

NICOLAS BLOUIN

**CONCEPTION, SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION
DE POLY(2,7-CARBAZOLE)S ET
POLY(INDOLO[3,2-*B*]CARBAZOLE)S POUR DES
APPLICATIONS EN ÉLECTRONIQUE ORGANIQUE**

Thèse présentée
à la Faculté des études supérieures de l'Université Laval
dans le cadre du programme de doctorat en chimie
pour l'obtention du grade de Philosophiae Doctor (Ph. D.)

DÉPARTEMENT DE CHIMIE
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE GÉNIE
UNIVERSITÉ LAVAL
QUÉBEC

2008

Résumé

Le développement récent de deux nouvelles classes de matériaux, les 2,7-carbazoles et les indolo[3,2-*b*]carbazoles, a ouvert la porte à de multiples applications. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux polymères dérivés de ces structures pour une application dans le domaine des transistors organiques à effet de champ (TOEC) et des cellules photovoltaïques organiques (CPO). Les synthèses des premiers poly(indolo[3,2-*b*]carbazole)s ont permis de mieux comprendre les propriétés électroniques de cette classe de polymères. Des études électrochimiques ont permis de mieux comprendre le mécanisme de conduction des charges dans ces polymères. Par l'optimisation de la structure des monomères de 2,7-carbazole et d'indolo[3,2-*b*]carbazole, nous avons augmenté la solubilité et l'organisation structurale des polymères correspondants. L'optimisation des systèmes catalytiques de polymérisation nous a permis d'augmenter les masses molaires des polymères résultants. L'effet combiné de la masse molaire élevée et de l'organisation structurale a été étudié par TOEC. Dans une configuration optimale, une mobilité de $2.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a été atteinte pour des poly(2,7-carbazole)s et de $2.3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour des poly(indolo[3,2-*b*]carbazole)s.

Ces résultats prometteurs ont mené au développement de polymères pour les CPOs. Les structures des monomères développées pour les TEOCs ont été reprises. Seul le 2,7-carbazole portant une chaîne latérale spécifique (9-heptadécanyle) même à des polymères intéressants en CPO. L'ajout d'unités pauvres en électrons par copolymérisation a permis de réduire la largeur de bandes interdite de différents polymères. On obtient ainsi d'excellents candidats couvrant une vaste partie du spectre solaire (650 – 1200 nm) pour une collecte idéale des photons. Par des calculs de chimie quantique (DFT), les meilleurs candidats ont été choisis en fonction de la position du niveau énergétique HOMO et LUMO idéale pour les CPOs. L'ajustement des niveaux énergétique favorise un transfert optimal d'électrons du polymère à l'ester méthylique de l'acide [6,6]-phényl C_{61} butyrique (PCBM). Cette étude a démontré l'importance de la solubilité, des masses molaires, de la morphologie, des prédictions théoriques et surtout de l'organisation structurale des polymères dérivés du poly(2,7-carbazole) pour obtenir d'excellentes performances (5.8 % AM 1.5G, $1000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$) en cellules photovoltaïques.

Les erreurs sont les portes de la découverte.

[James Joyce]

À France et Patrick

Remerciements

Je tiens d'abord à remercier le professeur Mario Leclerc de m'avoir accueilli dans son laboratoire de recherche dynamique. En sa présence, j'ai eu la possibilité d'acquérir la rigueur et l'endurance nécessaires pour tracer ma route dans le dédale de la science et de la vie, et par le fait même, de grandir intellectuellement. Merci de m'avoir confié un projet de recherche aussi stimulant à la fine pointe de la recherche, un projet qui m'a permis de me dépasser chaque jour et d'entrer en contact avec de nombreux chercheurs de tous horizons.

Je souhaite également remercier la fondation Georges-Élie-Amyot, les Fonds québécois de recherche sur la nature et les technologies (FQRNT) et le Conseil de recherche en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG) pour le soutien financier qu'ils m'ont offert durant toutes ces années.

Je tiens ensuite à remercier tous les membres anciens et actuels du groupe de recherche pour les nombreuses discussions enrichissantes au cours de ces années. Merci particulièrement à Jean-François, Jimmy, Serge, Isabelle, Sébastien, Nicolas Drolet, Nicolas Leclerc, Marie-Julie, Réda, Phillippe et Nicolas Allard. Ce projet n'aura pas pu être aussi complet sans la participation des étudiants stagiaires, Pierre-Luc, Émilie Gingras, David et Amélie, le soutien technique de Rodica Plesu, Pierre Audet et Christian Tessier et de nombreuses collaborations avec le Dr. M. Belletête (Université de Montréal), l'équipe de Dr. G. Zotti (CNR, Italie), l'équipe de Dr. Y. Tao (IMS, Ottawa), Konarka Technologies et l'équipe du Pr. A. Heeger (University of California, Santa Barbara). Un merci particulier à Salem, Alexandre, Réda et Emily Blair pour la fabrication et la caractérisation des dispositifs électroniques et à Jean-François pour m'avoir appris les rudiments de la chimie organique à mes débuts.

Enfin, je remercie particulièrement Émilie Gingras, Patricia, et Pierre-Luc pour leur amitié et leur appui en toute occasion. Je voudrais remercier tout spécialement ma femme, Dominique, pour sa patience, sa compréhension, son appui et ses conseils. Finalement, un merci tout particulier à ma famille et surtout à mes parents, qui m'ont toujours soutenu dans tous mes projets et m'ont donné le goût de la réussite et du travail.

Table des matières

Résumé	ii
Remerciements	v
Table des matières	vi
Liste des tableaux	ix
Liste des schémas	xi
Liste des figures	xiii
Liste des abréviations	xvii
Chapitre 1 – Introduction	1
1.1 Polymères π -conjugués	1
1.1.1 Historique	1
1.1.2 Physique des polymères π -conjugués	3
1.1.3 Modulation des propriétés électroniques	7
1.2 Transistors organiques à effet de champ (TEOCs)	9
1.2.1	9
1.2.2 Architecture et fonctionnement	9
1.2.3 Matériaux actuels	12
1.2.4 Conception de nouveaux polymères	14
1.3 Cellules photovoltaïques organiques (CPOs)	15
1.3.1 Architecture et fonctionnement	15
1.3.2 Fonctionnement	17
1.3.3 Matériaux actuels	19
1.3.4 Conception de nouveaux polymères	23
1.4 Le carbazole et les dérivés en échelle	27
1.4.1 Structure et origine	27
1.4.2 Synthèse	29
1.4.3 Propriétés	31
1.5 Objectifs spécifiques	33
Chapitre 2 – Méthodes expérimentales	36
2.1 Synthèse	36
2.2 Spectrométrie par résonance magnétique nucléaire	36
2.3 Spectroscopie d'absorption UV-Visible	36
2.4 Diffraction des rayons X	37
2.4.1 Monocristaux	37
2.4.2 Poudres	37
2.5 Analyse thermogravimétrique	38
2.6 Analyse enthalpique différentielle	38

2.7 Chromatographie d'exclusion stérique	38
2.8 Électrochimie	39
2.8.1 Voltampérométrie cyclique	39
2.8.2 Détermination du niveau énergétique HOMO et LUMO	39
2.8.3 Spectroélectrochimie UV-Vis-NIR	41
2.8.4 Conductivité <i>in situ</i>	41
2.8.5 Spectrométrie par résonance paramagnétique électronique (RPE) <i>in situ</i>	42
2.9 Calculs théoriques	42
2.10 Fabrication des dispositifs	42
2.10.1 Transistors organiques à effet de champ	42
2.10.2 Cellules photovoltaïques organiques	42
Chapitre 3 – Poly(indolo[3,2- <i>b</i>]carbazole)s et poly(diindolo[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>h</i>]carbazole)s	43
3.1 Introduction	43
3.2 Synthèse	44
3.2.1 Synthèse de dihaloindolo[3,2- <i>b</i>]carbazoles	44
3.2.2 Synthèse de dihalodiindolo[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>h</i>]carbazoles	49
3.2.3 Polymérisation	50
3.3 Caractérisation des polymères	52
3.3.1 Spectres UV-Vis	53
3.3.2 Voltampérométrie cyclique	54
3.3.3 Spectrométrie par résonance paramagnétique électronique (RPE) <i>in situ</i>	55
3.3.4 Spectroélectrochimie UV-Vis-NIR	60
3.3.5 Conductivité <i>in situ</i>	63
3.4 Conclusions	65
3.5 Partie expérimentale	67
Chapitre 4 – Solubilité et organisation des poly(2,7-carbazole)s et des poly(indolo[3,2- <i>b</i>]carbazole)s	82
4.1 Introduction	82
4.2 Synthèse	83
4.2.1 Synthèse et détermination des chaînes latérales idéales	83
4.2.2 Optimisation des conditions de polymérisation	89
4.2.3 Polymères pour transistors organiques à effet de champ (TOEC)	92
4.3 Caractérisation des polymères	95
4.3.1 Structure des chaînes latérales	96
4.3.2 Organisation structurale présente dans les PCs et PICs	99
4.3.3 Performances en transistors organiques à effet de champ	104
4.4 Conclusions	107
4.5 Parties expérimentales	110
Chapitre 5 – Conception d'un polymère de haute performance pour les cellules photovoltaïques	129
5.1 Introduction	129
5.2 Première génération	130
5.2.1 Synthèse	130

5.2.2 Caractérisation des polymères	132
5.3 Optimisation de la synthèse du PCDTBT	137
5.3.1 Synthèse optimisée du 2,7-carbazole.....	137
5.3.2 Polymérisation du PCDTBT par une réaction de Stille.....	139
5.3.3 Caractérisation du PCDTBT obtenu par une réaction de Stille.....	140
5.3.4 Polymérisation du PCDTBT par une réaction de Suzuki	144
5.3.5 Caractérisation du PCDTBT obtenu par une réaction de Suzuki	146
5.4 Optimisation des CPOs conçues à partir du PCDTBT	147
5.5 Stabilité du PCDTBT	150
5.6 Conclusions.....	152
5.7 Partie expérimentale.....	156
Chapitre 6 – Optimisation des niveaux énergétiques de poly(2,7-carbazole)s pour application en cellules photovoltaïques	161
6.1 Introduction.....	161
6.2 Deuxième génération	162
6.2.1 Prédiction théorique.....	162
6.2.2 Synthèse.....	165
6.2.3 Caractérisation des polymères	169
6.3 Troisième génération.....	180
6.3.1 Prédiction théorique.....	180
6.3.2 Synthèse.....	182
6.3.3 Caractérisation des polymères	192
6.4 Conclusions.....	201
6.5 Partie expérimentale.....	204
Chapitre 7 – Discussion générale et perspectives	222
7.1 Discussion générale.....	222
7.2 Perspectives.....	226
Bibliographie.....	231

Liste des tableaux

Tableau 1.1	Évolution de la mobilité (μ), ratio du courant à l'état ouvert et à l'état fermé (I_{on}/I_{off}) de différents polymères.	13
Tableau 1.2	Résumé de la différence de potentiel de circuit ouvert (V_{OC}), du courant de court-circuit (I_{SC}), du facteur de forme (FF) et du rendement de conversion énergétique (η_e) de différents polymères.	21
Tableau 2.1	Niveau de Fermi (E_F) de différentes références électrochimiques en fonction de la méthode de détermination.	40
Tableau 3.1	Masses molaires en nombre (M_n) et en poids (M_p), indice de polydispersité (IP) et température de dégradation (T_D) pour les différents PICs et PDICs. ...	52
Tableau 3.2	Potentiel d'oxydation standard (E^0) des différents processus d'oxydation à l'intérieur de films de PICs et PDICs.	55
Tableau 3.3	Facteur g par unité de répétition, concentration de spin par électron par unité de répétition (s_o) et concentration de spin maximale par unité de répétition (s_{max}) déterminé par RPE <i>in situ</i> pour des films minces de PICs et PDICs. ...	57
Tableau 3.4	Conductivité électrique (σ) pour le premier, deuxième et troisième processus d'oxydation présent dans les films de PICs et PDICs.	64
Tableau 4.1	Masses molaires en nombre (M_n) et en poids (M_p), indice de polydispersité (IP) et degré de polymérisation (DP) pour les PICs portant différentes chaînes latérales.	88
Tableau 4.2	Masses molaires en nombre (M_n) et en poids (M_p), indice de polydispersité (IP) et degré de polymérisation (DP) du P3ICTT-C _{8,8} en fonction du système catalytique	91
Tableau 4.3	Masses molaires en nombre (M_n) et en poids (M_p), indice de polydispersité (IP), température de transition vitreuse (T_g), potentiel d'oxydation au pied d'inflexion (E_{ox}^{PI}), énergie du niveau HOMO (E_{HOMO}) et largeur de la bande interdite optique (E_g^{opt}) pour les différents PCs et PICs.	96
Tableau 4.4	Distance des plans de réflexion d_1 et d_2 des différents PCs et PICs déterminés par la diffraction des rayons X à 25 °C.	102
Tableau 4.5	Mobilité (μ), ratio du courant à l'état ouvert et fermé (I_{on}/I_{off}) et différence de potentiel de seuil (V_T) des différents PCs et PICs en fonction de la température de recuit.	106
Tableau 5.1	Masses molaires en nombre (M_n) et en poids (M_p), polydispersité (IP), température de transition vitreuse (T_g), énergie du niveau HOMO (E_{HOMO}) et LUMO (E_{LUMO}) ainsi que largeur de la bande interdite électrochimique (E_g^{elec}) et optique (E_g^{opt}) pour les PCs et PICs.	133
Tableau 5.2	Masses molaires en nombre (M_n), polydispersité (IP), largeur de la bande interdite optique (E_g^{opt}), différence de potentiel de circuit-ouvert (V_{OC}), courant de court-circuit (I_{SC}), facteur de forme (FF) et rendement de conversion énergétique (η_e) des PCs et PICs.	137
Tableau 5.3	Masses molaires en nombre (M_n) et en poids (M_p), polydispersité (IP) et rendement d'extraction (R) du PCDTBT obtenu par différentes polycondensations de Stille.	140

Tableau 5.4	Énergie du niveau HOMO (E_{HOMO}) et LUMO (E_{LUMO}) ainsi que largeur de la bande interdite électrochimique (E_g^{elec}) et optique (E_g^{opt}) du PCDTBT obtenu par différentes polycondensations de Stille.	142
Tableau 5.5	Masses molaires en nombre (M_n), polydispersité (IP), différence de potentiel de circuit-ouvert (V_{OC}), courant de court-circuit (I_{SC}), facteur de forme (FF) et rendement de conversion énergétique (η_e) du PCDTBT obtenu par différentes polycondensations organométalliques via la réaction de Stille.	143
Tableau 5.6	Masses molaires en nombre (M_n) et en poids (M_p), polydispersité (IP) et rendement d'extraction (R) pour PCDTBT obtenu par différentes polycondensations de Suzuki.	145
Tableau 5.7	Masses molaires en nombre (M_n), polydispersité (IP), ratio accepteur : polymère, différence de potentiel de circuit-ouvert (V_{OC}), courant de court-circuit (I_{SC}), facteur de forme (FF) et rendement de conversion énergétique (η_e) des fractions solubles dans le chloroforme du PCDTBT obtenu par le chemin réactionnel D (Schéma 5.5).	148
Tableau 6.1	Masses molaires en nombre (M_n) et en poids (M_p), polydispersité (IP), température de transition vitreuse (T_g), énergie du niveau HOMO (E_{HOMO}) et LUMO (E_{LUMO}) ainsi que largeur de la bande interdite électrochimique (E_g^{elec}) et optique (E_g^{opt}) pour les copolymères alternés dérivés du 2,7-carbazole. ...	172
Tableau 6.2	Différence de potentiel de circuit-ouvert (V_{OC}), courant de court-circuit (I_{SC}), facteur de forme (FF), rendement de conversion énergétique (η_e) et mobilité (μ) des copolymères alternés dérivés du 2,7-carbazole.	178
Tableau 6.3	Masses molaires en nombre (M_n) et en poids (M_p) et polydispersité (IP) du PCDTNT en fonction du système catalytique.	188
Tableau 6.4	Masses molaires en nombre (M_n) et en poids (M_p), polydispersité (IP), température de transition vitreuse (T_g), énergie du niveau HOMO (E_{HOMO}) et LUMO (E_{LUMO}) ainsi que largeur de la bande interdite électrochimique (E_g^{elec}) et optique (E_g^{opt}) pour les copolymères alternés symétriques dérivés du 2,7-carbazole.	192
Tableau 6.5	Distance des plans de réflexion d_1 et d_2 des copolymères symétriques alternés dérivés du 2,7-carbazole déterminés par la diffraction des rayons-x à 100°C.	198

Liste des schémas

Schéma 1.1	Formes limites de résonance du poly(para-phénylène) et du polythiophène....	7
Schéma 1.2	Polymères développés pour les transistors organiques à effet de champ.	14
Schéma 1.3	Polymères développés pour les cellules photovoltaïques organiques à jonction hétérogène nanocomposite.....	20
Schéma 1.4	Fullerènes développés pour les cellules photovoltaïques organiques à jonction hétérogène nanocomposite.....	22
Schéma 1.5	Structure du carbazole, de l'indolo[3,2- <i>b</i>]carbazole et du diindolo[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>h</i>]carbazole.....	27
Schéma 1.6	Synthèse générique du poly(<i>N</i> -vinylcarbazole).....	28
Schéma 1.7	Synthèse générique du poly(3,6-carbazole).....	28
Schéma 1.8	Différentes voies de synthèse du carbazole fonctionnalisé en position 2 et 7.	30
Schéma 1.9	Différentes voies de synthèse du poly(2,7-carbazole).....	30
Schéma 3.1	Axe de conjugaison présent dans les PICs et les PDICs.....	44
Schéma 3.2	Mécanisme de la réaction d'indolisation de Fischer. ^{205,206}	45
Schéma 3.3	Synthèse du 6,12-diméthylindolo[3,2- <i>b</i>]carbazole par double fermeture de Cadogan.	46
Schéma 3.4	Synthèse des 2,8-dichloro et 3,9-dichloroindolo[3,2- <i>b</i>]carbazoles par double fermeture de Cadogan.	48
Schéma 3.5	Synthèse des 2,8- et 3,9-dibromoindolo[3,2- <i>b</i>]carbazole par double indolisation de Fischer.....	49
Schéma 3.6	Synthèse des 2,11-dichloro et 3,10-dichlorodiindolo[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>h</i>]carbazoles par couplage d'Ullmann.....	50
Schéma 3.7	Synthèse et structure chimique des PICs et PDICs.....	51
Schéma 3.8	Synthèse et structure chimique des copolymères dérivés de l'indolo[3,2- <i>b</i>]carbazole.....	51
Schéma 4.1	Synthèse des chaînes asymétriques d'alkyle ramifié et des 2,8- et 3,9-dibromoindolo[3,2- <i>b</i>]carbazoles disubstitués.....	84
Schéma 4.2	Synthèse des chaînes d'alkyle ramifié symétriques et des 2,8- et 3,9-dibromoindolo[3,2- <i>b</i>]carbazoles disubstitués.....	85
Schéma 4.3	Synthèse des chaînes de 3,5-dialkylaryle et des 2,8- et 3,9-dibromoindolo[3,2- <i>b</i>]carbazoles disubstitués.....	86
Schéma 4.4	Polymérisation des 2,8- et 3,9-dibromoindolo[3,2- <i>b</i>]carbazoles disubstitués aux atomes d'azotes.....	87
Schéma 4.5	Optimisation des conditions de polymérisation de la réaction de Stille du 3,9-dibromoindolo[3,2- <i>b</i>]carbazole par l'optimisation a) du solvant et b) du système catalytique.....	90
Schéma 4.6	Synthèse des 2,7-dibromocarbazoles disubstitués aux atomes d'azotes.....	93
Schéma 4.7	Homopolymérisation du 2,7-dibromocarbazole et des 2,8- et 3,9-dibromoindolo[3,2- <i>b</i>]carbazoles substitués aux atomes d'azotes.....	93
Schéma 4.8	Copolymérisation du 2,7-dibromocarbazole et des 2,8- et 3,9-dibromoindolo[3,2- <i>b</i>]carbazoles substitués aux atomes d'azotes.....	94
Schéma 4.9	Structure de poly(2,7-carbazole)s solubles et de hautes masses molaires. ...	107

Schéma 5.1	Synthèse des dérivés difonctionnalisés du 4,7-di-2'-thiényl-2,1,3-benzothiadiazole.	131
Schéma 5.2	Synthèse des polymères à faible largeur de bande interdite dérivés du 2,7-carbazole et de l'indolo[3,2- <i>b</i>]carbazole.	132
Schéma 5.3	Synthèse optimisée des monomères dérivés du 2,7-carbazole.	138
Schéma 5.4	Synthèse optimisée du PCDTBT pour une polycondensation par la réaction de Stille.	139
Schéma 5.5	Synthèse optimisée du PCDTBT pour une polycondensation par la réaction de Suzuki.	145
Schéma 6.1	Synthèse des comonomères au cœur de benzène et de pyridine.	167
Schéma 6.2	Synthèse et structure des copolymères alternés au cœur de benzène et de pyridine dérivés du 2,7-carbazole.	168
Schéma 6.3	Synthèse des comonomères 4,7-di(1,3-thiazol-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole et 4,9-di(thiophène-2-yl)naphtho[2,3- <i>c</i>][1,2,5]thiadiazole.	183
Schéma 6.4	Bromation de dérivés du terthiophène et du benzothiadiazole.	184
Schéma 6.5	Synthèse des monomères dérivés du terthiophène et du dithiénylbenzothiadiazole.	185
Schéma 6.6	Réaction de polycondensation modèle entre le 2,7-bis(4',4',5',5'-tetraméthyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)- <i>N</i> -9''-heptadécanylcarbazole (5.11) et le 4,9-di(5-bromothiophène-2-yl)naphtho[2,3- <i>c</i>][1,2,5]thiadiazole (6.25).	187
Schéma 6.7	Synthèse et structure des copolymères alternés symétriques à faible largeur de bande interdite dérivés du 2,7-carbazole.	189
Schéma 6.8	Synthèse des monomères dialkylés dérivés du 3,3"-dioctyl-[2,2';5',2'']terthiophène.	1
Schéma 6.9	Synthèse des monomères dialkylés dérivés du dithiénylbenzothiadiazole.	1
Schéma 6.10	Synthèse et structure des copolymères alternés symétriques dialkylés à faible largeur de bande interdite dérivés du 2,7-carbazole.	191
Schéma 7.1	Structure des oligo- et polyindolo[3,2- <i>b</i>]indoles.	228
Schéma 7.2	Structure des dérivés du C ₆₀ fonctionnalisé par une réaction de Diels-Alder.	230

