

NICOLAS ALLARD

**SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE NOUVEAUX  
HÉTÉROFLUORÈNES POUR APPLICATIONS EN  
ÉLECTRONIQUE ORGANIQUE**

Mémoire présenté  
à la Faculté des études supérieures de l'Université Laval  
dans le cadre du programme de Maîtrise en chimie pour  
l'obtention du grade de maître ès sciences (M. Sc.)

DÉPARTEMENT DE CHIMIE  
FACULTÉ DE SCIENCES ET GÉNIE  
UNIVERSITÉ LAVAL  
QUÉBEC

2010

## Résumé

Dans les dernières années, l'avancement rapide du domaine de l'électronique organique a mené au développement d'une multitude de nouvelles classes de polymères  $\pi$ -conjugués. Parmi ces polymères, les dérivés du poly(2,7-fluorène) se sont avérés être des matériaux prometteurs pour des utilisations en dispositifs opto-électroniques légers, flexibles et peu coûteux à produire. Plus récemment, de nouvelles classes de polymères à base d'hétérofluorènes comme les dérivés du poly(2,7-carbazole) et du poly(2,7-dibenzosilole) ont été largement étudiées et ont démontré des résultats prometteurs dans les dispositifs électroniques à base de polymère comme les diodes électroluminescentes (DEL), les transistors à effet de champ (TEC) et les cellules photovoltaïques (CP).

Suite aux bons résultats obtenus avec ces poly(hétérofluorène)s, nous voulions étudier une nouvelle classe de polymères à base d'hétérofluorène qui a été que très peu étudiée jusqu'à maintenant, c'est-à-dire le germafluorène. Le germafluorène étant un analogue du fluorène et du dibenzosilole, nous voulions évaluer si cette nouvelle classe possédait le même potentiel que ces dernières. C'est ainsi que nous avons synthétisé deux monomères de germafluorène. Trois dérivés du poly(germafluorène) soit PGFDTBT, PGFDTDPP (C<sub>4</sub>) et PGFDTDPP (C<sub>8</sub>), ont été synthétisés en utilisant soit le 5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole) ou le 3,6-bis(thiophen-5-yl)-2,5-dioctyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-pyrrole-1,4-dione] comme comonomère. De plus, deux homopolymères de germafluorène, PGF (C<sub>4</sub>) et PGF (C<sub>4</sub>, C<sub>8</sub>) ont aussi été synthétisés. Tous ces polymères ont été caractérisés pour déterminer leurs propriétés thermiques, optiques et électrochimiques. Des cellules photovoltaïques ainsi que des transistors à effet de champ ont été fabriqués avec certains de ces polymères pour obtenir des taux de conversion énergétique allant jusqu'à 2,8 % avec le PGFDTBT et des mobilités de charge allant jusqu'à 0,04 cm<sup>2</sup>/V·s pour le PGFDTDPP (C<sub>4</sub>).

## Avant-propos

En premier lieu, je tiens à remercier mon directeur de recherche Dr. Mario Leclerc de m'avoir donné la chance d'apprendre dans son laboratoire, d'abord, comme étudiant d'été et, par la suite, de m'avoir accepté comme étudiant à la maîtrise. Merci pour ses conseils et sa grande disponibilité. Travailler dans votre groupe a sans aucun doute fait de moi un meilleur scientifique, je vous en remercie.

J'aimerais aussi remercier plus particulièrement le Dr. Serge Beaupré, David Gendron et Pierre-Luc Boudreault. Ils ont toujours été là pour me soutenir et m'aider. Je les remercie pour tout leur soutien et le temps qu'ils m'ont consacré.

J'aimerais également remercier tous les membres du groupe qui par leur support ont contribué à la réalisation de ce travail. Merci à Anne-Catherine, Philippe, Amélie, Katéri, Catherine, Ahmed, Réda, Pierre-Olivier, Jean-Rémi et Jérôme. Merci pour l'excellente ambiance de travail.

Je tiens aussi à remercier Patrick Ferland et Christian Garon pour leur aide et le temps qu'ils m'ont consacré.

Finalement, je tiens à remercier toute ma famille pour leur soutien et leur encouragement tout au long de ces années.

## Table des matières

<b>Résumé.....</b>	<b>i</b>
<b>Avant-propos.....</b>	<b>ii</b>
<b>Table des matières .....</b>	<b>iii</b>
<b>Liste des tableaux.....</b>	<b>vi</b>
<b>Liste des figures.....</b>	<b>vii</b>
<b>Liste des abréviations .....</b>	<b>ix</b>
<b>CHAPITRE 1 : INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
1.1 Les polymères conjugués.....	1
1.1.1 Historique.....	1
1.1.2 Propriétés des polymères $\pi$ -conjugués.....	2
1.1.3 Application des polymères $\pi$ -conjugués .....	4
1.2 Les cellules photovoltaïques organiques .....	5
1.2.1 Comparaison entre l'organique et l'inorganique .....	5
1.2.2 Caractéristiques requises des polymères.....	6
1.2.3 Structure d'une cellule photovoltaïque organique.....	10
1.2.4 Mécanisme d'une cellule photovoltaïque.....	11
1.2.5 Classes de polymère étudiées en cellules photovoltaïques.....	13
1.3 Les transistors organiques à effet de champ .....	15
1.3.1 Comparaison entre l'organique et l'inorganique .....	15
1.3.2 Caractéristiques requises des polymères.....	16
1.3.3 Structure d'un transistor organique à effet de champ.....	16
1.3.4 Fonctionnement d'un transistor organique à effet de champ.....	18
1.3.5 Classes de polymères étudiées en transistor à effet de champ.....	18
1.4 Projet de maîtrise .....	21
<b>CHAPITRE 2 : MÉTHODES EXPÉRIMENTALES ET PRINCIPES .....</b>	<b>23</b>
2.1 Méthodes expérimentales .....	23
2.1.1 La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire en solution .....	23
2.1.2 Les températures de transition vitreuse .....	23
2.1.3 Les températures de dégradation .....	23
2.1.4 La chromatographie d'exclusion stérique.....	24
2.1.5 La photoluminescence .....	24

2.1.6	Absorption UV-vis.....	25
2.1.7	Voltampérométrie cyclique.....	25
2.1.8	Diffraction X de poudre des polymères.....	26
2.2	Principes.....	27
2.2.1	Voltampérométrie cyclique.....	27
2.2.2	Les cellules photovoltaïques.....	28
2.2.3	Transistor à effet de champ.....	30
<b>CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES MONOMÈRES.....</b>		<b>32</b>
3.1	Synthèse du précurseur : le 4,4-dibromo-2,2'-diiodobiphényle.....	36
3.2	Synthèse du réactif de germanium.....	38
3.3	Synthèse des monomères dérivés du 2,7-germafluorène.....	44
3.4	Synthèse des comonomères.....	51
<b>CHAPITRE 4 : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POLYMÈRES.....</b>		<b>54</b>
4.1	Synthèse des polymères.....	54
4.1.1	Synthèse de PGF.....	54
4.1.2	Synthèse de PGF (C <sub>4</sub> , C <sub>8</sub> ).....	56
4.1.3	Synthèse de PGFDTDPP (C <sub>4</sub> ).....	57
4.1.4	Synthèse de PGFDTDPP (C <sub>8</sub> ).....	58
4.1.5	Synthèse de PGFDTBT.....	59
4.2	Caractérisation des polymères.....	60
4.2.1	Chromatographie d'exclusion stérique.....	60
4.2.2	Analyses thermiques.....	63
4.2.3	Analyse en diffraction de rayons X.....	65
4.2.4	Propriétés optiques des polymères.....	67
4.2.5	Voltampérométrie cyclique.....	71
4.2.6	Fabrication des transistors organiques à effet de champ.....	75
4.2.7	Fabrication de cellules photovoltaïques.....	77
<b>CONCLUSIONS.....</b>		<b>81</b>
<b>RÉFÉRENCES.....</b>		<b>86</b>
<b>Annexe 1 : Synthèse du Diphenyl-di-<i>n</i>-octylgermane.....</b>		<b>96</b>
<b>Annexe 2 : Synthèse du Dibromo-di-<i>n</i>-octylgermane.....</b>		<b>97</b>

<b>Annexe 3 : Synthèse du 2,7-dibromo-9,9-di-<i>n</i>-butyl-9-germafluorene .....</b>	<b>98</b>
<b>Annexe 4 : Synthèse du 2,7-dibromo-9,9-di-<i>n</i>-octyl-9-germafluorène.....</b>	<b>99</b>
<b>Annexe 5 : Synthèse du 2,7-bis(4',4',5',5'-tetraméthyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)-9,9-di-<i>n</i>-butyl-9-germafluorene.....</b>	<b>100</b>
<b>Annexe 6 : Synthèse du 2,7-bis(4',4',5',5'-tetraméthyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)-9,9-di-<i>n</i>-octyl-9-germafluorene .....</b>	<b>101</b>
<b>Annexe 7 : Synthèse de PGFDTDPP (C<sub>4</sub>).....</b>	<b>102</b>
<b>Annexe 8 : Synthèse de PGFDTDPP (C<sub>8</sub>).....</b>	<b>103</b>
<b>Annexe 9 : Synthèse de PGFDTBT .....</b>	<b>104</b>
<b>Annexe 10 : Synthèse de PGF .....</b>	<b>105</b>
<b>Annexe 11 : Synthèse de PGF (C<sub>4</sub>, C<sub>8</sub>).....</b>	<b>106</b>

## Liste des tableaux

Tableau 1 : Longueur de liaison hétéroatome-carbone rapportée dans la littérature.....	50
Tableau 2 : Masses molaires des polymères.....	62
Tableau 3 : Analyse thermique des polymères.....	64
Tableau 4 : Analyses électrochimique et optique des polymères.....	72
Tableau 5 : Analyse des transistors organiques à effet de champ.....	76
Tableau 6 : Analyse des cellules photovoltaïques organiques.....	78

## Liste des figures

Figure 1 : Polymères étudiés suite à la découverte du dopage du polyacétylène. ....	2
Figure 2 : Schéma de la théorie des bandes .....	3
Figure 3 : Propriétés électroniques requises .....	8
Figure 4 : Flux d'émission de photons du spectre solaire .....	9
Figure 5 : Structure d'une cellule photovoltaïque à jonction hétérogène.....	11
Figure 6 : Mécanisme général d'une cellule photovoltaïque.....	12
Figure 7 : Polymères prometteurs en cellule photovoltaïque. ....	14
Figure 8 : Transistor a) avec contact par le haut b) avec contact par le bas. ....	17
Figure 9 : Polymères prometteurs en transistor à effet de champ.....	20
Figure 10 : Montage utilisé pour la voltampérométrie cyclique.....	26
Figure 11 : Exemple de voltamogramme.....	27
Figure 12 : Courbe typique du photocourant en fonction de la différence de potentiel. ....	28
Figure 13 : Courbes <i>I-V</i> typiques d'un transistor organique a effet de champ. ....	31
Figure 14 : Schéma synthétique pour la préparation du précurseur .....	33
Figure 15 : Synthèse générale du réactif de germanium.....	33
Figure 16 : Synthèse générale des monomères .....	34
Figure 17 : Synthèse générale des comonomères .....	35
Figure 18 : Synthèse du 4,4'-dibromo-2,2'-dinitrobiphényle.....	36
Figure 19 : Synthèse du 4,4'-dibromo-2,2'-diaminobiphényle .....	37
Figure 20 : Formation de la benzocinnoline comme produit secondaire.....	37
Figure 21 : Synthèse du 4,4'-dibromo-2,2'-diiodobiphényle .....	38
Figure 22 : Synthèse du diphenyl-di- <i>n</i> -octylgermane.....	39
Figure 23 : Spectre RMN <sup>1</sup> H du diphenyl-di- <i>n</i> -octylgermane.....	41
Figure 24 : Spectre RMN <sup>13</sup> C du diphenyl-di- <i>n</i> -octylgermane.....	41
Figure 25 : Synthèse du dibromo-di- <i>n</i> -octylgermane .....	42
Figure 26 : Spectre RMN <sup>1</sup> H du dibromo-di- <i>n</i> -octylgermane .....	43
Figure 27 : Spectre RMN <sup>13</sup> C du dibromo-di- <i>n</i> -octylgermane .....	43
Figure 28 : Synthèse des 2,7-dibromo-9,9-di- <i>n</i> -alkyl-9-germafluorènes .....	44
Figure 29 : Spectre RMN <sup>1</sup> H du 2,7-dibromo-9,9-di- <i>n</i> -butyl-9-germafluorène .....	45



Figure 30 : Spectre RMN $^{13}\text{C}$ du 2,7-dibromo-9,9-di- <i>n</i> -butyl-9-germafluorène .....	46
Figure 31 : Synthèse des 2,7-germafluorènes diester boronique .....	47
Figure 32 : Spectre RMN $^1\text{H}$ du 2,7-germafluorènes diester boronique .....	48
Figure 33 : Spectre RMN $^{13}\text{C}$ du 2,7-germafluorènes diester boronique .....	48
Figure 34 : Structure monocristalline des monomères .....	49
Figure 35 : Synthèse du DPP .....	51
Figure 36 : Synthèse du DTDPP .....	52
Figure 37 : Synthèse du DTBT .....	52
Figure 38 : Synthèse de PGF .....	54
Figure 39 : Synthèse de PGF ( $\text{C}_4$ , $\text{C}_8$ ).....	56
Figure 40 : Synthèse de PGFDTDPP ( $\text{C}_4$ ).....	57
Figure 41 : Synthèse de PGFDTDPP ( $\text{C}_8$ ).....	58
Figure 42 : Synthèse de PGFDTBT .....	59
Figure 43 : Diffractogrammes de poudre des polymères.....	66
Figure 44 : Spectre UV-vis des polymères à l'état solide.....	69
Figure 45 : Spectre de fluorescence de PGF ( $\text{C}_4$ , $\text{C}_8$ ) .....	70
Figure 46 : Voltamogramme de PGFDTBT .....	73
Figure 47 : Voltamogramme de PGFDTDPP( $\text{C}_4$ ) .....	73
Figure 48 : Voltamogramme de PGFDTDPP ( $\text{C}_8$ ) .....	74
Figure 49 : Voltamogramme de PGF ( $\text{C}_4$ , $\text{C}_8$ ).....	74
Figure 50 : Courbes I-V de PGFDTDPP ( $\text{C}_4$ ).....	76
Figure 51 : Courbes de la densité de courant en fonction du potentiel des polymères.....	78
Figure 52 : Synthèse possible de germacyclopentadithiophène .....	84

## Liste des abréviations

$C_i$	Capacitance par unité de surface du diélectrique
CCM	Chromatographie couche mince
CES	Chromatographie d'exclusion stérique
CP	Cellule photovoltaïque
CPO	Cellule photovoltaïque organique
VC	Voltampérométrie cyclique
d	doublet (RMN)
dd	doublet dédoublé (RMN)
$E_g$	Largeur de bande interdite
$E_g^{\text{opt}}$	Largeur de bande interdite optique
$E_g^{\text{elec}}$	Largeur de bande interdite électrochimique
FF	Facteur de forme
HOMO	Orbitale moléculaire de plus haute énergie occupée
$I_{DS}$	Courant entre la source et le drain
$I_p$	Indice de polymolécularité
$I_{Pmax}$	Courant à puissance maximale
$I_{sc}$	Courant de court-circuit
ITO	Oxydes d'indium et d'étain

J	Constante de couplage (RMN)
L	Largeur du canal
LUMO	Orbitale moléculaire de plus basse énergie inoccupée
m	Multiplet (RMN)
$M_n$	Masse molaire moyenne en nombre
$M_p$	Masse molaire moyenne en poids
P	Puissance
PCBM	[6,6]-phenyl C <sub>60</sub> -butyric acid methyl ester
PEDOT:PSS	Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)/poly(styrènesulfonate)
ppm	Partie par million
PPP	Poly(paraphénylène)
PPV	Poly(paraphénylènevinylène)
RMN <sup>1</sup> H	Résonance magnétique du proton
RMN <sup>13</sup> C	Résonance magnétique du carbone-13
s	Singulet (RMN)
SCE	Électrode standard au calomel
SMHR	Spectroscopie de masse haute résolution
t	Triplet (RMN)
$T_d$	Température de dégradation

$T_g$	Température de transition vitreuse
TCB	1,2,4-trichlorobenzène
TGA	Analyse thermogravimétrique
THF	Tétrahydrofuranne
TMS	Tétraméthylsilane
TOEC	Transistor organique à effet de champ
$\mu$	Mobilité de charge
V	Potentiel
$V_{DS}$	Potentiel entre la source et le drain
$V_G$	Potentiel à la grille
$V_{oc}$	Potentiel à circuit ouvert
$V_{Pmax}$	Potentiel à puissance maximale
$V_T$	Potentiel seuil
W	Largeur du canal

## CHAPITRE 1 : INTRODUCTION

### 1.1 Les polymères conjugués

#### 1.1.1 Historique

L'attrait pour l'utilisation des polymères  $\pi$ -conjugués en électronique organique provient d'une découverte faite dans les années 1970. En effet, auparavant, les polymères étaient perçus comme étant que des matériaux isolants ayant de bonnes propriétés mécaniques et présentant un coût de fabrication très faible. En 1977, les travaux des professeurs MacDiarmid, Shirakawa et Heeger ont démontré que lorsque dopé, un polymère  $\pi$ -conjugué, le polyacétylène, devient un matériau conducteur.<sup>1,2</sup> Cette découverte démontrant la possibilité de combiner les propriétés des plastiques à celles des métaux a mené à un tout nouveau domaine d'étude soit celui de l'électronique organique. Cet avancement majeur dans la science moderne a ainsi valu le prix Nobel de chimie en 2000 à ces trois professeurs.

Cependant, le polyacétylène est un matériau insoluble, instable et très difficile à mettre en œuvre. Bien qu'il ne possédait pas les propriétés idéales pour être utilisé en électronique organique, ses propriétés électriques exceptionnelles ont stimulé le domaine scientifique qui a entrepris de développer de nouveaux polymères  $\pi$ -conjugués solubles et stables. Dans les années suivantes, de nouvelles classes de polymères ont été étudiées tel que le polythiophène<sup>3</sup>, le poly(para-phénylène)<sup>4</sup> (PPP), le poly(para-phénylènevinylène) (PPV), le polypyrrole<sup>5</sup>, le polyaniline<sup>6</sup> et les dérivés du polyfluorène<sup>7-10</sup> afin d'obtenir de meilleures propriétés.

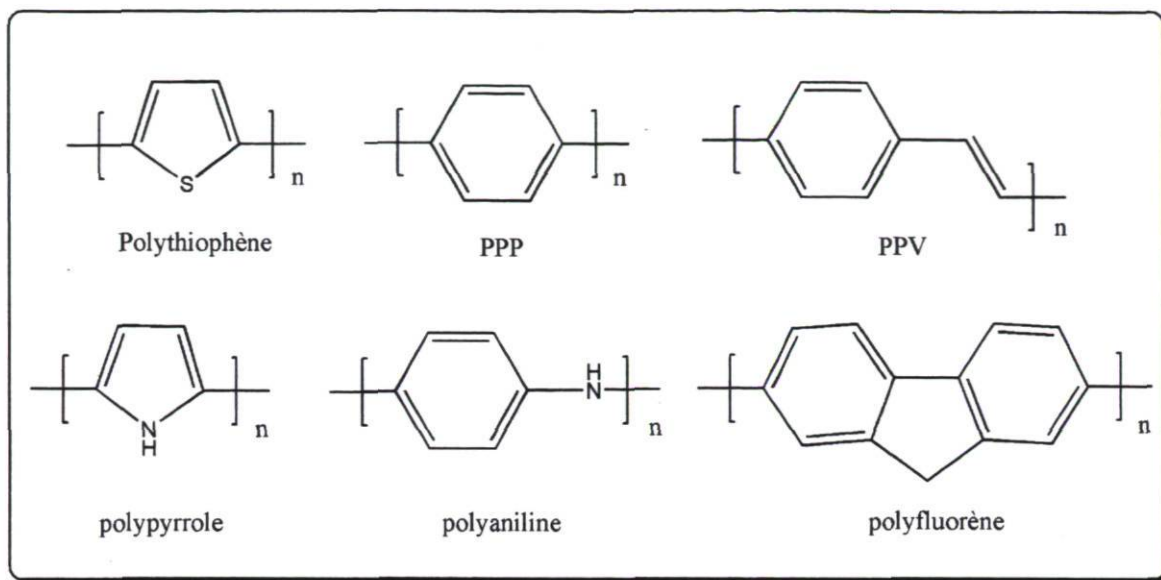


Figure 1 : Polymères étudiés suite à la découverte du dopage du polyacétylène.

Depuis la découverte du dopage du polyacétylène, le domaine de l'électronique organique est sans cesse en expansion. Le nombre de groupes de recherche œuvrant dans le domaine augmente d'année en année et tout cela provoqué par les propriétés remarquables des polymères  $\pi$ -conjugués.

### 1.1.2 Propriétés des polymères $\pi$ -conjugués

Les polymères  $\pi$ -conjugués font partie de la famille des semi-conducteurs organiques. Selon la théorie des bandes (figure 2), un semi-conducteur est un matériau qui possède une bande de valence et une bande de conduction séparée par une largeur de bande interdite assez faible pour qu'il puisse y avoir des transferts de charges contrairement à un isolant où la largeur de bande interdite est trop élevée pour qu'il y ait de ces transferts à température ambiante. À l'état neutre, un polymère  $\pi$ -conjugué est un isolant tout comme les plastiques traditionnels alors que lorsqu'il est dopé, il devient un conducteur comme un métal. Toutefois, contrairement aux métaux, les polymères  $\pi$ -conjugués possèdent les caractéristiques mécaniques des plastiques. En effet, les polymères  $\pi$ -conjugués sont légers, flexibles et peu coûteux à produire. De plus, il est possible de fonctionnaliser ces

polymères de façon à moduler leur largeur de bande interdite et ainsi moduler les propriétés électroniques du semi-conducteur organique.

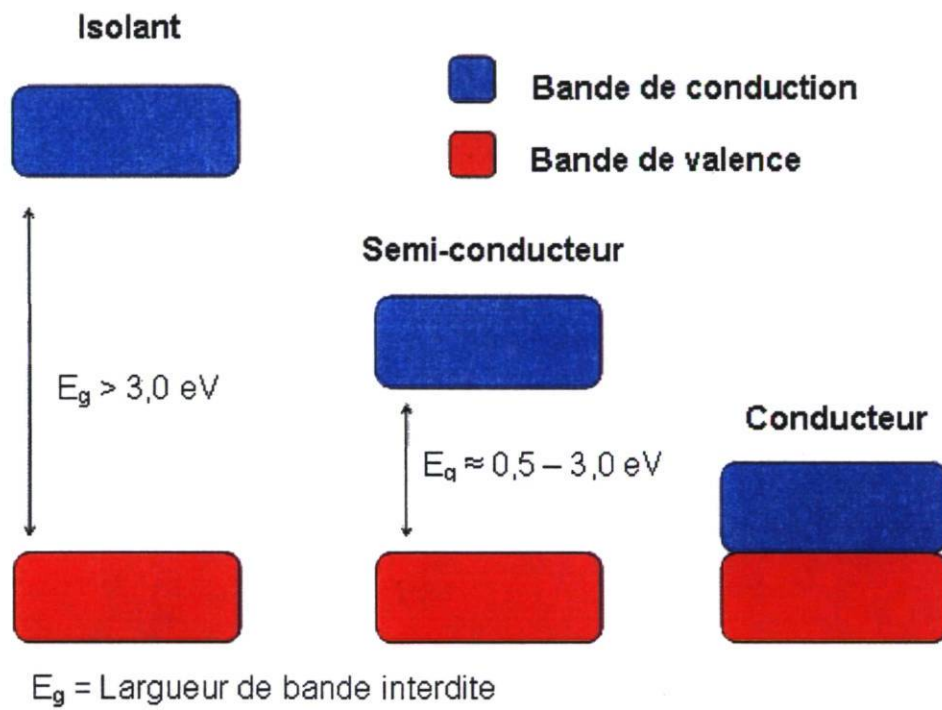


Figure 2 : Schéma de la théorie des bandes

### 1.1.3 Application des polymères $\pi$ -conjugués

Depuis la découverte du dopage du polyacétylène par Heeger, MacDiarmid et Shirakawa en 1977, les polymères  $\pi$ -conjugués ont été intensivement étudiés pour des applications en microélectronique. Depuis ce jour, un nouveau domaine d'étude a pris son envol soit celui de l'électronique organique. Il y a trois principales applications pour les polymères  $\pi$ -conjugués en électronique organique : les cellules photovoltaïques, les transistors à effet de champ et les diodes électroluminescentes.

Contrairement à l'électronique inorganique, ce nouveau domaine permet d'obtenir des dispositifs qui sont légers, flexibles et moins coûteux à fabriquer ce qui représente un net avantage. Généralement, les performances des dispositifs organiques ne sont pas aussi bonnes que leurs analogues inorganiques, mais le domaine de l'électronique organique est récent et nécessite encore beaucoup de recherches pour arriver à égaler le domaine inorganique. Certaines applications de hautes performances restent inatteignables pour l'électronique organique. Par contre, les applications demandant des performances moins élevées pourraient bien être remplacées par des semi-conducteurs organiques dans un avenir rapproché.

Dans les prochaines sections, il sera question des deux applications qui étaient d'intérêt dans le présent travail, les cellules photovoltaïques et les transistors organiques à effet de champ.



## 1.2 Les cellules photovoltaïques organiques

### 1.2.1 Comparaison entre l'organique et l'inorganique

Depuis plusieurs années déjà, il existe des dispositifs photovoltaïques offerts commercialement. Que ce soit pour alimenter une maison en électricité ou tout simplement alimenter de petits appareils électroniques, les dispositifs utilisés sont généralement faits à base de matériaux inorganiques comme le silicium. Ces dispositifs sont généralement évalués par leur taux de conversion énergétique c'est-à-dire le pourcentage de l'énergie fournie transformée en électricité. Pour le moment, les dispositifs inorganiques possèdent de bien meilleurs taux de conversion énergétique que les dispositifs construits à partir de polymères organiques  $\pi$ -conjugués. En effet, les cellules photovoltaïques à base de silicium amorphe possèdent des taux de conversion énergétique généralement entre 12 et 20 % alors que les cellules à base de silicium cristallin présentent des taux de conversion énergétique de l'ordre de 25 %<sup>11</sup>.

Bien que les dispositifs inorganiques à base de silicium possèdent de bonnes performances, certains défauts font en sorte que la recherche du côté des polymères  $\pi$ -conjugués devient très intéressante. En effet, les cellules photovoltaïques inorganiques sont des dispositifs très rigides. Il n'est donc pas possible de les utiliser pour des technologies flexibles. De plus, les coûts de fabrication de ces dispositifs sont très élevés ainsi que leur prix d'achat. Par exemple, il a été montré qu'il faut de 10 à 15 ans pour rentabiliser une installation de cellules photovoltaïques inorganiques pour alimenter une maison en électricité. Au Québec, on dit que cette technologie est présentement six fois plus coûteuse que l'hydroélectricité.

Théoriquement, les dispositifs photovoltaïques à base de polymères  $\pi$ -conjugués ne pourront jamais atteindre des taux de conversion énergétique aussi haut que ceux du silicium cristallin. Par contre, ils devraient pouvoir atteindre des efficacités de 10 à 12 % qui pourraient concurrencer les dispositifs faits de silicium amorphe. En plus de pouvoir concurrencer l'efficacité, ces dispositifs organiques possèdent de nets avantages

comparativement aux dispositifs inorganiques. En effet, les cellules photovoltaïques organiques sont fabriquées à partir de polymères  $\pi$ -conjugués solubles dans des solvants organiques comme le chloroforme et l'ortho-dichlorobenzène. Donc, ces polymères solubles peuvent être utilisés de la même façon que des encres et être imprimés par une imprimante à jet d'encre sur une surface plastique flexible. La flexibilité de ces dispositifs est un avantage majeur puisqu'il est maintenant possible de penser à des applications où les dispositifs se doivent d'être flexibles. De plus, ces dispositifs sont beaucoup plus légers et la méthode simple d'impression permet de faire une production très rapide à grande échelle moyennant des coûts de fabrication plus faibles que pour les dispositifs à base de silicium. Ce sont ces caractéristiques intéressantes qui font des cellules photovoltaïques organiques un domaine en pleine expansion<sup>12,13</sup>.

### 1.2.2 Caractéristiques requises des polymères

Les polymères  $\pi$ -conjugués ne sont pas tous de bons candidats pour être utilisés en cellule photovoltaïque. Effectivement, pour être considérés, les polymères doivent posséder certaines caractéristiques essentielles. Tout d'abord, le polymère doit être stable à l'air. Pour cela, il doit posséder une HOMO ayant une énergie inférieure à -5,2 eV ce qui correspond au seuil d'oxydation de l'air<sup>14,15</sup>. De plus, dans ce dispositif, le polymère qui possède un caractère donneur est jumelé à un accepteur. L'accepteur généralement utilisé est le [6,6]-phenyl-C<sub>60</sub>-butyric méthyle ester (PC<sub>60</sub>BM) qui possède une LUMO à -4,3 eV et une HOMO à -6,1 eV. Pour qu'il puisse y avoir un transfert de charge efficace de la LUMO du polymère vers la LUMO de l'accepteur, ces deux niveaux doivent être suffisamment séparés pour que le transfert de charge soit favorisé. Si les deux niveaux énergétiques sont trop rapprochés, il est possible qu'il n'y ait tout simplement pas de transfert de charge vers l'accepteur donc aucun courant. Prenant cela en considération, un polymère idéal devrait avoir une LUMO ayant une énergie entre -4,0 et -3,7 eV. De plus, le polymère doit avoir une largeur de bande interdite qui se situe entre 1,2 et 1,9 eV ce qui correspond au maximum d'émission du spectre solaire. Effectivement, le matériau doit absorber de la lumière pour produire de l'électricité. Il faut donc que le polymère absorbe le plus de lumière possible. En ayant une largeur de bande interdite entre 1,2 et 1,9 eV, le

polymère absorbe dans la zone la plus intense du spectre solaire. (Figure 4) De plus, le système se doit d'avoir un potentiel à circuit ouvert ( $V_{oc}$ ) le plus élevé possible. Le  $V_{oc}$  représente le courant maximal fourni par la cellule solaire et correspond à la différence entre la LUMO de l'accepteur et la HOMO du polymère donneur.

En résumé, le polymère doit avoir une HOMO sous -5,2 eV, une LUMO entre -4,0 et -3,7 eV et un  $V_{oc}$  le plus élevé possible tout en ayant une largeur de bande interdite entre 1,2 et 1,9 eV. (Figure 3)

Même si toutes ces conditions sont réunies pour un polymère, les performances de ce polymère ne seront pas nécessairement bonnes. D'autres facteurs tel la mobilité, les conditions de fabrication des dispositifs et la morphologie de la couche active influencent les performances obtenues. Théoriquement, il a été démontré que les polymères  $\pi$ -conjugués pourraient atteindre une conversion énergétique maximale de 10 à 12 %<sup>16-18</sup>. En effet, la principale raison de ce maximum provient de la capacité des polymères  $\pi$ -conjugués à absorber la lumière et de la transformer en charge électrique. Généralement, les polymères  $\pi$ -conjugués n'absorbent pas toute la lumière fourni par le soleil. De plus, cette lumière absorbée n'est pas nécessairement toute transformée en charge électrique. Effectivement, dans les cellules photovoltaïques, lorsque la lumière est absorbée, il peut y avoir un phénomène de recombinaison de charges, ce que mène à une perte nette d'efficacité

Donc, même si toutes les bonnes caractéristiques sont présentes chez un polymère  $\pi$ -conjugués, une performance maximale de 10 à 12 % est possible dû à la faible couverture du spectre solaire par les polymères  $\pi$ -conjugués et leur incapacité à transformer toutes les charges formées en courant électrique.

