



Design et synthèse de nouveaux polymères π - conjugués et optimisation de dispositifs photovoltaïques

Thèse

Nicolas Allard

Doctorat en chimie

Philosophiae Doctor (Ph. D.)

Québec, Canada

© Nicolas Allard, 2015

RÉSUMÉ

Cette thèse porte principalement sur la synthèse et l'étude d'une nouvelle famille de polymères π -conjugués à base de l'unité thiéno[3,4-*d*]thiazole (TTz) pour des applications en cellules photovoltaïques. En complément de cette thèse, une étude permettant d'augmenter l'étendue d'une nouvelle réaction de polymérisation, la polymérisation par hétéroarylation directe (DHAP) a été effectuée. Tout d'abord, une première série de polymères π -conjugués à base de l'unité TTz a été synthétisée en utilisant l'unité benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophène (BDT) comme comonomère. La caractérisation des propriétés optiques, électrochimiques et photovoltaïques de ces polymères a mené à l'obtention de résultats encourageants pour d'éventuelles applications en cellules solaires.

L'étude s'est ensuite poursuivie en étudiant l'effet de l'ajout de groupements latéraux aromatiques sur l'unité TTz et sur l'utilisation de différents comonomères comportant un caractère riche ou pauvre en électrons sur les propriétés optiques et électrochimiques. Malgré l'obtention d'une large gamme de ces propriétés, les polymères synthétisés ne présentent pas, dans la plupart des cas, des caractéristiques photovoltaïques intéressantes. L'étude s'est donc poursuivie en revenant à l'étude du premier polymère synthétisé à base de BDT et de TTz (TTz-1). À partir de ce polymère, une famille de polymères a été synthétisée en ajoutant des espaceurs thiophènes et en variant la position et la longueur des chaînes alkyles dans le but d'influencer la morphologie obtenue à la suite de la fabrication de la couche active dans les dispositifs photovoltaïques. À la suite d'une optimisation rigoureuse des paramètres de fabrication des taux d'efficacité allant jusqu'à 4,89 % ont pu être obtenus avec le polymère TTz-19.

En terminant, durant les travaux qui ont été réalisés pour cette thèse, une nouvelle réaction de polymérisation a été utilisée. Suivant des études déjà entreprises dans notre laboratoire, nous avons étudié l'étendue de cette réaction avec deux nouveaux composés pauvres en électrons, le furo[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (FPD) et le sélénophéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (SePD). Cette étude a finalement démontré que la DHAP pouvait être appliquée efficacement à ces deux nouveaux monomères.

Abstract

This thesis deals with the synthesis and the study of a new family of π -conjugated polymers based on the thieno[3,4-*d*]thiazole (TTz) moiety for their applications in photovoltaic devices. Complementary to this study, we also investigated the scope of a new polymerization reaction, the direct (hetero)arylation polymerization (DHAP). First of all, a first series of conjugated polymers was synthesized by using the TTz moiety in combination with the benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophène (BDT) moiety as comonomer. The optical, electrochemical and photovoltaic characterization of those polymers led to interesting results regarding eventual applications in photovoltaic devices.

Then, the study focused on the effect of the addition of aromatic lateral groups on the TTz moiety and the utilization of different electron-poor or electron-rich moieties as comonomers on the polymer optical and electrochemical properties. Even though a large diversity of optical and electrochemical properties were obtained, most polymers were not good candidates for photovoltaic applications. Then the study focuses on the first polymers synthesized based on the BDT and the TTz moieties. From this polymer structure, we develop a new series of polymers of the same family by adding thiophene spacers between the two comonomers and by using different alkyl chains at different positions in the optic to modify the morphology obtained once the active layer is formed in the photovoltaic device. Photovoltaic devices were fabricated from those six polymers and, by a systematic optimization process, efficiencies reaching 4.89 % have been obtained with the polymer TTz-19.

Finally, during this work, a new polymerization method allowing the reduction of synthetic steps for the fabrication of polymers has been used. Following studies already started in our group, we investigated the scope of the reaction by using two new electron-poor units never used in DHAP, the furo[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (FPD) and the selenopheno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (SePD). This study showed that the DHAP reaction can be easily and efficiently applied to those two new electron-poor moieties to obtain polymers with high yields and high molecular weights.

Tables des matières

| | |
|---|-------------|
| Résumé | iii |
| Abstract | v |
| Tables des matières | vii |
| Liste des tableaux | xi |
| Liste des figures | xiii |
| Liste des abréviations | xix |
| Remerciements | xxv |
| | |
| CHAPITRE 1 : Introduction | 1 |
| 1.1 Les polymères π -conjugués..... | 1 |
| 1.1.1 Définition et propriétés des polymères π -conjugués..... | 1 |
| 1.1.2 Historique et avancement des polymères π -conjugués | 2 |
| 1.1.3 Synthèse des polymères π -conjugués | 7 |
| 1.1.4 Application des polymères π -conjugués | 11 |
| 1.2 Les cellules photovoltaïques organiques..... | 12 |
| 1.2.1 Comparaison des différentes technologies | 13 |
| 1.2.2 Composition des cellules photovoltaïques organiques | 15 |
| 1.2.3 Mécanisme des cellules photovoltaïques organiques | 16 |
| 1.2.4 Caractérisation des cellules photovoltaïques | 18 |
| 1.2.5 Propriétés requises des polymères π -conjugués..... | 20 |
| 1.2.6 Prédications des caractéristiques des polymères | 21 |
| 1.2.7 Survol de la littérature..... | 23 |
| 1.3 Ingénierie des cellules photovoltaïques organiques | 26 |
| 1.3.1 Configuration des dispositifs | 26 |
| 1.3.2 Fabrication de la couche active..... | 30 |
| 1.4 Projet de doctorat | 33 |
| 1.4.1 Mise en contexte | 33 |
| 1.4.2 Objectifs spécifiques..... | 34 |
| 1.5 Références bibliographiques | 37 |

| | |
|---|----|
| CHAPITRE 2 : Méthodes expérimentales | 45 |
| 2.1 Produits chimiques | 45 |
| 2.2 Résonance magnétique nucléaire (RMN)..... | 45 |
| 2.3 Spectrométrie de masse haute résolution (SMHR)..... | 45 |
| 2.4 Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)..... | 46 |
| 2.5 Calorimétrie différentielle à balayage | 46 |
| 2.6 Analyse thermogravimétrique | 46 |
| 2.7 Spectrométrie d'absorption UV-visible..... | 47 |
| 2.8 Voltampérométrie cyclique | 47 |
| 2.9 Diffraction des rayons X..... | 48 |
| 2.9.1 Monocristaux..... | 48 |
| 2.9.2 Poudre de polymères | 48 |
| 2.10 Fabrication des dispositifs photovoltaïques | 49 |
| 2.10.1 Fabrication des dispositifs à l'Université Laval | 49 |
| 2.10.2 Fabrication des dispositifs au NRC..... | 50 |
| 2.10.3 Fabrication des dispositifs à la Eindhoven University of Technology..... | 51 |
| 2.11 Références bibliographiques..... | 52 |
| | |
| CHAPITRE 3 : Synthèse de nouveaux poly(thiéno[3,4-<i>d</i>]thiazole)s | 53 |
| 3.1 Introduction | 53 |
| 3.2 Synthèse des monomères..... | 55 |
| 3.2.1 Synthèse du 4,6-dibromo-2-octylthiéno[3,4- <i>d</i>]thiazole | 56 |
| 3.2.2 Synthèse du 2,6-bis(triméthyltin)-4,8-di(éthylhexyl-oxyl)benzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiophène | 58 |
| 3.2.3 Synthèse du 2,6-bis(triméthyltin)-4,8-di(3-butylnonyl)benzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiophène | 60 |
| 3.3 Synthèse des polymères..... | 61 |
| 3.4 Caractérisation des polymères | 63 |
| 3.4.1 Masses molaires et propriétés thermiques des polymères..... | 63 |
| 3.4.2 Propriétés optiques et électrochimiques des polymères | 64 |
| 3.4.3 Diffraction des rayons X | 66 |
| 3.4.4 Propriétés photovoltaïques des polymères | 68 |
| 3.5 Discussion..... | 69 |
| 3.6 Références bibliographiques..... | 74 |

CHAPITRE 4 : Optimisation des propriétés optiques et électrochimiques des polymères à base de thiéno[3,4-*d*]thiazole77

| | | |
|-------|--|-----|
| 4.1 | Optimisation de la chaîne latérale du TTz | 78 |
| 4.1.1 | Introduction..... | 78 |
| 4.1.2 | Synthèse des monomères | 81 |
| 4.1.3 | Synthèse des polymères | 85 |
| 4.1.4 | Masses molaires et propriétés thermiques des polymères | 87 |
| 4.1.5 | Propriétés optiques et électrochimiques des polymères | 90 |
| 4.1.6 | Propriétés photovoltaïques des polymères..... | 94 |
| 4.1.7 | Discussion..... | 96 |
| 4.2 | Étude sur l'utilisation de différents comonomères..... | 101 |
| 4.2.1 | Introduction..... | 101 |
| 4.2.2 | Synthèse des comonomères et des polymères | 103 |
| 4.2.3 | Masses molaires et propriétés thermiques des polymères | 126 |
| 4.2.4 | Propriétés optiques et électrochimiques des polymères | 128 |
| 4.2.5 | Propriétés photovoltaïques des polymères..... | 133 |
| 4.2.6 | Discussion..... | 137 |
| 4.3 | Références bibliographiques..... | 145 |

CHAPITRE 5 : Optimisations des structures et de dispositifs photovoltaïques des polymères à base de BDT et de TTz.....147

| | | |
|-------|--|-----|
| 5.1 | Introduction..... | 147 |
| 5.2 | Synthèse des monomères et des polymères | 150 |
| 5.3 | Masses molaires et propriétés thermiques des polymères..... | 151 |
| 5.4 | Propriétés optiques et électrochimiques des polymères..... | 153 |
| 5.5 | Optimisation des dispositifs photovoltaïques..... | 155 |
| 5.5.1 | Optimisation du polymère TTz-1 | 161 |
| 5.5.2 | Optimisation du polymère TTz-17 | 163 |
| 5.5.3 | Optimisation du polymère TTz-18 | 164 |
| 5.5.4 | Optimisation de polymère TTz-19..... | 166 |
| 5.5.5 | Optimisation du polymère TTz-20 | 169 |
| 5.5.6 | Optimisation du polymère TTz-21 | 171 |
| 5.5.7 | Résumé de l'optimisation des couches actives des dispositifs | 173 |
| 5.5.8 | Optimisation de la composition et de la configuration du dispositif..... | 174 |
| 5.6 | Discussion | 182 |

| | | |
|--|---|-----|
| 5.7 | Références bibliographiques..... | 187 |
| CHAPITRE 6 : Application de la polymérisation d'hétéroarylation directe (DHAP) aux dérivés furanne et sélénophène du thiéno[3,4-<i>c</i>]pyrrole-4,6-dione (TPD)..... | | |
| 6.1 | Introduction | 189 |
| 6.2 | Synthèse des monomères..... | 192 |
| 6.2.1 | Synthèse des monomères de terthiophène..... | 193 |
| 6.2.2 | Synthèse des monomères de SePD..... | 194 |
| 6.2.3 | Synthèse des monomères de FPD | 195 |
| 6.3 | Optimisation des conditions de DHAP..... | 198 |
| 6.3.1 | Optimisation du système Terthiophène-SePD | 200 |
| 6.3.2 | Optimisation du système terthiophène-FPD | 210 |
| 6.4 | Discussion..... | 216 |
| 6.5 | Références bibliographiques..... | 219 |
| CONCLUSION..... | | |
| | Discussion générale..... | 221 |
| | Perspectives..... | 228 |
| | Références bibliographiques | 232 |
| ANNEXES..... | | |
| | Partie expérimentale du Chapitre 3 | 235 |
| | Partie expérimentale du Chapitre 4 | 240 |
| | Références bibliographiques | 258 |

Liste des tableaux

| | |
|---|-----|
| Tableau 1 : Propriétés photovoltaïques des polymères les plus performants | 25 |
| Tableau 2 : Masses molaires et propriétés thermiques de TTz-1 et TTz-2..... | 64 |
| Tableau 3 : Propriétés optiques et électrochimiques de TTz-1 et TTz-2..... | 66 |
| Tableau 4 : Propriétés photovoltaïques des polymères TTz-1 et TTz-2..... | 69 |
| Tableau 5 : Masses molaires et propriétés thermiques de TTz-1, TTz-3 et TTz-4..... | 89 |
| Tableau 6 : Propriétés optiques et électrochimiques de TTz-1, TTz-3 et TTz-4..... | 92 |
| Tableau 7 : Propriétés optiques et électrochimiques de PT8 et PTP8 | 93 |
| Tableau 8 : Propriétés photovoltaïques des polymères TTz-1 et TTz-3 | 95 |
| Tableau 9 : Masses molaires et propriétés thermiques des polymères | 126 |
| Tableau 10 : Propriétés optiques et électrochimiques des polymères | 132 |
| Tableau 11 : Propriétés photovoltaïques des polymères..... | 134 |
| Tableau 12 : Comparaison des polymères de TTz avec leur analogue de TPD | 142 |
| Tableau 13 : Masses molaires et propriétés thermiques des polymères | 152 |
| Tableau 14 : Propriétés optiques et électrochimiques des polymères | 154 |
| Tableau 15 : Résultats de l'optimisation du polymère TTz-1 | 161 |
| Tableau 16 : Résultats de l'optimisation du polymère TTz-17 | 163 |
| Tableau 17 : Résultats de l'optimisation du polymère TTz-18 | 166 |
| Tableau 18 : Résultats de l'optimisation du polymère TTz-19 | 167 |
| Tableau 19 : Résultat de l'utilisation de différents additifs avec le polymère TTz-19..... | 169 |
| Tableau 20 : Résultats de l'optimisation du polymère TTz-20 | 170 |
| Tableau 21 : Résultats de l'optimisation du polymère TTz-21 | 171 |
| Tableau 22 : Résumé des meilleurs dispositifs obtenus | 173 |
| Tableau 23 : Utilisation de la membrane rétro réfléchissante et du réflecteur | 176 |
| Tableau 24 : Performances de TTz-19 et de P15 en dispositif simple couche | 179 |
| Tableau 25 : Résultats des dispositifs simples couche et tandem..... | 181 |
| Tableau 26 : Optimisation du catalyseur avec 0,3 équivalent d'additif..... | 201 |
| Tableau 27 : Optimisation du catalyseur avec 1 équivalent d'additif..... | 203 |
| Tableau 28 : Optimisation de la concentration des monomères dans le solvant de réaction | 205 |
| Tableau 29 : Résultats de l'optimisation du solvant de réaction | 206 |

| | |
|---|-----|
| Tableau 30 : Comparaison des polymérisations par DHAP et Stille | 208 |
| Tableau 31 : Résultats de l'optimisation des catalyseurs | 211 |
| Tableau 32 : Optimisation du solvant et de la concentration de la réaction..... | 212 |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure 1 : Schéma de la théorie des bandes | 1 |
| Figure 2 : Première génération de polymères π -conjugués..... | 3 |
| Figure 3 : Synthèse du polyacétylène pouvant être mis en œuvre..... | 4 |
| Figure 4 : Hybridation des niveaux énergétiques HOMO-LUMO dans un copolymère donneur-accepteur..... | 6 |
| Figure 5 : Méthodes de synthèse du polyacétylène au poly(3-alkylthiophène) régiorégulier | 8 |
| Figure 6 : Méthodes de synthèse des polymères de type donneur-accepteur | 11 |
| Figure 7 : Technologies photovoltaïques existantes ⁵⁴ | 14 |
| Figure 8 : Architecture standard d'une cellule solaire organique | 16 |
| Figure 9 : Mécanisme d'une cellule photovoltaïque organique..... | 17 |
| Figure 10 : Courbe J - V typique et méthode de calcul de l'ECE..... | 18 |
| Figure 11 : Courbe EQE typique | 19 |
| Figure 12 : Propriétés requises des polymères et spectre du flux de photon du soleil | 21 |
| Figure 13 : Diagramme de Scharber | 22 |
| Figure 14 : Polymères performants en cellules photovoltaïques organiques..... | 24 |
| Figure 15 : Schéma de l'optimisation du dispositif photovoltaïque organique | 26 |
| Figure 16 : Configuration a) classique b) inversée d'une pile solaire organique | 27 |
| Figure 17 : Configuration a) classique b) inversée d'un tandem..... | 29 |
| Figure 18 : Fonctionnement d'une cellule tandem | 30 |
| Figure 19 : Optimisation de la couche active | 31 |
| Figure 20 : Polymères prometteurs à base de TT et de TPD | 33 |
| Figure 21 : Structure du TT, TTz et du TPD | 34 |
| Figure 22 : Synthèse proposée par le groupe de Kim ¹ | 53 |
| Figure 23 : Monomères synthétisés | 55 |
| Figure 24 : Synthèse du 4,6-dibromo-2-octylthiéno[3,4- <i>d</i>]thiazole (3.8)..... | 56 |
| Figure 25 : Synthèse du 2,6-bis(triméthyltin)-4,8-di(éthylhexyl-oxy)benzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiophène..... | 59 |
| Figure 26 : Synthèse de la chaîne 5-éthynylundecane..... | 60 |
| Figure 27 : Synthèse du 2,6-bis(triméthyltin)-4,8-di(3-butylnonyl)benzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiophène..... | 61 |

| | |
|---|-----|
| Figure 28 : Synthèse des polymères TTz-1 et TTz-2 | 62 |
| Figure 29 : Spectres UV-visible à l'état solide et cyclovoltamogrammes de TTz-1 et TTz-2 | 66 |
| Figure 30 : Diffractogrammes de poudre des polymères TTz-1 et TTz-2 | 67 |
| Figure 31 : Courbes <i>J-V</i> et EQE des polymères TTz-1 et TTz-2 | 69 |
| Figure 32 : Comparaison du polymère TTz-1 avec le PBDTPD et le PBDTTT-C | 71 |
| Figure 33 : Prédiction des performances de TTz-1 et TTz-2 selon le modèle de Scharber . | 72 |
| Figure 34 : Options pour la modification des propriétés des polymères de TTz | 77 |
| Figure 35 : Synthèse du 2-octyl-4,6-dibromo-thiéno[3,4-d]thiazole au chapitre 3 | 79 |
| Figure 36 : Synthèse du TTz proposée par le groupe de Wei You ³ | 80 |
| Figure 37 : Synthèse des dérivés de TTz selon la méthode de Wei You | 81 |
| Figure 38 : Structure monocristalline de 2-(4-octylphényl)thiéno[3,4-d]thiazole | 84 |
| Figure 39 : Synthèse du 2,6-dibromo-4,8-di(éthylhexyl-oxyl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène | 86 |
| Figure 40 : Synthèse des polymères TTz-1, TTz-3 et TTz-4 | 87 |
| Figure 41 : Comparaison entre TTz-1 fait par DHAP et par Stille | 90 |
| Figure 42 : Propriétés optiques et électrochimiques de TTz-1, TTz-3 et TTz-4 | 92 |
| Figure 43 : Unités analogues du TTz étudiées dans la littérature | 93 |
| Figure 44 : Courbes <i>J-V</i> et EQE des polymères TTz-1 et TTz-3 | 94 |
| Figure 45 : TTz comportant un groupement électroattracteur imaginé | 97 |
| Figure 46 : Synthèse du TTz ayant une chaîne cétone alkyle proposée par Merck ¹⁵ | 98 |
| Figure 47 : Prédiction du modèle de Scharber pour les polymères TTz-1, TTz-3 et TTz-4 | 100 |
| Figure 48 : Synthèse du 4,4-bis(2-éthylhexyl)-2,6-bis(triméthyltin)-dithiéno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>d</i>]silole | 103 |
| Figure 49 : Synthèse du polymère TTz-5 | 105 |
| Figure 50: Synthèse du 5,5''-dibromo-4,4''-didodécyl-2,2':5',2''-terthiophène | 105 |
| Figure 51 : Synthèse du polymère TTz-6 | 106 |
| Figure 52 : Synthèse du 2,7-bis(4',4',5',5'-tetraméthyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)-N-9''-heptadécanylcarbazole | 107 |
| Figure 53 : Synthèse des TTz avec des espaceurs thiophène | 109 |

| | |
|--|-----|
| Figure 54 : Synthèse des polymères TTz-7 et TTz-8..... | 110 |
| Figure 55 : Synthèse du polymère TTz-9 | 111 |
| Figure 56 : Synthèse de l'unité TPD..... | 112 |
| Figure 57 : Synthèse du polymère TTz-10 | 113 |
| Figure 58 : Synthèse du TPD avec espaceurs thiophène | 113 |
| Figure 59 : Synthèse du polymère TTz-11 | 114 |
| Figure 60 : Synthèse du 3,6-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,5-bis(2-octyldodécyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione..... | 115 |
| Figure 61 : Synthèse du polymère TTz-12 | 115 |
| Figure 62 : <i>N,N'</i> -bis(2-hexyldécyl)-6,6'-pinacolboraneisindigo | 116 |
| Figure 63 : Synthèse du polymère TTz-13 | 117 |
| Figure 64 : Synthèse du 4,7-dibromo-5,6-difluoro-2-octylbenzo[d][1,2,3]triazole | 117 |
| Figure 65 : Synthèse du polymère TTz-14 | 118 |
| Figure 66 : Synthèse du 5,7-bis(5-bromo-4-dodécyl-2-thienyl)thiéno[3,4-c][1,2,5]thiadiazole | 118 |
| Figure 67 : Synthèse du polymère TTz-15 | 119 |
| Figure 68 : Tentative de synthèse de l'homopolymère par une réaction de Yamamoto..... | 120 |
| Figure 69 : Tentative de synthèse de l'homopolymère par DHAP | 121 |
| Figure 70 : Synthèse du 4-bromo-2-(pentadecan-7-yl)thiéno[3,4- <i>d</i>]thiazole | 122 |
| Figure 71 : Détermination de la structure du TTz monobromé | 123 |
| Figure 72 : Synthèse de l'homopolymère de TTz..... | 124 |
| Figure 73 : Polymères synthétisés pour l'étude des comonomères | 125 |
| Figure 74 : Spectres UV-visible à l'état solide et cyclovoltamogrammes de TTz-1 à TTz-9 | 129 |
| Figure 75 : Spectres UV-visible à l'état solide et cyclovoltamogrammes de TTz-10 à TTz-16 | 130 |
| Figure 76 : Prédiction des performances selon le modèle de Scharber | 133 |
| Figure 77 : Courbes <i>J-V</i> et EQE des polymères | 134 |
| Figure 78 : Unités utilisées pour la synthèse des polymères de la famille de BDT-TTz.... | 149 |
| Figure 79 : Synthèse du 2,6-bis(triméthyltin)-4,8-bis(2'-éthylhexylthiophène)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène | 150 |

| | |
|---|-----|
| Figure 80 : Synthèse des polymères TTz-17 à TTz-21 | 151 |
| Figure 81 : Spectres UV-visible à l'état solide et voltamogrammes de TTz-1, TTz-17 et TTz-18..... | 154 |
| Figure 82 : Spectres UV-visible à l'état solide et voltamogrammes des polymères TTz-19 à TTz-21 | 154 |
| Figure 83 : Paramètres pour l'optimisation de la couche active | 156 |
| Figure 84 : Dérivés de fullerène et la position de leur orbitale LUMO | 159 |
| Figure 85 : Courbes $J-V$ et EQE de l'optimisation du polymère TTz-1 | 161 |
| Figure 86 : Courbes $J-V$ et EQE de l'optimisation du polymère TTz-17 | 163 |
| Figure 87 : Courbes $J-V$ et EQE de l'optimisation du polymère TTz-18 | 166 |
| Figure 88 : Courbes $J-V$ et EQE de l'optimisation du polymère TTz-19 | 167 |
| Figure 89 : Effet des additifs sur le polymère TTz-19 | 168 |
| Figure 90 : Courbes $J-V$ et EQE de l'optimisation du polymère TTz-20 | 169 |
| Figure 91 : Courbes $J-V$ et EQE de l'optimisation du polymère TTz-21 | 171 |
| Figure 92 : Représentation des polymères TTz-1 et TTz-17 à TTz-21..... | 173 |
| Figure 93 : a) Image SEM de la texture à la surface de la membrane de PDMS b) Maquette à grande échelle d'un seul élément de la texture avec simulation laser c) Image de la membrane | 175 |
| Figure 94 : Courbe $J-V$ du polymère TTz-19 avec la membrane et le réflecteur..... | 176 |
| Figure 95 : Structure du polymère P15 | 177 |
| Figure 96 : Spectre UV-visible des polymères TTz-19 et PDPP3T avec le flux solaire ... | 178 |
| Figure 97 : Courbes $J-V$ et EQE de l'optimisation du polymère TTz-19 | 178 |
| Figure 98 : Modélisation des paramètres photovoltaïques en fonction de l'épaisseur des couches actives | 180 |
| Figure 99 : Courbe $J-V$ des dispositifs simple couche et tandem..... | 181 |
| Figure 100 : Premier polymère performant en cellule photovoltaïque fait par DHAP | 190 |
| Figure 101 : Polymères d'intérêt..... | 191 |
| Figure 102 : Synthèse des monomères de terthiophène | 193 |
| Figure 103 : Synthèse des monomères de SePD | 194 |
| Figure 104 : Synthèse du FPD non bromé | 196 |
| Figure 105 : Synthèse des monomères de FPD..... | 197 |

| | |
|---|-----|
| Figure 106 : Cycle catalytique proposé pour la DHAP | 199 |
| Figure 107 : Synthèse par DHAP du polymère Terthiophène-SePD..... | 200 |
| Figure 108 : Schéma réactionnel de l'optimisation des catalyseurs | 201 |
| Figure 109 : Schéma réactionnel de l'optimisation des catalyseurs avec un équivalent d'additif..... | 203 |
| Figure 110 : Schéma réactionnel de l'optimisation de la concentration des monomères ... | 204 |
| Figure 111 : Optimisation du solvant de réaction..... | 206 |
| Figure 112 : Conditions optimales pour la synthèse du polymère par DHAP..... | 207 |
| Figure 113 : Polymère Terthiophène-SePD synthétisé par une réaction de Stille..... | 208 |
| Figure 114 : Spectre UV-visible à l'état solide et diffractogramme de poudre comparatif | 208 |
| Figure 115 : Spectres RMN du proton comparatifs des polymères de SePD (Tableau 30) | 209 |
| Figure 116 : Schéma réactionnel de l'optimisation des catalyseurs | 211 |
| Figure 117 : Schéma réactionnel de l'optimisation de solvant et de la concentration de la réaction..... | 212 |
| Figure 118 : Conditions optimales pour la synthèse du polymère terthiophène-FPD..... | 214 |
| Figure 119 : Spectre RMN du proton du polymère terthiophène-SePD fait par DHAP | 215 |
| Figure 120 : Schéma comparatif des polymères PBDTTT-C, TTz-1 et TTz-2..... | 222 |

Liste des abréviations

| | |
|---------------------|--|
| BDT | Benzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiophène |
| CES | Chromatographie d'exclusion stérique |
| d | doublet (RMN) |
| dd | doublet dédoublé (RMN) |
| DHAP | Polymérisation par (hétéro)arylation directe |
| DP | Degré de polymérisation |
| DPP | Pyrrolo[3,4- <i>c</i>]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione |
| E_g | Largeur de bande interdite |
| E_g^{opt} | Largeur de bande interdite optique |
| E_g^{elec} | Largeur de bande interdite électrochimique |
| ECE | Efficacité de conversion énergétique |
| ECE^{EQE} | Efficacité de conversion énergétique corrigée avec l'EQE |
| EQE | Efficacité quantique externe |
| FF | Facteur de forme |
| FPD | Furo[3,4- <i>c</i>]pyrrole-4,6-dione |
| HOMO | Orbitale moléculaire de plus haute énergie occupée |
| I_p | Indice de polymolécularité |
| $I_{p\text{max}}$ | Courant à puissance maximale |

| | |
|---------------------|---|
| J_{sc} | Courant de court-circuit |
| J_{sc}^{EQE} | Courant de court-circuit déterminé avec l'EQE |
| ITO | Oxydes d'indium et d'étain |
| J | Constante de couplage (RMN) |
| 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 |
| ODCB | <i>o</i> -Dichlorobenzène |
| P3HT | Poly(3-hexylthiophène) |
| PC ₆₀ BM | [6,6]-phenyl C ₆₀ -butyric acid methyl ester |
| PC ₇₀ BM | [6,6]-phenyl C ₇₀ -butyric acid methyl ester |
| IC ₆₀ BM | Indene C ₆₀ bis adduct |
| PEDOT:PSS | Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)/poly(styrènesulfonate) |
| ppm | Partie par million |
| PPP | Poly(paraphénylène) |
| PPV | Poly(paraphénylènevinylène) |
| RMN ¹ H | Résonance magnétique du proton |
| RMN ¹³ C | Résonance magnétique du carbone-13 |

| | |
|-------------------|--|
| s | Singulet (RMN) |
| SePD | Sélénophéno[3,4- <i>c</i>]pyrrole-4,6-dione |
| SMHR | Spectroscopie de masse haute résolution |
| t | Triplet (RMN) |
| T _d | Température de dégradation |
| TCB | 1,2,4-trichlorobenzène |
| TGA | Analyse thermogravimétrique |
| THF | Tétrahydrofuranne |
| TMS | Tétraméthylsilane |
| TPD | Thiéno[3,4- <i>c</i>]pyrrole-4,6-dione |
| TT | Thiéno[3,4- <i>d</i>]thiophène |
| TTz | Thiéno[3,4- <i>d</i>]thiazole |
| V | Volt |
| V _{oc} | Potentiel à circuit ouvert |
| V _{Pmax} | Potentiel à puissance maximale |

Peu de choses sont impossibles à qui est assidu et compétent.

Les grandes œuvres jaillissent non de la force mais de la persévérance.

- Samuel Johnson

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de recherche, le Professeur Mario Leclerc, de m'avoir accueilli dans son laboratoire pour toutes ces années aux études graduées et surtout d'avoir eu confiance en mes capacités. Ce fut un grand plaisir de travailler au sein de son équipe. Je le remercie pour tous ses conseils et sa grande disponibilité malgré un horaire toujours très chargé. Mon passage au sein de son laboratoire a, sans aucun doute, fait de moi un meilleur scientifique, je vous en remercie.

Je tiens aussi à remercier tout spécialement le Docteur Serge Beaupré pour son amitié et tout le soutien et l'aide qu'il m'a apportés durant mes études. Ton appui a grandement contribué à mon accomplissement au laboratoire, je t'en remercie. J'aimerais ensuite remercier tous les membres du groupe que j'ai côtoyé durant les sept dernières années : Pierre-Luc, David, Philippe, Anne-Catherine, Amélie Champagne, Katéri, Pierre-Olivier, Jérôme, Lauren, Stéphane, Simon, Jean-Rémi, Amélie Robitaille, Xavier, Ahmed, Réda, Rodica, Even, Justine, Martin, Marie-Ève, Marianne, François, Maxime, Mikaël, Nicolas et Thomas. Je vous remercie tous pour votre appui et l'ambiance de travail toujours motivante jour après jour.

Je tiens aussi à remercier le Professeur Rene Janssen de m'avoir si gentiment et chaleureusement accueilli dans son laboratoire de recherches aux Pays-Bas pour une période de six mois. J'en profite aussi pour remercier le Professeur Martijn Wienk pour sa grande disponibilité et tous ses conseils durant mon séjour. Je remercie aussi tous les membres du groupe Janssen qui m'ont permis de m'adapter rapidement et de m'intégrer au sein de leur groupe : Koen, Alice, Serkan, Gaël, Gijs, Matthias, Benjamin, Tom, Sandra, Weiwei. Je vous remercie sincèrement pour votre accueil chaleureux.

Finalement, j'aimerais remercier ma famille, mon père Pierre-Paul, ma mère Charlaïne, Nicole et mon frère Mathieu, de m'avoir appuyé autant financièrement que moralement durant toutes ces années interminables d'études! Merci! Je vous aime!

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION

1.1 Les polymères π -conjugués

1.1.1 Définition et propriétés des polymères π -conjugués

Les polymères π -conjugués sont, par définition, des polymères où il y a alternance entre les liens simples et les liens doubles tout au long de la chaîne principale. Ils font intrinsèquement partie de la famille des semi-conducteurs organiques. Selon la théorie des bandes (figure 1), un semi-conducteur est un matériau qui possède une bande de valence et une bande de conduction séparées par une largeur de bande interdite assez faible pour qu'il puisse y avoir des porteurs de charges mobiles à température ambiante contrairement à un isolant où la largeur de bande interdite est trop élevée pour qu'il y ait des porteurs de charges dans la bande de conduction.

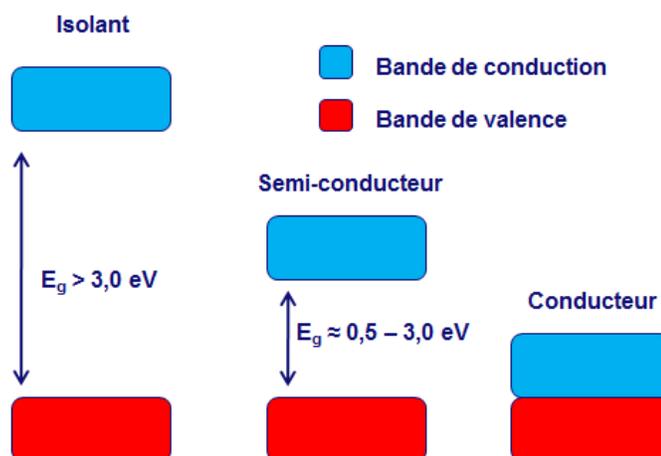


Figure 1 : Schéma de la théorie des bandes

À l'état neutre, comme mentionné ci-haut, un polymère π -conjugué est un semi-conducteur tandis qu'il devient un conducteur comme un métal, lorsqu'il est dopé par une oxydation ou une réduction partielle. Toutefois, contrairement aux métaux, les polymères π -conjugués possèdent les caractéristiques mécaniques des plastiques. En effet, les polymères π -conjugués sont légers, flexibles et peu coûteux à mettre en oeuvre. De plus, les propriétés de semi-conducteur de ces polymères comme la largeur de bande interdite, l'énergie de la bande de conduction (LUMO) et l'énergie de la bande de valence (HOMO) peuvent être

facilement modulées pour obtenir une large gamme de propriétés différentes pouvant ainsi satisfaire les exigences de diverses applications en électronique organique.

1.1.2 Historique et avancement des polymères π -conjugués

De nos jours, les matériaux polymère sont impliqués dans tous les aspects de nos vies. Dans les domaines plus spécialisés de l'optique et de l'électronique, les polymères synthétiques ont traditionnellement été utilisés comme matériaux d'emballage, comme isolants électriques ou comme résines photosensibles. Cependant, le monde des polymères a été chamboulé avec la découverte des polymères π -conjugués électroactifs et photoactifs amenant ainsi une multitude de nouvelles applications possibles.

Comme plusieurs autres découvertes importantes dans le domaine de la science, le développement du secteur de l'électronique organique à base de polymères π -conjugués a été plutôt accidentel. Un étudiant du Professeur Hideki Shirakawa à l'Institut de Technologie de Tokyo travaillait sur la fabrication de polyacétylène (figure 2) en utilisant la réaction de polymérisation de Ziegler-Natta. Par erreur, l'étudiant a préparé une concentration multimolaire du catalyseur plutôt que la concentration milimolaire habituelle. Cette erreur a mené à l'obtention d'une mince couche de polyacétylène qui avait l'apparence d'une feuille métallique contrairement à l'habituelle poudre noire qui était normalement obtenue. Pendant une visite au Japon, le Pr A.G. MacDiarmid (Département de Chimie, University of Pennsylvania) rencontra le Professeur Shirakawa et fut fasciné par cette mince couche de polymère étincelante. Le Professeur MacDiarmid invita alors le Professeur Shirakawa à Philadelphie pour étudier plus en profondeur cette nouvelle forme de polyacétylène.

En 1977, le trio formé par les Professeurs Shirakawa, MacDiarmid et un collègue physicien, le Professeur A.J. Heeger, a rapporté qu'à la suite d'une oxydation partielle du matériau à l'aide de brome ou d'iode, la conductivité électrique du polyacétylène, un polymère intrinsèquement semi-conducteur, augmente d'un facteur de plus d'un million jusqu'à 100 S/cm^1 . De nos jours, des conductivités électriques de l'ordre de 10^5 S/cm sont

obtenues avec des formes hautement cristallines du polyacétylène². Les trois professeurs ont expliqué que la structure électronique délocalisée provenant de l'alternance des liens simples et des liens doubles du polyacétylène était responsable de la bonne mobilité intrachaîne et interchaîne des porteurs de charges créés suite au dopage. Cette structure délocalisée, que l'on appelle structure conjuguée, est aussi responsable de la forte absorption du polyacétylène dans la région de l'UV-visible. Ce trio de chercheurs (Shirakawa, MacDiarmid, Heeger) reçut finalement en 2000 le Prix Nobel en Chimie pour leur découverte sur le polyacétylène³⁻⁵. Cette découverte pava la voie au développement d'un tout nouveau domaine de recherche où les polymères ne sont plus utilisés pour leurs propriétés isolantes, mais bien pour leurs propriétés optiques et électroniques : l'électronique organique.

Bien que la découverte du dopage du polyacétylène ait créé un vaste engouement, ce même polymère se retrouvait avec bien peu d'avenir devant lui. Effectivement, étant insoluble, infusible et photo-instable, le polyacétylène ne répondait pas aux exigences de ce nouveau domaine de l'électronique organique⁶. Par contre, c'est cette découverte qui a motivé la communauté scientifique à se lancer dans le développement de nouveaux polymères π -conjugués plus stables et plus solubles. Au début des années 1980, plusieurs études ont porté sur le polythiophène⁷, le polypyrrole^{7,8} et la polyaniline⁹ synthétisés par électro-polymérisation. (Figure 2).

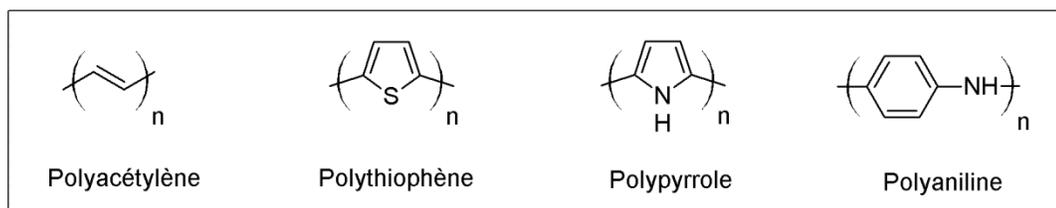


Figure 2 : Première génération de polymères π -conjugués

Bien que ces polymères soient beaucoup plus stables que le polyacétylène grâce à l'utilisation de noyaux aromatiques dans la chaîne principale, ils n'étaient toujours pas des matériaux solubles. Par contre, d'après le potentiel électrochimique, il était possible de passer de l'état non dopé semi-conducteur à l'état oxydé ou réduit conducteur. Ces

processus redox étaient aussi accompagnés de changements de couleur que l'on appelle électrochromisme¹⁰. Malgré ces propriétés intéressantes, le but ultime demeurerait toujours le développement de matériaux polymères combinant à la fois les propriétés électriques et optiques des métaux ou des semi-conducteurs et les avantages de mise en œuvre et les propriétés mécaniques des polymères traditionnels.

Dans l'optique de satisfaire ces exigences, une nouvelle génération de polymères π -conjugués pouvant être facilement mis en œuvre fut développée. Le tout premier exemple de ce type de polyacétylène a été démontré par Edwards et Feast en 1980¹¹. En utilisant une réaction de polymérisation par ouverture de cycle par métathèse (ROMP), un précurseur polymérique soluble et non conjugué fut obtenu. Après chauffage, ce précurseur fut transformé en un film de polyacétylène et un produit secondaire volatil (figure 3). Cette procédure à deux étapes n'était pas parfaite, mais elle était tout de même le premier exemple de synthèse d'un polymère π -conjugué pouvant être mis en œuvre.

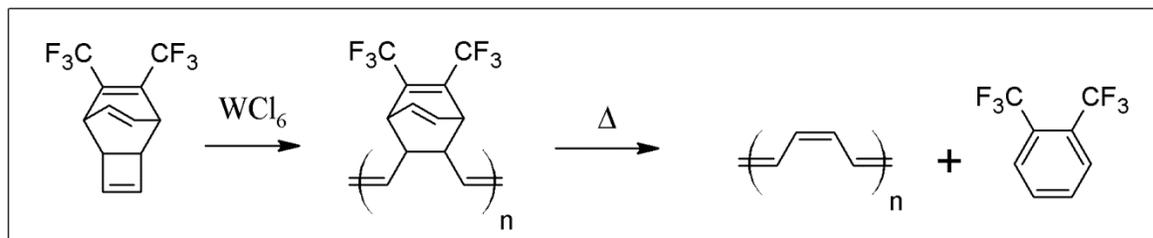


Figure 3 : Synthèse du polyacétylène pouvant être mis en œuvre

Une percée majeure a eu lieu dans les années 1985-1986 avec la synthèse des poly(3-alkylthiophène)s¹², des polymères hautement conjugués, soluble et pouvant être mis en œuvre facilement. La conformation anti coplanaire (figure 5) de ces cycles à cinq membres permet de réduire au maximum l'encombrement stérique induit par la chaîne alkyle permettant ainsi une bonne conjugaison le long de la chaîne principale. Ainsi, la combinaison de la stabilité, de la bonne conjugaison et de la facilité de la mise en œuvre était démontrée pour la première fois. Le stratagème d'ajouter une chaîne alkyle a aussi été essayé avec des polymères comme les polyacétylènes, les polyanilines et même les

poly(para-phénylène)s. Par contre, ces polymères ne sont pas plans et possèdent de très mauvaises propriétés électriques¹³.

À la suite des premières études sur le poly(3-alkylthiophène), il est rapidement devenu évident que la synthèse d'un polymère parfaitement défini n'ayant que des couplages tête à queue entre les monomères devraient donner le moins d'encombrement stérique provenant des chaînes alkyle latérales et possiblement un meilleur arrangement tridimensionnel menant à une augmentation des performances de ces polymères en électronique organique. Parmi tous les poly(3-alkylthiophène)s examinés, le poly(3-hexylthiophène) régiorégulier (P3HT) est devenu le polymère de choix démontrant les meilleures propriétés optiques et électroniques en plus d'une bonne facilité de mise en œuvre¹⁴⁻¹⁷.

Entre temps, plutôt que de continuer la recherche sur les polymères π -conjugués hautement conducteurs, l'attention de la communauté scientifique s'est tournée vers l'étude et le design de polymères semi-conducteurs stables. Cette nouvelle orientation s'effectua dans le but d'amorcer l'ère de l'électronique plastique où des dispositifs de micro-électronique pourraient être imprimés sur différents substrats en utilisant des moyens courants de mise en œuvre. Pour ce faire, les propriétés optiques et électroniques des polymères déjà existants devaient être modifiées pour obtenir des semi-conducteurs à faible largeur de bande interdite. Il existe plusieurs façons connues pour moduler la largeur de bande interdite. Par exemple, la rigidification de la chaîne principale conjuguée, l'introduction de groupements fonctionnels latéraux électroattracteurs ou électrodonneurs et l'augmentation du caractère quinoïde dans la chaîne principale par rapport au caractère aromatique sont des méthodes qui ont été amplement utilisées dans les dernières années pour moduler la largeur de bande interdite des polymères π -conjugués¹⁸.

Par contre, l'approche la plus efficace pour de moduler la largeur de bande interdite est de synthétiser un copolymère alterné à partir d'un monomère riche en électrons et d'un monomère pauvre en électrons, créant ainsi une architecture communément appelée « donneur-accepteur ». Comme démontré à la figure 4, lorsque ces deux types de monomères sont combinés dans un copolymère alterné, une hybridation des orbitales

moléculaires se produit entre le monomère pauvre en électrons et le monomère riche en électrons menant à une modulation significative de la largeur de bande interdite du polymère résultant.

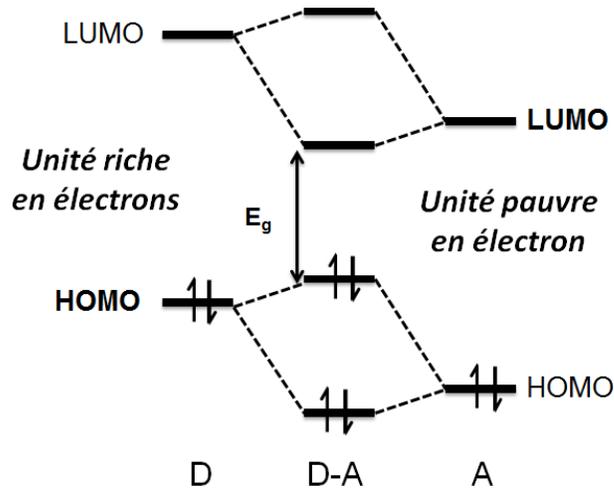


Figure 4 : Hybridation des niveaux énergétiques HOMO-LUMO dans un copolymère donneur-accepteur.

Généralement, le niveau énergétique de l'orbitale moléculaire de plus haute énergie occupée (HOMO) du copolymère résultant est déterminé par l'unité riche en électrons alors que le niveau énergétique de l'orbitale moléculaire de plus basse énergie inoccupée (LUMO) est déterminé par l'unité pauvre en électrons¹⁹.

Encore aujourd'hui, la communauté scientifique tente de moduler les niveaux énergétiques de nouveaux polymères π -conjugués en utilisant principalement la méthode des copolymères alternés de type donneur-accepteur. Tout comme le type de polymères synthétisés au cours des années a évolué, les méthodes de synthèse de ces polymères ont aussi connu de grandes avancées.

1.1.3 Synthèse des polymères π -conjugués

Au départ, le polyacétylène, le premier polymère π -conjugué étudié, un homopolymère composé d'une seule unité monomérique était synthétisé par une réaction de polymérisation de Ziegler-Natta (figure 5)²⁰. Cette polymérisation est une réaction en chaîne où l'amorçage se fait par l'intermédiaire d'un complexe organométallique à base de métaux de transition tels que le titane et le zirconium. Les monomères typiquement utilisés pour ce genre de polymérisation sont des monomères non polaires comme l'éthylène, le propylène et l'acétylène. Cette réaction a aussi l'avantage de pouvoir bien contrôler la stéréochimie du polymère résultant. Dans le cas du polyacétylène, l'utilisation de températures de polymérisation sous -78°C permet l'obtention d'un polymère uniquement de configuration *cis*, alors que l'utilisation de température au-dessus de 150°C a permis uniquement l'obtention de polymères de configuration *trans*²¹.

À la suite du polyacétylène, d'autres polymères π -conjugués comme les polythiophènes, les polyanilines et les polypyrroles ont été synthétisés. Ces polymères aromatiques sont généralement synthétisés par électro-polymérisation (figure 5). Cette technique a l'avantage de permettre l'obtention de couches minces de polymères π -conjugués insolubles et infusibles en une seule étape. Par contre, la quantité de polymère pouvant être obtenue par cette méthode reste un désavantage majeur. Les premiers poly(3-alkylthiophène)s ont aussi été synthétisés à l'aide de cette technique. Puisqu'elle ne permet pas d'obtenir de poly(3-alkylthiophène)s régiorégulier, d'autres types de synthèses ont été développés.

En effet, puisqu'il y avait beaucoup d'intérêt dans la communauté scientifique pour les poly(3-alkylthiophène)s régioréguliers, plusieurs groupes ont tenté de développer une méthode de synthèse efficace²². Au final, deux méthodes ont été largement utilisées pour les premières synthèses de poly(3-alkylthiophène)s régiorégulier: la méthode de McCullough^{23,24} et celle de Rieke^{25,26} (figure 5). La méthode de Rieke est une réaction de couplage croisé de type Negishi²⁷ impliquant un intermédiaire organozinc et un composé halogéné en présence d'un métal de transition, le nickel dans ce cas précis. Pour ce qui est de la méthode de McCullough, une réaction de type Kumada²⁸ est utilisée où un réactif de Grignard réagit avec un composé aromatique en présence d'un métal de transition, le

nickel. Ces deux méthodes sont très efficaces pour produire des poly(3-alkylthiophène)s malgré que les synthèses utilisent des conditions assez compliquées. C'est alors que le groupe de McCullough a proposé une nouvelle synthèse simplifiée ayant des conditions de réaction beaucoup plus douces. La méthode de la métathèse de Grignard (GRIM) (figure 5) est aussi une réaction de Kumada qui implique un intermédiaire de Grignard formé à l'aide d'un précurseur disponible commercialement et un catalyseur de nickel^{29,30}. Il est à noter que les méthodes de synthèses proposées par McCullough et Rieke comportant l'utilisation d'un catalyseur de nickel sont des polymérisations de type semi-vivante permettant de contrôler efficacement les masses molaires tout en obtenant une faible polydispersité^{31,32}. En effet, il a été démontré que ces polymérisations procèdent par un mécanisme de réaction en chaîne plutôt que par étapes sans toutefois procurer des indices de polydispersité aussi faibles que les réactions dites vivantes. Ces réactions sont aujourd'hui grandement utilisées pour la synthèse du poly(3-hexylthiophène) (P3HT).

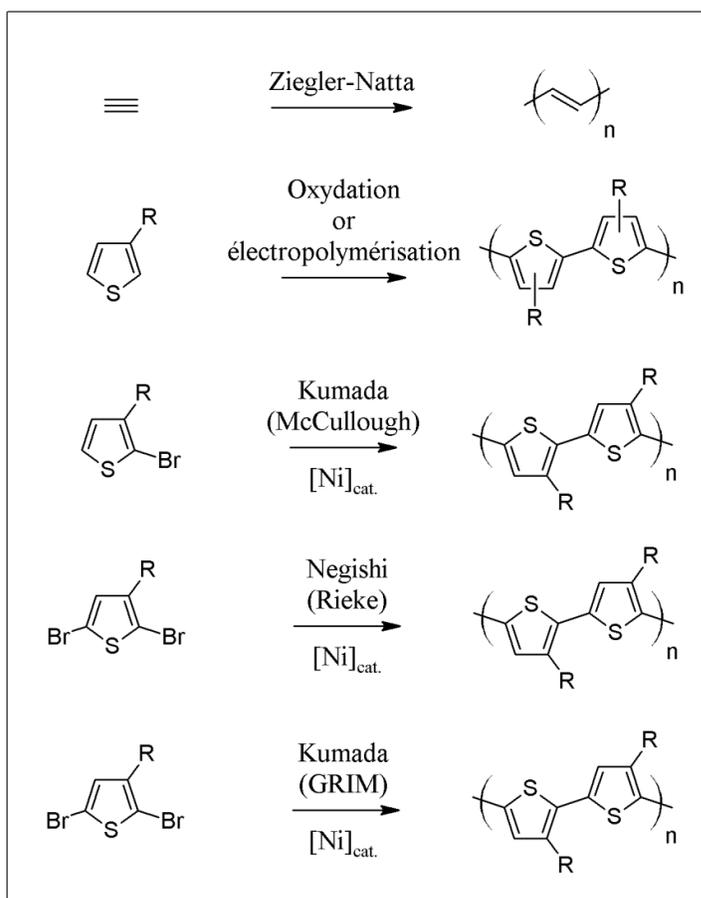


Figure 5 : Méthodes de synthèse du polyacétylène au poly(3-alkylthiophène) régiorégulier

Dans les années qui ont suivi, la communauté scientifique s'est tournée vers les copolymères de type donneur-accepteur^{33,34}. Des méthodes de synthèses permettant l'obtention de polymères parfaitement alternés à l'aide de deux monomères différents ont dû être utilisées. Ces méthodes, qui sont des méthodes classiques, étaient déjà bien connues dans le monde de la chimie organique moderne. Elles ont seulement été mieux adaptés au cours des années pour les réactions de polymérisation. Ces méthodes sont les réactions de couplages croisés catalysés aux métaux de transitions, généralement le palladium. Il existe plusieurs de ces réactions, comme les réaction de Negishi et de Kumada, déjà utilisées pour la synthèse de poly(3-alkylthiophène)s, mais dans le cas des polymères donneur-accepteur, les réactions principalement utilisées sont la réaction de Stille³⁵ et la réaction de Suzuki³⁶ (figure 6). Ces réactions sont maintenant les deux principales méthodes pour la synthèse efficace de copolymères parfaitement alternés. Ces méthodes de polymérisation procurent des degrés de polymérisation élevés et une excellente régiorégularité. Par contre, il a été démontré que, lors de ces réactions, il pouvait y avoir une insertion de défauts dans la chaîne principale³⁷. Ces impuretés sont toutefois en très faible quantité et difficilement détectables. De plus, puisque les réactions de Stille et de Suzuki sont des polycondensations, l'équation de Carothers indique qu'il est impératif qu'une stœchiométrie parfaite entre les deux monomères soit utilisée pour obtenir de hautes masses molaires³⁸. Dans le cas contraire, la polymérisation mène, la plupart du temps, à l'obtention de faibles masses molaires. Pour cette raison, il est donc primordial d'utiliser des monomères purs et stables. Ces critères déterminent, en général, l'utilisation de l'une ou l'autre de ces réactions. En effet, pour la réaction de Suzuki, un monomère contenant deux fonctionnalités ester boronique est couplé avec un monomère bromé, tandis que pour la réaction de Stille, c'est un monomère contenant deux fonctionnalités stannyle qui réagit avec le monomère dibromé. Les conditions de réaction sont très semblables pour les deux types de réaction. Normalement, l'obtention d'un monomère dibromé est assez simple et ces monomères sont stables dans le temps. Par contre, pour ce qui est des composés diester boronique pour la Suzuki et stannyle pour la Stille, ces monomères ne sont pas toujours obtenus très aisément puisqu'ils nécessitent souvent plusieurs étapes de synthèse et les fréquents problèmes de stabilité de ces composés viennent affecter l'efficacité des polymérisations. De plus, les composés pour les réactions de Stille sont des organoétains

très toxiques pour l'environnement. Lors de la réaction des sous-produits d'étain, des composés tout aussi toxiques sont dégagés.

Alors, depuis quelques années, une nouvelle méthode de polymérisation prend de l'ampleur dans le domaine des polymères π -conjugués. Cette nouvelle méthode est plus économique, plus environnementale et permet des chemins synthétiques plus efficaces rendant ainsi cette méthode très intéressante pour la production à bas prix de polymères π -conjugués. Cette réaction, la polymérisation d'hétéroarylation directe (DHAP)³⁹(figure 6), permet la formation d'un lien carbone-carbone entre un simple hétéroarène et un aryle halogéné. Cette polymérisation ne nécessite donc aucun dérivé organométallique ce qui réduit le nombre d'étapes synthétiques et les coûts associés à la fabrication du polymère. Par ailleurs, l'hétéroarylation directe permet d'élaborer de nouveaux polymères qui étaient auparavant inimaginables à synthétiser puisque les composés diétain ou diester boronique de certains monomères sont tout simplement impossibles à faire. Par conséquent, en s'affranchissant de ces composés, cette nouvelle polymérisation permet d'imaginer de nouvelles combinaisons de monomères pour la synthèse de nouveaux copolymères alternés. De plus, comparativement à la Stille, la DHAP ne libère aucun sous-produit toxique néfaste à l'environnement. Bien que la DHAP comporte plusieurs avantages, c'est une réaction qui peut cependant être un peu difficile à contrôler en présence de plusieurs liens C-H aromatiques. Ces liens peuvent mener à la synthèse de polymères branchés ou même réticulés. Une optimisation minutieuse des conditions de réaction est alors nécessaire afin d'éviter ces réactions. Ce sujet sera abordé plus en détail au chapitre 5.

Toutes les méthodes de polymérisations pour la nouvelle génération de polymères donneur-accepteur sont des polycondensations (Stille, Suzuki, DHAP) pouvant mener à des masses molaires moyennes en nombre jusqu'à 100 kg/mol dans les meilleurs cas avec un indice de polydispersité d'à peu près 2 selon l'équation de Carothers³⁸.

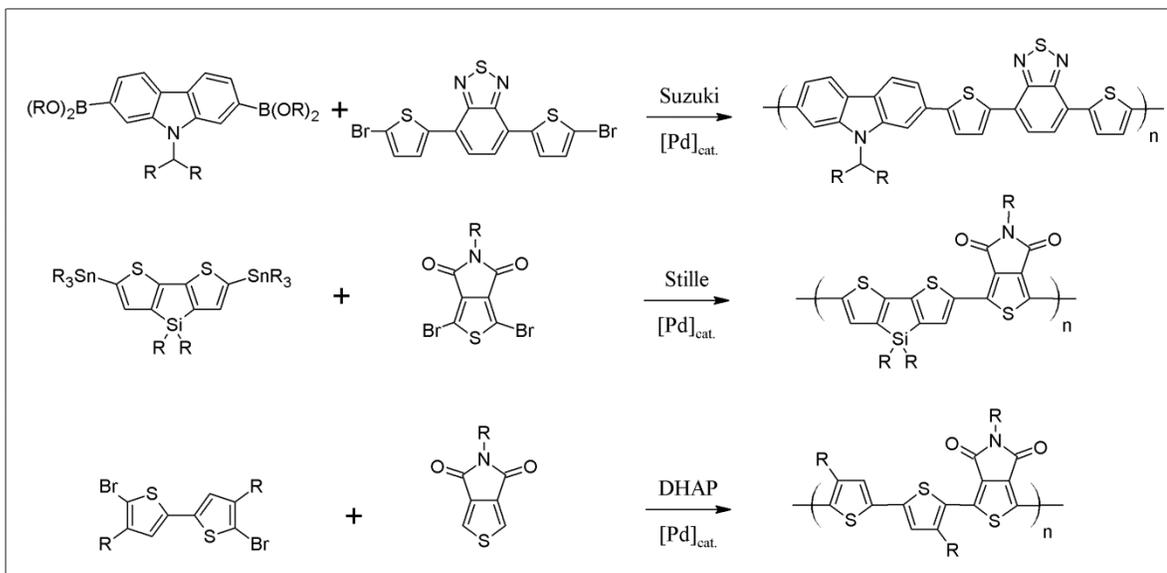


Figure 6 : Méthodes de synthèse des polymères de type donneur-accepteur

1.1.4 Application des polymères π -conjugués

Depuis la découverte du dopage du polyacétylène par Heeger, MacDiarmid et Shirakawa en 1977, les polymères π -conjugués ont été intensivement étudiés pour des applications en microélectronique. Tous les outils synthétiques développés subséquentment ont permis aux chimistes et aux ingénieurs de synthétiser un très grand nombre de polymères semi-conducteurs pouvant être utilisés dans divers dispositifs électroniques comme les diodes électroluminescentes⁴⁰⁻⁴², les transistors à effet de champ^{43,44}, les cellules solaires^{19,45} et une liste toujours grandissante de nouvelles applications. Par exemple, des polymères π -conjugués hydrosolubles et luminescents peuvent être utilisés pour la détection rapide, spécifique et très sensible d'ADN, d'ARN et de protéines non marquées⁴⁶⁻⁵⁰. Ce jeune domaine des capteurs chimiques et biologiques basés sur les polymères π -conjugués est en constante expansion, mais ne fera pas l'objet de discussions supplémentaires dans cette thèse. Les travaux de cette étude s'intéressent principalement à la synthèse de nouveaux polymères π -conjugués pour des applications en cellules photovoltaïques organiques.

1.2 Les cellules photovoltaïques organiques

L'énergie solaire représente une solution très attrayante pour combler les besoins de la société en termes d'énergie verte et renouvelable tout en préservant l'environnement. Par exemple, il est bien connu que le soleil fournit en une heure sur toute la surface de la planète ce que l'humanité consomme en énergie durant une année complète⁵¹. Par contre, le développement à grande échelle de la technologie solaire est limité par les coûts relativement élevés de production et d'installation des panneaux solaires en comparaison de leur efficacité actuelle. Plusieurs études suggèrent qu'il faudrait diminuer les coûts d'un panneau solaire d'un facteur 5 à 10 afin d'être compétitif avec les autres sources énergétiques bien connues comme l'hydroélectricité, le nucléaire, l'éolien et les énergies fossiles. À cet effet, les polymères π -conjugués électroactifs et photoactifs sont considérés comme étant des candidats très prometteurs pour permettre la diminution des coûts de production de l'énergie solaire. Ces polymères peuvent être solubilisés avec des solvants organiques communs pour ensuite être mis en œuvre en utilisant des techniques telles que l'impression à jet d'encre, l'enduction centrifuge ou l'impression à grande échelle en continu, des techniques déjà largement utilisés avec les matériaux thermoplastiques et la fabrication de divers dispositifs. Dans les prochaines sections, le domaine des cellules photovoltaïques à base de polymères π -conjugués sera exploré plus en détail en abordant des sujets comme l'architecture et le fonctionnement de ces dispositifs, les caractéristiques requises pour les matériaux, les avancées du domaine dans la littérature et les technologies solaires compétitrices.

1.2.1 Comparaison des différentes technologies

Le début des recherches sur l'exploitation de l'énergie solaire ne date pas d'hier. À ce jour, il existe plusieurs technologies pour extraire l'énergie du soleil. Le National Renewable Energy Laboratory (NREL), aux États-Unis, garde à jour une liste exhaustive des résultats obtenus par ces différentes technologies. Pour bien cerner la réalité des polymères π -conjugués dans le monde du photovoltaïque, il est nécessaire de faire un survol du domaine.

À la figure 7, il est possible d'observer la progression au cours des années des différentes technologies photovoltaïques. En mauve, on retrouve les technologies les plus efficaces. Ces technologies photovoltaïques sont à base de silicium, de germanium, de silicium dopé au germanium et d'arséniure de gallium. Ces matériaux atteignent des efficacités de conversion énergétique (ECE) impressionnantes de l'ordre de 45 %⁵². Malgré qu'ils soient très efficaces, ces dispositifs sont extrêmement coûteux à produire, ce qui explique que ces dispositifs ne soient utilisés que dans les domaines de haute technologie comme le domaine spatial. Les courbes en bleu représentent des dispositifs faits à partir de silicium cristallin. Bien que les performances, autour de 25 %⁵², soient très bonnes, ces dispositifs sont aussi très coûteux à produire et sont, la plupart du temps, utilisés dans les domaines de pointe. Par la suite, il y a les technologies représentées par les courbes vertes que l'on nomme les technologies de couches minces. À quelques exceptions près, ces dispositifs sont faits d'alliages de métaux, de tellure de cadmium, de silicium amorphe et de silicium polycristallin. Ces technologies atteignent des efficacités de conversion énergétique de l'ordre de 20 %. Contrairement aux technologies présentées auparavant, celle-ci est beaucoup plus utilisée dans les applications de la vie courante. En effet, les piles solaires que contiennent les petits dispositifs électroniques sont ordinairement faites de silicium amorphe. De plus, des panneaux solaires commerciaux domestiques et industriels de silicium amorphe sont sur le marché. Les dispositifs à base de tellure de cadmium commencent aussi à être utilisés à grande échelle ici même au Canada où une ferme solaire à Sarnia en Ontario a été installée⁵³.

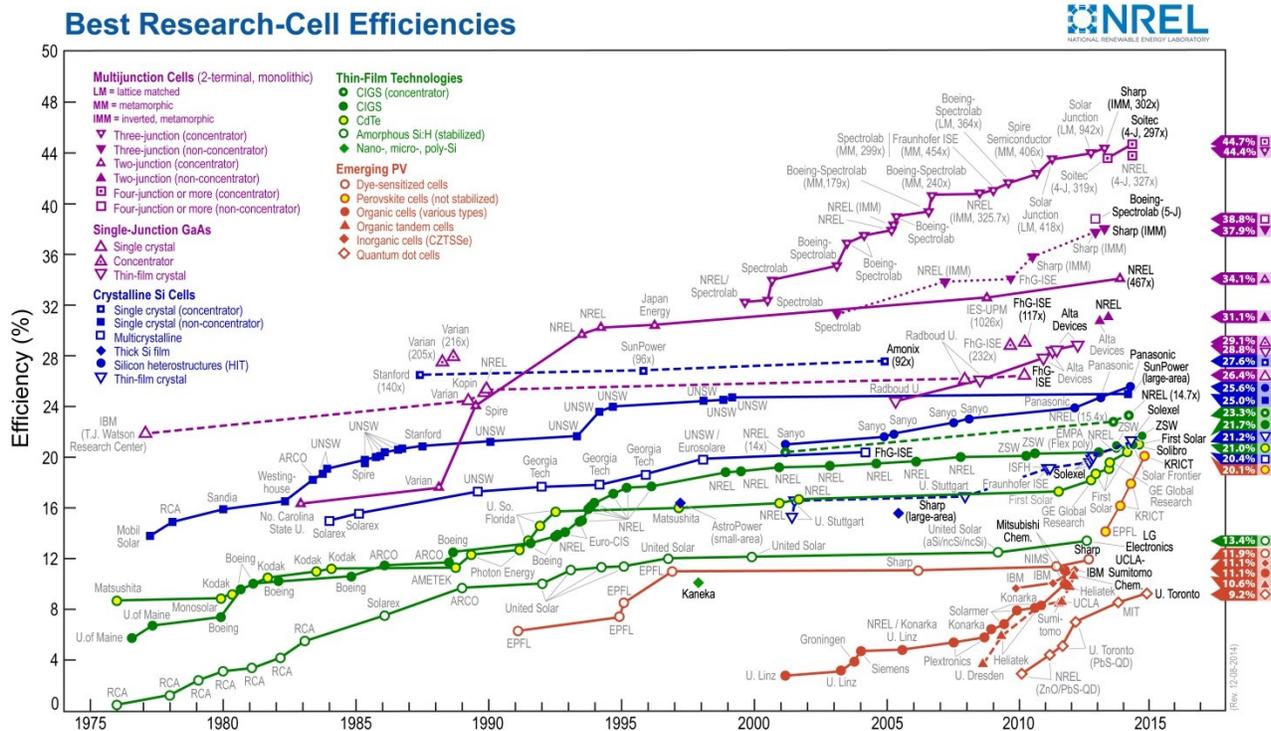


Figure 7 : Technologies photovoltaïques existantes⁵⁴

Les technologies discutées précédemment ont principalement pris naissance au cours des années 1975-1985. Il existe aussi les technologies qualifiées d'émergentes qui datent du début des années 1990 et 2000 (courbes orange). Parmi ces technologies émergentes, on retrouve les cellules à pigments photosensibles avec des ECEs autour de 12 %⁵⁵⁻⁵⁸, les points quantiques avec des ECEs autour de 9 %⁵⁹⁻⁶¹ et tout récemment, les perovskites avec des ECEs atteignant maintenant 20 %⁶²⁻⁶⁸. Dans le cas des cellules à pigments photosensibles, les efficacités sont excellentes lorsque les dispositifs utilisent des électrolytes liquides. Par contre, la fuite de l'électrolyte dans ce type de dispositif diminue grandement leur temps de vie les rendant du même coup moins intéressants pour des applications commerciales⁶⁹. Ce problème a tenté d'être corrigé en utilisant des électrolytes solides pour éviter les fuites, mais les ECEs obtenus sont plus faibles⁷⁰. Pour ce qui est des points quantiques, les efficacités sont à la hausse dans les dernières années, mais, généralement, des métaux toxiques comme le plomb, le cadmium et le sélénium entrent dans la composition de points quantiques les rendant ainsi moins attrayants pour l'industrie⁶¹. La plus récente de ces technologies, les perovskites, a démontré d'excellents

ECEs, mais, jusqu'à maintenant, tous les perovskites utilisées ayant de hautes performances contiennent du plomb et semblent aussi instable en présence d'humidité ce qui est encore une fois moins attrayant pour l'industrie⁷¹.

Finalement, les cellules photovoltaïques organiques, plus particulièrement les cellules à base de polymères π -conjugués ont attiré beaucoup d'intérêt. Leurs performances sont encore assez modestes, aux alentours de 10-11%^{19,72}, mais certains avantages les font se démarquer de leurs concurrents. En effet, ces polymères peuvent être solubilisés par des solvants organiques puis mis en œuvre à très grande échelle, rapidement et à faibles coûts^{73,74}. De plus, comparativement aux autres technologies, ces polymères peuvent être imprimés sur des substrats flexibles ouvrant ainsi la porte à une plus vaste gamme d'applications⁷⁵⁻⁷⁷. Les modèles les plus optimistes prédisent que cette technologie pourra atteindre des taux de conversion énergétique de l'ordre de 15 %⁷⁸. Bien que cette valeur soit inférieure à celle de certaines technologies, elle est tout de même satisfaisante puisque les applications visées par les cellules photovoltaïques à base de polymères organiques sont des applications d'appoint à faible demande énergétique comme de petits panneaux solaires flexibles alimentant un appareil électronique ou des cellules photovoltaïques semi-transparentes faisant office de fenêtres. En raison de tous ces avantages, la recherche sur les polymères π -conjugués est en constante évolution et de nombreux groupes travaillent à la synthèse de nouveaux polymères dans le but d'obtenir de meilleures performances^{45,79-84}.

1.2.2 Composition des cellules photovoltaïques organiques

Différents genres d'architectures ont été utilisés pour la fabrication des dispositifs photovoltaïques organiques. L'architecture la plus commune est la jonction hétérogène qui est le mélange d'un semi-conducteur polymère de type p avec un dérivé de fullerène de type n (figure 8)⁸⁵. Tout d'abord, le verre est communément employé comme substrat bien que des plastiques puissent aussi être utilisés pour obtenir des dispositifs flexibles. Ensuite, une couche semi-transparente d'oxydes d'indium et d'étain (ITO) agissant comme anode est déposée sur le substrat. Après la déposition de l'anode, le PEDOT:PSS⁸⁶, un polymère conducteur et semi-transparent, est déposé par enduction centrifuge à partir d'une solution

aqueuse sur le dessus de l'électrode d'ITO. Cette couche de PEDOT:PSS permet d'améliorer le transport des trous d'électrons, de bloquer les électrons et d'améliorer le contact entre l'électrode d'ITO et la couche active organique à jonction hétérogène⁸⁶. Par la suite, la couche active à jonction hétérogène est déposée par enduction centrifuge à partir d'une solution organique du donneur (polymère semi-conducteur de type p) et de l'accepteur (semi-conducteur de type n) sur la couche de PEDOT. Ce mélange hétérogène de la couche active permet d'avoir une plus grande surface de contact entre le donneur et l'accepteur ce qui facilite les transferts de charge entre les phases. Généralement, le donneur est un polymère π -conjugué de type p alors que l'accepteur est un dérivé de fullerène pouvant être mis en solution comme le [6,6]-C₆₁-phenyl-butyric acid methyl ester (PCBM) ou l'unité analogue C₇₁. Ces fullerènes sont bien connus pour le transport efficace de porteurs de charges négatives^{87,88}. Finalement, une couche métallique réfléchissante agissant comme cathode est déposée par évaporation sur le dessus du dispositif.

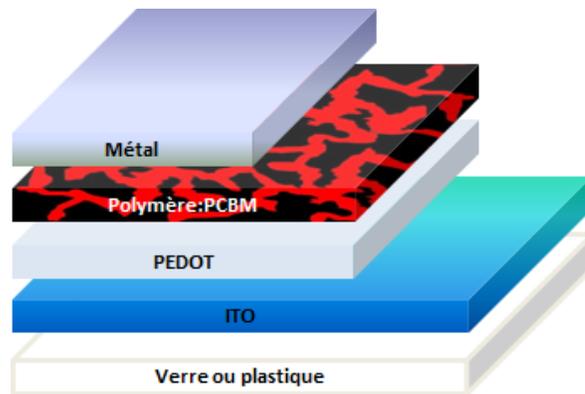


Figure 8 : Architecture standard d'une cellule solaire organique

1.2.3 Mécanisme des cellules photovoltaïques organiques

Comme il est schématisé à la figure 9, après illumination, la couche active semi-conductrice à jonction hétérogène absorbe des photons menant ainsi à la formation d'excitons (étape 1). Ces excitons peuvent provenir de l'excitation d'un électron de la HOMO du polymère à sa LUMO créant ainsi une paire liée électron-trou (étape 2). Ces excitons peuvent ensuite migrer sur une distance d'environ 10-20 nm dans la phase polymère, selon leur durée de vie et leur mobilité, pour atteindre la phase de l'accepteur. La

jonction hétérogène est particulièrement utile pour cette raison. À la frontière entre la phase polymère et la phase de l'accepteur, l'électron dans la LUMO du polymère est transféré à la LUMO de l'accepteur (étape 3). Après ce transfert d'électron photo-induit, le porteur de charge positive ainsi que l'électron, qui ne sont plus tenu ensemble par une interaction Coulombique, voyagent au travers de leur phase percolé respective jusqu'à leur électrode respective (étape 4)⁸⁹. Il est important de mentionner qu'un mécanisme similaire est observé lorsque la lumière est absorbée par le dérivé de fullerène ou tout autre semi-conducteur de type n. La seule différence se situe sur le plan du transfert d'électron qui implique les HOMO des semi-conducteurs plutôt que leurs LUMO. Il est surprenant de constater que malgré la relative complexité de tous ces mécanismes, des efficacités quantiques internes de près de 100 % ont été observées⁹⁰ ce qui signifie que tous les excitons formés à la suite de l'absorption d'un photon ont été séparés en porteurs de charge qui ont par la suite été tous recueillis aux électrodes.

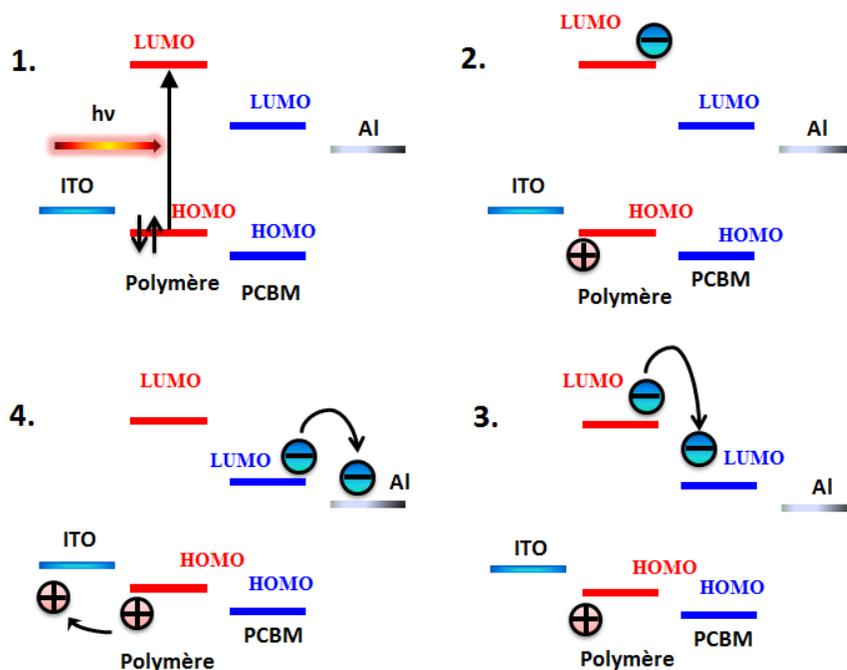
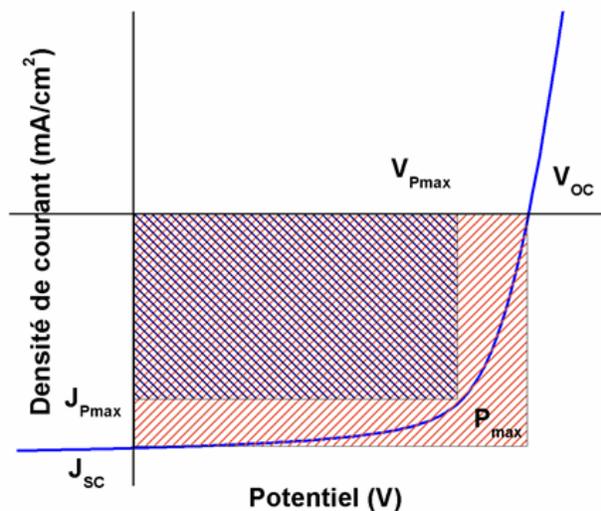


Figure 9 : Mécanisme d'une cellule photovoltaïque organique

1.2.4 Caractérisation des cellules photovoltaïques

Une fois les dispositifs fabriqués, il faut les caractériser pour en évaluer l'efficacité de conversion énergétique (ECE). Pour ce faire, les électrodes sont connectées à un multimètre et un simulateur solaire, AM1.5G, est utilisé pour éclairer la cellule avec une intensité de 1000 W/m^2 . Ce simulateur solaire, AM1.5G, correspond à la lumière qui atteint la surface de la Terre par une journée ensoleillée sans nuages lorsqu'il forme un angle de 48.2° avec le zénith pour que la lumière traverse une fois et demie l'épaisseur de l'atmosphère terrestre. Ensuite, un balayage en potentiel est effectué et, après le traitement des données, une courbe typique de la densité de courant en fonction du potentiel est obtenue (figure 10).



$$ECE = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{FF \cdot J_{sc} \cdot V_{oc}}{P_{in}}$$

$$FF = \frac{J_{pmax} \cdot V_{pmax}}{J_{sc} \cdot V_{oc}}$$

Figure 10 : Courbe J - V typique et méthode de calcul de l'ECE

À partir de cette courbe, il est possible d'extraire les paramètres principaux d'une cellule photovoltaïque⁸⁵. Le J_{sc} est la densité de courant obtenue lorsqu'il n'y a aucun potentiel d'appliqué à la pile solaire. C'est donc le courant normal de fonctionnement de la cellule. Par la suite, V_{oc} , le potentiel à circuit ouvert, est le potentiel obtenu lorsque la densité de courant est nulle. Le V_{oc} correspond au potentiel de la cellule solaire. Théoriquement, le V_{oc} est sensé correspondre à la différence énergétique entre l'orbitale LUMO de l'accepteur et l'orbitale HOMO du polymère. Par contre, dans le monde réel, le V_{oc} est toujours plus faible que cette différence. Cela est dû à différentes pertes liées à des phénomènes physiques au sein du dispositif. Cette différence entre les V_{oc} est caractérisée par un terme

que l'on nomme perte d'énergie du photon ($E_g - eV_{oc}$). Généralement, pour les meilleurs dispositifs, cette perte d'énergie du photon se situe aux alentours de $0,6V^{91}$.

Toujours avec l'aide de la courbe $J-V$, il est possible de déterminer le dernier paramètre nécessaire au calcul du ECE. Le facteur de forme (FF) est le ratio entre le rectangle rouge et le rectangle bleu à la figure 18. Le FF est en quelque sorte un indicateur de la qualité du dispositif versus un dispositif qui serait parfait. Il peut être relié à la morphologie de la couche active, à la mobilité de charge du polymère et de l'accepteur ainsi qu'aux différentes résistances dans le dispositif photovoltaïque. Ainsi, à l'aide du J_{sc} , du V_{oc} et du FF, il est possible de calculer l'efficacité de conversion énergétique du dispositif. Par contre, il peut y avoir un certain facteur d'erreur sur le J_{sc} lorsqu'il est mesuré à partir de la courbe $J-V$. En effet, si le simulateur solaire est mal ajusté et que l'intensité n'est pas à 1000 W/m^2 , les valeurs de J_{sc} peuvent être faussées. De plus, le spectre d'émission de la lampe utilisée est différent du spectre d'émission solaire. Alors, tout dépendant du spectre d'absorption de la couche active, des fluctuations de courant peuvent être observées. Pour ces raisons, il est nécessaire de mesurer la valeur du J_{sc} de façon plus précise.

Pour ce faire, le courant se doit d'être déterminé par la mesure de l'efficacité quantique externe (EQE) du dispositif⁹². L'EQE est le rapport entre le nombre de charges collectées aux électrodes et le nombre de photons incidents à la couche à une longueur d'onde précise. En faisant un balayage des longueurs d'onde, une courbe EQE est obtenue (figure 11).

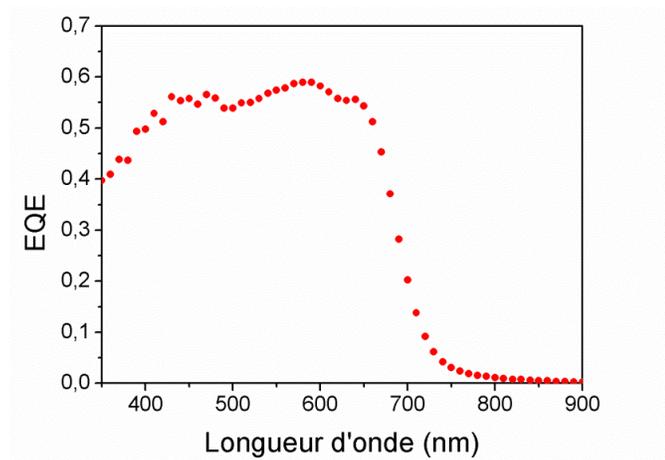


Figure 11 : Courbe EQE typique

À partir de cette courbe, il est possible de déterminer précisément la valeur du J_{sc} . En utilisant l'aire sous la courbe EQE et en utilisant une calibration faite à partir d'une cellule solaire au silicium certifiée, la valeur précise du J_{sc} est ainsi déterminée et utilisée dans l'équation pour le calcul de l'ECE.

1.2.5 Propriétés requises des polymères π -conjugués

Alors que la fabrication et le mécanisme de fonctionnement d'une cellule solaire organique semblent assez simples, trouver le polymère π -conjugué parfait reste toutefois un énorme défi. En effet, les polymères π -conjugués ne sont pas tous de bons candidats pour être utilisés en cellules solaires⁹³. En plus de devoir obtenir la bonne morphologie lors du dépôt de la couche active, les polymères doivent posséder certaines propriétés cruciales (figure 12). Tout d'abord, le polymère doit être stable à l'air. Conséquemment, il doit posséder une HOMO sous -5,2 eV, valeur correspondante au seuil d'oxydation de l'air⁹⁴. De plus, comme il a été mentionné à la sous-section précédente, il doit y avoir un transfert d'électron entre la LUMO du polymère et la LUMO de l'accepteur. Pour que ce transfert soit possible, il doit y avoir une différence énergétique d'environ 0,3 eV entre les deux orbitales LUMO⁹⁵. Le même principe s'applique aussi si le transfert s'effectue au niveau des orbitales HOMO. En plus, il est préférable que le polymère ait une orbitale HOMO la plus basse possible, en considérant la différence d'énergie entre les LUMO et les valeurs de largeur de bande interdite optimales, pour maximiser le potentiel à circuit ouvert (V_{oc}) du dispositif photovoltaïque qui est principalement défini comme la différence entre la LUMO de l'accepteur et la HOMO du donneur polymère^{85,96}. De plus, puisque le polymère est le principal absorbeur de lumière lorsqu'il est mélangé au dérivé de fullerène, il est alors nécessaire que le polymère absorbe le plus de lumière possible. Ainsi, des largeurs de bande interdite entre 1,2 et 1,9 eV sont désirées puisqu'elles correspondent à l'intensité maximale d'émission du spectre et permettent le meilleur compromis entre le photocourant et le photovoltage⁹⁷.

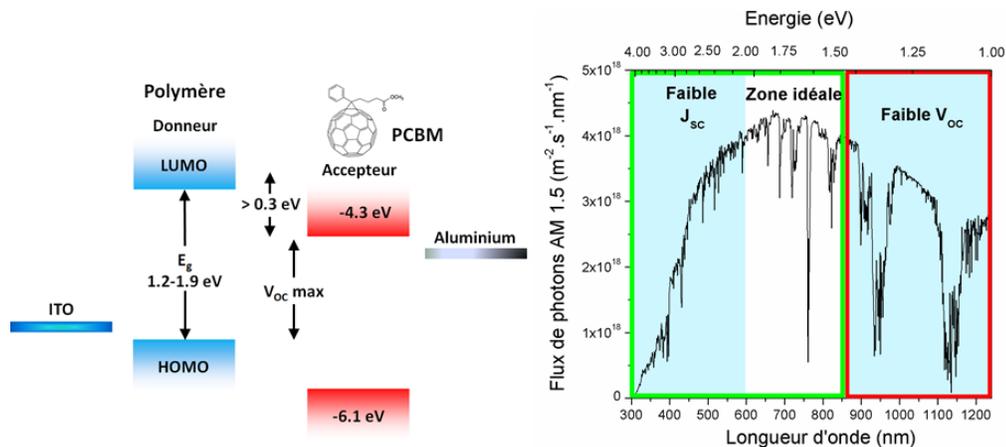


Figure 12 : Propriétés requises des polymères et spectre du flux de photon du soleil

1.2.6 Prédictions des caractéristiques des polymères

Bien qu'il est plutôt ardu d'obtenir les propriétés voulues lors de la synthèse des polymères, il existe tout de même des outils pour prédire ou estimer les caractéristiques optiques, électroniques et photovoltaïques des polymères. De cette façon, il est possible d'orienter plus efficacement les efforts de synthèse. Tout d'abord, pour estimer les propriétés optiques et électroniques, le moyen le plus simple reste la comparaison avec des polymères existant dans la littérature. En effet, en comparant avec des polymères ayant une structure semblable et en connaissant les effets des changements apportés soit sur l'unité riche en électrons ou l'unité pauvre en électrons, il est possible d'avoir une idée assez précise des propriétés finales du polymère.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est aussi un outil assez puissant pour prédire les propriétés optiques et électroniques des polymères⁹⁸⁻¹⁰⁰. Dans le cas de la comparaison avec la littérature, au bout de la ligne, il faut quand même synthétiser le polymère pour confirmer nos hypothèses. Pour ce qui est de la DFT, il est possible de simuler les caractéristiques d'une très grande quantité de polymères pouvant ainsi développer des tendances et permettre d'émettre des prédictions assez fiables. De cette façon, il est possible d'avoir rapidement une idée sur les propriétés de plusieurs polymères sans avoir à les synthétiser.

Puisque le but est de développer des polymères qui seront utilisés en cellules photovoltaïques, des modèles ont aussi été développés pour prédire les taux de conversion énergétique des polymères dans un dispositif photovoltaïque à partir de leurs propriétés optiques et électroniques. Le plus connu, le modèle de Scharber¹⁰¹ (figure 13), prédit les performances photovoltaïques en utilisant la largeur de bande interdite optique et le niveau énergétique de l'orbital LUMO des polymères.

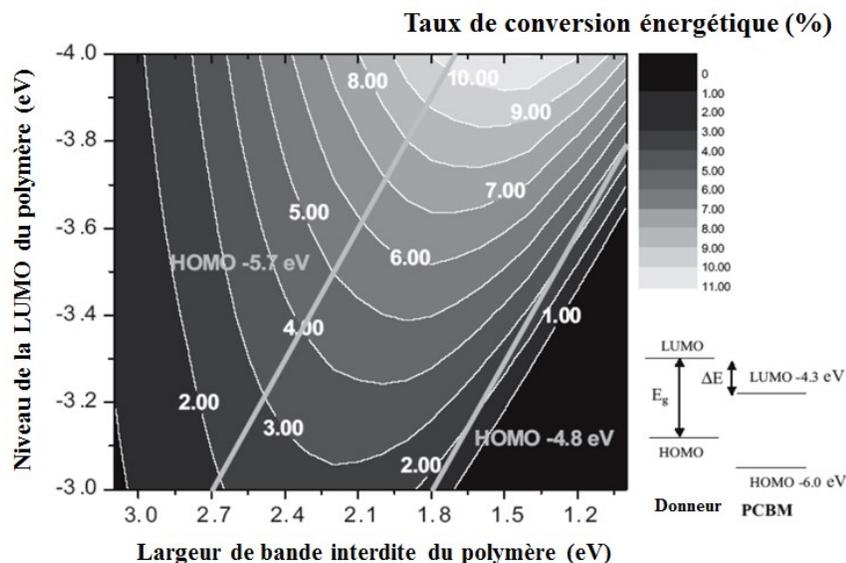


Figure 13 : Diagramme de Scharber

Par contre, ceci reste un modèle. Si les polymères ne rencontrent pas les approximations faites par le modèle comme un facteur de forme (FF) de 65 % et une bonne mobilité de charges, les prédictions ne correspondront pas avec l'expérimentale. En connaissant les propriétés requises et en utilisant les outils de prédictions, des centaines de polymères π -conjugués ont été synthétisés à ce jour⁹³.