Liste des figures

Figure 1.1	Conductivité électrique de différents polymères π -conjugués et d'autres matériaux. ^{3,4}	2
Figure 1.2	Diagramme des orbitales moléculaires d'oligothiophènes ($n = 1 - 4$) et du polythiophène ($n = \infty$).	4
Figure 1.3	Structure neutre, polaronique et bipolaronique pour le polythiophène lors du dopage de type « p ».	5
Figure 1.4	Structure spectrale des différentes formes d'oxydation d'un polymère conjugué.	6
Figure 1.5	Architecture de polymères π -conjugués formés à partir de complexes internes de transfert de charges (CITC).	9
Figure 1.6	Architecture d'un transistor organique à effet de champ. a) Contacts inférieurs; b) Contacts supérieurs.	10
Figure 1.7	Courbes I-V typiques d'un transistor organique à effet de champ. a) Graphique de I_{DS} en fonction de V_{DS} pour différent V_G et b) Graphique de $I_{DS}^{1/2}$ (axe gauche) et graphique semi-logarithmique de I_{DS} (axe droit) en fonction de V_G	11
Figure 1.8	Architecture d'une cellule photovoltaïque organique (CPO) à jonction hétérogène nanocomposite (JHN).	16
Figure 1.9	Courbe de photocourant typique en fonction de la différence de potentiel illustrant les principaux paramètres décrivant le comportement électrique d'une cellule photovoltaïque.	18
Figure 1.10	Mécanisme général de conversion de l'énergie photonique en énergie électrique dans une cellule photovoltaïque organique à jonction hétérogène : a) Absorption de la lumière; b) Séparation de l'exciton et génération des porteurs de charge; c) Migration des porteurs de charges aux électrons.	19
Figure 1.11	Niveaux énergétiques idéaux lors de la conception d'un polymère pour une application en CPOs à jonction hétérogène nanocomposite (JHN).	24
Figure 1.12	Flux (gauche) et intégration du flux (droite) de photons AM 1.5G en fonction de la longueur d'onde. ^{122,123}	25
Figure 1.13	Efficacité théorique d'un polymère en fonction de la largeur de bande interdite et du niveau énergétique LUMO. ⁸³	26
Figure 1.14	Structure déterminée par la diffraction des rayons-X de monocristaux. a) 6,12-diméthyl-5,11-dioctylindolo[3,2- <i>b</i>]carbazole; b) 5,11-bis(4-octyl-benzène)-indolo[3,2- <i>b</i>]carbazole; c) 5,11-dioctyl-3,9-diphenylindolo[3,2- <i>b</i>]carbazole.	1
Figure 3.1	Spectres NOE des composés 3.11a et 3.11b.	47
Figure 3.2	Spectre d'absorption UV-Vis en solution dans l'ODCB des PICs et PDICs couplés a) en position 2 et b) en position 3.	53
Figure 3.3	Spectre d'absorption UV-Vis en solution dans l'ODCB des copolymères dérivés de l'indolo[3,2- <i>b</i>]carbazole couplés a) en position 2 et b) en position 3.	54

Figure 3.4	Voltampérométrie cyclique, RPE <i>in situ</i> en fonction de la différence de potentiel et conductivité <i>in situ</i> en fonction de la différence de potentiel des PICs pour un milieu 0.1 M Bu ₄ MCIO ₄ dans l'acétonitrile.	58
Figure 3.5	Voltampérométrie cyclique, RPE <i>in situ</i> en fonction de la différence de potentiel et conductivité <i>in situ</i> en fonction de la différence de potentiel des PDICs pour un milieu 0.1 M Bu ₄ MCIO ₄ dans l'acétonitrile.	58
Figure 3.6	Voltampérométrie cyclique, RPE <i>in situ</i> en fonction de la différence de potentiel et conductivité <i>in situ</i> en fonction de la différence de potentiel des copolymères dérivés de l'indolo[3,2- <i>b</i>]carbazole couplés en position 2 pour un milieu 0.1 M Bu ₄ MCIO ₄ dans l'acétonitrile.	59
Figure 3.7	Voltampérométrie cyclique, RPE <i>in situ</i> en fonction de la différence de potentiel et conductivité <i>in situ</i> en fonction de la différence de potentiel des copolymères dérivés de l'indolo[3,2- <i>b</i>]carbazole couplés en position 3 pour un milieu 0.1 M Bu ₄ MCIO ₄ dans l'acétonitrile.	59
Figure 3.8	Spectroélectrochimie des films de PICs et PDICs dans un milieu 0.1M Bu ₄ NBF ₄ dans l'acétonitrile.	61
Figure 3.9	Spectroélectrochimie des films de copolymères dérivés de l'indolo[3,2- <i>b</i>]carbazole dans un milieu 0.1 M Bu ₄ NCIO ₄ dans l'acétonitrile.	62
Figure 4.1	Structure cristalline a) du 5,11-di(7'-tridécanyl)indolo[3,2- <i>b</i>]carbazole et b) du 5,11-di(3',5'-dihexylbenzène)indolo[3,2- <i>b</i>]carbazole.	97
Figure 4.2	Structure cristalline a) du <i>N</i> -9'-heptadécanyl-2,7-dibromocarbazole et b) du 2,7-dibromo-9,9-dioctylfluorène. ^{238,239}	97
Figure 4.3	Spectre RMN ¹ H du composé <i>N</i> -9'-heptadécanyl-2,7-dibromocarbazole en fonction de la température.	99
Figure 4.4	Spectre d'absorption UV-Vis pour a) les homopolymères et copolymères dérivés du 2,7-carbazole, b) les homopolymères dérivés de l'indolo[3,2- <i>b</i>]carbazole et c) les copolymères dérivés de l'indolo[3,2- <i>b</i>]carbazole.	100
Figure 4.5	Thermogrammes des PCs et PICs a) obtenus par calorimétrie différentielle à balayage. Diffractogramme de rayons X du b) P3ICTT-A et du c) P3ICTT-B	101
Figure 4.6	Modèle schématique proposé de l'organisation tridimensionnelle des polymères : a) Distances interatomiques déterminées par des calculs semi-empiriques AM1; b) Organisation tridimensionnelle des PCs; c) Organisation tridimensionnelle des PICs.	103
Figure 4.7	Diffractogramme de rayons X d'un film mince de PCTT-B recuit.	105
Figure 5.1	Spectre d'absorption UV-Vis des dérivés du 2,7-carbazole et de l'indolo[3,2- <i>b</i>]carbazole portant a) une chaîne latérale 9-heptadécanylle ou b) une chaîne latérale 3,5-dioctylbenzène.	134
Figure 5.2	Diffractogramme de rayons X de poudre des dérivés du 2,7-carbazole et de l'indolo[3,2- <i>b</i>]carbazole portant une chaîne latérale 9-heptadécanylle à 25 °C.	135
Figure 5.3	a) Chromatogramme d'exclusion stérique dans le CHCl ₃ à 25°C et le TCB à 135°C du PCDTBT (M _n = 34 kg.mol ⁻¹). b) Spectre UV-Vis du PCDTBT (M _n = 34 kg.mol ⁻¹) en fonction de la température dans le 1,2,4-trichlorobenzène.	141

Figure 5.4	Thermogramme du PCDTBT ($M_n = 34 \text{ kg.mol}^{-1}$) à 5°C.min^{-1} , $10^\circ\text{C.min}^{-1}$ et $20^\circ\text{C.min}^{-1}$. Encart : Micrographe sous lumière polarisée.	142
Figure 5.5	a) Courbes J-V de CPOs faites de PCDTBT : PCBM- C_{61} pour différents ratios sous illumination simulée AM 1.5G de 1160 W.m^{-2} . b) Spectre UV-Vis de films minces de PCDTBT : PCBM- C_{61} pour différents ratios.	149
Figure 5.6	a) Courbes J-V des CPOs faites de PCDTBT : PCBM (1 : 2) sous illumination simulée AM 1.5G de 1160 W.m^{-2} . b) Spectres UV-Vis de films minces de PCDTBT : PCBM (1 : 2).	149
Figure 5.7	Courbes J-V des CPOs faites de PCDTBT : PCBM (1 : 4) et d'une couche de TiO_x sous illumination simulée AM 1.5G de 1000 W.m^{-2}	150
Figure 5.8	Tests de stabilité du PCDTBT : a) Spectre UV-Vis à l'état solide en fonction de la température; b) Mobilité par TEOCs en fonction de la température de recuit; c) Cinq premiers cyclovoltammogrammes; d) Mobilité par TEOCs en fonction de la période d'entreposage.	151
Figure 6.1	Énergie potentielle théorique déterminée par DFT pour différentes unités de répétition de poly(2,7-carbazole)s.	164
Figure 6.2	Structure cristalline du a) 7-bromo-4-chloro[1,2,5]thiadiazolo[3,4- <i>c</i>]pyridine et du b) 4,7-dibromo-2,1,3-benzoxadiazole.	166
Figure 6.3	Configuration possible des cœurs de pyridine autour du carbazole dans le PCDTTP : a) parfaitement alterné b) aux atomes d'azote extérieurs c) aux atomes d'azote intérieurs.	168
Figure 6.4	Spectre RMN du proton (^1H) dans la région aromatique du PCDTQx et PCDTTP dans le <i>o</i> -dichlorobenzène- d_4 à 130°C	170
Figure 6.5	Spectre d'absorption UV-Vis des copolymères alternés au cœur de benzène et de pyridine dérivés du 2,7-carbazole dans le 1,2,4-trichlorobenzène à 135°C	171
Figure 6.6	Cyclovoltammogrammes des copolymères alternés dérivés du 2,7-carbazole a) symétrique au cœur de benzène et b) asymétrique au cœur de pyridine. .	173
Figure 6.7	Niveaux énergétiques théoriques de l'unité de répétition et expérimentaux des copolymères alternés au cœur de benzène et de pyridine dérivés du 2,7-carbazole.	173
Figure 6.8	Efficacité de conversion attendue des copolymères alternés au cœur de benzène et de pyridine dérivés du 2,7-carbazole.	174
Figure 6.9	Corrélation entre les niveaux énergétiques a) HOMO, b) LUMO et c) la largeur de bande interdite théoriques et expérimentaux des copolymères alternés au cœur de benzène et de pyridine dérivés du 2,7-carbazole.	175
Figure 6.10	Diffractogramme de rayons X de poudre des copolymères alternés au cœur de benzène et de pyridine dérivés du 2,7-carbazole à 150°C	177
Figure 6.11	Courbes J-V des diodes faites de PCBM- C_{61} : Polymère (4:1) sous obscurité et sous illumination simulée AM 1.5G de 900 W.m^{-2}	180
Figure 6.12	Énergie potentielle théorique déterminée par DFT et corrélée selon les équations modèles pour différentes unités de répétition de poly(2,7-carbazole)s.	181
Figure 6.13	Spectre d'absorption UV-Vis de tous les copolymères alternés dérivés du 2,7-carbazole dans le 1,2,4-trichlorobenzène à 135°C	193
Figure 6.14	Cyclovoltammogrammes des copolymères de terthiophène dérivés du 2,7-carbazole.	194

Figure 6.15	Niveaux énergétiques théoriques de l'unité de répétition et expérimentales des copolymères alternés symétriques dérivés du 2,7-carbazole.	196
Figure 6.16	Efficacité de conversion attendue des copolymères alternés dérivés du 2,7-carbazole.	196
Figure 6.17	Corrélation entre les niveaux énergétiques a) HOMO, b) LUMO et c) la largeur de bande interdite théoriques et expérimentaux des copolymères alternés dérivés du 2,7-carbazole.	197
Figure 6.18	Diffractionogramme de rayons X de poudre des copolymères symétriques alternés dérivés du 2,7-carbazole en fonction de la température.	199
Figure 7.1	Photographie de solutions de différents copolymères alternés dérivés du 2,7-carbazole couvrant une largeur de bande interdite de 3.0 eV à 1.1 eV. .	225

Liste des abréviations

BPy	2,2'-Bipyridine
CB	Chlorobenzène
CCM	Chromatographie sur couche mince
CITC	Complexe interne de transfert de charges
CPO	Cellule photovoltaïque organique
COD	1,5-Cyclooctadiène
CV	Cyclovoltampérogramme
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DP	Degré de polymérisation
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
E°	Potentiel d'oxydation standard
E_F	Niveau de Fermi
E_g	Largeur de bande interdite
E_g^{elec}	Largeur de bande interdite électrochimique
E_g^{opt}	Largeur de bande interdite optique
E_{HOMO}	Niveau énergétique HOMO
E_{LUMO}	Niveau énergétique LUMO
ENH	Électrode normale à l'hydrogène
$E_{\text{ox}}^{1/2}$	Potentiel d'oxydation de demi-vague
$E_{\text{ox}}^{\text{pi}}$	Potentiel d'oxydation au pied d'inflexion
E_{pa}	Pic maximal de courant anodique
E_{pc}	Pic maximal de courant cathodique
éq.	Équivalent
EQE	Efficacité quantique externe
ECS	Électrode au calomel saturée
Fc	Ferrocène
FF	Facteur de forme
HOMO	Plus haute orbitale moléculaire occupée
I_{DS}	Courant entre la source et le drain
$I_{\text{on}} / I_{\text{off}}$	Ratio entre le courant à l'état ouvert et le courant à l'état fermé
IP	Indice de polydispersité
I_{PM}	Courant au point de puissance maximale
I_{sc}	Courant de court-circuit
ITO	Oxyde d'indium et d'étain
JHN	Junction hétérogène nanocomposite
LTMP	2,2,6,6-Tétraméthylpiperidide de lithium
LUMO	Plus basse orbitale moléculaire inoccupée
M_n	Masse molaire moyenne en nombre
M_p	Masse molaire moyenne en poids
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyle de lithium
η_e	Rendement (Efficacité) de conversion énergétique

NBS	<i>N</i> -Bromosuccinimide
Ni(COD) ₂	Bis(1,5-Cyclooctadiène)nickel(0)
NiO _x	Oxyde mixte de nickel
NIS	<i>N</i> -Iodosuccinimide
NIR	Proche infrarouge
NOE	Effet Overhauser nucléaire
ODCB	<i>o</i> -Dichlorobenzène
P3HT	Poly(3-hexylthiophène)
PC	Poly(2,7-carbazole)
PCBM-C ₆₁	Ester méthylique de l'acide [6,6]-phényl C ₆₁ butyrique
PCBM-C ₇₁	Ester méthylique de l'acide [6,6]-phényl C ₇₁ butyrique
Pd(PPh ₃) ₄	Tétrakis(triphénylphosphine)palladium(0)
PdCl ₂ PPh ₃	Dichlorure de bis(triphénylphosphine)palladium(II)
Pd ₂ dba ₃	Tris(dibenzylidèneacétone)dipalladium(0)
PDIC	Poly(diindolo[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>h</i>]carbazole)
PEDOT:PSS	Poly(3,4-éthylènedioxythiophène) poly(styrènesulfonate)
P _{entrée}	Puissante entrante
PhNSO	Thionylaniline
PIC	Poly(indolo[3,2- <i>b</i>]carbazole)
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
ppm	Partie par million
PPP	Poly(para-phénylène)
PPV	Poly(para-phénylènevinylène)
PS	Polystyrène
P _{sortie}	Puissante sortante
RMN	Résonance magnétique nucléaire
R	Rendement
RPE	Résonance paramagnétique électronique
σ	Conductivité électrique
SMHR	Spectre de masse de haute résolution
SPhos	2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-diméthoxybiphényle
T.P.	Température de la pièce
TBAH	Tétraethylammonium hydrogénosulfate
TCB	1,2,4-Trichlorobenzène
T _D	Température de dégradation
T _F	Température de fusion
TFA	Acide trifluoroacétique
T _g	Température de transition vitreuse
TGA	Analyse thermogravimétrique
THF	Tétrahydrofurane
TiO _x	Oxyde mixte de titane
TMP	2,2,6,6-Tétraméthylpiperidine
TMSCl	Chlorure de triméthylsilane
TOEC	Transistors organique à effet de champ
TsCl	Chlorure de tosylate
μ	Mobilité des charges
UPS	Spectroscopie de photoémission ultraviolette

UV	Ultraviolet
V_{DS}	Différence de potentiel entre la source et le drain
V_G	Différence de potentiel à la grille
Vis	Visible
V_{PM}	Différence de potentiel au point de puissance maximale
V_{OC}	Différence de potentiel de circuit ouvert
V_T	Potentiel seuil à la grille
XPhos	2-Dicyclohexylphosphino-2',4',6'-triisopropylbiphényle
XPS	Spectroscopie de photoémission de rayons X

Chapitre 1 – Introduction

1.1 Polymères π -conjugués

1.1.1 Historique

Traditionnellement, les polymères sont considérés comme étant des matériaux isolants, possédant de très bonnes propriétés mécaniques et produits à faible coût. La découverte de la conductivité électrique du polyacétylène par les professeurs MacDiarmid, Shirakawa et Heeger en 1977^{1,2} a complètement changé la vision que l'on pouvait avoir des polymères. Dans certaines conditions, un polymère π -conjugué possède une conductivité électrique équivalente à celle de certains métaux (**Figure 1.1**). Cette découverte est importante sur le plan intellectuel. Un nouveau concept venait de naître. En effet, il est désormais possible de combiner les propriétés électroniques des métaux et les propriétés classiques des polymères dans un seul et unique matériau. Les trois hommes se sont valués, en 2000, le prix Nobel de chimie pour cette découverte. Par contre, le polyacétylène est un polymère insoluble, fragile, instable et conséquemment très difficile à mettre en œuvre.

Des efforts pour pallier à ces problèmes importants ont été consacrés durant les années 1980. Plusieurs nouvelles structures de polymères ont émergé durant cette période (**Figure 1.1**). Ces nouveaux matériaux possèdent une stabilité environnementale accrue par rapport au polyacétylène. Par contre, la solubilité de ces matériaux était toujours limitée et la mise en œuvre, extrêmement difficile. L'introduction de chaînes latérales sur le polythiophène, le poly(*para*-phénylène) (PPP) et le poly(*para*-phénylènevinylène) (PPV) à la fin des années 1980 a permis de franchir une seconde étape cruciale dans le développement des polymères π -conjugués. La disponibilité de matériaux solubles et faciles à mettre en œuvre permettrait désormais le développement de multiples applications pour les polymères π -conjugués. En général, la conductivité électrique des polymères π -conjugués est relativement faible par rapport à celle de différents métaux. Conséquemment, les applications typiques des polymères π -conjugués ne nécessiteront pas un matériau hautement conducteur, mais plutôt un matériau semiconducteur léger, flexible et facile à mettre en œuvre.

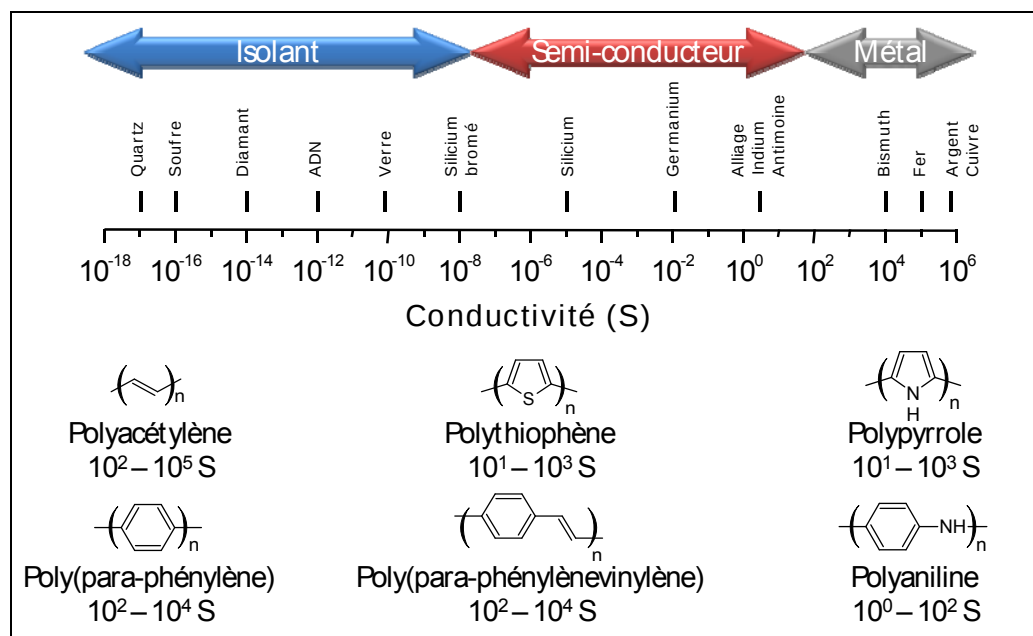


Figure 1.1 Conductivité électrique de différents polymères π -conjugués et d'autres matériaux.^{3,4}

Puisque les polymères π -conjugués sont des matériaux organiques, leurs propriétés peuvent facilement être modulées lors de la phase de conception. Le transport des charges dans le polymère peut être amélioré par la structure chimique du polymère. Pour favoriser le recouvrement des plans π entre les chaînes polymères, la structure des polymères π -conjugués est conçue pour maximiser les interactions interchaînes de van der Waals et dipolaires. Le recouvrement optimal des plans π est critique pour des applications dépendantes du transport des charges telles que les transistors organiques à effet de champ (TOECs)⁵⁻⁹ et les cellules photovoltaïques organiques (CPOs).¹⁰⁻¹³ Des propriétés électroniques telles que les niveaux énergétiques HOMO et LUMO et la largeur de bande interdite (E_g) peuvent être ajustées en ajoutant et éliminant des groupements riches ou pauvres en électrons dans la chaîne de polymère. Plusieurs applications dépendent largement de la modulation des propriétés d'absorption ou d'émission de la lumière des polymères π -conjugués, dont notamment les diodes électroluminescentes,¹⁴⁻¹⁷ les cellules photovoltaïques organiques (CPOs)¹⁰⁻¹³ et les matériaux électrochromes.¹⁸⁻²¹ D'autres applications telles que les détecteurs et les biocapteurs²²⁻²⁴ combinent à la fois une modulation des propriétés électroniques et structurales. La structure chimique de tels polymères devra tenir compte de ces deux aspects. Pour notre étude, nous nous

concentrerons sur le développement de polymères pour des applications en transistors organiques à effet de champ (TOECs) et en cellules photovoltaïques organiques (CPOs). Nous devons donc tenir compte des propriétés structurales, mais également des propriétés électroniques des polymères à concevoir.