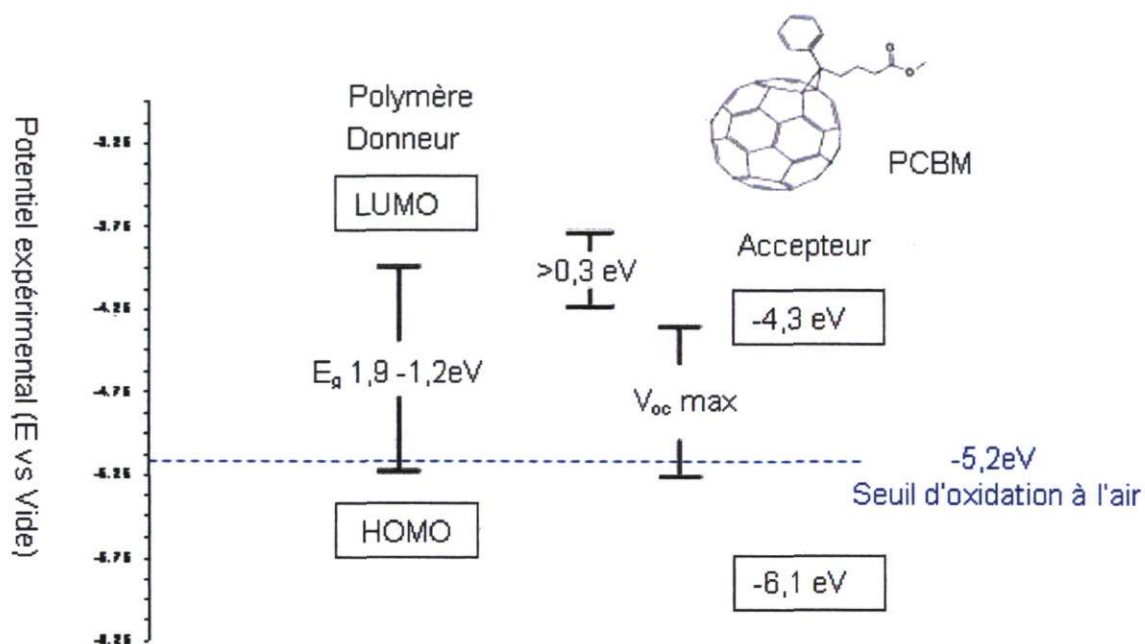


Figure 3 : Propriétés électroniques requises pour une cellule photovoltaïque polymère/PCBM.

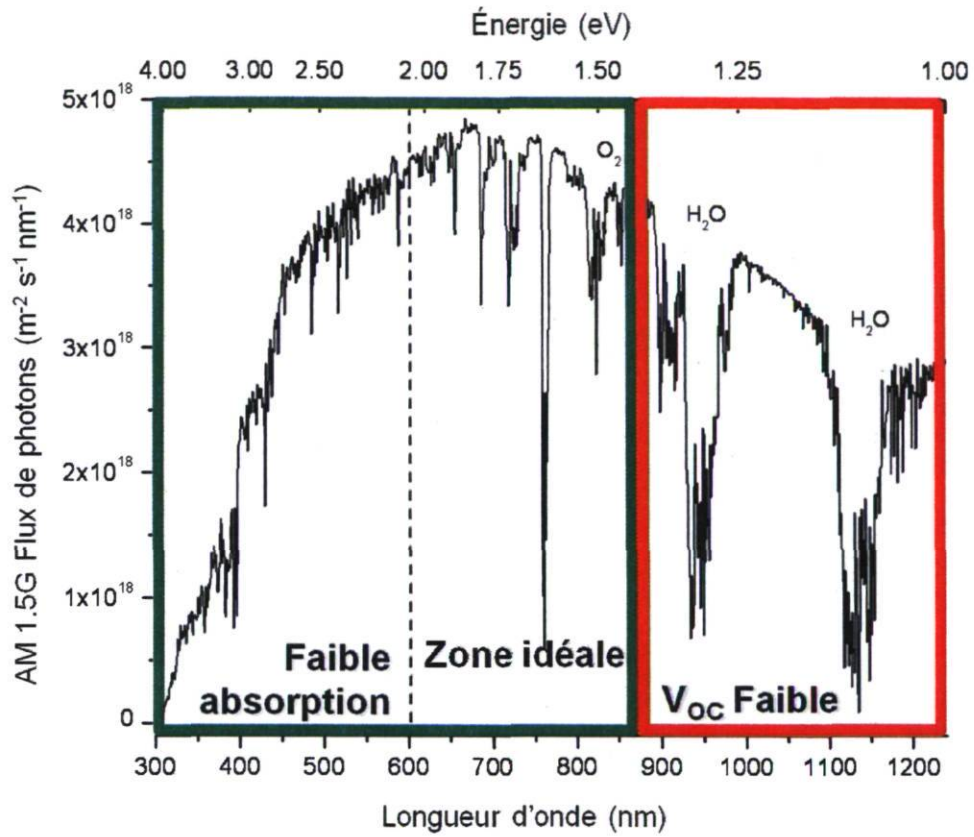


Figure 4 : Flux d'émission de photons du spectre solaire<sup>19</sup>

### 1.2.3 Structure d'une cellule photovoltaïque organique

Une cellule photovoltaïque organique est généralement composée de deux électrodes, une anode souvent faite d'oxydes d'indium et d'étain (ITO) et une cathode faite d'aluminium, une couche de poly(3,4-éthylènedioxythiophène)/poly(styrènesulfonate) (PEDOT :PSS) et une couche active<sup>12, 20</sup>. Tout dépendant l'utilisation que l'on veut en faire, l'ITO peut être déposée sur un substrat rigide ou flexible. Par la suite, une couche de PEDOT :PSS est ajoutée pour favoriser le passage des trous d'électrons et pour uniformiser la surface. Ensuite, la couche active est déposée et recouverte de l'électrode d'aluminium.

Il existe plusieurs configurations possibles pour la couche active. La méthode la plus utilisée et la plus efficace démontrée jusqu'à maintenant consiste à fabriquer une cellule photovoltaïque à jonction hétérogène, c'est-à-dire un dispositif où la couche active est composée d'un mélange du polymère donneur et d'un accepteur. Le fait d'utiliser une jonction hétérogène permet un meilleur transfert de charge entre le donneur et l'accepteur. En effet, en formant un mélange entre le polymère et l'accepteur, il y a formation de nanodomains interconnectés. Ces nanodomains permettent d'avoir des transferts beaucoup plus efficaces puisque dès qu'il y a une charge créée, par exemple, dans un nanodomaine de polymère, cette charge est à proximité d'un nanodomaine d'accepteur qui va pouvoir conduire cette charge jusqu'aux électrodes. Il a été démontré que la diffusion maximale de l'exciton avant que celui-ci se retombe à son état non excité et qu'il fluoresce est de 10 à 20 nm. Les nanodomains formés doivent donc être suffisamment petits pour que l'exciton n'ait pas à diffuser sur une plus grande distance. Par contre, si la couche active était composée de deux couches distinctes d'accepteur et de donneur, la distance à parcourir pour chaque exciton produit serait beaucoup plus grande et le risque de fluorescence plus élevée. C'est pourquoi la cellule photovoltaïque à jonction hétérogène est la plus efficace jusqu'à maintenant. (Figure 5)

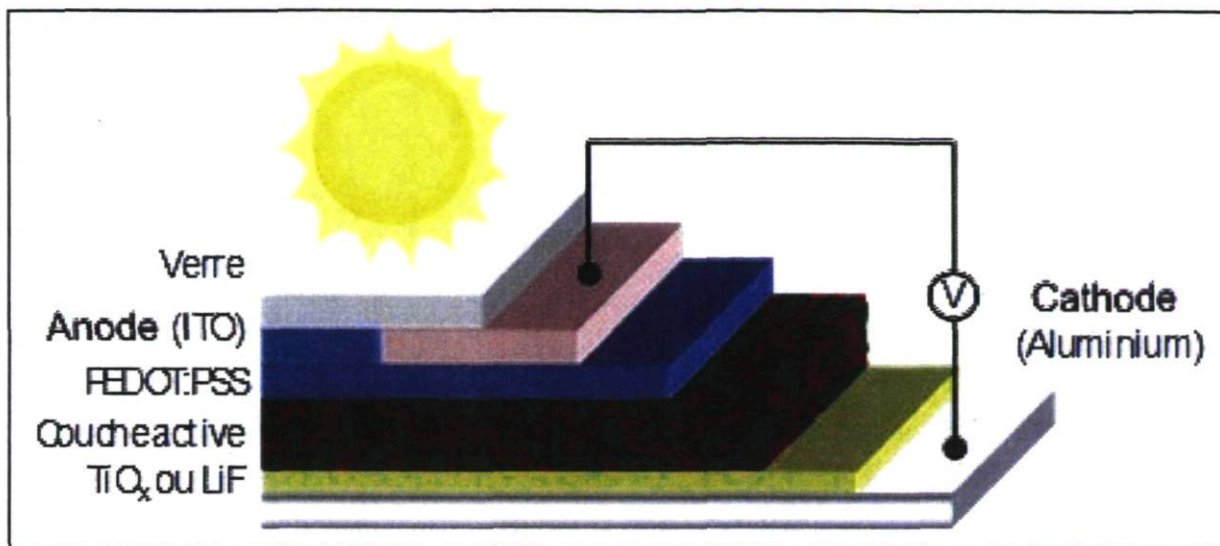


Figure 5 : Structure d'une cellule photovoltaïque à jonction hétérogène

#### 1.2.4 Mécanisme d'une cellule photovoltaïque

Une fois construite, la cellule photovoltaïque peut théoriquement produire du courant en étant simplement illuminée. Lorsque la cellule est illuminée, les photons sont absorbés sous forme d'énergie par le polymère et il y a formation d'un exciton dans la LUMO du polymère donneur. Par la suite, il va y avoir diffusion de l'exciton dans la couche active jusqu'à ce que celui-ci atteigne l'accepteur. À ce moment, il y a un transfert de charge de la LUMO du donneur vers la LUMO de l'accepteur ce qui laisse place à un trou d'électron dans la HOMO du donneur et à un électron dans la LUMO de l'accepteur. Puisqu'il y a une différence de composition entre les deux électrodes, une différence de potentiel intrinsèque imposé par la différence entre les niveaux de Fermi des deux électrodes permet au trou d'électron et à l'électron de voyager vers les électrodes pour former un courant. À la figure 6, une représentation schématique de ce mécanisme proposé par le groupe de Fréchet est présentée<sup>20</sup>.

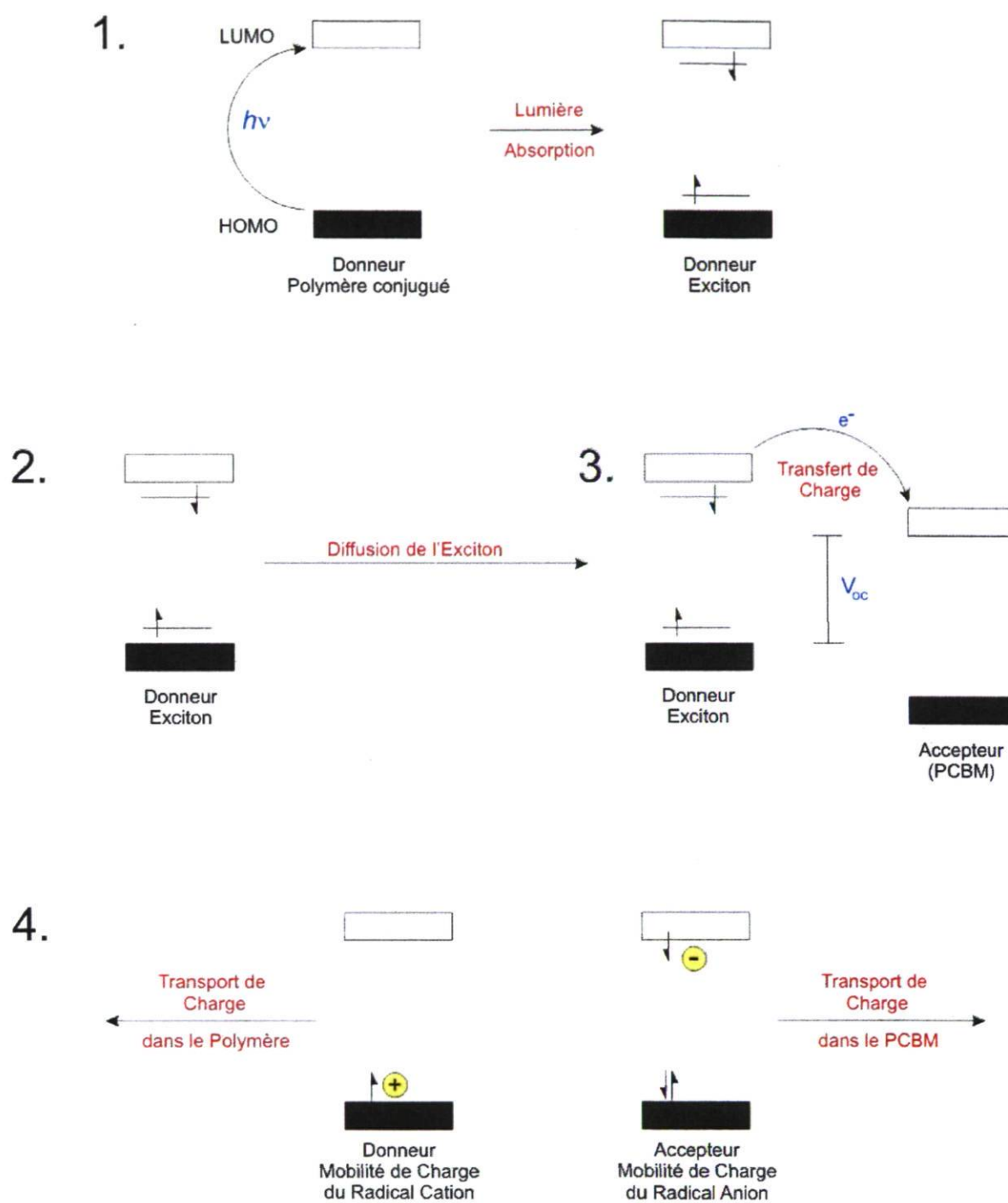


Figure 6 : Mécanisme général d'une cellule photovoltaïque<sup>20</sup>

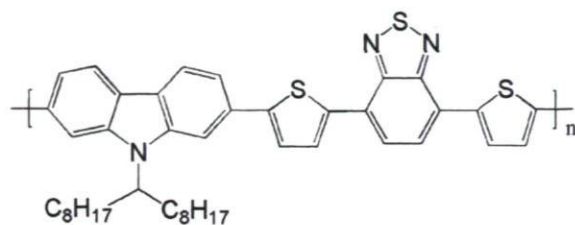
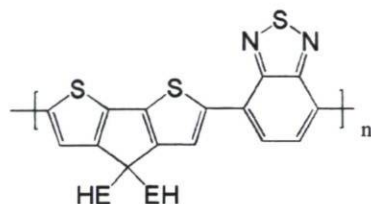
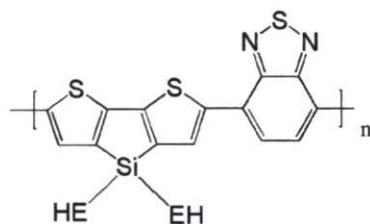
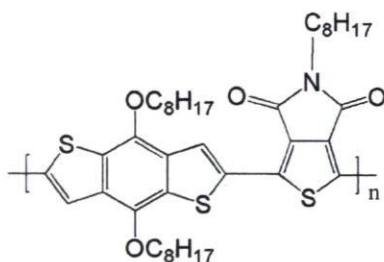
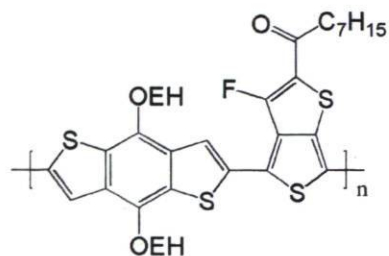


### 1.2.5 Classes de polymère étudiées en cellules photovoltaïques

Depuis le début de la course vers de meilleurs taux de conversion énergétique, une multitude de classes de polymères  $\pi$ -conjugués ont été étudiés. Au départ, de nombreuses études se sont portées sur la synthèse et l'optimisation des dispositifs à base de polythiophènes<sup>21-29</sup> et de polyfluorènes<sup>30-44</sup>. Plus récemment, de nouvelles classes de polymères ont émergé et ont démontré un potentiel très encourageant. Les polycarbazoles<sup>45-57</sup>, les polydibenzosiloles<sup>58,59</sup>, les polybenzodithiophènes<sup>60-67</sup>, les polycyclopentadithiophènes<sup>68-70</sup>, les polysilacyclopentadithiophènes<sup>71-74</sup> et les polydicétopyrrolopyrroles<sup>75,76</sup> se sont avérés être d'excellents candidats pour des applications photovoltaïques.

Parmi ces classes de polymères étudiées, quelques candidats ont obtenu d'excellents taux de conversion énergétique. (Figure 7) Le PCDTBT, un poly(2,7-carbazole) développé par le groupe du professeur Leclerc<sup>47</sup> et optimisé par le groupe du professeur Heeger<sup>50</sup>, a été le premier polymère à démontrer un taux de conversion énergétique supérieur à 6 %, soit 6,1 %. Des dérivés du polycyclopentadithiophène ont aussi démontré de très bons résultats. Le PCPDTBT<sup>69</sup> et le Si-PCPDTBT<sup>74</sup> ont obtenu respectivement des taux de conversion énergétique de 5,5 % et 5,9 %. Plus récemment, le groupe du professeur Fréchet a rapporté un dérivé du polybenzodithiophène, le PBDTTPD<sup>67</sup>, ayant un taux de conversion énergétique de 6,8 %. Le meilleur polymère jusqu'à maintenant publié, l'a été par la compagnie de Solarmer présentant un taux de conversion énergétique de 7,4 % avec le PBDTTT-CF<sup>64</sup>, un dérivé du polybenzodithiophène.

Tous ces polymères sont de bons candidats pour franchir la barre du 10 % de conversion énergétique. Très fréquemment, de nouveaux polymères prometteurs font leur apparition dans la littérature démontrant ainsi le grand intérêt porté aux cellules photovoltaïques organiques.

PCDTBT = 6,1 %<sup>50</sup>PCPDTBT = 5,5 %<sup>68</sup>Si-PCPDTBT = 5,9 %<sup>73</sup>PBDTTPD = 6,8 %<sup>67</sup>PBDTTT-CF = 7,4 %<sup>64</sup>

\*EH = 2-Ethylhexyl

Figure 7 : Polymères prometteurs en cellule photovoltaïque

## 1.3 Les transistors organiques à effet de champ

### 1.3.1 Comparaison entre l'organique et l'inorganique

Les transistors à effet de champ sont des dispositifs déjà largement utilisés dans le monde de l'électronique moderne. Présentement, la grande majorité des dispositifs utilisés dans l'industrie sont composés de matériaux inorganiques. Le matériau le plus utilisé est le silicium que ce soit sous sa forme cristalline pour les applications de hautes performances ou sous sa forme amorphe pour les applications demandant des performances plus faibles. Le paramètre principal pour caractériser les transistors à effet de champ est la mobilité de charge, la vitesse à laquelle les charges circulent dans le dispositif. Il en sera question dans la prochaine section. Pour le silicium cristallin, des mobilités entre 300 et 900  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  sont généralement observées<sup>77</sup>. Dans le cas du silicium amorphe, des mobilités beaucoup plus faibles, d'environ 1  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  sont généralement observées<sup>77</sup>.

Bien que les performances des dispositifs inorganiques soient excellentes, ils comportent certains désavantages. Ces dispositifs sont rigides et leur mise en œuvre est ardue et relativement coûteuse. Pour ce qui est des dispositifs constitués de polymères  $\pi$ -conjugués, les meilleures mobilités obtenues jusqu'à maintenant sont de l'ordre de 1  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ . Par contre, tout comme pour les cellules photovoltaïques organiques, les polymères peuvent être tout simplement imprimés sur une surface flexible à très grande échelle et rapidement. Le développement des transistors organiques à effet de champ ne vise pas à remplacer les dispositifs inorganiques utilisés pour l'électronique de haute performance, mais plutôt à remplacer les dispositifs de silicium amorphe.

En prenant cela en compte, les polymères  $\pi$ -conjugués possèdent déjà des mobilités intéressantes et de nets avantages sur les dispositifs inorganiques, c'est pourquoi l'étude de nouveaux polymères pour des applications en TOEC a connu une progression impressionnante au cours des dernières années.

### 1.3.2 Caractéristiques requises des polymères

Les polymères conjugués ne sont pas tous de bons candidats pour des applications en TOEC. Effectivement, les polymères se doivent de posséder quelques caractéristiques primordiales. Tout d'abord, ces polymères doivent être solubles dans les solvants usuels pour pouvoir être mis en œuvre facilement. De plus, les polymères doivent être stables à l'air ce qui nécessite une orbitale HOMO sous  $-5,2$  eV. Le polymère doit aussi posséder une oxydation réversible pour que le dispositif puisse avoir un long temps de vie active. De plus, une bonne mobilité de charge ainsi qu'un bon rapport entre le courant lorsque le transistor est ouvert ou fermé sont nécessaires pour que le polymère soit un bon candidat.

La mobilité d'un polymère dépend beaucoup de l'organisation que celui-ci adopte à l'état solide sous forme de film. En effet, meilleur est l'empilement des plans  $\pi$ , meilleure devrait être la mobilité du polymère. Le polymère doit donc avoir une chaîne principale la plus plane possible pour que l'empilement des plans  $\pi$  puisse être efficace. La méthode de déposition ainsi que le solvant de déposition peuvent aussi influencer la morphologie qu'adoptera le polymère sous forme de film et donc influencer la mobilité.

En résumé, pour avoir un bon candidat pour des TOEC, il faut avoir un polymère stable à l'air, soluble et préférentiellement plan pour avoir de bons empilements des plans  $\pi$ . En ayant ces caractéristiques, de bonnes mobilités devraient être atteignables.

### 1.3.3 Structure d'un transistor organique à effet de champ

Il existe deux configurations différentes pour construire un transistor organique à effet de champ : avec contact pour le haut ou avec contact par le bas. (Figure 8) Dans les deux cas, le dispositif comprend trois électrodes : la source et le drain sont généralement faits d'or, et l'électrode grille est généralement faite de silicium dopé. Les deux configurations comportent aussi une couche de diélectrique, généralement du dioxyde de silicium, et une couche active composée du polymère conjugué.

Tout d'abord, l'électrode grille est déposée sur un substrat de verre ou de plastique, puis une couche de diélectrique est déposée sur le dessus. Dans le cas d'un transistor avec contact par le haut, la couche active est ensuite déposée et, enfin, la source et le drain sont déposés. Pour ce qui est du transistor avec contact par le bas, la source et le drain sont déposés et, par la suite, la couche active est déposée. La géométrie avec contact par le haut est de loin la plus utilisée dans la littérature<sup>78-80</sup>.

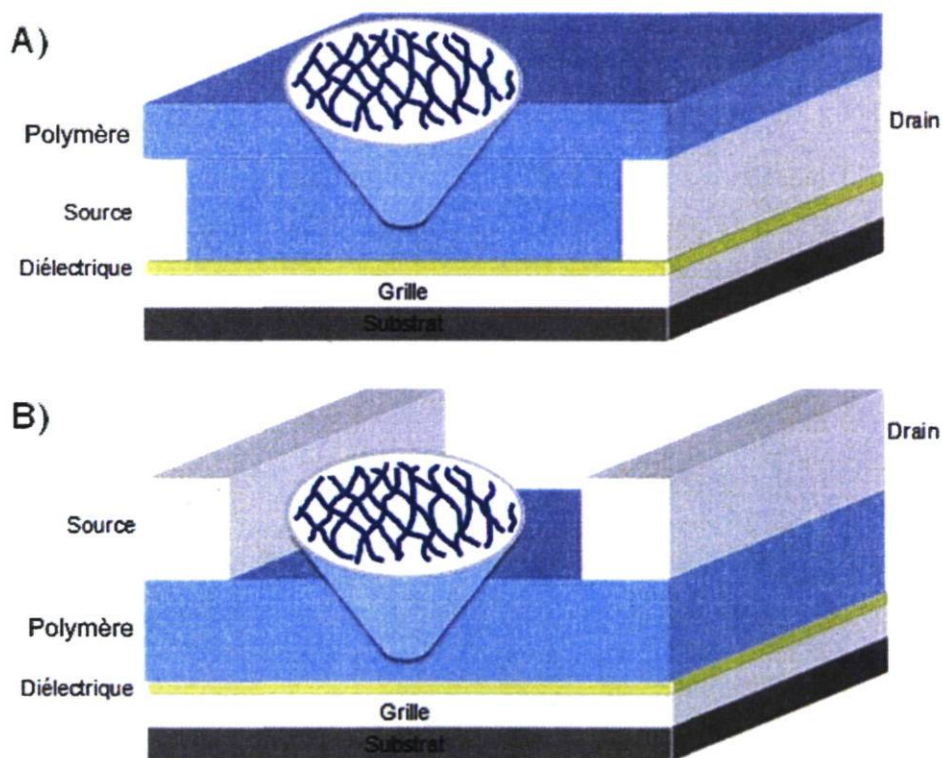


Figure 8 : Transistor a) avec contact par le haut b) avec contact par le bas

### 1.3.4 Fonctionnement d'un transistor organique à effet de champ

Le fonctionnement d'un TOEC est relativement simple. Quand il n'y a aucun potentiel d'appliqué à la grille, il n'y a qu'un courant très faible entre la source et le drain. Si un potentiel négatif est appliqué à la grille, il y a formation de charges positives à l'interface du diélectrique ce qui donne un transistor de type p. Si le potentiel appliqué à la grille est positif, il y a formation de charges négatives à l'interface du diélectrique ce qui donne un transistor de type n. Dans les deux cas, lorsque le potentiel appliqué à la grille atteint un potentiel seuil, les charges deviennent mobiles et circulent entre la source et le drain. À ce moment, le transistor est ouvert.

Dans un TOEC, il y a trois paramètres importants à considérer. La mobilité de charge ( $\mu$ ) nous indique la vitesse à laquelle les charges circulent d'une électrode à l'autre, le potentiel seuil ( $V_T$ ) nous indique quel est la différence de potentiel qu'il faut appliquer à la grille pour mettre en marche le transistor, et le rapport  $I_{\text{ouvert}}/I_{\text{fermé}}$  donne le rapport des charges qui circulent lorsque le transistor est ouvert comparativement à lorsqu'il est fermé. Effectivement, lorsque le transistor est éteint, il peut rester des charges résiduelles dans le semi-conducteur qui ont été produites lorsque le transistor était ouvert. Ces charges peuvent circuler entre la source et le drain pour créer un courant même si le transistor est éteint. C'est pourquoi il peut y avoir un peu de courant lorsqu'il n'y a aucun potentiel d'appliqué à la grille. La méthode pour obtenir ces paramètres sera décrite au chapitre 2.

### 1.3.5 Classes de polymères étudiées en transistor à effet de champ

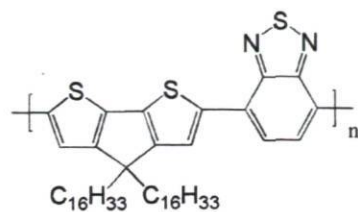
Les bonnes propriétés électroniques des polymères  $\pi$ -conjugués ont fait d'eux d'excellents candidats pour des applications en transistor à effet de champ. Plusieurs classes de polymère ont été étudiées jusqu'à ce jour pour tenter d'obtenir les meilleurs transistors possible. Au départ, de nombreuses études se sont portées sur les dérivés de polythiophènes pour finalement obtenir des valeurs de mobilité autour de  $0,1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ <sup>81-85</sup>. Bien que ces résultats soient excellents pour des polymères, il a été démontré que les

polythiophènes n'étaient pas photostables et que leur mobilité chutait au cours du temps<sup>86,87</sup>. Par la suite, de nombreuses autres classes de polymères tels que les polyfluorènes<sup>88,89</sup>, les polycarbazoles<sup>53,90</sup>, les polydibenzosiloles<sup>59,91</sup>, les thienothiophènes<sup>92,93</sup>, les polybenzodithiophènes<sup>66,94,95</sup>, les polycyclopentadithiophènes<sup>96,97</sup>, les polysilacyclopentadithiophènes<sup>98</sup>, les polydicétopyrrolopyrroles<sup>76</sup> et les polyphthalimides<sup>99</sup> ont été développées pour tenter d'obtenir de meilleures propriétés.

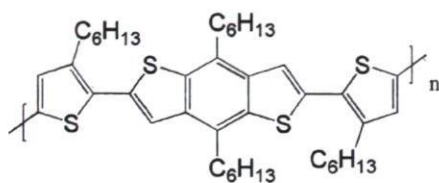
Parmi tous ces polymères, quelques candidats se sont avérés plus particulièrement intéressants. (Figure 9) En 2006, le groupe de McCulloch a rapporté une mobilité de 0,6 cm<sup>2</sup>/V.s pour un dérivé du polythienothiophène, le PBT<sup>93</sup>, avec un bon ratio  $I_{\text{ouvert}}/I_{\text{fermé}}$  supérieur à 10<sup>7</sup>. En 2007, un autre polymère possédant d'excellentes mobilités fut rapporté par le groupe de Müllen. Le PCPDTBT<sup>97</sup>, un polycyclopentadithiophène, a démontré des mobilités variant entre 1,0 et 1,4 cm<sup>2</sup>/V.s avec des ratios  $I_{\text{ouvert}}/I_{\text{fermé}}$  de l'ordre de 10<sup>5</sup>. Ces deux polymères ont permis d'obtenir les meilleures mobilités ayant été rapportées jusqu'à ce jour. Malheureusement, ces deux polymères ne sont pas stables dans des conditions ambiantes. En effet, ces résultats ont été obtenus dans une boîte à gant et lorsque ceux-ci se retrouvent dans des conditions ambiantes, leurs performances chutent. Pour espérer pouvoir utiliser les OFET en industrie, il est nécessaire d'avoir des matériaux plus stables.

D'autres polymères ont quant à eux obtenu de bonnes mobilités tout en étant stables dans les conditions ambiantes. En 2007, le groupe de Ong a rapporté des mobilités entre 0,15 et 0,25 cm<sup>2</sup>/V.s avec des ratios  $I_{\text{ouvert}}/I_{\text{fermé}}$  de l'ordre de 10<sup>5</sup> avec un dérivé du polybenzodithiophène, le PBDTDT<sup>94</sup>. Pour sa part, le groupe de Jenekhe a rapporté en 2009 des mobilités de 0,28 cm<sup>2</sup>/V.s avec des ratios  $I_{\text{ouvert}}/I_{\text{fermé}}$  de l'ordre de 10<sup>5</sup> pour le PHBT12<sup>99</sup>, un dérivé du polyphthalimide. Ces polymères sont parmi ceux ayant les meilleures mobilités rapportées jusqu'à aujourd'hui tout en étant stables à l'air libre.

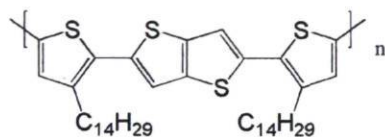
Les mobilités obtenues avec les polymères  $\pi$ -conjugué se rapprochent de plus en plus des mobilités des matériaux inorganiques ce qui est très encourageant pour l'avenir des TOECs.



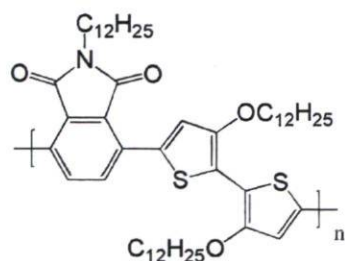
PCPDTBT  $\mu = 1,0 - 1,4 \text{ cm}^2/\text{V.s}^{96}$



PBDTDT  $\mu = 0,15 - 0,25 \text{ cm}^2/\text{V.s}^{93}$



PBTTT  $\mu = 0,6 \text{ cm}^2/\text{V.s}^{92}$



PhBT12  $\mu = 0,28 \text{ cm}^2/\text{V.s}^{99}$

Figure 9 : Polymères prometteurs en transistor à effet de champ



## 1.4 Projet de maîtrise

Dans le cadre de ce projet, nous proposons le développement et la caractérisation d'une nouvelle classe de polymère à base d'hétérofluorène. Ces nouveaux polymères seront par la suite utilisés dans les dispositifs de cellules photovoltaïques et de transistor à effet de champ. Le but principal est d'évaluer le potentiel de cette nouvelle classe de polymère dans le domaine de l'électronique organique.

Un hétérofluorène est une molécule identique au fluorène à l'exception près que l'atome fusionnant les deux groupes phényles n'est pas un atome de carbone. Il existe déjà de nombreux hétérofluorènes rapportés dans la littérature. Le carbazole et le dibenzosilole sont certainement les deux hétérofluorènes les plus largement étudiés dans la littérature<sup>45-59,90,91</sup>.

