



# **SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE POLYMÈRES SEMI-CONDUCTEURS À BASE DE 5-ALKYL[3,4-C]THIENOPYRROLE-4,6-DIONE**

**Thèse**

**Philippe Berrouard**

**Doctorat en chimie**  
Philosophiae Doctor (Ph.D.)

Québec, Canada

© Philippe Berrouard, 2015



## Résumé court

Cette thèse porte sur la synthèse et la caractérisation de polymères à base de 5-alkyl[3,4-*c*]thienopyrrole-4,6-dione (TPD). Une importance particulière a été allouée aux aspects synthétiques entourant la conception de ces polymères. En premier lieu, nous avons étudié la réaction de polycondensation par hétéroarylation directe (DHAP) entre une unité TPD et une unité bithiophène. Le polymère obtenu par DHAP a été entièrement caractérisé et ses propriétés ont été comparées avec celles d'un polymère homologue fait par couplage de Stille.

En second lieu, nous avons élaboré une voie de synthèse menant à un intermédiaire clef : le TPD possédant un atome d'iode en position 2. Cet intermédiaire permet, de façon simple et peu coûteuse, la confection de nouveaux monomères et polymères.

Finalement, en unifiant les concepts développés au cours de nos travaux sur la DHAP et le TPD mono halogénés, nous avons simplifié davantage la synthèse de certains monomères et polymères de TPD. Nous avons également conçu une nouvelle série d'homopolymères et de pseudohomopolymères de TPD. Ces matériaux ont été caractérisés et des corrélations ont été faites entre les structures et les propriétés de ces polymères.



## Abstract

This thesis is devoted to the synthesis and characterization of 5-alkyl[3,4-*c*]thienopyrrole-4,6-dione (TPD) based polymers. The focus of our work is the synthetic aspects surrounding the design of these polymers. First, we studied the direct heteroarylation polycondensation reaction (DHAP) between TPD and bithiophene monomers. The polymer obtained by DHAP was fully characterized and its properties were compared with those of a homologous polymer made by Stille coupling.

Secondly, we developed a synthetic route leading to a key intermediate, which is the TPD molecule functionalized with one iodide. This intermediate can be used to synthesize new monomers and polymers in a simple and inexpensive way.

Finally, by merging the concepts developed during our work on the DHAP and mono halogenated TPD, we further simplified the synthesis of certain TPD based monomers and polymers. We also designed new series of homopolymers and pseudohomopolymers TPD. These polymers have been characterized with correlation between structures and properties have been evaluated.



## Résumé long

Cette thèse porte sur la synthèse et la caractérisation de polymères à base de 5-alkyl[3,4-c]thienopyrrole-4,6-dione (TPD). Ces travaux ont été faits dans l'optique de générer des synthèses moins coûteuses, plus « vertes » et plus efficaces de polymères conjugués. Nous avons également comme objectifs de créer de nouvelles structures polymères à base de TPD pour ensuite étudier leurs propriétés électroniques.

En premier lieu, nous avons étudié la polycondensation par hétéroarylation directe (DHAP). Cette dernière peut être utilisée pour remplacer, dans certains cas, les réactions de couplages croisés comme les réactions de Stille ou de Suzuki. La réaction DHAP a l'avantage de simplifier le chemin synthétique, de diminuer le nombre d'étapes et d'éviter l'utilisation d'intermédiaires organométalliques difficiles à manipuler. Par contre, la réaction DHAP peut occasionner des problèmes de sélectivité qui provoquent des branchements non désirés au sein du polymère. L'incorporation des branchements peut éventuellement nuire aux propriétés électroniques du matériau. Il est donc nécessaire d'utiliser des conditions réactionnelles qui permettent de maîtriser au maximum la sélectivité afin d'obtenir un matériau bien défini. Nous avons débuté nos travaux par la synthèse d'un copolymère de TPD et de bithiophène par DHAP. Les conditions réactionnelles ont été optimisées pour finalement obtenir un polymère de hautes masses molaires. Ce dernier a été entièrement caractérisé et ses propriétés ont été comparées avec celles d'un polymère homologue synthétisé par couplage de Stille. La grande similitude entre les propriétés des deux matériaux a permis de conclure que la définition du polymère synthétisé par DHAP était équivalente, voire supérieure à celle obtenue par Stille.

En second lieu, un chemin synthétique efficace a été élaboré menant à l'intermédiaire clef qu'est le TPD possédant un atome d'iode en position 2. Cet intermédiaire stratégique permet la confection de nouveaux monomères et polymères. En raison de réactions secondaires indésirables, nous n'avons pas été en mesure d'obtenir cette molécule par substitution électrophile aromatique. Une voie synthétique alternative a alors été élaborée.

Elle consistait en la formation d'un thiophène par réaction de Gewald, suivie d'une réaction de type Sandmeyer, pour finalement effectuer une hydrolyse et obtenir le thiophène-3,4-diacide monohalogéné correspondant. Des conditions classiques pour la formation d'imide ont ensuite été utilisées sur le thiophène-3,4-diacide monohalogéné afin d'obtenir le TPD monohalogéné. Deux nouveaux monomères ont été synthétisés à partir du TPD monohalogéné et ont été polymérisés. Les propriétés électroniques de ces deux matériaux ont été comparées avec celles de deux polymères analogues. Deux composés intermédiaires ont été isolés sous forme de monocristaux. Suite à la résolution de leur structure par diffraction des rayons X, nous avons été en mesure d'obtenir des informations d'intérêt sur leur conformation à l'état solide.

Finalement, à partir des travaux précédents sur l'arylation directe et le TPD monohalogéné, la synthèse entourant les homopolymères de TPD a été simplifiée. Une série de différents chemins synthétiques menant aux monomères et utilisant le 2-aminothiophène-3,4-diacide carboxylique ont été développés. Ces nouvelles voies ont l'avantage de diminuer le nombre d'étapes et les coûts de production des homopolymères de TPD. Une série d'homopolymères et de « pseudohomopolymères » de TPD ont été synthétisés par arylation directe. Ces matériaux ont été caractérisés et leurs propriétés ont été comparées. Cela a permis de mieux comprendre l'influence des différentes chaînes latérales au sein de ces polymères.



# Table des matières

RÉSUMÉ COURT.....	III
ABSTRACT .....	V
RÉSUMÉ LONG.....	VII
TABLE DES MATIÈRES.....	IX
Liste des tableaux (en anglais) .....	XI
Liste des figures.....	XIII
Liste des symboles et abréviations .....	XVII
REMERCIEMENTS .....	XXI
AVANT-PROPOS.....	XXIII
CHAPITRE 1 - INTRODUCTION .....	1
1.1 Introduction .....	1
1.2 Historique des polymères conjugués.....	1
1.3 Fondements théoriques des polymères conjugués .....	5
1.4 Modulation des propriétés électroniques .....	9
1.4.1 Conception rationnelle de polymères conjugués: ajout de chaînes alkyle et rigidification.....	10
1.4.2 Conception rationnelle de polymères conjugués: forme quinoïde.....	11
1.4.3 Conception rationnelle de polymères conjugués: ajout de groupements modifiant la densité électronique du squelette conjugué .....	13
1.4.4 Conception rationnelle de polymères conjugués: copolymères et construction "accepteur-donneur" .....	14
1.6 Références .....	17
CHAPITRE 2 – LES RÉACTIONS DE POLYCONDENSATION ET LE 5-ALKYL[3,4-C]THIENOPYRROLE-4,6-DIONE (TPD) .....	19
2.0 Introduction.....	19
2.1 Polycondensation par couplage d'Ullmann .....	19
2.2 Polymérisation par couplage de Yamamoto .....	21
2.3 Polymérisation par couplage de Kumada et Negishi .....	23
2.4 Polymérisation par couplage oxydatif.....	27
2.5 Polymérisation par couplage de Stille.....	29
2.6 Polymérisation par couplage de Suzuki .....	31
2.7 Polymérisation par couplage de Sonogashira .....	35
2.8 La réaction d'arylation directe .....	38
2.9 Le thieno[3,4- <i>c</i> ]pyrrole-4,6-dione (TPD) .....	45
2.10 Références.....	55
CHAPITRE 3 - SYNTHESIS OF 5-ALKYL[3,4-C]THIENOPYRROLE-4,6-DIONE-BASED POLYMERS BY DIRECT HETEROARYLATION.....	59
3.1 Résumé .....	59
3.2 Abstract.....	61
3.3 Introduction .....	63
3.4 Conclusion.....	71
3.5 Experimental Section .....	71
3.5.1 General procedure for polymer synthesis .....	71
3.5.2 General experimental methods .....	72

3.5.3. Synthesis of monomers.....	73
3.5.4. Synthesis of polymers .....	79
3.7 Acknowledgment .....	87

#### CHAPITRE 4 - SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF 5-OCTYLTHIENO[3,4-C]PYRROLE-4,6-DIONE DERIVATIVES AS NEW MONOMERS FOR CONJUGATED COPOLYMERS .....

4.1 Résumé.....	91
4.2 Abstract.....	93
4.3 Introduction .....	95
4.4 Results and Discussion .....	95
4.5 Conclusion .....	101
4.6 Supporting information .....	103
4.6.1 General experimental notes.....	103
4.6.2 Single-crystal X-Ray diffraction analysis .....	104
4.6.3 Synthesis of intermediates, monomers and polymers.....	106
4.7 Acknowledgment .....	123
4.8 Références .....	125

#### CHAPITRE 5 - LOW-COST SYNTHESIS AND PHYSICAL CHARACTERIZATION OF THIENO[3,4-C]PYRROLE-4,6-DIONE-BASED POLYMERS.....

5.1 Résumé.....	127
5.2 Abstract.....	129
5.3 Introduction .....	131
5.4 Results and Discussion .....	133
5.4.1 Monomer Synthesis .....	133
5.4.2 Polymer Synthesis .....	136
5.5. Properties of the Synthesized Polymers .....	139
5.6 Conclusion .....	147
5.7 General Experimental Methods .....	147
5.7.1 Instrumentation .....	147
5.7.2 General Procedure for the Synthesis of Monomers and Intermediates .....	148
5.7.3 General Procedure for the Polymer Synthesis .....	155
5.8 Supporting information.....	159
5.9 Acknowledgment .....	166
5.10 Références .....	167

#### CHAPITRE 6 - CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....

6.1 Discussion générale.....	169
6.2 Perspectives .....	173
6.3 Références .....	177

## Liste des tableaux (en anglais)

<b>Table 3.1</b> Reaction conditions for the polymerization of <b>P1</b> by directheteroarylation.....	67
<b>Table 4.1</b> Electronic Properties of <b>P1</b> , <b>P2</b> , and Their Analogues Obtained by Cyclic Voltemperometry and UV-Vis.....	101
<b>Table 4.2</b> Crystallographic Data for the structure of compounds <b>5</b> and <b>8</b> . .....	105
<b>Table 5.1</b> Physical and Thermal Properties.....	139
<b>Table 5.2</b> Optical Properties.....	145



## Liste des figures

<b>Figure 1.1</b> Polymères conjugués de première génération les plus importants .....	3
<b>Figure 1.2</b> Polymères conjugués de deuxième génération les plus importants.....	3
<b>Figure 1.3</b> Exemples importants de polymères conjugués de troisième génération performants en dispositifs optoélectroniques .....	4
<b>Figure 1.4</b> Comparaison qualitative des énergies de transitions électroniques entre les orbitales $\sigma$ liante et antiliante et $\pi$ liante et antiliante .....	6
<b>Figure 1.5</b> Diagramme des orbitales moléculaires d'oligoacétylène ( $n = 1, 2, 8$ ) et du polyacétylène ( $n = \infty$ ) et son effet sur la diminution de la largeur de bande interdite....	7
<b>Figure 1.6</b> Exemples de dérivés du polythiophène .....	10
<b>Figure 1.7</b> Exemples de chaînes latérales utilisées pour la conception rationnelle de polymères conjugués.....	11
<b>Figure 1.8</b> Importance des formes aromatiques et quinoïdes de trois polythiophènes et l'énergie de résonance des cycles aromatiques qui y est associée.....	12
<b>Figure 1.9</b> Exemples de groupements fréquemment utilisés pour la modulation des niveaux électroniques. ....	13
<b>Figure 1.10</b> Illustration de l'effet accepteur-donneur sur la largeur de bande interdite et les niveaux HOMO/LUMO.....	14
<b>Figure 2.1</b> Mécanisme du couplage d'Ullmann.....	20
<b>Figure 2.2</b> Exemples de couplages d'Ullmann utilisés pour la synthèse de polymères conjugués .....	21
<b>Figure 2.3</b> Exemples de couplages de Yamamoto utilisés pour la synthèse de polymères conjugués .....	22
<b>Figure 2.4</b> Mécanisme du couplage de Yamamoto.....	23
<b>Figure 2.5</b> Exemples de polymères synthétisés à partir de monomères portant des fonctions organomagnésiums .....	24
<b>Figure 2.6</b> Exemples de polymères synthétisés à partir de monomères portant des fonctions organozinciques .....	25
<b>Figure 2.7</b> Mécanisme des couplages de Kumada et Negishi.....	26
<b>Figure 2.8</b> Mécanisme proposé par Barbarella et coll. pour la synthèse du bithiophène par couplage oxydatif.....	28
<b>Figure 2.9</b> Exemples de polymères synthétisés par couplage oxydatif .....	28
<b>Figure 2.10</b> Exemples de polymères synthétisés par couplage de Stille.....	30
<b>Figure 2.11</b> Cycle catalytique de la réaction de Stille .....	31
<b>Figure 2.12</b> Exemples de polymères synthétisés par couplage de Suzuki.....	32
<b>Figure 2.13</b> Cycle catalytique de la réaction de Suzuki.....	33
<b>Figure 2.14</b> Polymérisation par couplage de Suzuki à partir d'un monomère portant des fonctions $\text{BF}_3\text{K}$ .....	33
<b>Figure 2.15</b> Exemples de polymères synthétisés par couplage de Sonogashira .....	36
<b>Figure 2.16</b> Cycle catalytique de la réaction de Sonogashira .....	37
<b>Figure 2.17</b> Exemple de la synthèse du 2,2'-biphenyl-4,4'-diyldithiophène utilisant différentes sources de thiophènes et leur prix respectifs .....	39
<b>Figure 2.18</b> Exemples de molécules synthétisées par arylation directe.....	41

<b>Figure 2.19</b> Mécanisme proposé par Sakaki et coll. de la déprotonation du lien C-H par le catalyseur de Pd(OAc) <sub>2</sub> .....	42
<b>Figure 2.20</b> Exemples de cycles aromatiques et de l'influence de la présence de différents groupements sur la sélectivité de la réaction d'arylation directe. ....	43
<b>Figure 2.21</b> Deux exemples de la synthèse du RRP <sub>3</sub> HT démontrant l'importance des conditions réactionnelles sur les propriétés du polymère obtenu.....	44
<b>Figure 2.22</b> Synthèse d'un 3,4-propylenedioxythiophène issue des travaux de Kumar et coll.....	44
<b>Figure 2.23</b> Exemples de polymères à base de TPD retrouvés dans la littérature .....	46
<b>Figure 2.24</b> Rôle des différentes sections de l'unité TPD .....	47
<b>Figure 2.25</b> Synthèses de la première molécule de TPD rapportée par Sicé et coll.....	48
<b>Figure 2.26</b> a)Copolymère TPD et son absorption UV/Vis maximal b)L'oligomère TPD et son absorption UV/Vis maximales.....	49
<b>Figure 2.27</b> Résultats des calculs DFT effectués par Pomerantz montrant les angles dièdres entre les différents bithiophènes.....	50
<b>Figure 2.28</b> Différence des valeurs du maximum d'absorption entre les dérivés thiophène et leurs dimères respectifs .....	51
<b>Figure 2.29</b> La synthèse de monomères de TPD.....	52
<b>Figure 3.1</b> Comparison of the Stille ( <b>P1*</b> ) versus direct heteroarylation ( <b>P1</b> ) polymerization approach .....	64
<b>Figure 3.2</b> UV/Vis absorption spectra of <b>P1(R1)</b> , and <b>P1*(R7)</b> .....	66
<b>Figure 3.3</b> <sup>1</sup> H NMR spectra of <b>P1</b> and <b>P1*</b> in CDCl <sub>3</sub> .....	69
<b>Figure 3.4</b> DSC curves of <b>P1</b> and <b>P1*</b> .....	70
<b>Figure 3.6</b> Synthesis of 5-(2-Hexyldecyl)thieno[3,4]pyrrole-4,6-dione .....	77
<b>Figure 3.7</b> Synthesis of 5,5'-dibromo-4,4'-dioctyl-2,2'-bithiophene.....	77
<b>Figure 3.8</b> Synthesis of 4,4'-dioctyl-5,5'-bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophene.....	77
<b>Figure 3.9</b> Synthesis of 1,3-dibromo-5-(2-hexyldecyl)thieno[3,4]pyrrole-4,6-dione .....	78
<b>Figure 3.10</b> Synthesis of 1-Iodo-5-(2-hexyldecyl)thieno[3,4]pyrrole-4,6-dione .....	78
<b>Figure 3.11</b> Synthesis of 1-Iodo-5-(2-octyldecyl)thieno[3,4]pyrrole-4,6-dione .....	78
<b>Figure 3.12</b> Synthesis of 4,4''-didodecyl-2,2':5',2''-terthiophene .....	78
<b>Figure 3.13</b> Structure of <b>P1</b> , <b>P2</b> , <b>P3</b> , <b>P4</b> .....	79
<b>Figure 3.14</b> Powder X-Ray diffractogram of <b>P1</b> .....	82
<b>Figure 3.15</b> Powder X-Ray diffractogram of <b>P1*</b> .....	83
<b>Figure 3.16</b> Solid-state UV/Vis absorption spectrum of <b>P2</b> .....	84
<b>Figure 3.17</b> Solid-state UV/Vis absorption spectrum of <b>P3</b> .....	85
<b>Figure 3.18</b> Solid-state UV/Vis absorption spectrum of <b>P4</b> .....	86
<b>Figure 4.1</b> Synthetic Route for 1-Iodo-5-octyl-4 <i>H</i> -thieno[3,4- <i>c</i> ]pyrrole-4,6(5 <i>H</i> )-dione and 1,1'-Dibromo-5,5'-dioctyl-[3,3']bi[thieno[3,4- <i>c</i> ]pyrrolyl]-4,6,4',6'-tetraone .....	96
<b>Figure 4.2</b> X-ray structure of compound <b>5</b> .....	97
<b>Figure 4.3</b> Synthesis of 1,1'-(2,1,3-Benzothiadiazole-4,7-diyl)bis(3-bromo-5-octyl-4 <i>H</i> -thieno[3,4- <i>c</i> ]pyrrole-4,6(5 <i>H</i> )-dione) .....	98
<b>Figure 4.4</b> X-ray structure of compound <b>8</b> .....	99
<b>Figure 4.5</b> Synthesis of <b>P1</b> and <b>P2</b> .....	99
<b>Figure 4.6</b> The New Conjugated Polymers <b>P1</b> and <b>P2</b> and Their Respective Analogues .....	100
<b>Figure 4.7</b> Synthetic route of 1-iodo-5-octyl-4 <i>H</i> -thieno[3,4- <i>c</i> ]pyrrole-4,6(5 <i>H</i> )-dione ( <b>4</b> ) .....	106
<b>Figure 4.8</b> Synthetic route of 1,1'-Dibromo-5,5'-dioctyl-[3,3']bi[thieno[3,4- <i>c</i> ]pyrrolyl]-4,6,4',6'-tetraone ( <b>6</b> ).....	106

<b>Figure 4.9</b> Synthetic route of 4,4-di-(3,3-dibromo-5-octylthieno[3,4- <i>c</i> ]pyrrole-4,6-dione)-benzodithiazole ( <b>8</b> ).....	107
<b>Figure 4.10</b> Synthesis of <b>P1</b> .....	107
<b>Figure 4.11</b> Synthesis of <b>P2</b> .....	107
<b>Figure 4.12</b> Reaction of bromation with 1 eq. of NBS in DMF with 3,4-thiophenedicarboxylic acid and TPD.....	108
<b>Figure 4.13</b> UV-Vis spectrum of <b>P1</b> in thin film .....	109
<b>Figure 4.14</b> UV-Vis spectrum of <b>P1</b> and <b>PBDTTPD</b> in thin film.....	110
<b>Figure 4.15</b> Cyclic voltammogram of <b>P1</b> and <b>PBDTTPD</b> .....	111
<b>Figure 4.16</b> UV-Vis spectrum of <b>P2</b> .....	112
<b>Figure 4.17</b> UV-Vis spectrum of <b>P2</b> and PCDTBT .....	113
<b>Figure 4.18</b> Cyclic voltammogram of <b>P2</b> and PCDTBT in thin film .....	114
<b>Figure 4.19</b> TGA analysis of <b>P1</b> .....	121
<b>Figure 4.20</b> DSC analysis of <b>P1</b> .....	122
<b>Figure 4.21</b> TGA analysis of <b>P2</b> .....	122
<b>Figure 4.22</b> DSC analysis of <b>P2</b> .....	123
<b>Figure 5.1</b> Published Procedure for TPD and Example of Gewald Reaction.....	133
<b>Figure 5.2</b> Synthesis of TPD Units .....	135
<b>Figure 5.3</b> Polymer synthesis.....	137
<b>Figure 5.4</b> Schematic representation of chains orientation in TPD homopolymers .....	138
<b>Figure 5.5</b> Powder XRD spectra of polymers <b>P1</b> , <b>P3</b> , and <b>P5</b> .....	142
<b>Figure 5.6</b> UV-visible absorption spectra in CHCl <sub>3</sub> solution of <b>P1–P6</b> .....	143
<b>Figure 5.7</b> Solid-state UV-visible absorption spectra of <b>P1–P6</b> .....	144
<b>Figure 5.8</b> UV-visible spectra of <b>P1</b> .....	159
<b>Figure 5.9</b> UV-visible spectra of <b>P2</b> .....	160
<b>Figure 5.10</b> UV-visible spectra of <b>P3</b> .....	160
<b>Figure 5.11</b> UV-visible spectra of <b>P4</b> .....	161
<b>Figure 5.12</b> UV-visible spectra of <b>P5</b> .....	161
<b>Figure 5.13</b> UV-visible spectra of <b>P6</b> .....	162
<b>Figure 5.14</b> Powder X-Ray of <b>P1</b> .....	162
<b>Figure 5.15</b> Powder X-Ray of <b>P3</b> .....	163
<b>Figure 5.16</b> Powder X-Ray of <b>P4</b> .....	163
<b>Figure 5.17</b> Powder X-Ray of <b>P5</b> .....	164
<b>Figure 5.18</b> Powder X-Ray of <b>P6</b> .....	164
<b>Figure 5.19</b> Oxidation analysis of <b>P1</b> in solid state .....	165
<b>Figure 5.20</b> Reduction analysis of <b>P1</b> in the solid state.....	165
<b>Figure 6.1</b> Première synthèse optimisée d'un copolymère de TPD .....	169
<b>Figure 6.2</b> Route synthétique menant au TPD monoiodé.....	171
<b>Figure 6.3</b> Nouveaux monomères synthétisés à partir du TPD monoiodé .....	172
<b>Figure 6.4</b> Exemples de synthèses de molécules conjugués à base de TPD pour des applications en électronique organique.....	174





## Liste des symboles et abréviations

AsPh <sub>3</sub>	Triphénylarsine
BDT	Benzodithiophène
BTPD	Bithiénopyrroledione
COD	1,5-Cyclooctadiène
CV	Cyclovoltampérométrie
d	Doublet
dd	Doublet de doublet
DHAP	Polycondensation par hétéroarylation directe
DMF	<i>N,N</i> -diméthylformamide
DMAP	4-Diméthylaminopyridine
D <sub>p</sub>	Degré de polymérisation
DPP	Diketopyrroloryrrole
dppp	Diphénylphosphinepropane
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
ESC	Électrode standard au calomel
E <sub>g</sub>	Largeur de bande interdite
E <sub>g</sub> <sup>elec</sup>	Largeur de bande interdite électrochimique
E <sub>g</sub> <sup>opt</sup>	Largeur de bande interdite optique
E <sub>HOMO</sub>	Niveau énergétique HOMO
E <sub>LUMO</sub>	Niveau énergétique LUMO
eq.	Équivalent
eV	Électron volt
GD	Groupe directeur
GÉA	Groupe électro-attracteur
HOMO	Orbitale moléculaire de plus haute énergie occupée
HTPD	Homopolymère de TPD
II	Isoindigo
I <sub>p</sub>	Indice de polydispersité
LUMO	Orbitale moléculaire de plus basse énergie inoccupée
kDa	Kilodalton
m	Multiplet
mA	Milliampère
M <sub>n</sub>	Masse molaire moyenne en nombre
mp	Point de fusion
M <sub>w</sub>	Masse molaire moyenne en poids
NBS	<i>N</i> -bromosuccinimide
Ni(COD) <sub>2</sub>	Bis(1,5-Cyclooctadiène)nickel(0)
NMP	<i>N</i> -méthyl-2-pyrrolidone
PCDTBT	Poly[ <i>N</i> -9'-heptadécanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4,7-di-2-thiényl-2',1',3'-benzothiadiazole)]
PDTGTPD	Poly[dithièno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>d</i> ]germole thièno[3,4- <i>c</i> ]pyrrole-4,6-dione]
Pd <sub>2</sub> dba <sub>3</sub>	Tris(dibenzylidèneacétone)dipalladium(0)
Pd(OAc) <sub>2</sub>	Acétate de Palladium(II)

Pd(Hermann)	<i>Trans</i> -bis(acétato)bis[2-[bis(2-méthylphényl)phosphino]benzyl] dipalladium(II)
PHTPD	Pseudo homopolymère de TPD
ppm	Partie par million
PTB7	Poly[(4,8-bis((2-éthylhexyl)oxy)benzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i> ]dithiophène-2,6-diyl)(3-fluoro-2-[(2-éthylhexyl)carbonyl]thieno[3,4- <i>b</i> ]thiophènediyl))]
P3HT	Poly(3-hexylthiophène)
P3AT	Poly(3-alkylthiophène)
RMN <sup>13</sup> C	Résonance magnétique nucléaire du noyau <sup>13</sup> C
RMN <sup>1</sup> H	Résonance magnétique nucléaire du noyau <sup>1</sup> H
RRP3HT	Poly(3-hexylthiophène) régiorégulier
s	Singulet
S	Siemens
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique
Sphos	2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-diméthoxybiphényle
T <sub>f</sub>	Température de fusion
T <sub>g</sub>	Température de transition vitreuse
TGA	Analyse thermogravimétrique
THF	Tétrahydrofurane
TOEC	Transistor organique à effet de champs
TPD	Thièno pyrroledione
σ	Orbitale moléculaire sigma liante
σ*	Orbitale moléculaire sigma antiliante
π	Orbitale moléculaire pi liante
π*	Orbitale moléculaire pi antiliante
Ω	Ohm
λ	Longueur d'onde
μ <sub>e</sub>	Mobilité de charges de type-n
μ <sub>h</sub>	Mobilité de charges de type-p

*A tout ceux qui m'ont donné la force d'aller jusqu'au bout,*

*Our greatest weakness lies in giving up. The most certain way  
to succeed is always to try just one more time*

**-Thomas A. Edison**



## Remerciements

Les années au cours desquelles j'ai effectué mes études graduées ont été parmi les plus heureuses de ma vie. Je me considère extrêmement chanceux d'avoir eu l'opportunité de mener des recherches de pointe entouré par des gens extraordinaires. Il est clair que cette thèse n'aurait jamais vu le jour sans ces personnes qui m'ont permis d'évoluer aussi bien sur le plan académique que personnel.

En premier lieu, je tiens à remercier mon directeur de recherche professeur Mario Leclerc qui a été un mentor formidable tout au long de mes études. Mario, je te remercie pour ta passion, ta compréhension et ta dévotion. Comme tu le sais, mes talents pour l'écriture sont assez limités, c'est pourquoi j'ai de la difficulté à trouver les mots afin de rendre justice à tout ce que tu as pu m'apporter. Merci du fond du cœur pour tout.

En second lieu, je remercie tous mes collègues de laboratoires et les professionnels de recherche qui ont contribué à rendre mes études si agréables. Votre détermination, persévérance et talent ont été une source d'inspiration pour moi. Je remercie en particulier Ahmed, Pierre-Luc, François, Jean-Rémi, Agnieszka, David, Pierre-Olivier, Justine, Stéphane, Rodica, Serge, Réda, Yingping, Éric, Dominic, Chiara, Marianne, Catherine, Anne-Catherine, Katérie, Amélie, Nicolas et j'en oublie. Je remercie également professeur Alan J. Heeger et tous les membres de son laboratoire pour m'avoir accueilli au cours de mon stage de six mois à UCSB.

Finalement, je remercie ma famille et mes amis pour leur support inconditionnel et leur présence dans les moments plus difficiles. Un merci tout spécial à ma mère et mon père pour leur présence et leur appui tout au cours de mes études. Sans vous je n'aurais jamais été en mesure de me rendre aussi loin.

À vous tous, je ne serais jamais en mesure de vous remercier suffisamment. Cependant, j'espère que ces quelques lignes ont pu illustrer, ne serait-ce qu'une fraction, la reconnaissance que j'éprouve à votre égard.



## **Avant-propos**

Cette thèse est construite à partir de trois d'articles scientifiques qui ont été publiés dans des journaux de chimie avec comité de lecture. Ces articles couvrent les principaux axes de recherche touchés pendant mes études, soit la chimie des polymères et la synthèse organique. La partie contenant les résultats sera donc constituée de trois articles auxquels j'ai eu une contribution significative au niveau de la synthèse, de la caractérisation, de la rédaction et de l'analyse des résultats. Chaque publication est exposée de façon intégrale. Par contre, une modification de la mise en page a été effectuée afin d'assurer l'uniformité de cette thèse. Au début des chapitres 3, 4 et 5, une brève description a été ajoutée pour les mettre en contexte afin d'en faciliter la lecture.





# Chapitre 1 - Introduction

## 1.1 Introduction

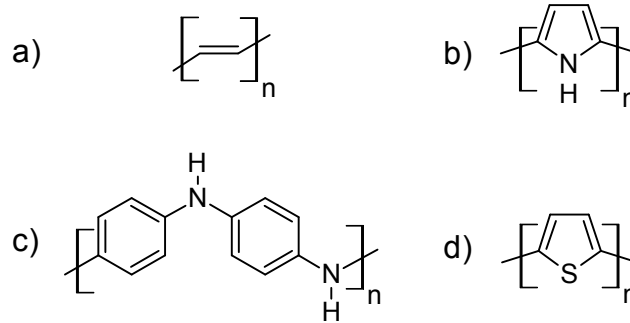
Les matériaux polymères sont aujourd'hui devenus indispensables dans de nombreuses facettes de la vie courante. Leur omniprésence est due à leur production simple, peu coûteuse et surtout à leurs propriétés physicochimiques exceptionnelles. D'ailleurs, depuis les années cinquante, cinq Prix Nobel ont été décernés pour des découvertes directement reliées aux polymères<sup>[1-5]</sup>, soit de l'élaboration de la théorie illustrant le concept de macromolécules<sup>[1]</sup> jusqu'à la découverte des polymères conducteurs<sup>[5]</sup>.

Les premiers travaux portant sur les polymères étaient principalement axés sur leurs propriétés mécaniques de base : résistance mécanique, résistance thermique, élasticité, transition vitreuse, taux de cristallinité, etc. Au fil du temps, la progression du domaine a amené de nouveaux polymères aux propriétés de plus en plus variées. Cela a permis l'apparition de polymères fonctionnels, ces matériaux pouvant être utilisés pour le développement d'applications technologiques novatrices. Ce type de polymère possède des propriétés électroniques et optiques qui diffèrent de celles généralement observées chez les polymères usuels<sup>[6]</sup>. Parmi ces nouveaux polymères, on retrouve : les polymères biocompatibles<sup>[7]</sup>, stimuli-sensibles<sup>[8]</sup>, autoréparants<sup>[9]</sup> et semi-conducteurs<sup>[10]</sup>.

## 1.2 Historique des polymères conjugués

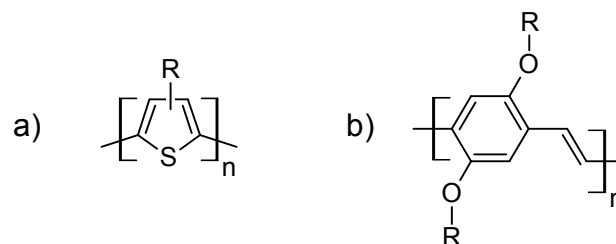
Les polymères conjugués font partie de l'une des familles de polymères fonctionnels les plus prometteuses. Ils possèdent une structure moléculaire constituée d'une alternance de liaisons insaturées. Cette architecture particulière confère une structure électronique qui permet la délocalisation des électrons au sein du squelette conjugué sur une grande distance. La mobilité des électrons dans ce type de polymères leur donnent des propriétés optoélectroniques de semi-conducteurs. Par conséquent, les polymères conjugués allient les propriétés mécaniques des polymères aux propriétés électroniques des semi-conducteurs.

Il est possible de retracer le premier exemple d'un polymère conjugué en 1862, Henry Letheby avait synthétisé sans le savoir la polyaniline à partir de l'aniline. Il avait même démontré que ce matériau était conducteur et avait un comportement acidochrome<sup>[11, 12]</sup>. Nonobstant les travaux de Letheby, l'étude des polymères conjugués a vraiment pris naissance au cours du vingtième siècle, plus particulièrement dans les années 1960 et ce, suite à la découverte de la conductivité électrique du polypyrrole par Weiss et coll.<sup>[13]</sup>. Ce polymère avait été synthétisé par réaction de pyrolyse du tetraiodopyrrole. Les travaux de Weiss ont été suivis par ceux de De Surville, en 1968, sur la polyaniline. Ces recherches ont établi que la polyaniline avait des propriétés électroniques similaires aux semi-conducteurs<sup>[14]</sup>. Ces travaux évoquaient même la possibilité d'utiliser ce polymère pour la confection de supercondensateurs. En 1977, Shirakawa, MacDiarmid et Heeger<sup>[15, 16]</sup> ont étudié l'effet du dopage sur le polyacétylène. Ils ont démontré que ce matériau pouvait atteindre des conductivités allant jusqu'à  $10^5$  S/cm, ce qui se rapproche de certains métaux comme l'argent ou le cuivre ( $10^6$ - $10^7$  S/cm). En 1981, le premier polythiophène est synthétisé par Diaz<sup>[17]</sup>. Les polythiophènes sont rapidement devenus l'une des références théoriques pour l'étude des polymères semi-conducteurs<sup>[18]</sup>. Ces travaux pionniers ont permis de mieux comprendre les principes physiques de base qui régissent les propriétés de ces polymères. Ces premiers exemples de polymères conjugués, possédant une structure très rigide et compacte, peuvent être qualifiés de première génération de polymères conjugués (**Figure 1.1**). La très faible solubilité de ces derniers limite grandement leur étude. Par conséquent, la création de polymères conjugués solubles était une étape nécessaire pour la progression du domaine.



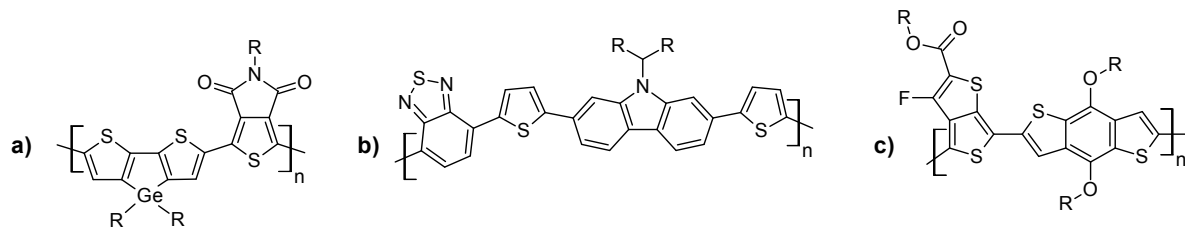
**Figure 1.1** Polymères conjugués de première génération les plus importants: a) polyacétylène, b) polypyrrole, c) polyaniline, d) polythiophène

Pendant les années 80 et 90, une multitude de travaux ont permis la création d'une deuxième génération de polymères conjugués. Ces nouveaux matériaux sont solubles dans les solvants organiques, grâce à la présence de chaînes alkyle latérales sur leur squelette conjugué. Les exemples les plus importants de polymères conjugués de deuxième génération sont les poly(alkylthiophène)s et les poly(alkyl-*p*-phénylène vinylène)s (**Figure 1.2**)<sup>[19]</sup>. À partir de ces polymères en solution, il est possible de créer des films minces uniformes pour la fabrication de dispositifs électroniques. Parmi les travaux qui ont démontré l'importance de cette nouvelle génération de polymères, on retrouve: le premier transistor à effet de champs en 1986<sup>[20]</sup>, la première diode électroluminescente polymère en 1990<sup>[21]</sup> et la première cellule solaire organique polymère en 1995<sup>[22]</sup>.



**Figure 1.2** Polymères conjugués de deuxième génération les plus importants: a) poly(alkylthiophène)s, b) poly(alkyl-*p*-phénylène vinylène)s

La fabrication de dispositifs électroniques à partir de polymères conjugués a engendré un besoin pour la création de polymères spécifiques à chacune de ces nouvelles applications. C'est avec l'objectif de mieux contrôler les différentes propriétés optiques et électroniques des polymères conjugués que la troisième génération a été développée<sup>[19]</sup>. La structure de ces polymères est plus complexe et leurs motifs de répétition comptent plus d'atomes que celles des générations précédentes. L'évolution de cette troisième génération de matériaux est en partie attribuable à l'émergence de nouvelles méthodes de polymérisation permettant la formation de liens C-C. À ce jour, les nouveaux polymères conjugués de troisième génération font l'objet de beaucoup d'attention et ont jusqu'à présent démontré des performances prometteuses en dispositifs électroniques (**Figure 1.3**)<sup>[23-25]</sup>.

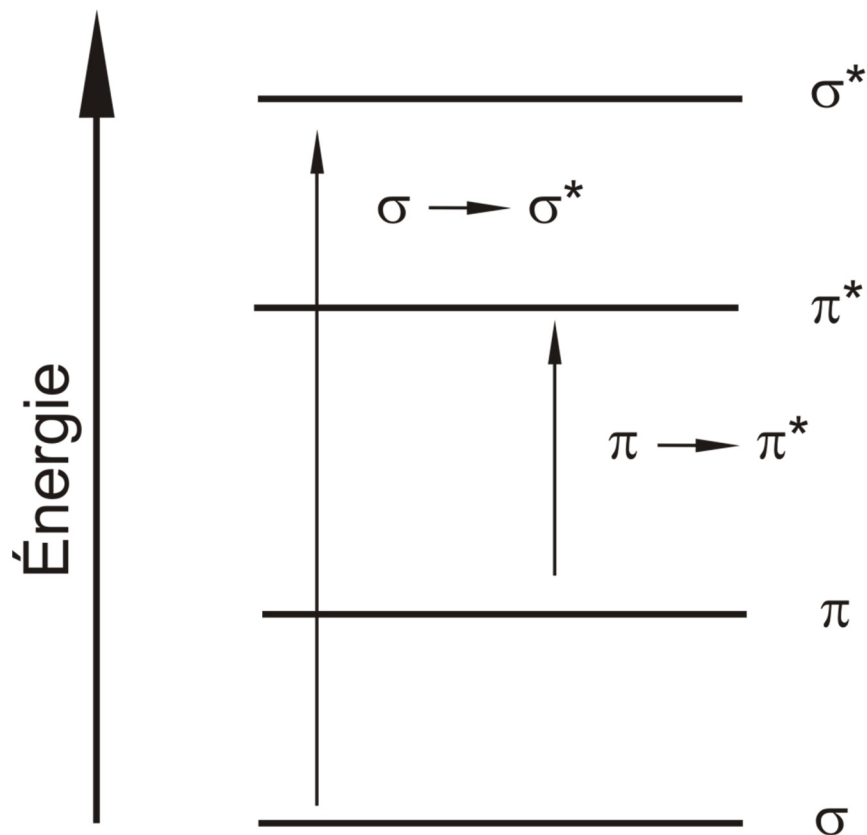


**Figure 1.3** Exemples importants de polymères conjugués de troisième génération performants en dispositifs optoélectroniques<sup>[23-25]</sup>. a) PDTGTPD b) PCDTBT c) PTB7

### 1.3 Fondements théoriques des polymères conjugués

Au sein du squelette d'un polymère conjugué, la succession de liens insaturés crée un système à une dimension, ce qui permet aux électrons de se mouvoir le long de la chaîne polymère<sup>[26]</sup>. Afin d'illustrer clairement cette notion, comparons le polyacétylène à son analogue non-conjugué, le polyéthylène.

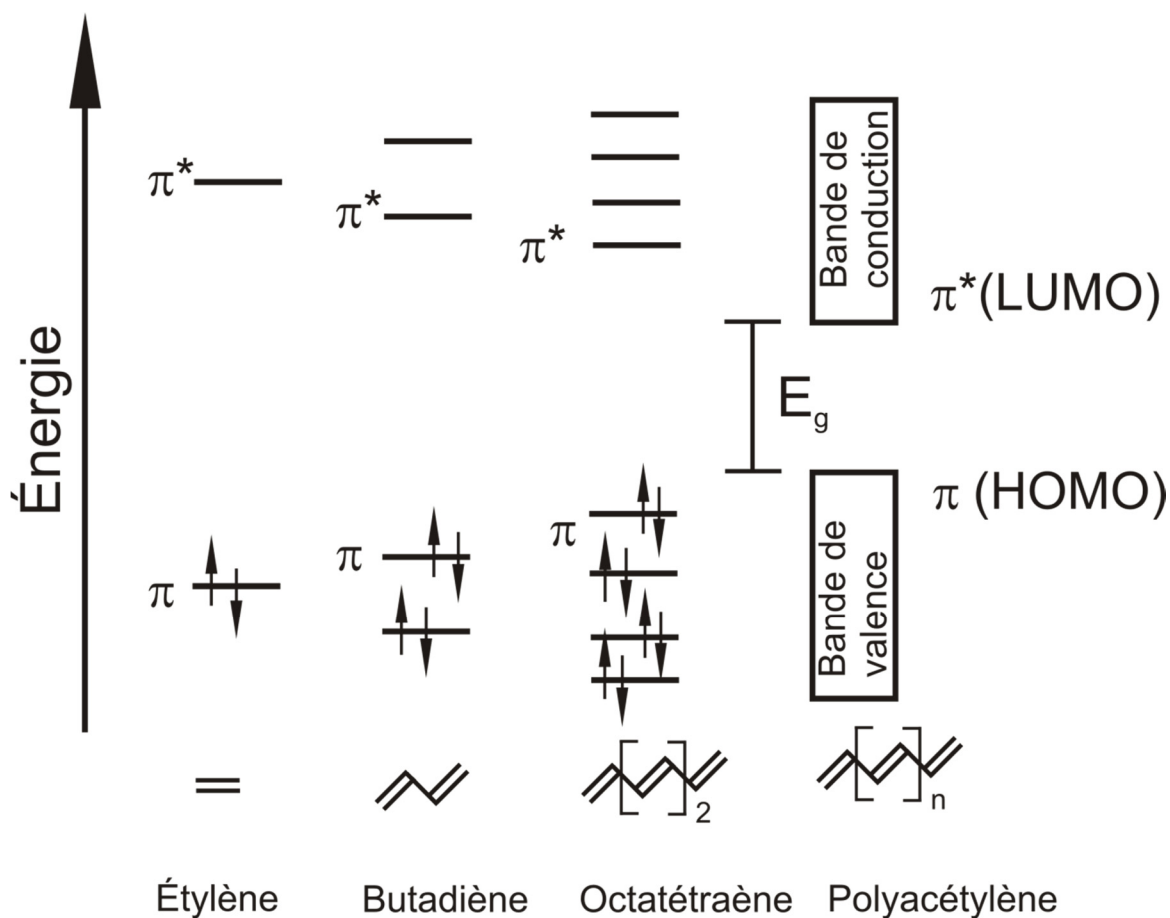
Le polyéthylène est constitué d'atomes de carbone hybridés  $sp^3$  liés entre eux par des orbitales moléculaires  $\sigma$ . L'écart d'énergie entre les orbitales frontières  $\sigma$  (HOMO) et  $\sigma^*$  (LUMO) représente l'énergie minimale requise pour provoquer l'excitation d'un électron. On appelle cette valeur la largeur de bande interdite ( $E_g$ ). Selon la théorie des bandes, un électron ne peut se déplacer dans un solide que seulement s'il est à l'état excité<sup>[26]</sup>. Lorsque la valeur de  $E_g$  est grande, la probabilité qu'un électron soit excité thermiquement dans la bande de conduction est extrêmement faible. Dans ce cas, le matériau sera considéré comme un isolant à la température ambiante. Le polyéthylène, possède une valeur de  $E_g$  élevée (8.8 eV)<sup>[28]</sup>, ce qui en fait un très bon isolant électrique ( $10^{16} \Omega/\text{cm}$ )<sup>[29]</sup>.



**Figure 1.4** Comparaison qualitative des énergies de transitions électroniques entre les orbitales  $\sigma$  liante et antiliante et  $\pi$  liante et antiliante

Dans le cas du polyacétylène, les atomes de carbone hybridés  $sp^2$  possèdent des orbitales  $p_z$  qui forment des liaisons  $\pi$  avec les atomes voisins. La valeur de la  $E_g$  est dans ce cas représentée par la différence d'énergie entre les orbitales frontières  $\pi$  (HOMO) et  $\pi^*$  (LUMO). La valeur d' $E_g$  est considérablement moindre entre les orbitales  $\pi$  et  $\pi^*$  du polyacétylène qu'entre les orbitales  $\sigma$  et  $\sigma^*$  du polyéthylène (**Figure 1.4**). La longueur de conjugaison est aussi un facteur causant la faible énergie d' $E_g$  du polyacétylène (**Figure 1.5**). Lorsque les orbitales  $\pi$  et  $\pi^*$  se succédant sont alignés, les interactions entre ces derniers causent un rapprochement des orbitales frontières. Cela conduit à la formation de quasi-continuum d'énergie, soit la bande de valence et la bande de conduction. Le polyacétylène possède une  $E_g$  d'environ 1.4 eV avec une conductivité de l'ordre de  $10^{-5} \Omega/\text{cm}$ <sup>[16, 43]</sup>. Cet écart plus faible de la  $E_g$  aura pour effet de lui conférer les caractéristiques

de semi-conducteur, c.-à-d.: i) des états d'excitation électronique de faible énergie; ii) une conductivité électrique qui croît avec l'augmentation de sa température; iii) la conduction électrique dans le matériau augmentera de façon importante lorsqu'il est dopé chimiquement ou électroniquement.



**Figure 1.5** Diagramme des orbitales moléculaires d'oligoacétylène ( $n = 1, 2, 8$ ) et du polyacétylène ( $n = \infty$ ) et son effet sur la diminution de la largeur de bande interdite





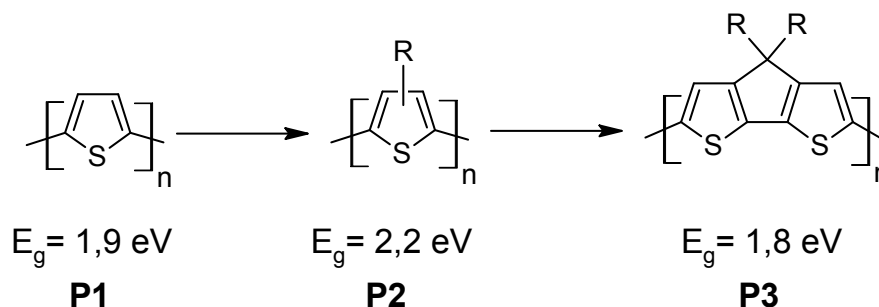
## 1.4 Modulation des propriétés électroniques

L'intérêt pour les polymères conjugués provient en grande partie des applications pour la confection de dispositifs électroniques. En modulant la structure chimique d'un polymère, il est possible d'ajuster ses propriétés électroniques et optiques. Cela offre donc l'opportunité de créer des matériaux ayant des caractéristiques sur mesure pour les différentes applications optoélectroniques.

On retrouve plusieurs stratégies de conception rationnelle afin de moduler les propriétés des polymères conjugués, tel que: l'énergie des orbitales frontières, la largeur de bande interdite, la mobilité de charges, la solubilité, la morphologie/l'organisation, etc. Malgré le fait que ces stratégies soient efficaces, il n'en demeure pas moins qu'il est difficile d'anticiper exactement quelle sera chacune des propriétés d'un nouveau polymère. La création de polymères conjugués aux propriétés spécifiques est donc un processus complexe.

Les calculs basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) peuvent être d'une grande aide afin de prévoir les propriétés d'un polymère ayant une nouvelle structure<sup>[30]</sup>. La DFT a par contre le désavantage de nécessiter des connaissances et des ressources qui ne sont pas toujours disponibles. De plus, en raison de la grande complexité des systèmes polymériques, les calculs sont souvent erronés. La méthodologie la plus utilisée pour la création d'un polymère conjugué aux propriétés spécifiques, est la synthèse de plusieurs séries de polymères analogues. Les corrélations entre les propriétés et les structures obtenues permettent de déterminer, de façon rationnelle, la structure moléculaire que devra avoir le polymère afin de posséder les caractéristiques désirées.

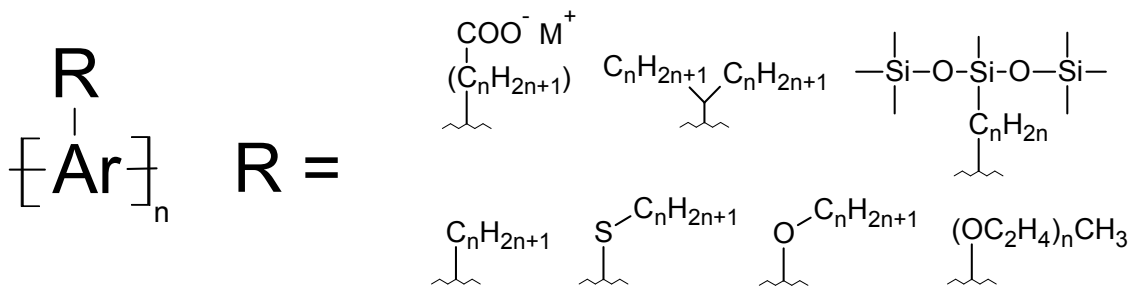
Afin d'illustrer diverses stratégies utilisées pour la modification des propriétés des polymères conjugués, prenons l'exemple d'un polythiophène illustré à la **figure 1.6**.



**Figure 1.6** Exemples de dérivés du polythiophène

### 1.4.1 Conception rationnelle de polymères conjugués: ajout de chaînes alkyle et rigidification

Bien que le polythiophène (**Structure P1, Figure 1.6**) possède des propriétés électroniques intéressantes, la mise en œuvre de ce matériau est difficile en raison de sa faible solubilité<sup>[31-33]</sup>. Dans le but de faciliter la mise en œuvre, des chaînes latérales flexibles, qui augmentent la solubilité du polymère, sont ajoutées à la structure **P2**. Cette stratégie est fréquemment adoptée en raison de sa simplicité synthétique et de son efficacité<sup>[34]</sup>. De façon générale, plus les chaînes sont longues et ramifiées, plus la solubilité du polymère augmente en raison de l'important degré de liberté de ces chaînes. La nature de la chaîne (constitution chimique) aura également une forte influence sur la solubilité du polymère. Le **figure 1.7** contient quelques exemples de chaînes latérales utilisées pour la confection de polymères conjugués. L'ajout de ces segments latéraux a aussi une influence considérable sur l'organisation et la cristallisation du polymère à l'état solide. En effet, cela implique que la ramification, la longueur et la nature des chaînes latérales peuvent avoir un impact important sur les performances des matériaux en dispositifs sans nécessairement influencer leurs propriétés électroniques<sup>[35, 36]</sup>. L'effet d'une certaine chaîne latérale sur la solubilité d'un polymère est relativement facile à prévoir contrairement à son effet sur la morphologie et l'organisation.



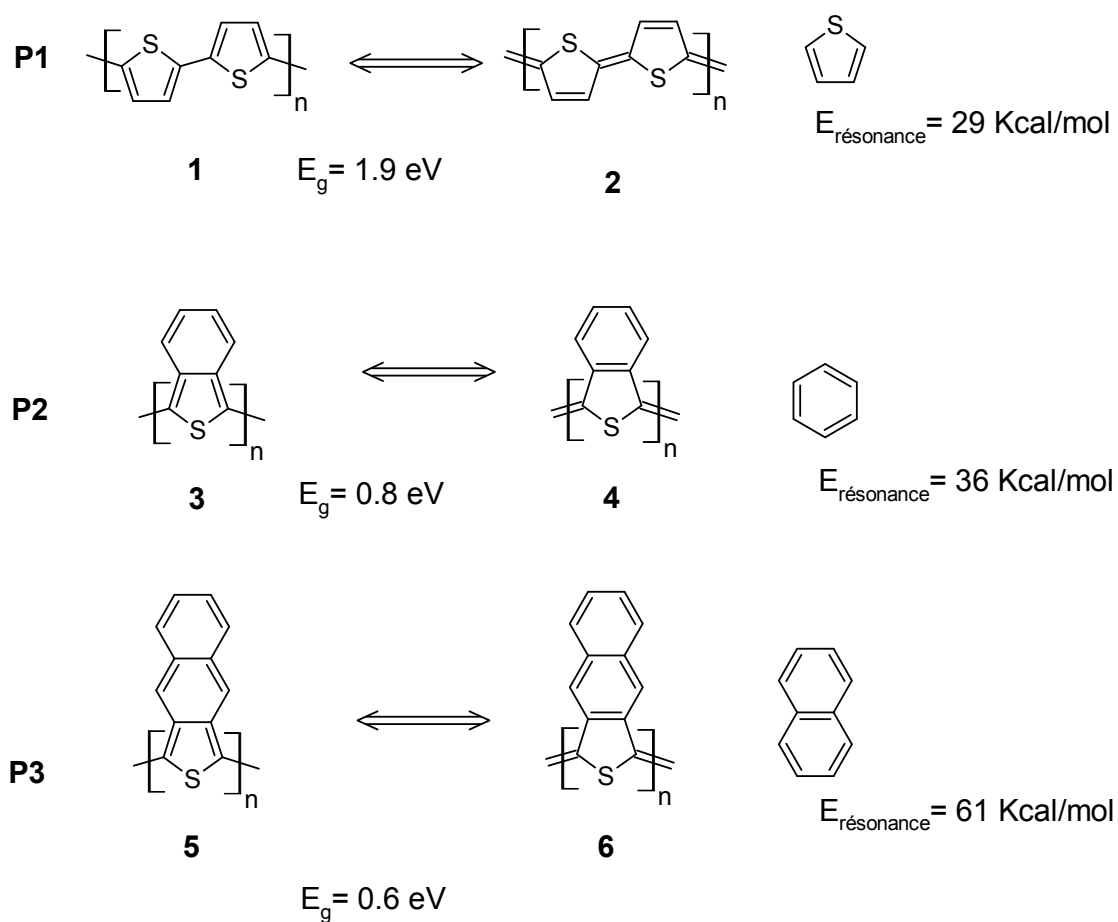
**Figure 1.7** Exemples de chaînes latérales utilisées pour la conception rationnelle de polymères conjugués<sup>[24, 36, 37, 38]</sup>

Dans le cas spécifique du poly(3-alkylthiophène)(P3AT) (**Figure 1.6, Structure P2**), des torsions sont présentes entre les cycles thiophènes. Ces torsions sont causées par les répulsions stériques entre les chaînes alkyle disposées face à face. Cela diminue l'effet de conjugaison au sein du squelette aromatique, augmentant l'énergie de l' $E_g$  de façon significative. En pontant les unités thiophènes deux à deux à l'aide d'un atome de carbone (**Figure 1.6, Structure P3**), les torsions entre les unités formant la chaîne principale diminuent de façon importante et l'angle dièdre entre les thiophènes pontés est de  $0^\circ$ . Cette nouvelle architecture permet un meilleur alignement des orbitales  $\pi$  ce qui augmente le niveau de conjugaison. **P3** présentera donc une valeur de  $E_g$  plus faible que **P2**<sup>[39]</sup>. De plus, lorsque la structure conjuguée d'un polymère est plane, cela favorise souvent un empilement entre les chaînes polymères facilitant la circulation des électrons.

