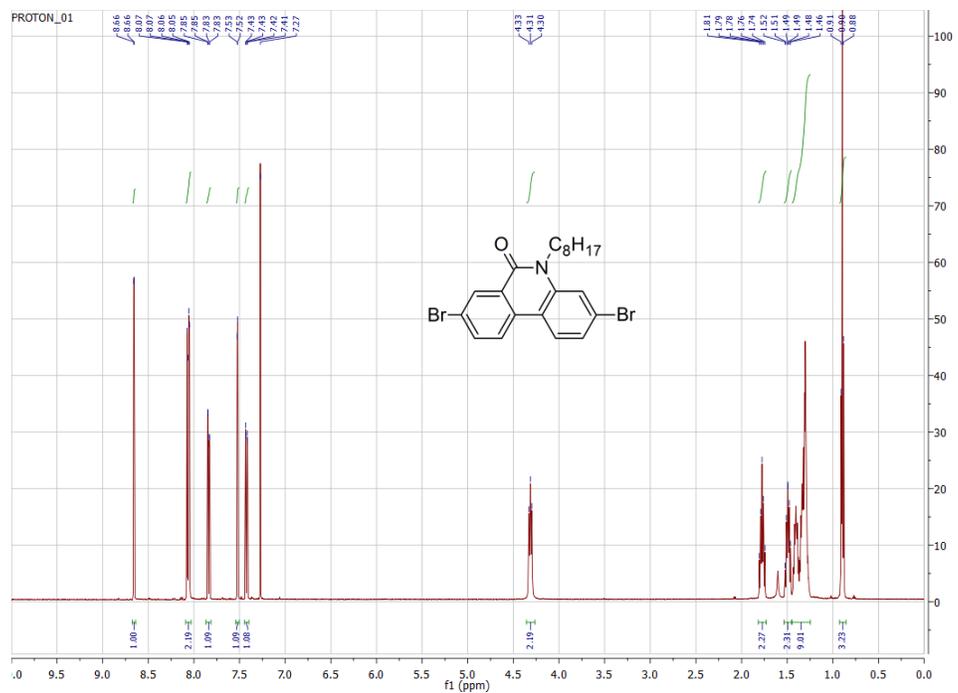


Figure 69: Spectre RMN ^1H du 3,8-dibromo-5-octylphénanthridin-6-one (M2)