L'hétérofluorène que nous avons choisi pour mener notre étude est le germafluorène. Le germafluorène comporte un atome de germanium à la place de l'atome de carbone pontant du fluorène. Il y a plusieurs raisons qui nous ont poussées à choisir cet hétérofluorène. Tout d'abord, les polyfluorènes, les polycarbazoles et les polydibenzosiloles ont été largement étudiés en électronique organique et ont démontré d'excellentes propriétés électroniques. Le germafluorène étant un analogue structural de ces trois composés et un analogue électronique du fluorène et du dibenzosilole, nous voulions évaluer si cette nouvelle classe de polymère pouvait avoir d'aussi bonnes propriétés.

Il a été démontré que les polydibenzosiloles possédaient de meilleures propriétés électroniques que les polyfluorènes notamment en ce qui concerne les taux de conversion énergétique et les mobilités de charges. Par contre, il n'y avait pas d'étude qui tentait d'expliquer l'effet précis qu'avait la substitution de l'atome de carbone par un atome de silicium ou tout autre hétéroatome. Récemment, il a été rapporté dans la littérature deux polymères très semblables au polyfluorène et au polydibenzosilole. Cette étude faite avec le PCPDTBT et le Si-PCPDTBT (figure 7) a démontré que la plus grande longueur de liaison induite par l'atome de silicium entre l'hétéroatome et le cycle mène à une bien meilleure

organisation du polymère et à de meilleures propriétés électroniques<sup>72</sup>. Le polygermafluorène possède une structure très semblable aux polymères de cette étude et sa longueur de liaison entre l'hétéroatome et le cycle devrait être encore plus élevée qu'avec un atome de silicium puisque l'atome de germanium est plus volumineux. En se fiant à cette étude, on pourrait s'attendre à avoir une meilleure organisation ou une amélioration des propriétés électronique avec le germafluorène.

Pour notre étude, nous avons choisi deux comonomères qui ont été déjà utilisés dans la littérature avec d'autres hétérofluorènes soit le DTBT et le DTDPP. Ceci nous permettra d'évaluer l'influence réelle de l'introduction d'un atome de germanium au lieu d'un atome de carbone, de silicium ou même d'azote.

Le présent mémoire se divise en trois autres chapitres. Le deuxième chapitre traite des différentes méthodes expérimentales utilisées et comprend une description des notions théoriques associées aux propriétés électrochimiques et à l'analyse des cellules photovoltaïques et des transistors à effet de champ. Le troisième chapitre présente la synthèse et la caractérisation des monomères alors que le quatrième chapitre présente la synthèse et la caractérisation des polymères synthétisés dans ce travail. Enfin, ces chapitres seront suivis d'une brève conclusion.

## **CHAPITRE 2 : MÉTHODES EXPÉRIMENTALES ET PRINCIPES**

### **2.1 Méthodes expérimentales**

#### **2.1.1 La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire en solution**

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ ) en solution ont été enregistrés sur un spectromètre Varian AS400. Les déplacements chimiques sont rapportés en ppm relativement à un standard interne de tetramethylsilane (TMS). Tous les spectres ont été obtenus dans le chloroforme ou l'acétone deutérié.

#### **2.1.2 Les températures de transition vitreuse**

Les températures de transitions thermiques de tous les polymères ont été obtenues à l'aide d'un appareil d'analyse enthalpique différentielle de type Mettler Toledo DSC823e calibré avec de l'indium ultra pur et une vitesse de balayage de 20K/min sous azote.

#### **2.1.3 Les températures de dégradation**

L'analyse thermogravimétrique (TGA) des polymères a été effectuée avec un appareil TGA/SDTA 851° de Mettler-Toledo. Les analyses sont effectuées à une vitesse de 20 °C/min sous argon entre 50 et 800 °C. La température de dégradation ( $T_D$ ) correspond à une perte de 5 % de la masse.

### 2.1.4 La chromatographie d'exclusion stérique

Les masses molaires moyennes en nombre ( $M_n$ ) et les masses molaires moyennes en poids ( $M_p$ ) ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). L'appareil utilisé est un Varian Polymer Laboratories GPC220 équipé d'un détecteur RI et d'un viscosimètre PL BV400 HT. L'assemblage de colonnes utilisées consiste en deux colonnes PLgel Mixed C (300 x 7.5 mm) et une colonne de garde PLgel Mixed C. Le débit a été fixé à 1,0 mL/min en utilisant du 1,2,4-trichlorobenzène (TCB) (avec 0,0125 % BHT p/v) comme éluant. La température du système a été fixée à 140 °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 et agités à 160 °C pour une heure pour obtenir une dissolution complète. Les solutions ont été pipetées et filtrées dans au travers d'un filtre poreux de 2 µm en acier inoxydable utilisé avec pipette SP260. 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.

### 2.1.5 La photoluminescence

Les spectres de fluorescence en solution ont été effectués à l'aide d'un spectrofluorimètre Varian Cary Eclipse en utilisant des cellules en quartz de 1 cm de largeur. Pour la détermination du rendement quantique de fluorescence en solution, les échantillons ont été désoxygénés pendant deux minutes avec un courant d'argon afin d'éliminer l'extinction de fluorescence par l'oxygène. Les rendements quantiques de fluorescence ont été calculés en utilisant un étalon de 9,10-diphénylantracène selon l'équation suivante :

$$\phi_{F2} = \phi_{F1} \cdot \frac{I_{F2}}{I_{F1}} \cdot \left[ \frac{1 - e^{-2,303A_1}}{1 - e^{-2,303A_2}} \right] \cdot \frac{n_2^2}{n_1^2} \quad (\text{eq. 2.1})$$

- Où  $\phi_{F2}$  : rendement quantique de fluorescence de l'échantillon
- $\phi_{F1}$  : rendement quantique de fluorescence de l'étalon
- $I_{F2}$  : intensité de fluorescence de l'échantillon
- $I_{F1}$  : intensité de fluorescence de l'étalon
- $A_1$  : absorbance de l'étalon à la longueur d'onde d'excitation
- $A_2$  : absorbance de l'échantillon à la longueur d'onde d'excitation
- $n_2$  : indice de réfraction du solvant de l'échantillon
- $n_1$  : indice de réfraction du solvant de l'étalon

### 2.1.6 Absorption UV-vis

Les spectres d'absorption UV-vis ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Varian Cary 500 VV-vis-NIR en utilisant des cellules en quartz de 1 cm de largeur. Pour les spectres à l'état solide, des solutions de polymère dans le chloroforme ont été déposées à la tournette sur des lamelles de verre. Les largeurs de bandes interdites optiques ont été déterminées à l'aide du point d'inflexion de la bande d'absorption.

### 2.1.7 Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique (VC) a été effectuée à l'aide d'une cellule à deux compartiments et trois électrodes. Un des compartiments contient l'électrode de référence de type Ag/Ag<sup>+</sup> de concentration 1 mM Ag<sup>+</sup>. L'autre compartiment contient l'électrode de travail et la contre électrode qui sont tous les deux faits de platine. Les deux compartiments sont séparés d'une membrane poreuse. (Figure 10). L'électrolyte utilisé est une solution de 0,1 M de tétrabutylammonium tétrafluoroborate (Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>) dans l'acétonitrile anhydre. Avant chaque mesure, la cellule est dégazée cinq minutes. Les voltamogrammes ont été enregistrés à l'aide d'un potentiostat Solartron 1287.

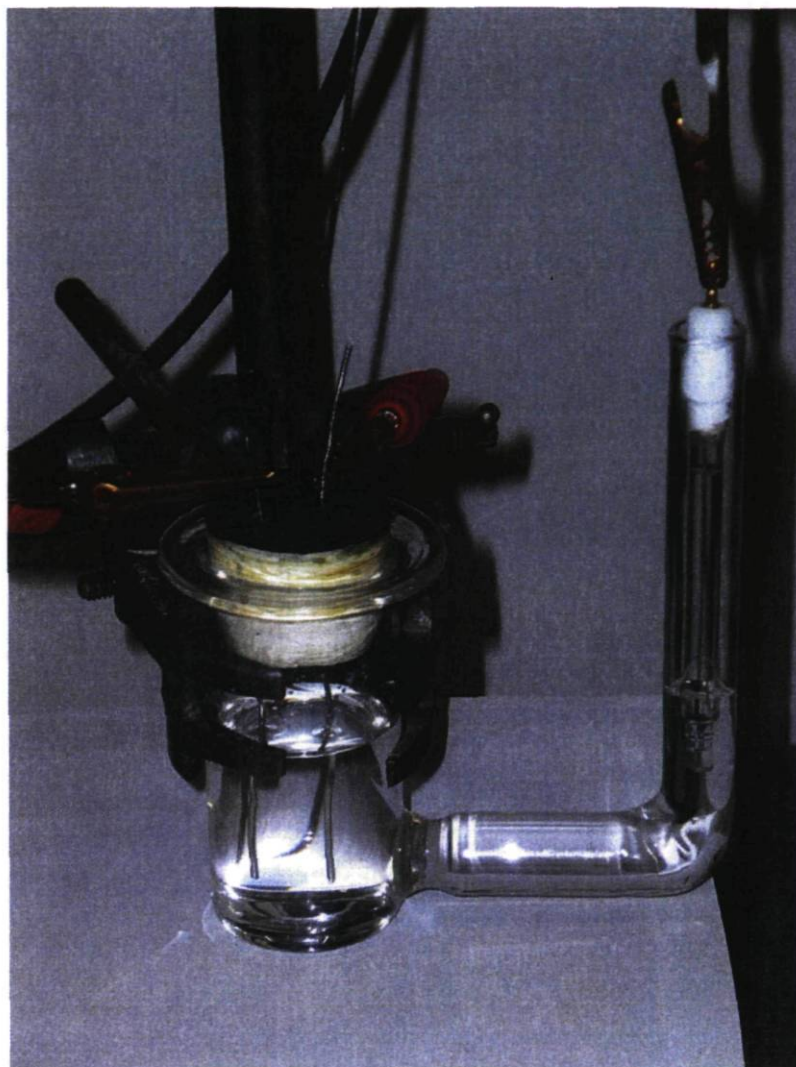


Figure 10 : Montage utilisé pour la voltampérométrie cyclique

### 2.1.8 Diffraction X de poudre des polymères

L'appareil de diffraction des rayons X est un Siemens/Bruker, muni d'un tube scellé de rayons X émettant à la longueur d'onde de la radiation  $K_{\alpha}$  du cuivre ( $1,5418 \text{ \AA}$ ) filtrée au Nickel, d'un générateur Kristalloflex 760, travaillant à 40 kV et 40 mA aux grands-angles et à 40 kV et 20 mA aux petits angles, d'un goniomètre et d'un détecteur bidimensionnel Hi-Star.

## 2.2 Principes

### 2.2.1 Voltampérométrie cyclique

Cette technique permet de déterminer l'énergie des bandes HOMO et LUMO du polymère. Le montage illustré à la section précédente est utilisé pour effectuer l'analyse. Un film de polymère est déposé sur l'électrode de travail et ensuite un balayage de potentiel négatif ou positif est effectué.

Lorsqu'un balayage de potentiel positif est effectué, le polymère est oxydé c'est-à-dire qu'un électron est arraché de sa HOMO. Donc, à partir de la courbe du processus d'oxydation (Figure 11), il est possible de déterminer la valeur de la bande d'énergie HOMO du polymère. Lorsqu'un balayage de potentiel négatif est effectué, le polymère est réduit ce qui correspond à l'injection d'un électron dans sa bande LUMO. À l'aide de la courbe du processus de réduction (Figure 11), il est donc possible de déterminer la valeur de la LUMO du polymère. De plus, l'allure de la courbe obtenue permet de déterminer si les processus de réduction et d'oxydation sont réversibles.

Les niveaux d'énergie HOMO et LUMO ont été déterminés à partir du pied d'inflexion du pic d'oxydation et du pic de réduction en tenant compte d'une électrode standard au calomel (ESC) à  $-4,7 \text{ eV}^{14,100}$ . Les pieds d'inflexion correspondent à l'endroit où le courant devient non-négligeable comparativement à la ligne de base.

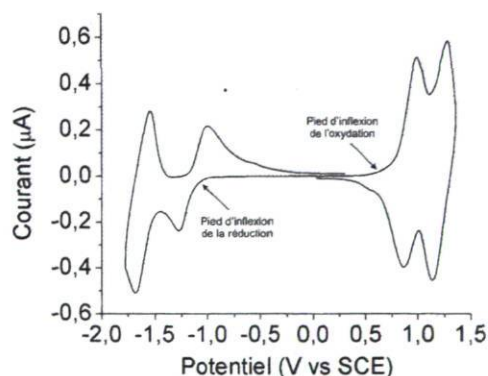


Figure 11 : Exemple de voltamogramme

### 2.2.2 Les cellules photovoltaïques

Il y a trois paramètres clés qui permettent de décrire les caractéristiques électriques de la cellule photovoltaïque, le potentiel de circuit ouvert ( $V_{oc}$ ), le courant de court-circuit ( $I_{sc}$ ) et le facteur de forme (FF). Ces paramètres ainsi que le taux de conversion énergétique du dispositif sont tirés de la courbe du photocourant en fonction de la différence de potentiel qui est obtenue en illuminant le dispositif à l'aide de simulateur solaire AM 1,5 G. (Figure 12)

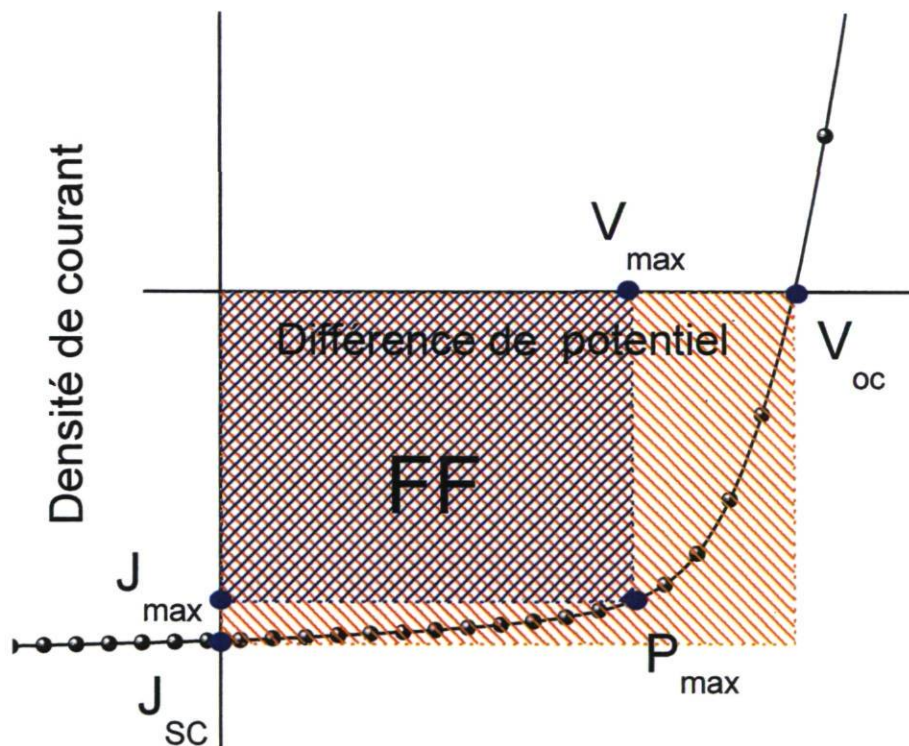


Figure 12 : Courbe typique du photocourant en fonction de la différence de potentiel



Le  $V_{oc}$ , le  $I_{sc}$  et le FF sont définis par l'équation suivante :

$$FF = \frac{I_{P_{max}} \times V_{P_{max}}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad (\text{eq. 2.2})$$

Le taux de conversion énergétique ( $\eta$ ) peut ensuite être calculé grâce à cette équation :

$$\eta = \frac{FF \times V_{oc} \times I_{sc}}{P} \quad (\text{eq. 2.3})$$

La puissance ( $P$ ) de l'équation du taux de conversion énergétique est généralement définie par un flux lumineux AM1, 5G d'une puissance de 1000 W/m<sup>2</sup>. Pour obtenir des taux de conversion énergétique élevés, il faut que le  $V_{oc}$ , le  $I_{sc}$  et le FF soient le plus élevés possible. Le  $V_{oc}$  est théoriquement relié à la différence d'énergie entre la HOMO du polymère donneur et la LUMO de l'accepteur. Dans le cas du  $I_{sc}$ , celui-ci dépend entre autres de l'absorbance du polymère et de la morphologie qui sera obtenue dans le dispositif. En effet, plus il y a de photons d'absorbés par le polymère, plus il y a formation de charges et plus il y a de charges transférées à l'accepteur créant ainsi plus de courant. Par contre, les recombinaisons de charge viennent diminuer le courant qui se rend aux électrodes donc la morphologie atteinte dans la jonction hétérogène vient influencer la valeur finale du  $I_{sc}$ . Le facteur de forme, quant à lui, correspond à un rapport entre les conditions idéales de circulation de charges dans le dispositif versus la situation réelle.

### 2.2.3 Transistor à effet de champ

Les paramètres importants des transistors à effet de champ comme la mobilité de charge et le ratio de courant à l'état ouvert et à l'état fermé ( $I_{\text{ouvert}}/I_{\text{fermé}}$ ) sont déterminés à partir des courbes I-V du transistor. (Figure 13). La mobilité des charges peut être déterminée en utilisant le régime linéaire ou le régime de saturation du graphique  $I_{\text{DS}}-V_{\text{DS}}$ . (Figure 13a) La mobilité des charges ( $\mu$ ) du dispositif dans le régime de saturation est décrite par l'équation suivante

$$I_{\text{DS}} = \frac{W \times C_i \times \mu}{2L} (V_G - V_T)^2 \quad (\text{eq. 2.4})$$

où  $I_{\text{DS}}$  représente le courant entre la source et le drain,  $W$  représente la largeur du canal de conduction,  $C_i$  représente la capacitance par unité de surface du diélectrique,  $V_G$  représente la différence potentielle à la grille, et  $L$  représente la longueur du canal de conduction pour une différence de potentiel entre la source et le drain ( $V_{\text{DS}}$ ) défini. Le graphique de  $I_{\text{DS}}$  en fonction de  $V_G$  (figure 13b) est construit à partir du graphique de  $I_{\text{DS}}$  en fonction de  $V_{\text{DS}}$  en utilisant le régime de saturation. Pour déterminer la mobilité de charge expérimentalement, le graphique de  $I_{\text{DS}}^{1/2}$  est utilisé (courbe de gauche). Le calcul de la pente de cette courbe nous permet de déterminer la mobilité de charge du dispositif. De plus, l'ordonnée à l'origine de cette pente correspond au potentiel seuil d'allumage  $V_T$  du transistor. Le ratio  $I_{\text{ouvert}}/I_{\text{fermé}}$  est ensuite obtenu en faisant le ratio entre le courant circulant dans le dispositif à  $V_{\text{DS}}$  défini et le courant circulant dans le dispositif à  $V_{\text{DS}}$  inférieur à  $V_T$ .

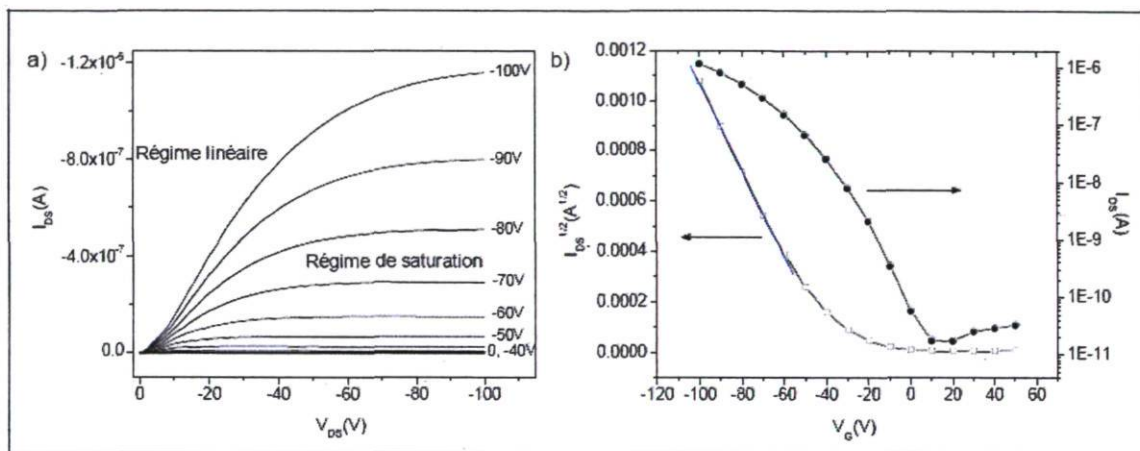


Figure 13 : Courbes I-V typiques d'un transistor organique a effet de champ a) Graphique de  $I_{ds}$  en fonction de  $V_{ds}$  pour différent  $V_g$  et b) Graphique de  $I_{ds}^{1/2}$  (axe gauche) et graphique semi-logarithmique de  $I_{ds}$  (axe droit en fonction de  $V_g$ ).

### CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES MONOMÈRES

La synthèse des monomères dérivés du 2,7-germafluorène se fait en trois étapes distinctes. Tout d'abord, il est nécessaire de préparer un précurseur, soit le 4,4'-dibromo-2,2'-diiodobiphényle comme démontré sur la figure 14. Ce précurseur s'obtient en trois étapes relativement simples avec un rendement global d'environ 20 %. La synthèse complète de ce précurseur est revue plus en détail à la section 3.1.

Ensuite, il faut synthétiser les réactifs de germanium possédant les longueurs de chaînes alkyle voulues pour les monomères finaux. La synthèse du réactif de germanium est décrite sur la figure 15. Cette synthèse se fait en deux étapes avec un rendement d'environ 62 %. La section 3.2 présente la synthèse de ce réactif de germanium plus en détail.

Enfin, de façon à obtenir les monomères qui seront utilisés pour polymériser, il faut faire réagir le précurseur et le réactif de germanium pour obtenir la structure du 2,7-germafluorène. Tout dépendant le type de polymérisation que l'on désire faire avec ce monomère, le nombre d'étapes menant à l'obtention de la molécule voulue peut différer d'un cas à l'autre. Par exemple, si la réaction de polymérisation visée est une réaction de Yamamoto, le monomère voulu sera un 2,7-dibromogermafluorène tandis que si l'on vise une réaction de Suzuki, un dérivé ester boronique du 2,7-germafluorène pourra être synthétisé. Les méthodes utilisées pour l'obtention de ces monomères sont abordées à la section 3.3. La route synthétique pour l'obtention des monomères finaux est décrite sur la figure 16.

De plus, il faut aussi synthétiser les deux comonomères qui seront utilisés pour polymériser avec nos unités germafluorènes soit le DTBT et le DTDPP. La synthèse de ces comonomères est discutée à la section 3.3 et la route synthétique est présentée sur la figure 17.

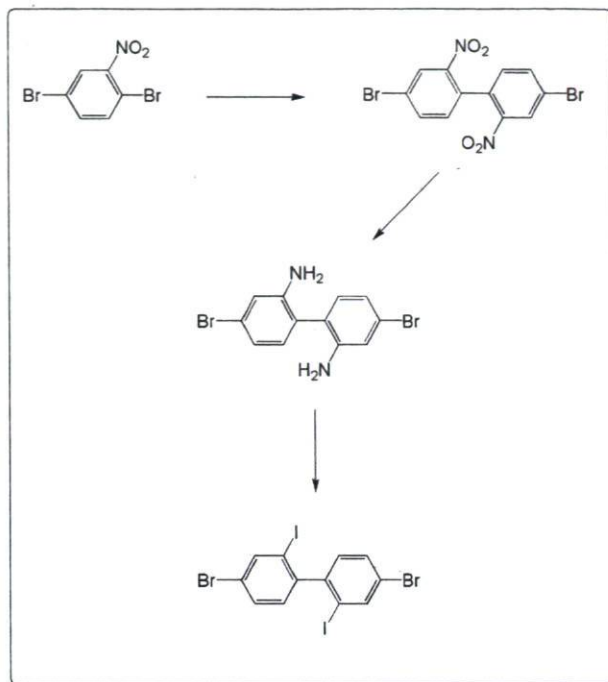


Figure 14 : Schéma synthétique pour la préparation du précurseur

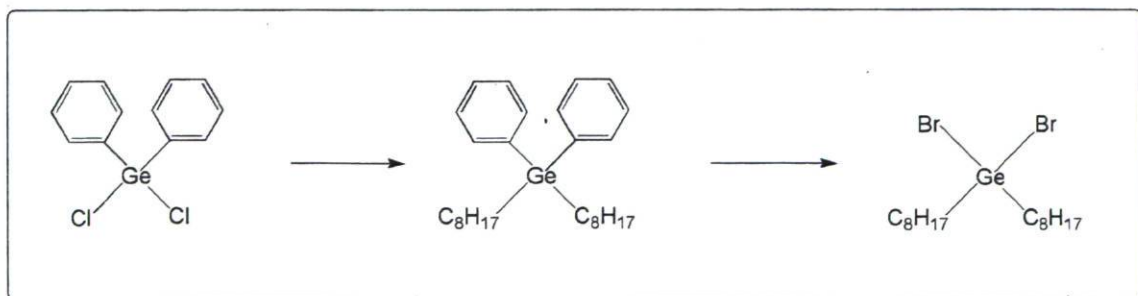


Figure 15 : Synthèse générale du réactif de germanium

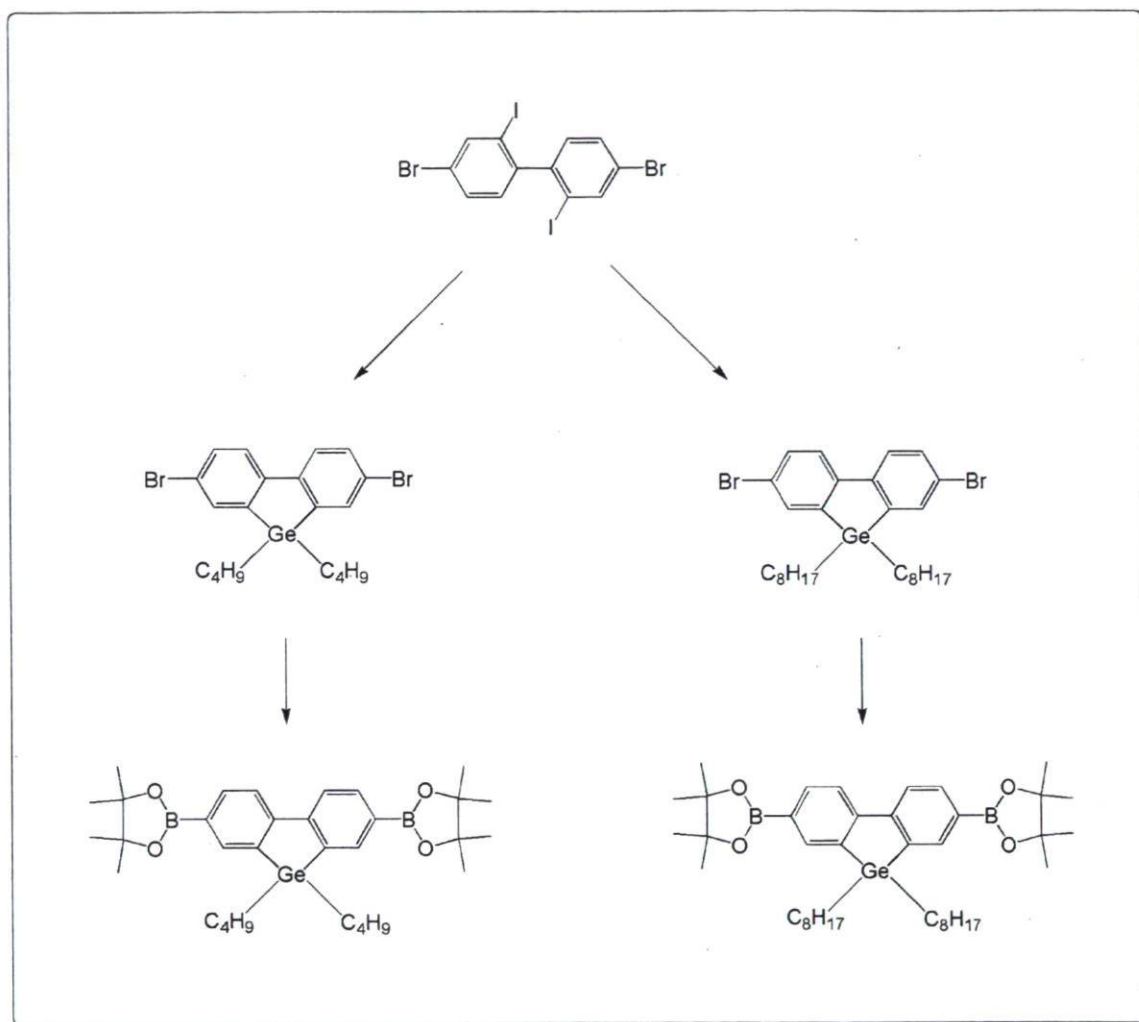


Figure 16 : Synthèse générale des monomères

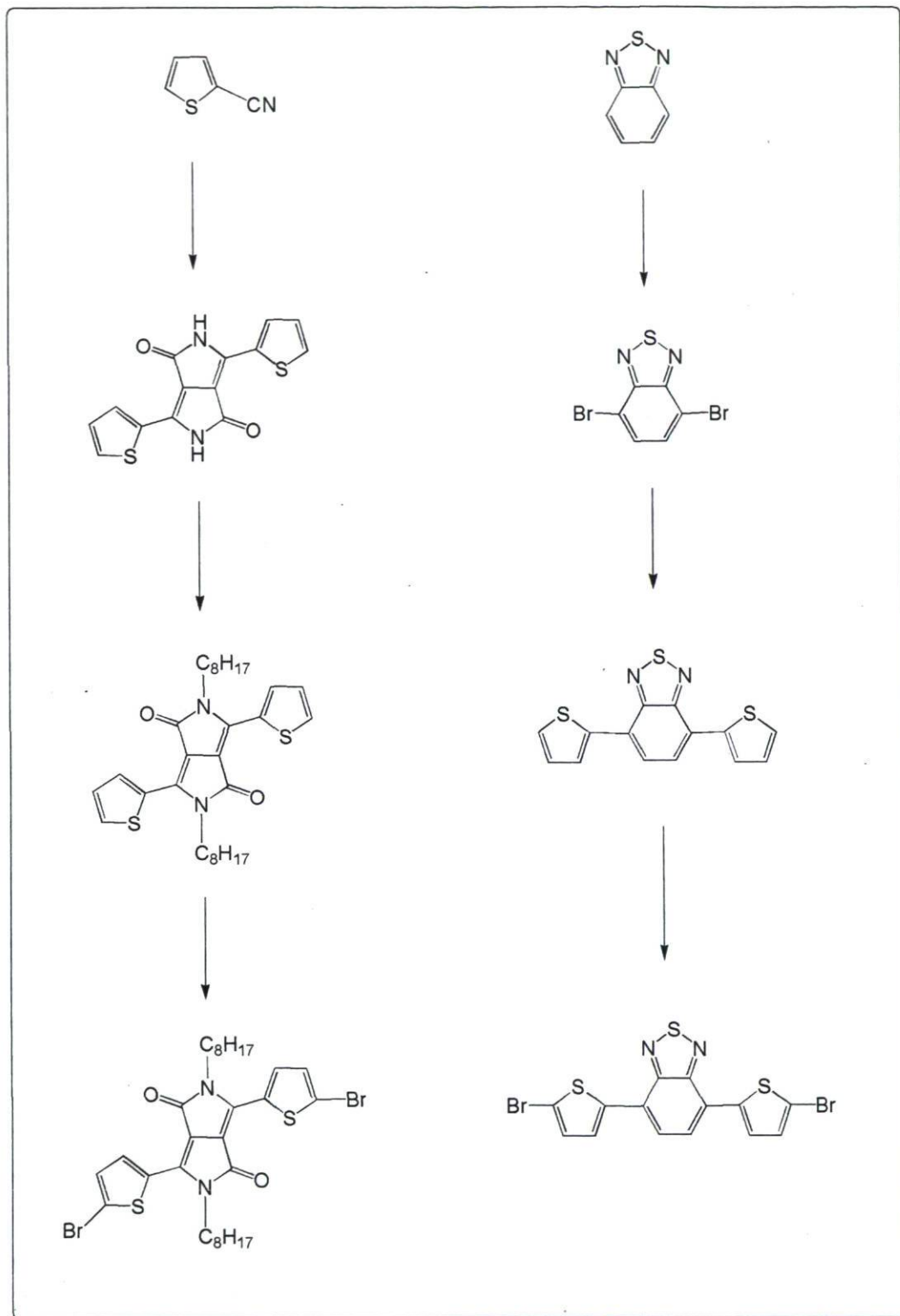


Figure 17 : Synthèse générale des comonomères

### 3.1 Synthèse du précurseur : le 4,4-dibromo-2,2'-diiodobiphényle

Tout comme illustré sur la figure 14, la synthèse du 4,4-dibromo-2,2'-diiodobiphényle s'effectue en trois étapes. La première étape, déjà rapportée dans la littérature<sup>101</sup>, consiste à obtenir le squelette biphényle à l'aide d'une molécule aromatique simple. En effectuant un couplage de Ullmann à partir du 2,5-dibromonitrobenzène dans les conditions présentées sur la figure 18, on obtient le 4,4'-dibromo-2,2'-dinitrobiphényle ayant le squelette biphényle voulu.