### 1.4.2 Conception rationnelle de polymères conjugués: forme quinoïde

Les polymères conjugués peuvent adopter deux formes mésomères possédant des niveaux énergétiques différents, soit la forme aromatique et la forme quinoïde. Cette dernière confère aux polymères une largeur de bande interdite plus faible que la forme aromatique. Par conséquent, il est possible de moduler la  $E_g$  d'un polymère en favorisant plus ou moins

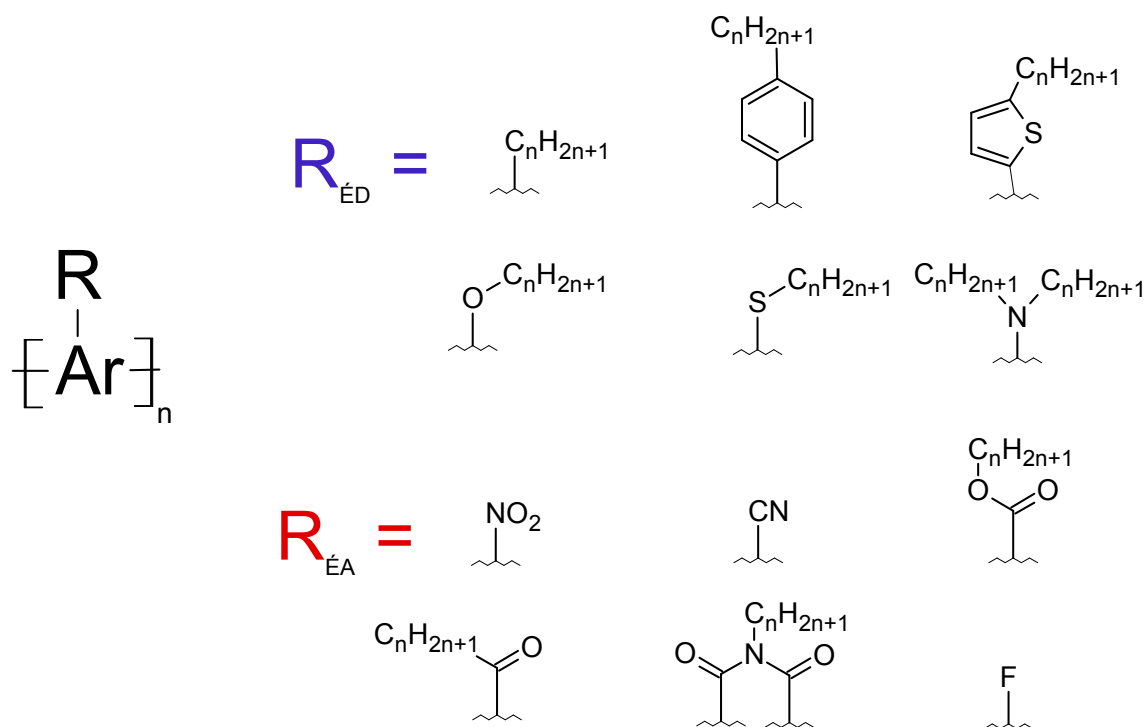
sa forme quinoïde. La construction d'unités ayant une conjugaison périphérique permet dans certain cas d'augmenter le caractère quinoïde du polymère<sup>[40]</sup>. Le polythiophène, fusionné en positions 3 et 4 à un cyclohexadiène (**Figure 1.8, Structure P2**) est un exemple classique de stabilisation de l'état quinoïde. Lorsque la forme quinoïde est atteinte, le cycle à six atomes de carbone fusionné au thiophène s'aromatise. Le gain d'énergie associé à la résonance du benzène augmente le caractère quinoïde du polymère. La **Figure 1.8**, montre que les valeurs d' $E_g$  sont significativement plus basses dans les cas de **P2** et **P3** en raison de leur caractère quinoïde plus fort.



**Figure 1.8** Importance des formes aromatiques et quinoïdes de trois polythiophènes et l'énergie de résonance des cycles aromatiques qui y est associée.

### 1.4.3 Conception rationnelle de polymères conjugués: ajout de groupements modifiant la densité électronique du squelette conjugué

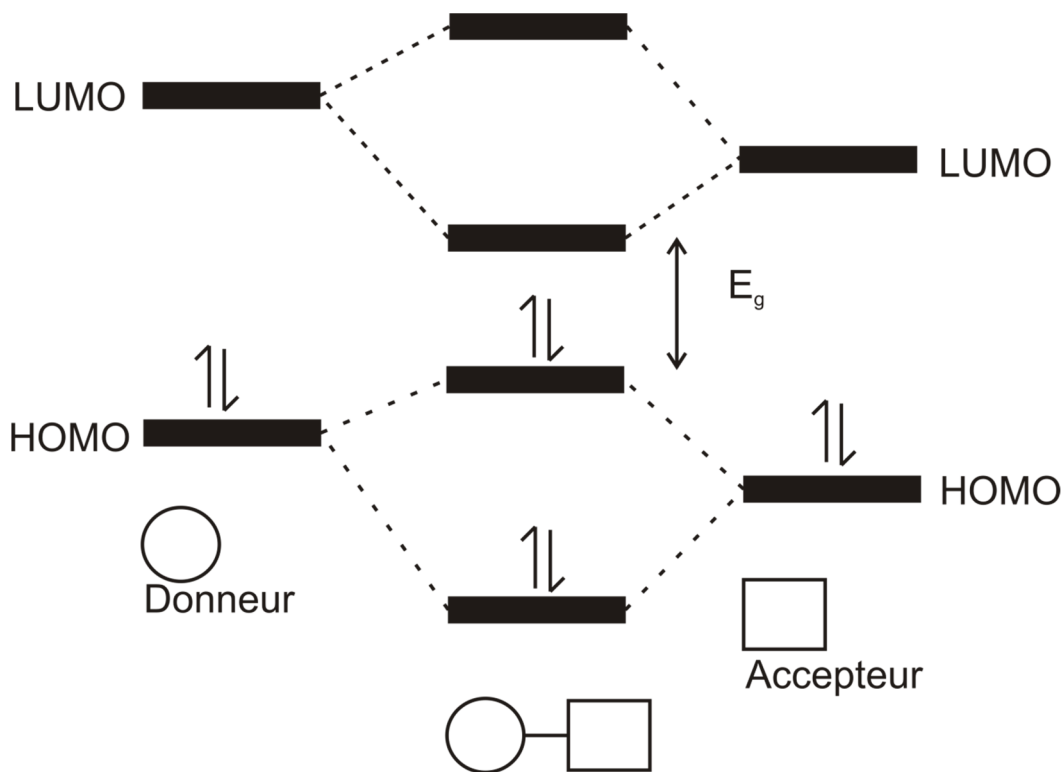
La nature des différentes fonctions à proximité du squelette aromatique d'un polymère conjugué influence les niveaux énergétiques des orbitales HOMO/LUMO. L'insertion ou la modification de ces fonctions est un moyen de moduler les niveaux électroniques du matériau de façon spécifique<sup>[41]</sup>. Plus un groupement est électro-attracteur, plus il influencera l'énergie des orbitales frontières HOMO et LUMO à la baisse. À l'opposé, un groupement électro-donneur augmentera l'énergie des orbitales HOMO et LUMO. La **figure 1.9** illustre plusieurs groupements fréquemment utilisés dans le but d'ajuster les niveaux HOMO/LUMO à la valeur désirée.



**Figure 1.9** Exemples de groupements fréquemment utilisés pour la modulation des niveaux électroniques.

### 1.4.4 Conception rationnelle de polymères conjugués: copolymères et construction “accepteur-donneur”

Un polymère de type accepteur-donneur est constitué d’une alternance d’unités riches suivies d’unités pauvres en électrons. La synthèse de polymères possédant cette architecture est la stratégie la plus utilisée pour l’obtention de polymères à faible  $E_g$ . Cette faible énergie de  $E_g$  provient de la diminution en énergie de l’orbitale LUMO influencé par l’unité pauvre en électrons et de l’augmentation en énergie de l’orbitale HOMO influencé par l’unité riche en électrons (Figure 1.10).



**Figure 1.10** Illustration de l’effet accepteur-donneur sur la largeur de bande interdite et les niveaux HOMO/LUMO

Dans ce chapitre, nous avons illustré en quoi les polymères conjugués sont importants et d'où proviennent leurs propriétés particulières. Nous avons ensuite souligné les propriétés les plus importantes à considérer lors de la conception de ces matériaux pour des applications optoélectroniques. Finalement, nous avons donné quelques exemples de stratégies de conception utilisées pour moduler les propriétés électroniques des polymères conjugués.

Le domaine des polymères conjugués a grandement progressé depuis les soixante dernières années. Ces avancements sont en partie attribuables aux progrès faits en chimie organique. Le développement de réactions, de méthodologies, de réactifs et de catalyseurs pour la synthèse organique donne de nouveaux outils pour la création de nouveaux polymères conjugués. Cela permet de créer de nouvelles structures et de diminuer les coûts de production des polymères.





## 1.6 Références

- [1] Prix Nobel **1953** de chimie remis à Hermann Staudinger *pour ses découvertes dans le domaine de la chimie macromoléculaire*. [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1953/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1953/) (visité le 25 août 2013)
- [2] Prix Nobel **1963** de chimie remis à Karl Ziegler and Giulio Natta *pour leurs découvertes dans le domaine de la chimie et la technologie des polymères*. [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1963/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1963/) (visité le 25 août 2013)
- [3] Prix Nobel **1974** de chimie remis à Paul J. Flory *pour ses découvertes fondamentale théorique et expérimental domaine de la chimie physique des macromolécules*. [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1974/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1974/) (visité le 25 août 2013)
- [4] Prix Nobel **1991** de physique remis à Pierre-Gilles de Gennes *pour ses travaux sur les cristaux liquides et polymères*. [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1991/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1991/) (visité le 25 août 2013)
- [5] Prix Nobel **2000** de chimie remis à Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid and Hideki Shirakawa *pour la découverte et le développement des polymères conducteurs*. [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2000/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/) (visité le 25 août 2013)
- [6] G. Patterson, *A Prehistory of Polymer Science* **2012**, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg
- [7] M. Ramalingam, A. Tiwari, S. Ramakrishna, H. Kobayashi, *Integrated Biomaterials for Biomedical Technology*, **2012**, John Wiley & Sons Hoboken, N.J.
- [8] H. A. Ho, M. Boissinot, M. G. Bergeron, G. Corbeil, K. Doré, D. Boudreau, M. Leclerc, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1548.
- [9] Y. Yang, M. W. Urban, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 7446.
- [10] P.-L. T. Boudreault, A. Najari, M. Leclerc, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 456.
- [11] H. J. Letheby, *Chem. Soc.* **1862**, 15, 161.
- [12] G. Inzelt, *Conducting Polymers: A New Era in Electrochemistry* **2008**, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, p1-5, p.265.
- [13] R. McNeill, R. Siudak, J. H. Wardlaw, D. E. Weiss, *Aust. J. Chem.* **1963**, 16, 1056.
- [14] R. De Surville, M. Josefowicz, L. T. Yu, J. Perichon, R. Buvet, *Electrochim. Acta.* **1968**, 13, 1451.
- [15] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 579.
- [16] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 39, 1098.
- [17] A. F. Diaz, *Chem. Scr.* **1981**, 17, 142.
- [18] J. Roncali, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 711.
- [19] A. J. Heeger, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 2354.

- [20] A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando, *Appl. Phys Lett.* **1986**, 49, 1210.
- [21] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, 347, 539.
- [22] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science* **1995**, 270, 1789.
- [23] C. E. Small, S. Chen, J. Subbiah, C. M. Amb, S.-W. Tsang, T.-H. Lai, J. R. Reynolds, F. So, *Nature Photon.* **2012**, 6, 115.
- [24] S. H. Park, A. Roy, S. Beaupré, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, A. J. Heeger, *Nature Photon.* **2009**, 3, 297.
- [25] Y. Liang, D. Feng, Y. Wu, S.-T. Tsai, G. Li, C. Ray, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 7792.
- [26] J.H. Burroughes, R.H. Friend, *Conjugated Polymers: The Novel Science and Technology of Highly Conducting and Nonlinear Optically Active Materials* **1991**, Kluwer Academic, Netherlands, p. 555.
- [27] C. Piliago, T. W. Holcombe, J. D. Douglas, C. H. Woo, P. M. Beaujuge, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 7595.
- [28] K. J. Less, E. G. Wilson, *J. Phys. C.* **1973**, 6, 3110.
- [29] Z. A. Peacock, *Handbook of Polyethylene: Structures: Properties, and Applications* **2000**, CRC Press
- [30] T. M. McCormick, C. R. Bridges, E. I. Carrera, P. M. DiCarmino, G. L. Gibson, J. Hollinger, L. M. Kozycz, D. S. Seferos, *Macromolecules* **2013**, 46, 3879.
- [31] T. Yamamoto, K. Sanechika, A. Yamamoto, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **1980**, 18, 9.
- [32] J. W. P. Lin, L. P. Dudek, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1980**, 18, 2869.
- [33] J. E. Frommer, *Acc. Chem. Res.* **1986**, 19, 2.
- [34] K. Y. Jen, R. Oboodi, R. L. Elsenbaumer, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1985**, 53, 79.
- [35] T.-Y. Chu, J. Lu, S. Beaupré, Y. Zhang, J.-R. Pouliot, J. Zhou, A. Najari, M. Leclerc, Y. Tao, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, 22, 2345.
- [36] J. Mei, D. H. Kim, A. L. Ayzner, M. F. Toney, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 20130.
- [37] M. P. Ouattara, S. Lenfant, D. Vuillaume, M. Pezolet, J.-F. Rioux-Dube, J. Brisson, M. Leclerc, *Macromolecules* **2013**, 46, 6408.
- [38] W. Schnabel, *Polymers and Light* **2007**, John Wiley & Sons, Hoboken, p.8-11.
- [39] G. Zotti, A. Berlin, G. Pagani, G. Schiavon, S. Zecchin, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 231.
- [40] J. Roncali, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 1761.
- [41] J. Roncali, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 173.

# Chapitre 2 – Les réactions de polycondensation et le 5-alkyl[3,4-*c*]thienopyrrole-4,6-dione (TPD)

## 2.0 Introduction

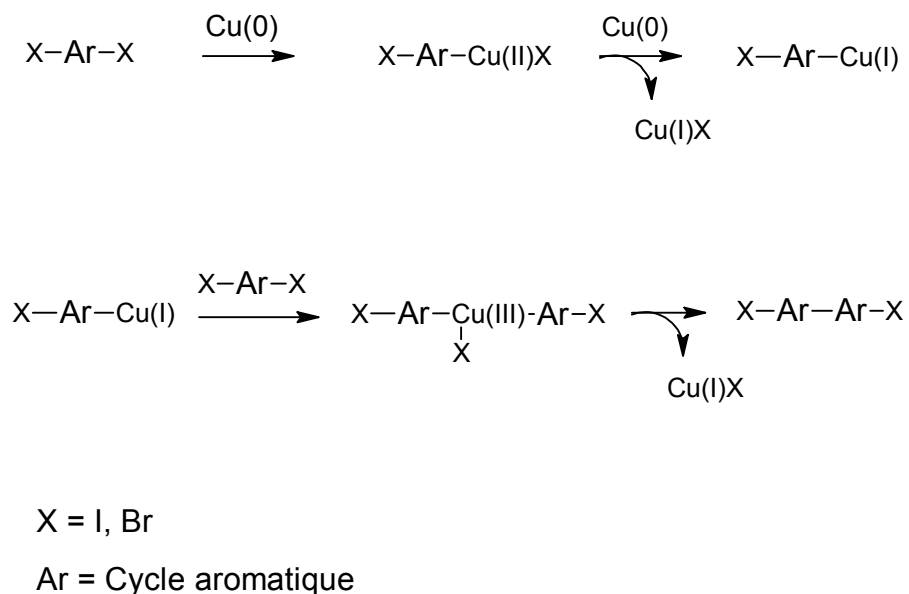
La synthèse de macromolécules amène des défis qui sont différents de ceux que pose la synthèse de petites molécules. Ces défis concernent principalement le contrôle des masses molaires, le contrôle de la polydispersité, la définition de la structure et la pureté du matériau final. Le choix de la réaction de polymérisation peut avoir un impact sur chacun de ces aspects. Cela implique que dans plusieurs cas, les propriétés du polymère dépendent de la réaction qui a été utilisée pour sa synthèse. Ceci est particulièrement vrai dans le cas des propriétés électroniques des polymères conjugués<sup>[1]</sup>.

Ce chapitre aborde les réactions de polymérisation les plus utilisées pour la synthèse de polymères conjugués. Leurs principales caractéristiques sont soulignées ainsi que leurs avantages et inconvénients. Une attention particulière est accordée à la réaction d'arylation directe, car elle constitue le point de départ des travaux contenus dans cette thèse. L'unité thiéno-pyrroledione est aussi un thème central au sein de cette thèse. C'est pour cette raison que nous abordons de façon sommaire les particularités de cette unité, ainsi que les différents travaux pionniers, dont elle a fait l'objet à la fin de ce chapitre.

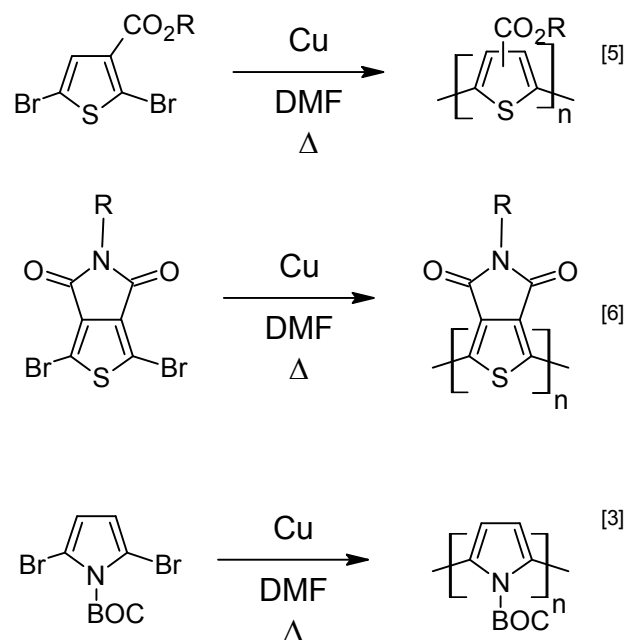
## 2.1 Polycondensation par couplage d'Ullmann

Le couplage d'Ullmann est l'une des plus anciennes façons connues de former des liens C-C entre des aromatiques<sup>[2]</sup>. Cette réaction permet de synthétiser des homopolymères à partir d'aryles halogénés et de cuivre(0) (**Figure 2.1**)<sup>[3]</sup>. Elle est surtout utilisée pour la polymérisation de substrats possédant des fonctions électro-attractrices en position *ortho* du

carbone halogéné. Cela augmente généralement la réactivité des monomères<sup>[4]</sup>. Les conditions les plus utilisées sont le Cu(0) comme réactif dans le diméthylformamide (DMF) comme solvant<sup>[5]</sup>. Elle requiert, la plupart du temps, des températures élevées (> 115 °C), ce qui implique que les monomères doivent être stables à hautes températures afin d'éviter toutes dégradations. Le couplage d'Ullmann a l'avantage d'être simple et sélectif aux positions halogénées. Par contre, il nécessite une grande quantité de cuivre (en général plus de deux équivalents). Cette proportion élevée de métal utilisé lors de la réaction peut potentiellement causer des problèmes au niveau de la pureté du matériau. La présence de traces résiduelles dans les polymères conjugués peut altérer leurs propriétés électroniques. Qui plus est, la présence de groupements encombrants en position *ortho* des atomes de carbone halogénés diminue beaucoup la réactivité des substrats. La polycondensation par couplage d'Ullmann a dernièrement été utilisée avec succès pour la synthèse de polymères contenant des dérivés de thiophènes et de pyrroles (**Figure 2.2**)<sup>[4-5]</sup>.



**Figure 2.1** Mécanisme du couplage d'Ullmann<sup>[4]</sup>

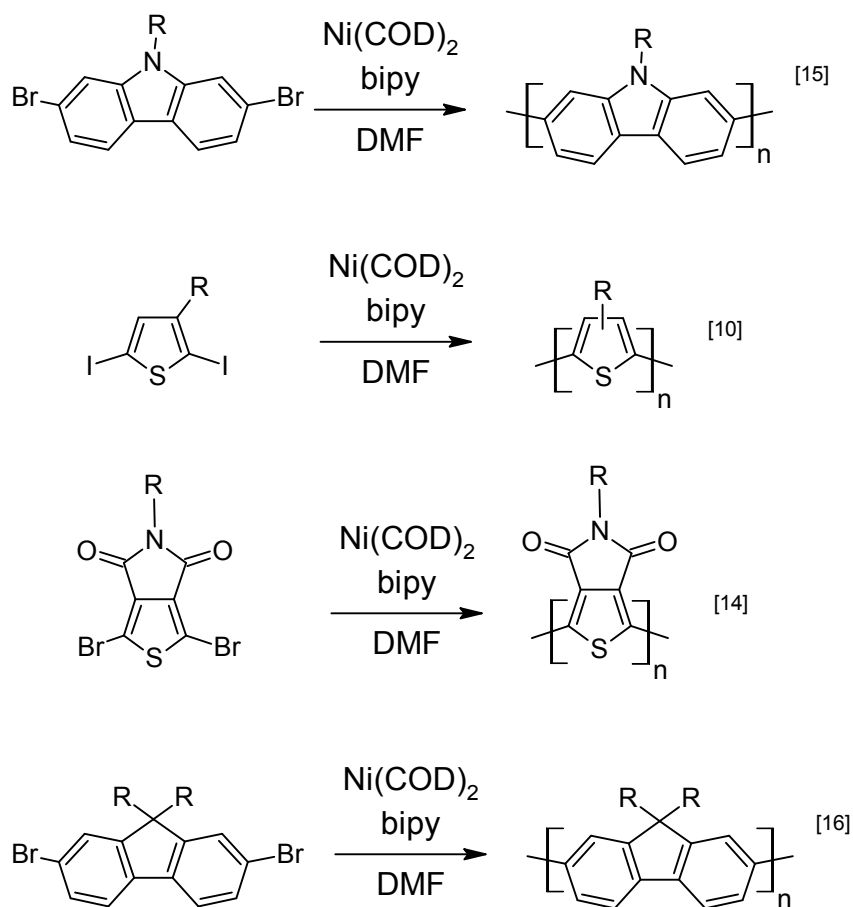


**Figure 2.2** Exemples de couplages d’Ullmann utilisés pour la synthèse de polymères conjugués

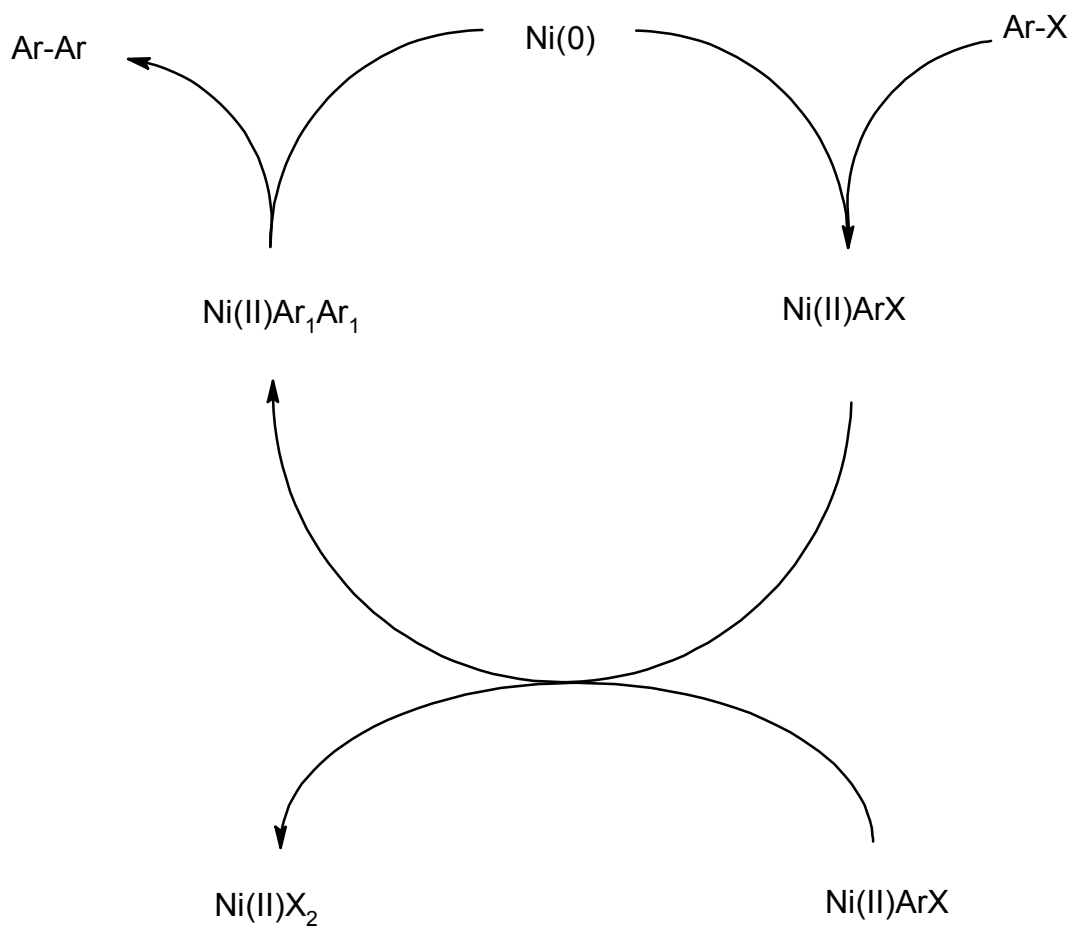
## 2.2 Polymérisation par couplage de Yamamoto

Le couplage de Yamamoto est utilisé pour la synthèse d’homopolymères et de copolymères statistiques<sup>[7]</sup>. Cette réaction nécessite des monomères fonctionnalisés avec des atomes d’halogène et est catalysée grâce à une source de Ni(0). Pour la synthèse de polymères conjugués, le Ni(COD)<sub>2</sub> comme catalyseur accompagné du 2,2'-bipyridine (bipy) et cyclooctadiène (cod) comme ligands sont les conditions réactionnelles les plus utilisées. La réaction est la plupart du temps effectuée dans le toluène, le DMF ou un mélange constitué des deux (**Figure 2.3**)<sup>[8-12]</sup>. Cette réaction est reconnue pour donner des polymères de hautes masses molaires. Elle requiert par contre au moins un équivalent de réactif de Ni, ce qui fait que la réaction est relativement coûteuse. La polymérisation par couplage de Yamamoto peut être délicate à effectuer car les réactifs de Ni(0) utilisés sont dans beaucoup de cas instables à l’air et à l’humidité<sup>[13]</sup>. À l’occasion, la réaction peut être si rapide, qu’elle cause des problèmes au niveau du contrôle des masses molaires et cela conduit

parfois à l'obtention d'un polymère insoluble. La réaction de Yamamoto est utilisée pour la synthèse d'une foule de familles de polymères conjugués tels : les polythiophènes<sup>[14,19]</sup>, les polycarbazoles<sup>[15]</sup> et les polyfluorènes<sup>[16]</sup>.



**Figure 2.3** Exemples de couplages de Yamamoto utilisés pour la synthèse de polymères conjugués

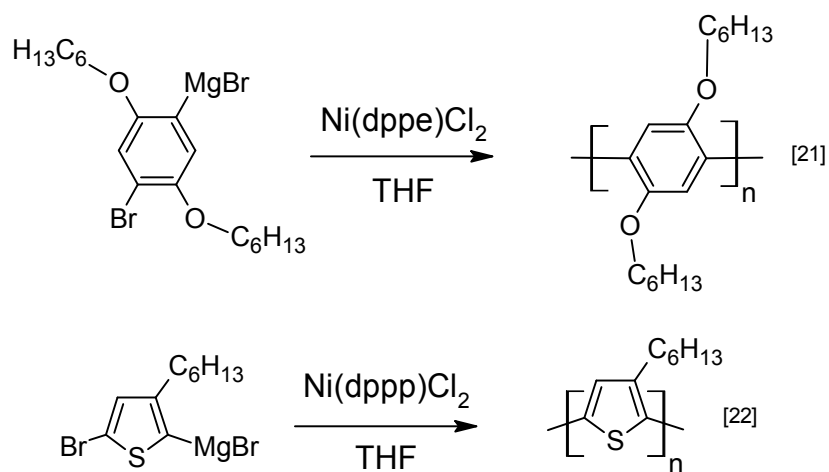


**Figure 2.4** Mécanisme du couplage de Yamamoto<sup>[17]</sup>

## 2.3 Polymérisation par couplage de Kumada et Negishi

La polycondensation par réaction de Kumada permet le couplage entre un groupement organomagnésien et un aryle halogéné (**Figure 2.5**). Cette réaction est catalysée par l'entremise d'un complexe de Ni ou de Pd. Ce couplage est principalement utilisé pour la synthèse de polythiophènes, mais peut également servir pour le couplage d'autres cycles aromatiques riches en électrons comme les fluorènes<sup>[18]</sup> et les pyrroles<sup>[19]</sup>. Cette polymérisation est devenue entre autres l'une des méthodes de choix pour la synthèse du poly(3-hexylthiophène) régiorégulier<sup>[20]</sup>, le polymère conjugué le plus étudié jusqu'à

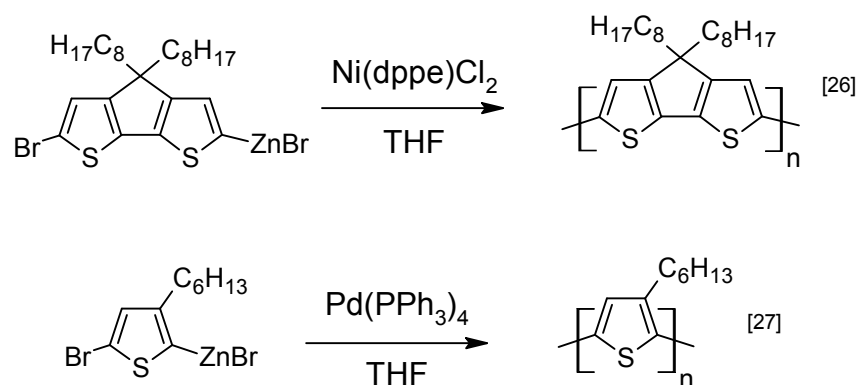
maintenant. La préparation et la purification des monomères contenant des organomagnésiens sont délicates et demandent des précautions particulières. D'ailleurs, dans la quasi-totalité des exemples de polymérisations par couplage de Kumada, le monomère portant les fonctions organomagnésiums est utilisé *in situ*. L'importante réactivité des organomagnésiums limite la nature des substrats compatibles. Les monomères qui portent des fonctions comme les carbonyles, les nitriles ou qui possèdent des protons acides ne sont généralement pas compatibles avec le couplage de Kumada.



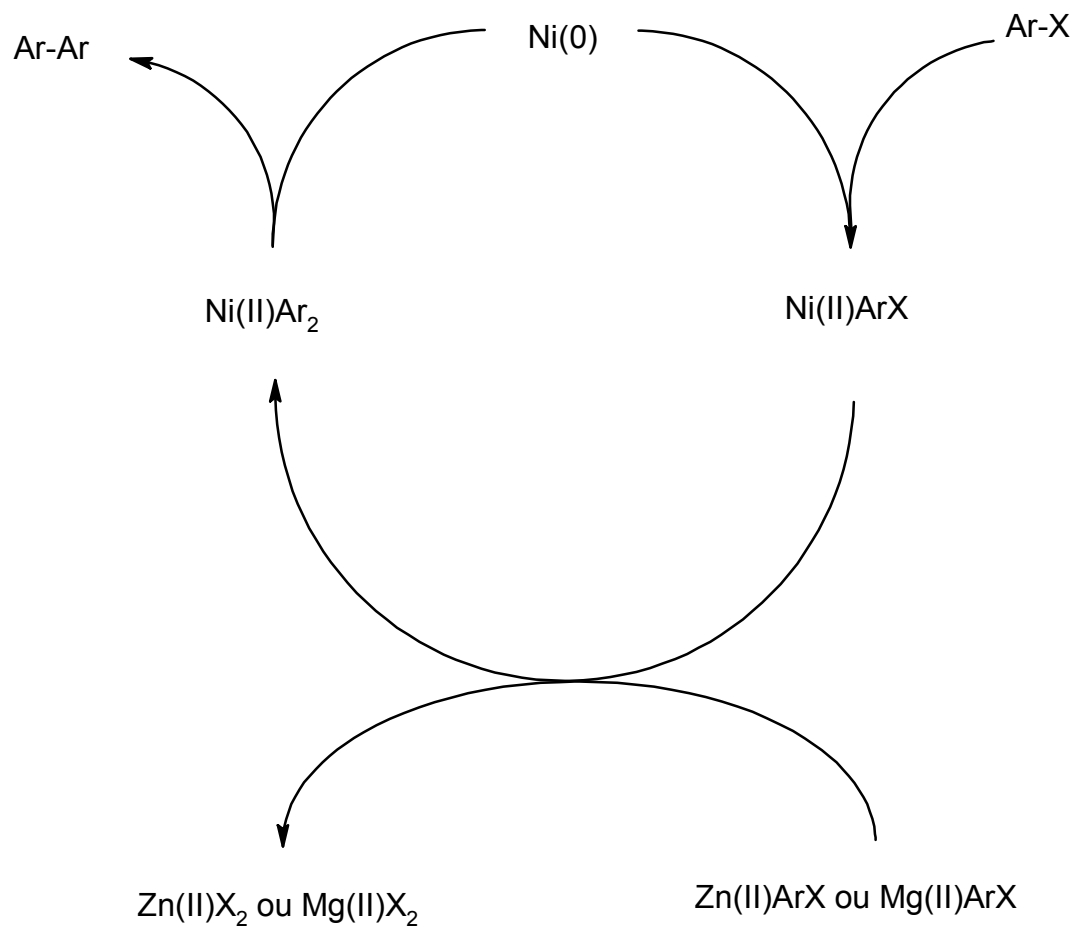
**Figure 2.5** Exemples de polymères synthétisés à partir de monomères portant des fonctions organomagnésiums



Le couplage de Negishi est similaire au couplage de Kumada (**Figure 2.7**). Il permet la formation d'un lien carbone-carbone entre un organozincique et un aryle halogéné grâce à un catalyseur de Ni(0) ou de Pd(0) (**Figure 2.6**). De façon générale, les organozinciques sont plus stables que les organomagnésiens, mais moins réactifs. Une polymérisation par couplage de Negishi tolère donc plus de groupements fonctionnels qu'une polymérisation par couplage de Kumada<sup>[23]</sup>. Les polycondensations par couplage de Negishi sont majoritairement utilisées pour la synthèse de dérivés de polythiophène<sup>[24-25]</sup>. Le couplage de Negishi est une alternative efficace au couplage de Kumada pour la synthèse du poly(3-hexylthiophène) régioréguliers (P3HTRR).



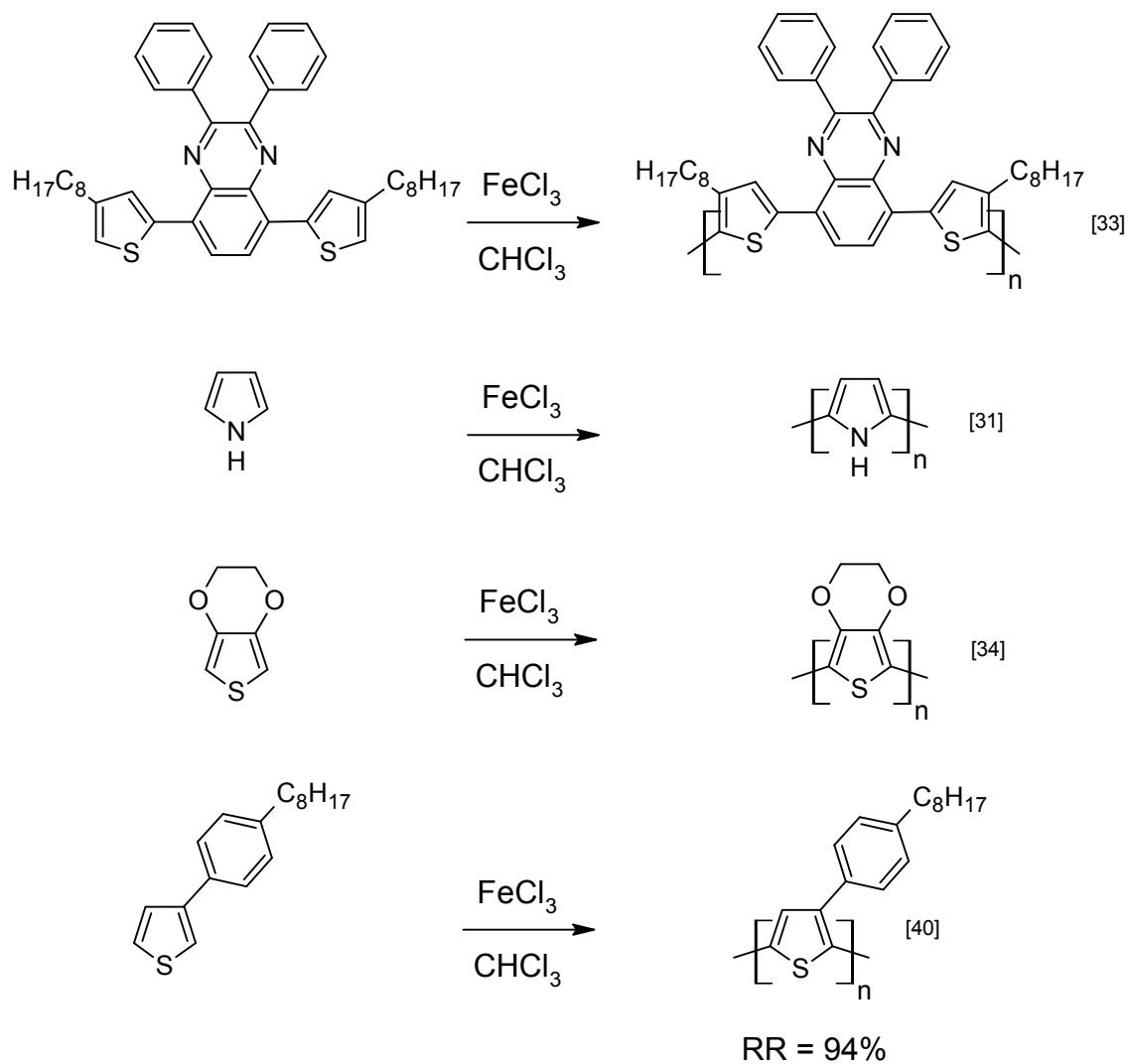
**Figure 2.6** Exemples de polymères synthétisés à partir de monomères portant des fonctions organozinciques



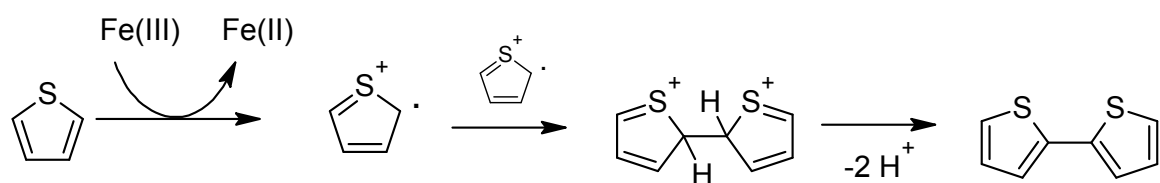
**Figure 2.7** Mécanisme des couplages de Kumada<sup>[28]</sup> et Negishi<sup>[29]</sup>

## 2.4 Polymérisation par couplage oxydatif

Le couplage oxydatif par les composés de Fe(III) permet de synthétiser des homopolymères formés de cycles aromatiques riches en électrons; les principaux exemples sont à base de thiophènes, de furannes et de pyrroles<sup>[30-34]</sup> (**Figure 2.8**). Le couplage oxydatif offre l'avantage de former des liens C-C à partir de cycles non fonctionnalisés, ce qui minimise le nombre d'étapes synthétiques menant au polymère<sup>[35]</sup>. Le FeCl<sub>3</sub> est la source de Fe(III) la plus couramment utilisée et la réaction s'effectue le plus souvent dans le chloroforme comme solvant. Le mécanisme réactionnel du couplage oxydatif par le FeCl<sub>3</sub> de thiophènes a fait l'objet de plusieurs études, mais aucune d'entre elles n'a réussi à le confirmer hors de tout doute<sup>[36-39]</sup>. Cependant, les travaux de Barbarella et coll.<sup>[38]</sup> ont permis de proposer un mécanisme largement accepté (**Figure 2.9**). Au cours de la réaction de couplage oxydatif, la formation de liens C-C se produit généralement sur les atomes de carbone les plus riches en électrons. Par contre, d'autres liens C-H présents sur les monomères peuvent réagir et causer des problèmes de régiosélectivité du couplage<sup>[27]</sup>. Cependant, dans certains cas, il est possible de synthétiser un polymère régiorégulier lorsque les conditions réactionnelles sont adéquates. Osterholm et coll. l'ont démontré par la synthèse du 3-(4-octylphenyl)thiophène 94% régiorégulier<sup>[40]</sup>. Ce résultat a été obtenu suite à l'optimisation de la concentration des réactifs et de la température de polymérisation.



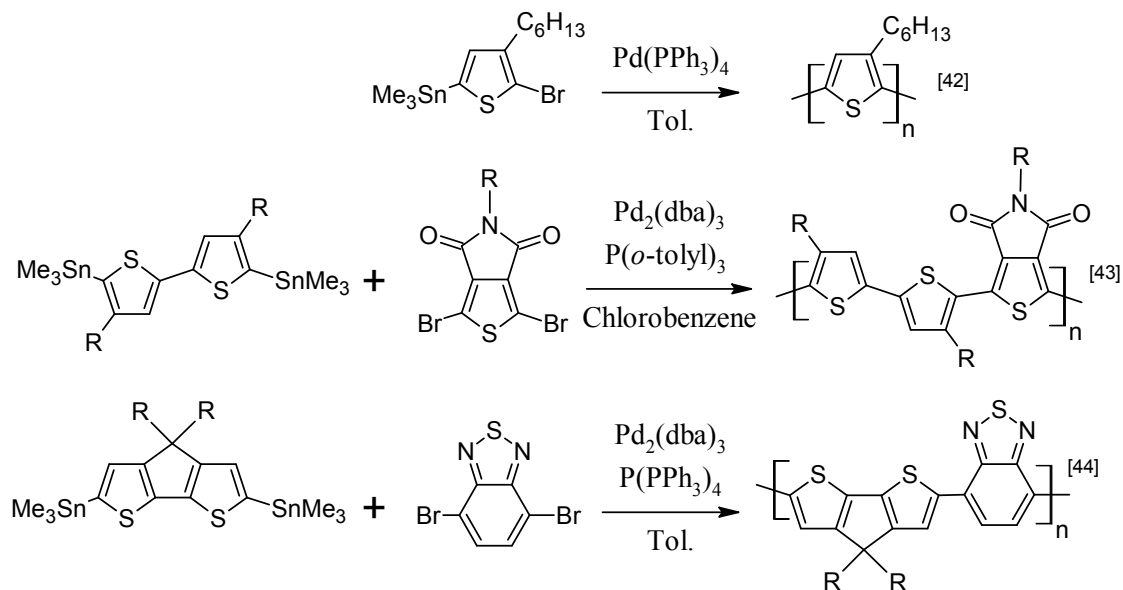
**Figure 2.8** Exemples de polymères synthétisés par couplage oxydatif



**Figure 2.9** Mécanisme proposé par Barbarella et coll.<sup>[38]</sup> pour la synthèse du bithiophène par couplage oxydatif

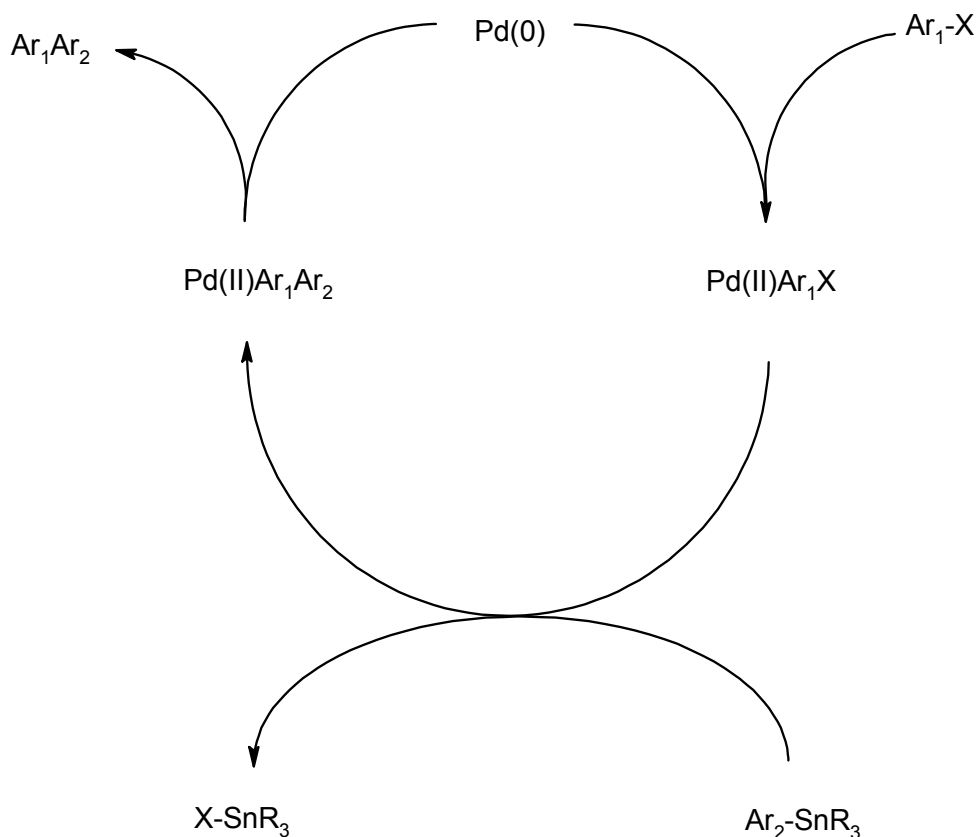
## 2.5 Polymérisation par couplage de Stille

Parmi toutes les réactions servant à la synthèse de polymères conjugués, les polycondensations par couplage de Stille sont parmi celles qui ont le plus d'impact dans le domaine. Le couplage de Stille permet la formation d'un lien C-C entre un organostannate et un aryle halogéné en présence d'un catalyseur de Pd(0) (**Figure 2.10**). Les conditions classiques d'une polymérisation par couplage de Stille sont : Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> en tant que catalyseurs, AsPh<sub>3</sub>, PPh<sub>3</sub>, P(*o*-tolyl)<sub>3</sub> en tant que ligands et THF, toluène, chlorobenzène en tant que solvants<sup>[41-44]</sup>. Toutefois, une foule d'autres catalyseurs, ligands et solvants sont disponibles et offrent la possibilité d'optimiser les performances des systèmes catalytiques<sup>[41]</sup>. Les monomères portant des fonctions organostannates sont généralement stables et faciles à purifier. Ces groupements se trouvent en la plupart du temps sur les monomères les plus riches en électrons alors que les atomes d'halogènes eux sont sur les monomères les plus pauvres en électrons. Cela s'explique par le fait que l'addition oxydante du catalyseur de palladium est facilitée sur un substrat pauvre en électrons. Alors que la transmétallation impliquant le monomère qui porte les fonctions organostannate est facilitée par un substrat riche en électrons<sup>[45]</sup> (**Figure 2.10**).



**Figure 2.8** Exemples de polymères synthétisés par couplage de Stille

Le couplage de Stille a l'avantage d'être hautement régiosélectif et de permettre l'obtention de polymères de masses molaires élevées. De plus, comme les conditions sont douces, beaucoup de groupements fonctionnels sont compatibles<sup>[41]</sup>. Bien que le couplage de Stille soit l'une des méthodes les plus performantes pour la confection de polymères conjugués, il présente tout de même quelques inconvénients. Par exemple, la synthèse des monomères requièrent des produits toxiques comme le chlorure de tributylétain et le chlorure de triméthylétain (**Figure 2.11**). La manipulation de ce type de composés peut être délicate et problématique lorsque les synthèses sont effectuées à grande échelle. De plus, au cours d'une polymérisation par couplage de Stille, une quantité stœchiométrique d'organostannates est générée. Ces organostannates sont des sous-produits toxiques qui doivent être manipulés avec précaution.

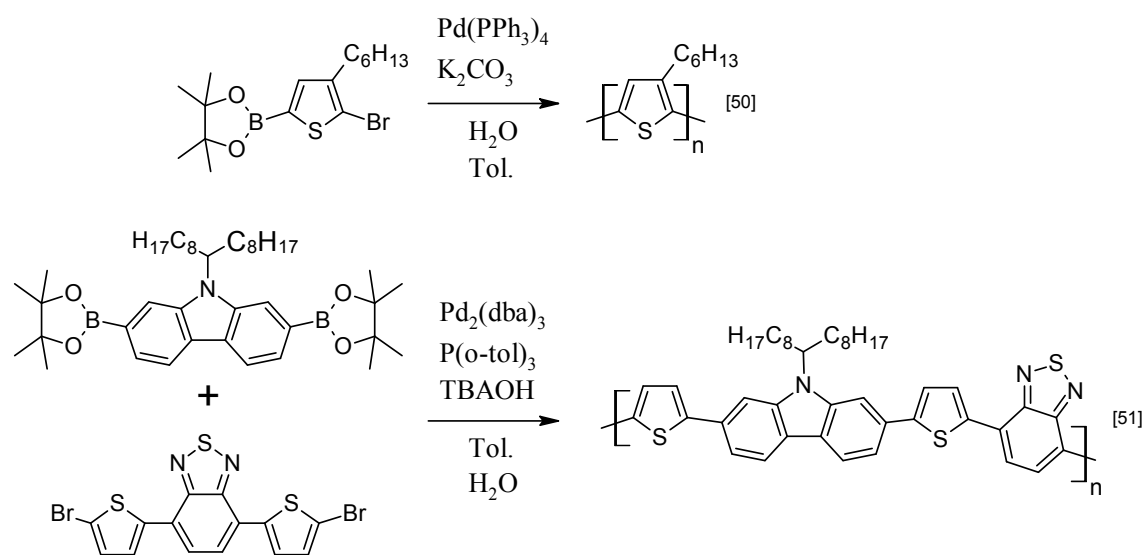


**Figure 2.9** Cycle catalytique de la réaction de Stille <sup>[41]</sup>

## 2.6 Polymérisation par couplage de Suzuki

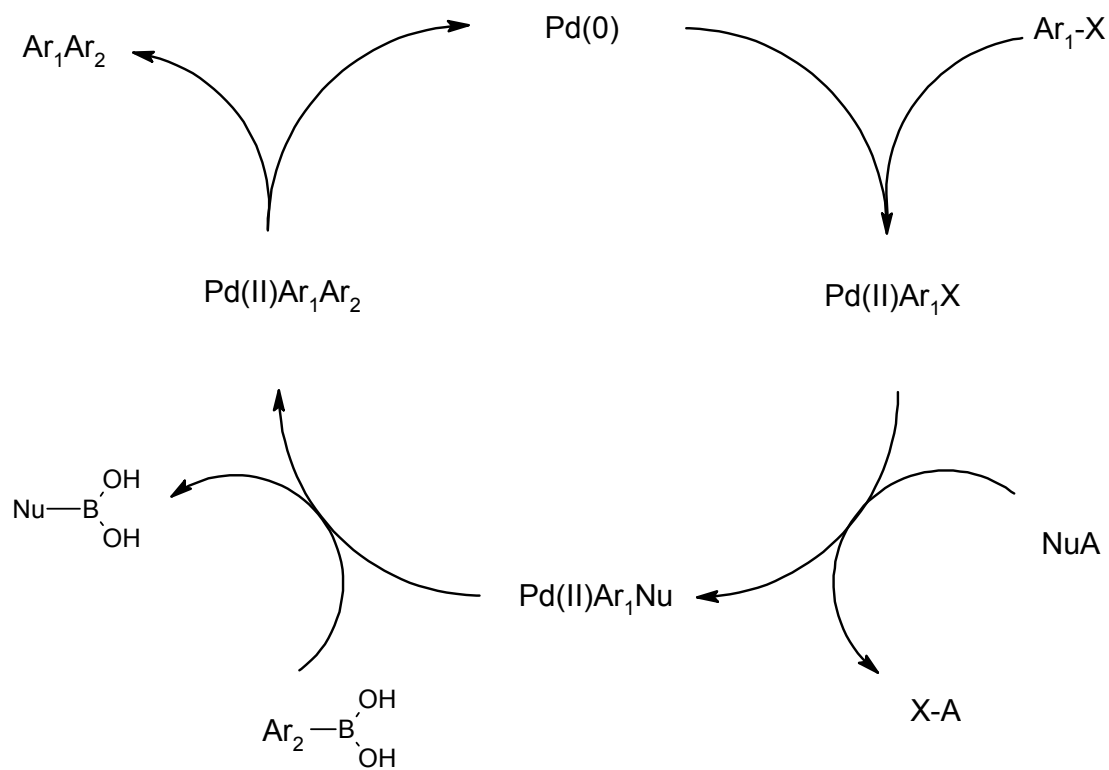
Le couplage Suzuki permet la formation d'un lien entre deux atomes de carbone à partir d'un composé organoboré et d'un atome de carbone halogéné (**Figure 2.12**). Ce couplage s'effectue grâce à un catalyseur de Pd(0), d'un ligand et d'une base (**Figure 2.13**). Les esters boroniques et les acides boroniques sont les fonctions organoborées principalement utilisées pour la synthèse de polymères conjugués par couplage de Suzuki. Cependant, les esters boroniques offrent l'avantage d'être moins hygroscopiques que les acides boroniques, ce qui permet de diminuer les problèmes de débalancement stœchiométrique entre les monomères. C'est pourquoi les esters boroniques sont souvent préférés aux acides pour les réactions de polymérisations. Les monomères portant des sels de trifluoroborates

(BF<sub>3</sub>K) ont démontré leur efficacité pour la synthèse de polymères conjugués par couplage de Suzuki<sup>[47]</sup> (**Figure 2.14**). Les groupements BF<sub>3</sub>K sont particulièrement stables et facilitent la purification des composés par recristallisation<sup>[47]</sup>. Le couplage de Suzuki utilise sensiblement les mêmes catalyseurs, ligands et solvants que ceux utilisés pour les polycondensations par couplages de Stille. Il nécessite cependant la présence d'une base afin de permettre la transmétallation entre le monomère portant les fonctions organoborées et le complexe de palladium. Les bases fréquemment utilisées sont les carbonates, les phosphates, les acétates et les hydroxydes. Une certaine quantité d'eau est souvent ajoutée pour solubiliser la base et lui permettre de participer à la réaction. Un agent de transfert de phase peut être ajouté pour augmenter l'activité de la base lorsque le mélange de solvant est biphasique. Le couplage de Suzuki est particulièrement utilisé lorsque l'unité riche en électrons est un dérivé aryle<sup>[48-49]</sup>. Comme les conditions réactionnelles sont douces, cette polymérisation est compatible avec plusieurs groupements fonctionnels. Par contre, en raison de la présence d'eau et d'une base nucléophile, certains substrats demeurent incompatibles. Les sous-produits générés au cours de cette polymérisation ont l'avantage d'être peu toxiques contrairement à ceux générés par le couplage de Stille.