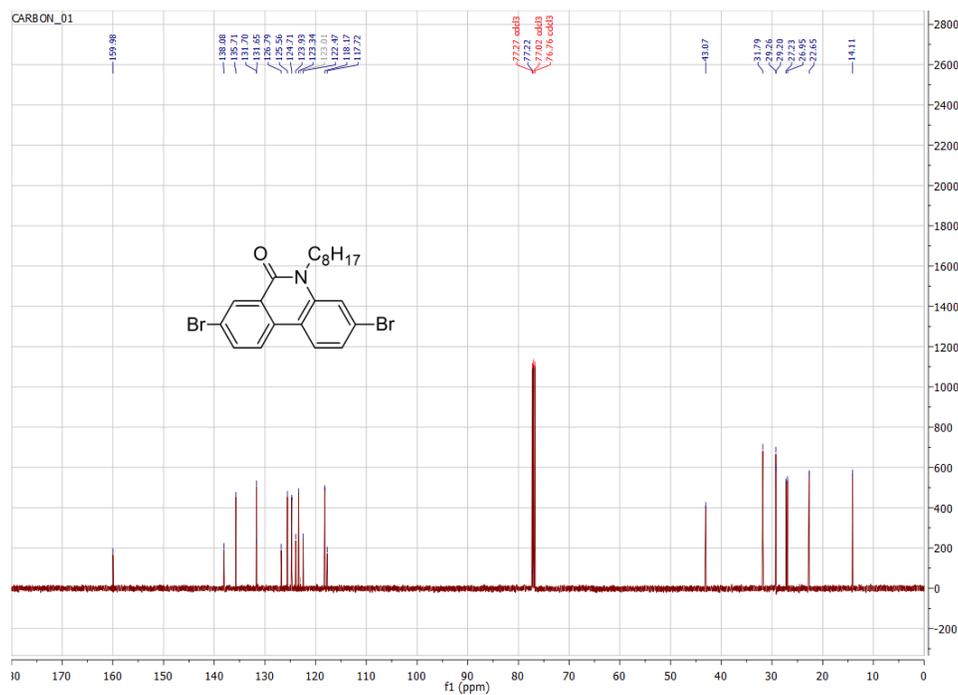


Figure 70: Spectre RMN ^{13}C 3,8-dibromo-5-octylphénanthridin-6-one (M2)

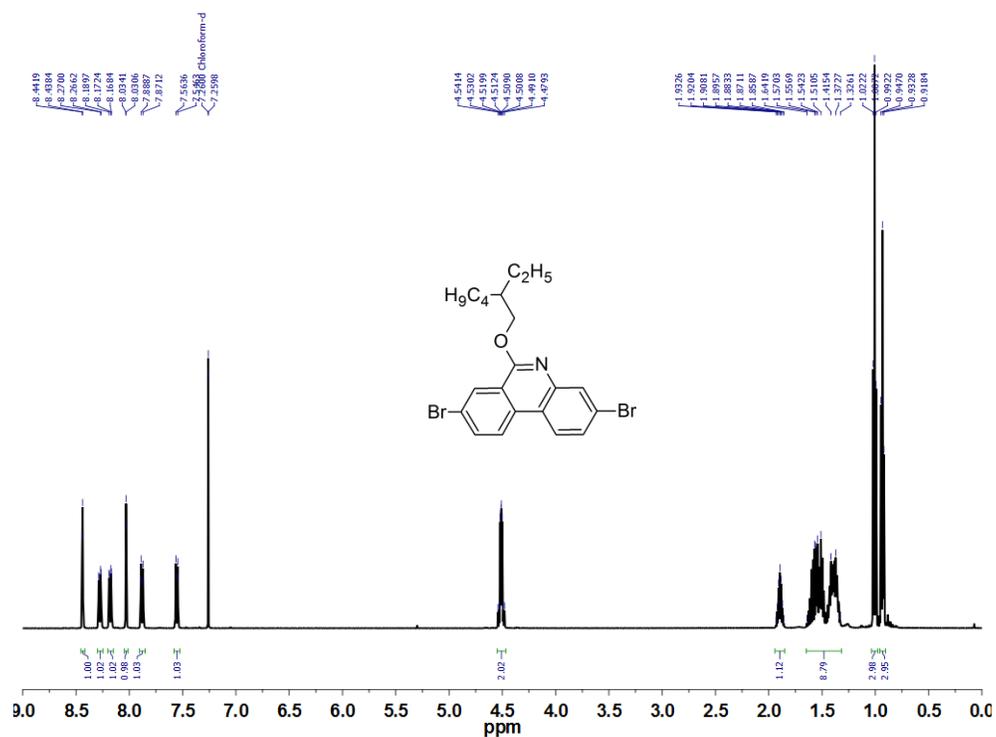


Figure 71: Spectre RMN ¹H du 3,8-dibromo-6-(2-éthylhexyloxy)phénanthridine (M1-b)