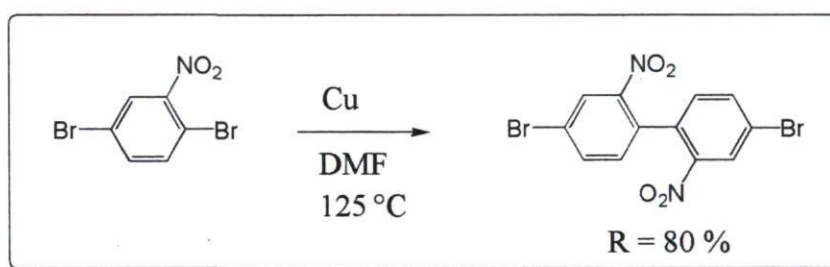


Figure 18 : Synthèse du 4,4'-dibromo-2,2'-dinitrobiphényle

Le couplage de Ullmann est une réaction qui a été amplement utilisée pour la synthèse de composés biaryle. Il a été démontré que le groupement nitro active beaucoup plus l'halogénure situé en ortho qu'un halogénure situé en méta<sup>102</sup>. Donc, en utilisant le 2,5-dibromonitrobenzène comme produit de départ, on s'assure d'avoir un couplage qui est sélectif sur l'halogénure situé en ortho du groupement nitro d'où l'obtention d'un seul produit de réaction. Cette première étape permet d'obtenir une molécule ayant le squelette final voulu déjà substitué aux positions (2,2') et (4,4'). Il ne reste plus qu'à substituer les fonctions nitro jusqu'à l'obtention du précurseur final.

La deuxième étape de la synthèse du précurseur consiste à substituer les fonctions nitro du 4,4'-dibromo-2,2'-dinitrobiphényle par une fonction qui pourra par la suite être substituée en iode pour donner le précurseur attendu. En effet, il n'est pas possible synthétiquement de passer d'un groupement nitro en un iode en une seule étape et c'est pourquoi cette étape, comme illustrée sur la figure 19, permet de substituer les fonctions nitro par des fonctions amine dans un premier temps.



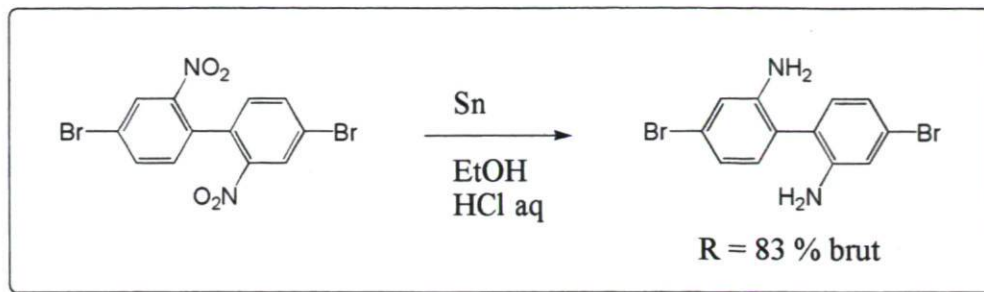


Figure 19 : Synthèse du 4,4'-dibromo-2,2'-diaminobiphényle

La réaction suivante, rapportée dans la littérature<sup>101</sup>, est une réduction à l'étain qui permet de réduire les fonctions nitro en fonctions amine. La réduction à l'étain est une réaction qui fonctionne très bien et très rapidement dans ce cas-ci. Par contre, le 4,4'-dibromo-2,2'-diaminobiphényle n'est pas le seul produit possible pouvant être obtenu dans ces conditions. En effet, si la réaction n'est pas suivie attentivement par CCM et chauffée trop longtemps, il est possible de former une benzocinnoline, comme illustré sur la figure 20, un produit secondaire indésirable dans la réaction.

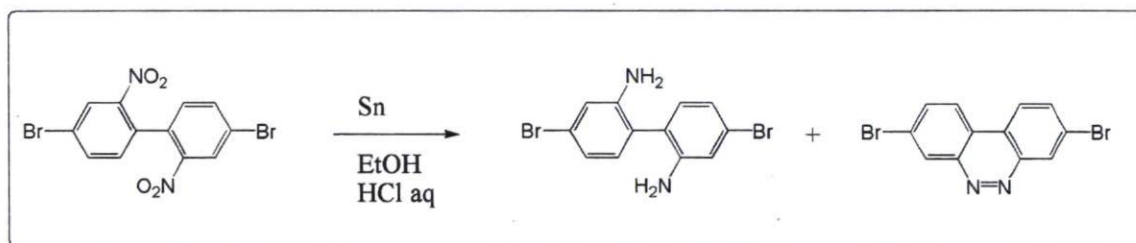


Figure 20 : Formation de la benzocinnoline comme produit secondaire

Effectivement, il est important de minimiser la présence de ce produit secondaire puisque sa présence en grande quantité augmente la difficulté de la purification et fait chuter radicalement le rendement de la réaction. Si la réaction est bien suivie et la présence de produit secondaire est limitée, la purification est rapide et facile pour obtenir le diamine voulu pour poursuivre la synthèse du précurseur.

Puisque les fonctions nitro ont été substituées par des fonctions transformables en iode, il est possible de synthétiser le précurseur. La réaction finale consiste donc à

substituer les fonctions amine pour des atomes d'iode selon une procédure déjà rapportée dans la littérature et illustrée sur la figure 21.

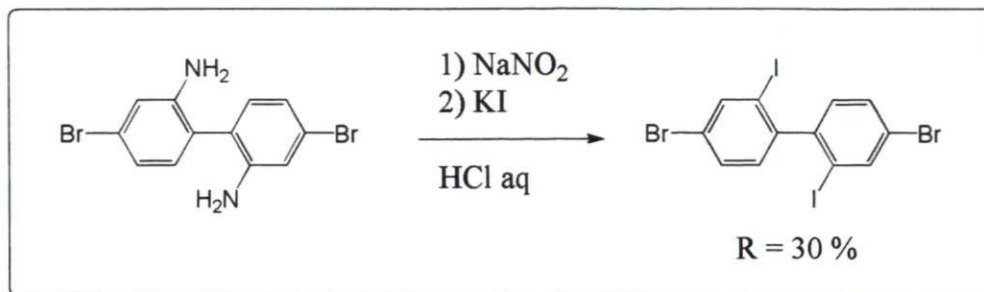


Figure 21 : Synthèse du 4,4'-dibromo-2,2'-diiodobiphényle

Cette substitution se fait en utilisant une réaction de type Sandmeyer<sup>103</sup>. La réaction de type Sandmeyer consiste à oxyder la fonction amine en diazonium pour ensuite substituer ce diazonium en halogénure. Dans le cas suivant du 4,4'-dibromo-2,2'-diaminobiphényle, les sels de diazonium formés sont substitués par des atomes d'iode pour former le 4,4'-dibromo-2,2'-diiodobiphényle qui est le précurseur pour la formation des monomères dérivés du 2,7-germafluorène.

### 3.2 Synthèse du réactif de germanium

La deuxième étape importante en vue de l'obtention des nouveaux monomères dérivés du 2,7-germafluorène est de synthétiser un réactif de germanium qui réagira avec le précurseur pour donner un dérivé du 2,7-germafluorène. Tout dépendant quel réactif de germanium l'on synthétise, il est possible d'obtenir plusieurs dérivés différents. En effet, la synthèse de ce réactif de germanium permet de déterminer la longueur des chaînes alkyle qui seront présentes sur le monomère final. De cette façon, en faisant varier la longueur des chaînes alkyle sur le réactif de germanium, cela permet de peaufiner certaines propriétés du polymère final comme sa solubilité et son organisation puisque la présence de chaînes alkyle plus ou moins longues influence la solubilité et l'organisation d'un polymère.

Pour cette étude, un réactif de germanium ayant des chaînes butyle a tout d'abord été utilisé pour la synthèse des monomères puisque ce composé, le dichloro-di-*n*-butylgermane, était disponible commercialement. Après avoir encouru quelques problèmes de solubilité avec les monomères contenant les chaînes butyle, il a été nécessaire de synthétiser des monomères ayant des chaînes alkyle plus longues. Pour ce faire, de nouveaux réactifs de germanium ont dû être synthétisés selon une procédure déjà rapportée dans la littérature pour des composés similaires<sup>104</sup>. La route synthétique est illustrée sur la figure 15 et décrite en détail aux annexes 1 et 2. Plusieurs études sur la longueur de chaîne alkyle optimale à être utilisée pour d'autres hétérofluorènes comme le carbazole et le dibenzosilole ont été effectuées dans notre laboratoire. Il a été déterminé que généralement les chaînes octyle non ramifiées sont souvent des chaînes à être utilisées pour maximiser la solubilité. C'est pourquoi nous avons entrepris la synthèse du réactif de germanium contenant deux chaînes octyle. Cette synthèse se fait en deux étapes rapides et simples.

La première étape de la route synthétique se fait à partir du dichlorodiphénylgermane et consiste à faire une réaction de Grignard pour substituer les groupements chlorures par des chaînes alkyle.

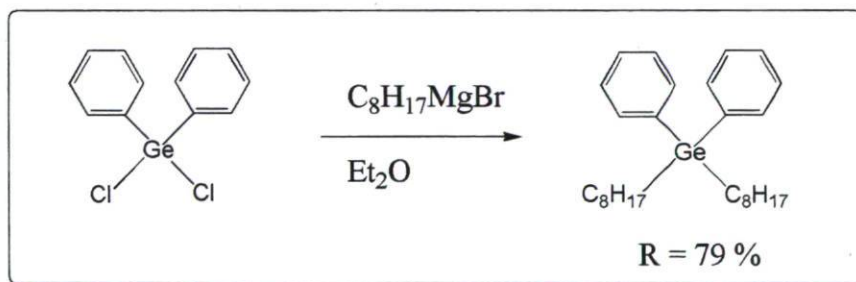


Figure 22 : Synthèse du diphenyl-di-*n*-octylgermane

Effectivement, le composé dichloré de départ est un excellent substrat pour effectuer une réaction de substitution à l'aide d'un réactif de Grignard. Il suffit de faire

réagir un bromure d'alkyle ayant la longueur désirée avec le magnésium pour obtenir le magnésien correspondant. Dans ce cas-ci, il est important de s'assurer de bien avoir plus de deux équivalents de ce réactif pour que la réaction soit bien complète.

Le produit obtenu, le diphényl-di-*n*-octylgermane, n'a jamais été rapporté dans la littérature. Donc, une analyse plus approfondie a été menée pour confirmer la synthèse de ce nouveau composé. Outre l'analyse de spectrométrie de masse et l'analyse élémentaire qui ont toutes deux confirmé la réussite de la synthèse, les spectres RMN du proton et du carbone-13 représentés aux figures 23 et 24 ont eux aussi confirmé l'obtention de ce nouveau réactif de germanium.

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  vient confirmer qu'il y a bel et bien eu insertion de chaînes octyle sur la molécule due aux signaux dans la partie aliphatique du spectre et les deux signaux dans la région des aromatiques confirment la présence des groupes phényle sur la molécule.

Le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  confirme quant à lui, l'obtention d'une molécule symétrique puisqu'il y a seulement trois signaux aromatiques correspondants aux deux groupes phényle et huit signaux aliphatiques correspondants aux deux chaînes octyle.

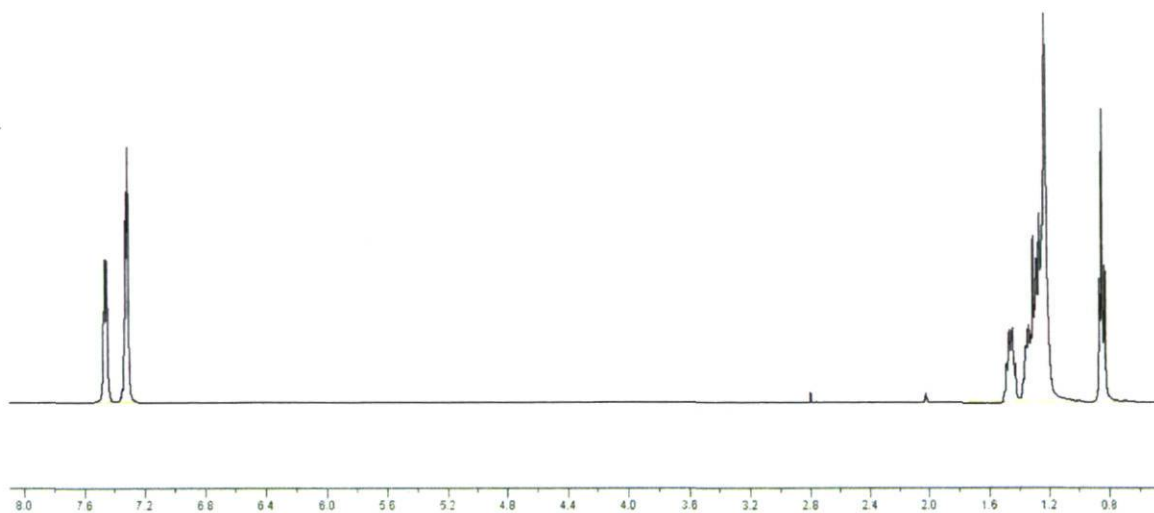


Figure 23 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du diphenyl-di-n-octylgermane dans l'acétone deutérié

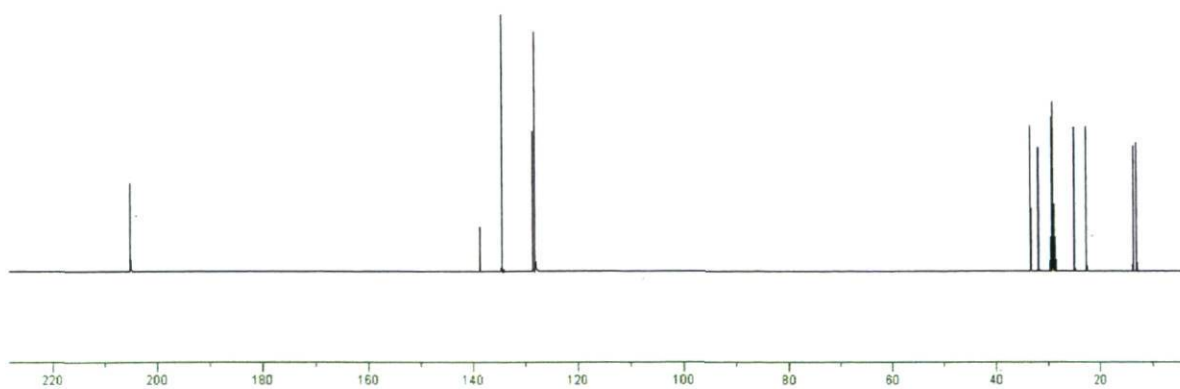


Figure 24 : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du diphenyl-di-n-octylgermane dans l'acétone deutérié

Après avoir obtenu le diphényl-di-*n*-octylgermane, il faut maintenant substituer les phényles par des atomes de brome afin d'obtenir le réactif de germanium nécessaire à la synthèse des monomères. Cette deuxième étape comme illustré sur la figure 25 semble être une simple transmétallation entre le brome moléculaire et le germanium.

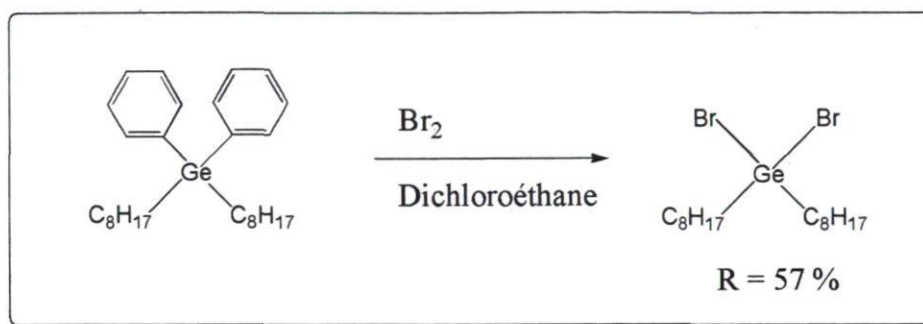


Figure 25 : Synthèse du dibromo-di-*n*-octylgermane

En effet, après nous être questionnés sur la nature exacte de la réaction, nous en sommes venus à la conclusion que la transmétallation entre l'atome de brome et le germanium était une possibilité réaliste. La transmétallation entre le germanium et l'atome de brome est possible puisque ces deux espèces possèdent une certaine affinité l'une envers l'autre. En effet, le germanium possède un nuage électronique facilement polarisable tout comme le brome ce que l'on qualifie de mou. Il est connu que les atomes mous ont une affinité avec les autres atomes mous et que dans le même sens, les atomes durs ont une affinité pour les atomes durs. C'est pour cette raison que la transmétallation entre le germanium et le brome est possible pour substituer les phényles par des atomes de brome.

Ce composé n'a jamais été rapporté dans la littérature et sa synthèse a été confirmée par spectroscopie de masse et par analyse élémentaire. Les spectres RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C illustrés aux figures 26 et 27 confirment aussi la synthèse de ce composé dû à la disparition des signaux aromatiques autant sur le spectre RMN proton que sur le spectre RMN carbone-13.

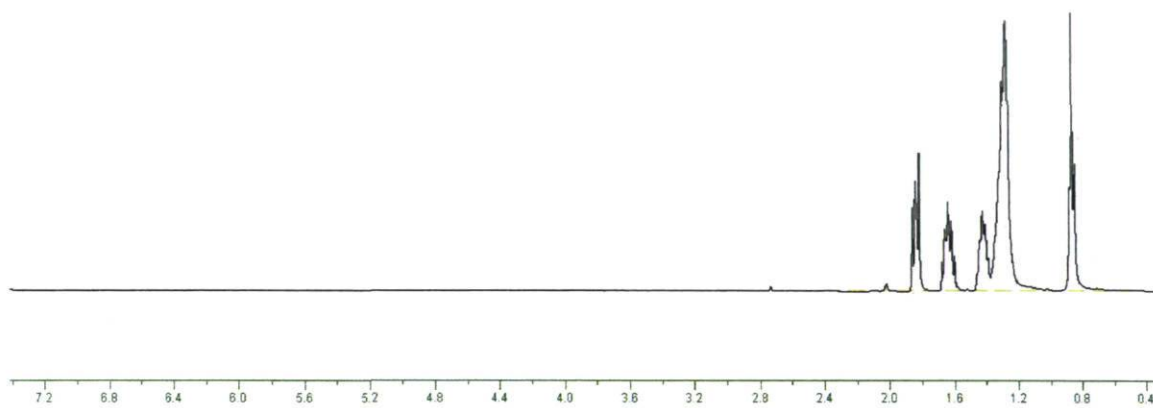


Figure 26 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du dibromo-di-*n*-octylgermane dans l'acétone deutérié

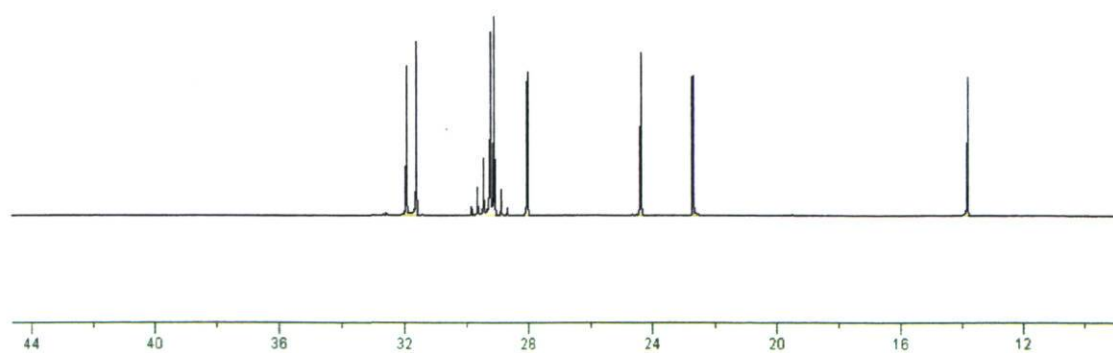


Figure 27 : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du dibromo-di-*n*-octylgermane dans l'acétone deutérié

### 3.3 Synthèse des monomères dérivés du 2,7-germafluorène

Maintenant que l'on dispose des molécules nécessaires à l'assemblage des dérivés du 2,7-germafluorène soit le précurseur et le réactif de germanium, la synthèse des monomères peut être faite suivant la route synthétique illustrée sur la figure 16. Ces synthèses ont été faites en utilisant soit un réactif de germanium avec des chaînes butyle ou celui avec des chaînes octyle. Ces synthèses sont décrites aux annexes 3 à 6. La première étape, menant au 2,7-dibromogermafluorène, consiste à effectuer un dilithien sur les atomes d'iode du précurseur pour ensuite les faire réagir avec le réactif de germanium. (Figure 28)

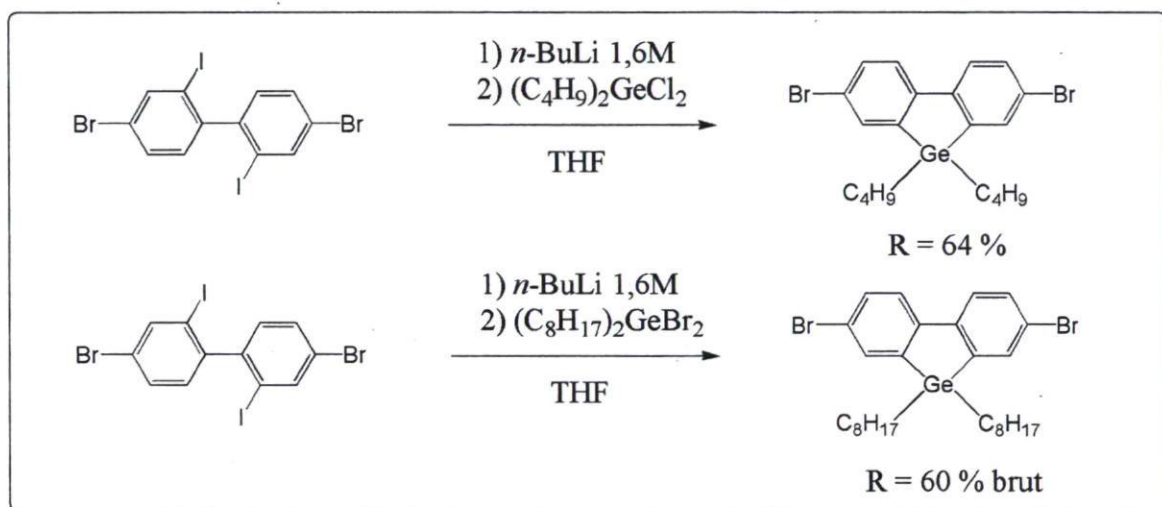


Figure 28 : Synthèse des 2,7-dibromo-9,9-di-*n*-alkyl-9-germafluorènes

Cette synthèse est très sensible, et cela, pour plusieurs raisons. Tout d'abord, il y a quatre fonctions qui peuvent théoriquement réagir avec le butyllithium pour former un organo-lithien. Or, dans le cadre de cette réaction, il faut qu'il y ait seulement les atomes d'iode qui soient transformés en lithien. Les atomes d'iode étant de meilleurs groupes partant que les atomes de brome, il ne devrait pas y avoir de problèmes s'il y a exactement deux équivalents de butyllithium d'utilisés. De plus, une fois les lithiens formés, ceux-ci ne sont pas stables et peuvent réagir en présence d'eau. C'est pourquoi cette réaction doit être



faite sur une ligne de Schlenk. Cet appareillage permet de conduire la réaction dans un milieu totalement anhydre et sans oxygène ce qui est idéal pour la réactivité des lithiens.

Les deux produits obtenus en utilisant des chaînes butyle ou octyle sont de nouveaux composés jamais publiés auparavant. Dans le cas du 2,7-dibromo-9,9-di-*n*-butyl-9-germafluorène, celui-ci a été obtenu pur et toutes les caractérisations d'usage ont pu être effectuées comprenant les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  illustrés sur les figures 29 et 30. Pour ce qui est du produit avec les chaînes octyle, le 2,7-dibromo-9,9-di-*n*-octyl-9-germafluorène, celui-ci n'a jamais pu être obtenu complètement pur, mais les spectres RMN confirment la synthèse du composé. Ce composé impur sera utilisé tel quel dans l'étape suivante.

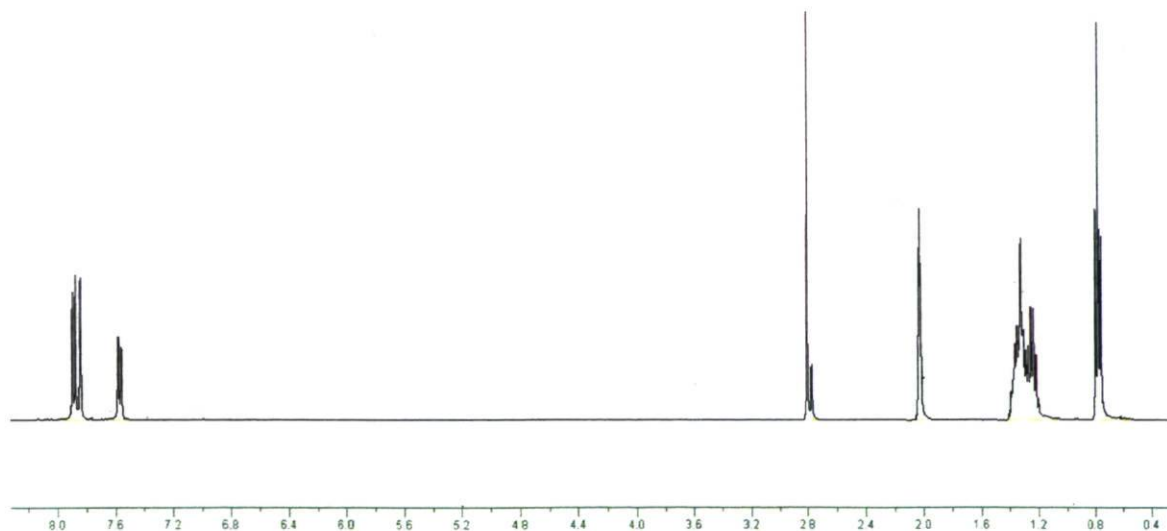


Figure 29 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du 2,7-dibromo-9,9-di-*n*-butyl-9-germafluorène dans l'acétone deutérié

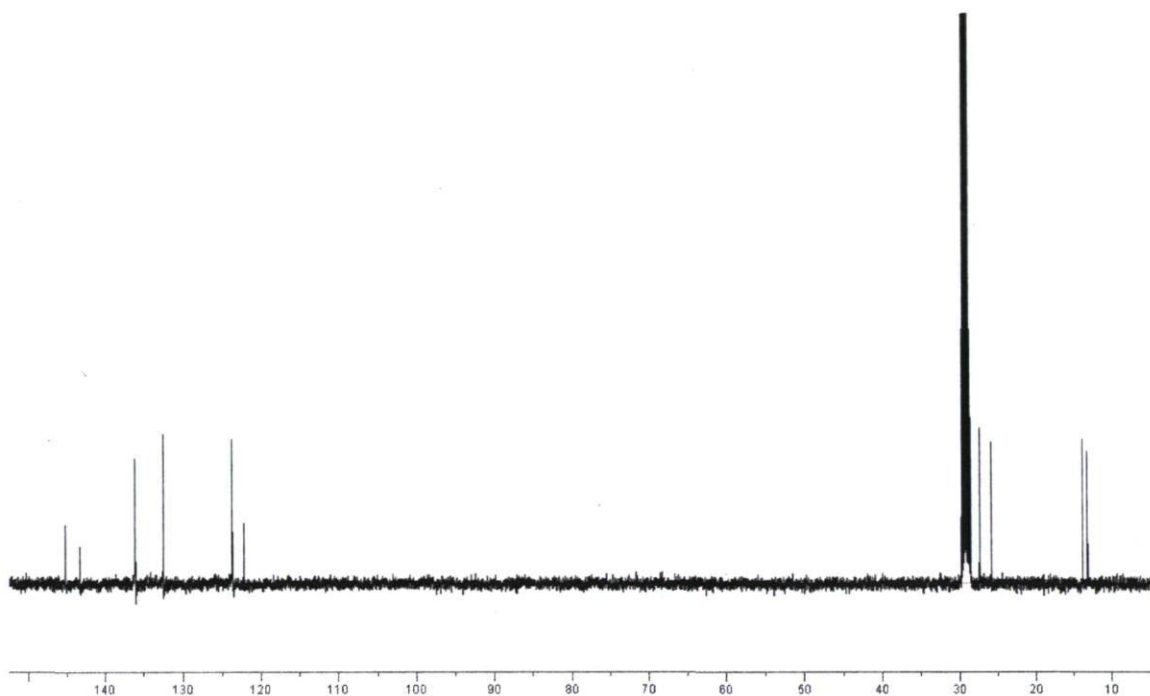


Figure 30 : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du 2,7-dibromo-9,9-di-*n*-butyl-9-germafluorène dans l'acétone deutérié

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  illustré sur la figure 29 démontre bien le succès de la synthèse par la présence à la fois de signaux dans la région des aromatiques et dans la région des aliphatiques. Les trois signaux distincts aromatiques correspondent bien à la molécule symétrique attendue ayant en tout six protons aromatiques.

Le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  vient confirmer la présence d'une molécule symétrique due à la présence de seulement six signaux aromatiques et quatre aliphatiques confirmant du même coup la structure de notre produit final le 2,7-dibrom-9,9-di-*n*-butyl-9-germafluorène.

Dans le but de synthétiser des copolymères à l'aide du couplage de Suzuki<sup>105</sup>, la synthèse du monomère contenant un dérivé de bore est essentielle. Dans la littérature, on

rapporte l'utilisation de dérivés d'acides boroniques; cependant, la purification de ces dérivés est difficile puisque les produits sont souvent instables. L'utilisation d'une fonction pinacol borane facilite grandement les choses. Les dérivés synthétisés sont généralement des solides stables et peuvent être purifiés par colonne chromatographique ou par recristallisation. La synthèse des monomères dérivés du germafluorène contenant des fonctions pinacol borane est illustrée sur la figure 31.

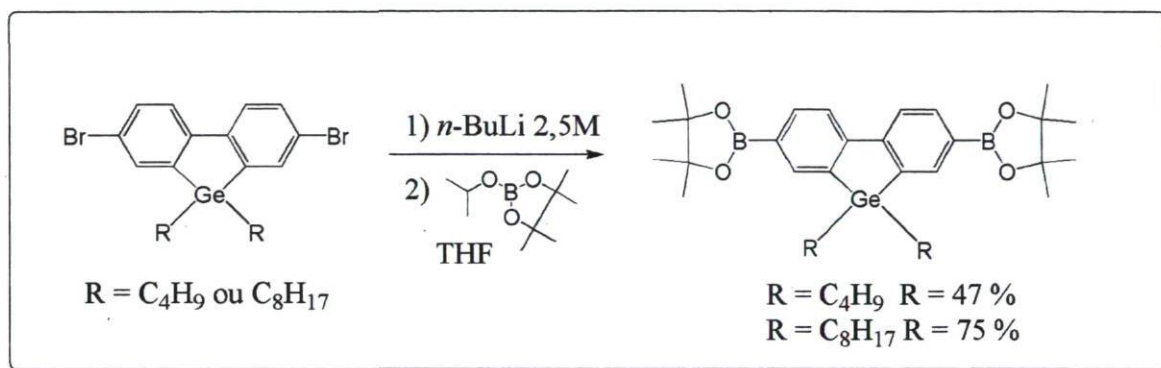


Figure 31 : Synthèse des 2,7-bis(4',4',5',5'-tetraméthyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)- 9,9 di-*n*-alkyl-9-germafluorene

La synthèse des germafluorènes diester boronique est simple et consiste à faire un lithien sur les fonctions bromo pour ensuite les substituer par des pinacols borane. Cette réaction permet d'obtenir les monomères sous forme solide et facilement purifiable. Les deux monomères différents ont pu être obtenus avec un haut degré de pureté et ont donc été caractérisés exhaustivement. En effet, la spectrométrie de masse de même que l'analyse élémentaire de ces composés ont confirmé la réussite de la synthèse. Les spectres RMN présentés aux figures 32 et 33 sont ceux du monomère avec les chaînes butyle. Les spectres du monomère avec chaîne octyle ressemblent de beaucoup à ceux déjà présentés aux figures 32 et 33.