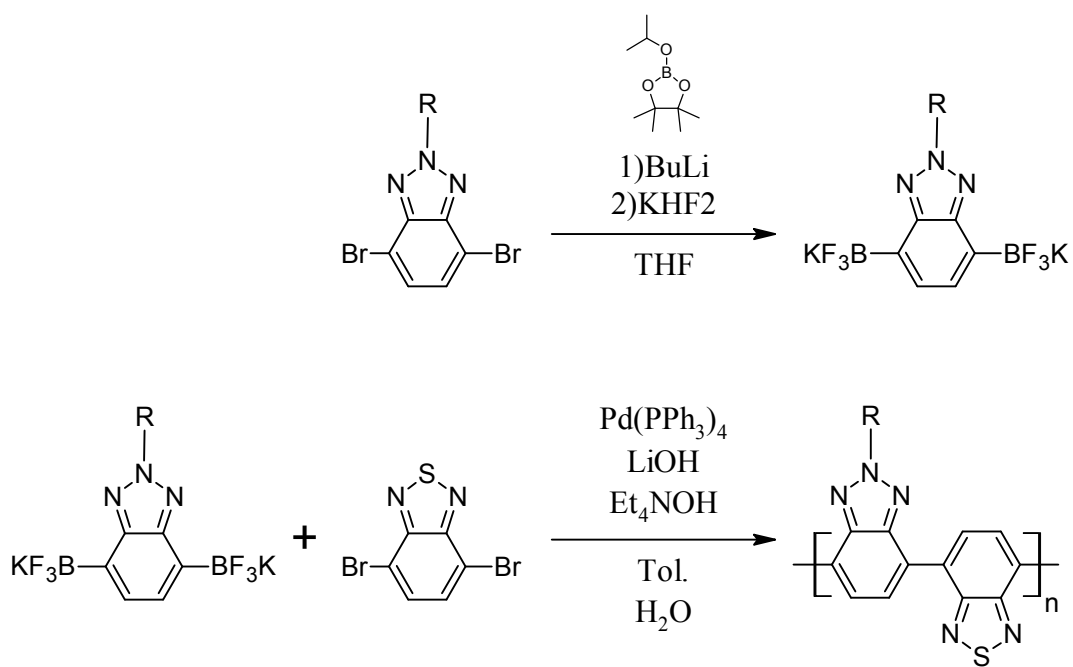


**Figure 2.10** Exemples de polymères synthétisés par couplage de Suzuki





**Figure 2.11** Cycle catalytique de la réaction de Suzuki<sup>[52]</sup>

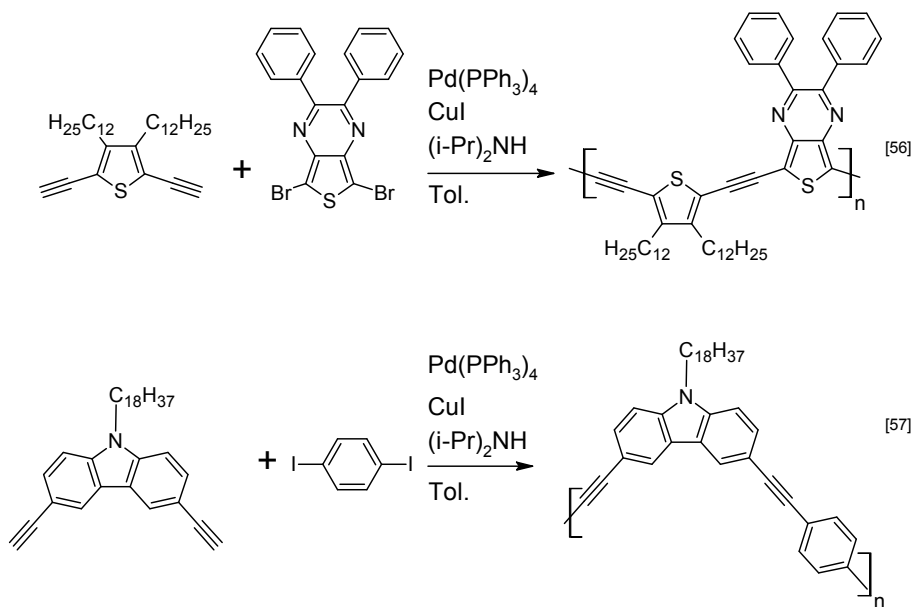


**Figure 2.12** Polymérisation par couplage de Suzuki à partir d'un monomère portant des fonctions BF<sub>3</sub>K<sup>[46]</sup>

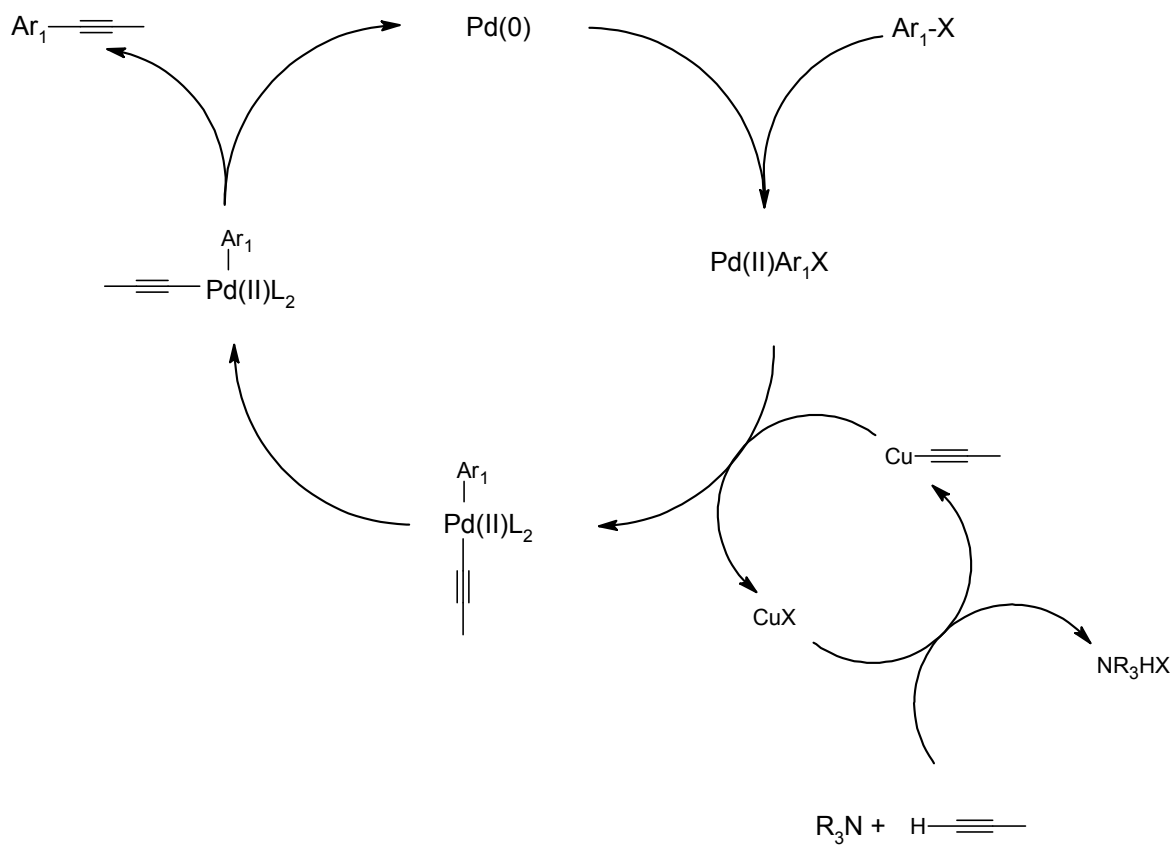


## 2.7 Polymérisation par couplage de Sonogashira

Le couplage de Sonogashira est la principale réaction employée pour la synthèse de polymères conjugués contenant des liens alcyniques (**Figure 2.15**). Ce couplage permet la formation d'un lien C-C entre un lien C-halogène et un lien C-H sp<sup>[54-55]</sup> (**Figure 2.16**). Les conditions les plus rencontrées sont : le Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> comme catalyseur, CuI comme co-catalyseur, une amine tertiaire tel que la diisopropylamine et le toluène comme solvant. Comme les conditions réactionnelles sont douces, elles tolèrent une grande variété de groupements fonctionnels comme les nitriles, les esters, les alcoxyles, les amines, etc. Des précautions particulières doivent être prises afin d'éviter la présence d'oxygène, ce qui cause l'homocouplage des liens alcyniques par couplage de Glaser. La présence de sections diénique peut également être causée par la formation de certaines espèces de palladium(II) présentes en solution<sup>[58]</sup>. Cependant, l'optimisation des conditions réactionnelles permet, dans certains cas, d'éviter l'apparition de réactions secondaires causant l'incorporation de défauts structurelles dans le polymère<sup>[53]</sup>.



**Figure 2.13** Exemples de polymères synthétisés par couplage de Sonogashira

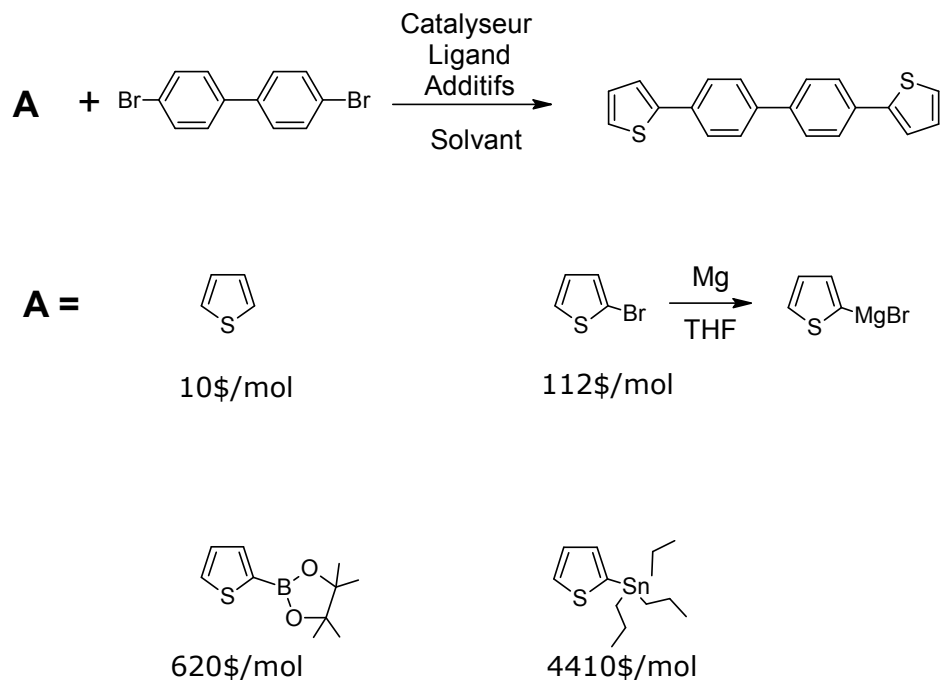


**Figure 2.14** Cycle catalytique de la réaction de Sonogashira<sup>[58]</sup>

## 2.8 La réaction d'arylation directe

L'apparition d'une nouvelle réaction chimique amène une foule de possibilités associées à la synthèse de nouvelles molécules. Elle peut aussi conduire à l'amélioration des chemins synthétiques, à réduire les coûts de synthèse et à diminuer l'impact environnemental. De manière générale, les nouvelles réactions chimiques sont en premier lieu développées pour la synthèse de petites molécules. Une fois que ces réactions sont bien maîtrisées, elles sont transposées comme réactions de polymérisation. Par exemple, le couplage de Suzuki, a été découvert en 1979 et sa première utilisation pour la synthèse de polymères date de 1989<sup>[59]</sup>. Le cas est similaire pour la réaction de Stille, le premier exemple de couplage date de 1977 et il a fallu attendre douze ans avant de voir sa première application pour la synthèse d'un polymère<sup>[60]</sup>. Aujourd'hui, les polycondensations par Suzuki et Stille sont de loin les plus répandues pour la synthèse de polymères conjugués et elles sont responsables en grande partie de l'évolution de l'organique électronique depuis les vingt dernières années.

La réaction d'arylation directe permet la formation d'une liaison C-C entre un lien C-halogène et un lien C-H. La formation d'un lien C-C à partir du lien C-H réduit généralement le nombre d'étapes pour la synthèse d'un composé visé, ce qui épargne du temps, de l'argent en plus de favoriser l'économie d'atomes (**Figure 2.17**).

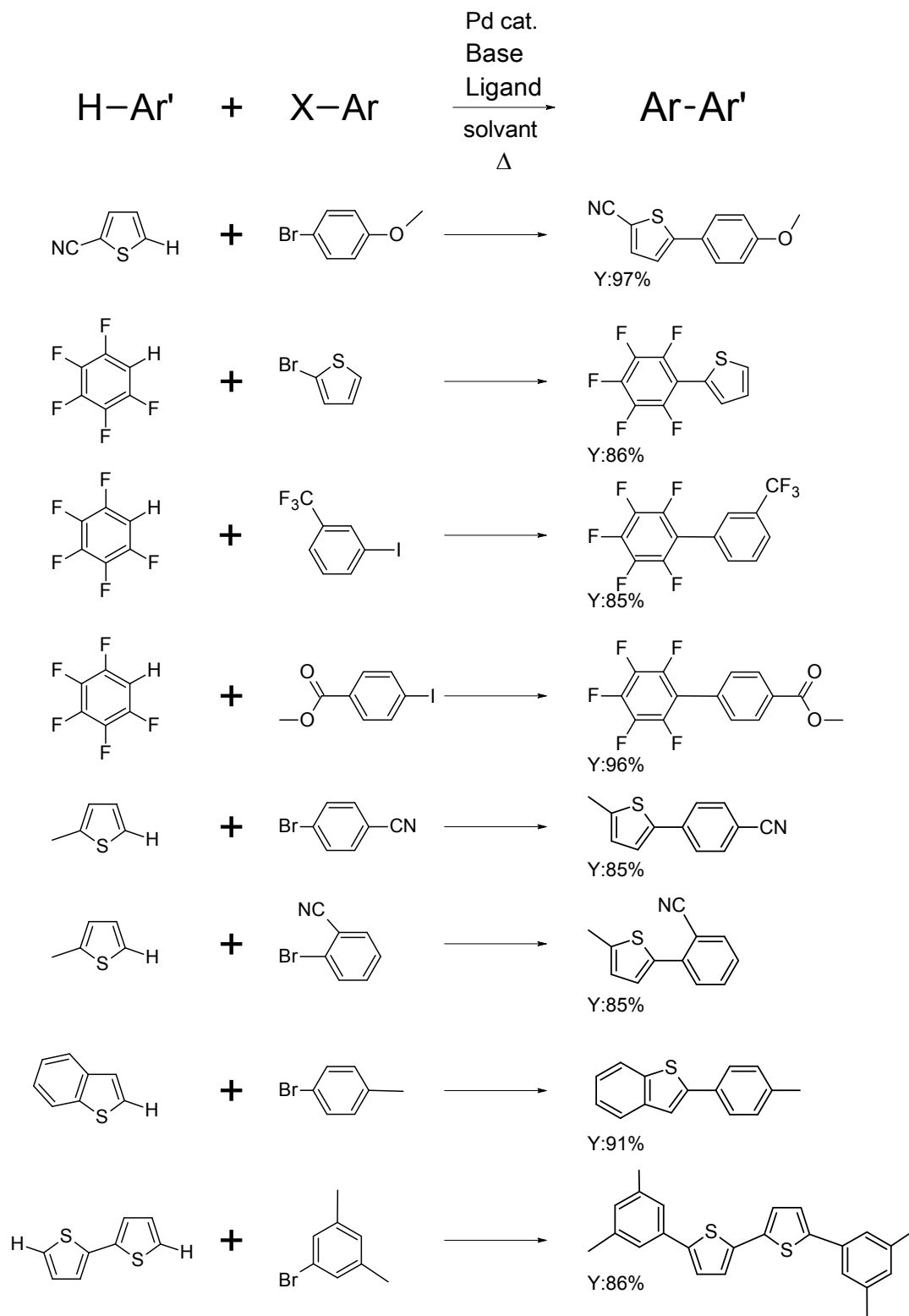


**Figure 2.15** Exemple de la synthèse du 2,2'-biphenyl-4,4'-diylidithiophène utilisant différentes sources de thiophènes et leur prix respectifs<sup>[61]</sup>

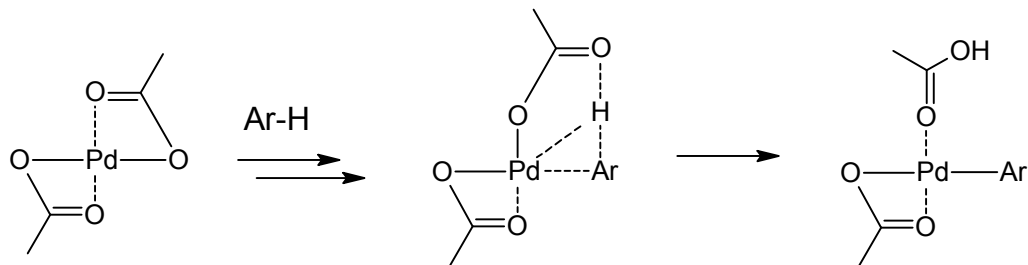
Les exemples de couplages illustrés à la **Figure 2.18** démontrent la versatilité et l'efficacité des couplages d'hétérocycles par arylation directe<sup>[62-64]</sup>. Grâce à des conditions réactionnelles adéquates, une grande variété d'hétérocycles peuvent être couplés avec des rendements élevés. Les réactifs utilisés pour la réaction d'arylation directe sont : une source de palladium(II), un ligand phosphine, une base de Bronsted et un solvant organique comme le THF, DMF, toluène ou *N*-méthyl-2-pyrrolidone. Selon des études théoriques de Sakaki et coll., la présence du ligand acétate sur le palladium favoriserait la formation de l'intermédiaire permettant la déprotonation du lien C-H<sup>[65]</sup> (**Figure 2.19**). C'est pourquoi le palladium acétate (Pd(OAc)<sub>2</sub>) est le catalyseur le plus utilisé pour cette réaction. La présence de ligands phosphines semble jouer un rôle important au sein de la réaction. Les plus utilisées sont P(*t*-Bu)<sub>3</sub>, P(Cy)<sub>3</sub>, XPhos<sup>[66]</sup>, ces phosphines sont riches en électrons et stériquement très encombrées. On retrouve toutefois, de façon plus marginale, des systèmes performants dont les phosphines sont pauvres et peu encombrées<sup>[67-69]</sup> et même, sans la présence de ligand phosphine<sup>[70]</sup>. La contribution précise des phosphines à la réaction est jusqu'à maintenant difficile à comprendre et à prévoir pour chaque système. Les bases utilisées dans la majorité des cas sont des sels de carbonate ou d'acétate. La présence de la

base est nécessaire pour la neutralisation du bromure d'hydrogène généré suite à la déprotonation du lien C-H. Des études suggèrent même que la base pourrait contribuer au bris du lien C-H<sup>[71]</sup>. Un réactif supplémentaire appelé « additif » peut être ajouté à la réaction afin d'améliorer les performances du système catalytique. Le plus commun est l'acide pivalique. Il aurait pour effet d'agir comme ligand sur le palladium pour faciliter l'étape de déprotonation du lien C-H. Les sels d'argent sont aussi utilisés comme additifs. Ils sont surtout ajoutés à la réaction lorsqu'un des substrats contient des atomes d'iode. Les iodures générés au cours du couplage peuvent empoisonner le catalyseur de palladium, ce qui réduit son efficacité. La présence d'argent permet de précipiter les atomes d'iode sous forme de sel insoluble (AgI) prolongeant ainsi l'intégrité du catalyseur.



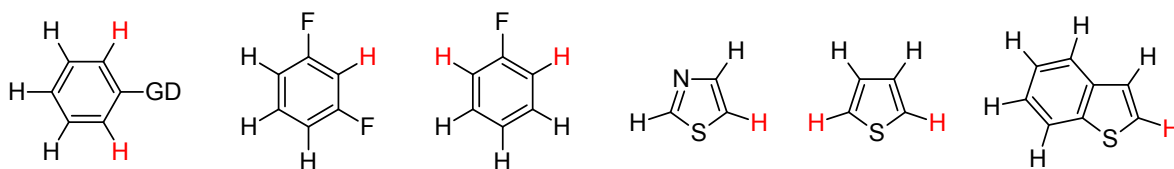


**Figure 2.16** Exemples de molécules synthétisées par arylation directe<sup>[62-64]</sup>



**Figure 2.17** Mécanisme proposé par Sakaki et coll.<sup>[65]</sup> de la déprotonation du lien C-H par le catalyseur de Pd(OAc)<sub>2</sub>

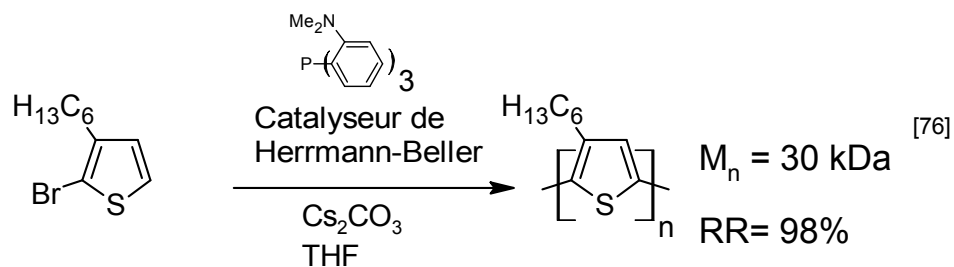
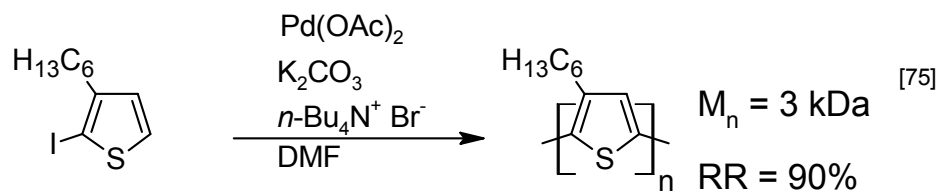
La sélectivité de la réaction d'arylation directe est un défi important à surmonter, car il est fréquent de retrouver plusieurs protons pouvant réagir sur un même substrat. Il a été démontré que la présence d'un groupement possédant un atome d'oxygène ou d'azote augmente souvent la réactivité des liens C-H qui sont à proximité (**Figure 2.20**). Ces groupements sont appelés groupes directeurs (GD). L'hypothèse a été émise que la présence d'un GD sur le substrat pourrait favoriser les intermédiaires menant à la déprotonation<sup>[72]</sup>. Les groupements directeurs agirait comme ligand sur le palladium et le rapprocherait du site de réaction.



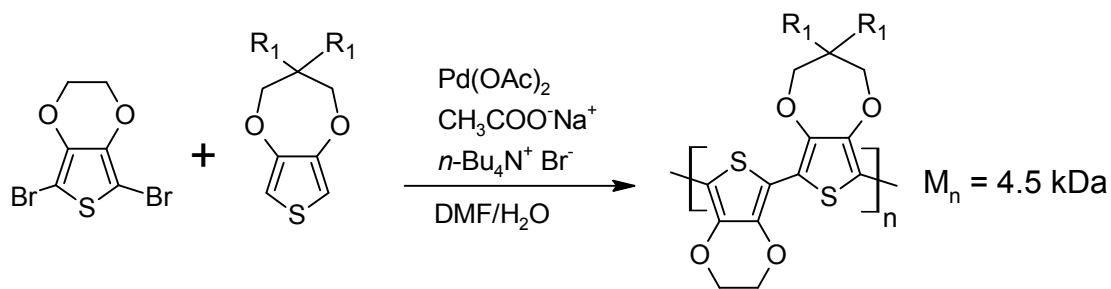
GD : OR, OH, NHR, NR<sub>2</sub>,  
COOH, COOR, CONR

**Figure 2.18** Exemples de cycles aromatiques et de l'influence de la présence de différents groupements sur la sélectivité de la réaction d'arylation directe. Dans chacun des cas, l'atome d'hydrogène en rouge est théoriquement le plus réactif lors d'un couplage par arylation directe<sup>[62, 71, 72, 73]</sup>.

L'un des premiers exemples d'arylation directe entre un lien C-halogène et un lien C-H a été publié par le groupe d'Ohta *et coll.* en 1989<sup>[74]</sup>. En 1999, l'arylation directe a été utilisée pour la première fois comme réaction de polycondensation et a permis de synthétiser du RRP3HT à partir du 2-Iodo-3-hexylthiophène<sup>[75]</sup> comme monomère. Le polymère obtenu avait une masse molaire de 3 kDa et une régiorégularité de 90%. Ces travaux ont été suivis par ceux d'Ozawa *et coll.* qui ont permis de découvrir des conditions réactionnelles plus performantes pour la synthèse du RRP3HT. Grâce à ces nouvelles conditions réactionnelles, un polymère de P3HTRR ayant un M<sub>n</sub> de 30 kDa et une régiorégularité de 98%<sup>[76]</sup> a été synthétisé (**Figure 2.21**). Kumar *et coll.* ont effectué la polycondensation par arylation directe du 3,4-propylènedioxythiophène pour obtenir des polymères possédant des M<sub>n</sub> d'environ 5 kDa<sup>[77]</sup> (**Figure 2.22**). Au moment où nous avons débuté les travaux présentés dans cette thèse, ces trois exemples de polycondensation par arylation directe étaient les seuls connus.



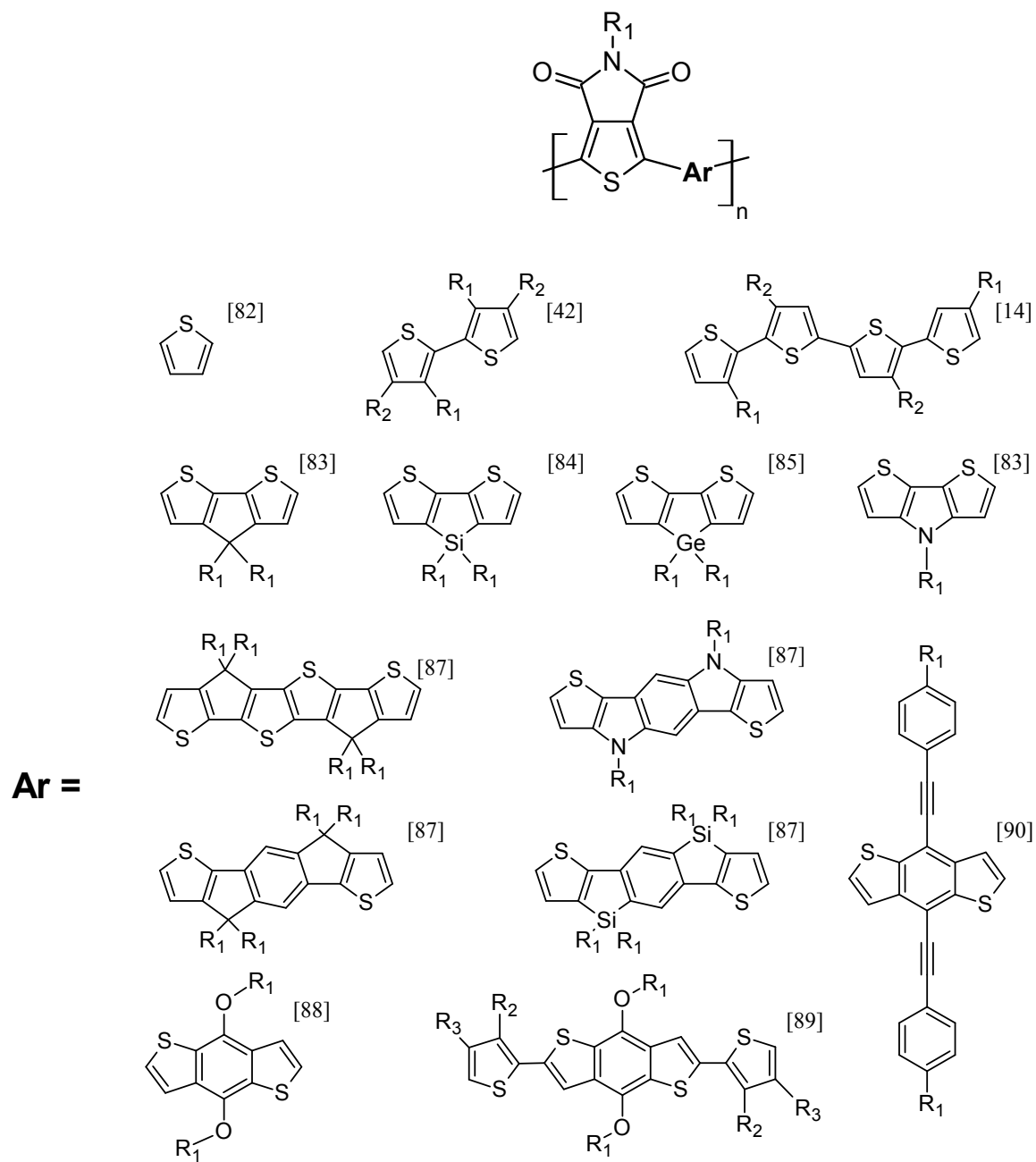
**Figure 2.19** Deux exemples de la synthèse du RRP3HT démontrant l'importance des conditions réactionnelles sur les propriétés du polymère obtenu.



**Figure 2.20** Synthèse d'un 3,4-propylènedioxythiophène issue des travaux de Kumar et coll.<sup>[77]</sup>

## 2.9 Le thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (TPD)

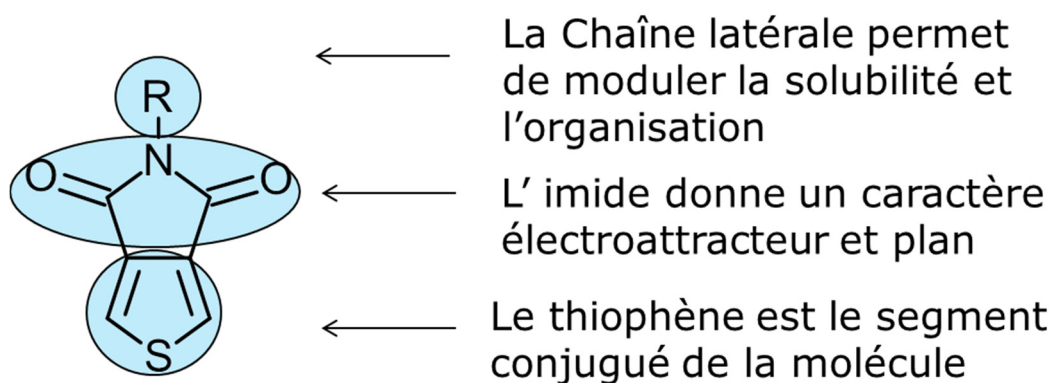
Récemment, des copolymères à base de l'unité thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (TPD) ont reçu une attention considérable dans le domaine des polymères conjugués. Leur soudaine popularité a débuté suite à la parution d'une série d'articles, indépendants les uns des autres, publiés en l'espace de seulement quelques mois. Ces articles portaient tous sur des copolymères formés de TPD et de benzothiophène montrant des performances élevées pour la fabrication de cellules solaires organiques<sup>[78-81]</sup>. Depuis, l'unité TPD figure parmi les plus employées pour la synthèse de nouveaux polymères conjugués (**Figure 2.23**). De plus, certains polymères à base de TPD se sont avérés être des matériaux prometteurs pour la confection de transistors à effet de champs organiques en raison de leur performance et leur stabilité<sup>[14]</sup>. La synthèse simple et peu coûteuse de l'unité TPD, est aussi un facteur ayant fortement contribué la popularité des polymères à base de TPD.



**Figure 2.21** Exemples de polymères à base de TPD retrouvés dans la littérature

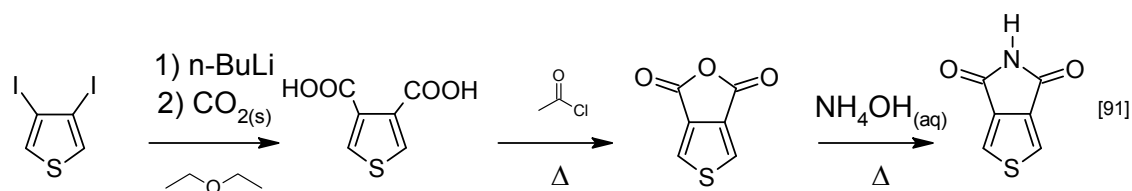
Les polymères et la chimie découlant du TPD sont au cœur des travaux présentés dans cette thèse. C'est pourquoi, un résumé des différentes caractéristiques et spécificités de l'unité TPD ainsi que des polymères qui en résultent est présenté ci-dessous.

L'unité TPD (**Figure 2.24**) est constituée d'un thiophène fusionné en positions 3 et 4 à un imide cyclique. La fonction imide du TPD donne un caractère électro-attracteur relativement fort, ce qui en fait une unité adéquate pour la confection de polymères de type accepteur-donneur. L'atome d'azote de l'imide porte en général des chaînes alkyle qui permettent de moduler la solubilité et l'organisation des polymères. Sa structure compacte et plane favorise une organisation propice au transfert de charges entre les chaînes polymères.



**Figure 2.22** Rôle des différentes sections de l'unité TPD

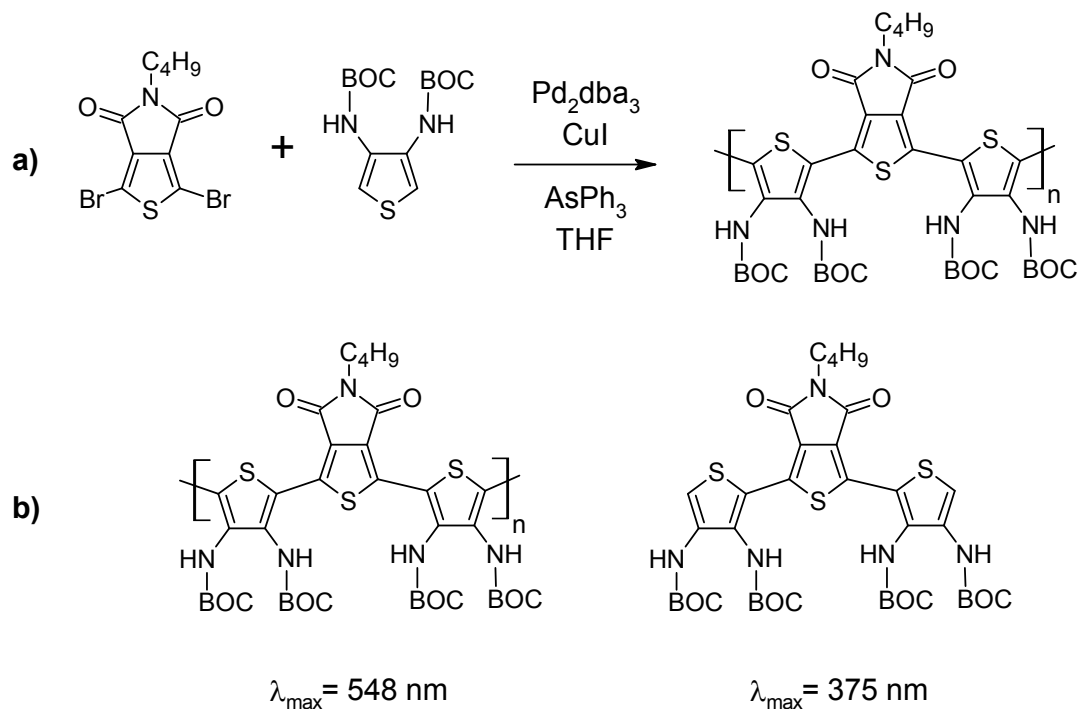
La molécule de TPD a été synthétisée pour la première fois en 1953 par Jean Sicé à partir du 3,4-diiodothiophène<sup>[91]</sup> (**Figure 2.25**). Dans ses travaux, la synthèse de la molécule de TPD avait comme but de confirmer l'obtention d'un thiophène portant un anhydride en positions 3 et 4 (en raison des moyens de caractérisation modestes de l'époque). C'est pour cette raison que peu d'intérêt a été accordé à la molécule de TPD dans l'article.



**Figure 2.23** La première Synthèse de molécule de TPD rapportée par Sicé et coll.

Quarante-cinq ans plus tard, James M. Tour et coll. ont conçu le premier copolymère conjugué à base de TPD<sup>[92]</sup>. Le polymère a été synthétisé par couplage de Stille entre un thiophène portant des amines protégées par des tert-butoxycarbonyles et un TPD dibromé (**Figure 2.26**). Ils ont comparé l'absorption UV/Vis du copolymère de TPD avec celle d'une version oligomérique de ce dernier. Un déplacement bathochromique de 128 nm du maximum d'absorption du polymère a été observé. Une différence de cette importance des maxima d'absorption était inattendue car, la présence de thiophènes fortement encombrés, voisins du TPD, impose des contraintes stériques importantes. Habituellement, de telles contraintes sont propices à faire tordre la structure, limitant ainsi l'effet de conjugaison.

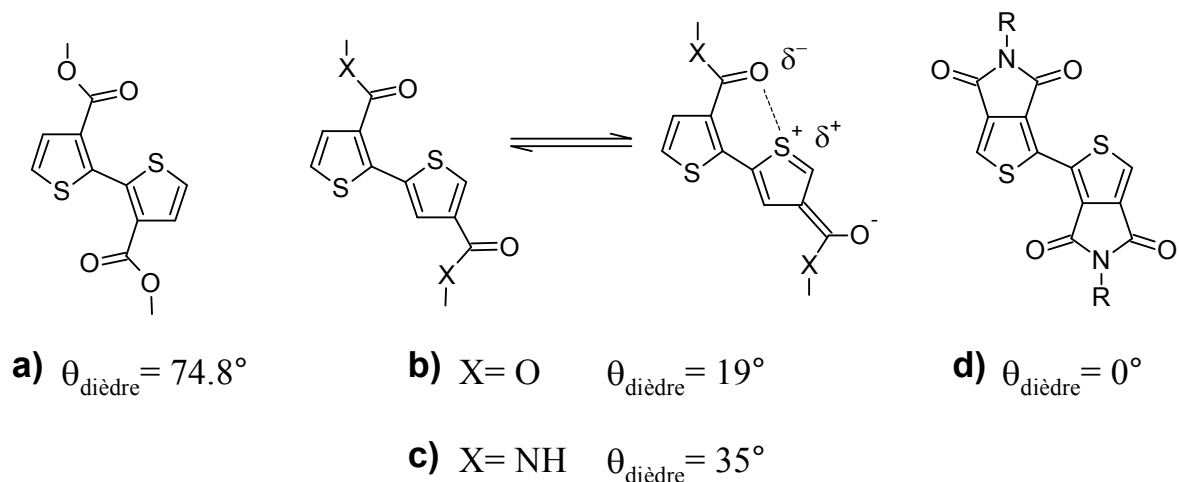




**Figure 2.24** a) Copolymère TPD et son absorption UV/Vis maximal b) L'oligomère TPD et son absorption UV/Vis maximales<sup>[92]</sup>

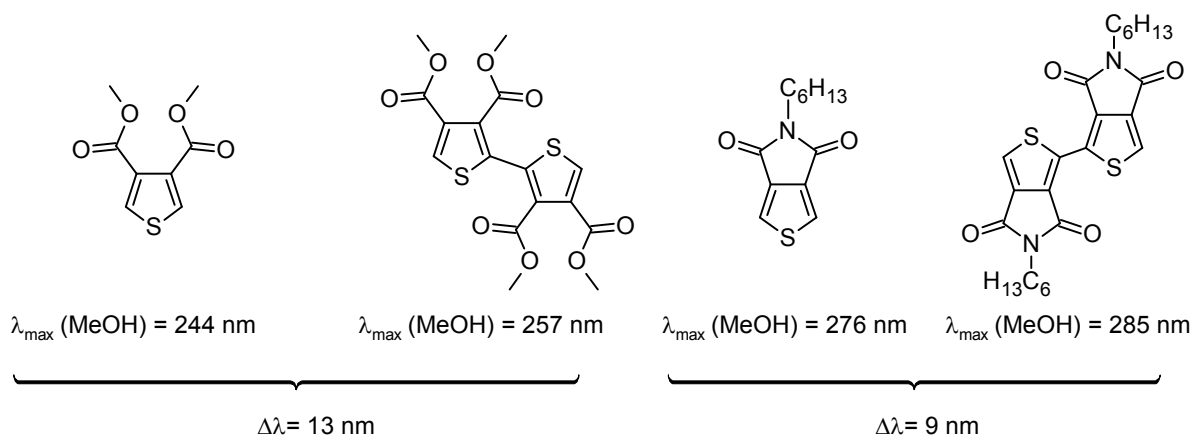
En 2003, Pomerantz a émis l'hypothèse que l'angle de torsion entre des unités TPD couplées devrait être près de  $0^\circ$  à l'état solide, ceci, en raison d'interactions coulombiennes entre les atomes d'oxygène de la fonction imide et ceux de soufre des unités thiophène<sup>[93]</sup>. Habituellement, les polythiophènes qui possèdent des substituants en position 3 ou 4 se faisant face, ont des angles dièdres importants causés par les répulsions stériques<sup>[94]</sup>. Des calculs DFT ont été effectués sur la conformation de quatre différents dimères de thiophènes pouvant posséder des interactions O-S qui favorisent une structure plane (**Figure 2.27**). Les résultats ont montré des angles dièdres relativement élevés pour les composés thiophènes possédant des esters en positions 3 et 4 (**Figure 2.27 a, b, c**). Bien que les calculs démontrent que l'interaction O-S est présente entre les unités thiophène, l'effet de cette dernière semble plus faible que celui des répulsions stériques lorsque le dimère est en conformation plane.

Les calculs effectués sur le dimère de TPD ont révélé une structure complètement plane entre les unités (**Figure 2.27 d**). Cela s'explique, en partie, par l'interaction coulombienne S-O plus importante dans le dimère de TPD que dans les dimères de thiophènes. De plus, la structure plus compacte de l'imide réduit les contraintes stériques entre les unités.



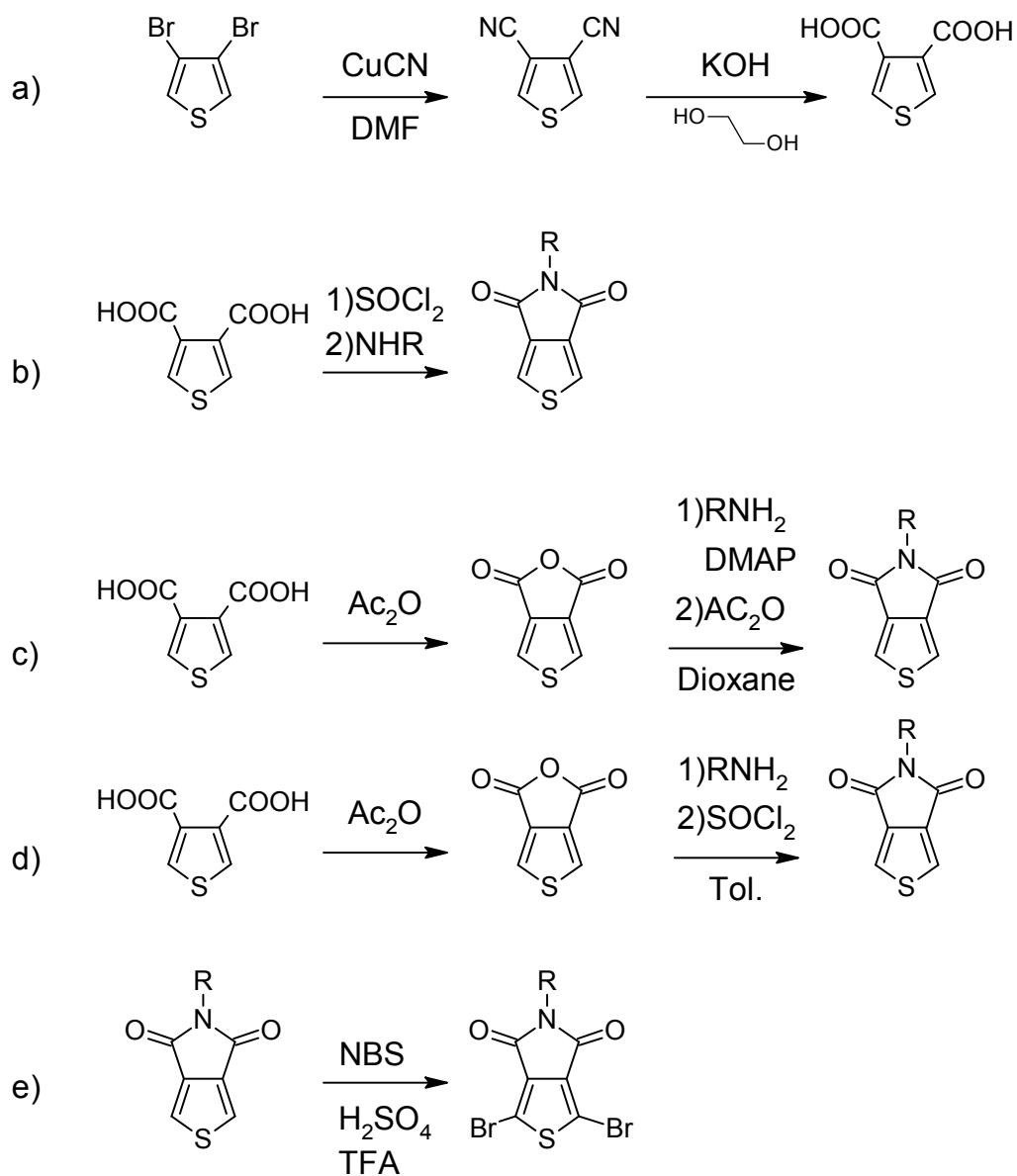
**Figure 2.25** Résultats des calculs DFT effectués par Pomerantz montrant les angles dièdres entre les différents bithiophènes<sup>[93]</sup>

Pomerantz a ensuite tenté de vérifier expérimentalement si les calculs DFT correspondaient à la réalité. Pour ce faire, le dimère de TPD et le dimère de thiophène-3,4-diacidecarboxylique ont été synthétisés<sup>[6]</sup>. L'absorption UV/Vis entre les dérivés thiophènes et leurs formes dimériques a ensuite été comparée (**Figure 2.28**). En principe, plus l'angle dièdre entre les sections thiophène des dimères sera près de  $0^\circ$ , plus l'absorption sera déplacée vers le rouge par rapport au dérivé thiophène seul. Les faibles valeurs de déplacement du maximum d'absorption obtenues n'ont pas été en mesure de confirmer les résultats prédits par DFT.



**Figure 2.26** Différence des valeurs du maximum d'absorption entre les dérivés thiophène et leurs dimères respectifs<sup>[6]</sup>

Les stratégies de synthèse communément utilisées pour la synthèse du TPD sont illustrées à la **figure 2.29**<sup>[92, 95]</sup>. Ces chemins de synthèse passent tous par l'intermédiaire qui est le thiophène-3,4-diacidecarboxylique. Ce dernier est obtenu en deux étapes à partir du 3,4-dibromothiophène; soit une réaction de Rosenmund Von, suivie d'une hydrolyse des nitriles (**Figure 2.29 a**). Différentes approches démontrant des efficacités similaires peuvent servir à la formation de l'imide cyclique du TPD (**Figure 2.29 b, c, d**). Finalement, le TPD est bromé par substitution électrophile aromatique grâce au *N*-bromosuccinimide (NBS) dans un mélange de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et d'acide trifluoroacétique (TFA) (**Figure 2.29 e**). Jusqu'à présent la quasi-totalité des polymères à base de TPD a été polymérisée à partir de monomères TPD bromés.



**Figure 2.27** La synthèse de monomères de TPD<sup>[92, 95]</sup>

Afin d'explorer au maximum le potentiel de cette famille de polymères, notre objectif principal était d'améliorer les synthèses entourant l'unité thiènopyrroledione de certains polymères qui en découlent. Nous voulions effectuer la synthèse de nouveaux polymères à base de TPD, tout en réduisant les coûts et les impacts environnementaux de leur synthèse. C'est donc, en suivant cette ligne, directrice que les travaux contenus dans les trois prochains chapitres ont été effectués.



## 2.10 Références

- [1] C. Duan, F. Huang, Y. Cao, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 10416.
- [2] F. Ullmann, J. Bielecki, *Chem. Ber.* **1901**, 34, 2174.
- [3] L. Groenendaal, H. W. I. Peerlings, J. L. J. van Dongen, E. E. Havinga, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *Macromolecules* **1995**, 28, 116.
- [4] J. Hassan, M. Sévignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1359.
- [5] M. Pomerantz, H. Yang, Y. Cheng, *Macromolecules* **1995**, 28, 5706.
- [6] M. Pomerantz, A. S. Amarasekara, *Synth. Met.* **2003**, 257, 135.
- [7] T. Yamamoto, *Prog. Polym. Sci.* **1992**, 17, 1153.
- [8] U. Scherf, E. J. W. List, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 477.
- [9] T. Yamamoto, *Prog. Polym. Sci.* **1992**, 17, 1153.
- [10] T. Yamamoto, A. Morita, Y. Miyazaki, T. Maruyama, H. Wakayama, Z.H. Zhou, Y. Nakamura, T. Kanbara, S. Sasaki, K. Kubota, *Macromolecules* **1992**, 25, 1214.
- [11] G. Klärner, M. H. Davey, E.-D. Chen, J.C. Scott, R.D. Miller, *Adv. Mater.* **1998**, 13, 993.
- [12] G. Klärner, J. I. Lee, M. H. Davey, R. D. Miller, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 115.
- [13] O. Stéphan, J.-C. Vial, *Synth. Met.* **1999**, 106, 115.
- [14] X. Guo, R. P. Ortiz, Y. Zheng, M.-G. Kim, S. Zhang, Y. Hu, G. Lu, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 13685.
- [15] T. Yamamoto, *Synlett.* **2003**, 425.
- [16] D. Neher, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22, 1365.
- [17] T. Yamamoto, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, 23, 583.
- [18] A. Yokoyama, A. Kato, R. Miyakoshi, T. Yokozawa, *Macromolecules* **2008**, 41, 7271.
- [19] L. Huang, S. Wu, Y. Qu, Y. H. Geng, F. S. Wang, *Macromolecules* **2008**, 41, 8944.
- [20] R. S. Loewe, S.M. Khersonsky, R. D. McCullough, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 250.
- [21] R. Miyakoshi, K. Shimono, A. Yokoyama, T. Yokozawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128: 16012.
- [22] R. D. McCullough, R. D. Lowe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1992**, 70.
- [23] X.-F. Wu, P. Anbarasan, H. Neumann, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9047.
- [24] T.-A. Chen, X. Wu, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 233.
- [25] D. R. Greve, J. J. Apperloo, R. A. J. Janssen, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 3437.