1.2.7 Survol de la littérature

Parmi tous les polymères π -conjugués synthétisés à ce jour, plusieurs ont atteint des taux de conversion énergétique très intéressants. Les premiers polymères ayant attiré l'attention appartiennent aux familles des polythiophènes¹⁰²⁻¹¹², des polyfluorènes^{13,113-125}, des polycarbazoles^{90,126-139} et des polydibenzosiloles^{140,141}. Encore aujourd'hui, certains polymères de ces familles sont toujours dans les meneurs mondiaux dans le domaine des ECEs comme le P3HT¹¹¹ et le PCDTBT¹³⁸ (figure 12). Plus les années passent, plus de nouvelles familles de polymères apparaissent dans la littérature. Plus récemment, les polybenzodithiophènes^{84,142-158} (BDT), les polysilacyclopentadithiophènes¹⁵⁹⁻¹⁶², les polygermacyclopentadithiophènes^{163,164}, les benzothiadiazoles^{72,90,131,165-173}, les thiénoypyrrlediones^{82,155,160,174-178} (TPD), les thiénothiophènes^{157,158} ainsi que les dicétopyrrolopyrroles^{149,179-183} (DPP) font tous partie de familles qui ont connu beaucoup de succès au cours des dernières années. À la figure 14, on retrouve quelques-uns des meilleurs polymères dans la littérature actuelle.

Le tableau 1 rassemble les différentes caractéristiques optiques et photovoltaïques des polymères imagés à la figure 14. Ce tableau permet de tirer quelques observations. Premièrement, les largeurs de bande interdite optiques se situent entre 1,38 et 1,90 eV pour tous les polymères ce qui correspond bien aux valeurs de la largeur de bande interdite suggérées théoriquement entre 1,2 et 1,9 eV, comme discuté précédemment. De plus, on remarque que les caractéristiques photovoltaïques de ces polymères sont élevées : $V_{oc} > 0,80$ V, $J_{sc} > 10$ mA/cm² et $FF > 0,65$. L'obtention de valeurs élevées de ces paramètres est primordiale à l'obtention de bons ECEs (figure 10). De plus, le terme $E_g - eV_{oc}$, la perte d'énergie du photon, permet d'évaluer sous un autre angle l'efficacité du dispositif. Plus cette valeur est faible, 0,6 – 0,8 eV, meilleurs sont les ECEs obtenus.

Jusqu'à maintenant, la meilleure cellule solaire est celle obtenue avec le PffBT4T-2OD à 10,8 %⁷². De plus en plus, les performances des polymères se rapprochent et dépassent la barrière du 10 % lorsqu'ils sont utilisés en simple jonction. Par contre, pour commencer à penser à l'application industrielle, l'ECE n'est pas le seul critère à respecter. Les cellules photovoltaïques doivent aussi être stables dans le temps pour offrir de bonnes performances

à long terme. Malheureusement, il y a actuellement très peu d'études de stabilité effectuées sur les polymères hautement performants.

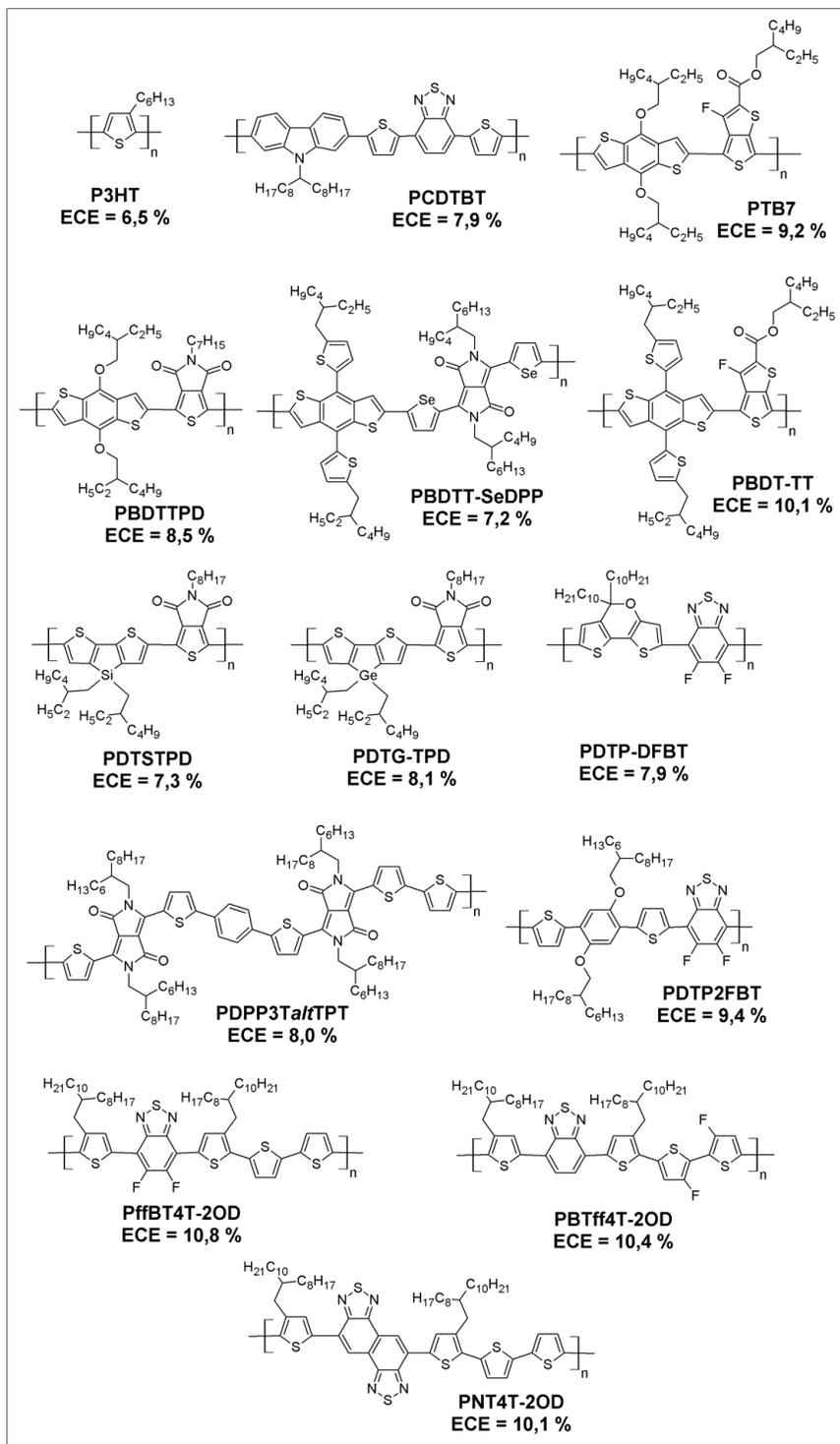


Figure 14 : Polymères performants en cellules photovoltaïques organiques

C'est notamment pour cette raison qu'actuellement il y a seulement trois polymères que l'on dit de référence. Le P3HT, le PCDTBT et le PTB7 sont des polymères dont l'efficacité a été prouvée par de multiples groupes de recherche à travers le monde. De plus, ces polymères ont fait l'objet d'études spectroscopiques et de stabilité très poussées atteignant jusqu'à dix années de stabilité acceptable^{184,185}. Étant donné qu'ils sont disponibles commercialement et d'ores et déjà étudiés pour des productions à grande échelle, ces polymères sont sans aucun doute les plus étudiés dans le domaine du photovoltaïque organique¹³⁹.

Tableau 1 : Propriétés photovoltaïques des polymères les plus performants

| Polymère | E_g^{opt} eV | V_{oc} V | FF | J_{sc} mA/cm ² | ECE % | $E_g - eV_{oc}$ eV | Références Groupes |
|--------------|-------------------|---------------|------|--------------------------------|----------|-----------------------|--------------------------------|
| P3HT | 1,90 | 0,84 | 0,73 | 10,6 | 6,5 | 1,06 | Yongfang Li ¹¹¹ |
| PCDTBT | 1,88 | 0,90 | 0,63 | 14,0 | 7,9 | 0,98 | Alan Heeger ¹³⁸ |
| PTB7 | 1,63 | 0,75 | 0,70 | 17,5 | 9,2 | 0,88 | Yong Cao ¹⁵⁷ |
| PBDTTPD | 1,80 | 0,97 | 0,70 | 12,6 | 8,5 | 0,83 | Pierre Beaujuge ¹⁵⁵ |
| PBDTT-SeDPP | 1,38 | 0,69 | 0,62 | 16,8 | 7,2 | 0,69 | Yang Yang ¹⁴⁹ |
| PBDT-TT | 1,58 | 0,80 | 0,72 | 16,2 | 10,1 | 0,78 | J-X Tang ^{158,186} |
| PDTSTPS | 1,73 | 0,88 | 0,68 | 12,2 | 7,3 | 0,85 | Ye Tao ¹⁶⁰ |
| PDTG-TPD | 1,67 | 0,86 | 0,67 | 14,0 | 8,1 | 0,81 | John Reynolds ¹⁶⁴ |
| PDTP-DFBT | 1,38 | 0,68 | 0,65 | 17,8 | 7,9 | 0,70 | Yang Yang ¹⁸⁷ |
| PDPP3TaltTPT | 1,43 | 0,75 | 0,67 | 15,9 | 8,0 | 0,68 | Rene Janssen ¹⁸⁰ |
| PDTP2FBT | 1,76 | 0,79 | 0,73 | 16,3 | 9,4 | 0,97 | H.Y. Woo ¹⁸⁸ |
| PffBT4T-2OD | 1,65 | 0,77 | 0,75 | 18,8 | 10,8 | 0,88 | Yuhang Liu ⁷² |
| PBTff4T-2OD | 1,63 | 0,77 | 0,74 | 18,2 | 10,4 | 0,86 | Yuhang Liu ⁷² |
| PNT4T-2OD | 1,53 | 0,76 | 0,68 | 19,8 | 10,1 | 0,85 | Yuhang Liu ⁷² |

1.3 Ingénierie des cellules photovoltaïques organiques

Une fois qu'un polymère est identifié comme un bon candidat pour être utilisé en pile solaire, un intense processus d'ingénierie s'enclenche où une vaste gamme d'optimisation, autant du côté de la conception du dispositif que de la conception de la couche active, est disponible. Une fois ces dispositifs fabriqués, leurs performances doivent être évaluées. Ces concepts seront tous introduits dans la présente section.

1.3.1 Configuration des dispositifs

Comme il en a déjà été discuté à la section 1.2.2, les composantes principales d'une cellule photovoltaïque organique sont les deux électrodes ainsi que la couche active. En plus de ces composantes, des intercouches sont souvent utilisées. Ces couches peuvent être de différentes natures : des oxydes de métaux, des métaux, des sels métalliques, des polymères ou même de petites molécules organiques. Ces couches possèdent aussi plusieurs utilités. Elles peuvent modifier la fonction de travail des électrodes, aider ou bloquer le transport des différents porteurs de charge et améliorer les différentes surfaces de contact. Suivant le choix et l'assemblage des intercouches et des composantes principales, plusieurs sortes de configurations peuvent être obtenues. Par la suite, pour chaque configuration, plusieurs types de cellules peuvent être fabriquées : des simples couches, des multicouches ou des semi-transparentes (Figure 15).

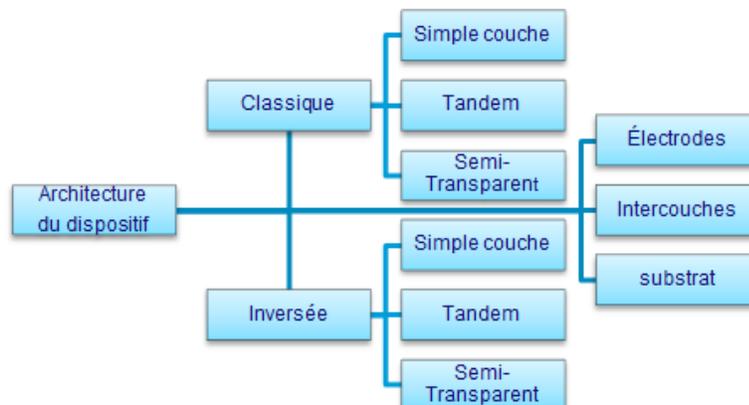


Figure 15 : Schéma de l'optimisation du dispositif photovoltaïque organique

La configuration dite classique est la plus utilisée (figure 16). Dans cette configuration, l'ITO agit comme l'électrode collectrice de trous d'électrons. Une couche favorisant le transport des trous d'électrons est généralement utilisée entre l'ITO et la couche active. Habituellement, un polymère, le poly(4,4-éthylènedioxythiophène) :poly(styrènesulfonate) (PEDOT :PSS) est le matériel utilisé ayant pour but d'uniformiser la surface très rugueuse de l'ITO puisque l'épaisseur de la couche active est de l'ordre de 100nm. De plus, la couche de PEDOT :PSS permet d'ajuster la fonction de travail de l'électrode permettant ainsi d'augmenter la collecte des trous d'électrons et de maximiser le potentiel à circuit ouvert (V_{oc}).⁸⁶ Par la suite, une autre intercouche, habituellement mince d'environ 1 nm et constituée de fluorure de lithium (LiF) ou de calcium (Ca), est évaporée après la couche active suivie de l'évaporation d'une couche d'aluminium de 100 nm comme électrode collectrice d'électrons. La façon dont le LiF agit est toujours nébuleuse, mais, malgré tout, elle permet d'augmenter l'efficacité des dispositifs lorsqu'elle est combinée avec l'aluminium en augmentant le facteur de forme (FF) et le V_{oc} .¹⁸⁹

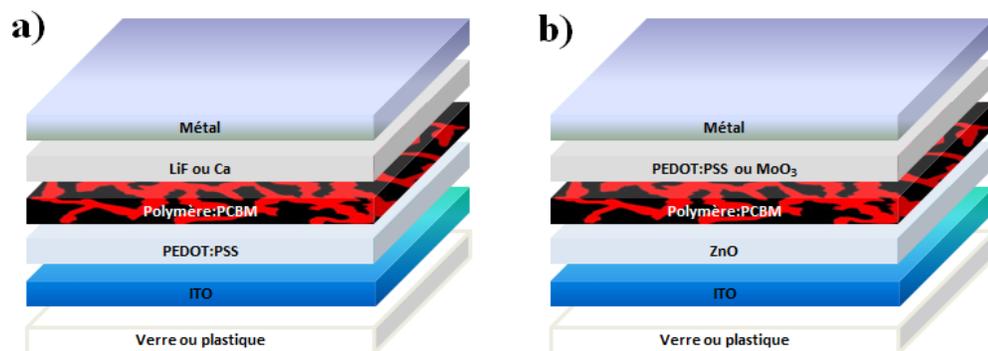


Figure 16 : Configuration a) classique b) inversée d'une pile solaire organique

Pour la configuration que l'on nomme inversée, la polarité du dispositif est inversée. Dans ce dispositif, les électrons vont à l'électrode semi-transparente d'ITO alors que les trous d'électrons vont à l'électrode métallique. Ce renversement est dû à l'utilisation d'une couche conductrice d'électrons par-dessus l'ITO et à l'utilisation d'une couche conductrice de trou d'électrons entre la couche active et l'électrode métallique résultant ainsi au changement de la fonction de travail des électrodes. Les matériaux généralement utilisés pour la couche conductrice d'électrons sont le ZnO ¹⁹⁰⁻¹⁹² et le TiO_2 ^{193,194}, alors que pour la

couche conductrice de trous d'électrons, plusieurs matériaux tels que le PEDOT :PSS, le NiO¹⁹⁵, le MoO₃¹⁹⁶ et le V₂O₅¹⁹⁷ sont couramment utilisés. La configuration inversée est connue pour être plus stable et résistante aux conditions ambiantes puisque la fonction de travail de l'électrode métallique est plus élevée¹⁹⁸. Par contre, le ZnO apporte quelques problèmes de reproductibilité. D'après la méthode de synthèse et de déposition du ZnO, différentes fonctions de travail peuvent être obtenues.

Avec chaque configuration, classique ou inversée, plusieurs types de dispositifs peuvent être fabriqués (Figure 15). Les cellules à simples couches sont celles illustrées à la figure 16. Ce sont les dispositifs les plus simples à fabriquer et ils ne contiennent qu'une seule couche active. Comme discuté à la section 1.2.6, des ECEs allant jusqu'à 10,8% ont été obtenus en utilisant ces dispositifs simples couches⁷². Pour augmenter l'efficacité de ces dispositifs, une maximisation de l'absorption de photons par l'addition d'une couche active supplémentaire est une avenue intéressante. Effectivement, le polymère utilisé dans une cellule à simple couche n'absorbe qu'une partie du spectre solaire. Donc, en combinant deux couches actives qui sont composées de polymères différents ayant une absorption complémentaire, il est possible de maximiser l'absorption de photons provenant du soleil. Un dispositif composé de deux couches actives est appelé un tandem. Dans une cellule tandem, le polymère de plus haute largeur de bande interdite correspond à la première couche active traversée par la lumière et absorbe les photons de haute énergie, alors que le polymère ayant une largeur de bande interdite plus faible composant la deuxième couche active absorbe les photons restants de plus basse énergie. Les deux couches actives sont superposées et séparées par une connexion intermédiaire menant donc à l'obtention d'une connexion en série⁸⁵. Avec cette connexion, les photocourants des sous-cellules doivent être semblables et les potentiels à circuit ouvert s'additionnent¹⁹⁹. La connexion intermédiaire doit être semi-transparente et doit être composée de deux matériaux. L'un d'eux est une couche conductrice d'électrons pour récupérer les électrons d'une des sous-cellules et l'autre est une couche conductrice de trous d'électrons pour récupérer les trous d'électrons provenant de l'autre sous-cellule. Dans la plupart des cas, ces matériaux sont le ZnO et le PEDOT :PSS. De plus, tout comme la cellule simple couche, le tandem peut avoir une configuration classique ou inversée (Figure 17).

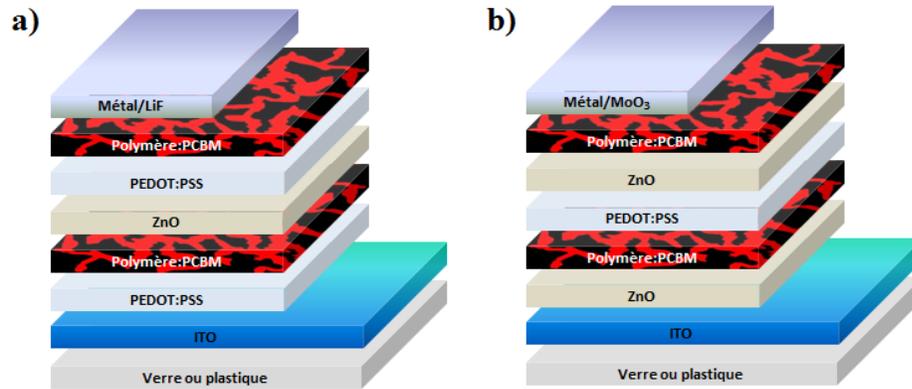


Figure 17 : Configuration a) classique b) inversée d'un tandem

Il est à noter que le même principe des tandems peut être appliqué à des dispositifs ayant plus de deux couches actives. En effet, dans les dernières années, d'excellents taux de conversion énergétique ont été atteints avec des dispositifs multicouches allant jusqu'à 10,8%^{149,187,200-202} pour des cellules en tandem et allant jusqu'à 11,8%^{181,203,204} dans le cas d'une cellule triple couche.

Le mécanisme de fonctionnement des cellules multicouche est sensiblement le même que pour les cellules monocouches (figure 9). La grande différence se situe au niveau du transfert des charges aux électrodes. Dans le cas d'une cellule tandem classique, les trous d'électrons fournis par la première couche active sont recueillis directement à l'électrode d'ITO alors que les électrons se retrouvent dans la couche connective également appelée électrode recombinante. Pour la deuxième couche active, les électrons sont recueillis par l'électrode métallique alors que les trous d'électrons se dirigent vers l'électrode recombinante. Donc, les charges opposées récoltées à l'électrode recombinante se recombinent et le photocourant fourni par le tandem provient des trous d'électrons récoltés à l'électrode d'ITO et des électrons récoltés à l'électrode métallique (figure 18). Il est important que le photocourant fourni par chacune des sous-cellules soit presque identique pour éviter un déséquilibre des charges dans l'électrode recombinante. Si les photocourants des sous-cellules ne sont pas identiques, le photocourant du tandem ne pourra théoriquement pas dépasser le photocourant le plus faible des deux sous-cellules.

Encore une fois, le même principe s'applique aux dispositifs ayant plus de deux couches actives.

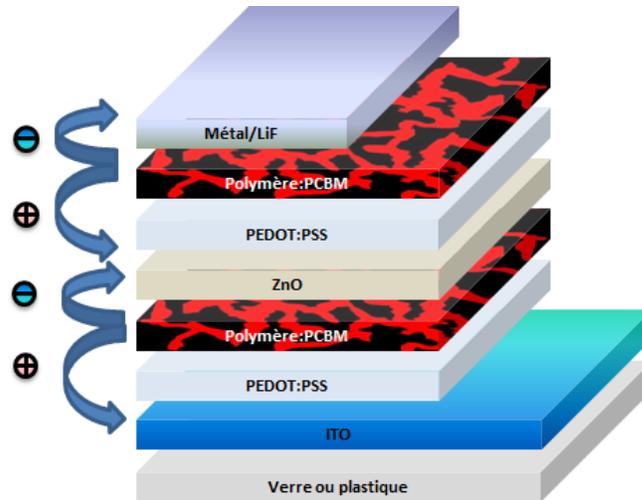


Figure 18 : Fonctionnement d'une cellule tandem

1.3.2 Fabrication de la couche active

Comme il en a déjà été question à la section 1.2.2, la couche active est un mélange hétérogène d'un donneur, le polymère, et d'un accepteur, généralement un dérivé de fullerène. Bien que la confection d'une telle couche soit très simple, pour obtenir de bonnes performances, il faut que sa morphologie soit optimale. En effet, en fonction des polymères, des domaines de polymères ou d'accepteurs plus ou moins gros sont nécessaires. De plus, il faut qu'il y ait une bonne interconnexion des domaines entre les électrodes pour permettre une bonne percolation des charges au travers de leur phase respective pour atteindre les électrodes. La façon d'obtenir ces morphologies optimales est d'optimiser la méthode de fabrication de cette couche qui en plus de dépendre des deux composants principaux, le polymère et l'accepteur, dépend aussi d'une multitude d'autres facteurs (Figure 19)⁸⁵.

Parmi les facteurs les plus importants, il y a notamment la composition de la couche active. La nature du polymère, ses caractéristiques physiques comme sa masse molaire et la nature du dérivé de fullerène ainsi que le ratio entre les deux composés sont des paramètres clés.

Ensuite, il y a le solvant dans lequel ces deux composés sont solubilisés pour effectuer le dépôt de la couche active. Différentes méthodes de déposition comme, par exemple, l'enduction centrifuge peuvent être utilisées pour modifier la couche active. Chaque composante réagit différemment par rapport à chaque solvant. Ainsi, le choix du solvant a un grand impact sur la morphologie de la couche active. En plus du solvant de déposition, il est possible d'ajouter des additifs. Ces additifs sont des solvants avec une température d'ébullition plus élevée que le solvant principal. En étant ajoutés à la solution, ils ont un effet sur la solubilité des deux composés augmentent le temps de séchage de la couche active lors du dépôt⁸⁵. Normalement, plus un additif à haut point d'ébullition est utilisé, plus le séchage se fait lentement entraînant du même coup, la formation de plus gros domaines de polymères et d'accepteurs dans le mélange hétérogène. Donc, à l'aide de plusieurs solvants, il est possible de modifier ces temps de séchage de façon optimale.

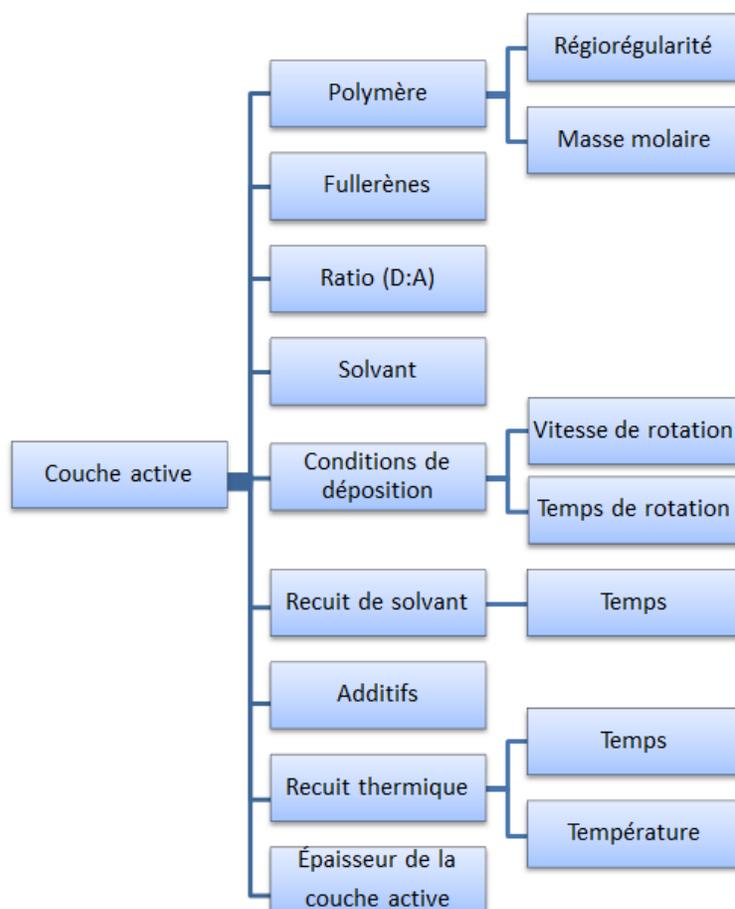


Figure 19 : Optimisation de la couche active

Par la suite, les conditions de dépôt peuvent être modifiées pour contrôler l'épaisseur finale de la couche active. Selon les polymères, l'épaisseur optimale de la couche active varie. L'épaisseur de la couche active peut aussi être contrôlée en changeant la concentration de la solution du polymère et de l'accepteur.

Par conséquent, pour obtenir des dispositifs optimisés, il faut passer par un processus très minutieux d'optimisation de la couche active en faisant varier plusieurs paramètres.

1.4 Projet de doctorat

1.4.1 Mise en contexte

Un des grands défis de la recherche pour la fabrication de cellules photovoltaïques organiques de haute performance est le développement de nouveaux polymères π -conjugués répondant aux caractéristiques souhaitées (section 1.2.4). Dans notre laboratoire qui est dédié principalement à cette tâche, nous sommes toujours à la recherche de nouvelles idées de monomères pouvant mener à la confection de nouveaux polymères π -conjugués pouvant être intéressants pour des applications en pile solaire.

Dans les années précédant le début de ce projet, quelques polymères à base de thiénothiophène¹⁴³ (TT) et de thiénothiopyrroledione^{152,160} (TPD), des unités pauvres en électrons, semblaient déjà très prometteurs pour l'obtention de hautes efficacités de conversion énergétique.

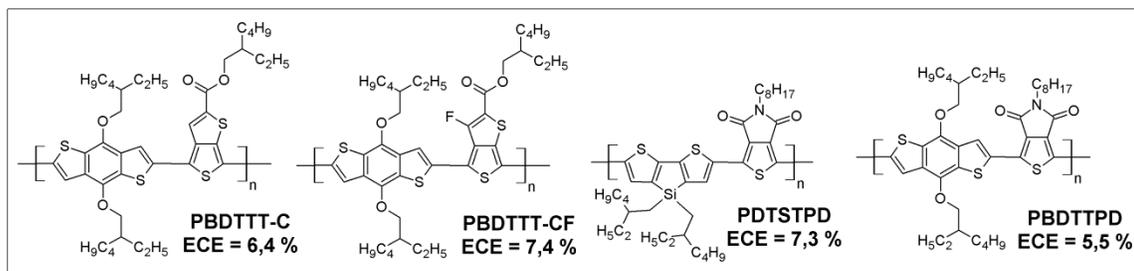


Figure 20 : Polymères prometteurs à base de TT et de TPD

À partir de ces unités, le TT et le TPD, nous voulions développer une nouvelle unité en combinant leurs propriétés. Le TT est une unité qui est moins pauvre en électrons que le TPD, ce qui amène un niveau d'énergie de l'orbitale HOMO plus élevé comparativement au TPD lorsqu'il est polymérisé avec le même comonomère. Cette valeur plus élevée de la HOMO entraîne aussi une diminution du V_{oc} dans le dispositif photovoltaïque. Pour tenter de contrer ce désavantage, nous voulions essayer de rendre l'unité thiénothiophène plus pauvre en électrons. De ce fait, nous avons imaginé remplacer l'atome de carbone dans le thiophène supérieur du thiénothiophène par un atome d'azote plus électronégatif. En introduisant un atome plus électronégatif, l'unité devrait devenir plus pauvre en électrons et

ainsi amener un abaissement du niveau énergétique de la HOMO. Puisque l'atome de carbone est remplacé par un atome d'azote, l'unité thiénothiophène devient donc un thiénothiazole (figure 21).

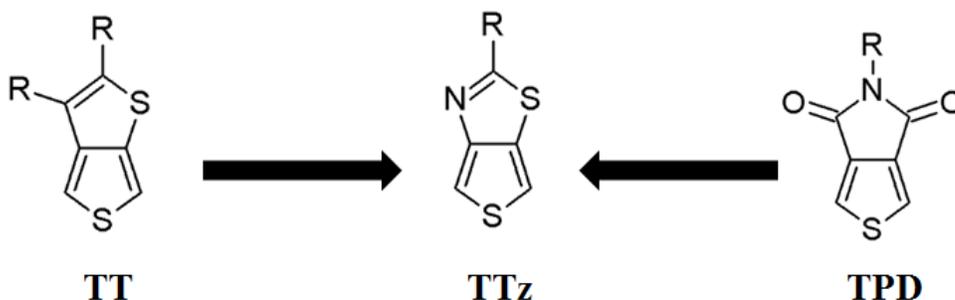


Figure 21 : Structure du TT, TTz et du TPD

De plus, en imaginant le TTz, les propriétés des unités TT et TPD s'en retrouvent combinées. En effet, le TTz, tout comme le TT, est une unité présentant une structure entièrement conjuguée contrairement au TPD qui est seulement conjugué sur le cycle thiophène. Il faut aussi dire que, tout comme le TPD et le TT, l'unité TTz possède aussi un groupement R pour ajouter des chaînes alkyle (qui aident à la solubilité) éloignées de la chaîne principale, ce qui réduit ainsi le risque d'encombrement stérique défavorable à l'obtention d'une chaîne principale plane. Pour toutes ces raisons, sur papier, cette unité TTz nous semblait un bon candidat pour une investigation plus poussée.

1.4.2 Objectifs spécifiques

Au départ du projet, il n'y avait qu'un seul article qui rapportait la synthèse du thiéno[3,4-*d*]thiazole²⁰⁵. Le groupe coréen qui a écrit l'article a fait la synthèse du TTz en plus d'effectuer une électro polymérisation pour obtenir l'homopolymère dans le but de faire des mesures de conductivité. Donc, aucune étude sur le potentiel des copolymères à base de TTz pour des applications en cellule photovoltaïque n'avait été encore faite. Dans ces conditions, nous avons décidé d'entamer une étude complète pour évaluer l'éventuel potentiel de cette nouvelle unité.

Le premier objectif de ce travail est de synthétiser l'unité thiéno[3,4-*d*]thiazole (TTz) à partir du chemin synthétique préétabli par le groupe de Kim et de synthétiser une première série de copolymères en utilisant des dérivés du benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophène (BDT) comme comonomère. L'utilisation du BDT a pour but de pouvoir comparer l'effet du TTz avec des unités analogues de thiéno[3,4-*b*]thiophène (TT) et de thiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (TPD). Leurs propriétés optiques et électroniques sont évaluées par spectrométrie UV-visible et par voltampérométrie cyclique. Des dispositifs photovoltaïques sont fabriqués puis testés dans le but d'avoir une idée initiale sur la relation structure-propriété du TTz. Cette étude nous permet ensuite de nous guider pour pouvoir, par la suite, affiner les propriétés de cette nouvelle famille de polymères.

Le deuxième objectif de ce travail est de synthétiser une large gamme de polymères afin de tenter d'affiner leurs propriétés optiques et électroniques, c'est-à-dire ajuster les largeurs de bande interdite et les niveaux d'énergie HOMO et LUMO pour améliorer, ultimement, les propriétés photovoltaïques des polymères à base de TTz. Pour affiner ces propriétés, deux approches sont utilisées. La première est la modification de la chaîne alkyle du TTz alors que la deuxième est de faire varier le comonomère utilisé avec le TTz en utilisant des unités ayant différents caractères riches ou pauvres en électrons. L'évaluation des propriétés optiques et électroniques de ces nouveaux polymères nous permet d'identifier un polymère ayant un meilleur potentiel pour des applications en cellule photovoltaïque.

Le troisième objectif est d'étudier plus profondément les polymères sélectionnés en synthétisant une série de polymères semblables dans le but de vraiment faire un affinage minutieux de ses propriétés optiques, électroniques et morphologiques. Ces polymères font l'objet d'une caractérisation optique et électronique usuelle qui nous permet d'observer les changements apportés par les modifications structurelles. Des dispositifs photovoltaïques sont fabriqués à partir de tous ces polymères et une optimisation minutieuse des dispositifs est effectuée dans le but d'évaluer le réel potentiel de cette classe de polymères.

De plus, durant l'avancement du projet, une nouvelle méthode de polymérisation, l'hétéroarylation directe (DHAP)^{39,206-208}, a fait son apparition dans la littérature. Cette nouvelle méthode a donc été utilisée pour quelques synthèses de copolymère de TTz. Puisque cette méthode est relativement nouvelle et très intéressante, nous avons testé son efficacité sur d'autres types d'unités aromatiques. Dans le laboratoire, des polymères à base de dérivés du TPD¹⁷⁴ comportant soit un atome de sélénium (SePD)¹⁷⁵ ou d'oxygène (FPD)¹⁷⁵ à la place du soufre ont été synthétisés par polymérisation de Stille ou par DHAP sans grand succès. Nous avons donc repris la synthèse de ces polymères par DHAP et effectué une optimisation minutieuse des conditions de polymérisation dans le but d'obtenir de hautes masses molaires. Les polymères sont caractérisés par chromatographie d'exclusion stérique, par spectroscopie UV-visible et par voltampérométrie cyclique pour être ensuite comparés aux polymères préparés par réaction de Stille.

1.5 Références bibliographiques

- (1) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578.
- (2) Jangid, N. K.; Chauhan, N. P. S.; Meghwal, K.; Ameta, R.; Punjabi, P. B. *Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci.* **2014**, 5, 383.
- (3) MacDiarmid, A. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2581.
- (4) Shirakawa, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2574.
- (5) Heeger, A. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2591.
- (6) Bolognesi, A.; Pasini, M. C., *Synthetic Methods for Semiconducting Polymers*, in *Semiconducting Polymers : Chemistry, Physics and Engineering*, WILEY-VCH, Darmstadt, 2007, Vol. 1, p 1.
- (7) Tourillon, G.; Garnier, F. *J. Electroanal. Chem.* **1982**, 135, 173.
- (8) Diaz, A. F.; Kanazawa, K. K.; Gardini, G. P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 635.
- (9) Diaz, A. F.; Logan, J. A. *J. Electroanal. Chem.* **1980**, 111, 111.
- (10) Mortimer, R. J. *Electrochim. Acta* **1999**, 44, 2971.
- (11) Edwards, J. H.; Feast, W. J. *Polymer* **1980**, 21, 595.
- (12) McCullough, R. D. *Adv. Mater.* **1998**, 10, 93.
- (13) Leclerc, M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, 39, 2867.
- (14) Fan, X.; Cui, C.; Fang, G.; Wang, J.; Li, S.; Cheng, F.; Long, H.; Li, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, 22, 585.
- (15) Chen, J.-D.; Zhou, L.; Ou, Q.-D.; Li, Y.-Q.; Shen, S.; Lee, S.-T.; Tang, J.-X. *Adv. Energy Mater.* **2014**, 10.1002/aenm.201301777.
- (16) Liao, S.-H.; Li, Y.-L.; Jen, T.-H.; Cheng, Y.-S.; Chen, S.-A. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 14271.
- (17) Li, N.; Kubis, P.; Forberich, K.; Ameri, T.; Krebs, F. C.; Brabec, C. J. *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **2014**, 120, Part B, 701.
- (18) Roncali, J. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 1761.
- (19) Li, G.; Zhu, R.; Yang, Y. *Nat. Photon.* **2012**, 6, 153.
- (20) Natta, G.; Mazzanti, G.; Corradini, P. *Atti. Accad. Naz. Lincei Rend. Cl. Sci. Fis. Mat. Nat.* **1958**, 25, 3.
- (21) Ito, T.; Shirakawa, H.; Ikeda, S. *J. Polym. Sci: Polym. Chem.* **1974**, 12, 11.
- (22) Ewbank, P. C.; Stefan, M. C.; Sauvé, G.; McCullough, R. D., *Synthesis, Characterization and Properties of Regioregular Polythiophene-Based Materials*, in *Handbook of Thiophene-Based Materials*, John Wiley & Sons, Ltd 2009, p 157.
- (23) McCullough, R. D.; Lowe, R. D. *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1992**, 70.
- (24) McCullough, R. D.; Lowe, R. D.; Jayaraman, M.; Anderson, D. L. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 904.
- (25) Chen, T. A.; Rieke, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10087.
- (26) Chen, T.-A.; Wu, X.; Rieke, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 233.
- (27) Negishi, E.; King, A. O.; Okukado, N. *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 1821.
- (28) Tamao, K.; Sumitani, K.; Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4374.
- (29) Loewe, R. S.; Khersonsky, S. M.; McCullough, R. D. *Adv. Mater.* **1999**, 11, 250.
- (30) Loewe, R. S.; Ewbank, P. C.; Liu, J.; Zhai, L.; McCullough, R. D. *Macromolecules* **2001**, 34, 4324.

- (31) Sheina, E. E.; Liu, J.; Iovu, M. C.; Laird, D. W.; McCullough, R. D. *Macromolecules* **2004**, *37*, 3526.
- (32) Iovu, M. C.; Sheina, E. E.; Gil, R. R.; McCullough, R. D. *Macromolecules* **2005**, *38*, 8649.
- (33) Havinga, E. E.; ten Hoeve, W.; Wynberg, H. *Polym. Bull.* **1992**, *29*, 119.
- (34) Havinga, E. E.; ten Hoeve, W.; Wynberg, H. *Synth. Met.* **1993**, *55*, 299.
- (35) Milstein, D.; Stille, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3636.
- (36) Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437.
- (37) Hendriks, K. H.; Li, W.; Heintges, G. H. L.; van Pruissen, G. W. P.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11128.
- (38) Young, R. J.; Lovell, P. A. *Introduction to Polymers*, 3rd ed., CRC Press: New-York, 2011.
- (39) Berrouard, P.; Najari, A.; Pron, A.; Gendron, D.; Morin, P.-O.; Pouliot, J.-R.; Veilleux, J.; Leclerc, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2068.
- (40) Wu, H.; Ying, L.; Yang, W.; Cao, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3391.
- (41) Ying, L.; Ho, C.-L.; Wu, H.; Cao, Y.; Wong, W.-Y. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 2459.
- (42) Beaupré, S.; Boudreault, P.-L. T.; Leclerc, M. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E6.
- (43) Dong, H.; Fu, X.; Liu, J.; Wang, Z.; Hu, W. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6158.
- (44) Zhao, Y.; Guo, Y.; Liu, Y. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 5372.
- (45) Dou, L.; You, J.; Hong, Z.; Xu, Z.; Li, G.; Street, R. A.; Yang, Y. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6642.
- (46) Ho, H.-A.; Béra-Abérem, M.; Leclerc, M. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1718.
- (47) Ho, H.-A.; Najari, A.; Leclerc, M. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 168.
- (48) Harding Lepage, P.; Peytavi, R.; Bergeron, M. G.; Leclerc, M. *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 8086.
- (49) Charlebois, I.; Gravel, C.; Arrad, N.; Boissinot, M.; Bergeron, M. G.; Leclerc, M. *Macromol. Biosci.* **2013**, *13*, 717.
- (50) Plante, M.-P.; Bérubé, È.; Bissonnette, L.; Bergeron, M. G.; Leclerc, M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 4544.
- (51) Morton, O. *Nature* **2006**, *443*, 19.
- (52) Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W.; Dunlop, E. D. *Prog. Photovol: Res. Appl.* **2015**, *23*, 1.
- (53) <http://www.cleanenergyactionproject.com/CleanEnergyActionProject> (accédé le 5 février 2015).
- (54) <http://www.nrel.gov/ncpv/> (accédé le 8 août 2014).
- (55) Wei, M.; Konishi, Y.; Zhou, H.; Yanagida, M.; Sugihara, H.; Arakawa, H. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1287.
- (56) Chiba, Y.; Islam, A.; Komiya, R.; Koide, N.; Han, L. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*.
- (57) Yella, A.; Lee, H.-W.; Tsao, H. N.; Yi, C.; Chandiran, A. K.; Nazeeruddin, M. K.; Diao, E. W.-G.; Yeh, C.-Y.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Science* **2011**, *334*, 629.
- (58) Wang, Z.-S.; Yanagida, M.; Sayama, K.; Sugihara, H. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2912.
- (59) Pattantyus-Abraham, A. G.; Kramer, I. J.; Barkhouse, A. R.; Wang, X.; Konstantatos, G.; Debnath, R.; Levina, L.; Raabe, I.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; Sargent, E. H. *ACS Nano* **2010**, *4*, 3374.
- (60) Chuang, C.-H. M.; Brown, P. R.; Bulović, V.; Bawendi, M. G. *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 796.

- (61) Kim, M. R.; Ma, D. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *6*, 85.
- (62) Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6050.
- (63) Liu, D.; Kelly, T. L. *Nat Photon* **2014**, *8*, 133.
- (64) Jeon, N. J.; Noh, J. H.; Kim, Y. C.; Yang, W. S.; Ryu, S.; Seok, S. I. *Nat Mater* **2014**, *13*, 897.
- (65) Heo, J. H.; Im, S. H.; Noh, J. H.; Mandal, T. N.; Lim, C.-S.; Chang, J. A.; Lee, Y. H.; Kim, H.-j.; Sarkar, A.; NazeeruddinMd, K.; Gratzel, M.; Seok, S. I. *Nat Photon* **2013**, *7*, 486.
- (66) Burschka, J.; Pellet, N.; Moon, S.-J.; Humphry-Baker, R.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.; Gratzel, M. *Nature* **2013**, *499*, 316.
- (67) Zhou, H.; Chen, Q.; Li, G.; Luo, S.; Song, T.-b.; Duan, H.-S.; Hong, Z.; You, J.; Liu, Y.; Yang, Y. *Science* **2014**, *345*, 542.
- (68) Jeon, N. J.; Noh, J. H.; Yang, W. S.; Kim, Y. C.; Ryu, S.; Seo, J.; Seok, S. I. *Nature* **2015**, 10.1038/nature14133.
- (69) Chen, K.-F.; Liu, C.-H.; Hsieh, C.-K.; Lin, C.-L.; Huang, H.-K.; Tsai, C.-H.; Chen, F.-R. *J. Power Sources* **2014**, *247*, 939.
- (70) Docampo, P.; Guldin, S.; Leijtens, T.; Noel, N. K.; Steiner, U.; Snaith, H. J. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4013.
- (71) Smith, I. C.; Hoke, E. T.; Solis-Ibarra, D.; McGehee, M. D.; Karunadasa, H. I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *126*, 11414.
- (72) Liu, Y.; Zhao, J.; Li, Z.; Mu, C.; Ma, W.; Hu, H.; Jiang, K.; Lin, H.; Ade, H.; Yan, H. *Nat Commun* **2014**, *5*, 5293.
- (73) Krebs, F. C. *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **2009**, *93*, 394.
- (74) Krebs, F. C.; Espinosa, N.; Hösel, M.; Søndergaard, R. R.; Jørgensen, M. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 29.
- (75) Leonat, L.; White, M. S.; Głowacki, E. D.; Scharber, M. C.; Zillger, T.; Rühling, J.; Hübler, A.; Sariciftci, N. S. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 16813.
- (76) Allard, N.; Leclerc, M., *Conjugated polymers for organic electronics*, in Functional Materials for Energy, Sustainable Development and Biomedical Sciences, De Gruyter, 2014, p 121.
- (77) Kaltenbrunner, M.; White, M. S.; Głowacki, E. D.; Sekitani, T.; Someya, T.; Sariciftci, N. S.; Bauer, S. *Nat Commun* **2012**, *3*, 770.
- (78) Scharber, M. C.; Sariciftci, N. S. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1929.
- (79) Boudreault, P.-L. T.; Najari, A.; Leclerc, M. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 456.
- (80) Zhou, H.; Yang, L.; You, W. *Macromolecules* **2012**, *45*, 607.
- (81) Beaujuge, P. M.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20009.
- (82) Pron, A.; Berrouard, P.; Leclerc, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 7.
- (83) Gendron, D.; Leclerc, M. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1225.
- (84) Price, S. C.; Stuart, A. C.; You, W. *Macromolecules* **2010**, *43*, 4609.
- (85) Namdas, E. B.; Saricifti, N. S.; Heeger, A. J. *Semiconducting and Metallic Polymers*, Oxford University Press: New-York, 2010.
- (86) Reuter, K.; Kirchmeyer, S.; Elschner, A., *PEDOT - Properties and Technical Relevance*, in Handbook of Thiophene-Based Materials, John Wiley & Sons Ltd, 2009, Vol. 2.
- (87) Rondeau-Gagné, S.; Curutchet, C.; Grenier, F.; Scholes, G. D.; Morin, J.-F. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 4230.

- (88) Rondeau-Gagné, S.; Lafleur-Lambert, A.; Soldera, A.; Morin, J.-F. *New J. Chem.* **2011**, *35*, 942.
- (89) Thompson, B. C.; Fréchet, J. M. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 58.
- (90) 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.
- (91) Veldman, D.; Meskers, S. C. J.; Janssen, R. A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1939.
- (92) Kroon, J. M.; Wienk, M. M.; Verhees, W. J. H.; Hummelen, J. C. *Thin Solid Films* **2002**, *403–404*, 223.
- (93) Po, R.; Bianchi, G.; Carbonera, C.; Pellegrino, A. *Macromolecules* **2015**, *10.1021/ma501894w*.
- (94) de Leeuw, D. M.; Simenon, M. M. J.; Brown, A. R.; Einerhand, R. E. F. *Synth. Met.* **1997**, *87*, 53.
- (95) Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789.
- (96) Gadisa, A.; Svensson, M.; Andersson, M. R.; Inganäs, O. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 1609.
- (97) Kroon, R.; Lenes, M.; Hummelen, J. C.; Blom, P. W. M.; de Boer, B. *Polymer Reviews* **2008**, *48*, 531
- (98) Bérubé, N.; Gaudreau, J.; Côté, M. *Macromolecules* **2013**, *46*, 6873.
- (99) Bérubé, N.; Gosselin, V.; Gaudreau, J.; Côté, M. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 7964.
- (100) Lévesque, S.; Gendron, D.; Bérubé, N.; Grenier, F.; Leclerc, M.; Côté, M. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 3953.
- (101) Scharber, M.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789.
- (102) Hoppe, H.; Sariciftci, N. S. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 45.
- (103) Gebeyehu, D.; Brabec, C. J.; Padinger, F.; Fromherz, T.; Hummelen, J. C.; Badt, D.; Schindler, H.; Sariciftci, N. S. *Synth. Met.* **2001**, *118*, 1.
- (104) Kim, Y.; Choulis, S. A.; Nelson, J.; Bradley, D. D. C.; Cook, S.; Durrant, J. R. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 063502.
- (105) 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.
- (106) Al-Ibrahim, M.; Ambacher, O.; Sensfuss, S.; Gobsch, G. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 201120.
- (107) Ma, W.; Yang, C.; Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1617.
- (108) Ren, G.; Wu, P.-T.; Jenekhe, S. A. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2020.
- (109) Xin, H.; Ren, G.; Kim, F. S.; Jenekhe, S. A. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6199.
- (110) 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.
- (111) Zhao, G.; He, Y.; Li, Y. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4355.
- (112) He, Y.; Chen, H.-Y.; Hou, J.; Li, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1377.
- (113) 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.
- (114) Zhou, Q.; Hou, Q.; Zheng, L.; Deng, X.; Yu, G.; Cao, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 1653.

- (115) 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.
- (116) Zhang, F.; Ceder, M.; Inganäs, O. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1835.
- (117) Slooff, L. H.; Veenstra, S. C.; Kroon, J. M.; Moet, D. J. D.; Sweelssen, J.; Koetse, M. M. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 143506.
- (118) Zhang, F.; Bijleveld, J.; Perzon, E.; Tvingstedt, K.; Barrau, S.; Inganäs, O.; Andersson, M. R. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 5468.
- (119) Liu, L.; Ho, C.-L.; Wong, W.-Y.; Cheung, K.-Y.; Fung, M.-K.; Lam, W.-T.; Djuricic, A., B; Chan, W.-K. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 2824.
- (120) 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.
- (121) Wang, E.; Wang, M.; Wang, L.; Duan, C.; Zhang, J.; Cai, W.; He, C.; Wu, H.; Cao, Y. *Macromolecules* **2009**, *42*, 4410.
- (122) Barrau, S.; Andersson, V.; Zhang, F.; Masich, S.; Bijleveld, J.; Andersson, M. R.; Inganäs, O. *Macromolecules* **2009**, *42*, 4646.
- (123) 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.
- (124) Kitazawa, D.; Watanabe, N.; Yamamoto, S.; Tsukamoto, J. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 053701.
- (125) Inganäs, O.; Zhang, F.; Tvingstedt, K.; Andersson, L. M.; Hellström, S.; Andersson, M., R *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E100.
- (126) Li, J.; Dierschke, F.; Wu, J.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 96.
- (127) Leclerc, N.; Michaud, A.; Sirois, K.; Morin, J. F.; Leclerc, M. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1694.
- (128) Blouin, N.; Michaud, A.; Leclerc, M. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2295.
- (129) Wakim, S.; Beaupré, S.; Blouin, N.; Ach, R. B.; Rodman, S.; Gaudiana, R.; Tao, Y.; Leclerc, M. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5351.
- (130) 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.
- (131) Blouin, N.; Michaud, A.; Gendron, D.; Wakim, S.; Blair, E.; Neagu-Plesu, R.; Belletête, M.; Durocher, G.; Tao, Y.; Leclerc, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *130*, 732.
- (132) Zou, Y.; Gendron, D.; Neagu-Plesu, R.; Leclerc, M. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6361.
- (133) Zou, Y.; Gendron, D.; Aïch, R. B.; Najari, A.; Tao, Y.; Leclerc, M. *Macromolecules* **2009**, *42*, 2891.
- (134) Zhou, E.; Yamakawa, S.; Tajima, K.; Yang, C.; Hashimoto, K. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4055.
- (135) 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.
- (136) Aïch, R. B.; Zou, Y.; Leclerc, M.; Tao, Y. *Org. Electron.* **2010**, *11*, 1053.
- (137) Boudreault, P.-L. T.; Beaupré, S.; Leclerc, M. *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 127.
- (138) Zhang, Y.; Zhou, H.; Seifert, J.; Ying, L.; Mikhailovsky, A.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C.; Nguyen, T.-Q. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 7038.

- (139) Beaupré, S.; Leclerc, M. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 11097.
- (140) Boudreault, P.-L. T.; Michaud, A.; Leclerc, M. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 2176.
- (141) Wang, E.; Wang, L.; Lan, L.; Luo, C.; Zhuang, W.; Peng, J.; Cao, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 033307.
- (142) Liang, Y.; Xu, Z.; Xia, J.; Tsai, S.-T.; Wu, Y.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E135.
- (143) Chen, H.-Y.; Hou, J.; Zhang, S.; Liang, Y.; Yang, G.; Yang, Y.; Yu, L.; Wu, Y.; Li, G. *Nat. Photon.* **2009**, *3*, 649.
- (144) Zhang, Y.; Hau, S. K.; Yip, H.-L.; Sun, Y.; Acton, O.; Jen, A. K. Y. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2696.
- (145) Liang, Y.; Wu, Y.; Feng, D.; Tsai, S.-T.; Son, H.-J.; Li, G.; Yu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *131*, 56.
- (146) Hou, J.; Park, M.-H.; Zhang, S.; Yao, Y.; Chen, L.-M.; Li, J.-H.; Yang, Y. *Macromolecules* **2008**, *41*, 6012.
- (147) Huo, L.; Zhang, S.; Guo, X.; Xu, F.; Li, Y.; Hou, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9697.
- (148) Huo, L.; Hou, J.; Zhang, S.; Chen, H.-Y.; Yang, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1500.
- (149) Dou, L.; Chang, W.-H.; Gao, J.; Chen, C.-C.; You, J.; Yang, Y. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 825.
- (150) Price, S. C.; Stuart, A. C.; Yang, L.; Zhou, H.; You, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8057.
- (151) Zhou, H.; Yang, L.; Stuart, A. C.; Price, S. C.; Liu, S.; You, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2995.
- (152) Zou, Y.; Najari, A.; Berrouard, P.; Beaupré, S.; Aïch, R. B.; Tao, Y.; Leclerc, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5330.
- (153) Aïch, B. R.; Lu, J.; Beaupré, S.; Leclerc, M.; Tao, Y. *Org. Electron.* **2012**, *13*, 1736.
- (154) 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.
- (155) Cabanetos, C.; El Labban, A.; Bartelt, J. A.; Douglas, J. D.; Mateker, W. R.; Fréchet, J. M. J.; McGehee, M. D.; Beaujuge, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4656.
- (156) Graham, K. R.; Cabanetos, C.; Jahnke, J. P.; Idso, M. N.; El Labban, A.; Ngongang Ndjawa, G. O.; Heumueller, T.; Vandewal, K.; Salleo, A.; Chmelka, B. F.; Amassian, A.; Beaujuge, P. M.; McGehee, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9608.
- (157) He, Z.; Zhong, C.; Su, S.; Xu, M.; Wu, H.; Cao, Y. *Nat. Photon.* **2012**, *6*, 593.
- (158) Li, C.-Z.; Chang, C.-Y.; Zang, Y.; Ju, H.-X.; Chueh, C.-C.; Liang, P.-W.; Cho, N.; Ginger, D. S.; Jen, A. K. Y. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 6262.
- (159) Chu, T.-Y.; Lu, J.; Beaupré, S.; Zhang, Y.; Pouliot, J.-R.; Zhou, J.; Najari, A.; Leclerc, M.; Tao, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 2345.
- (160) Chu, T.-Y.; Lu, J.; Beaupré, S.; Zhang, Y.; Pouliot, J.-R. m.; Wakim, S.; Zhou, J.; Leclerc, M.; Li, Z.; Ding, J.; Tao, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4250.
- (161) Mercier, L. G.; Aich, B. R.; Najari, A.; Beaupré, S.; Berrouard, P.; Pron, A.; Robitaille, A.; Tao, Y.; Leclerc, M. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 5252.

- (162) Chu, T.-Y.; Tsang, S.-W.; Zhou, J.; Verly, P. G.; Lu, J.; Beaupré, S.; Leclerc, M.; Tao, Y. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *96*, 155.
- (163) Gendron, D.; Morin, P.-O.; Berrouard, P.; Allard, N.; Aïch, B. R.; Garon, C. N.; Tao, Y.; Leclerc, M. *Macromolecules* **2011**, *44*, 7188.
- (164) Small, C. E.; Chen, S.; Subbiah, J.; Amb, C. M.; Tsang, S.-W.; Lai, T.-H.; Reynolds, J. R.; So, F. *Nat Photon* **2012**, *6*, 115.
- (165) Li, Z.; Lu, J.; Tse, S.-C.; Zhou, J.; Du, X.; Tao, Y.; Ding, J. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3226.
- (166) Schroeder, B. C.; Huang, Z.; Ashraf, R. S.; Smith, J.; D'Angelo, P.; Watkins, S. E.; Anthopoulos, T. D.; Durrant, J. R.; McCulloch, I. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 1663.
- (167) Zhang, Y.; Zou, J.; Cheuh, C.-C.; Yip, H.-L.; Jen, A. K. Y. *Macromolecules* **2012**, *45*, 5427.
- (168) Ying, L.; Hsu, B. B. Y.; Zhan, H.; Welch, G. C.; Zalar, P.; Perez, L. A.; Kramer, E. J.; Nguyen, T.-Q.; Heeger, A. J.; Wong, W.-Y.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18538.
- (169) Dou, L.; Chen, C.-C.; Yoshimura, K.; Ohya, K.; Chang, W.-H.; Gao, J.; Liu, Y.; Richard, E.; Yang, Y. *Macromolecules* **2013**, *46*, 3384.
- (170) Zhang, Y.; Chien, S.-C.; Chen, K.-S.; Yip, H.-L.; Sun, Y.; Davies, J. A.; Chen, F.-C.; Jen, A. K. Y. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11026.
- (171) Wang, M.; Hu, X.; Liu, P.; Li, W.; Gong, X.; Huang, F.; Cao, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9638.
- (172) Subbiah, J.; Purushothaman, B.; Chen, M.; Qin, T.; Gao, M.; Vak, D.; Scholes, F. H.; Chen, X.; Watkins, S. E.; Wilson, G. J.; Holmes, A. B.; Wong, W. W. H.; Jones, D. J. *Adv. Mater.* **2014**, n/a.
- (173) Osaka, I.; Kakara, T.; Takemura, N.; Koganezawa, T.; Takimiya, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8834.
- (174) Jo, J.; Pron, A.; Berrouard, P.; Leong, W. L.; Yuen, J. D.; Moon, J. S.; Leclerc, M.; Heeger, A. J. *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 1397.
- (175) Beaupré, S.; Pron, A.; Drouin, S. H.; Najari, A.; Mercier, L. G.; Robitaille, A.; Leclerc, M. *Macromolecules* **2012**, *45*, 6906.
- (176) Wang, D. H.; Pron, A.; Leclerc, M.; Heeger, A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 1297.
- (177) Beaupré, S.; Najari, A.; Leclerc, M. *Synth. Met.* **2013**, *182*, 9.
- (178) Aïch, B. R.; Beaupré, S.; Leclerc, M.; Tao, Y. *Org. Electron.* **2014**, *15*, 543.
- (179) Wang, D. H.; Kyaw, A. K. K.; Pouliot, J.-R.; Leclerc, M.; Heeger, A. J. *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1300835.
- (180) Hendriks, K. H.; Heintges, G. H. L.; Gevaerts, V. S.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8341.
- (181) Esiner, S.; van Eersel, H.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 2932.
- (182) Hendriks, K. H.; Li, W.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11128.
- (183) Li, W.; Hendriks, K. H.; Roelofs, W. S. C.; Kim, Y.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 3182.
- (184) Peters, C. H.; Sachs-Quintana, I. T.; Kastrop, J. P.; Beaupré, S.; Leclerc, M.; McGehee, M. D. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 491.

- (185) Kong, J.; Song, S.; Yoo, M.; Lee, G. Y.; Kwon, O.; Park, J. K.; Back, H.; Kim, G.; Lee, S. H.; Suh, H.; Lee, K. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 10.1038/ncomms6688.
- (186) Chen, J.-D.; Cui, C.; Li, Y.-Q.; Zhou, L.; Ou, Q.-D.; Li, C.; Li, Y.; Tang, J.-X. *Adv. Mater.* **2014**, 10.1002/adma.201404535.
- (187) You, J.; Dou, L.; Yoshimura, K.; Kato, T.; Ohya, K.; Moriarty, T.; Emery, K.; Chen, C.-C.; Gao, J.; Li, G.; Yang, Y. *Nat Commun* **2013**, *4*, 1446.
- (188) Nguyen, T. L.; Choi, H.; Ko, S. J.; Uddin, M. A.; Walker, B.; Yum, S.; Jeong, J. E.; Yun, M. H.; Shin, T. J.; Hwang, S.; Kim, J. Y.; Woo, H. Y. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 3040.
- (189) Brabec, C. J.; Shaheen, S. E.; Winder, C.; Sariciftci, N. S.; Denk, P. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 1288.
- (190) Gilot, J.; Barbu, I.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*.
- (191) Gilot, J.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*.
- (192) de Bruyn, P.; Moet, D. J. D.; Blom, P. W. M. *Org. Electron.* **2010**, *11*, 1419.
- (193) Kim, J. Y.; Lee, K.; Coates, N. E.; Moses, D.; Nguyen, T.-Q.; Dante, M.; Heeger, A. J. *Science* **2007**, *317*, 222.
- (194) Kim, J. Y.; Kim, S. H.; Lee, H. H.; Lee, K.; Ma, W.; Gong, X.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 572.
- (195) Steirer, K. X.; Chesin, J. P.; Widjonarko, N. E.; Berry, J. J.; Miedaner, A.; Ginley, D. S.; Olson, D. C. *Org. Electron.* **2010**, *11*, 1414.
- (196) Murase, S.; Yang, Y. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2459.
- (197) Larsen-Olsen, T. T.; Bundgaard, E.; Sylvester-Hvid, K. O.; Krebs, F. C. *Org. Electron.* **2011**, *12*, 364.
- (198) Lloyd, M. T.; Peters, C. H.; Garcia, A.; Kauvar, I. V.; Berry, J. J.; Reese, M. O.; McGehee, M. D.; Ginley, D. S.; Olson, D. C. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95*, 1382.
- (199) Li, W.; Furlan, A.; Hendriks, K. H.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5529.
- (200) Dou, L.; You, J.; Yang, J.; Chen, C.-C.; He, Y.; Murase, S.; Moriarty, T.; Emery, K.; Li, G.; Yang, Y. *Nat Photon* **2012**, *6*, 180.
- (201) Zheng, Z.; Zhang, S.; Zhang, M.; Zhao, K.; Ye, L.; Chen, Y.; Yang, B.; Hou, J. *Adv. Mater.* **2014**, 10.1002/adma.201404525.
- (202) Kang, H.; Kee, S.; Yu, K.; Lee, J.; Kim, G.; Kim, J.; Kim, J.-R.; Kong, J.; Lee, K. *Adv. Mater.* **2014**, 10.1002/adma.201404765.
- (203) Chen, C.-C.; Chang, W.-H.; Yoshimura, K.; Ohya, K.; You, J.; Gao, J.; Hong, Z.; Yang, Y. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5670.
- (204) Yusoff, A. R. b. M.; Kim, D.; Kim, H. P.; Shneider, F. K.; da Silva, W. J.; Jang, J. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 303.
- (205) Kim, I. T.; Lee, J. H.; Lee, S. W. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2007**, *28*, 2511.
- (206) Mercier, L. G.; Leclerc, M. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1597.
- (207) Fujinami, Y.; Kuwabara, J.; Lu, W.; Hayashi, H.; Kanbara, T. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 67.
- (208) Wakioka, M.; Kitano, Y.; Ozawa, F. *Macromolecules* **2013**, *46*, 370.

CHAPITRE 2 : MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

2.1 Produits chimiques

Les composés organiques de départ ont été achetés chez Sigma-Aldrich, TCI Amercia, Frontier Scientific, Apollo Scientific, Oakwood Chemical, Fisher Scientific ou VWR. Ils ont été utilisés tels que reçus, sans purification supplémentaire. Toutes les réactions ont été effectuées sous atmosphère d'argon. Certains solvants tels que l'acétonitrile et le tétrahydrofurane ont été purifiés à l'aide d'hydrure de calcium ou en présence d'un mélange potassium/benzophénone. Les solvants utilisés pour des réactions de polymérisation ont été conservés en présence de tamis moléculaire.

2.2 Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN ^1H et ^{13}C) en solution ont été enregistrés sur un spectromètre Varian AS400 à la température ambiante (22°C). Plusieurs solvants deutériés tels que le CDCl_3 , l'acétone- d_6 et le DMSO- d_6 ont été utilisés pour effectuer les analyses. Ces solvants deutériés ont tous été achetés chez CDN Isotopes. Les déplacements chimiques sont rapportés en ppm relativement à un standard interne de tétraméthylsilane (TMS). Les symboles utilisés pour décrire les signaux sont : s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, m = multiplet, br = large. Le temps de relaxation entre chaque impulsion pour les spectres RMN H^1 est généralement d'une seconde pour les petites molécules et dix secondes pour les polymères.

2.3 Spectrométrie de masse haute résolution (SMHR)

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

2.4 Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

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 (CES). 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 110 °C. Tous les échantillons ont été préparés à des concentrations de 1,0 mg/mL dans du TCB chaud. La dissolution des échantillons a été faite à l'aide d'un Varian Polymer Laboratories PL-SP 260VC. Les échantillons ont été chauffés et agités à 110 °C pendant une heure pour obtenir une dissolution complète. Les solutions ont été filtrées à l'aide d'un filtre poreux de 2 µm en acier inoxydable. La méthode de calibration utilisée est la méthode standard au polystyrène impliquant des étalons de polystyrène Easi-Vials PS-M de la compagnie Varian Polymer Laboratories.

2.5 Calorimétrie différentielle à balayage

Les propriétés 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. Une quantité de 5 à 10 mg de polymère a été utilisée pour les mesures. Les courbes DSC ont été obtenues selon une vitesse de chauffe de 20°C/min sous une atmosphère d'azote après une isotherme initiale de 250°C pour effacer l'histoire thermique des polymères.

2.6 Analyse thermogravimétrique

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.

2.7 Spectrométrie d'absorption UV-visible

Les spectres d'absorption UV-visible 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 par enduction centrifuge 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.

2.8 Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique (CV) 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⁺ de concentration 1 mM Ag⁺. 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. L'électrolyte utilisé est une solution de 0,1 M de tétrabutylammonium tétrafluoroborate (Bu₄NBF₄) dans l'acétonitrile anhydre. Le tétrafluoroborate de tétrabutylammonium (98% Sigma-Aldrich) est recristallisé trois fois dans un mélange eau/méthanol (1 :1) puis séché à 100°C sous vide. Avant chaque mesure, la cellule est dégazée cinq minutes. Les voltamogrammes ont été enregistrés à l'aide d'un potentiostat Solartron 1287.

Les niveaux énergétiques HOMO et LUMO ont été déterminés à partir du potentiel auquel le courant diverge de la ligne de base lors du processus d'oxydation et de réduction en tenant compte d'une électrode standard au calomel (ESC) à -4,7 eV¹⁻³.

2.9 Diffraction des rayons X

2.9.1 Monocristaux

Les données expérimentales sont enregistrées à 200 K par un diffractomètre APEX II de Bruker selon une radiation monochromatique de MoK α ($\lambda = 0,7103 \text{ \AA}$). La capture et le traitement des clichés de rayon X ont été effectués par le cristallographe Christian Tessier.

2.9.2 Poudre de 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 α du cuivre (1,5418 \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. Le collimateur du faisceau possède un diamètre de 0,8 mm. Les échantillons ont été insérés dans un tube de 1 mm en verre ayant des parois de 0,01 mm. Les échantillons ont été chauffés par un porte-échantillon du type HCS400 et un contrôleur électronique STD200D de Instec.

2.10 Fabrication des dispositifs photovoltaïques

2.10.1 Fabrication des dispositifs à l'Université Laval

Les cellules solaires de configuration inversée ont été préparées sur des substrats de verre/ITO (24 x 24 mm) ayant une résistance de 10 Ω /sq (Thin Film Devices Inc, USA). L'épaisseur d'ITO est d'environ 250 nm. Chaque substrat a été gravé selon des techniques de photolithographie pour produire des segments avec des surfaces actives de 24 mm². Les substrats ont été nettoyés dans un bain à ultrason en utilisant, en séquence, du détergent, de l'eau déminéralisée, de l'acétone et de l'alcool isopropylique. Immédiatement avant la fabrication des cellules, les substrats ont été traités dans une chambre à plasma (Spacemaker II sensor, Plasmatic Systems, Inc., USA) pendant 5 minutes. Premièrement, une couche d'environ 40 nm de ZnO est déposée sur l'électrode d'ITO par enduction centrifuge à partir de la solution sol-gel préalablement filtrée avec un filtre de poly(tetrafluoroéthylène) (PTFE) de 0,45 μ m. La préparation du précurseur de ZnO a été faite selon la synthèse décrite par Heeger et al.⁴. Ensuite, le film de ZnO est chauffé à 150°C pendant 60 minutes à l'air ambiant. Par la suite, une solution de polymère et de [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PC₆₁BM) (Nano-C, USA) est filtrée avec un filtre de PTFE de 0,45 μ m puis déposée sur la couche de ZnO par enduction centrifuge pour former la couche photo active. Généralement, les solutions sont préparées en mélangeant le polymère (10 mg/mL) avec le PC₆₁BM (20 mg/mL) dans le 1,2-dichlorobenzène (ODCB) puis agitées toute la nuit. Finalement, 8 nm de MoO₃ et 100 nm d'Ag ont été subséquemment déposés sous vide (2×10^{-5} Torr). L'épaisseur des couches actives a été mesurée à l'aide d'un profilomètre de surface Veeco Dektak 150. Les courbes J-V ont été mesurées par un appareil Keithley 2400 Digital Source Meter. L'illumination des cellules a été faite par le côté de l'ITO en utilisant de la lumière provenant d'une lampe au xénon du simulateur solaire 150 W Oriel Instruments Solar Simulator selon un filtre AM1.5G (No.81094) avec une intensité de 100 mW/cm² calibrée avec une photodiode OSI-optoelectronic UV-013D. Toutes les fabrications et les caractérisations ont été effectuées sous atmosphère ambiante par le Dr. Ahmed Najari.

2.10.2 Fabrication des dispositifs au NRC

Les dispositifs ont été préparés par le Dr. Badrou-Réda Aïch. Les cellules solaires à jonction hétérogène ont été préparées sur des substrats de verre gravé à l'ITO. L'épaisseur et la résistance de l'ITO sont respectivement de 80 nm et 18 Ω /sq. La surface active de chaque cellule solaire est de 1,0 cm² avec un ratio longueur/largeur de 4/1. Les substrats ont été nettoyés dans un bain à ultrason en utilisant du détergent, de l'eau déminéralisée, de l'acétone et de l'alcool isopropylique. Immédiatement avant la fabrication, les substrats sont traités dans un four UV-ozone pour 15 minutes. Premièrement, un film d'environ 30 nm de PEDOT :PSS est déposé par enduction centrifuge sur l'ITO puis chauffé à 140°C pour 15 minutes. Deuxièmement, la couche active est déposée par enduction centrifuge sur la couche de PEDOT :PSS à partir d'une solution de 8 mg/ml dans le chlorobenzène d'un mélange polymère/PC₇₁BM avec un ratio en poids de 1 pour 2. Finalement, 2 nm de fluorure de lithium (LiF) et 120 nm d'aluminium (Al) sont déposés sous vide (2×10^{-7} Torr) sur la couche active pour compléter la fabrication du dispositif. Les cellules solaires sont testées à l'air ambiant sous l'illumination AM1.5G (ScienceTech Inc., SS 500W solar simulator) à une intensité de 100 mW/cm² calibrée avec une cellule photovoltaïque faite de silicium couverte d'un filtre KG5 certifiée par le National Renewable Energy Laboratory (NREL). Les courbes J-V ont été mesurées par un appareil Keithley 2400 Digital Source Meter. L'efficacité quantique externe (EQE) est mesurée avec un Jobin-Yvon Triax Spectrometer, une source lumineuse au xénon Jobin-Yvon, un amplificateur à détection synchrone Merlin, un détecteur UV calibré au silicium et un amplificateur de courant SR570.

2.10.3 Fabrication des dispositifs à la Eindhoven University of Technology

Les cellules photovoltaïques ont été fabriquées en déposant par enduction centrifuge une couche de PEDOT :PSS (Clevios P, VP Al 4083) sur un substrat préalablement nettoyé gravé d'ITO ($14 \Omega/\text{sq}$) (Naranjo Substrates). La couche active a ensuite été déposée par enduction centrifuge à partir d'une solution de chloroforme contenant le polymère et l'accepteur avec différents ratios massiques et la quantité adéquate de 1,8-diiodooctane (DiO) comme additif. 1 nm de LiF et 100 nm d'Al ont ensuite été déposés par évaporation sous vide (2×10^{-7} mbar) pour compléter le dispositif. La surface active des dispositifs est de 9 et 16 mm². Les courbes J-V ont été mesurées sous illumination d'une lampe halogène au tungstène filtré par un filtre UV Schott GG385 et par un filtre pour la lumière du jour Hoya LB 120 à une intensité de 100 mW/cm² à l'aide d'un appareil Keithley 2400 source meter. Les J_{sc} sous les conditions AM1.5G sont estimés à partir des courbes EQE. La réponse spectrale est mesurée sous illumination constante correspondant à l'illumination de 1 soleil en utilisant un laser à 532 nm (Edmund Optics). Ensuite, la cellule est illuminée avec une lampe halogène de 50 W au tungstène (Osram64610) modulée à l'aide d'un obturateur mécanique avant le monochromateur (Oriel, Cornerstone 130) pour sélectionner la longueur d'onde. La réponse spectrale est enregistrée par un amplificateur à détection synchrone (Stanford Research Systems SR 830). Une cellule solaire de silicium calibrée est utilisée comme référence. La cellule photovoltaïque est gardée derrière une fenêtre de quartz dans une boîte métallique remplie d'azote. L'épaisseur des couches actives est déterminée avec un profilomètre Veeco Dektak 150.

2.11 Références bibliographiques

- (1) Thompson, B. C.; Kim, Y.-G.; Reynolds, J. R. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5359.
- (2) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*; 2nd ed ed. New-York, 2001.
- (3) Cardona, C. M.; Li, W.; Kaifer, A. E.; Stockdale, D.; Bazan, G. C. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2367.
- (4) Sun, Y.; Seo, J. H.; Takacs, C. J.; Seifert, J.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1679.

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE NOUVEAUX POLY(THIÉNO[3,4-*d*]THIAZOLE)S

3.1 Introduction

Avant le lancement de ces travaux, il n'existait qu'une seule publication sur le thiéno[3,4-*d*]thiazole (TTz) dans la littérature. Le groupe de Kim en Corée a effectué la synthèse du TTz dans le but de synthétiser des polymères conjugués hautement conducteurs.¹ Cette étude a été faite dans le but de trouver de nouvelles alternatives aux polymères conducteurs à faible largeur de bande interdite déjà connus dans la littérature comme les thiéno[3,4-*b*]pyrazines², les isothianaphènes³ et les thiéno[3,4-*b*]thiophènes^{4,5}. Dans cette optique, ils ont synthétisé un homopolymère à faible largeur de bande interdite à base de TTz ($E_g^{opt} = 1,30$ eV) par électro-polymérisation pour ensuite faire des mesures de conductivité électrique. La synthèse du TTz proposée par Kim en est une de quatre étapes ayant comme produit de départ un composé non commercial (figure 22).

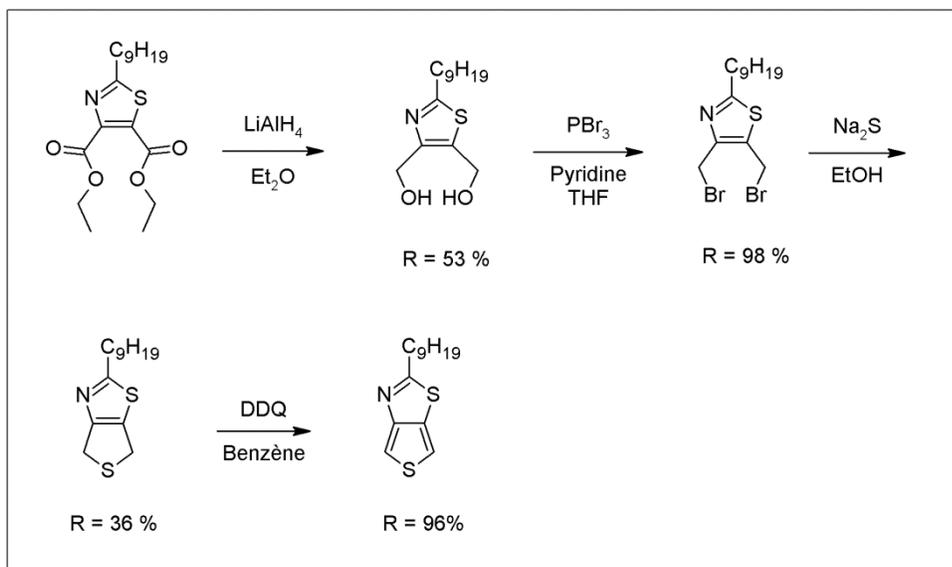


Figure 22 : Synthèse proposée par le groupe de Kim¹

Dans notre cas, le TTz semble attrayant puisqu'il est structurellement similaire à des unités pauvres en électrons (TPD et TT) utilisées pour la synthèse de polymères π -conjugués de haute performance en cellule photovoltaïque. De plus, le TTz pourrait permettre de combiner les propriétés de ces deux unités en une seule en ayant une structure aromatique, une chaîne alkyle éloignée de la chaîne principale et un caractère plus électronégatif comparativement au TT.

Cette section a pour but, dans un premier temps, de revisiter la synthèse proposée par le groupe de Kim pour mieux l'adapter à nos besoins. En effet, la synthèse proposée a une molécule de départ non commerciale ce qui nécessite des étapes supplémentaires pour sa fabrication. En outre, la chaîne alkyle utilisée sur le TTz n'est pas nécessairement celle que l'on voudrait utiliser donc, du même coup, il faut vérifier la faisabilité de la synthèse avec d'autres longueurs de chaînes.

Dans un deuxième temps, la synthèse de copolymères alternés de TTz et de benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophène (BDT) a pour but d'étudier l'effet de l'utilisation du TTz en comparant les propriétés optiques et électroniques obtenues avec des polymères analogues de TPD et de TT.

Finalement, la caractérisation photovoltaïque des nouveaux matériaux à base de TTz permettra d'évaluer le potentiel de cette nouvelle famille de polymères pour des applications en cellules photovoltaïques et d'orienter la suite de la recherche à l'aide des résultats obtenus. Les résultats de ce chapitre ont été publiés⁶.

3.2 Synthèse des monomères

Comme mentionné précédemment, des copolymères alternés à base de TTz et de BDT doivent être synthétisés. Bien que le choix du BDT s'avère utile pour effectuer la comparaison avec les propriétés des analogues du TTz, le BDT est aussi une unité ayant un potentiel d'oxydation élevé permettant ainsi d'obtenir des niveaux d'énergie HOMO assez bas pour avoir des polymères stables à l'air (HOMO < -5,2 eV)⁷. De plus, le BDT est une unité entièrement plane et symétrique permettant une organisation moléculaire optimale qui est déjà largement utilisée pour la synthèse de polymères performants en piles solaires⁸⁻¹⁰.

Généralement, les copolymères alternés ayant comme unité riche en électrons le BDT sont polymérisés par une réaction de Stille qui implique une réaction entre un composé ayant deux fonctions stannyle et un composé dibromé¹¹. Dans le cas du BDT, dans la plupart des cas, le dérivé ayant deux fonctions stannyle est utilisé puisqu'il est stable et facilement synthétisable en grande quantité. Pour cette raison, les dérivés organoétain du BDT et dibromé du TTz (3.8) ont été synthétisés. De surcroît, plusieurs dérivés du BDT ayant des propriétés quelque peu différentes sont présents dans la littérature¹¹⁻¹⁵. Dans la prochaine section, deux de ces dérivés sont synthétisés soit un comportant une chaîne alkoxy (3.14) et un comportant une chaîne alkyle (3.19). L'utilisation de la chaîne alkyle permet de diminuer le caractère riche en électrons de l'unité BDT menant ainsi à une diminution de la HOMO du polymère. Sur la figure 23 sont illustrés les monomères qui sont synthétisés dans ce chapitre.

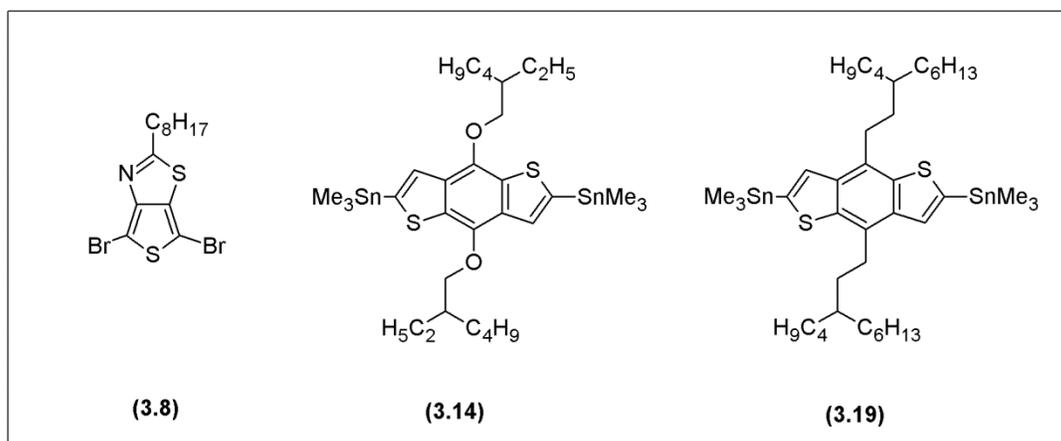


Figure 23 : Monomères synthétisés

3.2.1 Synthèse du 4,6-dibromo-2-octylthiéno[3,4-*d*]thiazole

Après une modification substantielle du chemin réactionnel proposé par le groupe de Kim, nous avons utilisé une synthèse en sept étapes ayant comme produit de départ un alkylnitrile commercial. Il est à noter que le choix de la chaîne alkyle qui est présente sur l'unité TTz se fait dès la première étape. Ainsi, toute synthèse comprenant une chaîne différente nécessite la resynthèse complète de l'unité. Pour l'étude dans ce chapitre, nous avons décidé d'utiliser le nonanitrile comme produit de départ. Le choix de cette chaîne s'avère être un bon compromis entre une bonne solubilité et un meilleur arrangement intermoléculaire. Une fois le TTz formé, le carbone de la fonction nitrile fait partie intégrante du cycle thiazole, par conséquent la chaîne alkyle résultante est une chaîne octyle. Cette chaîne octyle a aussi été largement utilisée chez les polymères à succès de l'unité analogue de TPD¹⁶⁻¹⁹. L'unité de TTz choisie a été synthétisée selon la méthode illustrée à la figure 24.

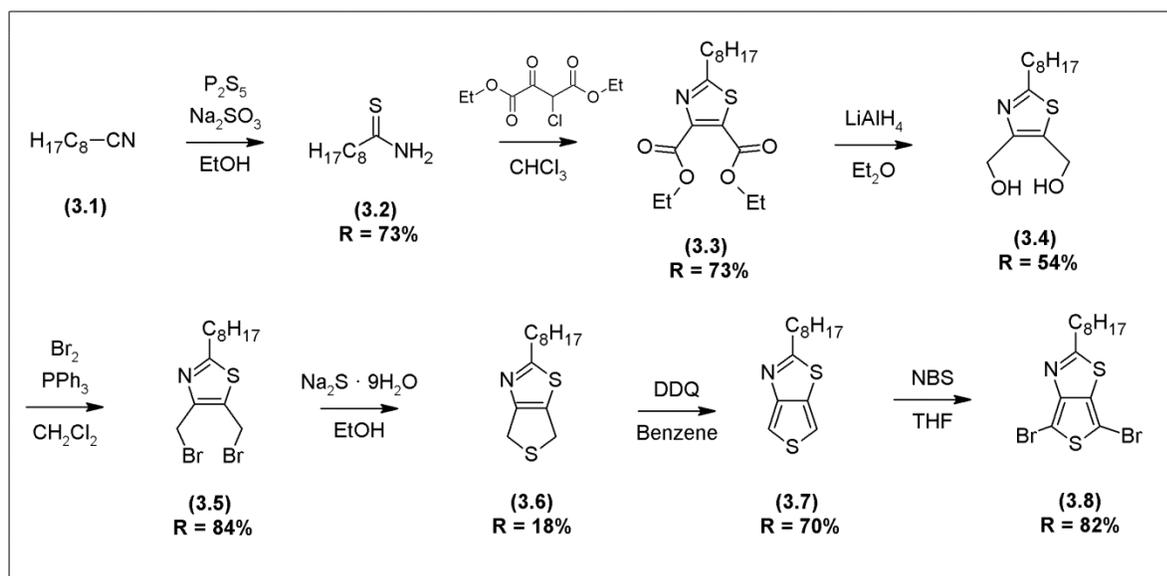


Figure 24 : Synthèse du 4,6-dibromo-2-octylthiéno[3,4-*d*]thiazole (3.8)

Tout d'abord, la première étape consiste à traiter le nonanitrile (3.1), un produit commercial, avec du pentasulfure de diphosphore en présence de sulfite de sodium dans le méthanol pour former le nonanethioamide (3.2) comme décrit dans la littérature²⁰. Malgré un rendement modéré de 73 % pour la formation du nonanethioamide (3.2), cette réaction

de départ s'avère très pratique puisqu'il est possible de préparer une grande quantité de ce composé assez facilement. La purification nécessite seulement une série de filtration et une recristallisation.

Par la suite, le composé 3.3 a été synthétisé en se conformant à un protocole décrit dans la littérature²¹. Un excès de nonanethioamide (3.2) est mis en solution dans le chloroforme en présence de diéthyl 2-chloro-3-oxosuccinate à 0°C pendant cinq heures puis à température pièce durant une nuit afin d'obtenir le 2-octyl-4,5-bis(diéthylcarboxylate) (3.3) avec un rendement de 73 %. Cette réaction est ensuite suivie par la réduction des deux fonctions ester à l'aide de l'hydrure de lithium et d'aluminium pour obtenir le 2-octyl-4,5-bis(hydroxyméthyl)thiazole (3.4) avec un rendement de 54 %. Le faible rendement de cette réaction s'explique par la purification ardue du composé, provoquée par la formation d'une très grande quantité de sels inorganiques comme sous-produits.

L'étape suivante consiste à substituer les fonctions alcool par des atomes de brome en traitant le composé 3.4 avec du brome moléculaire en présence de triphénylphosphine. Cette réaction permet d'obtenir le 2-octyl-4,5-bis(bromométhyl)thiazole (3.5) avec un excellent rendement de 84 %. Il est à noter qu'il est impératif de bien contrôler les équivalents de brome moléculaire ajoutés puisque le composé comportant un atome de brome sur le premier CH₂ de la chaîne alkyle est facilement formé avec un excès de brome moléculaire ce qui peut avoir un effet négatif sur le rendement de cette réaction. Le composé 3.5 est ensuite mis en solution dans l'éthanol en présence de sulfure de sodium hydraté pour former le 2-octyl-4,5-dihydro-thiéno[3,4-d]thiazole (3.6) avec un rendement médiocre de 18 %. Cette réaction rapportée par le groupe de Kim présentait plutôt un rendement aux alentours de 36 %. Malgré plusieurs répliques et quelques tentatives d'optimisation, un rendement maximal de 18 % a été obtenu pour la synthèse du composé 3.6. Ce rendement est d'autant plus médiocre puisque, lors de cette synthèse, pratiquement la moitié de la masse du composé est perdue.

Par la suite, le composé 3.6 est oxydé à l'aide du 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ) dans le benzène pour obtenir le 2-octyl-thiéno[3,4-d]thiazole (3.7) avec un rendement acceptable de 70 %. Une fois le squelette du thiéno[3,4-d]thiazole obtenu, le reste de la synthèse dépend du type de réaction de polymérisation qui sera utilisé avec ce composé. Puisque le dérivé dibromé du TTz est souhaité pour une polymérisation de Stille, le composé 3.7 est donc dibromé à l'aide du *N*-bromosuccinimide (NBS) dans le THF à température ambiante pour mener à l'obtention du monomère final, le 2-octyl-4,6-dibromo-thiéno[3,4-d]thiazole (3.8), sous forme d'une huile visqueuse orange avec un rendement de 82 %.

Au final, la synthèse du monomère, le composé 3.8, nécessite sept étapes avec un rendement global de 2,5 %. Malgré le très faible rendement global, la possibilité d'amorcer le chemin synthétique avec une grande quantité de composé 3.2 facilement synthétisable permet d'obtenir une quantité tout de même appréciable de monomère final. Tous les détails synthétiques se retrouvent en annexe.

3.2.2 Synthèse du 2,6-bis(triméthyltin)-4,8-di(éthylhexyl-oxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène

La synthèse du BDT alkoxy, le 2,6-bis(triméthyltin)-4,8-di(éthylhexyl-oxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène, a été effectuée en modifiant un protocole déjà établi dans la littérature²². Le chemin synthétique est illustré à la figure 25. Cette synthèse se fait au départ de l'acide thiophène 2-carboxylique (3.9) qui, une fois traité avec le chlorure d'oxalyle, est transformé en chlorure d'acide (3.10). À la suite de l'évaporation du solvant et sans aucune autre purification, le chlorure d'acide est traité avec la diéthylamine pour former l'amide correspondant (3.11) avec un rendement global pour ces deux étapes de 85 %. Ensuite, le dérivé amide est traité en trois étapes successives : l'ajout de butyllithium, l'ajout de thiophène 2-aldéhyde et, ensuite, un deuxième ajout de butyllithium. Originellement, la synthèse du composé 3.12 s'effectue en n'utilisant que le composé 3.11 traité avec le butyllithium pour obtenir le produit de double condensation. Par contre, en ajoutant un équivalent de thiophène 2-aldéhyde commercial, cela permet d'économiser le

composé 3.11 synthétisé en deux étapes puisqu'il réagit avec le thiophène 2-aldéhyde pour former le même produit de condensation.