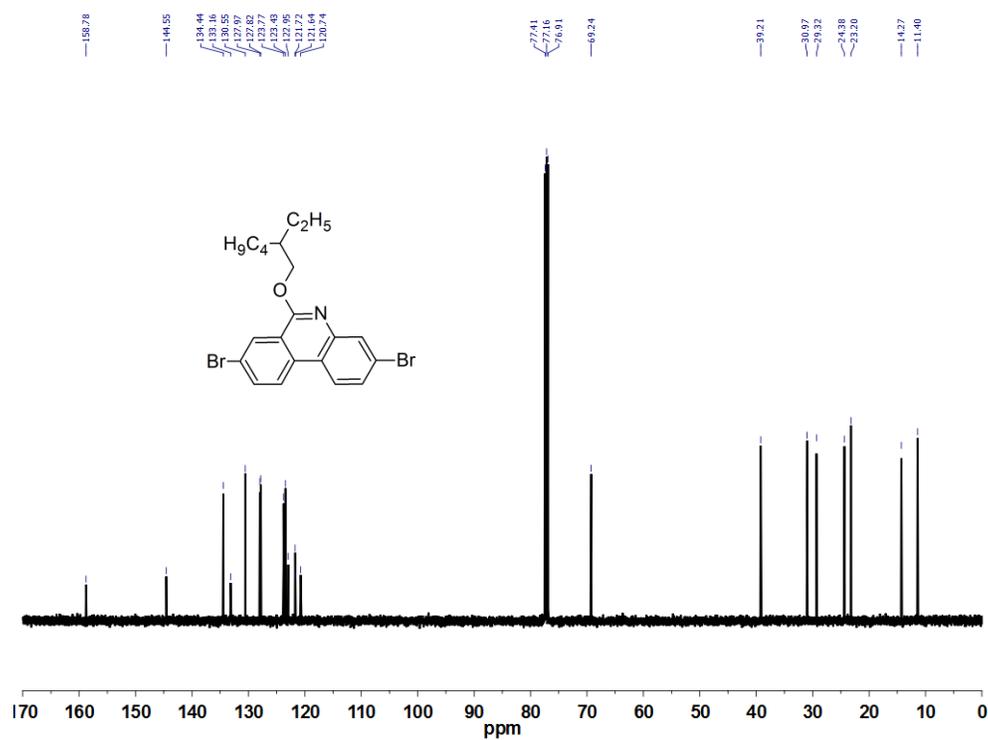


Figure 72: Spectre RMN ¹³C du 3,8-dibromo-6-(2-éthylhexyloxy)phénanthridine (M1-b)

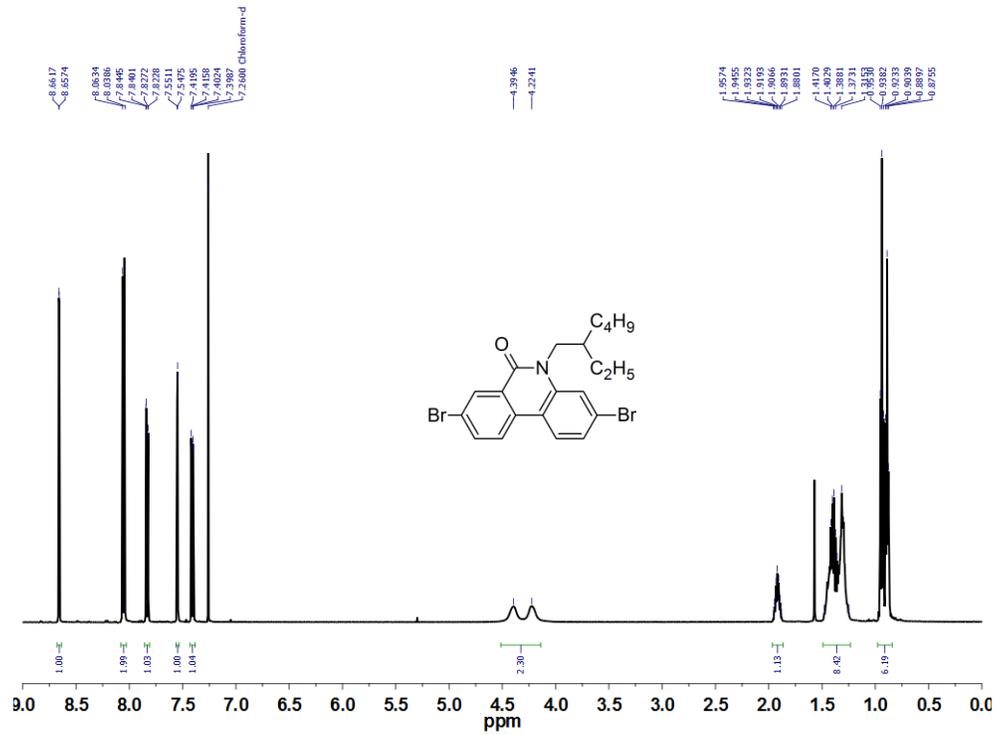


Figure 73: Spectre RMN ^1H du 3,8-dibromo-5-(2-éthylhexyl)phénanthridin-6-one (M2-b)