- [26] P. Coppo, D. C. Cupertino, S. G. Yeates, M. L. Turner, *Macromolecules* **2003**, 36, 2705.
- [27] T. Chen, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10087.
- [28] P. Coppo, D. C. Cupertino, S. G. Yeates, M. L. Turner, *Sci. China Chem.* **2010**, 53, 1620.
- [29] Q. Liu, Y. Lan, J. Liu, G. Li, Y.-D. Wu, A. Lei, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 10201.
- [30] A. Siove, D. Adès, *Polymer* **2004**, 45, 4045.
- [31] M. Can, H. Özaslan, Ö. Isildak, N. Ö. Pekmez, A. Yildiz, *Polymer* **2004**, 45, 7011.
- [32] D. V. Brezoi, *J. Sci. Arts* **2010**, 12, 53.
- [33] T. Cai, Y. Zhou, E. Wanga, S. Hellstrom, F. Zhang, S. Xuc, O. Inganas, M. R. Andersson, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **2010**, 94, 1275.
- [34] R. Corradi, S. P. Armes, *Synth. Met.* **1997**, 84, 453.
- [35] A. Abdelwareth, O. Sarhanw, C. Bolm, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 2730.
- [36] M. R. Andersson, D. Selse, M. Berggren, H. Jaervinen, T. Hjertberg, O. Inganaes, O. Wennerstroem, J.-E. Oesterholm, *Macromolecules* **1994**, 27, 6503.
- [37] T. Olinga, B. François, *Synth. Met.* **1995**, 69: 297.
- [38] G. Barbarella, M. Zambianchi, R. Di Toro, M. Colonna, D. Iarossi, F. Goldoni, A. Bongini, *J. Org. Chem* **1996**, 61, 8285.
- [39] M. Grzybowski, K. Skonieczny, H. Butenschøn, D. T. Gryko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 9900.
- [40] M. R. Andersson, D. Selse, M. Berggren, H. Jarvinen, T. Hjertberg, O. Inganas, O. Wennerstrom, J.-E. Osterholm, *Macromolecules* **1994**, 27, 6503.
- [41] B. Carsten, F. He, H. J. Son, T. Xu, L. Yu, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 1493.
- [42] A. Iraqi, G.W. Barker, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 8, 25.
- [42] M.-C. Yuan, M.-Y. Chiu, S.-P. Liu, C.-M. Chen, K.-H. Wei, *Macromolecules* **2010**, 43, 6936.
- [44] Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, M. Morana, D. Muehlbacher, M. Scharber, C. Brabec, *Macromolecules* **2007**, 40, 1981.
- [45] Z. Bao, W. K. Chan, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12426.
- [46] J.-K. Lee, M. C. Gwinner, R. Berger, C. Newby, R. Zentel, R. H. Friend, H. Sirringhaus, C. K. Ober, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 9949.
- [47] J.-P. Genêt, S. Darses, *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, 4313.
- [48] C. A. Fleckenstein, H. Plenio, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 3236.
- [49] G. A. Molander, B. Canturk, L. E. Kennedy, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 973.
- [50] W.W. Li, Y. Han, B. S. Li, C. M. Liu., Z. S. Bo, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.* **2008**, 46, 4556.



- [51] N. Blouin, A. Michaud, M. Leclerc, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 2295.
- [52] V. Polshettiwar, A. Decottignies, C. Len, A. Fihri, *ChemSusChem* **2010**, 3, 502.
- [53] H. Häger, W. Heitz, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 1821.
- [54] C. G. Bangcuyo, M. E. Rampey-Vaughn, L. T. Quan, S. M. Angel, M. D. Smith, U. H. F. Bunz, *Macromolecules* **2002**, 35, 1563.
- [55] D. Steiger, P. Smith, C. Weder, *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, 18, 643.
- [56] R. S. Ashraf, M. Shahid, E. Klemm, M. Al-Ibrahim, S. Sensfuss, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, 27, 1454.
- [57] Y. Takihana, M. Shiotsuki, F. Sanda, T. Masuda, *Macromolecules* **2004**, 37, 7578.
- [58] U. H. F. Bunz, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 4, 1605.
- [59] M. Rehahn, A. D. Schlüter, G. Wegner, W. J. Feast, *Polymer* **1989**, 30, 1060.
- [60] M. Bochmann, K. Kelly, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 532.
- [61] Les prix des monomères proviennent du distributeur <http://www.sigmaaldrich.com/> visité le 1 juillet 2013.
- [62] B. Liégault, D. Lapointe, L. Caron, A. Vlassova, K. Fagnou, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 1826.
- [63] D. J. Schipper, K. Fagnou, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 1594.
- [64] O. René, K. Fagnou, *Org. Lett.*, **2010**, 12, 2116.
- [65] B. Biswas, M. Sugimoto, S. Sakaki, *Organometallics* **2000**, 19, 3895.
- [66] X. Huang, K. W. Anderson, D. Zim, L. Jiang, A. Klapars, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6653.
- [67] M. Lafrance, D. Lapointe, K. Fagnou, *Tetrahedron* **2008**, 64, 6015.
- [68] O. René, K. Fagnou, *Adv. Synth. Cat.* **2010**, 352, 2116.
- [69] L. Ackermann, S. Fenner, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 430.
- [70] D. Zhao, W. Wang, S. Lian, F. Yang, J. Lan, J. You, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 1337.
- [71] L. Ackermann, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 1315.
- [72] D. L. Davies, S. M. A. Donald, S. A. Macgregor, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 13754.
- [73] S. I. Gorelsky, D. Lapointe, K. Fagnou, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 658.
- [74] Y. Akita, Y. Itagaki, S. Takizawa, A. Ohta, *Chem. Pharm. Bull.* **1989**, 37, 1477.
- [75] M. Sevignon, J. Papillon, E. Schulz, M. Lemaire, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 5873.
- [76] Q. Wang, R. Takita, Y. Kikuzaki, F. Ozawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 11420.
- [77] A. Kumar, A. Kumar, *Polym. Chem.*, **2010**, 1, 286.
- [78] Y. Zou, A. Najari, P. Berrouard, S. Beaupré, B. R. Aich, Y. Tao, M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 5330.

- [79] Y. Zhang, S. K. Hau, H.-L. Yip, Y. Sun, O. Acton, A. K. Y. Jen, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 2696.
- [80] C. Piliago, T. W. Holcombe, J. D. Douglas, C. H. Woo, P. M. Beaujuge, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 7595.
- [81] G. Zhang, Y. Fu, Q. Zhang, Z. Xie, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4997.
- [82] T. Umeyama, M. Oodoi, O. Yoshikawa, T. Sagawa, S. Yoshikawa, D. Evgenia, N. Tezuka, Y. Matano, K. Stranius, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, H. Imahori, *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 12454.
- [83] Y. Zhang, J. Zou, H.-L. Yip, Y. Sun, J. A. Davies, K.-S. Chen, O. Acton, A. K.-Y. Jen *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 3895.
- [84] X. Guo, H. Xin, F. S. Kim, A. D. T. Liyanage, S. A. Jenekhe, M. D. Watson, *Macromolecules* **2011**, 44, 269.
- [85] C. E. Small, S. Chen, J. Subbiah, C. M. Amb, S.-W. T. Sang, T.-H. Lai, J. R. Reynolds, F. So, *Nature Photon.* **2012**, 6, 115.
- [86] Y. Li, Y. Wu, P. Liu, M. Birau, H. Pan and B. S. Ong, *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 3029.
- [87] J. E. Donaghey, R. S. Ashraf, Y. Kim, Z. G. Huang, C. B. Nielsen, W. Zhang, B. Schroeder, C. R. G. Grenier, C. T. Brown, P. D'Angelo, J. Smith, S. Watkins, K. Song, T. D. Anthopoulos, J. R. Durrant, C. K. Williams, I. McCulloch, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 18744.
- [88] M.-C. Yuan, C.-Y. Kuo, U.-S. Jeng, C.-J. Su, K.-H. Wei, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 3315.
- [89] A. Najari, S. Beaupré, P. Berrouard, Y. Zou, J.-R. Pouliot, C. Lepage-Pérusse, M. Leclerc, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 718.
- [90] P. Sista, J. Hao, S. Elkassih, E. E. Sheina, M. C. Biewer, B. G. Janesko, M. C. Stefan, *Polym. Chem.* **2011**, 49, 4172.
- [91] J. Sicé, *J. Org. Chem.* **1954**, 19, 70.
- [92] Q. T. Zhang, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5065.
- [93] M. Pomerantz, *Tetrahedron. Lett.* **2003**, 44, 1563.
- [94] M. Leclerc, F. M. Diaz, G. Wegner, *Makromol. Chem.* **1989**, 190, 3105.
- [95] C. B. Nielsen, T. Bjørnholm, *Org. Lett.* **2004**, 6, 3381.

# Chapitre 3 - Synthesis of 5-alkyl[3,4-c]thienopyrrole-4,6-dione-Based Polymers by Direct Heteroarylation

## 3.1 Résumé

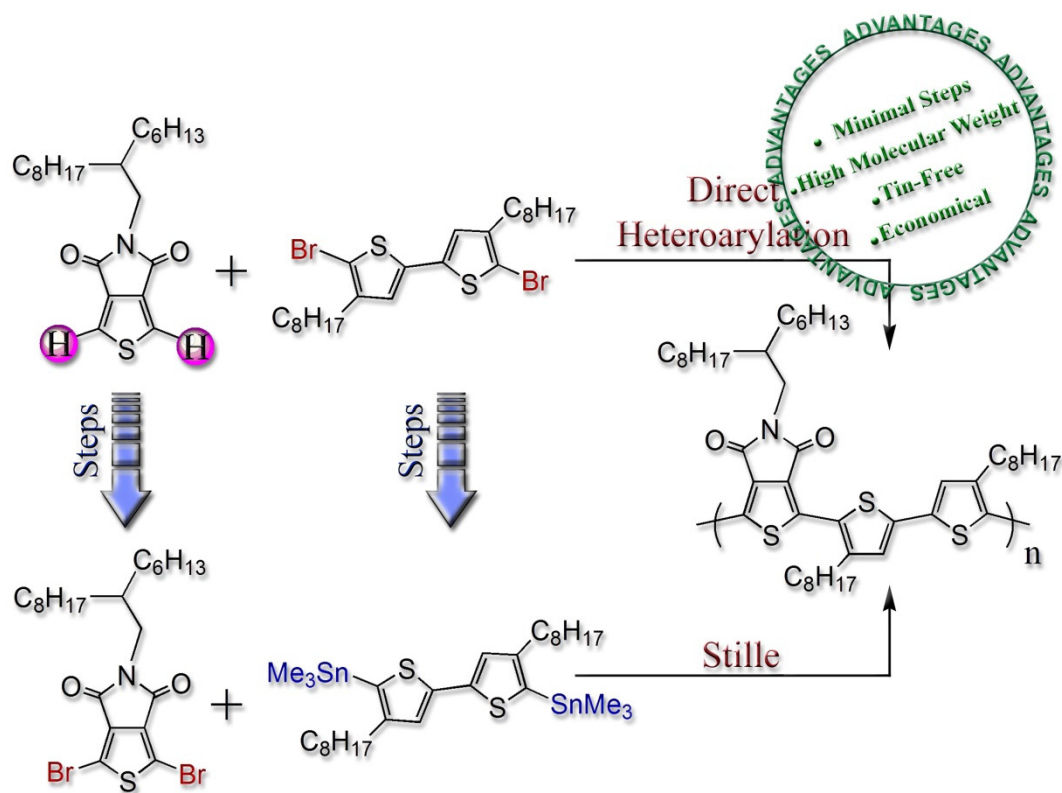
La synthèse de copolymères à base de 5-alkyl[3,4-c]thienopyrrole-4,6-dione (TPD) et de bithiophène par hétéroarylation directe constitue le point de départ des travaux présentés dans cette thèse. Comme mentionné au chapitre 2, le couplage par arylation directe a principalement été développé pour la synthèse de petites molécules. Avant la publication de cet article, la littérature ne contenait que trois exemples de travaux portant sur la synthèse de polymères conjugués par réaction d'arylation directe. De plus, aucun de ces articles ne rapportait la synthèse d'un polymère de type donneur-accepteur, qui est l'architecture de prédilection pour la préparation de polymères à faible largeur de bande interdite. Comme l'arylation directe comporte des avantages certains pour la production de matériaux de façon verte, peu coûteuse et efficace, nous avons décidé d'étudier cette réaction. Le TPD est l'unité que nous avons sélectionnée pour effectuer nos études, car elle possède une structure idéale pour la réaction d'arylation directe. De plus, elle est l'une des unités les plus performantes pour la confection de polymères conjugués. Nous avons comparé le polymère obtenu par hétéroarylation directe avec un polymère homologue obtenu par couplage de Stille. Cette comparaison a permis de déterminer si la réaction d'arylation directe est un outil efficace pour la synthèse de polymères conjugués. Les deux polymères se sont avérés avoir des propriétés physiques très similaires. Les spectres RMN  $^1\text{H}$  des polymères ont confirmé que les structures sont pratiquement identiques et bien définies. Plusieurs conditions réactionnelles ont été testées, les meilleures ont permis d'obtenir un matériau possédant un  $M_n$  de 56 kDa par arylation directe comparativement à 9 kDa par couplage de Stille.

P. Berrouard, A. Najari, A. Pron, D. Gendron, P.-O. Morin, J.-R. Pouliot, J. Veilleux, M. Leclerc, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 2068.



## 3.2 Abstract

Don't stand Stille: A direct heteroarylation polycondensation reaction was used for the synthesis of high-molecular-weight thienopyrroledione-based polymers (see scheme) in an impressive yield (up to 96 %) and in only a few synthetic steps. This new method is an alternative to the standard Stille coupling reaction and thus avoids formation of toxic tin by-products.



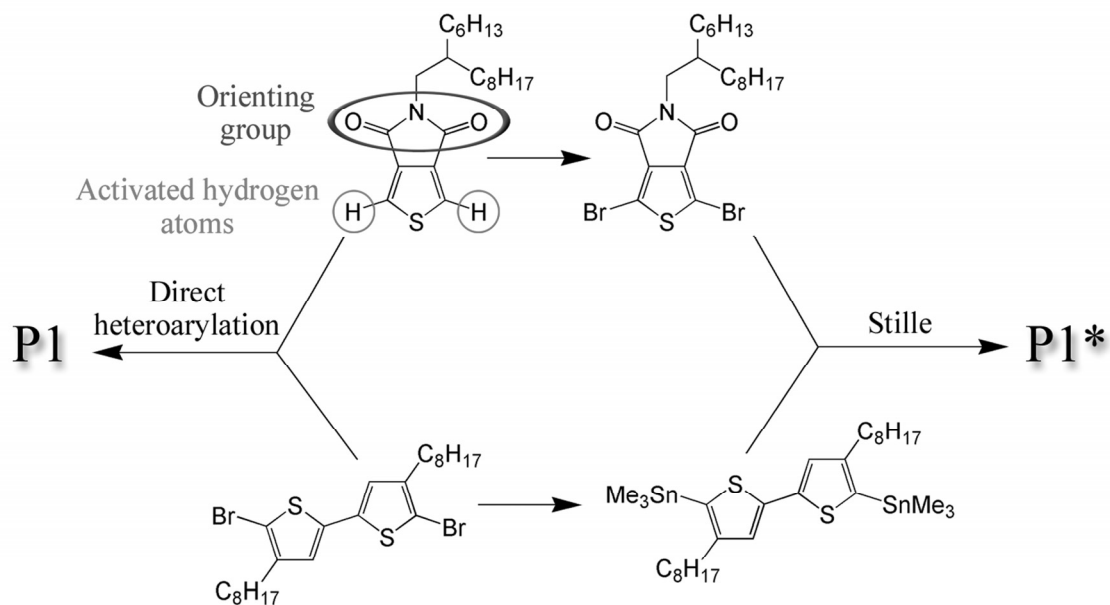


### 3.3 Introduction

The Stille cross-coupling reaction has allowed significant advances in the synthesis of new organic molecules<sup>[1]</sup>. This reaction also had a huge impact in macromolecular chemistry, especially for the synthesis of conjugated polymers<sup>[1-2]</sup>. Despite its great versatility, the Stille reaction involves drawbacks such as the formation of a stoichiometric amount of toxic by-products and in some cases, some instability of the organometallic reagents.

Recently, the development of reactions called “direct arylations” has received much attention<sup>[3-12]</sup>. These reactions allow the formation of carbon–carbon bonds between aromatic units having activated hydrogen atoms without the use of organometallic intermediates. These reactions are mostly developed for the synthesis of small molecules<sup>[13-19]</sup>. Indeed, up until now, only a few publications have reported the use of direct arylation in polymerization reactions<sup>[20-22]</sup>. Moreover, there are very few examples showing the coupling between thiophenes or thiophene derivatives by direct heteroarylation despite the fact that these moieties are particularly important monomers for plastic electronics.

In parallel, the thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (TPD) unit has become a building block of choice for the development of new conjugated polymers for organic solar cells (power conversion efficiencies up to 7.3 %)<sup>[23-31]</sup> and more recently, for organic field-effect transistors (hole mobilities up to  $0.6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )<sup>[32]</sup>. Interestingly, the imide group may act as an orienting and activating group<sup>[33-36]</sup> for the hydrogen atoms at the 2- and 2'-positions (**Figure 3.1**), and on this basis, this monomer could be a good candidate for direct heteroarylation polycondensation reactions.



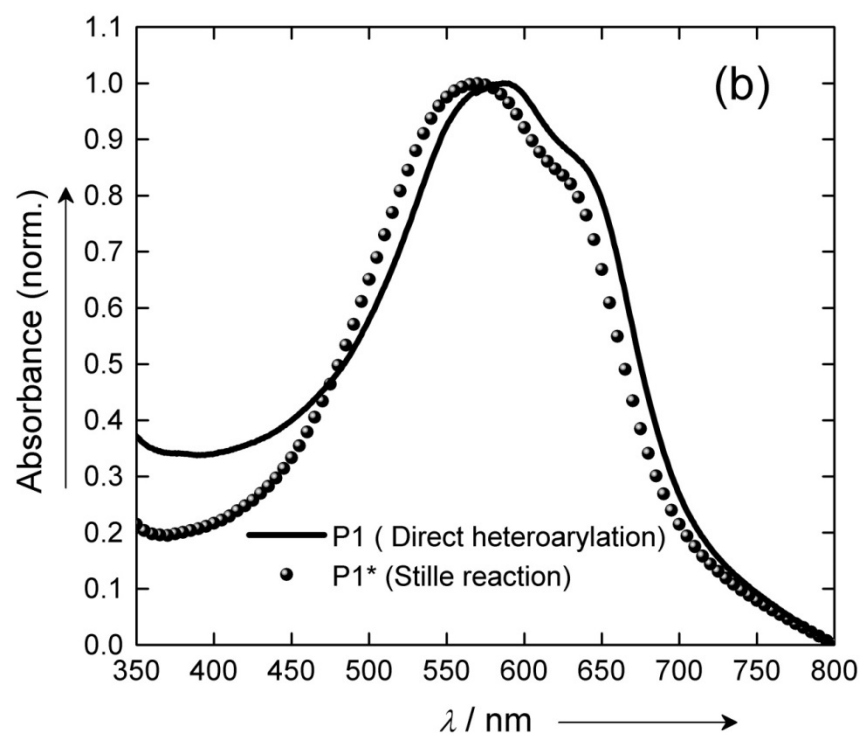
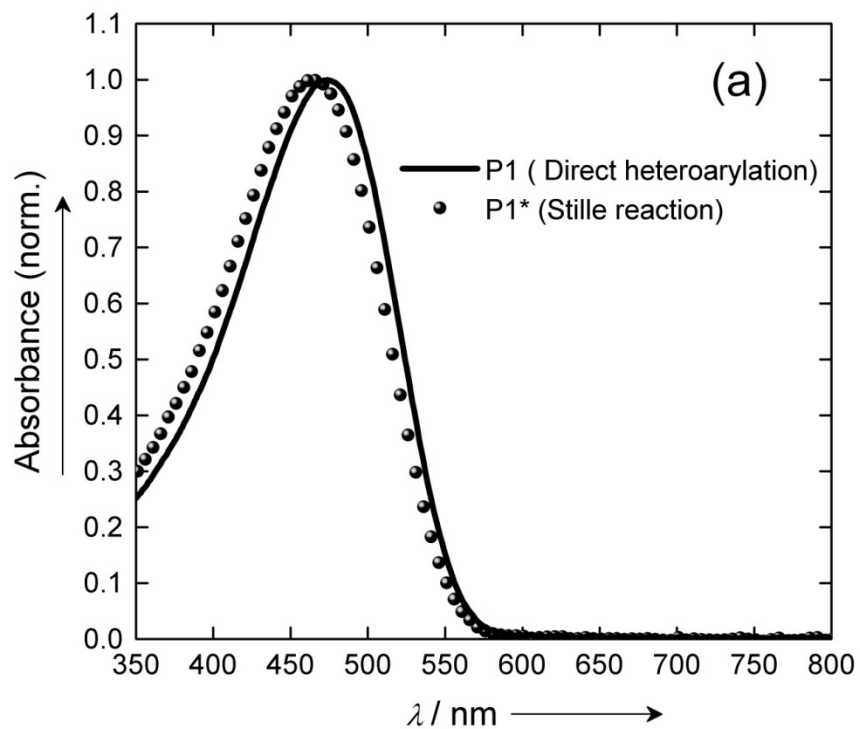
**Figure 3.1** Comparison of the Stille (**P1\***) versus direct heteroarylation (**P1**) polymerization approach

Ultimately, by merging the advantages of plastic solar cells with new ecofriendly synthetic procedures, new opportunities for the production of green energy from green materials may emerge. The use of more environmentally friendly materials, which produce no tin by-products, could also show improved performance and stability. In this regard, our present work was devoted to the development of a catalytic system for the synthesis of TPD-based polymers using direct heteroarylation polycondensation reactions instead of the standard Stille cross-coupling reactions.

As shown in **Figure 3.1**, **P1** was synthesized by both Stille and direct heteroarylation polymerization reactions. This copolymer is an analogue of other TPD-based copolymers recently reported as being used in highly efficient plastic solar cells<sup>[25,37]</sup> and field-effect transistors<sup>[32]</sup>. Stille polymerization was carried out essentially following methods from those previous studies<sup>[25]</sup> (yield of 71 % for the soluble fraction in chloroform). In agreement with polystyrene-calibrated size-exclusion chromatography (SEC) data reported



for similar copolymers<sup>[25, 32, 37]</sup>, Stille-polymerized **P1\*** shows an  $M_n$  of only 9 kDa. This relatively low molecular weight might be related to the loss of some functional groups during the Stille polymerization. In parallel, for the preparation of **P1** using direct heteroarylation polycondensation reactions, several reaction conditions were tested (**Table 3.1**). The optimal reaction conditions were obtained with ligand L1 and catalyst 1. For the synthesis of **P1**, palladium acetate (2) is not as efficient as catalyst 1 and this is probably due to the higher thermal stability of the Herrmann catalyst<sup>[20]</sup>. The temperature, time, solvent, and concentration were kept constant for this work and were based on general procedures reported in the literature<sup>[3-12],[20-22]</sup>. A high  $M_n$  of 56 kDa (PDI of 2.6) with a yield of 96 % (soluble fraction in chloroform) was obtained when using catalyst 1 and ligand L1 (**Table 3.1, entry 1**). Other examples of polymerizations of TPD-based monomers using the same catalytic system are shown in the Supporting Information. To further characterize and compare these macromolecules, different analytical techniques were utilized. For instance, the UV/Vis absorption spectra of **P1** and **P1\*** exhibit similar features (**Figure 3.2a**) with an absorption maximum at 464 nm (**P1\***) and 474 nm (**P1**) in a chloroform solution. This absorption maximum is in good agreement with previous data reported for similar alternating copolymers<sup>[32,37]</sup>. Moreover, the solid-state UV/Vis absorption spectra are also similar, showing a vibronic fine structure and a bandgap of about 1.75 eV (**Figure 3.2b**). The absorption maximum of **P1** (586 nm) is red shifted by approximately 18 nm compared to **P1\*** (568 nm). This small difference for the UV/Vis spectra could be explained by the different molecular weights and/or a slightly different morphology in the solid state.

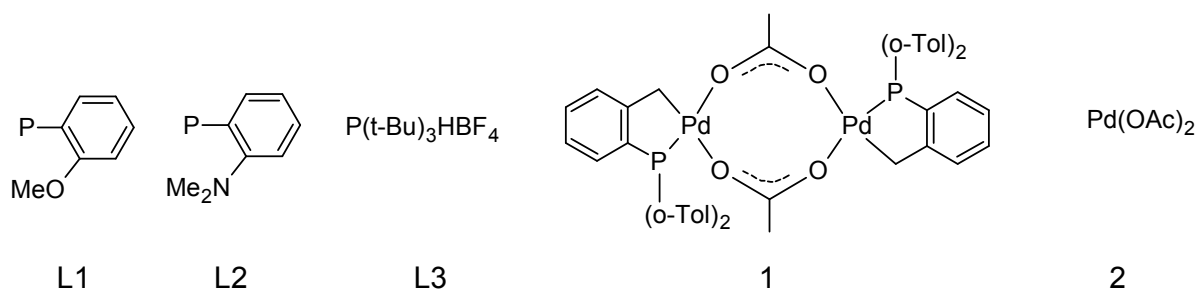


**Figure 3.2** UV/Vis absorption spectra of **P1(R1)**, and **P1\*(R7)** a) in a chloroform solution and b) in the solid state.

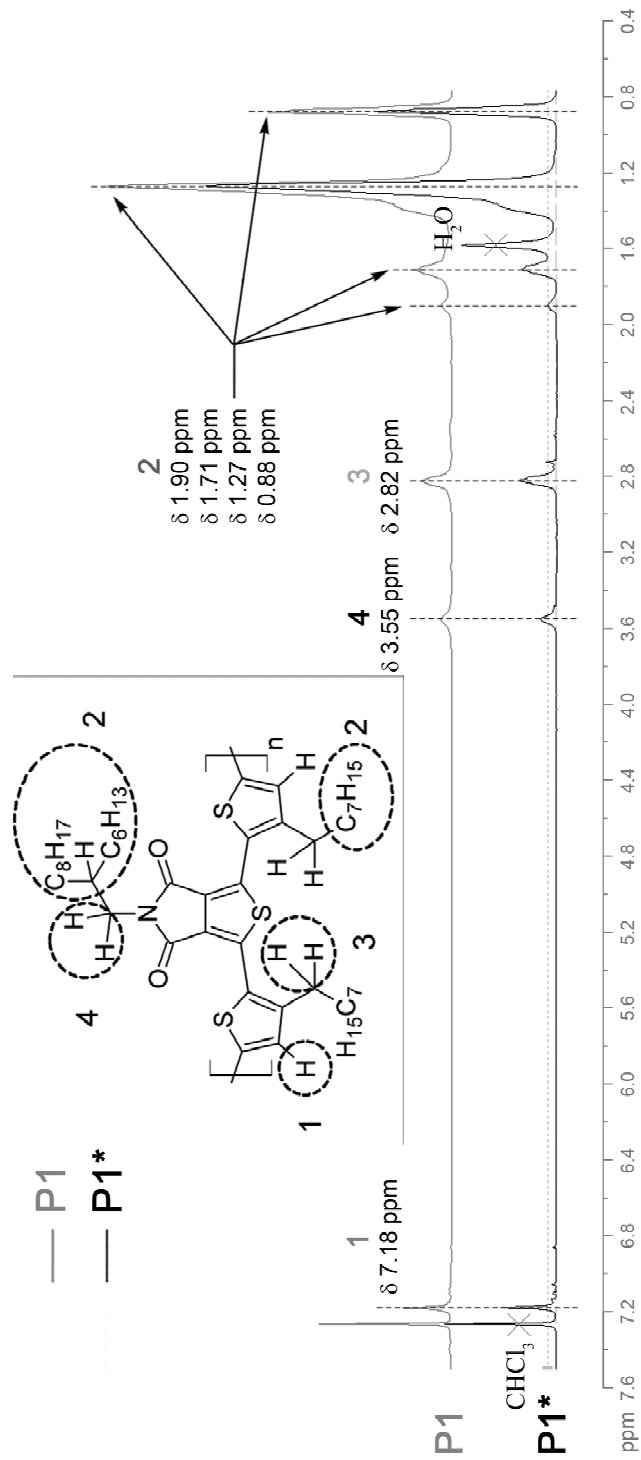
**Table 3.1** Reaction conditions for the polymerization of **P1** by direct heteroarylation.

Entry	Cat (mol %)	L (mol %)	$M_n$ [kDa]	PDI	DP
<b>R1</b> <sup>[a]</sup> ( <b>P1</b> )	1 (4)	L1 (8)	56	2.6	80
<b>R2</b> <sup>[a]</sup> ( <b>P1</b> )	1 (4)	L2 (8)	— <sup>[b]</sup>	— <sup>[b]</sup>	— <sup>[b]</sup>
<b>R3</b> <sup>[a]</sup> ( <b>P1</b> )	1 (4)	L3 (8)	— <sup>[c]</sup>	— <sup>[c]</sup>	— <sup>[c]</sup>
<b>R4</b> <sup>[a]</sup> ( <b>P1</b> )	2 (4)	L1 (8)	21	2.5	33
<b>R5</b> <sup>[a]</sup> ( <b>P1</b> )	2 (5)	L1 (15)	— <sup>[c]</sup>	— <sup>[c]</sup>	— <sup>[c]</sup>
<b>R6</b> <sup>[a]</sup> ( <b>P1</b> )	2 (5)	L1 <sup>[d]</sup> (15)	9	1.8	14
<b>R7</b> ( <b>P1</b> <sup>*</sup> )	<sup>[e]</sup>	<sup>[e]</sup>	9	1.5	14

[a] **P1** was synthesized by direct heteroarylation following the procedure described in the experimental section. [b] No polymerization reaction occurred. [c] All the reaction product was recovered with acetone Soxhlet extraction and no further characterization was made on these materials. [d] Reaction time was 44 h instead of 22 h. [e] **P1**<sup>\*</sup> was synthesized by Stille cross-coupling following the procedure described in the experimental section.  $M_n$  = number-average molecular weight, PDI = polydispersity index, DP = degree of polymerization.



The  $^1\text{H}$ NMR spectra confirmed that both **P1** and **P1\*** correspond to an alternating copolymer (**Figure 3.2**). These  $^1\text{H}$ NMR spectra are similar to those reported by Marks and co-workers<sup>[32]</sup> for analogous polymers, which differed only by the alkyl side chains. As reported by these authors, different small peaks can be observed for **P1\*** around 6.8–7.1, 3.5, and 2.7 ppm which might be due to end groups. Not surprisingly, such extra peaks are barely observed for the high molecular weight **P1** copolymer. Moreover, for both **P1** and **P1\***, a small broad peak (with a relative integration of about 2%) can be observed near 2.55 ppm, which may be tentatively related to some end groups and/or the presence of some bithiophene–bithiophene couplings (a side reaction), leading to so-called head-to-head couplings<sup>[38]</sup>. This extra and broad peak can also be observed in some  $^1\text{H}$ NMR spectra reported by Marks and co-workers for similar copolymers. To further validate the structural regularity of these alternating copolymers, thermal and X-ray analyses were also performed. The DSC thermograms of both **P1** and **P1\*** present some well-defined crystallization and melting peaks (**Figure 3.4**). The enthalpies of crystallization ( $\Delta H_c$ ) and of melting ( $\Delta H_m$ ) are slightly higher for **P1** ( $\Delta H_c=16.4 \text{ J g}^{-1}$  and  $\Delta H_m=15.4 \text{ J g}^{-1}$ ) than for **P1\*** ( $\Delta H_c=14.6 \text{ J g}^{-1}$  and  $\Delta H_m=14.3 \text{ J g}^{-1}$ ); this difference indicates a more important degree of crystallinity for **P1**. The higher melting point for **P1** also indicates a better stability of the crystal; this stability is probably related to the higher molecular weight. The X-ray diffraction patterns (see the Supporting Information) show the same features for both polymers, meaning that **P1** and **P1\*** are similarly organized in the solid state. Consequently, the red-shifted solid-state optical spectrum of **P1** should be mainly related to a higher molecular weight.



**Figure 3.3**  $^1\text{H}$  NMR spectra of **P1** and **P1\*** in  $\text{CDCl}_3$

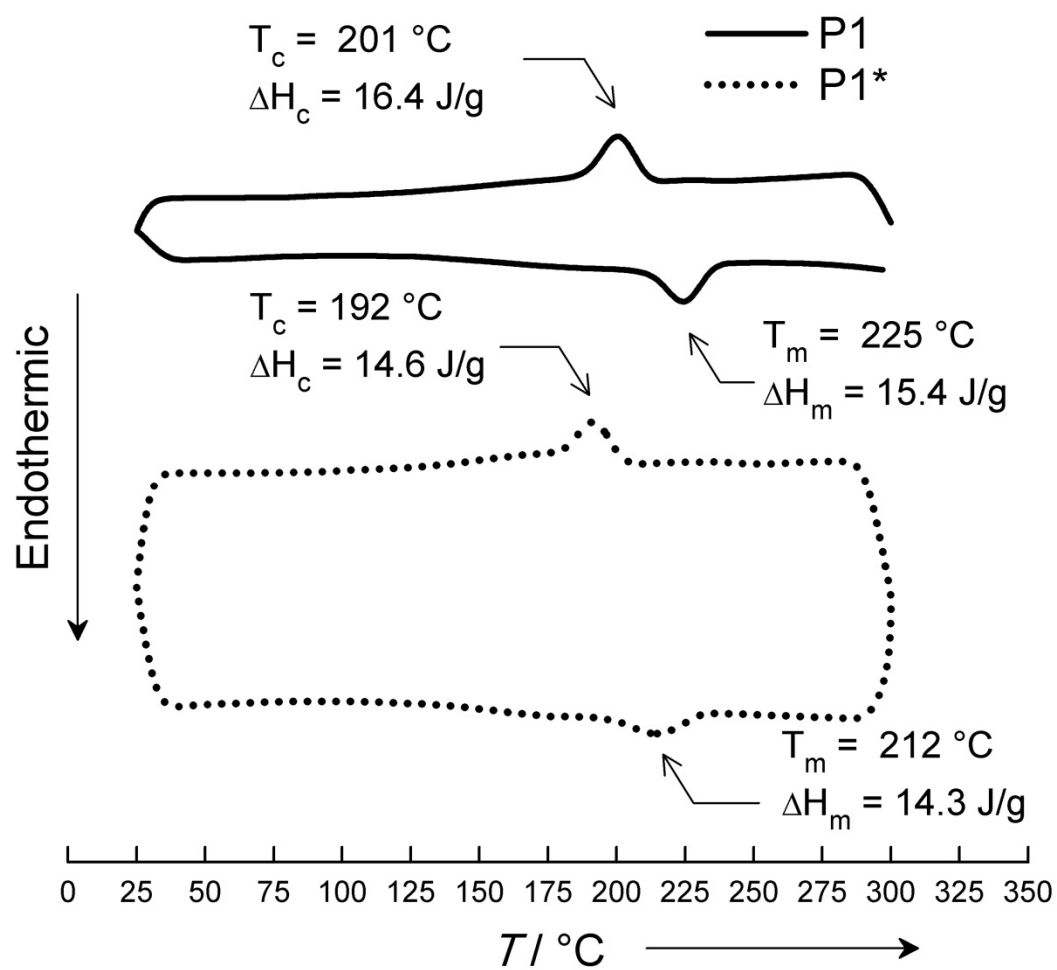


Figure 3.4 DSC curves of P1 and P1\*.

## 3.4 Conclusion

In conclusion, we showed that the direct heteroarylation polycondensation reaction is a very promising method to synthesize high molecular weight conjugated polymers with high yields in a more environmentally friendly and faster way. Our future work will investigate the versatility of this polymerization reaction for the synthesis of other TPD-based polymers and their utilization in various electronic devices. Finally, the present results should stimulate the development of novel synthetic methods for electroactive and photoactive conjugated polymers.

## 3.5 Experimental Section

### 3.5.1 General procedure for polymer synthesis

Polymerization procedure of **P1**: 5-(2-hexyldecyl)-5*H*-thieno[3,4-*c*]-pyrrole-4,6-dione (94.4 mg, 0.25 mmol), 5,5'-dibromo-4,4'-dioctyl-2,2'-bithiophene (128.1 mg, 0.25 mmol), catalyst (4% mol), ligand (8% mol) and Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (162.9 mg, 0.50 mmol) were put in a pristine Biotage microwave vial (vial size of 2 to 5 mL) with a magnetic stirring bar. The vial was sealed with a cap and then purged with nitrogen to remove the oxygen. Tetrahydrofuran (1 mL) was added and the reaction was heated with an oil bath at 120°C (reaction under pressure). At the end of the reaction time, the reaction was cooled and the corresponding 5-alkyl[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione was added (50 mg dissolved in 1 mL of THF) as a capping agent. The solution was heated again at 120°C for 1 hour to complete the end-capping procedure. After an additional hour of stirring, the whole mixture was cooled to room temperature and poured in 500 mL of cold methanol. The precipitate was filtered. Soxhlet extractions with acetone followed by hexanes removed catalytic residues and low-molecular weight materials. Polymers were then extracted with chloroform. The solvent was reduced to about 5 mL and the mixture was poured into cold methanol.

Polymerization procedure of **P1\***: Experimental conditions were those reported by Wei et al. for similar copolymers<sup>[37]</sup>. 1,3-Dibromo-5-(2-hexyldecyl)-5H-thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione (74.7 mg, 0.140 mmol), 4,4'-dioctyl-5,5'-bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophene (100.0 mg, 0.140 mmol), [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] (2.6 mg, 2% mol), and P(*o*-tolyl)<sub>3</sub> (6.8 mg, 16%) were put in a 15 mL round bottom flask then purged with N<sub>2</sub>. Chlorobenzene (5 mL) was added and the mixture was stirred at 130°C for 48 h. Then bromobenzene was added to the reaction and after 1 hour, trimethylphenyltin was also added as a capping agent. After an additional hour of reaction, the whole mixture was cooled to room temperature and poured in 500 mL of cold methanol. The precipitate was filtered, cleaned, and extracted as described above.

### 3.5.2 General experimental methods

Instrumentation: <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra were recorded using a Varian AS400 in deuterated chloroform or acetone solution at 298 K. Number-average (M<sub>n</sub>) and weight-average (M<sub>w</sub>) molecular weights were determined by size exclusion chromatography (SEC) using a Varian Instrument PL120 with Styrene-DVB gel columns in CHCl<sub>3</sub> at 25°C. For the calibration curve, a series of monodisperse polystyrene standards (Shodex) was used. Differential scanning calorimetry (DSC) analyses were performed on a Mettler Toledo DSC823e instrument, calibrated with ultrapure indium, at a scanning rate of 20 °C/min under a nitrogen flow. UV-vis-NIR absorption spectra were recorded using a Varian Cary 500 and dropcast films on glass plates have been utilized for solid-state measurements. Optical bandgaps were determined from the onset of the absorption band. Small-angle X-Ray diffraction (SAXD) spectra were obtained by a X-ray diffractometer (Siemens/Bruker, Kristalloflex 760 generator, three cycle goniometer, Hi-Star area detector with GADDS software) using a graphite monochromatized copper radiation (K $\alpha$  = 1.5418 Å). The operation power was 40 kV, 20 mA and the collimator has 0.8 mm in diameter. The samples were inserted in a 0.01 mm thin walled glass capillary tubes (1.0 mm diameter).



### 3.5.3. Synthesis of monomers

Chemicals: Thiophene-3,4-dicarboxylic acid was bought from Frontier Scientific and all other starting organic compound and organometallic compound were purchased from Aldrich, TCI, Puyang Huicheng and used without any further purification. The reaction solvents were distilled under inert atmosphere prior to use (THF from sodium/benzophenone acetonitrile from CaH<sub>2</sub>) the other solvents were usually ACS grade. 2-Hexyldecan-1-amine (**Figure 3.5**)<sup>[39, 43]</sup>, 5,5'-dibromo-4,4'-dioctyl-2,2'-bithiophene (**compound 6, Figure 3.6**)<sup>[40, 41]</sup>, 4,4'-dioctyl-5,5'-bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophene (**compound 7, Figure 3.7**)<sup>[40, 42]</sup>, 1,3-dibromo-5-(2-hexyldecyl)thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (**compound 8, Figure 3.9**)<sup>[43]</sup>, tris-(odimethylaminophenyl)phosphine,5-trans-di( $\mu$ -acetato)-bis[ $\alpha$ (di-*o*-tolylphosphino)benzyl]dipalladium(II)<sup>[46]</sup>. 2-iodothiophene-3,4-dicarboxylic acid (**Figure 3.11 and Figure 3.12**)<sup>[47]</sup> and 2-(tributylstannyl)-4-dodecylthiophene<sup>[48]</sup> were prepared according to procedures reported in the literature. All the monomers were carefully purified prior to use in the polymerization reaction.

#### 5-(2-Hexyldecyl)thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (compound 4, Figure 3.6)

A solution of thiophene-3,4-dicarboxylic acid (**3**) (5.00 g, 29.04 mmol) in acetic anhydride (270 mL) was stirred at 75°C for 2 hours. The solvent was removed and to the crude product was added 250 mL of dioxane, DMAP (3.56 g, 43.76 mmol) and 2-hexyldecan-1-amine (9.45 g, 43.46 mmol). The solution was stirred at 55°C for 20 hours. Acetic anhydride (160 mL) was added and the reaction mixture was stirred for 4 hours at 80°C. Then the reaction was quenched with water (300 mL) and was extracted with dichloromethane (4 X 40 mL). The combined organic layers were dried with MgSO<sub>4</sub> and evaporated to dryness to obtain a dark oil. The crude product was purified by column chromatography using dichloromethane/hexanes (1:2) as the eluent to afford the title product as a white oil (7.30g, yield: 66%).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm)  $\delta$  7.81 (s, 2H), 3.52 (d, 2H, J = 7.5 Hz), 1.83 (m, 1H), 1.40-1.15 (m, 24H), 0.87 (m, 6H).

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$  163.2, 136.9, 125.7, 43.0, 37.1, 32.12, 32.04, 31.7, 30.2, 29.87 (two peaks overlap), 29.78, 29.53, 26.48, 26.45, 22.90, 22.87, 14.36, 14.33.

*1-Iodo-5-(2-hexyldecyl)thieno[3,4]pyrrole-4,6-dione (compound 9, Figure 3.10)*

A solution of 2-iodothiophene-3,4-dicarboxylic acid (**7**) (10.26 g, 29.04 mmol) in acetic anhydride (270 mL) was stirred at 75°C for 2 hours. The solvent was removed and to the crude product was added 250 mL of dioxane, DMAP (3.56 g, 43.76 mmol) and 2-hexyldecylamine (10.49 g, 43.46 mmol). The solution was stirred at 55°C for 20 hours. Acetic anhydride (160 mL) was added and the reaction mixture was stirred for 4 hours at 80°C. Then the reaction was quenched with water (300 mL) and was extracted with dichloromethane (4 X 40 mL). The combined organic layers were dried with  $\text{MgSO}_4$  and evaporated to dryness to obtain dark slurry. The crude product was purified by column chromatography using dichloromethane/hexanes (1:2) as the eluent to afford the title product as a white solid (6.30 g, yield: 43%).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$  7.84 (s, 1H), 3.60 (d, 2H,  $J = 7.2$  Hz), 1.61 (m, 1H), 1.40-1.15 (m, 24H), 0.87 (m, 6H).

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$  162.6, 161.1, 139.7, 137.9, 131.3, 74.6, 38.9, 32.16, 29.86 (two peaks overlap), 29.81 (two peaks overlap), 29.71, 29.58, 29.41, 28.61, 27.1, 22.9 (two peaks overlap), 14.4.

*1-Iodo-5-(2-octyldecyl)thieno[3,4]pyrrole-4,6-dione (compound 10, Figure 3.11)*

A solution of 2-iodothiophene-3,4-dicarboxylic acid (**7**) (10.26 g, 29.04 mmol) in acetic anhydride (270 mL) was stirred at 75°C for 2 hours. The solvent was removed and to the crude product was added 250 mL of dioxane, DMAP (3.56 g, 43.76 mmol) and 2-octyldecylamine (12.93 g, 43.46 mmol). The solution was stirred at 55°C for 20

hours. Acetic anhydride (160 mL) was added and the reaction mixture was stirred for 4 hours at 80°C. Then the reaction was quenched with water (300 mL) and was extracted with dichloromethane (4 X 40 mL). The combined organic layers were dried with MgSO<sub>4</sub> and evaporated to dryness to obtain a dark slurry. The crude product was purified by column chromatography using dichloromethane/hexanes (1:2) as the eluent to afford the title product as a white solid (7.31 g, yield: 45%).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ 7.84 (s, 1H), 3.47 (d, 2H, J = 7.2 Hz), 1.81 (m, 1H), 1.40-1.15 (m, 28H), 0.85 (m, 6H).

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ 162.9, 161.3, 139.6, 137.8, 131.4, 74.6, 43.1, 37.1, 32.16, 32.14, 31.7, 30.2, 29.88 (two peaks overlap), 29.84 (two peaks overlap), 29.79 (two peaks overlap), 29.59 (two peaks overlap), 29.54 (two peaks overlap), 26.51, 22.93, 22.92, 14.38.

*4,4''-Didodecyl-2,2':5',2''-terthiophene (compound 11, Figure 3.12)*

2-(Tributylstannyl)-4-dodecylthiophene (**8**) (0.75 g, 1.39 mmol) and 2,5-dibromothiophene (0.12 g, 0.46 mmol) were dissolved in dry THF (5 mL). The mixture was degassed. Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.016 g, 4% mol), AsPh<sub>3</sub> (22 mg, 16% mol) were added and the mixture was refluxed for 5 h. After cooling to room temperature, solvent was evaporated and the crude compound was purified by column chromatography (silica gel) using hexanes as the eluent. Product was further purified by precipitation from cold acetone to achieve pure sample of compound 11 (0.177 g, 65% yield) as a light yellow solid.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ 7.03 (s, 2H), 7.01 (s, 2H), 6.80 (s, 2H), 2.58 (t, 4H, J = 7.8 Hz), 1.66-1.57 (m, 4H), 1.37-1.17 (m, 36H), 0.89 (t, 6H, J = 7.4 Hz).

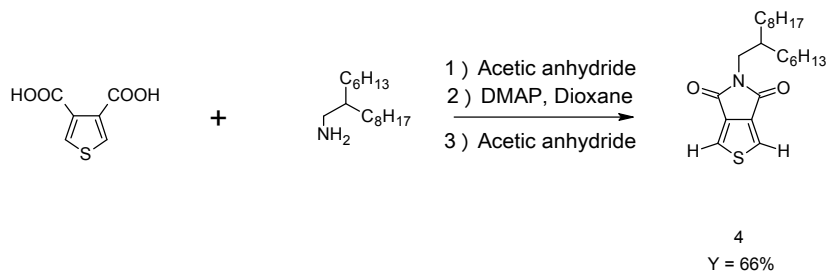
<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ 144.40, 137.02, 136.56, 125.19, 124.14, 119.28, 32.19, 30.76, 30.64, 29.93, 29.92, 29.91, 29.86, 29.73, 29.63, 29.57, 22.96, 14.39.

*5,5''-Dibromo-4,4''-didodecyl-2,2':5',2''-terthiophene (compound 12, Figure 3.12)*

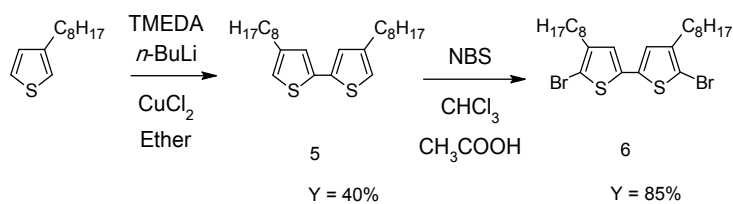
4,4''-Didodecyl-2,2':5',2''-terthiophene (**11**) (0.147 g, 0.25 mmol) was dissolved in 9 mL of a chloroform/acetic acid mixture (2:1) and cooled at 0°C. NBS (0.090 g, 0.507 mmol) was added in one portion and reaction mixture was stirred in the dark for 1 h at 0°C. The reaction was quenched by adding water. Organic phase was separated and washed with saturated solution of NaOH, dried over MgSO<sub>4</sub> and evaporated. Pure product (compound 12) was obtained as a yellow solid (0.171 g, 92%).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ 6.95 (s, 2H), 6.84 (s, 2H), 2.54 (t, 4H, J = 7.7 Hz), 1.64-1.55 (m, 4H), 1.39-1.18 (m, 36H), 0.89 (t, 6H, J=7.4 Hz).

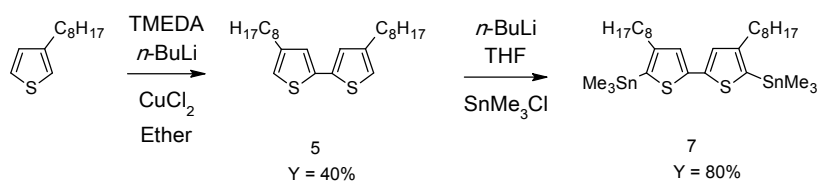
<sup>13</sup>C NMR (100MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ 143.27, 136.57, 135.92, 124.70, 124.42, 108.18, 32.20, 29.96, 29.93, 29.89, 29.84, 29.68, 29.64, 29.49, 22.98, 14.41.



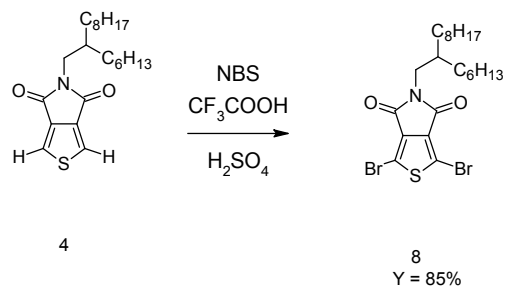
**Figure 3.5** Synthesis of 5-(2-hexyldecyl)thieno[3,4]pyrrole-4,6-dione



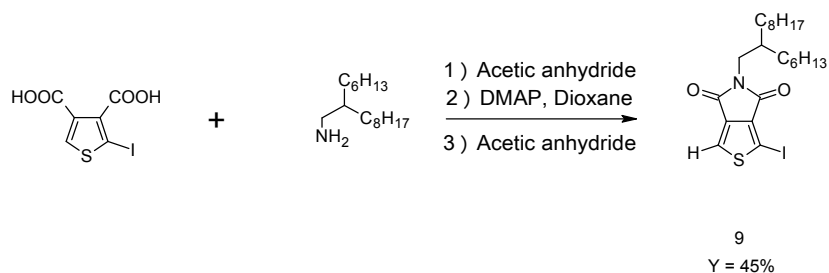
**Figure 3.6** Synthesis of 5,5'-dibromo-4,4'-dioctyl-2,2'-bithiophene



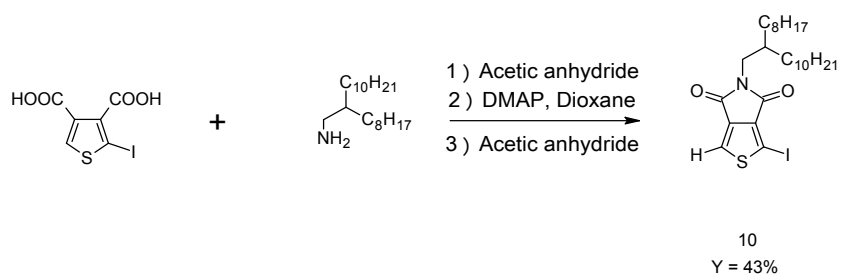
**Figure 3.7** Synthesis of 4,4'-dioctyl-5,5'-bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophene



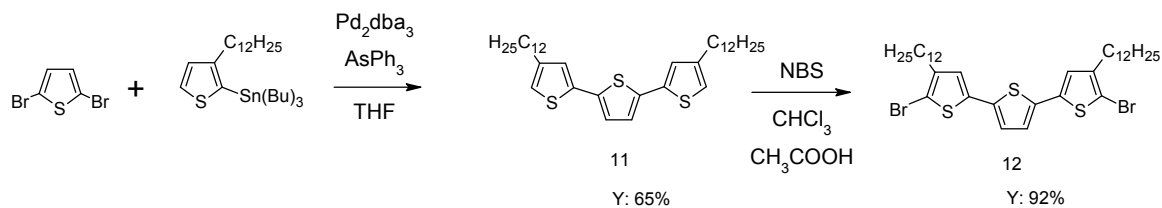
**Figure 3.8** Synthesis of 1,3-dibromo-5-(2-hexyldecyl)thieno[3,4]pyrrole-4,6-dione



**Figure 3.9** Synthesis of 1-Iodo-5-(2-hexyldecyl)thieno[3,4]pyrrole-4,6-dione

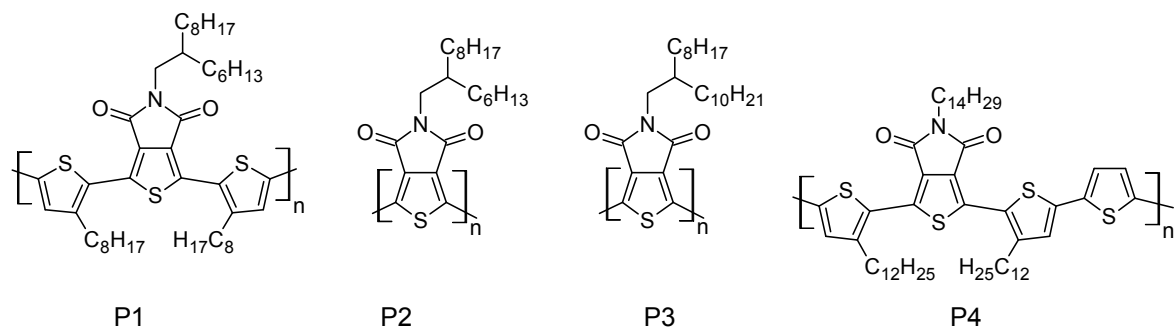


**Figure 3.10** Synthesis of 1-iodo-5-(2-octyldodecyl)thieno[3,4]pyrrole-4,6-dione



**Figure 3.11** Synthesis of 4,4''-didodecyl-2,2':5',2''-terthiophene

### 3.5.4. Synthesis of polymers



**Figure 3.12** Structure of **P1**, **P2**, **P3**, **P4**

#### Synthesis of P1

5-(2-Hexyldecyl)-5H-thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (**4**) (94.4 mg, 0.25 mmol), 5,5'-dibromo-4,4'-dioctyl-2,2'-bithiophene (**compound 6**) (128.1 mg, 0.25 mmol), *trans*-di( $\mu$ -acetato)bis[*o*-(di-*o*-tolyl-phosphino)benzyl]dipalladium(II) (4.71 mg, 4% mol.) of the catalyst, (7.04 mg, 8% mol) of the ligand and Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (162.9 mg 0.50 mmol) were put in a Biotage microwave vial (size 2 to 5 mL) with a magnetic stirring bar. The vial was sealed with a cap and then purged with nitrogen to remove the oxygen. 1 mL of THF was added and the reaction was heated with an oil bath at 120°C (reaction under pressure). At the end of the reaction time, the reaction was cooled and the corresponding 5-alkyl[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione was added as a capping agent (50 mg in 1 mL). The solution was heated again at 120°C for 1 hour to complete the end-capping procedure. After an additional hour of reaction, the whole mixture was cooled to room temperature and poured in 500 mL of cold methanol. The precipitate was filtered. Soxhlet extractions with acetone followed by hexanes removed catalytic residues and low molecular weight materials. Polymers were then extracted with chloroform. The solvent was reduced to about 10 mL and the mixture was poured into cold methanol. The precipitate was filtered. **P1** was achieved in 96% yield of the soluble fraction in CHCl<sub>3</sub>. M<sub>n</sub> of 56 kDa.