Par la suite, le composé 3.15 est réduit à l'aide de zinc formant ainsi *in situ* le dialcool qui, en présence de l'hydroxyde de sodium, subit une réaction d'alkylation en présence du bromure d'éthylhexyle pour former le BDT alkylé 3.13 avec un rendement modeste de 40 %. L'intermédiaire 3.13 est ensuite traité avec du butyllithium pour former le dérivé organo-lithien qui est alors mis en présence de chlorure de triméthylétain pour former le monomère final (3.14) avec un rendement de 80 %. La synthèse totale de ce monomère nécessite cinq étapes ayant un rendement global d'environ 18 %. Cette synthèse peut être facilement effectuée sur de grandes quantités et le monomère final, le composé 3.14, est stable sur une longue période de temps.

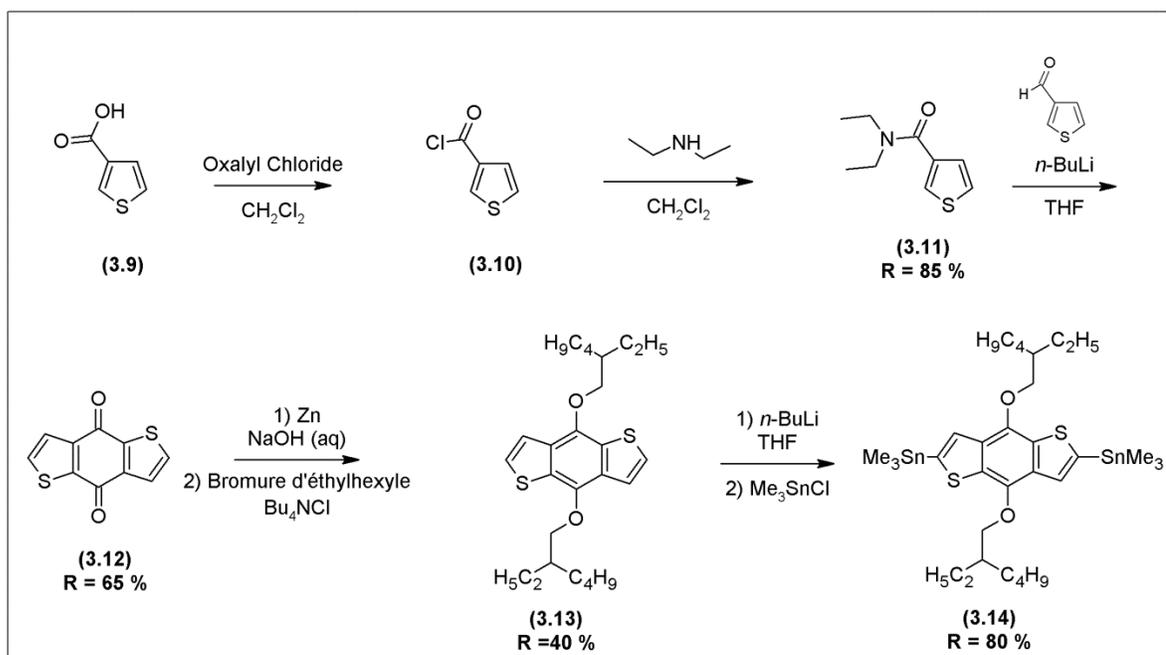


Figure 25 : Synthèse du 2,6-bis(triméthyltin)-4,8-di(éthylhexyl-oxyl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène

3.2.3 Synthèse du 2,6-bis(triméthyltin)-4,8-di(3-butylnonyl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène

La synthèse du BDT alkyle, le 2,6-bis(triméthyltin)-4,8-di(3-butylnonyl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène a été effectuée en utilisant un protocole existant dans la littérature¹⁵. La synthèse du BDT alkyle comprend les mêmes trois premières étapes que le BDT alkoxy. La synthèse du BDT alkoxy à partir du composé 3.12 est illustrée à la figure 27. Tout d'abord, la synthèse du BDT alkyle débute avec la synthèse de la chaîne alkyle qui sera utilisée lors de la réaction d'alkylation du composé 3.12. L'hept-1-yne (3.15) est traité avec le butyllithium pour former l'organolithien correspondant puis, lorsque mis en présence de 1-bromohexane, le 5-éthynylundecane (3.16) est formé avec un faible rendement de 37 % (figure 26).

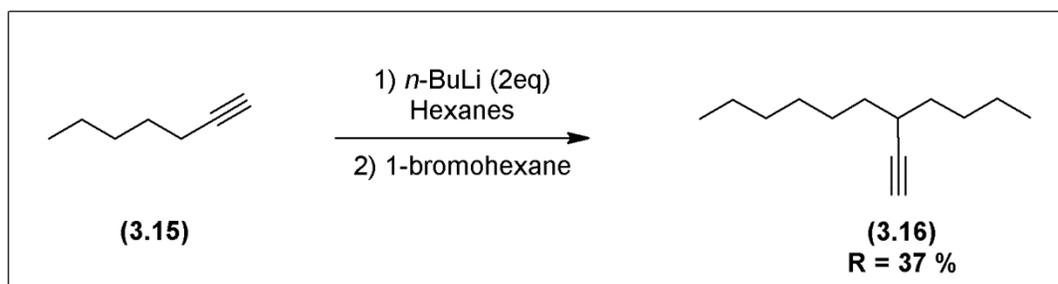


Figure 26 : Synthèse de la chaîne 5-éthynylundecane

Ensuite, le composé 3.12 et la chaîne 3.16 sont mis en solution puis traités avec le chlorure d'isopropyl magnésium. Dans un deuxième temps, du chlorure d'étain est ajouté pour terminer la formation du BDT comportant une chaîne acétylène (3.17). Donc, pour obtenir la BDT alkyle (3.18) avec un bon rendement d'environ 80 %, il suffit de réduire le composé 3.17 en bullant de l'hydrogène gazeux dans la solution en présence de palladium(0) activé sur charbon. Par la suite, pour la formation du monomère final, le composé 3.18 est traité avec le butyllithium pour former un organolithien qui devra réagir avec le chlorure de triméthylétain. Le composé 3.19 est formé avec un rendement modeste de 64 % notamment causé par une purification ardue.

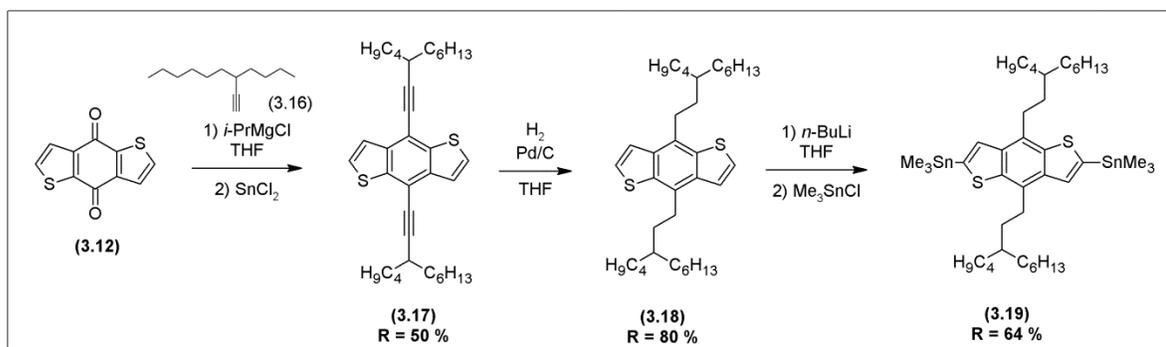


Figure 27 : Synthèse du 2,6-bis(triméthyltin)-4,8-di(3-butylnonyl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène

3.3 Synthèse des polymères

Dans ce chapitre, tous les polymères sont synthétisés par une réaction de couplage croisé de Stille. Les polymères TTz-1 et TTz-2 ont été synthétisés en couplant le 4,6-dibromo-2-octylthiéno[3,4-*d*]thiazole (3.8) avec le 2,6-bis(triméthyltin)-4,8-di(éthylhexyloxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène (3.14) ou le 2,6-bis(triméthyltin)-4,8-di(3-butylnonyl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène (3.19) comme illustré à la figure 28.

Les deux polymérisations ont été effectuées dans les mêmes conditions en utilisant un ratio équimolaire entre les monomères, 2 % de tris(dibenzylidèneacétone)dipalladium(0) (Pd₂dba₃) comme catalyseur et 8 % de triphénylarsine (AsPh₃) comme ligand en solution dans un mélange volume/volume 10/1 de toluène et de diméthylformamide (DMF) anhydre et sans oxygène. Le DMF est utilisé de façon à faciliter la solubilisation des hautes masses molaires dans le mélange réactionnel au cours de la réaction. Les réactions ont été chauffées à 110°C pendant 48 h avant l'ajout successif de bromobenzène et de triméthyl(phényl)étain, durant une heure à 110°C pour chacun d'eux, pour fonctionnaliser les bouts de chaînes polymériques. Les polymères ont ensuite été extraits à l'aide d'un soxhlet avec de l'acétone et de l'hexane pour enlever les résidus de catalyseur et les faibles masses molaires. Les hautes masses molaires sont ensuite extraites au chloroforme et purifiées des métaux.

En effet, il est important d'éliminer toutes traces significatives de métaux provenant du catalyseur dans le polymère puisque, une fois utilisés en cellules photovoltaïques, ces métaux pourraient former des trappes pour les charges au sein du matériau actif. Pour ce faire, les polymères sont solubilisés dans le chloroforme ou l'*o*-dichlorobenzène puis une solution aqueuse de diéthylthiocarbamate de sodium est ajoutée. Le mélange est chauffé à reflux pour 16h. Après extraction et précipitation, les polymères sont donc libérés de toutes traces significatives de métaux provenant du catalyseur.

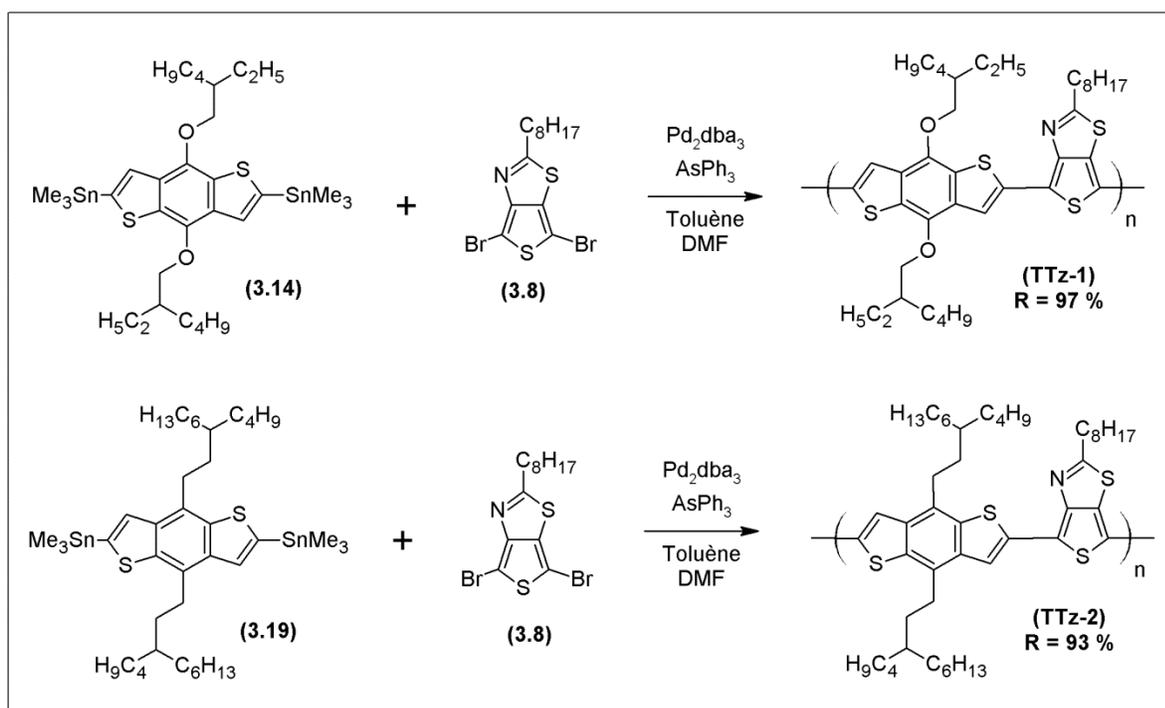


Figure 28 : Synthèse des polymères TTz-1 et TTz-2

3.4 Caractérisation des polymères

3.4.1 Masses molaires et propriétés thermiques des polymères

Les deux polymères ont été caractérisés par chromatographie d'exclusion stérique (CES) en utilisant des standards de polystyrène comme étalon. Les mesures ont été effectuées à haute température, 140°C, dans le trichlorobenzène pour s'assurer que les polymères soient bien solubilisés sans agrégats pour ne pas fausser les valeurs de masses molaires. Les valeurs de masses molaires moyennes en nombre (M_n), les masses molaires moyennes en poids (M_p), les indices de polymolécularité (I_p), étant le rapport M_p/M_n , et les degrés de polymérisation (DP) sont rapportés au tableau 2.

Dans le cas du TTz-1, une masse molaire moyenne en nombre (M_n) de 32 kg/mol, une masse molaire moyenne en poids (M_p) de 89 kg/mol et un indice de polymolécularité de 2,8 ont été obtenus. Pour ce qui est du TTz-2, des masses molaires plus faibles ont été obtenues soit un M_n de 17 kg/mol, un M_p de 32 kg/mol et un I_p de 1,9. Il est à noter que chaque polymère a obtenu un degré de polymérisation de 46 et 21 respectivement pour TTz-1 et TTz-2.

Lorsque l'on compare TTz-1 et TTz-2, on remarque qu'en utilisant les mêmes conditions de polymérisation, une masse molaire moyenne en nombre deux fois plus faible est obtenue avec TTz-2. La seule différence entre les deux polymères est la nature de la chaîne alkyle sur l'unité BDT. Bien que le polymère TTz-2 possède une chaîne alkyle plus longue, ce qui devrait aider à la solubilité du polymère et ainsi obtenir de meilleures masses molaires, sa masse molaire est beaucoup plus faible que TTz-1. Par contre, lors de la synthèse, la purification du BDT alkyle servant à la synthèse du polymère TTz-2 est plus ardue. L'obtention d'un monomère moins pur pourrait mener à l'obtention d'une stœchiométrie débalancée menant ainsi à l'obtention d'un polymère de plus faible masse molaire.

De plus, les températures de dégradation des polymères ont été mesurées par analyse thermogravimétrique (tableau 2). Les analyses ont démontré une température de

dégradation correspondant à la température où il y a 5 % de perte de la masse totale de 350°C et de 450°C pour TTz-1 et TTz-2. La différence entre les deux températures de dégradation est probablement causée par la plus faible stabilité de la chaîne alkoxy comparativement à la chaîne alkyle.

Tableau 2 : Masses molaires et propriétés thermiques de TTz-1 et TTz-2

| Polymère | M _n (kg/mol) | M _p (kg/mol) | I _p | DP | T _d (°C) |
|----------|----------------------------|----------------------------|----------------|----|------------------------|
| TTz-1 | 32 | 89 | 2,8 | 46 | 350 |
| TTz-2 | 17 | 32 | 1,9 | 21 | 450 |

3.4.2 Propriétés optiques et électrochimiques des polymères

Les propriétés optiques des polymères TTz-1 et TTz-2 ont été étudiées à l'aide de la spectroscopie d'absorption UV-visible. Les spectres à l'état solide sont montrés à la figure 29 et les largeurs de bande interdite optiques sont rapportées au tableau 3. Pour le polymère TTz-1, le spectre d'absorption UV-visible à l'état solide montre deux bandes d'absorption à 575 nm et 625 nm. À partir du pied d'inflexion de la courbe, une largeur de bande interdite de 1,80 eV a été déterminée. Dans le cas du polymère TTz-2, le spectre d'absorption UV-visible à l'état solide est très similaire à celui du polymère TTz-1. En effet, deux bandes d'absorption sont observées à 580 nm et 630 nm et la largeur de la bande interdite a été mesurée à 1,70 eV. La valeur de largeur de bande interdite obtenue avec le polymère TTz-1, 1,80 eV, est très similaire à la valeur de largeur de bande interdite rapportée pour son analogue de TTP, le PBDTTPD, à 1,80 eV¹⁷ alors que la valeur rapportée pour l'analogue de TT, le PBDTTT-C, est de 1,60 eV²³.

Par la suite, les propriétés électrochimiques des polymères ont été étudiées par voltampérométrie cyclique. Les voltamogrammes sont illustrés à la figure 29 alors que les

propriétés électrochimiques sont rapportées au tableau 3. Pour le polymère TTz-1, une oxydation quasi réversible et une réduction quasi réversible ont été observées. Les niveaux énergétiques HOMO et LUMO ont été déterminés à partir du potentiel auquel le courant diverge de la ligne de base lors du processus d'oxydation et de réduction. Par conséquent, pour TTz-1, des valeurs d'HOMO et de LUMO de -5,30 eV et de -3,60 eV ont été respectivement obtenues donnant ainsi une largeur de bande interdite électrochimique de 1,7 eV.

Lorsque l'on compare les niveaux énergétiques obtenus avec le polymère TTz-1 avec les valeurs rapportées pour son analogue de TPD, le PBDTTPD (-5,56 eV et -3,75 eV)¹⁷, il est possible d'imaginer que la HOMO plus élevée obtenue avec le polymère TTz-1 aura un effet sur le V_{oc} des cellules photovoltaïques. En effet, la valeur théorique maximale de V_{oc} avec le TTz-1 est d'à peu près 0,7 V alors qu'un V_{oc} expérimentales de 0,93 V a déjà été obtenues pour le PBDTTPD²⁴. D'un autre côté, le polymère TTz-1 possède une HOMO inférieure à son analogue de TT, le PBDTTT-C (-5,12 eV et -3,35 eV)²³. Cette valeur inférieure devrait donc mener à une meilleure stabilité à l'air du polymère et à une augmentation du V_{oc} comparativement au PBDTTT-C.

Dans le cas du polymère TTz-2, une oxydation quasi réversible ainsi qu'une réduction quasi réversible ont été obtenues menant à une HOMO de -5,40 eV, une LUMO à -3,70 eV et une largeur de bande interdite électrochimique de 1,70 eV. Pour le polymère TTz-2, les niveaux énergétiques HOMO et LUMO sont déplacés négativement par rapport au polymère TTz-1. Ce déplacement négatif est causé par le remplacement de la chaîne latérale alkoxy du TTz-1 par une chaîne latérale alkyle ayant un caractère électrodonneur plus faible. Selon les niveaux énergétiques HOMO obtenus, les deux polymères devraient être stables à l'air puisque leurs HOMO sont inférieurs à -5,25 eV⁷.

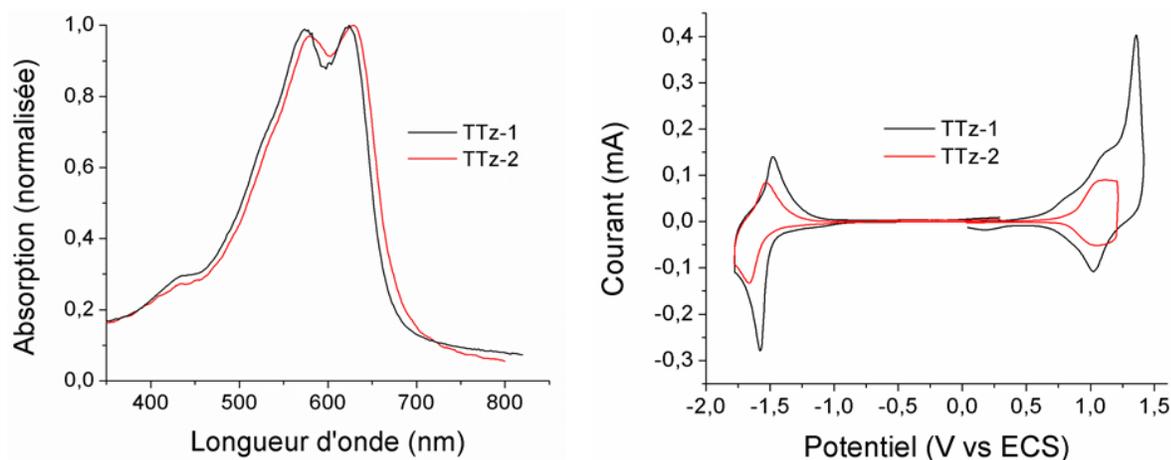


Figure 29 : Spectres UV-visible à l'état solide et cyclovoltammogrammes de TTz-1 et TTz-2

Tableau 3 : Propriétés optiques et électrochimiques de TTz-1 et TTz-2

| Polymère | HOMO (eV) | LUMO (eV) | E_g^{elec} (eV) | E_g^{opt} (eV) |
|----------|--------------|--------------|-----------------------------|----------------------------|
| TTz-1 | -5,30 | -3,60 | 1,70 | 1,80 |
| TTz-2 | -5,40 | -3,70 | 1,70 | 1,70 |

3.4.3 Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes de poudre des matériaux permettent d'avoir une idée sur l'organisation du polymère à l'état solide. Les polymères TTz-1 et TTz-2 ont été analysés par diffraction des rayons X de poudre et les diffractogrammes sont illustrés à la figure 30. Le polymère TTz-1 possède un pic de diffraction à une distance $d_1 \approx 18,3 \text{ \AA}$ alors que le polymère TTz-2 possède un pic de diffraction à une distance $d_1 \approx 19,4 \text{ \AA}$. La différence entre ces deux valeurs de distance d_1 est probablement causée par la différence de la longueur des chaînes utilisées sur l'unité BDT pour chacun des polymères. En effet, il est couramment accepté dans la littérature que cette distance d_1 correspond à la distance entre deux plans de polymères parallèles séparés par les chaînes alkyle.^{25,26}

De plus, TTz-1 et TTz-2 présentent respectivement un large pic de diffraction faible en intensité à une distance $d_2 \approx 4,0 \text{ \AA}$ et $d_2 \approx 4,3 \text{ \AA}$. Toujours selon la littérature mentionnée précédemment, il est normalement accepté que ces distances d_2 correspondent à la distance qui sépare deux chaînes de polymères superposées ou, plus simplement, l'empilement des plans π . La présence de la chaîne 2-éthylhexyle, plus courte dans le cas de TTz-1 comparativement à la chaîne 3-butylnonyl de TTz-2, semble améliorer l'empilement π du polymère à l'état solide en réduisant la distance séparant deux chaînes de polymères superposées. L'unité thiéno[3,4-*d*]thiazole est asymétrique donc, lorsque polymérisée, il devrait y avoir une distribution aléatoire de l'orientation du TTz. Malgré cela, il semble tout de même y avoir de l'organisation structurale avec ces polymères à l'état solide.

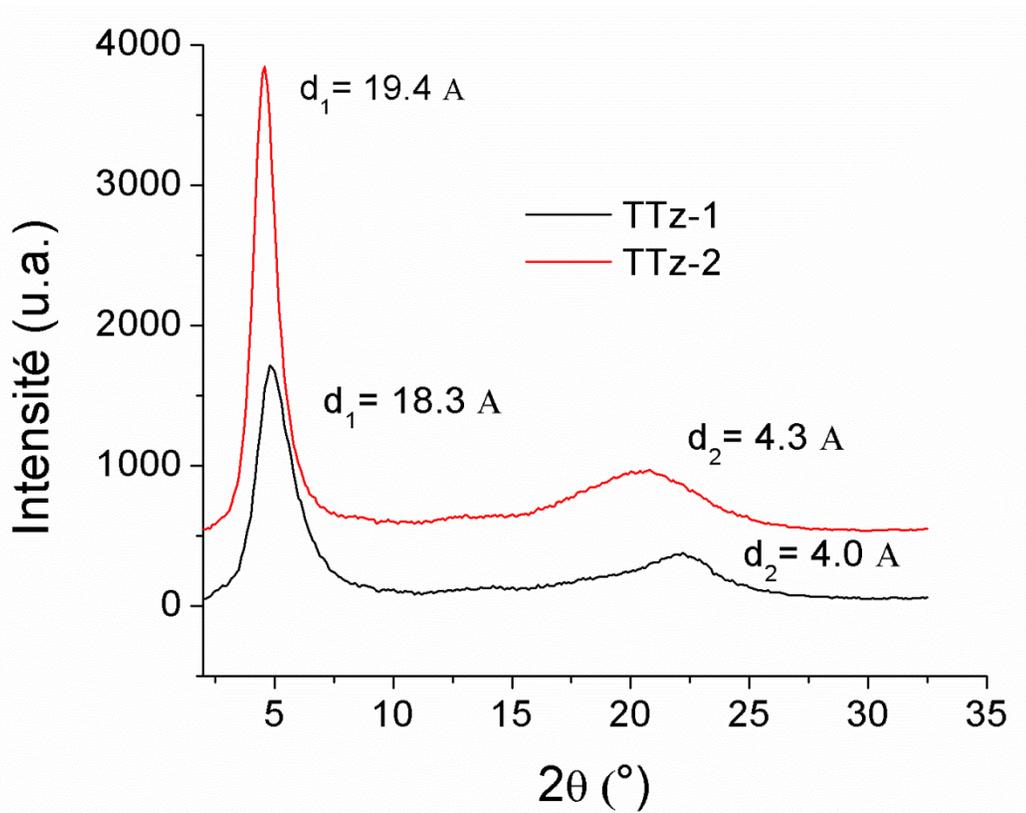


Figure 30 : Diffractogrammes de poudre des polymères TTz-1 et TTz-2

3.4.4 Propriétés photovoltaïques des polymères

Des cellules photovoltaïques ont été fabriquées en utilisant soit le polymère TTz-1 ou le polymère TTz-2 avec du PC₇₁BM en utilisant la configuration classique de verre/ITO/PEDOT:PSS/polymère-PCBM/LiF/aluminium. Les courbes $J-V$ ainsi que les courbes EQE sont illustrées à la figure 31 et les résultats sont rapportés au tableau 4. Lors de la caractérisation des cellules photovoltaïques, le polymère TTz-1 a démontré un courant de court-circuit (J_{sc}) de 4,4 mA/cm², un facteur de forme (FF) de 0,53 et un potentiel à circuit ouvert (V_{oc}) de 0,53 V permettant ainsi une efficacité de conversion énergétique (ECE) de 1,2 %. La mesure de l'efficacité quantique externe de la cellule (EQE) nous permet ensuite de calibrer la valeur du J_{sc} obtenue avec la courbe $J-V$. À partir de la courbe EQE, on obtient une valeur de J_{sc} corrigée à 5,2 mA/cm² amenant ainsi un ECE corrigé de 1,4 %.

Dans le cas du polymère TTz-2, un plus haut photocourant (J_{sc}) de 5,4 mA/cm² a été obtenu sous simulateur solaire avec un facteur de forme (FF) de 0,45 et un potentiel à circuit ouvert (V_{oc}) de 0,61 V amenant à l'obtention d'un ECE de 1,5 %. Dans ce cas, la mesure de l'EQE a permis de corriger le J_{sc} à 6,3 mA/cm² pour obtenir un ECE corrigé de 1,7 %.

Les résultats obtenus dans ce chapitre sont préliminaires et aucune optimisation poussée n'a été effectuée. Les deux polymères présentent des résultats semblables. Le plus haut V_{oc} obtenu avec le polymère TTz-2 était prévisible puisqu'il possède une énergie de la HOMO plus basse que TTz-1. La différence marquée au niveau du facteur de forme pourrait s'expliquer par le fait que la morphologie obtenue avec les plus longues chaînes latérales de TTz-2 est moins bonne comparativement aux chaînes plus courtes de TTz-1. De plus, les valeurs élevées de la perte d'énergie du photon ($E_g - eV_{oc}$) montrent qu'il y a beaucoup de perte dans le dispositif notamment relié aux niveaux orbitaux LUMO relativement élevés par rapport au PCBM²⁷.

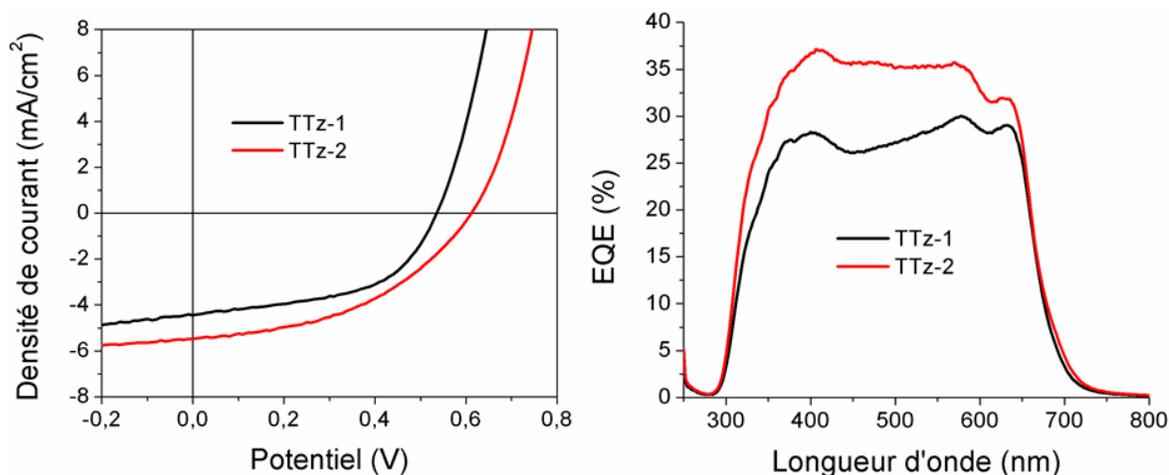


Figure 31 : Courbes J - V et EQE des polymères TTz-1 et TTz-2

Tableau 4 : Propriétés photovoltaïques des polymères TTz-1 et TTz-2

| Polymère | V_{oc} (V) | J_{sc} (mA/cm ²) | J_{sc}^{EQE} (mA/cm ²) | FF | ECE (%) | ECE^{EQE} (%) | $E_g - eV_{oc}$ (eV) |
|----------|-----------------|-----------------------------------|---|------|------------|--------------------|-------------------------|
| TTz-1 | 0,53 | 4,4 | 5,2 | 0,53 | 1,2 | 1,4 | 1,27 |
| TTz-2 | 0,61 | 5,4 | 6,3 | 0,45 | 1,5 | 1,7 | 1,09 |

3.5 Discussion

Dans ce chapitre, nous voulions évaluer le potentiel de l'unité thiéno[3,4-*d*]thiazole (TTz) pour des applications photovoltaïques. Pour ce faire, puisqu'aucun rapport de la littérature n'existait dans ce sens, nous avons effectué la synthèse de deux copolymères alternés à base de TTz pour pouvoir, dans un premier temps, avoir une idée de ses propriétés optiques et électroniques et, dans un deuxième temps, pour comparer cette unité avec d'autres unités pauvres en électrons fréquemment utilisées dans la littérature. En effet, en choisissant deux dérivés de BDT comme comonomère, il est possible de pouvoir comparer les polymères BDT-TTz avec des analogues très connus dans la littérature, le PBDTTPD et le PBDTTT-C. Le premier polymère synthétisé a donc été l'analogue direct de ces polymères en

utilisant le 2,6-bis(triméthyltin)-4,8-di(éthylhexyl-oxyl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène pour former le polymère TTz-1. Un deuxième dérivé de BDT-TTz a aussi été synthétisé en utilisant un autre dérivé de BDT, le 2,6-bis(triméthyltin)-4,8-di(3-butylnonyl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène pour former le polymère TTz-2. Ce polymère n'a pas été synthétisé à titre de comparaison, mais plutôt pour évaluer si les performances de notre polymère pouvaient être améliorées. En effet, l'utilisation de la chaîne alkyle sur l'unité BDT plutôt que la chaîne alkoyle est connue pour diminuer la valeur énergétique de la HOMO du polymère correspondant. En effectuant les caractérisations optiques et électrochimiques des polymères TTz-1 et TTz-2, il est possible de constater que l'utilisation de ce dérivé alkyle du BDT a un véritable effet sur les propriétés du polymère. Ainsi, on remarque que le polymère TTz-2 possède une énergie de l'orbitale HOMO plus négative d'environ 0,1 eV ce qui mène au final à une augmentation du potentiel à circuit ouvert (V_{oc}) d'environ 0,1 V dans le dispositif photovoltaïque. Par contre, toujours au sujet des propriétés photovoltaïques, l'utilisation du BDT alkyle semble mener à une moins bonne morphologie sur le plan de la couche active menant ainsi à des facteurs de forme plus faibles. L'utilisation de BDT alkyle reste tout de même une bonne alternative pour modifier les propriétés électrochimiques et photovoltaïques des polymères de TTz.

Les caractérisations des polymères TTz-1 et TTz-2 permettent seulement d'obtenir les propriétés intrinsèques de ces polymères précis. Pour avoir une idée plus globale des propriétés du TTz comparativement à des unités comme le TPD et le TT, il faut comparer le polymère de BDT-TTz, le TTz-1, avec ces analogues parfaits, c'est-à-dire les polymères dérivés de TPD et de TT comprenant la même unité BDT que pour le polymère TTz-1. À la figure 32 sont illustrées les propriétés optiques et électrochimiques du polymère TTz-1 et de ses analogues. Lorsque l'on compare les propriétés optiques, on constate que le PBDTTT-C possède une largeur de bande interdite plus faible de l'ordre de 1,61 eV alors que le polymère TTz-1 et le PBDTTPD possède une largeur de bande interdite de 1,80 eV. Par contre, sur le plan des propriétés électrochimiques, bien que le TTz-1 et le PBDTTPD aient la même largeur de bande interdite optique, les niveaux énergétiques HOMO et LUMO du polymère TTz-1 sont déplacés positivement par rapport à ceux du PBDTTPD. Ces déplacements positifs des niveaux énergétiques HOMO et LUMO sont probablement

causés par le caractère moins électro-attracteur du TTz par rapport au TPD. Pour comparer les propriétés électrochimiques du TTz-1 avec le polymère PBDTTT-C, il faut utiliser un peu de déduction, car ce polymère n'a jamais été synthétisé et caractérisé dans nos laboratoires. En effet, les résultats obtenus en voltampérométrie cyclique dépendent grandement du protocole expérimental et de la méthode de calcul utilisée. Ainsi, plusieurs valeurs différentes d'HOMO et de LUMO circulent dans la littérature pour le polymère PBDTTT-C. En utilisant un article publié après nos travaux par le groupe de Wei You²⁸, il est possible d'estimer la valeur énergétique de la HOMO du PBDTTT-C à environ -5,30 eV et sa LUMO entre -3,7 et -3,9 eV. Lorsque l'on compare le polymère TTz-1 avec le PBDTTT-C, on constate qu'ils possèdent sensiblement la même valeur énergétique de l'orbitale HOMO. Or, lors du design de l'unité TTz, nous avons prévu que la substitution d'un atome de carbone par un atome d'azote plus électronégatif dans le cycle supérieur entraînerait un changement sur le plan du caractère électroattracteur de l'unité abaissant ainsi son niveau énergétique HOMO. À la suite des résultats obtenus, il semble plutôt que cette substitution n'ait rien apporté de plus.

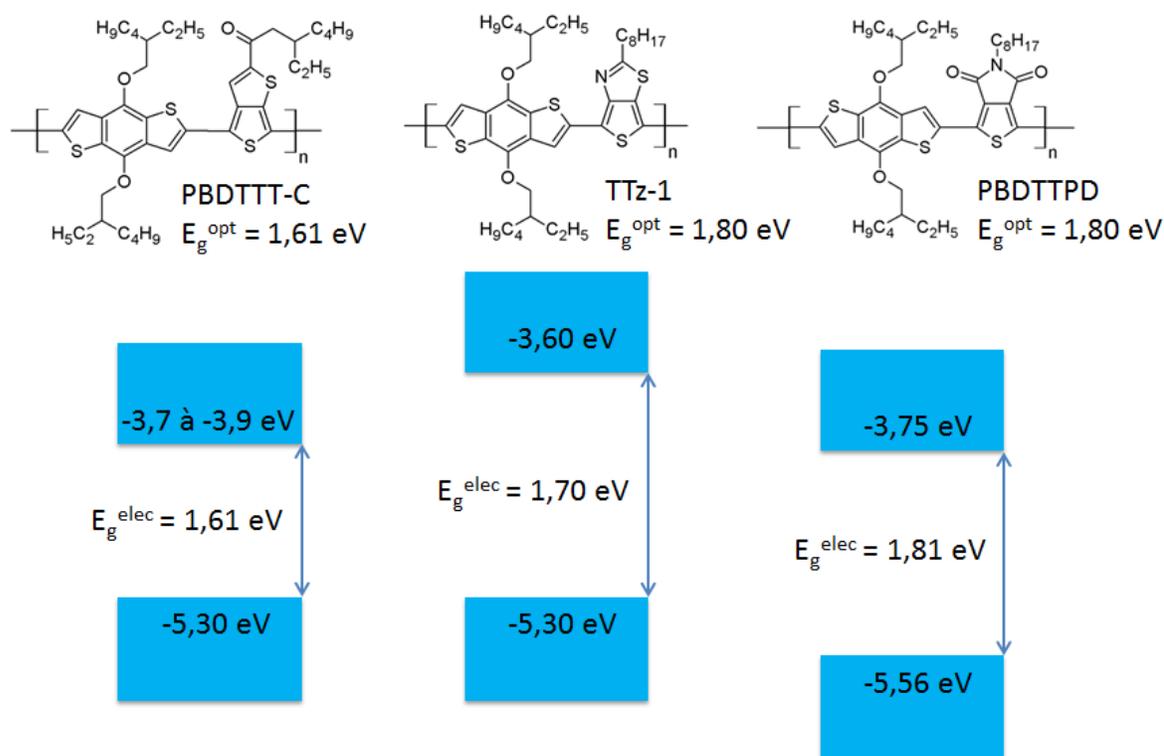


Figure 32 : Comparaison du polymère TTz-1 avec le PBDTTPD et le PBDTTT-C

Cependant, l'unité TT comprend une chaîne alkyle comportant une fonction cétone électroattractrice sur le premier carbone. Au final, il pourrait aussi être possible que l'insertion de l'azote ne fasse que contrebalancer cette fonction électroattractrice non présente dans l'unité TTz. Il est très intéressant de constater que l'unité TTz semble se comporter sensiblement comme le TPD du côté des propriétés optiques et comme le TT pour les propriétés électrochimiques.

L'analyse des propriétés photovoltaïques des polymères TTz-1 et TTz-2 a été effectuée de façon très préliminaire sans aucune optimisation pour avoir une idée sur les propriétés. Les résultats illustrés au tableau 4 comportent des ECEs très modestes de l'ordre de 1,4 % et 1,7 % pour les polymères TTz-1 et TTz-2. Bien que modestes, ces résultats démontrent qu'il est possible d'utiliser ces polymères comme matériaux actifs dans une cellule photovoltaïque. En utilisant le modèle de Scharber, il est possible d'avoir une évaluation des ECEs qui pourraient être atteints avec ces polymères optimisés (figure 33).

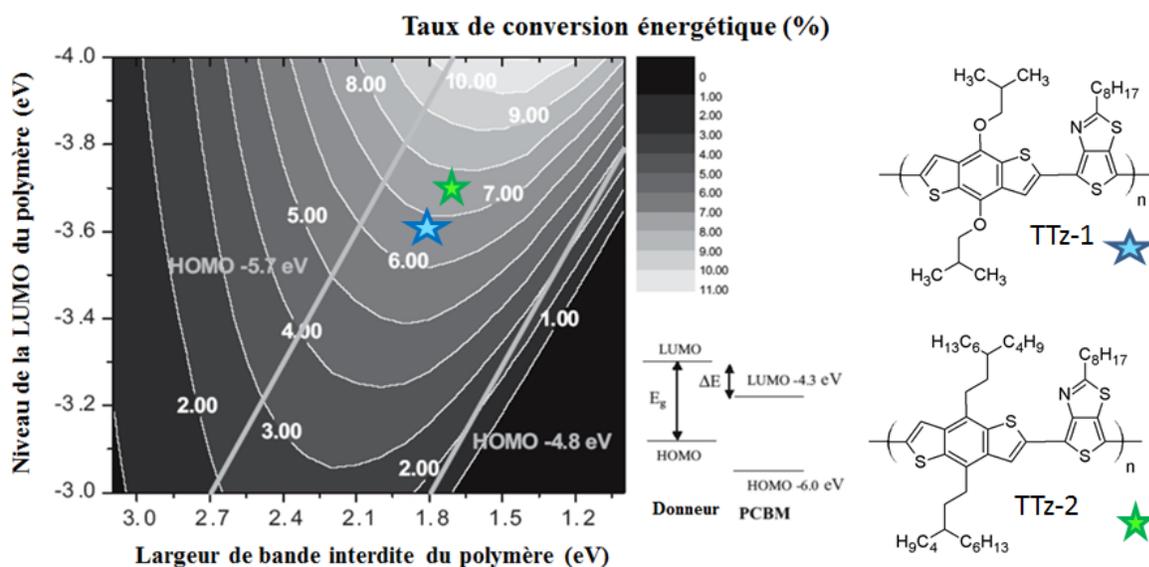


Figure 33 : Prédiction des performances de TTz-1 et TTz-2 selon le modèle de Scharber

Le modèle prévoit que, par l'obtention de conditions optimales, des ECEs entre 6 et 8 % pourraient être atteints avec ces polymères.

Toutefois, lorsque l'on fait l'analyse de toutes les caractérisations obtenues, il est évident que des améliorations pourraient être apportées pour obtenir de meilleurs polymères avec de meilleures propriétés. Tout d'abord, on remarque que les V_{oc} obtenus pour les polymères TTz-1 et TTz-2 sont assez faibles, aux alentours de 0,6 V, ce qui est explicable en partie parce que la perte d'énergie du photon ($E_g - eV_{oc}$) est élevée : entre 1,0 et 1,3 eV. La principale cause provient du fait que les niveaux énergétiques sont mal placés. En effet, le niveau idéal pour une LUMO d'un polymère, en utilisant le PCBM comme accepteur, pour optimiser le $E_g - eV_{oc}$ devrait être autour de -3,8 à -3,9 eV. De cette façon la majorité de l'énergie du photon contribue aux V_{oc} . De plus, avec TTz-1 et TTz-2, le niveau de la HOMO est assez élevé, aux alentours de -5,4 et -5,3 eV. Puisque le V_{oc} est relié à la différence entre la LUMO de l'accepteur et la HOMO du polymère, l'obtention d'une HOMO plus négative permettrait l'augmentation du V_{oc} .

Comme discuté lors de l'introduction, les largeurs de bande interdite recherchées pour les polymères utilisés en cellule photovoltaïque sont entre 1,2 et 1,9 eV. Les valeurs obtenues pour TTz-1 est de 1,80 et pour TTz-2 est de 1,70 eV. Ces valeurs sont bonnes pour des applications photovoltaïques, ce qui a été démontré par les dispositifs fabriqués dans ce chapitre, mais l'obtention de largeurs de bande interdite plus faibles pourrait permettre une plus grande absorption de photons et ainsi générer un photocourant plus important.

Donc, après la synthèse et la caractérisation des premiers polymères à base de TTz, on constate que l'unité TTz possède un bon potentiel en cellules photovoltaïques, mais qu'une optimisation des propriétés optiques et électrochimiques pourrait être bénéfique.

3.6 Références bibliographiques

- (1) Kim, I. T.; Lee, J. H.; Lee, S. W. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2007**, *28*, 2511.
- (2) Pomerantz, M.; Chaloner-Gill, B.; Harding, L. O.; Tseng, J. J.; Pomerantz, W. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1672.
- (3) Meng, H.; Wudl, F. *Macromolecules* **2001**, *34*, 1810.
- (4) Lee, K.; Sotzing, G. A. *Macromolecules* **2001**, *34*, 5746.
- (5) Pomerantz, M.; Gu, X.; Zhang, S. X. *Macromolecules* **2001**, *34*, 1817.
- (6) Allard, N.; Beaupré, S.; Aïch, B. R.; Najari, A.; Tao, Y.; Leclerc, M. *Macromolecules* **2011**, *44*, 7184.
- (7) de Leeuw, D. M.; Simenon, M. M. J.; Brown, A. R.; Einerhand, R. E. F. *Synth. Met.* **1997**, *87*, 53.
- (8) Cabanetos, C.; El Labban, A.; Bartelt, J. A.; Douglas, J. D.; Mateker, W. R.; Fréchet, J. M. J.; McGehee, M. D.; Beaujuge, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4656.
- (9) Li, C.-Z.; Chang, C.-Y.; Zang, Y.; Ju, H.-X.; Chueh, C.-C.; Liang, P.-W.; Cho, N.; Ginger, D. S.; Jen, A. K. Y. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 6262.
- (10) He, Z.; Zhong, C.; Su, S.; Xu, M.; Wu, H.; Cao, Y. *Nat. Photon.* **2012**, *6*, 593.
- (11) Huo, L.; Hou, J. *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2453.
- (12) Liang, Y.; Wu, Y.; Feng, D.; Tsai, S.-T.; Son, H.-J.; Li, G.; Yu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *131*, 56.
- (13) Price, S. C.; Stuart, A. C.; You, W. *Macromolecules* **2010**, *43*, 4609.
- (14) Price, S. C.; Stuart, A. C.; Yang, L.; Zhou, H.; You, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8057.
- (15) Price, S. C.; Stuart, A. C.; Yang, L.; Zhou, H.; You, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4625.
- (16) Chu, T.-Y.; Lu, J.; Beaupré, S.; Zhang, Y.; Pouliot, J.-R. m.; Wakim, S.; Zhou, J.; Leclerc, M.; Li, Z.; Ding, J.; Tao, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4250.
- (17) Zou, Y.; Najari, A.; Berrouard, P.; Beaupré, S.; Aïch, R. B.; Tao, Y.; Leclerc, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5330.
- (18) Gendron, D.; Morin, P.-O.; Berrouard, P.; Allard, N.; Aïch, B. R.; Garon, C. N.; Tao, Y.; Leclerc, M. *Macromolecules* **2011**, *44*, 7188.
- (19) Small, C. E.; Chen, S.; Subbiah, J.; Amb, C. M.; Tsang, S.-W.; Lai, T.-H.; Reynolds, J. R.; So, F. *Nat. Photon.* **2012**, *6*, 115.
- (20) Goswami, S.; Maity, A. C.; Das, N. K. *J. Sulfur Chem.* **2007**, *28*, 233
- (21) Conover, L. H.; Tarbell, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 5221.
- (22) Liang, Y.; Feng, D.; Wu, Y.; Tsai, S.-T.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7792.
- (23) Chen, H.-Y.; Hou, J.; Zhang, S.; Liang, Y.; Yang, G.; Yang, Y.; Yu, L.; Wu, Y.; Li, G. *Nat. Photon.* **2009**, *3*, 649.
- (24) Aïch, B. R.; Lu, J.; Beaupré, S.; Leclerc, M.; Tao, Y. *Org. Electron.* **2012**, *13*, 1736.
- (25) Grell, M.; Bradley, D. D. C.; Ungar, G.; Hill, J.; Whitehead, K. S. *Macromolecules* **1999**, *32*, 5810.
- (26) Chen, S. H.; Su, A. C.; Chen, S. A. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 10067.
- (27) Li, W.; Roelofs, W. S. C.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13787.

(28) Uy, R.; Yang, L.; Zhou, H.; Price, S. C.; You, W. *Macromolecules* **2011**, *44*, 9146.

CHAPITRE 4 : OPTIMISATION DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES ET ÉLECTROCHIMIQUES DES POLYMÈRES À BASE DE THIÉNO[3,4-*D*]THIAZOLE

Le chapitre précédent introduisait une toute nouvelle classe de polymères à base de thiéno[3,4-*d*]thiazole (TTz). Ces polymères possèdent plusieurs propriétés intéressantes comme de bonnes masses molaires, une bonne solubilité ainsi que des largeurs de bande interdite adéquates qui ont mené à l'obtention d'ECEs jusqu'à 1,7 %. À partir de ces résultats obtenus au chapitre précédent, il a été déterminé que les propriétés optiques et électrochimiques des polymères à base de thiéno[3,4-*d*]thiazole (TTz) devraient potentiellement être optimisées pour améliorer les performances de cette famille de polymères. Idéalement, il faudrait que les deux orbitales HOMO et LUMO soient déplacées négativement. Par contre, il est très difficile de déplacer ces orbitales en n'effectuant qu'un simple changement. En effet, des changements concernant les propriétés de l'unité riche en électrons ont normalement un effet sur la HOMO du polymère, tandis que des changements concernant les propriétés de l'unité pauvre en électrons comme le TTz amènent habituellement une modification de la LUMO.

Il y a trois voies possibles afin de modifier les propriétés optiques et électrochimiques des polymères à base de TTz. Ces options sont présentées à la figure 34.

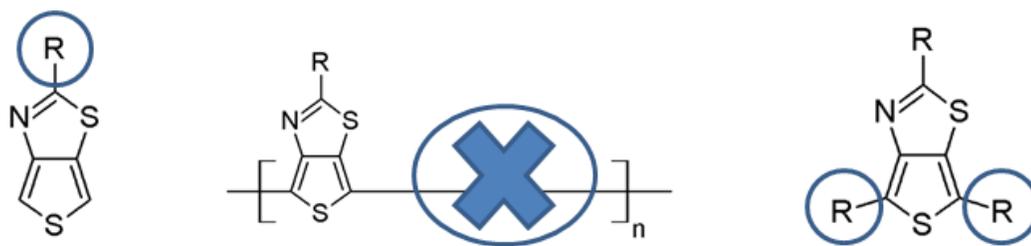


Figure 34 : Options pour la modification des propriétés des polymères de TTz

Premièrement, il est possible d'apporter des modifications sur le plan de la chaîne latérale du TTz. Au chapitre 3, une chaîne alkyle ayant très peu d'effets électroniques a été utilisée. Or, en ajoutant des groupements soit électroattracteurs ou électrodonneurs à la chaîne latérale, des propriétés comme le niveau des orbitales HOMO et LUMO ainsi que la largeur de bande interdite seront modifiées. Deuxièmement, en termes de modification sur le TTz, il serait aussi possible d'ajouter des groupements que l'on appelle des espaceurs. Ces espaceurs sont des cycles aromatiques servant à diminuer l'encombrement stérique au sein de la chaîne principale favorisant ainsi une meilleure conjugaison. Par contre, l'ajout de ces espaceurs agit habituellement très peu au niveau des propriétés optiques et électrochimiques. Troisièmement, le choix du comonomère est sans aucun doute la modification qui apporte le plus grand effet aux propriétés optiques et électrochimiques. En variant le caractère riche en électrons ou pauvre en électrons du comonomère, différentes largeurs de bande interdite peuvent être obtenues avec des déplacements du niveau des orbitales HOMO et LUMO des polymères.

Dans ce chapitre, nous voulons étudier l'influence sur les propriétés optiques et électrochimiques de l'ajout de groupements électrodonneurs ou électroattracteurs à la chaîne latérale et de l'utilisation de différents comonomères. Une partie de ces résultats ont été publiés¹.

4.1 Optimisation de la chaîne latérale du TTz

4.1.1 Introduction

Cette section consiste à évaluer l'influence sur les propriétés optiques et électrochimiques de l'utilisation de différents types de chaînes latérales. Pour ce faire, le chemin synthétique déjà utilisé pour la synthèse du 2-octyl-4,6-dibromo-thiéno[3,4-d]thiazole au chapitre 3 (figure 35) doit être adapté pour la synthèse de ces nouveaux dérivés de TTz.

L'utilisation de cette synthèse nécessite un choix de la chaîne latérale dès l'étape initiale de synthèse. En effet, le groupement associé à la fonction nitrile de départ correspond à la chaîne latérale finale de l'unité TTz.

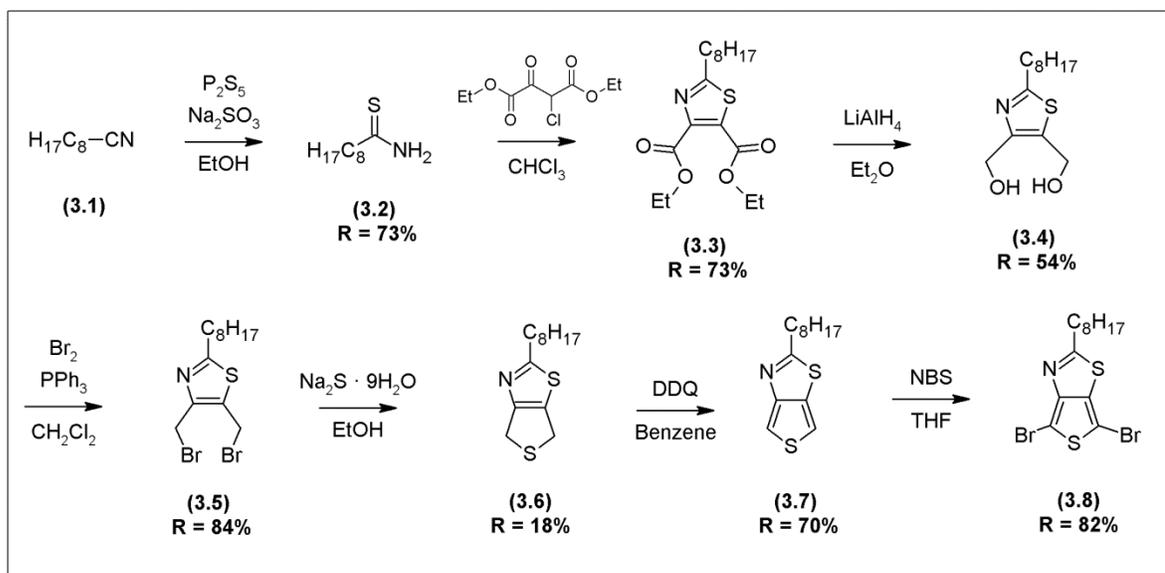


Figure 35 : Synthèse du 2-octyl-4,6-dibromo-thiéno[3,4-d]thiazole au chapitre 3

Bien qu'il existe plusieurs composés commerciaux ayant une fonction nitrile, il n'est pas ardu de trouver de bons composés de départ. Par contre, que le choix de la chaîne se fasse à la première étape et que le chemin synthétique comporte sept étapes ayant un rendement global de 2,5 % complique grandement les plans de synthèse de nombreux nouveaux dérivés de TTz.

Heureusement, durant le cours des travaux, un autre groupe de recherche a simultanément travaillé à la synthèse de polymères à base de TTz. Le groupe de Wei You, trouvant la voie de synthèse existante proposée par le groupe de Kim inefficace², a décidé de travailler à la mise au point d'une nouvelle voie de synthèse plus commode pour les dérivés de thiéno[3,4-*d*]thiazole. Après quelques propositions, ils en sont finalement arrivés à une synthèse beaucoup plus efficace en cinq étapes amenant à la synthèse de l'unité TTz dibromé avec un rendement global d'environ 11 % (figure 36)³.

L'avantage majeur de cette voie de synthèse est que l'étape limitante au niveau du rendement de la réaction est la première étape. Elle n'est donc pas très significative, au final, vu qu'elle est relativement facile à faire en grande quantité.

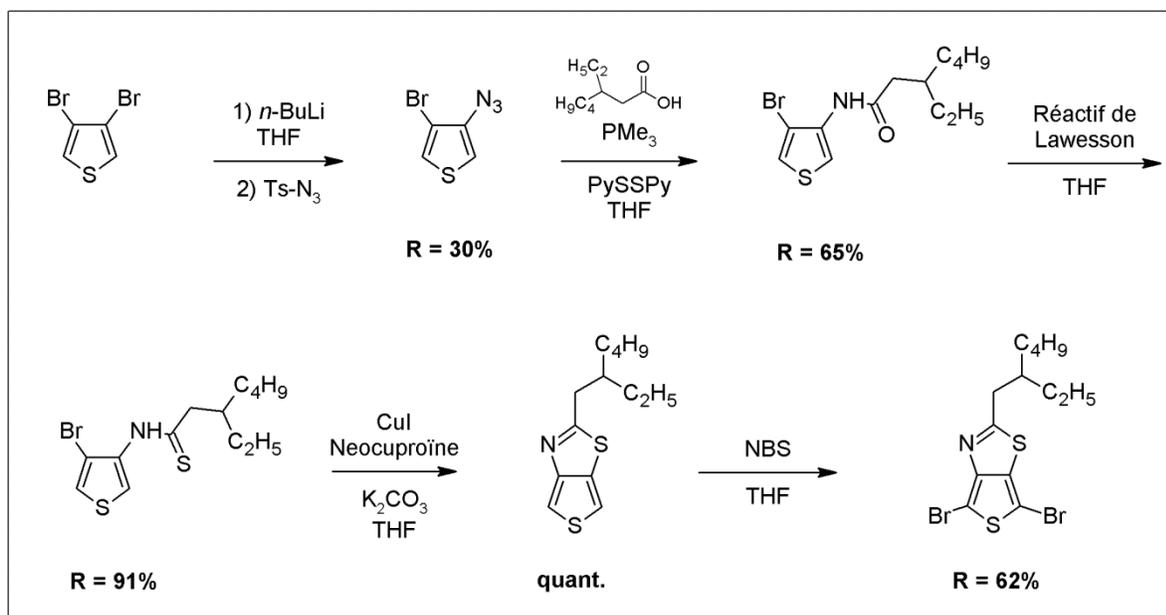


Figure 36 : Synthèse du TTz proposée par le groupe de Wei You³

De plus, un autre avantage majeur de cette synthèse est que le choix de la chaîne latérale s'effectue à la deuxième étape, tout de suite après l'étape limitante pour le rendement. Par conséquent, à partir de la même synthèse, il est possible de préparer une grande quantité du produit, à la première étape, puis de l'utiliser pour lancer la synthèse de plusieurs unités différentes de TTz, rendant ainsi la synthèse beaucoup plus commode.

Dans cette voie synthétique, l'introduction de la chaîne latérale se fait à l'aide d'un dérivé d'acide carboxylique, contrairement au dérivé nitrile que l'on trouve dans la voie synthétique proposée par Kim. L'utilisation d'un acide carboxylique comme dérivé de départ pour le choix de la chaîne latérale permet la disponibilité d'une vaste gamme de produits commerciaux ou facilement synthétisables à partir d'un intermédiaire.

De cette façon, des unités TTz ayant des chaînes latérales à caractère électrodonneur ou électroattracteur peuvent être synthétisées puis caractérisées après avoir été polymérisées avec le BDT alkyle pour évaluer l'effet d'insertion de ces nouveaux groupes latéraux sur les propriétés optiques, électrochimiques et photovoltaïques de ces nouveaux polymères.

4.1.2 Synthèse des monomères

Dans le but d'étudier l'influence de la composition de la chaîne latérale, plusieurs dérivés de TTz ont été synthétisés. La synthèse du 2-octyl-4,6-dibromo-thiéno[3,4-d]thiazole et des nouveaux dérivés de TTz suivant la nouvelle procédure du groupe de You³ sont présentés à la figure 37.

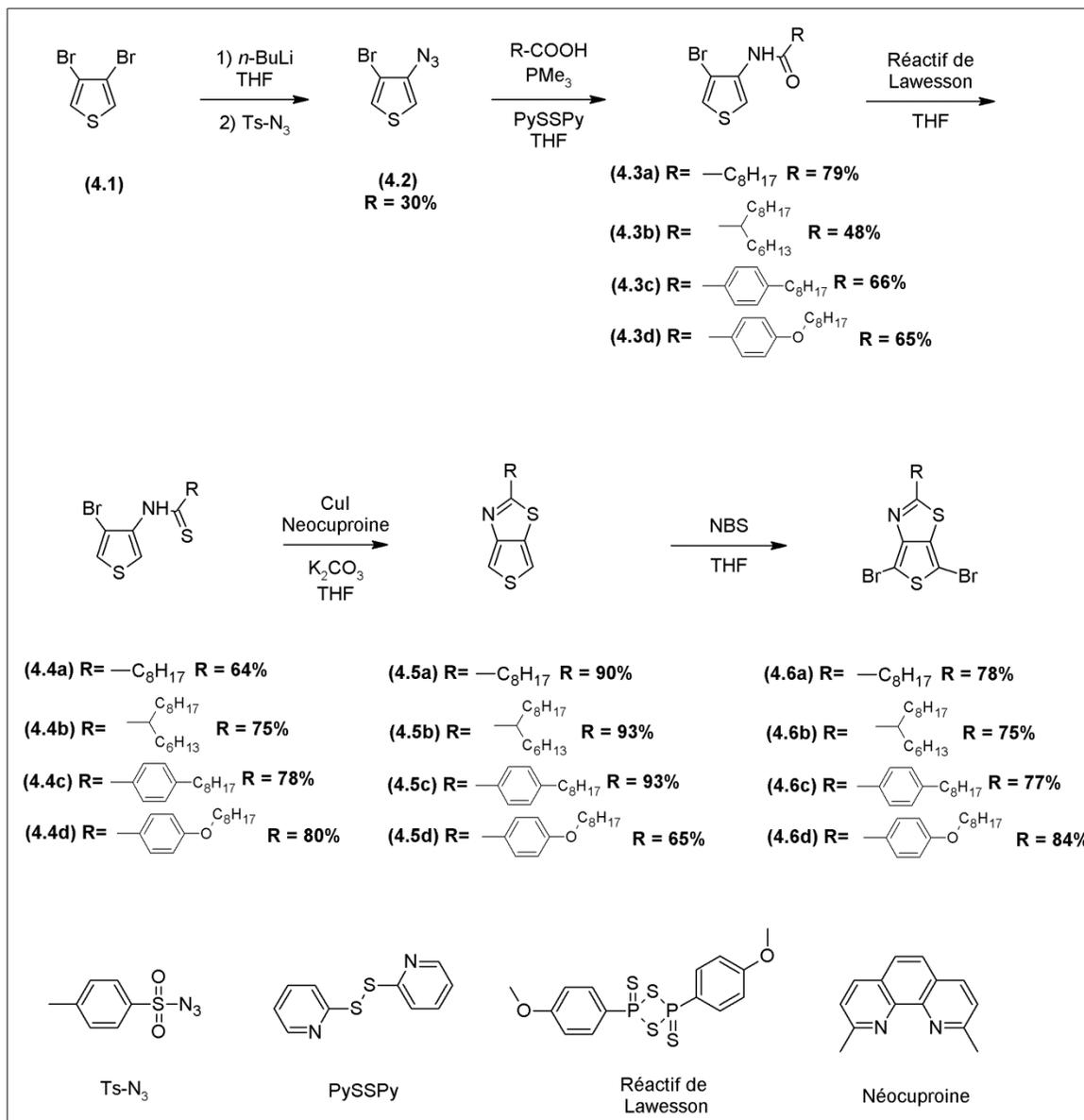


Figure 37 : Synthèse des dérivés de TTz selon la méthode de Wei You

Dans cette section, quatre dérivés de TTz ayant des chaînes latérales différentes ont été synthétisés. Le TTz comportant une chaîne *n*-octyle (4.6a) a été synthétisé une autre fois en utilisant la nouvelle procédure. De plus, une nouvelle unité de TTz comportant une chaîne alkyle branchée et plus longue, le 4,6-dibromo-2-(pentadecan-7-yl)thiéno[3,4-d]thiazole (4.6b), a été synthétisée principalement dans le but d'augmenter la solubilité des copolymères à base de cette unité, alors qu'habituellement les propriétés optiques et électrochimiques ne sont pas significativement influencées par la longueur de la chaîne alkyle. Dans le but d'influencer ces dites propriétés, deux nouveaux dérivés de TTz comportant des groupements aromatiques en chaîne latérale, soit le 4,6-dibromo-2-(4-octylphényl)thiéno[3,4-d]thiazole (4.6c) et le 4,6-dibromo-2-(4-(octyloxy)phényl)thiéno[3,4-d]thiazole (4.6d), ont été synthétisés. En effet, l'addition de groupement aromatique supplémentaire devrait augmenter la conjugaison dans la chaîne principale du polymère, si le groupement aromatique demeure dans le plan de la conjugaison et ainsi amener à une réduction de la largeur de bande interdite amenant aussi une variation au niveau des orbitales HOMO et LUMO.

Cette méthode de synthèse débute avec le 3,4-dibromothiophène qui est un composé commercial. Tout d'abord, un échange halogène-lithium est effectué entre le 3,4-dibromothiophène et un équivalent de butyllithium pour obtenir le composé organolithien correspondant. Puis, cet organolithien est traité avec de l'azoture de *p*-toluènesulfonyle (Ts-N₃) pour former le 2-azido-3-bromothiophène (4.2) avec un rendement d'environ 30 %, en suivant une procédure déjà rapportée dans la littérature⁴. L'azoture de *p*-toluènesulfonyle est formé à partir du chlorure de *p*-toluènesulfonyle traité avec de l'azoture de sodium selon une procédure déjà établie⁵. Ce réactif est stable et très facilement synthétisable en grande quantité avec des rendements excédant les 85 %. Le faible rendement obtenu pour la synthèse du 2-azido-3-bromothiophène (4.2) est causé par une purification très ardue du composé. La présence d'une grande quantité de sels inorganiques lors de l'extraction complique la purification. De plus, le 2-azido-3-bromothiophène (4.2) n'est pas un composé très stable. Lors de la purification par colonne chromatographique, la dégradation du produit est observée sur les parois de la colonne, ce qui nuit au rendement. Cette mauvaise stabilité du produit nécessite l'utilisation rapide du lot synthétisé puisque, même

sous vide et à l'abri de la lumière, le composé ne survit que quelques jours, alors qu'un changement de couleur est déjà visible après quelques heures seulement.

Par la suite, le 2-azido-3-bromothiophène (4.2) est traité avec un acide carboxylique en présence de triméthylphosphine et de disulfure de 2,2'-dipyridyl pour former l'amide correspondant (4.3). Cette formation d'un amide à partir d'un azoture en une étape est une réaction organo-catalysée de Staudinger-Vilarrasa⁶. Lors de cette réaction, le choix de l'acide carboxylique détermine la nature de la chaîne latérale de l'unité TTz finale. Quatre différents acides carboxyliques ont été utilisés pour cette réaction : l'acide nonanoïque, l'acide 2-hexyldecanoïque, l'acide octylbenzoïque et l'acide (octyloxy)benzoïque. L'utilisation de ces quatre acides carboxyliques a mené à l'obtention des quatre amides correspondants avec des rendements de 48 à 79 %.

Ensuite, les groupes amide (4.3) sont traités avec le réactif de Lawesson pour obtenir les fonctions thioamide (4.4) correspondants avec des rendements entre 64 et 80 %. Puis, les thioamides (4.4) sont placés en présence d'iodure de cuivre (I), de néocuproïne et de carbonate de potassium pour effectuer une cyclisation catalysée au cuivre décrite dans la littérature⁷. Cette réaction mène à la formation des thiéno[3,4-*d*]thiazoles (4.5) correspondants avec des rendements entre 65 % et 93 %. Finalement, ces composés sont bromés à l'aide du *N*-bromosuccinimide pour former les 4,6-dibromo-thiéno[3,4-*d*]thiazoles avec leurs chaînes latérales respectives avec des rendements entre 75 % et 85 %.

Au total, si l'on compare ce chemin synthétique avec celui utilisé au chapitre 3 pour la synthèse du 2-octyl-4,6-dibromo-thiéno[3,4-*d*]thiazole (4.6a), on obtient une synthèse de cinq étapes comprenant un rendement global d'environ 11 %, tandis que la méthode de Kim présentait une synthèse de sept étapes avec un rendement global d'environ 3 %. Bien que le rendement global de 11 % soit quand même relativement faible, cette synthèse est très utile étant donné que l'étape limitante sur le plan du rendement se situe au tout début et le produit de cette étape est facilement synthétisable en quantité appréciable. De plus, comparativement à la synthèse de Kim, le choix de la chaîne latérale s'effectue à la

deuxième étape permettant ainsi d'économiser du produit de départ, mais surtout du temps. En somme, ce nouveau chemin synthétique facilite la synthèse des dérivés de thieno[3,4-d]thiazole.

Comme il a été mentionné précédemment, pour que les nouveaux composés de TTz comportant un substituant aromatique en chaîne latérale aient un effet sur les propriétés optiques et électrochimiques, il faut que ces substituants présentent une orientation plane par rapport à la chaîne principale. Pour s'en assurer, il faut déterminer la structure par diffraction des rayons X d'un monocristal. Seul le composé 4.5c a pu être obtenu sous la forme de mono-cristaux. La diffraction des rayons X du monocristal a donc été effectuée pour en déterminer sa structure. La figure 38 illustre la structure déterminée du composé 4.5c.

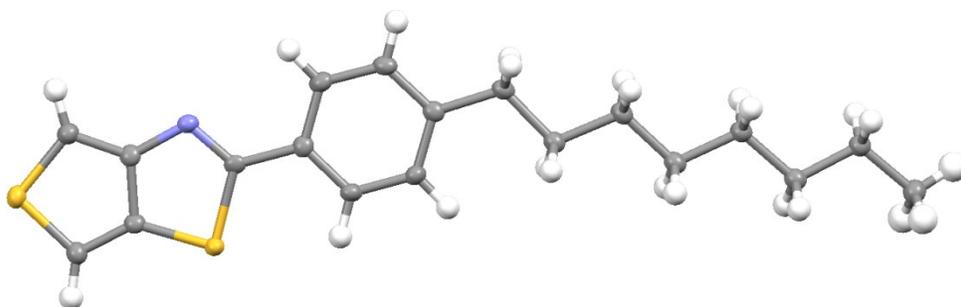


Figure 38 : Structure monocristalline de 2-(4-octylphényl)thiéno[3,4-d]thiazole

L'analyse en diffraction des rayons X du monocristal confirme que le groupement aromatique est plan comparativement à la chaîne principale puisqu'un angle de torsion de seulement 3° a été observé. L'utilisation d'une chaîne alcoxyle pour l'autre monomère ne devrait pas augmenter l'angle de torsion. Les deux monomères devraient bien agir sur les propriétés optiques et électrochimiques des polymères.

4.1.3 Synthèse des polymères

Parmi les trois nouveaux monomères synthétisés lors de la sous-section précédente, deux ont été synthétisés dans le but d'influencer les propriétés optiques et électrochimiques, le 4,6-dibromo-2-(4-octylphényl)thiéno[3,4-d]thiazole (4.6c) et le 4,6-dibromo-2-(4-(octyloxy)phényl)thiéno[3,4-d]thiazole (4.6d). Puisque le but de cette section est l'étude de l'influence de différentes natures de chaînes latérales sur l'unité TTz, des polymères à base de 4,8-di(éthylhexyl-oxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène ont été synthétisés. Le protocole est illustré à la figure 40. Étant donné que le 4,6-dibromo-2-(pentadecan-7-yl)thiéno[3,4-d]thiazole (4.6b) a été synthétisé principalement pour améliorer la solubilité, cette unité sera utilisée lors de la prochaine section.

Au chapitre précédent, les polymères ont été synthétisés par une réaction de polycondensation de Stille avec une bonne efficacité. Durant l'avancement des travaux de ce chapitre, un nouveau type de polymérisation a commencé à se démarquer dans la littérature⁸, la DHAP. La polymérisation par hétéroarylation directe permet la formation d'un lien carbone-carbone à partir d'un hétéroarène et d'un aryle halogéné. Puisque cette réaction ne nécessite aucun composé organométallique, la formation de sous-produits toxiques est évitée et la synthèse des polymères est simplifiée. Par contre, il a été noté que lors de cette réaction, des couplages indésirables sur les positions comportant des hydrogènes non protégés pouvaient être observés⁹. Dans ces conditions, la synthèse du polymère TTz-1 présentée au chapitre 3 a été reprise pour observer si les caractéristiques physiques, optiques et électrochimiques de TTz-1 synthétisé par Stille pouvaient être obtenues lorsqu'il est synthétisé par DHAP. La synthèse de TTz-1 par DHAP est décrite à la figure 40.

La polymérisation de TTz-1 par DHAP a été effectuée en suivant les conditions développées précédemment dans le laboratoire⁸. Pour la réaction de DHAP, il est important de bien sélectionner les monomères. Dans la mesure où le 4,8-di(éthylhexyl-oxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène possède des atomes d'hydrogène non protégés et que le 2-octylthiéno[3,4-d]thiazole n'en possède aucun, les monomères choisis ont été le 2,6-dibromo-4,8-di(éthylhexyl-oxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène et le 2-octylthiéno[3,4-

d]thiazole (4.5a). La synthèse du 2,6-dibromo-4,8-di(éthylhexyl-oxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène a été faite à partir d'un protocole connu dans la littérature¹⁰ et est illustrée à la figure 39. Les deux monomères ont été combinés en présence de 2 % de *trans*-di(μ -acétato)bis[*o*-(di-*o*-tolyl-phosphino)benzyl]dipalladium(II) (Pd(Herrmann)), 8 % de tris(2-méthoxyphényl)phosphine, 30 % d'acide pivalique et 2,3 équivalents de carbonate de césium dans le toluène anhydre et dégazé pour obtenir le TTz-1 par DHAP avec un rendement de 50 % obtenu avec la fraction au chloroforme.

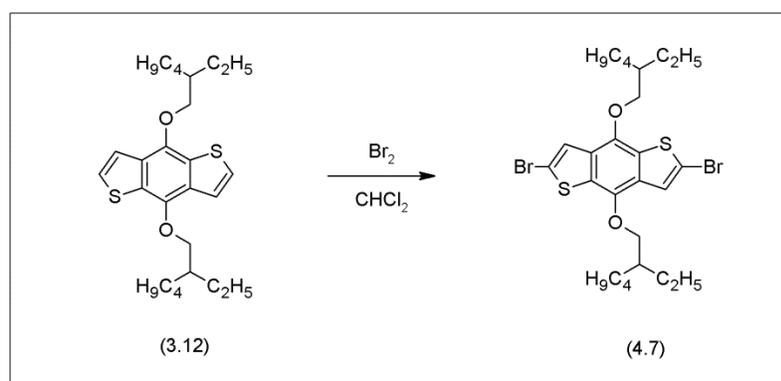


Figure 39 : Synthèse du 2,6-dibromo-4,8-di(éthylhexyl-oxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène

Dans le cas de TTz-3 et TTz-4, les polymères ont été synthétisés par la méthode classique de Stille en utilisant le 2,6-bis(triméthyltin)-4,8-di(éthylhexyl-oxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène (3.14) avec le 4,6-dibromo-2-(4-octylphényl)thiéno[3,4-d]thiazole (4.6c) ou le 4,6-dibromo-2-(4-(octyloxy)phényl)thiéno[3,4-d]thiazole (4.6d) en présence de 2 % de Pd₂dba₃ et de 8 % de triphénylarsine dans un mélange 10 pour 1 de toluène et de *N,N*-diméthylformamide (DMF) anhydre et dégazé. TTz-3 a été synthétisé avec un rendement de 95 %, alors qu'un faible rendement de 15 % a été obtenu pour TTz-4. Bien que le rendement de TTz-4 soit faible, peut-être à cause d'une moins bonne pureté du monomère, la quantité de polymère obtenu était suffisante pour continuer l'étude.

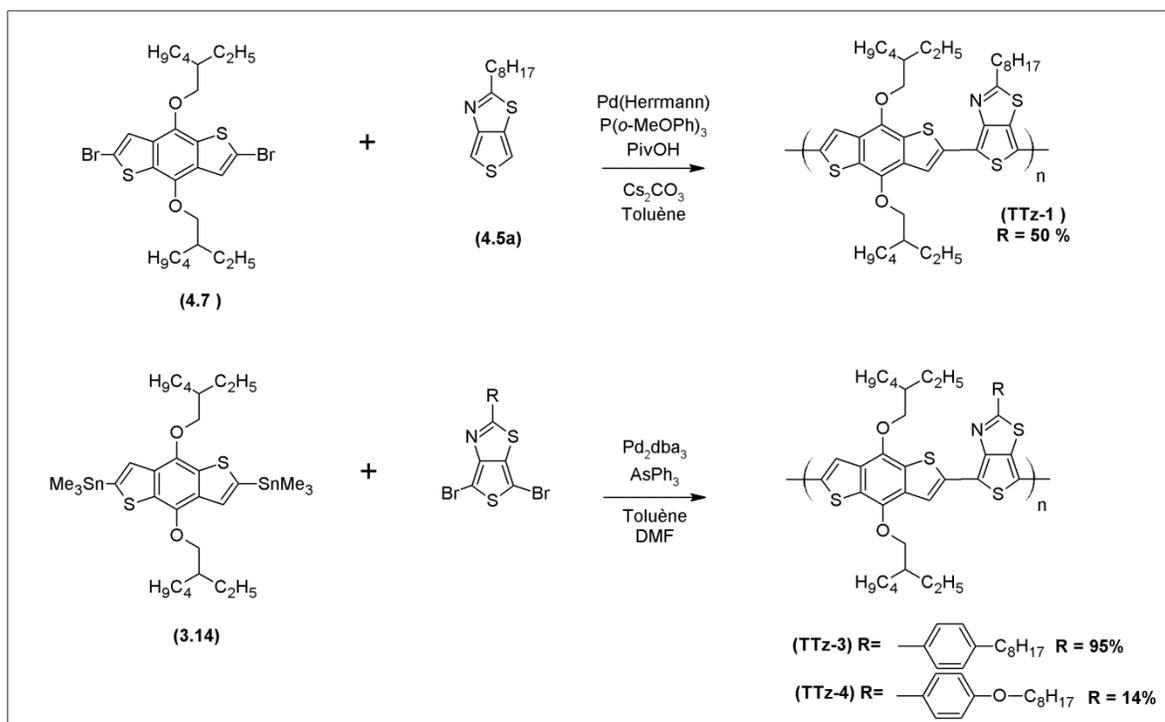


Figure 40 : Synthèse des polymères TTz-1, TTz-3 et TTz-4

4.1.4 Masses molaires et propriétés thermiques des polymères

Les masses molaires des polymères obtenus ont été mesurées par chromatographie d'exclusion stérique à 140°C dans le 1,2,4-trichlorobenzène. Les valeurs de masses molaires moyennes en nombre (M_n), les masses molaires moyennes en poids (M_p), les indices de polymolécularité (I_p) étant le rapport M_p/M_n et les degrés de polymérisation (DP) sont rapportés au tableau 5.

Tout d'abord, pour le polymère TTz-1 synthétisé par la DHAP, une masse molaire moyenne en nombre (M_n) de 32 kg/mol, une masse molaire moyenne en poids (M_p) de 110 kg/mol et un indice de polymolécularité de 3,4 ont été mesurés. Lors de la synthèse du polymère TTz-1 au chapitre 3 par la méthode de Stille, un M_n de 32 kg/mol, un M_p de 89 kg/mol ainsi qu'un I_p de 2,8 avaient été obtenus. On remarque que la même masse molaire moyenne en nombre a pu être obtenue alors qu'il y a une différence significative au niveau de la masse molaire moyenne en poids et de l'indice de polymolécularité. De plus, à la sous-section précédente, il a été possible d'observer que le rendement de réaction de la

DHAP était beaucoup plus faible à 50 % comparativement à 97 % pour la Stille au chapitre 3. Cette différence de rendement est principalement causée par l'obtention d'une fraction insoluble par DHAP. À partir de ces observations, il est possible de supposer que lors de la polymérisation par DHAP, une distribution beaucoup plus large de masses molaires a été obtenue. La partie de la distribution comportant les basses masses molaires a été éliminée par les lavages à l'acétone et à l'hexane pour mener à un rendement de réaction plus faible, alors que la partie de la distribution ayant les plus hautes masses molaires a mené à l'obtention d'une masse molaire moyenne en poids et d'un indice de polymolécularité plus élevé.

Dans le cas des polymères TTz-3 et TTz-4, les mesures ont permis de déterminer une masse molaire moyenne en nombre de 16 kg/mol, une masse molaire moyenne en poids de 49 kg/mol et un indice de polymolécularité de 3,1 pour TTz-3, tandis qu'un M_n de 10 kg/mol, un M_p de 14 kg/mol et un I_p de 1,4 ont été obtenus pour TTz-4. Ces masses molaires beaucoup plus faibles que TTz-1 mènent, du même coup, à des degrés de polymérisation plus bas. Les plus faibles masses molaires peuvent probablement s'expliquer par un système catalytique et des conditions de réaction non optimisées. Malgré tout, les polymères obtenus ont tout de même un degré de polymérisation assez élevé pour s'assurer de la saturation des propriétés optiques et électrochimiques¹¹⁻¹³. L'influence des nouvelles chaînes latérales pourra donc être étudiée.

Tableau 5 : Masses molaires et propriétés thermiques de TTz-1, TTz-3 et TTz-4

| Polymère | M_n (kg/mol) | M_p (kg/mol) | I_p | DP | T_d (°C) |
|----------------|-------------------|-------------------|-------|----|---------------|
| TTz-1 (Stille) | 32 | 89 | 2,8 | 46 | 350 |
| TTz-1 (DHAP) | 32 | 110 | 3,4 | 46 | 350 |
| TTz-3 | 16 | 49 | 3,1 | 21 | 340 |
| TTz-4 | 10 | 14 | 1,4 | 13 | 330 |

En outre, les températures de dégradation des polymères ont été mesurées par analyse thermogravimétrique (tableau 5). Les analyses ont démontré une température de dégradation correspondant à la température où il y a 5 % de perte de la masse totale de 350°C pour TTz-1 fait par DHAP, ce qui correspond exactement à la valeur obtenue pour le polymère TTz-1 synthétisé par la méthode de Stille. L'insertion au sein de la chaîne principale de couplages non désirés pourrait mener à un changement de la température de dégradation du polymère. En obtenant la même température de dégradation, on peut supposer qu'il n'y a pas de problèmes majeurs concernant la chaîne principale. Toutefois, on ne peut rien confirmer sans les analyses optiques, électrochimiques et RMN. Pour les polymères TTz-3 et TTz-4, des températures de dégradation un brin inférieures de 340°C et 330°C ont respectivement été obtenus. Ces valeurs démontrent une légère décroissance de la stabilité thermique de ces chaînes latérales comparativement à la chaîne alkyle octyle.

4.1.5 Propriétés optiques et électrochimiques des polymères

Puisque le polymère TTz-1 a été refait par DHAP pour tenter de rivaliser avec le polymère TTz-1 fait par Stille, il est nécessaire de s'assurer de l'obtention d'un polymère identique sans défaut ou, du moins, équivalent au TTz-1 fait par Stille. Pour ce faire, les propriétés optiques et électrochimiques doivent être comparées. À la figure 41, les spectres UV-visible ainsi que les voltamogrammes comparatifs sont présentés. Les propriétés sont aussi rapportées au tableau 6.

Les spectres UV-visible et les voltamogrammes comparatifs du polymère TTz-1 fait par DHAP ou par Stille montrent bien que les propriétés optiques et électrochimiques des polymères sont identiques. L'ultime caractérisation pour confirmer l'obtention de deux polymères identiques serait la résonance magnétique du proton, mais, malheureusement, les polymères ne sont pas assez solubles pour obtenir de beaux spectres RMN ^1H bien résolus.

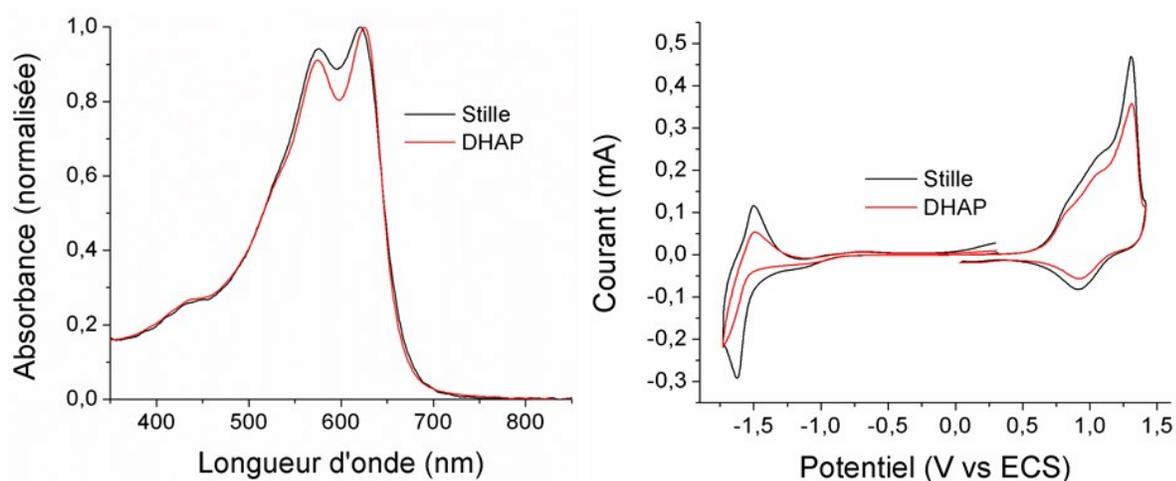


Figure 41 : Comparaison entre TTz-1 fait par DHAP et par Stille

Les spectres UV-visible des polymères TTz-3 et TTz-4 à l'état solide ont aussi été mesurés pour être comparés avec le polymère TTz-1. Les spectres comparatifs sont présentés à la figure 42. Dans le cas du polymère TTz-3, le spectre d'absorption UV-visible à l'état solide montre deux maxima d'absorption à 607 nm et 656 nm. À partir du pied d'inflexion de la courbe, une largeur de bande interdite de 1,66 eV a été déterminée. Pour le polymère TTz-

3, le spectre montre deux maxima à 600 nm et 640 nm et une largeur de bande interdite de 1,69 eV. Comparativement au polymère TTz-1 ayant une chaîne latérale alkyle, l'addition de groupements aromatiques comme substituants en chaîne latérale mène à une diminution de la largeur de bande interdite. La diminution de la bande interdite supporte l'hypothèse que l'angle dièdre, entre le substituant aromatique et la chaîne principale, est petit. De plus, les spectres des polymères TTz-3 et TTz-4 montrent qu'il y a très peu d'influence provenant de la nature de la chaîne utilisée sur le substituant aromatique.

Par la suite, les propriétés électrochimiques des polymères TTz-3 et TTz-4 ont été étudiées par voltampérométrie cyclique. Les voltamogrammes sont illustrés à la figure 42 alors que les propriétés électrochimiques sont rapportées au tableau 6. Pour le polymère TTz-3, une oxydation quasi réversible et deux réductions quasi réversibles sont observées. À partir de ce voltamogramme, le niveau énergétique de l'orbital HOMO a été estimé à -5,21 eV alors que le niveau énergétique de la LUMO a été estimé à -3,63 eV, ce qui mène à une largeur de bande interdite électrochimique de 1,58 eV. Dans le cas de TTz-4, une oxydation quasi réversible ainsi qu'une réduction quasi réversible sont observées. Les niveaux d'énergies HOMO et LUMO ont respectivement été estimés à -5,20 eV et -3,76 eV. En comparant les polymères TTz-1, TTz-3 et TTz-4, on constate que l'introduction de substituants aromatiques en chaîne latérale mène à une diminution de la bande interdite optique ainsi qu'électrochimique. Principalement, l'insertion de ses substituants aromatiques mène à une augmentation du niveau de la HOMO d'environ 0,1 eV. En effet, ces substituants aromatiques plutôt riches en électrons viennent enrichir en électron l'unité TTz, ce qui a généralement pour effet d'augmenter le niveau de la HOMO. De plus, les polymères TTz-3 et TTz-4 montrent une différence d'environ 0,15 eV sur le plan de leurs orbitales LUMO. Cette différence peut probablement être attribuée à des effets cinétiques lors des mesures électrochimiques puisque leurs largeurs de bande interdite optiques sont sensiblement égales. Donc, l'addition des substituants aromatiques en chaîne latérale du TTz a mené à une diminution de la largeur de bande interdite qui s'est principalement traduite par une augmentation des niveaux énergétiques HOMO.