1.1.2 Physique des polymères π -conjugués

Un polymère π -conjugué idéal est composé d'une répétition de segments conjugués d'atomes de carbones sp^2 . Chaque segment contribue aux propriétés électroniques du polymère pour créer une structure électronique de bande très similaire à celle des semiconducteurs inorganiques. La structure de bandes des polymères π -conjugués provient de l'interaction des différentes orbitales moléculaires de chaque monomère (**Figure 1.2**). À l'origine, le thiophène ($n = 1$) est composé d'un nombre limité d'orbitales moléculaires. Le couplage du premier thiophène avec un second thiophène pour générer le 2,2'-bithiophène ($n = 2$) entraîne l'hybridation des niveaux électroniques des deux unités. Plus le nombre d'unités composant l'oligomère est important ($n = 3, 4 \dots$), plus le nombre de niveaux énergétiques provenant de l'hybridation des niveaux électroniques de chaque unité de thiophène devient important. À un certain point, un continuum de bande est formé à partir des orbitales HOMO et LUMO de chaque unité de thiophène. Par analogie avec la nomenclature des semiconducteurs inorganiques, on nomme généralement les deux bandes formées la bande de valence et la bande de conduction. Ces bandes représentent le potentiel d'ionisation (bande de valence) et l'affinité électronique (bande de conduction) du polymère. Dans les prochains chapitres, une nomenclature plus simple sera utilisée pour clarifier la discussion. La bande de valence et la bande de conduction seront considérées comme le niveau énergétique HOMO (E_{HOMO}) et LUMO (E_{LUMO}) du polymère π -conjugué. L'écart entre les deux bandes est défini comme la largeur de bande interdite du polymère (E_g). La manipulation chimique de la structure du polymère π -conjugué permet une modulation presque infinie de ces trois paramètres (E_{HOMO} , E_{LUMO} , E_g). Il est donc primordial de bien connaître les facteurs structuraux influençant ces paramètres dans la conception de nouveaux polymères π -conjugués.

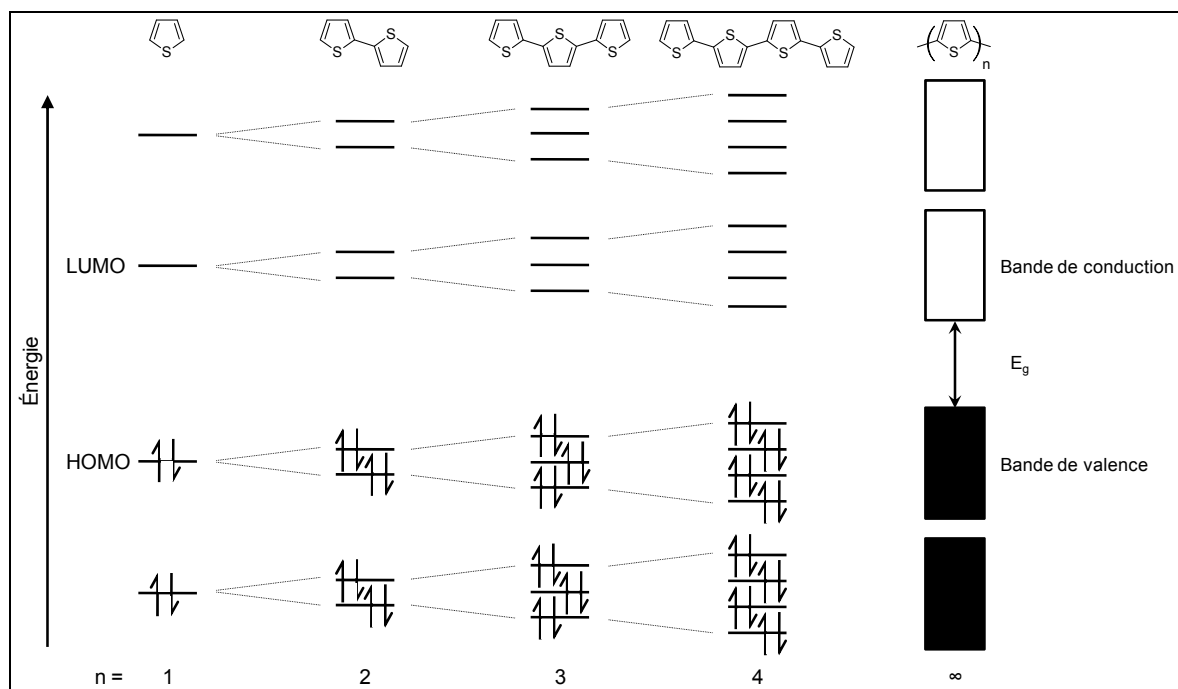


Figure 1.2 Diagramme des orbitales moléculaires d'oligothiophènes ($n = 1 - 4$) et du polythiophène ($n = \infty$).

Le phénomène de conduction des charges électriques dans les polymères conjugués fait appel à différents états. À l'état neutre, le polymère π -conjugué est isolant. La conduction électrique du matériau est alors très faible ($10^{-10} - 10^{-8}$ S) et similaire aux polymères classiques. Lors de l'introduction de charges positives (ou négatives) par un dopage chimique ou électrochimique, la conductivité du polymère est alors augmentée de plusieurs ordres de grandeur (**Figure 1.1**). Une conductivité électrique proche de celle de métaux comme le cuivre ou l'or (10^6 S) peut être atteinte dans le cas de certains polyacétylènes ($10^2 - 10^5$ S).^{3,4} La création de charges électriques dans la structure du polymère engendre la dégénérescence des niveaux électriques supérieurs de la bande de valence (niveau énergétique HOMO) et des niveaux inférieurs de la bande de conduction (niveau énergétique LUMO) en sous niveaux (bandes polaroniques) (**Figure 1.3**). Lors d'une oxydation (ou d'une réduction) impliquant un processus à un électron, la charge dans le polymère est composée d'un radical cation (ou anion). Cette charge est aussi appelée un polaron. L'oxydation (ou la réduction) à un niveau supérieur du polymère élimine le radical formé initialement. Le triplet associé à l'électron libre de l'état polaronique est perdu. Les charges forment alors des bipolarons en retournant à un état singulet. Dans un état

d'oxydation (ou de réduction) intermédiaire, des polarons et bipolarons peuvent coexister dans la chaîne de polymère. Les charges introduites lors du dopage ne restent pas localisées sur le site d'oxydation initial. Elles se délocalisent plutôt le long de la chaîne polymère. L'application d'une différence de potentiel au travers du matériau engendre un mouvement des charges dans le champ électrique. Ainsi, le mouvement intra- et interchaîne du polaron et du bipolaron est responsable de courant électrique mesuré dans le matériau.

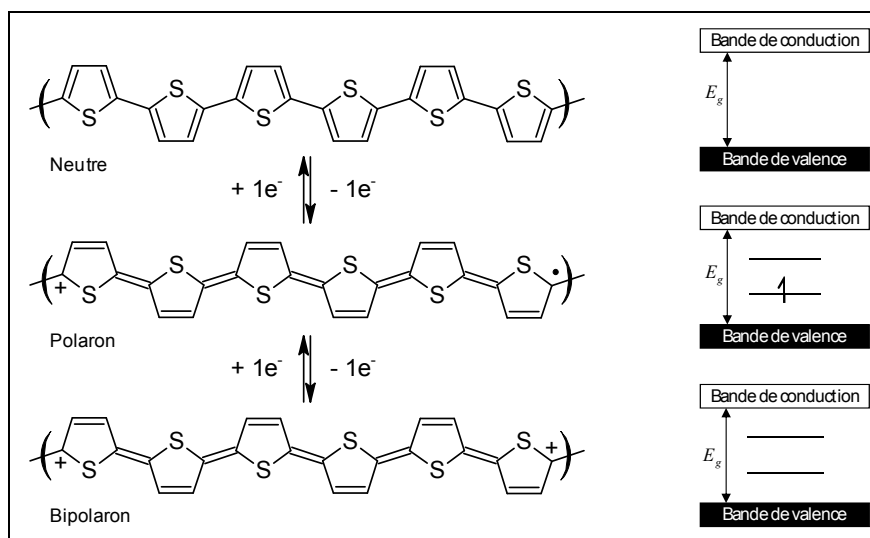


Figure 1.3 Structure neutre, polaronique et bipolaronique pour le polythiophène lors du dopage de type « p ».

Les nouveaux niveaux énergétiques associés à la présence d'un polaron et d'un bipolaron sont observables par spectroscopie UV-Vis-NIR. Selon le niveau d'oxydation du polymère, il est possible d'observer des modifications spectrales importantes associées à la présence de la forme neutre, du polaron et du bipolaron (**Figure 1.4**). Ces nouvelles structures se traduisent par l'élimination de la dernière transition électronique associée à l'état neutre et la formation de nouvelles transitions UV-Vis associées à l'état oxydé (ou réduit) du polymère. Un modèle théorique pour mieux comprendre ce phénomène initialement observé lors du dopage du polyacétylène a été développé par Fesser, Bishop, Campbell.²⁵ Depuis, le modèle FBC (Fesser, Bishop, Campbell) s'est avéré également valide pour de nombreux autres polymères.^{18,20,26,27} Dans ce modèle fondé sur le continuum du couplage électron-phonon, les transitions ω_1 et ω_2 dominent l'état polaronique alors que la transition ω'_1 d'une énergie légèrement supérieure à la transition ω_1 domine l'état bipolaronique

(**Figure 1.4**). L'énergie de ces nouvelles transitions sera plus faible que celle associée à la transition à l'état neutre et, par conséquent, les nouvelles transitions électroniques auront des longueurs d'onde élevées. L'analyse par résonance paramagnétique électronique (RPE) d'un film de polymère permet également de suivre le niveau d'oxydation d'un polymère. Dans l'état neutre, aucun signal associé au polymère ne devrait être observé. Lors de l'oxydation du polymère dans un état polaronique, un état triplet est formé et, conséquemment, un signal en RPE peut être visible. La poursuite de l'oxydation de polymère à l'état bipolaronique régénère un état singulet. Aucun signal n'est alors associé à cet état en RPE. L'oxydation progressive du polymère permet de mettre en évidence les états polaronique et bipolaronique à partir de l'analyse croisée du spectre UV-Vis des différents états, de la cyclovoltamétrie et de la résonance paramagnétique électronique (RPE).

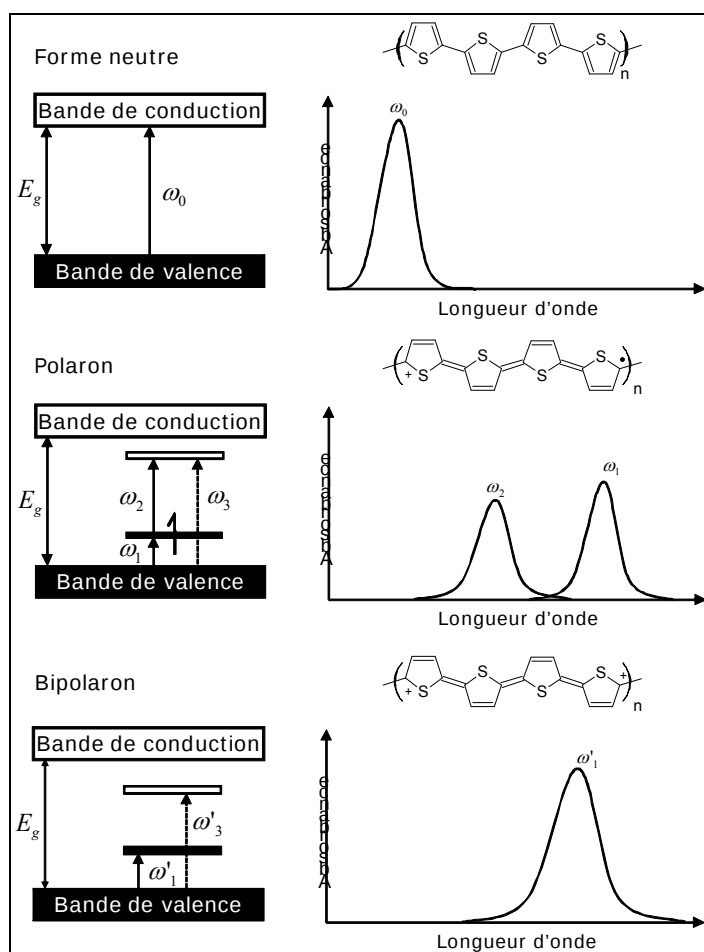


Figure 1.4 Structure spectrale des différentes formes d'oxydation d'un polymère conjugué.

1.1.3 Modulation des propriétés électroniques

Plusieurs paramètres clés dictent les propriétés électroniques des polymères π -conjugués.^{28,29} À l'exception du polyacétylène, les polymères π -conjugués ont un niveau énergétique non dégénéré à l'état neutre. Il existe deux formes limites de résonance des liens doubles dans le polymère d'énergie différente (**Schéma 1.1**). La forme aromatique est énergétiquement plus stable. La forme quinoïde possède une largeur de bande interdite plus faible, mais elle est également énergétiquement moins stable. L'énergie nécessaire pour déplacer l'équilibre vers la forme quinoïde dépendra de l'énergie de résonance du cycle aromatique. La torsion de la chaîne principale du polymère influence également les niveaux énergétiques. Plus la torsion de la chaîne principale est importante, plus la délocalisation des électrons dans la chaîne de polymère sera faible. Cette augmentation de la barrière rotationnelle entre les unités contribue à l'augmentation de la largeur de bande interdite. La substitution du polymère par groupements électro-attracteurs ou électro-donneurs altère considérablement la position des niveaux énergétiques HOMO ou LUMO. Le déplacement des niveaux énergétiques HOMO et LUMO permettent de moduler la largeur de bande interdite (E_g) du polymère. Les interactions intermoléculaires à l'état solide influencent également la largeur de bande interdite d'un polymère π -conjugué. L'énergie d'interaction entre les chaînes de polymères est parfois considérable. La largeur de bande interdite d'un polymère π -conjugué est donc la somme de l'influence individuelle de tous ces paramètres.

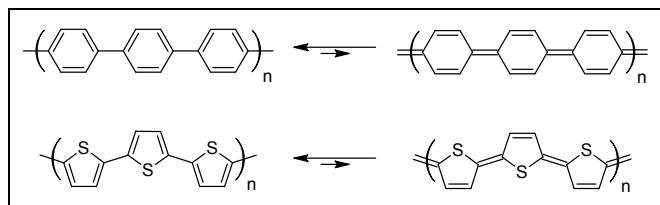


Schéma 1.1 Formes limites de résonance du poly(para-phénylène) et du polythiophène.

L'augmentation de la longueur de conjugaison dans un polymère entraîne une augmentation du niveau énergétique HOMO et une réduction du niveau énergétique LUMO lié à la réduction de la largeur de bande interdite du polymère. La **Figure 1.2** illustre ce phénomène. Dans un tel système, le contrôle sur les niveaux énergétiques HOMO et LUMO est minime. Ces niveaux sont soumis aux facteurs telles la torsion et la substitution de la chaîne de polymère. Pour certaines applications, un tel niveau de contrôle est

suffisant. Pour les TEOCs, la position du niveau énergétique HOMO et LUMO ont une influence limitée sur les performances des dispositifs. Une stabilité environnementale et une interaction favorable entre les chaînes de polymères dictent les performances. Tel qu'il sera discuté dans la session 1.3.4, les performances de CPOs dépendent grandement de la position du niveau énergétique HOMO et LUMO ainsi que de la largeur de bande interdite (E_g) en résultant. Un contrôle plus précis des propriétés électroniques lors de la conception de nouveaux polymères sera obligatoire. Différentes stratégies ont été développées pour résoudre cette problématique. En ajoutant des groupements électro-attracteurs ou électro-donneurs dans la structure du polymère, il est possible d'obtenir un contrôle de la position du niveau énergétique HOMO et LUMO, en plus de pouvoir moduler la largeur de bande interdite du polymère. L'intégration de groupements électro-attracteurs et électro-donneurs alternés dans la chaîne principale du polymère entraîne la formation de complexes internes de transfert de charges (CITC).

Dans cette architecture, le niveau énergétique HOMO du polymère provient principalement du groupement riche en électrons (électro-donneur) alors que le niveau énergétique LUMO du polymère provient principalement du groupement pauvre en électrons (électro-attracteur) (**Figure 1.5**). Pour s'assurer d'un recouvrement optimal des orbitales électroniques des deux espèces, l'ajout d'un groupement espaceur est souvent nécessaire. L'angle de torsion moyen entre deux cycles de benzène est approximativement de 30° à l'état solide. L'ajout d'un lien éthylène ou vinylène ainsi qu'un groupement tel que le thiophène ou le thiazole permettent de réduire considérablement l'angle de torsion entre le motif riche en électrons et le motif pauvre en électrons (**Figure 1.5**). L'interaction électronique entre les deux motifs est alors augmentée. La largeur de bande interdite s'en trouve ainsi réduite. En interchangeant les groupements riches en électrons et les groupements pauvres en électrons, il est possible de maîtriser quasi parfaitement la position du niveau énergétique HOMO et LUMO ainsi que la largeur de bande interdite lors de la conception d'un nouveau polymère. Cette stratégie clé est indispensable au développement rationnel de nouveaux polymères pour les cellules photovoltaïques.

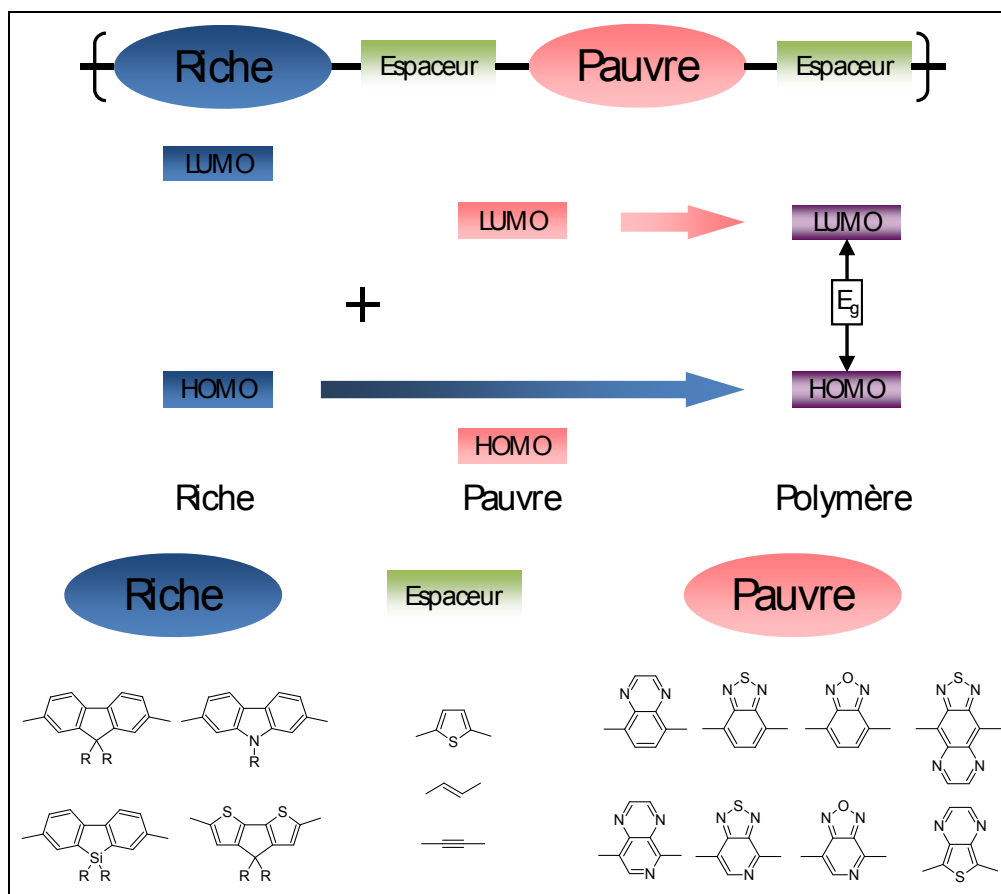


Figure 1.5 Architecture de polymères π -conjugués formés à partir de complexes internes de transfert de charges (CITC).

1.2 Transistors organiques à effet de champ (TEOCs) Architecture et fonctionnement

Les premiers transistors organiques ont été rapportés au milieu des années 1980.^{30,31} L'architecture utilisée pour la fabrication des transistors organiques à effet de champ (TOECs) modernes conserve les éléments clés de ces premiers exemples. Le transistor à effet de champ est un dispositif à trois électrodes : la source, le drain et la grille (**Figure 1.6**).⁵⁻⁹ Pour éviter les courts-circuits, la grille est isolée du semiconducteur par un diélectrique composé d'oxyde métallique ou de polymère isolant (PMMA, PS). Il est possible de disposer de deux façons différentes la source et le drain sur le transistor. Dans une configuration dite de contacts inférieurs (**Figure 1.6a**), les métaux composants la source et le drain sont évaporés directement sur le diélectrique. Une solution d'un polymère π -conjugué est déposée par jet d'encre, par étalement (*drop casting*) ou par la méthode de

la tournette (*spin coating*) pour former un film mince. À l'inverse, dans une configuration dite de contacts supérieurs (**Figure 1.6b**), la solution de polymère est directement déposée sur le diélectrique. Le dépôt de la source et du drain sur le matériau semiconducteur permet de compléter le dispositif. Cette technique de fabrication est généralement utilisée pour la production à grande échelle de TEOCs par des techniques d'imprimerie.^{6,7}

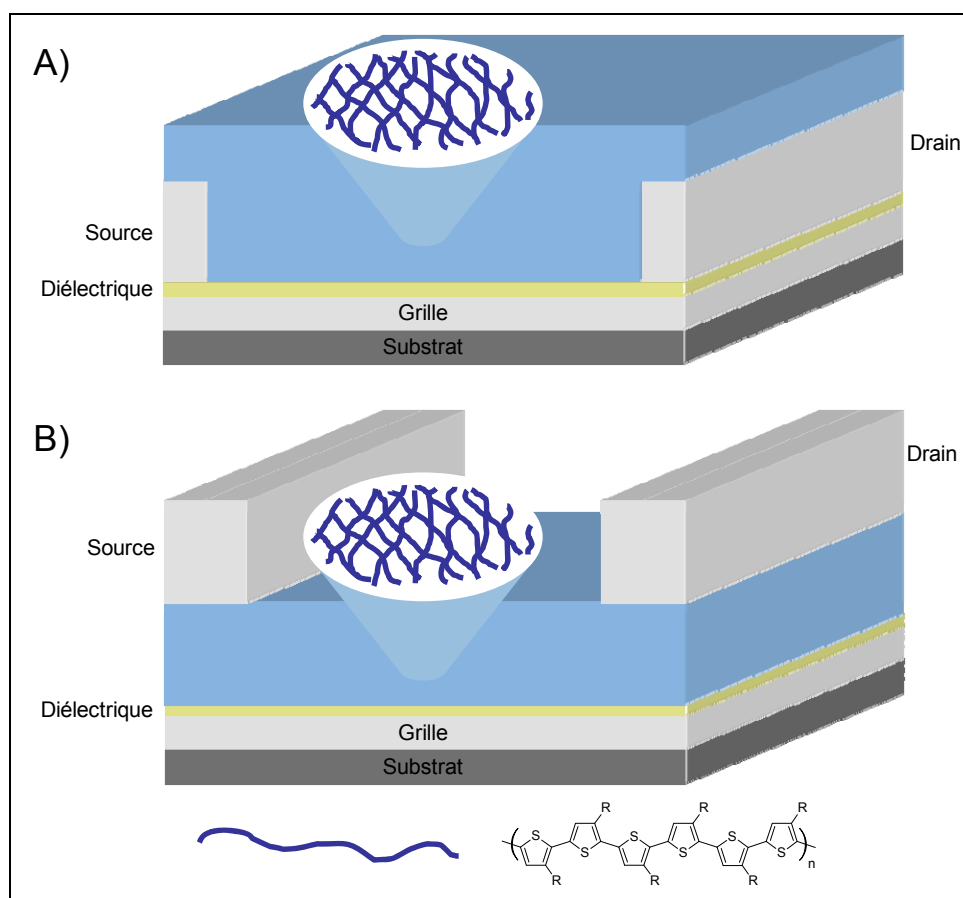


Figure 1.6 Architecture d'un transistor organique à effet de champ. a) Contacts inférieurs; b) Contacts supérieurs.