### Synthesis of P2

1-Iodo-5-(2-hexyldecyl)thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (**9**) (100.00 mg, 0.20 mmol), trans-di( $\mu$ -acetato)bis[*o*-(di-*o*-tolyl-phosphino)benzyl]dipalladium(II) (3.71 mg, 4% mol) of the catalyst, (5.60 mg, 8% mol) of the ligand and Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (65.16 mg, 0.20 mmol) and silver acetate (33.30 mg, 0.20 mmol) were put in a Biotage microwave vial (size 2 to 5 mL) with a magnetic stirring bar. The vial was sealed with a cap and then purged with nitrogen to remove the oxygen. 0.8 mL of THF was added and the reaction was heated with an oil bath at 120°C (reaction under pressure). After 22 hours, the reaction was cooled and the corresponding 5-alkyl[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione was added as a capping agent (50 mg in 1 mL). The solution was heated again at 120°C for 1 hour to complete the end-capping procedure. After an additional hour of reaction, the whole mixture was cooled to room temperature and poured in 500 mL of cold methanol. The precipitate was filtered. Soxhlet extractions with acetone followed by hexanes removed catalytic residues and low molecular weight materials. Polymers were then extracted with chloroform. The solvent was reduced to about 10 mL and the mixture was poured into cold methanol. The precipitate was filtered. **P2** was achieved in 81% yield of the soluble fraction in CHCl<sub>3</sub>. M<sub>n</sub> of 11 kDa.

### Synthesis of P3

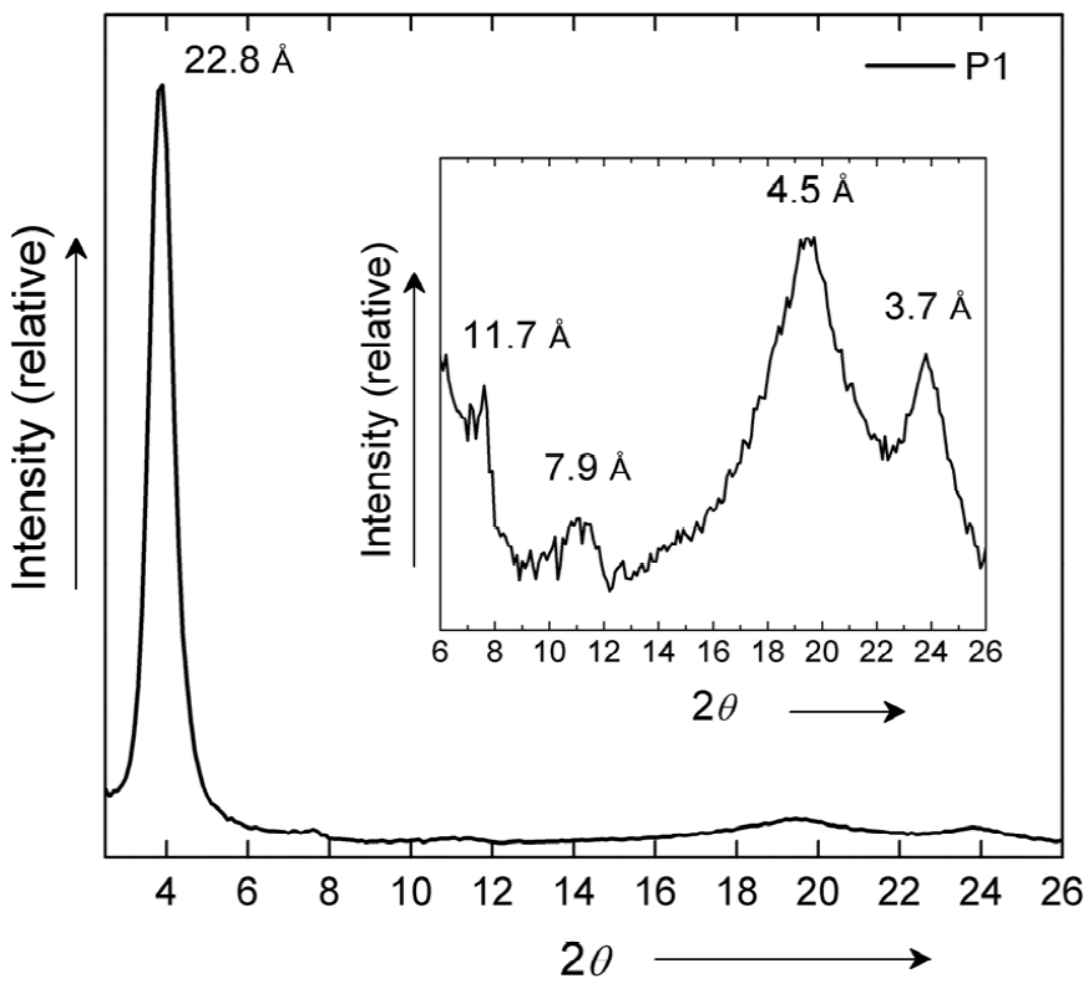
1-Iodo-5-(2-octyldodecyl)thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (**10**) (100.00 mg, 0.18 mmol), trans-di( $\mu$ -acetato)bis[*o*-(di-*o*-tolyl-phosphino)benzyl]dipalladium(II) (3.34 mg, 4% mol) of the catalyst, (5.04 mg, 8% mol) of the ligand and Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (58.64 mg, 0.18 mmol) and silver acetate (29.97 mg, 0.18 mmol) were put in a Biotage microwave vial (size 2 to 5 mL) with a magnetic stirring bar. The vial was sealed with a cap and then purged with nitrogen to remove the oxygen. 0.7 mL of THF was added and the reaction was heated with an oil bath at 120°C (reaction under pressure). After 22 hours, the reaction was cooled and the corresponding 5-alkyl[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione was added as a capping agent (50 mg in 1 mL). The solution was heated again at 120°C for 1 hour to complete the end-capping procedure. After an additional hour of reaction, the whole mixture was cooled to room



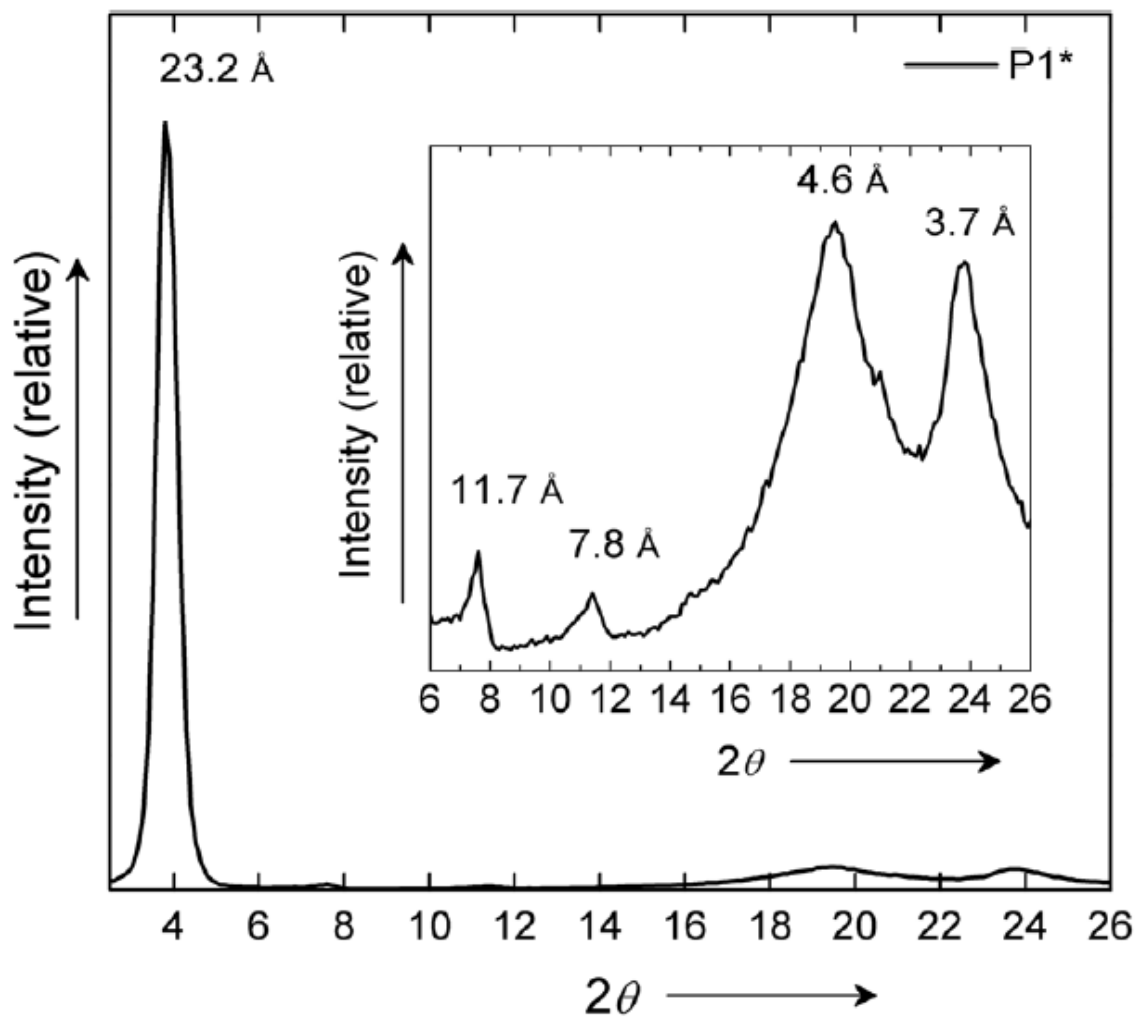
temperature and poured in 500 mL of cold methanol. The precipitate was filtered. Soxhlet extractions with acetone followed by hexanes removed catalytic residues and low molecular weight materials. Polymers were then extracted with chloroform. The solvent was reduced to about 10 mL and the mixture was poured into cold methanol. The precipitate was filtered. **P3** was achieved in 55% yield of the soluble fraction in CHCl<sub>3</sub>. M<sub>n</sub> of 23 kDa.

#### Synthesis of P4

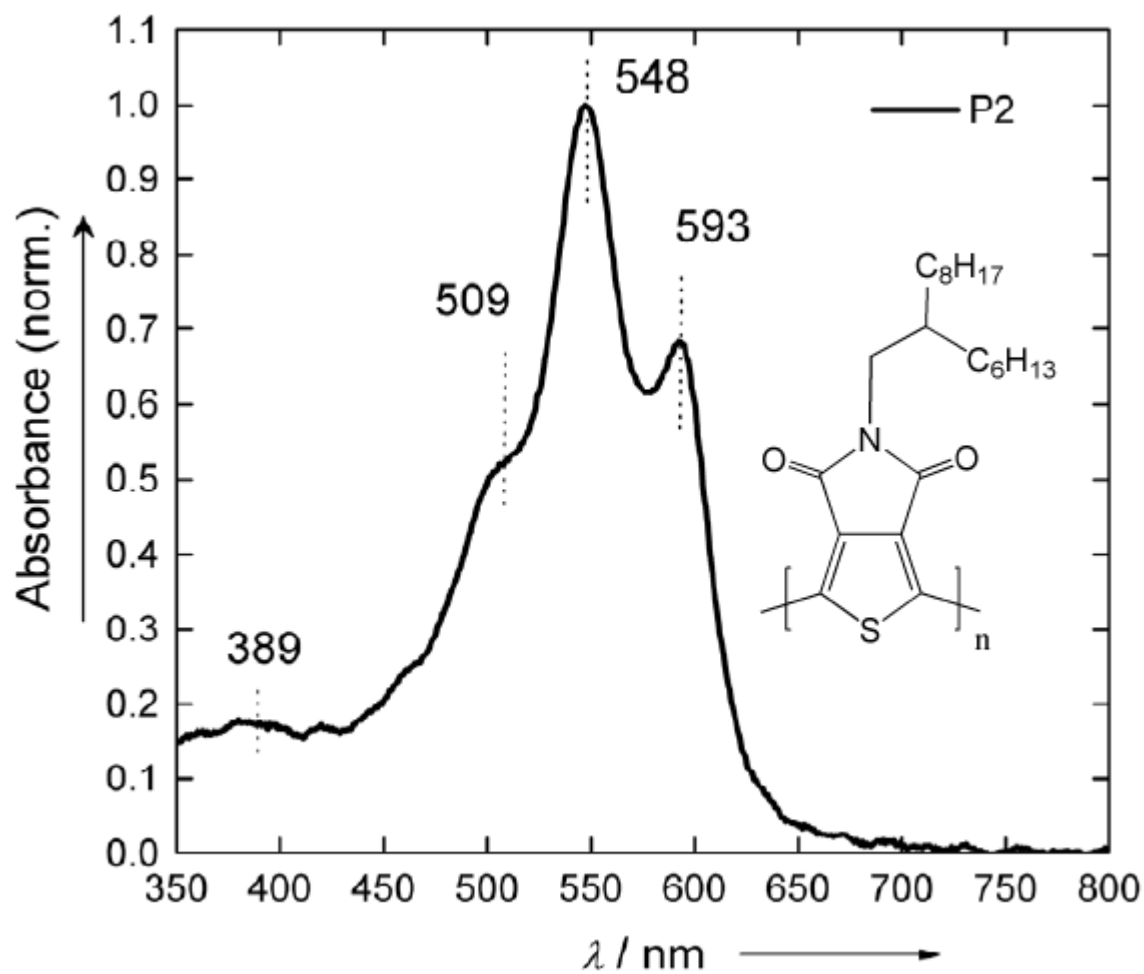
5-(Tetradecyl)-5*H*-thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (**4**) (41.86 mg, 0.121 mmol), 5,5''-dibromo-4,4''-didodecyl-2,2':5',2''-terthiophene (compound 12) (90 mg, 0.121 mmol), *trans*-di( $\mu$ -acetato)bis[*o*-(di-*o*-tolyl-phosphino)benzyl]dipalladium(II) (2.28 mg, 4% mol), tris(*o*-methoxyphenyl)phosphine (3.41 mg, 8% mol) and Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (79 mg, 0.242 mmol) were added in a Biotage microwave vial (2-5 mL) with a magnetic stirring bar. The vial was sealed with a cap and then purged with nitrogen to remove the oxygen. 0.5 mL of THF was added and the reaction was heated with an oil bath at 120°C (reaction under pressure) for 20 h. After cooling to room temperature reaction mixture was poured in 200 mL of cold methanol. The precipitate was filtered. Soxhlet extractions with acetone followed by hexanes removed catalytic residues and low molecular weight materials. Polymers were then extracted with chloroform. The solvent was reduced to about 10 mL and the mixture was poured into cold methanol. **P4** was achieved in 49% yield of the soluble fraction in CHCl<sub>3</sub>. M<sub>n</sub> of 15 kDa.



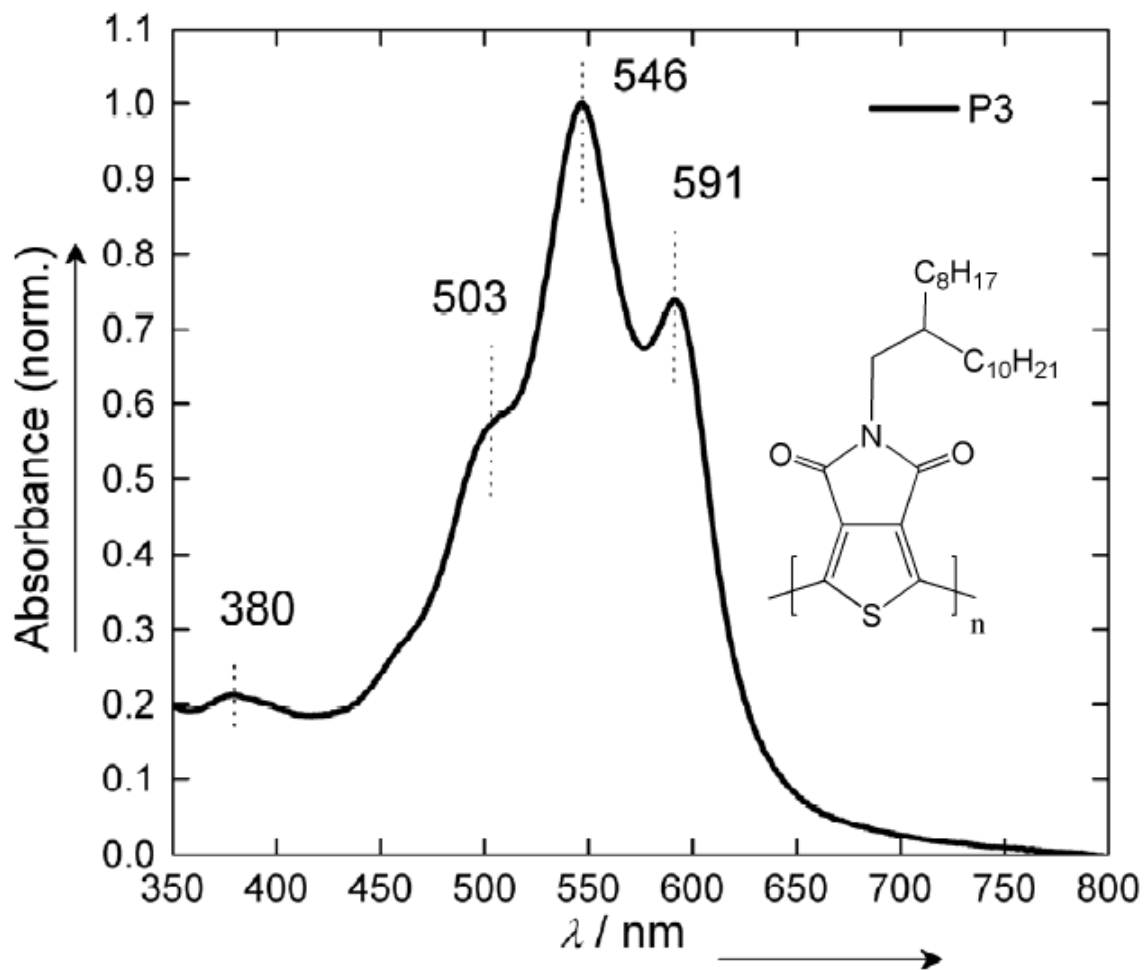
**Figure 3.13** Powder X-ray diffractogram of **P1**



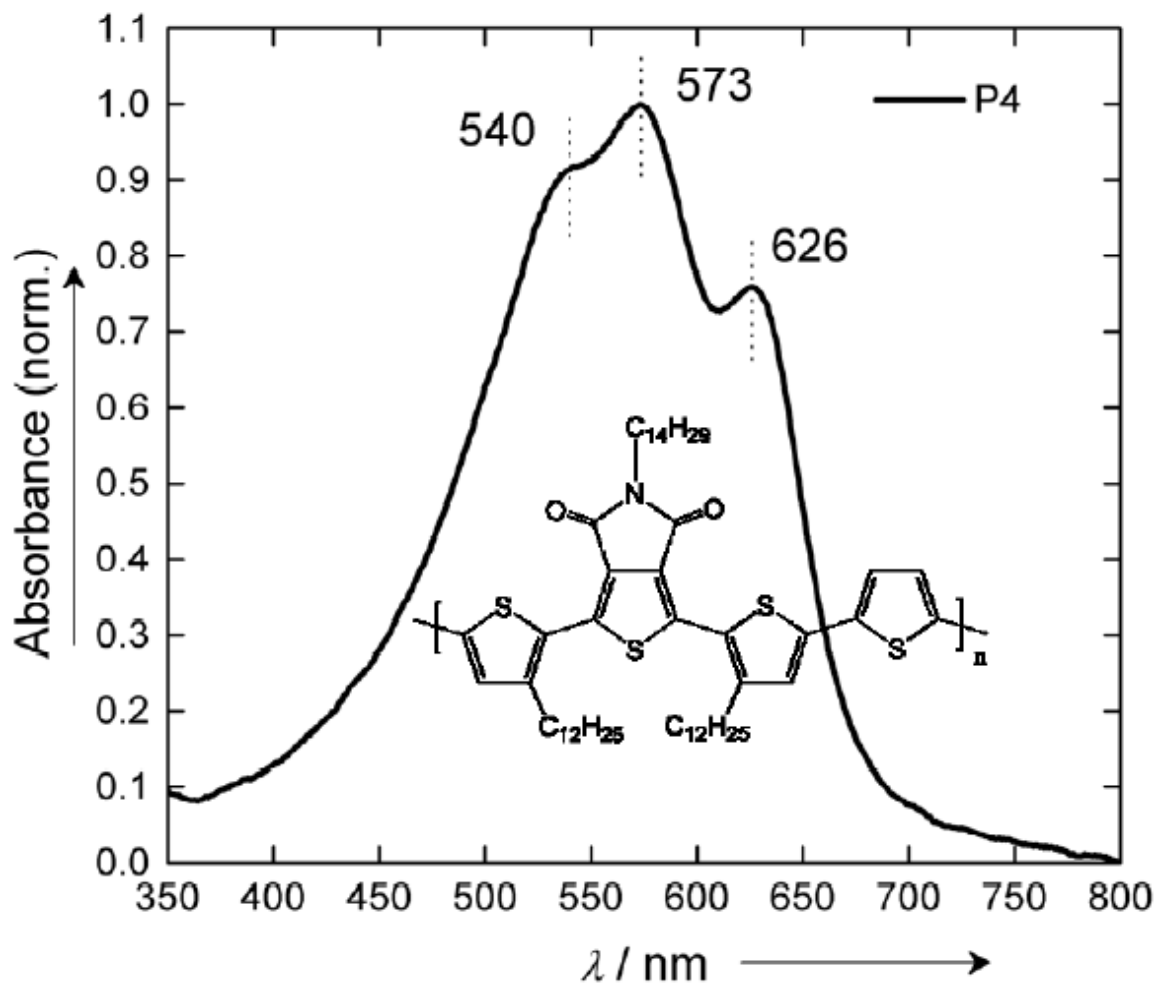
**Figure 3.14** Powder X-ray diffractogram of **P1\***



**Figure 3.15** Solid-state UV/Vis absorption spectrum of **P2**



**Figure 3.16** Solid-state UV/Vis absorption spectrum of P3



**Figure 3.17** Solid-state UV/Vis absorption spectrum of P4

### **3.7 Acknowledgment**

This work was supported by grants from the NSERC. The authors thank Professors F.-G. Fontaine and F. Ozawa for useful discussions and J. Delisle-Labrecque and W.-O. Caron for their technical assistance.





### 3.8 Références

- [1] B. Carsten, F. He, H.-J. Son, T. Xu, L. Yu, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 1493.
- [2] Y.-J. Cheng, S.-H. Yan, C.-S. Hsu, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5868.
- [3] G. P. McGlacken, L. M. Bateman, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38,2447.
- [4] B. Liégault, I. Petrov, S. I. Gorelsky, K. Fagnou, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 1047.
- [5] T.W. Lyons, M. S. Sanford, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 1147.
- [6] L. Ackermann, R. Vicente, A. R. Kapdi, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 9976.
- [7] L. Ackermann, R. Vicente, A. R. Kapdi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9792.
- [8] D. Alberico, M. E. Scott, M. Lautens, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 174.
- [9] O. René, K. Fagnou, *Adv. Synth. Cat.* **2010**, 352, 2116.
- [10] L. Chen, J. Roger, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, H. Doucet, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 1872.
- [11] M. Baghbanzadeh, C. Pilger, C. O. Kappe, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 8138.
- [12] L. Ackermann, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 1315.
- [13] O. René, K. Fagnou, *Org. Lett.* **2010**, 12, 2116.
- [14] T. Satoh, M. Miura, *Chem. Lett.* **2007**, 36, 200.
- [15] B. Liégault, D. Lapointe, L. Caron, A. Vlassova, K. Fagnou, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 1826.
- [16] M. Lafrance, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16496.
- [17] J. J. Dong, J. Roger, C. Verrier, T. Martin, R. Le Goff, C. Hoarau, H. Doucet, *Green Chem.* **2010**, 12, 2053.
- [18] D. J. Schipper, K. Fagnou, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 1594.
- [19] Q. Wang, R. Takita, Y. Kikuzaki, F. Ozawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 11420.
- [20] W. Lu, J. Kuwabara, T. Kanbara, *Macromolecules* **2011**, 44, 1252.
- [21] M. Sévignon, J. Papillon, E. Schulz, M. Lemaire, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 5873.
- [22] Y. Zou, A. Najari, P. Berrouard, S. Beaupré, B. R. Aich, Y. Tao, M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 5330.
- [23] C. Piliégo, T. W. Holcombe, J. D. Douglas, C. H. Woo, P. M. Beaujuge, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 7595.
- [26] M.-S. Su, C.-Y. Kuo, M.-C. Yuan, U.-S. Jeng, C.-J. Su, K.-H. Wei, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 3315.
- [27] T.-Y. Chu, J. Lu, S. Beaupré, Y. Zhang, J.-R. Pouliot, S. Wakim, J. Zhou, M. Leclerc, Z. Li, J. Ding, Y. Tao, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 4250.

- [28] G.-Y. Chen, Y.-H. Cheng, Y.-J. Chou, M.-S. Su, C.-M. Chen, K.-H. Wei, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 5064.
- [29] D. Gendron, M. Leclerc, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 1225.
- [30] C. M. Amb, S. Chen, K. R. Graham, J. Subbiah, C. E. Small, F. So, J. R. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 10062.
- [31] D. Gendron, P.-O. Morin, P. Berrouard, N. Allard, B. R. Aich, C. N. Garon, Y. Tao, M. Leclerc, *Macromolecules* **2011**, 44, 7188.
- [32] X. Guo, R. P. Ortiz, Y. Zheng, M.-G. Kim, S. Zhang, Y. Hu, G. Lu, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 13685.
- [33] G. Dyker, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1808.
- [34] G. Dyker, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 1698.
- [35] V. S. Thirunavukkarasu, K. Parthasarathy, C.-H. Cheng, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 1436.
- [36] F. Kakiuchi, S. Murai, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 826.
- [37] M.-C. Yuan, M.-Y. Chiu, S.-P. Liu, C.-M. Chen, K.-H. Wei, *Macromolecules* **2010**, 43, 6936.
- [38] M. Leclerc, F. M. Diaz, G. Wegner, *Makromol. Chem.* **1989**, 190, 3105.
- [39] J. Liu, R. Zhang, I. Osaka, S. Mishra, A. E. Javier, D.-M. Smilgies, T. Kowalewski, R. D. McCullough, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 3427.
- [40] E. Ahmed, F. S. Kim, H. Xin, S. A. Jenekhe, *Macromolecules* **2009**, 42, 8615.
- [41] M. Zagorska, B. Krische, *Polymer* **1990**, 31, 1379.
- [42] I. Osaka, G. Sauve, R. Zhang, T. Kowalewski, R. D. McCullough, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 4160.
- [43] X. Guo, R. P. Ortiz, Y. Zheng, M.-G. Kim, S. Zhang, Y. Hu, G. Lu, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 13685.
- [44] J.-H. Wan, J.-C. Feng, G.-A. Wen, H.-Y. Wang, Q.-L. Fan, W. Wei, C.-H. Huang, W. Huang, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 2829.
- [45] H. P. Fritz, I. R. Gordon, K. E. Schwarzshanshem, L. M. Venanzi, *J. Chem Soc* **1965**, 5210.
- [46] W. A. Herrmann, C. Brossmer, C.-P. Reisinger, T. H. Riermeier, K. Ofele, M. Beller, *J. Chem. Eur.* **1997**, 3, 1357.
- [47] P. Berrouard, F. Grenier, J.-R. Pouliot, E. Gagnon, C. Tessier, M. Leclerc, *Org. Lett.* **2011**, 13, 38.
- [48] A. P. Zoombelt, J. Gilot, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 1663.

# Chapitre 4 - Synthesis and Characterization of 5-Octylthieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione Derivatives As New Monomers for Conjugated Copolymers

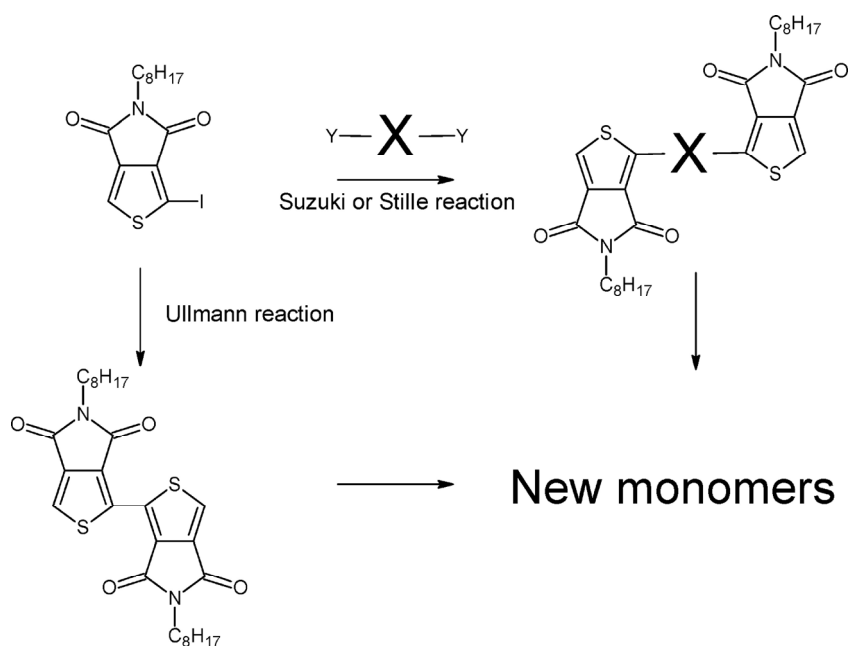
## 4.1 Résumé

L'objectif d'amener les polymères conjugués à devenir des matériaux toujours plus performants incite la communauté scientifique à développer sans cesse de nouvelles structures. Dans cette optique, nous avons voulu développer de nouveaux monomères dérivés du 5-alkylthieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (TPD). Pour ce faire, nous avons synthétisé l'unité TPD possédant un atome d'iode en position 2 qui permet la synthèse de nouveaux monomères de TPD. Les procédures classiques de monohalogénéation de thiophènes n'ont pas permis d'obtenir le produit désiré de façon efficace. Nous avons donc élaboré un chemin synthétique, dont les étapes clés sont une réaction de Gewald suivie d'une réaction de type Sandmeyer, pour obtenir le 1-iodo-5-octyl-4*H*-thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6(5*H*)-dione. Cette molécule a été utilisée pour la synthèse de deux nouveaux monomères qui eux, ont été utilisés pour la synthèse de deux nouveaux polymères. Nous avons caractérisé ces polymères et avons comparé leurs propriétés à celles de polymères analogues connus dans la littérature. Cela a permis d'analyser l'effet que ces nouveaux motifs à base de TPD peuvent avoir sur les propriétés électroniques des polymères. De plus, au cours de cette étude, la résolution de monocristaux par XRD nous a renseignés sur l'organisation que cette unité adopte à l'état solide. La synthèse et les unités présentées dans cet article vont servir d'assise pour la suite des travaux présentés au chapitre 5.



## 4.2 Abstract

An efficient route for the synthesis of 1-iodo-5-octyl-4*H*-thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6(5*H*)-dione as a key intermediate to build new electron-deficient monomers and related conjugated polymers is reported. Along these lines, two new low bandgap copolymers were synthesized from Stille or Suzuki coupling. These polymers were characterized and their properties compared to those of analogous conjugated polymers.



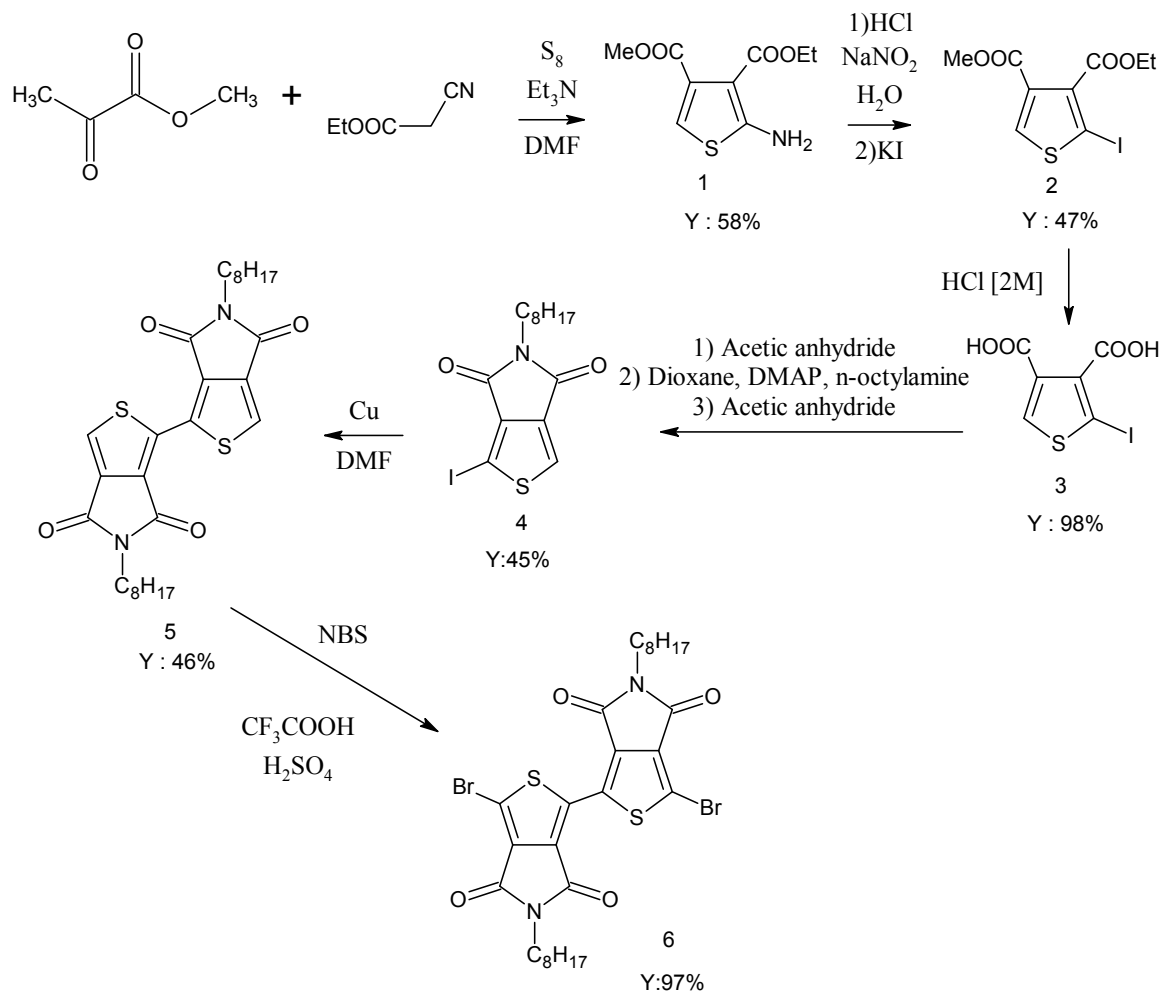


### 4.3 Introduction

The synthesis of new low bandgap semiconducting polymers has become a very intense research field<sup>[1]</sup>. Recently, poly(thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione), p(TPD), derivatives have attracted a lot of attention since they can lead to high-power conversion efficiencies when used as active components in bulk heterojunction (BHJ) solar cells<sup>[2-6]</sup>. Furthermore, the synthesis of the TPD unit is simple and its relatively low cost increases its potential for commercial applications. To expand its versatility and utility, we wanted to develop an efficient methodology to synthesize new TPD derivatives. We believe that these new monomeric units should lead to fully conjugated polymers with lower LUMO, HOMO, and bandgap together with a better processability and stability.

### 4.4 Results and Discussion

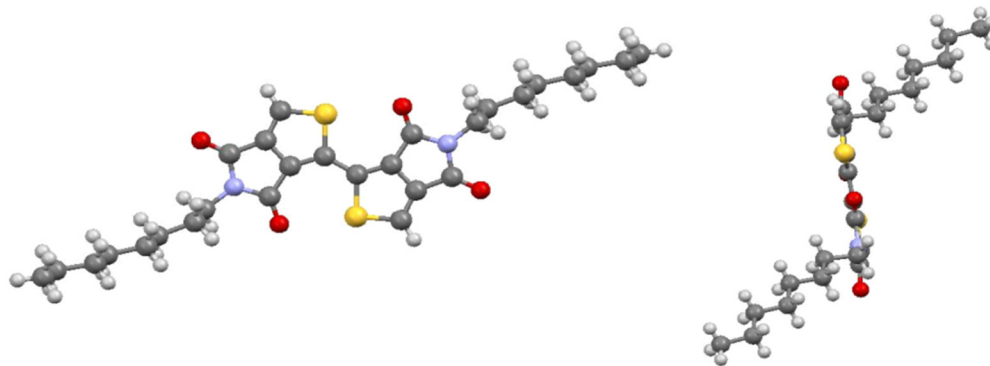
TPD-based conjugated polymers were first reported by Tour et al. in 1997<sup>[7]</sup>. A few years later, Pomerantz et al. reported a study on a dimer of TPD<sup>[8]</sup>. Their synthetic procedures were based on the bromination of the TPD unit with 1 equiv. of NBS. We tried to repeat these procedures but with limited success (see **Figure 4.12** in the Supporting Information). This is probably due to a reaction called halogen dance<sup>[9]</sup> that makes the conditions hard to control to obtain the desired product with a good yield. To keep the advantage of an easy synthesis of TPD derivatives, we decided to develop a new synthetic route based on a Gewald-type reaction<sup>[10]</sup>. This reaction allows compound **2** to form with an amine at the 2-position and two ester functions at the 3- and 4-positions. Those functions were strategically placed to reach our target **4** (**Figure 4.1**). Then, we substituted the amine of **2** by an iodide with a Sandmeyer-type reaction. To obtain **3**, we performed an hydrolysis, in acidic conditions, of the two ester functions. We finally closed the pyrroledione ring with the same conditions previously used by Koeckelberghs et al.<sup>[11]</sup>.



**Figure 4.1** Synthetic route for 1-iodo-5-octyl-4*H*-thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6(5*H*)-dione and 1,1'-dibromo-5,5'-dioctyl-[3,3']bi[thieno[3,4-*c*]pyrrolyl]-4,6,4',6'-tetraone

This approach has resulted in an efficient method to obtain the key intermediate **4**, which can then lead to the desired TPD dimers with an Ullmann reaction. To understand the solid-state behavior of TPD dimers, we elucidated the X-ray crystallographic structure of compound **5**.

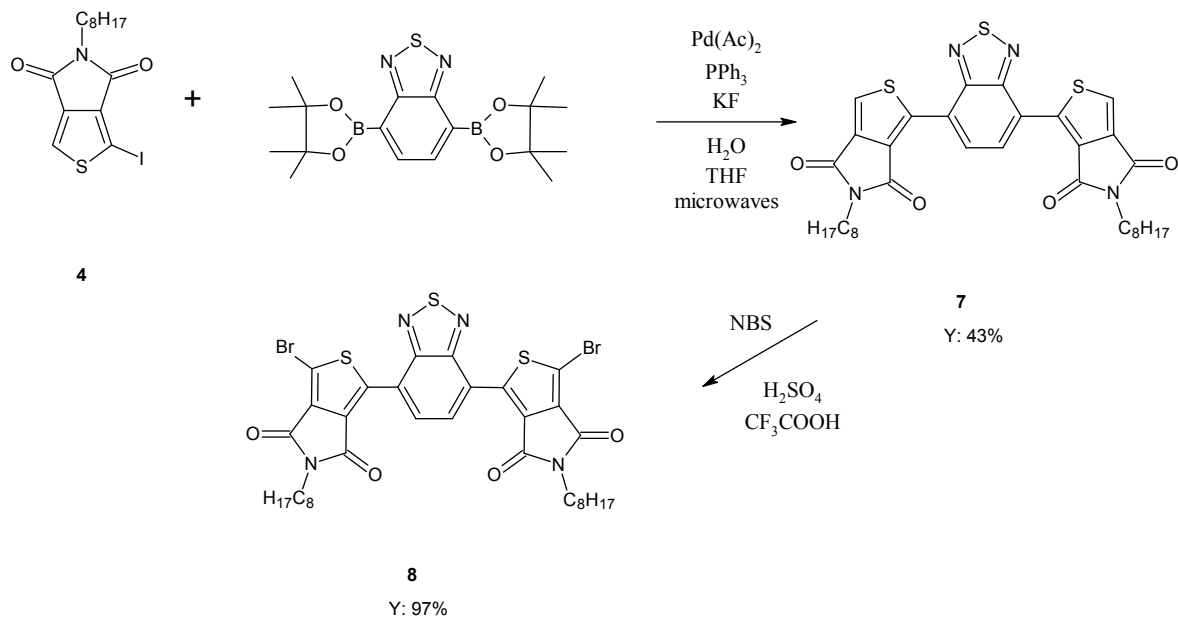




**Figure 4.2** X-ray structure of compound **5**.

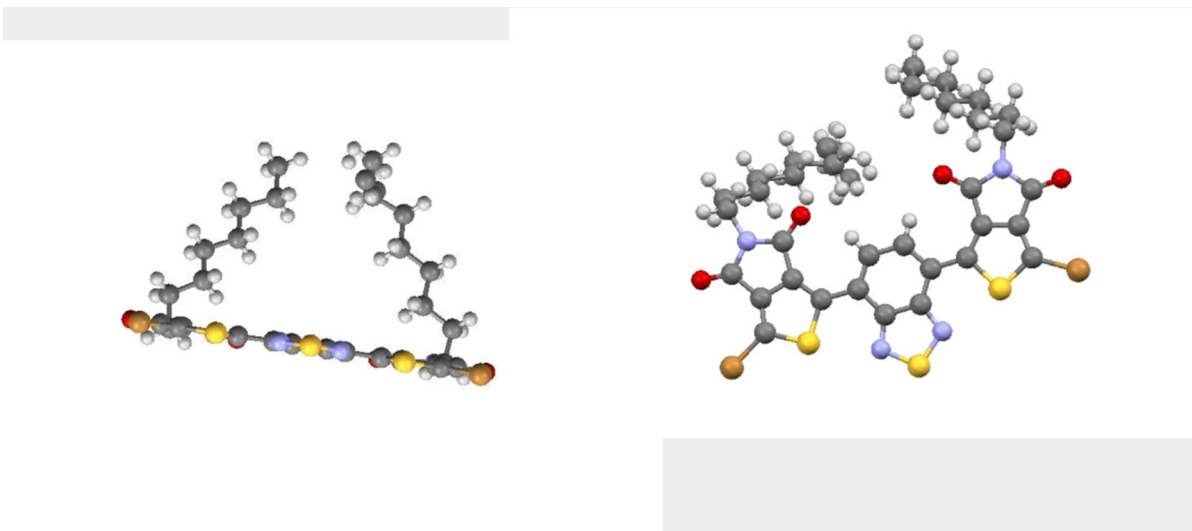
As seen in **Figure 4.2**, the dimer adopts an anti-coplanar conformation probably related to the formation of strong noncovalent interactions between the oxygen atoms and the sulfur atoms<sup>[12]</sup>. One can assume that such favorable interactions will exist into related polymeric structures, probably leading to better intermolecular interactions. Such electron-deficient units should also lead to lower LUMO energy levels and bandgaps together with a better processability due to the presence of solubilizing side chains.

We envisioned that compound **4** can also be used to elaborate a large number of new conjugated monomers. For instance, we synthesized 4,4-di(3,3-dibromo-5-octylthieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione)benzodiathiadiazole (compound **8**) by performing a Suzuki cross-coupling reaction under microwave conditions on compound **4** followed by a bromination reaction (**Figure 4.3**).

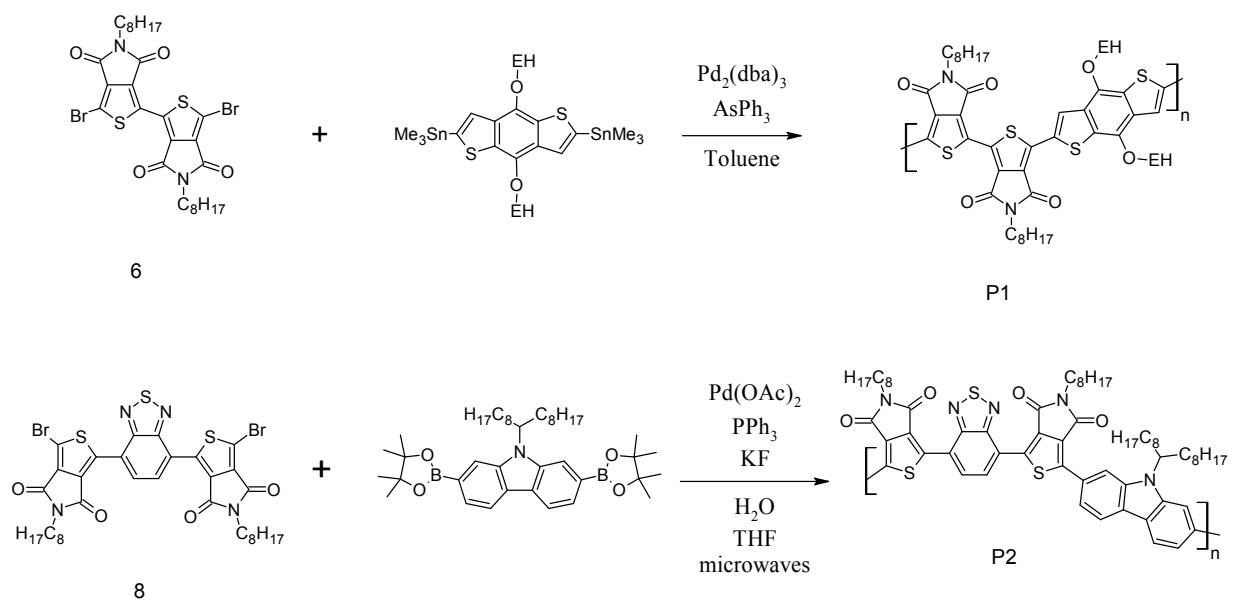


**Figure 4.3** Synthesis of 1,1'-(2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl)bis(3-bromo-5-octyl-4*H*-thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6(5*H*)-dione) **8**

To understand the solid-state behavior of compound **8**, we solved its X-ray crystallographic structure. As seen in **Figure 4.4**, **8** shows a coplanar conformation for the three conjugated moieties. It is highly possible that this conformation also would be present in a polymer material containing this unit. Both compounds **6** and **8** were then utilized to make two new low bandgap copolymers. We decided to prepare polymers **P1** and **P2** since their respective analogues, PBDTTPD<sup>[2-5]</sup> and PCDTBT<sup>[13, 14]</sup>, have shown remarkable properties when used in BHJ solar cells. As discussed above, it is assumed that new **P1** and **P2** should exhibit better stability (lower HOMO), lower LUMO energy levels, and bandgaps. These properties could lead to good polymeric donors as well as allowing the design of new polymeric acceptors. As shown in **Figure 4.5**, **P1** was synthesized by Stille coupling whereas **P2** was obtained through a Suzuki reaction.

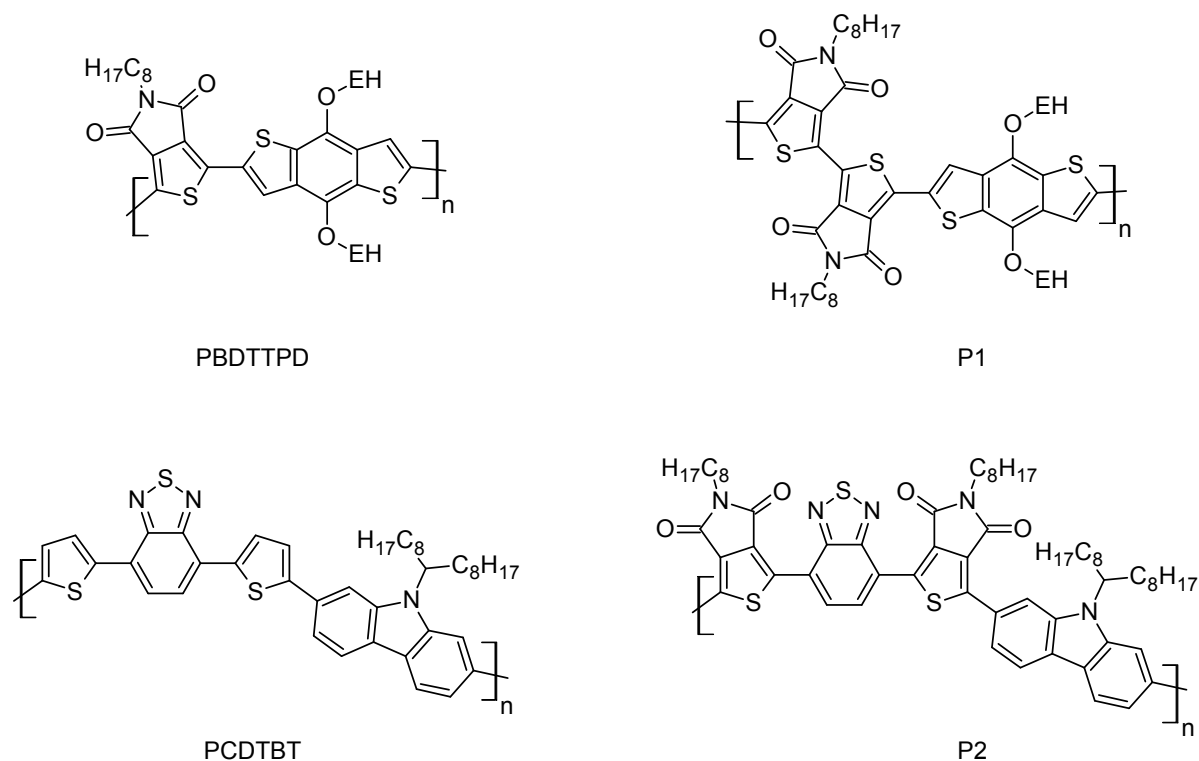


**Figure 4.4** X-ray structure of compound **8**.



**Figure 4.5** Synthesis of **P1** and **P2**

**P1** and **P2** were then characterized and their properties were compared with those previously reported for PBDTTPD and PCDTBT (**Figure 4.6**). **P1** and **P2** are thermally stable up to 456 and 330°C, respectively. We observed a glass transition at 178°C for **P1** and at 206°C for **P2**. No crystallization and melting peaks were observed for **P1** and **P2**.



**Figure 4.6** The New Conjugated Polymers **P1** and **P2** and Their Respective Analogues

We measured a  $M_n$  of 29 000 g/mol and  $M_w$  of 70 000 g/mol for **P1** and a  $M_n$  of 6 200 g/mol and  $M_w$  of 16 000 g/mol for **P2**. The optical and electrochemical properties of **P1** and **P2** (**Table 4.1**) were determined in parallel with their analogues. In the case of **P2**, we observed a lower bandgap than that reported for PCDTBT by about 0.1 eV. Adding the BTPD instead of the TPD in **P1** has a significant influence on the LUMO and a slight one on the HOMO energy level. Although **P2** and PCDTBT have comparable bandgaps, the HOMO and LUMO orbitals of the former are considerably lower (0.47 eV for the HOMO

and 0.54 eV for the LUMO). This kind of substitution can be really useful for a fine-tuning of the electronic properties of various conjugated polymers.

**Table 4.1** Electronic properties of **P1**, **P2**, and their analogues obtained by cyclic voltamperometry and UV–Vis (see **Figures 4.13- 4.18**, supporting information)

Polymers	HOMO	LUMO	$E_g^{el.}$	$E_g^{opt.}$
	eV	eV	eV	eV
<b>P1</b>	-5.57	-3.94	1.63	1.67
<b>PBDTTPD</b>	-5.64	-3.83	1.81	1.81
<b>P2</b>	-5.98	-4.13	1.85	1.85
<b>PCDTBT</b>	-5.51	-3.59	1.92	1.85

## 4.5 Conclusion

In conclusion, a new efficient synthetic route was elaborated for the preparation of the 1-iodo-5-octyl-4*H*-thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6(5*H*)-dione. From this building block, we were able to expand the TPD-based copolymer family. Two new polymers were compared to their analogues and show significant modulation of the energy levels. In our future work, we will test these materials in BHJ solar cells as donors and acceptors. We will also synthesize a full series of derivatives to continue to expand the TPD-based copolymer family.



