



**NOUVEAUX COPOLYMÈRES DE FURO- ET
SÉLÉNOPHÉNO[3,4-*c*]PYRROLE-4,6-DIONE POUR
L'ÉLECTRONIQUE ORGANIQUE**

Mémoire

Simon H. Drouin

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

Québec, Canada

© Simon H. Drouin, 2014

RÉSUMÉ

Depuis maintenant quelques années, les polymères conjugués ont suscité l'intérêt de la communauté scientifique en vertu de leurs propriétés semi-conductrices intéressantes. Récemment, les copolymères de thiéno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione (TPD) ont démontré des propriétés optiques et électroniques surprenantes. Ainsi, une partie de cette recherche traite de l'amélioration de ces copolymères par la substitution de l'atome de soufre du TPD par un atome d'oxygène ou de sélénium.

Ce mémoire est divisé en cinq chapitres. Le premier offre une introduction générale du champ de recherche présentant les enjeux et mettant en contexte les objectifs principaux du projet. Les deuxième et troisième chapitres présentent quant à eux la synthèse des comonomères et copolymères modifiés relativement au TPD tandis que la caractérisation des copolymères est abordée au chapitre quatre. Finalement, un retour sur les travaux ainsi que les perspectives de ce projet se retrouvent au chapitre cinq.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ.....	iii
TABLE DES MATIÈRES.....	v
LISTE DES TABLEAUX.....	vii
LISTE DES FIGURES.....	ix
LISTE DES SCHÉMAS.....	xi
LISTE DES ABBRÉVIATIONS.....	xiii
REMERCIEMENTS.....	xvii
Chapitre 1 : INTRODUCTION.....	1
1.1 Propriétés des polymères.....	1
1.2 Polymères semi-conducteurs.....	3
1.3 Historique.....	5
1.4 Conception de polymères conducteurs.....	7
1.5 L'unité thiéno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione.....	11
1.5.1 Propriétés du TPD.....	12
1.5.2 Modifications au sein de la structure du TPD.....	13
1.5.3 Polymères compétitifs.....	18
1.6 Projet de recherche.....	20
1.6.1 Effets escomptés pour le furo[3,4-c]pyrroledione.....	21
1.6.2 Effets escomptés pour le SePD.....	22
Chapitre 2 : SYNTHÈSE DES MONOMÈRES.....	25
2.1 Introduction.....	25
2.2 Synthèse du TPD.....	25
2.3 Synthèse des monomères.....	27
2.3.1 Synthèse du FPD.....	27
2.3.2 Synthèse du SePD.....	29
2.4 Voies alternatives.....	31
2.4.1 Synthèse par cyclo-addition.....	31
2.4.2 Synthèse par réaction de Gewald.....	35
2.5 Discussion.....	38
Chapitre 3 : SYNTHÈSE DES POLYMÈRES.....	41
3.1 Introduction.....	41

3.2 Méthodes de polymérisation	43
3.2.1 <i>Couplage par Stille</i>	43
3.2.2 <i>Polymérisation par hétéroarylation directe</i>	45
3.3 Famille des benzodithiophènes.....	48
3.3.1 <i>Polymérisation par hétéroarylation directe</i>	48
3.3.2 <i>Polymérisation par couplage de Stille</i>	49
3.4 Famille des thiophènes.....	51
3.4.1 <i>Polymérisation par hétéroarylation directe</i>	51
3.5 Discussion	61
Chapitre 4 : CARACTÉRISATION DES POLYMÈRES	63
4.1 Introduction.....	63
4.2 Outils de caractérisation	64
4.3 Caractérisation des polymères.....	68
4.3.1 <i>Analyse de P1</i>	68
4.3.2 <i>Analyse de P2</i>	71
4.3.3 <i>Analyse de P3</i>	74
4.3.4 <i>Analyse de P4</i>	76
4.4 Discussion	79
Chapitre 5 : CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	81
5.1 Conclusions.....	81
5.2 Perspectives.....	83
5.2.1 <i>Projet du BDF</i>	84
5.2.2 <i>Projet du BDSe</i>	85
PARTIE EXPÉRIMENTALE	89
ANNEXE I : SPECTRES RMN DES MONOMÈRES	99
ANNEXE II : SPECTRES RMN DES POLYMÈRES.....	105
BIBLIOGRAPHIE.....	109

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 : Conditions de réaction pour la cyclo-addition du DMAD sur le SePD	34
Tableau 3.1 : Essais de polymérisation du TT avec le SePD par PHAD	55
Tableau 3.2 : Récents essais de polymérisation du TT avec le SePD par PHAD	60
Tableau 4.1 : Caractéristiques physiques de P1	69
Tableau 4.2 : Caractéristiques optiques et électrochimiques de P1	69
Tableau 4.3 : Caractéristiques physiques de P2	72
Tableau 4.4 : Caractéristiques optiques et électrochimiques de P2	72
Tableau 4.5 : Caractéristiques physiques de P3	75
Tableau 4.6 : Caractéristiques optiques et électrochimiques de P3	75
Tableau 4.7 : Caractéristiques physiques de P4	77
Tableau 4.8 : Caractéristiques optiques et électrochimiques de P4	78

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Effet de l'augmentation de la conjugaison sur les propriétés optiques et électroniques	3
Figure 1.2 : Théorie des bandes.....	4
Figure 1.3: Différentes architectures de polymères π -conjugués ⁹	8
Figure 1.4: Contributions des niveaux énergétiques pour un copolymère donneur-accepteur	9
Figure 1.5 : Exemples de copolymères performants au sein de la littérature ¹⁴	10
Figure 1.6 : Structure générale du TPD.....	12
Figure 1.7 : Variation des groupements fonctionnels sur le thiophène ¹¹	15
Figure 1.8 : Favorisation de l'hybride de résonance quinoïde	16
Figure 1.9 : Copolymères de TPD performants ^{14e, 28}	18
Figure 1.10 : Formes de résonance au sein du polymère P3HS	23
Figure 2.1 : Cibles synthétiques FPD et SePD	25
Figure 2.2 : Modification de la structure du thiophène suivant l'oxydation du soufre ⁴⁰	33
Figure 2.3 : Versatilité de la réaction de Diels-Alder sur le thiophène oxydé ⁴⁰	33
Figure 2.4 : Analyse RMN du deuxième essai de la réaction de Gewald.....	38
Figure 3.1 : Comonomères choisis pour les polymérisations du projet de recherche.....	42
Figure 3.2 : Mécanisme général d'un couplage par réaction de Stille ⁴⁵	44
Figure 3.3 : Cycle catalytique du couplage d'hétéroarylation directe en utilisant un additif carboxylique ⁴⁶	46
Figure 3.4 : Cycle catalytique du couplage d'hétéroarylation directe sans additif carboxylique ⁴⁶	47
Figure 3.5 : Structure du BDT éthylhexyloxy (25)	49
Figure 3.6 : Structures du BT (21) et du TT (22).....	51
Figure 3.7 : Structure du DTT (24).....	52
Figure 3.8 : Analyse RMN ¹ H du PTTTPD copolymérisé par PHAD	53
Figure 3.9 : Analyse de l'interaction et de la distorsion des complexes pour l'état de transition du mécanisme MDC ^{27b, 50}	57
Figure 4.1 : Structure générale des copolymères P1 et P2.....	63
Figure 4.2 : Structure générale des copolymères P3 et P4.....	64
Figure 4.3 : Structure générale de P1	68
Figure 4.4 : Spectres d'absorption UV-visible de P1 à l'état solide.....	70
Figure 4.5 : Voltampérogrammes de P1 à l'état solide	70
Figure 4.6 : Structure générale de P2	71
Figure 4.7 : Spectres d'absorption UV-visible de P2 à l'état solide	73

Figure 4.8 : Voltampérogrammes de P2 à l'état solide.....	73
Figure 4.9 : Structure générale de P3.....	74
Figure 4.10 : Spectres d'absorption UV-visible de P3 à l'état solide	75
Figure 4.11 : Voltampérogrammes de P3 à l'état solide.....	76
Figure 4.12 : Structure générale de P4.....	77
Figure 4.13 : Spectres d'absorption UV-Visible de P4 à l'état solide	78
Figure 4.14 : Voltampérogrammes de P4 à l'état solide.....	79

LISTE DES SCHÉMAS

Schéma 2.1 : Synthèse du TPD ³⁴	26
Schéma 2.2 : Synthèse du FPD pour la PHAD ³⁶	27
Schéma 2.3 : Synthèse du FPD pour la polymérisation par voie de Stille ^{36, 38}	29
Schéma 2.4 : Synthèse générale du SePD ^{36, 39}	30
Schéma 2.5 : Synthèse proposée du SePD par réaction de Diels-Alder	32
Schéma 2.6 : Étapes synthétiques pour la formation du sélénoxyde diester par réaction de Diels-Alder.....	34
Schéma 2.7 : Synthèse du TPD par réaction de Gewald ^{19, 42}	35
Schéma 3.1 : Conditions générales de polymérisation du BDT par voie de Stille	50
Schéma 3.2 : Conditions générales de polymérisation du TT avec le SePD par PHAD.....	54
Schéma 3.3 : Polymérisation du BTSe avec le SePD par PHAD.....	58
Schéma 5.1 : Synthèse du monomère BDF ^{54b}	84
Schéma 5.2 : Copolymérisation du BDF.....	85
Schéma 5.3 : Synthèse du monomère BDSe ⁵⁵⁻⁵⁶	86
Schéma 5.4 : Copolymérisation du BDSe ⁵⁵	86

LISTE DES ABBRÉVIATIONS

ACN	Acétonitrile
AED	Analyse enthalpique différentielle
ATG	Analyse thermogravimétrique
BDF	Benzodifurane
BDS _e	Benzodisélnophène
BDT	Benzodithiophène
BT	Bithiophène
CES	Chromatographie d'exclusion stérique
d	Doublet (RMN)
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène
DCM	Dichlorométhane
DFT	Théorie de la fonctionnelle et de la densité
DMAD	Acétylènedicarboxylate de diméthyle
DMF	<i>N,N</i> -diméthylformamide
DP	Degré de polymérisation
DTT	Dithiénothiophène
E _g	Bande interdite
E _{oxy}	Potentiel d'oxydation
E _q	Équivalent
E _{réd}	Potentiel de réduction
ESC	Électrode saturée au Calomel
eV	Électrons volts
FPD	Furo[3,4- <i>c</i>]pyrrole-4,6-dione
HOMO	Orbitale moléculaire occupée la plus élevée
IP	Indice de polymolécularité
ITO	Oxydes d'indium et d'étain
J	Constante de couplage (RMN)
LUMO	Orbitale moléculaire inoccupée la plus basse
M	Mole par litre
m	Multiplet (RMN)
<i>m</i> -CPBA	Acide <i>m</i> -chloroperbenzoïque
MDC	Processus de métallation-déprotonation concerté
M _n	Masse molaire moyenne en nombre
mmol	Millimole
M _p	Masse molaire moyenne en poids
NBS	<i>N</i> -Bromosuccinimide
OMF	Orbitales moléculaires frontières
P3AX	Poly(3-alkylhétérocycle)
P3HX	Poly(3-hexylhétérocycle)

PBDT-DTNT	Poly(4,8-bis(4,5-didécyl-2-thiényl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène-alt-(4,9-bis(4-hexyl-2-thiényl)-naphtho[1,2-c:5,6-c']bis[1,2,5]thiadiazole-5,5-diyl)
PBDTFPD	Poly(di(alkyl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène)-co-5-octylfuro[3,4-c]pyrrole-4,6-dione)
PBDTSePD	Poly(di(alkyl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène)-co-5-octylsélénophéno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione)
PBDTTPD	Poly(di(alkyl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène)-co-5-octylthiéno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione)
PBDTTT-CF	Poly(di(éthylhexyloxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène)-co-3-fluorothiéno-[3,4-b]thiophène-2-carboxylate)
PBTSeSePD	Poly(2,5-bis(4-dodécyl-thiën-2-yl)sélénophène)-co-5-alkylsélénophéno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione)
PBTSeTPD	Poly(2,5-bis(4-dodécyl-thiën-2-yl)sélénophène)-co-5-alkylthiéno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione)
PBTTPD	Poly(4,4'-dioctyl-2,2'-bithiophène)-co-5-alkylthiéno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione)
PCBM	[6,6]-phényl-C ₆₁ -butanoate de méthyle
PCDTBT	Poly(n-9''-hepta-decanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)
PDTGTPD	Poly(dithiéno[3,2-b:20,30-d]germole)-co-5-alkylthiéno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione)
PDTSTPD	Poly(dithiéno[3,2-b:20,30-d]silole)-co-5-alkylthiéno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione)
P.f.	Point de fusion
PHAD	Polymérisation par hétéroarylation directe
PT	Polythiophène
PTTFPD	Poly(4,4''-didodécyl-2,2';5',2''-terthiophène)-co-5-alkylfuro[3,4-c]pyrrole-4,6-dione)
PTTSePD	Poly(4,4''-didodécyl-2,2';5',2''-terthiophène)-co-5-alkylsélénophéno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione)
PTTTPD	Poly(4,4''-didodécyl-2,2';5',2''-terthiophène)-co-5-alkylthiéno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione)
q	Quadruplet (RMN)
RMN ¹³ C	Résonance magnétique nucléaire du carbone-13
RMN ¹ H	Résonance magnétique nucléaire du proton
s	Singulet (RMN)
SePD	Sélénophéno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione
SMHR	Spectrométrie de masse haute résolution
t	Triplet (RMN)
t.a.	Température ambiante
T _d	Température de dégradation
T _g	Température de transition vitreuse
T _f	Température de fusion

TFA	Acide trifluoroacétique
THF	Tétrahydrofurane
TPD	Thiéno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione
TT	Terthiophène
UV-Vis	Ultra-violet / Visible
VC	Voltampérométrie cyclique
λ	Longueur d'onde
λ_{\max}	Longueur d'onde d'absorption maximale
η	Efficacité de conversion énergétique

REMERCIEMENTS

À l'issue de la rédaction de ce mémoire, j'ai constaté que la recherche scientifique, dans le cadre de travaux de maîtrise, est loin d'être un travail aisé. Cette période scolaire, définie selon moi comme étant l'initiation à la recherche, nécessite une grande part de soutien. Effectivement, la réalisation de mes travaux de maîtrise n'aurait certainement pas eu lieu sans l'appui inconditionnel d'un grand nombre de personnes qui m'ont fait progresser dans mon apprentissage.

D'une part, je tiens à remercier mon directeur de recherche, le professeur Mario Leclerc, pour sa confiance à mon égard en acceptant d'encadrer mes études de deuxième cycle en chimie. Je souhaite également le remercier pour sa disponibilité et pour tout le temps qu'il a investi dans mes travaux. J'aimerais par ailleurs souligner sa grande générosité envers toutes mes demandes tout au long de mes études graduées. Enfin, j'ai particulièrement apprécié ses judicieux conseils portés à mon endroit à l'extérieur de mes travaux de recherche.

D'autre part, j'aimerais remercier quelques personnes qui ont eu un rôle déterminant dans la réussite de mes travaux. Sans ces personnes, il m'aurait été impossible d'obtenir une aussi vaste étendue de résultats et de perspectives concernant mes recherches. Je suis donc extrêmement reconnaissant envers Serge Beaupré, Hamed Najari, Agniezka Pron et Rodica Plesu pour leur support direct à mes travaux.

Enfin, je tiens personnellement à remercier deux personnes qui ont contribué de façon quotidienne à la réussite de mes travaux. Elles ont eu un rôle déterminant dans mon apprentissage du tout début jusqu'à la fin. En plus de leur soutien constant au laboratoire, j'ai sincèrement apprécié leur disponibilité, leur écoute et leur compréhension dans différentes situations. Merci à Pierre-Olivier Morin et à Lauren Mercier pour tout le temps que vous m'avez consacré et pour les personnes que vous êtes.

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION

L'énergie, au 21^e siècle, fait partie des enjeux principaux des différentes sociétés à travers la planète. Elle est une des ressources essentielles à la vie sur Terre et jusqu'à présent, les réserves semblaient illimitées. Or, depuis quelques années, il n'est pas méconnu que les énergies fossiles s'épuisent rapidement. Un des défis principaux est donc de substituer rapidement ces énergies fossiles par d'autres qui sont plutôt renouvelables et propres. Par ailleurs, l'agence internationale de l'énergie prédit que d'ici 20 ans, la demande d'énergie aura augmenté de 50%. De cette augmentation, 30% sera comblée par le charbon. La désormais célèbre compagnie pétrolière BP, prévoit quant à elle, une croissance d'environ 27% de la réserve énergétique en énergies renouvelables, devançant tout juste le charbon (26%) et le gaz naturel (21%).¹ Il est donc nécessaire de pallier à cette différence par le biais de nouvelles énergies.

Pour remédier à la situation, l'énergie solaire s'avère toute désignée compte tenu de son énorme potentiel. Depuis quelques années déjà, les panneaux solaires à base de silicium ont fait leur apparition sur le marché. Malgré des coûts de fabrication élevés jumelés à la création de dispositifs rigides, les panneaux solaires à base de silicium amorphe offrent des rendements énergétiques avoisinant les 20%. En constatant le grand potentiel des panneaux solaires en plus de leurs coûts de fabrication élevés, l'idée de développer des polymères conjugués, avec des applications en cellules solaires, prend tout son sens.

1.1 Propriétés des polymères

Il est intéressant de se questionner par rapport à la recherche sur les polymères. Pourquoi serait-il mieux de développer de nouveaux matériaux à base de polymères plutôt qu'à base de petites molécules organiques par exemple? Afin de répondre correctement à cette question, il est pertinent de se pencher sur les propriétés intrinsèques des polymères.

En guise d'explication, prenons l'exemple d'une petite molécule organique très simple : le méthane. En utilisant donc le méthylène comme unité de répétition d'un polymère, il est possible d'observer des effets très intéressants selon l'augmentation du degré de polymérisation. Effectivement, en ayant par exemple un degré de polymérisation (DP) variant de 2 à 20, on obtient un changement important des propriétés physiques du composé. Selon cette variation, à température pièce et à pression normale, on passe de l'obtention d'un gaz, à un liquide puis à un solide, tous les trois combustibles. On observe à cet instant que les propriétés varient légèrement selon une faible augmentation du nombre d'unités de répétition.

À présent, quels impacts aurions-nous sur les propriétés de ce même composé si le DP était augmenté d'un nombre beaucoup plus important? Lorsque l'expérience est réalisée, il est possible de produire du polyéthylène. Un solide est récupéré présentant de toutes nouvelles propriétés mécaniques, inexistantes dans les cas précédents. Ainsi, dû au très grand nombre d'unités de répétition, de nouvelles propriétés ont émergées.

Suite à ces observations, serait-il possible d'observer un phénomène semblable pour un polymère conjugué, par exemple le polyacétylène? De la même façon que dans le cas précédent, lors de l'augmentation significative du DP, on observe des propriétés émergentes très intéressantes. En plus de remarquer l'apparition de propriétés mécaniques, on observe l'émergence de propriétés optiques et électriques. Ces deux dernières classes de propriétés découlent du rapprochement des bandes de conduction et de valence suivant l'augmentation du DP comme il est démontré à la figure ci-dessous.

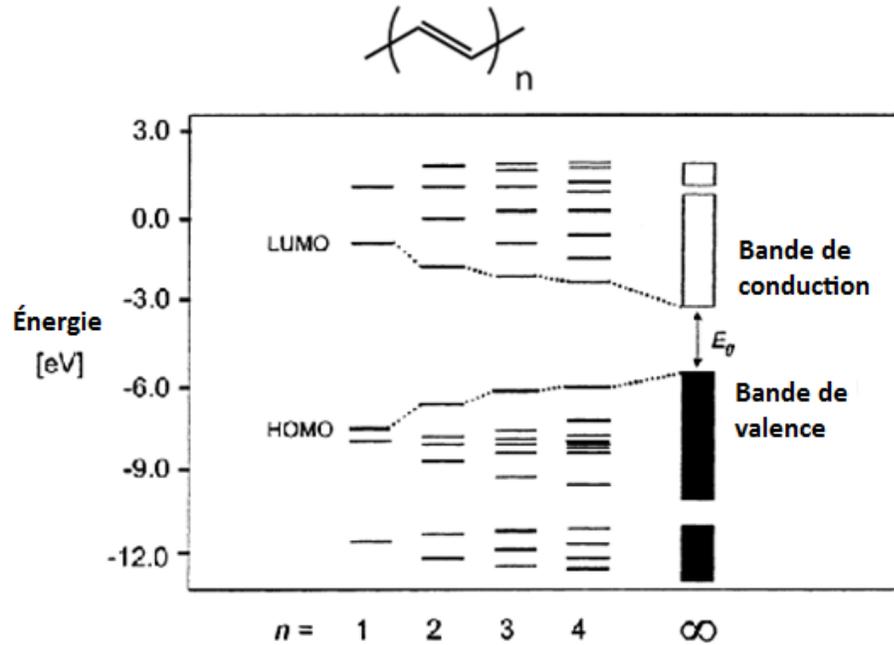


Figure 1.1 : Effet de l'augmentation de la conjugaison sur les propriétés optiques et électroniques

Dans le cas particulier des polyacétylènes, il est possible d'obtenir des propriétés de conductivité suivant l'oxydation ou la réduction du polymère. L'écart entre les bandes de valence et de conduction est ainsi raccourci facilitant le passage d'un électron d'une bande à l'autre. En agissant de la sorte, il est possible d'atteindre des valeurs de conductivités relativement élevées.² Le nouveau matériau se comporte alors comme un semi-conducteur. Possédant à présent des propriétés mécaniques, optiques et électriques intéressantes, il est pertinent de penser à développer de nouvelles structures ayant des propriétés semi-conductrices.

1.2 Polymères semi-conducteurs

Comme il a été expliqué précédemment, les polymères conjugués se comportent principalement comme des semi-conducteurs. Afin de bien comprendre l'impact de ce comportement, il est nécessaire de bien saisir le concept via la théorie des bandes. Tout d'abord, lorsqu'on retrouve un haut niveau de conjugaison électronique au sein d'un polymère par exemple, il est possible d'observer un changement au sein des orbitales

moléculaires frontières. Ces dernières, normalement reconnues comme HOMO et LUMO, se divisent en plusieurs niveaux énergétiques distincts contrairement à deux seuls niveaux discrets. La somme de ces niveaux énergétiques résulte en la formation d'un continuum. À présent, le niveau énergétique HOMO est plutôt représenté par la bande de valence, définie comme étant l'orbitale occupée de plus haute énergie. Le niveau énergétique LUMO, quant à lui, correspond à la bande de conduction. Elle est représentée par l'orbitale inoccupée de plus basse énergie. L'écart entre ces deux niveaux correspond à la largeur de bande interdite (E_g).

À présent, afin d'observer une conductivité électrique au sein du polymère conjugué, il est nécessaire de fournir un apport énergétique de façon à ce que les électrons compris dans la bande de valence puissent franchir cet écart et se retrouver au sein de la bande de conduction. Différentes largeurs de bandes interdites sont observées selon les propriétés des matériaux. Trois modèles sont ainsi présentés afin de classer ces différentes plages de largeurs de bande interdite. Évidemment, plus l'écart est grand, plus difficile est la conductivité électrique. On y retrouve donc les isolants, les semi-conducteurs et les conducteurs.

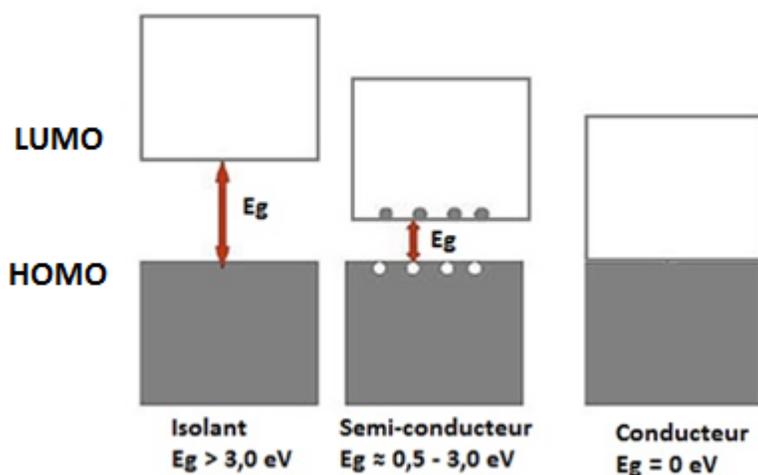


Figure 1.2 : Théorie des bandes

Pour un isolant, l'écart entre les bandes de valence et de conduction est trop grand pour permettre un transport d'électrons. L'énergie requise pour permettre la promotion d'électrons dans la bande de conduction est trop élevée. Aucun signe de conductivité ne peut donc être observé. Dans le cas d'un conducteur, il n'y a aucun écart entre les bandes de valence et de conduction permettant le transport des électrons et ne requérant aucune énergie. C'est cette caractéristique qui confère aux métaux une très grande conductivité.

En ce qui concerne un matériau semi-conducteur, la largeur de bande interdite oscille généralement entre 0,5 et 3,0 eV. Cet état intermédiaire procure une conductivité électrique lorsqu'il est soumis à une source d'énergie thermique ou lumineuse par exemple. L'énergie requise pour permettre la transition des électrons de la bande de valence à la bande de conduction est assez faible permettant alors d'obtenir des porteurs de charges, nécessaires à la conductivité. Les polymères semi-conducteurs possèdent donc des propriétés optiques d'absorption et d'émission ce qui se traduit en conductivité électrique. En prenant compte de ces propriétés particulières, il est pertinent de s'intéresser à la recherche de nouveaux polymères semi-conducteurs.

1.3 Historique

Au milieu du 20^e siècle, il était difficile d'imaginer qu'un polymère pouvait être conducteur. En fait, à cette époque, un polymère était la définition même d'un matériau réputé isolant. En 1977, avec le dopage à l'iode du polyacétylène, les recherches sur les polymères conducteurs ont fait un bond de géant. Les professeurs Shirakawa, MacDiarmid et Heeger ont déterminé que la conductivité électrique du polyacétylène pouvait être comparable à celle de certains métaux.³ Toutefois, ce polymère conjugué est plutôt instable et insoluble dans les solvants courants. Cette problématique a donc mené à la recherche de nouveaux matériaux qui ne présenteraient pas ce genre d'obstacles. Les trois professeurs sont toutefois récipiendaires du prix Nobel de chimie en 2000 pour la découverte du premier polymère π -conjugué conducteur. Cette poussée a définitivement pavé la voie à de nombreuses autres découvertes dans le domaine.

Suivant l'accès à ce champ de recherche, la première synthèse du polythiophène⁴ non substitué a été effectuée au début des années 1980. Cette synthèse a permis de régler les problèmes de stabilité thermique tout en démontrant une conductivité électrique élevée. Cependant, ces travaux ont également démontré que le polythiophène (PT) non substitué s'avérait être insoluble dans la plupart des solvants usuels, peu importe la masse moléculaire obtenue. En dépit de cette problématique, les bonnes propriétés de conductivité du PT ont ouvert la voie aux recherches intensives sur ce polymère.

C'est ainsi qu'au milieu des années 80, le premier polythiophène substitué a été synthétisé.⁵ Il était connu à ce moment, que l'incorporation de longues chaînes latérales sur le squelette d'un polymère insoluble, pouvait améliorer significativement sa solubilité. Alors, la venue des poly(3-alkylthiophène) (P3AT), a permis leur utilisation dans divers solvants tels que le chloroforme, DCM, DMF, THF, PhMe et xylène. Il était possible à cet instant d'imaginer être capable de les mettre en œuvre sous forme de films pour leur utilisation dans des applications futures. Peu de temps après, la synthèse du poly(3-hexylthiophène) régiorégulier a été réalisée par McCullough⁶ et Rieke.⁷ Tenant compte de la structure asymétrique des P3ATs, il était difficile de penser concevoir une symétrie au sein d'un polymère résultant de l'enchaînement de thiophènes substitués en position 3. Toutefois, c'est en 1992 que les deux chercheurs ont pu présenter leur synthèse du P3HT régiorégulier. Cette découverte a permis d'obtenir une structure coplaire bien définie s'assemblant de façon à augmenter considérablement la conductivité électrique ainsi que la mobilité des porteurs de charges. Ce polymère est sans aucun doute le plus cité et employé dans toute la recherche s'apparentant aux polymères conducteurs.

Peu après la synthèse du P3HT régiorégulier, une étude de Heywang et Jonas a permis d'apporter une nouvelle méthode de pensée grâce à leur découverte sur les effets des substituants éthylènedioxy sur le thiophène.⁸ Effectivement, les chercheurs étaient intéressés à augmenter la stabilité des charges positives au sein des polymères en vue d'une utilisation à plus haute température et sur une plus longue période de temps. Ils ont

réalisés que les atomes d'azote du polypyrrole ou les atomes de soufre du polythiophène contribuaient à stabiliser ces charges. Dans cette optique, ils ont pensé introduire davantage de groupements fonctionnels de façon à augmenter considérablement la stabilisation. C'est ainsi qu'ils ont développé la famille des alkylènedioxythiophènes. Dans le cas du poly(éthylènedioxythiophène) (PEDOT), ils ont observé une très grande stabilité thermique confirmant ainsi leur hypothèse.

Suite à cette étude, plusieurs chercheurs ont commencé à introduire davantage de groupements fonctionnels pouvant éventuellement moduler les propriétés électroniques des polymères semi-conducteurs. Par exemple, à l'aide de copolymères de type « donneur-accepteur », les niveaux énergétiques ont pu être modulés plus précisément, permettant leur utilisation dans différents domaines d'application en électronique organique. L'émergence de la conductivité électrique dans les polymères π -conjugués a littéralement révolutionné le domaine des semi-conducteurs.

1.4 Conception de polymères conducteurs

Depuis l'arrivée du P3HT et du PEDOT, plusieurs nouvelles structures ont été étudiées et développées. La communauté scientifique s'est largement enrichie en contribuant à la découverte de nouvelles structures chimiques semi-conductrices. La conception rationnelle de nouveaux squelettes de polymères conjugués est basée principalement sur trois grandes classes : les homopolymères, les polymères donneur-accepteur et les polymères quinoïdes, représentés à la figure ci-dessous.⁹

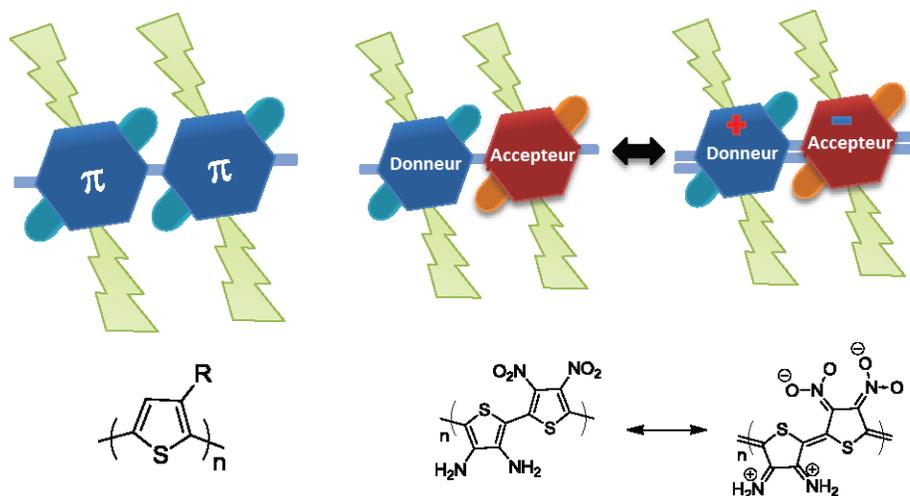


Figure 1.3: Différentes architectures de polymères π -conjugués⁹

Dans le premier cas, il s'agit de la répétition de la même unité aromatique au sein du polymère. Les propriétés des homopolymères sont donc définies majoritairement par les propriétés intrinsèques de l'unité aromatique répétitive. Un des plus grands exemples d'homopolymère est sans contredit le P3HT régiorégulier.

Dans le second cas, les polymères de type donneur-accepteur représentent une façon intéressante d'obtenir des largeurs de bandes interdites d'énergies variables. Cette conception est basée sur l'alternance d'une unité riche en électrons (donneur) et d'une unité pauvre en électrons (accepteur). La variation de ces unités permet une modulation plus aisée de la largeur de bande interdite. Les premiers copolymères donneur-accepteur ont été créés en 1993.¹⁰ Comme démontré à la figure précédente, l'alternance d'un diaminothiophène et d'un dinitrothiophène, par Tour et coll., a résulté en un polymère ayant une largeur de bande interdite de 1,0 eV.¹¹ Ce résultat démontre très bien l'effet de l'alternance d'unités riches et pauvres en électrons. Qui plus est, les niveaux énergétiques HOMO et LUMO du copolymère sont majoritairement localisés sur les unités riches et pauvres en électrons respectivement. Cette caractéristique unique à cette classe fait en sorte d'offrir un réglage plus fin de chacun des niveaux énergétiques pris individuellement.