L'application d'une différence de potentiel à la grille permet de moduler le courant électrique circulant dans le semiconducteur entre la source et le drain. Lors de l'application d'une différence de potentiel négative à la grille, des charges positives sont induites dans le canal de conduction, et le transistor est alors de type « p ». Lorsque la différence de potentiel à la grille est positive, des charges négatives sont induites dans le canal de conduction, et le transistor est alors de type « n ». Après avoir atteint un certain potentiel seuil à la grille (V_T), les charges deviennent alors mobiles. Un courant électrique apparaît

entre la source et le drain. Deux autres paramètres importants, la mobilité des porteurs de charge (μ) et le ratio du courant à l'état ouvert et à l'état fermé (I_{on}/I_{off}) caractérisant un TOEC, sont extraits à partir des courbes I-V (**Figure 1.7**).⁵ La mobilité des porteurs de charge (μ) est peut être extraite du régime linéaire ou du régime de saturation (**Figure 1.7a**). En règle générale, la mobilité extraite du régime de saturation est supérieure. Dans ce régime, la mobilité (μ) est décrite par l'équation suivante

$$I_{DS} = \frac{W \times C_i \times \mu}{2L} (V_G - V_T)^2 \quad (1.1)$$

où I_{DS} représente le courant entre la source et le drain, W représente la largeur du canal de conduction, C_i représente la capacitance par unité de surface du diélectrique, V_G représente la différence potentielle à la grille, et L représente la longueur du canal de conduction pour une différence de potentiel entre la source et le drain (V_{DS}) définie. Expérimentalement, la mobilité est obtenue à partir de la pente du graphique de $I_{DS}^{1/2}$ en fonction de V_G (**Figure 1.7b**). Le ratio du courant à l'état ouvert et à l'état fermé (I_{on}/I_{off}) représente le ratio entre le courant électrique dans le dispositif avant d'atteindre le V_T et le courant électrique dans le régime de saturation pour une différence de potentiel entre la source et le drain (V_{DS}) définie (**Figure 1.7b**).

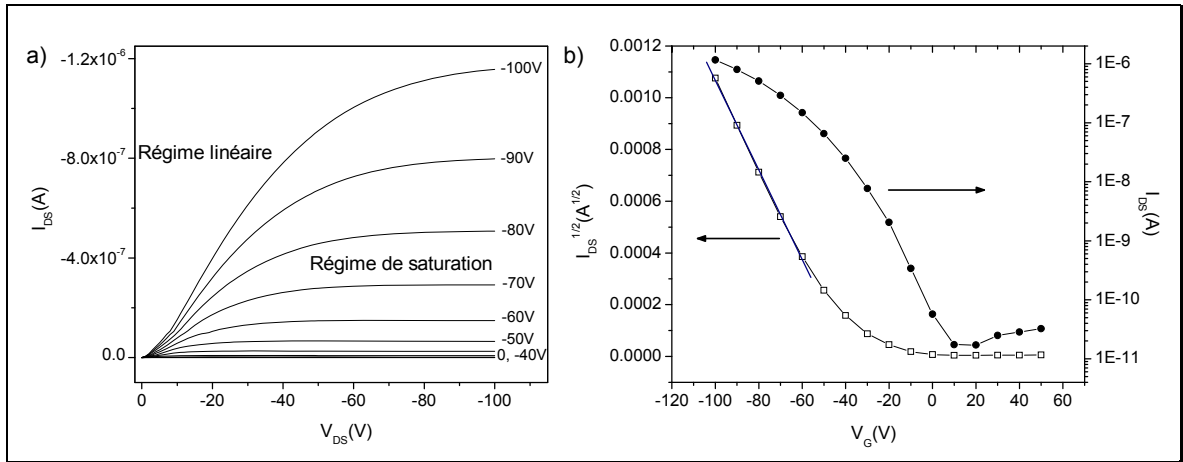


Figure 1.7 Courbes I-V typiques d'un transistor organique à effet de champ. a) Graphique de I_{DS} en fonction de V_{DS} pour différent V_G et b) Graphique de $I_{DS}^{1/2}$ (axe gauche) et graphique semi-logarithmique de I_{DS} (axe droit) en fonction de V_G .

1.2.2 Matériaux actuels

Les polymères π -conjugués constituent d'excellents candidats pour la fabrication d'appareils à faible coût, d'une durée de vie limitée et nécessitant une résistance mécanique importante et une flexibilité élevée. Plusieurs matériaux polymériques ont été synthétisés pour tirer avantage de cette caractéristique unique des polymères π -conjugués (**Tableau 1.1**). Durant les années 1990, trois polymères (P3HT, PVT et F8T2, **Schéma 1.2**) ont permis le développement initial des TEOCs à base de polymères. Bien que les travaux initiaux³² aient démontré un potentiel intéressant pour le PVT, leurs résultats n'ont pas pu être reproduits jusqu'à maintenant.³³ Le P3HT représente encore actuellement l'un des meilleurs candidats. La présence d'une phase cristalline dans le P3HT permet l'orientation des chaînes de polymères parallèles entre elles lors d'un recuit.³⁴ Le transport des charges dans le dispositif est alors maximisé. Cependant, l'exposition à l'air diminue grandement la mobilité des charges et le ratio I_{on}/I_{off} des dispositifs. Le potentiel d'oxydation relativement faible du P3HT entraîne sa dégradation par l'oxygène^{35,36} ou l'ozone³⁷ présente dans l'air.

Plusieurs structures alternatives des polythiophènes (PQT, PTT, PBTiTT, PBTTT, PTTBT, PBTBBT, PQTBTZ, **Schéma 1.2**) ont été élaborées pour augmenter la stabilité du P3HT tout en conservant l'organisation structurale propre à cette famille de polymère.^{38,39} D'autres motifs polymériques ont également été explorés. Les dérivés de poly(9,9-alkyl-2,7-fluorène) (F8T2, F8TT, **Schéma 1.2**) et les structures dérivées (PTST2, PSFT2, **Schéma 1.2**) possèdent également une phase cristalline ou liquide cristalline permettant l'orientation structurale des chaînes de polymères.⁴⁰⁻⁴² Ces polymères possèdent une stabilité environnementale accrue par rapport au P3HT. L'émergence de nouvelles structures non classique (PQTBTZ, PCPDTBT, PDTDTP, PBBTDPP1) dans les dernières années ouvre une nouvelle voie pour le développement de nouveaux polymères. Tous ces polymères possèdent un transport des charges de type « p ». Le niveau énergétique LUMO de ces derniers est trop élevé pour une injection efficace des électrons. Durant longtemps, seul le BBL avait démontré le comportement de type « n » de haute performance.⁴³ Des travaux récents sur le PBBDPP1 ont également démontré un transport efficace des électrons pour ce polymère.⁴⁴ Combiné à un transport efficace des trous d'électrons, le PBBDPP1 est le premier polymère à présenter un transport ambipolaire (type « p » et « n ») équilibré et élevé.

Tableau 1.1 Évolution de la mobilité (μ), ratio du courant à l'état ouvert et à l'état fermé (I_{on}/I_{off}) de différents polymères.

Année	Litt.	Polymère	μ	I_{on}/I_{off}
			$\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	
1988	45	P3HT	$10^{-5} - 10^{-4}$	n.d.
1996	46		0.045	340
1998	47		0.1	1×10^6
2003	48		0.2	1×10^3
2007	49		0.4	1×10^7
1993	32	PVT	0.22	> 100
2000	40	F8T2	0.01 – 0.02	1×10^5
2003	43	BBL	0.1	2×10^3
2004	50	PQT-12	0.14	1×10^7
2006	51		0.5	1×10^7
2005	52	PTT-8	0.03	$10^5 - 10^6$
2005	42	F8TT	0.0011	1×10^4
2005	53	PBTiTT	0.15	1×10^5
2006	54	PTST2	0.06	2×10^5
2008	41		0.08	5×10^4
2006	54	PSFT2	0.006	2×10^6
2006	55	PBTTT-14	0.6	1×10^7
2006	51	PTTBT-15	0.25	1×10^7
2007	56	PBTBBT	0.4	$10^5 - 10^6$
2007	57	PCPDTBT	0.17	1×10^5
2007	58	PQBTZ	0.14	1×10^6
2008	44	PBBTDPP1	0.11	1.5×10^5
2008	59	PDTDTP	0.13	120
2008	60		0.11	10^4
2008	61	PDTFT4-13	0.33	$> 10^5$

n.d. : non dévoilé

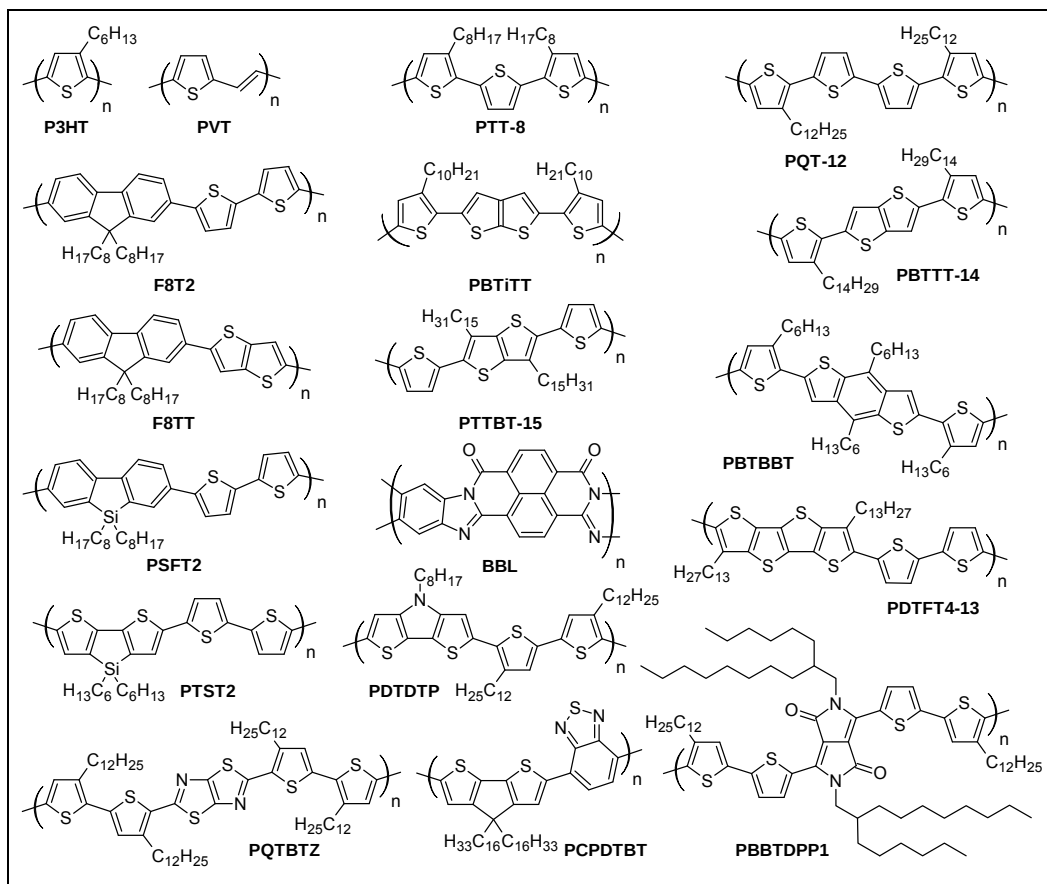


Schéma 1.2 Polymères développés pour les transistors organiques à effet de champ.

1.2.3 Conception de nouveaux polymères

Les faibles mobilités de charges des semiconducteurs organiques limitent leurs utilisations dans des applications précises : des dispositifs à faible coût d'une durée de vie limitée et nécessitant une résistance mécanique importante pour une flexibilité élevée. Pour ce type d'applications, un matériau doit présenter une mobilité (μ) d'environ $0.1 - 1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, un ratio entre le courant à l'état ouvert et le courant à l'état fermé ($I_{\text{on}} / I_{\text{off}}$) supérieur à 10^4 , un potentiel de seuil (V_T) le plus près possible 0 V, et ce, dans un environnement non contrôlé.^{5,38} Le matériau idéal doit également posséder plusieurs caractéristiques physico-chimiques. Une bonne solubilité et des masses molaires relativement élevées sont nécessaires pour obtenir des films de bonne qualité. Les masses molaires ont également une influence importante sur la morphologie et l'organisation d'un polymère à l'état solide.⁶²⁻⁶⁶ Pour optimiser les masses molaires, une attention particulière doit être portée lors de la préparation du polymère par la réaction de polymérisation. La présence d'une phase

cristalline ou cristalline liquide permettant l'orientation des chaînes de polymères parallèles lors d'un recuit est également souhaitable.^{33,34,67} Un recouvrement parallèle des orbitales π intermoléculaires dans une structure organisée favorise grandement le transport des charges dans le polymère. Les chaînes latérales permettent de moduler la solubilité et l'organisation structurale d'un polymère. Une attention particulière à la composition des chaînes latérales d'un polymère est primordiale pour obtenir des performances élevées en TEOCs. Pour limiter la dégradation du polymère dans le dispositif, une stabilité environnementale élevée est souhaitable. Le potentiel d'oxydation du polymère doit être supérieur à 0.57 V vs ECS pour assurer une stabilité quant au pouvoir oxydatif de l'oxygène contenu dans l'air.⁶⁸

1.3 Cellules photovoltaïques organiques (CPOs)

1.3.1 Architecture et fonctionnement

Depuis les travaux pionniers de Tang en 1986,⁶⁹ le domaine des cellules photovoltaïques organiques (CPOs) a considérablement évolué.¹⁰⁻¹³ Bien qu'il soit possible de concevoir un dispositif à partir d'un matériau unique, des performances largement supérieures sont obtenues pour un dispositif constitué de deux matériaux complémentaires. Un matériau doit être un donneur d'électron alors qu'un second matériau doit être un accepteur d'électron. La séparation des charges (trou d'électron et électron) à l'interface des deux matériaux génère un courant électrique beaucoup plus élevé. La nature des matériaux organiques dicte la fabrication des dispositifs. Pour de petites molécules organiques, l'interface bicouche donneur-accepteur est obtenue par l'évaporation successive des deux matériaux sous haut vide. Pour les polymères, l'interface à jonction hétérogène entre le donneur et l'accepteur est plutôt obtenue par un processus en solution. Une solution d'un polymère et d'un second composé est appliquée sur un substrat solide par des techniques de déposition tels que le jet d'encre⁷⁰ ou la tournette (*spin coating*) pour former un film mince. La couche active du dispositif est constituée d'un nanocomposite de deux phases bicontinues du donneur et de l'accepteur dans un réseau tridimensionnel (**Figure 1.8**).⁷¹⁻⁷³ Ce deuxième procédé permet une réduction importante des coûts de production puisqu'il permet d'éviter l'utilisation de hauts vides très coûteux également utilisés, entre autres, pour la fabrication des cellules

photovoltaïques inorganiques.⁷⁴ Cette architecture permet également de concevoir une cellule photovoltaïque légère, flexible et très mince.

L'architecture complète de cellules photovoltaïques à jonction hétérogène nanocomposite (JHN) nécessite cinq à six couches de matériaux (**Figure 1.8**). Sur un substrat transparent (verre ou plastique), une électrode transparente (ITO ou nanotubes de carbone) est déposée. La transparence de cette électrode permet la pénétration de la lumière dans le dispositif. Pour niveler la surface et ajuster la fonction de travail de la cathode, une couche de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) poly(styrènesulfonate) (PEDOT:PSS) est normalement insérée entre la couche active et la cathode. L'insertion facultative d'un oxyde métallique ou d'un sel inorganique entre la couche active et l'anode permet d'isoler la couche active du métal de l'anode et d'augmenter la durée de vie de la cellule. Dans certains cas, la présence de couches supplémentaires (espaceur optique) induit un déplacement du champ électrique de la lumière à l'intérieur de couches actives de la cellule.⁷⁵⁻⁷⁹ L'absorption de l'énergie lumineuse dans la couche active est augmentée. Conséquemment, l'efficacité de conversion énergétique de la cellule photovoltaïque est également augmentée. La fabrication de la cellule est complétée par le dépôt d'une anode métallique généralement constituée d'aluminium ou d'argent. La superposition de deux ou trois JHN dans un même dispositif (cellule photovoltaïque tandem) permet de contrer la faible absorption de lumière par la couche mince de polymère. La superposition de deux couches composées de matériaux de largeur de bande interdite (E_g) différente augmente la couverture spectrale totale du dispositif.⁸⁰⁻⁸²

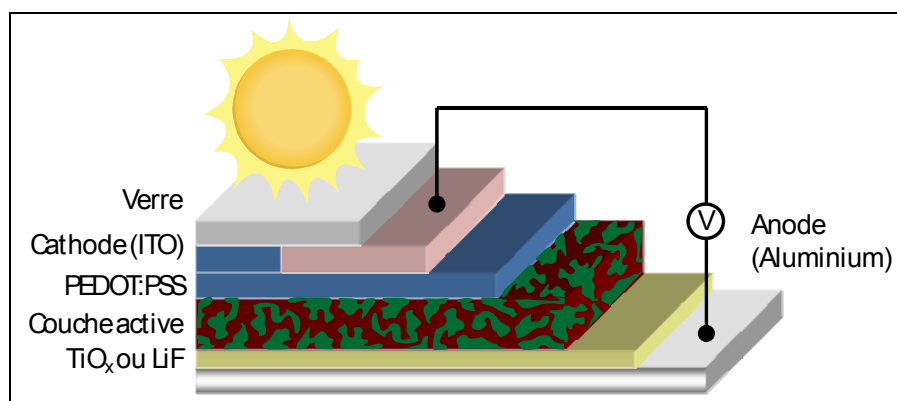


Figure 1.8 Architecture d'une cellule photovoltaïque organique (CPO) à jonction hétérogène nanocomposite (JHN).

1.3.2 Fonctionnement

Le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique à jonction hétérogène nanocomposite peut être simplifié en quelques étapes fondamentales (**Figure 1.10**).¹⁰⁻¹³ La lumière solaire est absorbée à l'intérieur de la phase du donneur (polymère) pour générer un exciton. La diffusion de cet exciton à l'interface entre le donneur et l'accepteur permet la séparation de l'exciton et la génération de porteur de charges positives (trous d'électrons) et négatives (électrons). La faible durée de vie (picoseconde) de l'espèce excitée limite grandement la distance (5 – 10 nm) qu'elle peut parcourir. Pour éviter la recombinaison de l'exciton, la distance optimale entre les deux phases de la couche active est d'approximativement 20 nm. Une fois à l'interface, la séparation de l'exciton est extrêmement rapide (femtoseconde). Sous l'effet du champ électrique, le trou électron et l'électron migrent dans leur phase respective pour atteindre leur électrode respective. Le dispositif revient dans son état initial. L'absorption d'un nouveau photon est alors de nouveau possible. La durée de vie des porteurs de charges (nanoseconde) limite l'épaisseur totale de la couche active. Puisque la durée de vie des porteurs de charges est relativement constante dans les matériaux organiques, la mobilité des charges dans les deux phases limitera le photocourant dans une cellule photovoltaïque. Selon la mobilité des porteurs de charges (trous d'électron, électrons) dans leur phase respective, la couche active ne peut pas dépasser les 80 – 150 nm. Dans le cas contraire (couche trop épaisse), la recombinaison des porteurs de charges réduira le courant électrique total du dispositif. À l'opposé, une couche active plus mince favorisera le transport optimal des charges aux électrodes, mais réduira le nombre total de photons capturés par le dispositif.

Trois paramètres clés permettent de décrire le comportement électrique d'une cellule photovoltaïque. Le courant de court-circuit (I_{SC}), le potentiel de circuit ouvert (V_{OC}) et le facteur de forme (FF) défini par l'équation suivante

$$FF = \frac{V_{MPP} \times I_{MPP}}{V_{OC} \times I_{SC}} \quad (1.2)$$

sont extraits de la courbe de photocourant en fonction de la différence de potentiel appliquée (**Figure 1.9**). L'efficacité de conversion énergétique (η_e) de la cellule photovoltaïque est définie par l'équation suivante

$$\eta_e = \frac{P_{\text{sortie}}}{P_{\text{entrée}}} = \frac{I_{\text{SC}} \times V_{\text{OC}} \times FF}{P_{\text{entrée}}} \quad (1.3)$$

où la puissance d'entrée ($P_{\text{entrée}}$) est généralement définie par un flux lumineux AM1.5 G d'une puissance de 1000 W.m^{-2} . Pour obtenir une efficacité de conversion énergétique élevée, le V_{OC} , le I_{SC} et le FF doivent être relativement élevés. La différence de potentiel de circuit ouvert (V_{OC}) est proportionnelle à la différence d'énergie entre le niveau énergétique HOMO du donneur et le niveau énergétique LUMO de l'accepteur.⁸³ La largeur de bande interdite (E_g) du polymère influence le courant de court-circuit (I_{SC}). Plus le nombre de photons collectés par le donneur est important, plus la densité de courant à l'intérieur du dispositif sera importante. Le I_{SC} est également fortement influencé par la fabrication du dispositif. Les pertes d'excitons et de porteurs de charges par recombinaison limitent le courant électrique total du dispositif tel que décrit précédemment. Pour obtenir un facteur de forme (FF) élevé, les porteurs de charges photogénérés doivent être extraits du dispositif avec un minimum de perte par recombinaison près du potentiel de circuit ouvert. Tout comme pour le courant de court-circuit (I_{SC}), une morphologie idéale entre le donneur et l'accepteur doit être obtenue. Le facteur de forme dépend de la longueur de diffusion des porteurs de charges. Une mobilité élevée et équilibrée des charges dans les deux phases de la JHN permettra de maximiser ce paramètre.