## 4.6 Supporting information

### 4.6.1 General experimental notes

instrumentation:  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were recorded using a Varian AS400 in deuterated chloroform or acetone solution at 298K. Number average ( $M_n$ ) and weight average ( $M_w$ ) molecular weights were determined by size exclusion chromatography (SEC) using a Varian Instrument PL120 with Styrene-DVB gel columns in  $\text{CHCl}_3$  at 25°C. For the calibration curve, a series of monodisperse polystyrene standards (Shodex) was used. Thermogravimetric analysis (TGA) measurements were carried out using a Mettler Toledo TGA SDTA 851e apparatus (heating rate of 20°C/min under nitrogen flow) and the temperature of degradation ( $T_d$ ) corresponds to a 5% weight loss. Differential scanning calorimetry (DSC) analysis was performed on a Mettler Toledo DSC823e instrument, calibrated with ultrapure indium. Glass transition temperature ( $T_g$ ) was determined using a scanning rate of 20°C/min under a nitrogen flow. UV-vis-NIR absorption spectra were recorded using a Varian Cary 500. Spin-coated films on glass plates were used for solid-state UV-vis-NIR measurements. Optical bandgaps were determined from the onset of the absorption band. Cyclic voltammograms (CV) were recorded on a Solartron 1287 potentiostat using platinum wires as working electrode and counter-electrode at a scan rate of 50 mV/s. The reference electrode was  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  (0.1 M of  $\text{AgNO}_3$  in acetonitrile) and the electrolyte was a solution of 0.1 M of tetrabutylammonium tetrafluoroborate in dry acetonitrile. In these conditions, the oxidation potential of Ferrocene was 0.09 V versus  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ , whereas the oxidation potential of Ferrocene was 0.41 V versus SCE. The HOMO and LUMO energy levels were determined from the oxidation and reduction onsets (where the current differs from the baseline) assuming that SCE electrode is -4.7 eV from vacuum. Microwave reactions were conducted in sealed vessels using a Biotage Initiator 8. Chemicals: methyl 2-oxopropanoate, ethylcyanoacetate, 2,1,3-Benzothiadiazole-4,7-bis(boronic acid pinacol ester), and 4-(dimethylamino)pyridine (DMAP) were purchased from Aldrich and used without purification. 2,7-Bis(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)-*N*-9'-heptadecanylethylcarbazole and 2,6-Bis(trimethyltin)-4,8-di(2-

ethylhexyloxy)benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*]dithiophene were prepared according to procedure reported in literature. All the monomers were carefully purified prior to use in the polymerization reaction.

#### **4.6.2 Single-crystal X-Ray diffraction analysis**

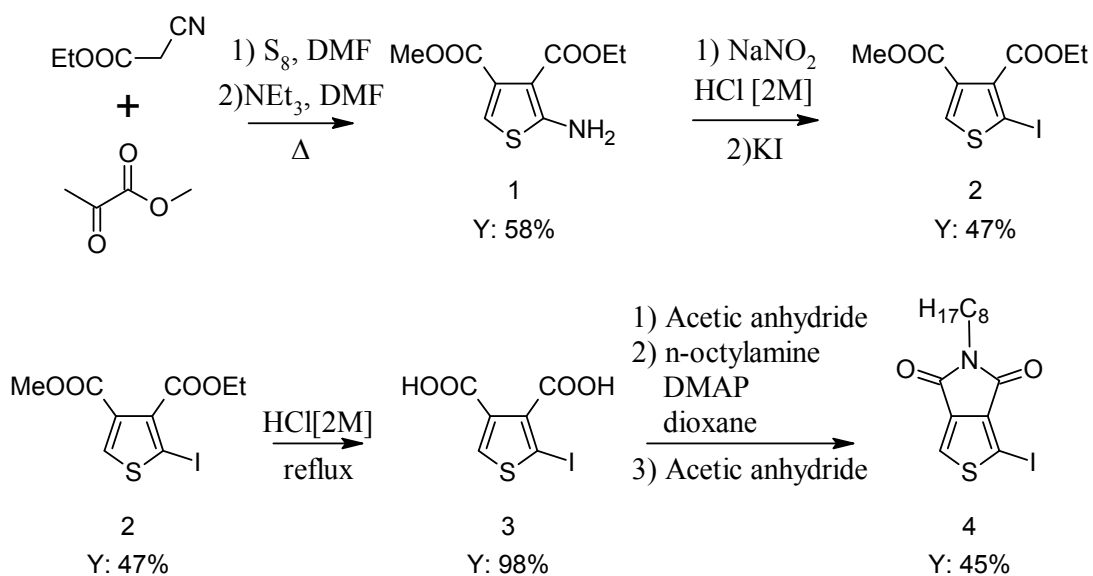
Data were collected using a BrukerMicrostardiffractometer with Cu K $\alpha$  radiation or a Bruker Smart Apex II CCD with Mo K $\alpha$  radiation. The structures were solved by direct methods using SHELXS-97 and the data were refined with SHELXL-97. Ordered non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atoms were placed in ideal positions and refined as riding atoms.



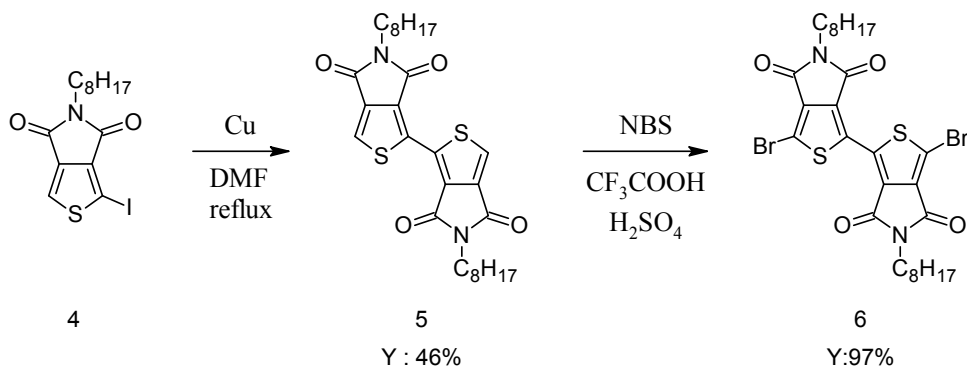
**Table 4.2** Crystallographic data for the structure of compounds **5** and **8**.

	<b>Compound 5</b>	<b>Compound 8</b>
Formula	C <sub>28</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>35</sub> H <sub>37</sub> Br <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>3</sub>
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	4.9317(1)	6.9848(8)
<i>b</i> (Å)	8.7095(2)	17.2250(19)
<i>c</i> (Å)	16.1625(4)	17.991(2)
$\alpha$ (°)	74.714(1)	71.9700(10)
$\beta$ (°)	85.557(1)	84.5120(10)
$\gamma$ (°)	77.087(1)	78.3040(10)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	652.60(3)	2014.3(4)
<i>Z</i>	1	2
$\rho_{\text{calcd}}$ (g cm <sup>-3</sup> )	1.345	1.550
<i>T</i> (K)	150	200
Radiation wavelength (Å)	1.54178	0.71073
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	2.152	2.409
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ) (%)	3.16	4.81
<i>R</i> <sub>1</sub> , all data (%)	3.19	7.71
$\omega R$ <sub>2</sub> , <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ) (%)	8.65	10.90
$\omega R$ <sub>2</sub> , all data (%)	8.68	11.90
measured reflections	13475	19711
independent reflections	2392	7088
observed reflections, <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	2349	5075

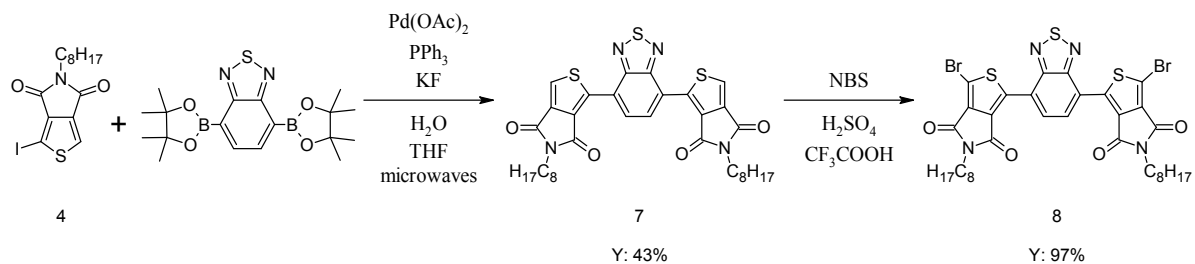
### 4.6.3 Synthesis of intermediates, monomers and polymers



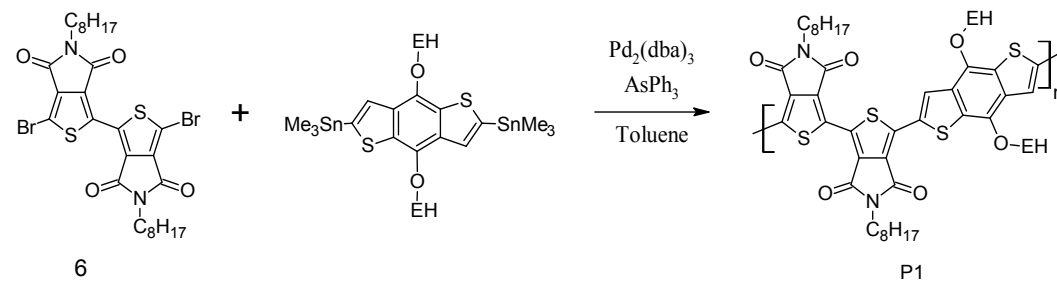
**Figure 4.7** Synthetic route of 1-iodo-5-octyl-4*H*-thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6(5*H*)-dione (**4**)



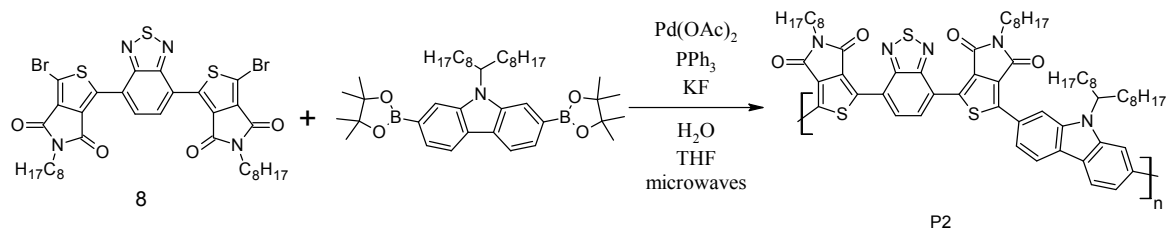
**Figure 4.8** Synthetic route of 1,1'-dibromo-5,5'-dioctyl-[3,3']bi[thieno[3,4-*c*]pyrrolyl]-4,6,4',6'-tetraone (**6**)



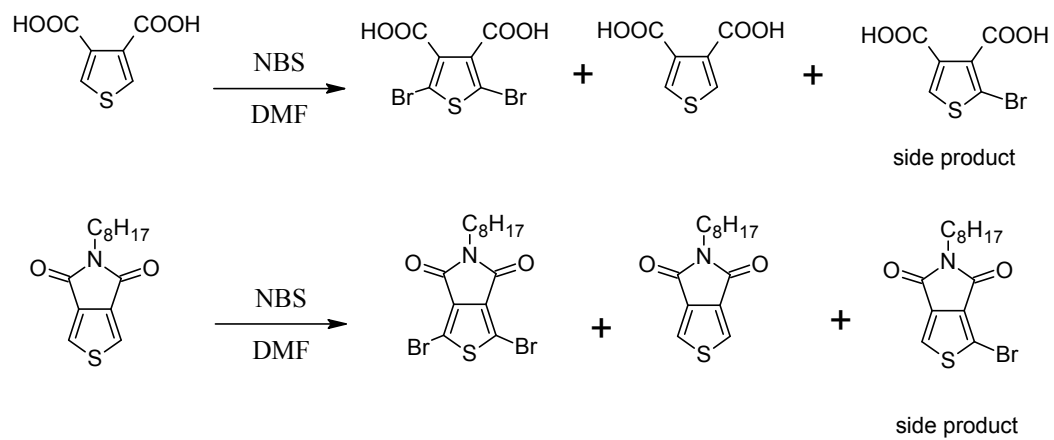
**Figure 4.9** Synthetic route of 4,4-di-(3,3-dibromo-5-octylthieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione)-benzodithiazole (**8**)



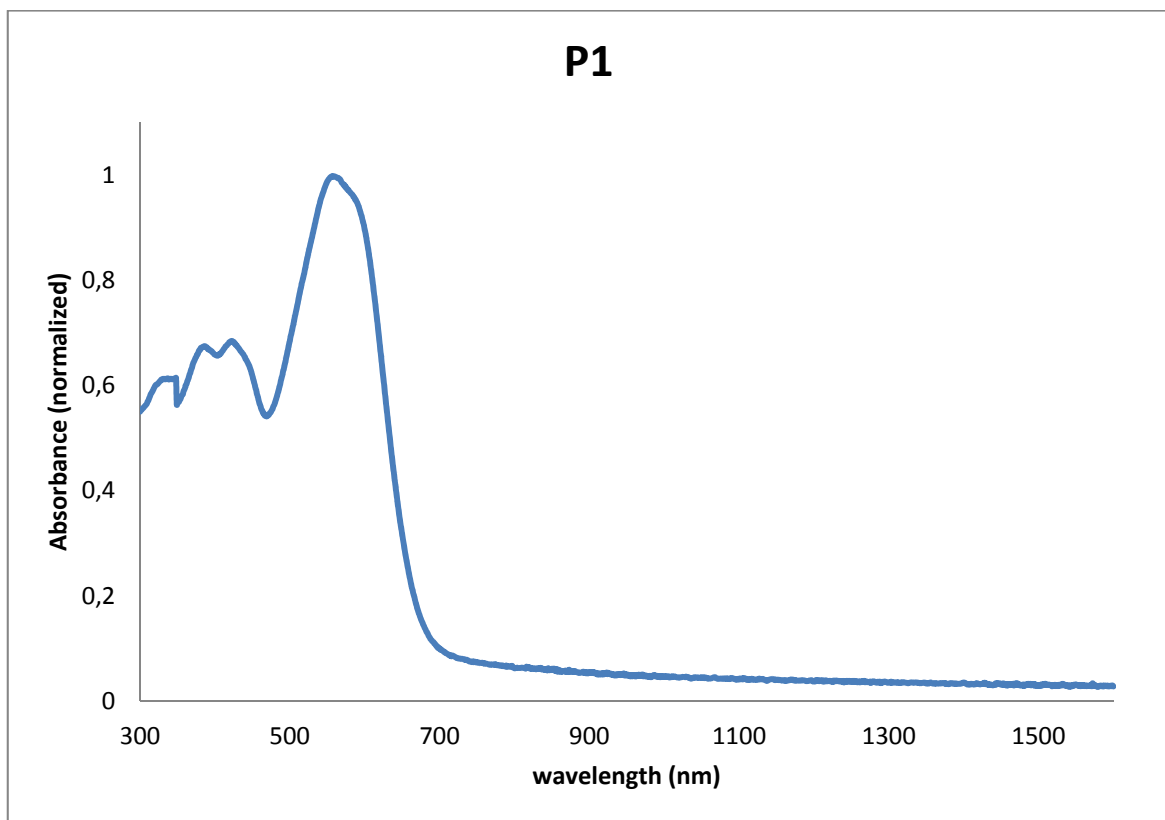
**Figure 4.10** Synthesis of **P1**



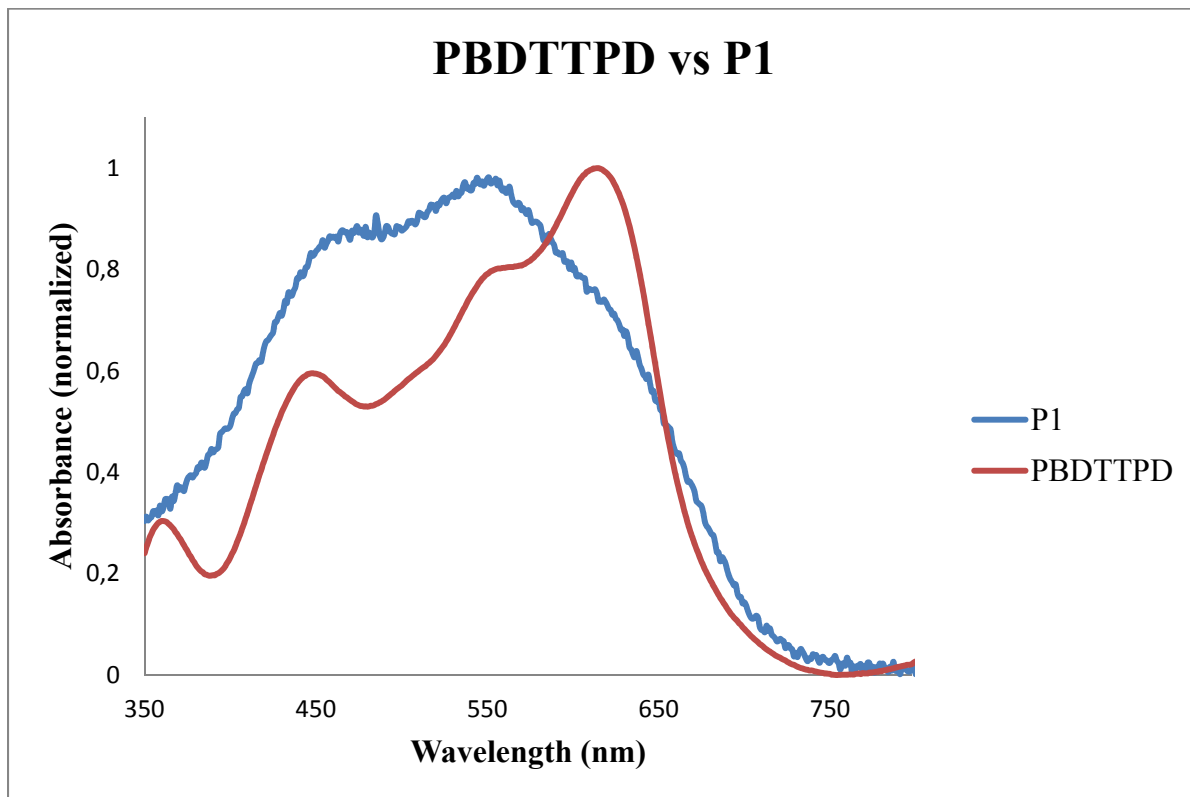
**Figure 4.11** Synthesis of **P2**



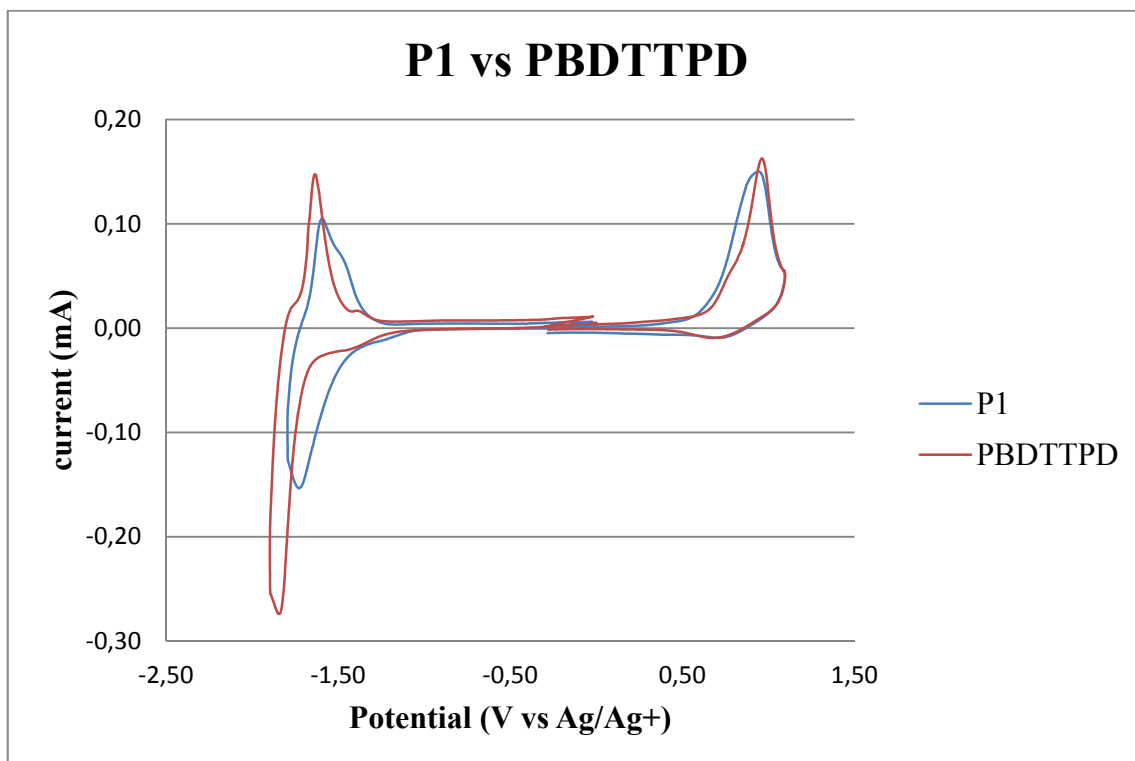
**Figure 4.12** Reaction of bromation with 1 eq. of NBS in DMF with 3,4-thiophene dicarboxylic acid and TPD



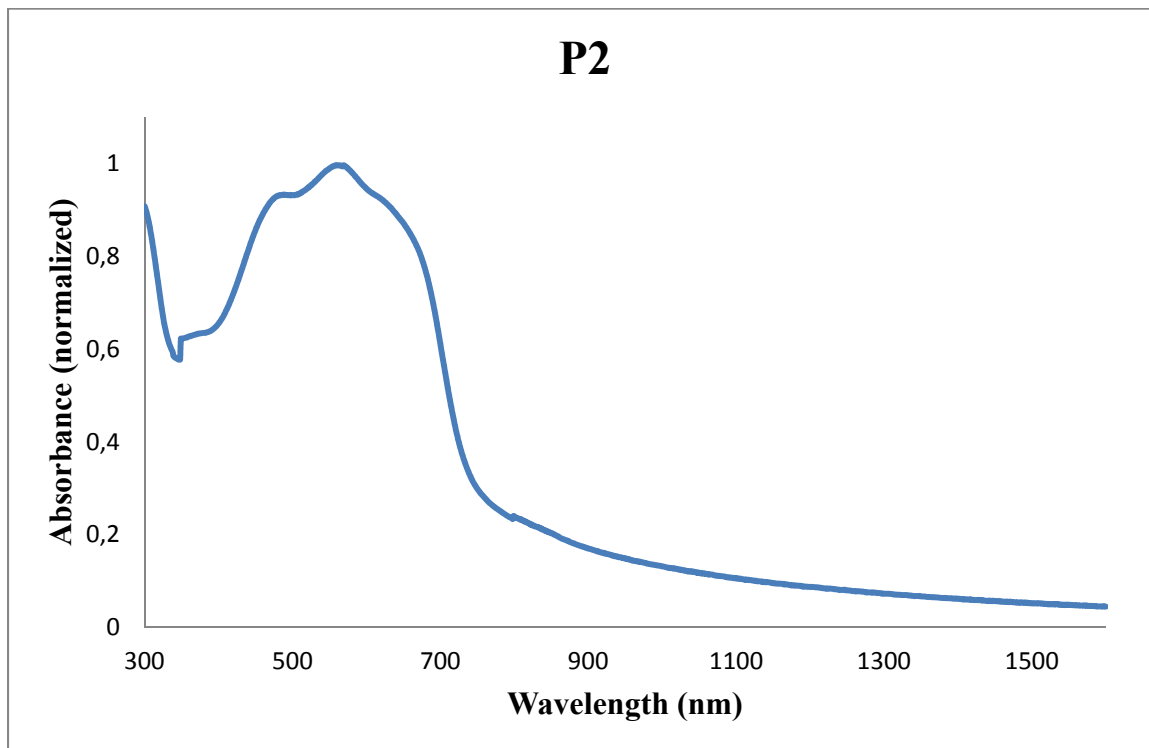
**Figure 4.13** UV-Vis spectrum of **P1** in thin film



**Figure 4.14** UV-Vis spectrum of **P1** and **PBDTTPD** in thin film



**Figure 4.15** Cyclic voltammograms of **P1** and **PBDTTPD**



**Figure 4.16** UV-Vis spectrum of **P2**



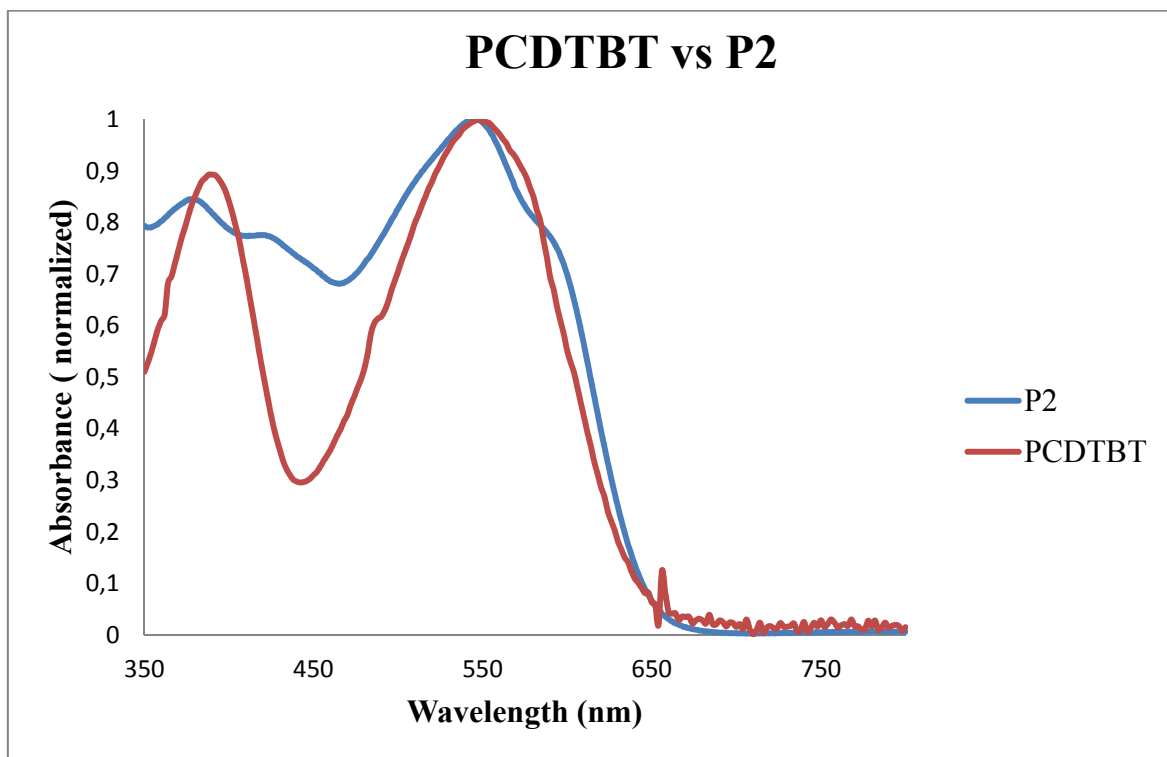
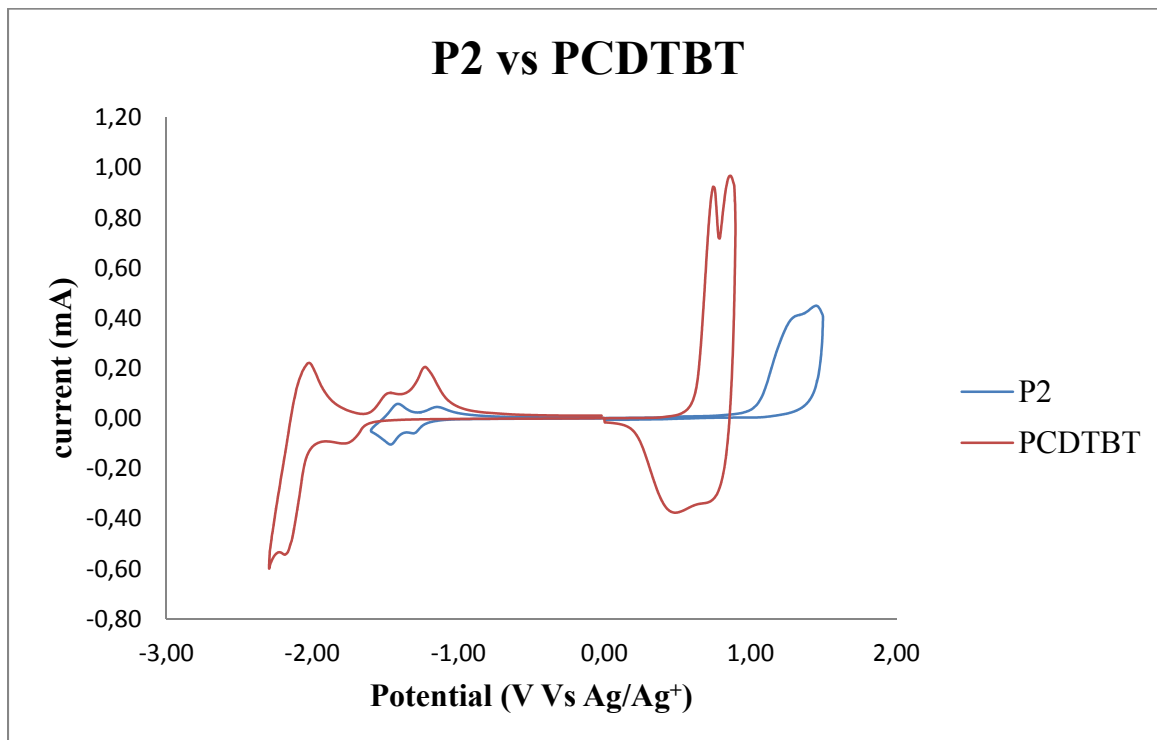


Figure 4.17 UV-Vis spectrums of **P2** and PCDTBT



**Figure 4.18** Cyclic voltammograms of **P2** and PCDTBT in thin film

Synthesis of 3-ethyl 4-methyl 2-aminothiophene-3,4-dicarboxylate (compound 1, Figure 4.7)

To a solution of methyl 2-oxopropanoate (32.50 g, 318.4 mmol), ethyl cyanoacetate (32.75 g, 289.5 mmol), sulphur (11.20 g, 43.7 mmol) and 150 mL of *N,N*-dimethylformamide in one-neck 1L-flask was added dropwise a solution of triethylamine (75 mL) and *N,N*-dimethylformamide (150 mL) during a period of two hours at room temperature. After the addition, temperature was raised to 50°C overnight. The solution was cooled at room temperature and 1L of water was added. The product crystallized after 48 hours into the mixture and was then filtered to obtain long white needles (41.0 g, 178.8 mmol, yield : 58%).

<sup>1</sup>H NMR(400 MHz, acetone *d*<sub>6</sub>, ppm) δ6.99 (broad peak), δ6.69 (s, 1H), 4.20 (q, 2H, *J* = 7.0 Hz), 3.76 (s, 3H), 1.28 (t, 3H, *J* = 7.3Hz).

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, acetone *d*<sub>6</sub>, ppm) δ165.9, 165.1, 164.7, 133.6, 111.4,104.3, 60.3, 52.1, 14.6. ppm.

HR MS (ESI): calcd for [C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>S](M\*+ H)<sup>+</sup>: Calc. m/z : 230.0482 found : 230.0484

mp: 105°C

Synthesis of 3-ethyl 4-methyl 2-iodothiophene-3,4-dicarboxylate (compound 2, Figure 4.7)

3-Ethyl 4-methyl 2-aminothiophene-3,4-dicarboxylate (**1**) (20.00 g, 87.2 mmol) in 2M HCl<sub>aq</sub> (600 mL) was stirred at room temperature for 20 minutes. The solution was cooled to 0 °C and NaNO<sub>2</sub> (9.03 g, 130.9 mmol) was added to the solution. The mixture was allowed to react for 30 minutes. Then KI (36.16 g, 217.8 mmol) was added in small portions. The solution was allowed to react for 45 minutes, then the mixture was extracted with diethyl ether (10 x 75 mL), washed with sodium bisulfite (5 x 100 mL of saturated solution) and

water (3 x 100 mL). The combined organic layer was dried with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and evaporated to dryness. The crude product was chromatographed over silica gel using methylene chloride as eluent to give an orange oil (13.95g, 41.01mmol, yield: 47%).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ8.09 (s, 1H), 4.42 (q, 2H, *J* = 7.1 Hz), δ3.85(s, 3H), 1.40(t, 3H, *J* = 7.1 Hz).

<sup>13</sup>C NMR (100MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ164.5, 161.0, 140.6, 138.3, 133.9, 77.2, 62.1, 52.4, 14.2.

HRMS (ESI) :calcd for [C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>IO<sub>4</sub>S](M\*+ H)<sup>+</sup>: Calc. m/z : 340.9342 found : 340.9339

*Synthesis of 3-ethyl 4-methyl 2-iodothiophene-3,4-dicarboxylate (compound 3, Figure 4.7)*

To a solution of 3-ethyl 4-methyl 2-iodothiophene-3,4-dicarboxylate (**2**) (10.00 g, 29.4 mmol) in 500mL of HCl [2M], was stirred at reflux in a one-neck flask for 24 hours. The solution was extracted with diethyl ether (10 x 150 mL).The combined organic layers was dried with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and evaporated to dryness to obtain a white solid (8.67 g, 29.1 mmol, yield: 98%)

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, acetone *d*<sub>6</sub>, ppm) δ9.69 (broad peak), 8.42 (s, 1H).

<sup>13</sup>C NMR (100MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ165.5, 162.0, 142.1, 140.3, 134.0, 79.0.

HRMS (ESI): calcd for [C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>INaO<sub>4</sub>S](M\*+ Na)<sup>+</sup>: Calc. m/z : 320.8689 found : 320.8695

mp: 174°C.

Synthesis of 5,5'-dioctyl-4*H*,4'*H*-1,1'-bithieno[3,4-*c*]pyrrole-4,4',6,6'(5*H*,5'*H*)-tetrone (compound 5, Figure 4.8)

To a solution of 1-iodo-5-octyl-4*H*-thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6(5*H*)-dione (**4**) (1.00 g, 2.6 mmol) in dry *N,N*-dimethylformamide (25 mL) was added copper(0) powder (0.64g , 10.2 mmol). The solution was heated at 140°C for 24 hours. The reaction mixture was cooled down and filtered on cellite. The solvent was removed under reduced pressure to give a yellow powder. The crude product was purified by column chromatography using dichloromethane/hexanes (1:1) as eluent to afford the title product as a pale yellow solid (0.31 g, 0.6 mmol, yield: 46%).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ7.89 (s, 2H), 3.64 (t, 4H, *J* = 7.3 Hz), 1.66 (t, 4H, *J* = 6.5 Hz); 1.31-1.26 (m, 20H); 0.87 (t, 6H, *J* = 7.1 Hz).

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ162.6, 162.1, 137.0, 133.7, 132.7, 126.6, 38.9, 31.9, 29.3 (two peaks overlap), 28.6, 27.0, 22.8, 14.2.

HRMS (ESI): calcd for [C<sub>28</sub>H<sub>37</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>](M\*+ H)<sup>+</sup>: Calc. m/z : 529.2198 found : 529.2189

mp: 159°C

Synthesis of 3,3'-dibromo-5,5'-dioctyl 1-4*H*,4'*H*-1,1'-bithieno[3,4-*c*]pyrrole-4,4',6,6'(5*H*,5'*H*)-tetrone (compound 6, Figure 4.8)

To a solution of 5,5'-dioctyl 1-4*H*,4'*H*-1,1'-bithieno[3,4-*c*]pyrrole-4,4',6,6'(5*H*,5'*H*)-tetrone (**5**) (0.75 g, 1.4 mmol) in a mixture of trifluoroacetic acid (8 mL) and sulfuric acid (2 mL) was added *n*-bromosuccinimide (1.01 g, 5.7 mmol). The solution was stirred 1 hour in the dark at room temperature. Then the solution was poured into 20 mL of cold water. The precipitate was filtered and washed with water, acetone and methanol. The solid obtained

was filtered on silica pad with chloroform as eluent to give the pure product as a yellow solid (0.95 g, 1.4 mmol, yield: 97%).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$  3.63 (t, 4H,  $J = 7.2$  Hz), 1.65 (t, 4H,  $J = 6.7$  Hz) 1.31-1.26 (m, 20H), 0.87 (t, 6H,  $J = 6.7$  Hz).

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$  161.6, 161.0, 134.4, 133.8, 132.7, 116.1, 39.1, 31.9, 29.3 (two peaks overlap), 28.5, 27.0, 22.8, 14.2

HRMS (ESI):calcd for  $[\text{C}_{28}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2](\text{M}^* + \text{H})^+$ : Calc.  $m/z$  : 687.0380 found : 687.0393

mp: degradation at 197°C

*Synthesis of 1,1'-(2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl)bis(5-octyl-4H-thieno[3,4-c]pyrrole-4,6(5H)-dione) (compound 7, Figure 4.9)*

1-iodo-5-octyl-4H-thieno[3,4-c]pyrrole-4,6(5H)-dione (**4**) (1.00 g, 0.27 mmol), 2,1,3-benzothiadiazole-4,7-bis(boronic acid pinacol ester) (0.50 g, 0.13 mmol), potassium fluoride (0.02 g, 0.36 mmol),  $\text{PPh}_3$  (10% mol),  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (5% mol) were put in a microwave vial. The system was then purged three times by vacuum/argon cycling. The solids were dissolved in 2 mL of degassed THF and 0.1 mL of degassed  $\text{H}_2\text{O}$ . The mixture was heated by microwaves at 110°C for 1 hour. The crude product purified by column chromatography using dichloromethane/hexanes (2:1) as eluent to afford the title product as orange solid (0.17 g, 0.27 mmol, yield: 43%).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$  9.42 (s, 2H), 7.99 (s, 2H), 3.70 (t, 4H,  $J = 7.3$  Hz), 1.70 (t, 4H,  $J = 6.9$  Hz), 1.35 (m, 20H), 0.89 (t, 6H,  $J = 6.8$  Hz).

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$  163.4, 162.7, 151.9, 141.4, 137.3, 132.2, 127.00, 126.95, 124.8, 38.8, 31.9, 29.33, 29.31, 28.6, 27.1, 22.8, 14.2.

HRMS (ESI): [C<sub>28</sub>H<sub>37</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>](M<sup>\*+</sup> + H)<sup>+</sup>: Calc. m/z : 663.2128 found : 663.2148

mp: 201°C

Synthesis of 1,1'-(2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl)bis(3-bromo-5-octyl-4H-thieno[3,4-c]pyrrole-4,6(5H)-dione) (compound 8, Figure 4.9)

To a solution of 1,1'-(2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl)bis(5-octyl-4H-thieno[3,4-c]pyrrole-4,6(5H)-dione) (**7**) (100.0 mg , 0.15 mmol) in a mixture of trifluoroacetic acid (2 mL) and sulfuric acid (0,5 mL) was added N-bromosuccinimide (0.05 g, 0.30 mmol). The solution was stirred overnight in the dark at room temperature. Then the solution was poured into 20 mL of cold water. The precipitate was filtered and washed with water, cold acetone and the crude product was purified by column chromatography using dichloromethane/hexanes (1:1) as eluent to afford the title product as orange red solid.(0.11 g, 0.15 mmol, 97% yield).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ 9.48 (s, 2H), 3.70 (t, 4H, *J* = 7.2Hz), 1.70 (t, 4H, *J* = 6.9 Hz), 1.28-1.25 (m, 20H), 0.88 (t, 6H, *J* = 4.6Hz).

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ 162.2, 161.8, 151.6, 142.3, 134.8, 132.4, 130.9, 124.5, 116.2, 39.2, 32.0, 29.43, 29.41, 28.7, 27.2, 22.9, 14.3.

HRMS (ESI): calcd for [C<sub>28</sub>H<sub>37</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>](M<sup>\*+</sup> + H)<sup>+</sup>: Calc. m/z : 821.032 found : 821.0331

mp: 256°C

Synthesis of **PI**

2,6-Bis(trimethyltin)-4,8-di(2-ethylhexyloxy)benzo[1,2-b:3,4-b]dithiophene (0.18 g, 0.23mmol), 3,3'-dibromo-5,5'-dioctyl 1-4H,4'H-1,1'-bithieno[3,4-c]pyrrole-

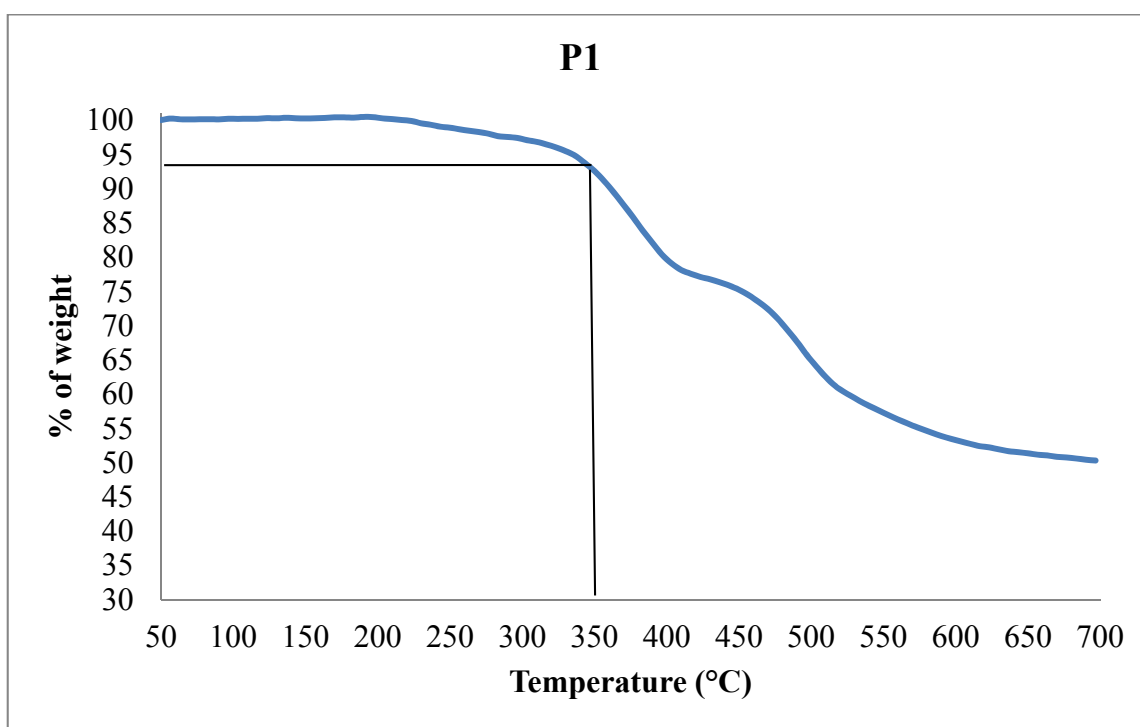
4,4',6,6'(5*H*,5'*H*)-tetrone (**6**) (0.16 g, 0.23mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (2% mol.) and AsPh<sub>3</sub> (8 mol %) were put in a 25 mL dry round bottom flask. The system was then purged three times by vacuum/argon cycling. The solids were dissolved in 8 mL of anhydrous and degassed toluene. The temperature was carefully increased from room temperature to 110°C using an oil bath equipped with a temperature controller. After 1 hour 15 minutes of polymerization, bromobenzene (0.01 mL, 0.10 mmol) was added to the viscous reaction mixture as end-capping agent. After an additional hour of reaction, Trimethyl(phenyl)stannane (0.05 mL, 0.28 mmol) was added to complete the end capping procedure. After an additional hour, the whole mixture was cooled to room temperature and poured in 500 mL of cold methanol with 50 mL of H<sub>2</sub>O. The precipitate was filtered through 0.45 μm nylon membrane. Soxhlet extraction for 5 hours with acetone then 5 hours with hexanes removed the catalyst residues and low molecular weight material. The polymer was then extracted with chloroform. The solvent was reduced to about 30 mL and the mixture was poured into cold methanol. The polymer was collected by filtration. The polymer was further purified to remove metal traces. 72 mg of **P1** was obtained (Y: 42%). T<sub>d</sub> = 330°C T<sub>g</sub> = 178°C

### Synthesis of P2

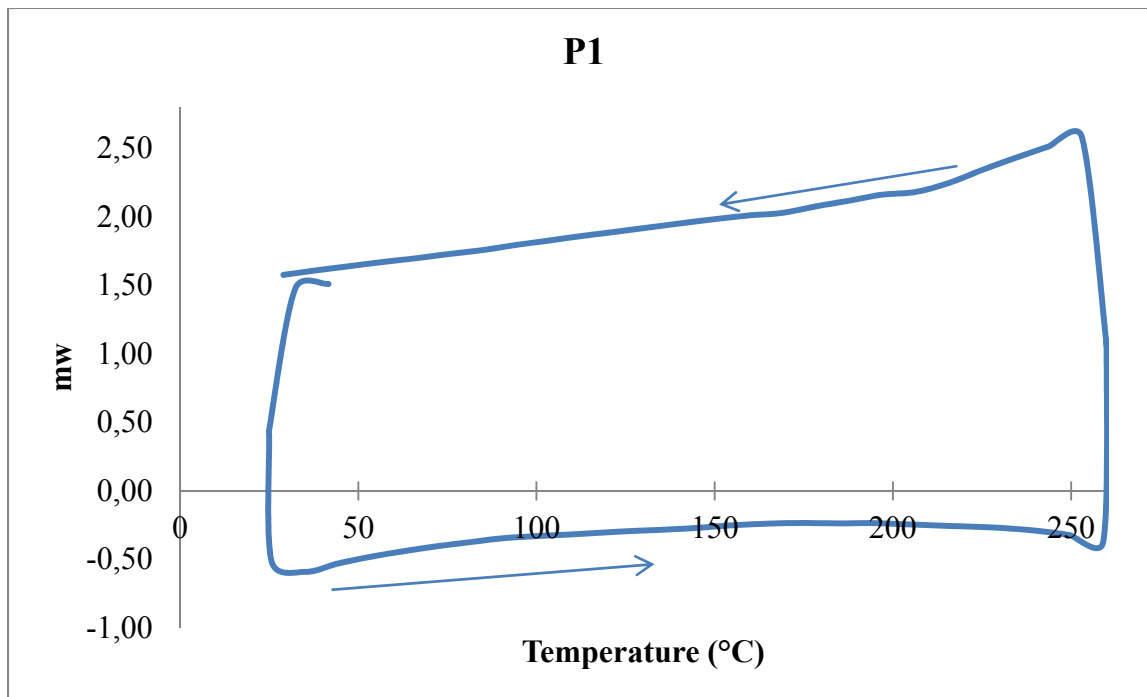
1,1'-(2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl)bis(3-bromo-5-octyl-4*H*-thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6(5*H*)-dione) (**8**) (51.9 mg, 0.063 mmol), 2,7-Bis(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)-N-9'-heptadecanylcarbazole (41.4 mg, 0,063 mmol), potassium fluoride(1.0 mg, 0,017 mmol), PPh<sub>3</sub> (40% mol), Pd(OAc)<sub>2</sub> (20% mol) were put in a dry microwave vial. The system was then purged three times by vacuum/argon cycling. The solids were dissolved in 1.6 mL of degassed THF and 0.4 mL of degassed H<sub>2</sub>O. The mixture was heated by microwaves at 140°C for 3 hours. Bromobenzene (100 μL, 0.01 mmol) was then added to the viscous reaction mixture as end-capping agent. After an additional hour of reaction, 4,4,5,5-Tetramethyl-2-phenyl-[1,3,2]dioxaborolane (6.0 mg, 0.05 mmol) was added to complete the end capping procedure. After an additional hour, the whole mixture was cooled to room temperature and poured in 50 mL of cold methanol with



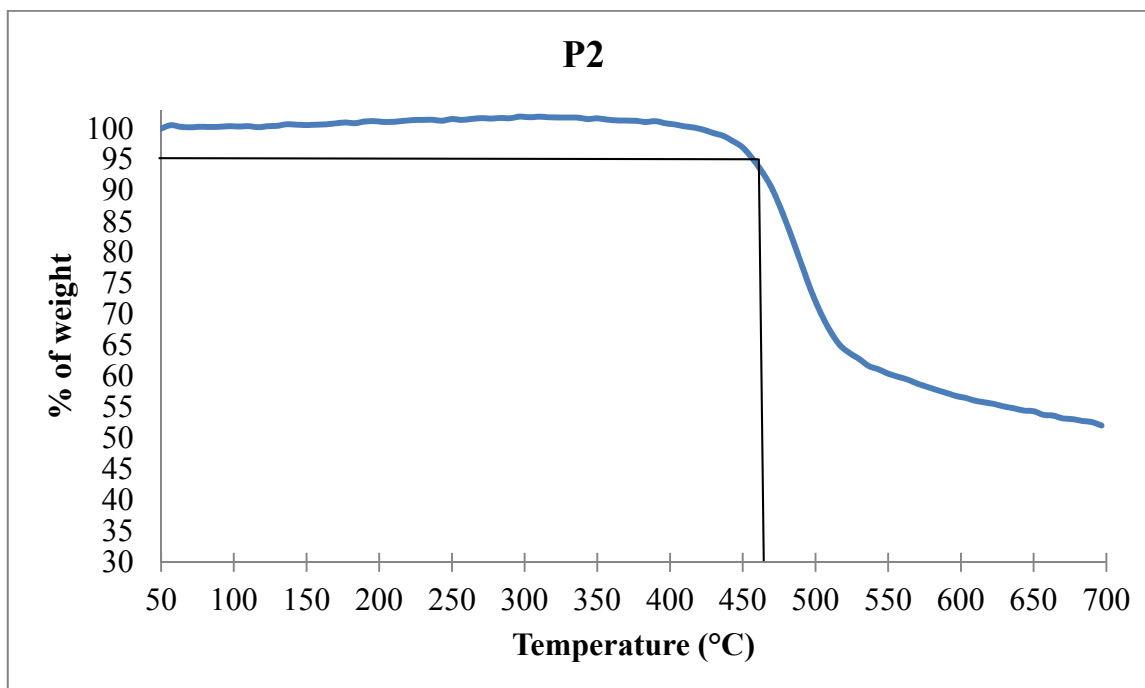
10 mL of H<sub>2</sub>O. The precipitate was filtered through 0.45 μm nylon membrane. Soxhlet extraction for 5 hours with acetone then 5 hours with hexanes removed the catalyst residues and low molecular weight material. The polymer was then extracted with 1,2-dichlorobenzene. The solvent was reduced to about 10 mL and the mixture was poured into cold methanol. The polymer was recovered by filtration. The polymer was further purified to remove metal traces. 28 mg of **P2** was obtained (Y: 62%). T<sub>d</sub> = 456 °C T<sub>g</sub> = 206°C



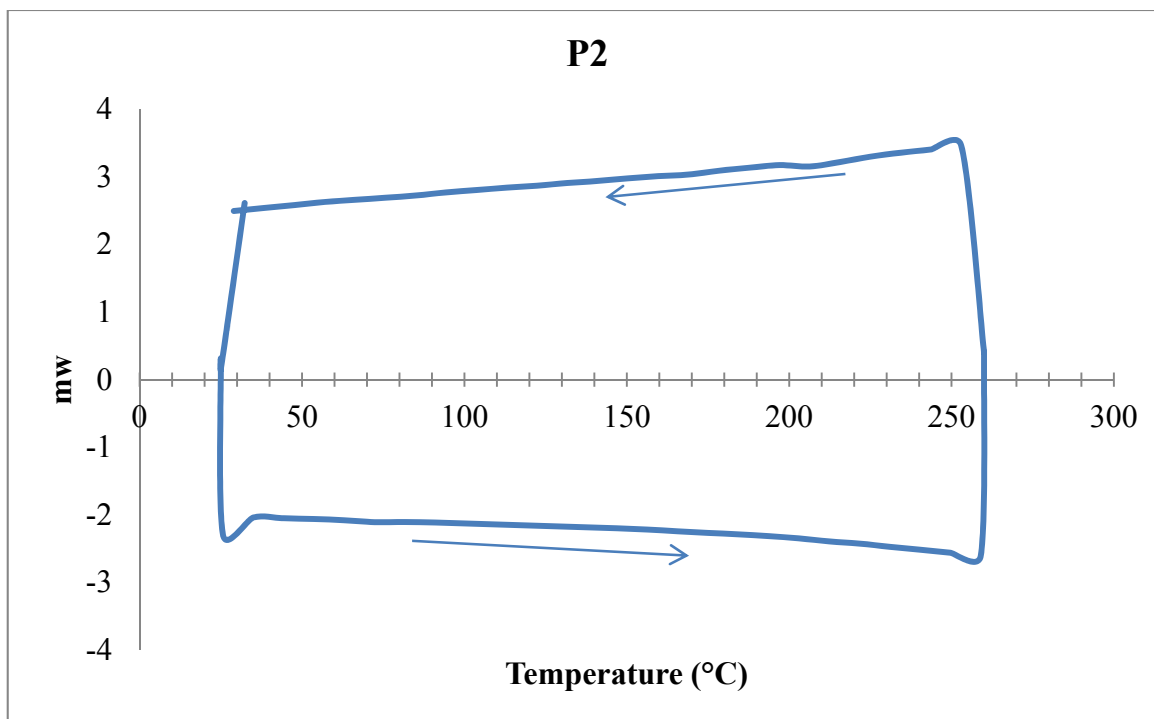
**Figure 4.19** TGA analysis of **P1**



**Figure 4.20** DSC analysis of P1



**Figure 4.21** TGA analysis of P2



**Figure 4.22** DSC analysis of **P2**

## 4.7 Acknowledgment

This work was supported by grants from NSERC and a research contract from the Sustainable Development Technology Canada (SDTC) Program. The authors thank Thierry Maris of Université de Montréal for the crystallographic data of compound 5, Professor Frédéric Georges Fontaine and Christian Garon of Université Laval for the crystallographic data of compound 8, and David Gendron, Pierre-Luc Boudreault, Ahmed Najari, and Yingping Zou of our research group for their assistance.



## 4.8 Références

- [1] M. Leclerc, J.F. Morin, *Design and Synthesis of Conjugated Polymers*; Wiley-VCH Verlag: Weinheim, Germany, **2010**.
- [2] Y. Zou, A. Najari, P. Berrouard, S. Beaupré, B. R. Aïch, Y. Tao, M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 5330.
- [3] Y. Zhang, S. K. Hau, H.-L. Yip, Y. Sun, O. Acton, A. K.-Y. Jen, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 2696.
- [4] G. Zhang, Y. Fu, Q. Zhang, Z. Xie, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 4997.
- [5] C. Piliago, T. W. Holcombe, J. D. Douglas, C. H. Woo, P. M. Beaujuge, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 7595.
- [6] M.-C. Yuan, M.-Y. Chiu, S.-P. Liu, C.-M. Chen, K.-H. Wei, *Macromolecules* **2010**, 43, 6936.
- [7] Q. T. Zhang, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5065.
- [8] M. Pomerantz, A. S. Amarasekara, *Synth. Met.* **2003**, 257, 135.
- [9] B. T. Mayers, A. Fry, *J. Org. Lett.* **2006**, 8, 411.
- [10] R. W. Sabnis, D. W. Rangnekar, N. D. Sonawane, *J. Heterocycl. Chem.* **1999**, 36, 333.
- [11] D. Cornelis, H. Peeters, S. Zrig, B. Andrioletti, E. Rose, T. Verbiest, G. Koeckelberghs, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 2133.
- [12] M. Pomerantz, *Tetrahedron. Lett.* **2003**, 44, 1563.
- [13] N. Blouin, A. Michaud, M. Leclerc, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 2295.
- [14] N. Blouin, A. Michaud, D. Gendron, S. Wakim, E. Blair, R. N. Plesu, M. Belletête, G. Durocher, Y. Tao, M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 732.