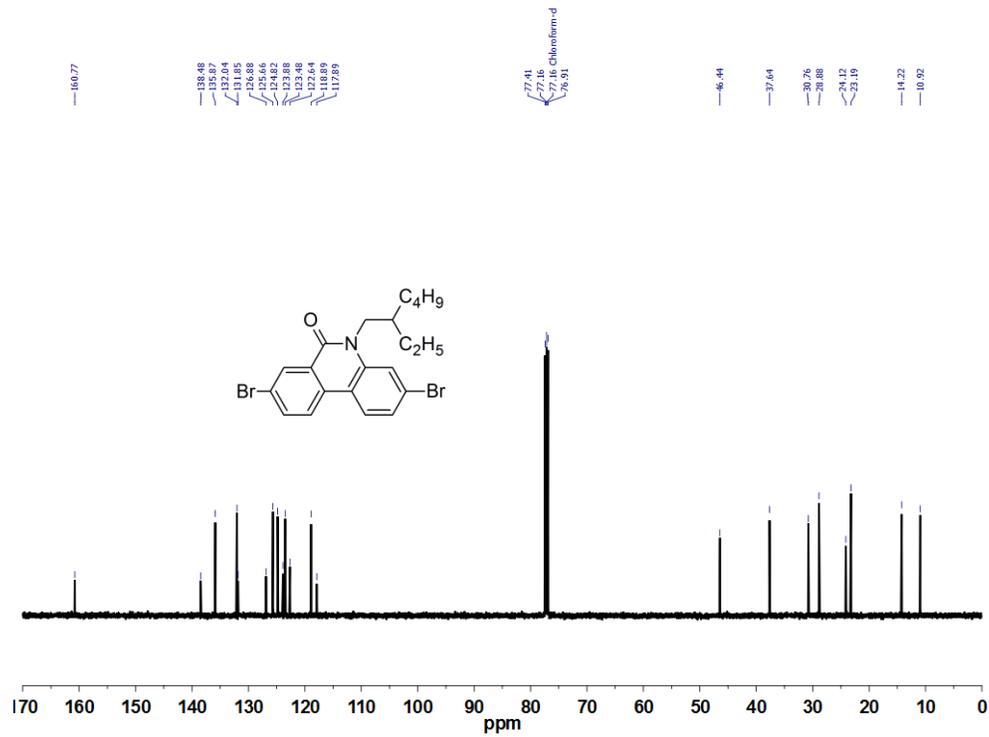


Figure 74: Spectre RMN ^{13}C du 3,8-dibromo-5-(2-éthylhexyl)phénanthridin-6-one (M2-b)