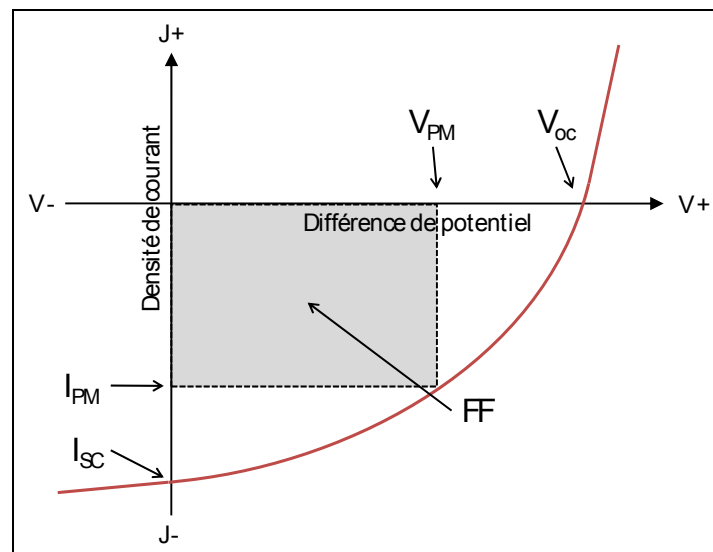


Figure 1.9 Courbe de photocourant typique en fonction de la différence de potentiel illustrant les principaux paramètres décrivant le comportement électrique d'une cellule photovoltaïque.

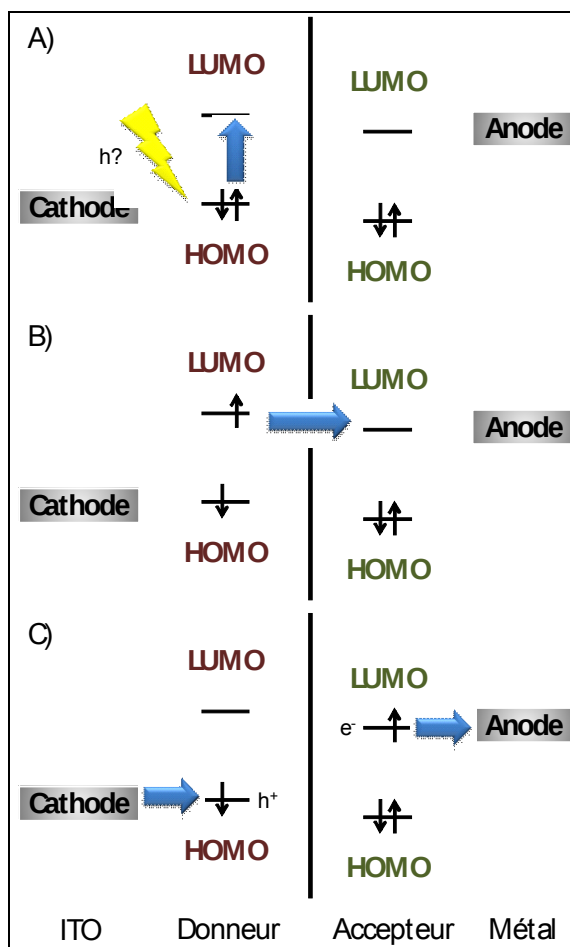


Figure 1.10 Mécanisme général de conversion de l'énergie photonique en énergie électrique dans une cellule photovoltaïque organique à jonction hétérogène : a) Absorption de la lumière; b) Séparation de l'exciton et génération des porteurs de charge; c) Migration des porteurs de charges aux électrodes.

1.3.3 Matériaux actuels

Depuis la découverte de l'architecture des CPOs à JHN en 1995,⁷¹⁻⁷³ divers matériaux organiques ont été testés pour constituer les deux phases du dispositif. En règle générale, un polymère π -conjugué (**Schéma 1.3**) constitue la phase du donneur et un dérivé soluble de C_{60} ou C_{70} (**Schéma 1.4**), la phase de l'accepteur. Dans les études initiales, le P3HT ou des dérivés de PPV mélangés à l'ester méthylique de l'acide [6,6]-phényle C_{61} butyrique (PCBM- C_{61}) étaient principalement utilisés (**Tableau 1.2**) comme matériau donneur et accepteur. Le développement de nouveaux polymères à CITC par les groupes du Prof. Janssen⁸⁴ et des Prof. Inganäs et Andersson⁸⁵ représente une étape autre importante pour le développement de CPOs. Plusieurs autres structures polymériques développées

autour du concept de CITCs sont apparues au cours des dernières années, permettant désormais de concevoir des dispositifs de haute efficacité (**Tableau 1.2**). Pour atteindre les performances optimales d'un polymère, une certaine période de temps est nécessaire. En règle générale, il faut de deux à quatre ans pour effectuer l'optimisation de la synthèse d'un polymère et de la fabrication d'un dispositif correspondant. Le motif 4,7-di-(2'-thiényl)-2,1,3-benzothiadiazole présent dans plusieurs polymères (PTPTB, PFDTBT, PMDTBT, PMDTTBT, PCPDTBT, PSFDTBT, PTPTDTBT) semble particulièrement intéressant pour le développement de nouveaux polymères pour une application en CPOs. Indépendamment du comonomère, des dispositifs aux performances élevées sont généralement obtenus à partir des polymères dérivés de ce motif. La disponibilité de plusieurs polymères hautement performants de largeur de bande interdite variable a également conduit au développement récent de cellules photovoltaïques tandem de hautes performances ($\eta_e = 6.5\%$).⁸¹

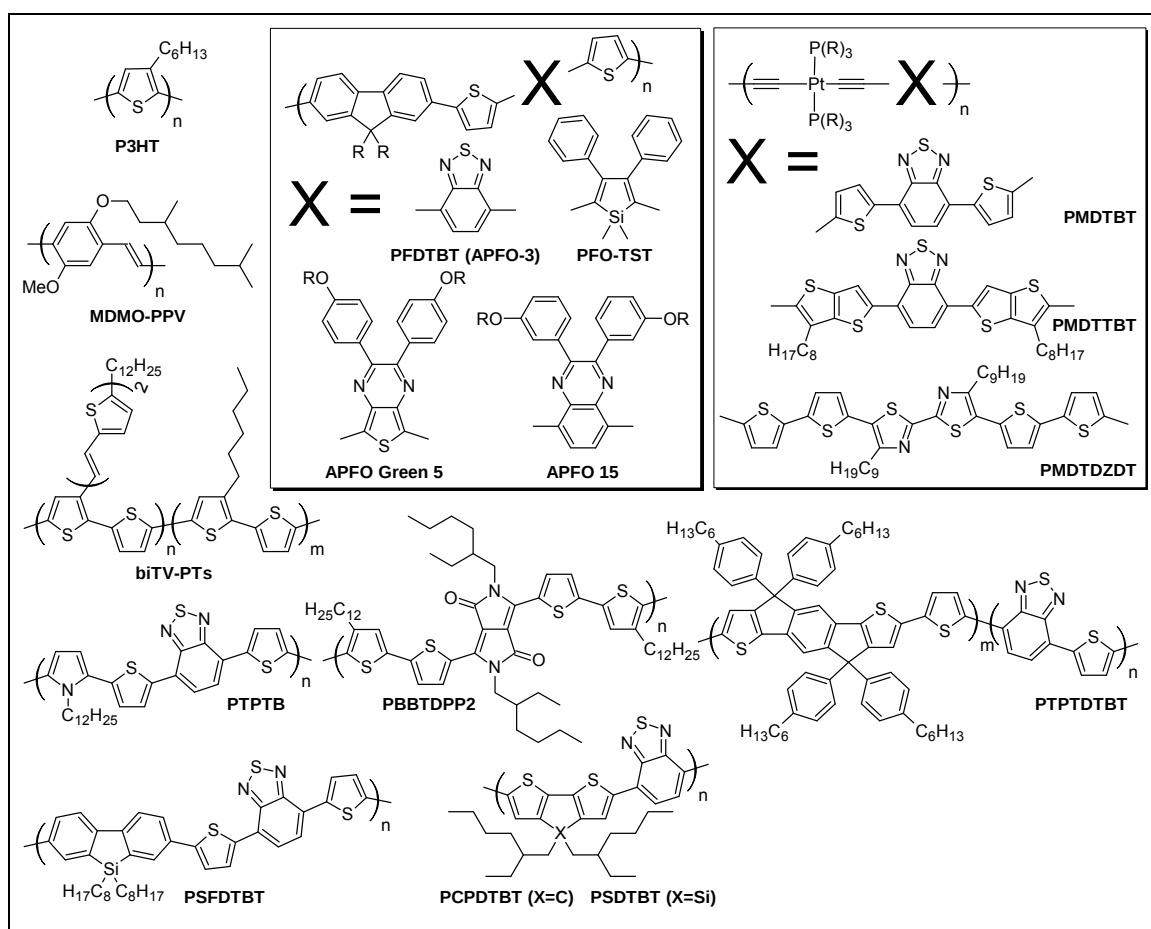


Schéma 1.3 Polymères développés pour les cellules photovoltaïques organiques à jonction hétérogène nanocomposite.

Tableau 1.2 Résumé de la différence de potentiel de circuit ouvert (V_{OC}), du courant de court-circuit (I_{SC}), du facteur de forme (FF) et du rendement de conversion énergétique (η_e) de différents polymères.

Année	Litt.	Polymère	Accepteur	Ratio	V_{OC}	I_{SC}	FF	η_e
				(P : A)	V	mA.cm ⁻²		%
2001	86	MDMO-PPV	PCBM-C ₆₁	1 : 4	0.82	5.3	0.61	2.5
2003	87		PCBM-C ₇₁	1 : 4	0.77	7.6	0.51	3.0
2003	88		PCBM-C ₆₁	1 : 2	0.55	8.5	0.60	3.5
2005	89		PCBM-C ₆₁	1 : 1	0.58	9.5	0.67	4.4
2005	90		PCBM-C ₆₁	1 : 1	0.60	11.1	0.54	4.9
2005	91		PCBM-C ₆₁	1 : 0.8	0.63	9.5	0.68	4.8
2007	92		n.d.	n.d.	0.86	9.7	0.65	5.4
2006	75	P3HT + TiO _x	PCBM-C ₆₁	1 : 0.8	0.61	11.1	0.65	5.0
2008	76	P3HT + NiO _x	PCBM-C ₆₁	1 : 1	0.64	11.5	0.69	5.2
2002	84	PTPTB	PCBM-C ₆₁	1 : 3	0.72	3.1	0.37	1.0
2003	85	PFDTBT	PCBM-C ₆₁	1 : 4	1.04	4.4	0.46	2.2
2006	93	(APFO-3)	PCBM-C ₇₁	1 : 4	0.76	6.1	0.55	2.4
2006	94		PCBM-C ₆₁	1 : 3	1.03	6.2	0.43	2.8
2007	95		PCBM-C ₆₁	1 : 3	1.04	5.8	0.57	3.5
2007	96		PCBM-C ₆₁	1 : 1	0.99	7.7	0.54	4.2
2005	97	PFO-TST	PCBM-C ₆₁	1 : 4	0.65	8.7	0.36	2.0
2006	98	APFO-Green5	PCBM-C ₆₁	1 : 3	0.59	8.9	0.42	2.2
2006	99	biTV-PTs	PCBM-C ₆₁	1 : 1	0.72	10.3	0.43	3.2
2006	100	PCPDTBT	PCBM-C ₇₁	1 : 3	0.65	11.0	0.47	3.2
2007	101		PCBM-C ₇₁	1 : 2	0.62	16.2	0.55	5.5
2007	102	PMDTBT	PCBM-C ₆₁	1 : 4	0.82	13.1	0.37	4.1
2007	103	PMDTDZDT	PCBM-C ₆₁	1 : 5	0.90	6.4	0.46	2.7
2007	104	APFO-15	PCBM-C ₆₁	1 : 3	1.00	6.0	0.63	3.7
2007	105	PSFDTBT	PCBM-C ₆₁	1 : 4	0.97	2.8	0.55	1.6
2008	106		PCBM-C ₆₁	1 : 2	0.90	9.5	0.51	5.4
2008	107	PBBTDPP2	PCBM-C ₇₁	1 : 1	0.61	11.3	0.58	4.0
2008	108	PMDTTBT	PCBM-C ₇₁	1 : 4	0.79	9.6	0.49	3.7
2008	109	PTPTDTBT	PCBM-C ₇₁	1 : 3	0.80	10.1	0.53	4.3
2008	110	PSDTBT	PCBM-C ₇₁	1 : 1	0.68	12.7	0.55	4.7

n.d. : non dévoilé

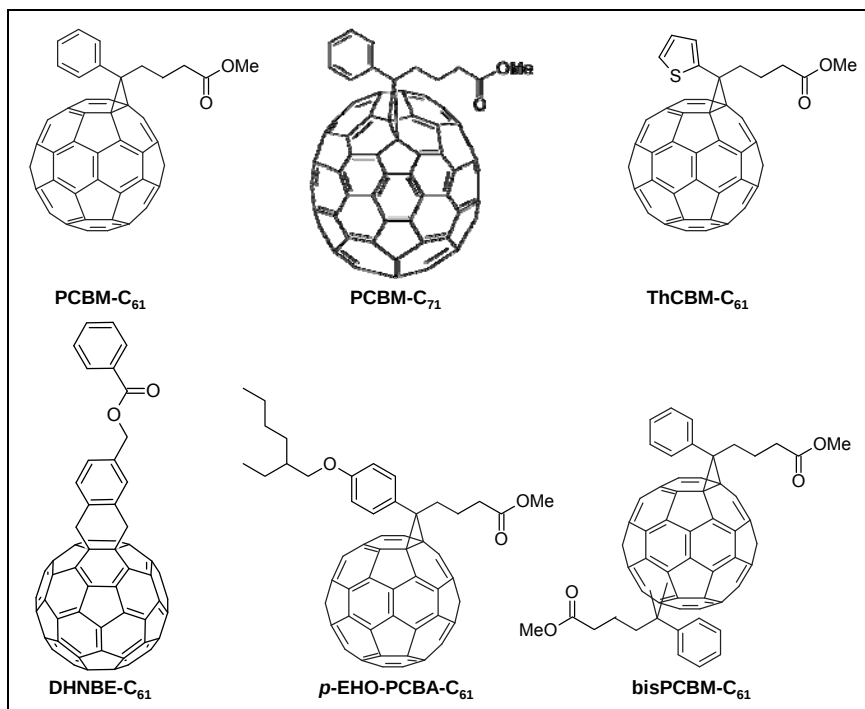


Schéma 1.4 Fullerènes développés pour les cellules photovoltaïques organiques à jonction hétérogène nanocomposite.

Le développement d'accepteur pour des cellules photovoltaïques à JHN est beaucoup plus limité (**Schéma 1.4**). Rapporté pour la première fois en 1995,⁷² le PCBM- C_{61} reste encore à ce jour l'accepteur le plus utilisé dans la composition des CPOs. La disponibilité commerciale à faible coût du PCBM- C_{61} explique, en partie, cet état de fait. Généralement, le mélange entre un polymère π -conjugué et le PCBM- C_{61} permet d'obtenir des performances élevées comparativement aux autres fullerènes de C_{60} .^{13,111,112} Dans certains cas, la substitution de PCBM- C_{61} pour le PCBM- C_{71} ⁸⁷ entraîne une augmentation des performances. L'absorption supérieure de la lumière du PCBM- C_{71} entre 350 – 600 nm¹¹³ se traduit par une augmentation de l'efficacité quantique externe (EQE) et donc de l'efficacité de conversion énergétique (η_e) du dispositif. Au cours des deux dernières années, de nouvelles structures prometteuses ont émergé pour tenter de remplacer le PCBM- C_{61} . Le DHNBE- C_{61} ,¹¹⁴ le p-EHO-PCBA- C_{61} ¹¹⁵ et le bisPCBM- C_{61} ¹¹⁶ semblent être des alternatives viables. Des dispositifs contenant ces fullerènes possèdent des performances égales ou légèrement supérieures aux mêmes dispositifs contenant du PCBM- C_{61} fabriqués dans les mêmes conditions. Des compagnies telles que Konarka¹¹⁷ et Plextronics¹¹⁸ développent également de nouveaux accepteurs. Un accepteur non dévoilé

par Plextronics permet une augmentation importante du potentiel de circuit ouvert (V_{OC}) et de l'efficacité de conversion énergétique (η_e) de cellules photovoltaïques conçues à partir du P3HT.⁹² Le développement des accepteurs pour les cellules photovoltaïques à JHN n'en reste pas moins au stade embryonnaire. La relation entre le donneur et l'accepteur n'en est pas moins cruciale pour le développement des CPOs de haute efficacité. L'optimisation du donneur et de l'accepteur est primordiale dans le développement de CPOs de très haute efficacité.

1.3.4 Conception de nouveaux polymères

Plusieurs paramètres clés doivent être considérés dans la conception de nouveaux polymères (**Figure 1.11**).^{13,83,119,120} Entre autres, la position du niveau énergétique LUMO du polymère (donneur) est cruciale pour un transfert efficace des électrons vers le fullerène (accepteur). Les niveaux énergétiques LUMO du polymère et du fullerène doivent être séparés d'un minimum de 0.3 – 0.5 eV. Une séparation plus importante des niveaux d'énergie n'augmente pas l'efficacité de dispositif. Cette énergie supplémentaire semble seulement perdue dans le processus de conversion énergétique. Au contraire, si cette différence d'énergie est trop faible, le transfert de l'électron du polymère vers le fullerène n'est pas favorisé. Puisque le niveau énergétique LUMO du PCBM- C_{61} se situe à -4.2 – -4.3 eV, le niveau énergétique LUMO idéal du polymère devrait se situer entre -3.8 et -4.0 eV. La substitution du C_{60} ou du C_{70} n'entraîne pas une grande variation du premier potentiel de réduction de ces espèces (± 100 mV).^{87,111,112} Ainsi, un polymère conçu pour s'adapter au PCBM- C_{61} devrait également être compatible avec d'autres accepteurs dérivés des fullerènes. La couverture spectrale du polymère est également très importante pour optimiser les performances d'un dispositif (**Figure 1.12**). Un polymère de largeur de bande interdite (E_g) relativement large captera beaucoup moins de photons en provenance du soleil qu'un polymère de largeur de bande interdite plus faible. La réduction de la largeur de bande interdite 1.9 eV à 1.2 eV augmente théoriquement de près de 35 % le nombre total de photons captés et donc le courant total dans le dispositif. Puisque la position du niveau énergétique LUMO du polymère est fixée, une réduction de la largeur de bande interdite entraîne une augmentation du niveau énergétique HOMO du polymère.

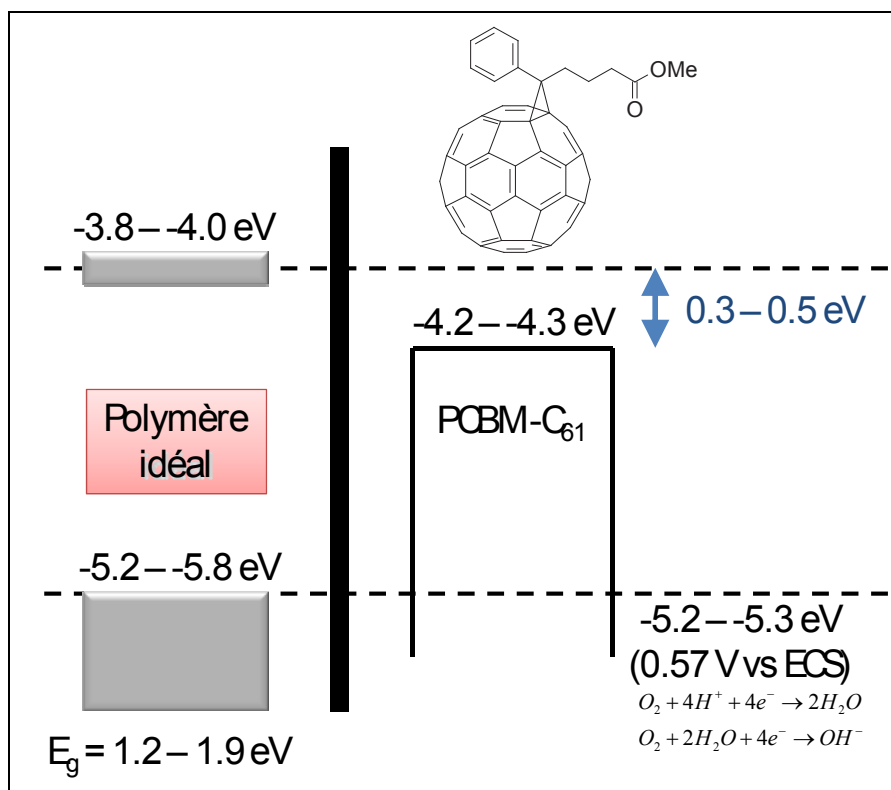


Figure 1.11 Niveaux énergétiques idéaux lors de la conception d'un polymère pour une application en CPOs à jonction hétérogène nanocomposite (JHN).