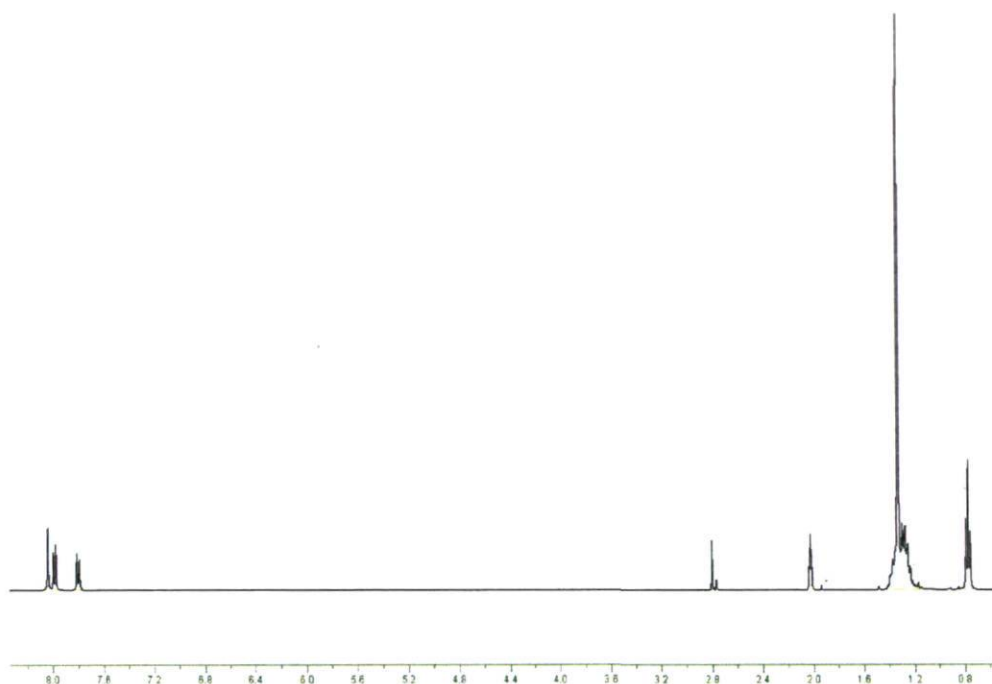


Figure 32 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du 2,7-bis(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)-9,9-di-n-butyl-9-germafluorene dans l'acétone deutérié

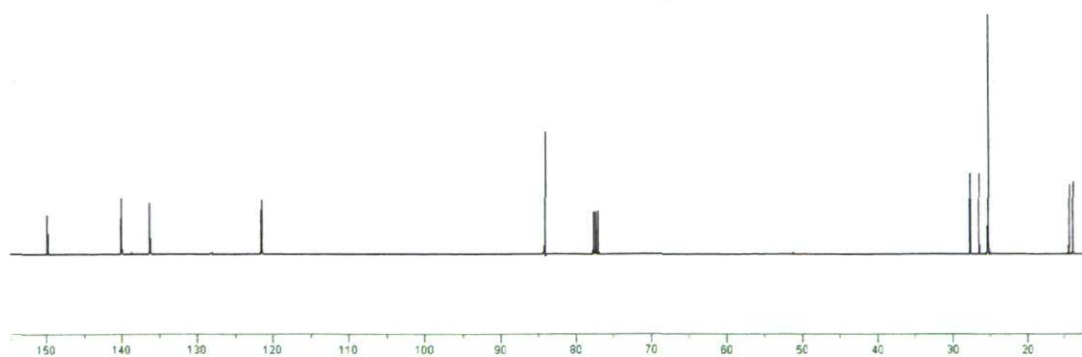


Figure 33 : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du 2,7-bis(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)-9,9-di-n-butyl-9-germafluorene dans le chloroforme deutérié

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  confirme bien la présence du groupement pinacol borane sur la molécule puisque le singulet très intense dans la région des aliphatiques est caractéristique de ce groupement. Les signaux aromatiques correspondent bien à ce qui était attendu soit trois signaux distincts.

Pour sa part, le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  (figure 33) présente cinq pics dans la région des aromatiques. Il est à noter que l'atome de carbone lié à l'atome de bore n'est pas observé sur le spectre dû au phénomène de la relaxation quadrupolaire du noyau du bore. Le signal aliphatique plus intense correspond aux huit groupements méthyle provenant du groupement pinacol borane confirmant ainsi le succès de la synthèse.

Les deux monomères possédant les fonctions pinacol borane qui ont été synthétisés ont pu être obtenu sous forme de cristaux. Il a donc été possible d'effectuer l'analyse par diffraction X. Cette analyse permet de déterminer la structure exacte d'une molécule. La figure 34 représente les deux structures monocristallines des monomères obtenus.

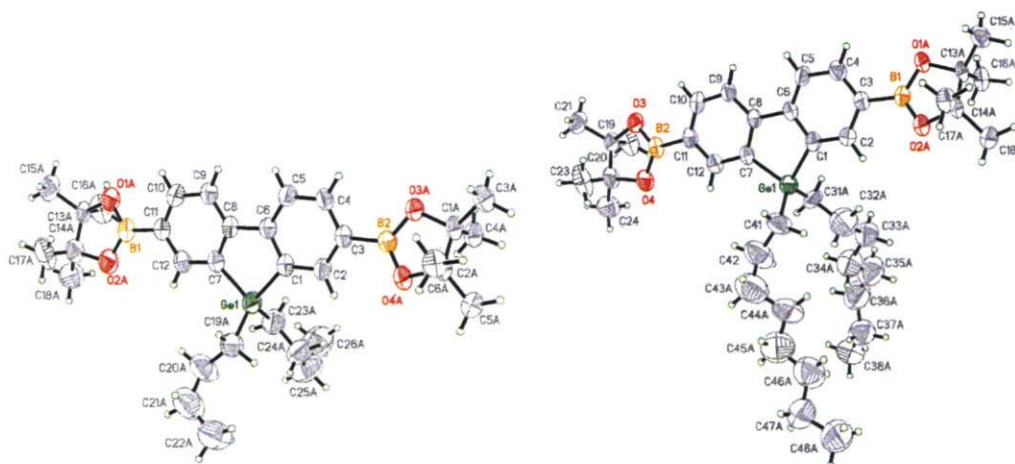


Figure 34 : Structure monocristalline des monomères

Les résultats obtenus pour les structures de nos deux monomères confirment bel et bien l'obtention des structures voulues. En plus de nous renseigner sur la structure de la molécule, cette analyse nous renseigne sur les longueurs de liaison dans la molécule. La longueur de liaison entre l'atome de germanium et le carbone aromatique est très intéressante à regarder puisque, comme il a déjà été mentionné, cette longueur de liaison semble influencer de beaucoup l'organisation d'un polymère tiré de cette structure. La longueur de liaison obtenue pour nos deux structures de germafluorène est de 1,93 Å. Lorsque comparé dans la littérature, on constate que la longueur de liaison obtenue dans notre cas est supérieure à ce qui a été observé pour les autres hétérofluorènes. La longueur de liaison obtenue pour le germafluorène ainsi que celles publiées pour d'autres hétérofluorènes sont rapportées au tableau 1.

Tableau 1 : Longueur de liaison hétéroatome-carbone rapportée dans la littérature

Monomère	Longueur de liaison
	Å
Carbazole <sup>106</sup>	1,38
Fluorène <sup>107</sup>	1,52
Silafluorène <sup>108</sup>	1,86
Germafluorène (C <sub>4</sub> ) <sup>109</sup>	1,93
Germafluorène (C <sub>8</sub> ) <sup>109</sup>	1,93

Les monomères dérivés du germafluorène étant maintenant synthétisés et caractérisés, les comonomères nécessaires aux polymérisations prévues doivent être synthétisés.

### 3.4 Synthèse des comonomères

Un des monomères choisis pour polymériser avec nos nouvelles unités germafluorène est le 3,6-bis(thiophen-5-yl)-2,5-dioctylpyrrolo[3,4-]pyrrole-1,4-dione. Ce comonomère est désigné par l'acronyme DTDPP pour simplifier les choses. La route synthétique pour l'obtention de ce monomère est illustrée sur la figure 17.

La synthèse du DTDPP est effectuée à partir d'une méthode déjà rapportée dans la littérature. Tout d'abord, la première étape consiste à effectuer une condensation entre le 2-cyanothiophène et le diester succinique, réaction qui est ensuite suivie d'une cyclisation intramoléculaire pour donner la structure du DTDPP. Cette synthèse est tirée d'un brevet<sup>110</sup>.

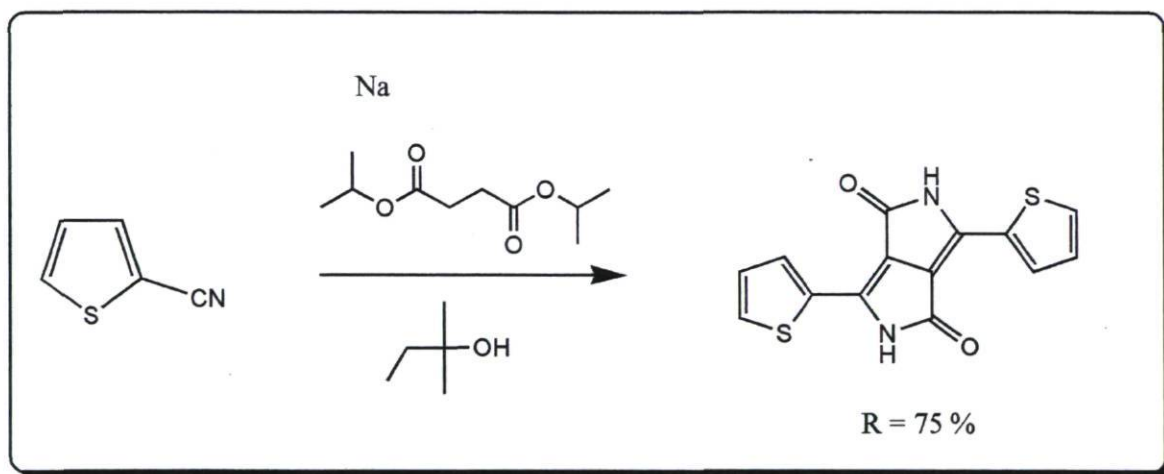


Figure 35 : Synthèse du 3,6-dithiophen-2-yl-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4- dione

Les deux étapes suivantes consistent simplement à alkyler les atomes d'azote avec des chaînes de la longueur désirée et ensuite bromer pour obtenir le DTDPP final. Ces deux dernières étapes ont déjà été décrites en détail dans la littérature<sup>111</sup>.

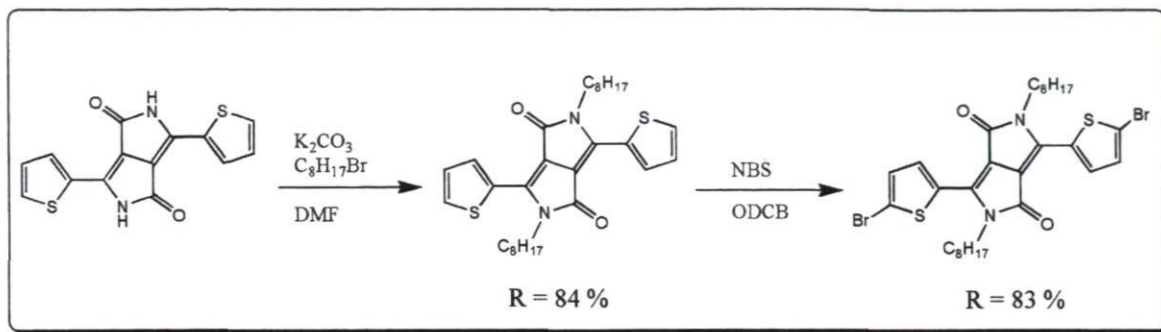


Figure 36 : Synthèse du 3,6-Bis-(5-bromo-thiophen-2-yl)-2,5-di-*n*-octyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione

L'autre monomère désigné pour être polymérisé avec les nouvelles unités germafluorène est le 4,7-di(2-bromothiophen-5'-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (DTBT). La synthèse de cette unité est déjà connue et elle est rapportée dans un brevet<sup>112</sup>. Le chemin synthétique est présenté sur la figure 37.

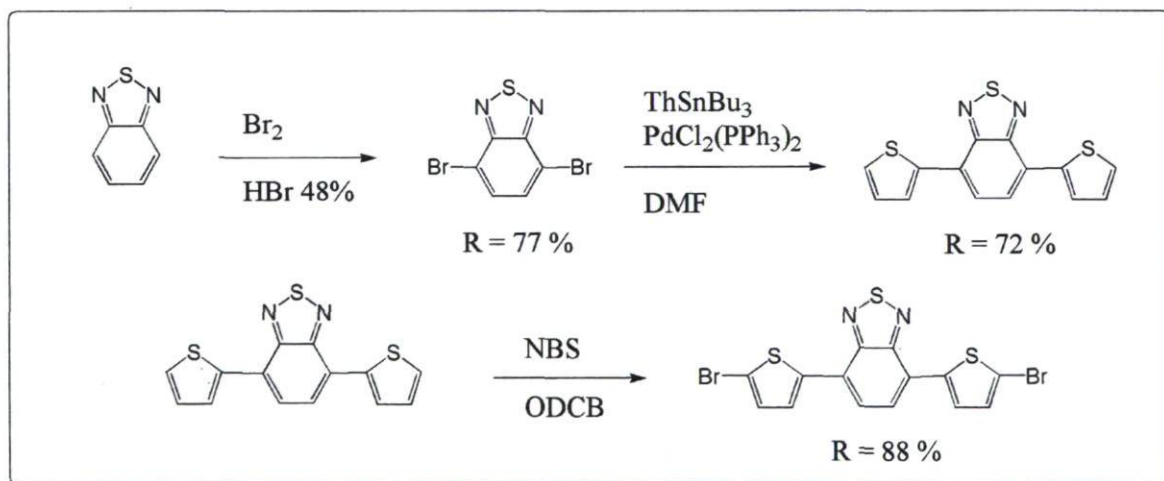


Figure 37 : Synthèse du 4,7-di(2-bromothiophen-5'-yl)-2,1,3-benzothiadiazole



Au départ du benzothiazole, on obtient facilement le 2,5-dibromobenzothiadiazole en effectuant une bromation pour ensuite effectuer un couplage de Stille pour substituer les bromes par des thiophènes. Par la suite, il suffit de bromer les unités thiophène pour obtenir notre comonomère, l'unité DTBT. La synthèse du DTBT est relativement simple et les bons rendements permettent d'obtenir une quantité appréciable de produits à la fin de la synthèse.

## CHAPITRE 4 : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POLYMÈRES

### 4.1 Synthèse des polymères

#### 4.1.1 Synthèse du poly[2,7-(9,9-di-n-butylgermafluorene)] (PGF)

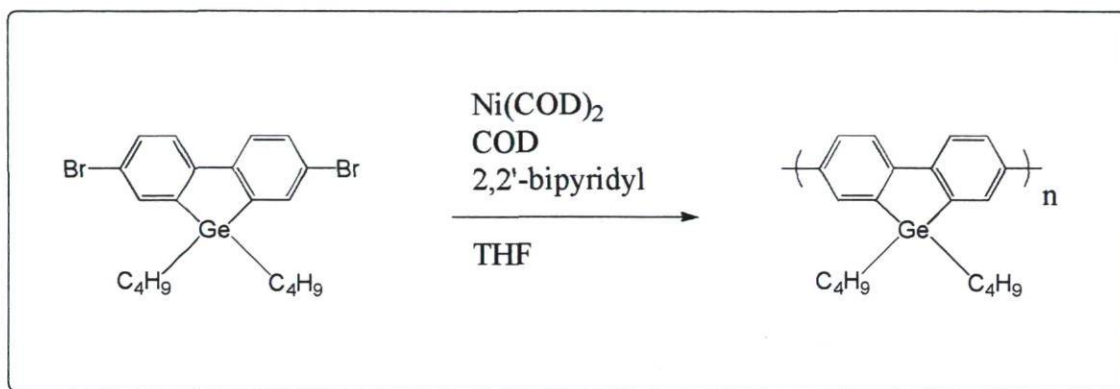


Figure 38 : Synthèse de PGF

La synthèse de l'homopolymère de germafluorène (PGF) est faite à l'aide d'un couplage de Yamamoto<sup>113</sup>. Les conditions de polymérisation utilisées sont tirées d'une publication rapportant la synthèse d'un polyhétérofluorène utilisant le couplage de Yamamoto<sup>114</sup>. La réaction pour former le polymère fonctionne très bien et après trois jours de réaction, le polymère synthétisé est précipité dans le ballon de réaction. Par contre, lorsque l'on effectue les lavages au Soxhlet pour isoler les différentes masses molaires, on s'aperçoit que PGF est insoluble dans tous les solvants usuels, soit l'acétone, l'hexanes, le chloroforme et l'orthodichlorobenzène. La synthèse détaillée est décrite à l'annexe 10.

L'insolubilité de ce polymère est probablement due à la présence de courtes chaînes alkyle sur le monomère. En effet, plus le polymère possède de chaînes alkyle ou plus ces chaînes sont longues, plus la solubilité du polymère devrait être améliorée. Dans le cas du PGF, les chaînes alkyle sont présentes sur toutes les unités de monomère donc, la longueur de ces chaînes est probablement insuffisante pour bien solubiliser le polymère.

Dans le but d'obtenir un homopolymère de germafluorène qui soit soluble, il serait possible d'utiliser la même réaction tout en utilisant le monomère de germafluorène dibromé mais avec des chaînes octyle plutôt que butyle. Par contre, cette molécule n'a jamais pu être obtenue complètement pure. Or, la pureté des monomères lors d'une réaction de polymérisation est l'un des facteurs les plus importants quant à la réussite de la réaction. En effet, la présence d'une impureté de l'ordre de 1 % peut faire chuter radicalement les masses molaires du polymère obtenu ou même empêcher la réaction. Il n'était donc pas possible d'utiliser cette alternative pour obtenir un homopolymère.

Donc, l'alternative qui a finalement été utilisée pour obtenir un homopolymère de germafluorène consiste à utiliser le même monomère que pour la synthèse de PGF préalablement décrite puis d'effectuer une polymérisation par couplage de Suzuki avec comme autre monomère le dérivé ester boronique de germafluorène comprenant les chaînes octyle. Il est à noter que ce dérivé ester boronique a pu être obtenu avec un haut niveau de pureté.

#### 4.1.2 Synthèse du poly[2,7-(9,9-di-*n*-octylgermafluorene)-alt-2,7-(9,9-di-*n*-butylgermafluorene)] (PGF (C<sub>4</sub>, C<sub>8</sub>))

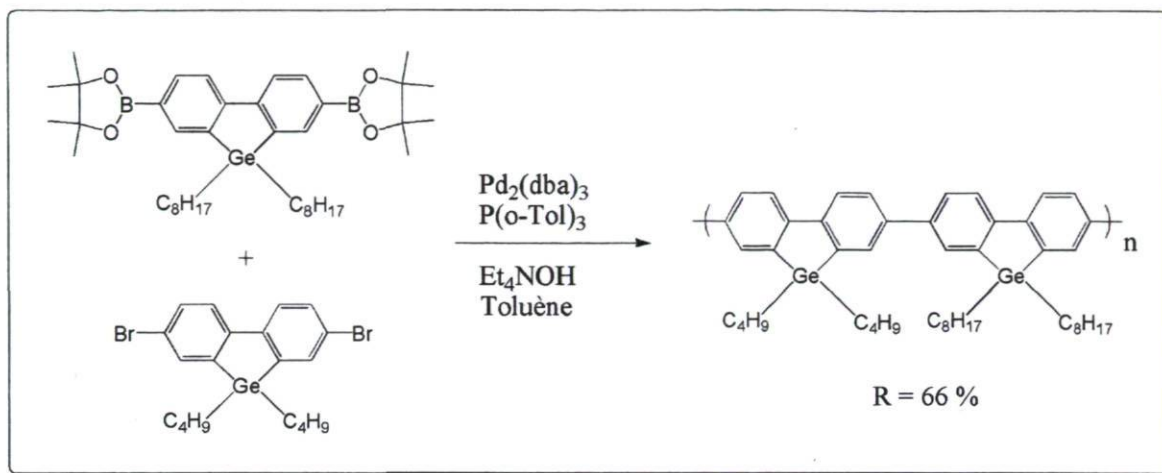


Figure 39 : Synthèse de PGF (C<sub>4</sub>, C<sub>8</sub>)

Pour la synthèse de ce polymère, plusieurs essais ont été nécessaires afin de déterminer les bonnes conditions de polymérisation. Tout d'abord, les conditions utilisées pour la synthèse de PGFDTDPP ont été essayées mais sans succès. Par la suite, les mêmes conditions que pour la synthèse du PGFDTBT ont été essayées et se sont avérées fructueuses. (Annexe 11) Après 72 heures de polymérisation, on obtient un polymère avec des masses molaires acceptables. (voir section 4.2.1)

Le but de cette synthèse était d'obtenir un homopolymère de germafluorène. Or, le polymère obtenu est, théoriquement, un copolymère alterné puisqu'il y a présence de deux monomères différents qui s'alternent. Puisque l'unique différence entre les monomères est la longueur de la chaîne alkyle, il n'y a pas vraiment de différence entre les propriétés optiques et électrochimiques d'un homopolymère pur et d'un polymère comme celui synthétisé ici. En effet, la synthèse d'un homopolymère de germafluorène avait pour but de vérifier les propriétés optiques du polymère résultant donc le polymère obtenu convient à ce qui était voulu au départ.

#### 4.1.3 Synthèse du poly[2,7-(9,9-di-*n*-butylgermafluorene)-alt-3,6-bis(thiophen-5-yl)-2,5-dioctylpyrrolo[3,4-]pyrrole-1,4-dione] (PGFDTDPP (C<sub>4</sub>))

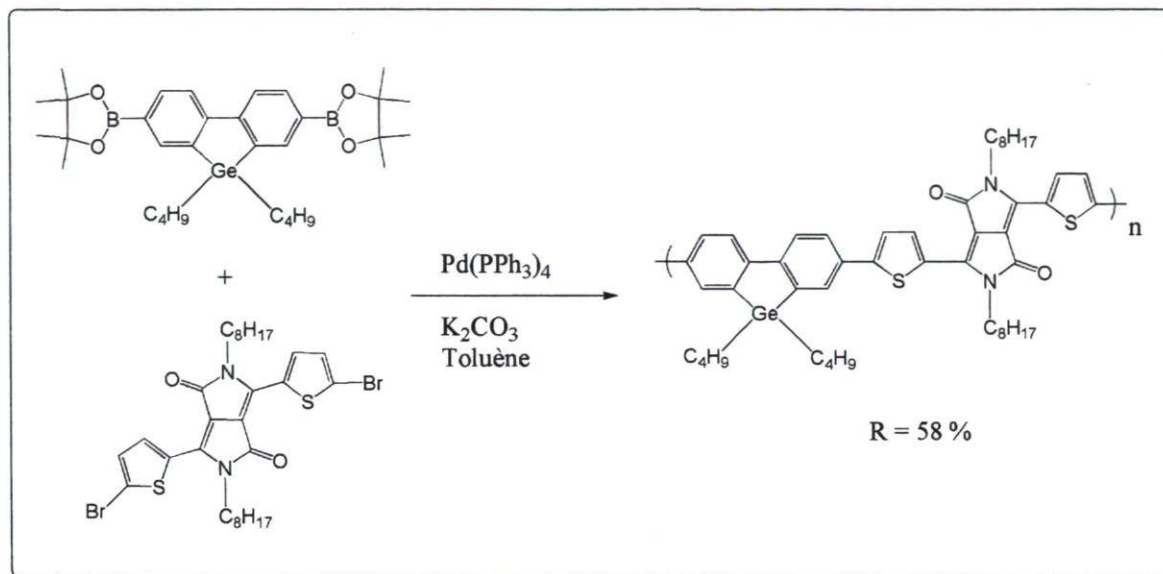


Figure 40 : Synthèse de PGFDTDPP (C<sub>4</sub>)

Le polymère suivant, PGFDTDPP (C<sub>4</sub>), a été synthétisé par couplage de Suzuki à partir du diester boronique du dérivé butylgermafluorene et de l'unité DTDPP dibromée. Les conditions de polymérisation utilisées soit le palladium tetrakis triphénylphosphine comme catalyseur, le carbonate de potassium aqueux comme base et le toluène comme solvant ont tout simplement été déterminés en suivant les conditions établies pour des polymères semblables synthétisés dans nos laboratoires<sup>53</sup>. La polymérisation a été faite sur 72h pour tenter d'obtenir les plus hautes masses molaires possibles. Tous les détails concernant la polymérisation de PGFDTDPP (C<sub>4</sub>) peuvent être retrouvés à l'annexe 7.

#### 4.1.4 Synthèse du poly[2,7-(9,9-di-*n*-octylgermafluorene)-alt-3,6-bis(thiophen-5-yl)-2,5-dioctylpyrrolo[3,4-]pyrrole-1,4-dione] (PGFDTDPP (C<sub>8</sub>))

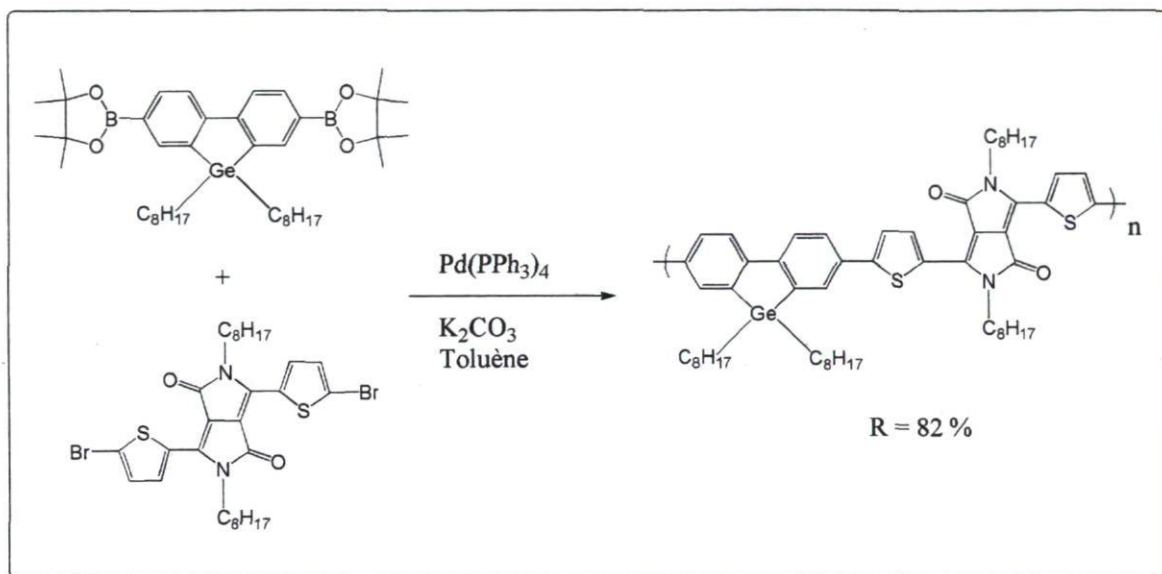


Figure 41 : Synthèse de PGFDTDPP (C<sub>8</sub>)

La synthèse du PGFDTDPP (C<sub>8</sub>) a été faite suivant les mêmes conditions que le PGFDTDPP (C<sub>4</sub>). (Annexe 8) Dans ce cas-ci, la polymérisation a été arrêtée après 24 h puisque suivant l'apparence de la réaction, solution très visqueuse, il a été jugé que la polymérisation était suffisante pour y mettre un terme. Il est à noter que la seule différence entre PGFDTDPP (C<sub>4</sub>) et PGFDTDPP (C<sub>8</sub>) est la longueur des chaînes alkyle sur l'unité germafluorène. Dans le cas du PGFDTDPP (C<sub>8</sub>), on retrouve des chaînes octyle plutôt que des chaînes butyle. Cette différence peut grandement influencer la solubilité du polymère, mais peu aussi influencer l'organisation qu'adoptera le polymère sous forme solide. En effet, la solubilité du PGFDTDPP (C<sub>8</sub>) s'est avérée être meilleure que dans le cas du PGFDTDPP (C<sub>4</sub>). Pour ce qui est de l'organisation, l'étude de diffraction X présentée plus loin dans ce chapitre nous informera à ce sujet.

#### 4.1.5 Synthèse du Poly[2,7-(9,9-di-*n*-octylgermafluorene)-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)] (PGFDTBT)

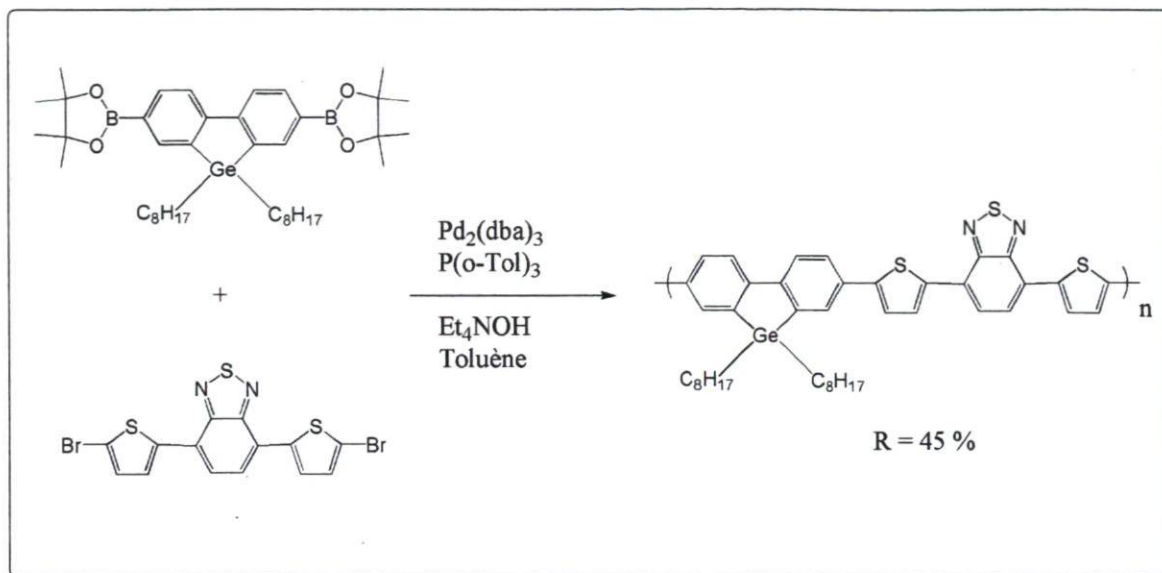


Figure 42 : Synthèse de PGFDTBT

La synthèse du PGFDTBT est faite par couplage de Suzuki entre un dérivé boré du germafluorène et l'unité DTBT dibromé. Les conditions expérimentales utilisées, Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> comme catalyseur, P(o-Tol)<sub>3</sub> comme ligand, hydroxyde de tétraéthylammonium comme base et toluène comme solvant, correspondent aux conditions utilisées pour des polymères similaires<sup>47</sup> et sont décrites à l'annexe 9. Plusieurs temps de réaction ont été essayés, mais le temps optimal utilisé est de six heures. Une discussion plus approfondie sur les temps des réactions sera faite dans l'une des sections suivantes. Il est à noter que seul le monomère de germafluorène avec les chaînes octyle a été polymérisé avec l'unité DTBT. En effet, dû à l'absence de chaîne alkyle favorisant la solubilité sur l'unité DTBT, il a été jugé que le polymère résultant avec les chaînes butyle serait insoluble dans les solvants usuels comme le chloroforme ou *o*-dichlorobenzène. Quant à lui, le polymère synthétisé avec les chaînes octyle s'est avéré être suffisamment soluble dans ces solvants.