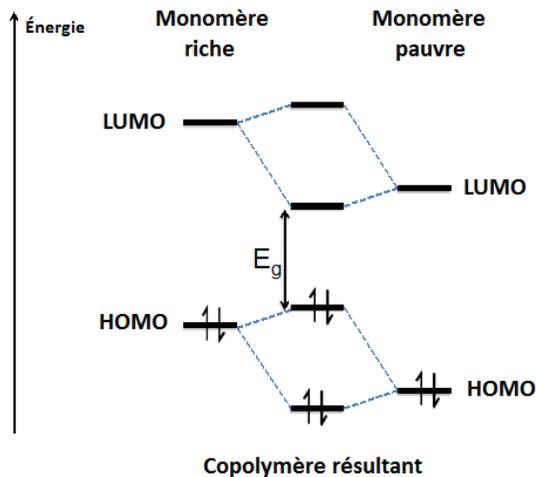


Figure 1.4: Contributions des niveaux énergétiques pour un copolymère donneur-accepteur

Par exemple, s'il était souhaité d'obtenir un copolymère avec une largeur de bande interdite plus faible, il serait possible de copolymériser une unité de type donneur plus riche avec une unité de type accepteur plus pauvre. Comme démontré à la figure ci-haut, leur contribution respective ferait en sorte de globalement diminuer la largeur de bande interdite.¹²

Dans le dernier cas, les polymères de type quinoïde sont définis comme étant un hybride de résonance à un polymère conjugué, comme démontré à la figure 1.3. Compte tenu que la forme de résonance quinoïde est plus basse en énergie que la forme de résonance aromatique, c'est en stabilisant cette forme qu'il serait possible de diminuer la largeur de bande interdite. Afin d'observer cette stabilisation, une stratégie consiste en l'utilisation de deux structures aromatiques pontées dans une certaine géométrie de façon à mettre en compétition les deux énergies de résonance des structures respectives pontées. Il s'agit de faire en sorte que la structure participant au système π -conjugué possède une plus faible énergie d'aromatation que l'autre structure de façon à adopter la forme de résonance quinoïde au sein du polymère. Cet hybride de résonance sera donc responsable d'une diminution de la largeur de bande interdite. C'est le cas par exemple du poly(benzo[c]thiophène) avec une largeur de bande interdite de 1,1 eV.¹³

Ces différentes stratégies mettent donc la table à une multitude de possibilités de développement de nouveaux polymères π -conjugués. En effectuant une revue de la littérature, parmi les polymères conducteurs les plus performants en pile solaire à ce jour, on retrouve dans tous les cas l'architecture donneur-accepteur.

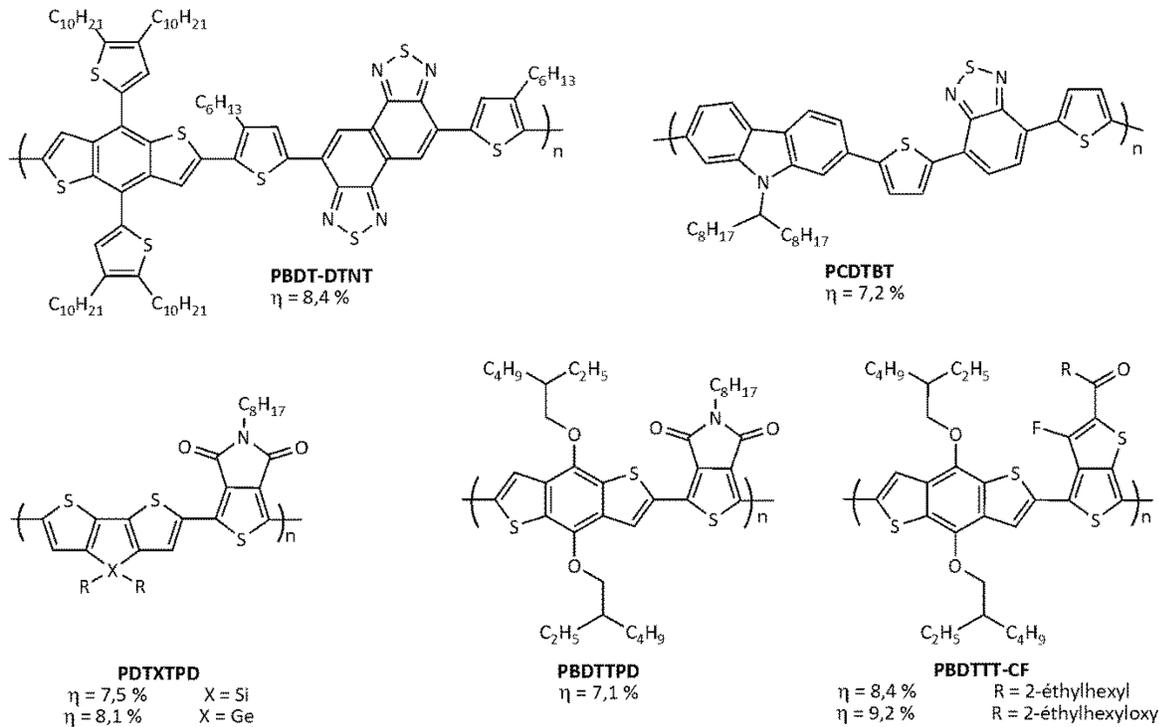


Figure 1.5 : Exemples de copolymères performants au sein de la littérature¹⁴

Dans chacun des cas présentés à la figure 1.5, il est possible de constater l'alternance d'unités riches et pauvres en électrons. De plus, parmi ces copolymères, il est possible d'observer la répétition d'une même unité pauvre en électrons. En effet, les copolymères PDTXTPD et PBDTTPD présentent l'utilisation du thiéno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione (TPD). Cette unité a été amplement utilisée dans la création de nouveaux copolymères conducteurs au cours des dernières années. Compte tenu de sa versatilité et son efficacité, le TPD s'avère être une structure à explorer davantage afin d'approfondir ses capacités.

1.5 L'unité thiéno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione

Jusqu'à présent, parmi les classes de polymères π -conjugués développées, une des plus importantes est sans aucun doute celle des polythiophènes. Compte tenu de leur synthèse aisée, leur facilité de mise en œuvre et leurs propriétés de mobilité de charges, cette classe de polymères conducteurs a fait l'objet d'innombrables recherches au cours des dernières décennies.¹⁵ Comme il a été expliqué précédemment, suite à la découverte du PEDOT, plusieurs groupes de recherche ont tenté d'introduire une multitude de nouvelles fonctionnalités au polythiophène. Il avait été ainsi démontré que les différentes fonctions ajoutées contribuaient à stabiliser le polymère résultant. C'est donc dans cette façon de penser que le thiéno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione a fait son entrée dans le champ de recherche des polymères conducteurs.

L'unité TPD fut employée comme monomère pour la première fois par J. M. Tour en 1997.¹⁶ L'objectif de ce travail était de synthétiser de nouveaux copolymères à faible largeur de bande interdite en travaillant sur la coplanarité au sein du polymère. Il démontra ainsi que la coplanarité au sein d'un polymère peut être obtenue par des liens non covalents, plus précisément par des liaisons hydrogène. Avant la venue du TPD, afin d'obtenir un arrangement similaire de coplanarité, des liens covalents entre les unités répétitives prévenaient la torsion. Ces modifications étaient toutefois irréversibles. Ainsi, avec la stratégie de liaisons hydrogène amenée à l'aide du TPD, il était possible de minimiser la torsion afin de maximiser la conjugaison électronique tout en préservant la réversibilité de ces changements. Ils ont par la suite pu conclure, selon l'absorbance et la solubilité des polymères synthétisés, que ces derniers présentaient une forte conjugaison tout en ayant un caractère quinoïde très présent.

Ce n'est qu'un peu plus de dix ans plus tard que plusieurs groupes de recherches ont utilisé le TPD comme unité pauvre en électrons dans les copolymères donneur-accepteur. En 2010, ayant pour objectif la découverte de nouveaux polymères conducteurs pour des applications en piles solaires, Leclerc et coll. ont synthétisé le copolymère PBDTPD.¹⁷

Dans la même période de temps, le même copolymère a été publié par trois autres groupes de recherche.¹⁸ Depuis la synthèse de ce premier copolymère, beaucoup de travail a été effectué envers la synthèse de nouveaux polymères conducteurs incorporant le TPD au sein de leur structure.

1.5.1 Propriétés du TPD

À présent, il est à se demander pourquoi autant d'emphasis est mise sur la recherche concernant l'unité TPD. Qu'est-ce qui fait en sorte que cette structure est une des plus utilisées dans la conception de nouveaux copolymères donneur-accepteur? En décortiquant la structure du TPD par sections, il est possible de répondre à ces questions.

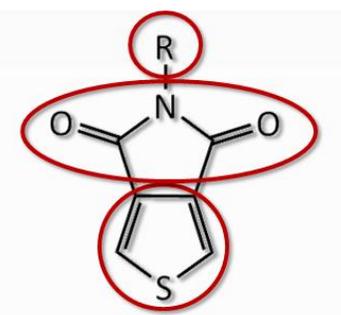


Figure 1.6 : Structure générale du TPD

La figure ci-haut présente donc la structure générale du TPD. À la base, on retrouve le cœur thiophène qui prend part à la formation du réseau d'électrons π conjugués au sein du polymère par les liens formés sur les carbones situés en α du soufre. Au milieu, il y a la présence d'une fonction imide, contribuant à stabiliser les charges positives ainsi qu'à tirer la densité électronique de façon à adopter un comportement électro-attracteur dictant son appellation pauvre en électrons. Finalement, au-dessus on note la présence d'une chaîne latérale, généralement de nature alkyle, offrant un contrôle sur la solubilité des polymères résultants. Comme il avait été démontré avec les P3ATs, en incorporant des chaînes alkyle, il était possible de régler les problèmes de solubilité du polythiophène. Ainsi, avec le TPD, ces chaînes latérales occupent les mêmes fonctions.

Globalement, la structure entière du TPD est plane comme il a été démontré par Tour et coll. en 1997. De cette façon, lorsque cette unité est copolymérisée avec une autre structure, il y a la formation d'interactions intermoléculaires non covalentes favorables. Cette caractéristique assure de minimiser la torsion et de maximiser le réseau d'électrons π conjugués. Comme il a été expliqué auparavant, les effets correspondants sont une plus grande absorbance et une meilleure solubilité des copolymères.

Les premiers dimères et homopolymères de TPD ont très bien démontré les effets de coplanarité qu'offre le TPD. Afin de vérifier l'enchaînement des unités TPD, Leclerc¹⁹ et Pomerantz²⁰ ont préparé des dimères de TPD et ont vérifié leurs structures par cristallographie de rayons X. Les analyses ont démontré que les dimères adoptent une conformation anti-coplanaire qui se traduit par les interactions non-covalentes favorables entre l'oxygène de la fonction imide et le soufre du thiophène. La distance observée (2,9 Å) est plus petite que les rayons de Van der Waals de chacun des atomes additionnés (3,32 Å). Cette interaction coulombique favorable contribue donc à l'adoption d'une structure coplanaire. Cette propriété, jumelée aux interactions entre les chaînes alkyle latérales, procure au squelette de l'homopolymère de très bonnes interactions d'empilement π . Il a été observé par diffraction des rayons X de poudre que la distance d'empilement π pour l'homopolymère de TPD avec une chaîne latérale $C_{12}H_{25}$ est de 3,54 Å.²¹ Cette très courte distance démontre les interactions favorables d'empilement entre les squelettes des chaînes polymères. Cet effet ne peut toutefois s'observer qu'à l'état solide. Il est possible de remarquer cet effet par une plus grande absorption du polymère à l'état solide en comparaison lorsqu'il est en solution.

1.5.2 Modifications au sein de la structure du TPD

En utilisant toutes ces caractéristiques ainsi étudiées, il a été possible de concevoir différents homopolymères et copolymères de TPD. Compte tenu que cette unité a démontré d'excellentes propriétés associées à la conception de polymères conducteurs, plusieurs travaux ont mis l'accent sur la modification de sa structure dans le but

d'effectuer un réglage de plus en plus précis des propriétés des polymères correspondants. Alors, trois leviers se sont avérés accessibles pour la modification de cette structure : la chaîne latérale, la fonction imide et le corps thiophène.

Tout d'abord, l'influence de la nature des chaînes latérales a été étudiée. Comme il a été mentionné dans la section précédente, la synthèse de l'homopolymère de TPD avec des chaînes $C_{12}H_{25}$ a procuré au polymère une très grande absorption due à l'empilement π des squelettes polymères résultant en une bonne coplanarité. Par contre, un impact néfaste de cet homopolymère TPD avec les chaînes alkyle linéaires est la limitation de la solubilité. Pour contrer cette problématique, Leclerc et coll.²² ont synthétisé différents homopolymères avec des chaînes latérales branchées de façon à offrir une bonne solubilité tout au long de la polymérisation. Cependant, cette modification a causé un certain encombrement stérique, dans le cas des chaînes 2-octyl-1-dodécanyl et 9-heptadécanyl, résultant en une plus grande distance entre l'atome d'oxygène et l'atome de soufre, causant une légère torsion au sein de l'homopolymère. Un changement hypsochromique a alors été observé par spectroscopie d'absorption UV-Visible.

Ainsi, pour contrer cet effet de torsion, les auteurs ont introduit des ratios variables (1:1, 2:1 et 3:1) de chaînes alkyle (*n*-octyl : 9-heptadécanyl), lors de la polymérisation. Dans le cas du ratio 1:1, ils ont réussi à offrir davantage de flexibilité au sein du polymère de façon à rétablir la coplanarité tout en conservant la bonne solubilité du polymère. Ils ont alors observé un déplacement bathochromique de l'absorption du polymère à l'état solide. Pour ce qui est des ratios 1:1 et 1:2, ils ont mesuré une distance d'empilement π de 3,6 Å par diffraction des rayons X. Cette étude a donc démontré l'impact de la nature de la chaîne alkyle sur la coplanarité et la solubilité des polymères de TPD. Il est alors nécessaire de doser les effets d'empilement π et de solubilité de façon à conserver de bonnes propriétés pour l'application de ces polymères en électronique organique.

Par la suite, la fonction imide a fait l'objet de plusieurs recherches pour évaluer les modifications possibles sur le TPD. Dès 1998, Tour et coll. ont exploré cette voie par l'introduction de différents groupements fonctionnels sur le thiophène.¹¹ L'objectif de leur étude était d'évaluer l'impact de ces différents groupements fonctionnels sur les transferts de charges internes dans un copolymère donneur-accepteur. Par le fait même, les auteurs souhaitaient évaluer cet effet sur la largeur de bande interdite des différents copolymères. Voici donc quelques exemples étudiés au cours de ce travail.

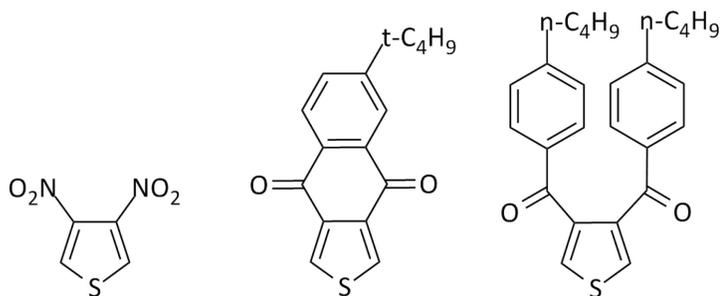


Figure 1.7 : Variation des groupements fonctionnels sur le thiophène¹¹

Les trois structures présentées ci-haut, en plus de TPD, ont été polymérisées avec différentes unités de type donneur afin d'évaluer les propriétés optiques des polymères résultants. Différents dimères et trimères ont également été synthétisés pour comparer ces mêmes propriétés. D'un point de vue général, les longueurs d'onde maximales d'absorption des différentes structures obtenues se sont avérées équivalentes. Toutefois, les structures à base de TPD ont démontré dans tous les cas une absorbance légèrement plus élevée dû aux effets stériques minimisant la torsion au sein des différentes structures. Ceci confirmerait en partie l'importance de la fonction imide substituée sur le thiophène.

Ils ont par la suite observé que le plus grand transfert de charges interne était réalisé avec l'utilisation des monomères plus fortement donneur et accepteur, c'est-à-dire le 3,4-diaminothiophène et le 3,4-dinitrothiophène. Cette observation est cohérente puisque ce polymère présente le plus grand caractère zwitterionique. Cette propriété fait en sorte de présenter un réseau d'électrons π conjugués correspondant à un hybride de résonance

quinoïde. De ce fait, suivant cette étude, il est intéressant de vérifier l'impact des structures où la forme de résonance quinoïde est favorisée par rapport à la forme de résonance aromatique.

C'est ainsi que la modification du corps thiophène a été envisagée dans le but de favoriser un hybride de résonance quinoïde au sein du polymère résultant. Comme il a été expliqué précédemment, cette forme de résonance peut être obtenue par deux structures aromatiques pontées présentant des énergies d'aromaticité différentes. Cette modification est effectuée toujours dans le but de diminuer la largeur de bande interdite de façon à augmenter l'absorption des polymères. Le premier exemple d'un tel système est celui de Wudl et coll.¹³ par la synthèse du poly(benzo[c]thiophène). Compte tenu que l'énergie d'aromaticité du benzène est plus grande que celle du thiophène, la plus grande contribution des liens d'électrons π conjugués provient de l'hybride de résonance quinoïde. Suivant la polymérisation, ils ont observé une largeur de bande interdite d'environ 1,0 eV en comparaison au polythiophène (2,0 eV).²³ Suivant cette étude, plusieurs groupes de recherche se sont intéressés à concevoir des polymères présentant ce genre d'architecture.²⁴

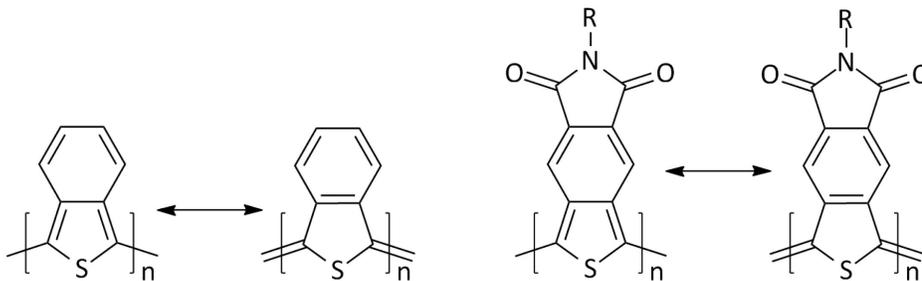


Figure 1.8 : Favorisation de l'hybride de résonance quinoïde

Ces recherches ont mené en 2001, à la synthèse du poly(benzo[c]thiophène-N-2''-éthylhexyl-4,5-dicarbondiimide) par Meng, Wudl et coll.,²⁵ représenté à la figure ci-haut. On retrouve alors la même fonction imide que celle du TPD en présence du benzothiophène. De cette façon, la contribution de la forme de résonance quinoïde est plus importante que la forme aromatique. En effet, les auteurs ont observé une largeur de bande interdite

correspondante à 1,24 eV en plus d'observer une grande plage d'absorption débutant à 832 nm. La chaîne latérale éthylhexyl, quant à elle, est présente pour assurer un bon contrôle de la solubilité. Tous ces effets associés ont donc fourni des propriétés très intéressantes au polymère résultant.

En faisant le point sur les modifications du TPD, il est possible de constater qu'un grand nombre de recherches ont été effectuées de façon à cibler la chaîne latérale alkyle, la fonction imide ainsi que le corps thiophène. La somme de ces travaux a pu définir précisément le rôle de chacun des facteurs au sein des propriétés des différents polymères de TPD. Dans un autre ordre d'idée, toujours dans l'univers du TPD, Leclerc et coll.²⁶ se sont penchés sur les méthodes de polymérisation rattachées au TPD plutôt qu'à sa structure. Ils se sont ainsi questionnés par rapport aux autres façons d'améliorer les propriétés de ces polymères. Une nouvelle méthode de polymérisation a été mise au point à partir de plusieurs essais réalisés avec le TPD. Au cours de leurs travaux, ils se sont donc inspirés des premiers exemples de couplage par arylation directe, laquelle été plus précise.²⁷

Il est important de savoir que la plupart des réactions de polymérisation emploient généralement des groupements fonctionnels nuisibles pour l'environnement ou parfois instables. C'est le cas entre autre des réactions de Stille, employées fréquemment dans la conception de copolymères conjugués. Cette méthode nécessite la présence de groupements fonctionnels étains afin d'effectuer le couplage entre les deux comonomères. C'est alors dans cette optique que la polymérisation par hétéroarylation directe (PHAD) a été mise au point. Cette technique permet la formation de liens carbone-carbone entre deux unités aromatiques simplement par l'activation de liens C-H. Cette méthode ne nécessite donc pas la présence d'intermédiaires organométalliques telles que les réactions de Stille. Cette méthode sera amplement discutée au chapitre trois.

1.5.3 Polymères compétitifs

Suivant toutes les recherches qui ont traité de l'unité TPD, plusieurs copolymères ont fait l'objet de résultats attrayants en piles solaires au cours des dernières années. Voici quelques exemples des polymères les plus performants dans la famille des TPD.

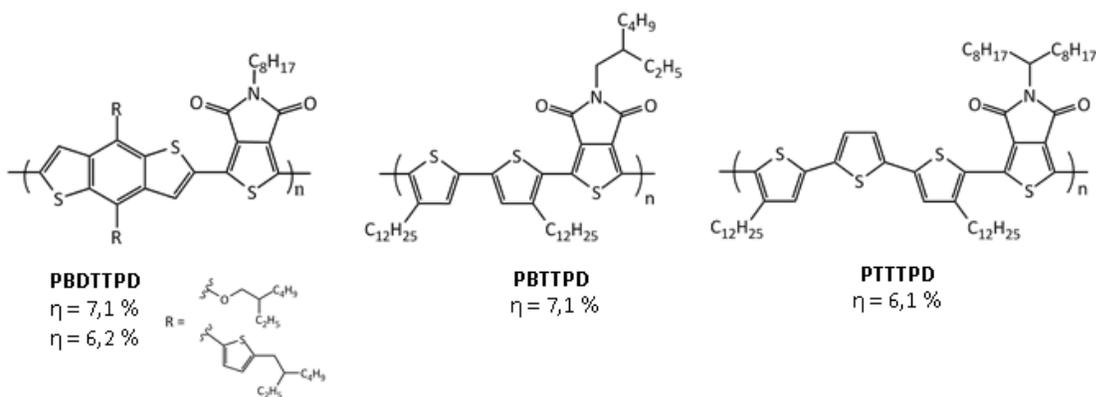


Figure 1.9 : Copolymères de TPD performants^{14e, 28}

Dans la figure ci-haut, on remarque l'utilisation de trois comonomères riches en électrons qui, lorsque jumelés au TPD, offrent de bonnes efficacités de conversion énergétique. Dans le premier cas, le BDT est copolymérisé au TPD en variant de deux façons la chaîne alkyle latérale. Le corps principal de la molécule, un benzodithiophène, assure une bonne délocalisation des électrons π en plus de rendre la structure coplanaire. Il est possible de remarquer les interactions non covalentes entre les atomes d'oxygène des cétones du TPD avec les atomes de soufre du BDT. Ces interactions favorables contribuent d'assurer une coplanarité au sein du copolymère de la même façon que l'homopolymère de TPD présenté auparavant. On retrouve aussi la présence de deux chaînes alkyle pouvant être modifiées selon les paramètres de solubilité recherchés. Dans un premier cas, on retrouve une chaîne éthylhexyloxyle procurant une très bonne solubilité au polymère en plus de contribuer à rendre le monomère encore plus riche en électrons grâce aux deux oxygènes de la chaîne alkyle. Le fait d'augmenter la densité électronique du BDT pourrait avoir un impact sur la HOMO résultante du polymère de façon à diminuer la largeur de bande interdite. Dans un second cas, on retrouve plutôt une chaîne éthylhexylthiophène. La fonction éthylhexyle est présente encore une fois afin de s'assurer de la bonne solubilité

du polymère. Par contre, cette fois-ci, la présence du thiophène contribue à améliorer la coplanarité du polymère au détriment de la largeur de bande interdite. L'empilement π entre les chaînes polymères serait toutefois augmenté considérablement.^{28a}

Pour ce qui est des deux autres copolymères de TPD performants, on remarque la présence du bithiophène (BT) et du terthiophène (TT). Leur utilisation permet principalement de minimiser la torsion au sein du polymère comme dans le cas de l'homopolymère TPD. Les deux unités copolymérisées assurent donc une très grande conjugaison électronique. On remarque encore une fois la présence d'interactions non covalentes favorables entre les atomes d'oxygène et de soufre. De plus, le BT expose une grande symétrie, ce qui fait en sorte que lorsqu'il est combiné au TPD, le copolymère résultant présente des caractéristiques cristallines et une orbitale HOMO de basse énergie.²⁹ Pour ce qui est du TT, l'idée d'ajouter un thiophène au centre du BT ferait en sorte de conserver une bonne conjugaison électronique (coplanarité) tout en augmentant possiblement les masses molaires des polymères synthétisés.³⁰ Les longues chaînes alkyle, quant à elles, permettent de conserver une bonne solubilité dans certains solvants dans le but de faciliter leur mise en œuvre dans les piles solaires.

À présent, en ayant fait le point sur l'unité TPD, plusieurs constatations ont été effectuées. Tout d'abord, sa structure a été décortiquée de façon à comprendre précisément l'impact de chacun des groupements fonctionnels sur les propriétés des polymères correspondants. Ensuite, il a été question de présenter les modifications possibles sur la structure et d'en évaluer leurs effets sur les propriétés des polymères. Finalement, après toute l'information qui a été recueilli au fil des années, certains copolymères de TPD se sont démarqués parmi les autres en démontrant des efficacités de conversion énergétique très intéressantes.

1.6 Projet de recherche

C'est avec toute l'information accumulée sur le TPD que le projet de recherche a pris forme. Plusieurs modifications ont été effectuées précédemment dans la littérature, tant au niveau de sa structure que des méthodes de polymérisation. En essayant de pousser plus loin la réflexion, il est intéressant de se demander quels changements pourraient être apportés au TPD dans le but d'améliorer davantage ses propriétés au sein de polymères conducteurs. Qui plus est, avec tout le travail qui a déjà été fait, le défi réside dans la création de nouvelles structures chimiques par rapport aux modifications possibles du TPD.

À partir de cet instant, en effectuant une revue de la littérature, il a été possible de remarquer que certains groupes de recherche ont effectué un changement de l'hétéroatome au sein du P3HT. En effet, dans certains cas, l'atome de soufre a été remplacé par un atome d'oxygène pour obtenir des poly(3-alkylfuranes) (P3AF)³¹. On retrouve également la substitution du même atome de soufre par, cette fois-ci, un atome de sélénium afin de former des poly(3-alkylsélénophènes) (P3AS)³². Ces deux modifications au sein du P3HT font varier les propriétés des polymères correspondants dans le but d'améliorer leurs propriétés physiques et électroniques. À ce moment, il est intéressant de se demander si les changements appliqués au P3HT pourraient être transposés sur le TPD. Est-ce qu'il serait possible par exemple de retrouver les mêmes effets sur les propriétés des nouveaux polymères que ceux observés pour le P3HT? Est-ce que les nouveaux monomères correspondants au TPD pourraient également être synthétisés? Ce projet de recherche est donc basé sur la modification de l'hétéroatome au sein du TPD en plus d'observer les changements des propriétés des copolymères correspondants.

Puisqu'il s'agit de nouvelles structures aromatiques, le premier objectif du projet constitue donc à synthétiser les monomères analogues au TPD en changeant la nature de l'hétéroatome. Il s'agit ici de développer une nouvelle voie de synthèse en incorporant en

premier lieu un atome d'oxygène et en second lieu un atome de sélénium afin de remplacer l'atome de soufre. Cet objectif est tout de même de taille puisque les structures n'existent pas dans la littérature. Par la suite, le deuxième objectif global du projet est de synthétiser les polymères analogues à ceux obtenus avec le TPD à titre comparatif. Par le fait même, il s'agit de vérifier différentes méthodes de polymérisation annoncées précédemment et de comparer les résultats obtenus. Finalement, le dernier objectif du projet consiste en l'évaluation de l'influence de l'hétéroatome sur les propriétés des polymères synthétisés. Par rapport aux résultats obtenus, il sera possible de tirer des conclusions sur l'impact du changement de cet hétéroatome et d'éventuellement proposer une continuité au projet.

1.6.1 Effets escomptés pour le furo[3,4-c]pyrroledione

Pour commencer, la première modification souhaitée est celle de substituer l'atome de soufre du TPD par un atome d'oxygène afin d'obtenir le furo[3,4-c]pyrrole-4,4-dione (FPD) comme monomère analogue. Dans la littérature, ce n'est que depuis quelques années que des travaux démontrent la conception de différents oligofuranes.^{31b-d} C'est en 1993, par Glenis et coll.,^{31a} que la première synthèse de polyfuranes a eu lieu par oxydation électrochimique de terfuranes. Auparavant, l'obtention de polyfuranes était effectuée par couplage oxydatif nécessitant de très hauts potentiels d'oxydation qui résultait inévitablement à la formation de sous-produits de dégradation. Toutefois, même la méthode développée par Glenis et coll. mène à la formation de films de polymères complètement insolubles. La première synthèse qui a offert des polyfuranes ayant une bonne solubilité, a ainsi été effectuée par Curtis et coll.^{31b} en 2001.

Un des points importants de leur étude est l'observation de la moins grande torsion des oligofuranes en comparaison aux oligothiophènes en solution. Compte tenu de la plus petite taille des atomes d'oxygène, l'encombrement stérique n'entre pas en jeu comparativement aux oligothiophènes. Toutefois, à l'état solide, les deux différents oligomères ne présentent aucun signe de torsion. Il semble donc que les effets de

stabilisation suite à la cristallinité prennent le dessus sur l'encombrement stérique. Il a été également démontré que les oligofuranes relativement longs sont plus fluorescents que les oligothiophènes. Qui plus est, ils présentent généralement un meilleur empilement, une plus grande rigidité et une meilleure solubilité que ces derniers.^{31c} Un autre facteur important à prendre en considération est le fait que les polyfuranes sont plus riches en électrons que les polythiophènes.^{31d} De cette façon, ils s'oxydent plus facilement et présentent un déplacement bathochromique sur le spectre d'absorption.

À présent, il est intéressant de se demander si ces changements pourraient également s'appliquer avec la modification de l'hétéroatome du TPD. Si tel est le cas, des propriétés très intéressantes des polymères correspondants pourraient être observées. Dans la même veine, il serait possible d'anticiper un impact non négligeable de la plus faible énergie d'aromaticité du furane vis-à-vis le thiophène. Par le fait même, l'unité FPD serait moins aromatique que l'unité TPD. Une conséquence directe de cette différence pourrait se traduire par la stabilisation du niveau énergétique de la HOMO des polymères incorporant le FPD. Cette stabilisation pourrait apporter de nouvelles propriétés aux polymères analogues à ceux à base de TPD.

1.6.2 Effets escomptés pour le SePD

En ce qui concerne la suite du projet, il s'agit de substituer l'atome de soufre du TPD par un atome de sélénium pour obtenir le monomère sélénophéno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione (SePD). En se référant toujours au P3HT, plusieurs études ont démontré des propriétés très intéressantes relevant de la comparaison des P3AS aux P3AT.

Tout d'abord, les premiers polysélénophènes ont été obtenus par polymérisation chimique^{32a, 32b} ou encore par polymérisation électrochimique du sélénophène.^{32c, 32d} Toutefois, McCulloch et coll.^{32f} ont synthétisé pour la première fois en 2007, un polymère de P3HS régiorégulier. Les motifs de ces travaux étaient basés sur la détermination de la façon d'augmenter l'absorption du polymère P3HT. C'est ainsi qu'en synthétisant le P3HS régiorégulier qu'ils y sont parvenus. Les auteurs ont donc comparé l'absorbance des deux

polymères respectifs et ils ont noté une absorbance débutant à des longueurs d'onde plus élevées pour le P3HS par rapport au P3HT. Ils ont mesuré les différences entre les largeurs de bandes interdites et ils ont démontré une valeur de 1,6 eV pour le P3HS comparativement à 1,9 eV pour le P3HT. Compte tenu de la stabilisation de la LUMO, ces résultats ont ainsi servi à prouver en quelque sorte que la HOMO du nouveau polymère demeure au même niveau énergétique, puisque la largeur de bande interdite diminue.

Afin d'expliquer d'une autre façon la plus grande absorbance du P3HS, Seferos et coll.³³ ont proposé que la différence d'énergie d'aromaticité devrait être considérée comme un facteur important. Compte tenu que le lien Se-C est plus long que S-C, le sélénophène s'avère être moins aromatique que le thiophène. Lorsque ce dernier est polymérisé, tenant compte de sa moins grande énergie d'aromaticité, les polymères de sélénophènes auraient tendance à afficher une plus grande contribution de la forme quinoïde aux hybrides de résonance.

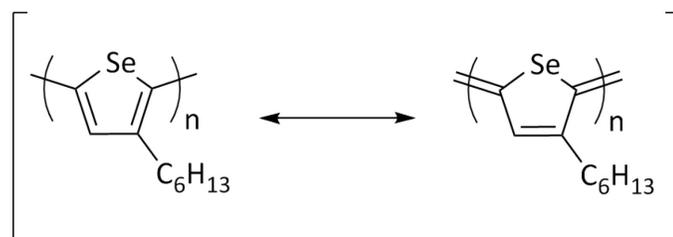


Figure 1.10 : Formes de résonance au sein du polymère P3HS

Cette plus grande contribution ferait en sorte de stabiliser davantage la LUMO sans nécessairement faire varier la HOMO. La largeur de bande interdite du polymère serait diminuée ce qui résulterait à l'augmentation de l'absorbance des polymères. Selon les calculs DFT effectués par le groupe de Seferos, l'orbitale moléculaire frontière LUMO des polymères serait directement positionnée à l'emplacement des doubles liaisons correspondant à la forme de résonance quinoïde du polymère. Ce calcul corrobore donc les observations effectuées par le groupe de McCulloch. En somme, selon la modification des propriétés du P3HT en changeant l'hétéroatome, il est très encourageant d'observer ces mêmes phénomènes appliqués aux polymères de FPD et de SePD. Toutefois, avant de

pouvoir effectuer quelque conclusion, il est nécessaire de débiter par la synthèse de ces nouvelles unités aromatiques.

CHAPITRE 2 : SYNTHÈSE DES MONOMÈRES

2.1 Introduction

Les objectifs de ce chapitre ont pour but de présenter la démarche scientifique à travers la conception des monomères visés par le projet. Tout d'abord, il sera question de comprendre correctement la synthèse du TPD afin de s'en inspirer pour la synthèse des nouveaux monomères. Ensuite, la synthèse du FPD sera présentée dans ses moindres détails suivant alors celle du SePD. Finalement, quelques voies alternatives de synthèse seront présentées dans le but d'améliorer l'efficacité des voies de synthèse existantes.

2.2 Synthèse du TPD

À présent que les objectifs du projet sont bien définis, il s'agit de débiter par la synthèse des nouveaux monomères analogues au TPD : le FPD et le SePD.