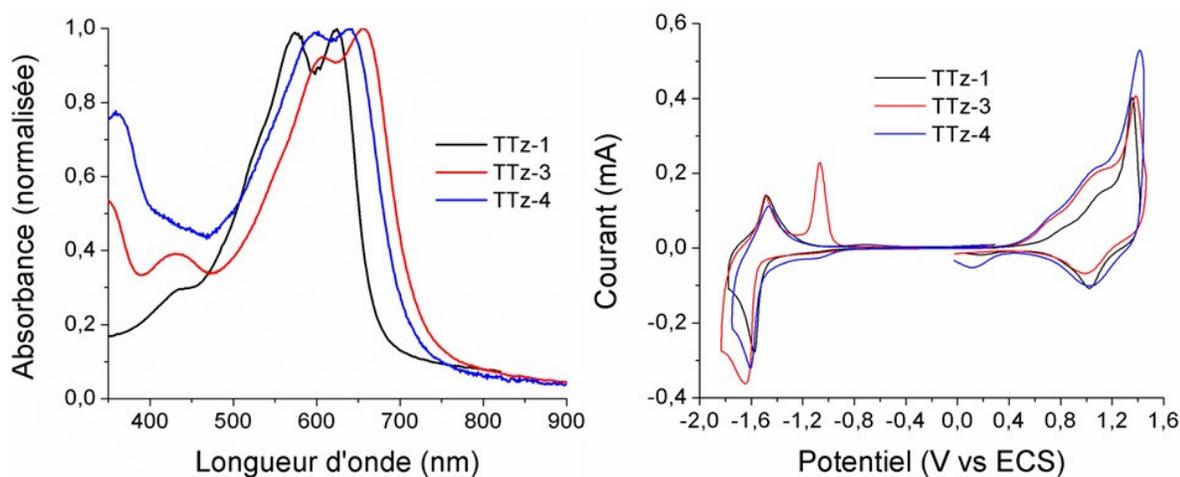


Figure 42 : Propriétés optiques et électrochimiques de TTz-1, TTz-3 et TTz-4

Tableau 6 : Propriétés optiques et électrochimiques de TTz-1, TTz-3 et TTz-4

| Polymère | HOMO (eV) | LUMO (eV) | E_g^{elec} (eV) | E_g^{opt} (eV) |
|----------------|--------------|--------------|-----------------------------|----------------------------|
| TTz-1 (Stille) | -5,30 | -3,60 | 1,70 | 1,80 |
| TTz-1 (DHAP) | -5,33 | -3,61 | 1,72 | 1,82 |
| TTz-3 | -5,21 | -3,63 | 1,58 | 1,66 |
| TTz-4 | -5,20 | -3,76 | 1,44 | 1,69 |

Cette optimisation de la chaîne latérale a aussi été faite pour l'unité analogue TPD du TTz. Les deux polymères illustrés à la figure 43 ont été rapportés dans la littérature¹⁴. Les propriétés optiques et électrochimiques qu'ils ont obtenues sont également présentées au tableau 7.

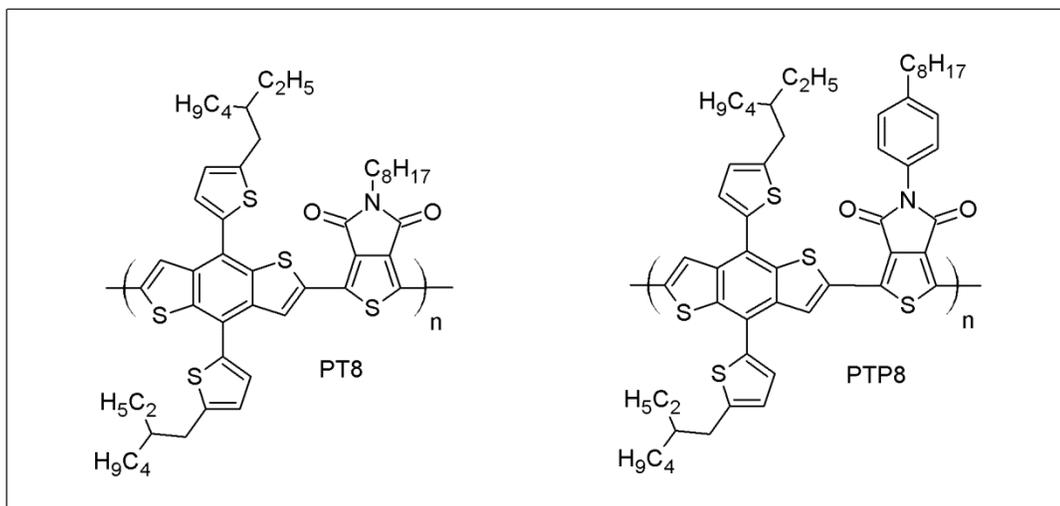


Figure 43 : Unités analogues du TTz étudiées dans la littérature

Tableau 7 : Propriétés optiques et électrochimiques de PT8 et PTP8

| Polymère | HOMO (eV) | LUMO (eV) | E_g^{elec} (eV) | E_g^{opt} (eV) |
|----------|--------------|--------------|-----------------------------|----------------------------|
| PT8 | -5,61 | -3,56 | 2,05 | 1,85 |
| PTP8 | -5,59 | -3,62 | 1,97 | 1,78 |

Si l'on compare ces unités analogues, l'introduction d'une fonction aryle en chaîne latérale a mené, dans les deux cas, à une diminution de la largeur de bande interdite. Par contre, dans le cas des unités analogues de TPD, PT8 et PTP8, cette diminution de la largeur de bande interdite a plutôt été caractérisée par une diminution du niveau énergétique LUMO comparativement à une augmentation du niveau énergétique HOMO dans le cas des unités analogues de TTz. Cette différence assez majeure entre les deux unités analogues est difficilement explicable, mais elle pourrait être attribuée à la grande différence du caractère pauvre en électrons qui existe entre les deux unités. Il en sera d'ailleurs discuté plus amplement à la fin du chapitre 4.

4.1.6 Propriétés photovoltaïques des polymères

Pour vérifier l'effet de l'insertion d'un substituant aromatique en chaîne latérale sur les propriétés photovoltaïques, des dispositifs ont été fabriqués avec le polymère TTz-3. Seulement le polymère TTz-3 a été utilisé pour fabriquer des dispositifs photovoltaïques puisqu'il possède des masses molaires supérieures et que les propriétés optiques et photovoltaïques des polymères TTz-3 et TTz-4 sont très semblables. Les courbes $J-V$ et EQE comparant les polymères TTz-1 et TTz-3 sont présentées à la figure 44 alors que les propriétés photovoltaïques sont exposées au tableau 8.

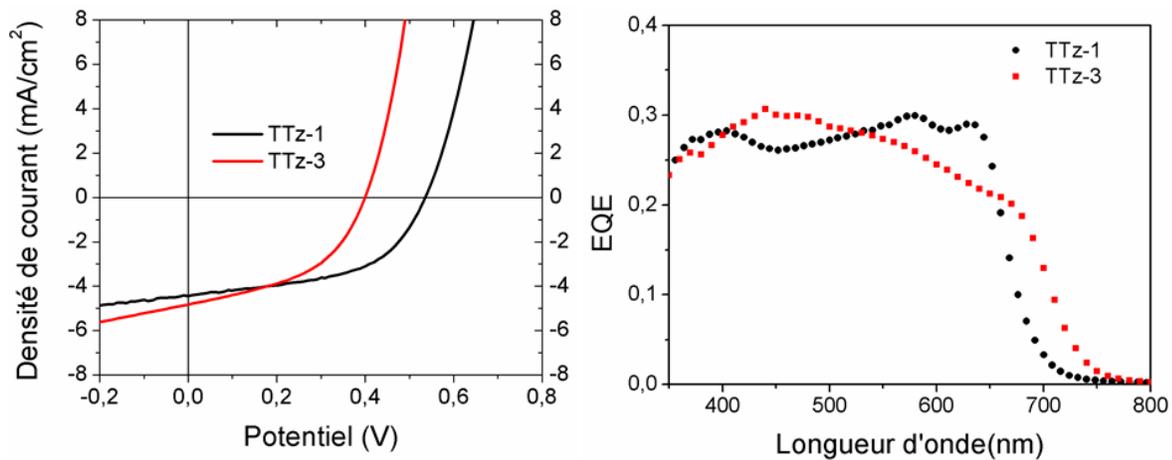


Figure 44 : Courbes $J-V$ et EQE des polymères TTz-1 et TTz-3

Les dispositifs photovoltaïques à base de polymère TTz-3 ont été fabriqués sensiblement de la même façon que pour le polymère TTz-1, c'est-à-dire en utilisant la configuration classique verre/ITO/PEDOT:PSS/polymère-PC₇₁BM/LiF/aluminium et le PC₇₁BM comme accepteur. Dans ces conditions, le polymère TTz-3 démontre une densité de courant (J_{sc}) de 4,8 mA/cm², un potentiel à circuit ouvert (V_{oc}) de 0,40 V et un facteur de forme (FF) de 0,47. Après la correction de la densité de courant par la mesure de l'EQE, un J_{sc}^{EQE} de 5,3 mA/cm² est obtenu menant à une efficacité de conversion énergétique de 1,0 %.

Tableau 8 : Propriétés photovoltaïques des polymères TTz-1 et TTz-3

| Polymère | V_{oc} (V) | J_{sc} (mA/cm ²) | J_{sc}^{EQE} (mA/cm ²) | FF | ECE (%) | ECE^{EQE} (%) | $E_g - eV_{oc}$ (eV) |
|----------|-----------------|-----------------------------------|---|------|------------|--------------------|-------------------------|
| TTz-1 | 0,53 | 4,4 | 5,2 | 0,53 | 1,2 | 1,4 | 1,27 |
| TTz-3 | 0,40 | 4,8 | 5,3 | 0,47 | 0,9 | 1,0 | 1,26 |

En comparant les propriétés optiques et électrochimiques des polymères TTz-1 et TTz-3, une diminution du V_{oc} pour TTz-3 par rapport à TTz-1 était attendue puisque le niveau de sa HOMO est supérieur. Par contre, une augmentation de la densité de courant (J_{sc}) était espérée, car le polymère TTz-3 possède une largeur de bande interdite inférieure menant ainsi à l'absorption de plus de photons. Les propriétés photovoltaïques récoltées pour le polymère TTz-3 montrent effectivement une diminution du V_{oc} par rapport au polymère TTz-1 d'une quantité sensiblement égale, à la différence des niveaux énergétiques HOMO des polymères. Par contre, l'obtention d'une largeur de bande interdite plus faible pour le polymère TTz-3 ne semble qu'entraîner une très faible augmentation de la densité de courant (J_{sc}) d'environ 0,1 mA/cm². De plus, la perte d'énergie du photon reste constante. En effet, la diminution de la largeur de bande interdite du polymère TTz-3 n'a qu'influencé la HOMO, aucun gain d'énergie n'a pu être fait du point de vue de la différence LUMO-LUMO entre le polymère et l'accepteur.

Donc, l'introduction de substituants aromatiques en chaîne latérale amène une diminution de la largeur de bande interdite qui se reflète principalement par une perte de V_{oc} et essentiellement par aucun gain de photocourant.

4.1.7 Discussion

Dans cette section, nous voulions étudier l'influence de l'utilisation de différentes natures de chaînes latérales sur l'unité thiéno[3,4-*d*]thiazole. Pour ce faire, un nouveau chemin synthétique développé par le groupe de Wei You a été utilisé pour synthétiser différents dérivés de TTz. Cette nouvelle synthèse, comparativement à la synthèse de Kim utilisée au chapitre 3, présente moins d'étapes de synthèse et permet un rendement global plus élevé. Cette nouvelle synthèse est aussi beaucoup plus commode, l'étape limitante pour ce qui est du rendement se situe au tout début de la synthèse et que le choix de la chaîne latérale s'effectue après cette étape limitante. De cette façon, plusieurs synthèses parallèles comportant différentes chaînes latérales peuvent facilement être lancées à partir d'une seule synthèse de départ.

À partir de cette nouvelle façon de faire, nous voulions synthétiser des unités thiéno[3,4-*d*]thiazole comportant des chaînes latérales ayant des caractères électrodonneur ou électroattracteur dans le but d'en étudier l'effet sur les propriétés optiques et électrochimiques. Dans cette section, trois nouveaux dérivés de thiéno[3,4-*d*]thiazole ont été synthétisés. Le premier, le 4,6-dibromo-2-(pentadécan-7-yl)thiéno[3,4-*d*]thiazole (4.6b), est un dérivé de TTz comportant une chaîne alkyle branchée. L'utilisation de différentes chaînes alkyle n'a généralement pas d'effets très significatifs sur les propriétés optiques et électrochimiques. Dans le cas présent, ce dérivé a plutôt été synthétisé dans le but d'améliorer la solubilité des polymères présentés à la prochaine section. Les deux autres nouveaux dérivés synthétisés sont le 4,6-dibromo-2-(4-octylphényl)thiéno[3,4-*d*]thiazole (4.6c) et le 4,6-dibromo-2-(4-(octyloxy)phényl)thiéno[3,4-*d*]thiazole (4.6d). Ces dérivés comportent un groupement phényle aromatique en chaîne latérale combinée avec soit une chaîne alkyle ou une chaîne alkoxy. Ces groupements aromatiques sont riches en électrons amenant ainsi un caractère électrodonneur. Comme mentionné précédemment, nous voulions étudier l'effet de l'utilisation de groupement électrodonneur et électroattracteur en chaîne latérale.

Malheureusement, aucune synthèse permettant l'obtention d'un TTz comportant un groupement électroattracteur en chaîne latérale n'a pu être réalisée avec succès. En fait, le choix des groupements électroattracteurs nécessite la disponibilité de l'intermédiaire acide carboxylique. Durant les travaux, deux composés comportant un groupement électroattracteur ont tout de même été synthétisés. Ils sont illustrés à la figure 45.

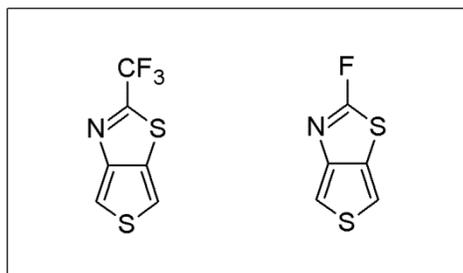


Figure 45 : TTz comportant un groupement électroattracteur imaginé

Dans le cas du TTz avec le groupement CF_3 , l'acide trifluoroacétique a été utilisé comme acide carboxylique pour la formation de l'amide à partir de l'azoture. Bien que l'amide comportant le CF_3 ait été observé par RMN, le produit se décomposait trop rapidement pour être utilisé. Dans le cas du TTz comportant un fluor, nous avons imaginé effectuer la synthèse de l'unité TTz comportant un simple hydrogène à la position 2 en utilisant l'acide formique comme acide de départ et d'ensuite substituer cet hydrogène par un fluor. Malheureusement, cette synthèse s'est avérée être un échec.

À la suite des difficultés rencontrées afin d'obtenir des dérivés de TTz comportant un groupement électroattracteur, nous avons choisi de continuer l'étude avec seulement des composés déjà synthétisés comportant un groupement électrodonneur. Par contre, durant l'avancement des travaux de doctorat, un brevet de la compagnie Merck a démontré la synthèse d'un dérivé de TTz comportant une chaîne latérale électroattractrice¹⁵. La synthèse du TTz comportant une chaîne cétone alkyle est présentée à la figure 46.

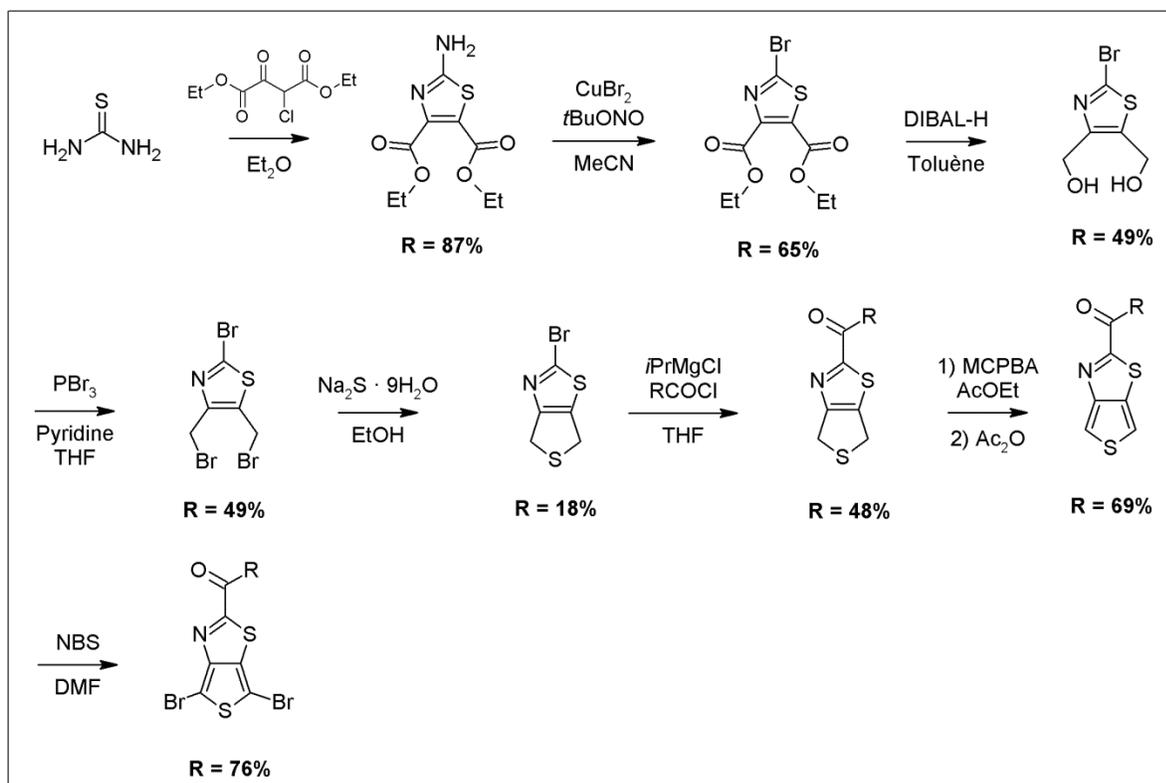


Figure 46 : Synthèse du TTz ayant une chaîne cétone alkyle proposée par Merck¹⁵

Cette synthèse est une version modifiée de la synthèse originale proposée par le groupe de Kim comportant huit étapes menant à un très faible rendement global de 0,6 %. Puisque nous avons terminé notre étude sur l'effet des chaînes latérales que nous avons synthétisées et que cette synthèse présentée par Merck est très longue avec un très faible rendement, nous n'avons pas jugé nécessaire d'aller de l'avant avec la synthèse de cette unité TTz. Mais, l'apparition de cette synthèse ardue additionnée à nos essais infructueux démontrent bien que la synthèse de dérivés de TTz comportant une chaîne latérale électroattractrice est très difficile.

L'étude de cette section s'est donc concentrée sur les composés 4.5a, 4.6c et 4.6d. En effet, une étude de la viabilité de l'utilisation de l'unité pour des réactions de DHAP a aussi été effectuée. Le polymère TTz-1 a été synthétisé une nouvelle fois en utilisant le 2-octylthiéno[3,4-*d*]thiazole (4.5a) et le 2,6-dibromo-4,8-di(éthylhexyl-oxyl)benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophène (4.7) dans les conditions de DHAP pour obtenir le polymère TTz-1. La caractérisation de ce polymère fait par DHAP et la comparaison faite avec celui synthétisé

par Stille ont démontré que le même polymère a été obtenu dans les deux cas avec seulement une différence mineure concernant la distribution des masses molaires. Ce premier test de DHAP permet de croire que le TTz est un bon candidat pour la DHAP. Il ne possède aucun atome d'hydrogène pouvant mener à des réactions secondaires et les dérivés non-fonctionnalisés et dibromés sont facilement accessibles permettant ainsi une plus grande flexibilité pour le choix du comonomère. Plus d'exemples de cette polymérisation avec le TTz seront présentés à la prochaine section.

Par la suite, les deux nouveaux monomères synthétisés pour influencer les propriétés optiques et électrochimiques ont été combinés au 2,6-bis(triméthyltin)-4,8-di(3-butylnonyl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène (3.19) pour former deux nouveaux copolymères alternés. La caractérisation de ces deux polymères, TTz-3 et TTz-4, a permis d'évaluer l'influence des substituants aromatiques en chaîne latérale en les comparant avec le polymère TTz-1 du chapitre 3.

Principalement, l'introduction de ces groupements aromatiques a mené à une diminution de la largeur de bande interdite caractérisée par une augmentation des niveaux énergétiques HOMO des polymères. La diminution de la largeur de bande interdite est causée par l'élongation de la conjugaison amenée par les substituants aromatiques coplanaires à la chaîne principale. L'augmentation de la HOMO, quant à elle, est probablement causée par l'augmentation du caractère riche en électrons de l'unité TTz lorsque les substituants aromatiques sont ajoutés.

À partir de ces résultats, nous pouvons supposer que cette diminution de la bande interdite mènerait à une augmentation de la densité de courant et que l'augmentation de la HOMO mènerait à une diminution du potentiel à circuit ouvert lors de la fabrication des dispositifs photovoltaïques. La fabrication de ces dispositifs à partir de TTz-3 a permis de confirmer la diminution du V_{oc} , mais a aussi permis d'observer qu'il n'y a eu que très peu d'effets concernant la densité de courant menant à une efficacité moindre que le polymère TTz-1.

Selon les caractérisations effectuées, le modèle de Scharber présenté à la figure 47 prédit des performances assez similaires dans le cas des trois polymères.

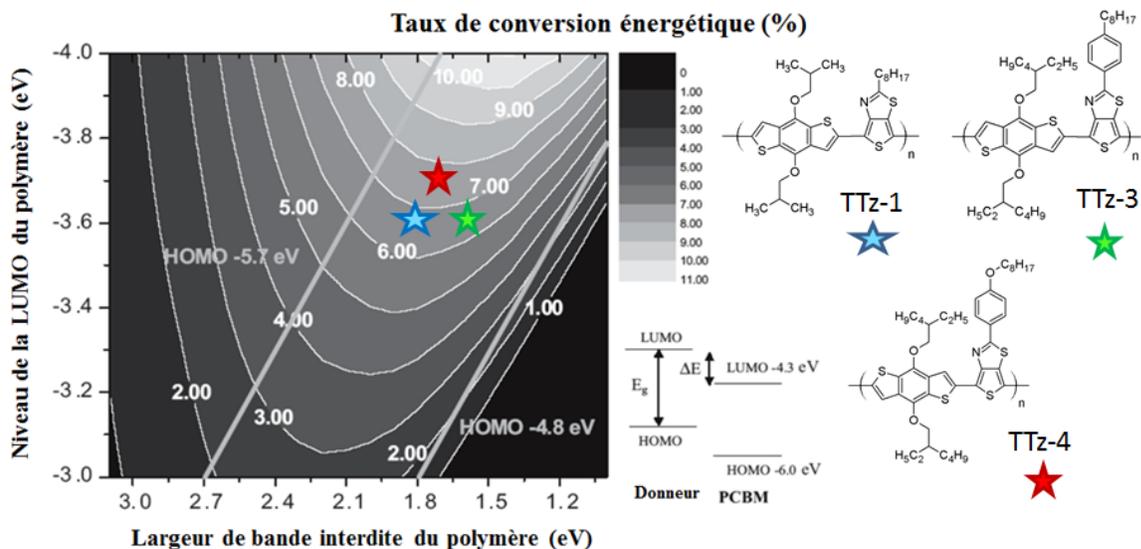


Figure 47 : Prédiction du modèle de Scharber pour les polymères TTz-1, TTz-3 et TTz-4

L'optimisation de la chaîne latérale du TTz avait pour but d'améliorer les propriétés optiques et photovoltaïques dans le but d'obtenir de meilleures cellules solaires. Cela se serait fait en tentant de déplacer les niveaux énergétiques HOMO et LUMO négativement pour abaisser la différence LUMO-LUMO entre l'accepteur et le polymère, et augmenter le V_{oc} . Malheureusement, les résultats obtenus avec les nouvelles unités TTz comportant un groupement électrodonneur en chaînes latérales ont plutôt mené à la diminution de la largeur de bande interdite caractérisée par une augmentation des niveaux HOMO. Pour la suite des travaux, nous avons donc décidé de conserver l'unité TTz avec la chaîne alkyle et de tenter de déplacer négativement les niveaux énergétiques HOMO et LUMO en variant les comonomères utilisés.

4.2 Étude sur l'utilisation de différents comonomères

4.2.1 Introduction

Toujours dans le but de modifier les propriétés optiques et électrochimiques des polymères à base de TTz, nous avons étudié l'influence de l'utilisation de différents comonomères. Il est déjà largement répandu dans la littérature que la synthèse de polymère de type donneur-accepteur mène à une modification importante des propriétés optiques et électrochimiques. En effet, lorsqu'une unité riche en électrons et une unité pauvre en électrons sont combinées, il y a hybridation des orbitales moléculaires des deux composés menant à une modulation significative de la largeur de bande interdite. Il est généralement accepté que l'énergie de l'orbitale énergétique LUMO est principalement déterminée par l'unité pauvre en électrons, alors que l'orbitale énergétique HOMO est majoritairement influencée par l'unité riche en électrons, mais aussi un peu délocalisée sur l'unité pauvre en électrons¹⁶⁻¹⁸. Jusqu'à maintenant, dans notre étude, le TTz est considéré comme une unité plutôt pauvre en électrons. En la combinant avec différentes unités riches en électrons, une modulation significative de la largeur de bande interdite, principalement caractérisée par une modulation de la HOMO, devrait être obtenue. Puisque notre polymère initial à base de BDT (TTz-1) sert de référence, l'utilisation d'unités ayant un caractère riche en électrons différent du BDT devrait permettre la modulation de la HOMO. Bien que l'utilisation d'un comonomère plus riche en électrons que le BDT devrait mener à l'augmentation de l'orbitale HOMO et, du même coup, à la diminution du V_{oc} , la diminution de la largeur de bande interdite induite par l'augmentation de la HOMO pourrait compenser la perte de V_{oc} par une augmentation significative de la densité de courant J_{sc} . En effet, la réduction de la largeur de bande interdite augmente la quantité de photons absorbés par le polymère.

De plus, il y a la possibilité de combiner le TTz avec une autre unité pauvre en électrons pour former un polymère de type accepteur-accepteur. Dans ce cas, il existe beaucoup moins de consensus à savoir comment les propriétés optiques et électrochimiques seront modifiées. Peut-être que l'unité la moins pauvre en électrons agit en quelque sorte comme un donneur dans un polymère de type donneur-accepteur, mais bien peu d'informations à ce sujet est disponible. Il est par contre assez évident qu'une modulation des propriétés

optiques et électrochimiques devrait être obtenue sans toutefois pouvoir vraiment en prédire la nature pour le moment.

Dans la publication originale du TTz faite par Kim, la synthèse de l'homopolymère de TTz a été effectuée par électro-polymérisation. Une largeur de bande interdite très faible d'environ 1,2 eV a été rapportée. Il serait intéressant d'étudier plus en profondeur cet homopolymère en le synthétisant par couplage organique et d'en étudier ces différentes propriétés.

4.2.2 Synthèse des comonomères et des polymères

Nous avons voulu commencer l'étude de la synthèse de différents polymères de type donneur-accepteur en utilisant différentes unités riches en électrons comme le dithiéo[3,2-*b*:2',3'-*d*]silole, le terthiophène, le thiophène et le carbazole. La première unité riche en électrons que nous avons utilisée est le dithiéo[3,2-*b*:2',3'-*d*]silole (DTS). Cette unité est déjà largement utilisée pour la synthèse de copolymères donneur-accepteur dans le domaine des cellules photovoltaïques organiques notamment avec l'unité analogue TPD du TTz¹⁹⁻²¹. La synthèse de ce polymère implique une réaction de Stille, ce qui fait que le dérivé diétain du dithiéo[3,2-*b*:2',3'-*d*]silole a dû être préparé. La synthèse du 4,4-bis(2-éthylhexyl)-2,6-bis(triméthyltine)-dithiéo[3,2-*b*:2',3'-*d*]silole tiré de procédures existantes dans la littérature est présentée à la figure 48²².

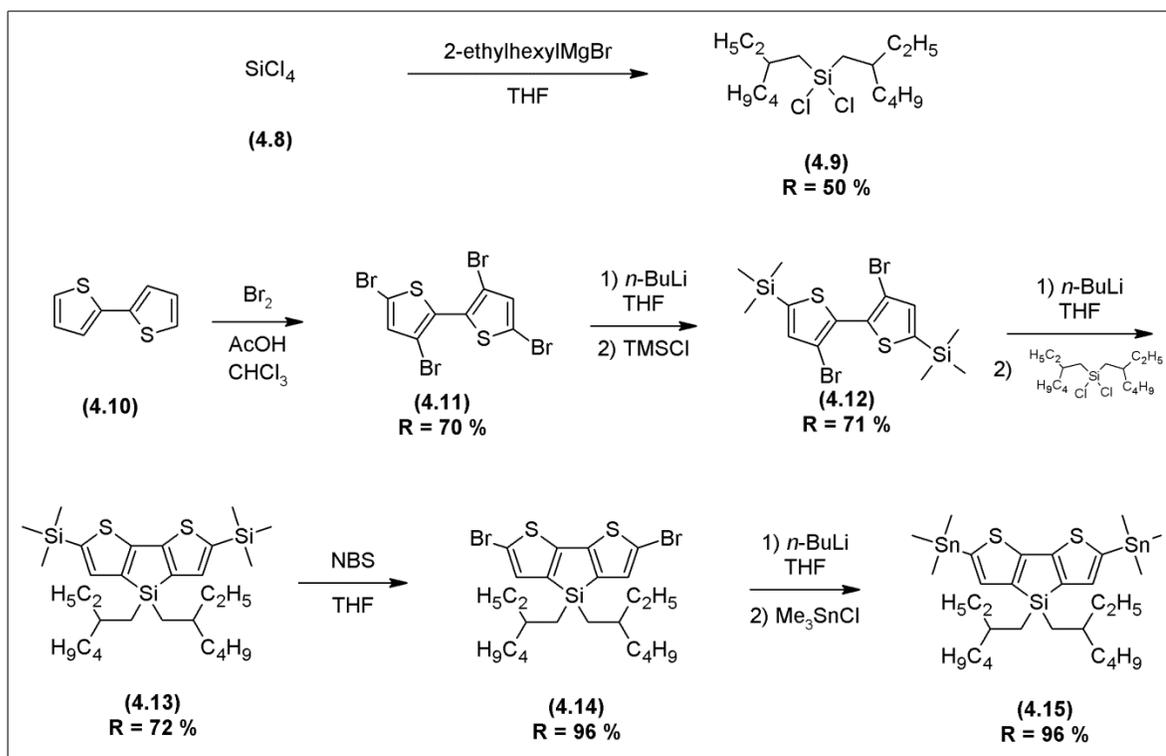


Figure 48 : Synthèse du 4,4-bis(2-éthylhexyl)-2,6-bis(triméthyltine)-dithiéo[3,2-*b*:2',3'-*d*]silole

La synthèse du dérivé stannyle du DTS s'effectue en deux parties. Tout d'abord, la chaîne alkylsilane doit être préparée. Pour ce faire, le tétrachlorure de silane (4.8) est traité avec deux équivalents bromures de 2-éthylhexylmagnésium pour former l'intermédiaire 4.9 nécessaire à la suite de la synthèse. Ensuite, le composé 4.15 peut être obtenu en cinq étapes avec un rendement global d'environ 33 %. Le 2,2'-bithiophène (Aldrich) (4.10) est tétrabromé à l'aide du brome moléculaire pour obtenir le 3,3',5,5'-tétrabromo-2,2'-bithiophène (4.11). Ce composé est traité avec du butyllithium pour effectuer un échange halogène-lithium, puis le chlorure de triméthylsilyle est ajouté pour former le composé 4.12. Ce composé est traité au butyllithium suivi de l'ajout du composé 4.9 déjà synthétisé pour recueillir le dérivé 4.13. Par la suite, une simple bromation au NBS permet l'obtention du composé 4.14. Cette réaction est suivie d'une réaction d'échange halogène-lithium à l'aide du butyllithium. Par après, on ajoute le chlorure de triméthylétain pour former le monomère final 4.15. Cette dernière étape nécessite beaucoup de minutie puisque le composé final est instable à la lumière. Ce composé ne peut pas être purifié par chromatographie puisqu'il se décompose lorsqu'il entre en contact avec la silice. Donc, habituellement, ce monomère ne possède pas une pureté parfaite lorsqu'il est utilisé pour la synthèse de polymère. Ces impuretés peuvent avoir un impact important sur la stœchiométrie de la réaction et nuire à l'obtention de bonnes masses molaires.

Pour la synthèse du nouveau polymère, le 4,4-bis(2-éthylhexyl)-2,6-bis(triméthyltin)-dithiéo[3,2-*b*:2',3'-*d*]silole (4.15) et le 2-octyl-4,6-dibromo-thiéo[3,4-*d*]thiazole (4.6a) ont été combinés en présence de 2 % de Pd₂dba₃ et de 8 % de triphénylarsine dans un mélange 10 pour 1 de toluène et de *N,N*-diméthylformamide pour obtenir le polymère TTz-5 (Figure 49).

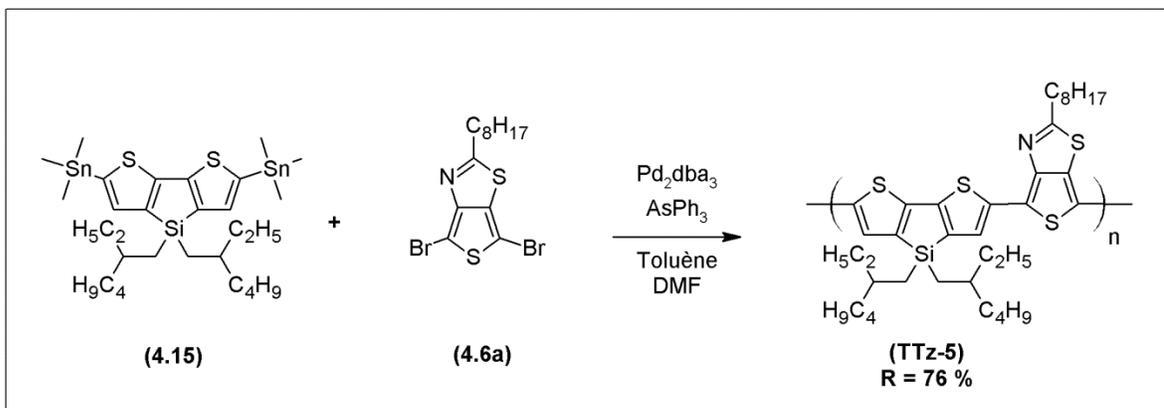


Figure 49 : Synthèse du polymère TTz-5

Dans le but d'étendre l'étude sur les comonomères riches en électrons, la synthèse du terthiophène a été réalisée. Le terthiophène est une unité ayant été utilisée comme donneur dans la littérature notamment avec le TPD²³. Dans le cas du terthiophène, les dérivés diéthers ou dibromés peuvent assez facilement être obtenus. Dans la mesure où le terthiophène dibromé ne possède pas d'hydrogène non protégé assez réactif, la réaction de polymérisation par hétéroarylation directe peut être envisagée. De cette façon, deux étapes de synthèse de moins au final sont nécessaires pour la synthèse du polymère. À la figure 50 est présentée la synthèse du 5,5''-dibromo-4,4''-didodécyl-2,2':5',2''-terthiophène, adaptée de la littérature⁸.

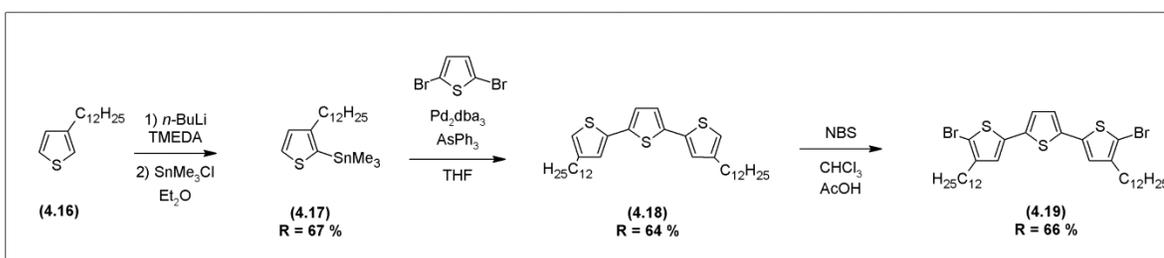


Figure 50: Synthèse du 5,5''-dibromo-4,4''-didodécyl-2,2':5',2''-terthiophène

La synthèse du composé 4.19 s'effectue en trois étapes avec un rendement global de 28 %. Le 3-dodécylthiophène (4.16) est traité avec un équivalent de butyllithium pour obtenir le dérivé organolithien en position 2 du thiophène. Cet organolithien est mélangé avec du chlorure de triméthylétain pour former le composé 4.17. Ensuite, ce composé est combiné

au 2,5-dibromothiophène dans des conditions standards de Stille pour recueillir le composé 4.18 qui est simplement bromé avec du NBS pour récolter le monomère final (4.19).

Par la suite, le 5,5''-dibromo-4,4''-didodécyl-2,2':5',2''-terthiophène (4.19) et le 2-octyl-4,6-dibromo-thiéno[3,4-*d*]thiazole sont combinés en présence de 2 % du catalyseur de Herrmann-Beller, de 8 % de tris(2-méthoxyphényl)phosphine, de 30 % d'acide pivalique et de 2,3 équivalents de carbonate de césium dans le toluène pour conduire au polymère TTz-6 comme illustré à la figure 51.

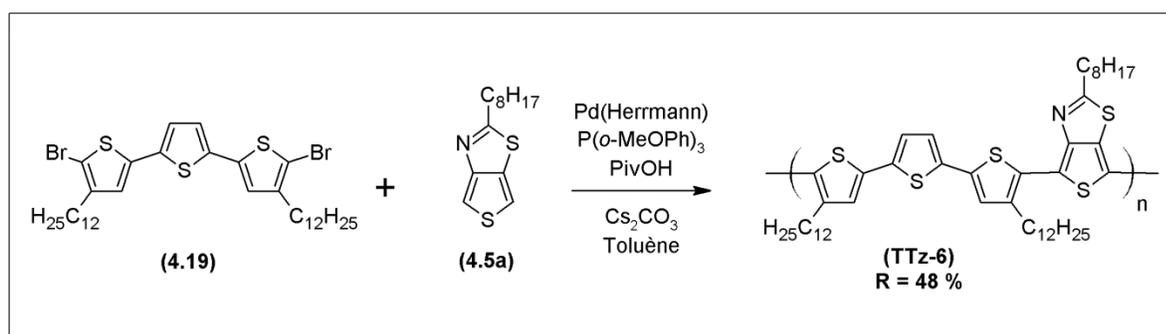


Figure 51 : Synthèse du polymère TTz-6

Notre étude s'est ensuite portée vers la synthèse de copolymères à base de 2,7-carbazole et de TTZ. Le 2,7-carbazole est une unité riche en électrons que l'on retrouve abondamment dans la littérature pour la synthèse de copolymères donneur-accepteur ayant des applications en cellules photovoltaïques organiques. Le PCDTBT, un copolymère à base de carbazole, est l'un des polymères les plus étudiés mondialement. Nous avons donc utilisé le 2,7-carbazole en combinaison avec le thiéno[3,4-*d*]thiazole pour accroître l'étude sur l'utilisation de différentes unités riches en électrons. Les polymères à base de carbazole sont polymérisés par une réaction de Suzuki entre le dérivé diester boronique du 2,7-carbazole et une autre unité halogénée. Le dérivé diester boronique du 2,7-carbazole a été préparé en suivant une procédure déjà connue de la littérature²⁴ comme illustrée à la figure 52.

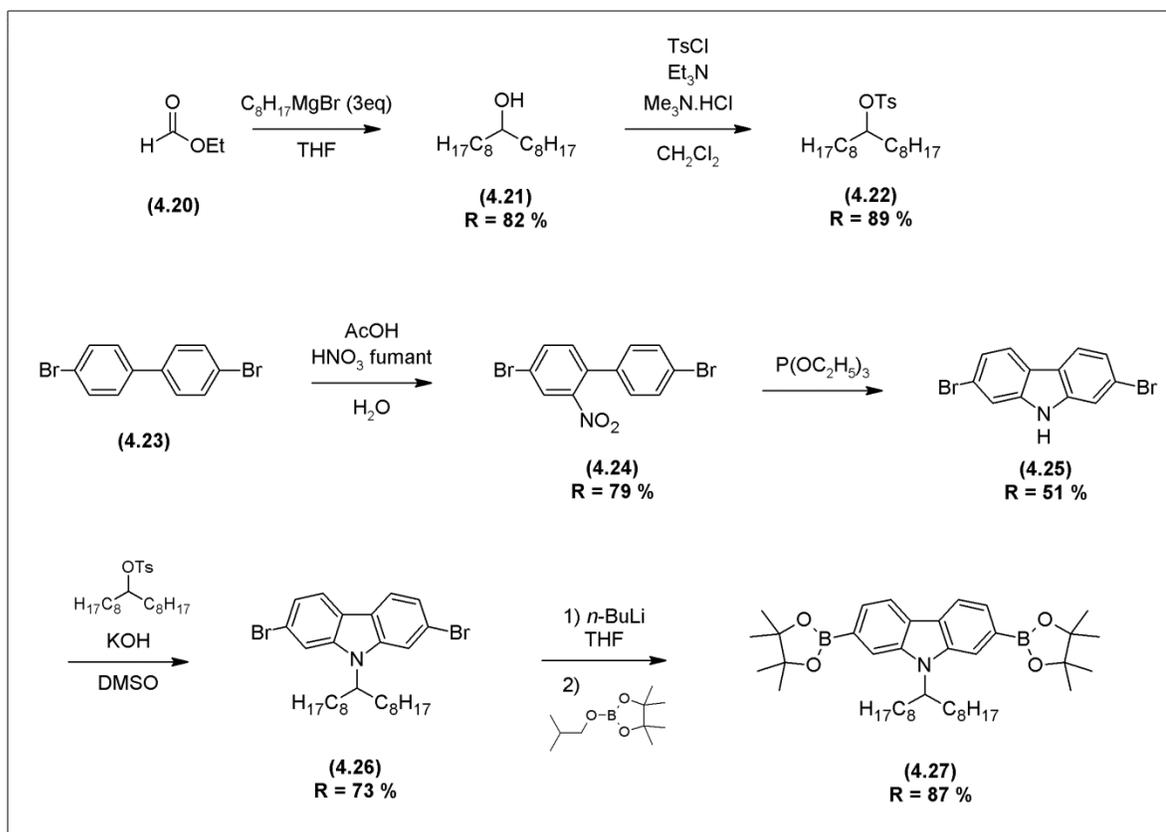


Figure 52 : Synthèse du 2,7-bis(4',4',5',5'-tetraméthyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)-N-9"-heptadécanylcarbazole

La synthèse du monomère final de 2,7-carbazole s'effectue en deux parties distinctes. Tout d'abord, le composé servant à insérer la chaîne latérale doit être préparée séparément. L'alkylation du 2,7-carbazole se fait à partir d'un tosylate d'alkyle. Dans notre cas, la chaîne alkyle heptadécanyle utilisée pour le PCDTBT a été sélectionnée pour poursuivre notre étude. Un réactif de Grignard est généré à partir du bromooctane. Trois équivalents de ce réactif sont ensuite ajoutés au formate d'éthyle (4.20) pour obtenir l'alcool secondaire correspondant (4.21). Le tosylate (4.22) est préparé en combinant l'alcool secondaire et le chlorure de tosyloxy en présence de triéthylamine et d'hydrochlorure de triméthylamine.

Pour former le 2,7-carbazole, la réaction démarre avec le 4,4'-dibromobiphényle (4.23), un composé commercial. Le 4,4'-dibromobiphényle est traité avec de l'acide nitrique fumant en présence d'acide acétique et d'eau pour former le composé nitré 4.24. Puis, une

fermeture de cycle de Cadogan est effectuée à l'aide de la triéthylphosphite pour recueillir le 2,7-dibromocarbazole (4.25).

Par la suite, le 2,7-dibromocarbazole (4.25) est traité avec le tosylate d'alkyle (4.22) en présence d'hydroxyde de potassium pour récolter le 2,7-dibromocarbazole alkylé (4.26). La dernière étape consiste à former le dérivé diester boronique nécessaire à la polymérisation de Suzuki. Un échange halogène-lithium est effectué entre le composé 4.26 et le butyllithium. Puis, l'organolithien est traité avec le 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetraméthyl-1,3,2-dioxaborolane pour former le monomère final 4.27.

Comme mentionné précédemment, le polymère de 2,7-carbazole le plus performant est le PCDTBT. Dans ce polymère, l'accepteur combiné avec le 2,7-carbazole est le 2,1,3-benzothiadiazole. Cet accepteur est séparé de l'unité 2,7-carbazole par deux espaceurs thiophène pour amoindrir au maximum l'encombrement stérique au sein de la chaîne principale et ainsi permettre l'obtention d'une structure plane. Pour notre étude, nous avons voulu répliquer la structure de PCDTBT en utilisant ces espaceurs thiophène. Dans notre cas, pour s'assurer d'une solubilité optimale, différentes combinaisons de chaînes latérales ont été utilisées sur les espaceurs et sur le TTz. Dans un premier cas, le TTz comportant la chaîne latérale octyle a été utilisé. Pour assurer une bonne solubilité, des espaceurs thiophène comportant des chaînes octyle ont été ajoutés. Dans le deuxième cas, le TTz comportant une plus longue chaîne, la chaîne pentadécanyl, a été combiné avec deux espaceurs thiophène sans aucune chaîne alkyle. L'utilisation de la plus longue chaîne sur le TTz devrait compenser l'absence de groupement solubilisant sur les thiophènes. La structure de ces deux nouveaux monomères ainsi que leur synthèse sont présentées à la figure 53.

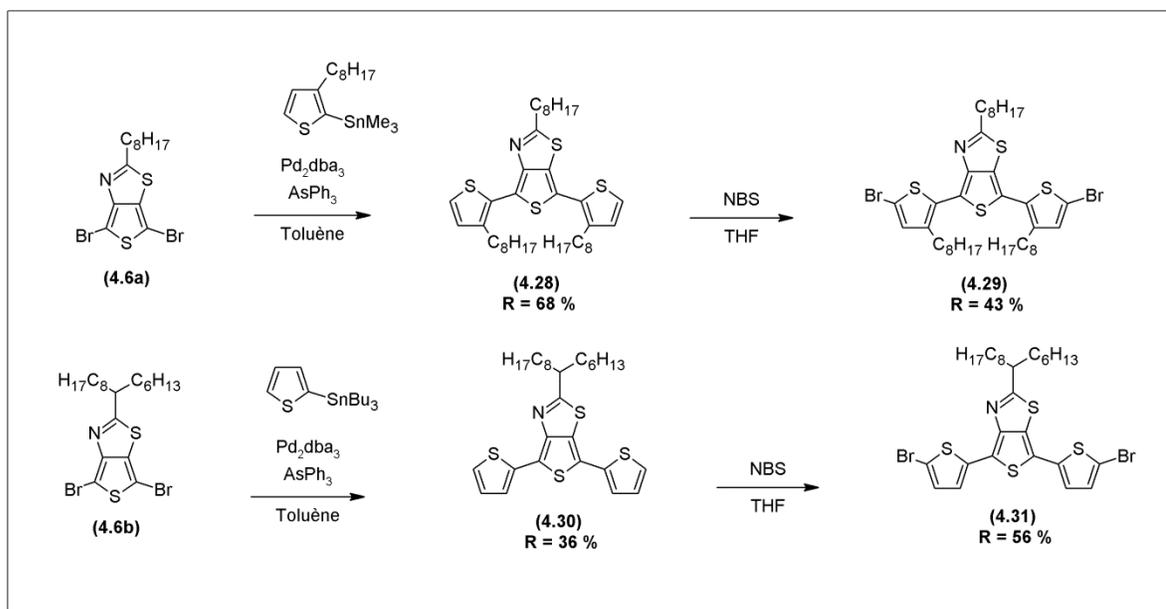


Figure 53 : Synthèse des TTz avec des espaceurs thiophène

La synthèse des deux monomères 4.29 et 4.31 s'effectue suivant la même méthodologie. Pour commencer, le 4,6-dibromo-2-octylthieno[3,4-*d*]thiazole (4.6a) est couplé au 2-triméthylstannyl-3-octylthiophène par coupage de Stille alors que le 4,6-dibromo-2-(pentadecan-7-yl)thieno[3,4-*d*]thiazole (4.6b) est couplé au 2-tributylstannylthiophène dans les mêmes conditions. Des rendements de 68 % et de 36 % sont respectivement obtenus. Ensuite, les composés 4.28 et 4.30 sont traités au NBS pour obtenir les composés 4.29 et 4.31 avec des rendements respectifs de 43 % et 56 %. Les faibles rendements obtenus lors de ces réactions sont causés par la difficulté à purifier chacun des composés.

Par la suite, les nouveaux monomères 4.29 et 4.31 sont combinés avec le monomère diester boronique du 2,7-carbazole (4.27) pour former les copolymères alternés. Pour ce faire, des conditions standards de Suzuki sont utilisées : 5 % de Pd₂dba₃, 20 % de tri(*o*-tolyl)phosphine et un excès d'hydroxyde de tétraéthylammonium. La synthèse et les polymères sont illustrés à la figure 54.

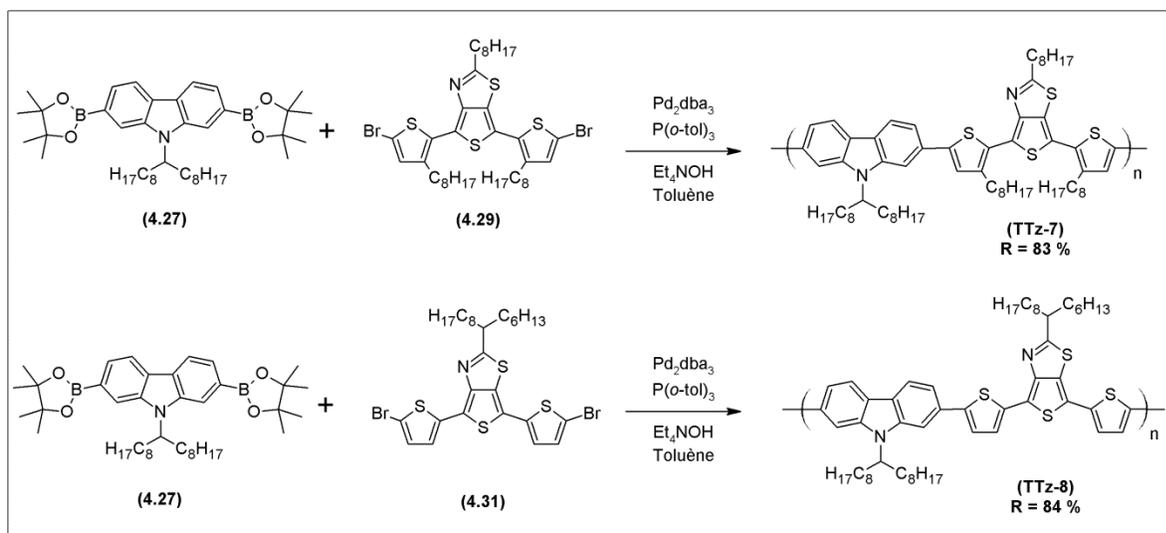


Figure 54 : Synthèse des polymères TTz-7 et TTz-8

Précédemment, nous avons polymérisé le TTz avec des thiophènes pontés, l'unité DTS, et une unité comportant trois thiophènes, le terthiophène. Pour étendre l'étude sur les différents donneurs, un polymère ne comportant qu'un seul thiophène comme comonomère a été imaginé. Puisque la synthèse des unités TTz comportant des espaceurs thiophène a été faite, il est plutôt simple d'obtenir ce nouveau polymère puisqu'il suffit de combiner une unité TTz sans espaceurs avec une unité TTz qui comporte pour avoir la structure voulue. Pour s'assurer d'une bonne solubilité, le composé 4.29 a été sélectionné comme comonomère. La synthèse du polymère est présentée à la figure 55.

Le polymère a été synthétisé par une réaction d'hétéroarylation directe entre le 2-octylthiéno[3,4-*d*]thiazole (4.5a) et le 4,6-bis(5-bromo-3-octylthiényl)-2-octylthiéno[3,4-*d*]thiazole (4.29) en présence de 2 % du catalyseur de Herrmann-Beller, 8 % de tris(2-méthoxyphényl)phosphine, de 30 % d'acide pivalique et de 2,3 équivalents de carbonate de césium dans le toluène pour obtenir un rendement de 91 %.

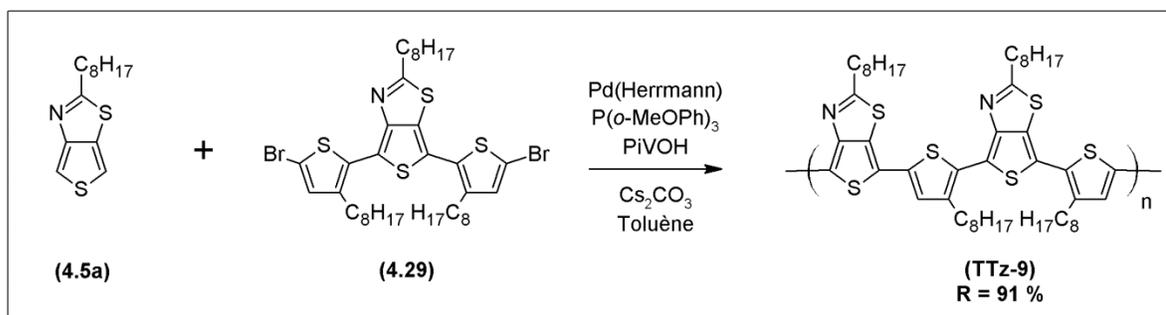


Figure 55 : Synthèse du polymère TTz-9

Il aurait aussi été possible de synthétiser ce polymère à l'aide d'une réaction de Stille en utilisant le TTz dibromé (4.6a) et en synthétisant le dérivé diétain du composé 4.29. Dans ce cas, la DHAP simplifie la synthèse en permettant de sauver deux étapes de synthèse tout en conduisant à un bon rendement de réaction.

Jusqu'à présent, les polymères synthétisés pour cette étude étant de type donneur-accepteur, l'étude a été étendue jusqu'à l'utilisation de polymères de type accepteur-accepteur en utilisant en combinaison avec le TTz d'autres unités pauvre en électrons comme le thiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (TPD), le pyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dione (DPP), l'isoindigo, le benzo[d][1,2,3]triazole (BTZ) et le thiéno[3,4-*c*][1,2,5]thiadiazole.

Des polymères à base de thiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (TPD) ont été synthétisés. Étant donné que l'unité TPD est largement utilisée dans la littérature en cellule photovoltaïque et qu'elle obtient d'excellentes performances^{19,23,25,26}, l'étude des propriétés des polymères de TPD-TTz semblait une avenue intéressante. À ce jour, plusieurs synthèses différentes existent pour le TPD. Pour notre étude, nous avons choisi d'utiliser le TPD comportant une chaîne heptadécanyle comme chaîne latérale pour s'assurer d'une solubilité optimale du polymère. La synthèse du (9-heptadécanyl)-4*H*-thiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6(5*H*)-dione a été rapportée précédemment dans la littérature²³ et elle est présentée à la figure 56.

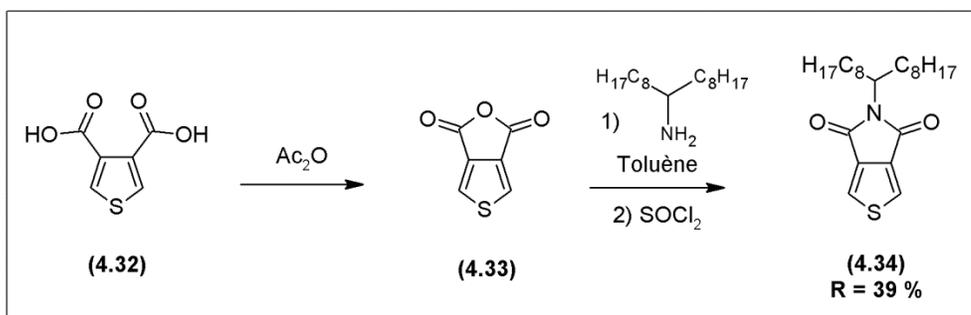


Figure 56 : Synthèse de l'unité TPD

Dans cette synthèse, l'acide thiophène-3,4-dicarboxylique (4.32) est traité avec de l'anhydride acétique pour former le composé 4.33 après une évaporation de l'excès d'anhydride acétique. Le composé 4.33 est utilisé sans aucune purification en étant mélangé à reflux avec le 9-heptadécanamine. Après avoir réagi toute la nuit à reflux, le solvant est évaporé. Le mélange réactionnel est solubilisé dans le chlorure de thionyle puis chauffée à reflux durant cinq heures pour obtenir le composé 4.34 avec un rendement global de 39 %.

Ensuite, pour former le copolymère alterné de TPD-TTz, le 4,6-dibromo-2-octylthiéo[3,4-*d*]thiazole (4.6a) ainsi que le (9-heptadécanyl)-4*H*-thiéo[3,4-*c*]pyrrole-4,6(5*H*)-dione (4.34) sont combinés avec 2 % du catalyseur de Herrmann-Beller, 8 % de tris(2-méthoxyphényl)phosphine, 30 % d'acide pivalique et de 2,3 équivalents de carbonate de césium dans le tétrahydrofurane. Cette réaction, présentée à la figure 57, est conduite avec les conditions classiques d'hétéroarylation telles que rapportées dans la littérature⁸. Pour ce polymère, la réaction de DHAP est la seule option possible pour en effectuer la synthèse. En effet, la synthèse des dérivés diester boronique ou distannyl des unités TPD et TTz n'est pas possible, du moins à des niveaux de pureté acceptable pour des réactions de polymérisation. Le cas de ce polymère montre bien l'utilité de cette nouvelle réaction.

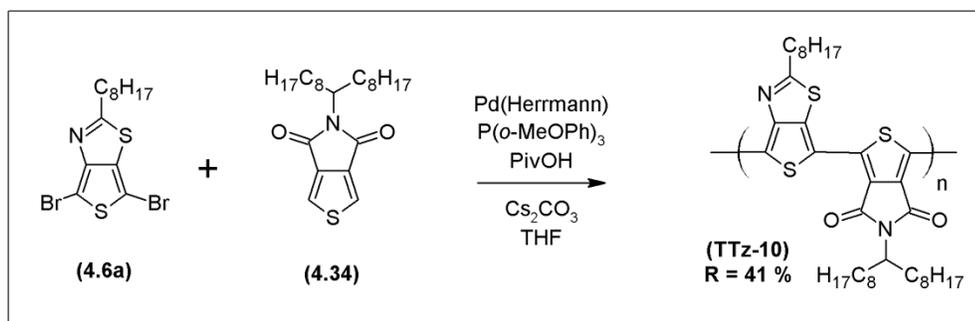


Figure 57 : Synthèse du polymère TTz-10

Par la suite, nous avons voulu étudier les propriétés d'un autre polymère très semblable au TTz-10 comportant deux espaceurs thiophène sur l'unité TPD. Il est connu que l'unité TPD a tendance à former des interactions entre une de ses cétones et le soufre d'un cycle thiophène adjacent. Ces interactions permettent d'avoir une structure bien plane, mais elles apportent aussi une forte rigidité de la chaîne principale pouvant nuire à une bonne solubilité ainsi qu'à d'autres propriétés physiques. C'est donc pourquoi nous voulions étudier un polymère comportant des espaceurs thiophène pouvant permettre une plus grande flexibilité au niveau de la chaîne principale.

La synthèse de l'unité TPD comportant les espaceurs thiophène se fait à partir du composé 4.34 et est illustrée à la figure 58. Lors de cette synthèse, le composé 4.34 est, tout d'abord, bromé à l'aide du NBS pour former le TPD dibromé 4.35. Cette unité est alors couplée au 2-triméthylétain thiophène par couplage de Stille pour obtenir le composé 4.36 qui est ensuite simplement bromé à l'aide de brome moléculaire menant à l'obtention du monomère 4.37 avec un rendement quasi quantitatif.

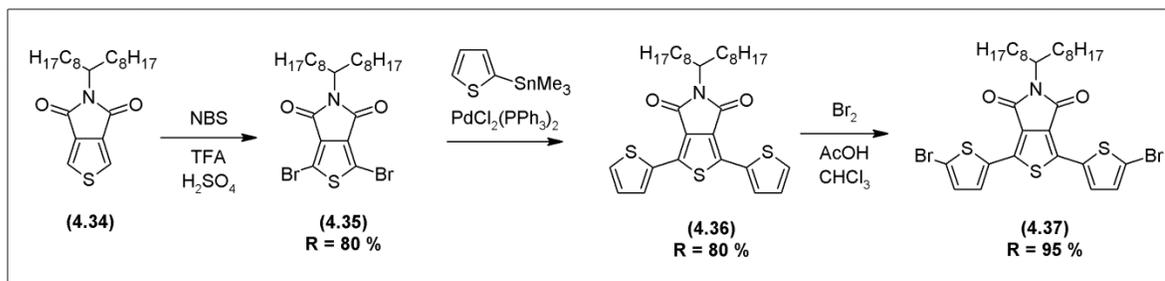


Figure 58 : Synthèse du TPD avec espaceurs thiophène

Le polymère à base de ce monomère et de TTz a été synthétisé sensiblement dans les mêmes conditions de DHAP que le polymère TTz-10. La synthèse du polymère est présentée à la figure 59. Cette fois, le monomère non bromé du TTz, le 2-octylthiéno[3,4-*d*]thiazole (4.5a), est utilisé en combinaison avec le monomère dibromé de TPD (4.37) en présence de 2 % du catalyseur de Herrmann-Beller, 8 % de tris(2-méthoxyphényl)phosphine, 30 % d'acide pivalique et de 2,3 équivalents de carbonate de césium dans le toluène pour obtenir le polymère TTz-11 avec un rendement de fraction soluble dans le chloroforme de 17 %.

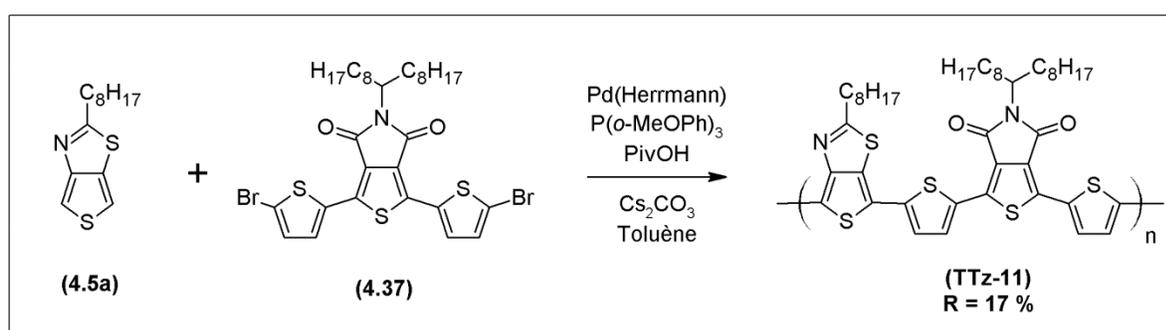


Figure 59 : Synthèse du polymère TTz-11

Une autre unité pauvre en électrons choisie pour étendre l'étude sur l'influence de l'utilisation de copolymères de type accepteur-accepteur est le pyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dione (DPP). La synthèse de ce monomère s'effectue en trois étapes telles qu'illustrées à la figure 60. Cette synthèse utilise des procédures modifiées de la littérature²⁷.

La première étape consiste à effectuer une condensation entre le 2-cyanothiophène (4.38) et le diester succinique (4.39), réaction qui est suivie d'une cyclisation intramoléculaire pour former le composé 4.40. Ensuite, le composé 4.40 est alkylé, puis bromé à l'aide du NBS pour obtenir le monomère 4.42. Dans notre cas, lors de l'alkylation du composé 4.40, une chaîne 2-octyldodécyle a été sélectionnée pour effectuer la synthèse. Cette longueur de chaîne devrait permettre une bonne solubilité du polymère résultant.

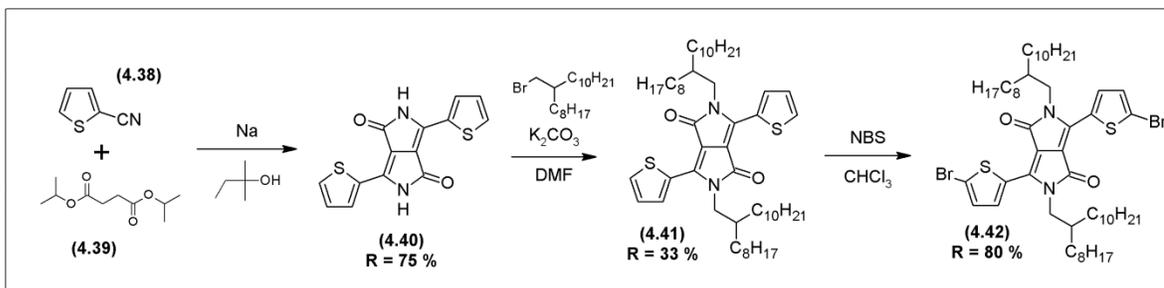


Figure 60 : Synthèse du 3,6-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,5-bis(2-octyldodécyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione

Le polymère de DPP-TTz (TTz-12) est ensuite polymérisé en utilisant la polymérisation d'hétéroarylation directe (DHAP). Le 2-octylthiéo[3,4-*d*]thiazole (4.5a) est combiné au 3,6-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,5-bis(2-octyldodécyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (4.42) avec 2 % du catalyseur de Herrmann-Beller, 8 % de tris(2-méthoxyphényl)phosphine, 30 % d'acide pivalique et de 2,3 équivalents de carbonate de césium dans le tétrahydrofurane pour obtenir le polymère TTz-12 avec un rendement de 60 % de fraction soluble dans le chloroforme. La synthèse du polymère TTz-12 est illustrée à la figure 61.

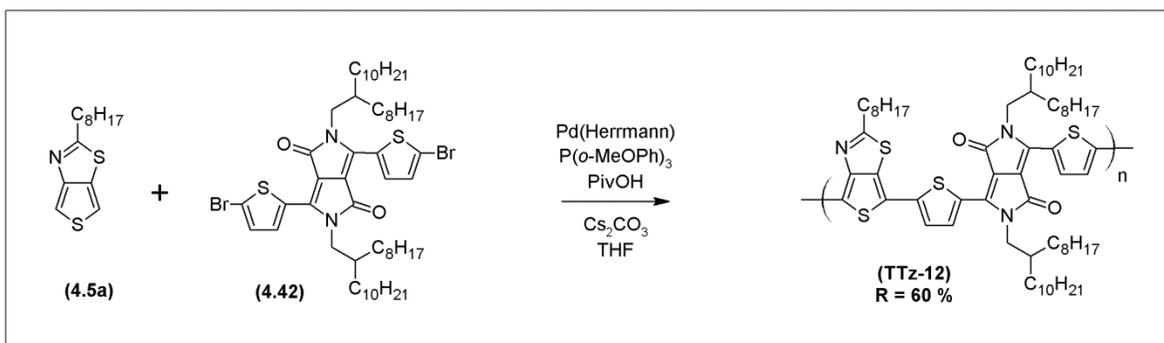


Figure 61 : Synthèse du polymère TTz-12

Par la suite, toujours dans le but d'étendre l'étude sur l'influence de l'utilisation de différents comonomères sur les propriétés optiques et électrochimiques, un copolymère à base d'isoindigo et de TTz a été préparé. Tout d'abord, la synthèse du monomère d'isoindigo a dû être préparée en modifiant une procédure déjà existante dans la littérature^{28,29}.

Le monomère d'isoindigo nécessaire à la polymérisation de Suzuki a été obtenu en trois étapes à partir du 6-bromooxindole (4.43) et du 6-bromoisatin (4.44) (figure 62). La première étape catalysée à l'acide consiste en une condensation aldolique entre le 6-bromooxindole (4.43) et la 6-bromoisatin (4.44) suivie d'une déshydratation menant à la formation du 6,6'-dibromoisoinidigo (4.45). Puis, une réaction d'alkylation à l'aide du bromure de 2-hexyldécyle en présence de carbonate de potassium est effectuée pour obtenir le *N,N'*-bis(2-hexyldécyle)-6,6'-dibromoisoinidigo (4.46). Le monomère final comportant les deux fonctions pinacol (4.47) borane est ensuite obtenu en effectuant une réaction de Suzuki entre le composé 4.46 et le bis pinacol borane.

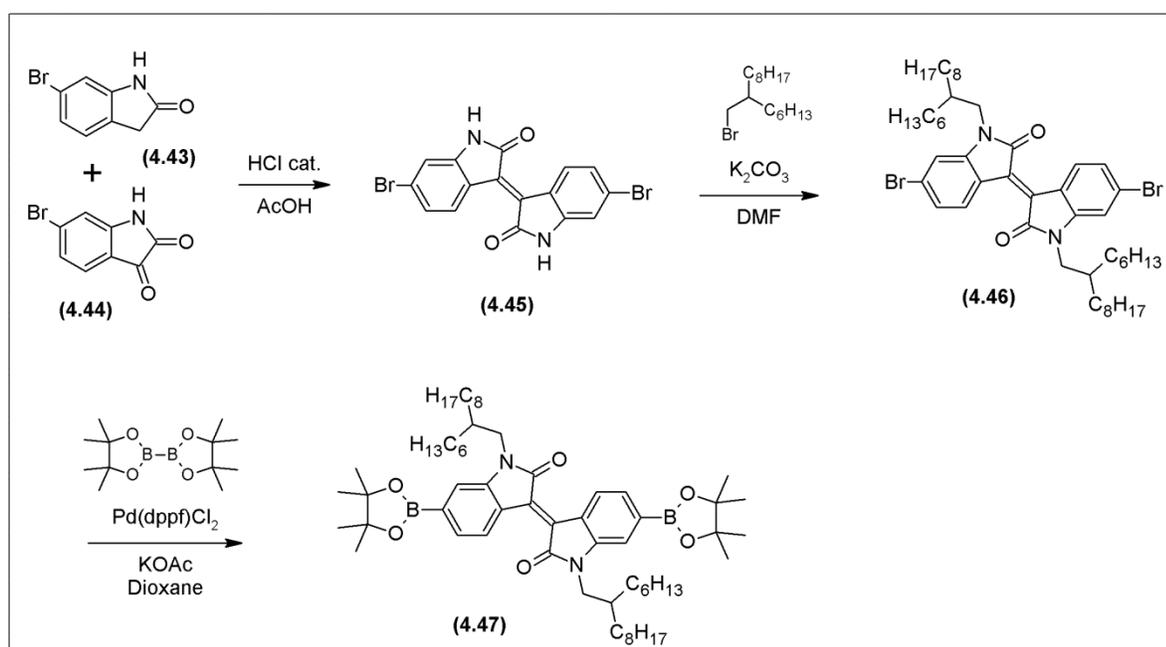


Figure 62 : *N,N'*-bis(2-hexyldécyle)-6,6'-pinacolboraneisoindigo

Le polymère TTz-13 a été préparé par une réaction de Suzuki entre les 4,6-dibromo-2-octylthiéno[3,4-*d*]thiazole (4.6a) et le *N,N'*-bis(2-hexyldécyle)-6,6'-pinacolboraneisoindigo (4.47). La réaction a été effectuée avec 5 % de Pd₂dba₃, 20 % de tri(*o*-tolyl)phosphine et avec un excès d'hydroxyde de tétraéthylammonium dans le toluène. La synthèse et la structure du TTz-12 sont illustrées à la figure 63.

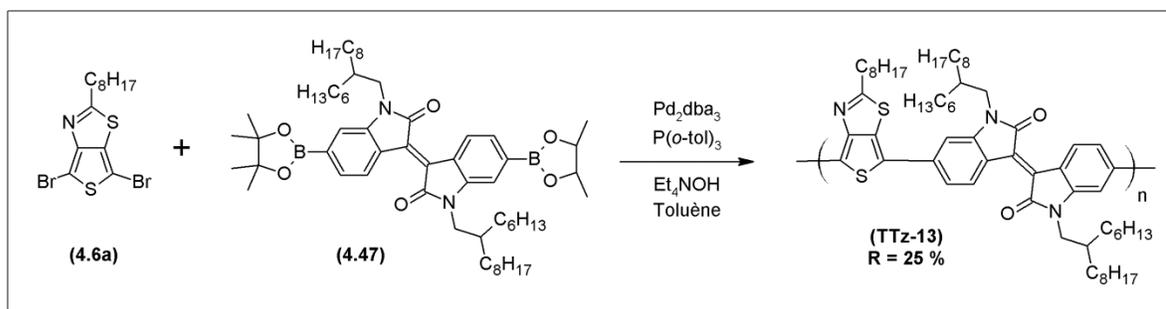


Figure 63 : Synthèse du polymère TTz-13

Une autre unité pauvre en électrons étudiée dans cette section est le benzo[d][1,2,3]triazole. Le 4,7-dibromo-5,6-difluoro-2-octylbenzo[d][1,2,3]triazole (4.52) est obtenu en quatre étapes à partir du 1,2-diamino-4,5-difluorobenzène (4.48) (figure 64). D'abord, le 1,2-diamino-4,5-difluorobenzène (4.48) est traité avec du nitrite de sodium pour former le composé 4.49. Cette réaction est suivie par une réaction d'alkylation à l'aide d'une réaction de Mitsunobu à partir du 1-octanol pour obtenir le composé 4.50. Puis, un échange halogène-lithium est effectué avec le butyllithium. L'organolithien formé est mélangé avec du chlorure de triméthylsilyle pour former le composé 4.51. Ce composé est alors bromé à l'aide du brome moléculaire pour obtenir le 4,7-dibromo-5,6-difluoro-2-octylbenzo[d][1,2,3]triazole (4.52). Les synthèses sont tirées de la littérature³⁰.

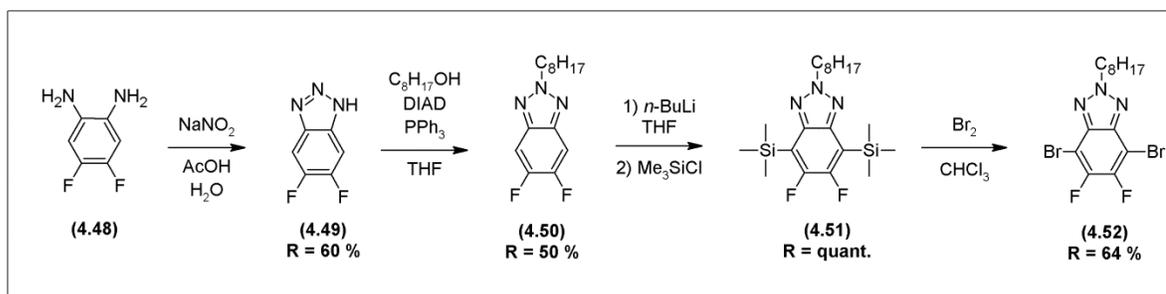


Figure 64 : Synthèse du 4,7-dibromo-5,6-difluoro-2-octylbenzo[d][1,2,3]triazole

Le polymère TTz-14 est ensuite synthétisé en utilisant la polymérisation d'hétéroarylation directe (DHAP). Le 2-octylthiéno[3,4-*d*]thiazole (4.5a) est combiné au 4,7-dibromo-5,6-difluoro-2-octylbenzo[d][1,2,3]triazole (4.52) avec 2 % du catalyseur de Herrmann-Beller, 8 % de tris(2-méthoxyphényl)phosphine, 30 % d'acide pivalique et de 2,3 équivalents de

carbonate de césium dans le toluène pour obtenir le polymère TTz-14 avec un rendement de 55 % de fraction soluble dans le chloroforme. La synthèse du polymère TTz-14 est illustrée à la figure 65.

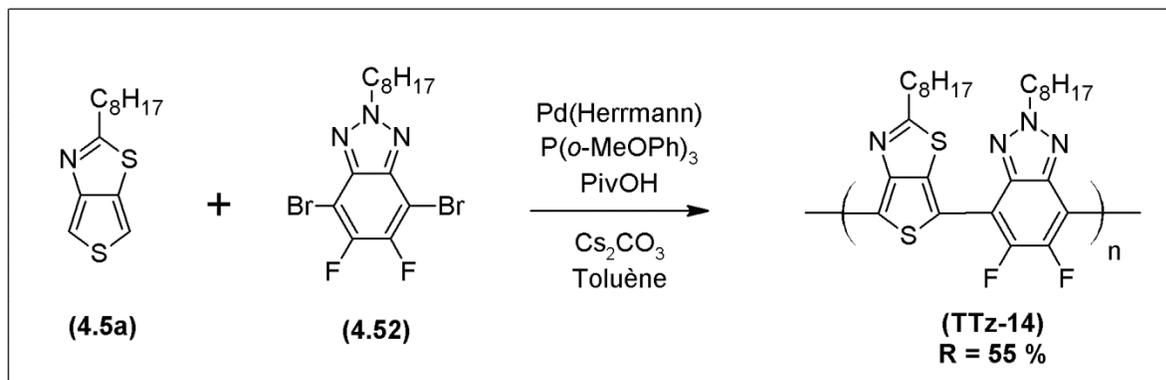


Figure 65 : Synthèse du polymère TTz-14

Finalement, la dernière unité pauvre en électrons que nous avons utilisée est le thiéno[3,4-*c*][1,2,5]thiadiazole. La synthèse de l'unité thiéno[3,4-*c*][1,2,5]thiadiazole comportant deux espaceurs thiophène avec des chaînes latérales dodécyl pour assurer une bonne solubilité s'effectue en cinq étapes en suivant des procédures déjà rapportées dans la littérature³¹ présentées à la figure 66.

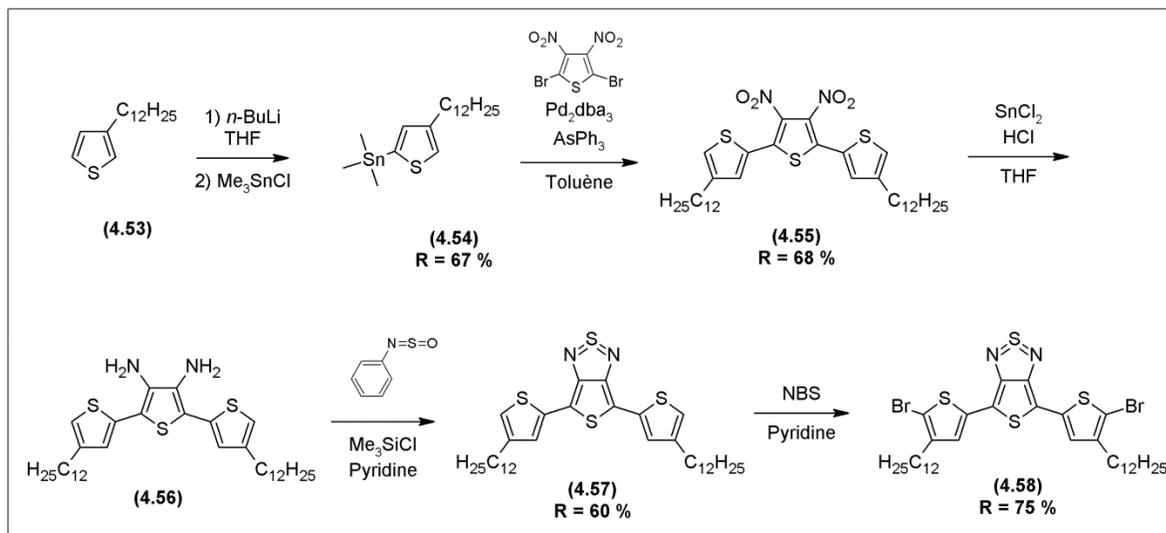


Figure 66 : Synthèse du 5,7-bis(5-bromo-4-dodécyl-2-thienyl)thiéno[3,4-*c*][1,2,5]thiadiazole

Tout d'abord, un échange halogène-lithium est effectué à l'aide du butyllithium sur le 2-dodécylthiophène (4.53). Puis, l'organolithien formé est mélangé avec du chlorure de triméthylétain pour former le 2-triméthylstannyl-4-dodécylthiophène (4.54). Ensuite, un couplage de Stille entre le composé 4.54 et le 2,5-dibromo-3,4-dinitrothiophène est effectué pour obtenir le 2,5-bis(3-dodécylthiophène-5-yl)-3,4-dinitrothiophène (4.55). Ce composé est réduit en présence de dichlorure d'étain et d'acide chlorhydrique pour former le 2,5-bis(3-dodécylthiophène-5-yl)-3,4-diaminothiophène (4.56) qui est utilisé directement après une simple extraction au chloroforme. Puis, le diamine 4.56 est traité avec la *N*-thionylaniline dans la pyridine pour former le 5,7-bis(4-dodécyl-2-thienyl)thiéno[3,4-*b*]thiadiazole (4.57). Ce composé est alors bromé à l'aide du NBS pour récolter le monomère final, le 5,7-bis(5-bromo-4-décanyl-2-thienyl)thiéno[3,4-*b*]thiadiazole (4.58).

Pour effectuer la polymérisation, le 2-(pentadécane-7-yl)thiéno[3,4-*d*]thiazole (4.5b) a été utilisé pour augmenter la solubilité du polymère. Le polymère TTz-15 a été synthétisé par DHAP en combinant le 2-(pentadécane-7-yl)thiéno[3,4-*d*]thiazole (4.5b) avec le 5,7-bis(5-bromo-4-décanyl-2-thienyl)thiéno[3,4-*b*]thiadiazole (4.58) en présence de 2 % du catalyseur de Herrmann-Beller, 8 % de tris(2-méthoxyphényl)phosphine, 30 % d'acide pivalique et de 2,3 équivalents de carbonate de césium dans le toluène. La synthèse du polymère est présentée à la figure 67.

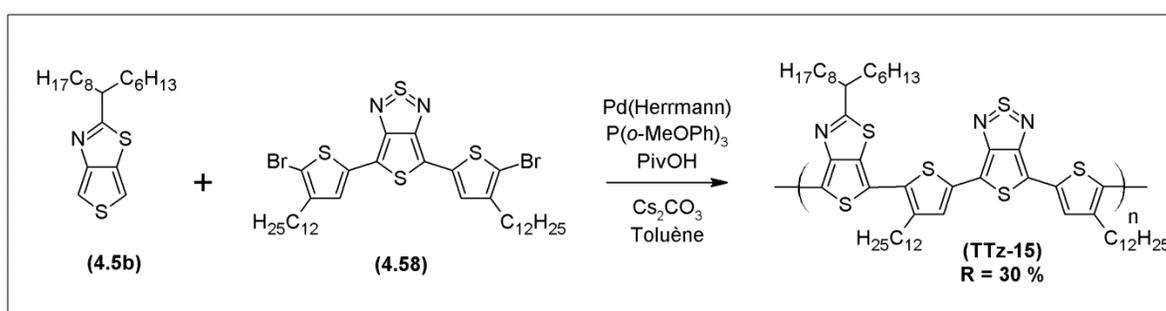


Figure 67 : Synthèse du polymère TTz-15

Au début de cette section, il a été question de synthétiser différents copolymères de type donneur-accepteur ou accepteur-accepteur pour en étudier l'influence sur les propriétés optiques et électroniques. Il a aussi été mentionné qu'un homopolymère de TTz avait déjà

été rapporté dans la littérature par le groupe de Kim, qui avait des propriétés optiques intéressantes. Donc, lors de notre étude, nous voulions également étudier les propriétés de ce polymère ayant supposément une faible largeur de bande interdite.

Ayant en notre possession plusieurs monomères de TTz différents synthétisés précédemment, quelques options en matière de réactions de polymérisation étaient envisageables. Le 4,6-dibromo-2-octylthiéno[3,4-*d*]thiazole (4.6a) a été utilisé pour être polymérisé sur lui-même par une réaction de couplage organométallique de Yamamoto. Cette réaction permet de coupler deux unités bromées ensemble. Or, dans notre cas, l'unité TTz dibromé est le seul composé dans la réaction. Dans ces conditions, la formation d'un homopolymère est attendue. Il est à noter que le polymère résultant de cette réaction est sans aucun doute un homopolymère statistique puisqu'il ne devrait pas y avoir de sélectivité évidente sur un brome ou l'autre. La synthèse est présentée à la figure 68.

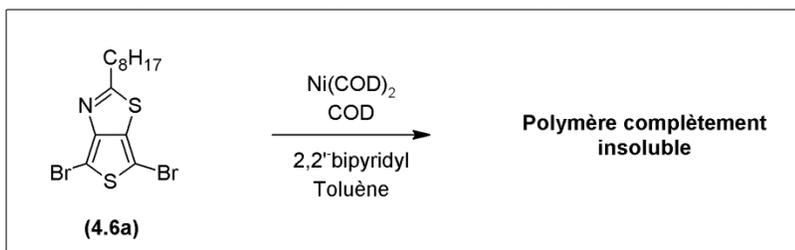


Figure 68 : Tentative de synthèse de l'homopolymère par une réaction de Yamamoto

La réaction a été conduite dans des conditions très standards pour une réaction de Yamamoto. Après la réaction et la précipitation, une poudre foncée a été obtenue. Ce matériel était totalement insoluble dans le solvant que l'on utilise habituellement pour solubiliser les polymères conjugués. Deux hypothèses se présentaient à nous. Par expérience, une polymérisation à l'aide d'une réaction de Yamamoto est difficile à contrôler puisque la réaction est généralement très rapide et mène promptement à un matériel insoluble. Il se peut aussi que le polymère soit intrinsèquement insoluble puisqu'il ne possède pas assez de groupements solubilisants.

Ainsi, une stratégie différente a été tentée pour la synthèse de l'homopolymère. Tout d'abord, la réaction de DHAP a été utilisée vu que la réaction est normalement plus lente ou, du moins, plus facilement modulable selon les conditions utilisées. De plus, une unité TTz comportant une chaîne alkyle plus longue a été utilisée dans le but de s'assurer que l'homopolymère ait une solubilité suffisante. La nouvelle stratégie de synthèse est présentée à la figure 69. Il est à noter que, dans ce cas-ci, aucun contrôle sur la régio-régularité du polymère n'est possible.

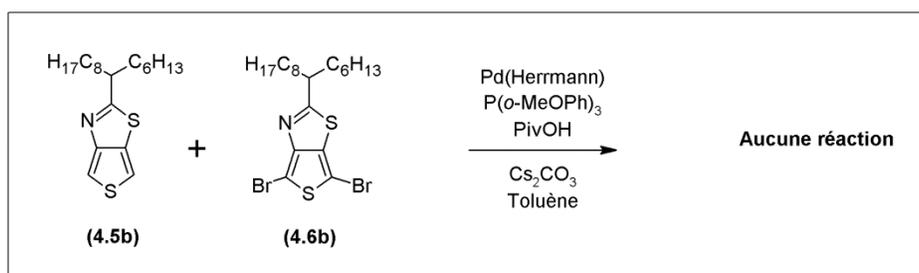


Figure 69 : Tentative de synthèse de l'homopolymère par DHAP

Pour cette réaction, 2-(pentadecan-7-yl)thiéno[3,4-*d*]thiazole (4.5b) est combiné au 4,6-dibromo-2-(pentadecan-7-yl)thiéno[3,4-*d*]thiazole (4.6b) en présence de 2 % du catalyseur de Herrmann-Beller, 8 % de tris(2-méthoxyphényl)phosphine, 30 % d'acide pivalique et de 2,3 équivalents de carbonate de césium dans le toluène. Dans le cas de cette réaction, une solution de couleur brune est observée et aucun polymère n'est récolté à la fin de la réaction, contrairement à la réaction de Yamamoto où un polymère totalement insoluble était obtenu. Une des hypothèses pour cette non-réactivité est le fait que les deux monomères se présentent sous forme d'huile à leur état pur. Cela rend beaucoup plus difficile le respect de la stœchiométrie lors du lancement de la réaction. De plus, au moment de cette étude, les conditions de DHAP présentées à la figure 69 étaient celles qui fonctionnaient le mieux et qui étaient utilisées dans la grande majorité des cas dans le laboratoire. Depuis ce temps, plusieurs autres conditions performantes ont été développées et étudiées, ce qui est d'ailleurs le sujet du chapitre 6. Il se peut donc que ces conditions ne soient tout simplement pas adéquates pour la synthèse de ce polymère.

Puisque la synthèse de l'homopolymère n'avait toujours pas été accomplie, nous nous sommes tournés vers une autre stratégie. En effet, il est possible d'utiliser la DHAP pour synthétiser l'homopolymère à partir d'une unité de TTz qui est monobromé en effectuant une polymérisation sur elle-même. De plus, cette méthode permettrait, si la monobromation de l'unité TTz est régio-sélective, d'obtenir un homopolymère où la chaîne principale est régio-régulière. La synthèse du TTz monobromé est présentée à la figure 70.