Cette augmentation du niveau énergétique HOMO entraînera une réduction importante de potentiel de circuit ouvert (V_{OC}) du dispositif. Un équilibre entre la couverture spectrale et le potentiel de circuit ouvert doit être considéré. Plus important encore, le potentiel d'oxydation du polymère doit être supérieur à 0.57 V vs ECS pour assurer une stabilité du polymère face au pouvoir oxydatif de l'oxygène contenu dans l'air.⁶⁸ Le niveau énergétique HOMO du polymère idéal ne devra pas dépasser -5.2 eV pour limiter la dégradation du polymère. Si l'on tient compte de la position du niveau énergétique LUMO et de la largeur de bande interdite du polymère, le niveau énergétique HOMO du polymère idéal se situe entre -5.8 eV et -5.2 eV. Dans ces conditions, le polymère idéal aura une largeur de bande interdite entre 1.2 – 1.9 eV. Le polymère doit également être photostable puisqu'il sera exposé à la lumière durant de longues périodes. Il est donc nécessaire d'éliminer les liaisons de type vinyène et éthylène dans la structure de polymère. L'exposition prolongée à la lumière entraîne une photodégradation de ce type de liaison et donc du polymère dans son ensemble.^{13,121}

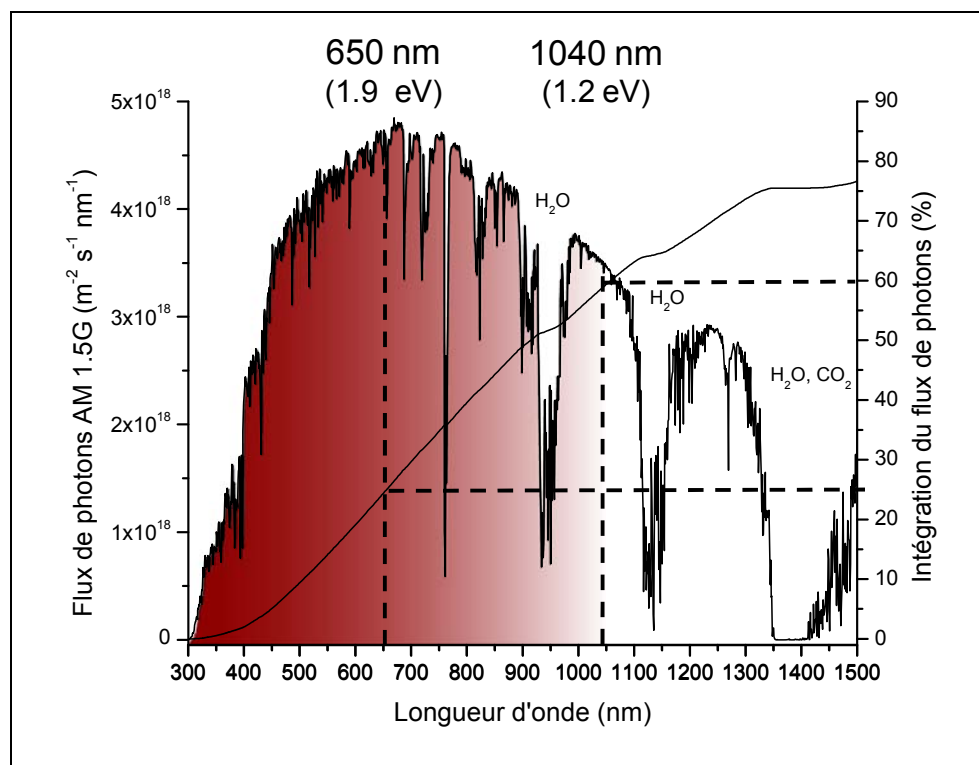


Figure 1.12 Flux (gauche) et intégration du flux (droite) de photons AM 1.5G en fonction de la longueur d'onde.^{122,123}

La faible couverture du spectre solaire des polymères π -conjugués limite les performances des CPOs (**Figure 1.12**). Dans le meilleur des cas ($E_g = 1.2$ eV), un maximum de 65 % des photons émis par le Soleil peut être converti en énergie électrique.¹²³ Pour capter un maximum des photons, il est primordial que le polymère idéal ait un coefficient d'absorptivité molaire élevé (généralement $\geq 10^5$ L.mol⁻¹.cm⁻¹) sur une large gamme de longueurs d'onde. Un équilibre entre le transport des électrons et des trous électrons est essentiel pour éviter la recombinaison des charges. Un débalancement du transport des porteurs de charges entraîne une augmentation de la concentration de l'une des deux espèces dans la couche active. Les pertes de photocourant par la recombinaison des électrons et des trous électrons dans la couche active sont alors grandement favorisées. Dans un dispositif, une mobilité de l'ordre de 10^{-3} cm².V⁻¹.s⁻¹ est généralement observée dans la phase de PCBM-C₆₁. La mobilité du polymère idéal devra être du même ordre de grandeur. Tout comme pour les TEOCs, l'organisation structurale du polymère, et donc le transport des charges, influence les performances des CPOs. Les performances d'un dispositif dépendent également de la morphologie entre le donneur et l'accepteur. Les

pertes d'énergie dans les différentes couches et aux interfaces limitent l'efficacité d'une CPOs. Une efficacité quantique externe (EQE) de 0.65 et un facteur de forme (FF) de 0.65 sont jugés comme excellents pour un dispositif final. Pour obtenir de telles valeurs, des masses molaires relativement élevées sont généralement nécessaires.^{13,124-127} Dans ces conditions ($\mu = 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $\text{FF} = 0.65$, $\text{EQE} = 0.65$), il est possible d'évaluer les performances idéales d'un polymère en fonction de la position de son niveau énergétique LUMO et de sa largeur de bande interdite (**Figure 1.13**).⁸³ Théoriquement, une efficacité de conversion énergétique maximale de l'ordre de 10 % pourrait être atteinte pour les CPOs.^{83,119,120} Un polymère ayant un niveau énergétique LUMO entre -3.8 et -4.0 eV et une largeur de bande interdite entre 1.2 – 1.9 eV aura une efficacité de conversion énergétique théorique entre 8 et 10 %. Dans une configuration tandem, la combinaison de deux polymères de largeur de bande interdite de 1.8 et 1.5 eV ou de 1.5 et 1.2 eV dans deux couches actives séparées augmentera l'efficacité d'un dispositif complet pour atteindre une efficacité de conversion énergétique théorique raisonnable de 15 %.^{120,128}

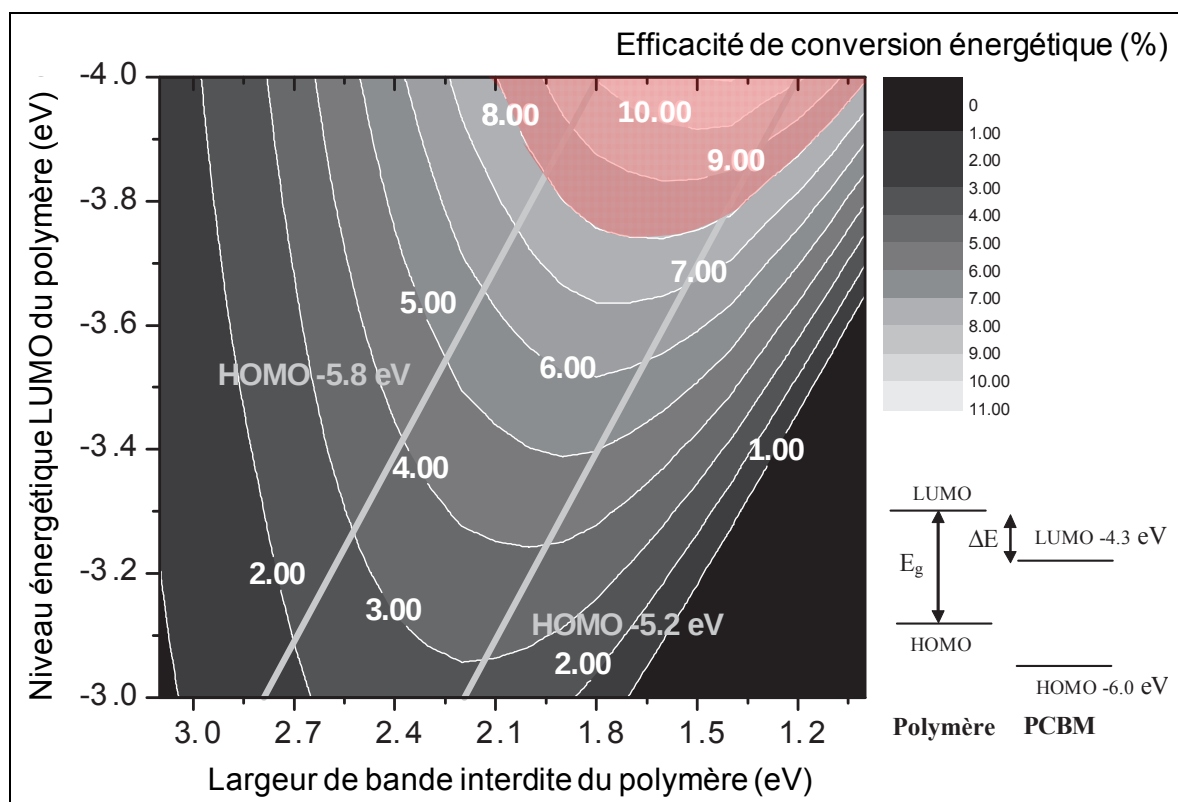


Figure 1.13 Efficacité théorique d'un polymère en fonction de la largeur de bande interdite et du niveau énergétique LUMO.⁸³

1.4 Le carbazole et les dérivés en échelle

1.4.1 Structure et origine

Le carbazole (**Schéma 1.5**) est un matériau organique utilisé depuis de nombreuses années pour ses propriétés optiques et électroniques intéressantes. Pour les mêmes raisons, des dérivés en échelle du carbazole (**Schéma 1.5**), le indolo[3,2-*b*]carbazole (IC) et le diindolo[3,2-*b*:2',3'-*h*]carbazole (DIC), ont également été synthétisés au cours des dernières années. Le carbazole et ces dérivés en échelle possèdent plusieurs avantages : 1) la substitution de l'atome d'azote par différents groupements permet la modulation des propriétés physicochimiques du composé sans augmenter l'encombrement stérique près de la chaîne principale; 2) ces composés peuvent être couplés en différentes positions; 3) leur structure complètement aromatique assure une stabilité chimique et environnementale.

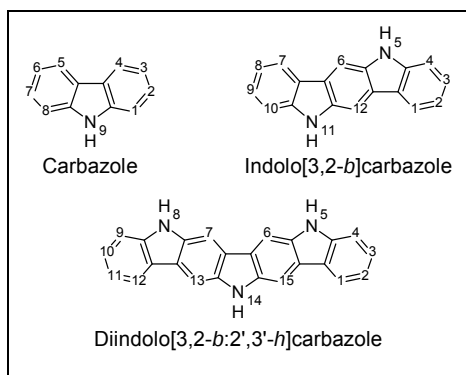


Schéma 1.5 Structure du carbazole, de l'indolo[3,2-*b*]carbazole et du diindolo[3,2-*b*:2',3'-*h*]carbazole.

La synthèse du premier polymère dérivé du carbazole (**Schéma 1.6**), le poly(*N*-vinylcarbazole), remonte à 1934.^{129,130} Depuis ces travaux initiaux, le poly(*N*-vinylcarbazole) a été préparé par de nombreuses voies de polymérisation radicalaire et cationique.¹³¹ Ce premier polymère dérivé du carbazole a permis d'étudier les principales caractéristiques de cette unité dans un système polymérique. De nombreux travaux sur le poly(*N*-vinylcarbazole) ont mis en lumière la capacité du carbazole de former des radicaux cations (trous d'électrons) relativement stables ainsi que de transporter efficacement ces derniers dans le matériau.¹³¹ Dans les années 1970, le poly(*N*-vinylcarbazole) et ses dérivés ont été largement utilisés pour le procédé de xérophotographie, exploitant les excellentes propriétés de photoconduction et de transport des trous d'électrons de ces matériaux.

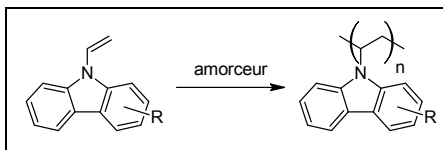


Schéma 1.6 Synthèse générique du poly(*N*-vinylcarbazole).

La découverte des polymères π -conjugués et la quête constante de nouveaux matériaux ont conduit à la conception du poly(3,6-carbazole) dans le milieu des années 1980 (**Schéma 1.7**).^{131,132} Cette deuxième génération de polymères dérivés du carbazole fut d'abord obtenue par l'électropolymérisation ou polymérisation oxydative sous la forme d'oligomères à partir du carbazole. Ce polymère est désormais préparé beaucoup plus efficacement par une catalyse organométallique à partir du 3,6-dihalocarbazole.¹³² La synthèse de cette famille de polycarbazole tire avantage de la réactivité élevée des positions 3 et 6 du carbazole. La forte densité électronique à ces deux positions favorise la fonctionnalisation sélective du carbazole

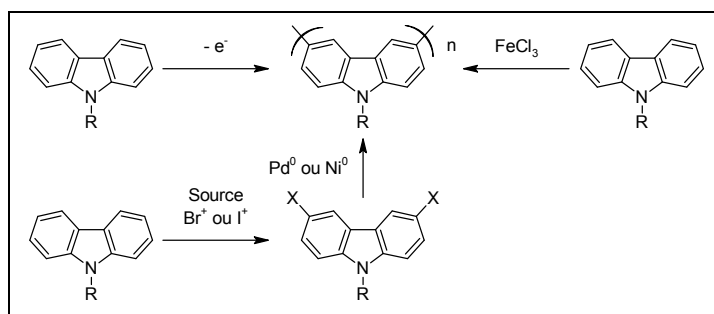


Schéma 1.7 Synthèse générique du poly(3,6-carbazole).

Différentes études ont mis en lumière une limitation importante dans la structure des poly(3,6-carbazole)s.¹³² La conjugaison à l'intérieur des poly(3,6-carbazole)s est limitée par la faible délocalisation des électrons dans la chaîne principale, entraînant une largeur de bande interdite relativement élevée (supérieure à 3.0 eV).¹³³ De même, les charges introduites dans le poly(3,6-carbazole) lors du dopage sont délocalisées sur deux unités de répétition adjacentes uniquement, limitant d'autant le transport intrachaîne et donc, la conductivité électrique ($\approx 1 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$).¹³⁴ De ce fait, il devient intéressant de synthétiser des polymères dérivés du poly(2,7-carbazole)s pouvant conduire à une meilleure délocalisation des charges et donc à une largeur de bande interdite plus faible et à une conductivité électrique supérieure. La forte densité électronique aux positions 3 et 6 du

carbazole empêche la préparation du poly(2,7-carbazole) par électropolymérisation, polymérisation oxydative ou fonctionnalisation directe du monomère de carbazole. Les positions 2 et 7 du carbazole sont les moins réactives de cette unité. Ainsi, la synthèse du poly(2,7-carbazole) dépendra de voies alternatives.

Pour sa part, la première synthèse de l'indolo[3,2-*b*]carbazole est attribuée à Robinson en 1963.¹³⁵ Depuis, les différents régioisomères d'indolocarbazole ont été principalement étudiés pour les propriétés pharmaceutiques.¹³⁶⁻¹³⁹ Au tournant des années 2000, Ong et coll. ont rapporté la première utilisation de l'indolocarbazole en électronique organique.^{140,141} Tout comme pour le carbazole, ces travaux pionniers ont démontré l'excellente capacité de l'indolo[3,2-*b*]carbazole pour le transport des trous d'électrons. Toujours pour exploiter la capacité de transport des trous dans ces matériaux, les premières synthèses du diindolo[3,2-*b*:2',3'-*h*]carbazole (DIC) ont été élaboré en 2004.¹⁴²⁻¹⁴⁴ Cependant, aucun polymère dérivé de ces deux structures n'avait été rapporté avant d'entreprendre ce projet de recherche.

1.4.2 Synthèse

L'introduction d'une nouvelle famille de polymère π -conjugué, le poly(2,7-carbazole) (PC) au début des années 2000 par Leclerc et coll.^{132,145} a permis un nouvel essor pour les matériaux dérivés du carbazole.^{131,132} Tel qu'il a été mentionné plus haut, la synthèse de ce polymère ne peut pas s'effectuer directement à partir du carbazole en raison de la faible réactivité des positions 2 et 7. La préparation de précurseurs fonctionnalisés aux positions 2 et 7 doit d'abord être effectuée (**Schéma 1.8**) puis, dans un deuxième temps, suivie d'une polycondensation organométallique (**Schéma 1.9**). La synthèse de ces carbazoles substitués aux positions 2 et 7 nécessite la synthèse de biphényles fonctionnalisés aux positions 4 et 4' portant une fonction réactive en position 2 (et 2') pour une fermeture de cycle subséquente. Cette stratégie de synthèse a d'abord été illustrée par Smith et Brown en 1951.¹⁴⁶ À partir de dérivés d'azoture, le carbazole correspondant est obtenu par cyclisation thermique. En 1953, Heinrich¹⁴⁷ a rapporté la préparation de 2,7-carbazole à partir de 2,2'-diaminobiphényles en milieu acide à haute température. Ces conditions réactionnelles initialement rapportées par Täuber^{148,149} en 1891 sont beaucoup plus versatiles. Une

décennie plus tard, Cadogan a peaufiné cette même stratégie synthétique.^{150,151} À partir d'un dérivé du 2-nitro-biphényle porté à reflux dans le $P(OEt)_3$, le 2,7-carbazole désiré est obtenu avec un rendement de 50 – 60 % habituellement en deux ou trois étapes de synthèse à partir de produits disponibles commercialement.^{145,152} L'efficacité de cette dernière voie de synthèse en fait d'office la voie à privilégier pour la synthèse de 2,7-carbazole.

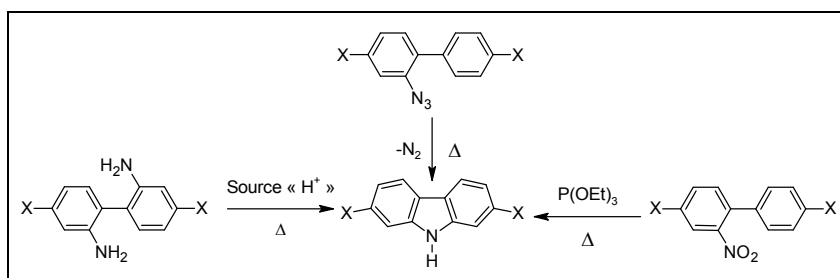


Schéma 1.8 Différentes voies de synthèse du carbazole fonctionnalisé en position 2 et 7.

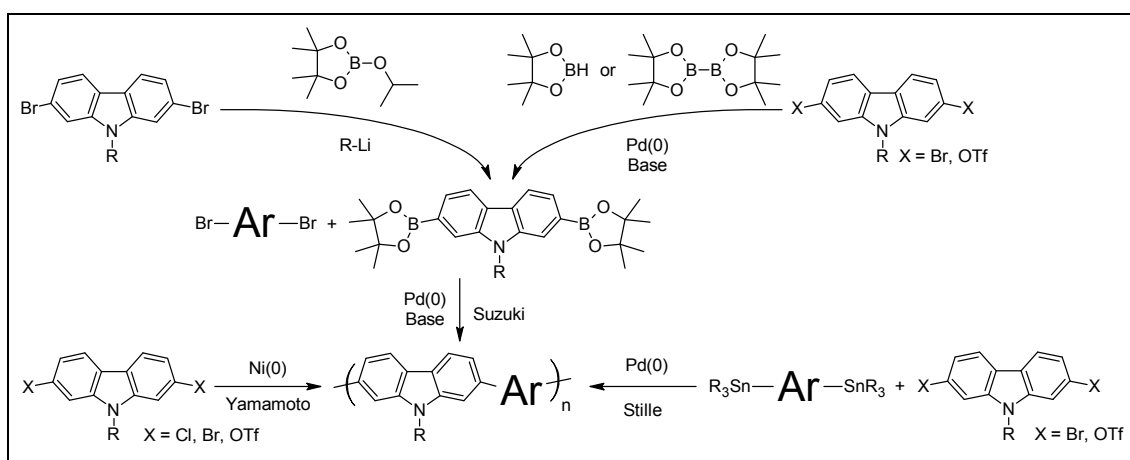


Schéma 1.9 Différentes voies de synthèse du poly(2,7-carbazole).

Comme pour plusieurs autres polymères conjugués à structure aromatique, les avancées de la chimie organométallique ont permis la synthèse des premiers poly(2,7-carbazole)s.¹⁴⁵ Pour de telles réactions de polycondensation, la synthèse de différents monomères (2,7-dichloro-¹⁴⁵, 2,7-ditriflate-¹⁵³ et 2,7-dibromocarbazole¹⁵²) a été optimisée en utilisant la réaction de fermeture de cycle de Cadogan. Ce faisant, en utilisant les polycondensations organométalliques de Yamamoto,^{154,155} Stille^{156,157} ou Suzuki,^{158,159} ces monomères sont efficacement convertis en poly(2,7-carbazole)s bien définis (**Schéma 1.9**). Il est important de noter que la polycondensation de Yamamoto est limitée aux homopolymères et aux copolymères statistiques et que la polycondensation de Stille est limitée par la difficulté de

préparer des dérivés purs d'organoétain. La polycondensation de Suzuki résout généralement ces deux problématiques. En se basant sur la chimie des poly(2,7-fluorène)s,^{15,160-162} les dérivés de diester boronique du 2,7-carbazole (**Schéma 1.9**) peuvent être préparés par un échange d'halogénure et de lithium ou une catalyse au palladium puis aisément purifiés par une recristallisation ou une colonne chromatographique.

Les voies de synthèse donnant accès aux monomères d'indolo[3,2-*b*]carbazoles et de diindolo[3,2-*b*:2',3'-*h*]carbazoles sont beaucoup plus restreintes.^{137,144,163} Avant d'entreprendre ce projet, seule la synthèse des quelques indolo[3,2-*b*]carbazoles fonctionnalisés a été rapportée à partir d'une double indolisation de Fischer.¹⁶⁴ De même, il est possible de synthétiser ces composés à partir d'une fermeture de cycle de Cadogan.¹⁶⁵ La synthèse des diindolo[3,2-*b*:2',3'-*h*]carbazoles dépend pour sa part d'une fermeture de Cadogan ou de Ullmann.^{142,143} En reprenant les voies de synthèses développées pour le poly(2,7-carbazole), la synthèse des premiers polymères dérivés de ces deux structures devrait être possible.

1.4.3 Propriétés

Structures analogues au poly(2,7-fluorène), les poly(2,7-carbazole)s ont été initialement développés pour des applications en diodes électroluminescentes.¹⁶⁶⁻¹⁶⁸ Les homopolymères dérivés du 2,7-carbazole présentent généralement une fluorescence dans la région du bleu (415 – 440 nm), et ce, avec un bon rendement quantique.^{145,169} Cette étude initiale a également démontré qu'il était possible de faire varier la largeur de bande interdite des poly(2,7-carbazole)s par CITC.^{28,29} Malheureusement, ces premières générations de poly(2,7-carbazole)s sont généralement peu solubles et peu organisées. Tel qu'attendu, les études initiales ont également mis en lumière la haute conduction des trous d'électrons dans les dérivés de poly(2,7-carbazole)s tout comme pour les autres dérivés du carbazole. Le transport extrêmement efficace des trous électrons et la faible efficacité du transport des électrons limitent les performances de ces poly(2,7-carbazole)s dans les diodes électroluminescentes.¹⁶⁸ Pour tirer parti de cette caractéristique des 2,7-carbazoles, des oligomères ont été développés pour des applications en TEOCs. Dans certaines conditions, des mobilités de l'ordre de $0.3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ sont atteintes pour certains oligomères dérivés du

2,7-carbazole.¹⁷⁰ Quelques poly(2,7-carbazole)s ont également été synthétisés pour une application en CPOs.¹⁷¹⁻¹⁷³ La faible solubilité, les faibles masses molaires, la faible couverture spectrale et l'absence d'organisation structurale de ces polymères limitent les performances obtenues en CPOs. Ainsi, un rendement de conversion énergétique (η) inférieur à 1 % est généralement observé.