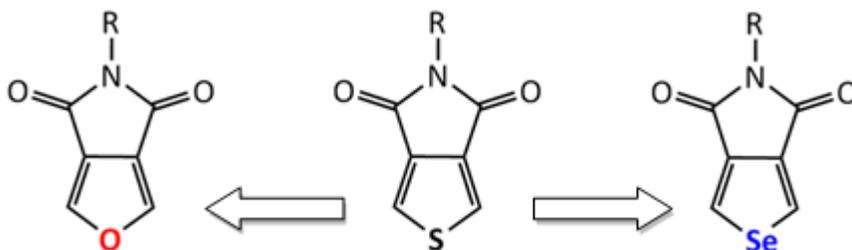


Figure 2.1 : Cibles synthétiques FPD et SePD

À partir de ces nouvelles unités, il sera possible de les copolymériser avec quelques unités riches en électrons qui se sont avérées performantes lorsque jumelées au TPD. Compte tenu que ce sont des nouvelles unités aromatiques, il est nécessaire de développer un chemin synthétique en vue de leur obtention. Avant de se lancer, il est pertinent de prendre connaissance de la voie synthétique développée pour le TPD. Compte tenu que ce sont des monomères plutôt semblables, il est possible de s'en inspirer pour concevoir une nouvelle voie.

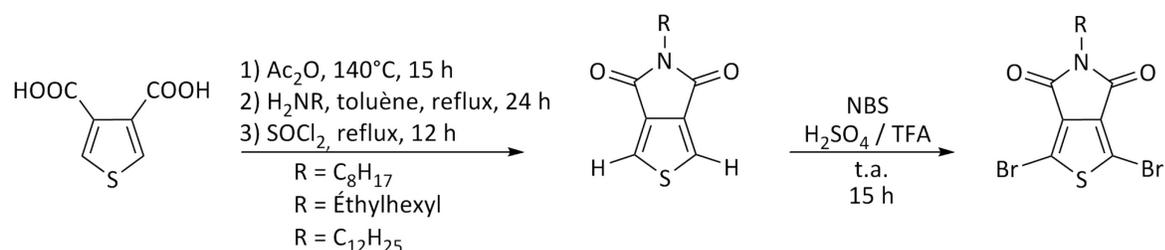


Schéma 2.1 : Synthèse du TPD³⁴

Tout d'abord, au fil des années, plusieurs voies de synthèse du TPD se sont développées. On retrouve donc trois approches principales pour sa synthèse. La première voie est illustrée au schéma 2.1. La synthèse débute à partir du diacide carboxylique thiophène commercial. La première étape en vue d'obtenir le TPD consiste en une fermeture de cycle divisée en trois parties. Tout d'abord, la fermeture est initiée en présence d'anhydride acétique pour ensuite ajouter une alkylamine en fonction de la chaîne latérale souhaitée. Ensuite, il s'agit de terminer cette fermeture à l'aide de SOCl_2 à reflux.^{16, 21, 34a, 35} On retrouve à présent le monomère non substitué en α de l'atome de soufre. Finalement, il s'agit d'effectuer la bromation du monomère avec NBS en présence des acides H_2SO_4 et TFA afin d'obtenir le monomère dibromé nécessaire plus tard pour la polymérisation par voie de Stille. La deuxième méthode consiste en une légère modification de la première voie de synthèse. Zhang et Tour¹⁶ ont simplement fait réagir le diacide carboxylique thiophène avec du chlorure d'acyle de façon à effectuer par après la condensation avec l'amine en l'absence de solvant. Les rendements observés ont toutefois été légèrement plus faibles que ceux de la première méthode. La dernière approche quant à elle, a été développée par Leclerc et coll.¹⁹ et consiste en une réaction de Gewald pour former diester amino thiophène. Par la suite, il est possible d'effectuer une réaction de type Sandmeyer afin d'obtenir le diacide-3,4-thiophène substitué ou non. Selon les conditions de réaction, il est possible d'isoler le mono bromo ou le mono iodo. Par la suite, les auteurs ont également rapporté la condensation de l'amine avec l'acide sans la présence de solvant et sans nécessiter la formation préalable du chlorure d'acyle.²² Ainsi, à l'aide de ces trois méthodes, il est possible de débiter la synthèse des nouvelles unités rattachées au projet de recherche.

2.3 Synthèse des monomères

Voici la première voie de synthèse qui a été investiguée pour le premier monomère. En substituant l'atome de soufre par un atome d'oxygène, il est nécessaire de travailler avec le furane au lieu du thiophène. Les conditions de réaction sont donc amenées à varier légèrement.

2.3.1 Synthèse du FPD

Le premier objectif synthétique est le monomère FPD. En prenant exemple sur la synthèse du TPD présentée ci-haut, il serait pertinent de débiter la synthèse avec l'équivalent furane diacide carboxylique. Cependant, le produit commercial disponible est l'équivalent diester.

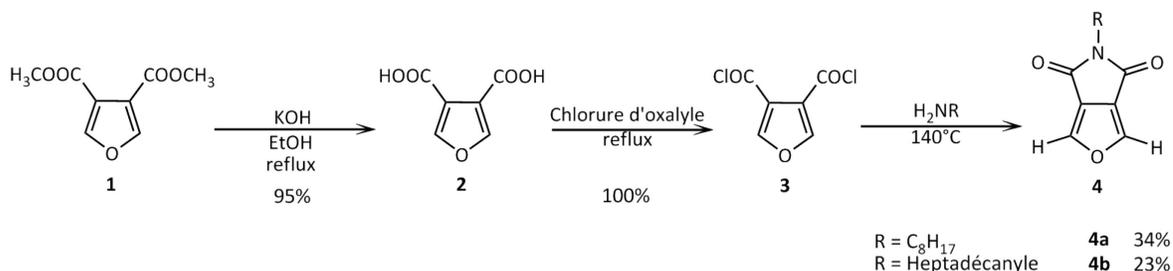


Schéma 2.2 : Synthèse du FPD pour la PHAD³⁶

La synthèse du FPD³⁷ débute donc par une hydrolyse en milieu basique du furane diester **1** dans un rendement de 95 %. Par la suite, il est possible d'effectuer la fermeture du cycle avec le chlorure d'acyle et une alkylamine variant selon la chaîne latérale souhaitée sur le monomère. Les rendements de la dernière étape, en vue de l'obtention des produits **4a** et **4b**, varient de 12 à 34 %. La réaction du chlorure d'acyle avec l'alkylamine s'effectue à 140 °C ce qui se traduit par l'état fondu du furane. Étant beaucoup moins stables que les dérivés thiophène, les unités furane ne peuvent pas nécessairement tolérer de très hautes températures, menaçant une décomposition. C'est pourquoi les valeurs de rendement de fermeture ne sont pas très élevés. La série de monomères **4**, non substitués en position α de l'oxygène, seront directement utilisés lors de la PHAD.

Par la suite, afin d'obtenir le monomère dibromé en α de l'oxygène, pour la polymérisation par voie de Stille, plusieurs essais ont été effectués, mais sans succès. Les conditions classiques de bromation avec NBS, Br_2 et DBU ont toutes échouées et ont mené à des réactions secondaires telles que des ouvertures de cycles de la partie furane. Considérant ces problèmes de stabilité, il est nécessaire de développer une voie synthétique alternative afin d'obtenir le monomère souhaité pour la polymérisation par voie de Stille. Tenant compte qu'il est impossible d'effectuer la bromation du monomère lorsque le bicyclic est formé, il serait nécessaire d'effectuer la bromation avant la fermeture du deuxième cycle.

Ainsi, le dibromo diester furane **8** a été obtenu à partir de trois étapes synthétiques selon les procédures déjà rapportées dans la littérature.³⁸ En premier lieu, il s'agit de substituer un proton en position 2 du furane par un TMS en effectuant un lithien à $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Cette étape est nécessaire afin d'aider la réaction de bromation au cours de la synthèse. Cette réaction s'effectue dans un rendement d'environ 41 %. Par la suite, il est possible d'introduire les esters en positions 3 et 4 par une cyclo-addition [4+2] de type Diels-Alder suivi de l'élimination d'acétylène dans un rendement de 42 %. Pour les deux premières étapes, la purification s'effectue par le biais d'une distillation. Lorsque la molécule **7** est obtenue, la bromation est effectuée à l'aide de Br_2 dans CCl_4 . Le produit **8** pur peut être obtenu par chromatographie éclair sur gel de silice suivi de quatre recristallisations. Étant donné que le rendement de cette réaction est très faible, l'utilisation de CCl_4 est nécessaire pour pousser la dibromation du furane en limitant la compétition de bromation éventuelle du solvant. De cette façon, on optimise la formation du furane dibromé.

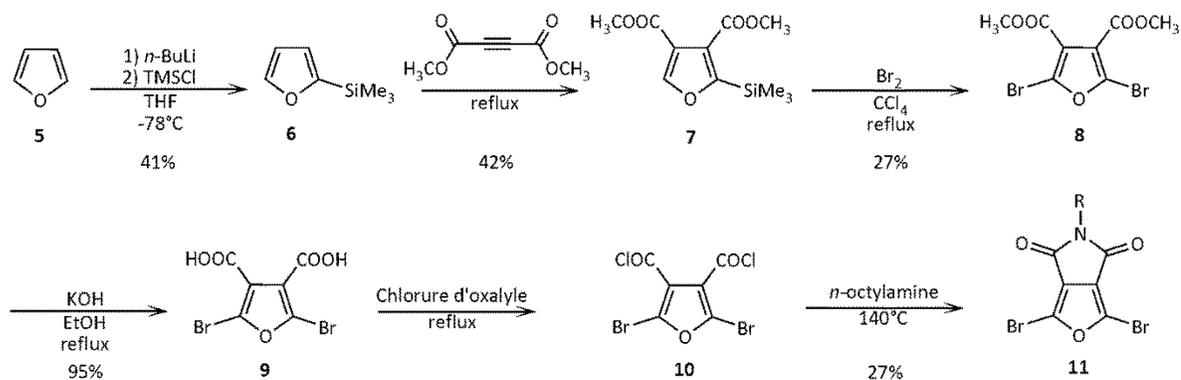


Schéma 2.3 : Synthèse du FPD pour la polymérisation par voie de Stille^{36, 38}

À présent, comme dans le cas de la synthèse du FPD non substitué, il est possible d'effectuer l'hydrolyse dans de bons rendements. Ensuite, à partir du furane diacide dibromé, on forme le chlorure d'acyle pour effectuer la fermeture de cycle avec une alkylamine variant selon la chaîne latérale souhaitée sur le monomère. Les rendements sont similaires à ceux obtenus dans le cas précédent pour les mêmes raisons de stabilité du furane. Le monomère dibromé **11** est donc obtenu et pourra être utilisé comme comonomère dans le cas d'une polymérisation par voie de Stille.

2.3.2 Synthèse du SePD

Pour continuer avec le deuxième objectif synthétique du projet, soit la synthèse du monomère SePD, il est pertinent de s'inspirer de la synthèse du TPD puisque le soufre et le sélénium sont deux atomes aux propriétés très similaires. Ainsi, on pourrait croire que la réactivité du sélénium serait comparable à celle du soufre. De cette façon, il ne s'agit pas nécessairement de réinventer la roue avec cette nouvelle synthèse, mais bien d'apporter une nouvelle famille de polymère suite à la synthèse du nouveau monomère.

Par conséquent, comme dans le cas du TPD, il serait adéquat de débiter la synthèse du SePD avec l'équivalent sélénium du diacide **1**. Cependant, cette molécule n'est pas accessible dans la littérature. Il est donc essentiel de trouver une façon d'obtenir ce diacide en débutant avec une molécule beaucoup plus simple, par exemple le

très utile puisqu'elle est rapide et se fait sans solvant. Par contre, il est important d'avoir un contrôle précis de la température. Dans le cas du sélénophène, la décomposition de la molécule est observée à 240 °C. Ainsi, il faut prendre soin de ne pas élever la température au-dessus de 200 °C. Selon l'amine désirée, les rendements varient de 40 à 60 %. On obtient donc le monomère **17** adéquat pour la PHAD. Afin de comparer avec la polymérisation par voie de Stille, on peut dibromer le monomère avec NBS dans un mélange d'H₂SO₄ et de TFA pour obtenir **18**.

2.4 Voies alternatives

Avant de conclure sur la section de la synthèse des monomères, il serait intéressant de faire mention des voies de synthèse alternatives pour le SePD. En effet, deux différentes voies ont fait l'objet d'essais en vue de réduire les étapes synthétiques et de rendre le SePD compétitif au TPD dans ce sens. Si l'on réfléchit à la production potentielle d'un monomère à grande échelle, à performances égales, la synthèse nécessitant le moins d'étapes l'emporterait aux dépens de l'autre.

2.4.1 Synthèse par cyclo-addition

La première idée est venue suite au fait que le sélénophène diacide n'est pas commercial. En conséquence, un nombre non-négligeable d'étapes intermédiaires est requis afin de fonctionnaliser les positions β du sélénophène. L'économie d'atomes n'est pas très optimisée dans ce processus. Ainsi, il serait intéressant de réfléchir à une manière de réduire ce nombre en passant directement du sélénophène au diacide souhaité.

Le principe est venu de la synthèse du FPD. Dans cette synthèse, suite à une réaction de cyclo-addition sur le furane, on obtient directement les positions souhaitées qui sont fonctionnalisées, soit le 3,4-diesterfurane. À présent, si c'était possible de répéter cette transformation sur le sélénophène, il serait beaucoup plus facile d'obtenir le monomère final souhaité.

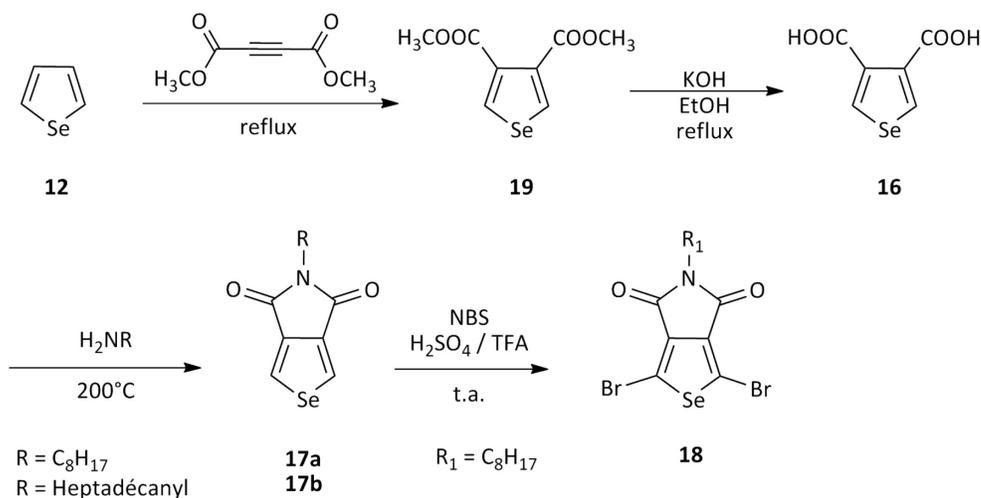


Schéma 2.5 : Synthèse proposée du SePD par réaction de Diels-Alder

De plus, il est facile d'avancer que la saponification des esters aux acides offrirait de meilleurs rendements que la réaction d'oxydation actuelle, soit d'hydrolyser les cyano avec HCl concentré.

Cependant, il est nécessaire de comprendre la réactivité des espèces en jeu dans une réaction de Diels-Alder. Afin d'observer le produit de cyclo-addition [4+2], il est primordial d'avoir un diène (quatre électrons π), préférentiellement riche en électrons, et un diénophile (deux électrons π), pauvre en électrons. Ensuite, en chauffant le milieu réactionnel, il est possible de passer la barrière d'activation menant au produit final. Dans le cas du furane, le diène se trouve au sein même du cycle aromatique. Étant aromatique, il serait possible de penser que les électrons, complètement délocalisés, ne seraient pas disponibles pour effectuer la réaction. Or, compte tenu que le furane ne possède pas une très grande aromaticité, les électrons sont suffisamment disponibles pour que la réaction procède.

Par contre, ce n'est pas la même histoire dans le cas du sélénophène. Le thiophène et lui ont une énergie d'aromaticité beaucoup plus élevée que celle du furane. Les électrons π du diène, complètement délocalisés, ne sont donc pas disponibles pour effectuer la même

réaction. Sachant cela, il est à se demander s'il serait possible de briser l'aromaticité du cycle tout en conservant la structure souhaitée.

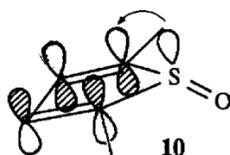


Figure 2.2 : Modification de la structure du thiophène suivant l'oxydation du soufre⁴⁰

Pour répondre à cette question, il a été démontré qu'en générant le sulfoxyde *in situ*, la structure du thiophène est modifiée.⁴⁰⁻⁴¹ Comme démontré à la figure 2.2, l'orbitale représentant la paire d'électrons libre interagit favorablement avec la HOMO du diène ainsi qu'avec les liens naissants entre les deux espèces. Par cette modification chimique, ils ont réussi à former plusieurs produits de cyclo-addition.

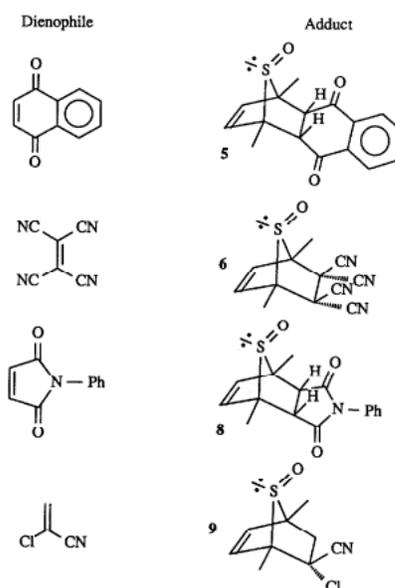


Figure 2.3 : Versatilité de la réaction de Diels-Alder sur le thiophène oxydé⁴⁰

En se basant alors sur cette étude, considérant la réactivité semblable du sélénothiophène au thiophène, il serait très intéressant de tester cette modification chimique sur le sélénothiophène. Par contre, contrairement à l'étude précédente, il sera délicat de contrôler

l'élimination de l'acétylène par rapport à la formation du double produit de cyclo-addition comme illustré au schéma 2.6.

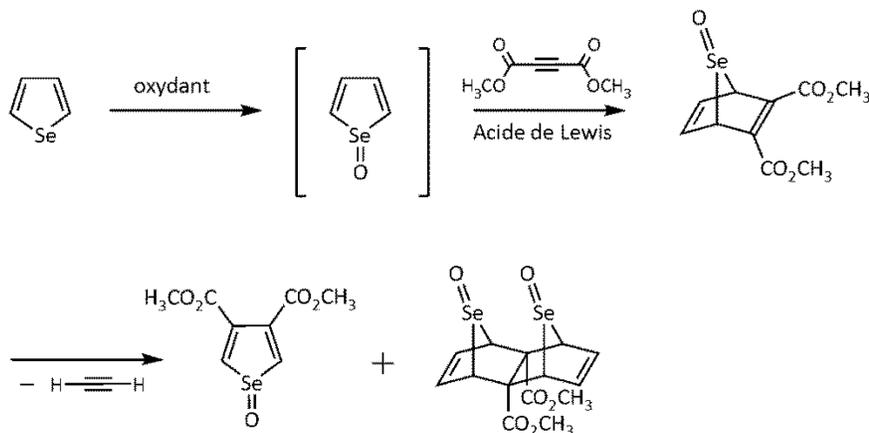


Schéma 2.6 : Étapes synthétiques pour la formation du sélénoxyde diester par réaction de Diels-Alder

Plusieurs essais ont alors été réalisés afin de vérifier la faisabilité de cette voie. Plusieurs paramètres ont été investigués. La présence d'un acide de Lewis, le solvant, la température et l'oxydation sont tous des facteurs qui ont été modifiés au cours de ces travaux.

Tableau 2.1 : Conditions de réaction pour la cyclo-addition du DMAD sur le SePD

Essais	BF ₃ ·OEt ₂ éq	Solvant	Température °C	Oxydant	Observations
1	-	-	110	-	-
2	3	-	110	-	-
3	3	PhCl	132	-	-
4	3	ACN	82	-	-
5	5	-	100	-	Masses élevées
6	8	DCM	-20	<i>m</i> -CPBA	Masses élevées
7	-	DCM	-20	<i>m</i> -CPBA	-

Tout d'abord, la réaction a été tentée de la même façon que celle effectuée sur le FPD. Sans grande surprise, aucun produit n'a été observé. Ainsi, en souhaitant briser l'aromaticité du sélénophène, l'emploi d'un acide de Lewis (BF₃·OEt₂) a été essayé.

Advenant le cas où l'aromaticité du cycle est brisée, il serait possible de penser que le diène serait accessible pour permettre la réaction de cyclo-addition. Les essais 2 à 5, présentés au tableau 2.1, utilisent tous l'acide de Lewis à différentes concentrations. Le solvant et la température sont aussi modifiés. Compte tenu que le point d'ébullition du sélénoène (110-111°C) est relativement près du point d'ébullition de certains solvants, plusieurs températures ont été testées dans le but de ne pas décomposer le sélénoène. Finalement, les conditions de réactions des essais 6 et 7 se rapportent directement à ceux effectués avec le thiophène oxydé discutés précédemment. Malheureusement, dans aucun cas le produit n'a été observé. Toutefois, suite aux essais 5 et 6, des patrons isotopiques caractéristiques au sélénum correspondant à des composés de masses très élevées ont été identifiés par SMHR. Ces deux seuls essais laissent donc croire à la formation possible d'oligomères d'adduits de cyclo-addition comme celui présenté au schéma 2.6.

À l'aide de ces essais réalisés, il est difficile de penser pouvoir obtenir véritablement le sélénoène diester souhaité par réaction de Diels-Alder. D'autres études pourraient tout de même être accomplies afin d'approfondir davantage ce sujet.

2.4.2 Synthèse par réaction de Gewald

La seconde idée de voie alternative à la synthèse du SePD est directement tirée de la troisième approche envers la synthèse du TPD. Il s'agit donc d'utiliser une réaction de Gewald. À partir de cette réaction, il est possible de former l'hétérocycle en une étape à l'aide de réactifs peu coûteux en plus d'être envisageable à grande échelle.

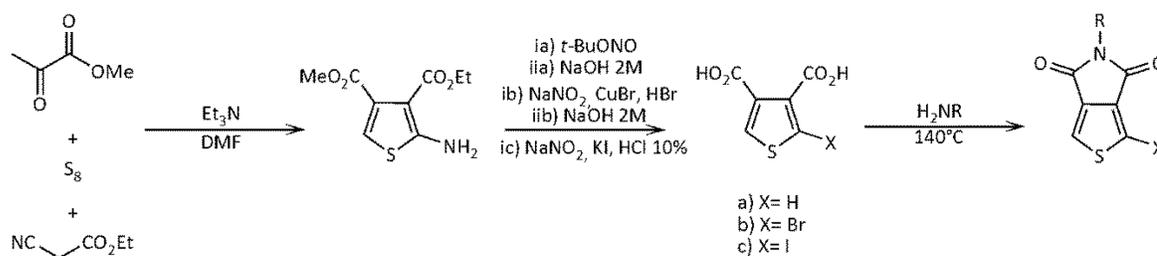


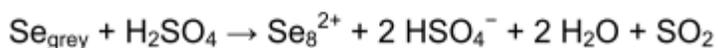
Schéma 2.7 : Synthèse du TPD par réaction de Gewald^{19, 42}

Comme démontré au schéma précédent, l'aminothiophène diester est obtenu suite à une réaction de Gewald nécessitant du soufre moléculaire. Par après, il est possible d'effectuer une réaction de type Sandmeyer pour ensuite fermer le cycle avec une alkylamine à haute température. Le TPD mono halogéné peut être utilisé dans une réaction de polymérisation.

Encore une fois, compte tenu de la longue route synthétique et peu économique du SePD, il est intéressant de tester ce chemin synthétique avec du sélénium métallique. Toutefois, la réactivité du sélénium envers la formation de nouveaux liens métal-carbone n'est pas aussi bonne que celle du soufre. En effet, après avoir essayé les mêmes conditions de réactions de la Gewald avec le sélénium métallique, aucune conversion apparente de produit voulu n'a été observée. Le sélénium métallique a simplement été retrouvé non réagit dans le milieu réactionnel.

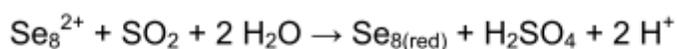
Cependant, la réactivité du sélénium peut être améliorée à l'aide de certains agents de transferts comme des sélénophosphoranes SePR_3 ou des sélénocyanates SeCN^- . Il existe aussi la modification métastable du sélénium métallique vers l'obtention de sélénium rouge.⁴³ Cette méthode implique la réduction de l'acide sélénieux à l'aide de SO_2 à basse température. De cette façon, on obtient une poudre de sélénium rouge de conformation Se_8 . Si le problème était, dans le cas précédent, la réactivité du sélénium due à sa conformation, la modification métastable du sélénium métallique pourrait peut-être bien répondre à cette question.

Cette modification s'effectue en présence d'acide sulfurique à haute température. Tout d'abord, on retrouve l'oxydation du sélénium métallique pour former le cation Se_8^{2+} .



Ensuite, lors de présence d'une forte couleur verte, il s'agit de déverser le milieu réactionnel sur de la glace en s'assurant de garder la température très basse. Dans le cas

contraire, le sélénium rouge retourne vers son espèce métallique grise. Il s'agit de l'étape de réduction.



Maintenant en possession de Se_8 , il est possible de vérifier sa réactivité de nouveau dans la réaction de Gewald. Deux essais ont alors été effectués. Pour ce qui est de la première tentative, les mêmes conditions de réactions que celles employées avec le soufre moléculaire ont été utilisées. Lors de l'étape de l'ajout de Et_3N au milieu réactionnel, un dégagement de chaleur est survenu causant une coloration grise au milieu réactionnel chassant la couleur rouge. Cette modification laisse possiblement croire au changement de conformation du Se_8 vers le sélénium métallique. La réaction a par la suite été chauffée à 50°C au courant de la nuit.

Afin de remédier à ce problème, lors de la seconde réaction, l'addition de la base s'est effectuée à -78°C , prévenant ainsi le changement de couleur suite à un dégagement de chaleur. Lorsque l'addition fut complétée, le milieu réactionnel a été réchauffé à température ambiante et laissé agiter au courant de la nuit. Les résultats de cette réaction sont intrigants.

Premièrement, par RMN, les déplacements chimiques observés semblent correspondre au produit voulu, mais les valeurs de leurs intégrations ne correspondent pas tout à fait. Également, la multiplicité des pics ne correspond pas exactement à ce qui serait attendu normalement. Cette observation permet de penser que le produit a peut-être été obtenu dans un rendement très faible et qu'il y a une grande présence des produits de départ jumelés à certains produits secondaires.

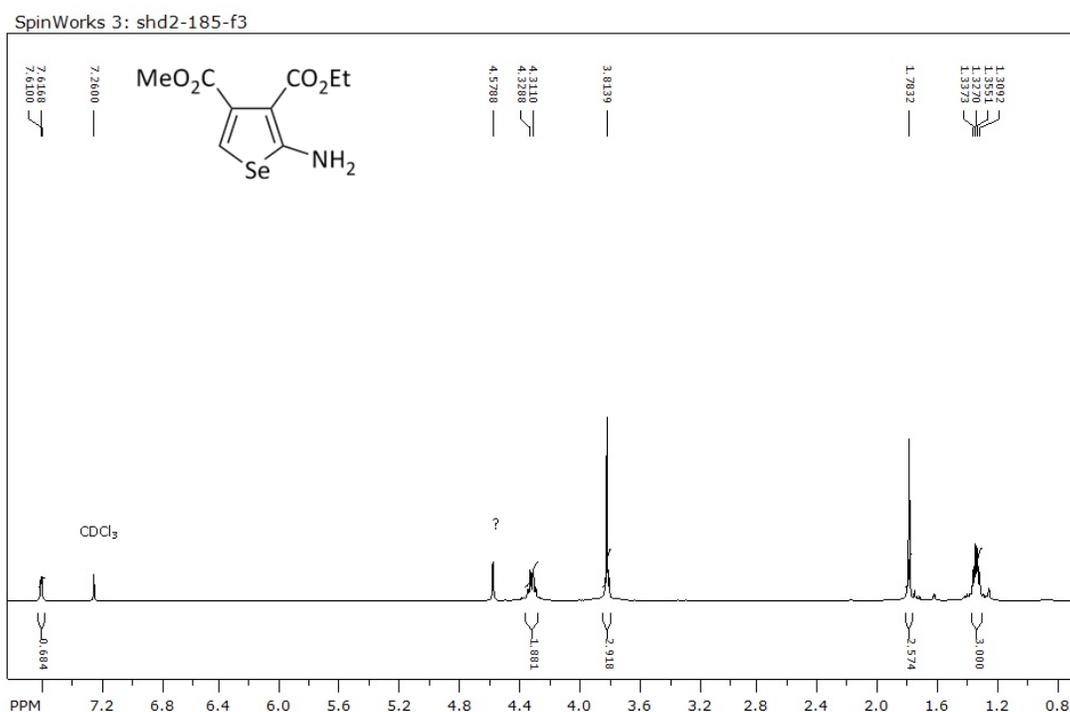


Figure 2.4 : Analyse RMN du deuxième essai de la réaction de Gewald

De plus, par analyse SMHR, une valeur de 285 g/mol a été obtenue contrairement à la valeur de 276 g/mol attendue. Aucun patron isotopique caractéristique au sélénium n'a été observé. Pour conclure sur cette voie alternative, il serait possible de penser qu'en approfondissant les essais de réaction de Gewald avec le sélénium, il serait possible d'obtenir le produit.

2.5 Discussion

L'objectif de ce chapitre était de présenter les premières étapes du projet de recherche. Tout d'abord, afin d'améliorer les performances du TPD, il a été visé de modifier l'hétéroatome de ce dernier afin de changer certaines caractéristiques des polymères analogues à ceux obtenus avec le TPD. Étant donné que les monomères n'avaient jamais été synthétisés auparavant, le défi résidait principalement dans la synthèse. Des voies de

synthèse ont donc été proposées et dans les deux cas, les différents monomères ont été obtenus avec succès.

Les routes diffèrent toutefois de celle du TPD et ne sont pas aussi courtes et efficaces. Dans le cas du SePD, afin de réduire le nombre d'étapes synthétiques et d'augmenter l'économie d'atomes, deux voies de synthèses alternatives ont donc été proposées. Sans obtenir le monomère souhaité, ces deux voies laissent présager une réussite potentielle avec plus de travail. Dans le cas par exemple où un copolymère avec la présence de SePD donnerait de bons résultats, il serait intéressant de pousser davantage le travail dans ces voies alternatives de synthèse.

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE DES POLYMÈRES

3.1 Introduction

Les objectifs de ce chapitre sont maintenant d'effectuer la synthèse des polymères. Étant donné que le FPD et le SePD ont été synthétisés avec succès, il s'agit à présent de les polymériser avec des unités riches en électrons de façon à obtenir différents polymères avec des propriétés intéressantes. C'est en synthétisant les polymères analogues à ceux obtenus avec le TPD qu'il sera vraiment possible d'évaluer l'effet de l'hétéroatome sur les propriétés des nouveaux polymères. Ce chapitre présente donc en premier lieu deux méthodes de polymérisation différentes avec leurs avantages ainsi que leurs inconvénients. Ensuite, les polymérisations du projet de recherche seront abordées plus en détail.

Tout d'abord, dans le but de comparer les effets de l'hétéroatome sur les propriétés des polymères conjugués, il est pertinent d'analyser les polymères analogues à ceux de composés de TPD. De cette façon, l'impact du comonomère riche en électron sera minimisé et les propriétés des nouveaux polymères pourront être comparées à celles des polymères de TPD. Comme il a été présenté au chapitre 1, certaines unités riches en électrons se sont avérées intéressantes pour leur copolymérisation avec le TPD. Des résultats très intéressants d'efficacité de conversion énergétique ont été obtenus. Ces mêmes unités seront ainsi utilisées pour les polymérisations avec les nouveaux monomères FPD et SePD.

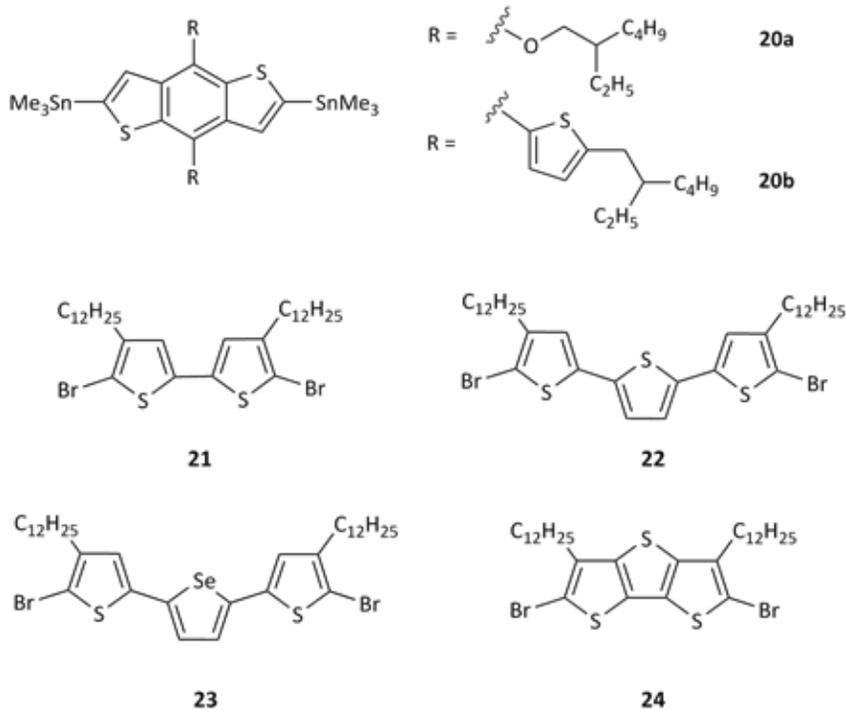


Figure 3.1 : Comonomères choisis pour les polymérisations du projet de recherche

Il est possible de noter que les structures **23** et **24** ne faisaient pas partie des polymères de TPD présentés auparavant. Ces unités sont tout de même très intéressantes compte tenu de leur structure.