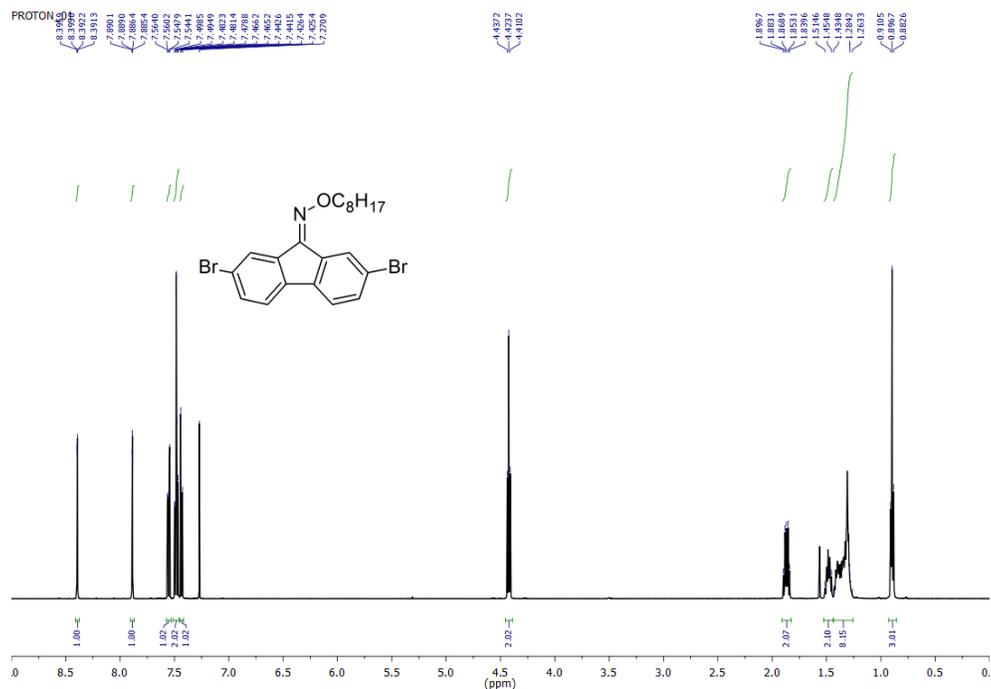


Figure 75: Spectre RMN ^1H du 2,7-dibromo-6-octyloximefluorénone (M3)

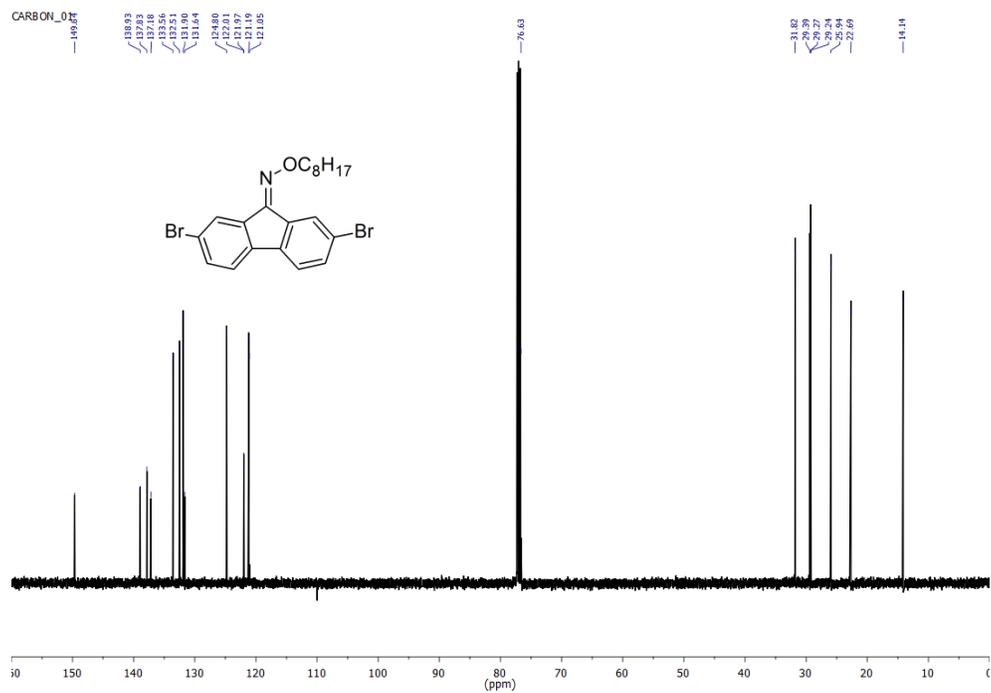


Figure 76: Spectre RMN ^{13}C du 2,7-dibromo-6-octyloximefluorénone (M3)