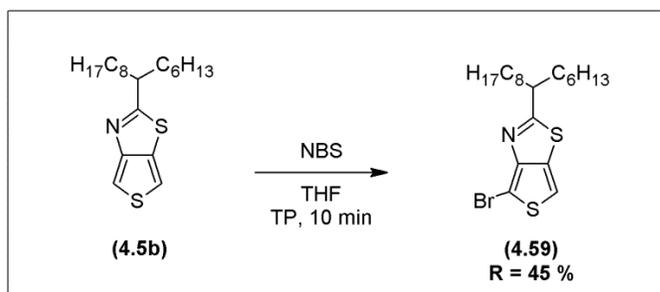


Figure 70 : Synthèse du 4-bromo-2-(pentadecan-7-yl)thieno[3,4-*d*]thiazole

En utilisant un équivalent de NBS et en agitant la réaction pendant seulement dix minutes, il est possible d'avoir le composé 4.59 avec un rendement de 45 %. Si la réaction est conduite sur une plus longue période de temps, il n'y aura que du TTz dibromé et du TTz non bromé de récolté. Le composé 4.59 se présentant sous forme d'huile, il n'a pas été possible d'obtenir des monocristaux pour effectuer la détermination de la structure par la diffraction des rayons-X. Malgré l'absence de moyens directs pour déterminer la structure exacte du composé 4.59, nous avons pu déterminer que l'atome de brome se trouve probablement sur la position du côté de l'azote en analysant les spectres RMN ¹H du composé 4.59 et des composés menant à sa formation. Cette analyse des spectres est présentée à la figure 71.

D'abord, lorsque l'on regarde le spectre obtenu avec le composé 4.3b, on remarque la présence de trois signaux aromatiques. Il y a deux doublets avec de faibles constantes de couplage qui correspondent aux deux protons sur le thiophène (rouge et bleu) et un singulet plus large correspondant au proton de la fonction amide (vert). Lors de la réaction suivante, le spectre du composé 4.4b montre les mêmes trois signaux aromatiques avec des

déplacements chimiques différents. Le proton du thiophène représenté par le cercle rouge n'est que très peu déblindé par rapport à la molécule précédente, alors que l'autre proton du thiophène, en bleu, est fortement déblindé. Normalement, le proton du thiophène étant le plus près de la nouvelle fonction thioamide devrait être le plus déplacé. Ainsi, on pourrait supposer que le proton en bleu correspond au proton du thiophène adjacent à l'azote. Ensuite, après la réaction de cyclisation, seulement les deux doublets du thiophène sont présents sur le spectre RMN. Le proton en rouge est encore une fois déplacé, mais très légèrement, tandis que le proton en bleu est reblindé de façon importante. Puis, après la monobromation, il n'y a plus qu'un doublet aromatique présent sur le spectre RMN. Ce doublet correspond sensiblement au proton représenté en rouge, alors que le doublet représentant le proton en bleu a disparu. Puisque le doublet en bleu a été assigné précédemment au proton adjacent à l'atome d'azote, il est possible de conclure que le brome se trouve à la position adjacente de l'azote.

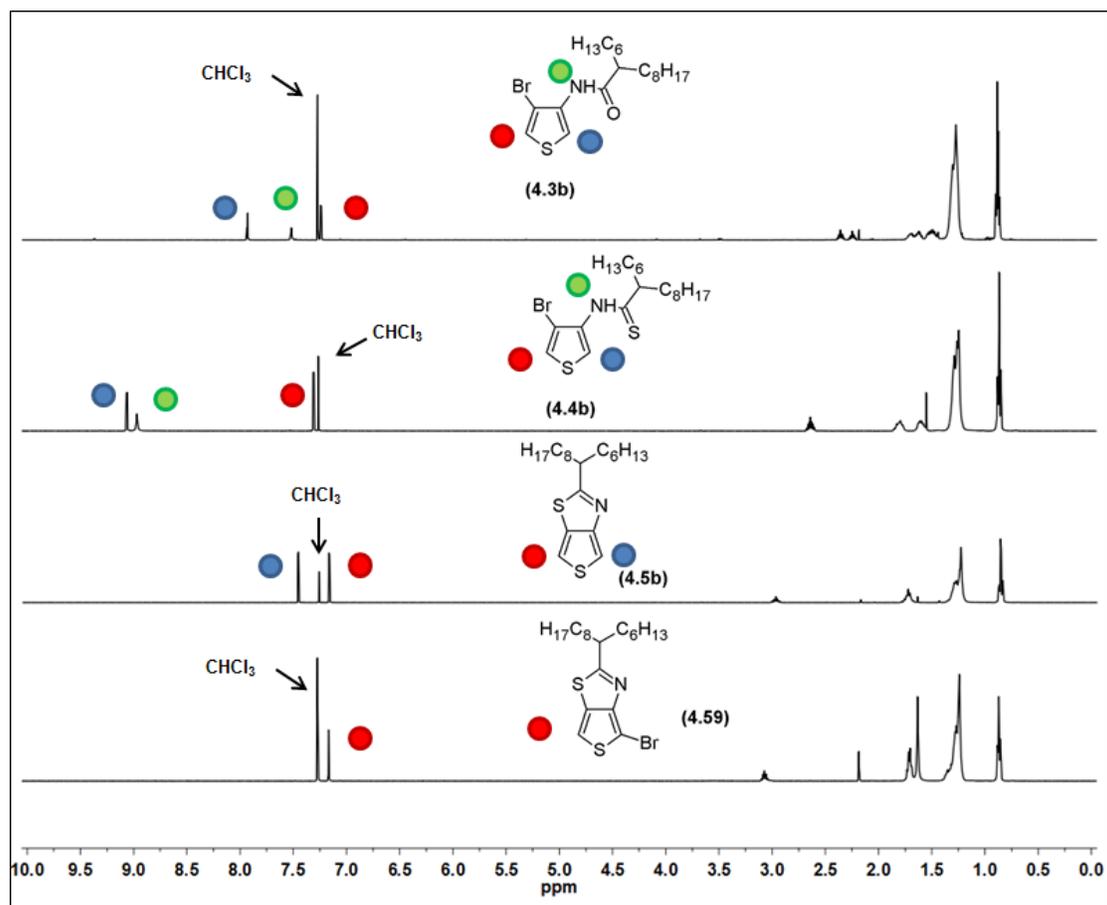


Figure 71 : Détermination de la structure du TTz monobromé

Le spectre RMN ^1H obtenu pour le composé 4.59 démontre très bien qu'il n'y a qu'un seul composé monobromé qui est obtenu et non pas un mélange des deux TTz monobromés.

Avec l'obtention de ce composé, l'homopolymère de TTz a pu être synthétisé en utilisant la DHAP. Le 4-bromo-2-(pentadecan-7-yl)thiéno[3,4-*d*]thiazole (4.59) est placé en présence de 2 % du catalyseur de Herrmann-Beller, 8 % de tris(2-méthoxyphényl)phosphine, 30 % d'acide pivalique et de 2,3 équivalents de carbonate de césium dans le toluène pour obtenir l'homopolymère régio-régulier avec un rendement de 27 % de fraction soluble dans le chloroforme. La réaction est illustrée à la figure 72.

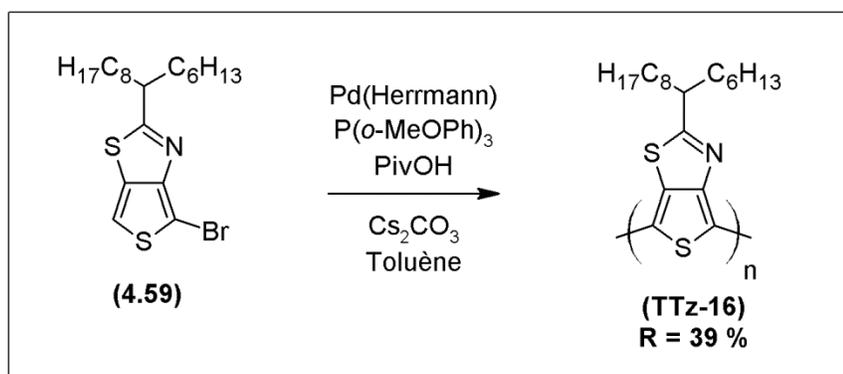


Figure 72 : Synthèse de l'homopolymère de TTz

Au total, lors de cette étude, quatorze polymères ayant différents comonomères jumelés à l'unité TTz alkyle ont été synthétisés soit par une réaction de Stille, soit par une réaction de Suzuki ou soit par une hétéroarylation directe. Ces polymères sont illustrés à la figure 73.

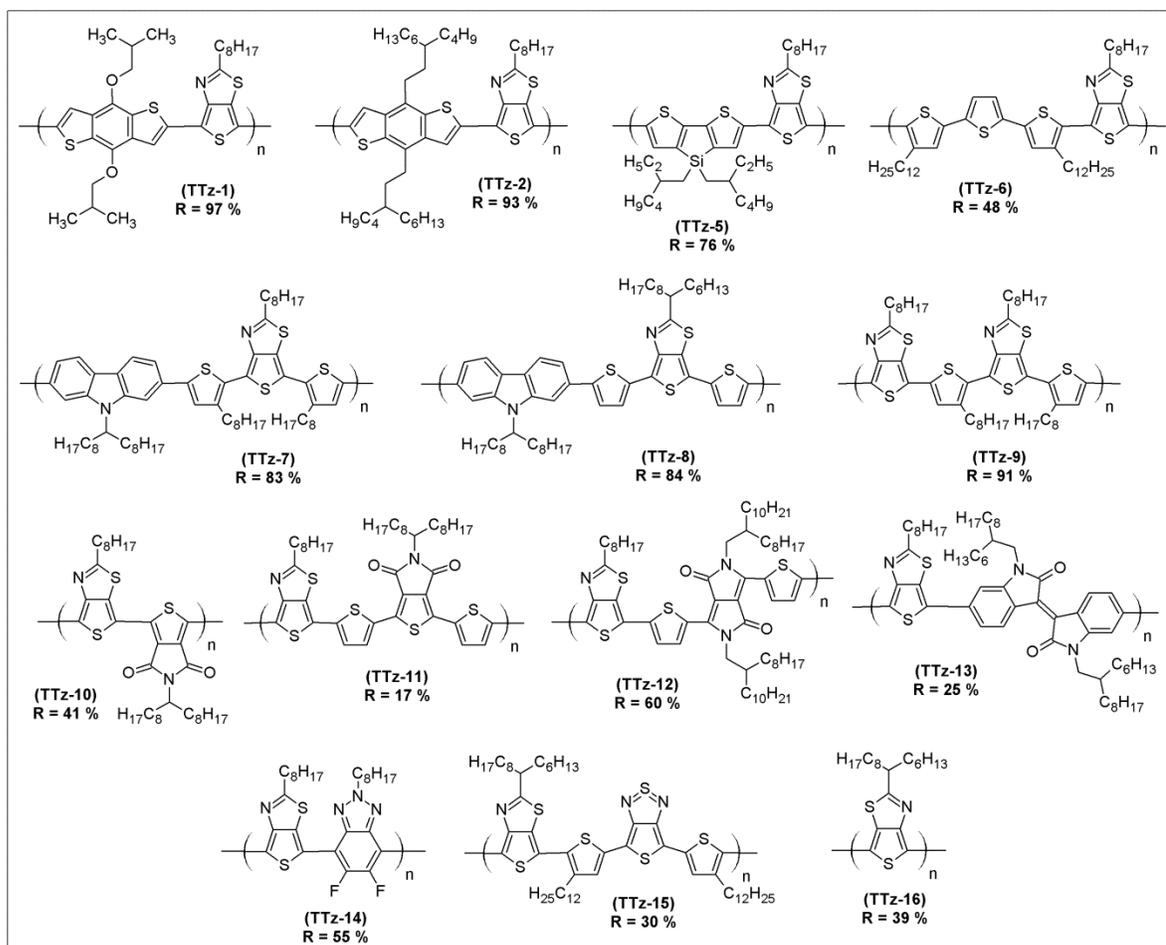


Figure 73 : Polymères synthésisés pour l'étude des comonomères

4.2.3 Masses molaires et propriétés thermiques des polymères

Tous les polymères synthétisés à la section précédente ont été analysés par chromatographie d'exclusion stérique (CES) pour en déterminer les masses molaires en utilisant des échantillons monodisperses de polystyrènes comme étalons. Les mesures ont été effectuées à 140°C dans le 1,2,4-trichlorobenzène pour éviter au maximum la présence d'agrégats qui pourrait fausser les valeurs de masses molaires obtenues. Les valeurs de masses molaires moyennes en nombre (M_n), les masses molaires moyennes en poids (M_p), les indices de polymolécularité (I_p) étant le rapport M_p/M_n et les degrés de polymérisation (DP) sont rapportés au tableau 9.

Tableau 9 : Masses molaires et propriétés thermiques des polymères

| Polymère | M_n (kg/mol) | M_p (kg/mol) | I_p | DP | T_d (°C) |
|----------|-------------------|-------------------|-------|-----|---------------|
| TTz-1 | 32 | 89 | 2,8 | 46 | 350 |
| TTz-2 | 17 | 32 | 1,9 | 21 | 450 |
| TTz-5 | 11 | 23 | 2,0 | 16 | 400 |
| TTz-6 | 49 | 91 | 1,9 | 59 | 430 |
| TTz-7 | 21 | 38 | 1,8 | 20 | 400 |
| TTz-8 | 21 | 49 | 2,3 | 23 | 410 |
| TTz-9 | 10 | 16 | 1,6 | 11 | 390 |
| TTz-10 | 8 | 14 | 1,8 | 12 | 360 |
| TTz-11 | 9 | 14 | 1,6 | 11 | 280 |
| TTz-12 | 17 | 51 | 2,9 | 15 | 400 |
| TTz-13 | 23 | 44 | 1,9 | 24 | 370 |
| TTz-14 | 27 | 40 | 1,5 | 52 | 410 |
| TTz-15 | - | - | - | - | 350 |
| TTz-16 | 35 | 59 | 1,7 | 106 | 380 |

Le but premier de ce chapitre est d'évaluer l'influence de l'utilisation de différents comonomères en combinaison avec le TTz sur les propriétés optiques et électrochimiques. Ainsi, aucune optimisation intensive des masses molaires des polymères n'a été effectuée dans ce chapitre. Par contre, pour bien étudier l'influence des différents comonomères sur les propriétés optiques et électrochimiques, il est primordial de s'assurer que les polymères synthétisés possèdent un degré de polymérisation (DP) assez élevé pour que la saturation des propriétés optiques et électrochimiques soit atteinte. Il est généralement accepté qu'à partir d'un degré de polymérisation d'environ dix, la saturation de ces propriétés est atteinte¹¹.

Suivant cet ordre d'idée, en observant le tableau 9, on constate que, pour tous les polymères, des degrés de polymérisation entre 11 et 106 ont été atteints. Dans le cas des polymères TTz-9, TTz-10 et TTz-11, des degrés de polymérisation de 11 et de 12 ont été obtenus. Bien que ces valeurs soient près de la valeur de saturation théorique, les propriétés obtenues devraient être très proches de la réalité, ce qui est suffisant pour évaluer leurs propriétés.

Pour ce qui est des masses molaires, des masses molaires moyennes en nombre variant entre 8 et 49 kg/mol ont été obtenues. De même que pour les degrés de polymérisation, les polymères ayant obtenu les plus faibles masses molaires sont les polymères TTz-9, TTz-10 et TTz-11. Ces polymères ont tous été synthétisés par une réaction d'hétéroarylation directe. Au moment de ces travaux, autant dans la littérature que dans notre propre laboratoire, les conditions de polymérisation qui ont été utilisées pour ces polymères étaient considérées comme des conditions quasi optimales. Or, depuis ce temps, plusieurs nouveaux systèmes catalytiques optimisés ont fait leur apparition, ce qui aurait pu améliorer les masses molaires de ces polymères. Par contre, dans le cas du polymère TTz-6 et TTz-16 polymérisé par DHAP, d'excellentes masses molaires moyennes en nombre de 49 kg/mol et de 35 kg/mol ont respectivement été obtenues. Dans ces cas, le système catalytique utilisé n'a pas semblé avoir d'effets négatifs sur la polymérisation.

Dans le cas des températures de dégradation des polymères, celles-ci ont été mesurées par analyse thermogravimétrique. Les résultats obtenus sont présentés au tableau 9. Dans la présente étude, la température de dégradation est plus ou moins importante puisque, comme mentionné précédemment, les propriétés optiques et électrochimiques des polymères sont à l'étude dans ce chapitre. Par contre, ultérieurement, si quelques polymères semblent avoir des propriétés intéressantes pour les utiliser dans des dispositifs photovoltaïques, il est important de connaître leur stabilité thermique. Dans le cas des polymères TTz-1 à TTz-16, tous les polymères possèdent des températures de dégradation correspondant à une perte de masse de 5% (T_d) se situant entre 350°C et 450°C, montrant ainsi que ces polymères possèdent une bonne stabilité thermique.

4.2.4 Propriétés optiques et électrochimiques des polymères

Dans le but d'étudier l'influence de l'utilisation de différents comonomères en combinaison avec l'unité TTz sur les propriétés optiques et électrochimiques, douze nouveaux polymères à base de TTz ont été synthétisés. Ces nouveaux copolymères ont été séparés en deux familles : les copolymères de type donneur-accepteur et les copolymères de type accepteur-accepteur. Les propriétés optiques ainsi que les propriétés électrochimiques des polymères ont été étudiées à l'aide de la spectroscopie d'absorption UV-visible et la voltampérométrie cyclique. Les spectres UV-visible à l'état solide ainsi que les voltamogrammes sont illustrés à la figure 75 pour les copolymères de type donneur-accepteur et à la figure 74 pour les copolymères de type accepteur-accepteur. Les largeurs de bande interdite optiques et électrochimiques ainsi que les niveaux d'énergie orbitales sont rapportées au tableau 10.

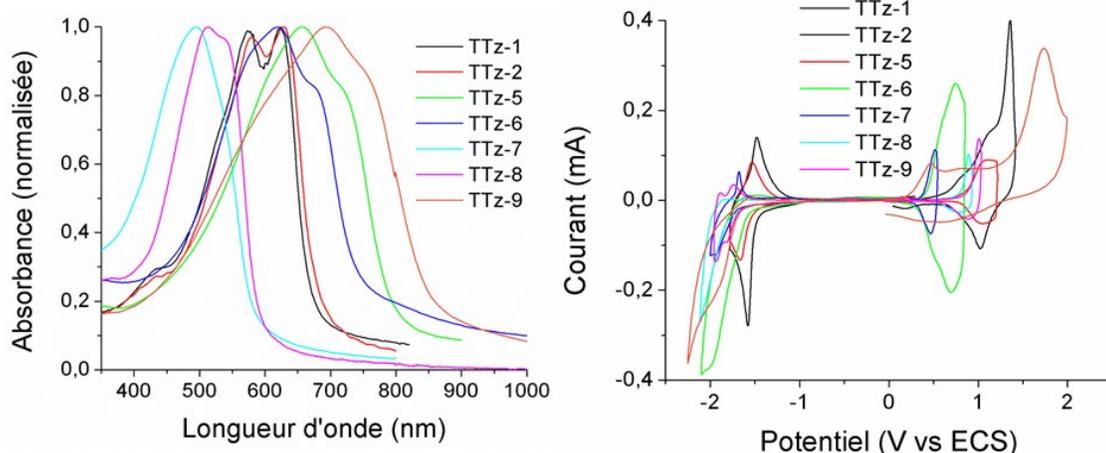


Figure 74 : Spectres UV-visible à l'état solide et cyclovoltammogrammes de TTz-1 à TTz-9

Dans le cas des polymères TTz-1 à TTz-9, les comonomères utilisés en combinaison avec le TTz sont des unités considérées comme riches en électrons. Au chapitre précédent, les deux polymères étudiés sont à base de BDT, une unité riche en électrons. Il a été démontré que, par la modification du caractère riche en électrons de l'unité BDT, il était possible de moduler les niveaux énergétiques des polymères principalement au niveau de la HOMO. Pour les polymères TTz-1 à TTz-9, cette stratégie a été utilisée, c'est-à-dire que l'unité TTz a été polymérisée avec soit des unités plus riches en électrons ou soit moins riches en électrons que le BDT. Les comonomères utilisés pour la synthèse des polymères TTz-5, TTz-6 et TTz-9 sont considérés comme étant plus riches en électrons que l'unité BDT du polymère TTz-1¹⁶. Normalement, le niveau de la HOMO des polymères est majoritairement dicté par le donneur. Plus le caractère riche en électrons est élevé, plus la HOMO devrait augmenter. Dans le cas des polymères TTz-5, TTz-6 et TTz-9, c'est principalement ce qui a été relevé. Dans les trois cas, la largeur de la bande interdite a été réduite, comparativement au polymère TTz-1 ayant une unité BDT moins riche en électrons. Cette réduction est caractérisée par une augmentation substantielle de la HOMO qui dépend du caractère riche en électrons de l'unité. Donc, pour ces trois polymères, la bande interdite a bien été réduite, mais au détriment du niveau de la HOMO qui a augmenté. Pour les polymères TTz-2, TTz-7 et TTz-8, des comonomères moins riches en électrons ont été utilisés¹⁶. Dans ces cas, théoriquement, une diminution du niveau de la HOMO était attendue et c'est ce qui a été noté. On remarque que ces unités n'ont pas modulées de façon aussi efficace la HOMO que

les unités plus riches en électrons. En effet, les HOMO ont bel et bien été diminuées, mais seulement très légèrement. Par contre, pour TTz-7 et TTz-8, le niveau de la LUMO a augmenté de façon importante causant une augmentation majeure de la largeur de bande interdite. Il est difficile d'expliquer la cause de cette augmentation des niveaux de la LUMO puisque cette valeur est habituellement déterminée par l'accepteur et que, dans ce cas-ci, c'est le donneur qui a été modifié. Dans le cas des polymères ayant un caractère riche en électrons plus faible que le BDT du polymère TTz-1, l'effet contraire est observé. La HOMO a bien été diminuée au détriment de la bande interdite, qui a augmenté. En fait, c'est le même dilemme qui se présente : avoir un meilleur V_{oc} ou un meilleur photocourant.

Dans le cas des polymères TTz-10 à TTz-16, une tout autre stratégie a été utilisée. Ces polymères présentent tous une structure de type accepteur-accepteur en combinant le TTz et une autre unité pauvre en électrons. Or, dans le cas des polymères donneur-accepteur, beaucoup de littérature existe sur ce sujet et il est généralement accepté que l'unité riche en électrons dicte la HOMO alors que l'unité pauvre en électrons dicte la LUMO. Par contre, pour les polymères de type accepteur-accepteur, il n'y a pas vraiment de consensus au sein de la communauté scientifique au sujet de l'influence de l'utilisation d'une telle structure sur les propriétés optiques. Dans la circonstance, nous n'avons pas vraiment d'idées sur les propriétés qui seraient obtenues, au départ.

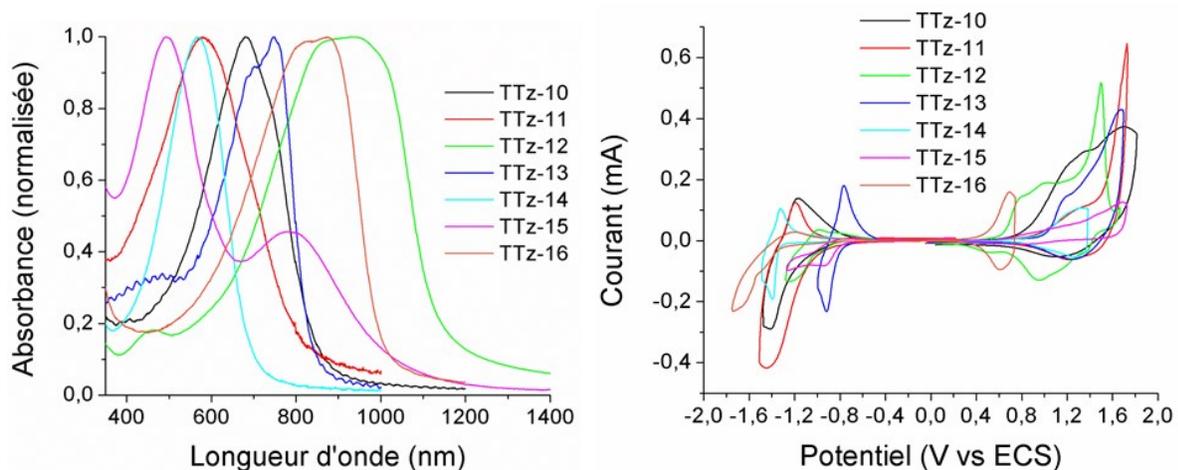


Figure 75 : Spectres UV-visible à l'état solide et cyclovoltammogrammes de TTz-10 à TTz-16

Avec les résultats obtenus, on peut constater qu'il y a eu une modulation négative des niveaux d'énergie LUMO par rapport aux polymères de type donneur-accepteur alors qu'il ne semble pas vraiment y avoir de tendances pour les niveaux de la HOMO. On pourrait donc supposer que l'unité la plus pauvre en électrons dicte la valeur de la LUMO, comme dans le cas des polymères donneur-accepteur. On peut aussi relever que dans la majorité des cas, une largeur de bande interdite optique sous 1,45 eV est obtenue allant jusqu'à de très faibles valeurs aux alentours de 1,07 eV. Par contre, dans le cas du polymère TTz-14, une bande interdite optique plus élevée a été obtenue menant à une HOMO plus basse en énergie et une LUMO plus haute en énergie que les autres polymères accepteur-accepteur synthétisés. Dans ce cas, la LUMO obtenue est très semblable aux valeurs de LUMO obtenues lorsque le TTz est utilisé comme unité pauvre en électrons dans un polymère de type donneur-accepteur. Bien qu'à nos yeux le benzo[d][1,2,3]triazole (BTZ) fluoré soit une unité pauvre en électrons, dans ce cas-ci, il semble que le caractère pauvre en électrons du TTz domine sur celui du BTZ pour dicter la LUMO du polymère. Et, toujours dans ce cas, la diminution de la HOMO comparativement au polymère TTz-1 doit être causée par le fait que le BTZ, jouant le rôle de donneur, est moins riche en électrons que le BDT. Par conséquent, il semble que l'utilisation de polymères de type accepteur-accepteur provoque une modulation de la LUMO dictée par l'unité étant la plus pauvre en électrons. Il est toutefois difficile de comprendre ce qui dicte la HOMO. Par contre, dans le cas de l'homopolymère de TTz, TTz-16, on observe une très faible largeur de bande interdite ainsi qu'un niveau de la LUMO de l'ordre de -3,83 eV. Dans l'homopolymère, il n'y a pas d'effet donneur-accepteur entre deux unités, cependant, le TTz est une combinaison de deux hétérocycles, soit un thiophène plutôt riche en électrons et un thiazole plutôt riche en électrons. Or, dans ce cas, l'obtention d'une faible largeur de bande interdite et d'une LUMO plus négative pourrait peut-être s'expliquer par l'effet donneur-accepteur au sein même de l'unité TTz.

Tableau 10 : Propriétés optiques et électrochimiques des polymères

| Polymère | HOMO (eV) | LUMO (eV) | E_g^{elec} (eV) | E_g^{opt} (eV) |
|----------|--------------|--------------|-----------------------------|----------------------------|
| TTz-1 | -5,30 | -3,60 | 1,70 | 1,80 |
| TTz-2 | -5,40 | -3,70 | 1,70 | 1,70 |
| TTz-5 | -5,06 | -3,64 | 1,42 | 1,54 |
| TTz-6 | -5,02 | -3,63 | 1,39 | 1,67 |
| TTz-7 | -5,37 | -3,46 | 1,91 | 2,01 |
| TTz-8 | -5,44 | -3,47 | 1,97 | 2,06 |
| TTz-9 | -4,83 | -3,46 | 1,37 | 1,43 |
| TTz-10 | -5,37 | -3,85 | 1,52 | 1,43 |
| TTz-11 | -5,60 | -3,56 | 2,04 | 1,49 |
| TTz-12 | -5,22 | -3,99 | 1,23 | 1,07 |
| TTz-13 | -5,48 | -4,02 | 1,46 | 1,40 |
| TTz-14 | -5,43 | -3,60 | 1,83 | 1,74 |
| TTz-15 | -5,26 | -4,14 | 1,12 | 1,18 |
| TTz-16 | -5,03 | -3,83 | 1,20 | 1,22 |

4.2.5 Propriétés photovoltaïques des polymères

Parmi les polymères synthétisés et caractérisés, quelques-uns d'entre eux qui semblaient particulièrement prometteurs ont été utilisés pour la fabrication de cellules photovoltaïques. Cette sélection a été effectuée en étudiant les propriétés optiques et électrochimiques et en utilisant les prédictions du modèle de Scharber présentée à la figure 76.

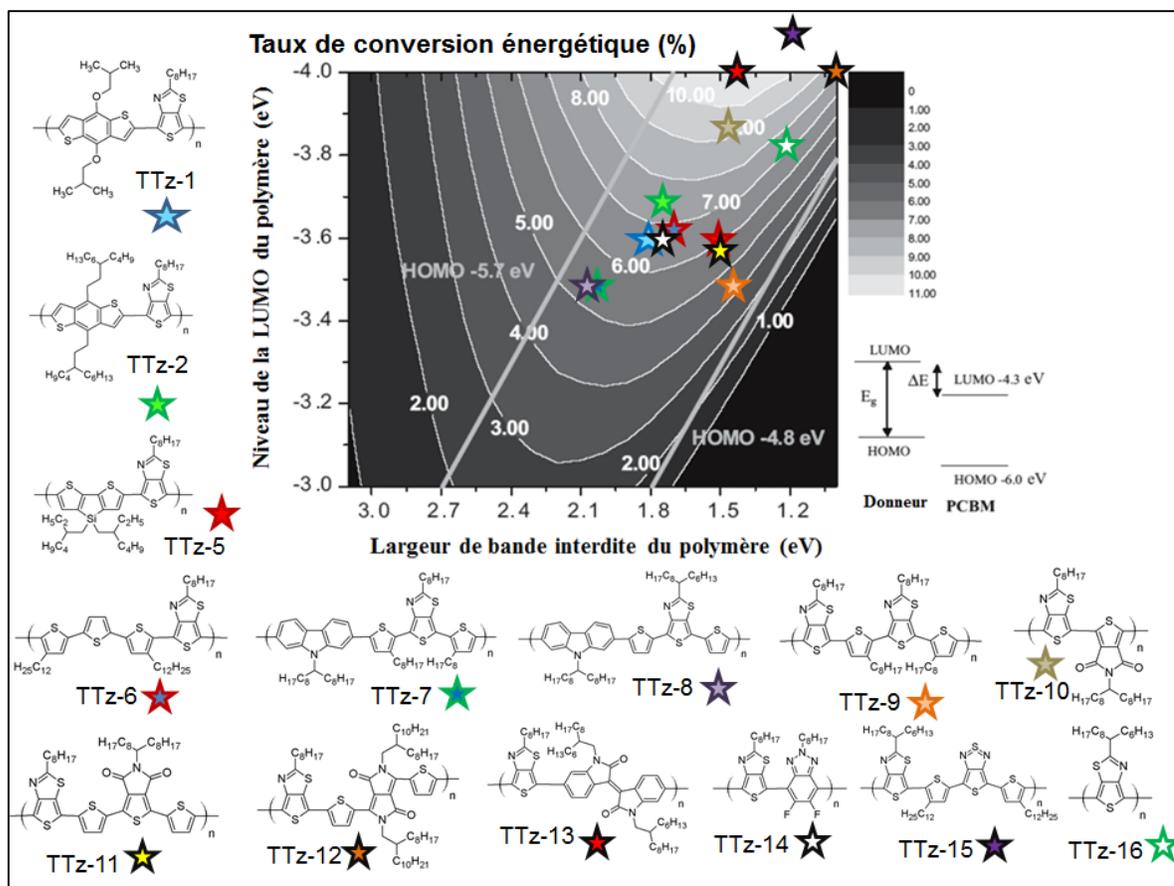


Figure 76 : Prédiction des performances selon le modèle de Scharber

Notamment, un des facteurs qui a été pris en compte est la position de la LUMO des polymères. On sait que le PCBM possède une LUMO à -4,3 eV et qu'il faut au minimum une différence de 0,3 eV entre la LUMO du polymère et du PCBM pour qu'il y ait transfert d'électrons entre les deux orbitales³². Ainsi, le polymère TTz-15 possédant une LUMO à -4,14 a été écarté. Parmi les autres facteurs pris en compte, on retrouve la position de la

HOMO des polymères, la largeur de bande interdite des polymères, la solubilité des matériaux et les prédictions du modèle de Scharber.

Suivant ces critères, les polymères TTz-8, TTz-10, TTz-12, TTz-14 et TTz-16 ont été utilisés pour la fabrication de dispositifs photovoltaïques. Les courbes de la densité de courant en fonction du potentiel et les courbes EQE sont présentées à la figure 77 alors que les propriétés photovoltaïques sont rapportées au tableau 11.

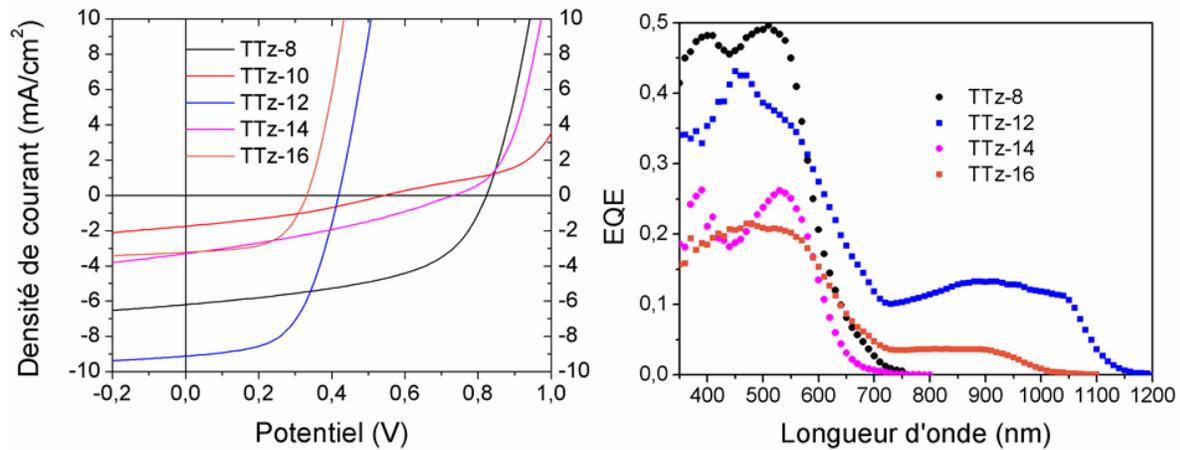


Figure 77 : Courbes J - V et EQE des polymères

Tableau 11 : Propriétés photovoltaïques des polymères

| Polymère | V_{oc} (V) | J_{sc} (mA/cm ²) | J_{sc}^{EQE} (mA/cm ²) | FF | ECE (%) | ECE^{EQE} (%) | $E_g - eV_{oc}$ (eV) |
|----------|-----------------|-----------------------------------|---|------|------------|--------------------|-------------------------|
| TTz-8 | 0,82 | 6,20 | 6,30 | 0,52 | 2,65 | 2,70 | 1,24 |
| TTz-10 | 0,55 | 1,75 | - | 0,34 | 0,32 | - | 0,88 |
| TTz-12 | 0,42 | 9,11 | 8,69 | 0,56 | 2,13 | 2,03 | 0,65 |
| TTz-14 | 0,73 | 3,31 | 3,13 | 0,32 | 0,78 | 0,74 | 1,01 |
| TTz-16 | 0,33 | 3,24 | 3,80 | 0,57 | 0,61 | 0,72 | 0,89 |

Après analyse on constate que des résultats vraiment décevants sont obtenus avec les polymères TTz-10 et TTz-14. Dans ces cas, l'efficacité de conversion énergétique est bien inférieure à 1 %. Ces faibles ECEs pourraient être expliqués par l'obtention d'une morphologie non-optimale, par la présence de fortes résistances dans les dispositifs ou même par des lacunes concernant l'efficacité du transport de charge des polymères menant ainsi à l'obtention de facteurs de forme très faibles. Dans le cas de TTz-10, lorsque la cellule est illuminée, il est possible d'observer de la diffraction à l'œil nu, ce qui laisse présager la présence d'énormes domaines de polymères et d'accepteur au sein de l'hétérojonction, ce qui est très néfaste du point de vue des performances.

Dans le cas du polymère TTz-16, un ECE très faible de 0,72 % a été obtenu. Par contre, cette fois, un bon facteur de forme est obtenu laissant présager une bonne morphologie et un V_{oc} très acceptable, si l'on prend en compte la position de la HOMO et l'étroitesse de la bande interdite a été démontré. Le problème de ce polymère semble provenir de la faible production de photocourant. Bien que la voltampérométrie cyclique ait démontré une LUMO à -3,83 eV, ce qui est théoriquement suffisant pour obtenir un bon transfert entre la LUMO du polymère et du PCBM, il est tout à fait possible qu'il y ait tout de même un problème au cours de ce processus lié à une morphologie qui ne serait toujours pas optimale.

Le polymère TTz-12, quant à lui, a obtenu un taux de conversion énergétique de 2,03 %. Dans ce cas, le facteur de forme obtenu est excellent et le V_{oc} est aussi très bon, considérant que la HOMO du polymère est élevée menant ainsi à une plus faible perte d'énergie du photon obtenu avec nos polymères ayant une valeur de 0,65 eV. Par contre, les polymères ayant des largeurs de bande interdite faibles ont des J_{sc} plus élevés dû à leur plus grande absorption de photons. Pour le polymère TTz-12, le photocourant est limité aux alentours de 9 mA/cm². Dans ce cas, nous croyons que la position de la LUMO est la source de ce photocourant plus faible. À -3,99 eV, la LUMO du polymère TTz-10 est très près de la limite théorique pour le transfert entre le polymère et le PCBM. Alors, il est fort probable que la position de la LUMO soit la cause de l'obtention d'un J_{sc} aussi bas, considérant sa faible bande interdite.

Dans le cas du polymère TTz-8, un V_{oc} relativement faible a été obtenu si l'on considère que la largeur de bande interdite du polymère est élevée à 2,06 eV. Dès lors que cette haute bande interdite est principalement traduite par une LUMO plus élevée, une forte perte d'énergie du photon est observée expliquant du même fait le faible V_{oc} obtenu. Tout de même, un ECE de 2,70 % a pu être obtenu avec ce polymère.

Au final, les polymères sélectionnés pour fabriquer les cellules photovoltaïques n'ont pas démontré de hautes performances de conversion énergétique s'expliquant, entre autre, par la position des niveaux énergétiques qui ne sont pas tout à fait bien ajustés. Ces résultats démontrent que le modèle de Scharber reste bel et bien un modèle dans lequel plusieurs approximations ou suppositions sont effectuées.

4.2.6 Discussion

Cette section avait pour but d'étudier l'influence de l'utilisation de différents comonomères en combinaison avec l'unité TTz sur les propriétés optiques et électrochimiques des polymères. Pour ce faire, une série de copolymères alternés à base de TTz ont été synthétisés en utilisant différentes méthodes de polymérisation comme la réaction de Stille, la réaction de Suzuki et la réaction d'hétéroarylation directe (DHAP). Cette dernière s'est avérée très utile puisque, dans certains cas, elle a permis la synthèse de polymères qui n'auraient pas pu être synthétisés autrement ou qui auraient été difficilement synthétisables par les méthodes classiques. Trois approches différentes ont été utilisées pour influencer les propriétés optiques et électrochimiques. La première approche consistait à la synthèse de polymères de type donneur-accepteur. Cette méthode largement connue de la littérature est utilisée pour moduler de façon efficace les propriétés optiques et électrochimiques des polymères. Dans notre étude, dès le départ, nous avons considéré le TTz comme une unité pauvre en électrons, donc un accepteur, étant donné que sa structure était très similaire à deux unités pauvres en électrons utilisées dans la littérature : le TT et le TPD.

Pour la synthèse de polymères de type donneur-accepteur, différentes unités riches en électrons ont été utilisées en combinaison avec le TTz. Il est généralement accepté que lorsqu'il y a la formation d'un copolymère alterné de type donneur-accepteur, il y a hybridation des niveaux énergétiques des unités pauvres et riches en électrons menant à la formation d'une largeur de bande interdite réduite (figure 4, chap 1). Il est également accepté que la position de la HOMO est principalement déterminée par l'unité riche en électrons alors que la LUMO est principalement déterminée par l'unité pauvre en électrons. Ainsi, l'utilisation de différentes unités riches devrait avoir principalement un effet sur la HOMO des polymères.

L'optimisation des propriétés optiques et électrochimiques a été faite selon les résultats ayant été obtenus au chapitre 2. Les polymères TTz-1 et TTz-2 possédaient des propriétés intéressantes, mais nous voulions affiner leurs propriétés optiques et électrochimiques dans le but d'obtenir de meilleures performances photovoltaïques notamment en abaissant le niveau de la HOMO pour obtenir de meilleurs V_{oc} et en abaissant le niveau de la LUMO

pour diminuer la perte d'énergie du photon. Également, la diminution de la largeur de la bande interdite permettrait d'obtenir potentiellement de meilleurs photocourants. Or, il est très difficile de moduler ces trois paramètres simultanément. Nous savions qu'en utilisant une unité riche en électrons plus riche que l'unité BDT, une augmentation du niveau de la HOMO et une diminution de la bande interdite devrait être observée. Nous espérons que cette diminution de la bande interdite ait un aussi effet sur la LUMO du polymère. Les polymères composés de ces unités plus riches en électrons que le BDT (TTz-5, TTz-6, TTz-9) ont tous menés à une diminution très significative de la bande interdite caractérisée par une augmentation importante du niveau de la HOMO à l'exception du polymère TTz-9 qui, en plus d'une augmentation importante de la HOMO, une augmentation de la LUMO a été constatée. Bien que les largeurs de bandes interdites aient diminué, l'augmentation très prononcée des HOMO vient freiner l'utilité de ces polymères pour de futures applications en cellules photovoltaïques.

Lorsqu'un monomère moins riche en électrons que le BDT a été utilisé, le 2,7-carbazole, une diminution de la HOMO a été observée, comme attendu, tandis que, étonnamment, la LUMO a augmentée de façon significative entraînant du même fait une augmentation plus prononcée de la bande interdite. Lors de la caractérisation des dispositifs photovoltaïques de ce polymère, une augmentation du V_{oc} a été notée, due à la diminution de la HOMO, alors que le photocourant semble avoir été limité par la largeur de bande interdite plus élevée. Tout de même, un ECE de 2,70 % a été obtenu avec le TTz-8 représentant la meilleure efficacité obtenue à ce moment pour un polymère à base de TTz. Ce cas montre bien la difficulté d'avoir un bon équilibre entre les paramètres cruciaux nécessaires à l'obtention de bonnes cellules photovoltaïques.

Des copolymères de types accepteur-accepteur ont ensuite été synthétisés pour tenter de moduler plus efficacement les propriétés des polymères. Malheureusement, pour ce type de polymères, il n'y a pas vraiment de consensus sur l'effet de la combinaison des deux unités pauvres en électrons sur les propriétés finales des polymères. Nous avons donc, tout simplement, décidé d'utiliser différentes unités ayant un caractère pauvre en électrons pour en étudier leurs effets (TTz-10 à TTz-15). Lors de l'analyse des propriétés optiques et

électrochimiques, on remarque que, encore une fois, la bande interdite a été réduite, mais que cette diminution est plutôt caractérisée par un abaissement du niveau de la LUMO des polymères. Dans le cas des polymères utilisant les unités pyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dione (TTz-12), isoindigo (TTz-13) et thiéno[3,4-*c*][1,2,5]thiadiazole (TTz-15) des LUMO très basses, aux alentours de -4,0 eV, ont été obtenues alors que, lorsque le TTz est utilisé comme accepteur dans un polymère donneur-accepteur, des LUMO de l'ordre de -3,60 à -3,40 eV sont obtenues. Ces trois unités sont considérées comme ayant un caractère pauvre en électrons très prononcé, tandis que, dans le cas du thiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (TPD), une unité qui a un caractère pauvre en électrons un peu plus faible, on constate un abaissement plus faible de la LUMO avec une valeur de l'ordre de -3,85 eV. Dans le cas du polymère TTz-14 comportant l'unité benzo[*d*][1,2,3]triazole, une unité ayant un faible caractère pauvre en électrons, une LUMO à -3,60 eV, très similaire aux LUMO obtenues avec des polymères utilisant le TTz comme accepteur, a été obtenue. Pour ce polymère, il semble que le TTz soit l'unité la plus pauvre en électrons puisque sa valeur caractéristique de LUMO a été obtenue.

Avec tous les résultats, il est possible d'émettre l'hypothèse que, dans les polymères de type accepteur-accepteur, le niveau de la LUMO semble être fixé par l'unité la plus pauvre en électrons. Toutefois, il ne semble pas y avoir de corrélation entre les niveaux de la HOMO. Contrairement au système donneur-accepteur où la LUMO est principalement localisée sur l'unité pauvre en électrons et que la HOMO est principalement localisée sur l'unité riche en électrons, dans le cas des polymères accepteur-accepteur, la LUMO semble localisée sur l'unité la plus pauvre en électrons, alors que la HOMO serait peut-être plus délocalisée sur le système entier, d'où la variabilité de sa valeur qui dépend du comonomère utilisé.

Les polymères TTz-10, TTz-12 et TTz-14 ont été testés en cellule photovoltaïque, car leurs propriétés optiques et électrochimiques correspondaient à ce qui est recherché. Dans le cas du polymère TTz-15, la position de la LUMO à -4.14 eV empêche l'utilisation de ce polymère en cellule photovoltaïque en tant que donneur avec le PCBM comme accepteur. La différence entre les LUMO du polymère et de l'accepteur est trop faible pour qu'il y ait

un transfert d'électrons. Les polymères TTz-11 et TTz-13, possédant une solubilité très médiocre, ont aussi été écartés. Les polymères TTz-10 et TTz-14 présentaient des propriétés idéales pour être de bons candidats en photovoltaïques, mais la caractérisation des dispositifs a démontré que ces polymères, lorsqu'ils sont mélangés au PCBM, menent à de très faibles ECEs inférieurs à 1 %. Dans le cas du polymère TTz-12, des résultats quand même assez surprenants ont été obtenus lors de la caractérisation des dispositifs malgré le fait que le polymère possède une HOMO très élevée et une LUMO à la limite théorique pour le transfert entre les LUMO. Dans ce cas, on obtient la perte d'énergie du photon la plus faible de tous les candidats obtenant un V_{oc} de 0,42 V, ce qui est élevé pour un polymère avec une très faible bande interdite. Bien qu'un ECE supérieur à 2 % ait été obtenu, le photocourant devrait être supérieur à la valeur recueillie, considérant la bande interdite du polymère. Toutefois, en fournissant une réponse EQE jusqu'à 1200 nm, ce polymère serait un excellent candidat des photodétecteurs du proche infrarouge. On pourrait aussi imaginer utiliser ce polymère en cellules photovoltaïques double ou triple jonction.

L'homopolymère régio-régulier de TTz a, pareillement, été synthétisé et caractérisé. Une largeur de bande interdite très faible de 1,22 eV, en accord avec la valeur rapportés par le groupe de Kim (1,26 eV)², a été obtenue et des niveaux énergétiques bien placés pour des applications en photovoltaïque ont été observés. L'obtention d'une faible valeur de bande interdite aussi prononcée est caractéristique d'une unité qui a un fort caractère quinoïde, c'est-à-dire que cette unité a fortement tendance à favoriser la forme quinoïde du thiophène au détriment de sa forme aromatique. Cette forme quinoïde entraîne une longueur de liaison plus faible avec l'unité voisine permettant ainsi un meilleur transport de charge, une meilleure conjugaison, menant à une largeur de bande interdite très faible^{16,33}. En somme, la caractérisation de l'homopolymère TTz-16 permet d'émettre l'hypothèse que le TTz possède un fort caractère quinoïde. Lors de la caractérisation des dispositifs photovoltaïques, de faibles ECEs ont été obtenus, principalement causés par la présence d'une HOMO très haute en énergie limitant fortement le V_{oc} et l'obtention probable d'une mauvaise morphologie.

En plus d'étudier les résultats obtenus lors de la caractérisation des différents polymères pour mieux comprendre la nature du TTz, il est également possible de comparer ces résultats avec les propriétés de polymères à base de TPD et de TT déjà connus dans la littérature qui sont des analogues parfaits aux polymères synthétisés dans cette section. De cette façon, les polymères de TPD et de TT peuvent servir de comparatif afin de mieux comprendre la nature du TTz. Parmi les polymères synthétisés, huit d'entre eux possèdent un analogue parfait de TPD et de TT rapportés dans la littérature. Les polymères sont comparés entre eux au tableau 12.

Lorsque l'on compare les différents analogues, on peut observer que la valeur de la largeur de bande interdite optique des polymères à base de TTz est nettement inférieure à celle des polymères à base de TPD. L'hypothèse principale est que le TTz stabilise mieux la forme quinoïde que le TPD ce qui mène à une réduction de la bande interdite du polymère. L'exemple le plus frappant pour démontrer ce point est la comparaison entre l'homopolymère de TTz, TTz-16, et l'homopolymère de TPD, P2³⁴.

Dans le cas de P2³⁴, une bande interdite optique de 2,20 eV est relevée, alors que, dans le cas de TTz-16, la bande interdite optique notée est de 1,22 eV.

Tableau 12 : Comparaison des polymères de TTz avec leur analogue de TPD

| Polymère | HOMO (eV) | LUMO (eV) | E_g^{elec} (eV) | E_g^{opt} (eV) |
|-------------------------|--------------|--------------|-----------------------------|----------------------------|
| TTz-1 | -5,30 | -3,60 | 1,70 | 1,80 |
| PBDTPD ²⁵ | -5,56 | -3,75 | 1,81 | 1,80 |
| PBDTTT-C ³⁵ | -5,12 | -3,35 | 1,77 | 1,61 |
| TTz-5 | -5,06 | -3,64 | 1,42 | 1,54 |
| PDTSTPD ¹⁹ | -5,57 | -3,88 | 1,69 | 1,73 |
| TTz-6 | -5,02 | -3,63 | 1,39 | 1,67 |
| P6h ³⁶ | -5,56 | -3,73 | 1,83 | 1,80 |
| TTz-7 | -5,37 | -3,46 | 1,91 | 2,01 |
| PCDTPD-ic ³⁷ | -5,47 | -3,39 | 2,02 | 2,21 |
| TTz-12 | -5,22 | -3,99 | 1,23 | 1,07 |
| PTPDDPP ³⁸ | -5,45 | -4,13 | 1,32 | 1,31 |
| TTz-13 | -5,48 | -4,02 | 1,46 | 1,40 |
| P1 ³⁹ | -6,00 | -4,10 | 1,70 | 1,71 |
| TTz-15 | -5,26 | -4,14 | 1,12 | 1,18 |
| | -5,28 | -4,13 | 1,15 | 1,05 |
| TTz-16 | -5,03 | -3,83 | 1,20 | 1,22 |
| P2 ³⁴ | -6,63 | -4,46 | 2,17 | 2,20 |

Selon les cas, la variation de la bande interdite peut être différente, ce qui indiquerait que le comonomère avec lequel est combiné le TTz jouerait aussi un rôle sur la qualité de la stabilisation de la forme quinoïde. Par contre, bien que le TTz semble amener une diminution de la bande interdite comparativement au TPD, les niveaux énergétiques des orbitales HOMO et LUMO des polymères à base de TTz sont décalés positivement, ce qui affecte, théoriquement, le potentiel de l'obtention d'un haut V_{oc} et augmentant la perte d'énergie du photon. Le décalage positif des orbitales HOMO et LUMO démontre que l'unité TTz est définitivement plus riche en électrons que l'unité TPD.

Dans le cas de l'autre analogue, le TT, un seul polymère a pu être comparé. Dans ce cas, le TTz-1 obtient une largeur de bande interdite légèrement supérieure à celle de son analogue de TT. Puisqu'on ne peut effectuer qu'une seule comparaison, il est difficile d'en tirer des tendances, mais l'obtention d'une bande interdite plus faible avec le polymère à base de TT pourrait signifier que le TT stabilise encore mieux la forme quinoïde que le TTz. De plus, les niveaux énergétiques du PBDTTT-C n'ont pas été mesurés dans notre laboratoire en suivant notre méthode expérimentale habituelle. Il est donc difficile de vraiment pouvoir comparer le caractère pauvre en électrons du TTz et du TT en se basant sur ces valeurs.

En somme, les travaux de cette section ont permis d'obtenir une gamme de polymères avec différentes caractéristiques optiques et électrochimiques. Parmi ceux-ci, quelques polymères semblaient apporter une amélioration des propriétés optiques et électrochimiques comparativement au polymère de départ, le TTz-1. Malheureusement, après la fabrication de dispositifs à l'aide de ces polymères, en général, de piètres performances ont été obtenues. Pour les polymères TTz-8 et TTz-12, des performances encourageantes ont été obtenues. Par contre, une largeur de bande interdite trop étroite dans le cas de TTz-12 et trop large dans le cas de TTz-8, combinés à un placement non adéquat de leurs niveaux énergétiques HOMO et LUMO ont amenés une dévaluation importante de ces polymères. Même après la synthèse de cette gamme de polymères, à nos yeux, TTz-1 est le polymère possédant toujours le meilleur compromis concernant la largeur de bande interdite et de la position des orbitales HOMO et LUMO tout en présentant de bonnes masses molaires, en étant facilement synthétisable et en présentant des ECEs

encourageants. Malgré tout, la synthèse de ces nombreux polymères nous a permis de constater, d'une part, que l'unité TTz apporte une très bonne stabilisation de la forme quinoïde au sein de la chaîne principale après une comparaison avec les polymères de TPD et, d'autre part, que le caractère pauvre en électrons du TTz est relativement faible comparativement au TPD.

4.3 Références bibliographiques

- (1) Allard, N.; Najari, A.; Pouliot, J.-R.; Pron, A.; Grenier, F.; Leclerc, M. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 2875.
- (2) Kim, I. T.; Lee, J. H.; Lee, S. W. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2007**, *28*, 2511.
- (3) Uy, R.; Yang, L.; Zhou, H.; Price, S. C.; You, W. *Macromolecules* **2011**, *44*, 9146.
- (4) Spagnolo, P.; Zanirato, P. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3539.
- (5) Ghosh, Arun K.; Bischoff, A.; Cappiello, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *2003*, 821.
- (6) Burés, J.; Martín, M.; Urpí, F.; Vilarrasa, J. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2203.
- (7) Evindar, G.; Batey, R. A. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1802.
- (8) Berrouard, P.; Najari, A.; Pron, A.; Gendron, D.; Morin, P.-O.; Pouliot, J.-R.; Veilleux, J.; Leclerc, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2068.
- (9) Fujinami, Y.; Kuwabara, J.; Lu, W.; Hayashi, H.; Kanbara, T. *ACS Macro Lett.* **2011**, *1*, 67.
- (10) He, Y.; Zhou, Y.; Zhao, G.; Min, J.; Guo, X.; Zhang, B.; Zhang, M.; Zhang, J.; Li, Y.; Zhang, F.; Inganäs, O. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 1822.
- (11) Müllen, K.; Wegner, G. *Electronic Materials: The Oligomer Approach*; WILEY-VCH 1998.
- (12) Klaerner, G.; Miller, R. D. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2007.
- (13) 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.
- (14) Yuan, J.; Dong, H.; Li, M.; Huang, X.; Zhong, J.; Li, Y.; Ma, W. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3624.
- (15) Blouin, N.; Mitchell, W.; Topley, A.; Tierney, S. *PCT Int. Appl.* **2012**, WO2012143081 (A1).
- (16) Zhou, H.; Yang, L.; You, W. *Macromolecules* **2012**, *45*, 607.
- (17) Zhou, H.; Yang, L.; Stoneking, S.; You, W. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 1377.
- (18) Brédas, J.-L.; Norton, J. E.; Cornil, J.; Coropceanu, V. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1691.
- (19) Chu, T.-Y.; Lu, J.; Beaupré, S.; Zhang, Y.; Pouliot, J.-R. m.; Wakim, S.; Zhou, J.; Leclerc, M.; Li, Z.; Ding, J.; Tao, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4250.
- (20) Chu, T.-Y.; Lu, J.; Beaupré, S.; Zhang, Y.; Pouliot, J.-R.; Zhou, J.; Najari, A.; Leclerc, M.; Tao, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 2345.
- (21) Chu, T.-Y.; Tsang, S.-W.; Zhou, J.; Verly, P. G.; Lu, J.; Beaupré, S.; Leclerc, M.; Tao, Y. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *96*, 155.
- (22) Coffin, R. C.; Peet, J.; Rogers, J.; Bazan, G. C. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 657.
- (23) Jo, J.; Pron, A.; Berrouard, P.; Leong, W. L.; Yuen, J. D.; Moon, J. S.; Leclerc, M.; Heeger, A. J. *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 1397.
- (24) Blouin, N.; Michaud, A.; Leclerc, M. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2295.
- (25) Zou, Y.; Najari, A.; Berrouard, P.; Beaupré, S.; Aïch, R. B.; Tao, Y.; Leclerc, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5330.
- (26) Cabanetos, C.; El Labban, A.; Bartelt, J. A.; Douglas, J. D.; Mateker, W. R.; Fréchet, J. M. J.; McGehee, M. D.; Beaujuge, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4656.

- (27) Zou, Y.; Gendron, D.; Aïch, R. B.; Najari, A.; Tao, Y.; Leclerc, M. *Macromolecules* **2009**, *42*, 2891.
- (28) Mei, J.; Graham, K. R.; Stalder, R.; Reynolds, J. R. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 660.
- (29) Stalder, R.; Mei, J.; Subbiah, J.; Grand, C.; Estrada, L. A.; So, F.; Reynolds, J. R. *Macromolecules* **2011**, *44*, 6303.
- (30) Price, S. C.; Stuart, A. C.; Yang, L.; Zhou, H.; You, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4625.
- (31) Zhou, J.; Xie, S.; Amond, E. F.; Becker, M. L. *Macromolecules* **2013**, *46*, 3391.
- (32) Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789.
- (33) Roncali, J. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1761.
- (34) Berrouard, P.; Dufresne, S.; Pron, A.; Veilleux, J.; Leclerc, M. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 8167.
- (35) Chen, H.-Y.; Hou, J.; Zhang, S.; Liang, Y.; Yang, G.; Yang, Y.; Yu, L.; Wu, Y.; Li, G. *Nat. Photon.* **2009**, *3*, 649.
- (36) Beaupré, S.; Pron, A.; Drouin, S. H.; Najari, A.; Mercier, L. G.; Robitaille, A.; Leclerc, M. *Macromolecules* **2012**, *45*, 6906.
- (37) Najari, A.; Berrouard, P.; Ottone, C.; Boivin, M.; Zou, Y.; Gendron, D.; Caron, W.-O.; Legros, P.; Allen, C. N.; Sadki, S.; Leclerc, M. *Macromolecules* **2012**, *45*, 1833.
- (38) Pouliot, J.-R.; Mercier, L. G.; Caron, S.; Leclerc, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 453.
- (39) Grenier, F.; Berrouard, P.; Pouliot, J.-R.; Tseng, H.-R.; Heeger, A. J.; Leclerc, M. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 1836.

CHAPITRE 5 : OPTIMISATIONS DES STRUCTURES ET DE DISPOSITIFS PHOTOVOLTAÏQUES DES POLYMÈRES À BASE DE BDT ET DE TTZ.

5.1 Introduction

Au chapitre précédent, nous avons tenté d'améliorer les propriétés optiques et électrochimiques des polymères TTz-1 et TTz-2 synthétisés au chapitre 3 dans le but d'améliorer les performances photovoltaïques obtenus avec des polymères à base de TTz. La tentative d'améliorer ces propriétés optiques et électrochimiques s'est faite en modifiant la chaîne latérale de l'unité TTz et en utilisant différents comonomères en combinaison avec le TTz pour obtenir des polymères de type donneur-accepteur ou accepteur-accepteur. Parmi tous les polymères synthétisés, quelques-uns d'entre eux semblaient démontrer des propriétés optiques et électrochimiques améliorées, mais, lorsque testés préliminairement en dispositifs photovoltaïques, ces polymères ont montré de piètres performances. D'autres polymères avaient aussi montré de bonnes performances préliminaires en cellule photovoltaïque. Par contre, le compromis entre la largeur de la bande interdite et la position des niveaux HOMO-LUMO n'était pas adéquat et limitait le potentiel d'augmenter leurs performances.

Il a donc été conclu que les polymères ayant le meilleur compromis entre la largeur de bande interdite et les niveaux énergétiques HOMO et LUMO étaient les polymères originaux TTz-1 et TTz-2. Toutefois, puisque le polymère TTz-2 amène plus de difficultés sur le plan synthétique et qu'il a montré de moins bonnes masses molaires, nous avons décidé de poursuivre l'étude sur le polymère TTz-1. Puisqu'il n'y avait eu que des études préliminaires sur des dispositifs photovoltaïques construits avec le polymère TTz-1, nous voulions vraiment effectuer une optimisation minutieuse des dispositifs photovoltaïques afin de recueillir les meilleures performances possible avec cette classe de matériau. Pour ce faire, un stage a été effectué à l'étranger dans le groupe du Professeur Rene Janssen, spécialiste en fabrication et optimisation de dispositifs photovoltaïques.

Comme il a été mentionné maintes fois au chapitre précédent, l'obtention de bonnes propriétés optiques et électrochimiques n'est pas le seul facteur qui influence les propriétés photovoltaïques des dispositifs fabriqués. La présence d'une bonne morphologie au sein de la couche active constitue le facteur le plus important, et de loin, à l'obtention de bonnes performances photovoltaïques. À l'introduction, il a été discuté que la couche active est une hétérojonction constituée d'un polymère, le donneur, et du PCBM, l'accepteur. La morphologie de la couche active réfère à l'efficacité avec laquelle ces deux phases sont mélangées pour obtenir un transfert de charge efficace et un bon transport des charges vers les électrodes. Un polymère peut avoir les propriétés physiques, optiques et électrochimiques parfaites sur papier, mais si la morphologie de la couche active est exécrable, il est fort possible qu'aucun comportement photovoltaïque ne sera observé. Bien que la morphologie de la couche active dépend des méthodes de fabrications, elle dépend aussi de la structure même des matériaux utilisés, que ce soit le polymère ou l'accepteur. Des changements vraiment subtils comme la longueur des chaînes latérales ou l'addition d'espaceurs au sein de la chaîne principale peuvent apporter des modifications très importantes à la morphologie.

Nous avons donc décidé de synthétiser différents dérivés du polymère TTz-1 dans le but d'obtenir des morphologies pouvant mener à des performances différentes lors de l'optimisation de la fabrication des dispositifs. La stratégie utilisée a été d'ajouter des espaceurs thiophène avec ou sans chaînes latérales à l'unité TTz comportant une chaîne alkyle plus ou moins longue, selon l'espaceur utilisé pour avoir un bon compromis entre l'utilisation de ces espaceurs et la solubilité du polymère final. Bien que ces additions d'espaceurs puissent mener à une modification des propriétés optiques et électrochimiques, il a été montré que, généralement, l'addition de ce genre d'espaceur n'a pas d'effets majeurs sur les propriétés, bien que des modifications soient tout de même observées¹. De plus, nous avons voulu utiliser la même stratégie qu'au chapitre 3 en utilisant une unité BDT comportant une chaîne latérale thiophène qui est connu pour réduire le niveau de la HOMO et ainsi mener à de meilleurs V_{oc} et ultimement à de meilleurs ECEs²⁻⁵. Cette nouvelle unité devrait aussi amener différentes morphologies de couches actives. Ce dérivé du BDT est plus efficacement synthétisé comparativement au BDT alkyle et il est rapporté

avec plusieurs polymères ayant de très hauts ECEs^{6,7}. C'est pourquoi nous avons sélectionné cette unité pour étendre notre étude sur les dérivés de TTz-1.

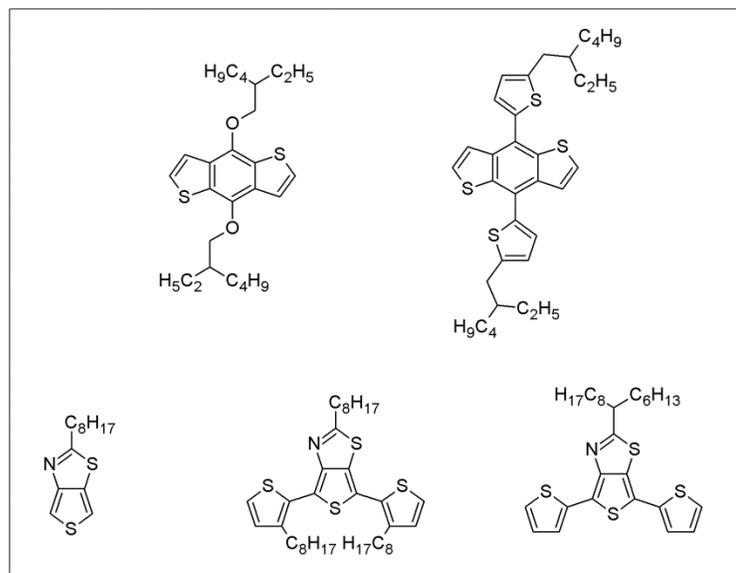


Figure 78 : Unités utilisées pour la synthèse des polymères de la famille de BDT-TTz

Alors, dans ce chapitre, cinq nouveaux polymères dérivés du polymère TTz-1 sont synthétisés pour recueillir, au total, une famille de six polymères qui sont ensuite utilisés pour la fabrication de cellules photovoltaïques minutieusement optimisées. Ces travaux ont été publiés dans la littérature⁸.

5.2 Synthèse des monomères et des polymères

Durant l'exécution de ces travaux, nous avons utilisé une nouvelle unité de BDT comportant des chaînes latérales thiophène. La synthèse de cette unité s'effectue à partir du 2-(2-éthylhexyl)thiophène et du composé 3.13 précédemment synthétisés selon une voie de synthèse déjà rapportée dans la littérature⁴. Le chemin synthétique est illustré à la figure 79.

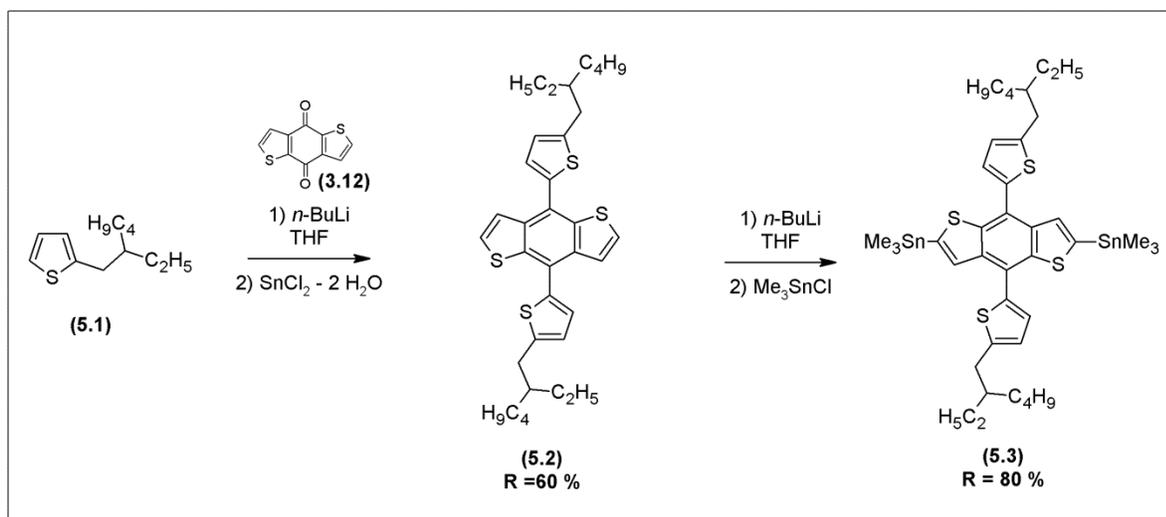


Figure 79 : Synthèse du 2,6-bis(triméthyltine)-4,8-bis(2'-éthylhexylthiophène)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène

Tout d'abord, le 2-(2-éthylhexyl)thiophène (5.1) est traité avec du butyllithium pour former l'organo-lithien qui doit réagir avec le composé 3.12. Puis, du chlorure d'étain(II) dihydraté est ajouté pour obtenir le composé 5.2 avec un rendement de 60 %. Par la suite, un échange halogène-lithium est effectué entre le composé 5.2 et du butyllithium. L'organo-lithien ainsi formé est mélangé avec du chlorure de triméthylétain pour obtenir le composé 5.3 avec un rendement de 80 %.

Pour ce qui est des unités TTz avec les espaceurs thiophène, la synthèse a déjà été présentée à la figure 53 du chapitre 4. Ayant en main tous les monomères nécessaires à la formation de la famille des dérivés de BDT-TTz, la synthèse des nouveaux polymères a été effectuée en utilisant la polymérisation par couplage de Stille. Dans tous les cas, les monomères voulus ont été combinés dans un ratio équimolaire en présence de 2 % de Pd₂dba₃ et de 8 % de triphénylarsine en utilisant du toluène anhydre et dégazé comme solvant pour obtenir les

polymères TTz-17 à TTz-21 et le polymère TTz-1. À la suite de ces réactions, des rendements de polymérisation entre 52 % et 97 % ont été obtenus. La synthèse des polymères est présentée à la figure 80.

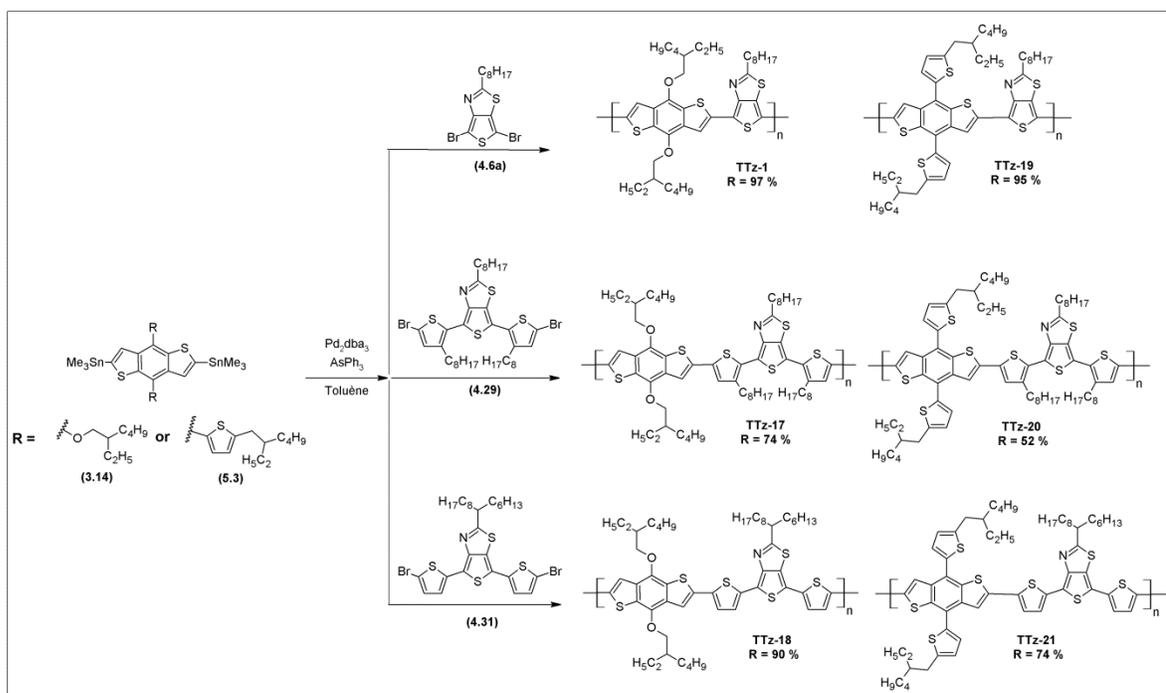


Figure 80 : Synthèse des polymères TTz-17 à TTz-21

5.3 Masses molaires et propriétés thermiques des polymères

Dans le but d'obtenir les masses molaires des polymères, ceux-ci ont été analysés par chromatographie d'exclusion stérique en utilisant des standards de polystyrène comme étalons. Les masses molaires moyennes en nombre (M_n), les masses molaires moyennes en poids (M_p), les indices de polymolécularité (I_p) étant le rapport M_p/M_n et les degrés de polymérisation (DP) sont rapportés au tableau 13.

Dans tous les cas, des masses molaires moyennes en nombre suffisantes apportant des degrés de polymérisation assez élevés pour atteindre la saturation des propriétés optiques et électrochimiques ont été obtenues⁹. On constate que, pour les polymères TTz-17 et TTz-20 utilisant l'unité 4.29 comme comonomères, ils présentent des masses molaires significativement plus faibles. Comme l'unité 4.29 se présente sous la forme d'une huile

très visqueuse lors de la préparation des réactions de polymérisation, il peut être difficile de conserver une stœchiométrie parfaite. Cela pourrait expliquer les plus faibles masses molaires obtenues. Toutefois, aucune optimisation exhaustive des réactions de polymérisation n'a été effectuée. Il se pourrait donc que les conditions de polymérisation soient tout simplement moins adaptées à ces réactions en particulier.

L'analyse thermogravimétrique des polymères a permis d'en déterminer les températures de dégradation. Celles-ci sont rapportées au tableau 13. À la suite de ces analyses, on constate que tous les polymères possèdent une bonne stabilité thermique avec des températures de dégradation supérieures à 335°C. L'insertion d'espaces thiophène ne semble pas avoir d'impact très significatif auprès des températures de dégradation. Toutefois, on constate une stabilité thermique accrue lorsque l'unité BDT ayant des chaînes latérales thiophène est employée comparativement à l'unité BDT alkoxy. Cette meilleure stabilité thermique provient probablement de l'utilisation d'un groupement aromatique plus stable qu'une chaîne alkoxy comme groupement latéral.

Tableau 13 : Masses molaires et propriétés thermiques des polymères

| Polymère | M _n (kg/mol) | M _p (kg/mol) | I _p | DP | T _d (°C) |
|----------|----------------------------|----------------------------|----------------|----|------------------------|
| TTz-1 | 32 | 89 | 2,8 | 46 | 350 |
| TTz-17 | 14 | 21 | 1,5 | 13 | 340 |
| TTz-18 | 30 | 56 | 1,9 | 31 | 335 |
| TTz-19 | 23 | 33 | 1,4 | 28 | 450 |
| TTz-20 | 17 | 27 | 1,6 | 14 | 430 |
| TTz-21 | 20 | 36 | 1,8 | 18 | 440 |

5.4 Propriétés optiques et électrochimiques des polymères

Les propriétés optiques et électrochimiques des polymères ont été étudiées par la spectroscopie UV-Visible et par voltampérométrie cyclique. À titre de comparaison, les polymères n'ayant pas la même unité BDT sont présentés séparément. Les spectres UV-visible ainsi que les voltamogrammes des polymères TTz-1, TTz-17 et TTz-18 sont présentés à la figure 81 alors que ceux des polymères TTz-19 à TTz-21 sont présentés à la figure 82. Toutes les propriétés optiques et électrochimiques sont rapportées au tableau 14.

Lors de l'analyse des résultats, on s'aperçoit que, comme il avait été prévu, l'addition d'espaces thiophène n'a pas eu d'effet très significatif sur la largeur de bande interdite optique des polymères. De même, du côté de la voltampérométrie cyclique, il ne semble pas y avoir de modulation significative des HOMO-LUMO des polymères (tableau 14).

Lorsque que l'on compare les polymères n'ayant pas la même unité BDT, on constate qu'il y a bel et bien eu une modulation des propriétés optiques et électrochimiques comme prévu (TTz-1 vs TTz-19). Par contre, l'utilisation du BDT thiophène comparativement au BDT alkoxyle entraîne généralement une modulation négative de la HOMO menant du même coup à une augmentation de la largeur de la bande interdite. Or, dans le cas présent, avec les résultats recueillis, c'est plutôt le contraire qui est observé avec TTz-1 contre TTz-19, tandis que dans le cas de TTz-17 contre TTz-20 et TTz-18 contre TTz-21, il ne semble pas y avoir eu de modulation. Du côté optique, une diminution de la largeur de bande interdite est observée alors que du côté électrochimique, les valeurs ne concordent pas avec les propriétés optiques, ce qui nous empêche de tirer des tendances précises concernant les orbitales HOMO et LUMO des polymères.

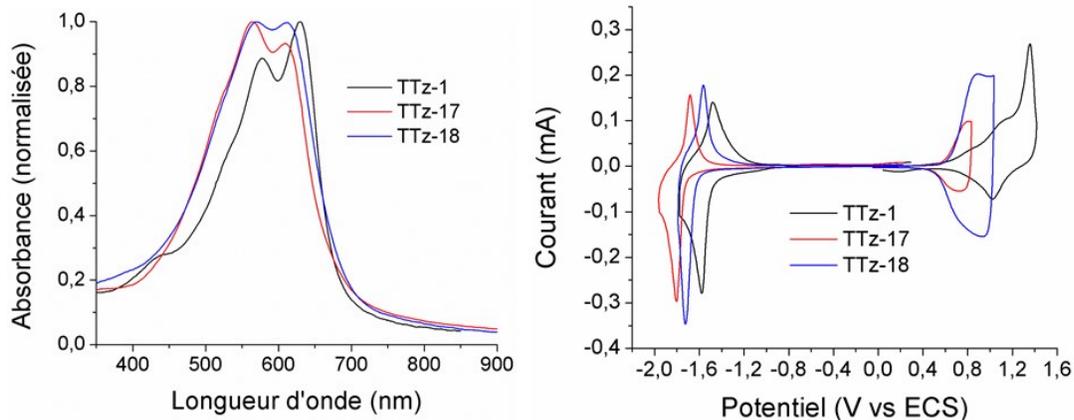


Figure 81 : Spectres UV-visible à l'état solide et voltamogrammes de TTz-1, TTz-17 et TTz-18

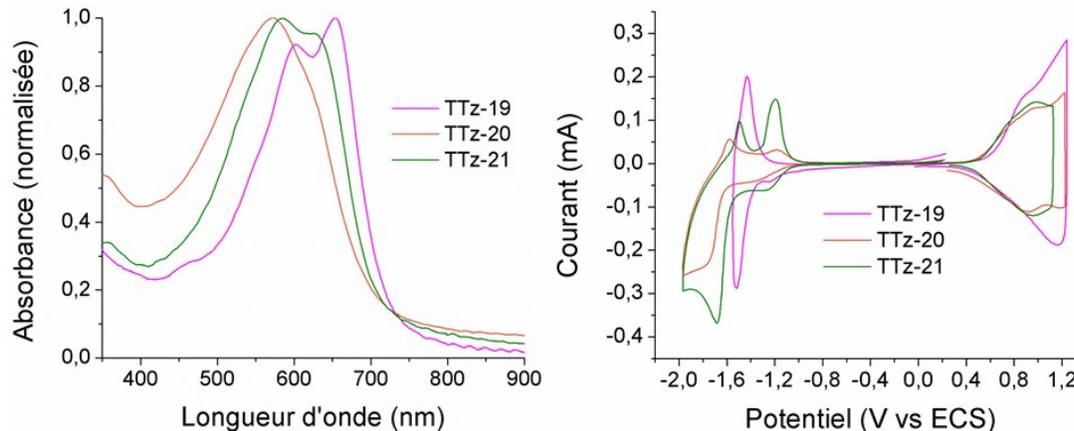


Figure 82 : Spectres UV-visible à l'état solide et voltamogrammes des polymères TTz-19 à TTz-21

Tableau 14 : Propriétés optiques et électrochimiques des polymères

| Polymère | HOMO (eV) | LUMO (eV) | E_g^{elec} (eV) | E_g^{opt} (eV) |
|----------|--------------|--------------|-----------------------------|----------------------------|
| TTz-1 | -5,30 | -3,60 | 1,70 | 1,80 |
| TTz-17 | -5,22 | -3,65 | 1,57 | 1,75 |
| TTz-18 | -5,24 | -3,72 | 1,52 | 1,72 |
| TTz-19 | -5,23 | -3,69 | 1,54 | 1,66 |
| TTz-20 | -5,19 | -3,66 | 1,53 | 1,69 |
| TTz-21 | -5,24 | -3,63 | 1,61 | 1,70 |

5.5 Optimisation des dispositifs photovoltaïques

Comme il a été discuté lors de l'introduction, il existe plusieurs façons d'optimiser les performances photovoltaïques d'un polymère. En général, la fabrication de la couche active, la configuration ainsi que la composition des dispositifs sont optimisées. Dans le cas présent, puisque nous étions limités dans le temps par la durée prévue du stage dans les laboratoires du Professeur Rene Janssen à Eindhoven aux Pays-Bas, nous avons décidé de nous concentrer principalement sur l'optimisation de la fabrication de la couche active pour tous les polymères et sélectionner le meilleur candidat afin de poursuivre son optimisation en modifiant la configuration et la composition du dispositif. En plus d'être la méthode d'optimisation ayant le plus d'impact sur les propriétés photovoltaïques, l'optimisation de la couche active est aussi la méthode qui nous permet d'étudier plus directement l'influence de l'introduction d'espaces thiophène à la chaîne principale des polymères BDT-TTz. Une multitude de paramètres peuvent varier pour l'optimisation de la couche active. Un aperçu est présenté à la figure 83.

L'optimisation exhaustive d'un polymère est un processus très fastidieux pouvant s'échelonner sur plusieurs années. Le P3HT¹⁰, le PCDTBT^{11,12} et le PTB7¹³ sont de bons exemples de polymères dont l'optimisation complète sur plusieurs années a mené à d'excellentes performances photovoltaïques.

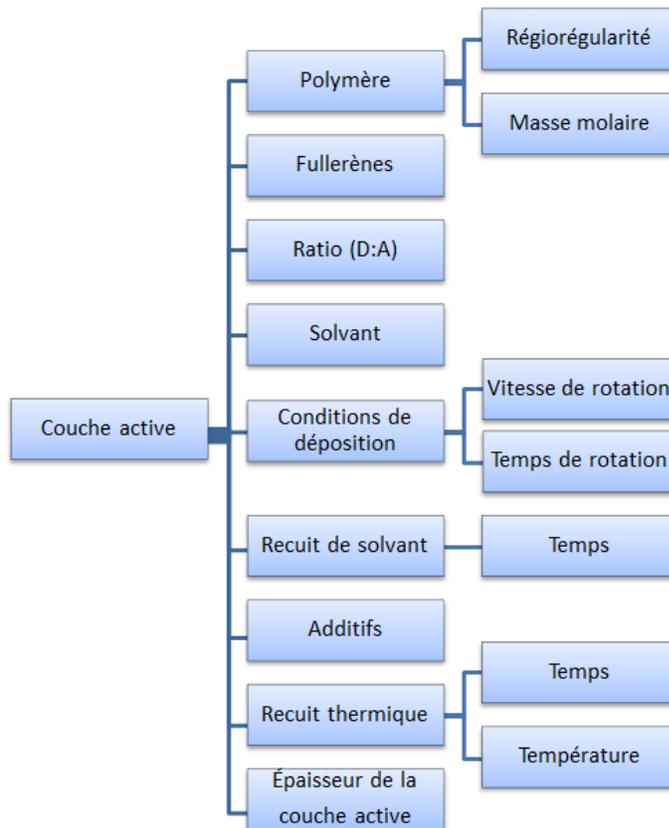


Figure 83 : Paramètres pour l'optimisation de la couche active

Ces processus d'optimisation peuvent être très longs puisque, généralement, lorsqu'un paramètre est modifié, il faut que tous les autres paramètres soient optimisés de nouveau. Dans cette optique et dans le but de pouvoir finaliser notre étude sur les six polymères dans le temps alloué, nous avons décidé de nous concentrer sur quelques paramètres d'optimisation de la couche active. L'épaisseur de cette couche, le solvant de déposition, les additifs et le choix des fullerènes utilisés comme accepteur sont les paramètres sur lesquels nous nous sommes penchés.

Pour chacun des polymères, la même procédure d'optimisation des paramètres a été suivie. Le premier paramètre étudié est le choix du solvant de déposition. Avant même d'entreprendre la fabrication de dispositifs, il faut déterminer la concentration de la solution de polymère et de l'accepteur, qui est utilisée pour le dépôt de la couche active par induction centrifuge. En effet, il est important d'utiliser une solution avec une

concentration dans laquelle, autant le polymère que l'accepteur, sont totalement solubilisés. Elle doit être assez concentrée pour obtenir une bonne viscosité permettant l'obtention de films d'une bonne épaisseur et de bonne qualité. Il est primordial d'effectuer cette première étape puisque, si l'on se contente d'utiliser une solution très concentrée dans laquelle les composants ne sont pas entièrement solubilisés et que l'on filtre la solution avant d'effectuer la déposition par enduction centrifuge, il est impossible de savoir ce qui compose exactement la couche active. Puisque l'accepteur est généralement plus soluble que les polymères dans les solvants de déposition, le ratio entre l'accepteur et le polymère se retrouve beaucoup plus élevé que ce qui a été préparé dans la solution. Ainsi, dans le but d'avoir des résultats reproductibles, il est important de commencer par déterminer une concentration de solution où tous les composants sont solubilisés et forment de bons films.

Trois solvants différents ont été utilisés pour la déposition de la couche active : le chloroforme (CHCl_3), le chlorobenzène (CB) et l'*ortho*-dichlorobenzène (ODCB). Chaque polymère et chaque accepteur présente une solubilité différente avec chacun des solvants. L'utilisation de différents solvants permet d'obtenir différentes morphologies de la couche active selon l'affinité des composants avec ce solvant. De plus, la température d'ébullition du solvant a aussi un effet sur la morphologie de la couche active. Lors de la déposition par enduction centrifuge, plus le solvant a une température d'ébullition élevée, plus le temps d'évaporation du solvant en dehors de la couche active est long. Donc, en jouant avec les temps de séchage des couches actives, différentes grosseurs de domaine de polymères et d'accepteurs sont obtenues menant à des morphologies bien différentes.

Après avoir choisi le ou les solvants de déposition qui semblent apporter de meilleures performances, on poursuit l'étude en ajoutant des additifs à la solution de polymères et d'accepteurs. Ces additifs sont des molécules ou des solvants organiques ayant un haut point d'ébullition et qui sont utilisés en petite quantité dans la solution de polymères et d'accepteurs. Le rôle de ces additifs est principalement de modifier la température d'ébullition du mélange venant ainsi modifier le temps de séchage de la couche active, ce qui provoque l'obtention de morphologies différentes. Habituellement, un additif modifiant la solubilité des composantes et ayant un point d'ébullition plus élevé que le solvant est

utilisé dans le but d'augmenter le temps de séchage de la couche active menant à l'obtention de plus gros domaine de polymères et d'accepteurs. De plus, tout comme le solvant utilisé, chacun des composants de la solution ne présente pas la même solubilité envers l'additif quand cet additif peut aider à solubiliser l'un ou l'autre des composés ou les deux à la fois. Parfois, plusieurs additifs peuvent être utilisés en même temps pour faire effet sur des composants différents de la solution¹⁴. Plusieurs additifs sont utilisés dans la littérature, mais les plus courants sont l'ODCB, le 1-chloronaphtalène (CN) et le 1,8-diiodooctane (DIO). Dans le cadre de ces travaux, nous avons principalement utilisé le DIO.

Un paramètre aussi très important de l'optimisation de la couche active est le choix de l'accepteur. Généralement, dans la littérature, des dérivés de fullerène sont utilisés, mais, de plus en plus, il y a l'apparition d'accepteurs qui sont des polymères π -conjugués de type n menant à l'obtention d'une couche active entièrement faite de polymères. Dans notre cas, des accepteurs dérivés de fullerène ont été utilisés. Les dérivés de fullerène les plus couramment utilisés comme accepteurs sont le [6,6]-phenyl C61 butyric acid methyl ester (PC₆₀BM), le [6,6]-phenyl C71 butyric acid methyl ester (PC₇₀BM) et l'indène C60 bis adduct (IC₆₀BM). Les différents dérivés sont présentés à la figure 84 ainsi que leurs propriétés électrochimiques.