Premièrement, le monomère **23** est un simple dérivé du terthiophène en présentant un atome de sélénium pour remplacer un atome de soufre au cœur du noyau aromatique central. Cette modification a pour but d'évaluer également l'influence de l'hétéroatome dans l'unité riche en électrons. De la même façon que la modification au sein du TPD, il serait peut-être possible d'obtenir un meilleur empilement π des squelettes polymères résultant en une augmentation de l'absorption. La différence d'aromaticité entre le thiophène et le sélénophène ferait peut-être en sorte de modifier légèrement les niveaux électroniques HOMO et LUMO. Qui plus est, il est à supposer que la modification simultanée des hétéroatomes dans les unités riches et pauvres en électrons ferait en sorte d'obtenir de meilleures propriétés.

Deuxièmement, le monomère **24** représente un dithiénothiophène (DTT). C'est une autre variation du TT qui est pontée et qui pourrait faire en sorte d'améliorer l'empilement π des chaînes polymères. En 2005, Ozturk et coll.⁴⁴ ont présenté toutes les façons de synthétiser les différents isomères en plus de présenter leurs différentes propriétés. En comparaison avec le terthiophène standard, le DTT pourrait faire en sorte d'augmenter la rigidité de la structure. Par extension, en étant plus rigide, il serait possible d'augmenter la coplanarité au sein du polymère. L'empilement π serait possiblement amélioré résultant en une augmentation de l'absorption. De plus, en ayant la structure pontée, il serait possible d'éviter les problèmes de réticulation liés à la polymérisation par hétéroarylation directe. Compte tenu que toutes les positions sont bloquées, le DTT ne présente aucun lien C-H potentiellement activé pour participer aux réactions de couplage. Cette problématique sera abordée dans la section subséquente.

3.2 Méthodes de polymérisation

Plusieurs voies de polymérisation existent pour obtenir les polymères désirés. Elles sont différentes au point de vue des catalyseurs, des ligands et du solvant de réaction, mais demeurent toutes des polycondensations. Les méthodes de couplage par voies de Heck, Sonogashira, Suzuki, Yamamoto, Stille ou PHAD offrent toutes la formation de liens carbone-carbone sp^2 impliquant toutefois des structures chimiques qui diffèrent les unes des autres. Dans le cas précis du TPD copolymérisé avec les classes des BDT et des TT, les polymérisations par Stille et par PHAD sont les plus pertinentes. Cette section présentera donc les différentes importantes entre ces deux méthodes ainsi que leur mécanisme général.

3.2.1 Couplage par Stille

Tout d'abord, le couplage de Stille s'effectue entre un composé étain ainsi qu'un composé halogéné afin de former un nouveau lien carbone-carbone. Cette réaction a eu un impact majeur dans la synthèse de petites molécules, d'oligomères et de polymères fonctionnalisés. Dans le cas des polymères conjugués, les polymères résultants sont en fait

des copolymères alternés. Il s'agit d'alterner deux monomères avec des fonctionnalités régiosélectives différentes.

Un grand avantage de cette réaction est l'utilisation de conditions de réaction douces ainsi que sa versatilité vis-à-vis plusieurs groupements fonctionnels. Qui plus est, cette méthode offre une stéréospécificité, une régiosélectivité et procure généralement de hauts rendements de conversion. La formation des composés stannyles et halogénés est également relativement simple. Leur conservation est aussi plus aisée étant donné qu'ils sont moins sensibles à l'oxygène et à l'humidité que certains des composés équivalents des autres méthodes de couplage. En faisant le point sur tous ces éléments positifs de la réaction de Stille, cette méthode s'avère donc en être une de choix pour la formation de polymères semi-conducteurs. Il est toutefois critique de posséder des monomères très purs et de les utiliser dans un ratio équimolaire afin d'avoir des masses molaires les plus élevées possible.

Afin de bien comprendre la réactivité des monomères au cours de la réaction de Stille, il est intéressant de se pencher sur le mécanisme de la réaction.

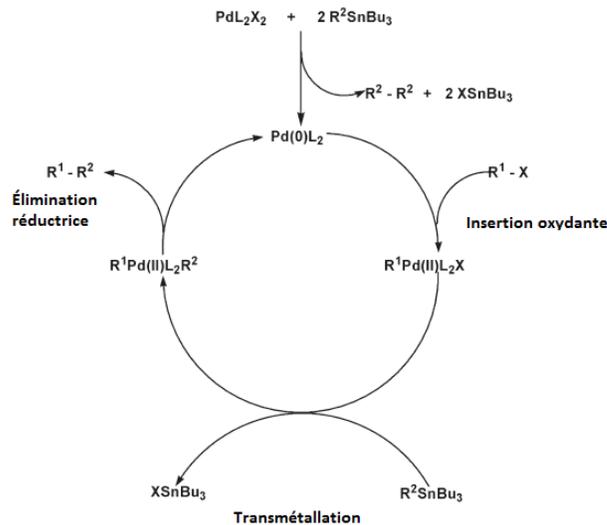


Figure 3.2 : Mécanisme général d'un couplage par réaction de Stille⁴⁵

Le mécanisme de réaction de Stille est basé sur l'intervention catalytique d'une espèce de Pd(0). Les étapes impliquées au cours du cycle catalytique sont tout d'abord une insertion oxydante, une transmétallation et une élimination réductrice, menant au produit de couplage souhaité et régénérant le catalyseur. Le Pd(0) est l'espèce réactive dans cette réaction, mais du Pd(II) peut être utilisé et réduit pour mener au Pd(0). De façon plus précise, l'étape de transmétallation du mécanisme catalytique mène au sous-produit stœchiométrique $XSnR_3$, qui est relativement toxique. C'est en quelque sorte dans cette optique que la PHAD prend tout son sens.

3.2.2 Polymérisation par hétéroarylation directe

Effectivement, la PHAD contribue à la formation de nouveaux liens carbone-carbone aryle via l'activation de liens C-H avec des monomères halogénés seulement. Ainsi, l'utilisation d'intermédiaires organométalliques n'est pas requise. La méthode offre donc une plus grande économie d'atomes et est considérée plus « verte » comparativement aux autres polycondensations décrites précédemment.

Le mécanisme catalytique de la PHAD n'est toutefois pas connu précisément. En contrepartie, plusieurs études théoriques et expérimentales ont mené à la proposition de deux différents modèles pouvant aider à comprendre la réactivité de certaines réactions. D'une part, on retrouve un couplage de type Heck jumelé à un processus de métallation-déprotonation concerté (MDC) en présence d'un additif carboxylate. Jusqu'à présent, il est possible de penser que ce mécanisme est attribué à certaines réactions impliquant des hétérocycles tels des thiophènes ou des indoles incluant l'assistance d'une base.

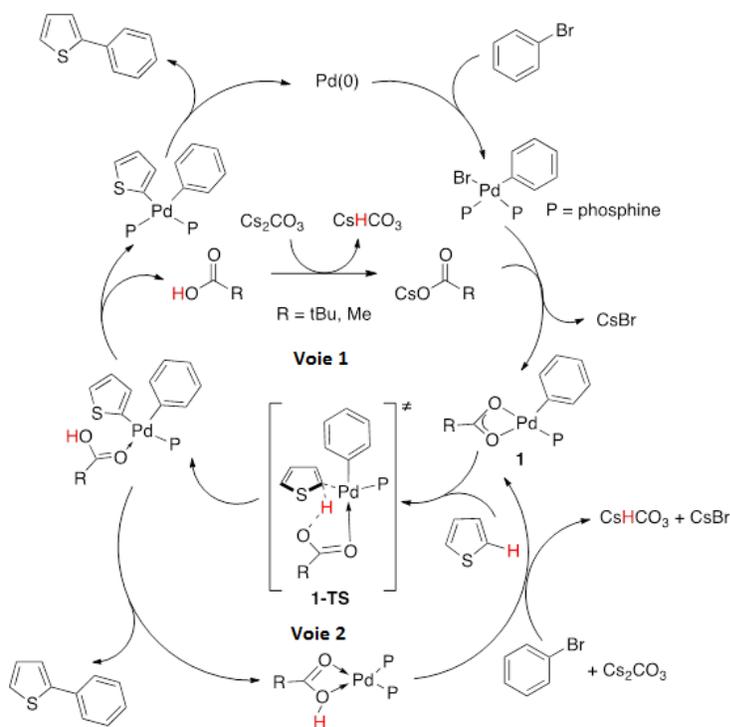


Figure 3.3 : Cycle catalytique du couplage d'hétéroarylation directe en utilisant un additif carboxylique⁴⁶

Comme démontré à la figure 3.3, l'additif carboxylate ajouté prend part au processus MDC par la formation de l'intermédiaire à 6 membres lors de l'état de transition. Tout d'abord, l'étape d'insertion oxydante est suivie de l'échange du ligand halogéné avec l'anion carboxylate pour former le complexe 1. Ensuite, simultanément, le carboxylate va chercher le proton du thiophène qui résulte en la formation d'un nouveau lien carbone-métal. Cet état de transition requiert une certaine énergie d'activation compte tenu de la déformation du lien C-H nécessaire à la formation du nouveau lien carbone-métal. Finalement, le ligand carboxylate peut rester avec le métal lors de l'élimination réductrice et recommencer le processus catalytique. Sinon, les ligands phosphines reviennent coordonner le métal et l'additif est régénéré.

D'autre part, l'autre mécanisme de PHAD plausible, démontré à la figure 3.4, implique le même processus MDC mais toutefois sans la présence d'un additif carboxylate.

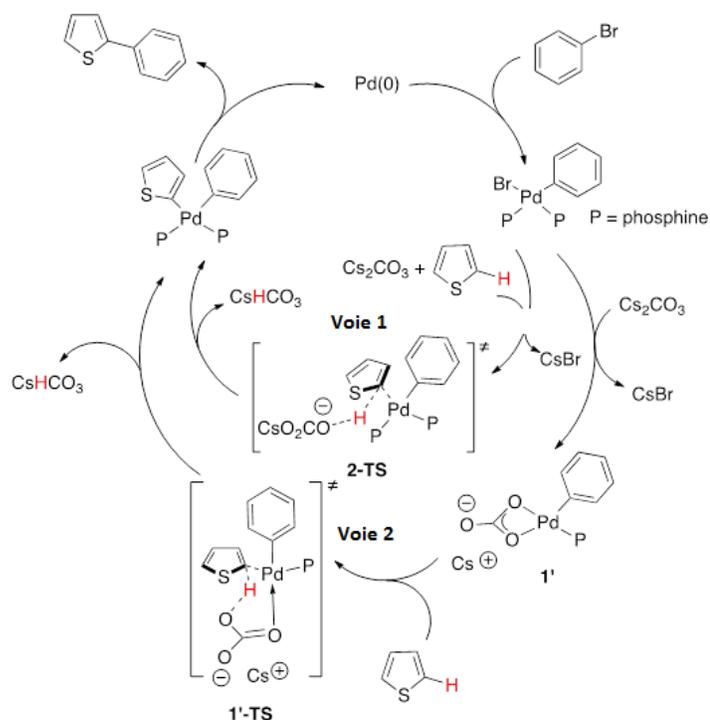


Figure 3.4 : Cycle catalytique du couplage d'hétéroarylation directe sans additif carboxylique⁴⁶

À la différence du mécanisme présenté à la figure 3.3, celui-ci emploie le carbonate de la base comme agent de déprotonation du thiophène au lieu de l'additif employé dans le premier mécanisme. Deux états de transition peuvent prendre place dépendamment de la nature du ligand phosphine, soit monodentate ou bidentate. Par après, l'élimination réductrice mène au produit de couplage souhaité, régénérant le Pd(0).

Dans tous les cas, les réactifs mis en jeu dans une PHAD sont une source de Pd(0), un ligand phosphine, une base offrant un ion carbonate ainsi que dans certains cas un additif carboxylate. Les différentes conditions de réactions ont été testées sur une polymérisation en particulier et seront abordées dans une section subséquente.

Récemment, des études de PHAD avec le TPD ont été réalisées afin d'observer les différences entre les différentes techniques de polymérisation. Dans la plupart des cas,

dans les bonnes conditions, de plus hautes masses molaires ont été obtenues. Cette caractéristique s'avère essentielle dans le succès des piles solaires. Les analyses RMN de cette étude ont comparé les spectres du même copolymère conçu par la réaction de Stille et par la PHAD. Les deux analyses ont démontré que le polymère obtenu était semblable en tout point.

En résumé, la PHAD s'avère être une nouvelle méthode de formation de liens C-C aryle permettant l'utilisation de composés moins toxiques et l'obtention de plus hautes masses molaires. De plus, moins d'étapes sont nécessaires afin d'obtenir les monomères souhaités pour la polymérisation et ces derniers sont alors dans certains cas plus stables que leurs homologues. Les études préliminaires de PHAD sur le TPD ont démontré le bon fonctionnement de cette technique sur ce dernier. À partir de ces informations, il est intéressant de se demander si cette technique peut également s'appliquer sur le FPD et sur le SePD. Les nouveaux polymères seront donc fabriqués par les méthodes de Stille et de PHAD dans le but d'être comparés.

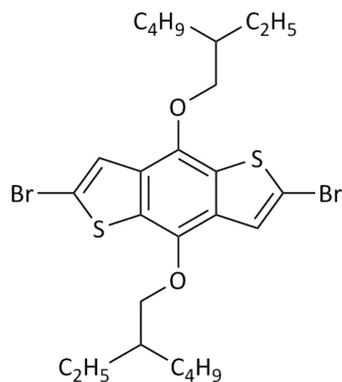
3.3 Famille des benzodithiophènes

En revenant maintenant au choix des comonomères intéressants au projet, commençons par le BDT impliquant les deux chaînes latérales différentes, soient éthylhexyloxy et éthylhexylthiophène. Il s'agit d'effectuer les polymérisations par Stille et par hétéroarylation directe afin d'observer et de comparer les résultats entre les deux types de polymérisation. Par contre, avant de se lancer dans les essais de polymérisation avec les monomères FPD et SePD, il est primordial d'observer ce qui a été fait avec le monomère TPD.

3.3.1 Polymérisation par hétéroarylation directe

Pour commencer avec la PHAD, une panoplie de conditions de réaction de polymérisation ont auparavant été testées avec le BDT alkoxy et le TPD au sein du laboratoire. Dans la plupart des cas, une très mauvaise solubilité des polymères résultant a été observée.

Cette caractéristique laisse présager des problèmes de réticulation au sein de la polymérisation. En observant la structure du BDT de plus près, on constate effectivement les risques de potentiels de réticulation.



25

Figure 3.5 : Structure du BDT éthylhexyloxy (**25**)

Normalement, lors d'une PHAD classique, les protons du monomère TPD activés en α réagiront avec le monomère BDT. Cependant, il est possible de noter que les protons du BDT positionnés en β peuvent intervenir également dans le couplage avec une autre unité BDT dibromé. Ainsi, en présumant le couplage potentiel aux deux positions réactives, il est fort possible que le matériel résultant soit effectivement insoluble. Pour contrer cette problématique, il serait nécessaire que les positions 3 des unités thiophène présentes sur le BDT soient bloquées. De cette façon, la régiosélectivité serait assurée, comme dans le cas d'une réaction de Stille.

3.3.2 Polymérisation par couplage de Stille

Face à cette observation, les polymérisations avec le BDT ont donc toutes été effectuées à l'aide la réaction de Stille. En copolymérisant des groupements fonctionnels stannylés et bromés dans un rapport stœchiométrique équivalent, il est assuré de n'effectuer les nouveaux liens carbone-carbone qu'aux positions souhaitées en ayant une alternance des unités riches et pauvres en électrons.

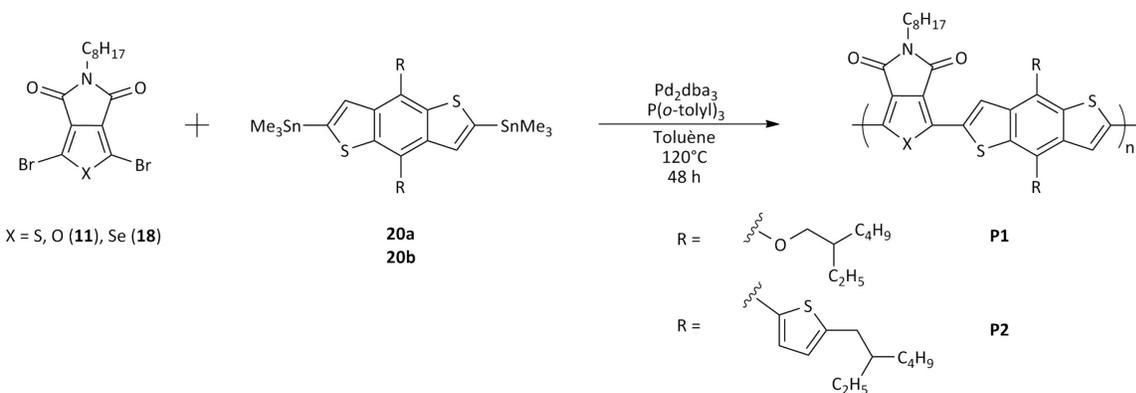


Schéma 3.1 : Conditions générales de polymérisation du BDT par voie de Stille

Les deux monomères différemment substitués ont été mis en présence d'une source de Pd(0) et d'un ligand, jouant un rôle critique envers la cinétique du mécanisme catalytique. La réaction est effectuée dans le toluène à 120°C pendant 48 heures dans un vial pressurisé sous atmosphère inerte. Les conditions de réactions ont été directement choisies par rapport à la réaction déjà effectuée avec le TPD. Le catalyseur Pd₂(dba)₃ est une source de Pd(0) qui est stable à l'air.

Pour ce qui est du choix du ligand, il a été démontré que l'utilisation de forts donneurs résulte souvent à la formation de palladium noir et au ligand oxydé, brisant le cycle catalytique. Ainsi, la stabilité du mécanisme est grandement améliorée lorsque de ligands faiblement donneurs sont utilisés. Pour cette réaction, deux faibles donneurs ont été employés : AsPh₃ et P(*o*-tolyl)₃. Dans le cas des polymérisations avec FPD et SePD, des masses molaires légèrement plus hautes ont été observées avec le ligand P(*o*-tolyl)₃.

Finalement, l'utilisation du toluène anhydre permet de supporter les hautes températures liées au bon fonctionnement d'une réaction de Stille. Dans ce cas-ci, le toluène permet également de solubiliser les monomères de départ, de stabiliser le catalyseur et de maintenir les monomères et le polymère croissant en solution, au fur et à mesure que la température augmente et que la polymérisation avance.

Les polymères PBDFPD et PBDFSePD, avec les deux différentes chaînes latérales sur le BDT, ont été obtenus dans des rendements quantitatifs par couplage de Stille. Les résultats des analyses sur ces polymères seront développés au prochain chapitre. Une comparaison exhaustive sera effectuée afin de bien évaluer l'influence de l'hétéroatome au sein des propriétés des polymères.

3.4 Famille des thiophènes

À présent, pour continuer avec la liste des comonomères identifiés au départ, il s'agit de polymériser les monomères principaux avec les différents dérivés de thiophène. Dans cette optique, il sera possible de comparer les nouveaux polymères conçus avec ceux copolymérisés avec le TPD. Comme dans le cas du comonomère BDT, il est question de vérifier les deux différents types de polymérisation avec les nouveaux comonomères. Ensuite, il s'agit d'observer et d'analyser les résultats de ces deux différentes méthodes. Afin d'avoir une polymérisation comparative, il est essentiel d'observer ce qui a déjà été fait comme essais de polymérisation avec le TPD et la famille des dérivés thiophènes.

3.4.1 Polymérisation par hétéroarylation directe

Tout d'abord, commençons avec les différents dérivés thiophènes copolymérisés avec le TPD par hétéroarylation directe. Il serait possible de penser à des problèmes de réticulation et d'insolubilité semblables à ceux observés avec le BDT. De la même façon que ce dernier, on retrouve deux positions potentiellement réactives : les protons situés en α du TPD ainsi que les protons situés en β du BT et du TT. Il serait alors plausible d'observer le couplage d'un seul monomère dibromé avec le même monomère en réagissant sur ses protons activés en β .

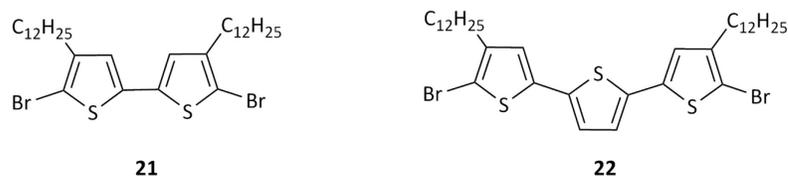
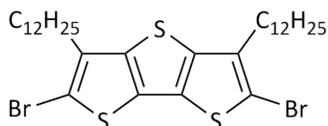


Figure 3.6 : Structures du BT (**21**) et du TT (**22**)

Qui plus est, dans le cas du TT, on remarque aussi que les positions β du thiophène central pourraient intervenir dans le couplage entre les deux monomères.



24

Figure 3.7 : Structure du DTT (24)

Le DTT, lui, ne présente pas de protons potentiellement réactifs. Toutes ses positions sont bloquées due à sa structure pontée. Ainsi, comme dans le cas d'une réaction de Stille, il est assuré d'obtenir une bonne régiosélectivité. Les protons activés en α du TPD devraient réagir seulement avec les bromes sur le DTT. Donc, les craintes de réticulation sont limitées au TT ainsi qu'au BT. De la même façon que le BDT, plusieurs essais ont auparavant été réalisés avec le TT afin de déterminer s'il y avait un problème ou non. Contre toute attente, aucun polymère obtenu selon les différentes conditions, n'a présenté de problèmes de solubilité. Par extension, il serait possible de croire qu'aucun motif de réticulation ne serait alors présent.

Une analyse RMN ^1H du polymère obtenu par PHAD a permis de démontrer sa régiosélectivité ainsi que sa régiorégularité. Ce résultat démontre qu'aucun autre proton disponible du TT ne semble avoir réagi lors de la polymérisation. Les longues chaînes alkyle du TT sont peut-être responsables de cette régiosélectivité dû à l'encombrement stérique envers les protons situés en β des thiophènes empêchant toute approche du complexe de palladium. Selon ces résultats, il serait facile de penser que la même observation pourrait être effectuée avec le BT puisque ce monomère possède les mêmes chaînes alkyle et ne présente pas de thiophène central.

Sur cette bonne note, le FPD a ensuite été copolymérisé de la même façon avec le TT dans de bons rendements. Pour ce qui est du SePD, plusieurs essais ont été effectués afin d'obtenir le polymère souhaité.

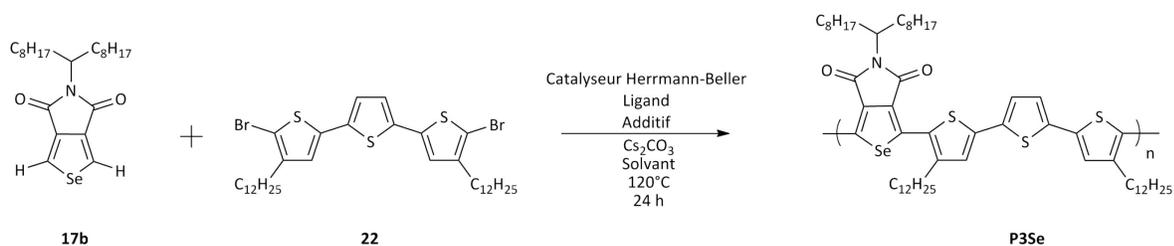


Schéma 3.2 : Conditions générales de polymérisation du TT avec le SePD par PHAD

Les premières conditions de réactions testées ont tout d'abord été les mêmes que celles de la polymérisation du TPD avec le TT. Ce sont les conditions réactionnelles présentées à l'essai 1 au tableau 3.1. Cet essai de polymérisation s'est révélé être un échec. Lors des réactions avec le TPD et le FPD, ces conditions de réaction ont mené au polymère souhaité dans de bons rendements de polymérisation. Il est étrange de n'observer aucune polymérisation d'autant plus que la réactivité de l'atome de sélénium est apparente à celle de l'atome de soufre.

D'autres essais ont donc été effectués afin de résoudre cette problématique. Premièrement, la nature du catalyseur est restée inchangée lors de tous les essais afin d'isoler certains paramètres de réaction. Le choix s'est arrêté sur le catalyseur Herrmann-

Beller.⁴⁷ Ce dernier a été développé à la base pour des régler des problèmes de stabilité thermique en comparaison à Pd(OAc)₂, qui était largement utilisé pour les hétéroarylation directes.⁴⁸ La venue du catalyseur Herrmann-Beller a également démontré que l'utilisation d'arylphosphines améliorerait grandement le système catalytique en augmentant sa stabilité à l'air.⁴⁷

Tableau 3.1 : Essais de polymérisation du TT avec le SePD par PHAD

Essais	Catalyseur mol %	Ligand mol %	Additif mol %	Solvant 0,22 M	Rendement %
1	2,3	P(<i>o</i> -anisoile) ₃ 8,8	30	THF	–
2	4,0	P(<i>o</i> -anisoile) ₃ 8,0	–	THF	–
3	4,0	PtBu ₃ ·HBF ₄ 8,0	–	THF	–
4	10,0	PtBu ₃ ·HBF ₄ 20,0	–	THF	–
5	10,0	P(<i>o</i> -anisoile) ₃ 20,0	–	THF	–
6	4,0	P(<i>o</i> -anisoile) ₃ 8,0	30	PhMe	42 %
7	4,0	PtBu ₃ ·HBF ₄ 8,0	30	PhMe	–

Ainsi, les essais 2 et 3, présentés au tableau 3.1, ont fait l'objet de la modification du ligand phosphine ainsi que de sa concentration. Les ligands P(*o*-anisoile)₃ et PtBu₃·HBF₄ ont démontré les meilleurs résultats de masses molaires lors de l'utilisation de monomères pauvres en électrons en plus d'offrir une très bonne stabilité au cycle catalytique.⁴⁹ Ainsi, ces deux phosphines ont été employées à différentes concentrations dans le THF sans additif carboxylique. Lors de l'utilisation d'un solvant polaire tel que le THF, l'utilisation d'additif carboxylique n'est pas nécessairement requis pour stabiliser l'état de transition.⁴⁶

Les essais 4 et 5 démontrent les mêmes conditions de réactions, mais avec des systèmes catalyseur-ligand à des concentrations plus élevées. Ces essais sont effectués dans l'optique où le catalyseur serait détruit après un certain temps. Ainsi, en augmentant sa

concentration, on élimine cette incertitude. De plus, deux essais subséquents ont été effectués où le surplus de catalyseur-ligand était ajouté à la polymérisation après 12 heures de réaction de façon à conserver l'activité catalytique. Dans le cas des phosphines utilisées, aucun rendement de polymérisation n'est toutefois observé.

Après avoir éliminé les facteurs de choix de ligands, de concentration et de temps de vie du catalyseur, il était intéressant de tester la polarité du solvant jumelée à la présence d'additif carboxylique. Ainsi, les essais 6 et 7 testent les mêmes phosphines à des concentrations classiques en modifiant le solvant et en ajoutant un additif. Compte tenu de l'utilisation d'un solvant non polaire comme le toluène, il est nécessaire d'ajouter un additif. Comme dans le cas d'un mécanisme réactionnel où ce dernier vient stabiliser l'état de transition, il contribue à arracher le proton du monomère et à former un nouveau lien carbone-métal. Lors de l'utilisation de la phosphine $P(o\text{-anisole})_3$, un rendement de 42% est observé.

Afin de continuer les essais et d'améliorer le rendement obtenu, les mêmes conditions de réaction ont été essayées avec les groupements fonctionnels inversés sur les deux monomères. Ainsi, l'essai a été effectué sur le SePD dibromé copolymérisé avec le TT non substitué. Malheureusement, aucun polymère n'a été récupéré. Une solution noire a plutôt été obtenue, démontrant possiblement la dégradation du système catalytique.

Finalement, en réessayant les conditions de réaction de l'essai 6 plusieurs fois, il est impossible de retrouver un rendement similaire. Dans tous les cas, une huile est plutôt obtenue, signifiant de très faibles masses molaires de polymérisation. Il serait possible de penser que lorsque les premiers couplages carbone-carbone sont effectués, la réaction bloque et ne progresse pas comme espéré. Ces conditions de réactions ont également été utilisées avec le monomère SePD ayant une chaîne alkyle linéaire C_8H_{17} au lieu de la chaîne branchée. En aucun cas la polymérisation n'a fonctionné.

Afin d'expliquer cette problématique, il est pertinent de revenir sur le mécanisme réactionnel de la PHAD. Dans le cas de l'utilisation d'un solvant non polaire et d'un additif carboxylique, il est possible de se référer au mécanisme présenté précédemment à la figure 3.3. Le mécanisme de métallation-déprotonation concerté (MDC) fait intervenir directement l'additif carboxylique dans la formation d'un cycle à 6 membres stabilisant ainsi l'état de transition.

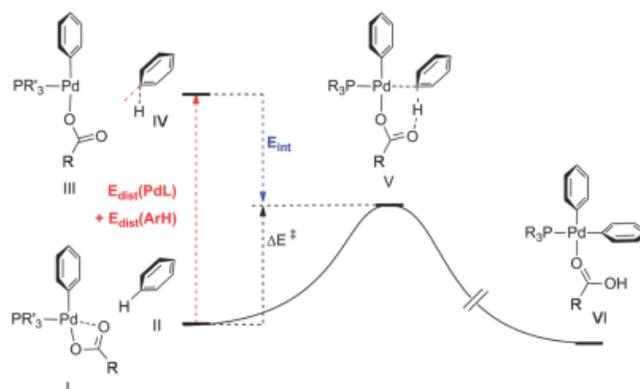


Figure 3.9 : Analyse de l'interaction et de la distorsion des complexes pour l'état de transition du mécanisme MDC^{27b, 50}

Comme démontré en exemple à la figure ci-dessus, afin de vaincre la barrière d'activation, il y a un coût énergétique associé à la distorsion du complexe de palladium et de l'hétérocycle (dans notre cas) pour passer de leur état fondamental vers leur état géométrique associé à l'état de transition. L'hétérocycle doit s'approcher suffisamment près du complexe de palladium en plus de la déformation légère du lien C-H participant à l'état de transition. En contrepartie, il y a toutefois un gain d'énergie résultant des interactions électroniques suivant la formation du cycle à 6 membres présent dans l'état de transition.⁵⁰

En revenant sur la difficulté à polymériser le SePD par PHAD, il est possible d'y associer l'explication précédente. En effet, considérant tout d'abord la différence importante de la longueur de la liaison C-Se versus C-S, il ne serait pas nécessairement autant facile d'approcher les deux complexes afin de former le cycle à 6 membres lors de l'état de

Récemment, le groupe de recherche de Ozawa ont publié une étude démontrant un système catalytique hautement efficace en PHAD.⁴⁹ Avant la parution de ces travaux, leur groupe de recherche avait optimisé la polymérisation pour le P3HT avec le catalyseur Herrman.⁴⁷ De ce fait, à l'aide de cette étude, ils ont souhaité dépister plusieurs types de catalyseurs différents afin d'établir le meilleur système catalytique dans le THF. Il a été démontré auparavant que l'utilisation de solvants très polaires tels que le DMF et le DMA résulte souvent en de systèmes catalytiques très efficaces.⁵¹ Cependant, ces solvants ne sont pas nécessairement optimaux pour solubiliser le polymère résultant. C'est donc pour cette raison qu'ils ont souhaité investiguer les différents systèmes catalytiques dans le THF.

Pour l'évaluation de leur étude, les auteurs se sont basés sur la polycondensation du 2,7-dibromo-9,9-dioctylfluorène avec le 1,2,4,5-tétrafluorobenzène. Afin d'évaluer plus facilement l'impact du catalyseur dans leur système catalytique, certains paramètres sont restés constants. Le ligand ($P(\text{anisole})_3$, 2 mol%), la base (Cs_2CO_3 , 3 éq), l'additif carboxylique (acide pivalique, 1 éq), le solvant (THF), la température (100°C) et le temps de réaction (24 h) sont restés inchangés pour la première série d'essais. Ils ont ensuite choisis 6 catalyseurs différents et ils ont observé des résultats de CES forts intéressants.

Plus précisément, deux catalyseurs se sont démarqués parmi les autres. Dans un premier temps, une masse molaire moyenne en nombre de l'ordre de 85 kDa a été observée pour le polymère obtenu avec l'utilisation du catalyseur $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ dans un rendement de 84 %. Dans un deuxième temps, des chiffres impressionnants de 347 kDa ont été obtenu pour la masse molaire en nombre du polymère effectué avec le catalyseur $\text{Pd}_2(\text{dba})_3\cdot\text{CHCl}_3$ dans un rendement de 96 %. Ils ont également répété ces conditions mais cette fois-ci dans le toluène. Compte tenu que ce solvant est largement utilisé dans ce genre de polycondensation, il était intéressant d'observer la variation des résultats. En utilisant le catalyseur $\text{Pd}_2(\text{dba})_3\cdot\text{CHCl}_3$ dans le toluène, ils ont noté une diminution des masses

molaires ayant obtenus un M_n de l'ordre de 107 kDa. Ces résultats sont tout de même excellents et encourageants pour l'utilisation de ces conditions avec d'autres substrats.

C'est dans cette optique que ces deux systèmes catalytiques ont été testés dans le cas précis de la polymérisation du TT avec le SePD. Les deux mêmes catalyseurs ont été utilisés dans les mêmes conditions de réaction que celles de présentées dans l'article, seulement en variant le solvant. Compte tenu des récents échecs de polymérisation dans le THF, il était pertinent de tester ces systèmes catalytiques également dans le toluène. Quatre essais ont donc été réalisés, présentés au tableau ci-dessous.