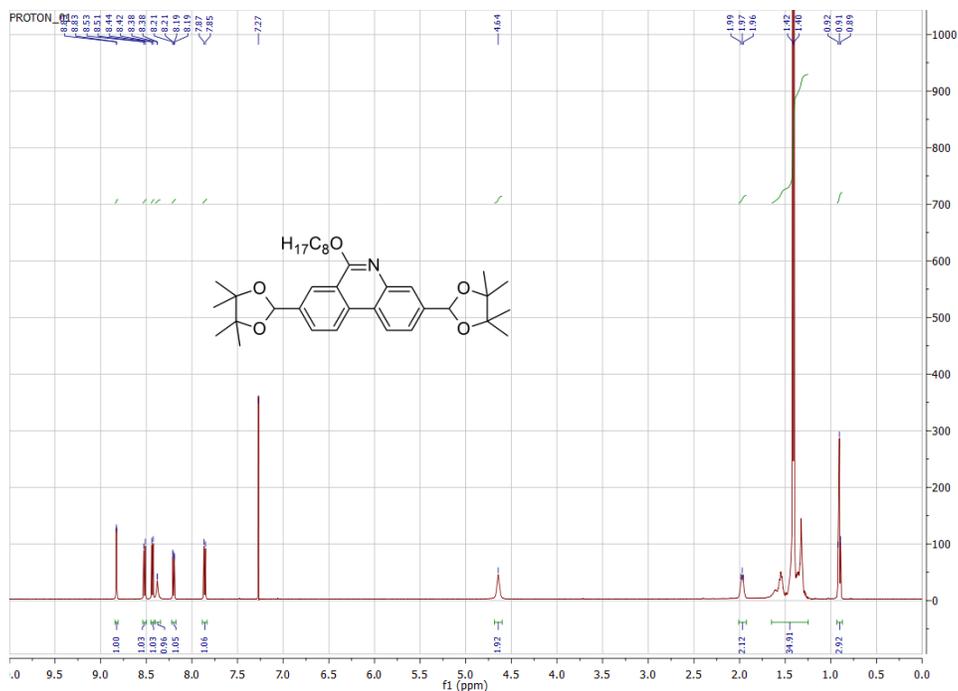


Figure 77: Spectre RMN ^1H du 3,8-bis(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-6-(octyloxy)phénanthridine (**M1***)