## 4.2 Caractérisation des polymères

### 4.2.1 Chromatographie d'exclusion stérique

La chromatographie d'exclusion stérique (CES) permet de déterminer la masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) et la masse molaire moyenne en poids ( $M_p$ ) par rapport à des étalons monodisperses de polystyrène (PS). Lorsqu'une telle analyse est effectuée, il est important que les caractéristiques de l'étalon utilisé soient semblables à celle du polymère analysé pour pouvoir obtenir des résultats reflétant le plus possible la réalité. La CES nous permet aussi d'avoir une estimation de la distribution des masses molaires du polymère analysé par l'intermédiaire de l'indice de polymolécularité ( $I_p$ ) étant le rapport  $M_p/M_n$ . Toutes les données obtenues sur les polymères analysés se retrouvent dans le tableau 2.

Il a été démontré que tout dépendant la masse molaire que possède un polymère, ces propriétés optiques, électrochimiques et électroniques peuvent varier. Ces études ont aussi déterminé qu'à partir de dix unités de répétition, le polymère atteint une saturation du côté de ces propriétés optiques et électrochimiques c'est-à-dire qu'il n'y a plus de fluctuation de ces propriétés lorsque le polymère possède une masse molaire correspondante à dix ou plus unités de répétition<sup>115</sup>. Par contre, pour ce qui est des propriétés de transport, il a été démontré que plus la masse molaire des polymères est élevée, meilleures sont les propriétés de transport électrique<sup>116</sup>.

Dans le cas de PGFDTDPP ( $C_4$ ), des masses molaires de 13 Kg/mol ( $M_n$ ) et 37 Kg/mol ( $M_p$ ) ont été obtenues. L'indice de polymolécularité de 2,8 correspond à ce qui est généralement attendu pour une réaction de polycondensation<sup>117</sup>. Ces masses molaires correspondent à une réaction de polymérisation de 72h et n'ont pu être augmentées efficacement.



Pour PGFDTDPP (C<sub>8</sub>), en optimisant le temps de réaction à 24 heures, il a été possible d'obtenir des masses molaires de 14 Kg/mol ( $M_n$ ) et de 49 Kg/mol ( $M_p$ ) avec un indice de polymolécularité un peu plus élevé de 3,5. Cet indice un peu plus élevé signifie que la distribution des masses molaires est un peu plus grande.

Pour PGFDTBT, il a été difficile d'obtenir des masses molaires acceptables. Les deux premiers essais de polymérisation faits sur 24 et 12 heures respectivement, ont mené à des chromatogrammes bimodaux. Un chromatogramme bimodal signifie qu'il y a deux distributions différentes de masses molaires dans le polymère or, c'est comme s'il y avait deux polymères différents avec des propriétés pouvant être légèrement différentes. On recherche plutôt des polymères ayant qu'une seule distribution de masses molaires ce qui a pu être obtenu avec une polymérisation sur six heures. Les masses molaires obtenues sont de 10 Kg/mol ( $M_n$ ) et de 24 Kg/mol ( $M_p$ ) avec un indice de polymolécularité de 2,4.

Dans le cas de PGF (C<sub>4</sub>, C<sub>8</sub>), après quelques essais de polymérisation, des masses molaires de 10 Kg/mol ( $M_n$ ) et 19 Kg/mol (MP) ont été obtenues avec un indice de polymolécularité de 1,9.

Comme il a été mentionné auparavant, à partir de masses molaires qui correspondent à dix unités et plus, les propriétés optiques et électrochimiques ne varient plus. Or, tous les polymères synthétisés possèdent des masses molaires équivalentes à plus de dix unités de répétition. Il a aussi été mentionné que plus les masses molaires sont élevées, meilleures sont les propriétés de transport. Or, les masses molaires obtenues sont relativement faibles et pourraient être augmentées. Dans le cadre de cette étude, toutes les tentatives faites dans ce sens se sont avérées infructueuses. Un moyen d'augmenter ces masses pourrait être d'utiliser des fours micro-ondes pour effectuer les réactions de polymérisation. Il a récemment été démontré dans la littérature que l'utilisation de tels fours permettait d'obtenir des masses molaires plus élevées et plus rapidement que par chauffage traditionnel<sup>74</sup>. Cette méthode représente une alternative valable pour tenter d'augmenter la masse molaire de nos polymères.

Tableau 2 : Masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ), masse molaire moyenne en poids ( $M_p$ ) et indice de polymolécularité des polymères synthétisés

Polymères	$M_n$ Kg/mol	$M_w$ Kg/mol	$I_p$
PGFDTDPP (C <sub>4</sub> )	13	37	2,8
PGFDTDPP (C <sub>8</sub> )	14	49	3,5
PGFDTBT	10	24	2,4
PGF (C <sub>4</sub> , C <sub>8</sub> )	10	19	1,9

#### 4.2.2 Analyses thermiques

Pour étudier leur stabilité thermique et leurs transitions thermiques, les polymères synthétisés ont été analysés par deux types d'analyse thermique soit : l'analyse thermogravimétrique et l'analyse enthalpique. L'analyse thermogravimétrique permet de déterminer la température de dégradation d'un matériau soit la température à laquelle il y a perte de 5 % en masse du matériau. L'analyse enthalpique différentielle permet d'étudier les propriétés thermiques du polymère telles que sa température de transition vitreuse, sa température de fusion et sa température de cristallisation.

Pour PGFDTDPP (C<sub>4</sub>) et PGFDTDPP (C<sub>8</sub>), des températures de transition vitreuse de respectivement 150 °C et 90 °C ont été observés et des températures de dégradation de 410 °C ont été déterminées. Ces deux polymères ne présentent aucune température de fusion ou de cristallisation. La transition vitreuse de PGFDTDPP (C<sub>4</sub>) est plus élevée puisque que la longueur des chaînes présentes sur le polymère est plus courte que dans le cas du PGFDTDPP (C<sub>8</sub>) ce qui entraîne moins de liberté de mouvement donc une température de transition vitreuse plus élevée.

L'analyse de PGFDTBT a permis de déterminer une température de transition vitreuse de 90 °C et une température de dégradation de 460 °C. Dans le cas de PGF (C<sub>4</sub>, C<sub>8</sub>), une transition vitreuse à 130 °C et une température de dégradation de 430 °C ont été déterminées. Pour ces deux polymères, aucune température de fusion ou de cristallisation n'a été observée. Tous les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 3.

Tableau 3 : Températures de transition vitreuse et température de dégradation des polymères.

Polymères	T <sub>g</sub> °C	T <sub>d</sub> °C
PGFDTDPP (C <sub>4</sub> )	150	410
PGFDTDPP (C <sub>8</sub> )	90	410
PGFDTBT	90	460
PGF (C <sub>4</sub> , C <sub>8</sub> )	130	430

### 4.2.3 Analyse en diffraction de rayons X

Les diffractogrammes de poudre des matériaux nous permettent d'avoir une idée sur l'organisation du polymère à l'état solide. Tous les diffractogrammes obtenus se retrouvent à la figure 43.

PGFDTBT et PGFDTDPP (C<sub>8</sub>) présentent un large pic de diffraction à une distance réticulaire  $d_1 \approx 18 \text{ \AA}$  tandis que PGFDTDPP (C<sub>4</sub>) présente un pic de diffraction à une distance réticulaire  $d_1 \approx 15 \text{ \AA}$ . La différence entre la distance  $d_1$  de PGFDTDPP (C<sub>4</sub>) et la distance  $d_1$  de PGFDTDPP (C<sub>8</sub>) et PGFDTBT est probablement causée par la différence de la longueur des chaînes alkyle présentes sur les polymères. En effet, selon la littérature, il est raisonnable d'affirmer que la distance  $d_1$  est attribuable à la distance entre deux plans de polymères parallèles séparés par les chaînes alkyle<sup>118,119</sup>.

De plus, PGFDTBT et PGFDTDPP (C<sub>8</sub>) présentent de faibles et larges pics de diffraction à une distance  $d_2 \approx 4,7 \text{ \AA}$  alors que PGFDTDPP (C<sub>4</sub>) présente lui aussi un pic faible et large à distance  $d_2 \approx 4,7 \text{ \AA}$  en plus de présenter un pic plus intense à une distance  $d_3 \approx 3,8 \text{ \AA}$ . Ces valeurs  $d_2$  et  $d_3$  peuvent être attribuables, toujours selon la littérature citée auparavant, à la distance qui sépare deux chaînes de polymères superposés. Il est aussi possible de dire que ces distances correspondent à l'empilement des plans  $\pi$ . La présence de chaînes plus courtes sur le polymère PGFDTDPP (C<sub>4</sub>) semble améliorer l'empilement qu'adopte le polymère puisqu'il y a diminution de la distance entre les chaînes de polymères superposés.

Dans le cas de PGF (C<sub>4</sub>, C<sub>8</sub>), le diffractogramme présente un pic à  $d_1 \approx 16,9 \text{ \AA}$  correspondant à la distance entre les plans de polymères séparés par les chaînes alkyles. Le diffractogramme présente aussi un pic à  $d_2 \approx 8,3 \text{ \AA}$  qui pourrait peut-être correspondre à l'empilement  $\pi$  même si la valeur est relativement élevée comparativement aux autres polymères.

D'après les informations apportées par les diffractogrammes, il est possible de supposer que PGFDTDPP (C<sub>4</sub>) possède une meilleure organisation que PGFDTDPP (C<sub>8</sub>) et PGFDTBT.

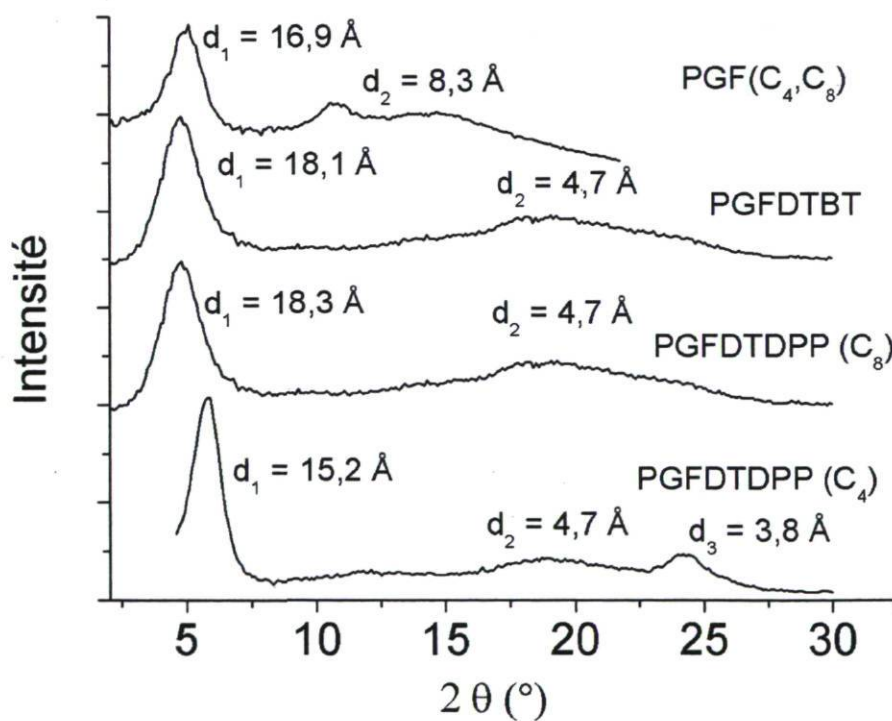


Figure 43 : Diffractogrammes de poudre des polymères

#### 4.2.4 Propriétés optiques des polymères

Les propriétés optiques de tous les polymères ont été étudiées à l'aide de la spectroscopie d'absorption UV-vis et, dans le cas de PGF (C<sub>4</sub>, C<sub>8</sub>), une étude de spectrofluorimétrie a aussi été effectuée. La caractérisation UV-vis des polymères permet d'évaluer si les caractéristiques optiques de ces polymères sont adéquates pour leur utilisation en cellule photovoltaïque en déterminant leur maximum d'absorption et leur largeur de bande interdite. Les spectres d'absorption UV-vis ont été obtenus en solution et à l'état solide. Pour tous les polymères, il n'y avait pas de différences significatives entre les spectres en solution ou à l'état solide. Les spectres d'absorption UV-vis des polymères à l'état solide sont présentés sur figure 44 et le spectre de fluorescence PGF (C<sub>4</sub>, C<sub>8</sub>) est présenté sur figure 45.

Pour PGFDTDPP (C<sub>4</sub>) et PGFDTDPP (C<sub>8</sub>), les spectres d'absorption UV-vis à l'état solide montrent deux bandes d'absorption à 375 nm et 688 nm. À partir des pieds d'inflexion d'absorption, il est possible de déterminer les largeurs de bande interdite de ces polymères. Ces largeurs de bandes interdites ont été calculées comme étant 1,63 eV pour PGFDTDPP (C<sub>4</sub>) et 1,64 eV pour PGFDTDPP (C<sub>8</sub>). Il est difficile de comparer les valeurs de bandes interdites obtenues dans notre étude avec les valeurs de bandes interdites des analogues de polyfluorène puisqu'il y a une grande plage de valeurs rapportée dans la littérature<sup>54,120</sup>.

Pour PGFDTBT, le spectre d'absorption UV-vis montre deux bandes d'absorption à 403 nm et 580 nm. La largeur de bande interdite optique calculée à partir du pied d'inflexion d'absorption est de 1,79 eV. Dans le cas de PGFDTBT, la largeur de bande interdite obtenue est inférieure à celles rapportées dans la littérature pour ces analogues avec le fluorène (DiO-PFDTBT, APFO-3)<sup>32,121</sup> et avec le dibenzosilole (PSDTBT)<sup>58</sup> qui possèdent des largeurs de bande interdite de 1,9 eV et 1,85 eV respectivement. Ce petit déplacement vers le rouge du PGFDTBT pourrait être dû à une meilleure délocalisation des charges dans le polymère indiquant probablement de meilleures interactions intermoléculaires.

Dans le cas de PGF (C<sub>4</sub>, C<sub>8</sub>), le spectre d'absorption UV-vis à l'état solide montre une bande d'absorption à 380 nm. À partir de cette bande, la largeur de bande interdite est calculée comme étant 2,95 eV. Si l'on compare dans la littérature, les analogues fluorène (PF8) ou dibenzosilole<sup>101</sup> de l'homopolymère de germafluorène possèdent des largeurs de bandes interdites optiques de 2,93 eV ce qui est très similaire à la valeur obtenue pour PGF (C<sub>4</sub>, C<sub>8</sub>).

Puisque les polyfluorènes et les polydibenzosiloles sont des polymères qui fluorescent dans la région du bleu, nous avons voulu étudier les propriétés de fluorescence du PGF (C<sub>4</sub>, C<sub>8</sub>). Comme prévu, PGF (C<sub>4</sub>, C<sub>8</sub>) émet dans le bleu avec un maximum de fluorescence à 415 nm (figure 4.8) et un rendement quantique de fluorescence de 54 % comparativement à 79 % pour le poly[2,7-(9,9-dioctylfluorène)]<sup>10</sup> et 62 % pour le poly[2,7-(9,9-dihexyldibenzosilole)]<sup>101</sup>.



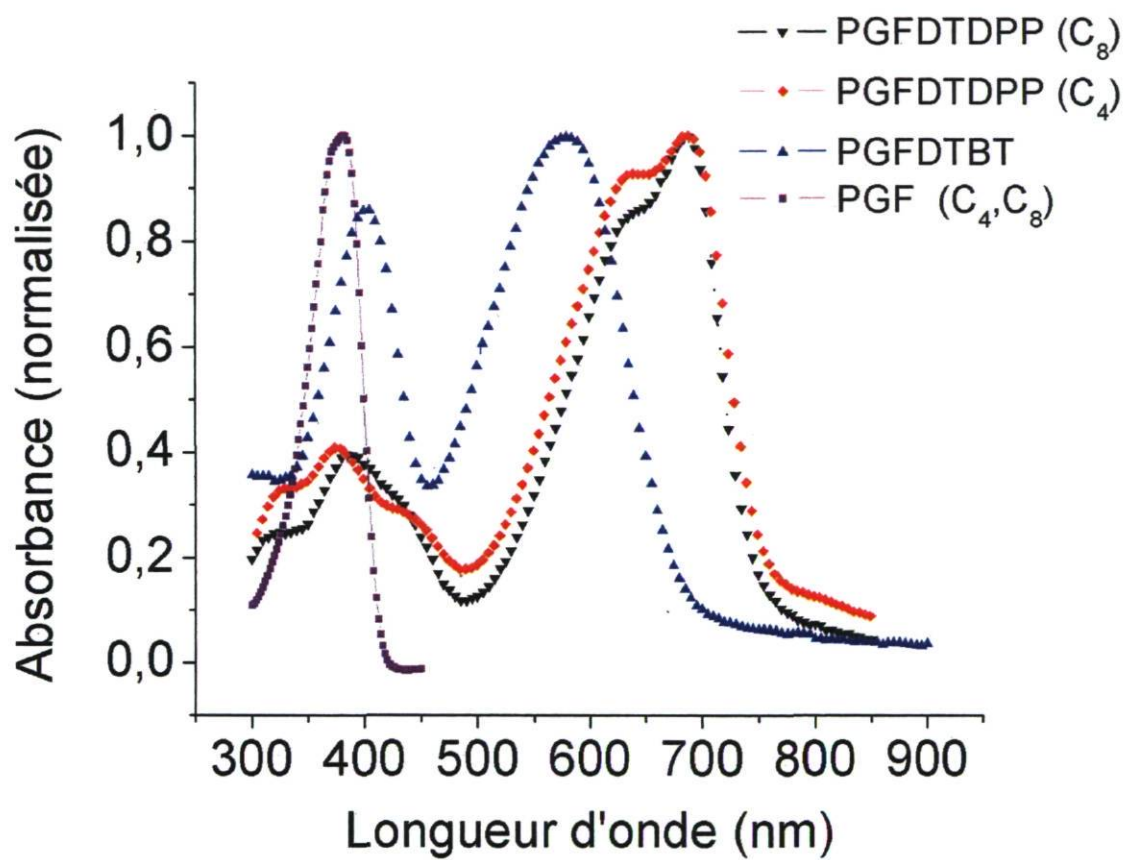


Figure 44 : Spectre UV-vis des polymères à l'état solide

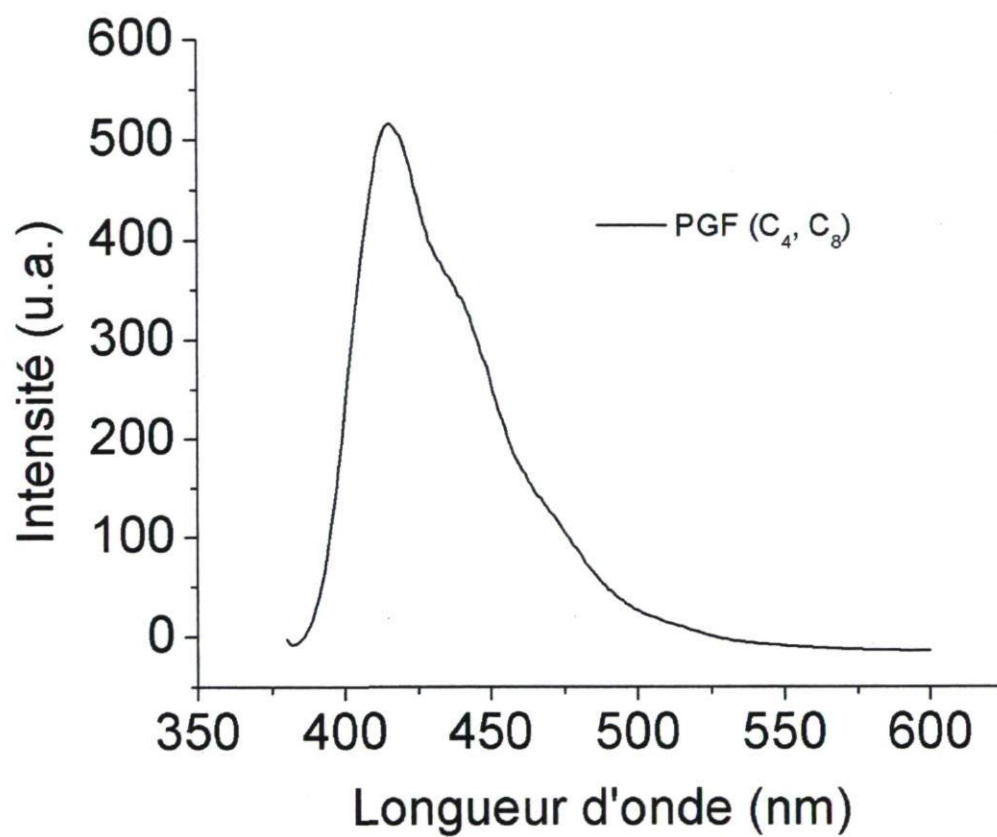


Figure 45 : Spectre de fluorescence de PGF (C<sub>4</sub>, C<sub>8</sub>)

#### 4.2.5 Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique permet de déterminer les niveaux d'énergie HOMO et LUMO des polymères. À partir des orbitales HOMO et LUMO, il est possible de déterminer la largeur de bande interdite électrochimique du polymère. Théoriquement, les largeurs de bande interdite mesurées optiquement et électrochimiquement devraient coïncider, ce qui est rarement le cas. En effet, les largeurs de bande interdite optique calculées à partir d'un spectre d'absorption UV-vis sont beaucoup plus fiables que celle calculées à partir d'un voltampérogramme puisque la cyclovoltampérométrie est une mesure dynamique dont le résultat dépend de plusieurs facteurs comme l'électrolyte, l'épaisseur du film, la vitesse de balayage, etc. Toutes les données recueillies se trouvent au tableau 4.

Pour PGFDTBT, le voltamogramme (figure 46) montre une oxydation et une réduction quasi-réversible. Les niveaux d'énergie des orbitales HOMO et LUMO ont été calculés à partir du pied d'inflexion du processus d'oxydation et de réduction pour donner respectivement -5,58 eV et -3,91 eV. À partir de ces niveaux d'énergie, la largeur de bande interdite électrochimie calculée est de 1,67 eV.

Les propriétés électrochimiques de PGFDTDPP (C<sub>4</sub>) (figure 47) et PGFDTDPP (C<sub>8</sub>) (figure 48) sont très semblables puisque leur structure ne diffère que par la longueur des chaînes alkyle. Dans les deux cas, le voltamogramme montre deux oxydations et deux réductions quasi-réversibles. Les niveaux d'énergie HOMO calculés pour PGFDTDPP (C<sub>4</sub>) et PGFDTDPP (C<sub>8</sub>) sont de -5,38 eV pour les deux polymères et les niveaux LUMO calculés sont de -3,70 eV et -3,64 eV respectivement. À partir des niveaux d'énergie HOMO et LUMO, la largeur de bande interdite électrochimique calculée pour PGFDTDPP (C<sub>4</sub>) est de 1,68 eV et celle de PGFDTDPP (C<sub>8</sub>) est de 1,74 eV.

Le voltamogramme de PGF (C<sub>4</sub>, C<sub>8</sub>) (figure 49) montre une oxydation quasi réversible et une réduction non réversible. Comme PGF (C<sub>4</sub>, C<sub>8</sub>) est un homopolymère, une grande largeur de bande interdite était attendue. Les niveaux d'énergie HOMO et LUMO calculés sont de -5,95 eV et -2,82 eV respectivement ce qui donne une largeur de bande interdite de 3,13 eV.

Tableau 4 : Niveaux d'énergie des orbitales HOMO et LUMO et largeur de bande interdite optique et électrochimique des polymères

Polymère	E <sub>HOMO</sub> eV*	E <sub>LUMO</sub> eV*	E <sub>g</sub> <sup>elec</sup> eV	E <sub>g</sub> <sup>opt</sup> eV
PGFDTDPP (C <sub>4</sub> )	-5,38	-3,70	1,68	1,63
PGFDTDPP (C <sub>8</sub> )	-5,38	-3,64	1,74	1,64
PGFDTBT	-5,58	-3,91	1,67	1,79
PGF (C <sub>4</sub> , C <sub>8</sub> )	-5,95	-2,82	3,13	2,95

\* Les niveaux d'énergie HOMO et LUMO ont été déterminés à partir du pied d'inflexion du pic d'oxydation et du pic de réduction en tenant compte d'une ESC à -4,7 eV. Les pieds d'inflexion correspondent à l'endroit où le courant devient non-négligeable comparativement à la ligne de base.

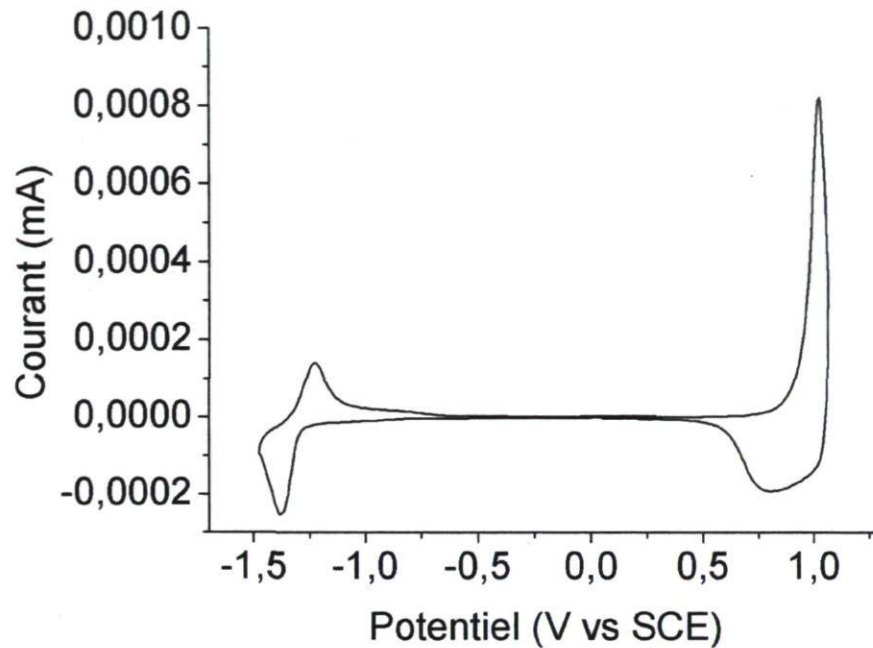


Figure 46 : Voltamogramme de PGFDTBT

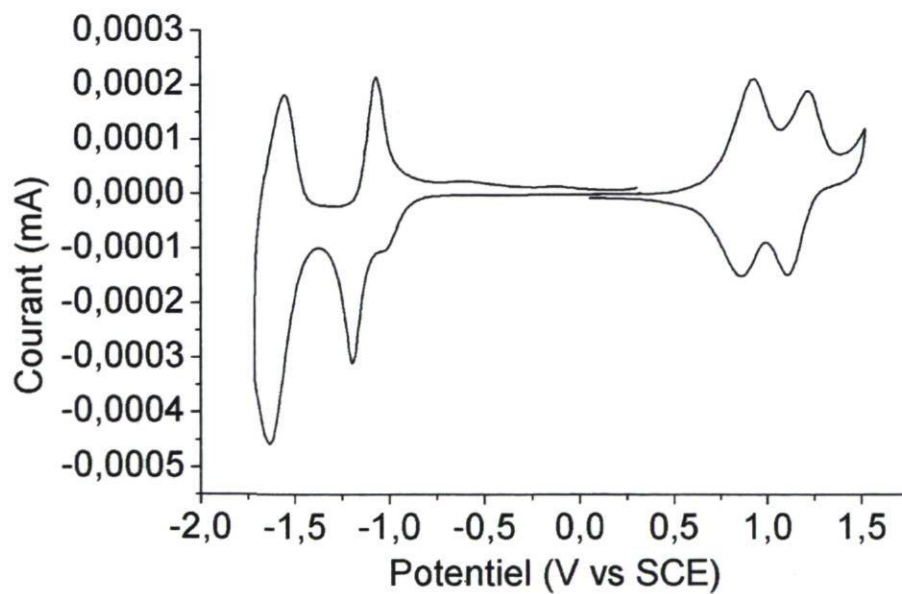


Figure 47 : Voltamogramme de PGFDTDPP(C<sub>4</sub>)

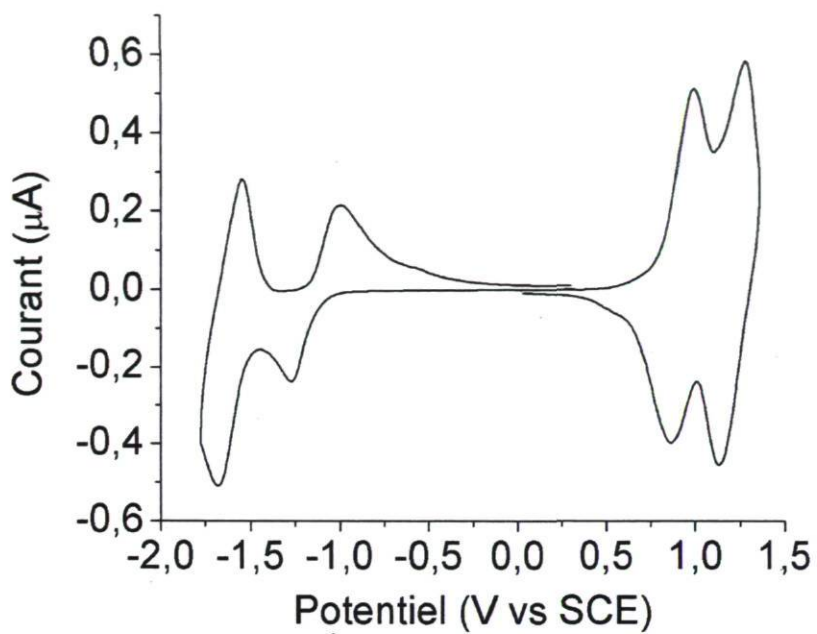


Figure 48 : Voltammogramme de PGFDTDPP (C<sub>8</sub>)

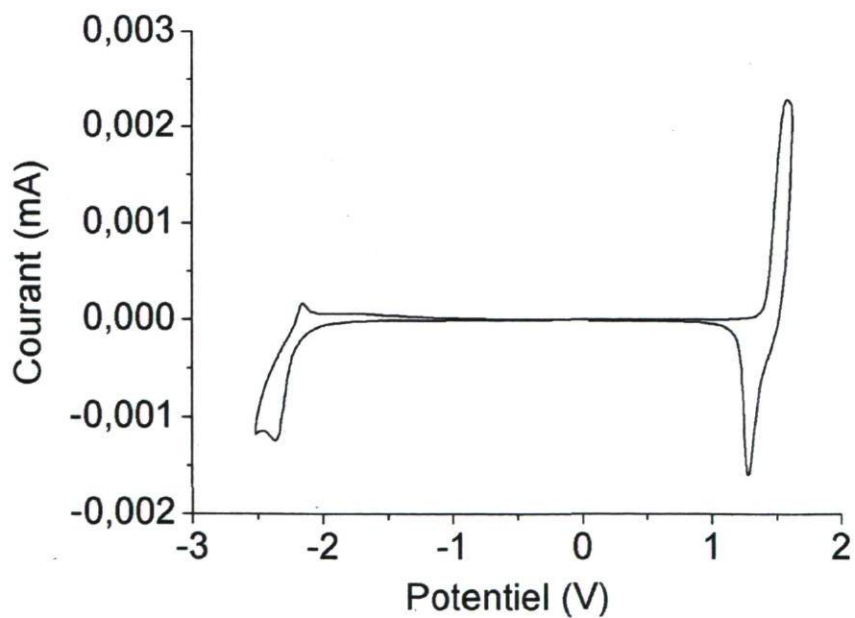


Figure 49 : Voltammogramme de PGF (C<sub>4</sub>, C<sub>8</sub>)

#### 4.2.6 Fabrication des transistors organiques à effet de champ

La fabrication d'un transistor à effet de champ (TOEC) avec les polymères synthétisés permet de déterminer leur mobilité de charge et aussi d'évaluer leur potentiel quant à une utilisation en TOEC. Les TOECs de PGFDTDPP (C<sub>4</sub>), PGFDTDPP (C<sub>8</sub>) et PGFDTBT ont été fabriqués et testés.

Tout d'abord, un film d'une épaisseur de 40 nm du polymère a été déposé sur une surface de SiO<sub>2</sub>/Si traité à l'OTS en déposant à la tournette une solution de 4 mg/mL de polymère dans le chloroforme. Ensuite, les films ont été chauffés sous azote à 55 °C pour dix minutes ou recuit à une température de 100, 150 ou 200 °C pour trente minutes. Par la suite, les électrodes source et drain ont été formées en déposant thermiquement 700 Å d'or au travers d'un masque avec une rainure de 2600 µm de largeur et 45 µm de longueur au-dessus de la couche organique pour former un transistor avec contact par le haut.