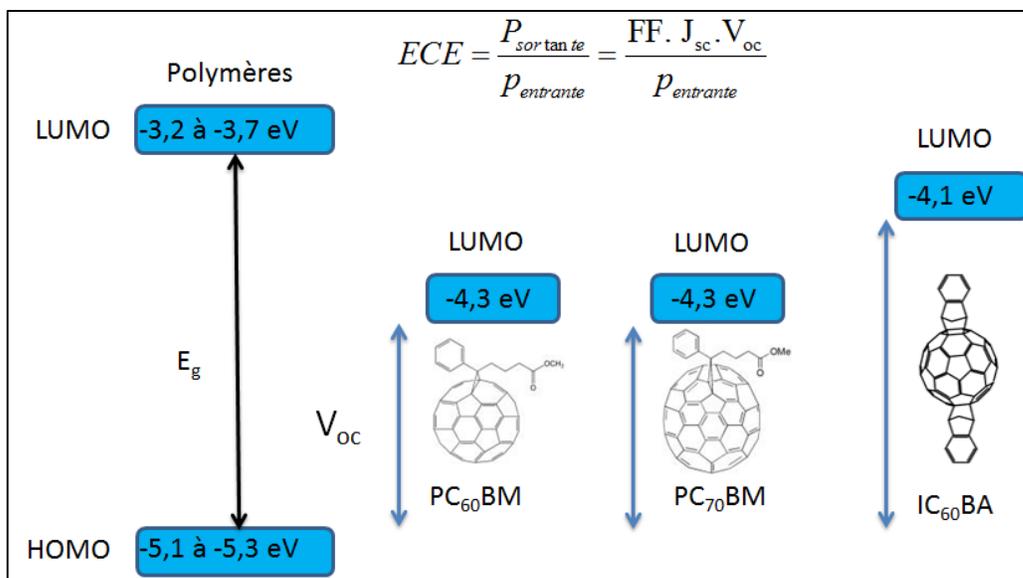


Figure 84 : Dérivés de fullerène et la position de leur orbitale LUMO

La grande différence entre le PC₇₀BM et PC₆₀BM réside dans leur capacité d'absorption de lumière. Le PC₇₀BM est connu pour avoir une meilleure absorption que le PC₆₀BM menant à l'obtention de meilleurs courants de court-circuit (J_{sc})¹⁵⁻¹⁷. Ensuite, si l'on compare les dérivés de PCBM avec l'IC₆₀BA, la différence réside sur le plan des propriétés électroniques des composés. Dans le cas de l'IC₆₀BA, le niveau d'énergie de l'orbitale LUMO est supérieur d'environ 0,2 eV par rapport à celle des dérivés de PCBM. Cette différence d'énergie entre les LUMO implique qu'il y aurait une augmentation du potentiel à circuit ouvert (V_{oc}) du dispositif lorsque l'IC₆₀BA serait utilisé plutôt que les dérivés de PCBM, puisque le V_{oc} est relié à la différence entre la LUMO de l'accepteur et la HOMO du polymère¹⁸. Par contre, par rapport au PC₇₀BM, l'IC₆₀BA possède un cœur de C₆₀ absorbant moins de photons. Bien qu'une augmentation du V_{oc} devrait être obtenue, une diminution du courant de court-circuit devrait être observée par rapport au PC₇₀BM.

Alors, pour notre étude, nous avons utilisé le PC₇₀BM pour sa capacité à fournir un photocourant plus élevé que le PC₆₀BM¹⁷. De plus, puisque nos polymères possèdent des niveaux LUMO assez élevés, nous avons aussi utilisé l'IC₆₀BA pour la potentielle augmentation du V_{oc} pouvant mener à de meilleurs ECEs. Pour chaque accepteur, la même procédure décrite précédemment a été suivie. Il est à noter que pour tous les dispositifs fabriqués, une configuration de type classique ayant une structure

ITO/PEDOT :PSS/couche active/LiF/Al avec un ratio de 1 pour 2 en masse de polymère/accepteur a été utilisé. Finalement, pour tous les résultats présentés au cours de cette section, les courants de court-circuit (J_{sc}) ont été corrigés à partir de l'EQE et tous les ECEs ont été calculés à partir de ces J_{sc} corrigés.

5.5.1 Optimisation du polymère TTz-1

Au chapitre 3, nous avons déjà effectué des tests préliminaires de dispositifs photovoltaïques en utilisant le polymère TTz-1. À ce moment, en utilisant un ratio polymère/accepteur de 1 pour 1, un J_{sc} de 5,2 mA/cm², un V_{oc} de 0,53 V et un facteur de forme (FF) de 0,53 ont été obtenus, menant à un ECE de 1,4 %. Lors de notre optimisation, nous avons déterminé qu'autant en combinaison avec le PC₇₀BM qu'avec l'IC₆₀BA, le polymère TTz-1 performe mieux en utilisant le chloroforme comme solvant de dépôt. Nous avons donc poursuivi l'optimisation du polymère en utilisant le chloroforme comme solvant de dépôt avec les deux accepteurs et en ajoutant des additifs. Les courbes $J-V$ et EQE sont présentées à la figure 85 alors que les propriétés photovoltaïques sont rapportées au tableau 15.

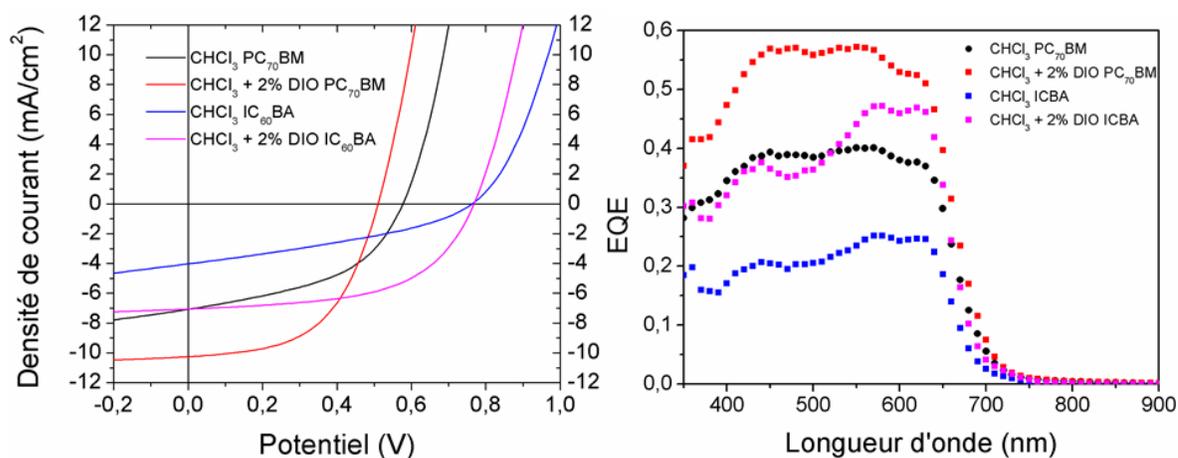


Figure 85 : Courbes $J-V$ et EQE de l'optimisation du polymère TTz-1

Tableau 15 : Résultats de l'optimisation du polymère TTz-1

| Accepteur | d (nm) | solvant | J_{sc} (mA/cm ²) | V_{oc} (V) | FF | ECE (%) | $E_g - eV_{oc}$ (eV) |
|---------------------|--------|-------------------------------|--------------------------------|--------------|------|---------|----------------------|
| PC ₇₀ BM | 90 | CHCl ₃ | 6,92 | 0,58 | 0,47 | 1,86 | 1,22 |
| PC ₇₀ BM | 85 | CHCl ₃ (2% DIO) | 9,74 | 0,54 | 0,54 | 2,67 | 1,26 |
| IC ₆₀ BA | 105 | CHCl ₃ | 3,98 | 0,76 | 0,35 | 1,07 | 1,04 |
| IC ₆₀ BA | 95 | CHCl ₃ (2% DIO) | 7,27 | 0,77 | 0,56 | 3,13 | 1,03 |

En analysant les résultats obtenus lors de l'ajout de 2 % de DIO avec chacun des accepteurs, on constate une nette augmentation de l'efficacité de conversion énergétique (ECE). Cette augmentation est principalement caractérisée par une augmentation très significative du courant de court-circuit (J_{sc}) et du facteur de forme (FF) probablement causé par l'obtention de morphologies plus optimales. Par contre, lorsque l'on utilise 2 % de DIO avec le polymère TTz-1 et le PC₇₀BM, on observe une légère diminution du V_{oc} . Une diminution du V_{oc} à la suite de l'ajout d'un additif est un phénomène qui est souvent observé dans la littérature, mais, jusqu'à maintenant, il n'existe pas de consensus sur l'explication de ce phénomène. Toujours dans le cas du polymère TTz-1 avec le PC₇₀BM et l'additif, un ECE de 2,67 % est obtenu. Toutefois, la perte d'énergie du photon dans ces conditions est élevée à 1,26 eV, se caractérisant par un faible V_{oc} principalement causé par un trop grand écart entre la LUMO du polymère et la LUMO du PC₇₀BM. C'est pour cette raison que lorsque l'IC₆₀BA est utilisé comme accepteur au lieu du PC₇₀BM, on observe une augmentation significative du V_{oc} . En effet, la LUMO plus élevée de l'IC₆₀BA explique cette augmentation et permet la réduction de la perte d'énergie du photon pour obtenir un dispositif plus efficace avec une perte énergétique plus faible. Par contre, tout comme dans le cas du PC₇₀BM, lorsque 2 % de DIO sont ajoutés au polymère avec l'IC₆₀BA, on observe une augmentation du courant, mais un courant beaucoup plus faible de 7,27 mA/cm² est obtenu comparativement à 9,74 mA/cm² lorsque le PC₇₀BM est utilisé. Comme mentionné précédemment, le cœur C₆₀ de l'IC₆₀BA a une moins bonne absorption de photon que le cœur C₇₀ du PC₇₀BM. Lorsque l'on observe la courbe EQE en rouge (PC₇₀BM) et la courbe EQE en magenta (IC₆₀BA), on constate la présence d'un creux d'absorption entre 450 nm et 550 nm correspondant à la zone d'absorption des fullerènes ayant un cœur de C₇₀.

Au final, l'augmentation du V_{oc} amenée par l'utilisation de l'IC₆₀BA est suffisante pour compenser la perte de photocourant menant à l'obtention d'un ECE de 3,13 %, un meilleur résultat obtenu avec le polymère TTz-1.

5.5.2 Optimisation du polymère TTz-17

En commençant l'optimisation du polymère TTz-17, différents solvants de dépôt ont été essayés pour évaluer leur efficacité. Tout comme dans le cas du polymère TTz-1, nous avons constaté de meilleures propriétés en utilisant le chloroforme. C'est pourquoi nous avons poursuivi l'optimisation du polymère TTz-17 avec ce solvant, que ce soit avec le PC₇₀BM ou l'IC₆₀BM. Les courbes $J-V$ et EQE sont présentées à la figure 86 alors que les propriétés photovoltaïques sont rapportées au tableau 16.

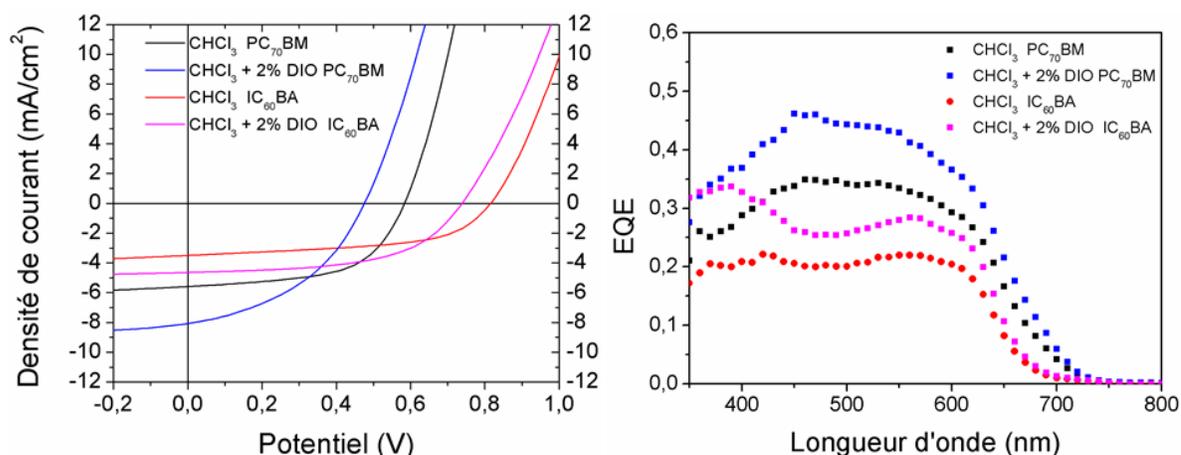


Figure 86 : Courbes $J-V$ et EQE de l'optimisation du polymère TTz-17

Tableau 16 : Résultats de l'optimisation du polymère TTz-17

| Accepteur | d (nm) | solvant | J_{sc} (mA/cm ²) | V_{oc} (V) | FF | ECE (%) | $E_g - eV_{oc}$ (eV) |
|---------------------|--------|-------------------------------|--------------------------------|--------------|------|---------|----------------------|
| PC ₇₀ BM | 90 | CHCl ₃ | 5,47 | 0,58 | 0,57 | 1,82 | 1,17 |
| PC ₇₀ BM | 90 | CHCl ₃ (2% DIO) | 7,05 | 0,48 | 0,42 | 1,42 | 1,27 |
| IC ₆₀ BA | 110 | CHCl ₃ | 3,40 | 0,82 | 0,55 | 1,53 | 0,93 |
| IC ₆₀ BA | 80 | CHCl ₃ (2% DIO) | 4,47 | 0,74 | 0,55 | 1,83 | 1,01 |

Lorsque le polymère TTz-17 est utilisé avec le PC₇₀BM sans additif, un ECE de 1,82 % est obtenu. Dans ce cas, lorsque 2 % de DIO est ajouté, une augmentation significative du J_{sc} est observée. Par contre, cette augmentation du J_{sc} est aussi accompagnée d'une diminution notable du V_{oc} et d'une diminution du FF, probablement causés par l'obtention d'une morphologie de la couche active moins idéale menant à l'obtention d'un ECE inférieur de

1,42 %. Par contre, dans les dispositifs utilisant l'IC₆₀BA et 2 % de DIO, les performances ont pu être légèrement augmentées par rapport au dispositif sans additif en obtenant un ECE de 1,83 % comparativement à 1,53 %. Lorsque l'IC₆₀BA est utilisé dans le dispositif plutôt que le PC₇₀BM, une augmentation du V_{oc}, causée par la LUMO plus élevée de l'IC₆₀BA, est observée menant à une bonne diminution de la perte d'énergie du photon. Par contre, encore une fois, le photocourant obtenu avec le dispositif contenant l'IC₆₀BA est plus faible dû à la nature du fullerène, ce qui peut être observé avec les courbes EQEs.

Au final, dans le cas du polymère TTz-17, sensiblement les mêmes ECEs ont pu être obtenus, soit en utilisant le PC₇₀BM sans additif, soit en utilisant l'IC₆₀BA avec additif menant respectivement à des ECEs de 1,82 % et 1,83 %. Les facteurs de forme étant équivalents, la différence entre les deux accepteurs provient du compromis entre le courant de court-circuit (J_{sc}) et le potentiel à circuit ouvert (V_{oc}).

5.5.3 Optimisation du polymère TTz-18

Avec le polymère TTz-18, nous avons déterminé que le meilleur solvant de déposition lorsque le PC₇₀BM est utilisé comme accepteur est le chloroforme, tandis que, lorsque l'IC₆₀BA est utilisé, sensiblement les mêmes performances sont obtenues avec le chloroforme et le chlorobenzène. Pour les dispositifs utilisant l'IC₆₀BA, l'optimisation s'est poursuivie avec les deux solvants. Les courbes *J-V* et EQE des meilleurs dispositifs sont présentées à la figure 87 alors que les propriétés photovoltaïques sont rapportées au tableau 17.

Pour les dispositifs utilisant le PC₇₀BM, les performances ont pu être augmentées significativement en utilisant 2 % de DIO comme additif. En effet, en utilisant l'additif, le J_{sc} a nettement augmenté de 6,06 mA/cm² à 9,76 mA/cm² pour ultimement mener à un ECE de 2,44 % comparativement à 1,76 % lorsqu'aucun additif n'est utilisé. Toutefois, l'augmentation de l'ECE n'est pas proportionnelle à l'augmentation du J_{sc} puisque l'utilisation de l'additif mène à une réduction d'environ 0,1 V du V_{oc}.

Dans le cas des dispositifs utilisant l'IC₆₀BA, les dispositifs sans additif ont obtenu de meilleures performances lorsque le chlorobenzène est utilisé comme solvant de déposition en démontrant un ECE maximal de 1,59 %, caractérisé par un excellent V_{oc} à 0,82 V et un faible photocourant de 3,58 mA/cm². Cela nous ramène au dilemme de choisir entre améliorer le V_{oc} avec l'IC₆₀BA et perdre du photocourant. Toutefois, grâce à l'ajout de 2 % de DIO, les performances ont pu être augmentées en obtenant un ECE de 2,77 % à la suite de l'augmentation du J_{sc}, malgré la perte de V_{oc} entraînée par l'utilisation du DIO.

Étant donné que l'utilisation du PC₇₀BM semblait toujours rapporter de meilleurs J_{sc} comparativement à l'IC₆₀BA et que le cas contraire semblait s'appliquer pour les V_{oc}, nous avons tenté d'utiliser un mélange des deux accepteurs dans l'espoir d'obtenir à la fois le haut J_{sc} apporté par le PC₇₀BM et le haut V_{oc} apporté par l'IC₆₀BA. Malheureusement, ce n'est pas ce qui a été observé. Si l'on analyse les résultats obtenus avec les trois accepteurs, le PC₇₀BM, l'IC₆₀BA et un mélange de 1 pour 1 de PC₇₀BM et d'IC₆₀BA, utilisé sans additif, on constate que l'on obtient un V_{oc} légèrement plus élevé d'environ 0,04 V comparativement au dispositif ayant seulement du PC₇₀BM et un J_{sc} exactement égal à celui obtenu avec un dispositif fait avec l'IC₆₀BA. Il semble donc que 50 % de chacun des accepteurs ne semblent pas suffisant pour atteindre leurs caractéristiques voulues. Par contre, lorsque l'on regarde les courbes EQE des dispositifs ayant le mélange d'accepteurs, on s'aperçoit que le creux d'absorption dans la région de 400 à 550 nm semble moins présent, ce qui impliquerait que le PC₇₀BM ait effectivement amélioré l'absorption de la couche active. Puisque cette amélioration n'est pas visible dans les résultats, on peut supposer que d'autres paramètres comme la morphologie de la couche active aient pu influencer la valeur du J_{sc}.

Au final, avec le polymère TTz-18, le meilleur compromis entre le J_{sc}, le V_{oc} et le facteur de forme se trouve lorsque l'IC₆₀BA est utilisé en présence de 2 % de DIO. Dans ce cas, l'obtention d'un haut V_{oc} augmente aussi l'efficacité du dispositif en termes de perte d'énergie du photon obtenant une perte inférieure à 1 eV.

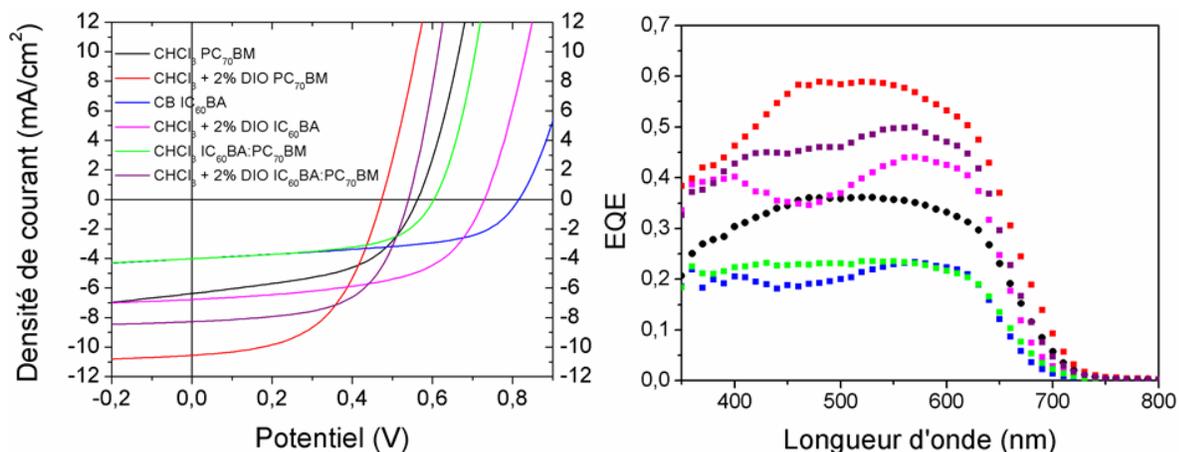


Figure 87 : Courbes $J-V$ et EQE de l'optimisation du polymère TTz-18

Tableau 17 : Résultats de l'optimisation du polymère TTz-18

| Accepteur | d (nm) | solvant | J_{sc} (mA/cm ²) | V_{oc} (V) | FF | ECE (%) | $E_g - eV_{oc}$ (eV) |
|---------------------|--------|-------------------------------|--------------------------------|--------------|------|---------|----------------------|
| PC ₇₀ BM | 90 | CHCl ₃ | 6,06 | 0,56 | 0,52 | 1,76 | 1,16 |
| PC ₇₀ BM | 90 | CHCl ₃ (2% DIO) | 9,76 | 0,47 | 0,53 | 2,44 | 1,25 |
| IC ₆₀ BA | 80 | CB | 3,58 | 0,82 | 0,55 | 1,59 | 0,90 |
| IC ₆₀ BA | 80 | CHCl ₃ (2% DIO) | 6,84 | 0,73 | 0,56 | 2,79 | 0,99 |
| Mélange 1/1 | 85 | CHCl ₃ | 3,90 | 0,60 | 0,56 | 1,31 | 1,12 |
| Mélange 1/1 | 80 | CHCl ₃ (2% DIO) | 8,08 | 0,54 | 0,59 | 2,58 | 1,18 |

5.5.4 Optimisation de polymère TTz-19

Pour le polymère TTz-18, conformément au protocole que nous avons établi, nous avons déterminé quel serait le solvant optimal de déposition pour les deux accepteurs. Après quelques tests, il s'est avéré que, dans le cas du PC₇₀BM, le solvant de choix est le chloroforme alors que, dans le cas de l'IC₆₀BA, le solvant de choix est le chlorobenzène. Les courbes $J-V$ et EQE des meilleurs dispositifs sont présentées à la figure 88 alors que les propriétés photovoltaïques sont rapportées au tableau 18.

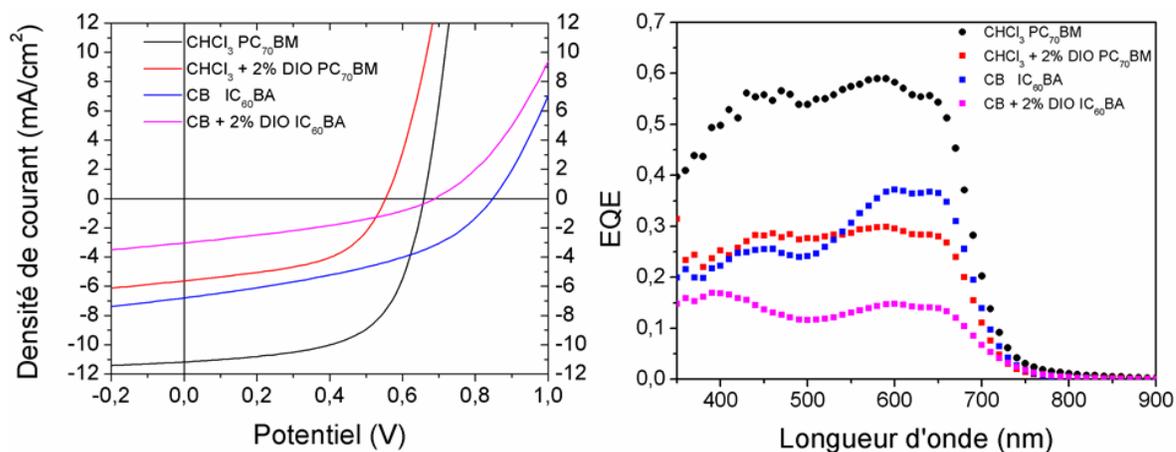


Figure 88 : Courbes $J-V$ et EQE de l'optimisation du polymère TTz-19

Tableau 18 : Résultats de l'optimisation du polymère TTz-19

| Accepteur | d (nm) | solvant | J_{sc} (mA/cm ²) | V_{oc} (V) | FF | ECE (%) | $E_g - eV_{oc}$ (eV) |
|---------------------|--------|-------------------------------|--------------------------------|--------------|------|---------|----------------------|
| PC ₇₀ BM | 85 | CHCl ₃ | 10,96 | 0,67 | 0,61 | 4,38 | 0,99 |
| PC ₇₀ BM | 90 | CHCl ₃ (2% DIO) | 5,59 | 0,55 | 0,52 | 1,60 | 1,14 |
| IC ₆₀ BA | 95 | CB | 6,11 | 0,85 | 0,42 | 2,18 | 0,81 |
| IC ₆₀ BA | 85 | CB (2% DIO) | 2,83 | 0,69 | 0,35 | 0,69 | 0,97 |

Pour les dispositifs utilisant le PC₇₀BM sans additif, une efficacité de conversion énergétique (ECE) maximale de 4,38 % a été obtenue. Lorsque 2 % de DIO est ajouté à la solution de polymère et de PC₇₀BM, les dispositifs fabriqués présentent des ECEs nettement inférieurs de l'ordre de 1,60 %. Dans ce cas, on observe une diminution du facteur de forme qui n'est pas très dramatique, une diminution habituelle du V_{oc} avec l'ajout du DIO et une diminution drastique du courant de court-circuit (J_{sc}). En effet, l'ajout de l'additif a entraîné une chute d'environ 50 % du photocourant. On pourrait supposer qu'en ralentissant la vitesse de séchage de la couche active par l'ajout de DIO, il pourrait y avoir formation de plus gros domaines de polymères et de PC₇₀BM, entraînant une mauvaise collecte des charges, ce qui cause la diminution drastique du J_{sc} .

En fait, dans le cas des dispositifs utilisant l'IC₆₀BA comme accepteur, le même phénomène de diminution drastique du J_{sc} lors de l'utilisation du DIO est observé. Encore une fois, l'utilisation de l'IC₆₀BA a permis d'augmenter significativement le V_{oc} sans toutefois pouvoir compenser la perte de photocourant provoquée. Pour les dispositifs utilisant l'IC₆₀BA, le meilleur ECE a été obtenu sans additif et a atteint 2,18 %. On constate aussi que ce dispositif est optimal concernant de la perte d'énergie du photon avec une dissipation de seulement 0,81 eV, tandis que les meilleurs polymères de la littérature se situent généralement entre 0,6 et 1,0 eV. Bien qu'optimal en ce qui concerne le V_{oc} , ce dispositif démontre qu'un faible photocourant ne permettant pas l'obtention de haut ECEs.

Après avoir reçu les résultats des dispositifs utilisant le PC₇₀BM et l'additif, nous avons voulu nous assurer de l'effet de l'additif en utilisant un autre additif ayant un point d'ébullition plus faible que le DIO, l'ortho-dichlorobenzène, permettant ainsi de réduire le temps d'évaporation de la couche active par rapport au DIO. Les courbes $J-V$ et EQE sont présentées à la figure 89 alors que les résultats sont rapportés au tableau 19.

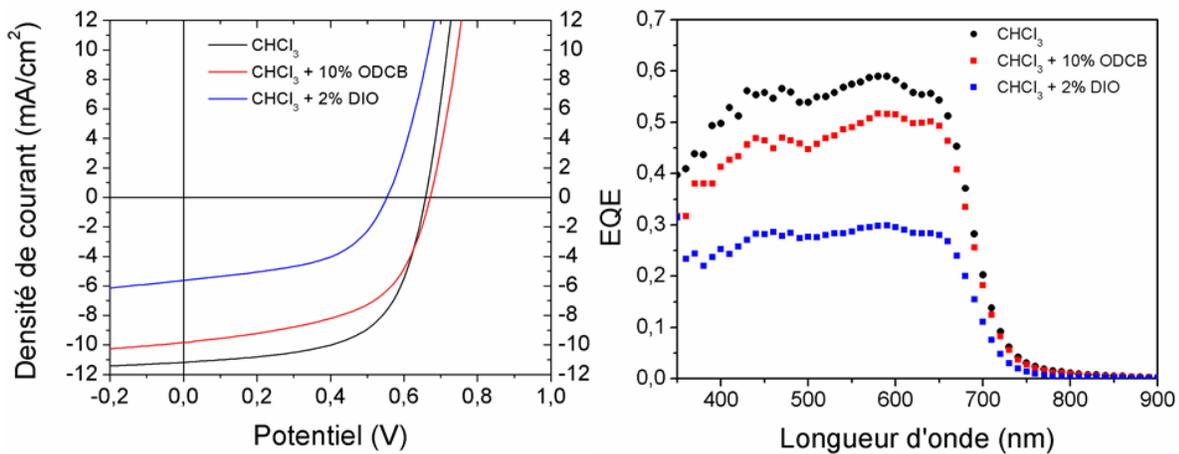


Figure 89 : Effet des additifs sur le polymère TTz-19

Tableau 19 : Résultat de l'utilisation de différents additifs avec le polymère TTz-19

| Accepteur | d (nm) | solvant | J_{sc} (mA/cm ²) | V_{oc} (V) | FF | ECE (%) | $E_g - eV_{oc}$ (eV) |
|---------------------|--------|---|--------------------------------|--------------|------|---------|----------------------|
| PC ₇₀ BM | 85 | CHCl ₃ | 10,96 | 0,67 | 0,61 | 4,38 | 0,99 |
| PC ₇₀ BM | 90 | CHCl ₃ | 9,48 | 0,67 | 0,55 | 3,50 | 0,99 |
| PC ₇₀ BM | 95 | (10% ODCB) CHCl ₃ (2% DIO) | 5,59 | 0,55 | 0,52 | 1,60 | 1,14 |

Donc, si on se fie à ces résultats, il semble qu'avec TTz-19, plus le temps de séchage de la couche active est augmenté plus les performances diminuent. Au final, le meilleur ECE obtenu avec le polymère TTz-19 est de 4,38 % lorsque le PC₇₀BM est utilisé comme accepteur et que le chloroforme est utilisé comme solvant de dépôt sans ajout d'additif.

5.5.5 Optimisation du polymère TTz-20

À l'aide des tests initiaux avec différents solvants, il a été déterminé que les dispositifs utilisant le PC₇₀BM obtiennent de meilleures performances lorsque le chloroforme est utilisé alors que, les dispositifs utilisant l'IC₆₀BA, performant mieux lorsque le chlorobenzène est utilisé. En suivant cette optique, l'optimisation de la couche active s'est poursuivie. Les courbes $J-V$ et EQE de l'optimisation du polymère TTz-20 sont présentées à la figure 90 alors que les résultats sont rapportés au tableau 20.

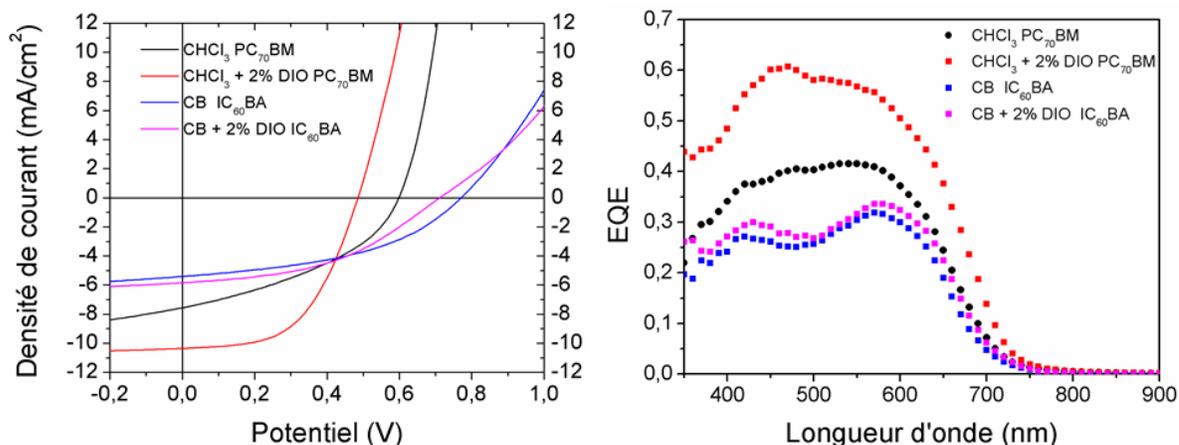


Figure 90 : Courbes $J-V$ et EQE de l'optimisation du polymère TTz-20

Tableau 20 : Résultats de l'optimisation du polymère TTz-20

| Accepteur | d (nm) | solvant | J_{sc} (mA/cm ²) | V_{oc} (V) | FF | ECE (%) | $E_g - eV_{oc}$ (eV) |
|---------------------|-----------|-------------------|-----------------------------------|-----------------|------|------------|-------------------------|
| PC ₇₀ BM | 80 | CHCl ₃ | 6,87 | 0,60 | 0,47 | 1,96 | 1,09 |
| PC ₇₀ BM | 100 | CHCl ₃ | 10,01 | 0,49 | 0,54 | 2,60 | 1,20 |
| IC ₆₀ BA | 90 | (2% DIO) CB | 4,95 | 0,77 | 0,45 | 1,70 | 0,92 |
| IC ₆₀ BA | 95 | (2% DIO) CB | 5,43 | 0,71 | 0,44 | 1,70 | 0,98 |

Pour ce polymère, lorsque 2 % de DIO sont ajoutés aux dispositifs utilisant le PC₇₀BM comme accepteur, une augmentation significative du J_{sc} de 6,87 mA/cm² à 10,01 mA/cm² est observée alors que l'utilisation de cet additif amène encore une diminution du V_{oc} d'environ 0,1 V. Par contre, l'utilisation de l'additif semble améliorer la morphologie de la couche active puisque, en plus d'une augmentation du photocourant, une amélioration du facteur de forme (FF) est aussi observée menant finalement à un ECE maximal de 2,60 % lorsque l'additif est utilisé et à un ECE maximal de 1,96 % lorsqu'aucun additif n'est utilisé.

Dans le cas des dispositifs utilisant l'IC₆₀BA comme accepteur et le chlorobenzène comme solvant, des performances plus faibles ont été obtenues comparativement aux dispositifs utilisant le PC₇₀BM comme accepteur. Pour les dispositifs avec l'IC₆₀BA, l'utilisation d'additifs mène au même ECE maximal que celui des dispositifs sans additifs. Dans ce cas, l'additif augmente légèrement le J_{sc} , mais l'augmentation n'est pas suffisante pour compenser la perte de V_{oc} , d'où l'obtention d'ECEs égaux.

Avec le polymère TTz-20, on observe encore le même problème qu'avec les autres polymères, c'est-à-dire que l'utilisation de l'IC₆₀BA comparée au PC₇₀BM amène une augmentation efficace du V_{oc} , mais aussi une réduction drastique du J_{sc} due aux propriétés d'absorption différentes. Dans le cas du polymère TTz-20, l'augmentation du V_{oc} est malheureusement insuffisante pour contrebalancer la perte de J_{sc} . Des ECEs plus faibles sont obtenus même si le dispositif est énergétiquement plus efficace ($E_g - eV_{oc}$ plus faible).

Au final, le polymère TTz-20 présente un ECE maximal lorsqu'il est utilisé en combinaison avec le PC₇₀BM avec l'ajout de 2 % de DIO. Bien que le dispositif a un courant de 10,01

mA/cm² correspondant à un excellent EQE supérieur à 60 %, l'ECE est limité à 2,60 %, principalement causé par la valeur de la perte d'énergie du photon élevé à 1,20 eV.

5.5.6 Optimisation du polymère TTz-21

Pour ce polymère, premièrement, le choix du solvant de déposition a été étudié. Pour les dispositifs utilisant le PC₇₀BM comme accepteur, le chloroforme s'est avéré être un solvant de choix, tandis que pour les dispositifs qui utilisent l'IC₆₀BA, le chloroforme et le chlorobenzène ont permis d'obtenir des résultats très similaires. Pour la suite de l'optimisation des dispositifs utilisant l'IC₆₀BA, les deux solvants ont été utilisés. Les courbes *J-V* et EQE des meilleurs dispositifs sont présentées à la figure 91 alors que les résultats sont rapportés au tableau 21.

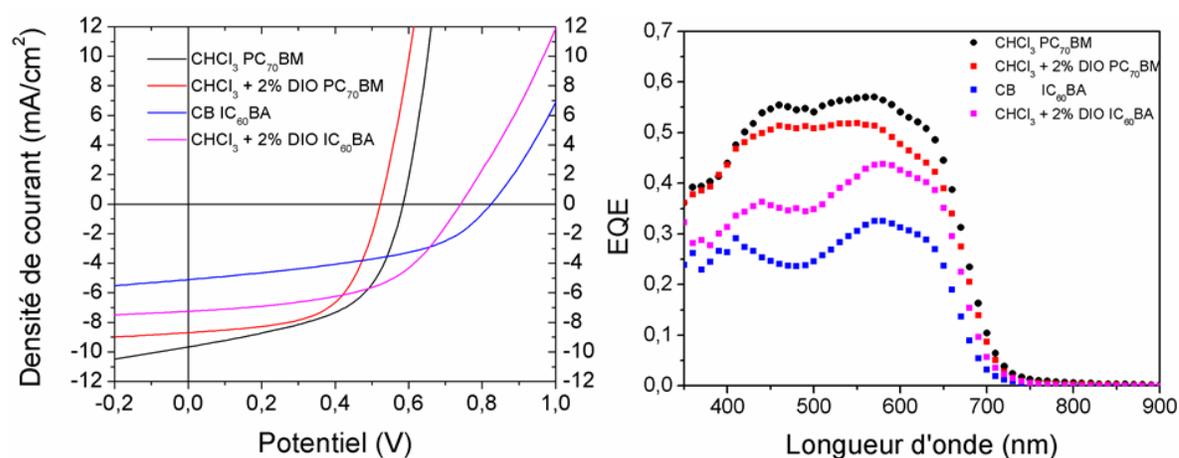


Figure 91 : Courbes *J-V* et EQE de l'optimisation du polymère TTz-21

Tableau 21 : Résultats de l'optimisation du polymère TTz-21

| Accepteur | d (nm) | solvant | J _{sc} (mA/cm ²) | V _{oc} (V) | FF | ECE (%) | E _g - eV _{oc} (eV) |
|---------------------|--------|-------------------------------|---------------------------------------|---------------------|------|---------|--|
| PC ₇₀ BM | 90 | CHCl ₃ | 9,90 | 0,58 | 0,53 | 3,06 | 1,12 |
| PC ₇₀ BM | 85 | CHCl ₃ (2% DIO) | 8,97 | 0,52 | 0,59 | 2,76 | 1,18 |
| IC ₆₀ BA | 85 | CB | 5,07 | 0,82 | 0,47 | 1,94 | 0,88 |
| IC ₆₀ BA | 85 | CHCl ₃ (2% DIO) | 7,06 | 0,74 | 0,53 | 2,76 | 0,96 |

Lors de la caractérisation des dispositifs utilisant le PC₇₀BM comme accepteur et 2 % de DIO comme additif, une détérioration des performances a été observée. Les dispositifs sans additif obtiennent un ECE maximal de 3,06 %, alors que les dispositifs avec additif obtiennent un ECE maximal de 2,76 %. Dans ce cas, avec l'ajout de l'additif, une chute du J_{sc} jumelée à la diminution habituelle du V_{oc} est observée, menant à l'obtention d'un ECE plus faible.

L'effet contraire est observé lorsque le polymère TTz-21 est utilisé en combinaison avec l'IC₆₀BA en présence de 2 % de DIO. Dans ce cas, l'utilisation de l'additif amène une augmentation significative du J_{sc} assez importante pour contrebalancer la diminution du V_{oc} causée par l'utilisation de l'additif. Un ECE maximal de 2,76 % est obtenu avec l'ajout de 2 % de DIO, alors qu'un ECE maximal de 1,94 % est obtenu sans l'ajout d'additif.

Donc, dans le cas du polymère TTz-21, le meilleur ECE obtenu est de 3,06 % lorsque le polymère est utilisé en combinaison avec le PC₇₀BM sans additif. Encore une fois, malgré l'énorme amélioration du V_{oc} par l'utilisation de l'IC₆₀BA comme accepteur, la perte de courant drastique observée comparativement au PC₇₀BM ne permet pas d'obtenir de meilleures performances.

5.5.7 Résumé de l'optimisation des couches actives des dispositifs

Dans cette section, une optimisation minutieuse de la fabrication de la couche active de chacun des polymères a été effectuée et les dispositifs ont tous été caractérisés. À la figure 92, la structure de tous les polymères utilisés est représentée alors qu'au tableau 22, les résultats du meilleur dispositif pour chacun des polymères sont rapportés.

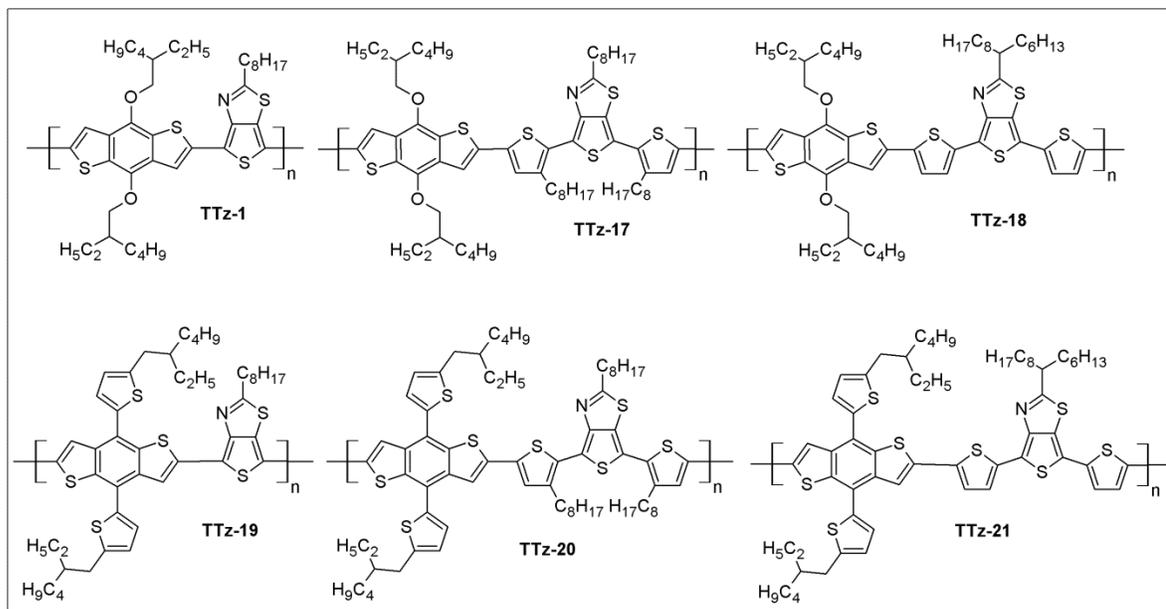


Figure 92 : Représentation des polymères TTz-1 et TTz-17 à TTz-21

Tableau 22 : Résumé des meilleurs dispositifs obtenus

| Polymère | Accepteur | d (nm) | solvant | J_{sc} (mA/cm ²) | V_{oc} (V) | FF | ECE (%) | $E_g - eV_{oc}$ (eV) |
|----------|---------------------|--------|-------------------------------|--------------------------------|--------------|------|---------|----------------------|
| TTz-1 | IC ₆₀ BA | 95 | CHCl ₃ (2% DIO) | 7,27 | 0,77 | 0,56 | 3,13 | 1,03 |
| TTz-17 | IC ₆₀ BA | 80 | CHCl ₃ (2% DIO) | 4,47 | 0,74 | 0,55 | 1,83 | 1,01 |
| TTz-18 | IC ₆₀ BA | 80 | CHCl ₃ (2% DIO) | 6,84 | 0,73 | 0,56 | 2,79 | 0,99 |
| TTz-19 | PC ₇₀ BM | 85 | CHCl ₃ | 10,96 | 0,67 | 0,61 | 4,38 | 0,99 |
| TTz-20 | PC ₇₀ BM | 100 | CHCl ₃ (2% DIO) | 10,01 | 0,49 | 0,54 | 2,60 | 1,20 |
| TTz-21 | PC ₇₀ BM | 90 | CHCl ₃ | 9,90 | 0,58 | 0,53 | 3,06 | 1,12 |

À la suite de l'optimisation de la fabrication de la couche active pour chacun des polymères, on a pu constater des efficacités de conversion énergétique (ECE) se situant entre 1,83 et 4,38 %. Le polymère TTz-19, ayant obtenu un ECE de 4,38 %, est clairement le polymère possédant le meilleur potentiel photovoltaïque parmi la famille des polymères de BDT-TTz avec un J_{sc} atteignant 10,96 mA/cm² et un bon facteur de forme à 0,61.

Pour évaluer plus en profondeur le potentiel photovoltaïque de ce polymère, une optimisation plus poussée, notamment au sujet de la composition et la configuration du dispositif, a été effectuée.

5.5.8 Optimisation de la composition et de la configuration du dispositif

Après avoir récolté de bons résultats avec le polymère TTz-19, nous voulions pousser un peu plus loin son optimisation sur le plan de la composition et de la configuration du dispositif. En effectuant ce type d'optimisation, nous voulions principalement augmenter les performances du polymère TTz-19 en améliorant la quantité de photons provenant du soleil qui seraient absorbés par la couche active. En effet, lors de l'illumination de la cellule photovoltaïque, il y a les photons qui sont absorbés par la couche active puis qui sont transformés en courant électrique. Il y a aussi les photons qui sont absorbés par la couche active, mais qui ne sont jamais transformés en courant électrique à cause d'un phénomène interne de perte comme la recombinaison et il y a, finalement, les photons fournis par le soleil qui ne sont tout simplement pas absorbés par la couche active.

Dans le cas suivant, l'intérêt est plutôt dirigé vers les photons du soleil qui ne sont pas absorbés par la couche active. Trois types de photons correspondent à cette situation : les photons qui sont réfléchis à l'extérieur du dispositif sur l'une ou l'autre des interfaces, les photons qui sont transmis au travers de la couche active parce qu'ils ne sont pas réfléchis vers la couche active par l'électrode métallique et les photons qui ne correspondent pas énergétiquement au spectre d'absorption UV-visible de la couche active. Une façon efficace d'augmenter l'absorption de photon de la couche active est de multiplier la distance du parcours optique de la lumière dans le dispositif. Cette stratégie est connue dans

le domaine des cellules photovoltaïques inorganiques où l'usage d'une couche anti réfléchissante pour optimiser la quantité de photons absorbée par le matériau actif est une méthode déjà bien encrée^{19,20}.

Récemment, la même stratégie a été utilisée pour optimiser les performances de cellules solaires organiques²¹. Dans cette étude, une membrane polymère rétro réfléchissante texturée de PDMS (poly(diméthylsiloxane)) est appliquée sur le substrat de verre après la fabrication complète du dispositif. La géométrie de la membrane est optimisée non seulement pour altérer l'angle d'incidence de la lumière, mais aussi pour capturer la lumière qui aurait pu être réfléchi à l'extérieur du dispositif²². De cette manière, des améliorations jusqu'à 19 % de l'ECE original ont pu être obtenues.

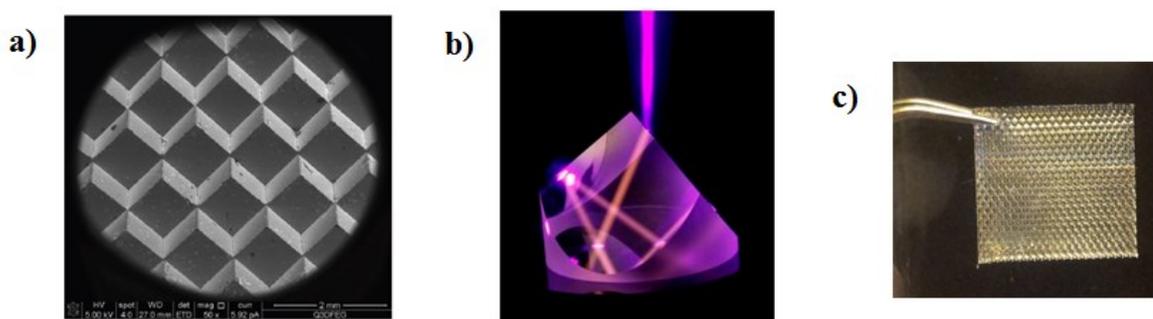


Figure 93 : a) Image SEM de la texture à la surface de la membrane de PDMS b) Maquette à grande échelle d'un seul élément de la texture avec simulation laser c) Image de la membrane

En fait, lorsque la lumière pénètre la membrane texturée, l'angle d'incidence est modifié menant ainsi à un parcours optique plus long au sein de la couche active favorisant l'absorption de la lumière. De plus, une grande partie des photons qui, normalement, ne seraient pas absorbés à la suite d'une réflexion à l'interface air/substrat ou à la suite d'une absorption incomplète de la couche active sont réfléchis de nouveau vers le matériau actif. Un réflecteur, par exemple une couche d'aluminium recouvrant entièrement la cellule, peut être ajouté à l'arrière du dispositif pour réfléchir les photons vers la couche active et la membrane rétro réfléchissante.²¹

Après avoir pris connaissance de ces résultats de la littérature, nous avons utilisé cette membrane rétro réfléchissante sur de nouveaux dispositifs faits à partir du polymère TTz-19 dans les meilleures conditions déterminées précédemment. Les courbes $J-V$ des meilleurs dispositifs sont présentées à la figure 94 alors que les résultats sont rapportés au tableau 23.

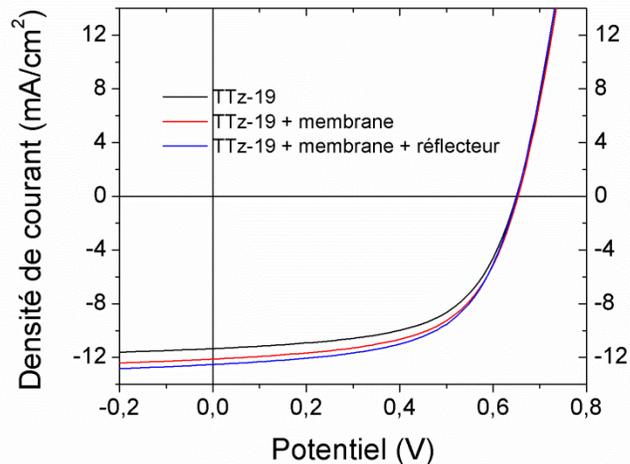


Figure 94 : Courbe $J-V$ du polymère TTz-19 avec la membrane et le réflecteur

Tableau 23 : Résultats de l'utilisation de la membrane rétro réfléchissante et du réflecteur

| Polymère | Accepteur | d (nm) | solvant | J_{sc} (mA/cm ²) | V_{oc} (V) | FF | ECE (%) |
|----------------------|---------------------|-----------|-------------------|-----------------------------------|-----------------|------|------------|
| TTz-19 | PC ₇₀ BM | 90 | CHCl ₃ | 11,59 | 0,65 | 0,59 | 4,43 |
| TTz-19 (membrane) | PC ₇₀ BM | 90 | CHCl ₃ | 12,41 | 0,65 | 0,59 | 4,75 |
| TTz-19 (M+R) | PC ₇₀ BM | 90 | CHCl ₃ | 12,82 | 0,65 | 0,59 | 4,89 |

Lorsque la membrane rétro réfléchissante est utilisée, on constate une augmentation du J_{sc} de 11,59 mA/cm² à 12,41 mA/cm² menant à une amélioration du ECE qui passe de 4,43 % à 4,75 %. À la suite de ces résultats, l'addition du réflecteur à l'arrière du dispositif permet d'atteindre un J_{sc} de 12,82 mA/cm² menant à un ECE de 4,89 %. En somme, la simple addition d'une membrane rétro réfléchissante et d'un réflecteur amovible a permis d'obtenir une augmentation de l'ECE de l'ordre d'environ 10 %, simplement en augmentant la quantité de lumière absorbée par la couche active.

L'autre phénomène de perte d'absorption de photons qui a été mentionné correspond aux photons qui ne sont pas absorbés puisqu'ils ne correspondent pas énergétiquement aux propriétés d'absorption UV-visible du polymère. Dans ce cas, la stratégie qui est principalement utilisée dans la littérature est de combiner plusieurs polymères ayant des absorbances UV-visible complémentaires dans des dispositifs multicouches. Ces dispositifs multicouches comportent plusieurs couches actives comportant des polymères différents dans le but d'absorber le plus de photons possible du flux solaire. Jusqu'à maintenant, cette stratégie a permis d'obtenir des ECEs allant jusqu'à 11,5 % pour des dispositifs à double ou triple jonction^{7,15,23-25}.

Pour obtenir des dispositifs multicouches efficaces, il faut s'assurer d'avoir des polymères dont les spectres UV-visible sont bien complémentaires sans avoir trop de superposition entre eux. Le polymère TTz-19 présente une largeur de bande interdite de 1,66 eV. Dans le but de fabriquer un dispositif double couche (tandem) avec TTz-19, il faut trouver un polymère performant ayant une absorption complémentaire. Le P15 (figure 95), un polymère étudié dans le laboratoire du Professeur Janssen, où j'ai effectué mon stage, présentait de bonnes performances ainsi que des propriétés optiques complémentaires au polymère TTz-19 (figure 96) avec une largeur de bande interdite de 1,33 eV. Nous avons donc entrepris le processus pour la fabrication d'une cellule solaire tandem à partir de ces deux polymères.

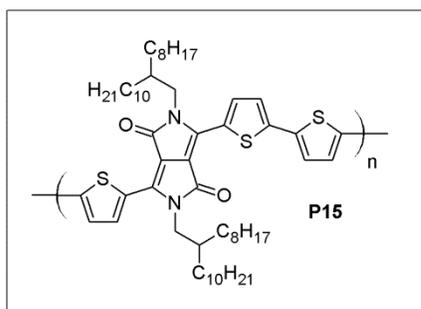


Figure 95 : Structure du polymère P15

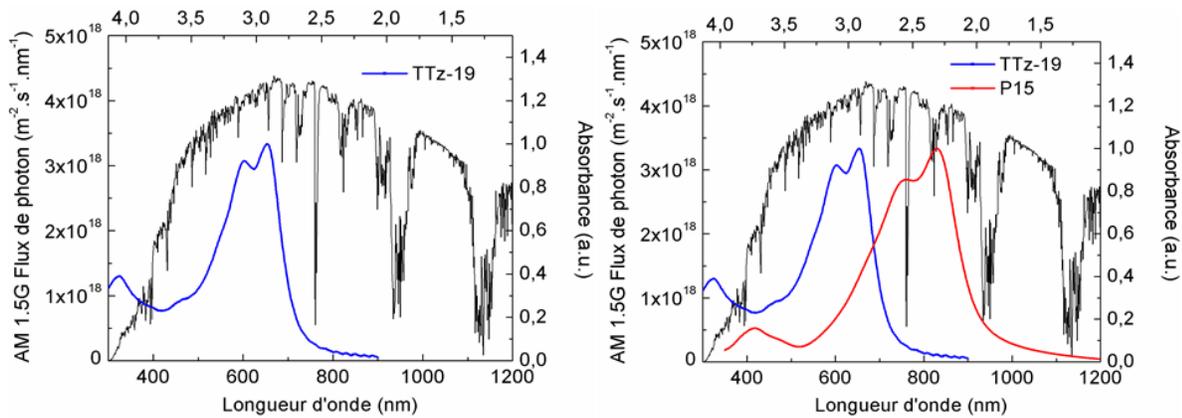


Figure 96 : Spectre UV-visible des polymères TTz-19 et PDPP3T avec le flux solaire

À la figure 96, on constate que, lorsque le polymère TTz-19 est utilisé en dispositif simple couche, il y a une grande partie du flux solaire qui n'est pas absorbée par le polymère. Si on ajoute le spectre UV-visible du polymère P15, on constate que l'on vient d'absorber une quantité de photons supplémentaire sans qu'il n'y ait trop de superposition entre les deux polymères. À la figure 97 sont présentées les courbes $J-V$ et EQE des polymères TTz-19 et P15 lorsqu'ils sont utilisés en dispositifs monocouches. Les caractéristiques de ces dispositifs sont présentées au tableau 24.

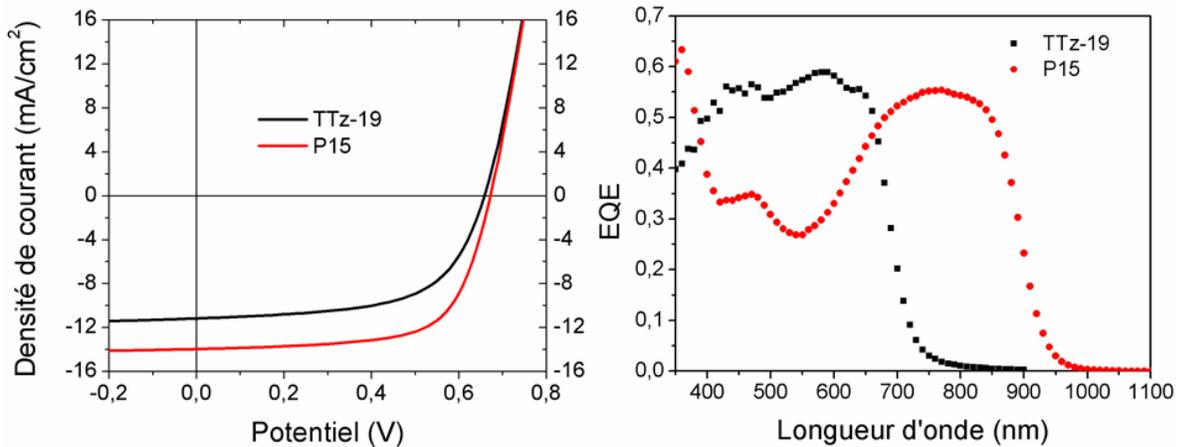


Figure 97 : Courbes $J-V$ et EQE de l'optimisation du polymère TTz-19

Tableau 24 : Performances de TTz-19 et de P15 en dispositif simple couche

| Polymère | Accepteur | d (nm) | solvant | J_{sc} (mA/cm ²) | V_{oc} (V) | FF | ECE (%) | $E_g - eV_{oc}$ (eV) |
|----------|---------------------|-----------|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------|------|------------|-------------------------|
| TTz-19 | PC ₇₀ BM | 85 | CHCl ₃ | 10,96 | 0,66 | 0,61 | 4,38 | 0,99 |
| P15 | PC ₆₀ BM | 140 | CHCl ₃ (7,5% ODCB) | 14,33 | 0,67 | 0,67 | 6,46 | 0,66 |

En observant les courbes EQE des polymères TTz-19 et P15, il est possible de constater l'effet de la combinaison des deux couches actives puisque l'EQE des dispositifs monocouche prend également en compte l'absorption de l'accepteur. Donc, comparativement au polymère TTz-19, l'addition d'une deuxième couche active avec le polymère P15 permettrait d'étendre la zone d'absorption jusqu'à environ 950 nm. Par contre, si la comparaison est faite dans le sens inverse, l'addition de la couche active de TTz-19 ne fait qu'augmenter l'absorption dans la région entre 400 et 650 nm comparativement au polymère P15 seul. De plus, en observant les courbes EQE, on constate qu'il y a beaucoup plus de superposition des courbes que sur les spectres UV-visible puisque les courbes EQE comprennent la contribution de l'accepteur.

Puisque les deux couches actives ont des zones communes d'absorption et que le J_{sc} du tandem correspond théoriquement au plus bas J_{sc} entre les deux couches actives (Chapitre 1, section 1.3.1), avant la fabrication des tandems, il faut tout d'abord déterminer les épaisseurs respectives optimales pour chacune des deux couches actives pour obtenir des J_{sc} sensiblement égaux dans chaque dispositif dans le but d'éviter les pertes de courant et de conserver un bon facteur de forme. Pour ce faire, les épaisseurs de chaque couche active sont déterminées par modélisation basée sur les propriétés optiques comme la dépendance de l'indice de réfraction en fonction de l'épaisseur et les coefficients d'extinction de chaque couche active dans les dispositifs²⁶. De plus, cette modélisation se base aussi sur les performances d'une large gamme de dispositifs monocouche de chacun des polymères à différentes épaisseurs. Cette modélisation a été effectuée pour un tandem constitué des polymères TTz-19 et P15. Les résultats sont présentés à la figure 98.

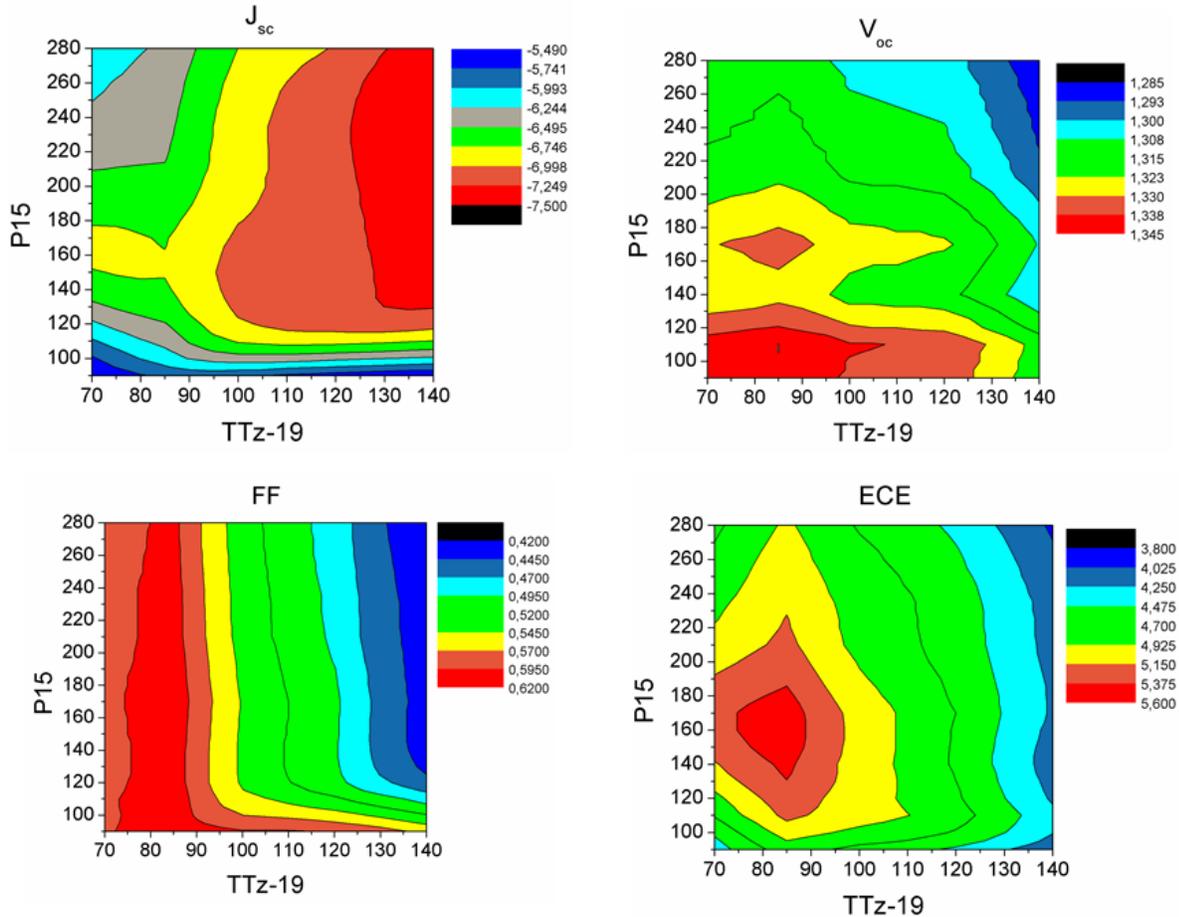


Figure 98 : Modélisation des paramètres photovoltaïques en fonction de l'épaisseur des couches actives

La modélisation des paramètres photovoltaïques de la cellule tandem résultant de la superposition d'une couche active à base du polymère P15 à une couche active à base du polymère TTz-19 nous permet d'obtenir la valeur optimale d'épaisseur pour chacun des couches actives. La modélisation de l'ECE démontre qu'on devrait obtenir un ECE maximal en ayant une couche active de TTz-19 entre 80 et 90 nm et une couche active de P15 entre 130 et 190 nm. La faible permittivité de l'épaisseur de la couche active de TTz-19 provient du fait que le facteur de forme (FF) de cette couche diminue très rapidement lorsque ses bornes d'épaisseur sont franchies. Ce phénomène peut aussi être observé avec le graphique de la modélisation du FF. En prenant compte de ces observations, nous avons décidé de fabriquer un dispositif tandem ayant une couche active de TTz-19 d'environ 85 nm et une couche active de P15 d'environ 140 nm. La plage d'épaisseur permise pour

l'obtention d'un bon FF avec la couche active de TTz-19 est tellement faible que la modélisation montre qu'il est préférable de sacrifier du J_{sc} pour obtenir un meilleur ECE, au final.

Les dispositifs tandem ont été fabriqués en utilisant l'architecture classique comme présenté à la figure 99. Les courbes $J-V$ des dispositifs monocouches et tandems sont aussi illustrées à la figure 25.

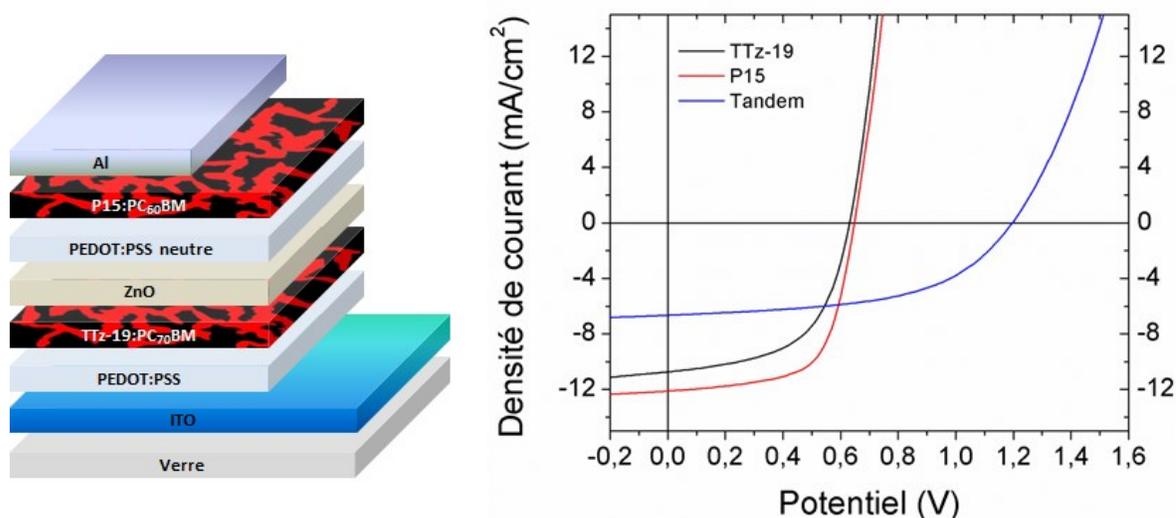


Figure 99 : Courbe $J-V$ des dispositifs simple couche et tandem

Tableau 25 : Résultats des dispositifs simples couche et tandem

| Polymère | Accepteur | d (nm) | solvant | J_{sc} (mA/cm ²) | V_{oc} (V) | FF | ECE (%) |
|----------|---------------------|--------|----------------------------------|--------------------------------|--------------|------|---------|
| TTz-19 | PC ₇₀ BM | 85 | CHCl ₃ | 10,70 | 0,63 | 0,56 | 3,80 |
| P15 | PC ₆₀ BM | 135 | CHCl ₃ (7,5% ODCB) | 12,10 | 0,65 | 0,64 | 5,04 |
| Tandem | - | - | - | 6,66 | 1,20 | 0,54 | 4,26 |

Parmi les quelques essais de dispositifs tandems, le meilleur résultat obtenu correspond à un ECE de 4,26 %. Toutefois, la modélisation effectuée précédemment prévoyait un ECE entre 5,4 et 5,6 %. Principalement, on observe que l'on obtient le courant qui avait été prévu, mais que ce sont des valeurs inférieures du V_{oc} et du FF. En fait, si l'on compare les résultats obtenus avec les monocouches comparativement à ceux obtenus au tableau 24, on

remarque que, généralement, des performances inférieures ont été obtenues illustrant bien le défi derrière la fabrication des tandems. Les dispositifs tandems sont fabriqués, à l'exception des deux électrodes, par la déposition par enduction centrifuge de cinq couches consécutives. Pour obtenir le tandem optimal, il faut donc que toutes ces couches soient parfaites ce qui est difficile puisque même lors de la fabrication de dispositifs monocouches, il y a une certaine variation entre les résultats obtenus. Alors dans ce cas-ci, les deux couches actives semblent ne pas avoir fourni leur performance maximale. De plus, normalement, dans une cellule tandem, les V_{oc} des deux couches actives sont sensés s'additionner puisqu'elles sont connectées en série. Or, dans le cas suivant, on observe une légère perte de potentiel pouvant être causée par différents problèmes de contact ou d'interface.

En somme, à la suite de l'obtention de couches actives n'étant probablement pas optimales, un ECE de 4,26 %, étant inférieur à la valeur prédite par la modélisation, a été obtenu.

5.6 Discussion

Dans ce chapitre, cinq nouveaux polymères dérivés du polymère TTz-1 ont été synthétisés dans le but de moduler finement les propriétés électro-optiques, mais principalement modifier les morphologies obtenues, lorsqu'ils sont mélangés à un accepteur pour tenter d'obtenir des efficacités de conversion énergétique supérieures.

Les cinq nouveaux polymères ont été caractérisés et cette caractérisation a, en effet, démontré que les propriétés électro-optiques des polymères ont été légèrement modulées. Par ces cinq polymères, trois d'entre eux sont composés d'une unité dérivée du BDT comportant des chaînes latérales thiophène. Cette unité est reconnue dans la littérature comme étant un peu moins riche en électrons que le BDT alkoxy, provoquant ainsi l'abaissement de la HOMO. Or, lors de nos analyses électrochimiques, nous avons plutôt remarqué que le niveau de la HOMO avait augmenté. Toutefois, puisque les largeurs de bande interdite optiques et électrochimiques ne correspondent pas, il est possible de croire que les valeurs observées ne représentent pas totalement la réalité. Cependant, puisque la valeur de V_{oc} obtenue lors de la caractérisation d'un dispositif photovoltaïque est

intimement liée à la position de la HOMO, il est possible d'observer l'effet de l'utilisation de ces BDT thiophène indirectement en étudiant les dispositifs fabriqués. Or, dans la majorité des cas, lorsque les dispositifs des polymères sont comparés dans les mêmes conditions, on remarque une légère augmentation du V_{oc} , inférieure à 0,1 V. À la suite de ces observations, il est permis de croire que l'utilisation du BDT thiophène a plutôt mené à une diminution de la HOMO contrairement à ce qu'avait démontré la voltampérométrie cyclique.

Ultimement, la synthèse de ces six polymères de la famille BDT-TTz avait pour but de tenter d'obtenir de meilleures performances photovoltaïques en amenant des modifications de la morphologie de la couche active en apportant de petites modifications structurales ayant peu d'impacts sur les propriétés électro-optiques des polymères, comme la variation de la longueur des chaînes latérales et l'addition d'espacesurs thiophène. Tous ces polymères de la famille de BDT-TTz sont passés par le même processus d'optimisation de la fabrication de la couche active du dispositif photovoltaïque. Tout d'abord, différents solvants de déposition ont été essayés pour déterminer celui amenant les meilleures performances puis l'optimisation s'est poursuivie avec l'ajout d'additifs. Pour notre étude, deux accepteurs différents ont été utilisés, le PC₇₀BM et l'IC₆₀BA. Le PC₇₀BM a été préféré au PC₆₀BM en raison de son absorption accrue menant à de meilleurs photocourants et l'IC₆₀BA a été utilisé pour sa capacité d'augmenter le V_{oc} puisqu'il possède une LUMO supérieure au PC₇₀BM. Ainsi, pour les deux accepteurs, l'optimisation du solvant de déposition et de l'additif a été effectuée.

Dans tous les cas, l'utilisation de l'IC₆₀BA, comparativement au PC₇₀BM, a mené à une augmentation significative du V_{oc} allant jusqu'à 0,25 V. Par contre, cette augmentation du V_{oc} est aussi accompagnée d'une perte importante de J_{sc} . Bien que l'utilisation du cœur de C₆₀ plutôt que du C₇₀ ait un impact sur l'absorption de photons de la couche active, et donc d'un impact sur le J_{sc} , il a été démontré dans la littérature que le plus grand point faible de l'IC₆₀BA provenait de sa mauvaise mobilité de charge plus principalement, sa faible mobilité d'électrons¹⁸. Il a été observé, lors d'études sur différents polymères, que la collecte des charges aux électrodes avec les couches actives contenant l'IC₆₀BA était

beaucoup plus faible que dans les couches actives contenant le PC₇₀BM. Ce phénomène est principalement attribué à une mobilité en électrons probablement plus faible pour l'IC₆₀BA. Toutefois, un polymère comme le P3HT, a démontré une collecte de charge très efficace et d'excellents rendements de conversion énergétique (ECE). Il semble donc que l'efficacité de l'IC₆₀BA dépend du polymère avec lequel il est jumelé. Or, dans notre étude, deux situations ont été observées. Dans un premier cas, les polymères TTz-1, TTz-17 et TTz-18, des polymères comportant le BDT alkoxy, ont présentés des ECEs supérieurs lorsqu'ils ont été utilisés en combinaison avec l'IC₆₀BA, alors que les polymères TTz-19, TTz-20 et TTz-21, des polymères comportant le BDT thiophène, ont démontré de meilleurs ECEs lorsqu'ils ont été utilisés en combinaison avec le PC₇₀BM. Ainsi, dans le cas des polymères TTz-1, TTz-17 et TTz-18, l'augmentation significative du V_{oc} a été suffisante pour contrebalancer la perte d'absorption et de collecte de charge.

À l'aide de tous les dispositifs fabriqués, il est possible d'observer quelques tendances concernant l'effet apporté par les modifications structurelles qui ont été faites aux polymères. Pour les séries de polymères comportant le BDT alkoxy et le BDT thiophène, il a été observé que, dans les deux cas, les polymères ne comportant aucun espaceur thiophène (TTz-1 et TTz-19) démontrent les meilleures propriétés photovoltaïques. Ensuite, les polymères comportant les espaceurs thiophène sans chaîne latérale (TTz-18 et TTz-21) se sont aussi montrés plus efficace que les polymères ayant des espaceurs thiophène ainsi que des chaînes latérales sur le thiophène (TTz-18 et TTz-20). En fait, suivant ces observations, il semble que l'ajout d'espaceurs thiophène à la chaîne principale ait plutôt un effet négatif sur la morphologie de la couche active puisque des performances inférieures sont obtenues.

Au final, un ECE maximal de 4,38 % a été obtenu avec le polymère TTz-19 après l'optimisation des dispositifs. Dans le but d'augmenter cette performance, en améliorant la quantité de photons pouvant être absorbés par la couche active, une optimisation de la composition et de l'architecture du dispositif du polymère TTz-19 a été effectuée. Dans un premier temps, une membrane rétro réfléchrice a été appliquée à la surface du dispositif. Principalement, cette membrane permet de rediriger les photons qui vont à l'extérieur du

dispositif vers la couche active. Lorsque cette membrane est utilisée en combinaison avec un réflecteur à l'arrière du dispositif, une augmentation de 10% de l'ECE est observée obtenant 4,89 %. Cette augmentation est uniquement amenée par l'augmentation de l'absorption de photons par la couche active entraînant un J_{sc} plus élevé.

Ensuite, la fabrication d'un dispositif tandem a été effectuée dans le but d'obtenir de meilleures performances en absorbant, à l'aide d'une deuxième couche active comportant un polymère à plus faible largeur de bande interdite, une plus grande partie du spectre solaire. À la suite de la fabrication du dispositif tandem conformément à la modulation, un ECE maximal de 4,26 % a été obtenu. Ce résultat représente une amélioration par rapport à la cellule de TTz-19 fabriqué simultanément et donnant 3,80 %. Par contre, la valeur de 4,26 % est nettement inférieure à celle obtenue pour le polymère P15 en dispositif monocouche. Le principal problème provient du polymère TTz-19. Tout comme les autres membres de la famille BDT-TTz, le polymère TTz-19 possède un très faible V_{oc} comparativement à sa largeur de bande interdite, ce qui se reflète par une perte d'énergie du photon élevée. Dans les dispositifs tandems, normalement, la première couche active à être pénétrée par la lumière est celle comportant le polymère avec la plus haute largeur de bande interdite. En fait, les polymères à plus haute largeur de bande interdite ont généralement un V_{oc} plus élevé que les polymères ayant une largeur de bande interdite plus faible. En utilisant le polymère à haute largeur de bande interdite dans la première couche, on s'assure que les photons aux longueurs d'onde plus élevées soient absorbés avec un plus haut potentiel, menant à de meilleures performances. Or, dans le cas présent, le V_{oc} du dispositif comportant le polymère TTz-19 est faible, même pratiquement égal au V_{oc} de la couche active comportant le polymère P15, ce qui limite les performances pouvant être obtenues. De plus, on remarque aussi que le photocourant obtenu et même prédit par la modulation est plutôt faible par rapport aux photocourants obtenus dans les dispositifs monocouches. En comparant les deux courbes EQE à la figure 97, on observe qu'il y a tout de même une superposition non négligeable expliquant probablement l'obtention d'un J_{sc} si faible. En somme, bien que la complémentarité de l'absorption des deux polymères ne semble pas parfaite, le point majeur dans l'obtention de résultats si faibles en dispositif tandem est que

le V_{oc} trop faible du polymère TTz-19 par rapport à sa bande interdite rend le polymère TTz-19 un piètre candidat pour des dispositifs tandems efficaces.

En somme, à la suite des résultats obtenus au cours de ce chapitre, on peut conclure que les polymères de la famille des BDT-TTz ne sont pas nécessairement de bons candidats pour la fabrication de cellules photovoltaïques, malgré l'obtention d'un ECE raisonnable de 4,38 %. Le niveau de la LUMO élevé de ces polymères mène à une perte d'énergie du photon élevé, généralement plus grande que 1 eV, ce qui mène à l'obtention de faibles V_{oc} comparativement à ce qui pourrait être obtenu avec des polymères ayant une largeur de bande interdite similaire.

5.7 Références bibliographiques

- (1) Najari, A.; Beaupré, S.; Berrouard, P.; Zou, Y.; Pouliot, J.-R.; Lepage-Pérusse, C.; Leclerc, M. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 718.
- (2) Yuan, J.; Zhai, Z.; Dong, H.; Li, J.; Jiang, Z.; Li, Y.; Ma, W. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 885.
- (3) Huo, L.; Zhang, S.; Guo, X.; Xu, F.; Li, Y.; Hou, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9697.
- (4) Huo, L.; Hou, J.; Zhang, S.; Chen, H.-Y.; Yang, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1500.
- (5) Duan, R.; Ye, L.; Guo, X.; Huang, Y.; Wang, P.; Zhang, S.; Zhang, J.; Huo, L.; Hou, J. *Macromolecules* **2012**, *45*, 3032.
- (6) Li, C.-Z.; Chang, C.-Y.; Zang, Y.; Ju, H.-X.; Chueh, C.-C.; Liang, P.-W.; Cho, N.; Ginger, D. S.; Jen, A. K. Y. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 6262.
- (7) Dou, L.; Chang, W.-H.; Gao, J.; Chen, C.-C.; You, J.; Yang, Y. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 825.
- (8) Allard, N.; Zindy, N.; Morin, P. O.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J.; Leclerc, M. *Polym. Chem.* **2015**, soumis.
- (9) Müllen, K.; Wegner, G. *Electronic Materials: The Oligomer Approach*; Wiley-VCH 1998.
- (10) Zhao, G.; He, Y.; Li, Y. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4355.
- (11) Zhang, Y.; Zhou, H.; Seifert, J.; Ying, L.; Mikhailovsky, A.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C.; Nguyen, T.-Q. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 7038.
- (12) Beaupré, S.; Leclerc, M. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 11097.
- (13) He, Z.; Zhong, C.; Su, S.; Xu, M.; Wu, H.; Cao, Y. *Nat. Photon.* **2012**, *6*, 593.
- (14) Aïch, B. R.; Lu, J.; Beaupré, S.; Leclerc, M.; Tao, Y. *Org. Electron.* **2012**, *13*, 1736.
- (15) Li, W.; Furlan, A.; Hendriks, K. H.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5529.
- (16) Li, W.; Hendriks, K. H.; Roelofs, W. S. C.; Kim, Y.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 3182.
- (17) Hendriks, K. H.; Li, W.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11128.
- (18) Faist, M. A.; Shoaee, S.; Tuladhar, S.; Dibb, G. F. A.; Foster, S.; Gong, W.; Kirchartz, T.; Bradley, D. D. C.; Durrant, J. R.; Nelson, J. *Adv. Energ. Mater.* **2013**, *3*, 744.
- (19) Bouhafs, D.; Moussi, A.; Chikouche, A.; Ruiz, J. M. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1998**, *52*, 79.
- (20) Okada, Y.; Shiotsuka, N.; Takeda, T. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2005**, *85*, 143.
- (21) Esiner, S.; Bus, T.; Wienk, M. M.; Hermans, K.; Janssen, R. A. J. *Adv. Energ. Mater.* **2013**, *3*, 1013.
- (22) Ulbrich, C.; Gerber, A.; Hermans, K.; Lambertz, A.; Rau, U. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2013**, *21*, 1672.
- (23) Dou, L.; You, J.; Yang, J.; Chen, C.-C.; He, Y.; Murase, S.; Moriarty, T.; Emery, K.; Li, G.; Yang, Y. *Nat Photon* **2012**, *6*, 180.
- (24) You, J.; Dou, L.; Yoshimura, K.; Kato, T.; Ohya, K.; Moriarty, T.; Emery, K.; Chen, C.-C.; Gao, J.; Li, G.; Yang, Y. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1446.

- (25) Chen, C.-C.; Chang, W.-H.; Yoshimura, K.; Ohya, K.; You, J.; Gao, J.; Hong, Z.; Yang, Y. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5670.
- (26) Gilot, J.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E67.

CHAPITRE 6 : APPLICATION DE LA POLYMÉRISATION D'HÉTÉROARYLATION DIRECTE (DHAP) AUX DÉRIVÉS FURANNE ET SÉLÉNOPHÈNE DU THIÉNO[3,4-C]PYRROLE-4,6- DIONE (TPD)

6.1 Introduction

Au chapitre 4 et 5, à quelques reprises, une réaction de polymérisation par hétéroarylation directe (DHAP) a été utilisée pour effectuer la synthèse de nouveaux polymères. Or, à cette période, la recherche au sein de notre laboratoire au sujet de cette nouvelle méthode de polymérisation n'en était qu'à ses premiers balbutiements. Depuis ce temps, non seulement dans la littérature, mais aussi dans notre laboratoire, la recherche sur la DHAP a attiré beaucoup d'intérêt¹⁻⁶. Bien que les réactions plus classiques comme les réactions de couplage croisé de Stille^{7,8} et de Suzuki^{9,10} soient généralement utilisées pour la synthèse simple et efficace de copolymères alternés, la DHAP arrive tout de même à se démarquer par ses avantages indéniables.

La polymérisation de copolymères alternés par une réaction de Stille ou de Suzuki implique un couplage entre une unité halogénée et une unité comportant un dérivé stannane ou ester boronique, selon la réaction utilisée. Or, la réaction de DHAP implique un couplage entre un simple hétéroarène et un hétéroaryle halogéné. En utilisant la DHAP, deux étapes de synthèse sont évitées puisqu'une des unités n'a pas à être bromée et l'autre n'a pas à être transformée en dérivé stannane ou ester boronique. De plus, d'un point de vue industriel, l'utilisation des réactions de Stille et de Suzuki est moins intéressante dans la mesure où des coûts, la plupart du temps, élevés sont générés par la synthèse des dérivés organométalliques. Dans le cas de la Stille, les dérivés stannane sont très toxiques et à cause de la réaction, il y a un équivalent de sous-produit toxique formé. Comme mentionné préalablement, la DHAP permet de réduire les coûts de production en limitant le nombre d'étapes et, à la suite de la réaction, il n'y a pas de sous-produits toxiques qui sont formés rendant ainsi cette réaction plus attrayante pour les industriels¹¹⁻¹⁴. Par contre, il a été démontré que, lorsqu'il y a présence de plusieurs liens C-H sur une unité, il pouvait y avoir des problèmes de sélectivité lors de la réaction de DHAP^{1,3,15-17}. Pour la synthèse de petites

molécules organiques, ce manque de sélectivité n'est pas vraiment un problème. Lors de la purification, il est possible de se débarrasser des impuretés, alors que, dans le cas de la synthèse d'un polymère, ces défauts sont incorporés au sein de la chaîne principale du polymère, ne permettant aucune purification. Ces défauts au sein de la chaîne principale peuvent apporter des modifications significatives aux propriétés physiques, comme les masses molaires et la solubilité, ainsi qu'aux propriétés électro-optiques des polymères. Cependant, avec un contrôle minutieux des conditions et du temps de polymérisation, il est possible d'arriver à un polymère sans défauts apparents¹⁸. Au chapitre 4, la synthèse du polymère TTz-1 a été faite efficacement par DHAP et, suite à la caractérisation du polymère, aucun indice de réactions secondaires n'a été observé.

Les premières études au sein de notre laboratoire sur la DHAP ont portées sur des polymères à base de l'unité thiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (TPD)². À la suite de ces études, un premier polymère performant en cellule photovoltaïque à base de TPD synthétisé par DHAP a été rapporté. Un copolymère de terthiophène et de TPD (figure 100) a démontré une efficacité de conversion énergétique intéressante de l'ordre de 6 %¹⁹.

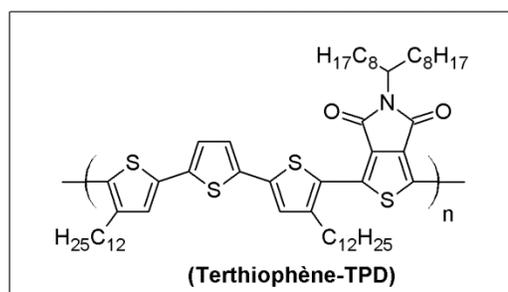


Figure 100 : Premier polymère performant en cellule photovoltaïque fait par DHAP

Ce qui rend ce polymère fait par DHAP si attrayant est le fait que la synthèse a nécessité deux étapes de moins et que des masses molaires bien supérieures ont été obtenues comparativement au même polymère synthétisé par une réaction de Stille. Considérant que les propriétés photovoltaïques sont généralement améliorées en augmentant les masses molaires, il est intéressant de constater que la DHAP permet l'obtention de masses molaires

pouvant être comparables ou même supérieures aux polymères synthétisés par une réaction de Stille.

Parallèlement, une fine optimisation des propriétés électro-optiques des polymères à base de TPD, incluant le polymère terthiophène-TPD, a aussi été effectuée au sein de notre groupe en utilisant les dérivés furannes, les furo[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (FPD), et les dérivés sélénophènes, les sélénophéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (SePD) du thiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (TPD). Il a été démontré que l'utilisation de tels dérivés apportait de minimes modifications des propriétés optiques et électrochimiques. Dans le cas des dérivés furannes, une légère augmentation de la largeur de bande interdite principalement caractérisée par une diminution de la HOMO est observée. Dans le cas des dérivés sélénophène, une minime diminution de la largeur de la bande interdite caractérisée principalement par l'augmentation de la HOMO est observée²⁰.

Dans le cadre de ce chapitre, notre attention s'est concentrée sur les polymères à base de l'unité terthiophène. Dans l'étude mentionnée précédemment²⁰, la synthèse du polymère terthiophène-FPD (figure 101) a été effectuée par DHAP, ce qui a donné, comme résultat, des masses molaires relativement faibles : aux alentours de 16 kg/mol pour la masse molaire moyenne en nombre (M_n). Cette étude n'a pas permis de réaliser la synthèse du polymère terthiophène-SePD.

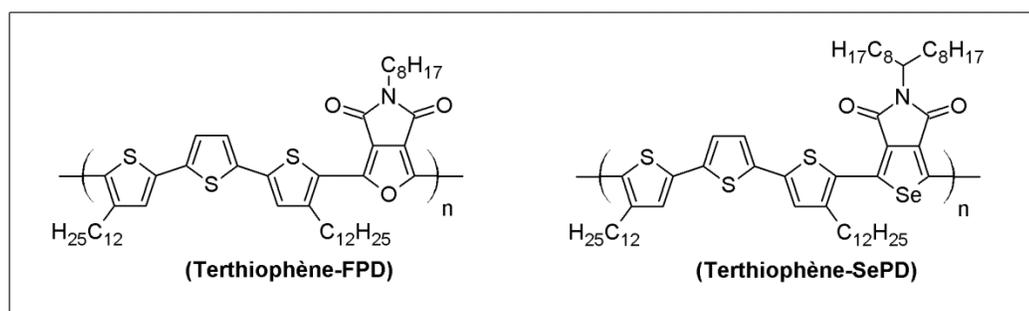


Figure 101 : Polymères d'intérêt

Bien que plusieurs polymères à base de TPD synthétisés par DHAP aient été rapportés^{4,6,21-23}, il existe bien peu d'exemples concernant la synthèse des polymères de FPD et de SePD à l'aide de cette méthode. Ainsi, l'objectif principal de ce chapitre est de déterminer si les unités FPD et SePD sont propices à la réaction de DHAP et à l'obtention de hautes masses molaires. Pour ce faire, il a été démontré qu'une optimisation minutieuse des conditions de polymérisation doit être effectuée^{5,6}. Ce chapitre présente donc la synthèse des unités FPD et SePD ainsi que le processus d'optimisation des réactions de DHAP entre le terthiophène et les unités de FPD et de SePD. De plus, puisqu'il a été rapporté qu'il pouvait y avoir des problèmes de sélectivité lors de la DHAP, une étude comparative avec les polymères synthétisés par une réaction de Stille sera aussi effectuée.