Parallèlement, la découverte de voies de synthèses efficaces de l'indolo[3,2-*b*]carbazole a permis le développement efficace de TEOCs à partir de ces matériaux.^{144,165,174-177} Certains de ces matériaux possèdent une haute organisation tridimensionnelle (**Figure 1.14**).^{165,176,177} La haute symétrie de l'indolo[3,2-*b*]carbazole semble favoriser son organisation tridimensionnelle. Selon l'organisation tridimensionnelle des oligomères, des transistors de

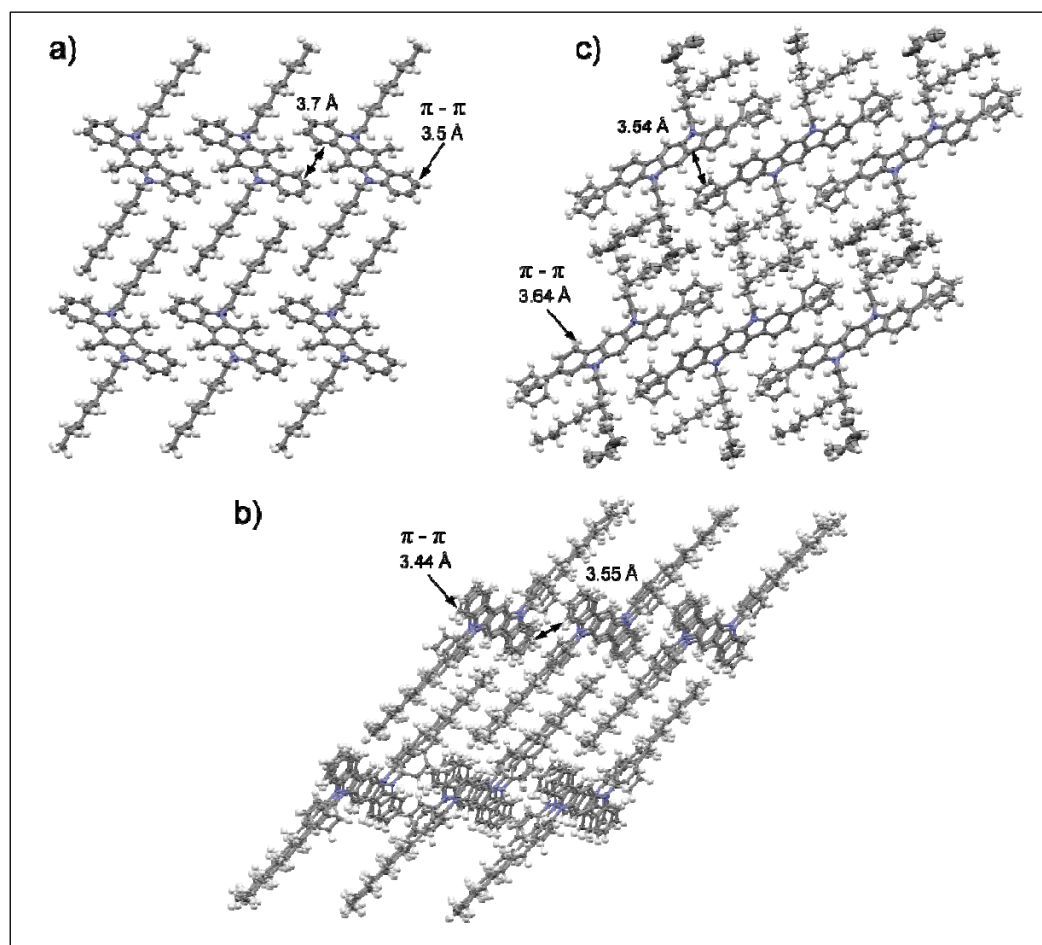


Figure 1.14 Structure déterminée par la diffraction des rayons-X de monocristaux. a) 6,12-diméthyl-5,11-dioctylindolo[3,2-*b*]carbazole; b) 5,11-bis(4-octylbenzène)-indolo[3,2-*b*]carbazole; c) 5,11-dioctyl-3,9-diphenylindolo[3,2-*b*]carbazole.

haute performance ($\mu = 0.1 - 0.2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) peuvent être obtenus à partir de différentes structures dérivées de l'indolo[3,2-*b*]carbazole.¹⁷⁴⁻¹⁷⁶ Une stabilité de ces performances est également observée sur une longue période, démontrant la robustesse de cette structure dans des conditions environnementales non contrôlées.

1.5 Objectifs spécifiques

Les motifs de 2,7-carbazole, d'indolo[3,2-*b*]carbazole et de diindolo[3,2-*b*:2',3'-*h*]carbazole possèdent plusieurs avantages pour la conception de nouveaux polymères pour une application en transistor à effet de champ et en cellules photovoltaïques organiques. Ces applications devraient bénéficier de la bonne conduction de trous d'électrons déjà observée dans les oligomères dérivés de ces structures. L'organisation à l'échelle moléculaire de l'indolo[3,2-*b*]carbazole^{165,176} devrait favoriser l'organisation des polymères correspondants. Des performances intéressantes en TOECs seront donc attendues de polymères dérivés de ces structures. À l'instar du poly(2,7-fluorène),¹⁶² la modulation de la largeur de bande interdite par des CITCs devrait permettre d'ajuster le niveau énergétique HOMO et LUMO ainsi que la largeur de bande interdite (E_g) du poly(2,7-carbazole) (PC), du poly(indolo[3,2-*b*]carbazole) (PIC) et du poly(diindolo[3,2-*b*:2',3'-*h*]carbazole) (PDIC). Le potentiel d'oxydation relativement élevé du 2,7-carbazole et de l'indolo[3,2-*b*]carbazole permettra d'obtenir des polymères stables à l'air dont le niveau énergétique HOMO sera inférieur à -5.2 eV. La structure complètement aromatique du 2,7-carbazole, de l'indolo[3,2-*b*]carbazole et du diindolo[3,2-*b*:2',3'-*h*]carbazole limitera la dégradation électrochimique du matériau telle qu'observée pour les dérivés du 2,7-fluorène en diodes électroluminescentes, en TEOCs et en CPOs.¹⁷⁸⁻¹⁸²

Malgré ces prémices intéressantes, aucun poly(2,7-carbazole) efficace en TEOC et en CPO n'avait été rapporté avant d'entreprendre ce projet de recherche. De même, aucun poly(indolo[3,2-*b*]carbazole) (PIC) et poly(diindolo[3,2-*b*:2',3'-*h*]carbazole) (PDIC) n'avait encore été synthétisé. L'objectif principal de ce projet sera donc de développer les premiers polymères dérivés du carbazole et de ses dérivés en échelle conçus spécifiquement pour une application en TOEC et en CPO. Nous tâcherons d'augmenter la solubilité, les

masses molaires, la couverture spectrale et l'organisation structurale des polymères déjà existants pour atteindre les valeurs critiques requises par ces deux applications. Ce faisant, nous essayerons d'établir quelques règles simples pour la conception de ces nouveaux matériaux. Ainsi, l'optimisation de la structure chimique des nouveaux polymères permettra de mieux comprendre les facteurs structuraux importants à considérer pour obtenir des performances optimales en TOEC et en CPO.

La conception de nouveaux polymères dérivés du 2,7-carbazole et des premiers polymères dérivés de l'indolo[3,2-*b*]carbazole et du diindolo[3,2-*b*:2',3'-*h*]carbazole se fera en plusieurs étapes :

- Compréhension des effets de la polymérisation aux positions 2,8 et 3,9 de l'indolo[3,2-*b*]carbazole et aux positions 2,11 et 3,10 du diindolo[3,2-*b*:2',3'-*h*]carbazole nécessaire pour mieux comprendre les propriétés électroniques des nouveaux polymères et les moduler adéquatement pour les applications visées.
- Optimisation de la solubilité des polymères par les chaînes latérales attachées sur les atomes d'azote des monomères tout en conservant une organisation structurale à l'intérieur du polymère.
- Optimisation des masses molaires du polymère par réaction de polycondensation organométallique.
- Analyse des performances obtenues en TOECs en fonction de la structure et de l'organisation des polymères.
- Synthèse de polymères ayant une chaîne principale formée de complexes internes de transfert de charges (CITC) pour réduire la largeur de bande interdite et ajuster les niveaux énergétiques HOMO et LUMO.
- Développement d'un modèle mathématique pour prédire les niveaux énergétiques HOMO et LUMO ainsi que la largeur de bande interdite (E_g) des polymères permettant l'optimisation de ces valeurs par calculs de chimie quantique.

- Analyse des performances obtenues en CPOs en fonction de la structure, de l'organisation et des propriétés électroniques des polymères.

La réalisation de ces sept objectifs décrits ci-dessus devrait permettre d'identifier les meilleures structures (2,7-carbazole, indolo[3,2-*b*]carbazole et diindolo[3,2-*b*:2',3'-*h*]carbazole) et les facteurs physico-chimiques importants (propriétés électroniques, organisation à l'état solide, chaînes latérales du polymère, masses molaires) pour l'élaboration de TEOCs et de CPOs à partir de ces structures. Finalement, une meilleure compréhension des facteurs influençant l'organisation structurale de ces nouveaux polymères ne se limitera pas exclusivement aux TEOCs et aux CPOs. D'autres applications dépendantes de la conduction des charges dans le matériau pourraient également profiter des conclusions tirées par cette étude.

Chapitre 2 – Méthodes expérimentales

2.1 Synthèse

Les composés organiques de départ disponibles commercialement (Aldrich, TCI America, Alfa Aesar, Frontier Scientific) sont utilisés tels que reçus sans purification additionnelle. Toutes les réactions sont effectuées sous atmosphère d'argon, à moins d'avis contraire. Certains solvants sont séchés et distillés avant leur utilisation (l'acétonitrile, le chloroforme, le méthanol et le toluène sur CaH_2 , la pyridine sous hydroxyde de potassium, le tétrahydrofurane sur potassium en présence de benzophénone et l'éther d'éthyle sur sodium en présence de benzophénone).

2.2 Spectrométrie par résonance magnétique nucléaire

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) et du carbone 13 (RMN ^{13}C) ont été enregistrés sur un appareil Varian AS-400 à la température de la pièce, (298 K) sauf avis contraire. Les solvants les plus utilisés pour effectuer les analyses sont le CDCl_3 , l'acétone- d_6 , le $\text{DMSO}-d_6$ et le THF- d_6 et le ODCB- d_4 , tous disponibles commercialement chez CDN Isotopes. Les déplacements chimiques sont exprimés en partie par million (ppm) selon l'échelle faisant référence au signal résiduel du solvant deutéré. Les symboles utilisés pour décrire les signaux sont : s : singulet, d : doublet, t : triplet, q : quadruplet, dd : doublet de doublets, m : multiplet, br : large. Le temps de relaxation entre chaque impulsion est généralement d'une seconde pour les petites molécules et de dix secondes pour les spectres RMN ^1H des polymères.

2.3 Spectroscopie d'absorption UV-Visible

Les spectres d'absorption UV-visible des matériaux ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Hewlett-Packard (modèle 8452A) ou d'un spectrophotomètre Varian Cary 500. Pour les analyses en solution, une cuvette de quartz (SiO_2) d'une dimension de 1x1 cm de côté et d'environ 5 cm de hauteur est utilisée. Une solution de polymère d'une concentration approximative de $10^{-6} - 10^{-5}$ M est utilisée. Pour la détermination des coefficients d'absorptivité molaire en solution, 50 μL d'une solution mère (approximativement 1 mg.mL^{-1}) sont dilués dans 3 mL de solvant pur. Pour les analyses à

l'état solide, un mince film de polymère est déposé par méthode de la tournette sur une lame de microscope à partir d'une solution d'approximativement 4 mg.mL^{-1} de polymère. Toutes les analyses UV-Vis sont effectuées dans le domaine de linéarité de la loi de Beer-Lambert (absorbance < 1.0).

Pour les analyses en fonction de la température, le support de cellules fourni par Hewlett-Packard a été remplacé par un bloc d'aluminium adéquatement percé permettant ainsi l'enregistrement des spectres. Le bloc d'aluminium est relié à des éléments chauffants qui permettent de chauffer adéquatement la cellule sur laquelle repose la solution de polymère. La température peut être facilement contrôlée à l'aide d'un dispositif électronique permettant de chauffer jusqu'à 275°C . La lecture de la température notée lors de l'enregistrement des spectres d'absorption UV-visible a été effectuée grâce à l'utilisation d'un thermocouple directement relié au bloc métallique avec une précision de $\pm 2^\circ\text{C}$.

2.4 Diffraction des rayons X

2.4.1 Monocristaux

Un cristal d'une dimension approximative de $0.03 \times 0.01 \times 0.01 \text{ mm}$ est déposé sur une fibre de verre en utilisant l'huile d'hydrocarbure Paratone N. Les données expérimentales sont enregistrées à 200 K par un diffractomètre APEX II de Bruker utilisant une radiation de $\text{MoK}\alpha$ monochromatique. La capture et le traitement des clichés de rayons X ont été effectués par l'équipe du Prof. F.-G. Fontaine et le cristallographe Christian Tessier. Les paramètres d'acquisition et de traitement des données sont décrits dans la littérature.^{176,183}

2.4.2 Poudres

La diffraction des rayons X aux petits angles est obtenue par un diffractomètre de Siemens et Bruker utilisant une radiation de cuivre monochromatique ($K = 1.5418 \text{ \AA}$). L'instrument est composé d'un générateur Kristalloflex 760, d'un goniomètre à trois axes et d'un détecteur Hi-Star, le tout contrôlé par le logiciel GADDS. La puissance d'opération est de 40 kV et 20 mA , le collimateur du faisceau, de 0.8 mm de diamètre. Les poudres sont insérées dans un capillaire de 1.0 mm de diamètre aux parois minces (0.01 mm). Les

échantillons sont chauffés grâce à un porte échantillon chauffant HCS400 modifié et un contrôleur thermique STC200D de Instec.

2.5 Analyse thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques (TGA) sont effectuées grâce à un appareil TGA/SDTA 851^e de Mettler-Toledo. Les analyses sont effectuées à une vitesse de chauffe de 20 °C.min⁻¹ sous argon entre 50 et 800 °C. La température de dégradation (T_D) correspond à une perte de masse de 5 %.

2.6 Analyse enthalpique différentielle

Les analyses de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sont effectuées grâce à un appareil DSC-7 de Perkin-Elmer ou DSC823^e de Mettler-Toledo étalonné en utilisant de l'indium ultrapur ($T_f = 156.6$ °C; $\Delta H = 28.4$ J/g). Les analyses sont effectuées à une vitesse de chauffe et de refroidissement de 10°C.min⁻¹ (sauf avis contraire) sous argon après une isotherme initiale entre 300 et 350 °C selon les polymères.

2.7 Chromatographie d'exclusion stérique

Les masses molaires moyennes en nombre (M_n) et en poids (M_p) sont déterminées par des appareils distincts. Les analyses de chromatographie d'exclusion stérique à la température de la pièce sont effectuées grâce à une pompe HPLC 510 de Waters, deux colonnes KF-804 de Shodex (dimension des particules 7 μ m, 8.0 mm de diamètre intérieur x 300 mm de longueur), un détecteur UV-Vis 242 de Waters et un solvant (chloroforme ou tétrahydrofurane) de qualité chromatographique. Les analyses de chromatographie d'exclusion stérique à haute température (135 ou 140 °C) sont effectuées grâce à un système HTGPC 350 de Viscotek, deux colonnes PolyPore PL-1113-6500 de Polymers Labs (7.5 mm de diamètre intérieur x 300 mm de longueur) dans le 1,2,4-trichlorobenzène de qualité chromatographique (Mallinckrodt) en utilisant le détecteur à indice de réfraction de l'appareil. Dans les deux cas, la courbe d'étalonnage est construite à partir d'étalons de polystyrène monodisperse (Shodex Co.) dont les valeurs de M_n varient entre 760 g.mol⁻¹ et 1.03 x 10⁶ g.mol⁻¹.

2.8 Électrochimie

2.8.1 Voltampérométrie cyclique

Les mesures de voltampérométrie cyclique ont été menées à l'aide d'un potentiostat Solartron du 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) ou de perchlorate de tétrabutylammonium (Bu_4NClO_4 0.1 M) dans l'acétonitrile anhydre. Le tétrafluoroborate de tétrabutylammonium (98 % Aldrich) est recristallisé trois fois dans un mélange d'eau et de méthanol (1 : 1) puis séché à 100 °C sous vide tel que décrit dans la littérature.¹⁸⁴ Le polymère à analyser a été déposé par évaporation sur un fil de platine servant d'électrode de travail. La contre-électrode était aussi un fil de platine. L'électrode de référence (Ag/Ag^+) consistait en un fil d'argent plongé dans une solution de nitrate d'argent (AgNO_3 0.1 M) dans l'électrolyte. Les analyses ont été menées à une vitesse de balayage de 50 $\text{mV}\cdot\text{sec}^{-1}$ dans un milieu saturé d'argon. Le deuxième cycle est conservé pour les analyses. Le potentiel d'oxydation rapporté au chapitre 3 correspond au potentiel de demi-vague de chaque processus d'oxydoréduction. Dans le chapitre 4, le potentiel d'oxydation est déterminé par le point de rencontre des deux tangentes à la courbe. Dans les chapitres 5 et 6, le potentiel d'oxydation et de réduction correspond au point où le courant électrique se dissocie nettement de la ligne de base. Dans ces conditions, le ferrocène possède un potentiel d'oxydation de demi-vague ($E_{\text{ox}}^{\text{1/2}}$) de 0.07 - 0.12 V vs l'électrode de référence (Ag/Ag^+) et de 0.41 V vs l'électrode au calomel saturée (ECS).

2.8.2 Détermination du niveau énergétique HOMO et LUMO

La position des niveaux énergétiques HOMO et LUMO des polymères peut être facilement extraite des courbes de voltampérométrie cyclique. La voltampérométrie cyclique est une technique d'analyse de mesure dynamique. Les valeurs des niveaux énergétiques HOMO et LUMO pourront être affectés par des paramètres cinétiques tels que la vitesse de balayage, le niveau électrolytique ou la migration de l'électrolyte dans le polymère.¹⁸⁵⁻¹⁸⁷ Des techniques d'analyse thermodynamique telles que la spectroscopie de photoémission ultraviolette (UPS),¹⁸⁸ la spectroscopie de photoémission de rayons X (XPS) ou la spectroscopie de photoélectron¹⁸⁹ sont beaucoup plus précises, mais également beaucoup

plus complexes et limitées à certains matériaux.¹⁸⁶ Pour cette raison, le niveau énergétique HOMO et LUMO des polymères est déterminé à partir du potentiel d'oxydation ou de réduction en tenant compte du niveau énergétique d'une référence interne. Une erreur expérimentale minimale de ± 0.1 eV doit être assumée sur la position des niveaux énergétiques HOMO et LUMO déterminée par cette technique. Plusieurs références sont utilisées dans la littérature (**Tableau 2.1**). Pour faciliter la comparaison de nos données expérimentales, l'électrode saturée au calomel (ECS) d'un niveau de Fermi de -4.7 eV nous servira de référence.^{190,191} Dans ces conditions, le niveau énergétique LUMO du PCBM-C₆₁ est de -4.29 eV et le niveau énergétique HOMO du P3HT est de -5.13 eV. Ces valeurs sont similaires à celles de la littérature récente des CPOs.^{13,83,190,192}

Tableau 2.1 Niveau de Fermi (E_F) de différentes références électrochimiques en fonction de la méthode de détermination.

Référence	Litt.	Détermination	E_F eV
Ferrocène	193	-4.6 eV (ENH) + -0.2 eV (Fc/Fc ⁺ vs ENH)	-4.8
ECS	191	Mesures expérimentales	-4.7
ECS	194	-4.43 eV (e ⁻ métallique HOMO dans H ₂ O) + -0.24 eV (ECS vs ENH) - -0.27 eV (potentiel de l'interphase H ₂ O / MeCN)	-4.40
ECS	195,196	Calculs théoriques et mesures électrochimiques	-4.4
Ag/AgCl sat.	197	Calculs théoriques et mesures électrochimiques	-4.4
Ag/Ag ⁺	198	-4.8 eV (Ferrocène) - -0.09 eV (Ag/Ag ⁺ vs Fc/Fc ⁺)	-4.71
ENH	191	Mesures expérimentales	-4.5
ENH	83,199	Mesures expérimentales	-4.75

2.8.3 Spectroélectrochimie UV-Vis-NIR

Pour les analyses de spectroélectrochimie UV-Vis-NIR, l'électrode de travail (ITO) sur laquelle un film de polymère est déposé, la contre électrode (Pt) et l'électrode de référence (Ag/Ag^+) sont immergées dans une cellule de quartz de 2 cm x 1 cm x 5 cm contenant une solution de 0.1 M de Bu_4NBF_4 ou de 0.1 M Bu_4NClO_4 dans l'acétonitrile. La cellule est par la suite sellée avec un film de parafilm. Le balayage des différences de potentiel (0.05 V par spectre UV-Vis) est obtenu par un potentiostat 1287 de Solartron. Les spectres UV-Vis-NIR pour une différence de potentiel donnée sont enregistrés à partir d'un spectrophotomètre UV-Vis-NIR Cary 500 de Varian à une vitesse de balayage de 600 ou 1800 $\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$. Une seconde cellule de quartz de 2 cm x 1 cm x 5 cm contenant une seconde électrode d'ITO sans polymère et la solution d'électrolyte servent de référence dans le spectrophotomètre UV-Vis-NIR. Dans ces conditions, le $E_{\text{ox}}^{1/2}$ du ferrocène vs l'électrode de référence (Ag/Ag^+) est de 0.17-0.20 V.

2.8.4 Conductivité *in situ*

La procédure et les appareils utilisés pour mesurer la conductivité *in situ* de polymères π -conjugués ont été décrits dans la littérature.²⁰⁰ L'électrode de travail pour ce type de mesure était constituée de deux microbandes de platine de 100 nm d'épaisseur et séparée de 5 μm . Une différence de potentiel de 10 mV a été appliquée entre ces deux bandes pendant l'expérience afin d'assurer le déplacement des porteurs de charges. Le film polymère déposé sur l'électrode de travail devait posséder une épaisseur suffisante afin d'assurer une résistance minimale. Dans ces conditions, les valeurs de conductivité σ sont données par l'équation suivante :

$$\sigma = \frac{k}{(R - R_0)} \quad (2.1)$$

où R est la résistance mesurée, R_0 , la résistance intrinsèque de la cellule électrochimique et k , la constante de cette cellule. Ces analyses ont été effectuées par l'équipe du Dr. G. Zotti à l'Istituto CNR per l' Energetica e le Interfasi à Padoue en Italie.