Tableau 3.2 : Récents essais de polymérisation du TT avec le SePD par PHAD

Essais	Catalyseur 4 mol %	Solvant 0,5 M	Rendement %
1	$\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$	THF	-
2	$\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$	PhMe	-
3	$\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$	THF	-
4	$\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$	PhMe	-

Malheureusement, aucun polymère n'a été observé. Par contre d'autres observations se sont avérées intéressantes. Premièrement, les deux essais effectués dans le toluène ont présenté une coloration rouge-brun. C'est un signe encourageant puisque c'est ce qui avait été obtenu lors de la polymérisation de ce polymère. Les essais effectués dans le THF, quant à eux, étaient de couleur jaune-brun signifiant possiblement aucune formation d'oligomères. Ensuite, pour ce qui est de la différenciation des deux catalyseurs, dans les deux cas, lors de la précipitation, de fines gouttelettes d'huile rouge a été obtenue. Dans le cas du catalyseur $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$, tout est passé en solution dans l'acétone, signifiant possiblement la présence d'oligomères. Pour ce qui est du catalyseur $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$, une très faible quantité est restée insoluble dans l'acétone. Par contre, tout a été solubilisé dans l'hexanes. Ainsi, peut-être que dans ce cas-ci, de faibles masses molaires ont été obtenues, mais dans un rendement médiocre.

Suite à l'observation de ces derniers résultats, en plus des premiers essais effectués, il semble que le SePD ne soit pas un bon candidat pour les polymérisations par hétéroarylation directe. La nature du catalyseur, du ligand, du solvant, de la température, de la concentration et de la présence d'additif ou non, ont tous été des facteurs testés afin de prouver la validité de la réaction. En faisant le point sur toutes ces expérimentations, il est plausible que l'atteinte de l'état de transition du mécanisme catalytique soit difficile. Il semble que ce sont des facteurs d'encombrement stérique, suite à la formation de complexes géométriques requis pour la formation d'un intermédiaire de transition à 6 membres, qui sont responsables de l'échec de la réaction.

3.5 Discussion

L'objectif de ce chapitre était tout d'abord d'identifier les candidats d'intérêt envers la copolymérisation avec les monomères principaux du projet : FPD et SePD. En premier lieu, le BDT a été ciblé en raison de ses bonnes performances démontrées auparavant avec le TPD. En second lieu, différents comonomères dérivés du thiophène ont été choisis afin de comparer les nouveaux polymères avec ceux obtenus au préalable avec le TPD.

Ensuite, il était question d'identifier deux méthodes de polymérisation applicables aux monomères du projet. En comparant les méthodes de polymérisation par Stille et par hétéroarylation directe, il est possible d'obtenir des propriétés bien différentes, comme des masses molaires plus élevées ou encore une régiosélectivité adéquate.

En appliquant alors ces deux méthodes de polymérisation différentes aux familles de monomères identifiées, il a été possible d'obtenir les polymères correspondants. Dans le cas des polymères de BDT, des effets de réticulation ont été observés par PHAD affectant grandement la solubilité. Cependant, par voie de Stille, la régiochimie a pu être respectée procurant ainsi de bonnes propriétés aux polymères résultants.

Pour ce qui est de la famille des thiophènes, plusieurs facteurs envers les conditions de réaction de PHAD ont été testés. À seulement deux reprises, un essai s'est traduit en l'obtention de polymères (PTTSePD et PBTSeSePD) dans des rendements très modestes. Dans tous les autres cas, aucun polymère n'a pu être synthétisé, que ce soit par Stille ou par PHAD. Des problèmes de reproductibilité apparents font donc en sorte de confirmer l'échec de la PHAD sur le monomère SePD. Finalement, une série de polymères à base de FPD et de SePD a pu être synthétisée permettant alors la caractérisation de ces derniers. Malgré certaines tentatives de polymérisation échouées, il sera tout de même possible de comparer les propriétés de ces nouveaux polymères avec ceux basés à partir de TPD.

CHAPITRE 4 : CARACTÉRISATION DES POLYMÈRES

4.1 Introduction

À présent que les polymères intéressants au projet ont été identifiés et synthétisés, il est maintenant le temps de les caractériser. En effectuant leur caractérisation, il est possible de comparer les résultats obtenus avec les polymères analogues de TPD. En interprétant par la suite ces résultats, il sera facile d'évaluer concrètement l'influence réelle de l'hétéroatome.

Ainsi, au cours de ce chapitre, il sera question de déterminer les bons outils pour la caractérisation des polymères. Par la suite, les résultats de chaque famille de polymères synthétisés seront présentés et interprétés en comparant avec les polymères de TPD. Ce n'est qu'après que des conclusions pourront être tirées de l'ensemble du projet.

En effectuant un rappel du chapitre 3, quelques polymères ont pu être fabriqués que ce soit par couplage de Stille ou par PHAD. En premier lieu, on retrouve les polymères P1 et P2 présentant le BDT comme comonomère riche en électron. Cette unité a été utilisée avec deux chaînes latérales différentes dans le but de modifier légèrement les propriétés. Ces deux séries de polymères ont été synthétisés par couplage de Stille afin de contrer les problèmes de réticulation.

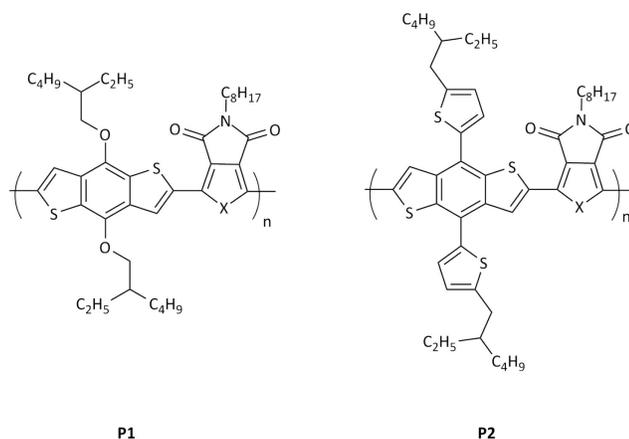


Figure 4.1 : Structure générale des copolymères P1 et P2

En second lieu, les polymères P3 et P4, incluant le TT et le BTSe comme comonomères, ont été synthétisés par PHAD suite à une longue série de tentatives de polymérisations. Les rendements obtenus sont faibles et les polymérisations ne sont pas reproductibles. Dans la plupart des cas, la formation d'oligomères a plutôt été observée. Suite à la difficulté d'obtenir le monomère TT diétain, le couplage par Stille n'a pas pu être envisagé.

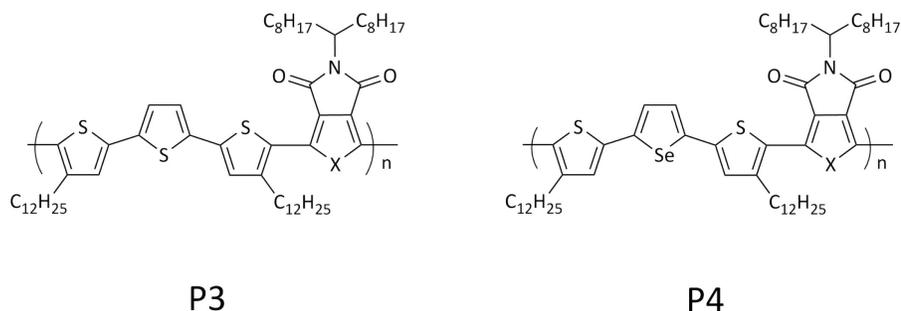


Figure 4.2 : Structure générale des copolymères P3 et P4

Ainsi, en ayant ces quatre familles de polymères en main, il est intéressant d'effectuer la caractérisation afin de comprendre l'impact réel de différents facteurs dont la nature de l'hétéroatome et de la chaîne latérale.

4.2 Outils de caractérisation

Il est important de résoudre un objectif important du projet de recherche, soit d'évaluer l'influence de l'hétéroatome dans les propriétés optiques et électroniques des polymères. Ainsi, à partir de ces informations, il est possible d'effectuer une série de caractérisations afin de répondre à ces critères.

Tout d'abord, il est nécessaire d'évaluer les polymères obtenus au niveau structural. En effet, afin de valider le bon fonctionnement de la polymérisation, une analyse RMN est réalisée dans le but de déterminer les moindres défauts structuraux des polymères obtenus. Ces analyses permettent d'authentifier les structures ainsi que de confirmer la régiochimie du polymère. Par exemple, c'est à l'aide de la RMN qu'il serait possible de

constater des branchements dans le polymère. En évaluant les intégrations relatives des signaux obtenus, il est facile de déterminer s'il y a le moindre défaut dans la structure. Dans le cas d'une polymérisation où les comonomères ont été ajoutés dans un ratio de 1:1, l'analyse RMN permet de vérifier si le polymère présente bien une alternance du même ratio des comonomères utilisés.

Ensuite, lorsque la structure chimique du polymère est reconnue, il est possible de déterminer le degré de polymérisation, ou le nombre d'unités de répétitions, par la CES. Cette technique permet de déterminer la masse molaire en nombre (M_n) et la masse molaire en poids (M_p) par rapport à un étalonnage monodisperse de polystyrène. M_n est définie comme étant une moyenne des masses molaires pondérée par le nombre de chaînes de chaque longueur alors que M_p est plutôt pondérée par la masse de chaînes de chaque longueur. Le rapport obtenu par M_p/M_n est défini comme étant l'indice de polymolécularité (IP). Dans le cas d'une polycondensation, comme la méthode de Stille ou la PHAD, l'IP devrait être autour de 2,0. Cela signifie que la réaction de polymérisation s'est bel et bien déroulée de la façon attendue. De plus, afin que les polymères exposent leurs propriétés optiques et électroniques intéressantes, il a été démontré que les masses molaires doivent être relativement élevées.⁵² En fait, il serait nécessaire que les polymères présentent un nombre d'unités de répétition supérieur à dix unités. Qui plus est, par expérience au sein du laboratoire, il a été observé que généralement, plus les masses molaires sont élevées, meilleure est l'efficacité de la pile solaire.

Pour continuer la caractérisation physique des polymères, il est pertinent de présenter l'analyse thermogravimétrique et l'analyse enthalpique différentielle. Ces deux techniques permettent de déterminer les propriétés thermiques des polymères. Premièrement, l'analyse thermogravimétrique permet de déterminer la stabilité thermique des polymères en mesurant leur température de dégradation (T_d). Cette dégradation est mesurée lorsque 5% de perte en masse du polymère est observée. En vue de leur

application dans les piles solaires, il est important que les T_d des polymères synthétisés soient relativement élevées. Plus cette température est élevée, meilleure est la stabilité.

Deuxièmement, à l'aide de l'analyse enthalpique différentielle, il est possible de mesurer, s'il y a lieu, la température de transition vitreuse (T_g), la température de fusion (T_f) ainsi que la température de cristallisation (T_c) des polymères. Dans certains cas, il est difficile de noter ces transitions de phases à cause d'une trop faible variation d'énergie. Il est toutefois important d'identifier ces changements de conformation puisqu'au final, ceux-ci influenceront probablement les caractéristiques de la pile solaire dépendamment du domaine de température d'utilisation.

Lorsque les propriétés physiques et thermiques des polymères sont identifiées, il est intéressant de déterminer leurs caractéristiques optiques. Ces dernières sont déterminées par spectroscopie UV-Visible. Les valeurs d'absorption des polymères sont mesurées dans le CHCl_3 et à l'état solide. Le fait de mesurer les polymères dans différents états permet de déduire certains changements de conformation s'il y a lieu. En balayant les polymères sur les longueurs d'onde allant de l'UV jusqu'au début de l'infrarouge, on détermine le commencement de leur plage totale d'absorption. Ce début d'absorption peut se traduire par la valeur de la largeur de bande interdite (E_g^{opt}) du polymère. À l'aide de l'équation suivante, on peut déterminer cette valeur en eV.

$$E_g^{\text{opt}} = \frac{\left(\frac{hc}{\lambda}\right)}{1,602 \times 10^{-19} \text{J}}$$

E_g^{opt} = Largeur de bande interdite optique (eV)

h = Constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$)

c = Vitesse de la lumière ($2,998 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$)

λ = Longueur d'onde (m)

Donc, en mesurant l'absorption du polymère, on a directement accès à son E_g^{opt} . Cette mesure permet en partie d'évaluer l'influence de l'hétéroatome sur la quantité de photons absorbés.

Pour continuer dans la même veine, il est possible de corréliser ces données par la mesure des propriétés électrochimiques des polymères obtenus. La technique utilisée à cette étape est la voltampérométrie cyclique (VC). Elle consiste en la mesure de la variation du courant selon l'application d'un balayage de potentiel entre une électrode de référence et une électrode de travail sur laquelle est appliqué un mince film de polymère. Les potentiels d'oxydation et de réduction des polymères à l'état solide peuvent ainsi être déterminés. Qui plus est, il est possible de trouver une approximation des niveaux énergétiques des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO du polymère.⁵³ Par le fait même, la largeur de bande interdite peut être mesurée. En calibrant avec une électrode saturée au calomel (ESC), les niveaux énergétiques de la HOMO et de la LUMO sont déterminés à partir du point d'inflexion des courbes d'oxydation et de réduction.

$$E_{HOMO} = -(P_{oxy} + P_{ESC} + 4,7 \text{ eV})$$

$$E_{LUMO} = -(P_{red} + P_{ESC} + 4,7 \text{ eV})$$

$$E_g^{elec} = E_{HOMO} - E_{LUMO}$$

E_g^{elec} = Largeur de bande interdite électrochimique (eV)

E_{HOMO} = Niveau énergétique de la HOMO (eV)

E_{LUMO} = Niveau énergétique de la LUMO (eV)

P_{oxy} = Potentiel d'oxydation

P_{red} = Potentiel de réduction

P_{ESC} = Potentiel de calibration à l'ESC

Il faut toutefois rappeler que les données peuvent varier légèrement. Ceci peut être dû par exemple à l'épaisseur du film polymère sur l'électrode ou encore à la vitesse de balayage. Cependant, les niveaux HOMO et LUMO peuvent être déterminés, ce qui s'avère être très utile pour vérifier l'impact de l'hétéroatome sur la variation de ces niveaux énergétiques.

4.3 Caractérisation des polymères

Après avoir revu les outils de caractérisations nécessaires pour comprendre les propriétés des polymères semi-conducteurs, voici les détails concernant leur caractérisation. Chacun des polymère présenté aux figures 4.1 et 4.2 est analysé en comparant les différents hétéroatomes. Il est à noter que certains polymères avaient été synthétisés et caractérisés avant la mise en place de ce projet de recherche. Ils sont toutefois intégrés dans la caractérisation à titre comparatif.

4.3.1 Analyse de P1

La première série de polymères analysée est celle de P1, présenté à la figure ci-dessous. Cette série a été synthétisée par voie de Stille afin d'éviter les problèmes de réticulation mentionnés au chapitre 3.

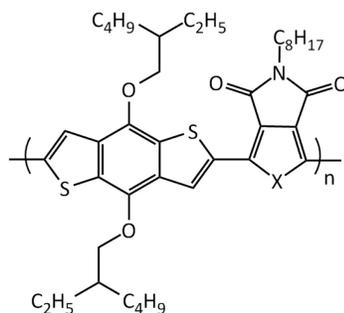


Figure 4.3 : Structure générale de P1

Dans les trois cas, d'excellents rendements de polymérisation ont été observés. Par CES, on observe des masses légèrement plus élevées dans le cas de P1S en comparaison aux deux autres. Les IP sont toutefois tous aux environs de 2, correspondant à une polycondensation classique. Les résultats de l'ATG quant à eux démontrent une bonne stabilité thermique de chacun des polymères en raison de températures de dégradation très élevées. Les résultats obtenus par AED, pour leur part, ne dévoilent pas de températures de transition vitreuse apparentes. Ces polymères sont particulièrement rigides. De plus, lors d'études précédentes, ce même phénomène a déjà été observé.^{18b}

Tableau 4.1 : Caractéristiques physiques de P1

X	M_n kDa	M_p kDa	IP	R (%)	T_d (°C)	T_g (°C)
O	11	21	1,9	95	342	-
S	20	47	2,4	98	380	-
Se	13	30	2,3	93	344	-

En ce qui concerne les propriétés optiques et électrochimiques, il est possible de retirer de l'information concernant la largeur de bande interdite et les niveaux énergétiques HOMO et LUMO. Les analyses UV et VC démontrent la même tendance, soit la diminution du E_g selon la nature de l'hétéroatome.

Tableau 4.2 : Caractéristiques optiques et électrochimiques de P1

X	E_g^{opt} eV	E_g^{élec} eV	HOMO eV	LUMO eV
O	1,90	1,86	-5,65	-3,79
S	1,80	1,81	-5,56	-3,75
Se	1,77	1,76	-5,51	-3,75

On remarque bien à la figure ci-dessous, que suivant le changement de l'hétéroatome de l'oxygène vers le soufre, un déplacement bathochromique est observé. Ce changement se traduit par une diminution de la largeur de bande interdite du polymère. Ces variations d'absorption de la lumière avaient également été observées lors de l'analyse de polyfuranes et de polysélénophènes. Il est donc très intéressant de constater que ces propriétés s'appliquent également au changement d'hétéroatome du TPD.

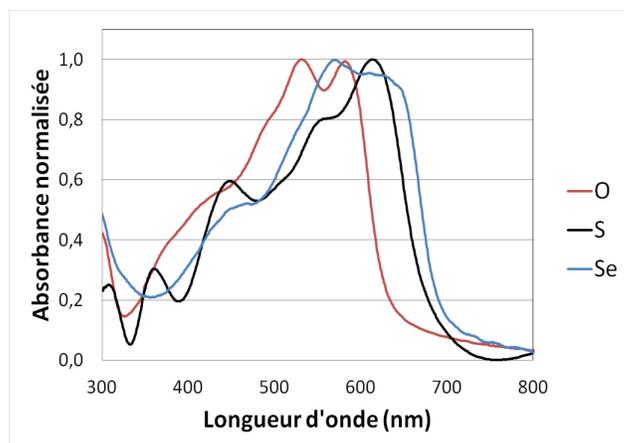


Figure 4.4 : Spectres d'absorption UV-visible de P1 à l'état solide

Les informations recueillies de la VC, quant à elles, démontrent une diminution du niveau énergétique de la HOMO en substituant le soufre par un oxygène. Cette tendance correspond à ce qui avait été proposé au chapitre 1 lors de la présentation des modifications des propriétés attendues. Pour ce qui est de la comparaison de la LUMO de P1S et P1Se, on ne note aucun changement significatif.

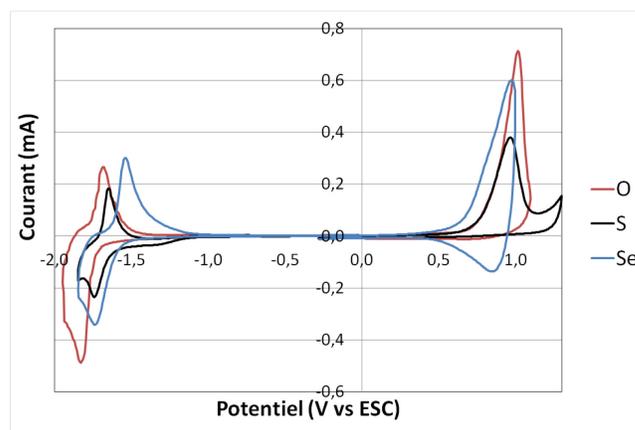


Figure 4.5 : Voltampérogrammes de P1 à l'état solide

Il est toutefois possible d'observer la variation du niveau énergétique de la HOMO de P1O par rapport au point d'inflexion de la courbe dans la partie de droite du voltampérogramme présenté à la figure ci-dessus. C'est le potentiel d'oxydation qui

déterminer le niveau énergétique de la HOMO des polymères tandis que c'est le potentiel de réduction (partie de gauche) qui permet de calculer le niveau énergétique de la LUMO.

4.3.2 Analyse de P2

La deuxième série de polymères analysée est celle de P2, présenté à la figure suivante. Le changement de la chaîne éthylhexyloxy vers la chaîne éthylhexylthiophène viendrait possiblement augmenter la conjugaison électronique résultant en une plus grande coplanarité au sein du polymère. Ces changements pourraient favoriser un meilleur empilement π entre les chaînes polymères et se traduire en une diminution de la largeur de bande interdite.

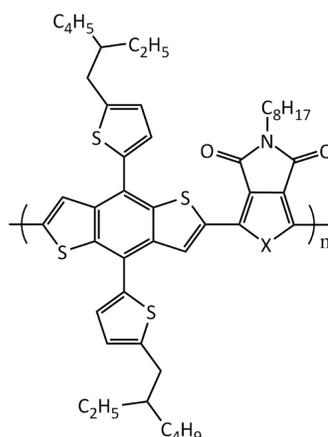


Figure 4.6 : Structure générale de P2

Tout comme P1, cette série de polymère a été synthétisé par couplage de Stille afin d'éviter les mêmes problèmes de réticulation du polymère. Les masses molaires, déterminées par CES, sont relativement équivalentes dans le cas de P2S et de P2Se, supérieures au double des masses de P2O. Toutefois, un fait intéressant à noter à la plus grande solubilité des polymères à base de furane en comparaison à ceux à base de thiophène et de sélénophène. Il est difficile cependant de déterminer si cette grande solubilité limite la croissance des chaînes polymères. En ce qui concerne l'ATG, on note une stabilité thermique plus grande d'environ 100°C pour P2O et P2Se et environ 60°C pour P2S. C'est un impact direct de la modification de la chaîne latérale du BDT. En

supposant un meilleur empilement π des chaînes polymères à l'état solide, il serait possible d'observer une plus grande stabilité thermique résultante. Par la suite, tout comme P1, aucune transition vitreuse n'a été observée pour les polymères P2.

Tableau 4.3 : Caractéristiques physiques de P2

X	M_n kDa	M_p kDa	IP	R (%)	T_d (°C)	T_g (°C)
O	7	12	1,6	81	428	-
S	18	47	2,7	98	446	-
Se	16	38	2,4	71	453	-

En ce qui a trait aux propriétés électroniques de P2, il est possible de remarquer plusieurs caractéristiques intéressantes.

Tableau 4.4 : Caractéristiques optiques et électrochimiques de P2

X	E_g^{opt} eV	E_g^{élec} eV	HOMO eV	LUMO eV
O	1,95	2,00	-5,71	-3,71
S	1,86	1,88	-5,64	-3,76
Se	1,81	1,84	-5,66	-3,82

Tout d'abord, le E_g de P2O augmente par rapport à P2S et celui de P2Se diminue par rapport à P2S. Il est ainsi possible d'observer ce qui avait été supposé au cours du chapitre 1 : la stabilisation du niveau énergétique de la HOMO de P2O entraîne une augmentation de la largeur de bande interdite du polymère. En ce qui concerne P2Se, les effets escomptés étaient plutôt une diminution du niveau énergétique de la LUMO résultant en la diminution de la largeur de bande interdite. Ces effets observés par rapport à P2S correspondent effectivement à ce qui était prédit lors du choix des modifications effectuées au TPD. Cependant, on ne note aucune diminution globale significative des largeurs de bande interdites des polymères P2 comparativement à P1. Le meilleur empilement π des chaînes polymères ne pourrait donc pas avoir d'impact sur l'absorption des polymères résultants.

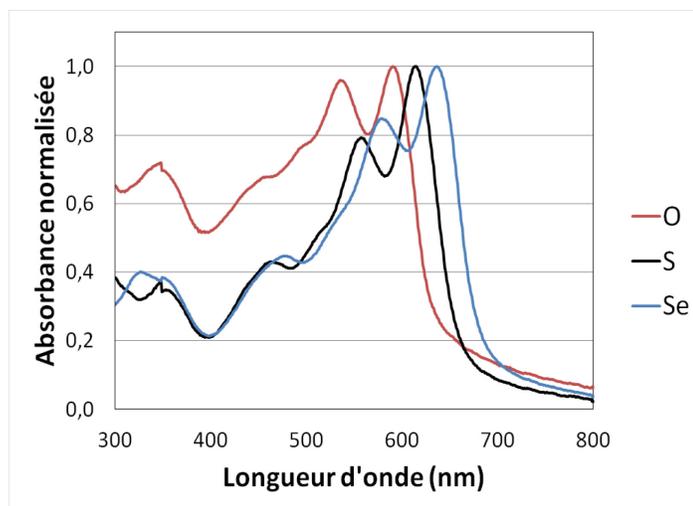


Figure 4.7 : Spectres d'absorption UV-visible de P2 à l'état solide

Sur les spectres UV-visible, il est tout de même possible de constater le déplacement bathochromique de l'absorption en fonction de l'hétéroatome en passant de l'oxygène vers le sélénium. Cette variation d'absorption et par le fait même, de largeur de bande interdite, est facilement observable à partir des spectres UV.

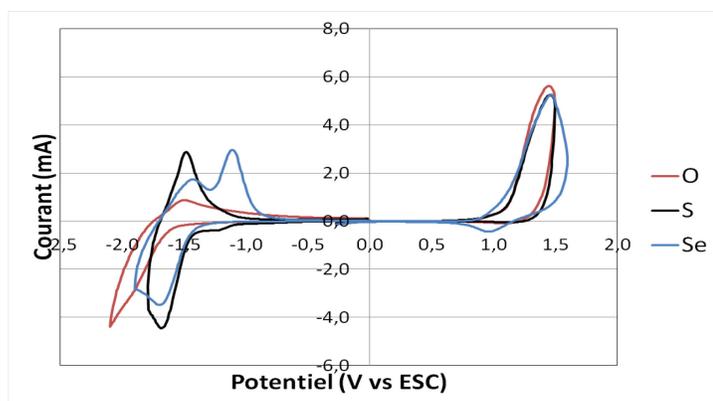


Figure 4.8 : Voltampérogrammes de P2 à l'état solide

En ce qui concerne les résultats obtenus par la VC, une approximation des niveaux énergétiques respectifs de la HOMO et de la LUMO sont déterminés par la mesure des potentiels d'oxydo-réduction. Dans le cas des trois différents hétéroatomes, on note une plus grande stabilisation de la HOMO comparativement aux polymères P1. L'unité BDT alkoxy, étant plus riche que l'unité BDT thiophène, a un impact sur l'augmentation du

niveau énergétique de la HOMO des polymères résultant. Pour ce qui est du niveau énergétique de la LUMO, la comparaison entre P1 et P2 est relativement semblable.

4.3.3 Analyse de P3

À présent, le polymère P3 est le premier de la famille des thiophènes employé comme comonomère riche en électrons. Il est représenté à la figure 4.9. Cette famille de polymère a été synthétisée par la PHAD en évitant les problèmes de réticulation comme ceux observés lors de la polymérisation avec le BDT. Les rendements de polymérisation sont très bons pour le P3O et le P3S, mais plutôt mauvais pour le P3Se. Comme il a été question au chapitre trois, la polymérisation menant à l'obtention de P3Se n'est malheureusement pas reproductible. Plusieurs conditions de réaction différentes ont été testées afin de remédier à ce problème, mais sans succès.

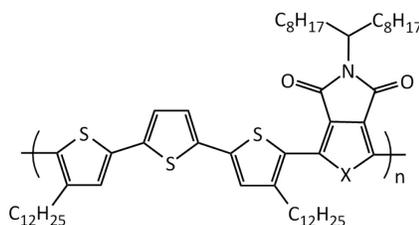


Figure 4.9 : Structure générale de P3

Pour ce qui est de l'analyse CES, les masses molaires obtenues pour P3O et P3S sont relativement bonnes. En comparaison, une masse molaire assez faible a été obtenue pour P3Se, corroborant par le fait même l'hypothèse de la formation d'oligomères. L'IP de cette polymérisation n'est pas non plus représentatif d'une polycondensation classique. L'analyse ATG dévoile de très hautes températures de dégradation envers les deux premiers polymères, résultant encore une fois à une bonne stabilité. Dans le cas de P3Se, en vertu du faible rendement, l'ATG, l'AED, tout comme l'analyse RMN, n'ont pas pu être effectuées dû au manque de matériel. Ensuite, tout comme P1 et P2, les T_g n'ont pu être identifiées lors de l'AED pour P3O et P3S.

Tableau 4.5 : Caractéristiques physiques de P3

X	M _n kDa	M _p kDa	IP	R (%)	T _d (°C)	T _g (°C)
O	21	55	2,6	83	422	-
S	41	95	2,3	94	433	-
Se	11	15	1,3	42	-	-

En observant ensuite les résultats obtenus lors des analyses UV et VC, on constate encore une fois des tendances étonnantes.

Tableau 4.6 : Caractéristiques optiques et électrochimiques de P3

X	E _g ^{opt} eV	E _g ^{élec} eV	HOMO eV	LUMO eV
O	1,93	1,85	-5,65	-3,80
S	1,83	1,80	-5,66	-3,86
Se	1,78	1,87	-5,76	-3,89

En effet, tout comme P2, le E_g^{opt} décroît en passant de P3O vers P3Se. Cette tendance est directement proportionnelle à la diminution du niveau énergétique de la HOMO de P3O et de la diminution du niveau énergétique de la LUMO de P3Se. Il est très intéressant de constater que cette tendance, prédite lors du choix des objectifs, se reflète également dans le polymère P3.

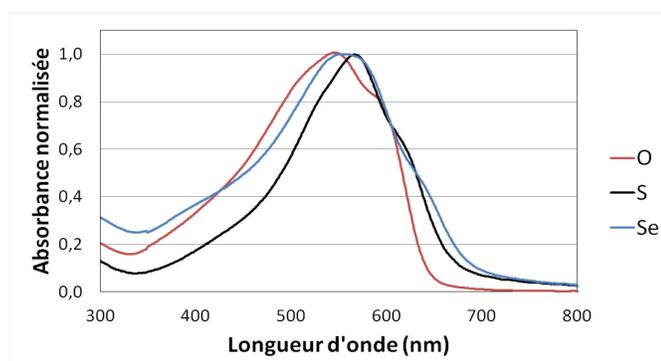


Figure 4.10 : Spectres d'absorption UV-visible de P3 à l'état solide

En observant de plus près les spectres UV-visible, on se rend compte que le début d'absorption de P3S et P3Se est situé approximativement au même endroit. Cependant, on constate que le polymère P3Se absorbe la lumière sur une plus grande plage de spectre visible que P3S. Cette plus grande absorption de P3Se est très intéressante puisque les propriétés dues au changement d'hétéroatome sont tout de même observées malgré la polymérisation inadéquate de ce polymère.

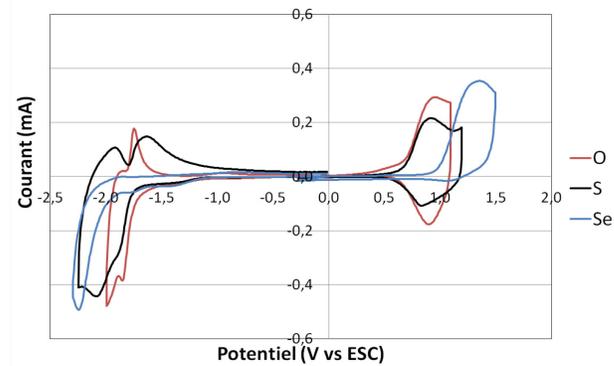


Figure 4.11 : Voltampérogrammes de P3 à l'état solide

Du côté de l'analyse VC, il est possible de remarquer que les potentiels d'oxydo-réduction varient considérablement selon la nature de l'hétéroatome du polymère. On note une variation très intéressante de point de vue du niveau énergétique de la LUMO. En passant de l'oxygène vers le sélénium, on remarque que la LUMO se stabilise de plus en plus, réduisant par le fait même la largeur de bande interdite. Également, pour ce qui est de P3Se, on note une plus grande stabilisation de la HOMO comparativement aux deux autres polymères.

4.3.4 Analyse de P4

En poursuivant la caractérisation des polymères avec P4, l'objectif de cette analyse est d'évaluer l'influence de l'hétéroatome dans l'unité riche en électrons. Plus précisément, l'influence du sélénium sur les propriétés des polymères est celui ciblé par cette analyse.

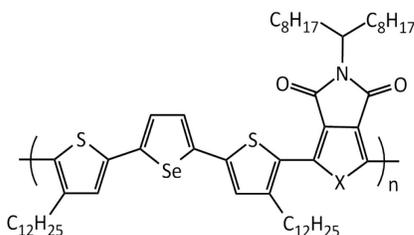


Figure 4.12 : Structure générale de P4

Ainsi, dans le but d'évaluer directement l'analyse du sélénium, P4O n'a pas été synthétisé. Les polymères P3S et P3Se ont alors été synthétisés par PHAD. Selon les conditions de PHAD développées pour le SePD présentées lors du chapitre trois, le polymère P4Se démontre de relativement bonnes masses molaires. Le rendement toutefois n'est pas compétitif avec celui de P4S, mais en vertu des récents échecs de la PHAD avec le SePD, il est déjà bien d'avoir obtenu un polymère pour effectuer la caractérisation. Un fait très intéressant est que l'on observe les mêmes déplacements chimiques par RMN que dans le cas du PTTTPD. Ainsi, malgré la présence de protons disponibles présents sur le monomère dithiényothiophène, on ne note aucune trace de réticulation au sein du polymère résultant. Dans les deux cas, on note également une très bonne stabilité thermique, mesurée par ATG. Les résultats obtenus se rapprochent beaucoup des valeurs de P3. L'analyse RMN de P4Se indique quant à elle aucun signe de réticulation, signifiant le succès de la PHAD pour P4.

Tableau 4.7 : Caractéristiques physiques de P4

X	M_n kDa	M_p kDa	IP	R (%)	T_d (°C)	T_g (°C)
S	36	71	2,2	93	432	-
Se	24	36	1,5	57	418	-

Au niveau des caractéristiques optiques et électrochimiques, on observe sensiblement la même tendance que celle des polymères P2 et P3.