Pour PGFDTBT (C<sub>4</sub>), lorsqu'un recuit à 150 °C pendant trente minutes est effectué, une mobilité de trous d'électron de 0,04 cm<sup>2</sup>(V·s)<sup>-1</sup> avec un rapport  $I_{\text{allumé}}/I_{\text{fermé}}$  de 1,0 x 10<sup>6</sup> et un voltage seuil d'allumage de -27 V est obtenue. Pour PGFDTDPP (C<sub>8</sub>), une mobilité de 7,7 x 10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup>(V·s)<sup>-1</sup> avec un rapport  $I_{\text{allumé}}/I_{\text{fermé}}$  de 3,6 x 10<sup>5</sup> et un potentiel seuil d'allumage de -27 V ont été calculés. Dans le cas de PGFDTBT, la mobilité obtenue est de 1,07 x 10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>(V·s)<sup>-1</sup> avec un rapport  $I_{\text{allumé}}/I_{\text{fermé}}$  de 1,81 x 10<sup>4</sup> et un potentiel seuil d'allumage de -27 V. La mobilité plus élevée obtenue dans le cas de PGFDTDPP (C<sub>4</sub>) pourrait être expliquée par le fait que les diffractogrammes de rayons X laissent entrevoir une meilleure organisation pour ce polymère d'où peut-être une meilleure mobilité.

Tous les résultats obtenus sont consignés au Tableau 5 et un exemple de courbe obtenue lors de la caractérisation du transistor est présenté sur la figure 50.

Tableau 5 : Mobilité de charge, rapport  $I_{\text{allumé}}/I_{\text{fermé}}$  et potentiel seuil d'allumage des différents polymères testés en TOEC.

Polymère	$\mu$ $\text{cm}^2(\text{V}\cdot\text{s})^{-1}$	$I_{\text{allumé}}/I_{\text{fermé}}$	$V_s$ V
PGFDTDPP (C <sub>4</sub> )	0,04	$1,0 \times 10^6$	-27
PGFDTDPP (C <sub>8</sub> )	$7,7 \times 10^{-3}$	$3,6 \times 10^5$	-27
PGFDTBT	$1,07 \times 10^{-4}$	$1,81 \times 10^4$	-26

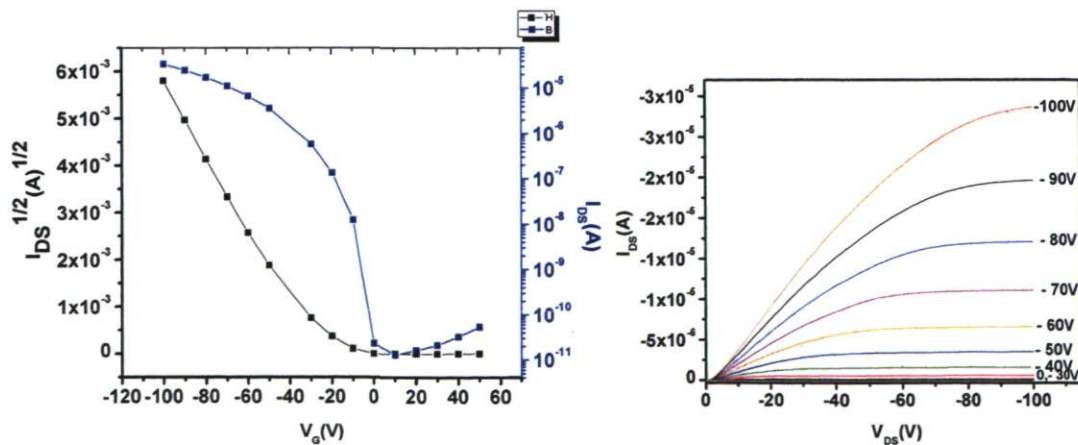


Figure 50 : Courbes I-V de PGFDTDPP (C<sub>4</sub>)



#### 4.2.7 Fabrication de cellules photovoltaïques

Dans le but de déterminer les taux de conversion énergétique que peuvent atteindre nos polymères, les cellules solaires ont été fabriquées et caractérisées pour PGFDTDPP (C<sub>4</sub>), PGFDTDPP (C<sub>8</sub>) et PGFDTBT.

Les dispositifs fabriqués sont des cellules photovoltaïques à jonction hétérogène utilisant une structure de type sandwich verre/ITO/PEDOT-PSS/polymère-PC<sub>70</sub>BM/LiF/aluminium. Ces dispositifs ont été fabriqués en utilisant des substrats de verre sur lesquels une couche ITO était déjà déposée. Avant d'être utilisés, ces substrats sont nettoyés par ultrasonication dans l'eau déminéralisée, dans l'acétone et dans l'isopropanol. Les substrats sont ensuite recouverts d'une couche d'environ 40 nm de poly(3,4-éthylènedioxythiophène)/poly(styrènesulfonate) (PEDOT/PSS) et séchés à 120 °C pour trente minutes. Ensuite, un mélange de [6,6]-phényl-C<sub>70</sub>-butyric méthyle ester (PC<sub>70</sub>BM) et de polymère est solubilisé dans le chloroforme dans le cas de PGFDTDPP (C<sub>4</sub>) et PGFDTDPP (C<sub>8</sub>) et dans l'orthodichlorobenzène (OCDB) pour le PGFDTBT pendant quatre jours. Par la suite, les solutions sont filtrées à travers un filtre de poly(tetrafluoroéthylène) (PTFE) de 1 µm puis déposées à la tournette sur le substrat. Les films sont ensuite séchés pour au moins 24 heures. Les substrats sont par la suite placés sous vide à la température de la pièce pour douze heures. Finalement, on évapore sous vide une couche de 20 nm de fluorure de lithium (LiF) et une couche de 1200 nm d'aluminium. Un résumé des résultats obtenu est présenté au Tableau 6 et les courbes obtenues sont illustrées sur la figure 51.

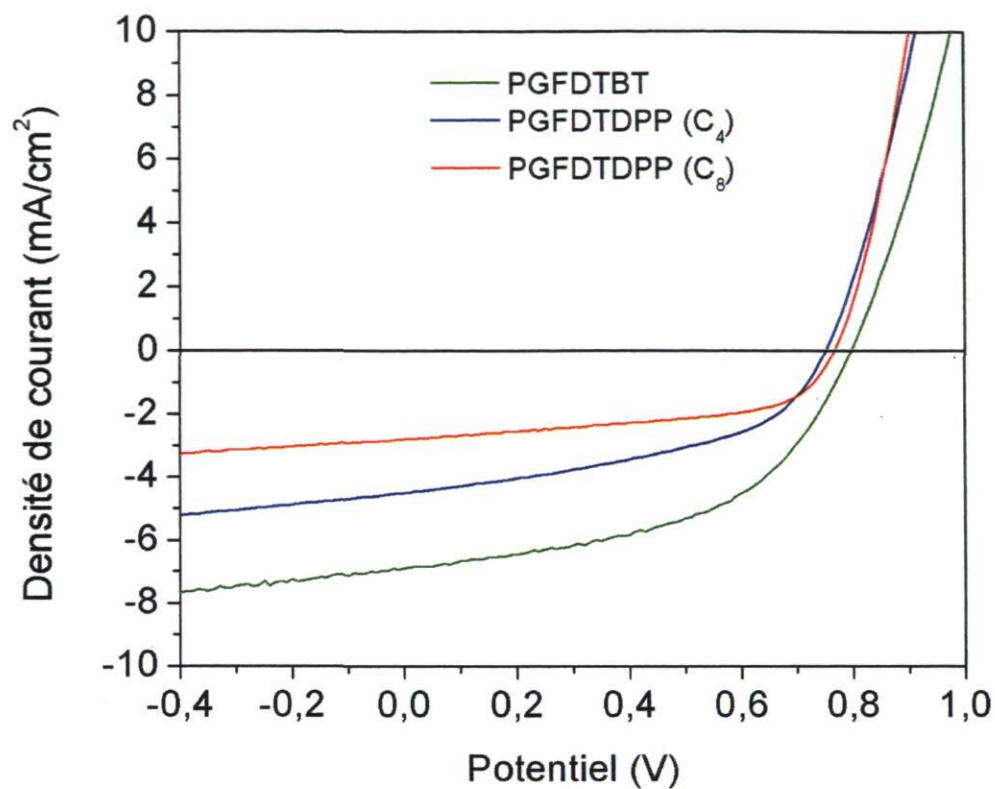


Figure 51 : Courbes de la densité de courant en fonction du potentiel des polymères testés en cellules photovoltaïques

Tableau 6 : Courant de court-circuit ( $J_{sc}$ ), potentiel à circuit ouvert ( $V_{oc}$ ), facteur de forme (FF) et taux de conversion énergétique (PCE) des polymères.

Polymères	$J_{sc}$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$V_{oc}$ V	FF	PCE %
PGFDTDPP ( $C_4$ )	4,1	0,76	0,62	1,5
PGFDTDPP ( $C_8$ )	2,8	0,76	0,56	1,2
PGFDTBT	6,9	0,79	0,51	2,8

PGFDTDPP (C<sub>4</sub>) et PGFDTDPP (C<sub>8</sub>) sont pratiquement identiques au niveau de leur structure mis à part la longueur des chaînes alkyle sur les unités germafluorène. Pourtant, les performances obtenues en cellules photovoltaïques pour ces deux polymères sont tout de même assez différentes. En effet, PGFDTDPP (C<sub>4</sub>) obtient un taux de conversion énergétique de 1,5 % alors que PGFDTDPP (C<sub>8</sub>) obtient une valeur plus faible à 1,2 %. Cette différence entre les deux polymères est probablement due à la meilleure mobilité de charge que possède le PGFDTDPP (C<sub>4</sub>). En effet, dans cette étude, il a été démontré que PGFDTDPP (C<sub>4</sub>) possédait une mobilité de  $0,04 \text{ cm}^2(\text{V}\cdot\text{s})^{-1}$  alors que pour le PGFDTDPP (C<sub>8</sub>), on obtenait une mobilité de  $7,7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2(\text{V}\cdot\text{s})^{-1}$ , soit presque un ordre de grandeur inférieur à PGFDTDPP (C<sub>4</sub>). Or, la mobilité de charge d'un polymère influence aussi le taux de conversion énergétique que celui-ci obtiendra. Donc, la différence entre PGFDTDPP (C<sub>4</sub>) et PGFDTDPP (C<sub>8</sub>) peut probablement être expliquée par le fait que PGFDTDPP (C<sub>4</sub>) possède une meilleure mobilité.

Plusieurs autres polymères à base de DPP ont été étudiés en cellule photovoltaïque dont plusieurs copolymères de type fluorène-DPP<sup>54,120</sup>. Dans le cas de ces polymères, des  $V_{oc}$  entre 0,74 et 0,78 V et de taux de conversion énergétique entre 0,78 et 0,88 % ont été observés. Bien que les  $V_{oc}$  de ces polymères soient très semblables à ce qui a été observé pour PGFDTDPP (C<sub>4</sub>) et PGFDTDPP (C<sub>8</sub>), ces derniers semblent avoir sensiblement de meilleurs taux de conversion énergétique. Peut-être que la morphologie obtenue avec nos polymères est meilleure ce qui expliquerait les meilleures performances obtenues. Pour investiguer cette hypothèse, une étude AFM et TEM des films du mélange polymère/PCBM serait nécessaire.

Dans le cas de PGFDTBT, il existe plusieurs études en cellules photovoltaïques faites avec des polymères très semblables comme des copolymères fluorène-DTBT ou dibenzosilole-DTBT, tous deux des polyhétérofluorènes, pour comparer avec les résultats obtenus dans notre étude. En effet, en 2004, des cellules photovoltaïques à base de fluorène-DTBT ont montré des  $V_{oc}$  entre 0,95 et 1,01 V et de taux de conversion énergétique entre 2,10 et 2,24 %<sup>32,122</sup>. De récentes optimisations faites sur les cellules photovoltaïques à base de fluorène-DTBT ont mené à un taux de conversion énergétique de

4,2 %<sup>35</sup>. Pour le polymère de type dibenzosilole-DTBT, un taux de conversion énergétique de 5,4 % et un  $V_{oc}$  de 0,90 V ont été rapportés<sup>59</sup>.

En comparant les résultats obtenus dans notre étude, on constate que les polymères à base de germafluorène ne semblent pas avoir de meilleures propriétés que les autres classes de polymère à base d'hétérofluorène. Par contre, souvent plusieurs années d'optimisation des dispositifs photovoltaïques ont été nécessaires pour arriver à de bons taux de conversion énergétique. En effet, plusieurs facteurs différents influencent les performances obtenus par les cellules solaires. Les caractéristiques propres du polymère comme sa masse molaire et les conditions de fabrications des dispositifs influencent les performances de ceux-ci. Différentes masses molaire peuvent amener des organisations différentes à l'état solide ainsi que des valeurs de mobilité différentes. Lors de la fabrication des dispositifs, le solvant de déposition ainsi que l'épaisseur du film peuvent avoir un effet sur les performances du dispositif. De plus, des additifs peuvent être utilisés pour améliorer l'organisation des polymères lors de la déposition de la couche active. Les polymères étudiés ici présente des résultats intéressant mais beaucoup de ses optimisation doivent encore être faites ce qui laisse présager de meilleurs résultats.

## CONCLUSIONS

Le but visé par ce travail était le développement d'une nouvelle classe de polymère à base d'hétérofluorène pour ensuite en évaluer les applications possibles en électronique organique plus précisément en cellule photovoltaïque et en transistor à effet de champ.

La synthèse, tout d'abord des monomères de germafluorène a été un succès. L'obtention de ces nouveaux composés jamais rapportés dans la littérature a été confirmée par plusieurs méthodes de caractérisation dont la résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone-13, la spectrométrie de masse, l'analyse élémentaire, et la diffraction des rayons X de monocristaux. Malgré quelques précautions supplémentaires à prendre à certaines étapes, cette synthèse reste tout de même assez simple et efficace. La synthèse de quatre poly(germafluorène)s (PGFDTBT, PGFDTDPP (C<sub>8</sub>), PGFDTDPP (C<sub>4</sub>) et PGF (C<sub>4</sub>, C<sub>8</sub>)) a aussi été faite avec succès en obtenant des polymères solubles ayant des masses molaires relativement faibles. Il sera d'ailleurs question de ces masses molaires un peu plus loin.

Tout d'abord, PGF (C<sub>4</sub>, C<sub>8</sub>) a été synthétisé pour vérifier et confirmer que l'homopolymère de germafluorène fluoresce bien dans la région du bleu comme les homopolymères de fluorène, de dibenzosilole et de carbazole. La caractérisation de PGF (C<sub>4</sub>, C<sub>8</sub>) a bien démontré que ce polymère émet dans le bleu et tout cela avec un rendement de fluorescence quantique assez semblable à ses analogues.

Dans le cas de PGFDTBT, PGFDTDPP (C<sub>8</sub>) et PGFDTDPP (C<sub>4</sub>), pour évaluer les applications potentielles en électronique organique, tous les polymères ont été caractérisés de façon exhaustive. L'analyse thermique de ces polymères a démontré que tous ces polymères sont thermiquement stable jusqu'à 400 °C. Ensuite, l'analyse UV-vis de ces polymères a démontré que ces polymères possèdent des largeurs de bande interdite et des absorptions dans les limites désirées pour des applications en cellule photovoltaïque.

La voltampérométrie cyclique des polymères a confirmé l'obtention de largeurs de bande interdite convenable pour les cellules photovoltaïques tout en démontrant que ces polymères sont tous p- ou n- dopables puisqu'ils possèdent tous des oxydations et des réductions qui sont réversibles. De plus, cette analyse a permis de confirmer que tous ces polymères sont stables à l'air puisque leurs HOMO sont situés sous la barrière de l'oxydation à l'air.

Par la suite, l'analyse des diffractogrammes de poudre de ces polymères a permis de déterminer qu'il semblait y avoir de l'empilement  $\pi$  dans l'organisation solide de nos polymères plus particulièrement dans le cas de PGFDTDPP ( $C_4$ ) ce qui permettait de croire que de bonnes mobilités étaient atteignables.

Suite à ces premières caractérisations, il a été déterminé que ces polymères étaient de bons candidats pour des utilisations en CP et en OFET puisqu'ils possédaient toutes les caractéristiques requises pour ces applications. Des dispositifs à base de ces polymères ont donc été fabriqués pour évaluer leurs performances dans chacune des deux applications visées.

Dans le cas des transistors à effet de champ, les valeurs de mobilités obtenues sont très similaires à ce qui a été rapporté pour les analogues de ces polymères. Un de ces polymères, le PGFDTDPP ( $C_4$ ), a obtenu une excellente mobilité de  $0,04 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  ce qui est excellent pour un polymère, mais tout de même équivalent à ce qui a été obtenu par le PCDTDPP, son analogue carbazole.

Pour ce qui est des cellules photovoltaïques, les résultats obtenus avec nos polymères sont beaucoup plus faibles que ceux obtenus dans la littérature avec les analogues de fluorènes, dibenzosiloles et de carbazoles. Le meilleur résultat obtenu avec nos polymères provient de PGFDTBT. Il a obtenu un taux de conversion énergétique de 2,8 % comparativement à 4,2 % pour l'analogue fluorène<sup>35</sup>, 5,4 % pour le dibenzosilole<sup>59</sup> et 6,1 % pour le carbazole<sup>50</sup>. Pour PGFDTDPP ( $C_4$ ) et PGFDTDPP ( $C_8$ ), des taux de conversion énergétique de 1,5 et 1,2 % respectivement ont été obtenus comparativement à 3,2 % pour l'analogue carbazole<sup>56</sup> dans la littérature.

Suite à l'évaluation de ces résultats, on constate que nos polymères possèdent des mobilités équivalentes à ses analogues en transistor à effets de champ, mais possèdent des taux de conversion énergétique inférieurs à ses analogues. Une des causes plausibles pourrait être que nos polymères ont des masses molaires beaucoup trop faibles. Or, il a été démontré que plus les masses molaires d'un polymère  $\pi$ -conjugué sont élevées, meilleures seront ses propriétés<sup>116</sup>. Pour tenter d'améliorer les performances de nos polymères en cellule photovoltaïque, il serait primordial d'augmenter les masses molaires ce qui n'a pu être réussi lors de cette étude. Par contre, un récent article publié par le groupe de Bazan montre une nouvelle méthode pour augmenter les masses molaires en utilisant le chauffage par micro-ondes<sup>74</sup>. Cette approche serait une bonne avenue pour tenter de combler le manque au niveau des masses molaires.

De plus, une autre raison qui pourrait expliquer les moins bonnes performances de nos polymères est tout simplement le manque d'optimisation. En effet, quelques dispositifs ont été construits afin de déterminer des propriétés préliminaires de nos polymères. Or, il est facile de constater dans la littérature qu'il faut parfois des années d'optimisation afin d'obtenir les conditions parfaites dans le dispositif. Ces optimisations peuvent comprendre le solvant d'évaporation, la vitesse du dépôt de la couche active, l'ajout d'additif, etc. Par exemple, le PCDTBT a été publié pour la première fois en 2007 avec un taux de conversion énergétique de 3,6 %<sup>47</sup>. Après quelques années d'optimisation, ce même polymère a été republié avec un taux de conversion énergétique de 6,1 %<sup>50</sup> en 2009. Ce même 6,1 % est aujourd'hui rendu à 7,1 %, mais toujours pas publié<sup>123</sup>. Cela démontre que l'optimisation du dispositif est aussi très importante pour obtenir de bonnes performances.

En somme, les nouveaux polymères à base de germafluorène présentent des propriétés qui sont intéressantes pour des utilisations en cellules photovoltaïques et en transistor à effet de champ généralement comparables à celles de leurs analogues.

Suite à l'étude effectuée sur les germafluorènes, il pourrait s'avérer intéressant d'explorer d'autres classes de polymères pouvant contenir un atome de germanium. En effet, tout comme pour le fluorène et le dibenzosilole, plusieurs études ont déjà été faites sur les cyclopentadithiophènes<sup>68-70,96,97</sup> et les silolcyclopentadithiophènes<sup>71-74,98</sup>. Il serait intéressant de vérifier s'il est possible d'insérer un atome de germanium dans la structure bithiophène et de tester son influence sur de futurs dispositifs électroniques. La figure 52 présente une synthèse possible d'un germacyclopentadithiophène et d'un polygermacyclopentadithiophène tiré d'une synthèse déjà rapportée pour le silolcyclopentadithiophène.

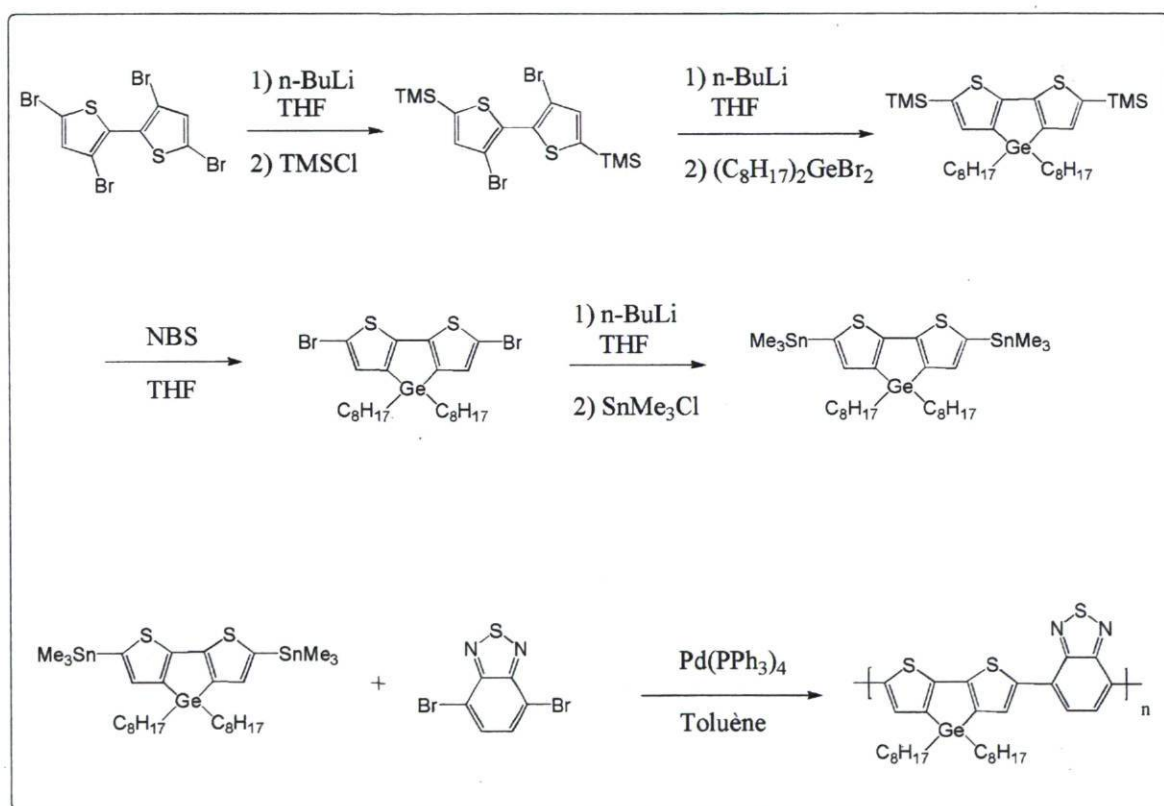


Figure 52 : Synthèse possible de germacyclopentadithiophène

Des études portées sur le polycyclopentadithiophène et le polysilolcyclopentadithiophène ont démontré que l'influence de la plus grande longueur de liaison Si-C comparativement à la liaison C-C permet au silolcyclopentadithiophène d'adopter une meilleure organisation que son homologue avec un atome de carbone<sup>72,73</sup>.



Cette meilleure organisation permet au silolcyclopentadithiophène d'avoir de meilleures performances électroniques. Or, nous avons déjà démontré que dans le cas du germafluorène, la longueur de liaison Ge-C est supérieure à la longueur de liaison Si-C et C-C du dibenzosilole et du fluorène.<sup>109</sup> Il serait donc intéressant de vérifier si l'insertion d'un atome de germanium mènerait à de meilleures propriétés que ses homologues comportant un atome de carbone et de silicium.

## RÉFÉRENCE

- (1) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *J.Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578-580.
- (2) Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1098.
- (3) Tourillon, G.; Garnier, F. *J. Electroanal. Chem.* **1982**, *135*, 173-178.
- (4) Ivory, D. M.; Miller, G. G.; Sowa, J. M.; Shacklette, L. W.; Chance, R. R.; Baughman, R. H. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 1506-1507.
- (5) Diaz, A. F.; Kanazawa, K. K.; Gardini, G. P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 635-636.
- (6) Diaz, A. F.; Logan, J. A. *J. Electroanal. Chem.* **1980**, *111*, 111-114.
- (7) Rault-Berthelot, J.; Orliac, M.-A.; Simonet, J. *Electrochim. Acta* **1988**, *33*, 811-823.
- (8) Fukuda, M.; Sawada, K.; Yoshino, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1989**, *28*, L1433.
- (9) Masahiko, F.; Keiji, S.; Katsumi, Y. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1993**, *31*, 2465-2471.
- (10) Ranger, M.; Rondeau, D.; Leclerc, M. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7686- 7691.
- (11) Green, M., A; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2008**, *16*, 61-67.
- (12) Beaupré, S.; Boudreault, P.-L. T.; Leclerc, M. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E6-E27.
- (13) Chen, J.; Cao, Y. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1709-1718.

- (14) Thompson, B. C.; Kim, Y.-G.; Reynolds, J. R. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5359-5362.
- (15) de Leeuw, D. M.; Simenon, M. M. J.; Brown, A. R.; Einerhand, R. E. F. *Synth. Met.* **1997**, *87*, 53-59.
- (16) Hadipour, A.; de Boer, B.; Wildeman, J.; Kooistra, F. B.; Hummelen, J. C.; Turbiez, M.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J.; Blom, P. W. M. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1897-1903.
- (17) Yang, C.; Kim, J. Y.; Cho, S.; Lee, J. K.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6444-6450.
- (18) Lenes, M.; Wetzelaer, G.; Kooistra, F. B.; Veenstra, S. C.; Hummelen, J. C.; Blom, P. W. M. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2116-2119.
- (19) Kroon, R.; Lenes, M.; Hummelen, J. C.; Blom, P. W. M.; de Boer, B. *Polymer Reviews* **2008**, *48*, 531 - 582.
- (20) Thompson, B. C.; Fréchet, J. M. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 58-77.
- (21) Hoppe, H.; Sariciftci, N. S. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 45-61.
- (22) Gebeyehu, D.; Brabec, C. J.; Padinger, F.; Fromherz, T.; Hummelen, J. C.; Badt, D.; Schindler, H.; Sariciftci, N. S. *Synth. Met.* **2001**, *118*, 1-9.
- (23) Kim, Y.; Choulis, S. A.; Nelson, J.; Bradley, D. D. C.; Cook, S.; Durrant, J. R. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 063502-3.
- (24) Yang, X.; Loos, J.; Veenstra, S. C.; Verhees, W. J. H.; Wienk, M. M.; Kroon, J. M.; Michels, M. A. J.; Janssen, R. A. J. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 579-583.
- (25) Al-Ibrahim, M.; Ambacher, O.; Sensfuss, S.; Gobsch, G. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 201120-3.

- (26) Ma, W.; Yang, C.; Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1617-1622.
- (27) Ren, G.; Wu, P.-T.; Jenekhe, S. A. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2020-2026.
- (28) Xin, H.; Ren, G.; Kim, F. S.; Jenekhe, S. A. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6199-6207.
- (29) Wu, P.-T.; Ren, G.; Kim, F. S.; Li, C.; Mezzenga, R.; Jenekhe, S. A. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 614-626.
- (30) Leclerc, M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 2867-2873.
- (31) Svensson, M.; Zhang, F.; Veenstra, S. C.; Verhees, W. J. H.; Hummelen, J. C.; Kroon, J. M.; Inganäs, O.; Andersson, M. R. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 988-991.
- (32) Zhou, Q.; Hou, Q.; Zheng, L.; Deng, X.; Yu, G.; Cao, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 1653-1655.
- (33) Zhang, F.; Jespersen, K. G.; Björström, C.; Svensson, M.; Andersson, M. R.; Sundström, V.; Magnusson, K.; Moons, E.; Yartsev, A.; Inganäs, O. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 667-674.
- (34) Zhang, F.; Ceder, M.; Inganäs, O. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1835-1838.
- (35) Slooff, L. H.; Veenstra, S. C.; Kroon, J. M.; Moet, D. J. D.; Sweelssen, J.; Koetse, M. M. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 143506-3.
- (36) Zhang, F.; Bijleveld, J.; Perzon, E.; Tvingstedt, K.; Barrau, S.; Inganäs, O.; Andersson, M. R. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 5468-5474.
- (37) Liu, L.; Ho, C.-L.; Wong, W.-Y.; Cheung, K.-Y.; Fung, M.-K.; Lam, W.-T.; Djurisić, A.; Chan, W.-K. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 2824-2833.

- (38) Lindgren, L. J.; Zhang, F.; Andersson, M.; Barrau, S.; Hellström, S.; Mammo, W.; Perzon, E.; Inganäs, O.; Andersson, M. R. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3491-3502.
- (39) Mondal, R.; Miyaki, N.; Becerril, H. A.; Norton, J. E.; Parmer, J.; Mayer, A. C.; Tang, M. L.; Brédas, J.-L.; McGehee, M. D.; Bao, Z. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3618-3628.
- (40) Wang, E.; Wang, M.; Wang, L.; Duan, C.; Zhang, J.; Cai, W.; He, C.; Wu, H.; Cao, Y. *Macromolecules* **2009**, *42*, 4410-4415.
- (41) Gedefaw, D.; Zhou, Y.; Hellström, S.; Lindgren, L.; Andersson, L. M.; Zhang, F.; Mammo, W.; Inganäs, O.; Andersson, M. R. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5359-5363.
- (42) Barrau, S.; Andersson, V.; Zhang, F.; Masich, S.; Bijleveld, J.; Andersson, M. R.; Inganäs, O. *Macromolecules* **2009**, *42*, 4646-4650.
- (43) Kitazawa, D.; Watanabe, N.; Yamamoto, S.; Tsukamoto, J. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 053701-3.
- (44) Inganäs, O.; Zhang, F.; Tvingstedt, K.; Andersson, L. M.; Hellström, S.; Andersson, M. R. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E100-E116.
- (45) Li, J.; Dierschke, F.; Wu, J.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 96-100.
- (46) Leclerc, N.; Michaud, A.; Sirois, K.; Morin, J. F.; Leclerc, M. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1694-1704.
- (47) Blouin, N.; Michaud, A.; Leclerc, M. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2295-2300.
- (48) Wakim, S.; Beaupré, S.; Blouin, N.; Ach, R. B.; Rodman, S.; Gaudiana, R.; Tao, Y.; Leclerc, M. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5351-5358.
- (49) Chu, T.-Y.; Alem, S.; Verly, P. G.; Wakim, S.; Lu, J.; Tao, Y.; Beaupré, S.; Leclerc, M.; Bélanger, F.; Désilets, D.; Rodman, S.; Waller, D.; Gaudiana, R. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 063304-3.

- (50) Park, S. H.; Roy, A.; Beaupré, S.; Cho, S.; Coates, N.; Moon, J. S.; Moses, D.; Leclerc, M.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Nat. Photon.* **2009**, *3*, 297-302.
- (51) Blouin, N.; Michaud, A.; Gendron, D.; Wakim, S.; Blair, E.; Neagu-Plesu, R.; Belletete, M.; Durocher, G.; Tao, Y.; Leclerc, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *130*, 732-742.
- (52) Zou, Y.; Gendron, D.; Neagu-Plesu, R.; Leclerc, M. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6361-6365.
- (53) Zou, Y.; Gendron, D.; Aïch, R. B.; Najari, A.; Tao, Y.; Leclerc, M. *Macromolecules* **2009**, *42*, 2891-2894.
- (54) Zhou, E.; Yamakawa, S.; Tajima, K.; Yang, C.; Hashimoto, K. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4055-4061.
- (55) Qin, R.; Li, W.; Li, C.; Du, C.; Veit, C.; Schleiermacher, H.-F.; Andersson, M.; Bo, Z.; Liu, Z.; Inganäs, O.; Wuerfel, U.; Zhang, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14612-14613.
- (56) Aïch, R. B.; Zou, Y.; Leclerc, M.; Tao, Y. *Org. Electron.* **2010**, *11*, 1053-1058.
- (57) Boudreault, P.-L. T.; Beaupré, S.; Leclerc, M. *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 127-136.
- (58) Boudreault, P.-L. T.; Michaud, A.; Leclerc, M. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 2176-2179.
- (59) Wang, E.; Wang, L.; Lan, L.; Luo, C.; Zhuang, W.; Peng, J.; Cao, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 033307-3.
- (60) Hou, J.; Park, M.-H.; Zhang, S.; Yao, Y.; Chen, L.-M.; Li, J.-H.; Yang, Y. *Macromolecules* **2008**, *41*, 6012-6018.
- (61) Liang, Y.; Wu, Y.; Feng, D.; Tsai, S.-T.; Son, H.-J.; Li, G.; Yu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *131*, 56-57.