6.2 Synthèse des monomères

Pour cette étude, le terthiophène-SePD et le terthiophène-FPD, devront tous deux être synthétisés par une réaction de DHAP et une réaction de Stille afin d'effectuer la comparaison des deux méthodes. Il faut synthétiser les monomères nécessaires à ces deux réactions. Dans le cas de la DHAP, de la même façon que pour le polymère terthiophène-TPD¹⁹, le 5,5''-dibromo-4,4''-didodécyl-2,2':5',2''-terthiophène, le 5-(9-heptadécanyl)sélénophéno [3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (6.11) et le 5-(octyl)furo[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione sont utilisés. Pour les réactions de Stille, le 5,5''-bis(triméthylstannyl)-4,4''-didodécyl-2,2':5',2''-terthiophène, le 1,3-dibromo-5-(9-heptadécanyl)sélénophéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (6.12) et le 1,3-dibromo-5-(octyl)furo[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione sont utilisés. Le choix de la chaîne latérale octyle sur l'unité FPD provient d'études antérieures effectuées sur ce polymère dans notre laboratoire et ayant démontré de meilleures performances que la chaîne 9-heptadécanyle utilisée habituellement. Dans le cas de l'unité SePD, puisqu'aucun polymère terthiophène-SePD n'a été étudié, nous avons décidé de conserver la chaîne 9-heptadécanyle utilisée pour l'unité analogue de TPD¹⁹.

6.2.1 Synthèse des monomères de terthiophène

La synthèse du 5,5''-dibromo-4,4''-didodécyl-2,2':5',2''-terthiophène (4.19) a été présentée au chapitre 4 à la figure 50. La synthèse du dérivé stannylé du composé 4.19 est présentée à la figure 102.

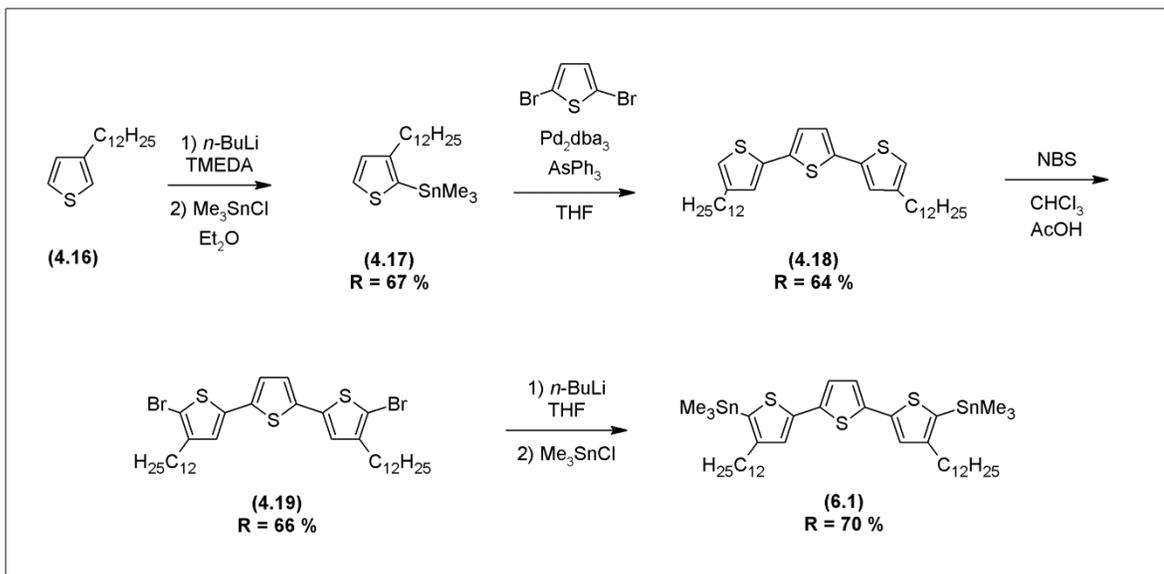


Figure 102 : Synthèse des monomères de terthiophène

En suivant une procédure générale de formation de dérivé stannylé, le composé 4.19 est traité avec du butyllithium pour effectuer l'échange halogène-lithium. L'organolithien correspondant est ensuite trappé avec le chlorure de triméthylétain pour former le 5,5''-bis(triméthylstannyl)-4,4''-didodécyl-2,2':5',2''-terthiophène (6.1). Le composé 6.1, de la même façon que plusieurs composés stannylés, n'est pas stable. La purification doit donc se faire dans les conditions les plus douces possible en utilisant une colonne chromatographique d'alumine traitée à la triéthylamine.

Dans le cas du terthiophène, le composé 4.19 est utilisé pour les réactions de DHAP, alors que le composé 6.1 est utilisé pour les réactions de Stille.

6.2.2 Synthèse des monomères de SePD

La synthèse des dérivés dihydrogènes ou dibromés du sélénophéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (SePD) s'effectue en six ou sept étapes selon le dérivé désiré à partir du sélénophène tandis que la synthèse de la chaîne latérale s'effectue en deux étapes. Les routes synthétiques sont illustrées à la figure 103.

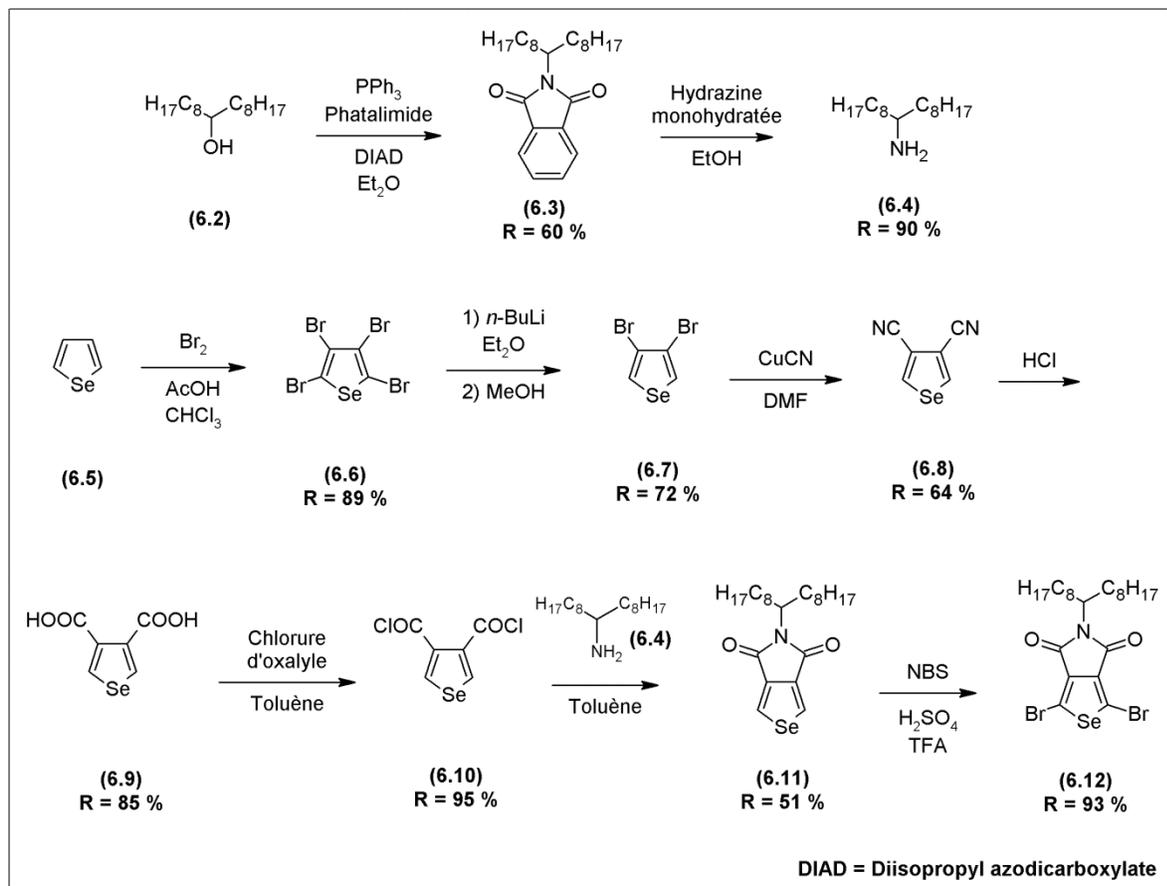


Figure 103 : Synthèse des monomères de SePD

Tout d'abord, pour la formation du composé 6.11, il faut préparer la chaîne latérale aminée non commerciale. La synthèse de cette chaîne latérale s'effectue selon une procédure déjà établie dans la littérature²⁴. Le composé 6.2 est traité avec de la triphénylphosphine et du phthalimide en présence de DIAD dans l'éther pour former le composé 6.3 avec un rendement de 60 %. Ce composé est ensuite traité avec de l'hydrazine monohydratée pour obtenir l'heptadécane-9-amine (6.4) avec un rendement de 90 %.

De plus, une fois la chaîne latérale préparée, la synthèse s'amorce avec la bromation du sélénophène (6.5) à l'aide du brome moléculaire pour obtenir le 2,3,4,5-tetrabromosélénophène (6.6) avec un rendement de 89 %. Cette réaction est suivie par un échange halogène-lithium sélectif aux positions 2 et 5 du composé 6.6 à l'aide du butyllithium pour obtenir l'organolithien correspondant. Cet organolithien est ensuite piégé avec du méthanol pour obtenir le 3,4-dibromosélénophène (6.7). Ces deux premières synthèses sont des adaptations de procédures déjà rapportées dans la littérature²⁵. Par la suite, le composé 6.7 est traité avec du cyanure de cuivre (I) selon une procédure connue de la littérature pour obtenir le 3,4-dicyanosélénophène (6.8)²⁶, puis ce composé est traité à l'acide chlorhydrique pour fournir l'acide 3,4-sélénophène dicarboxylique (6.9). Le composé 6.9, en solution dans le toluène, est traité au chlorure d'oxalyle pour former le composé 6.10 qui est récolté et utilisé sans aucune purification à la suite de l'évaporation du toluène. Ce composé 6.10 entre en réaction avec la chaîne latérale aminée 6.4 préalablement synthétisée pour former le 5-(9-heptadécanyl)sélénophéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (6.11). Enfin, pour obtenir le dérivé dibromé, il suffit de faire réagir le composé 6.11 avec du *N*-bromosuccinimide en présence d'acide sulfurique et d'acide trifluoroacétique pour obtenir le 1,3-dibromo-5-(9-heptadécanyl)sélénophéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (6.12). Les composé 6.11 et 6.12 sont obtenus en suivant une procédure connue de la littérature²⁷.

6.2.3 Synthèse des monomères de FPD

Dans le cas du FPD, pour l'obtention du 5-octylfuro[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (6.15) et du 1,3-dibromo-5-octylfuro[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione, il faut utiliser deux chemins synthétiques différents. En effet, contrairement au SePD, il n'est pas possible d'obtenir le FPD dibromé à partir du 5-octylfuro[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione. Ainsi, une voie synthétique où les bromes sont insérés avant la fermeture de FPD a été utilisée.

Dans le cas du 5-octylfuro[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (6.15), l'unité essentielle à la polymérisation par DHAP, la synthèse s'effectue en trois étapes à partir du diéthyl-3,4-furan dicarboxylate (6.13) commercial. Le chemin synthétique est illustré à la figure 104.

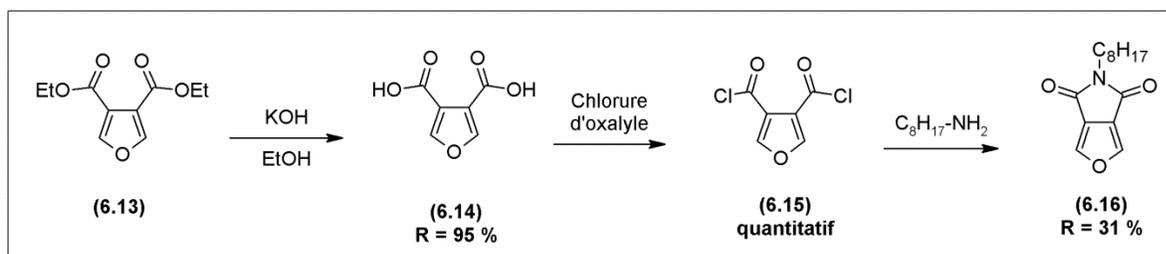


Figure 104 : Synthèse du FPD non bromé

D'abord, la synthèse s'amorce avec la saponification du composé 6.13 à l'aide de l'hydroxyde de potassium pour obtenir l'acide 3,4-furane dicarboxylique (6.14) avec un rendement pratiquement quantitatif. La saponification est effectuée selon une procédure déjà rapportée dans la littérature²⁸. Ensuite, selon une procédure connue, le composé 6.14 est traité au chlorure d'oxalyle pour obtenir le dichlorure d'acide (6.15) avec un rendement quantitatif²⁹. Pour finir, une réaction à l'état fondu entre le composé 6.15 et le 1-octylamine est utilisée pour former le 5-octylfuro[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (6.16) avec un faible rendement de 31 %. Cette réaction a été réalisée dans les mêmes conditions rapportées pour l'unité analogue de TPD³⁰. Donc, la synthèse du 5-octylfuro[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (6.16) s'effectue en trois étapes avec un rendement global d'environ 29 %.

Comme il a été mentionné précédemment, la bromation du composé 6.16 pour obtenir directement le 1,3-dibromo-5-octylfuro[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione s'est avérée infructueuse. Or, plusieurs agents bromants tels que le brome moléculaire, le *N*-bromosuccinimide (NBS) et le dibromoisocyanurique acide (DBI) ont été essayés avec différentes combinaisons de solvants, mais sans succès. Une voie synthétique, illustrée à la figure 105 comportant six étapes au départ du furane, a été utilisée.

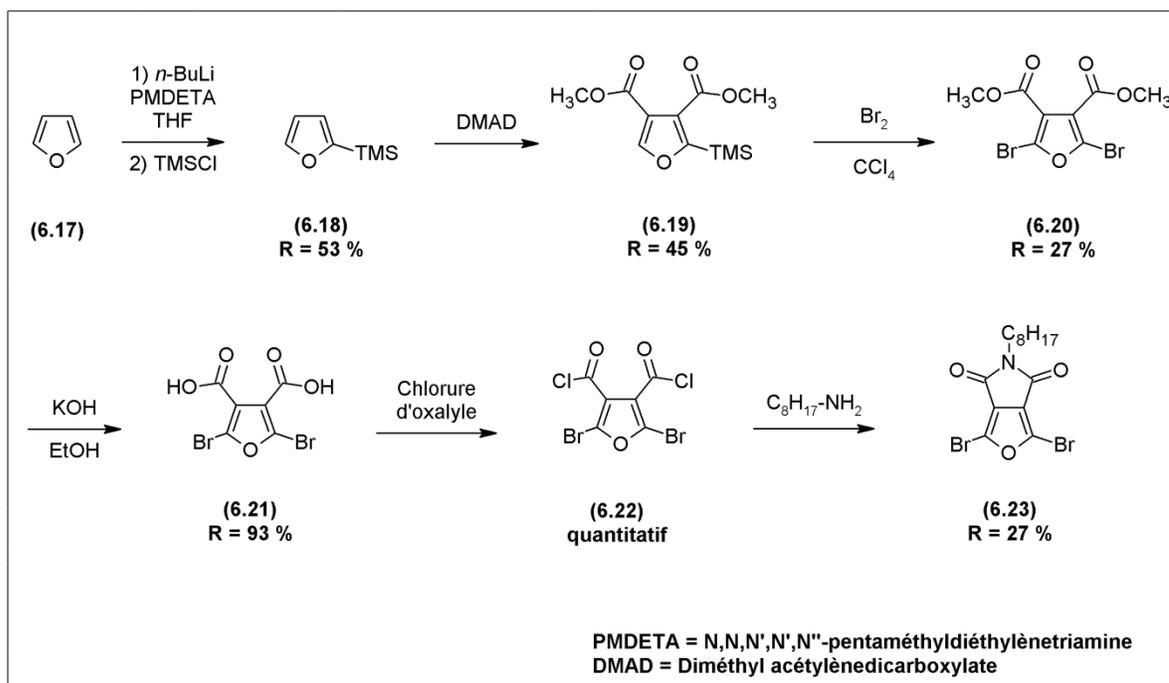


Figure 105 : Synthèse des monomères de FPD

La synthèse débute avec un échange halogène-lithium entre le furane et un équivalent de butyllithium pour former l'organolithien correspondant qui est subséquentement piégé avec le chlorure de triméthylsilyle, selon un protocole rapporté par E. Masson et M. Schlosser³¹, pour obtenir le composé 6.18. Ensuite, suivant un protocole déjà établi³², une réaction de Diels-Alder est effectuée entre le composé 6.18 et le diméthyl acétylène-dicarboxylate (DMAD) pour obtenir le composé 6.19. Après cela, toujours selon une procédure tirée de la littérature³³, le composé 6.19 est dibromé à l'aide du brome moléculaire pour obtenir le composé 6.20 avec un faible rendement de 27 %. Le faible rendement de cette réaction provient principalement du fait que le monobromé et le dibromé sont impossibles à séparer par colonne et que la purification du composé dibromé peut nécessiter plusieurs recristallisations. Par la suite, la même procédure expérimentale que dans le cas du 5-octylfuro[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (6.15) est utilisée. Le composé 6.20 est saponifié avec l'hydroxyde de potassium pour obtenir le composé 6.21 qui doit réagir avec le chlorure d'oxalyle pour former le composé 6.22. Ce composé est mélangé à l'état fondu avec le 1-octylamine pour finalement obtenir le 1,3-dibromo-5-octylfuro[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (6.23). Finalement, la synthèse complète du 1,3-dibromo-5-octylfuro[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (6.23) nécessite six étapes ayant un rendement global d'environ 2 %.

Le cas des monomères du FPD est un excellent exemple démontrant l'utilité de la DHAP. Pour l'unité nécessaire à la DHAP, la synthèse ne nécessite que trois étapes très simples à partir d'un produit de départ commercial disponible à coût raisonnable avec un rendement global d'environ 29 %, alors que, pour l'unité nécessaire à la Stille, la synthèse se fait en six étapes avec un très faible rendement global de 2 %. Dans le domaine académique, la synthèse écourtée est intéressante, mais l'impact majeur est dans le domaine industriel où chaque étape supplémentaire correspond à des coûts faramineux apportant ainsi des limitations concernant le nombre d'étapes acceptables pour l'industrie. Or, un polymère qui pourrait être synthétisé à l'aide d'un monomère fait en trois étapes par DHAP comparativement à six étapes par Stille devient beaucoup plus intéressant.

6.3 Optimisation des conditions de DHAP

Comme il a été précédemment mentionné, la réaction de DHAP pour la formation d'un copolymère alterné implique la présence d'une unité dibromée et d'une unité ayant deux liens C-H. De plus, cette réaction nécessite la présence d'un catalyseur de palladium, d'un ligand neutre, d'un additif, d'une base et, évidemment, d'un solvant de réaction. Les ligands neutres utilisés sont généralement des dérivés de la triphénylphosphine ou d'un trialkylphosphine, l'additif est un acide carboxylique et la base est dans la majorité des cas du carbonate de potassium ou de césium. Pour mieux comprendre le rôle de chacun des constituants, il est utile d'étudier le cycle catalytique présumé pour cette réaction. Puisque l'utilisation de cette réaction est plutôt récente, le cycle catalytique n'a toujours pas été déterminé avec certitude. Au sein de la littérature, plusieurs cycles catalytiques ont été proposés pour tenter d'expliquer la réaction, mais aucun d'entre eux n'a été confirmé jusqu'à ce jour. Le cycle catalytique présenté à la figure 106 est un hybride fait à partir des cycles catalytiques proposés dans la littérature^{34,35}.

Premièrement, lors de la réaction, il y aurait l'addition oxydante de l'unité dibromée sur le catalyseur de palladium. Deuxièmement, l'additif, l'acide carboxylique, serait déprotoné par la base pour ensuite effectuer un échange de ligand avec le brome. Troisièmement, le

moment clé de la réaction est l'étape de clivage du lien C-H s'effectuant à partir de l'état de transition entre crochets.

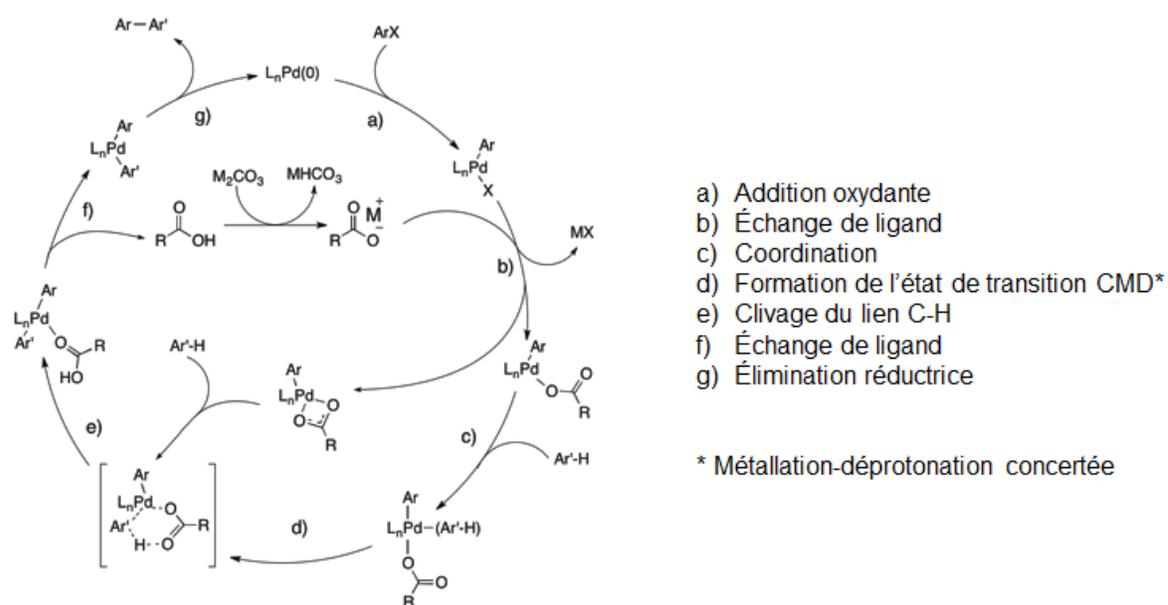


Figure 106 : Cycle catalytique proposé pour la DHAP

En fonction des hypothèses apportées dans la littérature, deux chemins sont possibles pour arriver à cet état de transition. En fait, la forme sous laquelle se trouve le complexe de palladium lors de la coordination du lien C-H est la différence entre les deux chemins. Conséquemment, à partir de l'état de transition CMD, il y aurait un clivage du lien C-H menant éventuellement au relargage de l'additif par un échange de ligand qui sera suivi par l'élimination réductrice pour former le lien C-C.

Du côté des composantes de la réaction, on retrouve le catalyseur de palladium et un ligand neutre, un dérivé de triphénylphosphine ou de trialkylphosphine. En fonction du catalyseur ou du ligand utilisé, il peut y avoir une modulation sur le plan de la réactivité ou de la stabilité de certains états de transition de la réaction menant à différentes réactivités globales de la réaction. L'additif, pour sa part, est également une composante très importante de la réaction. Lorsque l'on observe le cycle catalytique, on remarque qu'une fois déprotoné par la base, l'additif est lié au complexe de palladium et se retrouve dans plusieurs états de transition, dont l'état clé de la réaction. L'additif est aussi appelé le

transporteur de protons puisqu'il récolte le proton qui est clivé du lien C-H et parce qu'il permet de le transporter jusqu'à la base insoluble en milieu organique pour régénérer le carboxylate. La base, quant à elle, permet de déprotoner l'additif et de trapper les ions de bromure lors de l'échange de ligand pour empêcher l'éventuelle formation d'acide bromhydrique. Enfin, le solvant peut pareillement jouer un rôle en ce qui concerne la réactivité, permettre la solubilisation d'oligomères de plus en plus gros pour faciliter la réaction en solution et au niveau des interactions possibles avec le complexe de palladium qui viennent modifier la réactivité ou la stabilité de certains états de transition.

Ainsi, pour optimiser les réactions de DHAP, il est nécessaire d'étudier ces différents paramètres pour être sûr d'obtenir la combinaison la plus efficace.

6.3.1 Optimisation du système Terthiophène-SePD

Dans le but d'optimiser la réaction de synthèse du polymère terthiophène-SePD par DHAP, nous nous sommes concentrés sur quatre paramètres de la réaction. Différents catalyseurs de palladium, le ratio entre l'additif et la base, le solvant de réaction et la concentration des monomères dans le solvant, sont tous des paramètres ayant été étudiés. Le ligand neutre utilisé est la tris(*o*-méthoxyphényl)phosphine, l'additif utilisé est l'acide pivalique et la base utilisée est le carbonate de césium. Dans les trois cas, de nombreuses études dans la littérature ainsi que notre propre expérience au laboratoire ont démontrées que ce ligand, cet additif et cette base sont les meilleurs choix possible. La figure 107 représente le schéma général de la réaction.

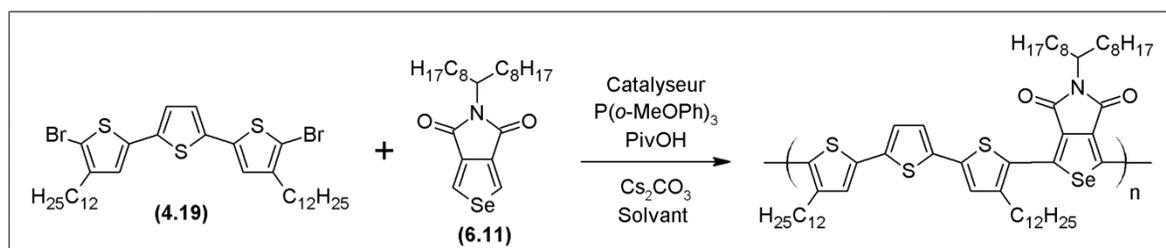


Figure 107 : Synthèse par DHAP du polymère Terthiophène-SePD

Le premier paramètre que nous avons étudié est l'utilisation de différents catalyseurs de palladium. Pour ce faire, nous avons utilisé des conditions dites classiques que nous utilisons déjà dans le laboratoire pour d'autres systèmes de DHAP. Un ratio équimolaire des monomères 4.19 et 6.11, 5% de catalyseur, 10% de tris(*o*-méthoxyphényl)phosphine, 0,3 équivalent d'acide pivalique et 2,3 équivalents de carbonate de césium ont été utilisés en solution dans le toluène à 120°C durant 24 heures. Comme il a été expliqué précédemment, l'acide pivalique sert de transporteur de protons et permet aussi d'activer le système de catalyse. Une quantité d'acide pivalique sous-stœchiométrique de 0,3 équivalent est utilisée étant donné que des études antérieures ont démontré que l'utilisation d'une trop grande quantité d'additif pouvait mener à la déhalogénéation de l'unité dibromé³⁴. Puisque 0,3 équivalent d'acide pivalique est utilisé dans la réaction, il faut 0,3 équivalent de carbonate de césium pour former le carboxylate et deux autres équivalents de carbonate de césium pour emprisonner les ions de bromure lors de l'échange de ligand. C'est pourquoi un ratio 0,3/2,3 d'additif et de base est utilisé lors de la réaction. Le schéma réactionnel est présenté à la figure 108 et, au tableau 26, sont présentés les résultats obtenus pour l'optimisation du catalyseur dans ces conditions.

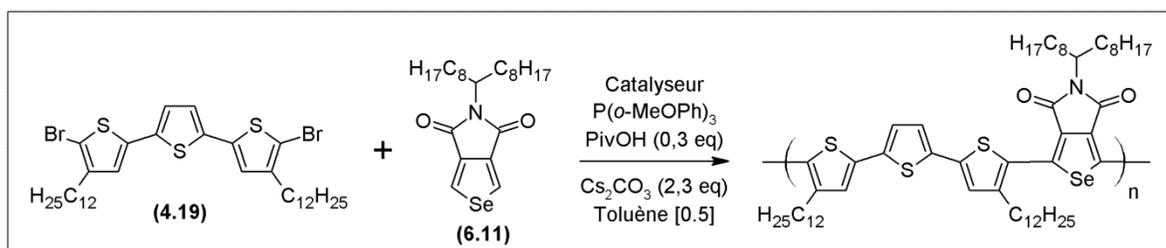


Figure 108 : Schéma réactionnel de l'optimisation des catalyseurs

Tableau 26 : Optimisation du catalyseur avec 0,3 équivalent d'additif

| Entrée | Cat. | R-COOH (eq) | Base (eq) | Solvant | M _n (kg/mol) | M _p (kg/mol) | I _p | R (%) |
|--------|---------------------------------------|-------------|-----------|---------|-------------------------|-------------------------|----------------|-------|
| 1 | Pd ₂ dba ₃ | 0,3 | 2,3 | Toluène | - | - | - | - |
| 2 | Pd(Herrmann) | 0,3 | 2,3 | Toluène | - | - | - | - |
| 3 | PdCl ₂ (MeCN) ₂ | 0,3 | 2,3 | Toluène | 15 | 21 | 1,4 | 32 |
| 4 | Pd(AcO) ₂ | 0,3 | 2,3 | Toluène | 8 | 10 | 1,3 | 34* |

Lors de cette première étude, seulement des masses molaires faibles et de bas rendements de réaction correspondant à la fraction de polymère soluble dans le chloroforme ont été obtenus. À l'entrée 1, lorsque le Pd_2dba_3 est utilisé comme catalyseur, on remarque que la réaction a bien lieu puisqu'une coloration rouge du mélange réactionnel est observée. Par contre, après la précipitation, la filtration et les lavages au sohxlet, une quantité minimale de matériel, insuffisante pour effectuer l'analyse par chromatographie d'exclusion stérique, est obtenue. Dans le cas du catalyseur de Herrmann (entrée 2), aucune réaction n'est observée, à en juger par la coloration brune du mélange réactionnel. Cette coloration brune signifie généralement la mort du système catalytique et de la réaction. Lorsque le $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ est utilisé comme catalyseur, une masse molaire moyenne en nombre de 15 kg/mol et un indice de polydispersité de 1,4 sont obtenus. Dans ce cas, un rendement de fraction soluble dans le chloroforme de 32 % est remarqué, alors qu'aucune fraction insoluble n'a été récoltée. Dans le cas du $\text{Pd}(\text{AcO})_2$, le polymère est entièrement soluble dans l'hexane menant à une masse molaire moyenne en nombre de 8 kg/mol, un indice de polydispersité de 1,3 et un rendement de réaction, dans ce cas, représentant le rendement de fraction soluble dans l'hexanes, de 34 %.

Au final, cette première étude démontre bien que la réaction de DHAP semble fonctionner pour le système terthiophène-SePD. Par contre, dans les conditions utilisées, seulement de faibles masses molaires et de faibles rendements ont pu être obtenus. Il est donc nécessaire de pousser plus profondément le processus d'optimisation.

Durant ces travaux, un autre groupe de la communauté scientifique a démontré que l'utilisation d'une plus grande quantité d'additif menait à une meilleure réactivité et à de meilleures masses molaires⁵. Bien qu'une autre étude citée précédemment avançait une possible déhalogénéation des monomères³⁴, l'utilisation jusqu'à un équivalent d'additif de l'étude d'Ozawa semble démontrer qu'à ces quantités, ce phénomène n'est pas un problème. Par conséquent, nous avons lancé les réactions de DHAP avec les trois catalyseurs qui avaient fonctionné en utilisant cette fois un équivalent d'acide pivalique. Puisque la quantité de cet acide est augmentée, il faut compenser la quantité de base utilisée : on utilise donc trois équivalents de base. Le schéma réactionnel des réactions est

présenté à la figure 109 alors que les résultats des polymérisations sont présentés au tableau 27.

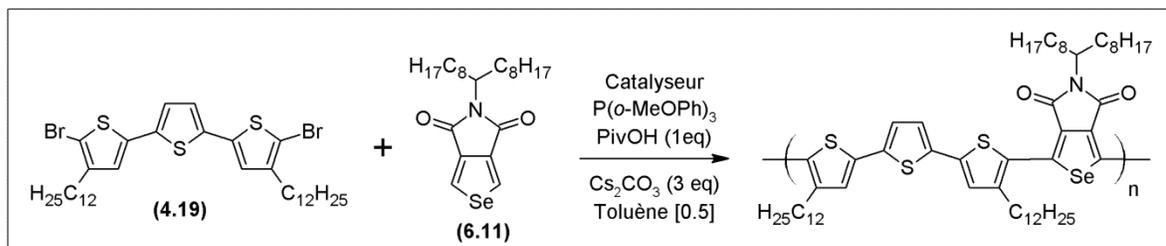


Figure 109 : Schéma réactionnel de l'optimisation des catalyseurs avec un équivalent d'additif

Tableau 27 : Optimisation du catalyseur avec 1 équivalent d'additif

| Entrée | Cat. | R-COOH (eq) | Base (eq) | Solvant | M _n (kg/mol) | M _p (kg/mol) | I _p | R (%) |
|--------|---------------------------------------|-------------|-----------|---------|-------------------------|-------------------------|----------------|---------|
| 5 | Pd ₂ dba ₃ | 1 | 3 | Toluène | 16 | 22 | 1,4 | 44 |
| 6 | PdCl ₂ (MeCN) ₂ | 1 | 3 | Toluène | 32 (cl) 40 (od) | 98 117 | 3,1 2,9 | 29 - |
| 7 | Pd(AcO) ₂ | 1 | 3 | Toluène | 37 | 106 | 2,9 | - |

À la suite de cette nouvelle étude, on constate que l'augmentation de la quantité d'additif de 0,3 à 1 équivalent a eu un impact majeur sur la réaction. Dans les trois cas, une augmentation significative des masses molaires a été observée. À l'entrée 5, lorsque le Pd₂dba₃ est utilisé en combinaison avec un équivalent d'acide pivalique, une masse molaire moyenne en nombre de 16 kg/mol, un indice de polymolécularité de 1,4 ainsi qu'un rendement de fraction soluble dans le chloroforme de 44% sont observés. Rappelons qu'à l'entrée 1, pratiquement aucune fraction chloroforme n'avait été récoltée. Dans le cas des entrées 6 et 7, l'augmentation de la quantité d'additif a permis d'obtenir des masses molaires moyennes en nombre allant jusqu'à 40 kg/mol à l'entrée 6 correspondant à une fraction soluble dans l'ODCB. Bien que les masses molaires soient intéressantes, les rendements des fractions récoltées sont très faibles. Contrairement aux entrées 3 et 4 qui montrent un matériel qui est totalement soluble dans les solvants qui sont utilisés pour les lavages au sohxlet, les entrées 6 et 7 montrent la formation d'un polymère dont la grande majorité de la masse se retrouve totalement insoluble dans les solvants organiques.

L'obtention d'une grande fraction insoluble peut signifier plusieurs choses. Ces conditions peuvent avoir formé de très hautes masses molaires n'étant pas solubles dans les solvants organiques, mais elles peuvent également avoir mené à l'obtention d'un polymère réticulé puisqu'il y a la présence de liens C-H concurrents qui sont potentiellement réactifs.

En revanche, un moyen assez simple de contrôler la réaction est de modifier la concentration des monomères dans le solvant de départ. La concentration initiale des monomères dans le solvant de 0,5M est très élevée pour une réaction de polymérisation. En diluant ces réactions, il est possible de ralentir la synthèse et de permettre à un polymère formé de rester plus longtemps en solution. Cela peut probablement éviter la formation de réticulation au sein de la chaîne polymère. Nous avons donc poursuivi l'optimisation du système terthiophène-SePD en utilisant les conditions des entrées 6 et 7, en diminuant la concentration des monomères dans le solvant. La figure 110 illustre le schéma réactionnel général de ces réactions alors que le tableau 28 présente les résultats obtenus lors de ces réactions.

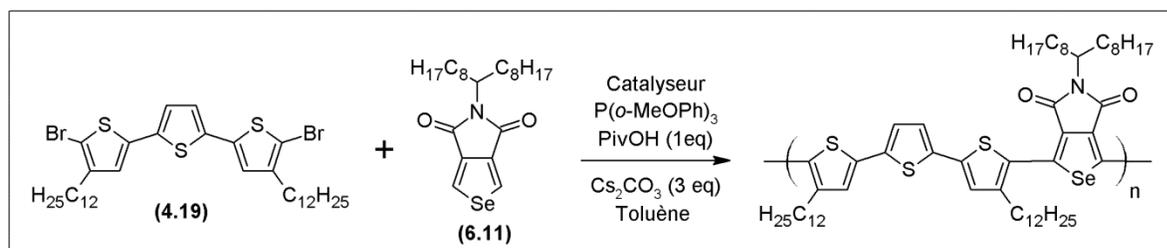


Figure 110 : Schéma réactionnel de l'optimisation de la concentration des monomères

Aux entrées 8 et 9, on constate que de hautes masses molaires moyennes en nombre sont obtenues avec de bons rendements de fraction soluble dans le chloroforme lorsque la réaction est diluée à 0,1M. Par contre, des indices de polymolécularité allant jusqu'à 6,0 ont été observés. La dilution de la réaction semble avoir permis l'obtention de chaînes plus longues, mais l'obtention d'une solution très visqueuse semble avoir limité la réaction entre les différents bouts de chaînes causant ainsi l'obtention d'indices de polydispersité élevés. Par la suite, en diluant encore plus la réaction à 0,05M (entrée 10 et 11), des polymères entièrement solubles dans le chloroforme ont été obtenus démontrant des masses molaires moyennes en nombre allant jusqu'à 49 kg/mol, des indices de polymolécularité aux alentours de 2,0 et d'excellents rendements allant jusqu'à 94 %. Dans ces cas, la dilution à 0,05M semble avoir joué deux rôles principaux. Dans le premier, la dilution a permis de bien conserver le système réactionnel tout au long de la réaction en permettant la solubilisation efficace des longues chaînes polymères formées. Dans le deuxième cas, elle a probablement permis de contrôler le degré de polymérisation empêchant ainsi l'obtention de chaînes polymères insolubles.

Tableau 28 : Optimisation de la concentration des monomères dans le solvant de réaction

| Entrée | Cat. | R-COOH (eq) | Base (eq) | [] Toluène | M _n (kg/mol) | M _p (kg/mol) | I _p | R (%) |
|--------|--|----------------|--------------|-------------|----------------------------|----------------------------|----------------|----------|
| 6 | PdCl ₂ (MeCN) ₂ | 1 | 3 | 0,5 | 32 (cl) | 98 | 3,1 | 29 |
| 7 | Pd(AcO) ₂ | 1 | 3 | 0,5 | 37 | 106 | 2,9 | - |
| 8 | PdCl ₂ (MeCN) ₂ | 1 | 3 | 0,1 | 98 | 590 | 6,0 | 83 |
| 9 | Pd(AcO) ₂ | 1 | 3 | 0,1 | 86 | 491 | 5,7 | 93 |
| 10 | PdCl ₂ (MeCN) ₂ | 1 | 3 | 0,05 | 42 | 88 | 2,1 | 86 |
| 11 | Pd(AcO) ₂ | 1 | 3 | 0,05 | 49 | 110 | 2,2 | 94 |
| 12 | PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ | 1 | 3 | 0,05 | 31 | 55 | 1,8 | 82 |
| 13 | PdCl ₂ (P(<i>o</i> -MeOPh) ₃) ₂ | 1 | 3 | 0,05 | 30 | 53 | 1,8 | 87 |

Parallèlement, à ces études, d'autres catalyseurs se sont avérés efficaces dans la synthèse de différents polymères par DHAP. À l'entrée 12 et 13, deux nouveaux catalyseurs ont été essayés dans les conditions optimales mises au point. Des masses molaires inférieures ont

été obtenues tout en ayant tout de même de bons rendements de réaction allant jusqu'à 87 %.

Dans toutes les manipulations qui ont été effectuées en laboratoire, le toluène a été utilisé comme solvant de réaction dans toutes les réactions qui ont été faites en DHAP. La dernière étape du processus d'optimisation consiste donc à essayer d'autres solvants généralement utilisés en DHAP dans les conditions optimales de l'entrée 11. La figure 111 illustre le schéma réactionnel général de ces réactions alors que le tableau 29 présente les résultats obtenus lors de ces réactions.

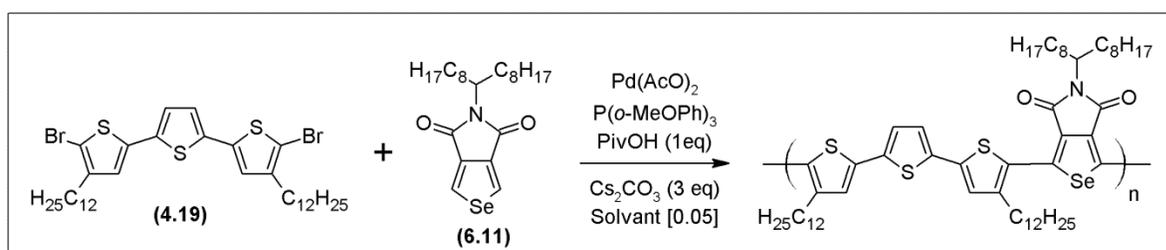


Figure 111 : Optimisation du solvant de réaction

Tableau 29 : Résultats de l'optimisation du solvant de réaction

| Entrée | Cat. | Solvant (eq) | [] Solvant | M _n (kg/mol) | M _w (kg/mol) | I _p | R (%) |
|--------|----------------------|--------------------|-------------|-------------------------|-------------------------|----------------|-------|
| 11 | Pd(AcO) ₂ | Toluène | 0,05 | 49 | 110 | 2,2 | 94 |
| 14 | Pd(AcO) ₂ | Toluène DMF 10% | 0,05 | - | - | - | - |
| 15 | Pd(AcO) ₂ | THF | 0,05 | - | - | - | - |
| 16 | Pd(AcO) ₂ | DMAc | 0,05 | - | - | - | - |
| 17 | Pd(AcO) ₂ | NMP | 0,05 | - | - | - | - |

Dans le cas du polymère terthiophène-SePD, l'utilisation de plusieurs solvants dans les conditions optimales trouvées avec le toluène n'a mené à l'obtention d'aucun polymère. À chaque fois, une coloration brune du système réactionnel a été observée signifiant probablement la mort du système catalytique. Cela signifie peut-être que ces solvants ont une certaine influence sur la stabilité de certains états de transition pouvant provoquer l'échec de la réaction.

En somme, nous avons pu constater que l'unité SePD répond bien à des réactions de DHAP. De plus, après une série d'optimisation, nous avons pu obtenir d'excellentes masses molaires et ainsi déterminer les conditions optimales pour la synthèse de ce polymère correspondant à l'entrée 11 de l'optimisation. (Figure 112)

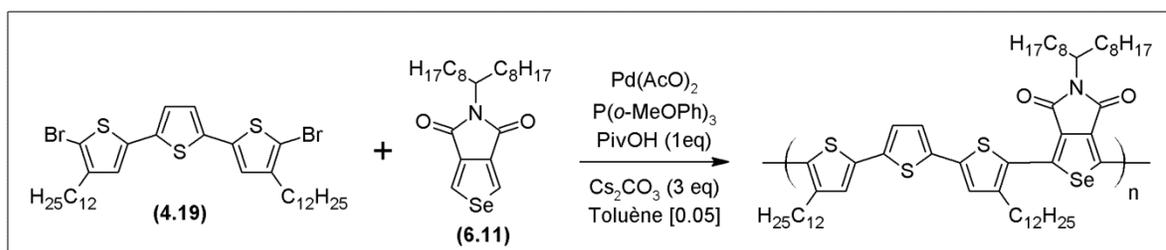


Figure 112 : Conditions optimales pour la synthèse du polymère par DHAP

Il a été discuté précédemment que le principal reproche formulé au sujet de la DHAP est son manque probable de sélectivité dans le cas où d'autres liens C-H réactifs sont présents dans le système. Il se trouve que, dans le système terthiophène-SePD actuellement à l'étude, il y a présence de liens C-H sur l'unité terthiophène où il ne doit pas y avoir de réaction. Pour s'assurer de la sélectivité de la réaction de DHAP, le moyen généralement utilisé dans le domaine est de comparer les différentes propriétés ainsi que les RMN ¹H du polymère obtenu par DHAP et du polymère obtenu par méthode classique de Stille ou de Suzuki et ce, même s'il a été démontré que ces méthodes de polymérisation menaient à la formation de défauts au sein de la chaîne principale du polymère³⁶. Vu qu'il n'existe pas de façon précise d'identifier des défauts dans une chaîne polymère, les méthodes classiques de polymérisation comme la réaction de Stille et de Suzuki, très répandues pour la synthèse de polymères servant dans des cellules photovoltaïques, sont utilisées comme comparatif pour juger de la « pureté » des polymères fait par DHAP.

Afin de pouvoir comparer notre meilleur polymère obtenu après l'optimisation, le polymère terthiophène-SePD a aussi été préparé par une réaction de Stille. Le schéma réactionnel de la synthèse est présenté à la figure 113 et les masses molaires obtenues sont présentées au tableau 30.

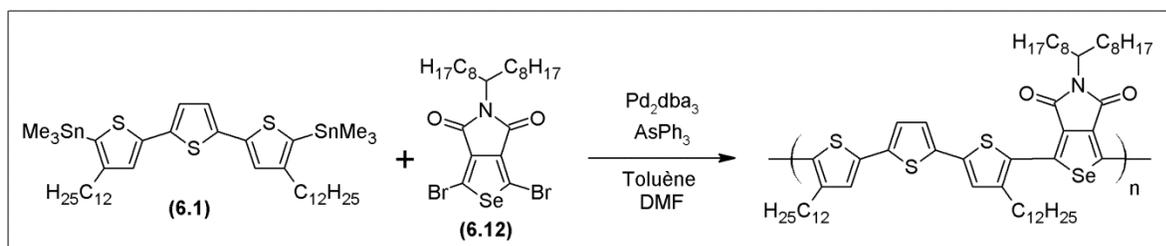


Figure 113 : Polymère Terthiophène-SePD synthétisé par une réaction de Stille

Tableau 30 : Comparaison des polymérisations par DHAP et Stille

| | M _n (kg/mol) | M _p (kg/mol) | I _p | R (%) |
|--------|----------------------------|----------------------------|----------------|----------|
| Stille | 13 | 16 | 1,2 | 27 |
| DHAP | 49 | 110 | 2,2 | 94 |

À la suite de cette analyse, on constate que dans le cas de la polymérisation de Stille, des masses molaires et un rendement de réaction beaucoup plus faible sont obtenus. La difficulté de synthèse et de purification du monomère 6.1 pourrait entraîner une stœchiométrie imparfaite menant ainsi à l'obtention des plus faibles masses. Toutefois, les masses molaires ne donnent pas vraiment d'informations sur la sélectivité de la réaction de DHAP. Pour ce faire, la caractérisation optique, la diffraction des rayons X de poudre ainsi que l'acquisition des spectres RMN du proton ont été effectuées.

La figure 114 présente les spectres UV-visible à l'état solide et les diffractogrammes de poudre des polymères synthétisés par DHAP et par Stille. La figure 115, quant à elle, présente les spectres RMN ¹H comparatifs.

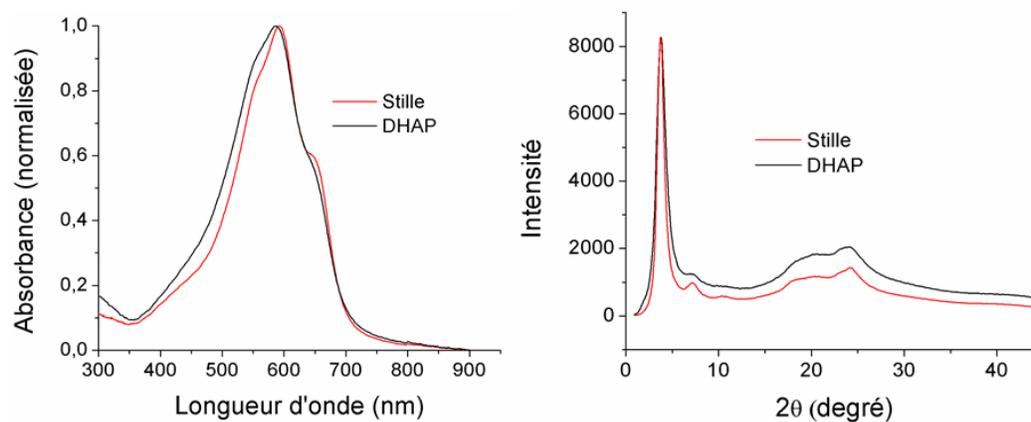


Figure 114 : Spectre UV-visible à l'état solide et diffractogramme de poudre comparatif

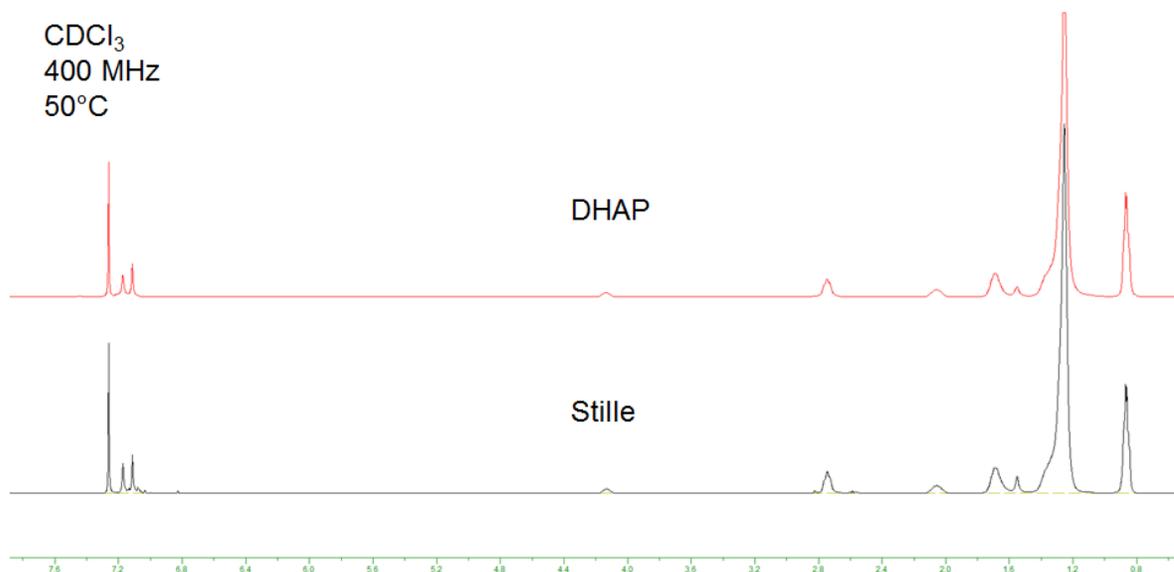


Figure 115 : Spectres RMN du proton comparatifs des polymères de SePD (Tableau 30)

Si l'on compare les spectres UV-visible à l'état solide des polymères synthétisés soit par une réaction de DHAP, soit de Stille, on constate que deux profils d'absorption très similaires sont obtenus. Dans les deux cas, la même valeur de largeur de bande interdite est déduite des courbes d'absorption. La présence de réticulation aurait fort probablement comme effet d'augmenter la largeur de la bande interdite alors que, en se fiant aux largeurs de bande interdite obtenues, une telle réticulation ne semble pas être présente. De plus, dans le cas du polymère fait par DHAP, on observe que la largeur du profil d'absorption est plus élevée. Cet écart peut provenir d'une différence de morphologie du film fabriqué pour l'analyse ou le profil d'absorption peut aussi être influencé par la grande différence des masses molaires des polymères. Toutefois, une petite différence est observée au niveau des maxima d'absorption où une variation de quelques nanomètres est observée. Puisque la largeur de bande interdite semble concorder entre les deux polymères, cette variation est difficilement explicable. Elle pourrait être expliquée par la présence d'une faible quantité de défauts.

Toujours à la figure 115, on constate que les diffractogrammes de poudre des deux polymères possèdent sensiblement les mêmes pics. Selon ces diffractogrammes, il n'est pas

possible d'affirmer qu'il y aurait présence de défauts en quantité suffisante pour influencer la réponse du polymère en rayon X de poudre.

La RMN du proton est de loin la méthode de caractérisation par excellence pour tenter de comparer des polymères faits par deux méthodes de polymérisation différentes. En effet, les traces de réticulation ou de défauts devraient être visibles sur les spectres RMN. Or, dans les deux spectres RMN du proton présentés à la figure 115, les mêmes signaux sont obtenus par les deux polymères. Dans le cas du polymère préparé par Stille, plusieurs signaux de faibles intensités peuvent être observés dans la région des protons aromatiques. Ces signaux sont probablement causés par les bouts de chaîne plus nombreux étant donné que les masses molaires obtenues par la réaction de Stille sont plus faibles. Encore une fois, il n'est pas possible de confirmer la présence de défauts au sein du polymère fait par DHAP.

Au final, le travail de cette section a pu démontrer que l'unité SePD répond bien aux conditions de DHAP et que de hautes masses molaires peuvent être obtenues par suite d'une optimisation minutieuse des conditions de réaction. De plus, après comparaison avec le polymère synthétisé par une réaction de Stille, il est possible d'affirmer qu'il ne semble pas y avoir de problème de sélectivité pour la réaction de DHAP pour ce polymère.

6.3.2 Optimisation du système terthiophène-FPD

Pour l'optimisation de la synthèse du polymère terthiophène-FPD, nous nous sommes tout d'abord basés sur les leçons que nous avons tirées de l'optimisation du système terthiophène-SePD tout en tenant compte des conditions qui avaient déjà été utilisées dans la littérature pour la synthèse de ce polymère²⁰. Nous avons décidé de commencer l'optimisation en utilisant un équivalent d'acide pivalique et trois équivalents de base dans la mesure où d'énormes améliorations avaient été obtenues en utilisant ces conditions avec le SePD. Puisque la synthèse que notre groupe avait rapporté s'effectuait dans le toluène, nous avons donc débuté l'optimisation en utilisant ce solvant. Tout comme dans le cas du système avec le SePD, le ligand neutre utilisé est toujours la tri(*o*-méthoxyphényl)phosphine, l'additif est l'acide pivalique et la base est le carbonate de

césium. L'optimisation débute avec l'utilisation de différents catalyseurs dans les conditions illustrée à la figure 116 et les résultats des polymérisations sont présentés au tableau 31.

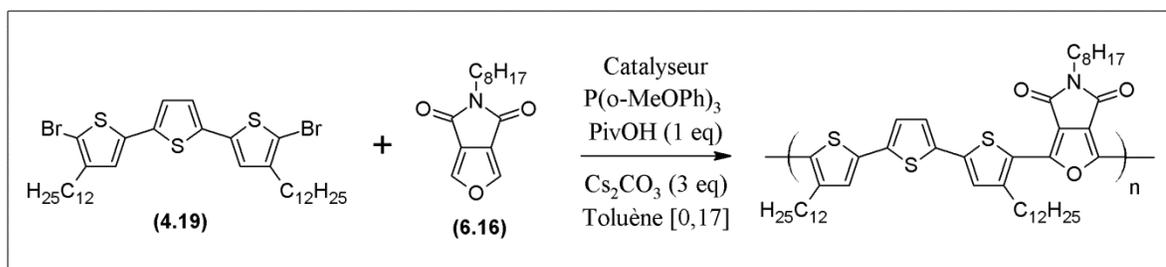


Figure 116 : Schéma réactionnel de l'optimisation des catalyseurs

Tableau 31 : Résultats de l'optimisation des catalyseurs

| Entrée | Cat. | R-COOH (eq) | Base (eq) | Solvant | M _n (kg/mol) | M _p (kg/mol) | I _p | R (%) |
|--------|--|----------------|--------------|---------|----------------------------|----------------------------|----------------|----------|
| 1 | Pd(Herrmann) | 1 | 3 | Toluène | 15 | 31 | 2,1 | 85 |
| 2 | PdCl ₂ (MeCN) ₂ | 1 | 3 | Toluène | 8 | 12 | 1,5 | 36 |
| 3 | Pd(AcO) ₂ | 1 | 3 | Toluène | 10 | 16 | 1,6 | 64 |
| 4 | PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ | 1 | 3 | Toluène | 20 | 54 | 2,7 | 90 |

À la suite de cette première vague d'optimisation, on constate que des masses molaires relativement faibles sont obtenues dans tous les cas. À l'entrée 1, lorsque le catalyseur d'Herrmann-Beller est utilisé, un excellent rendement de fraction soluble dans le chloroforme est obtenu avec une masse molaire moyenne en nombre de 15 kg/mol. Ensuite, aux entrées 2 et 3, des masses molaires moyennes en nombre aux alentours de 10 kg/mol sont obtenues avec des rendements inférieurs à l'entrée 1. Finalement, à l'entrée 4, lorsque le PdCl₂(PPh₃)₂ est utilisé comme catalyseur, la masse molaire moyenne en nombre atteint 20 kg/mol avec un excellent rendement de 90 %. Ce résultat est légèrement supérieur à ce qui avait été obtenu précédemment par notre groupe²⁰. Toutefois, l'amélioration n'est pas très significative et les masses molaires semblent stagner dans ces conditions.

Dans le but d'optimiser plus en profondeur la réaction de polymérisation, le solvant de la réaction a été changé. Pour des polymères similaires, il a déjà été rapporté que de bons

résultats avaient été obtenus en utilisant le THF comme solvant de réaction. Nous avons donc utilisé le même système catalytique qu'à l'entrée 4 en utilisant le THF comme solvant. Le schéma réactionnel est illustré à la figure 117 et les résultats sont rapportés au tableau 32.

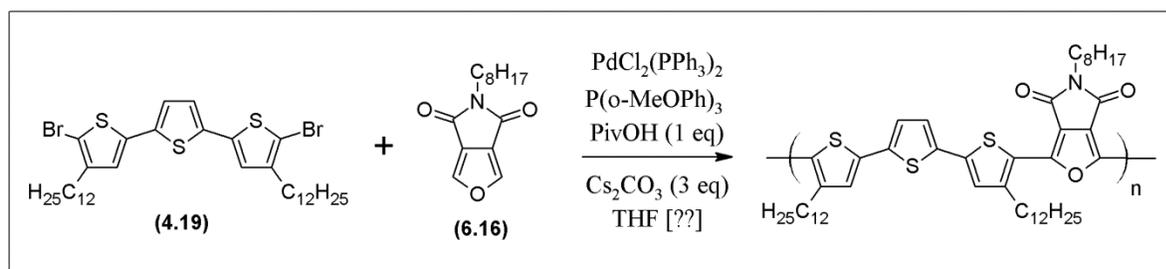


Figure 117 : Schéma réactionnel de l'optimisation de solvant et de la concentration de la réaction

Tableau 32 : Résultat de l'optimisation du solvant et de la concentration de la réaction

| Entrée | Cat. | [] THF | Fraction | M _n (kg/mol) | M _p (kg/mol) | I _p | R (%) |
|--------|--|---------|-------------------|----------------------------|----------------------------|----------------|----------|
| 5 | PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ | 0.17 | CHCl ₃ | 23 | 56 | 2,5 | 37 |
| | | | ODCB | 41 | 70 | 1,7 | 42 |
| 6 | PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ | 0.10 | CHCl ₃ | 23 | 77 | 3,4 | 18 |
| | | | ODCB | 62 | 129 | 2,1 | 60 |
| 7 | PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ | 0.07 | CHCl ₃ | 23 | 87 | 4,0 | 18 |
| | | | ODCB | 80 | 199 | 2,5 | 65 |
| 8 | PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ | 0.05 | CHCl ₃ | 17 | 60 | 3,5 | 24 |
| | | | ODCB | 91 | 231 | 2,5 | 75 |

L'entrée 5 correspond à la première synthèse que nous avons effectuée en utilisant le THF. Nous avons observé l'obtention d'une fraction de polymère insoluble dans le chloroforme et soluble dans l'ODCB. Lors de l'analyse de ces fractions par chromatographie d'exclusion stérique, on constate que la fraction chloroforme possède une masse molaire moyenne en nombre semblable à ce qui a été obtenu en utilisant le toluène à 23 kg/mol. Cependant, la fraction soluble dans l'ODCB présente, quant à elle, une masse molaire

moyenne en nombre significativement supérieure à 41 kg/mol. Dans les deux cas, le même rendement de fraction soluble est sensiblement obtenu. Pour poursuivre l'optimisation, nous avons donc procédé comme dans le cas du polymère terthiophène-SePD, en diminuant la concentration des monomères dans le solvant pour permettre aux longues chaînes polymères formées de rester le plus longtemps possible en solution afin d'obtenir des masses molaires encore plus élevées. À l'entrée 6, en diminuant la concentration de 0,17 M à 0,1 M, une fraction chloroforme et une fraction ODCB sont encore une fois obtenues. Alors que la fraction chloroforme est très similaire à celle de l'entrée 5, la fraction ODCB présente une masse molaire supérieure atteignant 62 kg/mol. De plus, dans ce cas, le rendement de fraction soluble dans l'ODCB augmente à 60 %, tandis que celui de la fraction chloroforme diminue à 18 % démontrant bien que la dilution de la réaction a permis à la réaction d'arriver à un degré de polymérisation supérieur. En continuant à diluer la réaction à 0,067 M (entrée 7), toujours deux fractions sont obtenues. La fraction chloroforme présente encore une masse molaire moyenne en nombre aux alentours de 23 kg/mol alors que la fraction ODCB obtient une masse molaire moyenne en nombre encore une fois augmentée à 80 kg/mol. De plus, tout comme à l'entrée 6, le rendement de fraction augmente jusqu'à 65 %. En effectuant une autre dilution de la réaction pour obtenir une concentration de 0,05 M, une fraction chloroforme avec une masse molaire moyenne en nombre de 17 kg/mol est obtenue, alors que la fraction ODCB présente la masse molaire moyenne en nombre la plus élevée que nous avons obtenue à 91 kg/mol. Le rendement de la fraction ODCB s'élève à 75 %, démontrant encore une fois que, quand on dilue la réaction, elle est en mesure d'arriver à un degré de polymérisation plus élevé.

Au final, des masses molaires moyennes en nombre de 91 kg/mol solubles dans l'ODCB ont pu être obtenues pour le polymère terthiophène-FPD, ce qui représente une amélioration plus que notable des masses qui avaient été recueillies précédemment²⁰. Le schéma réactionnel optimal est présenté à la figure 118.

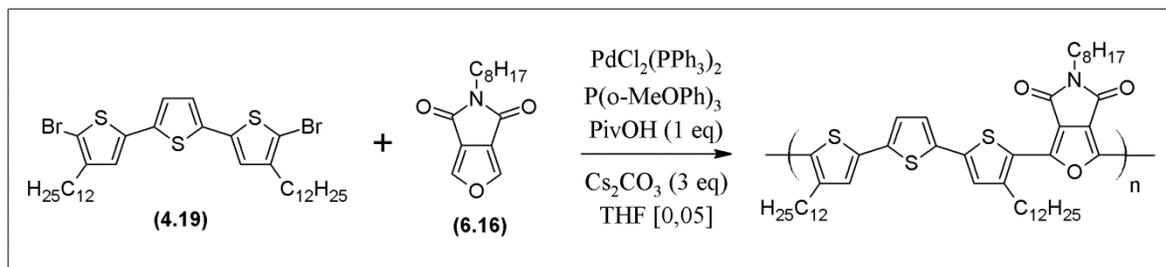


Figure 118 : Conditions optimales pour la synthèse du polymère terthiophène-FPD

Comme dans le cas du polymère terthiophène-SePD, pour bien s'assurer qu'il n'y a pas eu de problème de sélectivité pendant la réaction de DHAP pour la formation du polymère de terthiophène-FPD, une comparaison minutieuse devrait être effectuée avec le polymère préparé par réaction de Stille. Par contre, dans le cas de ce polymère, il n'a pas été possible d'effectuer la synthèse du polymère par une réaction de Stille. Tous les essais n'ont pas mené à la formation d'un polymère pouvant être analysé et comparé. L'analyse par RMN du proton a été effectuée sur le polymère fait par DHAP. Puisque cette analyse est la plus adaptée pour avoir une idée de la structure du polymère, il est tout de même possible de constater si une bonne sélectivité semble avoir été obtenue, sans pouvoir comparer avec la réaction de Stille. Vu que le polymère à analyser possède de hautes masses molaires insolubles dans le chloroforme, l'analyse RMN du proton a dû être effectuée en utilisant le 1,1,2,2-tétrachloroéthane (TCE) chauffé à 90°C pour s'assurer d'avoir une analyse efficace. Le spectre RMN du proton du polymère terthiophène-FPD est présenté à la figure 119.

Lors de l'analyse du spectre RMN du proton, on constate que, comme attendu, seulement deux signaux aromatiques sont présents et que les signaux correspondant aux protons sur les chaînes alkyle semblent bien correspondre à ce qui était attendu. Aucun signal de faible intensité pouvant indiquer un manque de sélectivité n'est présent dans la zone aromatique. Étant donné que les masses molaires sont très élevées, aucun signal de bouts de chaîne n'est présent sur le spectre. Par conséquent, en se fiant seulement à ce spectre RMN, on peut fortement supposer que cette polymérisation par DHAP, tout comme dans le cas du polymère terthiophène-SePD, ne présente pas de problèmes de sélectivité.

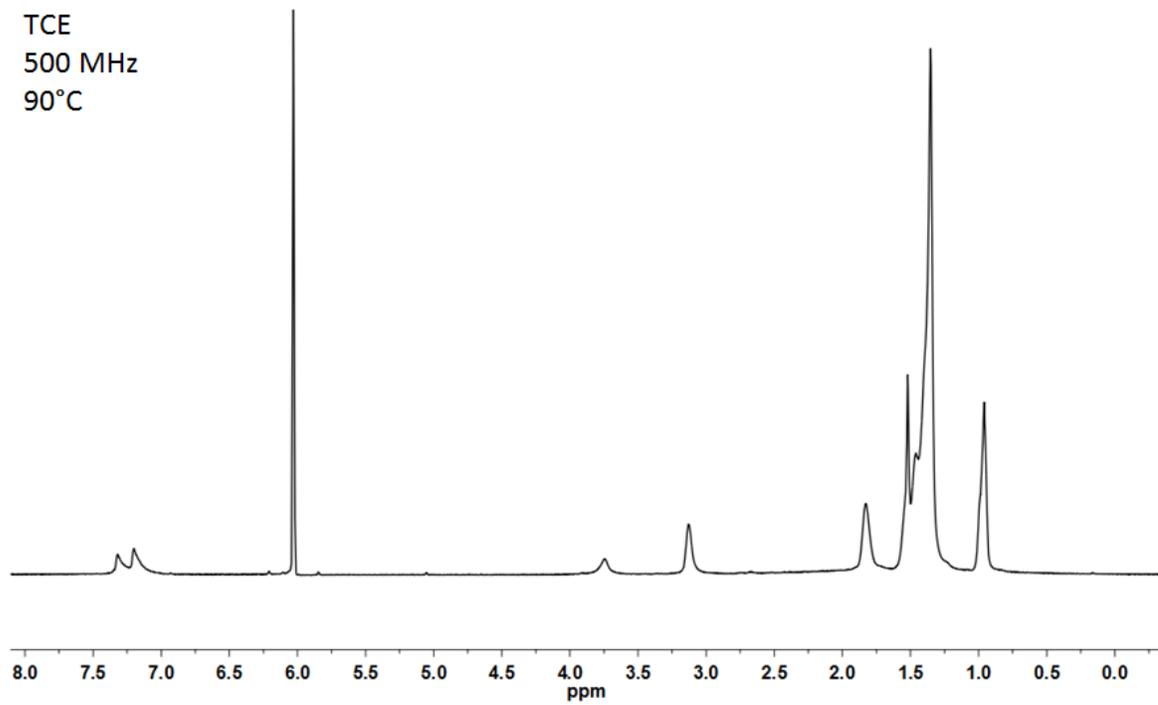


Figure 119 : Spectre RMN du proton du polymère terthiophène-SePD préparé par DHAP

6.4 Discussion

L'étude de ce chapitre consistait à vérifier l'application de la DHAP à deux nouvelles unités pauvres en électrons analogues au TPD. Le SePD et le FPD ont été polymérisés en utilisant le même comonomère, le terthiophène. Dans le but d'optimiser les réactions de polymérisation par DHAP, plusieurs composantes de la réaction ont été variées, notamment le catalyseur, le ratio entre l'additif et la base, le solvant de réaction et la concentration des monomères dans la réaction.

Dans le cas du polymère terthiophène-SePD, l'augmentation du ratio entre l'additif et la base de 0,3 pour 2,3 à 1 pour 3 comme suggéré dans la littérature⁵ a eu un effet majeur sur la réactivité de la réaction. En effet, peu importe le choix du catalyseur, le ratio 0,3 pour 2,3 menait à l'obtention de polymère avec de faibles masses molaires et de très faibles rendements de fraction soluble dans le chloroforme lorsqu'une concentration de la réaction à 0,5M était utilisée. L'utilisation du ratio 1 pour 3 a permis de passer d'un extrême à l'autre, car, pour la majorité des catalyseurs, le rendement de la fraction chloroforme était toujours très faible avec des masses molaires plus élevées, alors que, contrairement au ratio 0,3 pour 2,3, la majorité du matériau obtenu était insoluble dans les solvants usuels. Cette observation permet de constater que l'additif joue vraiment un rôle majeur dans la réaction et semble favoriser l'obtention de hautes masses molaires. Par la suite, en optimisant la concentration de réaction, une masse molaire en nombre de 49 kg/mol et un rendement de fraction soluble de 94 % ont pu être obtenus. L'étude de l'utilisation de différents solvants de réaction a démontré que la réaction de DHAP pour ce système ne semble que fonctionner avec le toluène. Cette observation montre bien à quel point il est important d'optimiser la réaction de DHAP avant d'abandonner son utilisation. Dans ce cas-ci, le bon solvant a été utilisé par chance dès le départ. Par contre, lorsqu'une réaction de polymérisation ne fonctionne pas dès le premier essai en DHAP, il ne faut surtout pas en cesser l'étude. Dans le cas du polymère terthiophène-SePD, l'optimisation du ratio entre l'additif et la base et l'optimisation de la concentration de la réaction sont les deux paramètres ayant le plus influencé la réaction de polymérisation.

Des études dans la littérature ont souligné que la présence de liens C-H supplémentaires sur l'un ou l'autre des monomères pouvait entraîner des mauvais couplages, ce qui veut dire un manque de sélectivité de la réaction¹. Pour vérifier la bonne sélectivité de notre système, nous avons donc comparé le polymère obtenu par DHAP et le polymère obtenu par une réaction de Stille. En ce qui concerne les masses molaires et le rendement de réaction, la réaction de Stille n'a permis d'obtenir qu'une faible masse molaire de 13 kg/mol et un faible rendement de réaction de 27 %, alors que, comme mentionné précédemment, avec la réaction de DHAP, une masse molaire de 49 kg/mol ainsi qu'un rendement de 94 % ont pu être obtenus. En effectuant la comparaison des propriétés optiques et des diffractogrammes de poudre des deux polymères, aucune différence significative n'a pu être observée. Par la suite, l'analyse par RMN du proton des polymères préparés par les deux méthodes de polymérisation n'a pas permis d'observer l'obtention de défauts dans la réaction de DHAP, confirmant ainsi la bonne sélectivité de la réaction pour ce système.

En somme, pour le polymère de terthiophène-SePD, après une optimisation rigoureuse des conditions de réaction, il a pu être démontré que l'utilisation de l'unité SePD en DHAP est possible et qu'elle peut mener à l'obtention de hautes masses molaires et de bons rendements de réaction tout en conservant une bonne sélectivité au cours de la procédure.

Le cas du polymère de terthiophène-FPD est un peu différent. Dans ce cas, la synthèse avait déjà été rapportée avec des masses molaires aux alentours de 16 kg/mol²⁰. Le but de notre étude était de tenter d'augmenter les masses molaires de ce polymère en optimisant les conditions de réaction de la DHAP.

L'optimisation de ce système réactionnel s'est fait en tenant compte de notre étude précédente sur le polymère terthiophène-SePD et sur les conditions rapportées dans la littérature pour la fabrication du polymère terthiophène-FPD par DHAP. L'optimisation a débuté en utilisant le ratio 1 pour 3 entre l'additif et la base en utilisant le toluène comme solvant avec une concentration de la réaction à 0,17 M. L'utilisation de différents catalyseurs n'a eu que peu d'effets sur les masses molaires. Par contre, en changeant le toluène pour le THF comme solvant de réaction et en optimisant la concentration de la

réaction, de hautes masses molaires atteignant 91 kg/mol ainsi qu'un rendement de fraction soluble de 75 % dans l'ODCB ont été obtenus. Les masses molaires de 91 kg/mol représentent une nette amélioration par rapport à ce qui a été rapporté dans la littérature et cela grâce à l'optimisation minutieuse des conditions de réaction.

Dans cette étude, il n'a pas été possible de synthétiser le polymère terthiophène-FPD par une réaction de Stille malgré quelques essais pour comparer les deux méthodes de polymérisation. Par contre, l'analyse par RMN du proton du polymère préparé par DHAP ne montre aucun signe de défaut et suggère fortement que la réaction de DHAP ne présente pas de problèmes de sélectivité lors de la synthèse du polymère terthiophène-FPD.

Le cas du polymère de FPD est un exemple très vendeur pour la DHAP. En effet, pour le polymère de terthiophène-SePD, la synthèse par DHAP permet de sauver deux étapes de synthèse, soit la bromation du SePD et l'échange halogène-lithium pour former le dérivé organoétain. Par contre, dans le cas du polymère terthiophène-FPD, la bromation directe en une étape du FPD n'est pas possible et nécessite l'utilisation d'un chemin synthétique de six étapes. Le cas du FPD démontre à quel point il pourrait être possible de simplifier la fabrication des polymères en utilisant la DHAP.

Au final, il a été démontré que les deux unités FPD et SePD pouvaient mener à l'obtention de hautes masses molaires et conserver une bonne sélectivité lors de leur utilisation dans une réaction de DHAP.

6.5 Références bibliographiques

- (1) Fujinami, Y.; Kuwabara, J.; Lu, W.; Hayashi, H.; Kanbara, T. *ACS Macro Lett.* **2011**, *1*, 67.
- (2) Berrouard, P.; Najari, A.; Pron, A.; Gendron, D.; Morin, P.-O.; Pouliot, J.-R.; Veilleux, J.; Leclerc, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2068.
- (3) Mercier, L. G.; Leclerc, M. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1597.
- (4) Pouliot, J.-R.; Mercier, L. G.; Caron, S.; Leclerc, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 453.
- (5) Wakioka, M.; Kitano, Y.; Ozawa, F. *Macromolecules* **2013**, *46*, 370.
- (6) Wakioka, M.; Ichihara, N.; Kitano, Y.; Ozawa, F. *Macromolecules* **2014**, *47*, 626.
- (7) Milstein, D.; Stille, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3636.
- (8) Carsten, B.; He, F.; Son, H. J.; Xu, T.; Yu, L. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1493.
- (9) Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437.
- (10) Sakamoto, J.; Rehahn, M.; Wegner, G.; Schlüter, A. D. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 653.
- (11) Ball, L. T.; Lloyd-Jones, G. C.; Russell, C. A. *Science* **2012**, *337*, 1644.
- (12) Alberico, D.; Scott, M. E.; Lautens, M. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 174.
- (13) Wencel-Delord, J.; Glorius, F. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 369.
- (14) Po, R.; Bernardi, A.; Calabrese, A.; Carbonera, C.; Corso, G.; Pellegrino, A. *Energy & Environ. Sci.* **2014**, *7*, 925.
- (15) Okamoto, K.; Zhang, J.; Housekeeper, J. B.; Marder, S. R.; Luscombe, C. K. *Macromolecules* **2013**, *46*, 8059.
- (16) Kowalski, S.; Allard, S.; Zilberberg, K.; Riedl, T.; Scherf, U. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1805.
- (17) Guo, Q.; Dong, J.; Wan, D.; Wu, D.; You, J. *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 522.
- (18) Morin, P.-O.; Bura, T.; Sun, B.; Gorelsky, S. I.; Li, Y.; Leclerc, M. *ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 21.
- (19) Jo, J.; Pron, A.; Berrouard, P.; Leong, W. L.; Yuen, J. D.; Moon, J. S.; Leclerc, M.; Heeger, A. J. *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 1397.
- (20) Beaupré, S.; Pron, A.; Drouin, S. H.; Najari, A.; Mercier, L. G.; Robitaille, A.; Leclerc, M. *Macromolecules* **2012**, *45*, 6906.
- (21) Allard, N.; Najari, A.; Pouliot, J.-R.; Pron, A.; Grenier, F.; Leclerc, M. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 2875.
- (22) Grenier, F.; Berrouard, P.; Pouliot, J.-R.; Tseng, H.-R.; Heeger, A. J.; Leclerc, M. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 1836.
- (23) Mercier, L. G.; Aich, B. R.; Najari, A.; Beaupré, S.; Berrouard, P.; Pron, A.; Robitaille, A.; Tao, Y.; Leclerc, M. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 5252.
- (24) Sahu, D.; Padhy, H.; Patra, D.; Yin, J.-F.; Hsu, Y.-C.; Lin, J.-T. S.; Lu, K.-L.; Wei, K.-H.; Lin, H.-C. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 303.
- (25) Patra, A.; Wijsboom, Y. H.; Leitius, G.; Bendikov, M. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 896.
- (26) Paulmier, C.; Morel, J.; Pastour, P. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 2511.
- (27) Ikai, T.; Azam, A. K. M. F.; Kuzuba, M.; Kuwabara, T.; Maeda, K.; Takahashi, K.; Kanoh, S. *Synth. Met.* **2012**, *162*, 1707.

- (28) Thaqi, A.; Scott, J. L.; Gilbert, J.; Sakoff, J. A.; McCluskey, A. *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, *45*, 1717.
- (29) Devys, M.; Barbier, M.; Parisot, D. *Heterocycles* **1990**, *31*, 1485.
- (30) Zhang, Q. T.; Tour, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5065.
- (31) Masson, E.; Schlosser, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *2005*, 4401.
- (32) Nakayama, K.; Harigaya, Y.; Okamoto, H.; Tanaka, A. *J. Heterocyclic Chem.* **1991**, *28*, 853.
- (33) Tanaka, A.; Harigaya, Y.; Nishino, N.; Nakayama, K. *Heterocycles* **1988**, *27*, 1115.
- (34) Lafrance, M.; Fagnou, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16496.
- (35) Wakioka, M.; Nakamura, Y.; Hihara, Y.; Ozawa, F.; Sakaki, S. *Organometallics* **2013**, *32*, 4423.
- (36) Hendriks, K. H.; Li, W.; Heintges, G. H. L.; van Pruissen, G. W. P.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11128.

CONCLUSION

Discussion générale

La présente thèse rapporte la synthèse, la caractérisation et l'étude d'une variété de polymères π -conjugués, principalement pour des applications en cellules photovoltaïques. Une grande partie de la thèse est consacrée à l'étude d'une nouvelle famille de polymères π -conjugués de type donneur-accepteur faits à partir d'une nouvelle unité pauvre en électrons, le thiéno[3,4-*d*]thiazole. Durant la réalisation de ces travaux, la polymérisation par hétéroarylation directe (DHAP), une nouvelle réaction de polymérisation a été utilisée avec succès. La dernière partie de la thèse est consacrée à l'application de cette méthode de polymérisation sur d'autres sortes d'unités pauvres en électrons comme le furo[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (FPD) et le sélénothiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (SePD).

Tout d'abord, la première étude effectuée consistait à répliquer la synthèse de l'unité thiéno[3,4-*d*]thiazole comme il avait déjà été rapporté dans la littérature¹. À la suite de quelques modifications mineures au protocole expérimental original, la synthèse a pu être reproduite. Puisque l'utilisation de cette nouvelle unité avait pour but d'affiner les propriétés optiques et électrochimiques des unités analogues de thiéno[3,4-*d*]thiophène (TT) et de thiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (TPD), une étude comparative a donc été effectuée en synthétisant le copolymère alterné BDT-TTz. La caractérisation des propriétés optiques et électrochimiques du polymère TTz-1 nous a ensuite permis d'évaluer l'effet de l'utilisation de cette nouvelle unité de TTz. La comparaison des propriétés du polymère TTz-1 avec les propriétés des polymères analogues de TPD et de TT a permis de comprendre l'effet de l'utilisation du TTz. Dans les grandes lignes, comparativement au PBDTTPD, une plus faible largeur de bande interdite optique a été obtenue avec le polymère TTz-1, alors qu'avec le PBDTTT-C², la bande interdite obtenue est légèrement supérieure. Par contre, dans les deux cas, les niveaux énergétiques du polymère TTz-1 semblent généralement être décalés positivement si on les compare aux niveaux des polymères analogues. Au départ, nous pensions qu'en substituant l'atome de carbone du TT par un atome d'azote pour former l'unité TTz, cela apporterait une diminution de l'énergie de l'orbitale HOMO. Or, l'énergie de l'orbitale HOMO obtenue pour le polymère TTz-1 est

sensiblement égale à celle du polymère analogue PBDTTT-C (figure 120). Ce résultat peut probablement être expliqué par la présence d'une chaîne alkyle électroattractrice présente sur le TT qui n'est pas utilisée sur la nouvelle unité de TTz, ce qui vient contrebalancer l'effet électroattracteur amené par la substitution d'un atome de carbone par un atome d'azote. Les polymères TTz-1 et TTz-2 ont été utilisés pour fabriquer des dispositifs photovoltaïques et des efficacités de conversion énergétique allant jusqu'à 1,7 %, dans le cas de TTz-2, ont été obtenues.³ L'utilisation de l'unité BDT ayant une chaîne latérale alkyle dans le cas du polymère TTz-2 avait pour but d'abaisser le niveau énergétique de l'orbitale HOMO comparativement au polymère TTz-1 ayant une unité BDT avec une chaîne latérale alkoxy.

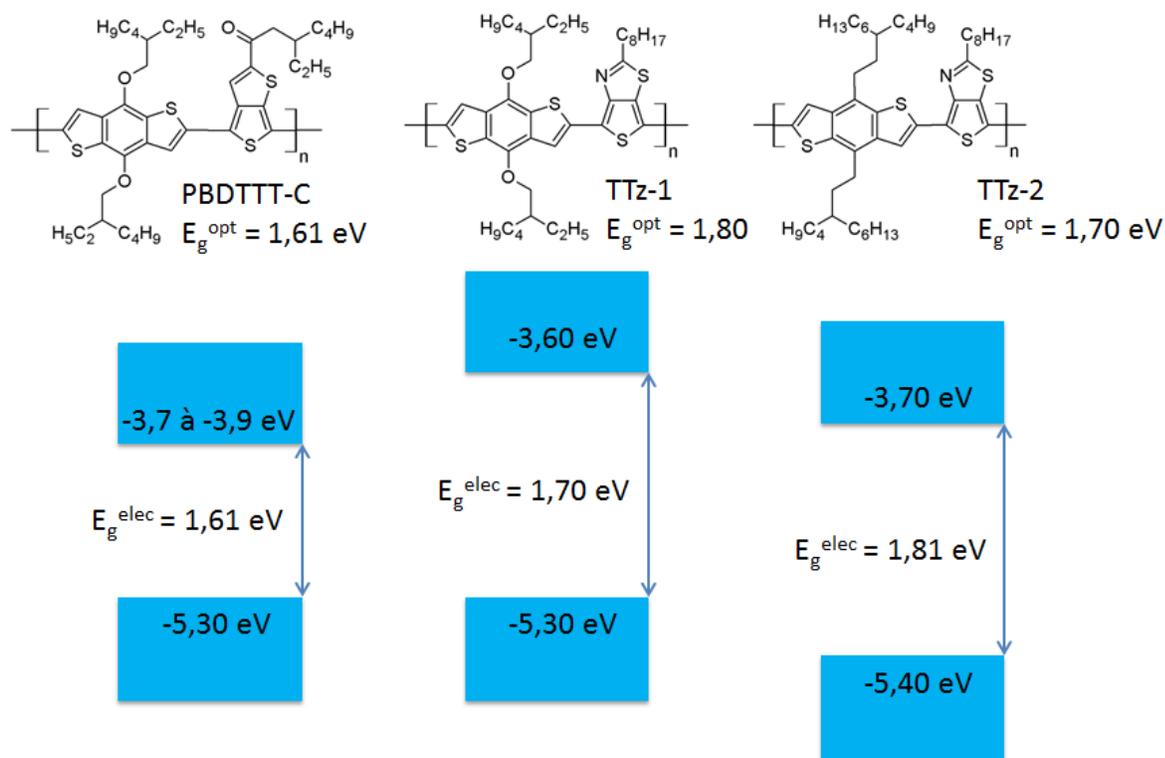


Figure 120 : Schéma comparatif des polymères PBDTTT-C, TTz-1 et TTz-2

La caractérisation électrochimique ainsi que photovoltaïque a pu confirmer l'efficacité de cette méthode puisqu'une diminution de 0,1 eV de la HOMO et une augmentation 0,08 V du V_{oc} ont pu être observées. Au final, cette première étude a permis d'effectuer la synthèse de cette nouvelle unité TTz et, à l'aide du polymère BDT-TTz (TTz-1), de déterminer son effet en le comparant à ces unités analogues TPD et TT. Bien que de bonnes propriétés photovoltaïques préliminaires aient été obtenues, les valeurs de V_{oc} recueillies semblaient relativement faibles par rapport à la largeur de bande interdite des polymères. La position inadéquate des niveaux énergétiques des polymères TTz-1 et TTz-2 est probablement la cause de ces faibles performances.

Suivant les résultats obtenus lors de la première étude, la deuxième étude s'est concentrée sur l'optimisation des propriétés optiques et électrochimiques des polymères à base de TTz. Le but ultime de cette étude était d'abaisser les niveaux énergétiques HOMO et LUMO ou seulement celui de la HOMO dans le but d'obtenir de meilleurs V_{oc} et des propriétés plus adéquates pour l'utilisation de ces polymères en cellules photovoltaïques. Deux options s'offraient à nous pour effectuer cette optimisation. En utilisant une nouvelle synthèse proposée par le groupe de Wei You⁴, l'unité TTz a été structurellement modifiée par l'ajout de chaînes latérales comportant une unité aromatique supplémentaire. En conséquence de la synthèse de deux nouveaux dérivés de BDT-TTz à l'aide de ces nouvelles unités (TTz-3 et TTz-4) et à leur caractérisation optique et électrochimique, une modulation des propriétés a bien été observée, mais cette modulation était principalement caractérisée par une diminution de la largeur de bande interdite amenée par une augmentation de la HOMO des polymères⁵. Ces résultats étaient tout de même prévisibles puisque l'unité TTz se retrouvait ainsi enrichie en électrons ce qui provoque généralement un rehaussement de la HOMO. Il n'a toutefois pas été possible d'effectuer la synthèse d'aucun nouveau dérivé de TTz comportant un groupement électroattracteur pouvant amener les effets escomptés lors de cette étude. Puisque cette option ne permettait pas de moduler les propriétés de façon efficace et voulue, la deuxième option a donc été utilisée. Cette option consistait à utiliser l'unité TTz de l'étude de départ en combinaison avec d'autres monomères que le BDT dans le but d'effectuer la caractérisation optique et électrochimique de ces nouveaux copolymères alternés, pour ainsi pouvoir observer la modulation obtenue sur les propriétés.