# Chapitre 5 - Low-Cost Synthesis and Physical Characterization of Thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione-Based Polymers

## 5.1 Résumé

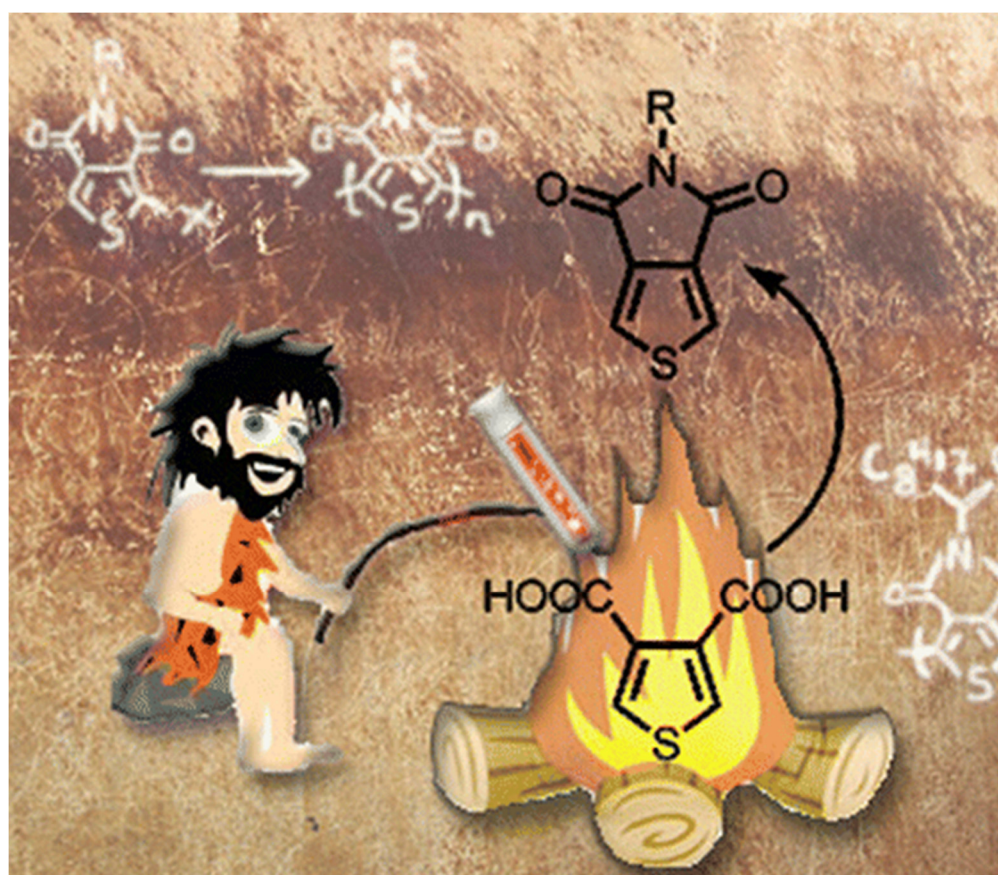
Ce chapitre unifie nos travaux sur l'arylation directe et la synthèse de nouveaux monomères de thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (TPD). En s'inspirant des procédures précédemment développées, nous sommes parvenus à diminuer de façon significative le nombre d'étapes synthétiques pour la production d'homopolymères et de pseudohomopolymères de TPD. Nous avons par le fait même, diminué les coûts de synthèse des monomères. Par la suite, nous avons synthétisé et caractérisé une série de nouveaux polymères de TPD par hétéroarylation directe (DHAP). Sans recourir à la DHAP, certains de ces polymères auraient été très complexes à synthétiser. Cette méthode de polymérisation s'est avéré un outil puissant qui permet l'émergence de nouvelles structures polymériques. Finalement, nous avons caractérisé ces matériaux afin d'établir des corrélations entre les structures et leurs propriétés optoélectroniques.





## 5.2 Abstract

The improved synthesis of thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (TPD) monomers, including Gewald thiophene ring formation, a Sandmeyer-type reaction, and neat condensation with an amine, is presented. This protocol enables faster, cheaper, and more efficient preparation of TPD units in comparison to traditional methods. Furthermore, a series of TPD homo- and pseudohomopolymers bearing various alkyl chains was synthesized via a direct heteroarylation polymerization (DHAP) procedure. UV-visible absorption and powder X-ray diffraction measurements revealed the relationship between the ratio of branched to linear alkyl chains and the optoelectronic properties of the polymers as well as their packing in the solid state.





## 5.3 Introduction

Polymer-based organic photovoltaics (OPV) have received enormous attention over the past decade as an alternative source of energy<sup>[1-6]</sup>. In particular, thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (TPD) emerged as a very promising unit<sup>[7-10]</sup>. This building block combines rigidity and good solubility as well as a favorable 3D arrangement in the solid state. TPD-based materials have a relatively low energy band gap which is caused by the stabilization energy via formation of a quinoidal thiophene-maleimide structure in their excited state<sup>[11]</sup>.

Up to now, most of the research on TPD-based materials have concentrated on push-pull type copolymers<sup>[12-15]</sup>. Indeed, TPD homopolymers are very rare in the literature<sup>[16-19]</sup>. The first example was reported by Pomerantz et al.<sup>[17]</sup> in 2003. Another example of a TPD homopolymer with a molecular weight of 2–3 kDa prepared by Ullmann coupling was reported by Bjørnholm et al.<sup>[18]</sup>. Recently, Facchetti et al.<sup>[16]</sup> synthesized a homopolymer with an *n*-dodecyl alkyl chain by Yamamoto polymerization. Although this approach is known to result in higher molecular weight polymers in comparison to Ullmann coupling, a  $M_n$  value of only 4.7 kDa was reported, which is in good agreement with values reported by Bjørnholm. One can notice that all of the previously synthesized TPD homopolymers contained linear alkyl chains (*n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, *n*-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, *n*-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>), which most likely limit the solubility of the materials in comparison to branched chains.

Recently, we prepared a TPD homopolymer bearing 2-octyldodecyl and 2-hexyldecyl side chains by the direct heteroarylation polymerization (DHAP) method<sup>[19]</sup>. These large and branched alkyl chains allowed a better solubility of the material during polymerization reactions. As a result, higher  $M_n$  values were achieved (23 kDa) in comparison to previous data. Additionally, we noticed a great difference in the optical properties as well as solid-state packing between homopolymers bearing straight and branched alkyl substituents.

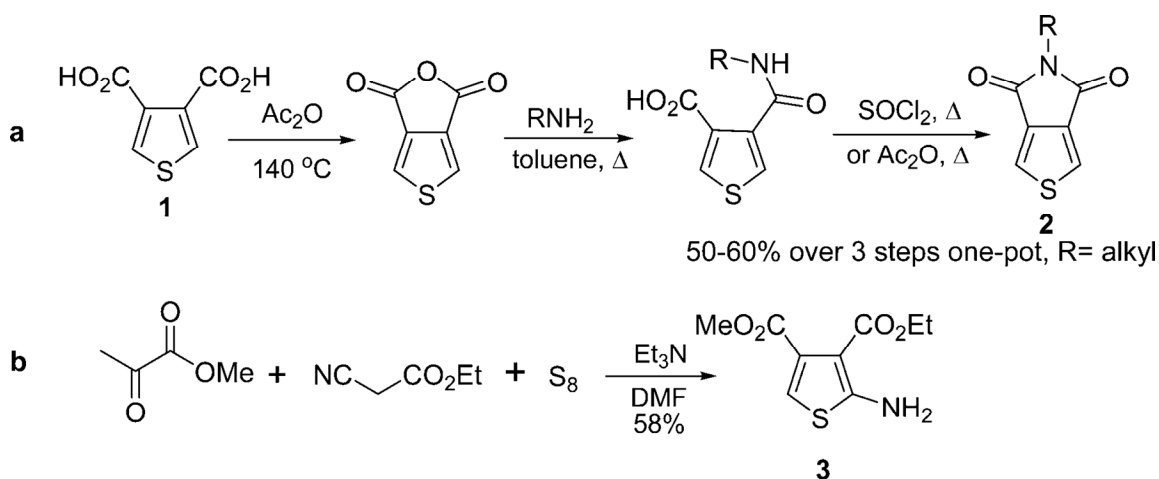
In order to shed more light on the optical and electrochemical properties of TPD polymers, we synthesized a series of homopolymers and pseudohomopolymers using the DHAP

approach. This method proved to be very effective for the synthesis of TPD-based conjugated polymers<sup>[20, 21]</sup>. It allowed the preparation of pseudohomopolymers consisting of a TPD backbone, with alternating linear and branched alkyl chains, which would be extremely difficult to synthesize using conventional synthetic methods. Furthermore, the synthesis of TPD monomers was redesigned to yield these units in a cheaper and more efficient way. It is important to remember here that, in principle, one of the major advantages of semiconductor plastic materials over standard inorganic materials is their potentially lower production cost. From this perspective, it is important to prepare low-cost monomers and polymers.

## 5.4 Results and Discussion

### 5.4.1 Monomer Synthesis

The most common pathway toward TPD units, shown in **Figure 5.1a**, involves formation of thiophene anhydride from the corresponding 3,4-thiophenedicarboxylic acid <sup>[1]</sup> followed by a condensation with an amine<sup>[22]</sup>. This methodology possesses two drawbacks: (i) although 3,4-thiophenedicarboxylic acid is commercially available, it is a relatively expensive starting material<sup>[23]</sup> and (ii) the condensation reaction proceeds with moderate yield. The lower than expected yield can be attributed to the harsh conditions required (SOCl<sub>2</sub> and/or high temperature)<sup>[24]</sup>, which cause decomposition of the product during the reaction. To overcome these problems, our research focused on developing a new synthetic pathway for TPD monomers, which would enable us to prepare the desired compounds in a simpler, less expensive, and more efficient way.



**Figure 5.1** (a) Published procedure for TPD and (b) Example of Gewald reaction

In this regard, the Gewald reaction (**Figure 5.1b**) has recently gained a great deal of attention as a cheap and efficient method for the preparation of the functionalized aminothiophenes **3**<sup>[25-27]</sup>. In our previous studies, we showed that it is possible to convert aminothiophene into the iodothiophene derivative via a standard Sandmeyer reaction<sup>[28]</sup>. As shown in **Figure 5.2**, by modifying the Sandmeyer protocol, we were able to achieve monoiodo (**4**), monobromo (**6**), and unsubstituted (**1**) thiophene-3,4-dicarboxylic acids/esters in moderate to good yields. It is worth mentioning that deamination of **3** required the utilization of *t*-BuONO in refluxing THF to achieve, after hydrolysis, **1** in 66% yield<sup>[29, 30]</sup>. All attempts to carry out this transformation in aqueous media failed. Additionally, we discovered that neat condensation between alkylamine and thiophenedicarboxylic acids/esters (**4**, **6**, **1**) at temperatures above 200°C results in the formation of TPD derivatives **2** and **7** as major products. Only 1 equiv. of alkylamine was necessary to perform this reaction. Simple filtration through a pad of silica gave the desired products. Interestingly, in contrast to the bromo derivative **6**, during the condensation of **4**, iodine elimination occurred, leading directly to **2**. The mechanism of this reaction is under investigation. By using our protocol (**Figure 5.2**), we were able to synthesize TPD units bearing various alkyl chains, both linear and branched ones. Yields of 64–76% were achieved for condensation of linear (*n*-octyl) and C2-branched (2-octyl-1-dodecyl) alkylamines with **1**. When C1-branched alkyl amines (heptadecan-9-amine) were used, slightly lower yields were obtained, most probably due to steric hindrance. Our new methodology, which involves (i) the Gewald formation of thiophene, (ii) the Sandmeyer-type reaction, and (iii) condensation with neat amine, enabled us to prepare TPD units in a much faster, cheaper, and more efficient way. The need for harsh conditions and toxic reagents such as thionyl chloride was eliminated. Our new methodology is a substantial improvement of the synthesis of TPD. We believe that it will ensure wide use of TPD monomers.

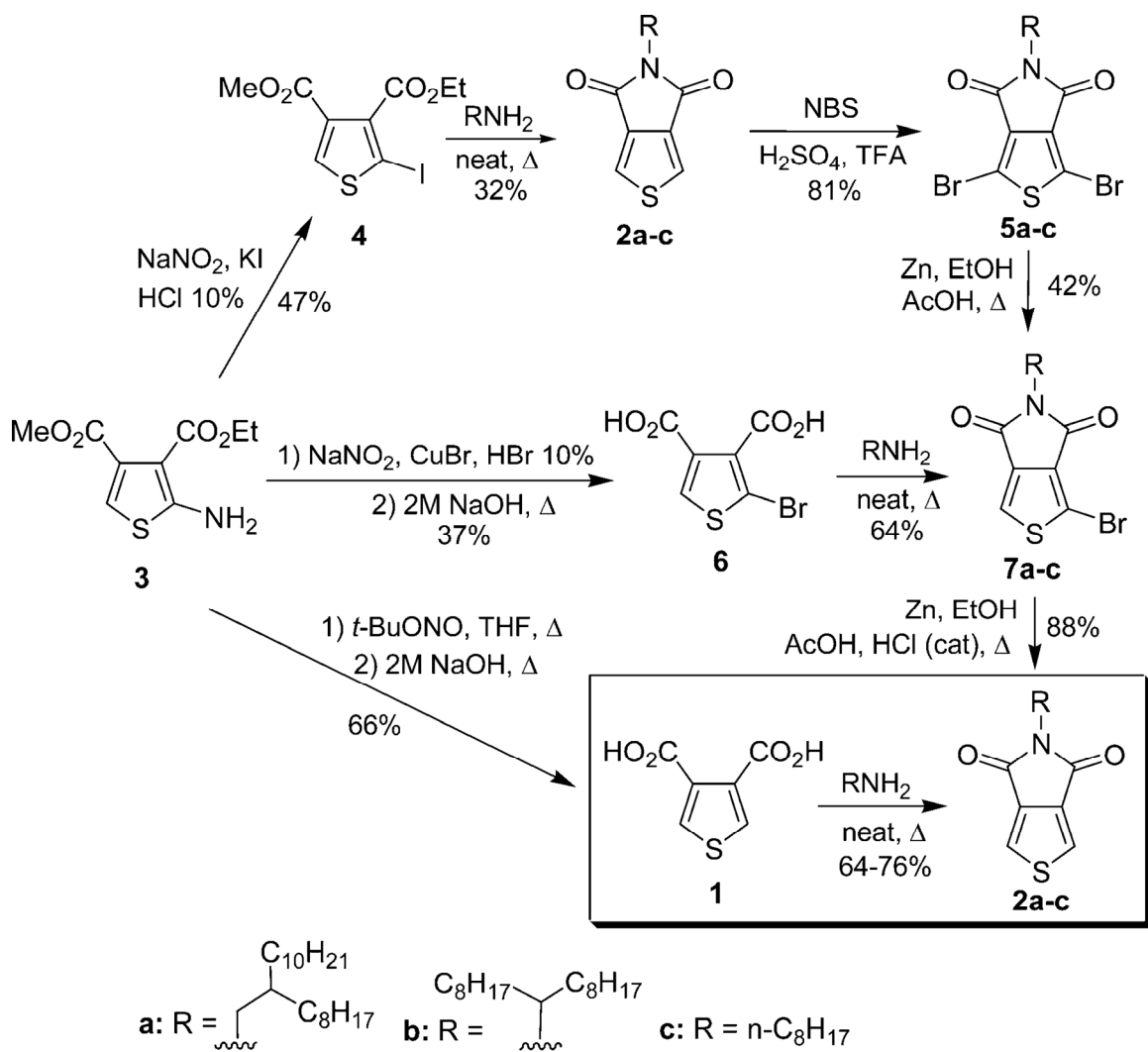


Figure 5.2 Synthesis of TPD Units

## 5.4.2 Polymer Synthesis

Taking advantage of the recent expertise in DHAP<sup>[31, 32]</sup>, which allowed synthesis of well-defined conjugated polymers without the need for organometallic reagents, we prepared a series of homo and pseudohomo TPD-based polymers. As described in our previous work, polymer **P1** can be prepared from the iodo-TPD derivative **8**. As shown in **Figure 5.4**, we were able to prepare the same polymer from the bromo derivative **7a**. Reactions with aryl bromides are more versatile than those with aryl iodides. Literature results show that iodine can potentially poison the catalyst<sup>[33, 34]</sup>. Thus, by using bromine instead of iodide derivatives, we eliminated the need to use stoichiometric amounts of silver acetate. The polymerization of **7a** resulted in polymer **P1\*** with similar  $M_n$  values and comparable yield to the previously prepared polymer **P1**.

As shown in **Figure 5.3**, we prepared various TPD homopolymers bearing long and branched alkyl chains to ensure good solubility. All polymers were synthesized using Herrmann's palladium<sup>[35]</sup> and tris(*o*-methoxyphenyl)phosphine as a catalytic system and potassium acetate as a base. The polymerization reaction was carried out in THF at 120°C. Purification involved Soxhlet extractions with acetone, hexanes, and chloroform, followed by precipitation from methanol. Alkyl chains branched both on C2 (**P1** and **P1\***) and C1 (**P2** and **P2\***) were incorporated into polymers for comparison studies. Polymers **P1** and **P2** are readily soluble in common organic solvents: i.e., chloroform and toluene. Much higher molecular weights (21–25 kDa) were obtained for **P1** and **P2** in comparison to polymers with straight-chain alkyl substituents ( $M_n$  up to 4.7 kDa)<sup>[16-19]</sup>. Our results clearly indicate that branched alkyl chains are necessary to obtain high-molecular-weight and processable polymers.



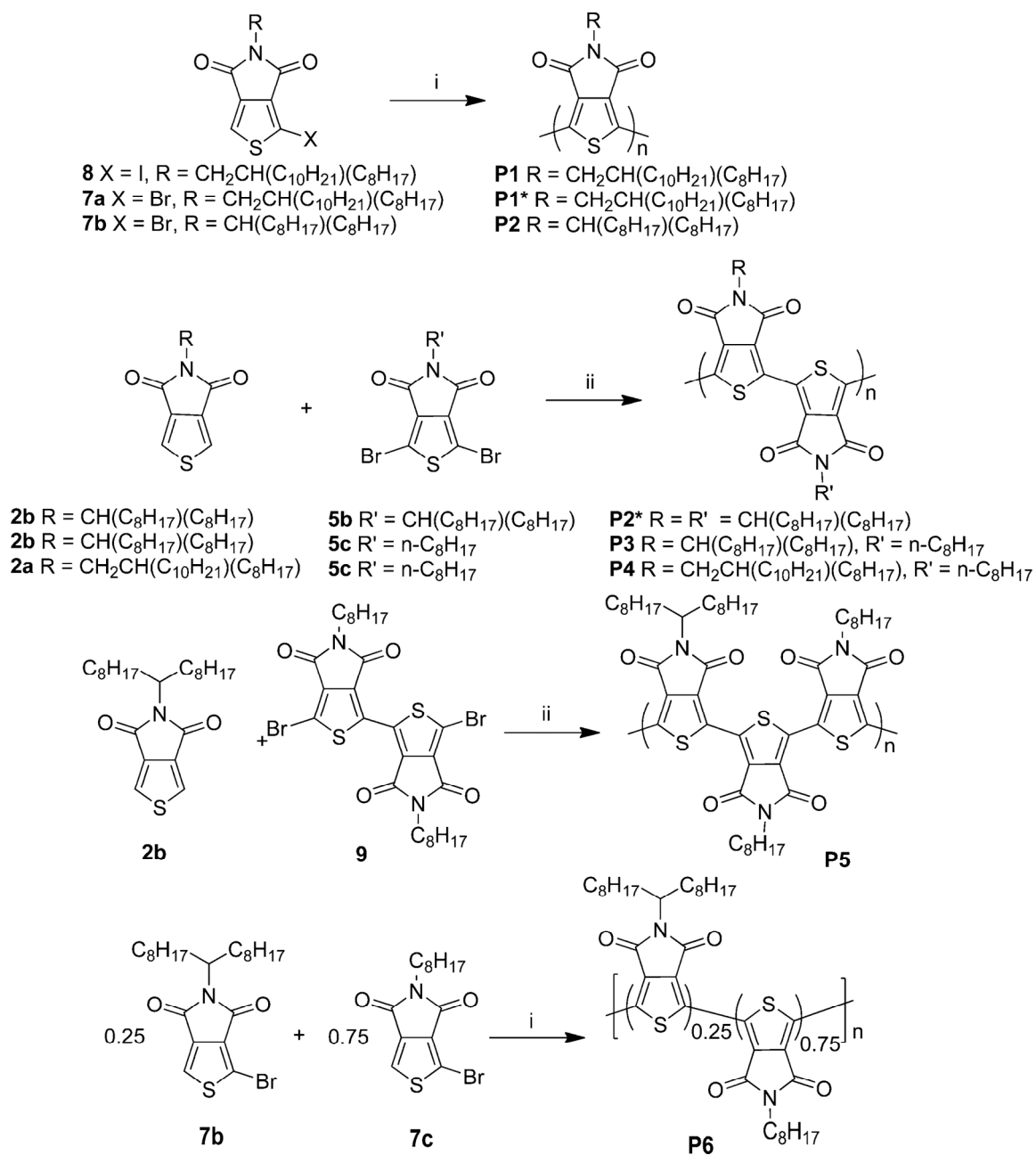
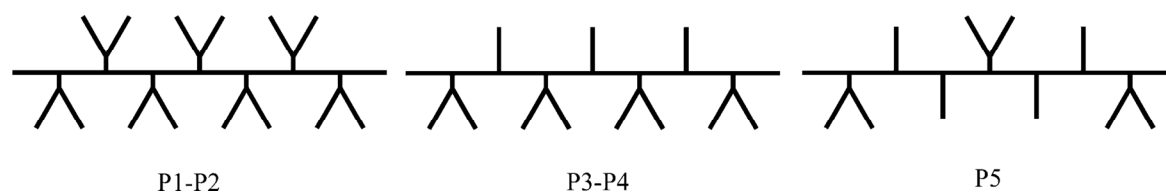


Figure 5.3 Polymer synthesis

The main difficulties in the preparation of polymers suitable for organic electronics lie in balancing solubility in common organic solvents and good packing in the solid state. Thus, in order to better understand the structure–property and structure–packing relationships of the TPD homopolymer series, we designed and synthesized pseudohomo polymers **P3–P6**. Our approach was based on the idea of using branched chains to ensure processability and straight chains to sustain good packing in the solid state. As shown in **Figure 5.3**, we synthesized a series of pseudohomopolymers with various ratios of branched vs linear chains. Polymers **P3** and **P4**, with a 1/1 ratio, were prepared by copolymerization of dibromo and unsubstituted TPDs **2b/2a** and **5c**, respectively. This approach ensured an alternating structure of the polymers. It should be noted that the crystal structure of TPD dimers indicated interactions between the carbonyl of the pyrroledione moiety and the sulfur of the thiophene unit<sup>[28]</sup>. As a result, two neighboring TPD units adopt an anticoplanar conformation (**Figure 5.4**). Reaction of dibromo-TPD dimer **9** bearing straight octyl chains and **2b** resulted in polymer **P5** with a 2/1 ratio of straight to branched alkyl chains. As shown in **Figure 5.4**, in the case of **P3** and **P4**, branched alkyl chains are on the same side of the polymer backbone, whereas in the case of **P5** they are oriented in opposite directions. Additionally, the reaction of monobrominated **7c** and **7b** resulted in the random polymer **P6** with a 3/1 ratio. The design limited the number of branched alkyl chains which can potentially induce twisting of the backbone. Regioregular polymers **P3–P5** demonstrate well the advantages of the DHAP method. Due to the difficulties in preparation of organometallic derivatives of TPD, it was not possible for us to synthesize these polymers via classical cross-coupling polymerization procedures.



**Figure 5.4** Schematic representation of chains orientation in TPD homopolymers

## 5.5. Properties of the Synthesized Polymers

Polymers **P1–P6** exhibit very good thermal stability. TGA analysis revealed  $T_{\text{dec}} > 380^{\circ}\text{C}$  (**Table 5.1**). DSC analysis showed no glass transitions between 50 and 350°C. These results can be explained by the rigid-rod nature of the conjugated backbones.

**Table 5.1** Physical and Thermal Properties

polymer	$M_n$	PDI	DP	$n^a$	$T_{\text{dec}}^b$
	kDa				°C
<b>P1</b>	23	1.5	53	53	420
<b>P1*</b>	22	1.4	51	51	420
<b>P2</b>	21	1.5	54	54	420
<b>P2*</b>	25	1.3	32	64	420
<b>P3</b>	10	1.7	16	32	410
<b>P4</b>	8	1.8	11	23	420
<b>P5</b>	5	1.6	5	11	440
<b>P6</b>	7	1.6	24	24	380

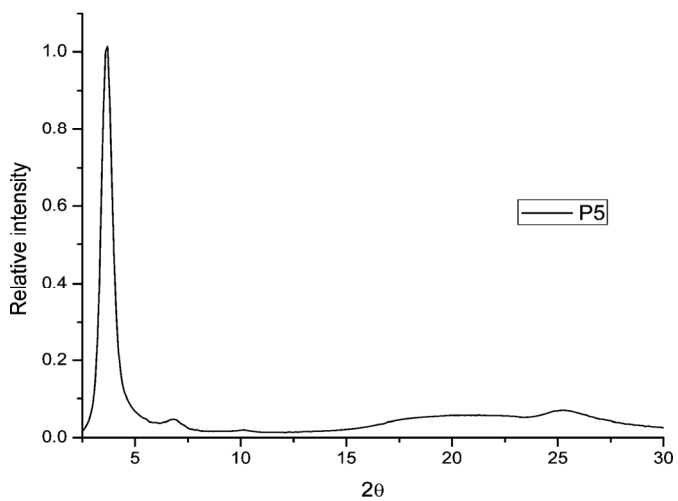
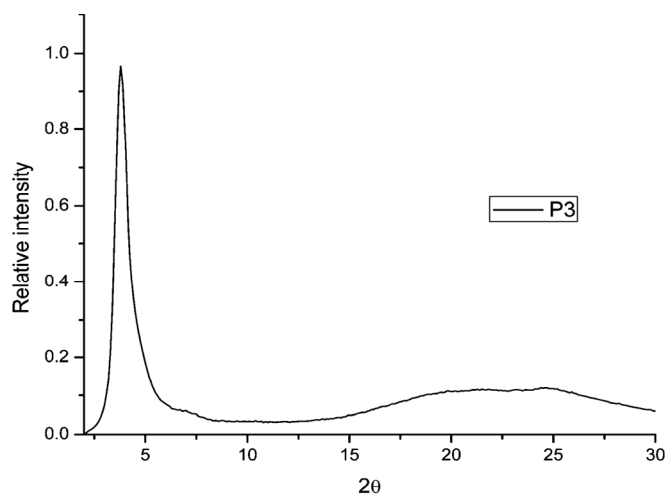
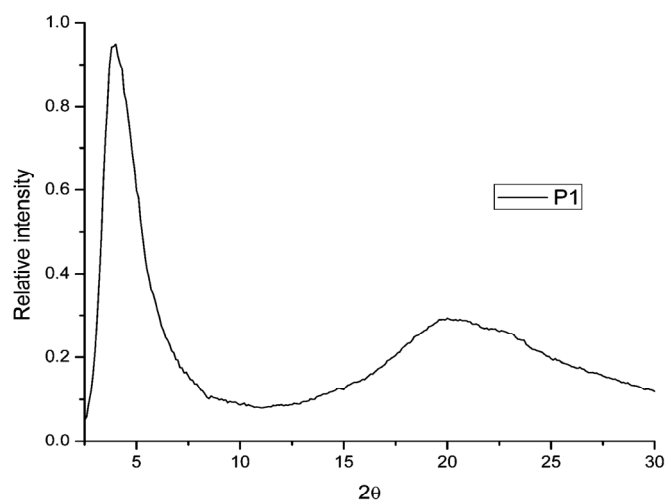
a) Number of TPD units. b) Determined by TGA at 5% mass loss under nitrogen.

In order to gain information about the solid-state organization of polymers, powder X-ray diffraction analyses were performed (**Figure 5.5**). Bjørnholm et al. reported that TPD homopolymers do not spontaneously crystallize and are mostly amorphous<sup>[18]</sup>. Peaks at low

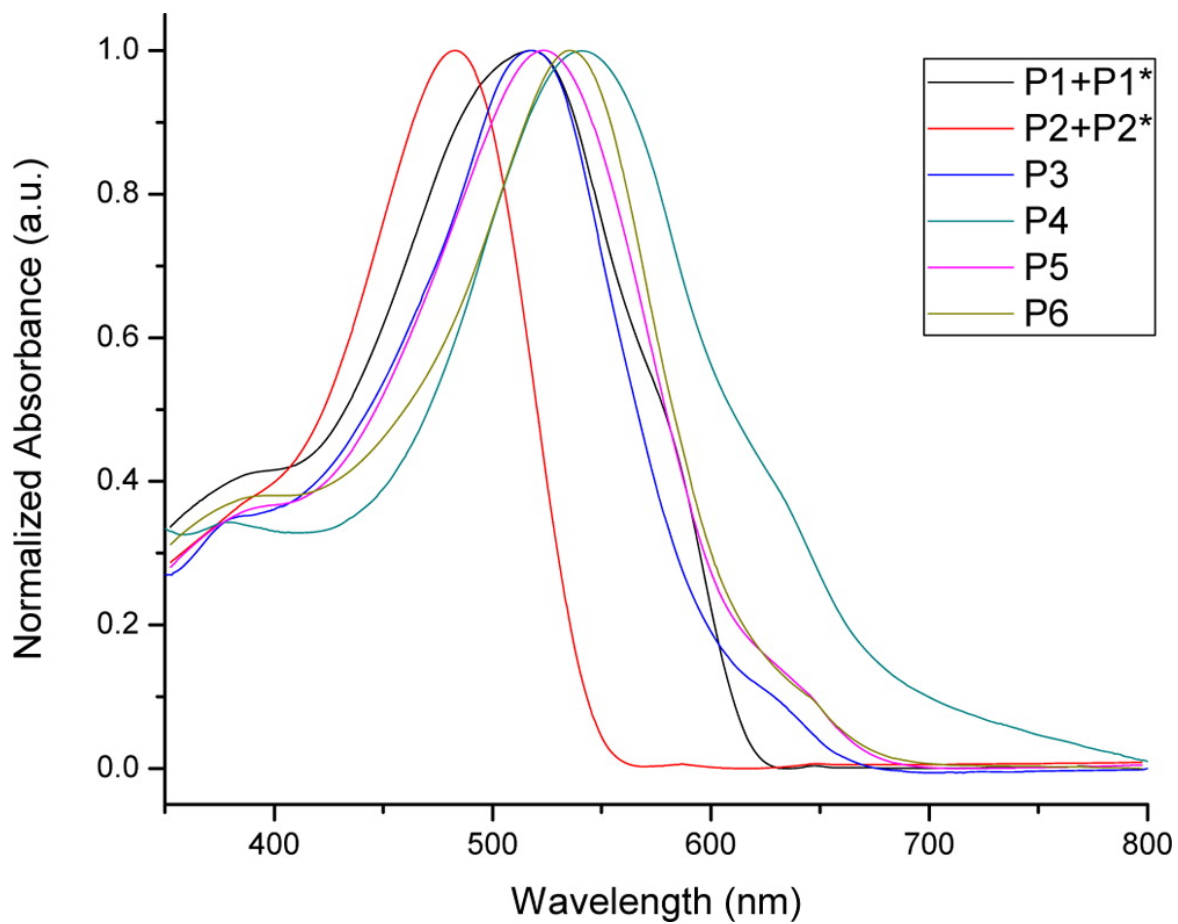
angle ( $27.8 \text{ \AA}$ ) as well as at  $2\theta = 19.4^\circ$  ( $4.6 \text{ \AA}$ ) were recorded for their polymers. The earlier peak corresponds to the lamellar repeating distance between the polymer chains, whereas the later peak can be attributed to the distance between alkyl chains and/or  $\pi$ -stacking. Polymers **P1**, **P2**, and **P6** show no peaks corresponding to  $\pi$ -stacking. Their absence can be explained by (i) the chirality of the side chain in the case of **P1**, (ii) the bulkiness of the side chains in the case of **P2**, and (iii) the statistical distribution of the monomer with branched side chains in the structure of **P6**. On the other hand, polymers **P3–P5** exhibit a small peak at  $2\theta = 24.5^\circ$  ( $3.6 \text{ \AA}$ ) corresponding to  $\pi$ -stacking of the polymer backbone. The additional organization was introduced by the increased percentage of the linear side chain, which allowed a better stacking of the polymer chains. Comparison of polymers **P3–P5** and a Bjørnholm homopolymer bearing a straight *n*-dodecyl chain revealed that the distance attributed to  $\pi$ -stacking is greater for **P3–P5** and the intensity of the peak is weaker as a result of the incorporation of the branched alkyl chains. Similar results were observed in the case of regioregular polythiophenes bearing linear and branched alkyl chains by Thompson et al.<sup>[36]</sup>. These results show that it is important to balance the percentage of bulky substituents, which ensure solubility, and straight chains, which provide organization within the material.

UV–vis absorption spectra of polymers **P1–P6** in solution and in thin films are shown in **Figures 5.6** and **5.7**, respectively. One can easily notice (**Table 5.2**) a strong blue shift (42 nm) of the absorption maximum of **P2** (481 nm) in comparison to **P1** (523 nm). This could be explained by the fact that, in order to accommodate bulky 9-heptadecyl chains branched on C1 in **P2**, it may be necessary to distort bonds of the pyrrolidone moiety. As a result, the distance between the oxygen atom of pyrrolidone unit and the sulfur atom of the next TPD unit may decrease, causing twisting of adjacent TPD units. In the case of **P1**, branching on C2, further from the backbone, allows much more flexibility. A 16 nm bathochromic shift is observed for **P1**, on comparison of absorption in solution and in the solid state, indicating additional interchain interactions and further planarization in the bulk. Additionally, the well-defined and probably coplanar backbone of **P1** results in pronounced vibronic bands. Bulkiness of the chains in **P2** prevents any interactions in the solid state; thus, no shift was observed when UV–vis absorption spectra were compared in solution and in films.

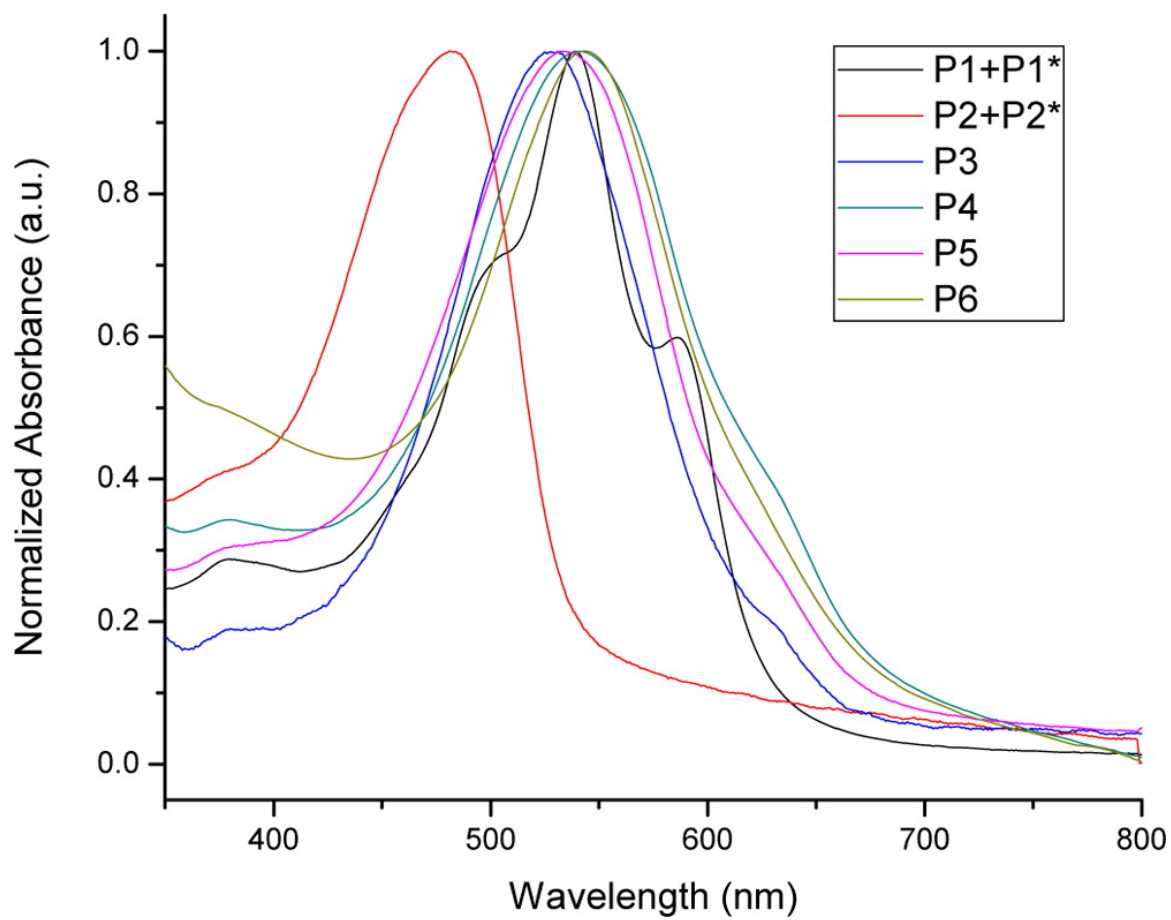
Substitution of each second branched chain by a linear chain (**P3**) allows much more flexibility of the TPD unit; thus, planarization of the backbone is possible. As a result, a pronounced red shift (36 nm) of the absorption maximum is observed in comparison to **P2**. When the ratio of the linear vs branched chains increases, i.e. 2/1 and 3/1 for **P5** and **P6**, respectively, a further red shift of the absorption maxima is observed.



**Figure 5.5** Powder XRD spectra of polymers **P1**, **P3**, and **P5**.



**Figure 5.6** UV-visible absorption spectra in CHCl<sub>3</sub> solution of **P1-P6**



**Figure 5.7** Solid-state UV-visible absorption spectra of **P1–P6**



**Table 5.2** Optical Properties

polymer	$\lambda_{\max}^a$	$\lambda_{\max}$	$E_{g \text{ opt}}$
	(nm)	(nm)	(eV)
<b>P1</b>	523	539	1.9
<b>P1*</b>	523	539	1.9
<b>P2</b>	481	481	2.2
<b>P2*</b>	481	481	2.2
<b>P3</b>	518	527	1.9
<b>P4</b>	531	542	1.8
<b>P5</b>	523	533	1.8
<b>P6</b>	536	544	1.8

a) Measured in  $\text{CHCl}_3$  solution.

In order to investigate the electrochemical properties of the synthesized polymers, cyclic voltammetry measurements of polymer films were performed. Oxidation at 1.5 V and reduction at -0.4 V were estimated for polymer **P1**, which corresponded to a HOMO energy level at -6.1 eV and a LUMO energy level at -4.3 eV, respectively. The electrochemical band gap (1.8 eV) is in good agreement with the optical band gap (1.9 eV) calculated from the onset of the absorption spectra. It is interesting to note that TPD-based homopolymers have almost the same band gap as regioregular poly(3-alkylthiophenes), but with HOMO and LUMO energy levels lower by about 1.0 eV. Incorporation of some of these polymers into OFET devices did reveal electron mobility of about  $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  that could lead to interesting electron acceptors in all-polymer solar cells.



## 5.6 Conclusion

In conclusion, we were able to improve the synthetic strategy toward TPD monomers. Our approach including Gewald thiophene ring formation and a Sandmeyer-type reaction followed by a neat condensation with an amine enabled us to prepare various TPD units in a cheaper and more efficient way in comparison to traditional methods. Taking advantage of the DHAP method, we synthesized various TPD-based homo- and pseudohomopolymers. Their investigation by means of UV–vis absorption and powder XRD measurements revealed that pseudohomopolymers with ratios of linear to branched alkyl chains 1/1 and 1/2, polymers **P3** and **P5**, respectively, combine good solubility and good packing in the solid state. Incorporation of the synthesized polymers into electrochemical and electronic devices is in progress.

## 5.7 General Experimental Methods

### 5.7.1 Instrumentation

$^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were recorded in deuterated chloroform or acetone solution at 298 K. Number-average ( $M_n$ ) and weight-average ( $M_w$ ) molecular weights were determined by size exclusion chromatography (SEC) using styrene-DVB gel columns in TCB at 110°C. For the calibration curve, a series of monodisperse polystyrene standards was used. Differential scanning calorimetry (DSC) analyses were calibrated with ultrapure indium, at a scanning rate of 20 °C/min under a nitrogen flow. UV–vis–near-IR absorption spectra were recorded using a spectrophotometer and dropcast films on glass plates have been used for solid-state measurements. Optical band gaps were determined from the onset of the absorption band. Wide-angle X-ray diffraction (WAXD) spectra were obtained by a X-ray diffractometer using a graphite-monochromated copper radiation ( $K\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$ ). The operation power was 40 kV, 20 mA, and the collimator is 0.8 mm in diameter. The samples

were inserted in 0.01 mm thin-walled glass capillary tubes (1.0 mm diameter). Cyclic voltammograms (CV) were recorded on a Solartron 1287 potentiostat using platinum wires as working and counter electrodes at a scan rate of 50 mV/s. A thin polymeric film was coated on the working electrode. The reference electrode was Ag/Ag<sup>+</sup> (0.01 M of AgNO<sub>3</sub> in acetonitrile), and the electrolyte was a 0.1 M solution of tetrabutylammonium tetrafluoroborate in dry acetonitrile. Under these conditions, the oxidation potential of ferrocene was 0.09 V versus Ag/Ag<sup>+</sup>, whereas the oxidation potential of ferrocene was 0.41 V versus SCE. The HOMO and LUMO energy levels were determined from the oxidation and reduction onsets (where the current differs from the baseline) assuming that the SCE electrode is -4.7 eV from vacuum.

## 5.7.2 General Procedure for the Synthesis of Monomers and Intermediates

### Preparation of precursors

3-Ethyl 4-methyl 2-aminothiophene-3,4-dicarboxylate (**3**), 3-ethyl 4-methyl 2-iodothiophene-3,4-dicarboxylate (**4**), 1,3-dibromo-5-(2-octyldodecyl)thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (**5a**), 1,3-dibromo-5-octylthieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (**5c**), 1-iodo-5-(2-octyldodecyl)thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (**8**), and 3,3'-dibromo-5,5'-dioctyl 1,1'-bi(thieno[3,4-*c*]pyrrole)-4,4',6,6'-tetrone (**9**) were prepared via procedures reported in previous work.<sup>[15,19,24,28]</sup>

Preparation of 5-alkylthieno[3,4-c]pyrrole-4,6-diones **2a–c** from **4**

In a small vial was placed **2** (1 equiv) and the desired alkylamine (1 equiv). The neat reaction mixture was gradually warmed to 200–280°C in a graphite bath over 10 min. The product was purified through a silica plug with dichloromethane. The resulting product was washed or recrystallized with acetone and a few drops of water to give **2a–c** (32%) as white solids.

Preparation of 5-alkylthieno[3,4-c]pyrrole-4,6-diones **2a–c** from **7**

In a round-bottom flask was placed **7a–5c** (1 equiv) in 0.05 M EtOH/AcOH (3/1) solution. Zinc powder (2 equiv.) was added, and the reaction mixture was refluxed for 3 h. Water was then added and the precipitate filtered. The resulting product was washed or recrystallized with a minimum amount of acetone and a small amount of water to give the title compound (88%) as a white solid.

Preparation of 5-alkylthieno[3,4-c]pyrrole-4,6-diones **2a–c** from **1**

This synthesis was performed as described for the preparation of **2a–c** from **4**.

**2a:**

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ7.79 (s, 2H), 3.47 (d, 2H, *J* = 7.2 Hz), 1.83 (m, 1H), 1.22 (m, 32H), 0.85 (t, 6H, *J* = 2.2 Hz);

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ163.1, 136.8, 125.6, 42.9, 37.0, 32.1, 32.1, 31.6, 31.6, 30.2, 30.2, 29.9, 29.9, 29.8, 29.8, 29.6, 29.5, 26.5, 26.5, 22.9, 22.9, 14.4, 14.4.

HRMS (ESI-TOF) *m/z* [M + H]<sup>+</sup> calcd for C<sub>26</sub>H<sub>44</sub>NO<sub>2</sub>S 434.3093, found 434.3104

mp: 35–37°C (uncorrected).

**2b:**

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$ 7.78 (s, 2H), 4.10 (hept, 1H), 2.10–1.95 (m, 2H), 1.71–1.60 (m, 2H), 1.33–1.18 (m, 24H), 0.85 (t, 6H);

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$ 163.3, 136.7, 125.5, 52.9, 32.0, 29.7, 29.5, 29.5, 26.9, 22.9, 14.3.

HRMS (ESI-TOF)  $m/z$   $[\text{M} + \text{H}]^+$  calcd for  $\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{NO}_2\text{S}$  392.2623, found 392.2618

mp: 40–42°C (uncorrected).

**2c:**

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$ 7.81 (s, 2H), 3.61 (t, 2H,  $J = 7.4$  Hz), 1.63 (m, 2H), 1.24 (m, 10H), 0.86 (t, 3H,  $J = 7.0$  Hz);

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$ 162.4, 136.7, 125.2, 37.9, 31.7, 29.2, 29.2, 28.4, 26.8, 22.4, 14.1

HRMS (ESI-TOF)  $m/z$   $[\text{M} + \text{H}]^+$  calcd for  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{S}$  266.1215, found 266.1219

mp: 120–122 °C (uncorrected).

Preparation of 1,3-dibromo-5-(1-octylnonyl)thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione (**5b**)

To a mixture of **2b** (0.7 g, 1.79 mmol) in trifluoroacetic acid and sulfuric acid (9 mL/3 mL) was added NBS (0.95 g, 5.36 mmol) in one portion. The resulting mixture was stirred in the dark overnight. The mixture was extracted with chloroform, and the organic phase was washed with an aqueous solution of KOH, dried over MgSO<sub>4</sub>, and concentrated under vacuum. The product was purified by column chromatography (silica gel) using hexanes/DCM (1/2) as an eluent. A pure sample was obtained as a low melting point beige solid in 81% yield (0.79 g).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ4.06 (hept, 1H), 2.05–1.93 (m, 2H), 1.69–1.57 (m, 2H), 1.31–1.14 (m, 24H), 0.86 (t, 6H);

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ160.94, 134.70, 113.01, 53.58, 32.39, 32.06, 29.65, 29.50, 29.46, 26.90, 22.88, 14.13

HRMS (ESI-TOF) *m/z* [M + H]<sup>+</sup> calcd for C<sub>23</sub>H<sub>36</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>S 548.0833, found 548.0838

mp: 42–44°C

Preparation of 1-bromo-5-(alkyl)thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-diones **7a–c** from **6**

In a small vial was placed **6** (1 equiv) and the desired alkylamine (1 equiv). The neat mixture was then heated to 260°C over 10 min. The product was purified through a silica plug with dichloromethane. The resulting product was washed or recrystallized with a minimum amount of acetone and a small amount of water to give the title compound (64–76%) as an off-white solid/oil.

Preparation of 1-bromo-5-(alkyl)thienof[3,4-c]pyrrole-4,6-diones 7a-c from 5

**5a-c** (0.5 mmol) was placed in a 25 mL three-necked flask with a condenser. A solution of ethanol (3.25 mL), acetic acid (1 mL), and 1 drop of HCl was added and then heated until dissolution of the solid. Zinc powder (0.5 mmol) was then added, and the mixture was refluxed for 1 h. The mixture was then filtered through fritted glass, and the solvent was evaporated under vacuum. A silica column was made using a gradient of 100% hexanes to 100% chloroform to give the pure products **7a-c** (42%).

**7a:** product obtained as a pale yellow oil;

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ7.72 (s, 1H), 3.49 (d, 2H, *J* = 7.2 Hz), 1.63 (m, 1H), 1.24 (m, 32H), 0.87 (t, 6H, *J* = 12.3 Hz)

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ161.8, 136.9, 134.4, 126.8, 113.6, 43.1, 37.1, 32.16, 32.14, 31.7, 30.2, 29.94 (two peaks overlap), 29.88 (two peaks overlap), 29.84 (two peaks overlap), 29.79 (two peaks overlap), 29.59 (two peaks overlap), 29.53, 26.50, 22.93, 14.38

HRMS (ESI-TOF) *m/z* [M + H]<sup>+</sup> calcd for C<sub>26</sub>H<sub>43</sub>BrNO<sub>2</sub>S 512.2198, found 512.2220.

**7b:** product obtained as a pale yellow oil;

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ7.70 (s, 1H), 4.09 (m, 1H), 1.65 (m, 2H), 2.00 (m, 2H), 1.23 (m, 24H), 0.87 (t, 6H, *J* = 13.6 Hz)

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ162.2, 161.8, 136.7, 134.1, 126.7, 126.6, 113.4, 32.16, 32.4, 32.0, 31.8, 31.1, 29.66 (two peaks overlap), 29.50 (two peaks overlap), 29.44 (two peaks overlap), 29.40 (two peaks overlap), 26.88, 22.8, 14.34

HRMS (ESI-TOF) *m/z* [M + H]<sup>+</sup> calcd for C<sub>23</sub>H<sub>37</sub>BrNO<sub>2</sub>S 470.1728, found 434.1740.



7c: product obtained as a white solid;

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$ 7.72 (s, 1H), 3.60 (t, 2H,  $J = 7.3$  Hz), 1.63 (m, 2H), 1.29 (m, 10H), 0.84 (t, 3H,  $J = 7.2$  Hz)

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$ 161.9, 161.6, 137.0, 134.5, 126.8, 113.6, 38.9, 32.0, 29.4, 29.4, 28.6, 27.1, 22.9, 14.3

HRMS (ESI-TOF)  $m/z$   $[\text{M} + \text{H}]^+$  calcd for  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{BrNO}_2\text{S}$  344.0320, found 344.0324;

mp: 86–88 °C (uncorrected).

Preparation of 2-bromothiophene-3,4-dicarboxylic acid (6)

3-Ethyl 4-methyl 2-aminothiophene-3,4-dicarboxylate **3** (15.00 g, 65 mmol) in HBr (10% aqueous, 300 mL) was stirred at room temperature for 20 min. The solution was cooled to 0°C, and  $\text{NaNO}_2$  (6.78 g, 130.88 mmol) was added to the solution. The mixture was allowed to react for 30 min. Then CuBr (28.12 g, 196 mmol) was added in small portions. The solution was heated at 80°C for 1 h. The mixture was extracted with diethyl ether (10  $\times$  75 mL) and washed with saturated sodium bisulfite solution (5  $\times$  100 mL) and water (3  $\times$  100 mL). The combined organic layer was dried with  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and evaporated to dryness. The crude product was chromatographed over silica gel using methylene chloride as eluent to give a white solid (7.29 g, 25 mmol). This solid was diluted in 250 mL of NaOH (1 M), and the solution was stirred at 80°C in a one-necked flask overnight. The solution was then acidified with HCl to pH 3 and extracted with diethyl ether (10  $\times$  150 mL). The combined organic layers were dried with  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and evaporated to dryness to give a white solid (6.12 g, 24 mmol, 37%).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, acetone- $d_6$ , ppm)  $\delta$ 8.28 (s, 1H)

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, acetone- $d_6$ , ppm)  $\delta$ 164.0, 161.6, 136.3, 135.1, 132.8, 113.6

HRMS (ESI-TOF)  $m/z$   $[\text{M} + \text{H}]^+$  calcd for  $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrO}_4\text{S}$  250.9014, found 250.9013

mp: 165–167°C (uncorrected)

#### Preparation of thiophene-3,4-dicarboxylic acid (**1**)

A solution of **3** (0.84 g, 3.7 mmol) in 75 mL of anhydrous THF was added dropwise to a boiling solution of *tert*-butyl nitrite (0.40 g, 3.9 mmol) in 100 mL of anhydrous THF under nitrogen. The mixture was refluxed for 3 h before it was evaporated under reduced pressure. The remaining dark brown oil was purified by chromatography on silica using 30% ethyl acetate/70% hexanes as the eluent to give the product as an oil (0.53 g). This oil was diluted in 25 mL of NaOH (1 M), and the solution was stirred at 80 °C in a one-necked flask overnight. The solution was then acidified with HCl to pH 3 and extracted with diethyl ether (10 × 150 mL). The combined organic layers were dried with  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and evaporated to dryness to give a white solid (0.43 g, yield 66%).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, acetone- $d_6$ , ppm)  $\delta$ 12.44 (broad peak), 8.54 (s, 2H)

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, acetone- $d_6$ , ppm)  $\delta$ 205.7, 164.5, 139.1.

HRMS (ESI-TOF)  $m/z$   $[\text{M} + \text{H}]^+$  calcd for  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{S}$  172.9909, found 172.9908

mp: 218–220°C (uncorrected)

### 5.7.3 General Procedure for the Polymer Synthesis

#### P1 (H-A-I)

1-Iodo-5-(2-octyldodecyl)thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione **8** (100.00 mg, 0.18 mmol), *trans*-bis( $\mu$ -acetato)bis[*o*-(di-*o*-tolylphosphino)benzyl]dipalladium(II) (3.34 mg, 2 mol %), tris(*o*-methoxyphenyl)phosphine (5.04 mg, 8 mol %), cesium carbonate (58.64 mg, 0.18 mmol), and silver acetate (29.97 mg, 0.18 mmol) were added in a Biotage microwave vial (size 2–5 mL) with a magnetic stirring bar. The vial was sealed with a cap and then purged with nitrogen to remove the oxygen. A 0.7 mL portion of THF was added, and the reaction mixture was heated with an oil bath at 120°C (reaction under pressure). After 22 h, the reaction mixture was cooled and the corresponding 5-alkylthieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione was added as a capping agent (50 mg in 1 mL). The solution was heated again at 120°C for 1 h to complete the end-capping procedure. After an additional 1 h of reaction, the whole mixture was cooled to room temperature and poured into 500 mL of cold methanol. The precipitate was filtered. Soxhlet extractions with acetone followed with chloroform were done. The solvent was reduced to about 10 mL, and the mixture was poured into cold methanol. The precipitate was filtered. P1 was achieved in 79% yield of soluble fraction in CHCl<sub>3</sub> ( $M_n$  of 23 kDa).