- (62) Zou, Y.; Najari, A.; Berrouard, P.; Beaupré, S.; Aïch, R. B.; Tao, Y.; Leclerc, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5330-5331.
- (63) Zhang, Y.; Hau, S. K.; Yip, H.-L.; Sun, Y.; Acton, O.; Jen, A. K. Y. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2696-2698.
- (64) Chen, H.-Y.; Hou, J.; Zhang, S.; Liang, Y.; Yang, G.; Yang, Y.; Yu, L.; Wu, Y.; Li, G. *Nat. Photon.* **2009**, *3*, 649-653.
- (65) Liang, Y.; Xu, Z.; Xia, J.; Tsai, S.-T.; Wu, Y.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E135-E138.
- (66) Huo, L.; Hou, J.; Zhang, S.; Chen, H.-Y.; Yang, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1500-1503.
- (67) Piliago, C.; Holcombe, T. W.; Douglas, J. D.; Woo, C. H.; Beaujuge, P. M.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7595-7597.
- (68) Mühlbacher, D.; Scharber, M.; Morana, M.; Zhu, Z.; Waller, D.; Gaudiana, R.; Brabec, C. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2884-2889.
- (69) Peet, J.; Kim, J. Y.; Coates, N. E.; Ma, W. L.; Moses, D.; Heeger, A. J.; Bazan, G. *C. Nat. Mater.* **2007**, *6*, 497-500.
- (70) Lee, J. K.; Ma, W. L.; Brabec, C. J.; Yuen, J.; Moon, J. S.; Kim, J. Y.; Lee, K.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3619-3623.
- (71) Hou, J.; Chen, H.-Y.; Zhang, S.; Li, G.; Yang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16144-16145.
- (72) Scharber, M.; Koppe, M.; Gao, J.; Cordella, F.; Loi, M. A.; Denk, P.; Morana, M.; Egelhaaf, H. J.; Forberich, K.; Dennler, G.; Gaudiana, R.; Waller, D.; Zhu, Z.; Shi, X.; Brabec, C. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 367-370.
- (73) Chen, H.-Y.; Hou, J.; Hayden, A. E.; Yang, H.; Houk, K. N.; Yang, Y. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 371-375.

- (74) Coffin, R. C.; Peet, J.; Rogers, J.; Bazan, G. C. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 657-661.
- (75) Wienk, M. M.; Turbiez, M.; Gilot, J.; Janssen, R. A. J. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2556-2560.
- (76) Bijleveld, J. C.; Zoombelt, A. P.; Mathijssen, S. G. J.; Wienk, M. M.; Turbiez, M.; de Leeuw, D. M.; Janssen, R. A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16616-16617.
- (77) Shaw, J. M.; Seidler, P. F. *Organic electronics: introduction*, **2001**; Vol. 45.
- (78) Reese, C.; Roberts, M.; Ling, M.-m.; Bao, Z. *Materials Today* **2004**, *7*, 20-27.
- (79) Allard, S.; Forster, M.; Souharce, B.; Thiem, H.; Scherf, U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4070-4098.
- (80) Facchetti, A. *Materials Today* **2007**, *10*, 28-37.
- (81) Assadi, A.; Svensson, C.; Willander, M.; Inganäs, O. *Appl. Phys. Lett.* **1988**, *53*, 195-197.
- (82) Bao, Z.; Dodabalapur, A.; Lovinger, A. J. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 4108-4110.
- (83) Siringhaus, H.; Tessler, N.; Friend, R. H. *Science* **1998**, *280*, 1741-1744.
- (84) Wang, G.; Swensen, J.; Moses, D.; Heeger, A. J. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 6137-6141.
- (85) Siringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; de Leeuw, D. M. *Nature* **1999**, *401*, 685-688.
- (86) Ficker, J.; Ullmann, A.; Fix, W.; Rost, H.; Clemens, W. *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 2638-2641.
- (87) Ficker, J.; von Seggern, H.; Rost, H.; Fix, W.; Clemens, W.; McCulloch, I. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 1377-1379.



- (88) Siringhaus, H.; Wilson, R. J.; Friend, R. H.; Inbasekaran, M.; Wu, W.; Woo, E. P.; Grell, M.; Bradley, D. D. C. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 406-408.
- (89) Lim, E.; Jung, B.-J.; Lee, J.; Shim, H.-K.; Lee, J.-I.; Yang, Y. S.; Do, L.-M. *Macromolecules* **2005**, *38*, 4531-4535.
- (90) Cho, S.; Seo, J. H.; Park, S. H.; Beaupré, S.; Leclerc, M.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1253-1257.
- (91) Usta, H.; Lu, G.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9034-9035.
- (92) Li, Y.; Wu, Y.; Liu, P.; Birau, P.; Pan, H.; Ong, B. S. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 3029-3032.
- (93) McCulloch, I.; Heeney, M.; Bailey, C.; Genevicius, K.; MacDonald, I.; Shkunov, M.; Sparrowe, D.; Tierney, S.; Wagner, R.; Zhang, W.; Chabinyc, M. L.; Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Toney, M. F. *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 328-333.
- (94) Pan, H.; Li, Y.; Wu, Y.; Liu, P.; Ong, B. S.; Zhu, S.; Xu, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4112-4113.
- (95) Rieger, R.; Beckmann, D.; Pisula, W.; Steffen, W.; Kastler, M.; Müllen, K. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 83-86.
- (96) Zhang, M.; Tsao, H. N.; Pisula, W.; Yang, C.; Mishra, A. K.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3472-3473.
- (97) Tsao, H. N.; Cho, D.; Andreasen, J. W.; Rouhanipour, A.; Breiby, D. W.; Pisula, W.; Müllen, K. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 209-212.
- (98) Beaujuge, P. M.; Pisula, W.; Tsao, H. N.; Ellinger, S.; Müllen, K.; Reynolds, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7514-7515.
- (99) Guo, X.; Kim, F. S.; Jenekhe, S. A.; Watson, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7206-7207.

- (100) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*; 2nd ed ed. New-York, **2001**.
- (101) Chan, K. L.; McKiernan, M. J.; Towns, C. R.; Holmes, A. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7662-7663.
- (102) Fanta, P. E. *Chem. Rev.* **1964**, *64*, 613-632.
- (103) Hodgson, H. H. *Chem. Rev.* **1947**, *40*, 251-277.
- (104) Miller, R. D.; Sooriyakumaran, R. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1987**, *25*, 111-125.
- (105) Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.
- (106) Gagnon, E.; Laliberté, D. *Acta Cryst.* **2008**, *E64*, o2147.
- (107) Gagnon, E.; Laliberté, D. *Acta Cryst.* **2008**, *E64*, o1603.
- (108) Tessier, C. *Communication privée*.
- (109) Allard, N.; Aïch, R. B.; Gendron, D.; Boudreault, P.-L. T.; Tessier, C.; Alem, S.; Tse, S.-C.; Tao, Y.; Leclerc, M. *Macromolecules* **2010**, *43*, 2328-2333.
- (110) Yamamoto, H. *International Patent* **2004**, WO2004/090046.
- (111) Tamayo, A. B.; Tantiwivat, M.; Walker, B.; Nguyen, T.-Q. *J. Phys. Chem. C.* **2008**, *112*, 15543-15552.
- (112) Zhang, C. *U.S. Patent* **2004**, 20040229925.
- (113) Yamamoto, T. *Synlett.* **2003**, 0425-0450.
- (114) Vasco, D. B. B.; Jorge, M.; Ullrich, S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 2878-2883.
- (115) Müllen, K.; Wegner, G. *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, Wiley-VCH, **1998**.

- (116) Zen, A.; Pflaum, J.; Hirschmann, S.; Zhuang, W.; Jaiser, F.; Asawapirom, U.; Rabe, J. P.; Scherf, U.; Neher, D. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 757-764.
- (117) Champetier, G. M., L.; *Introduction à la chimie macromoléculaire*; Masson: Paris, **1969**.
- (118) Grell, M.; Bradley, D. D. C.; Ungar, G.; Hill, J.; Whitehead, K. S. *Macromolecules* **1999**, *32*, 5810-5817.
- (119) Chen, S. H.; Su, A. C.; Chen, S. A. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 10067-10072.
- (120) Huo, L.; Hou, J.; Chen, H.-Y.; Zhang, S.; Jiang, Y.; Chen, T. L.; Yang, Y. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6564-6571.
- (121) Inganäs, O.; Zhang, F.; Andersson, M. R. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1731-1739.
- (122) Inganäs, O.; Svensson, M.; Zhang, F.; Gadisa, A.; Persson, N. K.; Wang, X.; Andersson, M. R. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2004**, *79*, 31-35.
- (123) Tao, Y. *Communication privée*.

## Annexe 1 : Synthèse du Diphenyl-di-*n*-octylgermane

Cette synthèse doit se faire en milieu anhydre et sous atmosphère inerte étant donné l'utilisation d'un réactif sensible à l'eau soit le bromure d'octylmagnésium. La procédure est la suivante : à -78 °C, dans un tricol de 250 mL surmonté d'un réfrigérant et d'une ampoule à additionner, on ajoute goutte à goutte à l'aide de l'ampoule à additionner 51,2 mL (102,4 mmol) de bromure d'octylmagnésium (2,0 M dans l'éther diéthylique; Aldrich) à une solution de 10,0 g (33,6 mmol) de dichlorodiphénylgermanium (Gelest Inc.) dans de l'éther diéthylique sec (60 mL). La solution est portée à température ambiante et agitée toute la nuit. Par la suite, la réaction est filtrée et les sels sont lavés avec de l'hexane. Les filtrats sont combinés et évaporés sous pression réduite. Le produit brut est purifié sur colonne chromatographique avec de l'hexane comme éluant. Le produit obtenu est un liquide incolore avec un rendement de 79 %.

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (100 MHz, Acetone- $\text{d}_6$ , ppm):  $\delta$  138.86; 134.47; 128.67; 128.21; 33.45; 31.98; 29.34; 29.24; 25.09; 22.71; 13.79; 13.09.

**RMN  $^1\text{H}$**  (400 MHz, Acetone- $\text{d}_6$ , ppm):  $\delta$  7.45 (m, 4H); 7.33 (m, 6H); 1.43 (m, 4H); 1.26 (m, 24H); 0.83 (t,  $J = 6.7$  Hz, 6H).

**Analyse élémentaire** Calculée pour  $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{Ge}$ : C, 74.19 %; H, 9.78 %. Trouvée: C, 74.15 %; H, 9.67 %.

## Annexe 2 : Synthèse du Dibromo-di-*n*-octylgermane

Dans un tricol de 100 mL surmonté d'un réfrigérant et d'une ampoule à additionner, on ajoute goutte à goutte, sur 30 min, à l'aide de l'ampoule à additionner une solution de 2,4 mL (46,2 mmol) de brome (Aldrich) dans du 1,2-dichloroéthane (25 mL) à une solution de 10,0 g (22,0 mmol) de diphényl-di-*n*-octylgermane dans du 1,2-dichloroéthane (25 mL). Le mélange réactionnel est porté à reflux et agité vigoureusement pendant 6 heures. Ensuite, le solvant de la réaction est évaporé sous pression réduite. Le produit brut est distillé sous vide pour obtenir le produit pur sous forme d'un liquide incolore avec un rendement de 57 %. T<sup>éb</sup> 120-130 °C (5 μTorr)

**RMN <sup>13</sup>C** (100 MHz, Acetone-d<sub>6</sub>, ppm): δ 31.95; 31.62; 29.22; 29.12; 28.03; 24.38; 22.70; 13.83.

**RMN <sup>1</sup>H** (400 MHz, Acetone-d<sub>6</sub>, ppm): δ 0.86 (t, *J*= 6.4 Hz, 6H); 1.28 (m, 16H); 1.42 (m, 4H); 1.63 (m, 4H); 1.85 (m, 4H).

**Analyse élémentaire** Calculée pour C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>Br<sub>2</sub>Ge : C, 41.88 %; H, 7.47 %. Trouvée: C, 42.17 %; H, 7.38 %.

### Annexe 3 : Synthèse du 2,7-dibromo-9,9-di-*n*-butyl-9-germafluorene

Cette synthèse doit se faire dans des conditions de schlenk c'est-à-dire, en milieu totalement anhydre et sous atmosphère inerte puisque l'un des réactifs est sensible à l'eau et que la réaction elle-même semble plus problématique dans un environnement moins strict. À -78 °C, dans un ballon de schlenk de 50 mL, on ajoute goutte à goutte à l'aide d'une seringue 4,45 mL (7,13 mmol) de *n*-butyllithium (1,6 M dans l'hexanes; Aldrich) à une solution de 2,0 g (3,55 mmol) de 4,4'-dibromo-2,2'-diiodobiphényle dans du tétrahydrofurane sec (40 mL). La solution est gardée à -78 °C et agitée vigoureusement pendant 1 heure. On ajoute ensuite à l'aide d'une seringue 0,96 g (3,72 mmol) de dichloro-di-*n*-butylgermane (Acros). La solution est portée à la température ambiante et agitée toute la nuit. Par la suite, la solution est hydrolysée et on procède à une extraction avec de l'éther. Les phases organiques sont combinées et séchées sur sulfate de sodium anhydre. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le produit brut est ensuite purifié sur colonne chromatographique dans l'hexanes comme éluant pour donner un produit sous forme d'huile avec un rendement de 64 %.

**RMN <sup>13</sup>C** (100 MHz, Acetone-d<sub>6</sub>, ppm): δ 145.21; 143.37; 136.16; 132.54; 123.73; 122.23; 27.38; 25.89; 13.84; 13.13.

**RMN <sup>1</sup>H** (400 MHz, Acetone-d<sub>6</sub>, ppm): δ 7.89 (d, *J*= 8.4 Hz, 2H); 7.84 (d, *J*= 1.9 Hz, 2H); 7.57 (dd, *J*<sub>1</sub>= 8.4 Hz, *J*<sub>2</sub>= 1.9 Hz, 2H); 1.30 (m, 12H); 0.77 (t, *J*= 7.2 Hz, 6H).

**Analyse élémentaire** Calculée pour C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>Br<sub>2</sub>Ge : C, 48.35 %; H, 4.87 %. Trouvée: C, 48.31 %; H, 4.87 %.

**SMHR** Calculée pour C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>Br<sub>2</sub>Ge : 491.9487 Trouvée: 491.9497.

#### Annexe 4 : Synthèse du 2,7-dibromo-9,9-di-*n*-octyl-9-germafluorène

Cette synthèse doit se faire dans des conditions de Schlenk c'est-à-dire, en milieu totalement anhydre et sous atmosphère inerte puisque l'un des réactifs est sensible à l'eau et que la réaction elle-même semble plus problématique dans un environnement moins strict. À -78 °C, dans un ballon de schlenk de 50 mL, on ajoute gouttes à gouttes à l'aide d'une seringue 4,45 mL (7,13 mmol) de *n*-butyllithium (1,6 M dans l'hexanes; Aldrich) à une solution de 2,0 g (3,55 mmol) de 4,4'-dibromo-2,2'-diiodobiphényle dans du tétrahydrofurane sec (40 mL). La solution est gardée à -78 °C et agitée vigoureusement pendant 1 heure. On ajoute ensuite à l'aide d'une seringue 1,7 g (3,72 mmol) de dibromo-di-*n*-octylgermane en une seule portion. La solution est portée à la température ambiante et agitée toute la nuit. Par la suite, la solution est hydrolysée et on procède à une extraction avec de l'éther. Les phases organiques sont combinées et séchées sur sulfate de sodium anhydre. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le produit brut est ensuite purifié sur colonne chromatographique dans l'hexanes comme éluant pour donner une huile qui n'est pas tout à fait pure, mais qui est utilisée sans d'autres purifications avec un rendement de 60 %.

**RMN <sup>13</sup>C** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 144.95; 143.19; 136.16; 132.49; 123.22; 122.55; 33.14; 32.04; 29.41; 29.23; 25.37; 22.89; 14.58; 14.34.

**RMN <sup>1</sup>H** (400 MHz, Acetone-d<sub>6</sub>, ppm): δ 7.88 (d, *J*= 8.3 Hz, 2H); 7.84 (d, *J*= 2.0 Hz, 2H); 7.57 (dd, *J*<sub>1</sub>= 8.3 Hz, *J*<sub>2</sub>= 2.0 Hz, 2H); 1.40 (m, 4H); 1.32 (m, 4H); 1.17 (m, 20H); 0.82 (t, *J*= 7.0 Hz, 6H).

**Annexe 5 : Synthèse du 2,7-bis(4',4',5',5'-tetraméthyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)-9,9-di-*n*-butyl-9-germafluorene**

Cette synthèse doit se faire en milieu anhydre et sous atmosphère inerte puisqu'un réactif est sensible à l'eau soit le *n*-butyllithium. À -78 °C, dans un ballon de 100 mL, on ajoute goutte à goutte 3,65 mL (9,13 mmol) de *n*-butyllithium (2,5 M dans l'hexanes; Aldrich) à une solution de 2,21 g (4,45 mmol) de 2,7-dibromo-9,9-di-*n*-butyl-9-germafluorene dans du tétrahydrofurane sec (45 mL). La solution est gardée à -78 °C et agitée vigoureusement pendant 1 heure. On ajoute ensuite à l'aide d'une seringue 1,98 mL (9,79 mmol) de 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetraméthyl-1,3,2-dioxaborolane (Aldrich). La solution est portée à la température ambiante et agitée toute la nuit. Par la suite, la solution est hydrolysée et on procède à une extraction avec de l'éther. Les phases organiques sont combinées et séchées sur sulfate de sodium anhydre et le solvant est évaporé sous pression réduite. Le produit brut est purifié par colonne chromatographique en utilisant comme éluant un mélange 5/95 d'acétate d'éthyle/hexanes pour donner un solide blanc avec un rendement de 45 %.

**RMN <sup>13</sup>C** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 149.87; 140.14; 140.02; 136.25; 121.40; 83.99; 27.61; 26.44; 25.16; 14.32; 13.81.

**RMN <sup>1</sup>H** (400 MHz, Acetone-d<sub>6</sub>, ppm): δ 8.04 (s, 2H); 7.98 (d, *J*= 7.7 Hz, 2H); 7.80 (d, *J*= 7.5 Hz, 2H); 1.33 (s, 24H); 1.30 (m, 12H); 0.78 (t, *J*= 7.2 Hz).

**Analyse élémentaire** Calculée pour C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>B<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> : C, 65.03 %; H, 8.19 %. Trouvée: C, 64.41 %; H, 8.19 %.

**SMHR** Calculée pour C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>B<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> : 588.2980 Trouvée: 588.2991.



**Annexe 6 : Synthèse du 2,7-bis(4',4',5',5'-tetraméthyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)-9,9-di-*n*-octyl-9-germafluorene**

Cette synthèse doit se faire en milieu anhydre et sous atmosphère inerte puisqu'un réactif est sensible à l'eau soit le *n*-butyllithium. À -78 °C, dans un ballon de 100 mL, on ajoute goutte à goutte 3,43 mL (8,57 mmol) de *n*-butyllithium (2,5 M dans l'hexanes; Aldrich) à une solution de 2,55 g (4,18 mmol) de 2,7-dibromo-9,9-di-*n*-octyl-9-germafluorene dans du tétrahydrofurane sec (50 mL). La solution est gardée à -78 °C et agitée vigoureusement pendant 1 heure. On ajoute ensuite à l'aide d'une seringue 1,9 mL (9,19 mmol) de 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetraméthyl-1,3,2-dioxaboralane (Aldrich). La solution est portée à la température ambiante et agitée toute la nuit. Par la suite, la solution est hydrolysée et on procède à une extraction avec de l'éther. Les phases organiques sont combinées et séchées sur sulfate de sodium anhydre et le solvant est évaporé sous pression réduite. Le produit brut est purifié par colonne chromatographique en utilisant comme éluant un mélange 5/95 d'acétate d'éthyle/hexanes pour donner un solide blanc avec un rendement de 75 %.

**RMN <sup>13</sup>C** (100 MHz, Acetone-d<sub>6</sub>, ppm): δ 149.73; 140.13; 139.98; 136.16; 121.39; 83.77; 32.86; 31.85; 29.22; 29.08; 25.42; 24.62; 22.63; 14.11; 13.74.

**RMN <sup>1</sup>H** (400 MHz, Acetone-d<sub>6</sub>, ppm): δ 8.06 (s, 2H); 7.97 (d, *J*= 7.8 Hz, 2H); 7.80 (d, *J*= 7.8 Hz, 2H); 1.41 (m, 4H); 1.33 (s, 24H); 1.25 (br, 24H); 0.81 (t, *J*= 7.0 Hz, 6H).

**Analyse élémentaire** Calculée pour C<sub>40</sub>H<sub>64</sub>B<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> : C, 68.32 %; H, 9.17 %. Trouvée: C, 68.51 %; H, 10.11 %.

**SMHR** Calculée pour C<sub>40</sub>H<sub>64</sub>B<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> : 700.4232 Trouvée: 700.4249.

### **Annexe 7 : Synthèse du Poly[2,7-(9,9-di-*n*-butylgermafluorene)-alt-3,6-bis(thiophen-5-yl)-2,5-dioctylpyrrolo[3,4-]pyrrole-1,4-dione]**

Cette polymérisation est effectuée à l'aide d'une réaction de couplage croisé de Suzuki. Pour ce faire, la réaction doit se faire sous atmosphère inerte puisque le catalyseur utilisé est sensible à l'oxygène. Il est à noter que pour avoir de bonnes masses molaires il faut que les monomères soient extrêmement purs et que la stœchiométrie soit soigneusement respectée. Dans un ballon de 25 mL surmonté d'un réfrigérant, on ajoute 0,2955 g (0,5 mmol) de 2,7-bis(4',4',5',5'-tetraméthyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)-9,9-di-*n*-butyl-9-germafluorene, 0,3413 g (0,5 mmol) de 3,6-Bis(thiophen-5-yl)-2,5-dioctylpyrrolo[3,4-]pyrrole-1,4-dione], 28,9 mg (0,025 mmol) de palladium tetrakis(triphénylphosphine) (Strem chemicals Inc.), 2 gouttes d'Aliquat 336, 2 mL d'une solution aqueuse (2M) de carbonate de potassium et 5 mL de toluène préalablement dégazé. La réaction est portée à 90-100 °C et agitée vigoureusement pour 72 heures. Après 72 heures, on met fin à la réaction en faisant réagir les bouts de chaîne en ajoutant 5,3 µL (0,05 mmol) de bromobenzène (Aldrich) tout en continuant de chauffer à 90-100 °C. Après avoir agité la réaction pendant 1 heure, on ajoute 0,006 g (0,05 mmol) d'acide phénylboronique et la réaction est de nouveau chauffée à 90-100 °C pour 1 heure. Ensuite, la réaction est refroidie à la température de la pièce, précipitée dans un mélange 9/1 de méthanol/eau et filtrée à l'aide d'un filtre de nylon de 0,45 µm. Le polymère brut obtenu est ensuite lavé successivement à l'aide d'un soxhlet dans l'acétone, l'hexanes et dans le chloroforme. La fraction de chloroforme est réduite sous pression réduite à 20-30 mL puis précipitée dans un mélange 9/1 de méthanol et d'eau, filtrée à l'aide d'un filtre de nylon de 0,45 µm et séchée à l'air pour obtenir le polymère voulu avec 58 % de rendement.

### **Annexe 8 : Synthèse du Poly[2,7-(9,9-di-*n*-octylgermafluorene)-alt-3,6-bis(thiophen-5-yl)-2,5-dioctylpyrrolo[3,4]pyrrole-1,4-dione]**

Cette polymérisation est effectuée à l'aide d'une réaction de couplage croisé de Suzuki. Pour ce faire, la réaction doit se faire sous atmosphère inerte puisque le catalyseur utilisé est sensible à l'oxygène. Il est à noter que pour avoir de bonnes masses molaires il faut que les monomères soient extrêmement purs et que la stœchiométrie soit soigneusement respectée. Dans un ballon de 25 mL, on ajoute 0,3516 g (0,5 mmol) de 2,7-bis(4',4',5',5'-tetraméthyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)-9,9-di-*n*-octyl-9-germafluorene, 0,3413 g (0,5 mmol) de 3,6-Bis(thiophen-5-yl)-2,5-dioctylpyrrolo[3,4]pyrrole-1,4-dione], 28,9 mg (0,025 mmol) de palladium tetrakis(triphénylphosphine) (Strem chemicals Inc.), 2 gouttes d'Aliquat 336, 2 mL d'une solution aqueuse (2M) de carbonate de potassium et 5 mL de toluène préalablement dégazé. La réaction est portée à 90-100 °C et agitée vigoureusement pour 72 heures. Après 72 heures, on met fin à la réaction en faisant réagir les bouts de chaîne en ajoutant 5,3 µL (0,05 mmol) de bromobenzène (Aldrich) tout en continuant de chauffer à 90-100 °C. Après avoir agité la réaction pendant 1 heure, on ajoute 0,006 g (0,05 mmol) d'acide phénylboronique et la réaction est de nouveau chauffée à 90-100 °C pour 1 heure. Ensuite, la réaction est refroidie à la température de la pièce, précipitée dans un mélange 9/1 de méthanol/eau et filtrée à l'aide d'un filtre de nylon de 0,45 µm. Le polymère brut obtenu est ensuite lavé successivement à l'aide d'un soxhlet dans l'acétone, l'hexanes et dans le chloroforme. La fraction de chloroforme est réduite sous pression réduite à 20-30 mL puis précipitée dans un mélange 9/1 de méthanol et d'eau, filtrée à l'aide d'un filtre de nylon de 0,45 µm et séchée à l'air pour obtenir le polymère voulu avec 82 % de rendement.

**Annexe 9 : Synthèse du Poly[2,7-(9,9-di-*n*-octylgermafluorene)-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]**

Cette polymérisation est effectuée à l'aide d'une réaction de couplage croisé de Suzuki. Pour ce faire, la réaction doit se faire sous atmosphère inerte puisque le catalyseur utilisé est sensible à l'oxygène. Il est à noter que pour avoir de bonnes masses molaires il faut que les monomères soient extrêmement purs et que la stœchiométrie soit soigneusement respectée. Dans un ballon de 25 mL surmonté d'un réfrigérant, on ajoute 0,2109 g (0,3 mmol) de 2,7-bis(4',4',5',5'-tetraméthyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)-9,9-di-*n*-octyl-9-germafluorene, 0,1375 g (0,3 mmol) de 4,7-di(2-bromothien-5'-yl)-2,1,3-benzothiadiazole, 13,7 mg (0,0015 mmol) de tris(dibenzylidèneacétone) dipalladium (0) (Aldrich), 1,83 mg (0,006 mmol) de tri-*o*-tolylphosphine (Aldrich), 1 mL d'une solution aqueuse de 20 % d'hydroxyde de tétraéthylammonium et 3 mL de toluène préalablement dégazé. La réaction est portée à 90-100 °C et agitée vigoureusement pour 12 heures. Après 12 heures, on met fin à la réaction en faisant réagir les bouts de chaîne en ajoutant 3,2 µL (0,03 mmol) de bromobenzène (Aldrich) tout en continuant de chauffer à 90-100 °C. Après avoir agité la réaction pendant 1 heure, on ajoute 0,0036 g (0,03 mmol) d'acide phénylboronique et la réaction est de nouveau chauffée à 90-100 °C pour 1 heure. Ensuite, la réaction est refroidie à la température de la pièce, précipitée dans un mélange 9/1 de méthanol/eau et filtrée à l'aide d'un filtre de nylon de 0,45 µm. Le polymère brut obtenu est ensuite lavé successivement à l'aide d'un soxhlet dans l'acétone, l'hexanes et dans le chloroforme. La fraction de chloroforme est réduite sous pression réduite à 20-30 mL puis précipitée dans un mélange 9/1 de méthanol et d'eau, filtrée à l'aide d'un filtre de nylon de 0,45 µm et séchée à l'air pour obtenir le polymère voulu avec 58 % de rendement.

## Annexe 10 : Synthèse du Poly[2,7-(9,9-di-*n*-butylgermafluorene)]

Cette polymérisation est effectuée à l'aide d'une réaction de couplage croisé de Suzuki. Pour ce faire, la réaction doit se faire sous atmosphère inerte puisque le catalyseur utilisé est sensible à l'oxygène. Dans un ballon de 25 mL surmonté d'un réfrigérant, on ajoute 0,2211 g (0,445 mmol) de 2,7-dibromo-9,9-di-*n*-butyl-9-germafluorene, 0,294 g (1,07 mmol) de bis(1,5-cyclooctadiène) nickel (0) (Strem chemicals Inc), 83,0 µL (0,667 mmol) de 1,5-cyclooctadiène, 0,167 g (1,07 mmol) de 2,2'-bipyridyl et 12 mL de tétrahydrofurane préalablement dégazé. La réaction est portée à 80 °C et agitée vigoureusement pour 72 heures. Après 72 heures, on met fin à la réaction en faisant réagir les bouts de chaîne en ajoutant 4,7 µL (0,0445 mmol) de bromobenzène (Aldrich) tout en continuant de chauffer à 80 °C pour 3 heures de plus. Ensuite, la réaction est refroidie à la température de la pièce et précipitée dans une solution 2M d'acide chlorhydrique. La phase aqueuse est extraite dans le chloroforme. Les phases organiques sont lavées avec une solution saturée d'EDTA, séchées au sulfate de magnésium anhydre et évaporées sous pression réduite. Le résidu obtenu est lavé à l'aide d'un soxhlet dans l'acétate d'éthyle puis dans le chloroforme. Aucun polymère n'a pu être récupéré dans les fractions d'acétate d'éthyle ou de chloroforme. Le matériau obtenu est insoluble.

**Annexe 11 : Synthèse du Poly[2,7-(9,9-di-*n*-octylgermafluorene)-alt-2,7-(9,9-di-*n*-butylgermafluorene)]**

Cette polymérisation est effectuée à l'aide d'une réaction de couplage croisé de Suzuki. Pour ce faire, la réaction doit se faire sous atmosphère inerte puisque le catalyseur utilisé est sensible à l'oxygène. Il est à noter que pour avoir de bonnes masses molaires il faut que les monomères soient extrêmement purs et que la stœchiométrie soit soigneusement respectée. Dans un ballon de 25 mL surmonté d'un réfrigérant, on ajoute 0,1758 g (0,25 mmol) de 2,7-bis(4',4',5',5'-tetraméthyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)-9,9-di-*n*-octyl-9-germafluorene, 0,1242 g (0,25 mmol) de 2,7-dibromo-9,9-di-*n*-butyl-9-germafluorene, 11,4 mg (0,00125 mmol) de tris(dibenzylidèneacétone) dipalladium (0) (Aldrich), 1,52 mg (0,005 mmol) de tri-*o*-tolylphosphine (Aldrich), 1,5 mL d'une solution aqueuse de 20 % d'hydroxyde de tétraéthylammonium et 10 mL de toluène préalablement dégazé. La réaction est portée à 90-100 °C et agitée vigoureusement pour 72 heures. Après 72 heures, on met fin à la réaction en faisant réagir les bouts de chaîne en ajoutant 2,6 µL (0,0025 mmol) de bromobenzène (Aldrich) tout en continuant de chauffer à 90-100 °C. Après avoir agité la réaction pendant 1 heure, on ajoute 0,003 g (0,025 mmol) d'acide phénylboronique et la réaction est de nouveau chauffée à 90-100 °C pour 1 heure. Ensuite, la réaction est refroidie à la température de la pièce, précipitée dans un mélange 9/1 de méthanol/eau et filtrée à l'aide d'un filtre de nylon de 0,45 µm. Le polymère brut obtenu est ensuite lavé successivement à l'aide d'un soxhlet dans l'acétone, l'hexanes et dans le chloroforme. La fraction de chloroforme est réduite sous pression réduite à 20-30 mL puis précipitée dans un mélange 9/1 de méthanol et d'eau, filtrée à l'aide d'un filtre de nylon de 0,45 µm et séchée à l'air pour obtenir le polymère voulu avec 66 % de rendement.