Douze nouveaux copolymères à base de TTz et d'une autre unité soit pauvre en électrons ou riche en électrons ont ainsi été synthétisés et caractérisés. La synthèse de ces polymères a vraiment permis d'obtenir une large gamme de propriétés optiques et électrochimiques avec des largeurs de bande interdite entre 1,07 et 2,06 eV, des HOMO entre -4,83 et -5,60 eV et des LUMO entre -4.14 et -3,56 eV⁵. Parmi tous ces polymères, quelques-uns présentaient des propriétés semblant être appropriées pour des applications en cellules photovoltaïques (TTz-8, TTz-10, TTz-12, TTz-14, TTz-16) (Tableau 10). Après la fabrication et la caractérisation des cellules photovoltaïques faites à partir de ces polymères, il a été observé que seulement de très faibles efficacités de conversion énergétique sous 1 % étaient obtenues avec les polymères TTz-10, TTz-14 et TTz-16 (Tableau 11). Bien que ces polymères présentent de bonnes propriétés optiques et électrochimiques pour leur utilisation en cellule solaire, seulement de faible ECE ont pu être obtenus. Dans le cas des polymères TTz-8 et TTz-12 (Tableau 11), des ECEs tout de même encourageants de 2,65 % et de 2,13 % ont respectivement été obtenus. Par contre, dans le cas du polymère TTz-8, un V_{oc} relativement élevé de 0,82 V est obtenu, mais la largeur de bande interdite de 2,06 eV limite la valeur de J_{sc} pouvant être recueillie. De plus, la valeur élevée de la perte d'énergie du photon à 1,24 eV montre que le dispositif n'atteint pas une efficacité maximale. En outre, dans ce cas, la modulation des propriétés électro-optiques a bien permis d'obtenir une augmentation du V_{oc} et de la performance photovoltaïque, mais l'obtention d'une bande interdite élevée limite le potentiel de ce polymère. Dans le cas du polymère TTz-12, c'est plutôt le contraire qui est observé. La petite largeur de bande interdite de 1,07 eV permet l'obtention d'un J_{sc} intéressant alors que le V_{oc} est limité puisque la HOMO du polymère est élevée.

À la suite de la synthèse de toute cette série de polymères, les propriétés de certains polymères de TTz ont pu être comparées avec des polymères analogues faits de TPD. Cette comparaison nous a permis de constater que l'unité TTz en soi ne possède qu'un faible caractère pauvre en électrons et semble même apporter de meilleures propriétés lorsqu'elle est utilisée comme unité riche en électrons dans un copolymère de type donneur-accepteur avec une unité plus pauvre en électrons.

En prenant du recul et en analysant les résultats obtenus, nous avons décidé de poursuivre l'étude sur les polymères à base de TTz en nous concentrant sur l'étude de polymère TTz-1. Au final, ce polymère avait démontré des performances photovoltaïques intéressantes, il possédait des propriétés électro-optiques satisfaisantes, il présentait de bonnes propriétés physiques et il était relativement simple à synthétiser.

Alors, au chapitre 5, nous nous sommes concentrés à optimiser la structure du polymère de BDT-TTz (TTz-1) en tentant, toutefois, de ne pas modifier significativement les propriétés optiques et électrochimiques, mais plutôt en tentant de modifier la morphologie de ces polymères lorsqu'ils sont utilisés dans la couche active d'une cellule photovoltaïque. Pour ce faire, des espaceurs thiophène ont été insérés sur les côtés de l'unité TTz puisqu'il avait déjà été démontré dans la littérature que l'addition de tels espaceurs avait très peu d'effets sur les propriétés optiques et électrochimiques des polymères⁶. Pour conserver une bonne solubilité, une variation des chaînes alkyle présentent sur les espaceurs thiophènes ainsi que sur l'unité TTz a dû être utilisée. De plus, suivant le même principe utilisé au chapitre 3, une nouvelle unité de BDT a été utilisée dans le but de diminuer le niveau de la HOMO. En effet, le BDT comportant des thiophènes comme groupe latéral est reconnu pour avoir cet effet⁷⁻¹⁰. La famille de six polymères ayant ainsi été obtenue a ensuite été minutieusement étudiée pour des applications en cellule photovoltaïque lors d'un stage dans les laboratoires du Professeur Janssen aux Pays-Bas. Une optimisation pour ce qui est des solvants de dépôt, des additifs ainsi que des accepteurs utilisés a notamment été effectuée. Généralement, au sein de la littérature, le PC₆₀BM et le PC₇₀BM sont les accepteurs utilisés. Dans notre cas, puisque la valeur des orbitales LUMO des polymères BDT-TTz est plutôt élevée, un autre accepteur dérivé du fullerène, l'IC₆₀BA, ayant une LUMO plus élevée menant à l'obtention de meilleurs V_{oc} , a été utilisé.¹¹ Après l'optimisation de la fabrication de la couche active, les dispositifs fabriqués avec le polymère TTz-19 et le PC₇₀BM comme accepteur se sont avérés les meilleurs présentant des efficacités de conversion énergétique allant jusqu'à 4,38 %. Ces dispositifs ont par la suite subi une optimisation structurelle pour atteindre des ECEs allant jusqu'à 4,89 % lorsqu'une couche rétro réfléchrice permettant l'optimisation de l'absorption de lumière¹² est ajoutée au dispositif. Nous avons ensuite tenté d'augmenter les performances des dispositifs à base de

polymère TTz-19 en fabriquant un dispositif tandem où l'une des couches actives est constituée du polymère TTz-19 alors que l'autre couche active est constituée d'un polymère à base de DPP étudié dans le groupe Janssen ayant une largeur de bande interdite inférieure au polymère TTz-19 et une absorption complémentaire. La caractérisation de ce dispositif tandem n'a permis d'obtenir que des ECEs allant jusqu'à 4,26 %, ce qui représente une performance inférieure à la performance de chacun des polymères utilisés seuls en simple jonction.

En ayant une approche critique, il nous semble certain que ces mauvais résultats peuvent avoir été causés par la difficulté de fabrication de ces dispositifs, mais le facteur majeur reste le fait que le polymère TTz-19 n'est finalement pas un bon candidat pour la fabrication de cellules photovoltaïques en tandem. La valeur élevée de la perte d'énergie du photon du polymère TTz-19 fait en sorte que le polymère TTz-19 possède un V_{oc} pratiquement égal au polymère de DPP, alors qu'il possède une largeur de bande interdite plus élevée. Cette perte d'efficacité concernant le V_{oc} est probablement la raison majeure de l'inefficacité du polymère TTz-19 en tandem.

L'étude des propriétés photovoltaïques de la famille des polymères BDT-TTz a permis de constater que les performances de ces polymères en dispositifs photovoltaïques sont principalement limitées par le positionnement trop élevé des niveaux énergétiques. Le positionnement de ces niveaux énergétique mène à de faibles V_{oc} comparativement à la valeur de la bande interdite et à de hautes valeurs de perte d'énergie du photon.

D'autre part, le chapitre 6 s'est concentré sur la réaction de polymérisation par (hétéro)arylation directe (DHAP). Précédemment, au chapitre 4, cette réaction de polymérisation a été utilisée pour la synthèse de quelques polymères avec succès⁵. Puisque l'utilisation de cette réaction n'en était qu'à ses débuts au sein de notre laboratoire et de la littérature, nous voulions vérifier l'étendue de cette réaction à d'autres types d'unités analogues au TTz, comme le TPD. Des études simultanées dans le laboratoire avaient donné de bons résultats avec des copolymères de thiophène et de TPD^{13,14}. L'étude s'est ensuite étendue vers des unités analogues de TPD, le FPD et le SePD. Alors, au chapitre 6,

nous nous sommes concentré à la synthèse par DHAP des copolymères alternés de terthiophène-FPD et de terthiophène-SePD. Dans le premier cas, notre groupe de recherche avait déjà rapporté la synthèse par DHAP, mais avec de faibles masses molaires, alors que dans le deuxième cas, la synthèse du polymère n'a simplement jamais été effectuée par DHAP. Alors, nous avons entrepris une optimisation rigoureuse de condition de réaction afin d'étudier l'efficacité de la réaction de DHAP pour ces deux systèmes.

Après une optimisation des catalyseurs, du ratio entre l'additif et la base, du solvant de réaction et de la concentration des monomères dans la réaction, dans le cas du polymère terthiophène-SePD, des masses molaires moyennes en nombre allant jusqu'à 49 kg/mol et un excellent rendement de réaction de 94 % ont pu être obtenus, alors que, dans le cas du polymère de terthiophène-FPD, des masses molaires moyennes en nombre allant jusqu'à 91 kg/mol et un rendement de réaction de 75 % ont pu être obtenus.

La comparaison du polymère de terthiophène-SePD fait par DHAP avec celui fait par une réaction de Stille a permis de constater que sensiblement le même polymère était obtenu et qu'il ne semblait pas y avoir un manque de sélectivité lors de la synthèse de ce polymère. Pour le polymère de terthiophène-FPD, jusqu'à ce jour, il ne nous a pas été possible d'effectuer la synthèse de ce polymère par une réaction de Stille. Toutefois, la caractérisation RMN du proton du polymère fait par DHAP ne semble pas indiquer un manque de sélectivité. Au final, nous avons démontré que le SePD et le FPD sont deux unités pouvant être aisément adaptées à la DHAP.

Perspectives

Depuis déjà plusieurs années, le domaine de l'électronique organique et notamment celui des cellules photovoltaïques organiques est en pleine effervescence. La possibilité de fabriquer un dispositif solaire fait à partir d'un polymère π -conjugué efficace et présentant une production à grande échelle simple et à faibles coûts à partir de procédés d'impression très rapide, reste un attrait très motivant à l'avancement de la recherche sur les polymères π -conjugués. Il y a dix ans déjà, un premier polymère π -conjugué, le PCDTBT, franchissait la barre de 6 % en efficacité de conversion énergétique¹⁵. Depuis cette époque, le nouveau but de la communauté scientifique était d'atteindre la barre du 10 % d'efficacité de conversion énergétique en utilisant un dispositif simple jonction, afin d'éventuellement de se rapprocher d'une technologie commercialisable. Or, tout récemment, cette barre du 10 % a été officiellement atteinte. Par officiellement, on entend qu'une cellule solaire certifiée atteignant 10 % soit rapportée dans la littérature. À ce jour, le groupe de Yuhang Liu détient la palme au sujet de la meilleure efficacité énergétique obtenue avec 10,4 % certifié pour une cellule simple jonction¹⁶. Toutefois, depuis déjà un certain moment, certaines compagnies comme Heliatek et Mitsubishi Chemicals, clament avoir franchi cette barre du 10 %, mais sans toutefois en dévoiler les détails. De plus, bien qu'étant plus complexes à produire, des dispositifs multicouches ont été rapportés avec des efficacités franchissant le 10 %, allant même jusqu'à une efficacité dans le cas d'une cellule à triple couche à 11,5 % rapportée par le groupe de Yang Yang¹⁷.

Jusqu'à aujourd'hui, il y a une quantité phénoménale de polymères π -conjugués ayant été synthétisés pour être appliqués en cellules solaires. L'obtention d'efficacités autour de 8 % est très courante. Par contre, si l'on prend l'exemple des polymères performants présentés à la figure 15, dans la plupart des cas, plusieurs années d'optimisation ont été nécessaires pour l'obtention de telles performances. Alors, présentement, il y a principalement deux écoles de pensée dans la communauté scientifique. D'un côté, il y a ceux qui croient que les meilleurs matériaux ont déjà été synthétisés et que l'obtention de hautes performances photovoltaïques viendra par l'optimisation minutieuse de la fabrication des cellules photovoltaïques faites à partir des matériaux déjà synthétisés. De l'autre côté, il y a ceux qui croient que la synthèse de nouveaux polymères π -conjugués est encore le nerf de la

guerre dans le domaine des cellules photovoltaïques organiques. La réponse à ce dilemme est probablement un peu des deux.

Avec tous les polymères π -conjugués synthétisés dans les dernières années, des tendances assez claires peuvent être observées. Il est tout de même assez évident que certains monomères semblent revenir plus souvent que d'autres lorsque l'on parle de hautes performances photovoltaïques. Parmi ces unités on constate que le BDT, le TT, le TPD et le DPP sont des monomères permettant généralement l'obtention de bonnes performances. Par contre, au cours des années, à vouloir sans cesse créer de nouveaux polymères dans le but d'améliorer les performances photovoltaïques, la structure des polymères n'a pas cessé de se complexifier. Toutefois, il ne faut pas oublier que le but ultime de cet exercice scientifique est d'arriver à créer un produit commercial pouvant être accessible à grande échelle et permettre une production d'électricité à faibles coûts. Or, pour y arriver, il est plus que temps que la communauté scientifique commence à réaliser que l'industrie exige certains standards relativement aux matériaux utilisés et à la fabrication des dispositifs. Du côté des exigences envers les matériaux, il est évident qu'un des nerfs de la guerre dans le domaine des cellules photovoltaïques est le coût de fabrication des dispositifs. Cependant, pour arriver à réduire ces coûts, il faut donc que le polymère π -conjugué soit simple à produire à faibles coûts¹⁸. Par exemple, un dispositif champion à 10,1 % fait par le groupe de Tang est composé d'un polymère π -conjugué dont la fabrication nécessite au moins 16 étapes de synthèse. Or, ce cas du polymère donnant 10,1 % est utilisé en exemple, mais le même principe s'applique à une grande majorité des polymères synthétisés dans la littérature. C'est pourquoi, que selon moi, le domaine a encore besoin autant de la synthèse de nouveaux matériaux que de l'optimisation des dispositifs puisque les meilleurs matériaux ont peut-être bien été déjà synthétisés, toutefois, ce ne sont peut-être pas les matériaux dans lesquels l'industrie est prête à s'investir.

Alors, une des avenues importantes à considérer dans le domaine de la fabrication des polymères π -conjugués est la diminution des coûts de fabrication des polymères tout en obtenant de bonnes performances photovoltaïques. Pour ce faire, de nouveaux polymères plus simples peuvent être synthétisés ou les méthodes actuelles de fabrication des

matériaux peuvent être revues et corrigées. Récemment, une nouvelle méthode de polymérisation a fait son apparition dans la littérature : la polymérisation par (hétéroarylation) directe (DHAP). Cette réaction qui était déjà bien connue en synthèse organique a été adaptée à la polymérisation et, depuis ce jour, de nombreuses études s'attardent à cette nouvelle méthode^{5,13,19-24}. Elle représente une belle option pour la simplification et la diminution des coûts de fabrication des polymères π -conjugués. Contrairement aux réactions classiques de Stille et de Suzuki, la DHAP ne requiert aucun composé organométallique. La réaction s'effectue entre un bromoaryle et un simple hétéroarène amenant, toujours comparativement à la réaction de Stille et de Suzuki, une économie de deux étapes de synthèse. En plus de pouvoir économiser des étapes, cette synthèse en remplacement de la réaction de Stille permettrait aussi d'éviter l'utilisation de monomère organoétain toxique et la production subséquente de ces sous-produits nocifs. L'utilisation de cette réaction permet de simplifier et de réduire les coûts de synthèse tout en éliminant l'utilisation et la formation de produits toxiques. En somme, du côté de la fabrication des matériaux, la réaction de DHAP s'avère être un bon outil pour permettre une bonne réduction du coût de production.

Maintenant, du côté des dispositifs, il y a quelques points qui devront être pris en compte dans le futur. Il est largement reconnu que pour l'industrie, l'utilisation de solvants chlorés est problématique²⁵. Toutefois, les solvants chlorés sont des solvants de choix au niveau académique pour la fabrication des dispositifs photovoltaïques et ils sont ceux amenant généralement les meilleures performances. Il y a donc un travail à faire afin d'optimiser les polymères et obtenir de bonnes performances avec des solvants non chlorés. De plus, il n'est pas rare de voir des dispositifs rapportés dans la littérature ayant des surfaces actives minuscules de l'ordre de $\pm 6 \text{ mm}^2$. Rappelons que le but des cellules photovoltaïques est d'arriver à une fabrication commerciale à grande échelle. Or, il est aussi connu qu'il est possible de contrôler la morphologie en augmentant la surface de la couche active par contre, la vitesse de déposition nécessaire à la fabrication à grande échelle est toujours problématique concernant le contrôle de la morphologie et, les taux d'efficacité de conversion énergétique chutent en conséquence²⁶. Bien que l'échelle académique ne permette pas la fabrication sur de larges surfaces, il faudra tout de même, au jour, s'attaquer

à ce problème. Finalement, si l'on parle de commercialisation d'un produit, il faut penser à son temps de vie. Néanmoins, jusqu'à maintenant, très peu d'études sur la stabilité des cellules photovoltaïques organiques sont effectuées. À ce jour, seuls des dispositifs de P3HT et de PCDTBT ont vu leur stabilité être étudiée et ont montré un temps de vie du dispositif allant jusqu'à dix ans pour le PCDTBT²⁷. C'est un autre point que devra être plus sérieusement pris en considération dans les prochaines années.

En somme, le domaine des cellules photovoltaïques organiques est toujours en pleine effervescence. Sans aucun doute, dans les prochaines années, il y aura l'apparition de nouveaux polymères tout aussi complexes les uns que les autres qui seront utilisés dans des dispositifs faits avec des solvants chlorés dont la surface active restera minuscule et qui présenteront de bonnes performances photovoltaïques. Cela est normal puisque, présentement, c'est toujours la guerre à savoir qui réussira à avoir la meilleure efficacité de conversion énergétique qui se fait dans le domaine au détriment des enjeux réels des cellules solaires organiques. Or, pour s'assurer d'un avenir commercial prolifique, il faudrait maintenant que les recherches soient tournées vers les enjeux menant à l'application à grande échelle des cellules photovoltaïques organiques.

Références bibliographiques

- (1) Kim, I. T.; Lee, J. H.; Lee, S. W. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2007**, *28*, 2511.
- (2) Chen, H.-Y.; Hou, J.; Zhang, S.; Liang, Y.; Yang, G.; Yang, Y.; Yu, L.; Wu, Y.; Li, G. *Nat. Photon.* **2009**, *3*, 649.
- (3) Allard, N.; Beaupré, S.; Aïch, B. R.; Najari, A.; Tao, Y.; Leclerc, M. *Macromolecules* **2011**, *44*, 7184.
- (4) Uy, R.; Yang, L.; Zhou, H.; Price, S. C.; You, W. *Macromolecules* **2011**, *44*, 9146.
- (5) Allard, N.; Najari, A.; Pouliot, J.-R.; Pron, A.; Grenier, F.; Leclerc, M. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 2875.
- (6) Najari, A.; Beaupré, S.; Berrouard, P.; Zou, Y.; Pouliot, J.-R.; Lepage-Pérusse, C.; Leclerc, M. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 718.
- (7) Yuan, J.; Zhai, Z.; Dong, H.; Li, J.; Jiang, Z.; Li, Y.; Ma, W. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 885.
- (8) Huo, L.; Zhang, S.; Guo, X.; Xu, F.; Li, Y.; Hou, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9697.
- (9) Huo, L.; Hou, J.; Zhang, S.; Chen, H.-Y.; Yang, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1500.
- (10) Duan, R.; Ye, L.; Guo, X.; Huang, Y.; Wang, P.; Zhang, S.; Zhang, J.; Huo, L.; Hou, J. *Macromolecules* **2012**, *45*, 3032.
- (11) Faist, M. A.; Shoaee, S.; Tuladhar, S.; Dibb, G. F. A.; Foster, S.; Gong, W.; Kirchartz, T.; Bradley, D. D. C.; Durrant, J. R.; Nelson, J. *Adv. Energ. Mater.* **2013**, *3*, 744.
- (12) Esiner, S.; Bus, T.; Wienk, M. M.; Hermans, K.; Janssen, R. A. J. *Adv. Energ. Mater.* **2013**, *3*, 1013.
- (13) Berrouard, P.; Najari, A.; Pron, A.; Gendron, D.; Morin, P.-O.; Pouliot, J.-R.; Veilleux, J.; Leclerc, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2068.
- (14) Jo, J.; Pron, A.; Berrouard, P.; Leong, W. L.; Yuen, J. D.; Moon, J. S.; Leclerc, M.; Heeger, A. J. *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 1397.
- (15) 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.
- (16) Liu, Y.; Zhao, J.; Li, Z.; Mu, C.; Ma, W.; Hu, H.; Jiang, K.; Lin, H.; Ade, H.; Yan, H. *Nat Commun* **2014**, *5*, 10.1038/ncomms6293.
- (17) Chen, C.-C.; Chang, W.-H.; Yoshimura, K.; Ohya, K.; You, J.; Gao, J.; Hong, Z.; Yang, Y. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5670.
- (18) Po, R.; Bianchi, G.; Carbonera, C.; Pellegrino, A. *Macromolecules* **2015**, 10.1021/ma501894w.
- (19) Fujinami, Y.; Kuwabara, J.; Lu, W.; Hayashi, H.; Kanbara, T. *ACS Macro Lett.* **2011**, *1*, 67.
- (20) Wakioka, M.; Kitano, Y.; Ozawa, F. *Macromolecules* **2013**, *46*, 370.
- (21) Wakioka, M.; Nakamura, Y.; Hihara, Y.; Ozawa, F.; Sakaki, S. *Organometallics* **2013**, *32*, 4423.
- (22) Wakioka, M.; Ichihara, N.; Kitano, Y.; Ozawa, F. *Macromolecules* **2014**, *47*, 626.
- (23) Pouliot, J.-R.; Mercier, L. G.; Caron, S.; Leclerc, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 453.

- (24) Grenier, F.; Berrouard, P.; Pouliot, J.-R.; Tseng, H.-R.; Heeger, A. J.; Leclerc, M. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 1836.
- (25) Chen, X.; Liu, X.; Burgers, M. A.; Huang, Y.; Bazan, G. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 10.1002/anie.201409208.
- (26) Po, R.; Bernardi, A.; Calabrese, A.; Carbonera, C.; Corso, G.; Pellegrino, A. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 925.
- (27) Kong, J.; Song, S.; Yoo, M.; Lee, G. Y.; Kwon, O.; Park, J. K.; Back, H.; Kim, G.; Lee, S. H.; Suh, H.; Lee, K. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 10.1038/ncomms6688.

ANNEXES

Partie expérimentale du Chapitre 3

Le diéthyl 2-chloro-3-oxosuccinate est acheté de la compagnie Apollo Scientific Limited et tous les autres composés organiques de départ sont achetés des compagnies Aldrich, Alfa Aesar ou TCI et utilisés sans aucune purification. Le tétrafluoroborate de tétrabutylammonium (98%, Aldrich) est recristallisé trois fois dans un mélange 50/50 de méthanol et d'eau puis séché à 100 °C sous vide. Les solvants de réaction sont distillés sous atmosphère inerte (THF avec sodium/benzophénone, acétonitrile avec CaH_2), les autres solvants sont de grade ACS. Les colonnes chromatographiques sont faites avec un gel de silice (300-400 mesh). Le 2,6-bis(triméthyltin)-4,8-di(éthylhexyl-oxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène (3.14)¹ et le 2,6-bis(triméthyltin)-4,8-di(3-butylnonyl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène (3.19)² sont synthétisés selon la littérature.

Nonanethioamide (3.2). Dans un tricol de 1L surmonté d'un réfrigérant, le nonanenitrile (3.1) (19,37g, 0,139 mol) est mis en solution avec 110 mL d'éthanol anhydre. Le pentasulfure de diphosphore (64,92g, 0,146 mol) est ajouté en petites portions à la réaction. (La réaction avec du pentasulfure de diphosphore est très exothermique). Le mélange réactionnel est agité toute la nuit à la température de la pièce. Ensuite, de l'eau est ajoutée et une extraction est effectuée avec du chloroforme. Les fractions organiques sont évaporées sous pression réduite puis de l'hexane est ajouté. Le mélange est filtré pour obtenir une poudre blanche et une poudre jaune. Le filtrat est évaporé et le même procédé est répété jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de poudre blanche obtenue. Ensuite, une petite quantité d'acétate d'éthyle est ajoutée pour solubiliser principalement le solide blanc. Le mélange est filtré de nouveau et seulement un solide jaune devrait être récolté. La poudre jaune correspond au sous-produit sulfuré et peut être jeté. Le filtrat d'acétate d'éthyle est évaporé et le solide est recristallisé dans l'hexane pour obtenir 17.5g de cristaux blancs. (rendement : 73 %) ¹H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.88 (br s, 1H, NH_2); 7.26 (br s, 1H, NH_2); 2.68 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H); 1.77 (m, 2H); 1.30 (m, 10H); 0.88 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 211.16; 45.69; 31.99; 29.47; 29.37; 29.32; 29.08; 22.83; 14.29. Anal. Calcd for $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NS}$: C, 62.37 %; H, 11.05 %; N, 8.08 %; S, 18.50 %.

Found: C, 62.38 %; H, 11.50 %; N, 8.12 %; S, 17.88 %. HRMS for C₉H₁₉NS: Calcd : 173.1238 Found: 173.1233.

2-octyl-4,5-bis(diéthylidicarboxylate)thiazole (3.3). Le nonanethioamide (**3.2**) (16,35g, 94,3 mmol) est dissous dans 100 mL de chloroforme puis refroidi à 0°C sous argon. Le diéthyl 2-chloro-3-oxosuccinate (14,0g, 62,9 mmol) est ajouté à la solution à 0°C. La réaction est agitée à 0°C pour 5 heures puis agitée à la température de la pièce pour 36 heures. De l'eau est ajoutée à la réaction qui est ensuite extraite avec du chloroforme, séchée avec du sulfate de magnésium anhydre et concentrée sous pression réduite. Le produit brut est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice en utilisant un mélange de 85/15 d'hexane et d'acétate d'éthyle pour obtenir 15,58g du produit désiré sous forme d'une huile jaune. (rendement : 73 %) ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 4.37 (q, *J* = 7.0 Hz, 2H); 4.27 (q, *J* = 7.0 Hz, 2H); 2.94 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H); 1.73 (m, 2H); 1.27 (m, 16H); 0.81 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ 175.72; 163.08; 160.47; 149.35; 128.90; 62.39; 62.28; 33.86; 31.94; 30.06; 29.32; 29.24; 29.17; 22.79; 14.26; 14.24. Anal. Calcd for C₁₇H₂₇NO₄S: C, 59.80 %; H, 7.97 %; N, 4.10 %; S, 9.39 %. Found: C, 59.35 %; H, 7.95 %; N, 4.01 %; S, 8.74 %. HRMS for C₁₇H₂₇NO₄S: Calcd : 341.1661 Found: 341.1655.

2-octyl-4,5-bis(hydroxyméthyl)thiazole (3.4). Dans un ballon brulé de 1L, le 2-octyl-4,5-bis(diéthylidicarboxylate)thiazole (**3.3**) (15,53g, 45,5 mmol) est dissous dans 450 mL d'éther anhydre et refroidi à 0°C sous argon. L'hydrure de lithium et d'aluminium (LiAlH₄) (3,62g, 95,5 mmol) est ajouté en petites portions à 0°C. La réaction est agitée à 0°C pour 2h et à la température de la pièce pour un autre 2h. La réaction est suivie par TLC et des portions de LiAlH₄ sont ajoutées jusqu'à l'obtention d'un seul produit collant à la ligne de base de la TLC avec un éluant 70/30 d'hexane et d'acétate d'éthyle. Lorsque la réaction est complète, de l'eau est ajoutée tranquillement puis la réaction est extraite avec de l'éther, séchée avec du sulfate de magnésium anhydre et concentrée sous pression réduite. Le produit brut est recristallisé avec de l'hexane pour obtenir 6,30g d'une poudre blanche. (rendement: 54 %) ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 4.72 (s, 2H); 4.61 (s, 2H); 2.87(t, *J* = 7,6 Hz, 2H); 1.69 (m, 2H); 1.25 (m, 10H); 0.86 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H). ¹³C NMR (100

MHz, CDCl₃, ppm): δ 171.24; 151.37; 134.15; 58.19; 55.80; 33.53; 32.05; 30.35; 29.49; 29.40; 29.38; 22.88; 14.34. Anal. Calcd for C₁₃H₂₃NO₂S: C, 60.66 %; H, 9.01 %; N, 5.44 %; S, 12.46 %. Found: C, 59.93 %; H, 9.16 %; N, 5.41 %; S, 12.09 %. HRMS for C₁₃H₂₃NO₂S: Calcd : 257.1449 Found: 257.1446.

2-octyl-4,5-bis(bromométhyl)thiazole (3.5). Dans un ballon brulé de 1L, 2-octyl-4,5-bis(hydroxylméthyl)thiazole (**3.4**) (6,0g, 23,3 mmol) est dissous dans 300 mL de dichlorométhane anhydre et refroidi à 0°C. Du brome est ajouté goutte à goutte à la solution à 0°C jusqu'à ce que 2 gouttes de brome tournent le mélange réactionnel rouge en permanence. La réaction est agitée à 0°C pour 1h et à la température de la pièce pour deux autres heures. De l'eau est ajoutée à la réaction puis cette dernière est extraite avec du dichlorométhane, séchée avec du sulfate de magnésium anhydre et concentrée sous pression réduite. Le produit brut est trituré dans l'hexane et filtré pour se débarrasser des oxydes de triphénylphosphine. Le filtrat est concentré sous pression réduite et purifié par colonne chromatographique en utilisant comme éluant un mélange 80/20 hexanes/AcOEt pour obtenir 7,51g d'une huile jaune/orange. (rendement: 84 %) ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 4.69 (s, 2H); 4.56 (s, 2H); 2.93 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H); 1.76 (m, 2H); 1.34 (m, 10H); 0.88 (t, *J* = 7.0 Hz). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ 172.08; 149.82; 132.12; 33.94; 32.03; 30.06; 29.42; 29.34; 29.33; 24.21; 22.88; 22.00; 14.35. Anal. Calcd for C₁₃H₂₁Br₂NS: C, 40.75 %; H, 5.52 %; N, 3.66 %; S, 8.37 %. Found: C, 40.91 %; H, 5.63 %; N, 3.70 %; S, 8.27 %. HRMS for C₁₃H₂₁Br₂NS: Calcd : 381.9840 Found: 381.9833.

2-octyl-4,5-dihydro-thiéno[3,4-d]thiazole (3.6). Dans un ballon de 1L, le sulfure de disodium nonahydraté (5,15g, 21,5 mmol) est ajouté à 430 mL of d'éthanol anhydre et refroidi à 0°C. Ensuite, le 2-octyl-4,5-bis(bromométhyl)thiazole (**3.5**) (7,48g, 19,5 mmol) est dissous dans 100 mL d'éthanol anhydre et ajouté goutte à goutte au mélange réactionnel à 0°C. La réaction est agitée à 0°C pour 2 heures après l'addition puis à la température de la pièce pour la nuit. L'éthanol est retiré par évaporation sous pression réduite. Ensuite, le produit brut est extrait avec de l'hexane, séché avec du sulfate de magnésium anhydre, concentré sous pression réduite et purifié par colonne chromatographique 90/10 hexanes/AcOEt pour obtenir 0,855g d'une huile jaune/orange. (rendement: 18%) ¹H NMR

(400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 4.09 (s, 4H); 2.92 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H); 1.75 (m, 2H); 1.32 (m, 10H); 0.86 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ 177.22; 157.54; 130.46; 34.65; 32.30; 32.03; 30.64; 30.18; 29.46; 29.36; 29.25; 22.87; 14.33. Anal. Calcd for C₁₃H₂₁NS₂: C, 61.12 %; H, 8.29 %; N, 5.48 %; S, 25.11 %. Found: C, 58.29 %; H, 7.23 %; N, 5.22 %; S, 24.34 %. HRMS for C₁₃H₂₁NS₂: Calcd : 255.1115 Found: 255.1103.

2-octyl-thiéno[3,4-d]thiazole (3.7). Dans un ballon de 100 mL, le 2-octyl-4,5-dihydro-thiéno[3,4-d]thiazole (**3.6**) (0,845g, 33,1 mmol) est dissous dans 40 mL de benzène. La solution est refroidi à 5 °C puis, le 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ) (0,826g, 36,4 mmol) est ajouté tranquillement à la réaction avec de l'agitation. La réaction est agitée pour la nuit à 5 °C. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le produit brut est purifié par colonne chromatographique 90/10 hexanes/AcOEt comme éluant pour obtenir 0,590 g d'une huile jaune/orange. (rendement: 70 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.47 (d, $J = 2,5$ Hz, 1H); 7.18 (d, $J = 2,5$ Hz, 1H); 2.99 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H); 1.84 (m, 2H); 1.34 (m, 10H); 0.88 (t, $J = 7,0$ Hz, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ 179.51; 159.57; 134.09; 110.17; 109.67; 35.49; 32.05; 29.48; 29.36; 29.17; 22.89; 14.35. Anal. Calcd for C₁₃H₁₉NS₂: C, 61.61 %; H, 7.56 %; N, 5.53 %; S, 25.31 %. Found: C, 61.35 %; H, 7.99 %; N, 5.55 %; S, 25.14 %. HRMS for C₁₃H₁₉NS₂: Calcd : 253.0959 Found: 253.0950.

2-octyl-4,6-dibromo-thiéno[3,4-d]thiazole (3.8). À la solution de 2-octyl-thiéno[3,4-d]thiazole (**3.7**) (0,590g, 23,3 mmol) dans 80 mL de THF, *N*-bromosuccinimide (NBS) (0,870g, 48,9 mmol) sont ajoutés. La réaction est agitée à la température de la pièce pour la nuit. De l'eau est ajoutée à la réaction puis cette dernière est extraite avec de l'éther, séchée avec du sulfate de magnésium anhydre et concentrée sous pression réduite. Le brut est purifié par colonne chromatographique en utilisant un mélange 90/10 hexanes/AcOEt comme éluant pour obtenir 0,781g d'une huile orange. (rendement: 82 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 2.97 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H); 1.81 (m, 2H); 1.34 (m, 10H); 0.88 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ 180.69; 156.92; 135.91; 95.58; 94.49; 35.86; 32.02; 29.44; 29.36; 29.32; 29.30; 22.88; 14.35. Anal. Calcd for C₁₃H₁₇Br₂NS₂: C,

37.97 %; H, 4.17 %; N, 3.41 %; S, 15.60 %. Found: C, 38.09 %; H, 4.14 %; N, 3.42 %; S, 15.60 %. HRMS for C₁₃H₁₇Br₂NS₂: Calcd : 408.9169 Found: 408.9177.

TTz-1

Poly[2,6-(4,8-bis-(éthylhexyl-oxyl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène)-alt-4,6-(2-n-octyl)thiéno[3,4-d]thiazole]

Dans un ballon de 25 mL surmonté d'un réfrigérant, 0,392g (0,508 mmol) de 2,6-bis(triméthyltin)-4,8-di(éthylhexyl-oxyl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène (**3.14**), 0,209g (0,508 mmol) de 2-octyl-4,6-dibromo-thiéno[3,4-d]thiazole (**3.8**), 9,3mg (0,0102 mmol) de Pd₂dba₃ et 12,5mg (0,0406 mmol) de triphenylarsine (AsPh₃) sont mélangés dans 5 mL de toluène dégazé et 0,5 mL de DMF dégazé. Le mélange réactionnel est agité vigoureusement pour 48 h à 110 °C. Après la réaction, 5,3 µL (0,05 mmol) de bromobenzène sont ajoutés, puis, 1 heure après, 9,1 µL (0,05 mmol) de triméthyl(phényl)tin sont ajoutés et la réaction est chauffée pour une heure supplémentaire. Ensuite, la réaction est refroidi à la température de la pièce, précipitée dans le méthanol, filtrée avec un filtre en nylon de 0,45 µm et lavée sur Soxhlet avec de l'acétone, de l'hexane et du chloroforme. La fraction chloroforme est réduite à 20-30 mL, précipitée dans le méthanol, filtrée avec un filtre en nylon de 0,45 µm et séchée à l'air pour obtenir 0,341 g du polymère TTz-1. (Rendement: 97%).

TTz-2

Poly[2,6-(4,8-bis-(3-butylnonyl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène)-alt-4,6-(2-n-octyl)thiéno[3,4-d]thiazole]

Dans un ballon de 25 mL surmonté d'un réfrigérant, 0,2015g (0,229 mmol) de 2,6-bis(triméthyltin)-4,8-di(3-butylnonyl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène (**3.19**), 0,0941g (0,229 mmol) de 2-octyl-4,6-dibromo-thiéno[3,4-d]thiazole (**3.8**), 4,2 mg (0,0046 mmol) of Pd₂dba₃ et 5,6 mg (0,0183 mmol) of triphenylarsine (AsPh₃) sont mélangés dans 5 mL de toluène dégazé et 0,5 mL de DMF dégazé. Le mélange réactionnel est agité vigoureusement pour 48 h à 110 °C. Après la réaction, 5,3 µL (0,05 mmol) de bromobenzène sont ajoutés, puis, 1 heure après, 9,1 µL (0,05 mmol) de triméthyl(phényl)tin sont ajoutés et la réaction

est chauffée pour une heure supplémentaire. Ensuite, la réaction est refroidi à la température de la pièce, précipitée dans le méthanol, filtrée avec un filtre en nylon de 0.45 μm et lavée à l'aide d'un Soxhlet avec de l'acétone, de l'hexane et du chloroforme. La fraction chloroforme est réduite à 20-30 mL, précipitée dans le méthanol, filtrée avec un filtre en nylon de 0.45 μm et séchée à l'air pour obtenir 0,172 g du polymère TTz-2. (Rendement: 93%).

Partie expérimentale du Chapitre 4

Le 2-azido-3-bromothiophène³ (**1**) et le 4-méthylbenzènesulfonyl azide⁴ ont été synthétisés selon des procédures de la littérature. Tous les autres composés organiques de départ sont achetés des compagnies Aldrich, Alfa Aesar ou TCI et utilisés sans aucune purification. Le PySSPy est du 2,2'-dipyridyl disulfide. Le tétrafluoroborate de tétrabutylammonium (98%, Aldrich) est recristallisé trois fois dans un mélange 50/50 de méthanol et d'eau puis séché à 100 °C sous vide. Les solvants de réaction sont distillés sous atmosphère inerte (THF avec sodium/benzophenone, acetonitrile avec CaH_2), les autres solvants sont de grade ACS. Les colonnes chromatographiques sont faites avec un gel de silice (300-400 mesh). Le 2,6-bis(triméthyltin)-4,8-di(éthylhexyl-oxyl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène¹, le 2,6-bis(triméthyltin)-4,8-di(3-butylnonyl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène², le 4,4-bis(2-éthylhexyl)-2,6-bis(triméthyltin)-dithiéno[3,2-b:2',3'-d]silole⁵, le 5,5''-dibromo-4,4''-didodécyl-2,2':5',2''-terthiophène⁶, le 2,7-Bis(4',4',5',5'-tétraméthyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)-N-9''-heptadécanylcarbazole⁷, le 5-(9-heptadécanyl)-4H-thiéno[3,4-c]pyrrole-4,6(5H)-dione⁸, le 3,6-bis(5-bromothiophén-2-yl)-2,5-bis(2-octylododécyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione⁹, le 6,6'-bis(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)(N,N'-2-hexylodécyl)isoindigo¹⁰, le 4,7-dibromo-5,6-difluoro-2-octylbenzo[d][1,2,3]triazole¹¹ et le 5,7-bis(5-bromo-4-dodécyl-2-thiényl)thiéno[3,4-c][1,2,5]thiadiazole¹² ont été synthétisés selon des procédures de la littérature.

***N*-(4-bromothiophényl)-3-nonanamide (4.3a).** Dans un ballon surmonté d'une ampoule à additionner, le 2-azido-3-bromothiophène (**4.2**) (4,0g, 19,6 mmol) est dissous dans 160 mL de THF anhydre. Puis, le PySSPy (0,864g, 3,92 mmol) et l'acide nonanoïque (3,10g, 19,6 mmol) sont ajoutés à la solution. Le mélange est refroidi à 0 °C et la triméthylphosphine (60,4 mmol, 60,4 mL of a 1,0 M solution in Toluene) est ajoutée goutte à goutte au mélange à 0 °C. Après l'addition, la réaction est agitée pour la nuit à la température de la pièce. Le mélange réactionnel est extrait avec une solution saturée de bicarbonate de sodium et de l'AcOEt. Les fractions organiques sont séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et concentrées sous pression réduite. Le produit brut est purifié par colonne chromatographique en utilisant un mélange de 90/10 hexane/AcOEt comme éluant pour obtenir 4,92 g du produit désiré sous forme d'une poudre blanche. (Rendement : 79 %) ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.90(d, *J* = 3.6 Hz, 1H); 7.54(s, 1H, NH); 7.22(d, *J* = 3.6 Hz, 1H); 2.41(t, *J* = 7.6 Hz, 2H); 1.73(m, 2H); 1.30(m, 10H); 0.88(t, *J* = 7.0 Hz, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ 170.85; 132.77; 121.50; 110.59; 103.28; 37.45; 32.06; 29.56; 29.45; 29.37; 25.75; 22.89; 14.35.

***N*-(4-bromothiophén-3-yl)-4-hexyldécanamide (4.3b).** Dans un ballon surmonté d'une ampoule à additionner, le 2-azido-3-bromothiophène (**4.2**) (3,82g, 18,7 mmol) est dissous dans 150 mL de THF anhydre. Puis, le PySSPy (0,824g, 3,74 mmol) et l'acide 2-hexyldécanoïque (4,80g, 18,7 mmol) sont ajoutés à la solution. Le mélange est refroidi à 0 °C et la triméthylphosphine (45,3 mmol, 57,6 mL of a 1,0 M solution in Toluene) est ajoutée goutte à goutte au mélange à 0 °C. Après l'addition, la réaction est agitée pour la nuit à la température de la pièce. Le mélange réactionnel est extrait avec une solution saturée de bicarbonate de sodium et de l'AcOEt. Les fractions organiques sont séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et concentrées sous pression réduite. Le produit brut est purifié par colonne chromatographique en utilisant un mélange de 97/3 hexane/AcOEt comme éluant pour obtenir 2,92 g du produit désiré sous forme d'une huile jaune. (Rendement : 48 %) ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.91 (d, *J* = 3.6 Hz) 1H); 7.52 (s, 1H); 7.22 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H); 2.24 (m, 1H); 1.68 (m, 2H); 1.51 (m, 2H); 1.28 (m, 20H) 0.88 (m, 6H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ 173.98; 132.66; 121.45; 110.73; 48.86;

33.42; 32.40; 32.08; 31.92; 29.92; 29.67; 29.59; 29.51; 27.84; 27.81; 22.89; 22.86; 14.35; 14.31

***N*-(4-bromothiophèn-3-yl)-4-octylbenzamide (4.3c).** Dans un ballon surmonté d'une ampoule à additionner, le 2-azido-3-bromothiophène (**4.2**) (2,2g, 10,7 mmol) est dissous dans 90 mL de THF anhydre. Puis, le PySSPy (0,475g, 2,15 mmol) et l'acide 4-octylbenzoïque (2,53g, 10,7 mmol) sont ajoutés à la solution. Le mélange est refroidi à 0 °C et la triméthylphosphine (33,2 mmol, 33,2 mL of a 1,0 M solution in Toluene) est ajoutée goutte à goutte au mélange à 0 °C. Après l'addition, la réaction est agitée pour la nuit à la température de la pièce. Le mélange réactionnel est extrait avec une solution saturée de bicarbonate de sodium et de l'AcOEt. Les fractions organiques sont séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et concentrées sous pression réduite. Le produit brut est purifié par colonne chromatographique en utilisant un mélange de 50/50 hexane/DCM comme éluant pour obtenir 2,82 g du produit désiré sous forme d'une poudre blanche. (Rendement : 66 %) ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 8.33(s, 1H, NH); 8.07(d, *J* = 3.6 Hz, 1H); 7.82(d, *J* = 8.1 Hz, 2H); 7.32(d, *J* = 8.1 Hz, 2H); 7.27(d, *J* = 3.6 Hz, 1H); 2.68(t, *J* = 7.6 Hz, 2H); 1.65(m, 2H); 1.30(m, 10H); 0.89(t, *J* = 7.0 Hz, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ 164.78; 148.05; 132.92; 131.46; 129.18; 127.30; 121.59; 110.64; 103.74; 36.14; 32.12; 31.43; 29.69; 29.49; 22.92; 14.38.

***N*-(4-bromothiophen-3-yl)-4-(octyloxy)benzamide (4.3d).** Dans un ballon surmonté d'une ampoule à additionner, le 2-azido-3-bromothiophène (**4.2**) (3,0g, 14,7 mmol) est dissous dans 120 mL de THF anhydre. Puis, le PySSPy (0,648g, 2,94 mmol) et l'acide 4-(octyloxy)benzoïque (3,68g, 14,7 mmol) sont ajoutés à la solution. Le mélange est refroidi à 0 °C et la triméthylphosphine (45,3 mmol, 45,3 mL of a 1,0 M solution in Toluene) est ajoutée goutte à goutte au mélange à 0 °C. Après l'addition, la réaction est agitée pour la nuit à la température de la pièce. Le mélange réactionnel est extrait avec une solution saturée de bicarbonate de sodium et de l'AcOEt. Les fractions organiques sont séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et concentrées sous pression réduite. Le produit brut est purifié par colonne chromatographique en utilisant un mélange de 95/5 hexane/AcOEt comme éluant pour obtenir 0,723g du produit désiré sous forme d'une poudre blanche.

(Rendement : 12 %) ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 8.27(s, 1H, NH); 8.05(d, $J = 3.6$ Hz, 1H); 7.87(d, $J = 8.8$ Hz, 2H); 7.28(d, $J = 3.6$ Hz, 1H); 6.99(d, $J = 8.8$ Hz, 2H); 4.03(t, $J = 6.5$ Hz, 2H); 1.81(m, 2H); 1.47(m, 2H); 1.30(m, 8H) 0.89(t, $J = 7.0$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 164.40; 162.64; 132.95; 129.13; 125.98; 121.61; 114.87; 110.42; 103.69; 68.55; 32.05; 29.58; 29.47; 29.35; 26.24; 22.91; 14.36.

***N*-(4-bromothiophényl)-3-nonanethioamide (4.4a)**. Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, le *N*-(4-bromothiophényl)-3-nonanamide (**4.3a**) (5,25g, 16,5 mmol) est dissous dans 200 mL de THF anhydre. Le réactif de Lawesson (10,0g, 24,7 mmol) est ensuite ajouté à la solution. La réaction est chauffée à reflux pour la nuit et extraite avec de l'AcOEt et une solution de 10% d'hydroxyde de sodium. Les fractions organiques sont séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et concentrées sous pression réduite. Le produit brut est purifié par colonne chromatographique en utilisant un mélange de 95/5 hexane/AcOEt comme éluant pour obtenir 3,52g du produit désiré sous forme d'une huile jaune. (Rendement : 64 %) ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 8.97(d, $J = 3.6$ Hz, 1H); 7.26(d, $J = 3.6$ Hz, 1H); 2.84(t, $J = 7.6$ Hz, 2H); 1.84(m, 2H); 1.26(m, 10H); 0.87(t, $J = 7.0$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 202.49; 133.57; 121.52; 114.21; 104.96; 49.24; 31.85; 29.59; 29.35; 29.18; 28.86; 22.69; 14.19.

***N*-(4-bromothiophen-3-yl)-4-hexyldecanethioamide (4.4b)**. Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, le *N*-(4-bromothiophen-3-yl)-4-hexyldécanamide (**4.3b**) (1,49g, 3,56 mmol) est dissous dans 45 mL de THF anhydre. Le réactif de Lawesson (2,16g, 5,35 mmol) est ensuite ajouté à la solution. La réaction est chauffée à reflux pour la nuit et extraite avec de l'AcOEt et une solution de 10% d'hydroxyde de sodium. Les fractions organiques sont séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et concentrées sous pression réduite. Le produit brut est purifié par colonne chromatographique en utilisant un mélange de 90/10 hexane/AcOEt comme éluant pour obtenir 1,16g du produit désiré sous forme d'une huile jaune. (Rendement: 75 %) ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 9.06(d, $J = 3.6$ Hz, 1H); 8,97 (s, 1H, NH) 7.30(d, $J = 3.6$ Hz, 1H); 2.64(m, 1H); 1.80(m, 2H); 1.60(m, 2H); 1.26(m, 20H); 0.87(t, $J = 7.0$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , ppm):

207.02; 135.56; 121.59; 114.53; 105.17; 59.41; 36.57; 32.08; 31.89; 29.87; 29.65; 29.54; 29.50; 27.63; 27.60; 22.89; 22.86; 14.35; 14.31.

***N*-(4-bromothiophèn-3-yl)-4-octylbenzothioamide (4.4c).** Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, le *N*-(4-bromothiophèn-3-yl)-4-octylbenzamide (**4.3c**) (2,5g, 6,3 mmol) est dissous dans 80 mL de THF anhydre. Le réactif de Lawesson (3,85g, 9,5 mmol) est ensuite ajouté à la solution. La réaction est chauffée à reflux pour la nuit et extraite avec de l'AcOEt et une solution de 10% d'hydroxyde de sodium. Les fractions organiques sont séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et concentrées sous pression réduite. Le produit brut est purifié par colonne chromatographique en utilisant un mélange de 50/50 hexane/DCM comme éluant pour obtenir 2,04g du produit désiré sous forme d'une poudre jaune. (Rendement : 78 %) ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 9.56(s, 1H, NH); 9.17(d, *J* = 3.6 Hz, 1H); 7.83(d, *J* = 8.0 Hz, 2H); 7.35(d, *J* = 3.6 Hz, 1H); 7.27(d, *J* = 7.0 Hz, 2H); 2.67(t, *J* = 7.6, 2H); 1.64(m, 2H); 1.30(m, 10H); 0.89(t, *J* = 7.0 Hz, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ 195.06; 147.43; 140.49; 134.26; 129.13; 126.95; 121.79; 113.88; 105.40; 36.02; 32.11; 31.42; 29.68; 29.50; 29.48; 22.91; 14.35.

***N*-(4-bromothiophèn-3-yl)-4-(octyloxy)benzothioamide (4.4d).** Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, le *N*-(4-bromothiophèn-3-yl)-4-(octyloxy)benzamide (**4.3d**) (0,650g, 1,58 mmol) est dissous dans 20 mL de THF anhydre. Le réactif de Lawesson (0,960g, 2,37 mmol) est ensuite ajouté à la solution. La réaction est chauffée à reflux pour la nuit et extraite avec de l'AcOEt et une solution de 10% d'hydroxyde de sodium. Les fractions organiques sont séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et concentrées sous pression réduite. Le produit brut est purifié par colonne chromatographique en utilisant un mélange de 90/10 hexane/AcOEt comme éluant pour obtenir 0,540g du produit désiré sous forme d'une poudre jaune. (Rendement : 80 %) ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 9.49(s, 1H, NH); 9.13(d, *J* = 3.6 Hz, 1H); 7.90(d, *J* = 8.7 Hz, 2H); 7.33(d, *J* = 3.6 Hz, 1H); 6.94(d, *J* = 8.7 Hz, 2H); 4.01(t, *J* = 6.5 Hz, 2H); 1.81(m, 2H); 1.47(m, 2H); 1.31(m, 8H); 0.90(t, *J* = 7.0 Hz, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ 194.12; 162.39; 135.10; 134.29; 128.80; 121.75; 114.71; 113.75; 105.46; 68.61; 32.06; 29.58; 29.48; 29.34; 26.24; 22.92; 14.38.

2-octylthiéno[3,4-*d*]thiazole (4.5a). Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, le *N*-(4-bromothiophényl)-3-nonanethioamide (**4.4a**) (3,5g, 10,5 mmol) est dissous dans 150 mL de THF anhydre. Puis, l'iodure de cuivre (I) (0,100g, 0,52 mmol), la néocuproïne (0,218g, 1,05 mmol) et le carbonate de potassium (2,17g, 15,7 mmol) sont rapidement ajoutés à la solution sous agitation. La réaction est chauffée à reflux pour la nuit et extraite avec de l'AcOEt et de l'eau. Les fractions organiques sont séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et concentrées sous pression réduite. Le produit brut est purifié par colonne chromatographique en utilisant un mélange de 90/10 hexane/AcOEt comme éluant pour obtenir 2,37g du produit désiré sous forme d'une huile jaune. (Rendement : 90 %) ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.45(d, *J* = 2.6 Hz, 1H); 7.16(d, *J* = 2.6 Hz, 1H); 2.98(t, *J* = 7.6 Hz, 2H); 1.84(m, 2H); 1.36(m, 10H); 0.88(t, *J* = 7.0 Hz, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ 179.16; 160.17; 134.36; 109.97; 109.61; 35.59; 32.05; 29.49; 29.37; 29.15; 22.89; 14.35.

2-(pentadécan-7-yl)thiéno[3,4-*d*]thiazole (4.5b). Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, le *N*-(4-bromothiophén-3-yl)-4-hexyldécaneethioamide (**4.4b**) (1,15g, 2,65 mmol) est dissous dans 50 mL de THF anhydre. Puis, l'iodure de cuivre (I) (0,025g, 0,13 mmol), la néocuproïne (0,054g, 0,26 mmol) et le carbonate de potassium (0,549g, 3,97 mmol) sont rapidement ajoutés à la solution sous agitation. La réaction est chauffée à reflux pour la nuit et extraite avec de l'AcOEt et de l'eau. Les fractions organiques sont séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et concentrées sous pression réduite. Le produit brut est purifié par colonne chromatographique en utilisant un mélange de 95/5 hexane/AcOEt comme éluant pour obtenir 0,865g du produit désiré sous forme d'une huile jaune. (Rendement : 93 %) ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.46(d, *J* = 2.6 Hz, 1H); 7.17(d, *J* = 2.6 Hz, 1H); 2.97(m, 1H); 1.73(m, 4H); 1.25(m, 20H); 0.86(m, 6H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ 184.10; 160.05; 133.91; 109.92; 109.63; 48.59; 35.99; 32.08; 31.89; 29.82; 29.63; 29.49; 27.60; 27.58; 22.89; 22.84; 14.34; 14.30.

2-(4-octylphényl)thiéno[3,4-*d*]thiazole (4.5c). Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, le *N*-(4-bromothiophén-3-yl)-4-octylbenzothioamide (**4.4c**) (1,9g, 4,63 mmol) est dissous dans 65 mL de THF anhydre. Puis, l'iodure de cuivre (I) (0,044g, 0,23 mmol), la néocuproïne (0,096g, 0,46 mmol) et le carbonate de potassium (0,959g, 6,94 mmol) sont rapidement ajoutés à la solution sous agitation. La réaction est chauffée à reflux pour la nuit et extraite avec de l'AcOEt et de l'eau. Les fractions organiques sont séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et concentrées sous pression réduite. Le produit brut est purifié par colonne chromatographique en utilisant un mélange de 90/10 hexane/AcOEt comme éluant pour obtenir 1,41g du produit désiré sous forme d'une poudre blanche (Rendement : 93 %) ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.93(d, *J* = 8.2 Hz, 2H); 7.58(d, *J* = 2.6 Hz, 1H); 7.29(d, *J* = 8.2 Hz, 2H); 7.23(d, *J* = 2.6 Hz, 1H); 2.67(t, *J* = 7.6 Hz, 2H); 1.65(m, 2H); 1.30(m, 10H); 0.89(t, *J* = 7.0 Hz, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ 174.60; 160.73; 147.27; 133.75; 131.54; 129.30; 127.72; 110.54; 110.17; 36.20; 32.12; 31.45; 29.70; 29.54; 29.50; 22.92; 14.37.

2-(4-(octyloxy)phényl)thiéno[3,4-*d*]thiazole (4.5d). Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, le *N*-(4-bromothiophén-3-yl)-4-(octyloxy)benzothioamide (**4.4d**) (0,512g, 1,20 mmol) est dissous dans 16 mL de THF anhydre. Puis, l'iodure de cuivre (I) (0,011g, 0,06 mmol), la néocuproïne (0,025g, 0,12 mmol) et le carbonate de potassium (0,249g, 1,8 mmol) sont rapidement ajoutés à la solution sous agitation. La réaction est chauffée à reflux pour la nuit et extraite avec de l'AcOEt et de l'eau. Les fractions organiques sont séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et concentrées sous pression réduite. Le produit brut est purifié par colonne chromatographique en utilisant un mélange de 90/10 hexane/AcOEt comme éluant pour obtenir 0,270g du produit désiré sous forme d'une poudre blanche (Rendement : 65 %) ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.94(d, *J* = 8.8 Hz, 2H); 7.52(d, *J* = 2.6 Hz, 1H); 7.20(d, *J* = 2.6 Hz, 2H); 6.97(d, *J* = 8.8 Hz, 2H); 4.01(t, *J* = 6.5 Hz, 2H); 1.81(m, 2H); 1.40(m, 10H); 0.90(t, *J* = 7.0 Hz, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ 174.15; 162.08; 160.99; 133.84; 129.32; 126.59; 115.05; 110.01; 109.99; 68.50; 32.06; 29.60; 29.49; 29.40; 26.26; 22.92; 14.37.

4,6-dibromo-2-octylthiéno[3,4-*d*]thiazole (4.6a). Le *N*-bromosuccinimide (NBS) (0,870g, 48,9 mmol) est ajouté à la solution de 2-octylthiéno[3,4-*d*]thiazole (**4.5a**) (0,590g, 23,3 mmol) dans 80 mL de THF anhydre. La réaction est agitée à la température de la pièce pour la nuit. Puis, la réaction est extraite avec de l'éther, séchée avec du sulfate de magnésium anhydre et concentrée sous pression réduite. Le produit brut est purifié par colonne chromatographique en utilisant un mélange de 90/10 hexane/AcOEt comme éluant pour obtenir 0,707g d'une huile orange. (Rendement: 78 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 2.97 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H); 1.81 (m, 2H); 1.34 (m, 10H); 0.88 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ 180.69; 156.92; 135.91; 95.58; 94.49; 35.86; 32.02; 29.44; 29.36; 29.32; 29.30; 22.88; 14.35.

4,6-dibromo-2-(pentadécan-7-yl)thiéno[3,4-*d*]thiazole (4.6b). Le *N*-bromosuccinimide (NBS) (0,946g, 5,31 mmol) est ajouté à la solution de 2-(pentadécan-7-yl)thiéno[3,4-*d*]thiazole (**4.5b**) (0,890g, 2,53 mmol) dans 80 mL de THF anhydre. La réaction est agitée à la température de la pièce pour la nuit. Puis, la réaction est extraite avec de l'éther, séchée avec du sulfate de magnésium anhydre et concentrée sous pression réduite. Le produit brut est purifié par colonne chromatographique en utilisant l'hexane comme éluant pour obtenir 0,967g d'une huile orange. (Rendement: 78 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 3.02 (m, 1H); 1.69 (m, 4H); 1.26 (m, 20H); 0.88 (m, 6H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ 185.75; 156.77; 135.54; 95.50; 95.47; 46.94; 36.05; 36.04; 32.07; 31.85; 29.78; 29.59; 29.47; 27.57; 27.56; 22.89; 22.84; 14.36; 14.31.

4,6-dibromo-2-(4-octylphényl)thiéno[3,4-*d*]thiazole (4.6c). Le *N*-bromosuccinimide (NBS) (1,6g, 89,8 mmol) est ajouté à la solution de 2-(4-octylphényl)thiéno[3,4-*d*]thiazole (**4.5c**) (1,41g, 42,7 mmol) dans 150 mL de THF anhydre. La réaction est agitée à la température de la pièce pour la nuit. Puis, la réaction est extraite avec de l'éther, séchée avec du sulfate de magnésium anhydre et concentrée sous pression réduite. Le produit brut est purifié par colonne chromatographique en utilisant un mélange de 80/20 hexane/DCM comme éluant pour obtenir 1,60g d'une poudre orange. (Rendement: 77 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.91(d, *J* = 8.2 Hz, 2H); 7.28(d, *J* = 8.2 Hz, 2M); 2.67(t, *J* = 7.6 Hz, 2H); 1.65(m, 2H); 1.30(m, 10H); 0.89(t, *J* = 7.0 Hz, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃,

ppm): δ 175.20; 157.70; 148.08; 135.43; 130.92; 129.34; 127.99; 96.64; 95.48; 36.25; 32.12; 31.40; 29.69; 29.52; 29.49; 22.92; 14.37.

4,6-dibromo-2-(4-(octyloxy)phényl)thiéno[3,4-*d*]thiazole (4.6d). Le *N*-bromosuccinimide (NBS) (0,292g, 1,64 mmol) est ajouté à la solution de 2-(4-(octyloxy)phényl)thiéno[3,4-*d*]thiazole (**4.5d**) (0,270g, 0,79 mmol) dans 25 mL de THF anhydre. La réaction est agitée à la température de la pièce pour la nuit. Puis, la réaction est extraite avec de l'ether, séchée avec du sulfate de magnésium anhydre et concentrée sous pression réduite. Le produit brut est purifié par colonne chromatographique en utilisant un mélange de 90/10 hexane/AcOEt comme éluant pour obtenir 0,332g d'une poudre orange. (Rendement: 84 %). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.91(d, $J = 8.6$ Hz, 2H); 6.94(d, $J = 8.6$ Hz, 2M); 4.01(t, $J = 6.5$ Hz, 2H); 1.81(m, 2H); 1.47(m, 2H); 1.30(m, 8H) 0.90(t, $J = 7.0$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 174.75; 162.66; 157.72; 135.42; 129.72; 125.81; 115.06; 95.97; 95.34; 68.57; 32.06; 29.59; 29.48; 29.37; 26.25; 22.92; 14.37.

2-octyl-4,6-bis(3-octyl(thiénophen-2-yl)thiéno[3,4-*d*]thiazole (4.28). 1,100g (2,67 mmol) de 4,6-dibromo-2-octylthiéno[3,4-*d*]thiazole (**4.6a**), 2,41g (6,69 mmol) de triméthyltin-2-octylthiophène, 48,9mg (0,053 mmol) de Pd_2dba_3 , 65,5mg (0,21 mmol) de triphénylarsine (AsPh_3) et 35mL de toluène dégazé sont ajoutés dans un ballon de 100 mL surmonté d'un réfrigérant. Le mélange réactionnel est agité vigoureusement à 110 °C pour la nuit. Puis, la réaction est extraite avec de l'ether, séchée avec du sulfate de magnésium anhydre et concentrée sous pression réduite. Le produit brut est purifié par colonne chromatographique en utilisant l'hexane comme éluant pour obtenir 1,175g d'une huile jaune. (Rendement: 68 %). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.30(m, 2H); 6.98(m, 2H); 3.03(m, 2H); 2.84(m, 4H); 1.86(m, 2H); 1.68(m, 4H); 1.33(m, 30H); 0.87(m, 9H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 178.41; 155.36; 141.23; 140.36; 132.53; 130.49; 129.93; 129.89; 127.97; 125.92; 124.47; 120.67; 119.93; 35.71; 32.16; 32.13; 32.08; 30.87; 30.83; 29.96; 29.94; 29.91; 29.88; 29.74; 29.70; 29.64; 29.57; 29.54; 29.47; 29.43; 29.41; 29.37; 29.31; 22.95; 22.92; 22.90; 14.36.

4,6-bis(5-bromo-3-octylthiéphèn-2-yl)-2-octylthiéno[3,4-*d*]thiazole (4.29).

Le *N*-bromosuccinimide (NBS) (0,684g, 3,84 mmol) est ajouté à la solution de 2-octyl-4,6-bis(3-octyl(thiéphèn-2-yl)thiéno[3,4-*d*]thiazole (**4.28**) (1,175g, 1,83 mmol) dans 120 mL de THF anhydre. La réaction est agitée à la température de la pièce pour la nuit. Puis, la réaction est extraite avec de l'éther, séchée avec du sulfate de magnésium anhydre et concentrée sous pression réduite. Le produit brut est purifié par colonne chromatographique en utilisant l'hexane comme éluant pour obtenir 0,656g d'une huile jaune. (Rendement: 45%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 6.93(s, 2H); 3.02(t, *J* = 7.6 Hz, 2H); 2.75(quin, *J* = 7.6 Hz, 4H); 1.85(quin, *J* = 7.6 Hz, 2H); 1.63(m, 4H); 1.34(m, 30H); 0.87(m, 9H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ 178.61; 155.36; 141.19; 140.88; 132.86; 132.78; 132.29; 130.84; 129.36; 119.69; 118.41; 112.86; 111.42; 35.48; 31.91; 31.88; 31.83; 30.44; 30.38; 29.81; 29.63; 29.59; 29.52; 29.44; 29.40; 29.29; 29.27; 29.25; 29.16; 29.15; 29.03; 22.68; 22.67; 22.66; 14.12.

2-(pentadécan-7-yl)-4,6-di(thiophèn-2-yl)thiéno[3,4-*d*]thiazole (4.30).

0,897g (1,76 mmol) de 4,6-dibromo-2-(pentadécan-7-yl)thiéno[3,4-*d*]thiazole (**4.6b**), 1,58g (4,22 mmol) de 2-(tributylstannyl)thiophène, 32,2mg (0,035 mmol) de Pd₂dba₃, 43,2mg (0,14 mmol) de triphénylarsine (AsPh₃) et 20mL de toluène dégazé sont ajoutés dans un ballon de 50 mL surmonté d'un réfrigérant. Le mélange réactionnel est agité vigoureusement à 110 °C pour la nuit. Puis, la réaction est extraite avec de l'éther, séchée avec du sulfate de magnésium anhydre et concentrée sous pression réduite. Le produit brut est purifié par colonne chromatographique en utilisant un mélange de 95/5 hexane/CHCl₃ comme éluant pour obtenir 0,331g d'une huile jaune. (Rendement: 36 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.57(m, 1H); 7.29(m, 2H); 7.22(m, 1H); 7.08(m, 2H); 3.09(m, 1H); 1.79(m, 4H); 1.33(m, 20H); 0.88(m, 6H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ 183.40; 154.45; 136.54; 134.90; 130.48; 128.15; 127.65; 125.34; 124.71; 124.54; 123.25; 120.44; 118.82; 46.27; 35.66; 35.64; 31.90; 31.72; 29.66; 29.46; 29.34; 29.33; 27.35; 27.33; 22.71; 22.68; 14.16; 14.13.

4,6-bis(5-bromothiophèn-2-yl)-2-(1-hexylnonyl)thiéno[3,4-*d*]thiazole (4.31).

Le *N*-bromosuccinimide (NBS) (0,234g, 1,32 mmol) est ajouté à la solution de 2-(pentadécan-7-yl)-4,6-di(thiophèn-2-yl)thiéno[3,4-*d*]thiazole (**4.30**) (0.331g, 0.642 mmol) dans 25 mL de THF anhydre. La réaction est agitée à la température de la pièce pour la nuit. Puis, la réaction est extraite avec de l'éther, séchée avec du sulfate de magnésium anhydre et concentrée sous pression réduite. Le produit brut est purifié par colonne chromatographique en utilisant l'hexane comme éluant pour obtenir 0,242g d'une huile jaune. (Rendement: 56%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.13(d, *J* = 3.8 Hz, 1H); 6.98(d, *J* = 3.8 Hz, 2H); 6.88(d, *J* = 3.8 Hz, 1H); 3.05(m, 1H); 1.77(m, 4H); 1.30(m, 20H); 0.88(m, 6H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ 183.87; 154.59; 137.78; 136.26; 130.92; 130.64; 130.21; 124.19; 123.24; 119.73; 117.96; 112.96; 111.52; 46.25; 35.60; 35.59; 31.91; 31.74; 29.65; 29.48; 29.34; 27.33; 27.31; 22.72; 22.70; 14.17; 14.15.

4-bromo-2-(pentadécan-7-yl)thiéno[3,4-*d*]thiazole (4.59) Le *N*-bromosuccinimide (NBS) (0,422g, 2,37 mmol) est ajouté à la solution de 2-(pentadécan-7-yl)thiéno[3,4-*d*]thiazole (**4.5b**) (0,834g, 2,37 mmol) dans 20 mL de THF anhydre. The reaction was allowed to stir at room temperature for 10 minutes. La réaction est agitée à la température de la pièce pour la nuit. Puis, la réaction est extraite avec de l'éther, séchée avec du sulfate de magnésium anhydre et concentrée sous pression réduite. Le produit brut est purifié par colonne chromatographique en utilisant un gradient d'éluant allant de 95/5 hexanes/DCM à 85/15 hexanes/DCM pour obtenir 0,466g d'une huile orange. (Rendement: 45 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.16 (s, 1H); 3.05 (m, 1H); 1.71 (m, 4H); 1.26 (m, 20H); 0.87 (m, 6H).

TTz-3

0,386g (0,500 mmol) de 2,6-bis(triméthyltin)-4,8-di(éthylhexyl-oxyl)benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophène (**3.14**), 0,244g (0,500 mmol) de 4,6-dibromo-2-(4-octylphényl)thiéno[3,4-*d*]thiazole (**4.6c**), 9,0mg (0,010 mmol) de Pd₂dba₃, 12,2mg (0,040 mmol) de triphénylarsine (AsPh₃), 5 mL de toluène dégazé et 0,5 mL de DMF dégazé sont ajoutés à un ballon préalablement brûlé de 25 mL équipé d'un réfrigérant. La réaction est agitée vigoureusement pour 48 h à 110 °C. Après la réaction, 5,3 μL (0,05 mmol) de

bromobenzène sont ajoutés, puis, 1 heure après, 9,1 µL (0,05 mmol) de triméthyl(phényl)tin sont ajoutés et la réaction est chauffée pour une heure supplémentaire. Ensuite, la réaction est refroidi à la température de la pièce, précipitée dans le méthanol, filtrée avec un filtre en nylon de 0,45 µm et lavée sur Soxhlet avec de l'acétone, de l'hexane et du chloroforme. La fraction chloroforme est réduite à 20-30 mL, précipitée dans le méthanol, filtrée avec un filtre en nylon de 0,45 µm et séchée à l'air pour obtenir 0,368 g du polymère TTz-3. (Rendement: 95%).

TTz-4

0,350g (0,453 mmol) de 2,6-bis(triméthyltin)-4,8-di(éthylhexyl-oxy)benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophène, 0,228g (0,453 mmol) de 4,6-dibromo-2-(4-(octyloxy)phényl)thiéno[3,4-*d*]thiazole (**4.6d**), 8,3mg (0,0091 mmol) de Pd₂dba₃, 11,1mg (0,036 mmol) de triphénylarsine (AsPh₃), 5 mL de toluene dégazé et 0,5 mL de DMF dégazé sont ajoutés à un ballon préalablement brulé de 25 mL équipé d'un réfrigérant. La réaction est agitée vigoureusement pour 48 h à 110 °C. Après la réaction, 5,3 µL (0,05 mmol) de bromobenzène sont ajoutés, puis, 1 heure après, 9,1 µL (0,05 mmol) de triméthyl(phényl)tin sont ajoutés et la réaction est chauffée pour une heure supplémentaire. Ensuite, la réaction est refroidi à la température de la pièce, précipitée dans le méthanol, filtrée avec un filtre en nylon de 0,45 µm et lavée sur Soxhlet avec de l'acétone, de l'hexane et du chloroforme. La fraction chloroforme est réduite à 20-30 mL, précipitée dans le méthanol, filtrée avec un filtre en nylon de 0,45 µm et séchée à l'air pour obtenir 0,050 g du polymère TTz-4. (Rendement: 14%).

TTz-5

0,375g (0,504 mmol) de 4,4-Bis(2-éthylhexyl)-2,6-bis(triméthyltin)-dithiéno[3,2-*b*:2',3'-*d*]silole (**4.15**), 0,197g (0,480 mmol) de 4,6-dibromo-2-octylthiéno[3,4-*d*]thiazole (**4.6a**), 8,8mg (0,0096 mmol) de Pd₂dba₃, 11,7mg (0,038 mmol) de triphénylarsine (AsPh₃), 5 mL de toluene dégazé et 0,5 mL de DMF dégazé sont ajoutés à un ballon préalablement brulé de 25 mL équipé d'un réfrigérant. La réaction est agitée vigoureusement pour 48 h à 110 °C. Après la réaction, 5,3 µL (0,05 mmol) de bromobenzène sont ajoutés, puis, 1 heure après, 9,1 µL (0,05 mmol) de triméthyl(phényl)tin sont ajoutés et la réaction est chauffée

pour une heure supplémentaire. Ensuite, la réaction est refroidi à la température de la pièce, précipitée dans le méthanol, filtrée avec un filtre en nylon de 0,45 µm et lavée sur Soxhlet avec de l'acétone, de l'hexane et du chloroforme. La fraction chloroforme est réduite à 20-30 mL, précipitée dans le méthanol, filtrée avec un filtre en nylon de 0,45 µm et séchée à l'air pour obtenir 0,256 g du polymère TTz-5. (Rendement: 76%).

TTz-6

Le 5,5''-dibromo-4,4''-didodécyl-2,2':5',2''-terthiophène (**4.19**) (0,185g, 0,25 mmol), le 2-octylthiéno[3,4-*d*]thiazole (**4.5a**) (0,063g, 0,25 mmol), le *trans*-di(µ-acétato)bis[*o*-(di-*o*-tolyl-phosphino)benzyl]dipalladium(II) (4,7 mg, 2% mol), l'acide pivalique (7,6 mg, 30% mol), la tris(2-méthoxyphényl)phosphine (6,9 mg, 8% mol) et le carbonate de césium (186,0 mg 0,57mmol) sont ajouté dans un vial Biotage pour micro-onde (volume 2-5 mL) avec un agitateur magnétique. Le vial est scellé avec le bouchon et purgé avec l'azote et le vide à plusieurs reprises. Ensuite, 1,25 mL de toluène dégazé est ajouté et la réaction est chauffée à l'aide d'un bain d'huile à 120°C (réaction sous pression) pour 24h. Ensuite, la réaction est refroidi à la température de la pièce, précipitée dans le méthanol, filtrée avec un filtre en nylon de 0,45 µm et lavée sur Soxhlet avec de l'acétone, de l'hexane, du chloroforme et de l'ODCB. La fraction ODCB est réduite à 20-30 mL, précipitée dans le méthanol, filtrée avec un filtre en nylon de 0,45 µm et séchée à l'air pour obtenir 0,100 g du polymère TTz-6. (Rendement: 48%).

TTz-7

0,164g (0,250 mmol) de 2,7-bis(4',4',5',5'-tétraméthyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)-*N*-9''-heptadécanylcarbazole (**4.27**), 0,200g (0,250 mmol) de 4,6-bis(5-bromo-3-octylthiéphén-2-yl)-2-octylthiéno[3,4-*d*]thiazole (**4.29**), 1,1mg (0,0013 mmol) de Pd₂dba₃, 1,5mg (0,005 mmol) de tri(*o*-tolyl)phosphine, 5 mL de toluène dégazé et 1,5 mL d'hydroxyde de tétrabutylammonium sont ajoutés à un ballon préalablement brûlé de 25 mL équipé d'un réfrigérant. La réaction est agitée vigoureusement pour 48 h à 110 °C. Après la réaction, 5,3 µL (0,05 mmol) de bromobenzène sont ajoutés, puis, 1 heure après, 9,1 µL (0,05 mmol) de triméthyl(phényl)tin sont ajoutés et la réaction est chauffée pour une heure supplémentaire. Ensuite, la réaction est refroidi à la température de la pièce, précipitée dans le méthanol,

filtrée avec un filtre en nylon de 0,45 μm et lavée sur Soxhlet avec de l'acétone, de l'hexane et du chloroforme. La fraction chloroforme est réduite à 20-30 mL, précipitée dans le méthanol, filtrée avec un filtre en nylon de 0,45 μm et séchée à l'air pour obtenir 0,219 g du polymère TTz-7. (Rendement: 83%).

TTz-8

0,176g (0,268 mmol) de 2,7-Bis(4',4',5',5'-tétraméthyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)-N-9''-heptadécanylcarbazole (**4.27**), 0,180g (0,268 mmol) de 4,6-bis(5-bromothiéphèn-2-yl)-2-(1-hexylnonyl)thiéno[3,4-*d*]thiazole (**4.31**), 1,2mg (0,0013 mmol) de Pd₂dba₃, 1,6mg (0,005 mmol) de tri(*o*-tolyl)phosphine, 5 mL de toluène dégazé et 1,5 mL d'hydroxyde de tétrabutylammonium sont ajoutés à un ballon préalablement brûlé de 25 mL équipé d'un réfrigérant. La réaction est agitée vigoureusement pour 48 h à 110 °C. Après la réaction, 5,3 μL (0,05 mmol) de bromobenzène sont ajoutés, puis, 1 heure après, 9,1 μL (0,05 mmol) de triméthyl(phényl)tin sont ajoutés et la réaction est chauffée pour une heure supplémentaire. Ensuite, la réaction est refroidi à la température de la pièce, précipitée dans le méthanol, filtrée avec un filtre en nylon de 0,45 μm et lavée sur Soxhlet avec de l'acétone, de l'hexane et du chloroforme. La fraction chloroforme est réduite à 20-30 mL, précipitée dans le méthanol, filtrée avec un filtre en nylon de 0,45 μm et séchée à l'air pour obtenir 0,207 g du polymère TTz-8. (Rendement: 84%).

TTz-9

Le 2-octylthiéno[3,4-*d*]thiazole (**4.5a**) (0,049g, 0,192 mmol), le 4,6-bis(5-bromo-3-octylthiéphèn-2-yl)-2-octylthiéno[3,4-*d*]thiazole (**4.29**) (0,154g, 0,192 mmol), le *trans*-di(μ -acétato)bis[*o*-(di-*o*-tolyl-phosphino)benzyl]dipalladium(II) (3,6 mg, 2% mol), l'acide pivalique (5,8 mg, 30% mol), la tris(2-méthoxyphényl)phosphine (5,4 mg, 8% mol) et le carbonate de césium (143 mg, 0,44mmol) sont ajoutés dans un vial Biotage pour micro-onde (volume 2-5 mL) avec un agitateur magnétique. Le vial est scellé avec le bouchon et purgé avec l'azote et le vide à plusieurs reprises. Ensuite, 1 mL de toluène dégazé est ajouté et la réaction est chauffée à l'aide d'un bain d'huile à 120°C (réaction sous pression) pour 24h. Ensuite, la réaction est refroidi à la température de la pièce, précipitée dans le méthanol, filtrée avec un filtre en nylon de 0,45 μm et lavée sur Soxhlet avec de l'acétone, de

l'hexane et du chloroforme. La fraction chloroforme est réduite à 20-30 mL, précipitée dans le méthanol, filtrée avec un filtre en nylon de 0,45 µm et séchée à l'air pour obtenir 0,156 g du polymère TTz-9. (Rendement: 91%).

TTz-10

Le 5-(heptadécane-9-yl)-5H-thiéo[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (**4.34**) (0,150g, 0,38 mmol), le 4,6-dibromo-2-octylthiéo[3,4-*d*]thiazole (**4.6a**) (0,157g, 0,38 mmol), le *trans*-di(μ -acétato)bis[*o*-(di-*o*-tolyl-phosphino)benzyl]dipalladium(II) (7,2mg, 2% mol), l'acide pivalique (11,7 mg, 30% mol), la tris(2-méthoxyphényl)phosphine (10,7mg, 4% mol) et le carbonate de césium (250,0 mg, 0,76mmol) sont ajoutés dans un vial Biotage pour micro-onde (volume 2-5 mL) avec un agitateur magnétique. Le vial est scellé avec le bouchon et purgé avec l'azote et le vide à plusieurs reprises. Ensuite, 1,5 mL de toluène dégazé est ajouté et la réaction est chauffée à l'aide d'un bain d'huile à 120°C (réaction sous pression) pour 24h. Ensuite, la réaction est refroidie à la température de la pièce, précipitée dans le méthanol, filtrée avec un filtre en nylon de 0,45 µm et lavée sur Soxhlet avec de l'acétone, de l'hexane et du chloroforme. La fraction chloroforme est réduite à 20-30 mL, précipitée dans le méthanol, filtrée avec un filtre en nylon de 0,45 µm et séchée à l'air pour obtenir 0,100 g du polymère TTz-10. (Rendement: 41%).

TTz-11

Le 2-octylthiéo[3,4-*d*]thiazole (**4.5a**) (0,063g, 0,252 mmol), le composé (**4.37**) (0,180g, 0,252 mmol), le *trans*-di(μ -acétato)bis[*o*-(di-*o*-tolyl-phosphino)benzyl]dipalladium(II) (4,7 mg, 2% mol), l'acide pivalique (7,7 mg, 30% mol), la tris(2-méthoxyphényl)phosphine (7,1 mg, 8% mol) et le carbonate de césium (189 mg, 0,58mmol) sont ajoutés dans un vial Biotage pour micro-onde (volume 2-5 mL) avec un agitateur magnétique. Le vial est scellé avec le bouchon et purgé avec l'azote et le vide à plusieurs reprises. Ensuite, 1,3 mL de toluène dégazé est ajouté et la réaction est chauffée à l'aide d'un bain d'huile à 120°C (réaction sous pression) pour 24h. Ensuite, la réaction est refroidie à la température de la pièce, précipitée dans le méthanol, filtrée avec un filtre en nylon de 0,45 µm et lavée sur Soxhlet avec de l'acétone, de l'hexane et du chloroforme. La fraction chloroforme est

réduite à 20-30 mL, précipitée dans le méthanol, filtrée avec un filtre en nylon de 0,45 µm et séchée à l'air pour obtenir 0,036 g du polymère TTz-11. (Rendement: 17%).

TTz-12

Le 3,6-bis(5-bromothiophène-2-yl)-2,5-bis(2-octyldodécyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (**4.42**) (0,112g, 0,109 mmol), le 2-octylthiéno[3,4-*d*]thiazole (**4.5a**) (0,028g, 0,109 mmol), le *trans*-di(µ-acétato)bis[*o*-(di-*o*-tolylphosphino)benzyl]dipalladium(II) (1,8mg, 2% mol), l'acide pivalique (3,1 mg, 30% mol), la tris(2-méthoxyphényl)phosphine (2,8 mg, 8% mol) et le carbonate de césium (74,9 mg, 0,4mmol) sont ajoutés dans un vial Biotage pour micro-onde (volume 2-5 mL) avec un agitateur magnétique. Le vial est scellé avec le bouchon et purgé avec l'azote et le vide à plusieurs reprises. Ensuite, 1 mL de toluène dégazé est ajouté et la réaction est chauffée à l'aide d'un bain d'huile à 120°C (réaction sous pression) pour 24h. Ensuite, la réaction est refroidie à la température de la pièce, précipitée dans le méthanol, filtrée avec un filtre en nylon de 0,45 µm et lavée sur Soxhlet avec de l'acétone, de l'hexane et du chloroforme. La fraction chloroforme est réduite à 20-30 mL, précipitée dans le méthanol, filtrée avec un filtre en nylon de 0,45 µm et séchée à l'air pour obtenir 0,072 g du polymère TTz-12. (Rendement: 60%).

TTz-13

0,150g (0,156 mmol) de 6,6'-bis(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)(*N,N'*-2-hexyldécyl)isoindigo (**4.47**), 0,064g (0,156 mmol) of 4,6-dibromo-2-octylthiéno[3,4-*d*]thiazole (**4.6a**), 0,7mg (0,18 µmol) of Pd₂dba₃, 0,9mg (3,12 µmol) de tri-*o*-tolylphosphine (P(*o*-tol)₃), 5 mL de toluène dégazé et 1,5 mL d'hydroxyde de tétrabutylammonium sont ajoutés à un ballon préalablement brûlé de 25 mL équipé d'un réfrigérant. La réaction est agitée vigoureusement pour 48 h à 110 °C. Après la réaction, 5,3 µL (0,05 mmol) de bromobenzène sont ajoutés, puis, 1 heure après, 9,1 µL (0,05 mmol) de triméthyl(phényl)tin sont ajoutés et la réaction est chauffée pour une heure supplémentaire. Ensuite, la réaction est refroidie à la température de la pièce, précipitée dans le méthanol, filtrée avec un filtre en nylon de 0,45 µm et lavée sur Soxhlet avec de l'acétone, de l'hexane et du chloroforme. La fraction chloroforme est réduite à 20-30 mL, précipitée dans

le méthanol, filtrée avec un filtre en nylon de 0,45 µm et séchée à l'air pour obtenir 0,037 g du polymère TTz-13. (yield: 25%).

TTz-14

Le 4,7-dibromo-5,6-difluoro-2-octylbenzo[*d*][1,2,3]triazole (**4.52**) (0,183g, 0,722 mmol), le 2-octylthiéno[3,4-*d*]thiazole (**4.5a**) (0,306g, 0,722 mmol), le *trans*-di(µ-acétato)bis[*o*-(di-*o*-tolyl-phosphino)benzyl]dipalladium(II) (13,5mg, 2% mol), l'acide pivalique (22,0 mg, 30% mol), la tris(2-méthoxyphényl)phosphine (20,0 mg, 8% mol) et le carbonate de césium (541,0 mg, 1,66 mmol) sont ajoutés dans un vial Biotage pour micro-onde (volume 2-5 mL) avec un agitateur magnétique. Le vial est scellé avec le bouchon et purgé avec l'azote et le vide à plusieurs reprises. Ensuite, 4 mL de toluène dégazé est ajouté et la réaction est chauffée à l'aide d'un bain d'huile à 120°C (réaction sous pression) pour 24h. Ensuite, la réaction est refroidie à la température de la pièce, précipitée dans le méthanol, filtrée avec un filtre en nylon de 0,45 µm et lavée sur Soxhlet avec de l'acétone, de l'hexane et du chloroforme. La fraction chloroforme est réduite à 20-30 mL, précipitée dans le méthanol, filtrée avec un filtre en nylon de 0,45 µm et séchée à l'air pour obtenir 0,208 g du polymère TTz-14. (Rendement: 55%).

TTz-15

Le 5,7-bis(5-bromo-4-décanyl-2-thiényl)thiéno[3,4-*b*]thiadiazole (**4.58**) (0,091g, 0,114 mmol), le 2-(pentadécane-7-yl)thiéno[3,4-*d*]thiazole (**4.5b**) (0,040g, 0,114 mmol), le *trans*-di(µ-acétato)bis[*o*-(di-*o*-tolyl-phosphino)benzyl]dipalladium(II) (2,1mg, 2% mol), l'acide pivalique (3,5 mg, 30% mol), la tris(2-méthoxyphényl)phosphine (3,2 mg, 8% mol) et le carbonate de césium (85,4 mg, 1,66 mmol) sont ajoutés dans un vial Biotage pour micro-onde (volume 2-5 mL) avec un agitateur magnétique. Le vial est scellé avec le bouchon et purgé avec l'azote et le vide à plusieurs reprises. Ensuite, 0,8 mL de toluène dégazé est ajouté et la réaction est chauffée à l'aide d'un bain d'huile à 120°C (réaction sous pression) pour 24h. Ensuite, la réaction est refroidie à la température de la pièce, précipitée dans le méthanol, filtrée avec un filtre en nylon de 0,45 µm et lavée sur Soxhlet avec de l'acétone, de l'hexane et du chloroforme. La fraction chloroforme est réduite à 20-

30 mL, précipitée dans le méthanol, filtrée avec un filtre en nylon de 0,45 µm et séchée à l'air pour obtenir 0,034 g du polymère TTz-15. (yield: 30%).

TTz-16

Le 4-bromo-2-(pentadécane-7-yl)thiéno[3,4-*d*]thiazole (**4.59**) (0,113g, 0,263 mmol), le *trans*-di(µ-acétato)bis[*o*-(di-*o*-tolyl-phosphino)benzyl]dipalladium(II) (4,9mg, 2% mol), l'acide pivalique (8,1 mg, 30% mol), la tris(2-méthoxyphényl)phosphine (7,4 mg, 8% mol) et le carbonate de césium (197 mg, 1,66 mmol) sont ajoutés dans un vial Biotage pour micro-onde (volume 2-5 mL) avec un agitateur magnétique. Le vial est scellé avec le bouchon et purgé avec l'azote et le vide à plusieurs reprises. Ensuite, 1,3 mL de toluène dégazé est ajouté et la réaction est chauffée à l'aide d'un bain d'huile à 120°C (réaction sous pression) pour 24h. Ensuite, la réaction est refroidie à la température de la pièce, précipitée dans le méthanol, filtrée avec un filtre en nylon de 0,45 µm et lavée sur Soxhlet avec de l'acétone, de l'hexane et du chloroforme. La fraction chloroforme est réduite à 20-30 mL, précipitée dans le méthanol, filtrée avec un filtre en nylon de 0,45 µm et séchée à l'air pour obtenir 0,036 g du polymère TTz-16. (Rendement: 39%).

Références bibliographiques

- (1) Liang, Y.; Feng, D.; Wu, Y.; Tsai, S.-T.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7792.
- (2) Price, S. C.; Stuart, A. C.; Yang, L.; Zhou, H.; You, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8057.
- (3) Spagnolo, P.; Zanirato, P. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3539.
- (4) Ghosh, Arun K.; Bischoff, A.; Cappiello, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *2003*, 821.
- (5) Coffin, R. C.; Peet, J.; Rogers, J.; Bazan, G. C. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 657.
- (6) Berrouard, P.; Najari, A.; Pron, A.; Gendron, D.; Morin, P.-O.; Pouliot, J.-R.; Veilleux, J.; Leclerc, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2068.
- (7) 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.
- (8) Jo, J.; Pron, A.; Berrouard, P.; Leong, W. L.; Yuen, J. D.; Moon, J. S.; Leclerc, M.; Heeger, A. J. *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 1397.
- (9) Zou, Y.; Gendron, D.; Aïch, R. B.; Najari, A.; Tao, Y.; Leclerc, M. *Macromolecules* **2009**, *42*, 2891.
- (10) Stalder, R.; Mei, J.; Subbiah, J.; Grand, C.; Estrada, L. A.; So, F.; Reynolds, J. R. *Macromolecules* **2011**, *44*, 6303.
- (11) Price, S. C.; Stuart, A. C.; Yang, L.; Zhou, H.; You, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4625.
- (12) Zhou, J.; Xie, S.; Amond, E. F.; Becker, M. L. *Macromolecules* **2013**, *46*, 3391.