Tableau 4.8 : Caractéristiques optiques et électrochimiques de P4

X	E_g^{opt} eV	E_g^{elec} eV	HOMO eV	LUMO eV
S	1,79	1,67	-5,49	-3,82
Se	1,76	1,84	-5,54	-3,70

Même si les largeurs de bandes interdites semblent relativement similaires, c'est au niveau du niveau énergétique de la LUMO que le changement est le plus significatif. On distingue une différence d'environ 0,1 eV entre les deux LUMO des polymères caractérisés en changeant simplement un atome au sein du polymère. C'est une différence qui est plus importante qu'espérée lors de l'hypothèse face à cette modification. En observant les analyses de VC, il sera possible de constater cette différence importante.

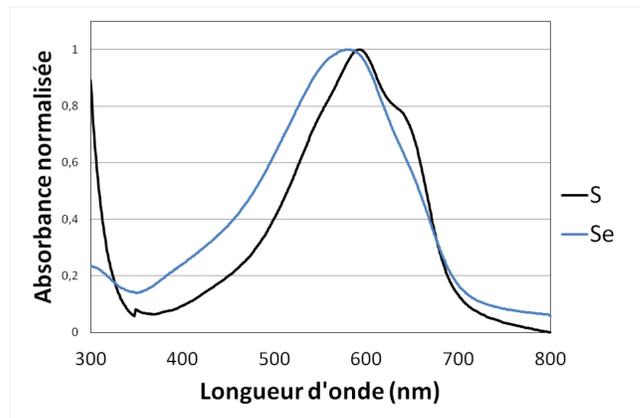


Figure 4.13 : Spectres d'absorption UV-Visible de P4 à l'état solide

Les spectres UV, quand à eux, démontrent sensiblement le même phénomène que celui observé dans le cas de P3. Le début d'absorbance des deux polymères est approximativement au même endroit, mais la plage d'absorption est plus étendue dans le cas de P3Se. Cette plus grande absorption est donc constante peu importe la variation du monomère terthiophène utilisé. Il semble que le changement de l'atome de soufre pour un atome de sélénium au sein de l'unité riche en électrons n'impacte pas l'absorption des polymères.

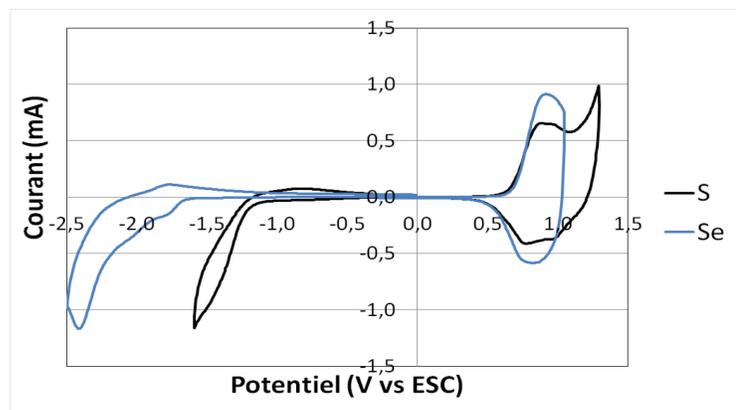


Figure 4.14 : Voltampérogrammes de P4 à l'état solide

Par contre, par VC, il est facile de remarquer une très grande différence des potentiels de réduction des deux polymères. Cet écart fait directement référence à la différence de 0,1 eV entre les deux niveaux énergétiques des LUMO des polymères. En comparaison avec P3, c'est ici qu'on note une plus grande différence. La substitution de l'atome au sein du terthiophène aura donc eu un impact plus grand sur les niveaux énergétiques des polymères résultants.

4.4 Discussion

Alors, en revenant sur les objectifs du chapitre quatre, cinq classes de polymères avaient été ciblés pour leur caractérisation physique, optique, électrochimique et électronique. Ces cinq différentes familles, obtenues soit par couplage de Stille ou par PHAD, ont présenté différents hétéroatomes dans le but d'évaluer leur influence au sein des propriétés des polymères.

Tout d'abord, le polymère P1 a permis de comparer les atomes d'oxygène et de sélénium à l'atome de soufre par la copolymérisation avec l'unité BDT alkoxy. Les propriétés optiques et électrochimiques ont démontrées des caractéristiques fortes intéressantes. En premier lieu, il a été remarqué un déplacement hypsochromique pour le changement du soufre vers l'oxygène, et un déplacement bathochromique suivant le changement du

soufre vers le sélénium. Des modulations des niveaux énergétiques HOMO et LUMO ont aussi été observées selon les tendances annoncées lors du chapitre un.

Ensuite, le polymère P2 a démontré sensiblement les mêmes tendances d'absorption que le polymère P1. Cependant, les impacts du changement de la chaîne latérale du BDT se sont fait sentir en ce qui a trait aux niveaux énergétiques des orbitales moléculaires frontières. Il a ainsi été observé une stabilisation croissante du niveau énergétique de la HOMO en passant de l'oxygène vers le sélénium. Cette diminution d'énergie s'est expliquée par le meilleur empilement π entre les chaînes polymères de P2. Cet effet s'est également traduit par une augmentation significative des températures de dégradation des polymères par rapport à P1. Les effets de la variation de la chaîne latérale sur le BDT ont donc démontré des caractéristiques très intéressantes pour les polymères résultants.

Pour continuer avec le polymère P3, les plus grands changements en comparaison à P1 et P2 se sont situés au niveau de l'absorption UV-visible. En effet, en comparant les atomes de soufre et de sélénium, il a été observé une plus large absorption pour P3Se malgré un début d'absorption de lumière à la même longueur d'onde. Toutefois, le même déplacement hypsochromique a été observé pour P3O. Les niveaux énergétiques, quant à eux, ont suivi la même tendance que celle prédite au départ.

Finalement, le polymère P4 a fait l'objet d'une modification de l'hétéroatome sur l'unité terthiophène en remplaçant l'atome de soufre du thiophène central par un atome de sélénium. Les polymères P4S et P4Se ont donc été caractérisés. La plus grande différence entre ces deux candidats réside au sein du niveau énergétique de la LUMO du polymère. L'écart de 0,1 eV est relativement important compte tenu du changement d'un seul atome au sein du polymère.

CHAPITRE 5 : CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

5.1 Conclusions

L'objectif principal de ce projet de recherche était de synthétiser deux nouvelles unités aromatiques en changeant l'hétéroatome du thiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione. Cet objectif a été motivé par les bonnes propriétés et performances du TPD, identifiées au chapitre un. En effectuant ainsi la revue des modifications effectuées sur cette unité, dans le but d'améliorer ses capacités, il a donc été identifié la variation de l'hétéroatome. En se basant par la suite sur les travaux des polyfuranes et des polysélénophènes, il a été proposé de substituer l'atome de soufre du TPD par un atome d'oxygène et un atome de sélénium. Le défi principal de ce projet consistait donc à synthétiser les unités furo[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (FPD) et sélénophéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (SePD). Les objectifs secondaires consistaient à synthétiser certains copolymères analogues à ceux de TPD et de les caractériser de façon à comparer judicieusement l'influence de l'hétéroatome au sein des propriétés de polymères conducteurs.

Ainsi, au cours du chapitre deux, les unités visées par le projet ont pu être synthétisées adéquatement. Les chemins synthétiques ont été fortement inspirés de ceux correspondants à la synthèse du TPD. Certaines voies alternatives ont été investiguées de façon à réduire le nombre d'étape envers la synthèse du SePD. Ces voies synthétiques nécessiteraient toutefois davantage de travail afin de concrétiser la synthèse du monomère souhaité.

L'objectif principal maintenant atteint, c'est au cours du chapitre trois que les différentes méthodes de polymérisations ont été analysées. C'est ainsi que la polymérisation par couplage de Stille a été comparée à la PHAD, développée à même les polymères de TPD. Les cibles polymériques identifiées ont donc fait l'objet d'essais de polymérisation selon les deux méthodes. Dans le cas des polymères impliquant l'unité TPD, il s'est avéré que la

PHAD résultait en la formation de polymères réticulés, nuisant principalement à la solubilité de ces derniers. Ainsi, ces polymères ont donc été synthétisés par voie de Stille. En ce qui concerne les unités correspondantes à la famille des thiophènes, certaines d'entre elles ont pu être polymérisées par hétéroarylation directe. Aucun signe apparent de réticulation n'a été observé. Une certaine déception a toutefois été rattachée aux problèmes de polymérisations par hétéroarylation directe liés à l'unité SePD. À seulement deux reprises, un polymère a pu être obtenu. Les problèmes de reproductibilité se sont presque tous traduits en la formation d'oligomères ou en la dégradation du système catalytique. Les impacts d'encombrement stérique rattachés à l'état de transition du mécanisme réactionnel sont une hypothèse en lien aux difficultés rencontrées de polymérisation. Suite à cette constatation, certains polymères ont dû être laissés de côté puisqu'aucun rendement n'était observé.

C'est donc au chapitre quatre qu'un total de quatre familles de polymères ont été caractérisées. Tout d'abord, la famille P1 a été représentée par le BDT alkoxy copolymérisé avec les unités TPD, FPD et SePD. Les propriétés optiques ont démontré un déplacement hypsochromique pour le changement du soufre vers l'oxygène tandis qu'un déplacement bathochromique a été observé suivant le changement du soufre vers le sélénium. Les variations des niveaux énergétiques n'ont toutefois pas présentés de grands changements. Ensuite, la famille P2 a fait l'objet de l'introduction de l'unité BDT alkylthiophène. Ce changement de chaîne latérale s'est traduit par une stabilisation croissante du niveau énergétique de la HOMO en passant de l'oxygène vers le sélénium. Des effets de meilleurs empilements π entre les chaînes polymères peuvent très bien résumer cette observation. Pour continuer avec la famille P3, l'unité terthiophène a été copolymérisée avec les mêmes unités pauvres en électrons. Les plus grands changements sont observés par une plus large absorption pour P3Se en comparant avec P3S. Les niveaux énergétiques, quant à eux, ont suivi la même tendance que celle prédite au départ. Pour terminer, la famille P4 a présenté l'introduction de l'unité dithiéosélénophène. Un écart de 0,1 eV a été mesuré entre les niveaux énergétiques de

la LUMO des polymères P4S et P4Se. Cette différence s'est traduite par une plus faible largeur de bande interdite au niveau du polymère P4Se.

En apposant un regard critique sur les résultats de ce projet de recherche, il est satisfaisant de constater que de nouveaux composés aromatiques semblables au TPD ont pu être synthétisés. La contribution de ces structures au sein du domaine des polymères conducteurs a permis de prendre en compte l'évaluation d'un facteur très intéressant, soit l'influence de l'hétéroatome. Au cours de la synthèse des copolymères, la méthode de PHAD s'est avérée très intéressante. Malheureusement, les analogues de SePD n'ont pas pu être obtenus de façon reproductible par ce biais. Ainsi, d'un point de vue objectif, l'unité FPD présenterait probablement davantage de potentiel pour son utilisation dans de nouveaux polymères conducteurs. Par ailleurs, la synthèse de ce composé est relativement simple en plus d'offrir des composés moins toxiques que ceux du SePD. Afin de compléter l'évaluation de l'influence de l'hétéroatome, certaines perspectives peuvent être envisagées en lien à ce projet.

5.2 Perspectives

Plusieurs questions rattachées à l'influence de l'hétéroatome sur les propriétés de copolymères conjugués ont pu être répondues. En ayant pris comme exemple le TPD, les changements de l'hétéroatome ont permis la comparaison des propriétés des polymères analogues. D'intéressantes observations ont alors été effectuées. Certains copolymères ont présenté de relativement bons résultats lorsque mis en œuvre en pile solaire. Les conclusions tirées de ce projet méritent donc qu'on pousse un peu plus loin la réflexion. En effectuant un survol de la littérature, il est possible de trouver des études très intéressantes rapportant le changement des hétéroatomes sur le BDT. Ainsi, certaines recherches mettent l'accent sur l'évaluation de ce changement sur les unités riches en électrons plutôt que sur celles plus pauvres.

5.2.1 Projet du BDF

Effectivement, un premier groupe de recherche a effectué la synthèse du BDF en substituant les atomes de soufre présents dans le BDT par des atomes d'oxygène.⁵⁴ Ils se sont principalement inspirés des bonnes propriétés du BDT pour concevoir le BDF. Dans leur étude, ils précisent qu'ils seraient en mesure d'obtenir de meilleures efficacités que dans le cas du BDT dû à certains facteurs. En premier lieu, ils précisent qu'en fonction de la plus petite taille de l'atome d'oxygène vis-à-vis le soufre, l'encombrement stérique serait moins important lorsque le monomère serait copolymérisé avec une autre unité. Cela favoriserait le copolymère à adopter une structure coplanaire augmentant la mobilité des porteurs de charges et diminuant la largeur de bande interdite. Un peu à l'image des polyfuranes, la torsion des copolymères de BDF serait normalement nulle. En second lieu, les composés constitués de furanes offrent généralement la possibilité de fabriquer des matériaux biodégradables comparativement aux composés thiophènes. Cette caractéristique s'imbrique donc dans les nouvelles tendances et normes environnementales. À partir de ces propriétés encourageantes, ils ont effectué la synthèse du monomère selon le chemin synthétique présenté au schéma suivant.

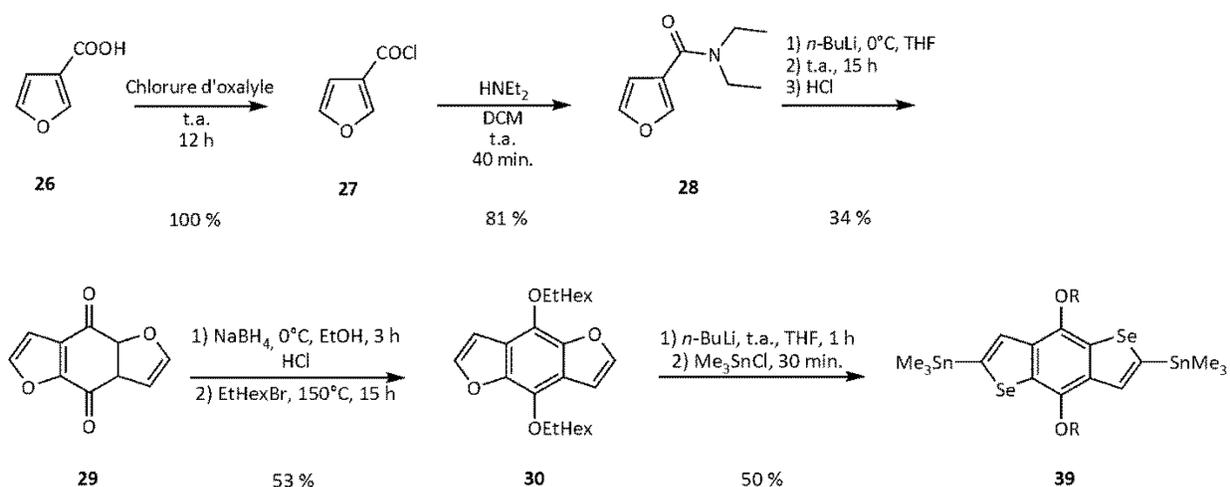


Schéma 5.1 : Synthèse du monomère BDF^{54b}

Suivant l'obtention de leur nouveau monomère, les auteurs ont pu effectuer la copolymérisation avec un comonomère de type accepteur afin d'obtenir le polymère

résultant P5. En comparaison avec l'analogue BDT, les résultats observés démontrent une largeur de bande interdite plus petite dans le cas de l'utilisation du BDF. Ainsi, de nouvelles propriétés optiques et électroniques sont atteintes.

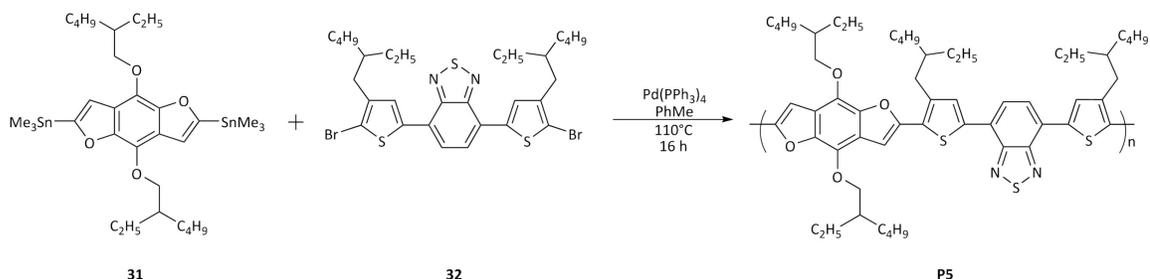


Schéma 5.2 : Copolymérisation du BDF

Dans un autre ordre d'idées, pour donner suite à ce travail de maîtrise, il serait intrigant d'effectuer la copolymérisation des monomères TPD, FPD et SePD avec le BDF. Malgré le fait que la structure ne soit pas nouvelle, il serait intéressant d'observer les effets jumelés du changement d'hétéroatome sur l'ensemble du copolymère alterné. De nouvelles propriétés pourraient vraisemblablement émerger de cette nouvelle combinaison.

5.2.2 Projet du BDSe

Pour donner suite à cette idée, il serait intéressant d'effectuer également la substitution de l'atome de soufre du BDT par un atome de sélénium. En 2012, Yu et coll.⁵⁵ ont synthétisé différents copolymères incluant le BDSe. Dans cette optique, ils ont essayé de substituer tous les atomes de soufre présents dans leurs copolymères par des atomes de sélénium. Les changements qu'ils ont souhaité observer étaient tout d'abord une diminution de la largeur de bande interdite des polymères. Ensuite, selon eux, le fait que l'atome de sélénium est davantage polarisable que l'atome de soufre, les auteurs s'attendaient à observer un meilleur empilement π entre les différentes chaînes polymères. Cet effet pourrait se traduire par une meilleure mobilité de trous d'électrons au sein des nouveaux copolymères. Voici donc le chemin synthétique proposé pour l'atteinte du monomère BDSe.

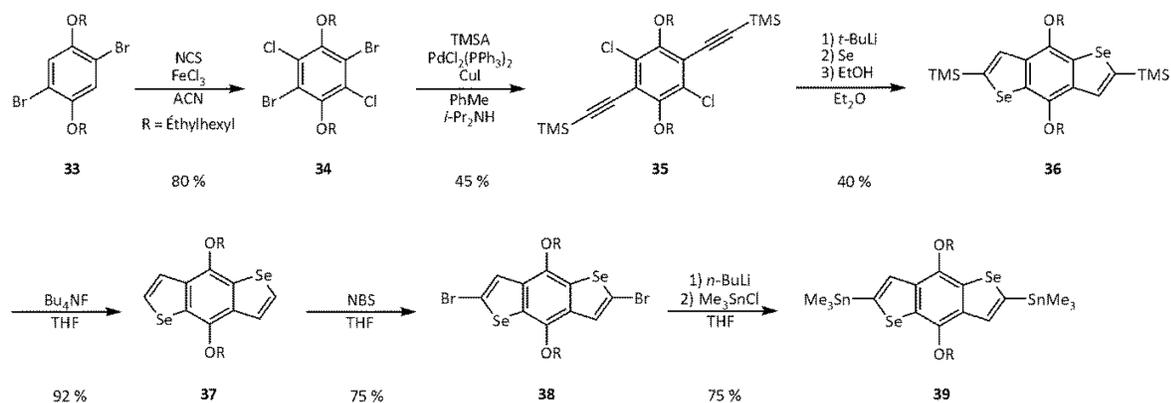


Schéma 5.3 : Synthèse du monomère BDSe⁵⁵⁻⁵⁶

Étant donné que les dérivés de sélénophène sont limités, les auteurs ont suivi une approche où la synthèse débute par la fonctionnalisation du benzène central. Tout d'abord, l'ajout d'atomes de brome est nécessaire pour une réaction de couplage subséquente. Ensuite, l'insertion d'atomes de chlore fait en sorte d'appauvrir l'atome de carbone adjacent de façon à faciliter une réaction de fermeture de cycle. Suivant par la suite une réaction de Sonogashira (**35**), il est possible d'effectuer cette fermeture de cycle en la présence de sélénium élémentaire. Les auteurs précisent, qu'en présence de *t*-BuLi, l'anion sélénide sera en mesure de réagir avec la fonction acétylène, introduite par la réaction de Sonogashira. Ensuite, des réactions de fonctionnalisation similaires à celles du BDT sont présentées de façon à effectuer la polymérisation par voie de Stille, présentée à la figure suivante.

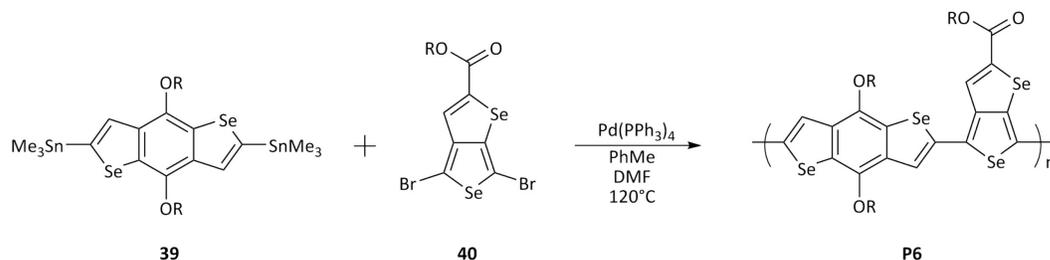


Schéma 5.4 : Copolymérisation du BDSe⁵⁵

De la même façon que dans le cas du BDF, il serait intéressant de copolymériser cette unité avec le TPD, le FPD et le SePD. Il serait très intéressant d'observer les effets

synergiques résultant du changement simultané des hétéroatomes. Ainsi, par curiosité, la synthèse a été entamée au courant des derniers mois. Malencontreusement, la molécule **35** n'a jamais pu être obtenue. Différentes conditions de réaction ont été testées, mais dans tous les cas, le produit de réaction n'a pas été observé. Différentes voies alternatives ont par ailleurs fait l'objet de travaux de synthèse, mais toujours sans succès.

Pour terminer, il serait très intéressant de copolymériser les nouvelles unités aromatiques synthétisées au cours de ce projet (FPD, SePD) avec ces nouveaux analogues de BDT (BDF, BDSe). L'objectif de ces modifications serait de caractériser de nouveaux copolymères conducteurs obtenus par couplage de Stille. Il serait possible de comparer à ce moment l'impact réel de l'hétéroatome au sein de l'unité riche en électrons. Par extension et d'un point de vue général, les effets du changement d'hétéroatomes au sein de polymères conducteurs π -conjugués, pourraient être déterminés précisément. Il serait possible ensuite de conclure afin de démontrer si les performances de ces polymères en électronique organique seraient affectées.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone 13 ont été enregistrés sur un Varian AS400. Les spectres de ^1H sont réalisés à une fréquence de 400 MHz tandis que les spectres de ^{13}C sont faits à 100 MHz. Les spectres ont été acquis dans du chloroforme deutéré (CDCl_3) provenant de CDN Isotopes. Le temps de relaxation entre chaque impulsion est d'une seconde pour les monomères et de dix secondes pour les spectres protons des polymères.

Les spectres de masse haute résolution ont été acquis sur un spectromètre Agilent 6210 Time of Flight LC-MS. La source utilisée est l'ionisation en électrospray (ESI) et l'éluant est composé de 75% méthanol, 25% d'eau et 5 mM de formate d'ammonium. Un milligramme d'échantillon a été pesé et dissout dans dix millilitres de chloroforme de qualité HPLC. Par la suite, la solution a été filtrée à l'aide d'un filtre à seringue de 13 mm de Whatman, ayant une porosité de 0,45 μm .

La détermination des valeurs de masse molaires moyennes en nombre (M_n) ou en poids (M_p) de tous les polymères a été effectuée par chromatographie d'exclusion stérique dans du trichlorobenzène de qualité HPLC à 110°C. L'appareil utilisé est un PL-GPC 120 d'Agilent équipé d'un détecteur RI et d'un détecteur UV. Les colonnes employées sont des PL-Gel MIXED-C. Le débit est fixé à 1,0 mL/min. Tous les échantillons ont été préparés à des concentrations de 1,0 mg/mL dans du trichlorobenzène. Ces solutions ont par la suite été filtrées dans des filtres-seringue de 0,45 μm . La méthode d'étalonnage utilisée est la méthode standard au polystyrène impliquant des étalons de polystyrène monodisperses EasiVial PS-H de la compagnie Agilent.

Les spectres d'absorption UV-visible ont été acquis à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible Varian Cary 500. Pour les analyses en solution, du chloroforme de qualité spectroscopique a été utilisé en plus de cellules en quartz possédant un parcours optique

de 1 cm. Quant aux analyses à l'état solide, un film mince de polymère a été déposé à la tournette sur une lamelle de verre à partir d'une solution de polymère dissout dans du chloroforme.

Les mesures électrochimiques ont été faites à l'aide d'un potentiostat Solartron modèle 1287 dans une cellule électrochimique à deux compartiments. L'électrolyte utilisé était une solution de tétrafluoroborate de tétrabutylammonium (Bu_4NBF_4 0,1 M) dans de l'acétonitrile anhydre. Le polymère analysé était déposé par évaporation de solvant sur un fil de platine servant d'électrode de travail. La contre-électrode était un fil de platine et l'électrode de référence était un fil d'argent plongé dans une solution de nitrate d'argent (AgNO_3 0,1 M), toutes deux étant immergées dans l'électrolyte. Avant chaque mesure, la cellule a été dégazée pendant cinq minutes. Les analyses ont été réalisées à une vitesse de balayage de 50 mV/sec.

La stabilité thermique des matériaux polymères a été déterminée par analyse thermogravimétrique à l'aide d'un appareil TGA/SDTA 851^e de Mettler-Toledo. Des échantillons contenant environ 1 mg de polymère ont été préparés. Les analyses ont été faites sous une atmosphère d'azote à une vitesse de chauffe de 20°C / min entre 50°C et 700°C. La température de dégradation (T_d) correspond à une perte de 5% de la masse initiale.

La mesure des transitions de phase des matériaux polymères, telles que la température de transition vitreuse (T_g), de cristallisation (T_c) et de fusion (T_f), a été effectuée par analyse enthalpique différentielle. Sous atmosphère d'azote, les mesures ont été faites à l'aide d'un appareil DSC823e de Mettler-Toledo à une vitesse de balayage de 20°C / min. Entre 10 et 15 mg de matériel ont été inclus dans une capsule d'aluminium. Cet appareil nécessite une calibration avant de lancer toute analyse en l'étalonnant avec de l'indium ultrapur ($T_f = 156,6^\circ\text{C}$; $\Delta H = 28,4 \text{ J/g}$). Afin d'effacer l'histoire thermique des polymères,

ces derniers sont chauffés à 350°C, puis refroidis à 25°C. L'analyse a été ensuite effectuée dans un intervalle de température entre 25°C et 350°C.

Tous les produits de départ proviennent de Sigma-Aldrich et ils ont été utilisés tels quels. Le THF a été distillé sur sodium/benzophénone. Les autres solvants comme le DMF et le toluène anhydres ont été prélevés à même le contenant. Les protocoles expérimentaux pour les synthèses du dichlorure de furane-3,4-dicarbonyle (**3**)^{38b}, 2,5-dibromofurane-3,4-dicarboxylate de diméthyl (**8**)^{38a}, l'acide séléno-phène-3,4-dicarboxylique (**16**)^{39c}, 2,6-bis(triméthylétain)-4,8-di(2-éthylhexyloxy)benzo[1,2-b:3,4-b]dithiophène (**20a**)⁵⁷, 4,8-bis(5-(2-éthylhexyl)thiophène-2-yl)-2,6-bis(triméthylétain)benzo[1,2-b:3,4-b]dithiophène (**20b**)^{28a}, 5,5"-dibromo-4,4"-didodécyl-2,2';5',2"-terthiophène (**22**)⁵⁸ et 2,5-bis(4-dodécyl-5-bromo-thiène-2-yl)séléno-phène (**23**)⁵⁹ sont rapportés dans la littérature.

5-(octyl)furo[3,4-c]pyrrole-4,6-dione (4a).

Un mélange de *n*-octylamine (0,46 mL, 2,7 mmol) et de dichlorure de furane-3,4-dicarbonyle (**3**) (0,51 g, 2,6 mmol) a été chauffé à 140 ° C pendant 2 heures. Le mélange réactionnel a ensuite été refroidi à température ambiante. De l'acétate d'éthyle a été ajouté et la phase organique a été lavée avec une solution saturée de carbonate de sodium (2x). La phase organique a été séchée avec du sulfate de magnésium anhydre et filtrée. Le solvant a été évaporé sous pression réduite et le solide obtenu a été purifié par chromatographie éclair sur gel de silice (éluant DCM/hexane 2:1). Un solide blanc a été obtenu (0,27 g, 34%). P.f. : 111 – 113 ° C. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ : 7,75 (s, 2H); 3,58 (t, 2H, *J* = 7,3 Hz); 1,62 (m, 2H); 1,29 (m, 10H); 0,87 (t, 3H, *J* = 7,4 Hz). RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ : 161,7; 138,6; 122,5; 38,6; 31,7; 29,1 (2C); 28,3; 26,8; 22,6; 14,0. SMHR : calculé : 249,1365, mesuré : 249,1371.

5-(9-heptadécanyl)furo[3,4-c]pyrrole-4,6-dione (4b)

Un mélange d'heptadécane-9-amine (3,4 g, 14 mmol) et de dichlorure de furane-3,4-dicarbonyle (**3**) (2,5 g, 13 mmol) a été chauffé à 140 ° C pendant 2 heures. Le mélange

réactionnel a ensuite été refroidi à température ambiante. De l'acétate d'éthyle a été ajouté et la phase organique a été lavée avec une solution saturée de carbonate de sodium (2x). La phase organique a été séchée avec du sulfate de magnésium anhydre et filtrée. Le solvant a été évaporé sous pression réduite et le solide obtenu a été purifié par chromatographie éclair sur gel de silice (éluant DCM/hexane 2:1). Un solide blanc a été obtenu (1,12 g, 23%). P.f. : 32 – 33 ° C. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ : 7,73 (s, 2H); 4,08 (m, 1H,); 2,02 (m, 2H); 1,62 (m, 2H); 1,22 (m, 24H,); 0,88 (t, 3H, J = 7,3 Hz). RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ : 162,1; 138,5; 122,2; 52,8; 32,1; 31,8; 29,4; 29,2; 29,2; 26,6; 22,6; 14,0. SMHR (MNa⁺) : calculé : 398,2671, mesuré : 398,2671.

Acide 2,5-dibromofurane-3,4-dicarboxylique (9)

Un mélange de 2,5-dibromofurane-3,4-dicarboxylate de diméthyle (**8**) (0,60 g, 1,8 mmol) et d'hydroxyde de potassium (0,36 g, 6,6 mmol) dans l'éthanol (44 mL) a été agité et chauffé à reflux pendant 3 heures. Le mélange réactionnel a été refroidi et ensuite évaporé sous pression réduite. Le résidu solide a été dissous dans de l'eau. La solution a alors été acidifiée à pH 1 avec HCl (6M) pour ensuite être saturée avec NaCl avant l'extraction avec de l'acétate d'éthyle (2x100 mL). Les phases organiques ont été combinées et séchées avec du sulfate de magnésium anhydre avant d'être filtrées. Le solvant a été évaporé sous pression réduite. Un solide blanc a été obtenu (0,49 g, 89%). P.f. : 199 – 200 ° C. RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ : 161,6, 130,8, 119,3. SMHR (MH⁺) : calculé : 311,8269, mesuré : 311,8275.

Dichlorure de 2,5-dibromofurane-3,4-dicarbonyle (10)

Du chlorure d'oxalyle (6,5 mL, 76 mmol) a été ajouté lentement à l'acide 2,5-dibromofurane-3,4-dicarboxylique (**9**) (0,40 g, 1,3 mmol). Le mélange réactionnel a été chauffé à reflux pendant 2 heures avant d'être refroidi à température ambiante. L'excès de chlorure d'oxalyle a été évaporé sous pression réduite et le produit obtenu a été utilisé tel quel, sans autre purification.

1,3-dibromo-5-(octyl)furo[3,4-c]pyrrole-4,6-dione (11)

Un mélange de *n*-octylamine (0,25 mL, 1,4 mmol) et de dichlorure de 2,5-dibromofuran-3,4-dicarbonyle (**10**) (0,45 g, 1,3 mmol) a été chauffé à 140 ° C pendant 1 heure. Le mélange réactionnel a ensuite été refroidi à température ambiante. De l'acétate d'éthyle a été ajouté et la phase organique a été lavée avec une solution saturée de carbonate de sodium (2x). La phase organique a été séchée avec du sulfate de magnésium anhydre et filtrée. Le solvant a été évaporé sous pression réduite et le solide obtenu a été purifié par chromatographie éclair sur gel de silice (éluant DCM/hexane 2:1). Un solide blanc a été obtenu (0,14 g, 27%). P.f. : 113 – 115 ° C. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ : 3,58 (t, 2H, *J* = 7,3 Hz); 1,62 (m, 2H); 1,29 (m, 10H); 0,87 (t, 3H, *J* = 7,4 Hz). RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ : 159,5; 123,9; 120,3; 39,0; 31,8; 29,1 (2C); 28,2; 26,8. SMHR : calculé : 407,9628, mesuré : 407,9625.

5-(octyl)sélénophéno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione (17a)

n-Octylamine (0,11 g, 0,88 mmol) a été ajouté à l'acide sélénophène-3,4-dicarboxylique (**16**) (0,18 g, 0,80 mmol). Le mélange réactionnel a été agité et chauffé jusqu'à 200° C pendant 40 minutes. Ensuite, le mélange réactionnel a été chauffé pour 20 minutes additionnelles avant d'être refroidi à température ambiante. Du DCM (20 mL) a été ajouté et la phase organique a été évaporée sous pression réduite. Le produit brut a été purifié par chromatographie éclair sur gel de silice en utilisant du DCM comme éluant. Un solide beige a été obtenu (0,23 g, 84%). P.f. : 107 – 108 ° C. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ : 8,62 (s, 2H); 3,59 (t, 2H, *J* = 7,3 Hz); 1,67 – 1,60 (m, 2H); 1,31 – 1,25 (m, 10H); 0,87 (t, 3H, *J* = 6,7 Hz). RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ : 163,2; 138,6; 132,2; 38,6; 31,8; 29,2 (2C); 28,8; 26,9; 22,6; 14,1. SMHR : calculé : 313,0589, mesuré : 313,0589.