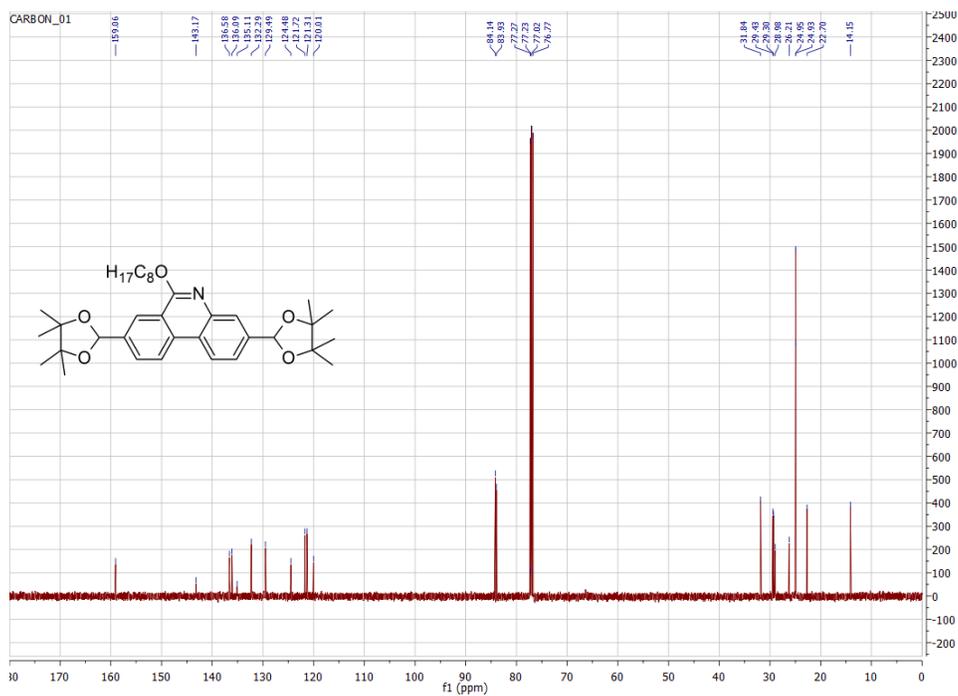


Figure 78: Spectre RMN ^{13}C du 3,8-bis(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-6-(octyloxy)phénanthridine (**M1***)

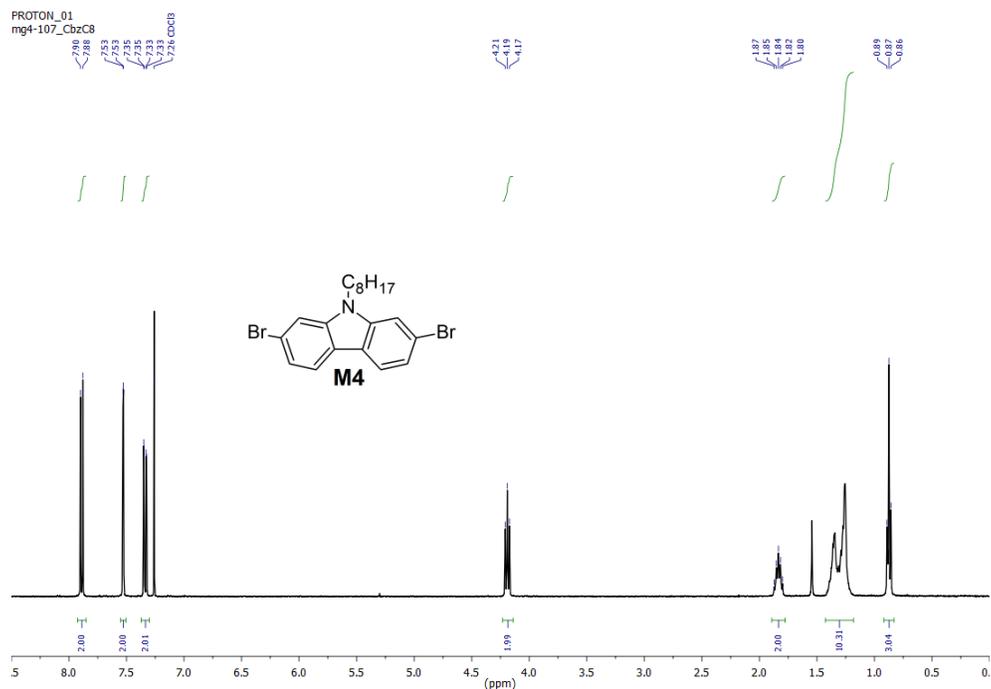


Figure 81: Spectre RMN ^1H du 2,7-dibromo-9-carbazole (**M4**)