#### P1\* and P2 (H-A-Br)

Monomer (**7a** or **7b**; 0.18 mmol), *trans*-bis( $\mu$ -acetato)bis[*o*-(di-*o*-tolylphosphino)benzyl]dipalladium(II) (3.34 mg, 2 mol %), tris(*o*-methoxyphenyl)phosphine (5.04 mg, 8 mol %), and potassium acetate (17.67 mg, 0.18 mmol) were added in a Biotage microwave vial (size 2–5 mL) with a magnetic stirring bar. The vial was sealed with a cap and then purged with nitrogen to remove the oxygen. A 1 mL portion of THF was added, and the reaction mixture was heated with an oil bath at 120

°C (reaction under pressure). After 22 h, the reaction mixture was cooled and the corresponding 5-alkylthieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione was added as a capping agent (50 mg in 1 mL). The solution was heated again at 120°C for 1 h to complete the end-capping procedure. After an additional 1 h of reaction, the whole mixture was cooled to room temperature and poured into 500 mL of cold methanol. The precipitate was filtered. Soxhlet extractions with acetone followed by chloroform were done. The solvent was reduced to about 10 mL, and the mixture was poured into cold methanol. The precipitate was filtered. **P1\*** and **P2** were obtained in 75–85% yields of soluble fraction in CHCl<sub>3</sub> ( $M_n$  of 22 for **P1\*** and 21 kDa for **P2**).

#### **P2\*–P5 (H-A-H + Br-B-Br)**

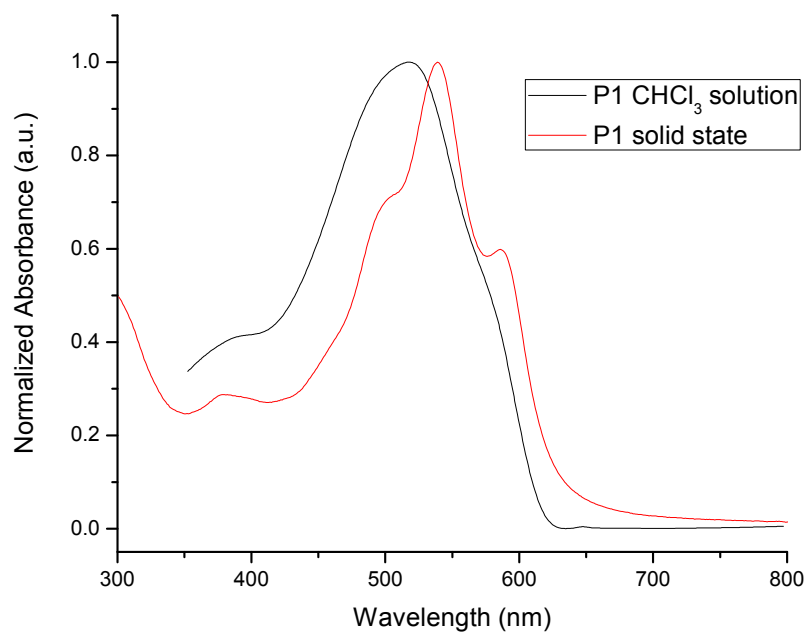
**Monomer A** (0.25 mmol), **monomer B** (0.25 mmol), *trans*-bis( $\mu$ -acetato)bis[*o*-(di-*o*-tolylphosphino)benzyl]dipalladium(II) (2 mol %), tris(*o*-methoxyphenyl)phosphine (8 mol %), and potassium acetate (0.50 mmol) were added in a Biotage microwave vial (size 2–5 mL) with a magnetic stirring bar. The vial was sealed with a cap and then purged with nitrogen to remove the oxygen. A 1 mL portion of THF was added, and the reaction mixture was heated with an oil bath at 120°C (reaction under pressure). After 22 h, the reaction mixture was cooled and the corresponding 5-alkylthieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione was added as a capping agent (50 mg in 1 mL). The solution was heated again at 120 °C for 1 h to complete the end-capping procedure. After an additional 1 h of reaction, the whole mixture was cooled to room temperature and poured into 500 mL of cold methanol. The precipitate was filtered. Soxhlet extractions with acetone followed by hexanes removed catalytic residues and low-molecular-weight materials. Polymers were then extracted with chloroform. The solvent was reduced to about 10 mL, and the mixture was poured into cold methanol. The precipitate was filtered. **P2\*–P4** were obtained in 60–75% yields of soluble fraction in CHCl<sub>3</sub> and 55% for **P5** in CHCl<sub>3</sub> and *o*-DCB ( $M_n$  of 25 for **P2\***, 10 for **P3**, 8 for **P4**, and 5 kDa for **P5**).

**P6 (H-A-Br + H-B-Br)**

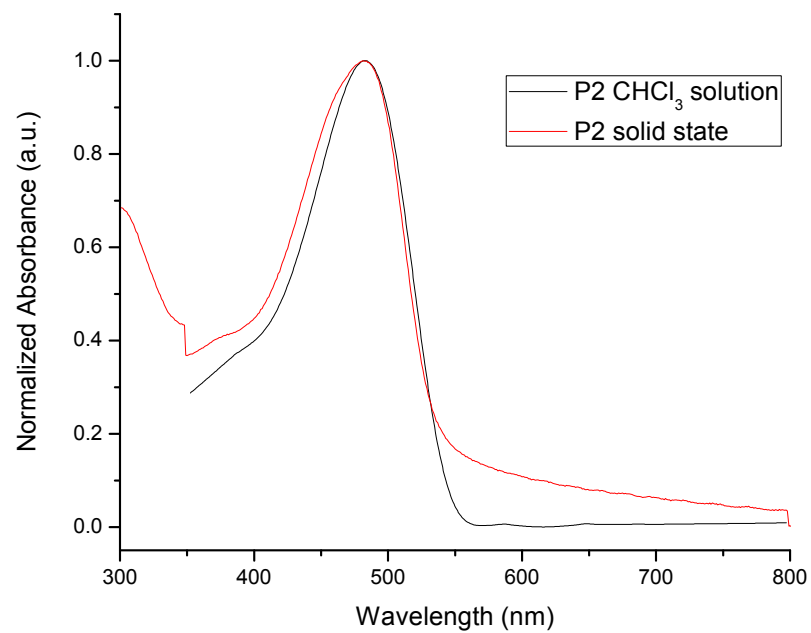
**5c** (0.75 mmol), **5d** (0.25 mmol), *trans*-bis( $\mu$ -acetato)bis[*o*-(di-*o*-tolylphosphino)benzyl] dipalladium(II) (0.02 mmol), tris(*o*-methoxyphenyl)phosphine (0.08 mmol), and potassium acetate (1.00 mmol) were added in a Biotage microwave vial (size 2–5 mL) with a magnetic stirring bar. The vial was sealed with a cap and then purged with nitrogen to remove the oxygen. A 2 mL portion of THF was added, and the reaction mixture was heated with an oil bath at 120°C (reaction under pressure). After 22 h, the reaction mixture was cooled and the corresponding 5-alkylthieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione was added as a capping agent (50 mg in 1 mL). The solution was heated again at 120°C for 1 h to complete the end-capping procedure. After an additional 1 h of reaction, the whole mixture was cooled to room temperature and poured into 500 mL of cold methanol. The precipitate was filtered. Soxhlet extractions with acetone followed by hexanes removed catalytic residues and low-molecular-weight materials. Polymers were then extracted with chloroform. The solvent was reduced to about 10 mL, and the mixture was poured into cold methanol. The precipitate was filtered. P6 was obtained in 39% yield of soluble fraction in CHCl<sub>3</sub> and *o*-DCB ( $M_n$  of 7 kDa).



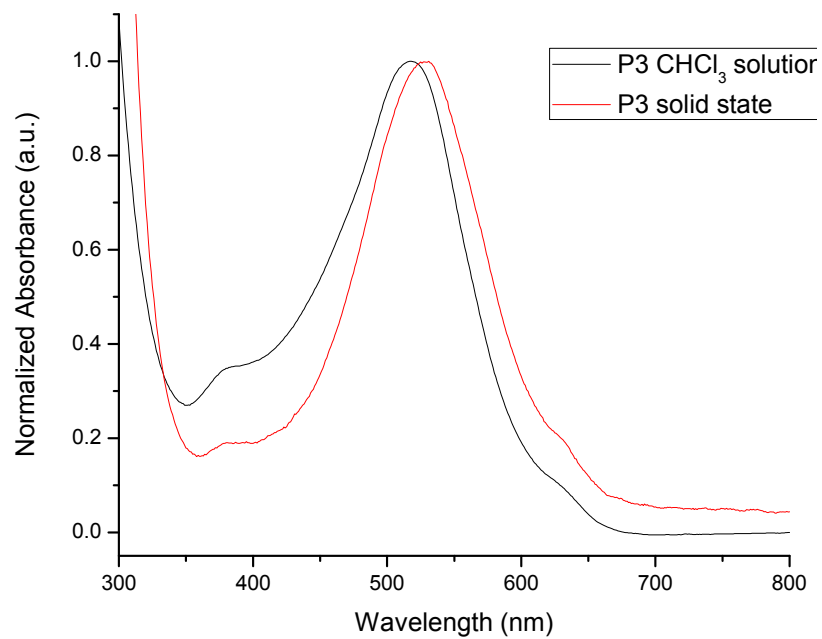
## 5.8 Supporting information



**Figure 5.8** UV-visible spectra of **P1**

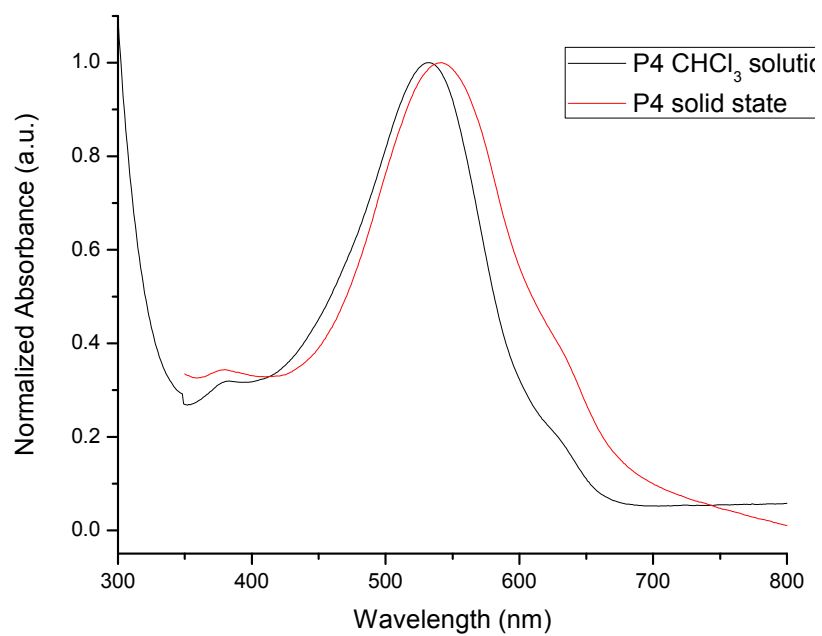


**Figure 5.9** UV-visible spectra of **P2**

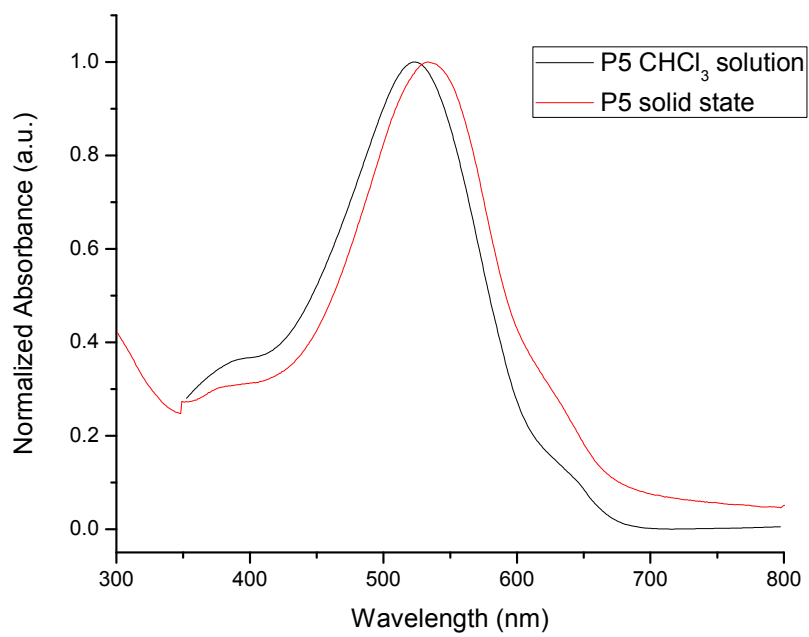


**Figure 5.10** UV-visible spectra of **P3**





**Figure 5.11** UV-visible spectra of **P4**



**Figure 5.12** UV-visible spectra of **P5**

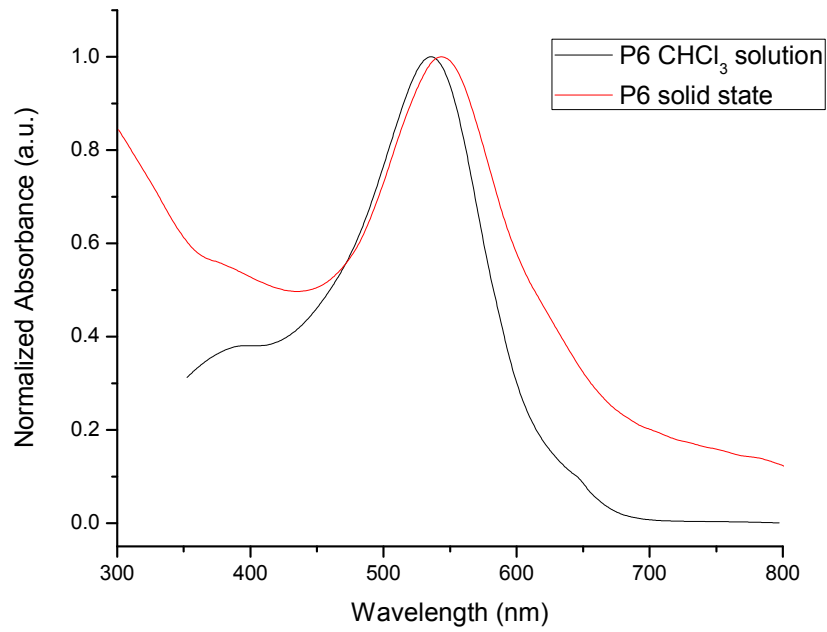


Figure 5.13 UV-visible spectra of P6

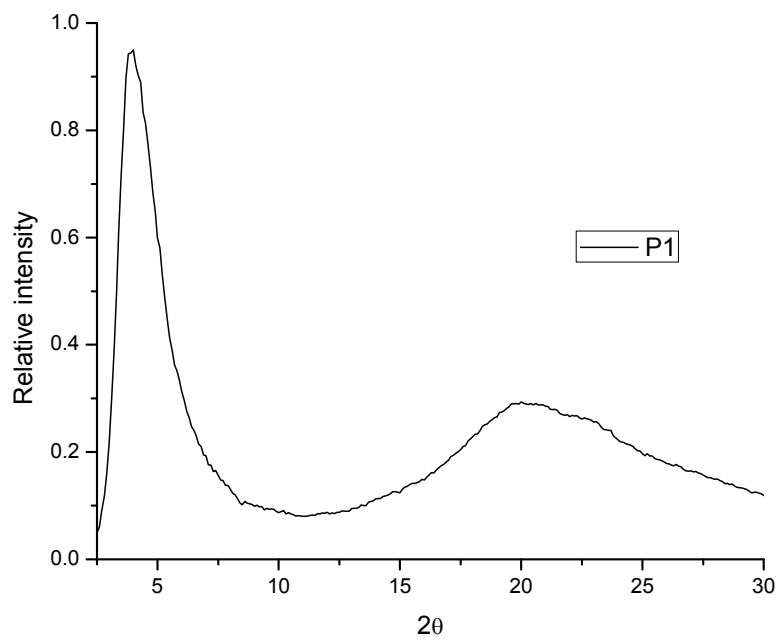
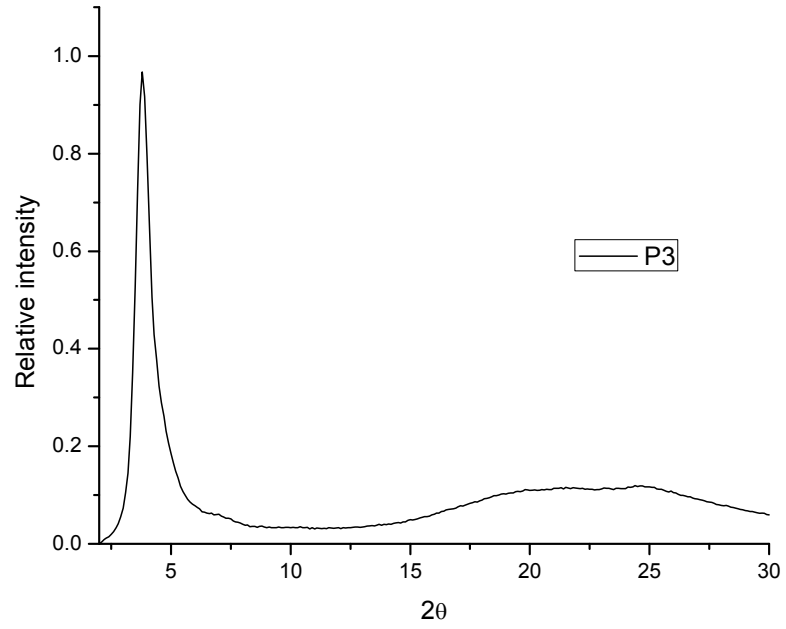
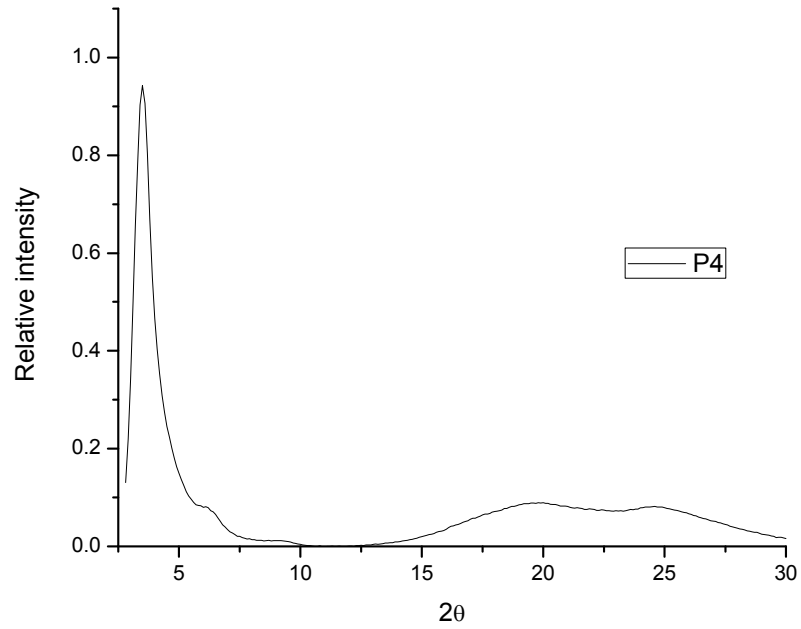


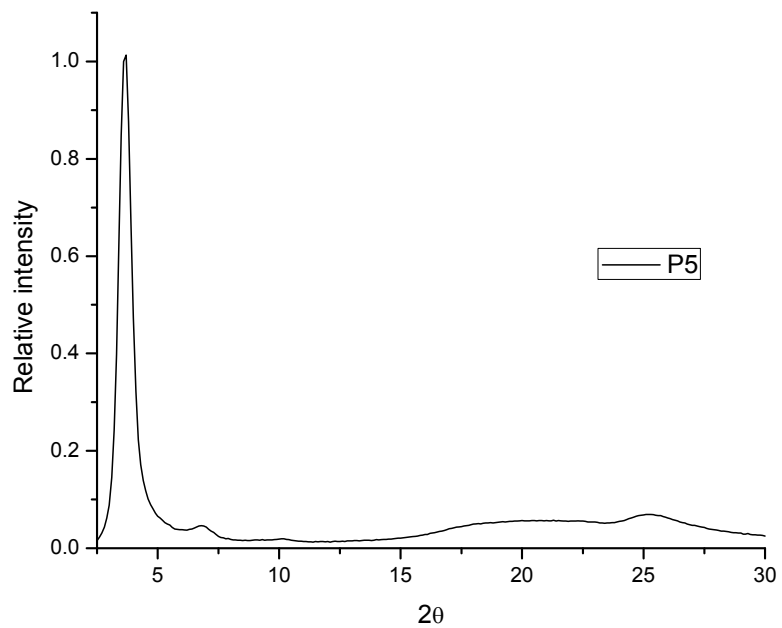
Figure 5.14 Powder X-Ray of P1



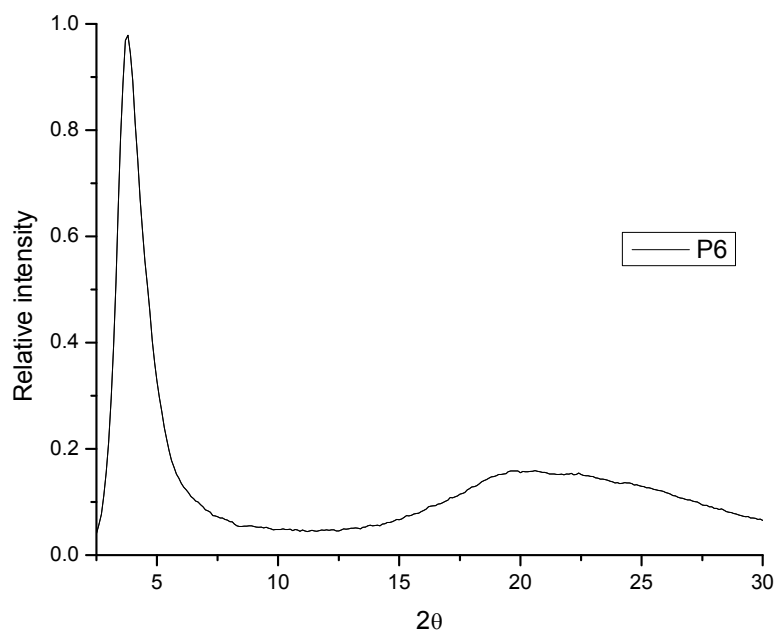
**Figure 5.15** Powder X-Ray of **P3**



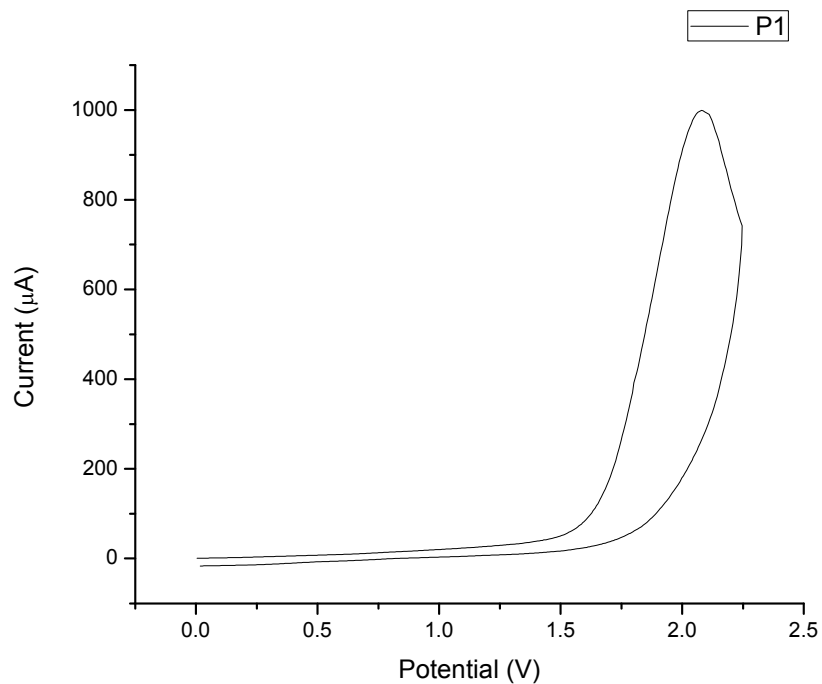
**Figure 5.16** Powder X-Ray of **P4**



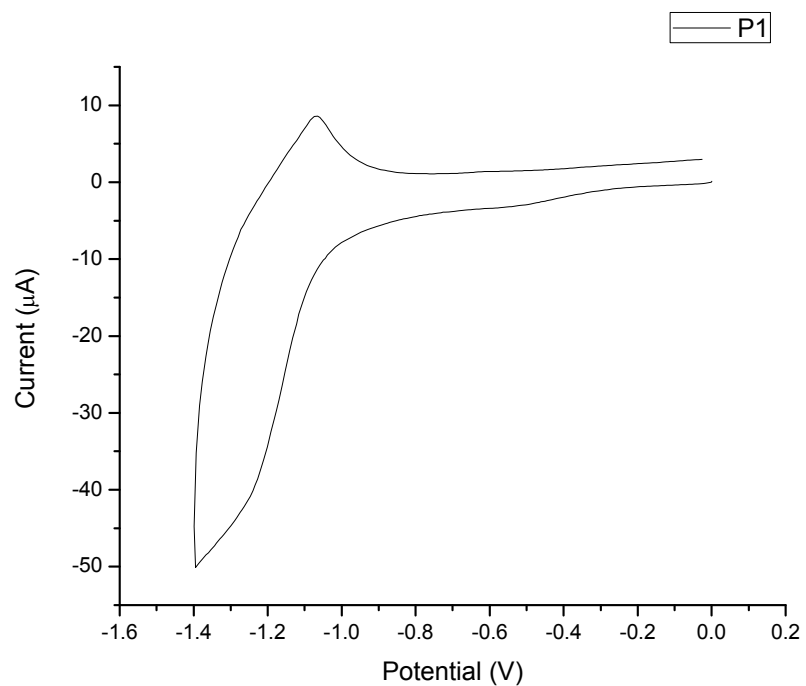
**Figure 5.17** Powder X-Ray of **P5**



**Figure 5.18** Powder X-Ray of **P6**



**Figure 5.19** Oxidation analysis of **P1** in solid state



**Figure 5.20** Reduction analysis of **P1** in the solid state

## **5.9 Acknowledgment**

We acknowledge financial support from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC). S.D. thanks the Fonds québécois de la recherche sur la nature et les technologies (FQRNT) for a postdoctoral fellowship. Acknowledgment is made to Simon Rondeau and Prof. Jean-François Morin for useful discussions.

## 5.10 Références

- [1] D. Gendron, M. Leclerc, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 1225.
- [2] B. C. Thompson, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 58.
- [3] A. C. Mayer, S. R. Scully, B. E. Hardin, M. W. Rowell, M. D. McGehee, *Mater. Today* **2007**, 10, 28.
- [4] J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T.-Q. Nguyen, M. Dante, A. J. Heeger, *Science* **2007**, 317, 222.
- [5] H.-Y. Chen, J. Hou, S. Zhang, Y. Liang, G. Yang, Y. Yang, L. Yu, Y. Wu, G. Li, *Nature Photon.* **2009**, 3, 649.
- [6] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, L. Yu, *Adv. Mater.* **2010**, 22, E135.
- [7] Y. Zou, A. Najari, P. Berrouard, S. Beaupré, R. B. Aïch, Y. Tao, M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 5330.
- [8] T.-Y. Chu, J. Lu, S. Beaupré, Y. Zhang, J.-R. Pouliot, S. Wakim, J. Zhou, M. Leclerc, Z. Li, J. Ding, Y. Tao, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 4250.
- [9] C. M. Amb, S. Chen, K. R. Graham, J. Subbiah, C. E. Small, F. So, J. R. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 10062.
- [10] C. E. Small, S. Chen, J. Subbiah, C. M. Amb, S.-W. Tsang, T.-H. Lai, J. R. Reynolds, F. So, *Nature Photon.* **2012**, 6, 115.
- [11] Y. Zhang, S. K. Hau, H.-L. Yip, Y. Sun, O. Acton, A. K. Jen, *J. Chem. Mater.* **2010**, 22, 2696.
- [12] Z. Lin, J. Bjorgaard, A. Gul Yavuz, A. Iyer, M. E. Kose, *RSC Adv.* **2012**, 2, 642.
- [13] A. Najari, P. Berrouard, C. Ottone, M. Boivin, Y. Zou, D. Gendron, W.-O. Caron, P. Legros, C. N. Allen, S. Sadki, M. Leclerc, *Macromolecules* **2012**, 45, 1833.
- [14] C. Piliago, T.W. Holcombe, J. D. Douglas, C.H. Woo, P. M. Beaujuge, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 7595.
- [15] G. Zhang, Y. Fu, Q. Zhang, Z. Xie, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4997.
- [16] X. Guo, R. P. Ortiz, Y. Zheng, M.-G. Kim, S. Zhang, Y. Hu, G. Lu, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 13685.
- [17] M. Pomerantz, A. S. Amarasekara, *Synth. Met.* **2003**, 257, 135.
- [18] C. B. Nielsen, T. Bjørnholm, *Org. Lett.* **2004**, 6, 3381.
- [19] P. Berrouard, A. Najari, A. Pron, D. Gendron, P.-O. Morin, J.-R. Pouliot, J. Veilleux, M. Leclerc, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 2068.
- [20] Y. Fujinami, J. Kuwabara, W. Lu, H. Hayashi, T. Kanbara, *ACS Macro Lett.* **2011**, 1, 67.

- [21] W. Lu, J. Kuwabara, T. Kanbara, *Macromolecules* **2011**, 44, 1252.
- [22] D. Cornelis, H. Peeters, S. Zrig, B. Andrioletti, E. Rose, T. Verbiest, G. Koeckelberghs, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 2133.
- [23] Thiophenedicarboxylic acid is currently available for \$7 US/g.
- [24] A. Najari, S. Beaupré, P. Berrouard, Y. Zou, J.-R. Pouliot, C. Lepage-Pérusse, M. Leclerc, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 718.
- [25] S. Dufresne, M. Bourgeaux, W. G. Skene, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 1166.
- [26] K. Wang, D. Kim, A. J. Dömling, *Comb. Chem.* **2009**, 12, 111.
- [27] Y. Dong, A. Bolduc, N. McGregor, W. G. Skene, *Org. Lett.* **2011**, 13, 1844.
- [28] P. Berrouard, F. Grenier, J.-R. Pouliot, E. Gagnon, C. Tessier, M. Leclerc, *Org. Lett.* **2011**, 13, 38.
- [29] J. I. G. Cadogan, G. A. Molina, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1973**, 1, 541.
- [30] Phillips; T. L. Fevig, P. H. Lau, G. H. Klemm, M. K. Mao, C. Ma, J. A. Gloeckner, A. S. Clark, *Org. Process Res. Dev.* **2002**, 6, 357.
- [31] S. Kowalski, S. Allard, U. Scherf, *ACS Macro Lett.* **2012**, 1, 465.
- [32] A. Facchetti, L. Vaccaro, A. Marrocchi, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 3520.
- [33] L. C. Campeau, M. Parisien, A. Jean, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 128, 581.
- [34] O. René, K. Fagnou, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 2116.
- [35] W. A. Herrmann, C. Brossmer, C.-P. Reisinger, T. H. Riermeier, K. Öfele, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1357.
- [36] B. Burkhart, P. P. Khlyabich, B. C. Thompson, *Macromolecules* **2012**, 45, 3740.



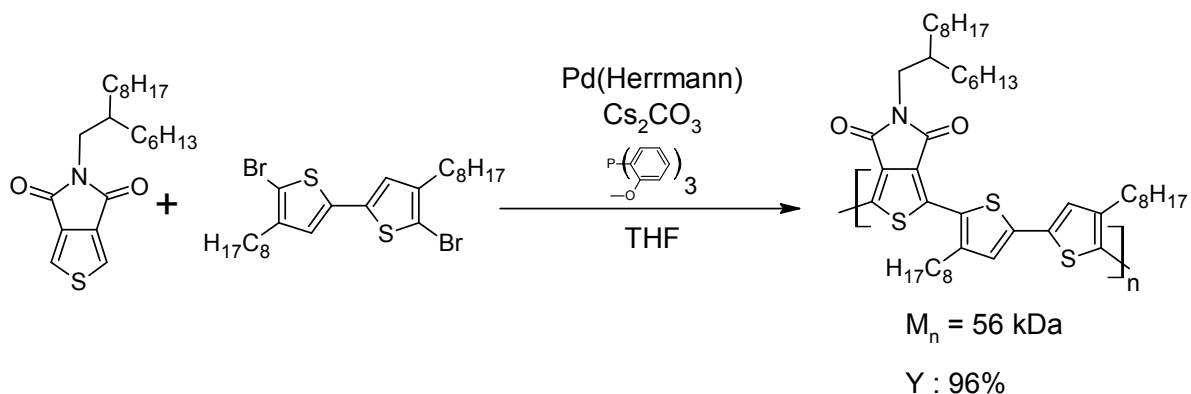
# Chapitre 6 - Conclusion et perspectives

## 6.1 Discussion générale

Les travaux présentés dans cette thèse avaient comme principaux objectifs d'explorer et de simplifier la synthèse de nouveaux monomères et polymères découlant de l'unité thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (TPD). Nous voulions, plus spécifiquement, apporter des pistes de solutions pour la création de nouvelles structures à base de TPD tout en réduisant les coûts et l'impact environnemental de leur synthèse.

Nous avons débuté nos travaux par l'étude de la polymérisation par hétéroarylation directe (DHAP) d'un copolymère formé d'une unité TPD et d'une unité bithiophène. La réaction d'arylation directe est particulièrement avantageuse, car elle offre l'opportunité de diminuer le nombre d'étapes, les coûts et l'économie d'atomes d'une synthèse. C'est pourquoi nous avons voulu évaluer le potentiel de la DHAP pour la synthèse de polymères conjugués.

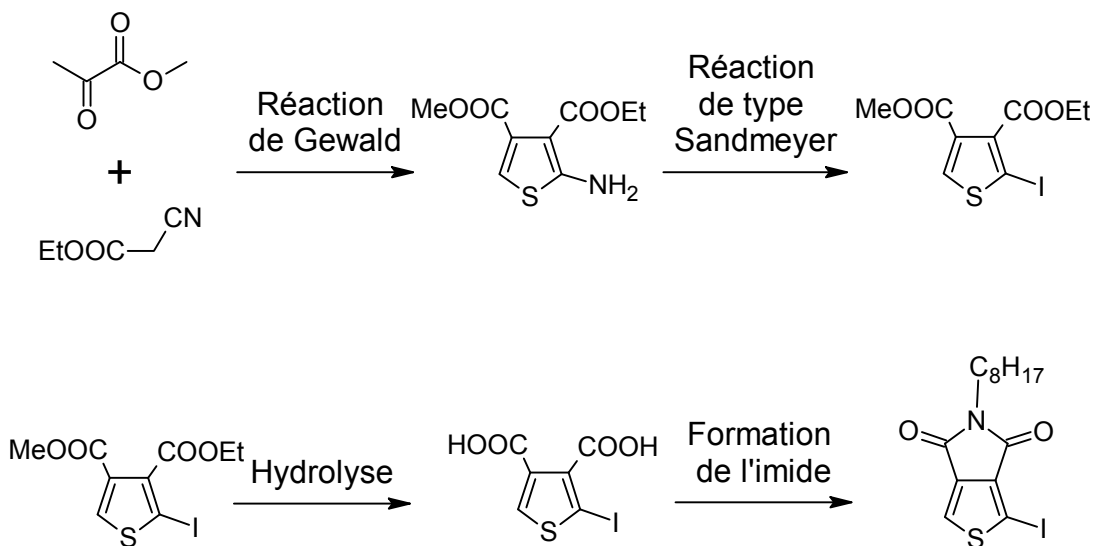
Nous avons testé plusieurs conditions réactionnelles et les meilleures ont permis d'obtenir un polymère de hautes masses molaires ( $M_n = 56$  kDa) avec un rendement de récupération de 96% (**Figure 6.1**).



**Figure 6.1** Première synthèse optimisée par DHAP d'un copolymère de TPD

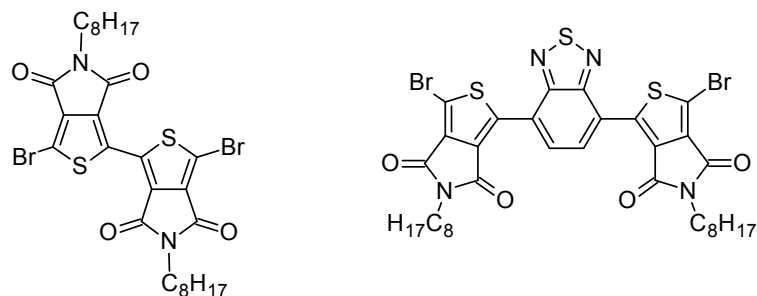
Le polymère obtenu avec les conditions optimales a été caractérisé et ses propriétés physiques ont été comparées avec celles d'un polymère homologue synthétisé par couplage de Stille. Cet exercice a été fait afin de déceler si des réactions secondaires de branchement se sont produites lors de la DHAP. Les propriétés physiques des deux polymères homologues se sont avérées très similaires. Ces résultats nous ont permis de supposer que la définition du polymère synthétisé par DHAP était équivalente à celle du polymère synthétisé par couplage de Stille. De plus, la spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  a permis de confirmer que les deux polymères avaient la même structure. L'unité TPD s'est donc avérée être un substrat idéal pour la DHAP. Nous avons émis l'hypothèse que la fonction imide joue le rôle de groupement directeur et augmente la réactivité des protons présents sur l'unité TPD. Les résultats obtenus ont permis d'établir dans certains cas que la DHAP peut être une alternative plus efficace que le couplage de Stille pour la synthèse de polymères conjugués. Dans ce cas spécifique, la DHAP a permis de réduire d'au moins une étape le chemin synthétique et d'éviter l'emploi de réactifs toxiques. De plus, la masse molaire du matériau obtenu par DHAP était supérieure à celle du matériau obtenu par Stille. Les conditions réactionnelles de DHAP ont permis de synthétiser trois autres exemples de polymères avec succès; démontrant que ces dernières peuvent servir à la polymérisation de l'unité TPD avec d'autres monomères à base de thiophène.

Nous avons ensuite travaillé à la synthèse d'une molécule de TPD portant un atome d'halogène en position 2. Cet intermédiaire permet de concevoir de nouveaux polymères à base de TPD. La mono halogénéation de l'unité TPD par substitution électrophile aromatique est la première approche qui a été tentée afin d'obtenir la molécule désirée. Cette stratégie s'est avérée très peu efficace et a été mise de côté. Une route synthétique alternative a donc été élaborée afin d'obtenir le TPD monoiodé. Les étapes clés étaient une réaction de Gewald et une réaction de type Sandmeyer suivie d'une hydrolyse en milieu acide (**Figure 6.2**).



**Figure 6.2** Route synthétique menant au TPD monoiodé

Le TPD monoiodé a permis la synthèse de deux nouveaux monomères : le dimère de TPD et un benzothiadiazole flanqué de deux unités TPD de chaque côté (**Figure 6.3**). Des monocristaux de ces deux monomères ont été obtenus. La résolution de chacune des structures cristallines, par diffraction des rayons X, a démontré que les deux monomères ont un squelette conjugué complètement plan. De plus, la résolution de la structure du dimère de TPD a permis de confirmer la présence d'interactions supramoléculaires entre l'oxygène de la fonction imide et l'atome de soufre du thiophène voisin. Ces résultats venaient appuyer les études théoriques, précédemment publiées par Pomeranz *et coll.*, qui prédisaient des angles dièdres de 0° entre les deux cycles thiophène d'un dimère de TPD. Cela pourrait expliquer en partie pourquoi certains polymères de TPD sont si performants pour la confection de dispositifs comme les cellules solaires et transistors à effet de champs. Par la suite, les deux nouveaux monomères ont servi à la synthèse de deux nouveaux copolymères. Ces derniers ont été caractérisés et leurs propriétés ont été comparées à celles de polymères dont la structure est analogue.



**Figure 6.3** Nouveaux monomères synthétisés à partir du TPD monoiodé

Le chemin synthétique élaboré au cours de ces travaux permet la synthèse simple et efficace du TPD monoiodé. La réaction de Gewald nécessite des réactifs peu coûteux et est simple à effectuer à grande échelle. Le TPD monoiodé est un intermédiaire pouvant conduire à la confection de nouveaux monomères et polymères.

Finalement, la combinaison de nos travaux sur la DHAP et la synthèse du TPD monoiodé a mené au développement d'une nouvelle approche simple pour la confection d'homopolymères de TPD. D'abord, le 2-aminothiophène-3,4-dicarboxylate a été synthétisé par réaction de Gewald dans les mêmes conditions établies lors de nos précédents travaux. À partir de cet intermédiaire, des chemins de synthèse menant aux monomères de TPD dibromé, monobromé et non halogéné ont été élaborés. Plusieurs monomères de TPD ayant des chaînes alkyle latérales de différentes longueurs et ramifications ont été synthétisés. Ces monomères ont été utilisés pour fabriquer une série d'homopolymères et de pseudohomopolymères par DHAP. Ces derniers ont été caractérisés et leurs propriétés ont été comparées.

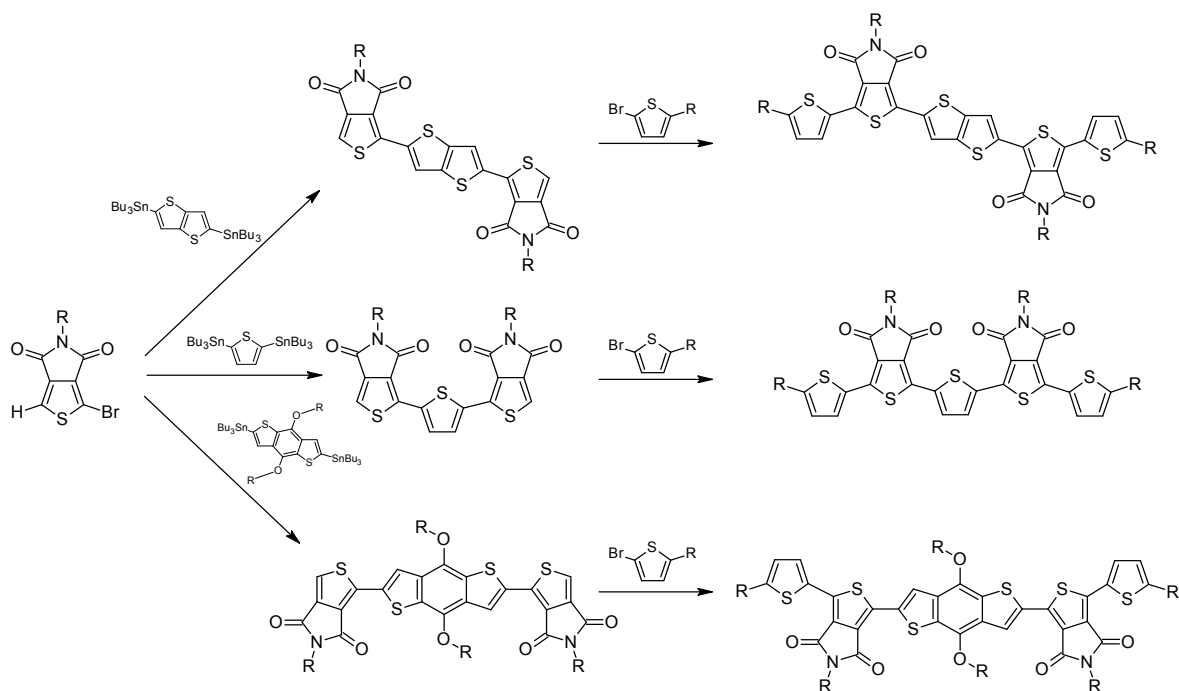
Ces nouvelles voies synthétiques ont l'avantage de diminuer le nombre d'étapes nécessaire pour parvenir aux monomères et d'utiliser des réactifs peu coûteux. Parmi les améliorations synthétiques notoires conduisant aux monomères, on compte une nouvelle approche pour la fermeture du cycle imide du TPD. Cette dernière permet d'obtenir le TPD désiré, simplement en effectuant la condensation du thiophène-3,4-diacidecarboxylique et d'un

alkyleamine primaire à haute température. Cette réaction est beaucoup plus simple et donne des rendements comparables à ceux obtenus avec les méthodes normalement utilisées pour la fermeture du TPD. Nous avons été en mesure de mieux comprendre l'effet de la ramification et de la longueur des chaînes alkyles latérales sur les propriétés de cette série de polymères de TPD. De plus, la conception de pseudohomopolymères formé d'une alternance de TPD possédant des chaînes latérales linéaires et des chaînes ramifiées s'est avérée une stratégie efficace afin d'obtenir un matériau soluble et un empilement favorable au transfert de charges. La synthèse de certains de ces pseudohomopolymères aurait été particulièrement difficile à effectuer sans l'utilisation de la DHAP.

## 6.2 Perspectives

Les polymères conjugués ont jusqu'à présent démontré des résultats impressionnants pour la construction de dispositifs en laboratoire, mais beaucoup de chemin reste à faire avant qu'ils ne deviennent des matériaux commercialisables<sup>[1]</sup>. La majorité des efforts déployés dans le domaine vise le développement de matériaux toujours plus performants. Pourtant, outre leurs performances, ces matériaux doivent aussi être stables, peu coûteux et compatibles avec les procédés de mise en œuvre à grande échelle pour atteindre le marché.

Au cours de nos travaux, nous sommes parvenus à améliorer les synthèses entourant l'unité TPD. Nos efforts visaient principalement la synthèse de polymères. Depuis plusieurs années, les travaux sur les oligomères et les petites molécules conjugués ont démontré des résultats impressionnants pour les confections de dispositifs optoélectroniques. L'unité TPD monohalogéné sur laquelle nous avons travaillé serait intéressante à utiliser pour la confection d'oligomères ou de petites molécules conjugués à base de TPD. À la **figure 6.4**, des exemples de synthèse de molécules à base de TPD sont proposés. Les chemins synthétiques proposés à partir de substrats de départ connu sont constitués d'un couplage de Stille suivi d'une réaction d'arylation directe.



**Figure 6.4** Exemples de synthèses de molécules conjugués à base de TPD pour des applications en électronique organique

La synthèse de polymères conjugués par DHAP a le potentiel de diminuer les coûts de production de façon significative. Au fil du temps, nous avons appris que pour être efficace, la synthèse de polymères par DHAP requiert souvent des conditions réactionnelles spécifiques aux substrats utilisés. Tout comme dans le cas des réactions de Stille et Suzuki à leurs débuts, la transposition de la réaction d'arylation directe pour la synthèse de polymères n'est pas une chose simple. Cela nécessitera beaucoup de travail et de recherche avant que cette réaction devienne un outil simple et efficace pour la confection de polymères conjugués.

Dans cette optique, le développement de conditions réactionnelles adaptées à la polymérisation des unités les plus performantes dans le domaine serait un excellent point de départ. On compte déjà plusieurs études concernant la polymérisation par DHAP de

certaines de ces unités. Parmi ceux-ci, on retrouve le diketopyrrolopyrrole<sup>[2]</sup>, l'isoindigo<sup>[3]</sup>, le benzothiadiazole<sup>[4]</sup> et naphthalenediimide<sup>[5]</sup>. Dans la plupart des cas, les conditions optimales de synthèse varient selon les monomères utilisés. Certains travaux récents utilisent des réactifs plus marginaux que ceux généralement employés, par exemple : l'utilisation de catalyseurs de ruthéniums<sup>[5]</sup>, des systèmes catalytiques sans ligand phosphine<sup>[6]</sup> et l'emploi de nouveaux additifs comme le 1-adamantaneacidecarboxylique<sup>[7]</sup>. Il faut continuer à expérimenter de nouvelles conditions afin de trouver des catalyseurs, ligands, solvants et additifs qui permettront à la DHAP de devenir plus performante et versatile.

Jusqu'à présent, il est difficile d'établir des règles générales afin de prévoir quelles conditions sont appropriées pour la synthèse d'un nouveau polymère. C'est pourquoi, une meilleure compréhension des facteurs qui influencent la réactivité et la sélectivité de la réaction est cruciale. Plusieurs études théoriques ont été faites afin de déterminer la réactivité des divers protons présents sur des hétérocycles<sup>[8, 9]</sup>. Appliquer ce type de calculs à des oligomères pourrait aider à prévoir les sites où des réactions de couplages non désirées peuvent se produire. L'analyse des produits formés lors du couplage de petites molécules peut sans doute aussi servir de modèle afin d'améliorer la compréhension de la sélectivité de la réaction. Cependant, bien que les informations recueillies pour le couplage de petites molécules puissent être très utiles, elles ne sont pas nécessairement directement transposables à une réaction de polymérisation. C'est pourquoi, l'analyse de la définition d'un polymère synthétisé par DHAP est importante. La comparaison des propriétés physiques du matériau avec celles d'un polymère homologue est un moyen efficace pour évaluer la sélectivité de la réaction. La RMN <sup>1</sup>H est également une méthode essentielle permettant de détecter la présence de défauts.

La réaction de DHAP peut être un outil puissant pour la synthèse de copolymères pauvres en électrons. Les couplages de Stille et de Suzuki sont parfois peu efficaces pour le couplage lorsque les deux monomères sont pauvres en électrons. Les travaux effectués par notre groupe de recherche semblent démontrer que la DHAP est au contraire facilitée lorsque les substrats sont pauvres en électrons<sup>[4, 5, 12]</sup>. Cela ouvre la porte à la création de

nouveaux polymères semi-conducteurs de type-n. Ces derniers sont beaucoup moins nombreux comparativement aux polymères semi-conducteurs de type-p. Récemment, plusieurs résultats prometteurs ont vu le jour pour la confection de piles solaires tout plastique<sup>[11-13]</sup>. Ce type de pile solaire requiert un polymère semi-conducteur de type-p et un de type-n. Ces avancées offrent l'opportunité de synthétiser une foule de nouveaux polymères de type-n par DHAP pour le développement de cellules solaires tout plastique et de transistors à effet de champs de type-n.

Au sein de cette thèse, nous avons fait mention à plusieurs reprises que les recherches portant sur polymères conjugués évoluent à pas de géant depuis ses débuts. Nous avons donc été en mesure de constater récemment un certain intérêt accordé au développement de synthèses plus vertes et moins coûteuses pour la production de polymères conjugués<sup>[14, 15]</sup>. La DHAP est déjà reconnue par la communauté scientifique comme une des solutions pouvant faciliter le passage des polymères conjugués du laboratoire à la fabrication industriel<sup>[16, 17]</sup>. Des progrès considérables ont déjà été réalisés afin de rendre la DHAP toujours plus performante<sup>[18]</sup>, versatile<sup>[19,]</sup> et sélective<sup>[20]</sup>. Cette réaction pose cependant encore plusieurs défis qui doivent être relevés pour en faire une réaction de polymérisation utilisée au même titre que les couplages Stille et Suzuki. Ce faisant, il est envisageable qu'un jour la DHAP soit un élément de l'équation qui permettra aux polymères conjugués d'être commerciales à grande échelle.



## 6.3 Références

- [1] R. Po, A. Bernardi, A. Calabrese, C. Carbonera, G. Corso, A. Pellegrino *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 925.
- [2] J.-R. Pouliot, L. G. Mercier, S. Caron, M. Leclerc, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, 214, 453.
- [3] F. Grenier, P. Berrouard, J.-R. Pouliot, H.-R. Tseng, A. J. Heeger, M. Leclerc, *Polym. Chem.* **2013**, 4, 1836.
- [4] S. Kowalski, S. Allard, U. Scherf, *ACS Macro Letters* **2012**, 1, 465.
- [5] Y. Nohara, J. Kuwabara, T. Yasuda, L. Han, T. Kanbara, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2014**, 52, 9.
- [6] B. Liégault, D. Lapointe, L. Caron, A. Vlassova, K. Fagnou *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 1826.
- [7] B. Liégault, I. Petrov, S. I. Gorelsky, K. Fagnou, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 1047.
- [8] W. Lu, J. Kuwabara, T. Kanbara, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, 34, 1151.
- [9] W. Lu, J. Kuwabara, T. Kanbara, *Macromolecules* **2011**, 44, 1252.
- [10] P. Berrouard, S. Dufresne, A. Pron, J. Veilleux, M. Leclerc, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 8167.
- [11] Y. Zhou, T. Kurosawa, W. Ma, Y. Guo, L. Fang, K. Vandewal, Y. Diao, C. Wang, Q. Yan, J. Reinspach, J. Mei, A. L. Appleton, G. I. Koleilat, Y. Gao, S. C. B. Mannsfeld, A. Salleo, H. Ade, D. Zhao, Z. Bao, *Adv. Mater* **2014**, 22, 3767.
- [12] A. Facchetti, *Mater. Today* **2013**, 16, 123.
- [13] D. Mori, H. Benten, I. Okada, H. Ohkita, S. Ito, *Adv. Energ. Mater.* **2013**, 10.1002/aenm.201301006.
- [14] R. Po, A. Bernardi, A. Calabrese, C. Carbonera, G. Corso, A. Pellegrino, *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 925.
- [15] G. Marzano, C. V. Ciasca, F. Babudri, G. Bianchi, A. Pellegrino, R. Po, G. M. Farinola, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 30, 6583.
- [16] S. Kowalskia, S. Allarda, K. Zilberberg, T. Riedl, U. Scherf, *J. Prog. Polym. Sci.* **2013**, 38, 1805.
- [17] A. Facchetti, L. Vaccaro, A. Marrocchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 3520.
- [18] J. Kuwabara , T. Yasuda , S. J. Choi , W. Lu, K. Yamazaki, S. Kagaya, L. Han , T. Kanbara, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 24, 3226.
- [19] M. Wakioka, N. Ichihara, Y. Kitano, F. Ozawa, *Macromolecules* **2014**, 47, 626.
- [20] A. E. Rudenko, B. C. Thompson *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2014**, 52, 22.