5-(9-heptadécanyl)sélénophéno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione (17b)

Heptadécane-9-amine (0,42 g, 1,4 mmol) a été ajouté à l'acide sélénophène-3,4-dicarboxylique (**16**) (0,30 g, 1,4 mmol). Le mélange réactionnel a été agité et chauffé jusqu'à 200° C pendant 40 minutes. Ensuite, le mélange réactionnel a été chauffé pour 20

minutes additionnelles avant d'être refroidi à température ambiante. Du DCM (20 mL) a été ajouté et la phase organique a été évaporée sous pression réduite. Le produit brut a été purifié par chromatographie éclair sur gel de silice en utilisant du DCM comme éluant. Un solide orangé a été obtenu (0,19 g, 32 %). P.f. : 30 – 33 ° C. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ : 8,54 (s, 2H); 4,13-4,06 (m, 1H); 2,06 – 1,99 (m, 2H); 1,68 – 1,63 (m, 2H); 1,26 – 1,22 (m, 24H); 0,87 (t, 3H, *J* = 7,3 Hz). RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ : 159,7; 123,9; 120,5; 39,2; 32,0; 29,4 (2C); 28,5; 27,0; 22,9; 14,3. SMHR : calculé : 440,2068, mesuré : 440,2066.

1,3-Dibromo-5-(octyl)sélénophéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (18)

5-octylsélénophéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (**17a**) (50 mg, 0,16 mmol) a été dissous dans l'acide sulfurique (0,20 mL) et dans l'acide trifluoroacétique (0,65 mL). Le mélange réactionnel a été agité dans le noir et *N*-bromosuccinimide (0,090 g, 0,50 mmol) a été agité en petites portions. Le mélange réactionnel a été agité au cours de la nuit à température ambiante. Ensuite, de l'eau froide (2 mL) a été ajoutée et la solution résultante a été extraite avec du DCM (3×5 mL). Les phases organiques ont été combinées, séchées avec du sulfate de magnésium anhydre, filtrées et évaporées sous pression réduite. Le produit brut a été purifié par chromatographie éclair sur gel de silice (éluant AcOEt/hexane 1:9) pour obtenir un solide orangé (0,06 g, 80%). P.f. : 129 – 130° C. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ : 3,57 (t, 2H, *J* = 7,3 Hz); 1,67 – 1,60 (m, 2H); 1,31 – 1,26 (m, 10H); 0,87 (t, 3H, *J* = 6,7 Hz). RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ : 161,2; 136,7; 118,3; 39,1; 32,0; 29,3 (2C); 28,4; 27,1; 22,9; 14,3. SMHR : calculé : 468,8791, mesuré : 468,8791.

Procédure générale de polymérisation par couplage de Stille

Les comonomères diétains (0,10 mmol) et dibromo (0,10 mmol), Pd₂(dba)₃ (2 mol %), P(*o*-tolyl)₃ (8 mol %) ont été placés dans un vial à micro-ondes (2 – 5 mL). Le vial a été scellé et laissé sous vide pendant 30 minutes avant d'être purgé par un cycle vide/N₂ (3x). Les solides ont été dissous dans 5 mL de toluène anhydre préalablement bullé sous azote pendant 30 minutes. Le mélange réactionnel a été chauffé à 120°C à l'aide d'un bain d'huile à température contrôlée. Après 48 heures, du bromobenzène (0,1 mL) a été ajouté

au milieu réactionnel et agité pendant 1 heure. Ensuite, du triméthyl(phényl)étain (0,1 mL) a été ajouté et le milieu réactionnel a été agité pendant 1 heure. Le milieu réactionnel a été refroidi à température ambiante et précipité dans du méthanol. Le solide a été récupéré par filtration. Les polymères ont été purifiés par extraction Soxhlet en utilisant de l'acétone et de l'hexane. Les polymères ont ensuite été extraits à l'aide de CHCl₃. Le solvant a été concentré jusqu'à 10-15 mL par évaporation sous pression réduite et le mélange a été précipité dans du méthanol froid. Les polymères ont été récupérés par filtration.

Procédure générale de polymérisation par hétéroarylation directe

Les comonomères dibromo (0,1 mmol) et 5-alkylfuro[3,4-c]pyrrole-4,6-dione (**4a**, **4b**) (0,1 mmol) ou 5-alkylsélénophéno-[3,4-c]pyrrole-4,6-dione (**17a**, **17b**) (0,1 mmol), *trans*-di(μ -acetato)-bis[*o*-(di-*o*-tolylphosphino)-benzyl]dipalladium(II) (4 mol %), tris(*o*-méthoxyphényl)phosphine (8 mol %), Cs₂CO₃ (2,3 éq.) et l'acide pivalique (30 mol %) ont été placés dans un vial à micro-ondes (2 – 5 mL). Le vial a été scellé et laissé sous vide pendant 30 minutes avant d'être purgé par un cycle vide/N₂ (3x). Les solides ont été dissous dans du toluène ([] = 0,2 M) anhydre préalablement bullé sous azote pendant 30 minutes. Le mélange réactionnel a été chauffé à 120°C à l'aide d'un bain d'huile à température contrôlée. Après 24 - 36 heures, le milieu réactionnel a été refroidi à température ambiante et précipité dans du méthanol. Le solide a été récupéré par filtration. Les polymères ont été purifiés par extraction Soxhlet en utilisant de l'acétone et de l'hexane. Les polymères ont ensuite été extraits à l'aide de CHCl₃. Le solvant a été concentré jusqu'à 10-15 mL par évaporation sous pression réduite et le mélange a été précipité dans du méthanol froid. Les polymères ont été récupérés par filtration.

Poly(di(2-éthylhexyloxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène)-co-5-octylfuro[3,4-c]pyrrole-4,6-dione) (P10)

Ce polymère est synthétisé et purifié selon la procédure générale de polymérisation par couplage de Stille. Le polymère résultant a été extrait dans la fraction hexanes et prend

l'aspect d'un solide de couleur rouge vin (0,080 g, rendement = 95%). **RMN ¹H** (400 MHz, CDCl₃) : δ = 8,02 (BDT arom.); 4,33 (BDT alkyl); 3,77 (FPD alkyl); 1,84 (alkyl); 1,55 (alkyl); 1,48 (alkyl); 1,37 (alkyl); 1,25 (alkyl); 1,08 (alkyl); 0,95 (alkyl).

Poly(di(2-éthylhexyloxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène)-co-5-octylsélénophéno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione) (P1Se)

Ce polymère est synthétisé et purifié selon la procédure générale de polymérisation par couplage de Stille. Le polymère résultant a été extrait dans la fraction CHCl₃ et prend l'aspect d'un solide de couleur bleu foncé (0,074 g, rendement = 93%). **RMN ¹H** (400 MHz, CDCl₃) : δ = 8,04 (BDT arom.); 4,31 (BDT alkyl); 3,80 (SePD alkyl); 1,54 (alkyl); 1,32 (alkyl); 1,30 (alkyl); 1,25 (alkyl); 1,11 (alkyl); 1,10 (alkyl).

Poly(bis(5-(2-éthylhexyl)thiophène-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène)-co-5-octylfuro[3,4-c]pyrrole-4,6-dione) (P2O)

Ce polymère est synthétisé et purifié selon la procédure générale de polymérisation par couplage de Stille. La concentration des monomères en solution correspond toutefois à 0,05 M. Le polymère résultant a été extrait dans la fraction hexanes et prend l'aspect d'un solide de couleur rouge vin (0,074 g, rendement = 81%). **RMN ¹H** (400 MHz, CDCl₃) : δ = 8,57 (BDT arom.); 6,95 (Thiophène arom.); 3,62 (BDT alkyl); 2,94 (FPD alkyl); 2,01 (alkyl); 1,35 (alkyl); 1,26 (alkyl); 0,94 (alkyl).

Poly(bis(5-(2-éthylhexyl)thiophène-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène)-co-5-octylsélénophéno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione) (P2Se)

Ce polymère est synthétisé et purifié selon la procédure générale de polymérisation par couplage de Stille. La concentration des monomères en solution correspond toutefois à 0,05 M. Le polymère résultant a été extrait dans la fraction CHCl₃ et prend l'aspect d'un solide de couleur bleu foncé (0,070 g, rendement = 71%). **RMN ¹H** (400 MHz, CDCl₃) : δ = 8,70 (BDT arom.); 7,00 (Thiophène arom.); 3,54 (BDT alkyl); 2,95 (SePD alkyl); 1,39 (alkyl); 1,26 (alkyl); 0,96 (alkyl).

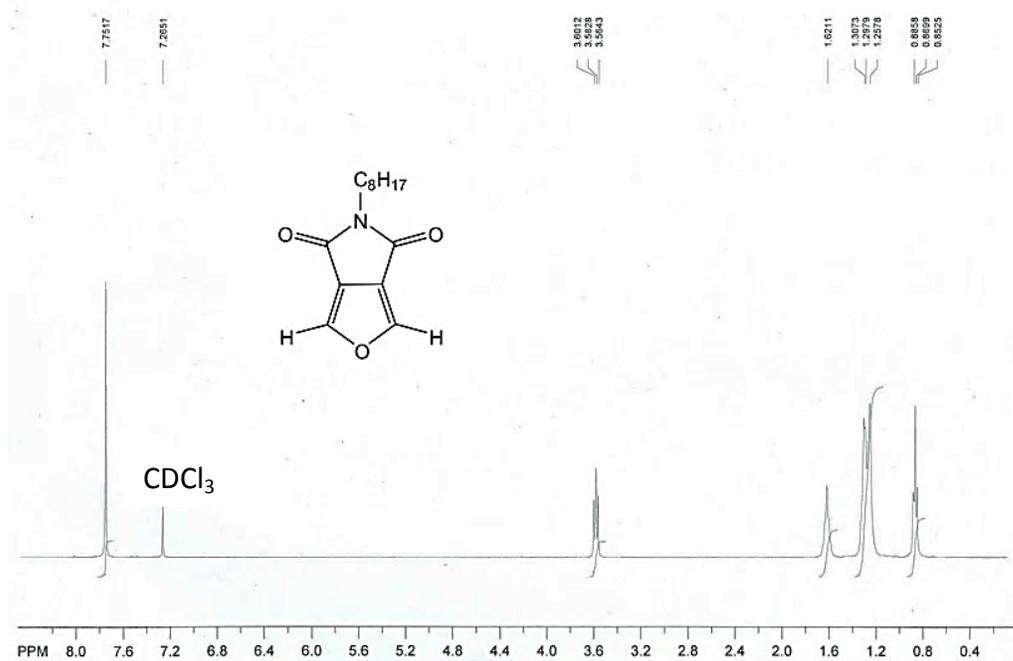
Poly(4,4''-didodécyl-2,2';5',2''-terthiophène)-co-5-heptadécanylsélénophéno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione) (P3Se)

Ce polymère est synthétisé et purifié selon la procédure générale de polymérisation hétéroarylation directe. Cependant, cette procédure s'est avérée non reproductible. Le polymère résultant a été extrait dans la fraction CHCl₃ et prend l'aspect d'un solide de couleur rouge brun (0,047 g, rendement = 42%). Après les analyses CES et de piles solaires, il a manqué de matériel pour l'analyse RMN ¹H.

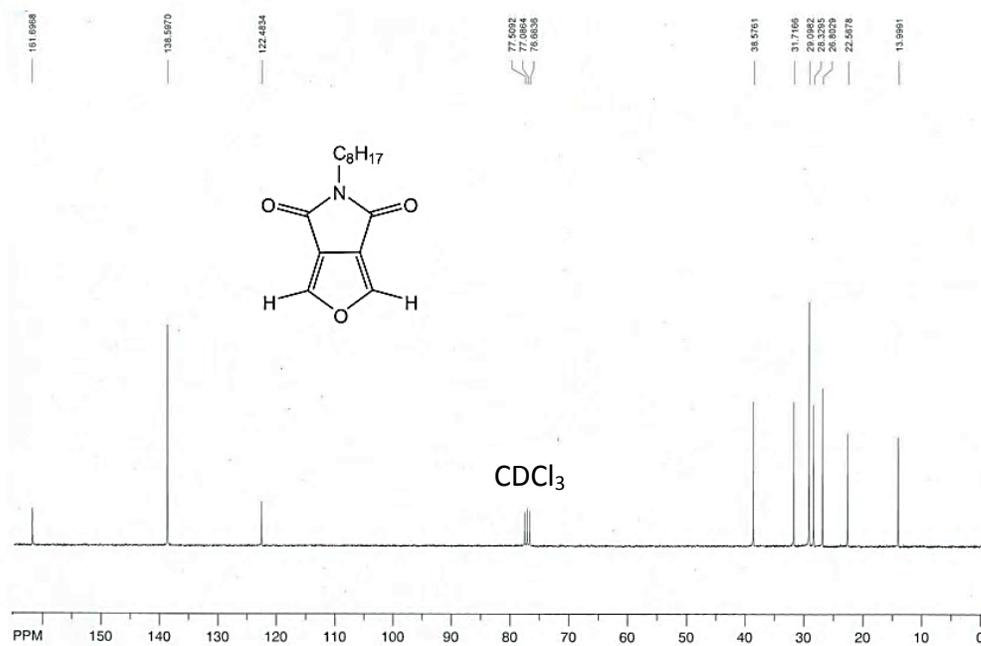
Poly(2,5-bis(4-dodécyl-thiën-2-yl)sélénophène)-co-5-heptadécanylsélénophéno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione) (P4Se)

Ce polymère est synthétisé et purifié selon la procédure générale de polymérisation hétéroarylation directe. Le polymère résultant a été extrait dans la fraction CHCl₃ et prend l'aspect d'un solide de couleur bleu foncé (0,070 g, rendement = 57%). **RMN ¹H** (400 MHz, CDCl₃) : δ = 7,32 (BTSe arom.); 7,04 (BTSe arom.); 4,12 (SePD alkyl); 2,77 (BTSe alkyl); 2,06 (SePD alkyl); 1,68 (alkyl); 1,26 (alkyl); 0,87 (alkyl).

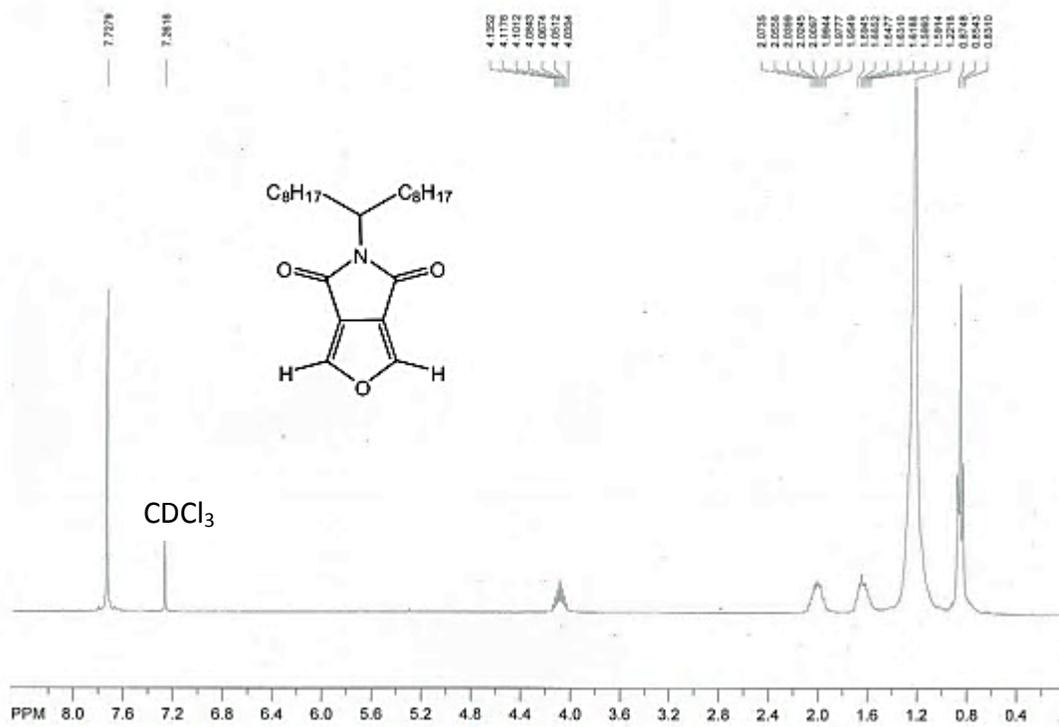
ANNEXE I : SPECTRES RMN DES MONOMÈRES



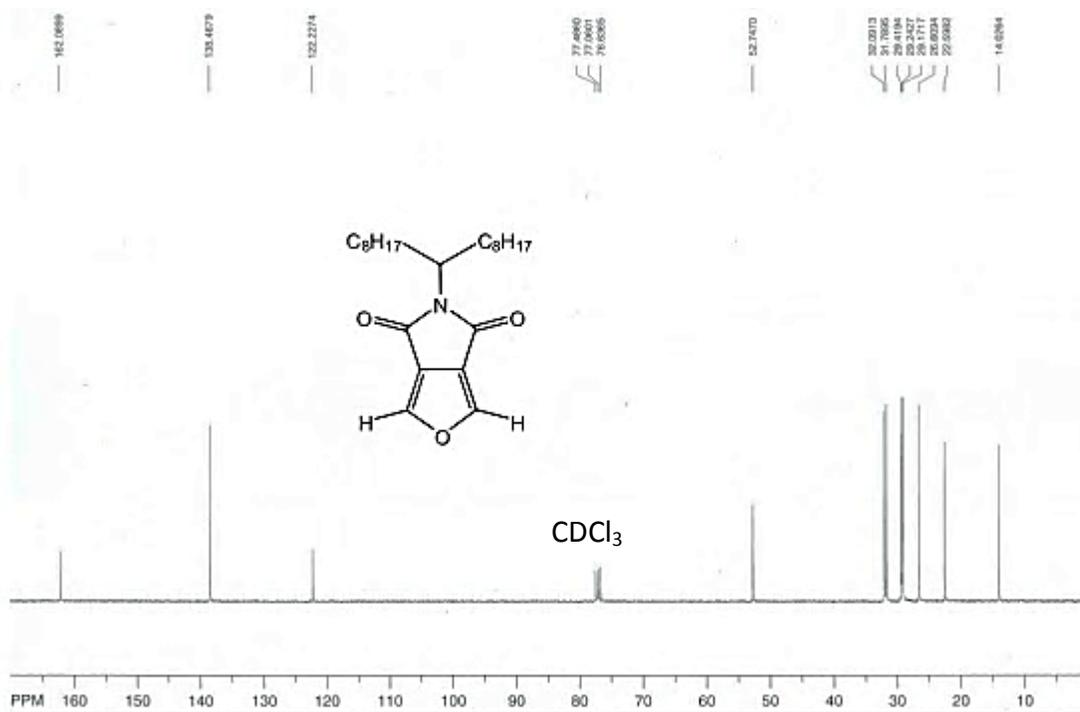
A1 : RMN ^1H de 5-(octyl)furo[3,4-c]pyrrole-4,6-dione (**4a**)



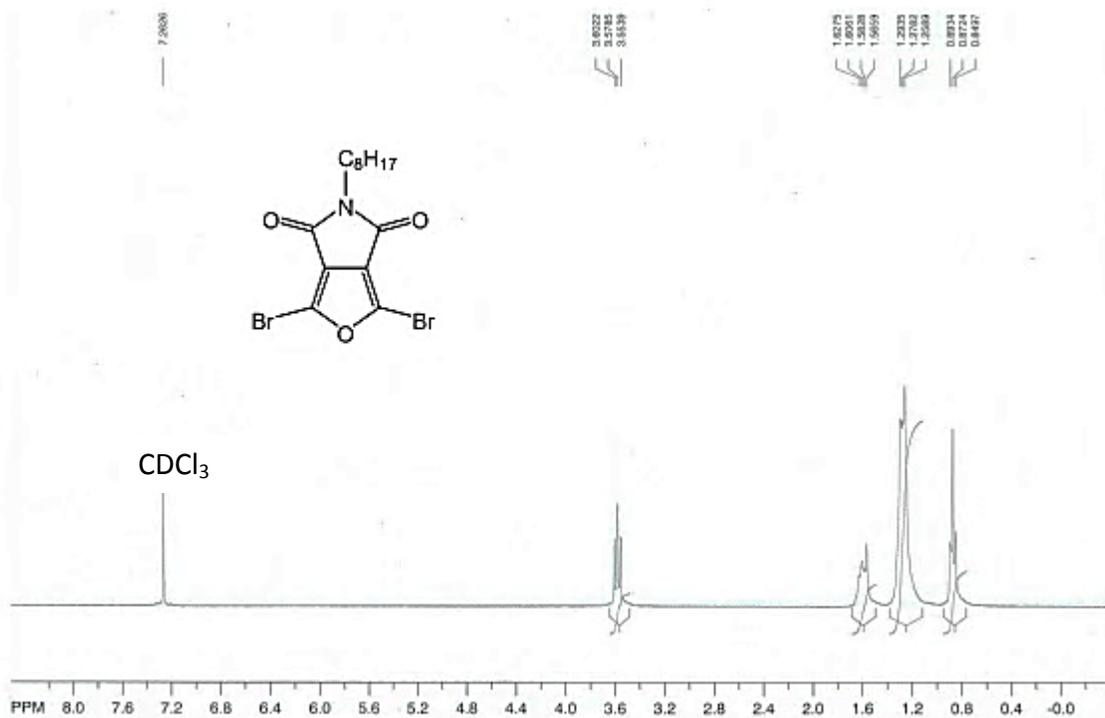
A2 : RMN ^{13}C de 5-(octyl)furo[3,4-c]pyrrole-4,6-dione (**4a**)



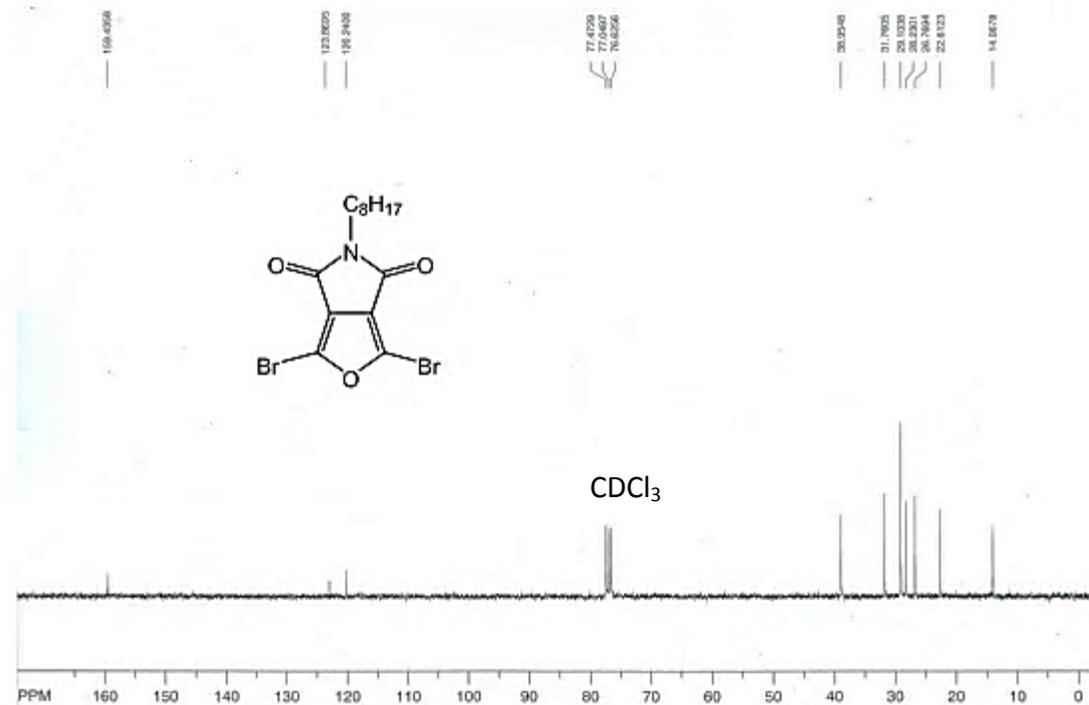
A3 : RMN ¹H de 5-(9-heptadécanyl)furo[3,4-c]pyrrole-4,6-dione (**4b**)



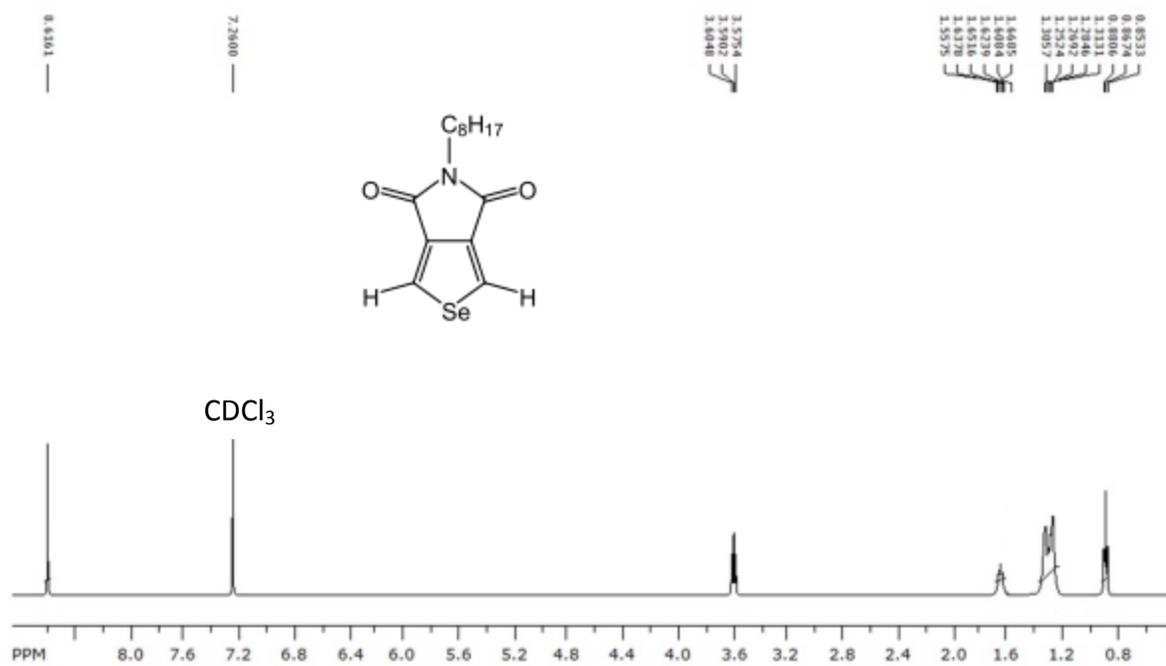
A4 : RMN ¹³C de 5-(9-heptadécanyl)furo[3,4-c]pyrrole-4,6-dione (**4b**)



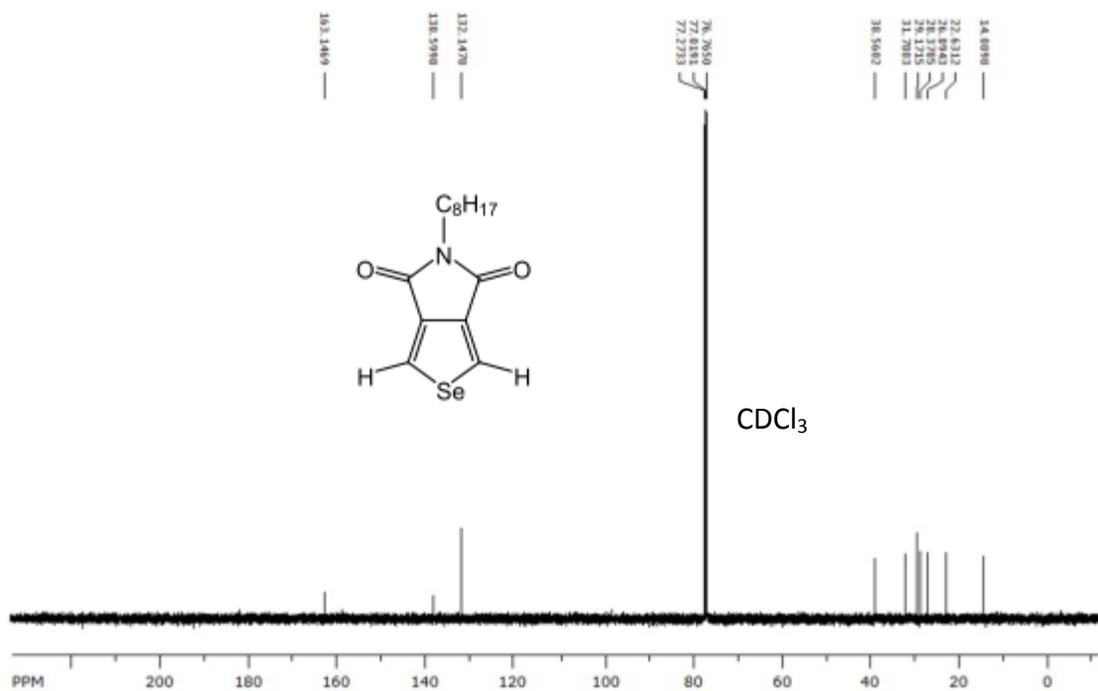
A5 : RMN ¹H de 1,3-dibromo-5-(octyl)furo[3,4-c]pyrrole-4,6-dione (**11**)



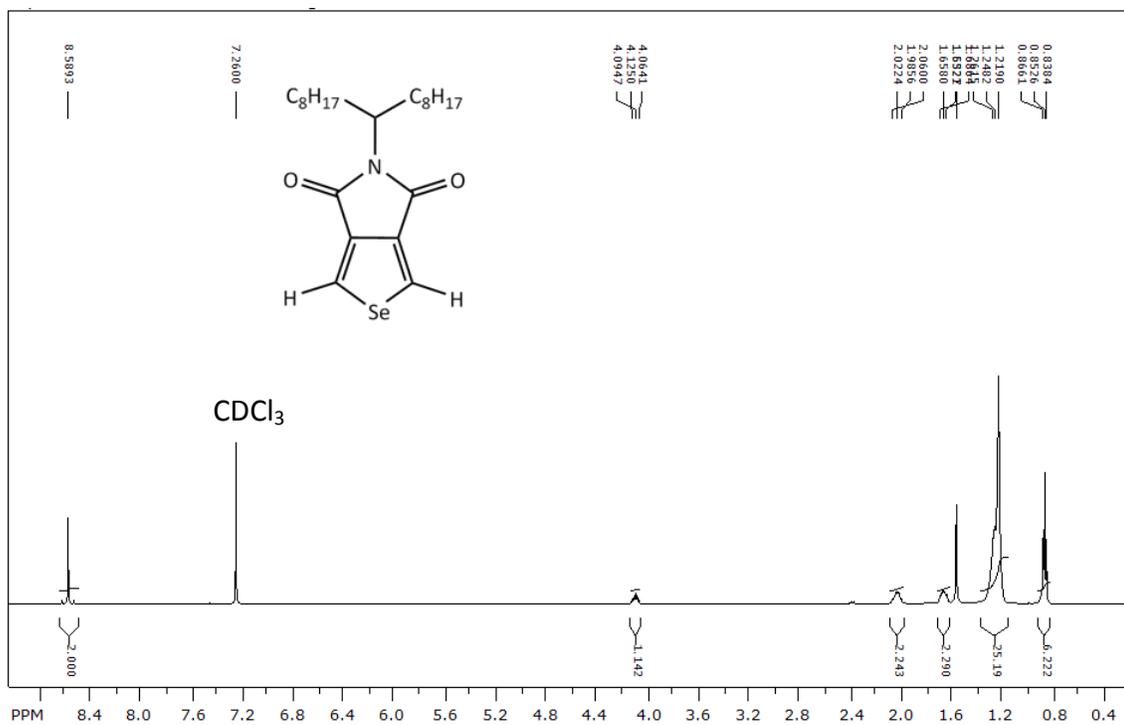
A6 : RMN ¹³C de 1,3-dibromo-5-(octyl)furo[3,4-c]pyrrole-4,6-dione (**11**)



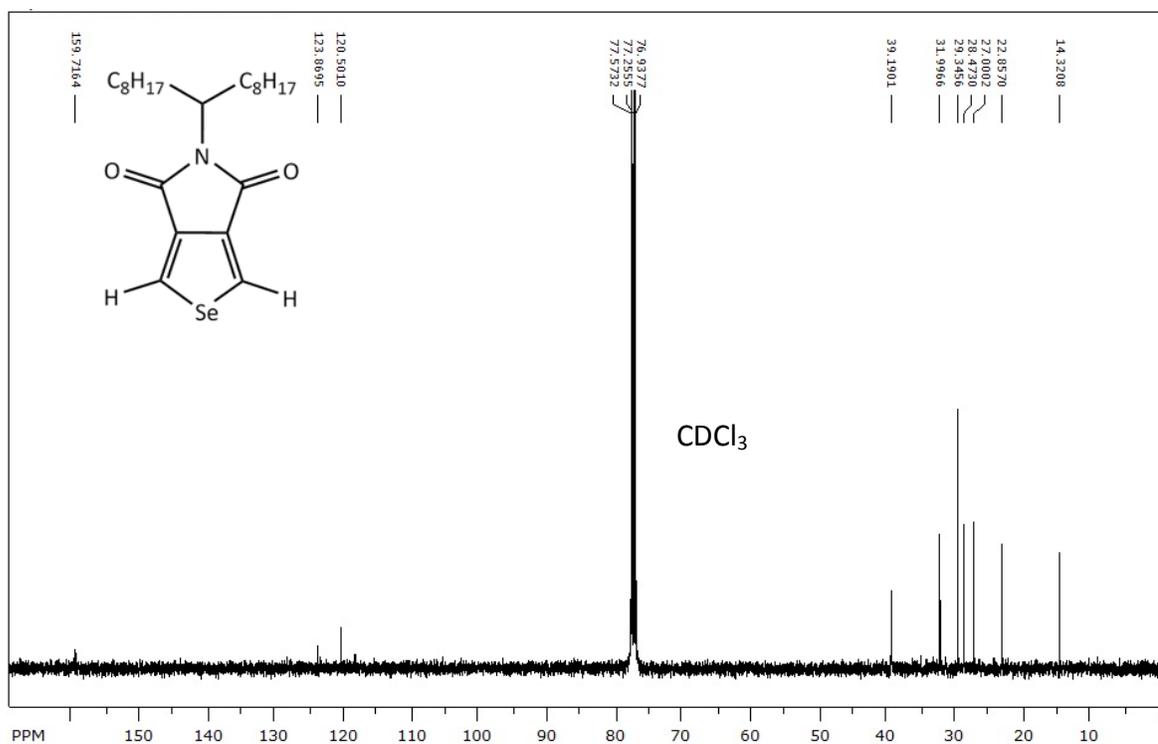
A7 : RMN ^1H de 5-(octyl)sélénophéno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione (**17a**)