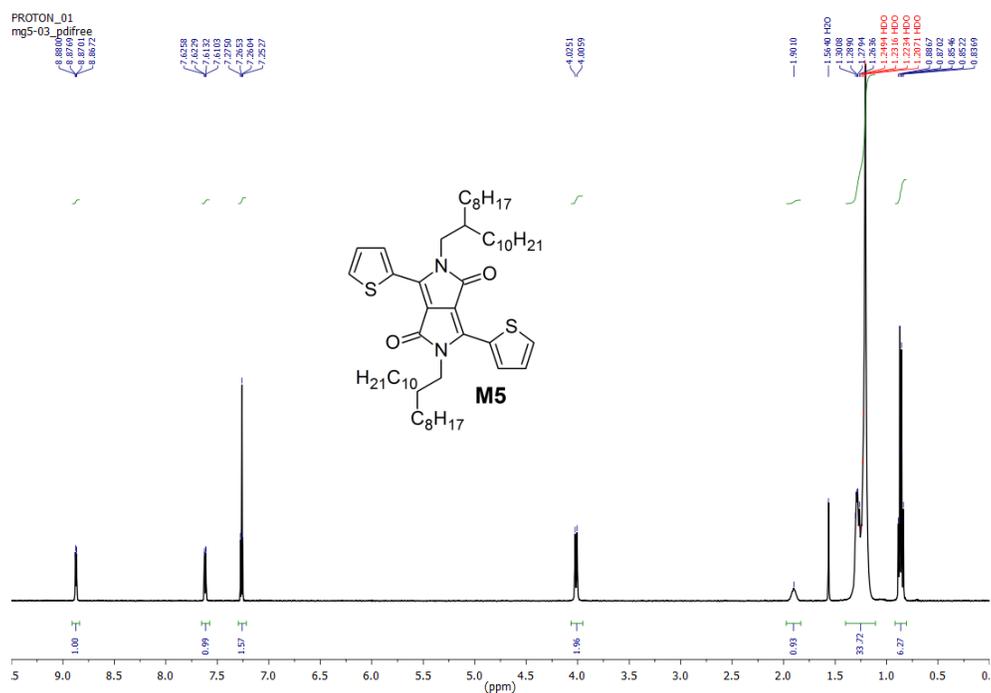


Figure 82: Spectre RMN ^1H du 3,6-bis(thiophen-2-yl)-2,5-bis(2-octyldodecyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (**M5**)

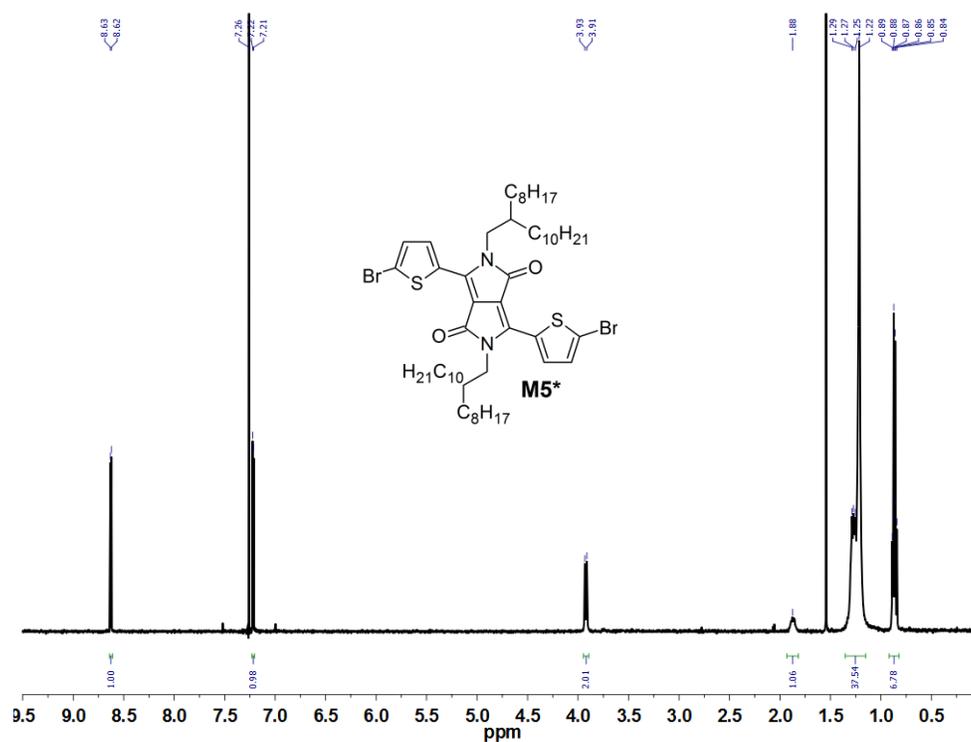


Figure 83: Spectre RMN ¹H du 3,6-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,5-bis(2-octyldodecyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (**M5***)