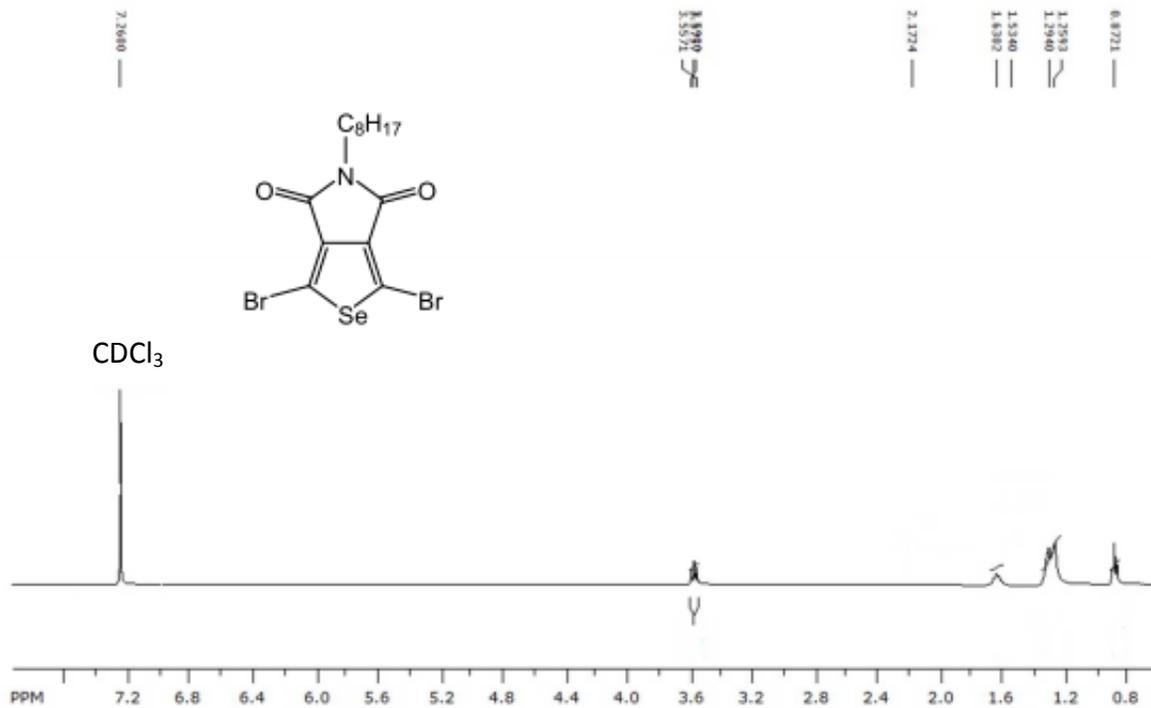
A8 : RMN ^{13}C de 5-(octyl)sélénophéno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione (**17a**)



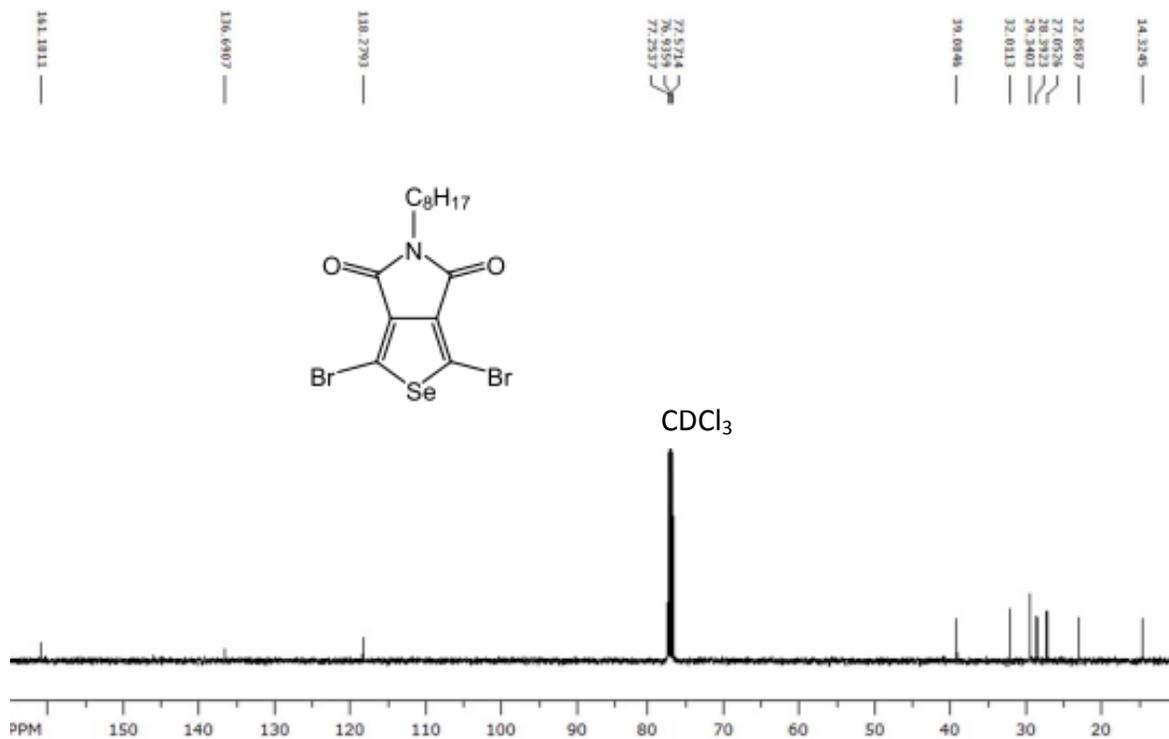
A9 : RMN ¹H de 5-(9-heptadécanyl)sélénophéno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione (**17b**)



A10 : RMN ¹³C de 5-(9-heptadécanyl)sélénophéno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione (**17b**)

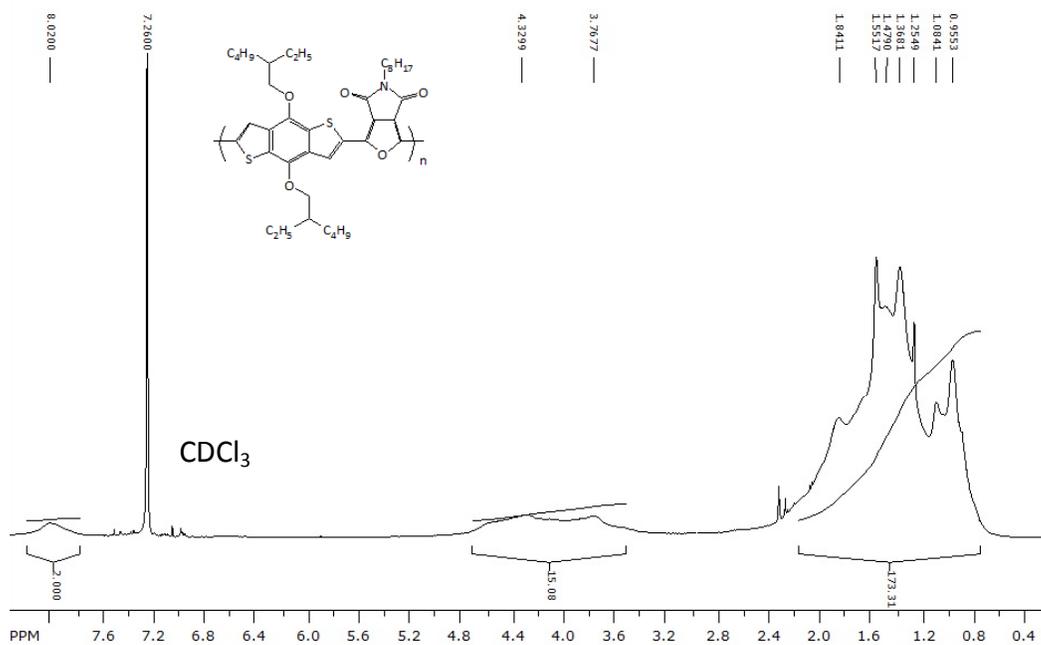


A11 : RMN ^1H : 1,3-Dibromo-5-(octyl)sélénophéno[3,4-c]-pyrrole-4,6-dione (**18**)

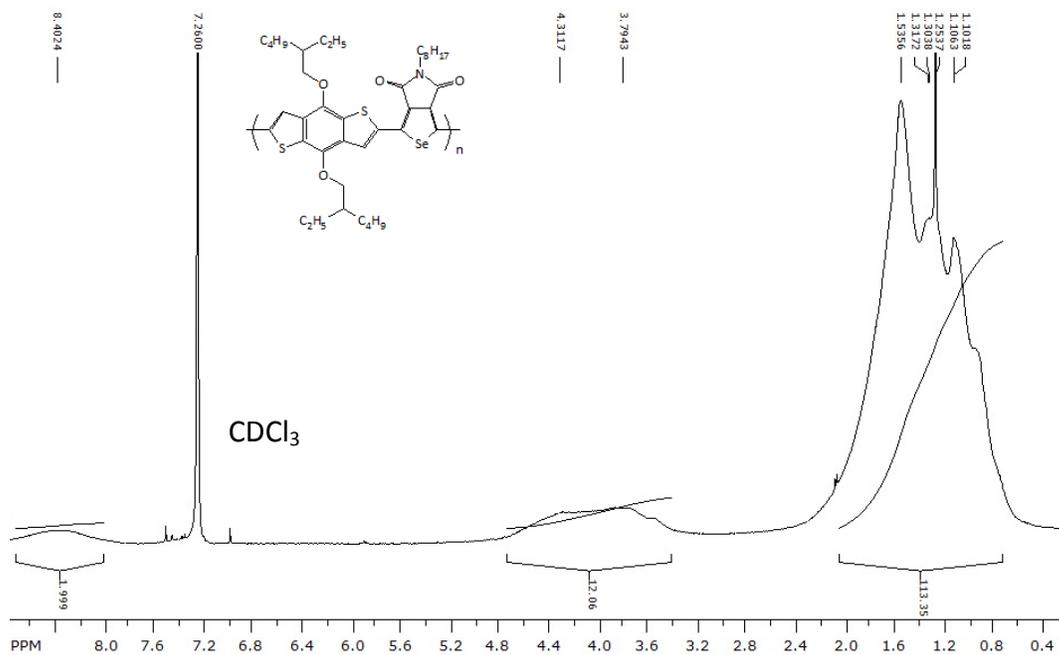


A12 : RMN ^{13}C : 1,3-Dibromo-5-(octyl)sélénophéno[3,4-c]-pyrrole-4,6-dione (**18**)

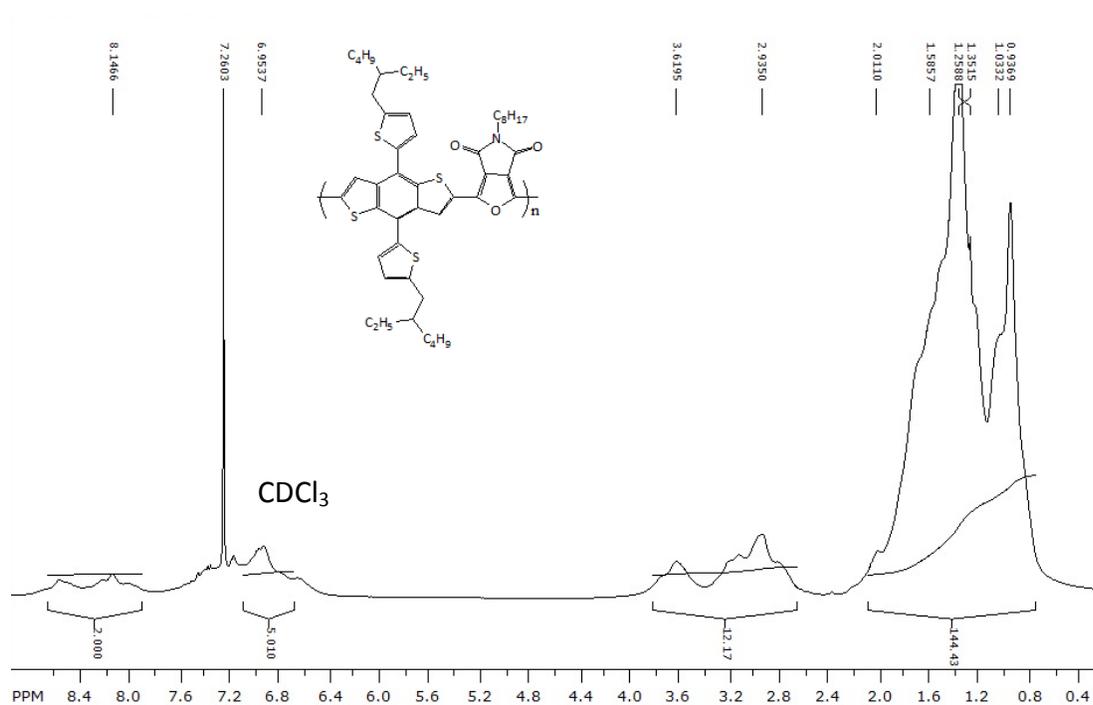
ANNEXE II : SPECTRES RMN DES POLYMÈRES



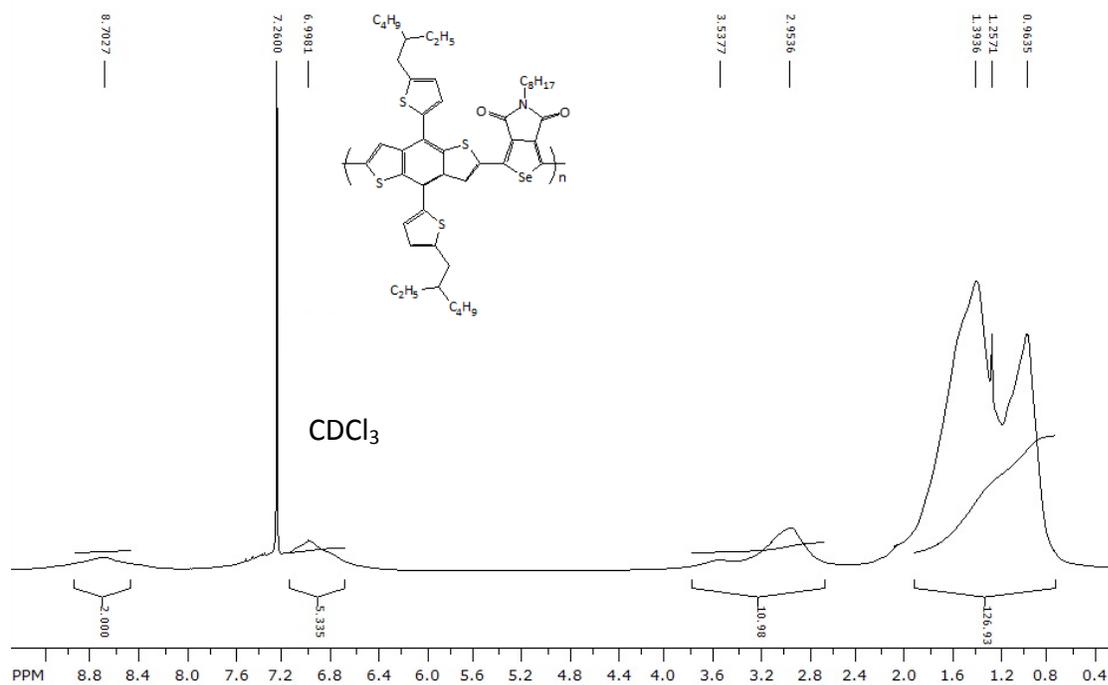
A13 : RMN ¹H de Poly(di(2-éthylhexyloxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène)-co-5-octylfuro[3,4-c]pyrrole-4,6-dione) (**P10**)



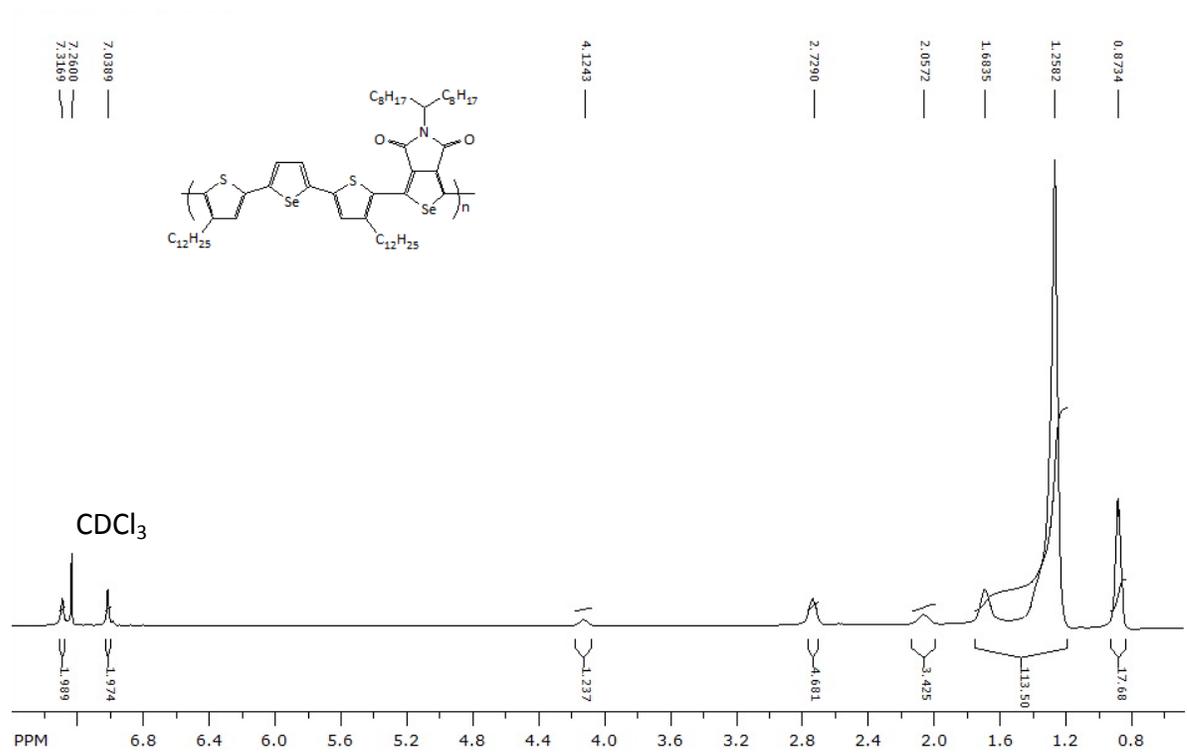
A14 : RMN ¹³C de Poly(di(2-éthylhexyloxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène)-co-5-octylsélénophéno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione) (**P1Se**)



A15 : RMN ^1H de Poly(bis(5-(2-éthylhexyl)thiophèn-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène)-co-5-octylfuro[3,4-c]pyrrole-4,6-dione) (**P2O**)



A16 : RMN ^{13}C de Poly(bis(5-(2-éthylhexyl)thiophèn-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène)-co-5-octylséléno-phéno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione) (**P2Se**)



A17 : RMN ^1H de Poly(2,5-bis(4-dodécyl-thièn-2-yl)sélénophène)-co-5-heptadécanylsélénophéno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione (**P4Se**)

BIBLIOGRAPHIE

1. BP, BP Energy Outlook 2030. BP: 2011.
2. Clery, D. *Science*, **1994**, *263*, 1700-1702.
3. Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, *0*, 578-580.
4. (a) Yamamoto, T.; Sanechika, K.; Yamamoto, A. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, **1980**, *18*, 9-12; (b) Lin, J. W. P.; Dudek, L. P. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1980**, *18*, 2869-2873.
5. (a) Elsenbaumer, R. L.; Jen, K. Y.; Oboodi, R. *Synth. Met.*, **1986**, *15*, 169-174; (b) Patil, A. O.; Ikenoue, Y.; Wudl, F.; Heeger, A. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 1858-1859.
6. McCullough, R. D.; Lowe, R. D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 70-2.
7. Chen, T. A.; Rieke, R. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 10087-8.
8. Heywang, G.; Jonas, F. *Adv. Mater.*, **1992**, *4*, 116-118.
9. Zhou, H.; Yang, L.; You, W. *Macromolecules*, **2012**, *45*, 607-632.
10. (a) Havinga, E. E.; Hoeve, W.; Wynberg, H. *Synth. Met.*, **1993**, *55*, 299-306; (b) Ajayaghosh, A. *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, *32*, 181-191.
11. Zhang, Q. T.; Tour, J. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 5355-5362.
12. Zhou, H.; Yang, L.; Stoneking, S.; You, W. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2010**, *2*, 1377-1383.
13. Wudl, F.; Kobayashi, M.; Heeger, A. J. *J. Org. Chem.*, **1984**, *49*, 3382-4.
14. (a) Yang, T.; Wang, M.; Duan, C.; Hu, X.; Huang, L.; Peng, J.; Huang, F.; Gong, X. *Energy & Environmental Science*, **2012**, *5*, 8208-8214; (b) Sun, Y.; Takacs, C. J.; Cowan, S. R.; Seo, J. H.; Gong, X.; Roy, A.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.*, **2011**, *23*, 2226-2230; (c) Chu, T.-Y.; Lu, J.; Beaupre, S.; Zhang, Y.; Pouliot, J.-R.; Zhou, J.; Najari, A.; Leclerc, M.; Tao, Y. *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, *22*, 2345-2351; (d) Small, C. E.; Chen, S.; Subbiah, J.; Amb, C. M.; Tsang, S.-W.; Lai, T.-H.; Reynolds, J. R.; So, F. *Nat. Photonics*, **2012**, *6*, 115-120; (e) Aïch, B. R.; Lu, J.; Beaupré, S.; Leclerc, M.; Tao, Y. *Org. Electron.*, **2012**, *13*, 1736-1741; (f) He, Z.; Zhong, C.; Huang, X.; Wong, W.-Y.; Wu, H.; Chen, L.; Su, S.; Cao, Y. *Adv. Mater.*, **2011**, *23*, 4636-4643.
15. (a) Roncali, J. *Chem. Rev.*, **1992**, *92*, 711-38; (b) McCullough, R. D. *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 93-116; (c) Osaka, I.; McCullough, R. D. *Acc. Chem. Res.*, **2008**, *41*, 1202-1214.
16. Zhang, Q.; Tour, J. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 5065-5066.
17. Zou, Y.; Najari, A.; Berrouard, P.; Beaupre, S.; Reda, A. B.; Tao, Y.; Leclerc, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 5330-5331.
18. (a) Zhang, Y.; Hau, S. K.; Yip, H.-L.; Sun, Y.; Acton, O.; Jen, A. K. Y. *Chem. Mater.*, **2010**, *22*, 2696-2698; (b) Zhang, G.; Fu, Y.; Zhang, Q.; Xie, Z. *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 4997-4999; (c) Piliago, C.; Holcombe, T. W.; Douglas, J. D.; Woo, C. H.; Beaujuge, P. M.; Frechet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 7595-7597.
19. Berrouard, P.; Grenier, F. o.; Pouliot, J.-R. m.; Gagnon, E.; Tessier, C.; Leclerc, M. *Org. Lett.*, **2010**, *13*, 38-41.
20. Pomerantz, M. *Tetrahedron Lett.*, **2003**, *44*, 1563-1565.

21. Nielsen, C. B.; Bjørnholm, T. *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 3381-3384.
22. Berrouard, P.; Dufresne, S.; Pron, A.; Veilleux, J.; Leclerc, M. *J. Org. Chem.*, **2012**, *77*, 8167-8173.
23. (a) Kobayashi, M.; Chen, J.; Chung, T. C.; Moraes, F.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Synth. Met.*, **1984**, *9*, 77-86; (b) Kobayashi, M.; Colaneri, N.; Boysel, M.; Wudl, F.; Heeger, A. J. *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*, 5717-5723.
24. (a) Lorcy, D.; Cava, M. P. *Adv. Mater.*, **1992**, *4*, 562-564; (b) Bäuerle, P.; Götz, G.; Emerle, P.; Port, H. *Adv. Mater.*, **1992**, *4*, 564-568; (c) Musmanni, S.; Ferraris, J. P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, *0*, 172-174; (d) Kiebooms, R. H. L.; Adriaensens, P. J. A.; Vanderzande, D. J. M.; Gelan, J. M. J. V. *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 1473-1480; (e) Mohanakrishnan, A. K.; Lakshmikantham, M. V.; McDougal, C.; Cava, M. P.; Baldwin, J. W.; Metzger, R. M. *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 3105-3112; (f) Ikenoue, Y. *Synth. Met.*, **1990**, *35*, 263-270; (g) Lakshmikantham, M. V.; Lorcy, D.; Scordilis-Kelley, C.; Wu, X.-L.; Parakka, J. P.; Metzger, R. M.; Cava, M. P. *Adv. Mater.*, **1993**, *5*, 723-726.
25. Meng, H.; Wudl, F. *Macromolecules*, **2001**, *34*, 1810-1816.
26. Berrouard, P.; Najari, A.; Pron, A.; Gendron, D.; Morin, P.-O.; Pouliot, J.-R.; Veilleux, J.; Leclerc, M. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2012**, *51*, 2068-2071.
27. (a) McGlacken, G. P.; Bateman, L. M. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 2447-2464; (b) Liégault, B.; Petrov, I.; Gorelsky, S. I.; Fagnou, K. *J. Org. Chem.*, **2010**, *75*, 1047-1060; (c) Lyons, T. W.; Sanford, M. S. *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 1147-1169; (d) Ackermann, L.; Vicente, R.; Kapdi, A. R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 9792-9826.
28. (a) Yuan, J.; Zhai, Z.; Dong, H.; Li, J.; Jiang, Z.; Li, Y.; Ma, W. *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, *23*, 885-892; (b) Su, M.-S.; Kuo, C.-Y.; Yuan, M.-C.; Jeng, U. S.; Su, C.-J.; Wei, K.-H. *Adv. Mater.*, **2011**, *23*, 3315-3319; (c) Pron, A.; Berrouard, P.; Leclerc, M. *Macromol. Chem. Phys.*, **2013**, *214*, 7-16.
29. (a) Yuan, M.-C.; Chiu, M.-Y.; Liu, S.-P.; Chen, C.-M.; Wei, K.-H. *Macromolecules*, **2010**, *43*, 6936-6938; (b) Su, M.-S.; Kuo, C.-Y.; Yuan, M.-C.; Jeng, U. S.; Su, C.-J.; Wei, K.-H. *Adv. Mater.*, **2011**, *23*, 3315-3319.
30. Guo, X.; Ortiz, R. P.; Zheng, Y.; Kim, M.-G.; Zhang, S.; Hu, Y.; Lu, G.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 13685-13697.
31. (a) Glenis, S.; Benz, M.; LeGoff, E.; Schindler, J. L.; Kannewurf, C. R.; Kanatzidis, M. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 12519-12525; (b) Politis, J. K.; Nemes, J. C.; Curtis, M. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 2537-2547; (c) Gidron, O.; Diskin-Posner, Y.; Bendikov, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 2148-2150; (d) Bunz, U. H. F. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 5037-5040.
32. (a) Bezoari, M. D.; Kovacic, P.; Gronowitz, S.; Hörnfeldt, A.-B. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **1981**, *19*, 347-353; (b) Montheard, J. P.; Pascal, T.; Seytre, G.; Steffan-Boiteux, G.; Douillard, A. *Synth. Met.*, **1984**, *9*, 389-396; (c) Yoshino, K.; Kohno, Y.; Shiraishi, T.; Kaneto, K.; Inoue, S.; Tsukagoshi, K. *Synth. Met.*, **1985**, *10*, 319-326; (d) Glenis, S.; Ginley, D. S.; Frank, A. J. *J. Appl. Phys.*, **1987**, *62*, 190-194; (e) Heeney, M.; Bailey, C.; Genevicius, K.; Shkunov, M.; Sparrowe, D.; Tierney, S.; McCulloch, I. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 1078-1079; (f) Heeney, M.; Zhang, W.; Crouch, D. J.; Chabinyc, M. L.; Gordeyev, S.; Hamilton, R.; Higgins, S. J.; McCulloch, I.; Skabara, P. J.; Sparrowe, D.; Tierney, S. *Chem. Commun.*, **2007**, 5061-5063.

33. Gibson, G. L.; McCormick, T. M.; Seferos, D. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *134*, 539-547.
34. (a) Cornelis, D.; Peeters, H.; Zrig, S.; Andrioletti, B.; Rose, E.; Verbiest, T.; Koeckelberghs, G. *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 2133-2143; (b) Najari, A.; Beaupre, S.; Berrouard, P.; Zou, Y.; Pouliot, J.-R.; Lepage-Perusse, C.; Leclerc, M. *Adv. Funct. Mater.*, **2011**, *21*, 718-728.
35. Pomerantz, M.; Amarasekara, A. S. *Synth. Met.*, **2003**, *135-136*, 257-258.
36. Beaupré, S.; Pron, A.; Drouin, S. H.; Najari, A.; Mercier, L. G.; Robitaille, A.; Leclerc, M. *Macromolecules*, **2012**, *45*, 6906-6914.
37. Gilot, J.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *Nat. Mater.*, **2007**, *6*, 704.
38. (a) Nakayama, K.; Harigaya, Y.; Okamoto, H.; Tanaka, A. *J. Heterocycl. Chem.*, **1991**, *28*, 853-858; (b) Wu, H.-J.; Yen, C.-H.; Chuang, C.-T. *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 5064-5070; (c) Masson, E.; Schlosser, M. *Eur. J. Org. Chem.*, **2005**, 4401-4405.
39. (a) Tùng, Đ. T.; Villinger, A.; Langer, P. *Adv. Synth. Catal.*, **2008**, *350*, 2109-2117; (b) Patra, A.; Wijsboom, Y. H.; Leitus, G.; Bendikov, M. *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, 896-906; (c) Paulmier, C.; Morel, J.; Pastour, P. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1969**, *434*, 2511-2519.
40. Naperstkow, A. M.; Macaulay, J. B.; Newlands, M. J.; Fallis, A. G. *Tetrahedron Lett.*, **1989**, *30*, 5077-5080.
41. (a) McCulloch, A. W.; Smith, D. G.; McInnes, A. G. *Can. J. Chem.*, **1973**, *51*, 4125-4136; (b) Li, Y.; Matsuda, M.; Thiemann, T.; Sawada, T.; Mataka, S.; Tashiro, M. *Synlett*, **1996**, 461-464.
42. Sabnis, R. W.; Rangnekar, D. W.; Sonawane, N. D. *J. Heterocycl. Chem.*, **1999**, *36*, 333-345.
43. Ebels, J.; Spirk, S.; Pietschnig, R., A Facile Lab Scale Synthesis of Red Selenium. In *10th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry*, **2006**.
44. Ozturk, T.; Ertas, E.; Mert, O. *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 11055-11077.
45. Carsten, B.; He, F.; Son, H. J.; Xu, T.; Yu, L. *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 1493-1528.
46. Mercier, L. G.; Leclerc, M. *Acc. Chem. Res.*, **2013**.
47. Herrmann, W. A.; Brossmer, C.; Reisinger, C.-P.; Riermeier, T. H.; Öfele, K.; Beller, M. *Chemistry* **1997**, *3*, 1357-1364.
48. (a) Wang, Q.; Takita, R.; Kikuzaki, Y.; Ozawa, F. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 11420-11421; (b) Wang, Q.; Wakioka, M.; Ozawa, F. *Macromol. Rapid Commun.*, **2012**, *33*, 1203-1207.
49. Wakioka, M.; Kitano, Y.; Ozawa, F. *Macromolecules*, **2013**, *46*, 370-374.
50. Gorelsky, S. I.; Lapointe, D.; Fagnou, K. *J. Org. Chem.*, **2011**, *77*, 658-668.
51. Alberico, D.; Scott, M. E.; Lautens, M. *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 174-238.
52. Klaerner, G.; Miller, R. D. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 2007-2009.
53. Cardona, C. M.; Li, W.; Kaifer, A. E.; Stockdale, D.; Bazan, G. C. *Adv. Mater.*, **2011**, *23*, 2367-2371.
54. (a) Huo, L.; Huang, Y.; Fan, B.; Guo, X.; Jing, Y.; Zhang, M.; Li, Y.; Hou, J. *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 3318-3320; (b) Chen, X.; Liu, B.; Zou, Y.; Xiao, L.; Guo, X.; He, Y.; Li, Y. *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 17724-17731.
55. Saadeh, H. A.; Lu, L.; He, F.; Bullock, J. E.; Wang, W.; Carsten, B.; Yu, L. *ACS Macro Letters*, **2012**, *1*, 361-365.

56. Lanni, E. L.; McNeil, A. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 16573-16579.
57. Hou, J.; Park, M.-H.; Zhang, S.; Yao, Y.; Chen, L.-M.; Li, J.-H.; Yang, Y. *Macromolecules* **2008**, *41*, 6012-6018.
58. Kozma, E.; Kotowski, D.; Bertini, F.; Luzzati, S.; Catellani, M. *Polymer*, **2010**, *51*, 2264-2270.
59. Wang, D. H.; Pron, A.; Leclerc, M.; Heeger, A. J. *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, *23*, 1297-1304.