2.8.5 Spectrométrie par résonance paramagnétique électronique (RPE) *in situ*

Les spectres de résonance paramagnétique électronique (RPE) *in situ* ont été acquis sur un appareil ER 100D de Bruker suivant une procédure préalablement décrite dans la littérature.²⁰⁰ L'étalonnage du spin absolu est effectué grâce à un cristal de $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. L'étalonnage du facteur g est effectué grâce à un film mince de DPPH ($g = 2.0037$). Ces analyses ont été effectuées par l'équipe du Dr. G. Zotti à l'Istituto CNR per l'Energetica e le Interfasi à Padova en Italie.

2.9 Calculs théoriques

Les calculs de DFT ont été effectués par le Dr. M. Belletête à l'Université de Montréal dans l'approximation de la fonctionnelle B3LYP et une base 6-31G*. Une description détaillée de la procédure expérimentale utilisée se trouve dans la littérature.¹⁸³

2.10 Fabrication des dispositifs

2.10.1 Transistors organiques à effet de champ

La fabrication et la caractérisation des transistors à effet de champ ont été réalisées à l'Institut des Microstructures du CNRC à Ottawa par le Dr. Salem Wakim. Une description détaillée de la procédure expérimentale utilisée se trouve dans la littérature.^{183,201}

2.10.2 Cellules photovoltaïques organiques

La fabrication et la caractérisation des cellules photovoltaïques organiques à jonction hétérogène nanocomposite ont été réalisées à l'Université Laval par Alexandre Michaud, à l'Institut des Microstructures du CNRC à Ottawa par le Dr. Salem Wakim et au Center for Polymers and Organic Solids à l'University of California de Santa Barbara par l'équipe du Prof. A. Heeger. Ces dispositifs sont constitués d'une électrode d'ITO, d'une couche de PEDOT:PSS, d'une couche de matériau actif, parfois d'une couche d'oxyde de titane (TiO_x) et d'une électrode d'aluminium. Une description détaillée de la procédure expérimentale utilisée se trouve dans la littérature.^{75,101,183,202}

Chapitre 3 – Poly(indolo[3,2-*b*]carbazole)s et poly(diindolo[3,2-*b*:2',3'-*h*]carbazole)s

3.1 Introduction

Les premières synthèses efficaces des indolo[3,2-*b*]carbazoles et des diindolo[3,2-*b*:2',3'-*h*]carbazoles ont permis d'effectuer les premières études de ces matériaux dans les TOECs. Différentes analyses de monocristaux de ces dérivés démontrent une bonne organisation à l'état solide. Un arrangement coplanaire rapproché des plans π (3.45 Å) et une connectivité sur deux axes favorisent le transport des charges.^{165,176} Cette organisation se transpose en des mobilités des porteurs de charge de l'ordre de 0.01 à 0.2 cm².V⁻¹.s⁻¹. Ces études ont également démontré la bonne stabilité des dispositifs fabriqués à partir des indolo[3,2-*b*]carbazoles. L'incorporation de l'indolo[3,2-*b*]carbazole et du diindolo[3,2-*b*:2',3'-*h*]carbazoles dans un système polymérique devrait donc conduire également à des propriétés de conduction intéressantes.

Dans ce chapitre, nous développerons les premières synthèses des poly(indolo[3,2-*b*]carbazole)s (PICs) et de copolymères dérivés du bithiophène ainsi que des poly(diindolo[3,2-*b*:2',3'-*h*]carbazole)s (PDICs). Pour ces deux nouvelles classes de polymères, deux axes de conjugaison différents seront étudiés (**Schéma 3.1**). Dans le premier cas, l'axe de conjugaison traverse les ponts d'atomes d'azote. Pour ces polymères, les indolo[3,2-*b*]carbazoles sont couplés aux positions 2 et 8 et les diindolo[3,2-*b*:2',3'-*h*]carbazoles, aux positions 2 et 11. Dans le deuxième cas, l'axe de conjugaison est similaire au poly(*p*-phénylène). Pour ces polymères, les indolo[3,2-*b*]carbazoles sont couplés aux positions 3 et 9 et les diindolo[3,2-*b*:2',3'-*h*]carbazoles, aux positions 3 et 10. À partir des voies synthétiques récemment développées pour l'indolo[3,2-*b*]carbazole et le diindolo[3,2-*b*:2',3'-*h*]carbazoles, les monomères composés de deux groupements d'halogénure en position 2,8 et 3,9 (indolo[3,2-*b*]carbazole) et 2,11 et 3,10 (diindolo[3,2-*b*:2',3'-*h*]carbazole) seront synthétisés et polymérisés par polycondensation organométallique. L'axe de conjugaison (**Schéma 3.1**) et la structure de polymère seront étudiés par électrochimie pour mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la conduction des charges dans ces nouveaux polymères. De plus, l'étude de l'impact de la

copolymérisation des indolo[3,2-*b*]carbazoles sur la conduction électrique permettra de mieux extrapoler les propriétés électroniques et électrochimiques de nouveaux copolymères dérivés de l'indolo[3,2-*b*]carbazole. Les conclusions tirées de ces travaux préliminaires permettront de développer de meilleurs matériaux pour des applications telles que les TOECs et les CPOs.

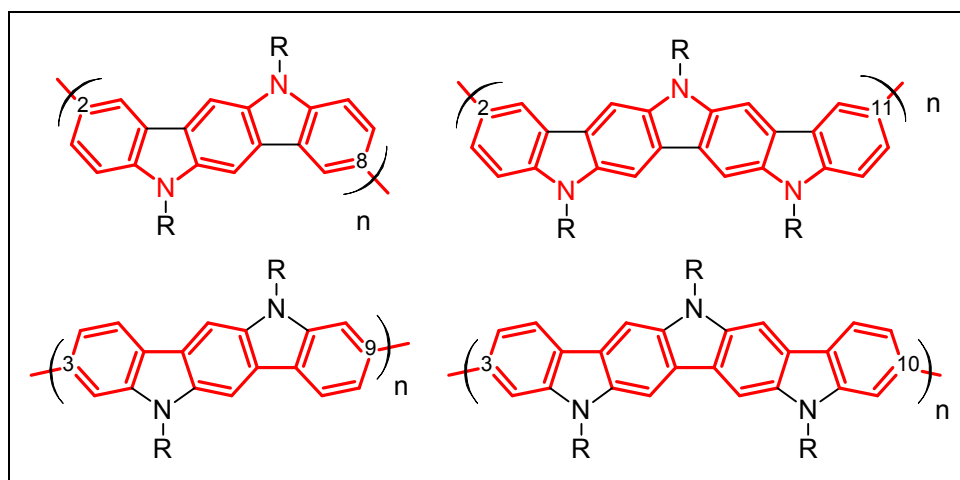


Schéma 3.1 Axe de conjugaison présent dans les PICs et les PDICs.

3.2 Synthèse

3.2.1 Synthèse de dihaloindolo[3,2-*b*]carbazoles

La synthèse des poly(indolo[3,2-*b*]carbazole)s (PICs) et poly(diindolo[3,2-*b*:2',3'-*h*]carbazole)s (PDICs) requiert tout d'abord l'accès à une voie de synthèse efficace des monomères précurseurs possédant deux fonctions halogénures. Avant d'entreprendre ces travaux, peu d'exemples de synthèses efficaces de dihaloindolo[3,2-*b*]carbazole existaient dans la littérature. Seule la synthèse des 2,8-dibromo- et 2,8-difluoroindolo[3,2-*b*]carbazoles avait été rapportée à partir d'une double indolisation de Fischer.¹⁶⁴ Selon le mécanisme de cette réaction (**Schéma 3.2**), il sera difficile d'obtenir sélectivement le second isomère nécessaire à cette étude, c'est-à-dire le 3,9-dihaloindolo[3,2-*b*]carbazole. Deux autres sous produits, le 1,6-dihalo-indolo[3,2-*b*]carbazole et 1,9-dihaloindolo[3,2-*b*]carbazole, pourraient également être obtenus. À l'opposé, la fermeture des 2,3'-diindolylméthanes conduit à une sélectivité parfaite pour le 3,9-dihaloindolo[3,2-*b*]carbazole. Les précurseurs nécessaires à cette réaction sont obtenus

après de nombreuses étapes de synthèse et de purification.^{203,204} Pour ces deux raisons, le développement d'une nouvelle voie de synthèse des 2,8- et 3,9-dihalo-indolo[3,2-*b*]carbazoles semblaient alors nécessaire. Une fois cette étape cruciale franchie, la polymérisation organométallique conduira aux polymères désirés.

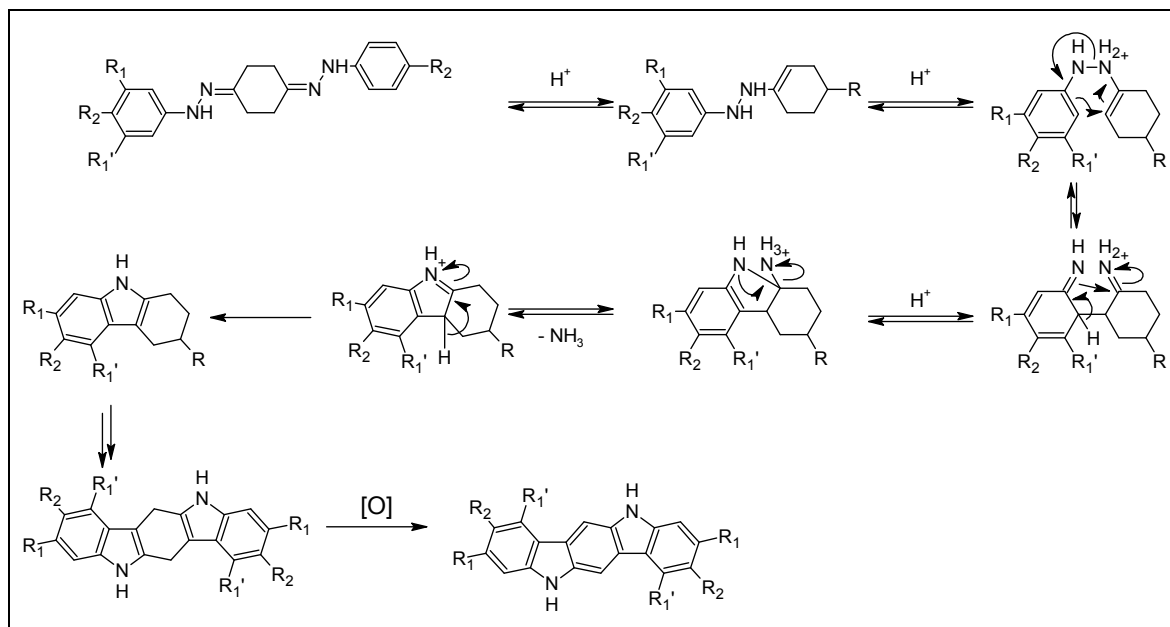


Schéma 3.2 Mécanisme de la réaction d'indolisation de Fischer.^{205,206}

Une première synthèse d'indolo[3,2-*b*]carbazole par une fermeture de Cadogan telle que rapportée par Leclerc et coll.¹⁶⁵ permet de s'affranchir des problèmes de sélectivité des méthodes qui existaient jusqu'à alors. Une double fermeture de Cadogan en deux étapes distinctes a permis d'obtenir le 6,12-diméthylindolo[3,2-*b*]carbazole sélectivement. L'ajout de groupements méthyle aux positions 6 et 12 permet de contrôler la régiosélectivité de la fermeture de Cadogan. Comme les voies précédentes, la préparation d'un tel composé nécessite de nombreuses étapes de synthèses. Pour simplifier cette voie de synthèse, une double fermeture en une seule étape a été tentée, sans succès, à partir du composé 3.3 (**Schéma 3.3**). Ce résultat est également observé par Appukkuttan et coll. sur des dérivées similaires.²⁰⁷ Dans un tel cas, une seule fermeture de cycle est observée, et la seconde fonction nitro est réduite en fonction amine. L'encombrement stérique des groupements méthyle limite probablement l'efficacité de la réaction de fermeture de cycle de Cadogan.

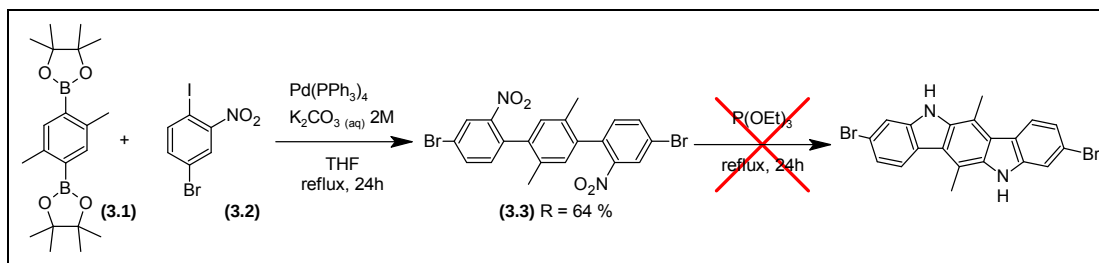


Schéma 3.3 Synthèse du 6,12-diméthylindolo[3,2-*b*]carbazole par double fermeture de Cadogan.

En éliminant les groupements méthyle orienteurs, la double fermeture de Cadogan devient alors possible (**Schéma 3.4**). Par contre, un mélange de deux régioisomères d'indolocarbazoles est obtenu, correspondant à la fermeture de cycle en position *ortho* (majoritaire) et *para* (minoritaire). Ce phénomène avait également été observé préalablement pour la synthèse des diindolo[3,2-*b*:2',3'-*h*]carbazoles sans protection par des groupements méthyliques.¹⁴³ La différence de solubilité des deux régioisomères d'indolocarbazole permet cependant une séparation efficace des deux composés. L'indolo[3,2-*b*]carbazole est insoluble dans le milieu réactionnel alors qu'à l'opposé, l'indolo[2,3-*a*]carbazole est soluble et isolé dans un deuxième temps par chromatographique sur gel de silice. Par la suite, la synthèse des monomères est complétée par une réaction d'alkylation en présence de bromure de 2-éthylhexyle pour obtenir les composés 3.11 et 3.12 solubles dans l'acétone, le THF et le dichlorométhane. À l'opposé, les dérivés d'alkyle linéaire sont insolubles ou très faiblement solubles dans les solvants organiques courants.

Les deux structures (indolo[3,2-*b*]carbazole et indolo[2,3-*a*]carbazole) ont été confirmées par spectroscopie RMN par NOE à partir des dérivés 3.11a, 3.11b et 3.12 (**Figure 3.1**). Lors de l'irradiation des protons 13 et 14, seuls les protons à proximité de ses derniers devraient donner des signaux par NOE. Pour le composé 3.11a, deux protons (4 et 6) sont à proximité de ces protons (13 et 14) alors que pour le composé 3.11b, un seul proton (1) est à proximité de ces protons (13 et 14). Malgré les faibles rendements obtenus par cette voie de synthèse (rendement global, 7 % pour 3.9a et 4 % pour 3.10a), celle-ci est beaucoup plus rapide que les solutions préalablement décrites dans la littérature. Plus récemment, la synthèse de ces deux composés a également été réalisée par une double indolisation de

Fischer.¹⁷⁵ Contrairement à nos attentes initiales, la synthèse du composé 3.9a est possible par cette voie de synthèse. La faible solubilité de ce composé permet également un isolement relativement facile de cet isomère. Par contre, la possibilité d'obtenir différents isomères (**Schéma 3.2**) limite également le rendement de cette réaction (rendement global, 8 %). Ainsi, globalement, ces deux voies de synthèse offrent des rendements similaires. À l'opposé, la synthèse du composé 3.10a est beaucoup plus efficace par une double indolisation de Fischer (rendement global, 23 %).

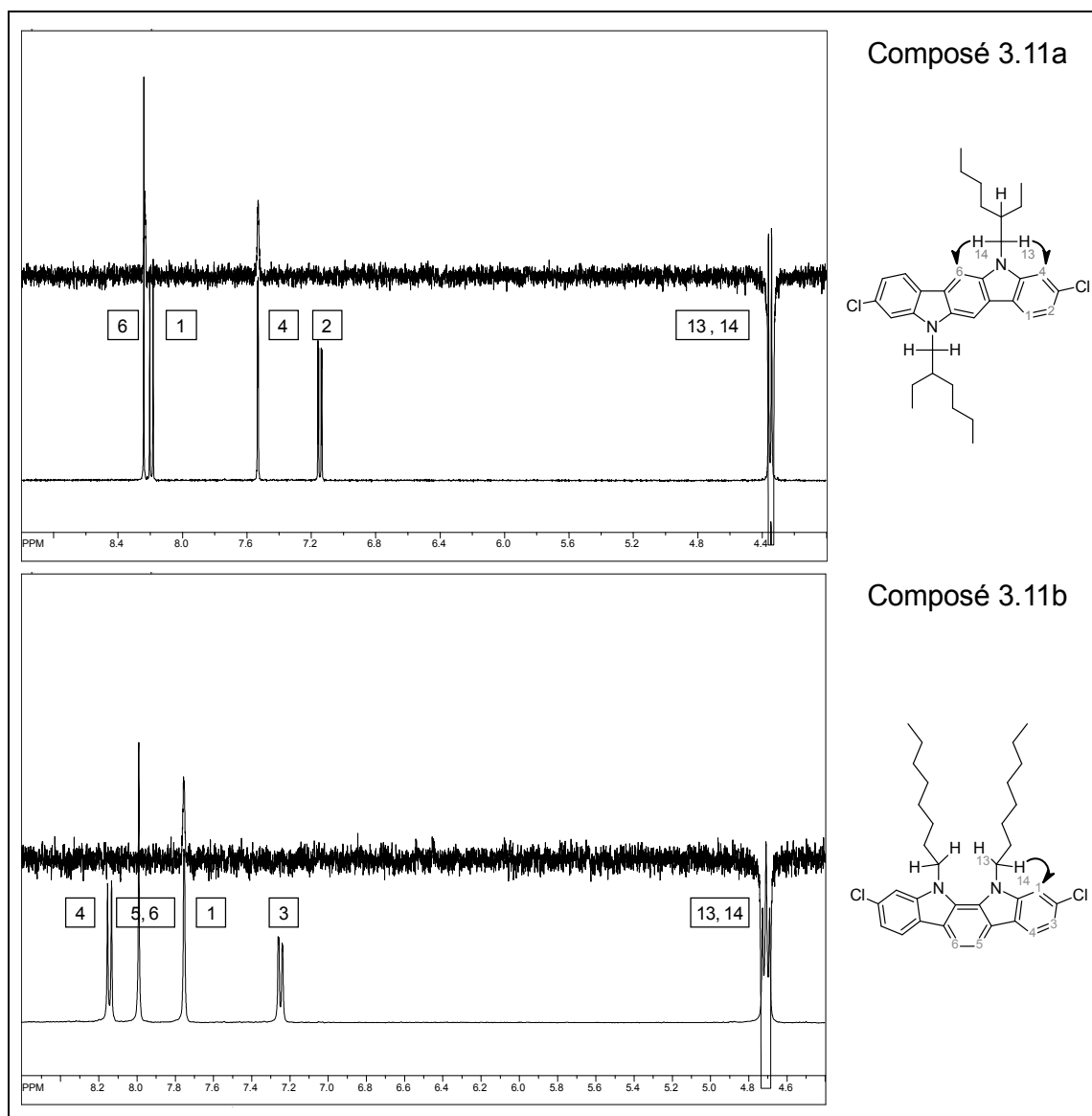


Figure 3.1 Spectres NOE des composés 3.11a et 3.11b.

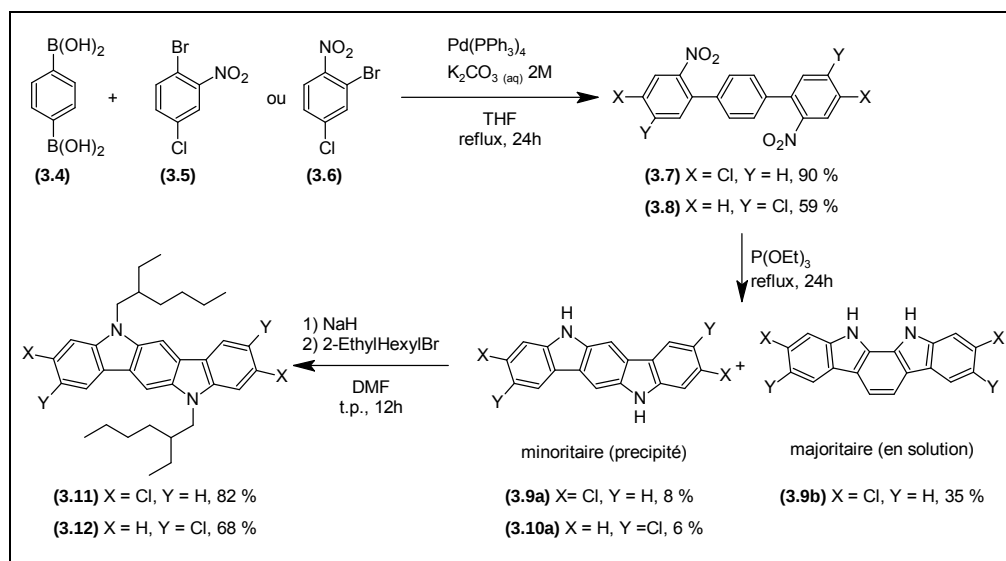


Schéma 3.4 Synthèse des 2,8-dichloro et 3,9-dichloroindolo[3,2-*b*]carbazoles par double fermeture de Cadogan.

Pour la synthèse de copolymères alternés par polycondensation selon la réaction de Suzuki ou de Stille, la synthèse de monomères substitués de deux groupements de bromure est nécessaire. Considérant les résultats préalables sur la fermeture de Cadogan, la synthèse des 2,8- et 3,9-dibromoindolo[3,2-*b*]carbazoles par une double indolisation de Fischer a été privilégiée (**Schéma 3.5**). Ces deux molécules sont synthétisées selon un protocole adapté d'Ong et coll.¹⁷⁵ et de Yudina et Bergman.¹⁶⁴ Une légère modification des conditions réactionnelles lors de la double fermeture de cycle a permis de doubler le rendement réactionnel pour le composé 3.16. Pour compléter l'oxydation du cycle aromatique central du composé 3.16a, une étape d'oxydation à haute température en présence d'oxygène (**Schéma 3.5**) a été ajoutée ce qui a également augmenté le rendement réactionnel total. Par la suite, une alkylation en présence de bromure de 2-éthylhexyle permet d'obtenir les monomères 3.18 et 3.19. Les monomères 3.20 et 3.21 sont, par la suite, synthétisés par une double lithiation à l'aide du *n*-butyllithium à basse température puis un traitement au 2-isopropoxy-4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolane selon un protocole déjà établi pour le 2,7-bis(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dioctylfluorène¹⁶⁰ et le 2,7-bis(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-*N*-octylcarbazole.¹⁴³

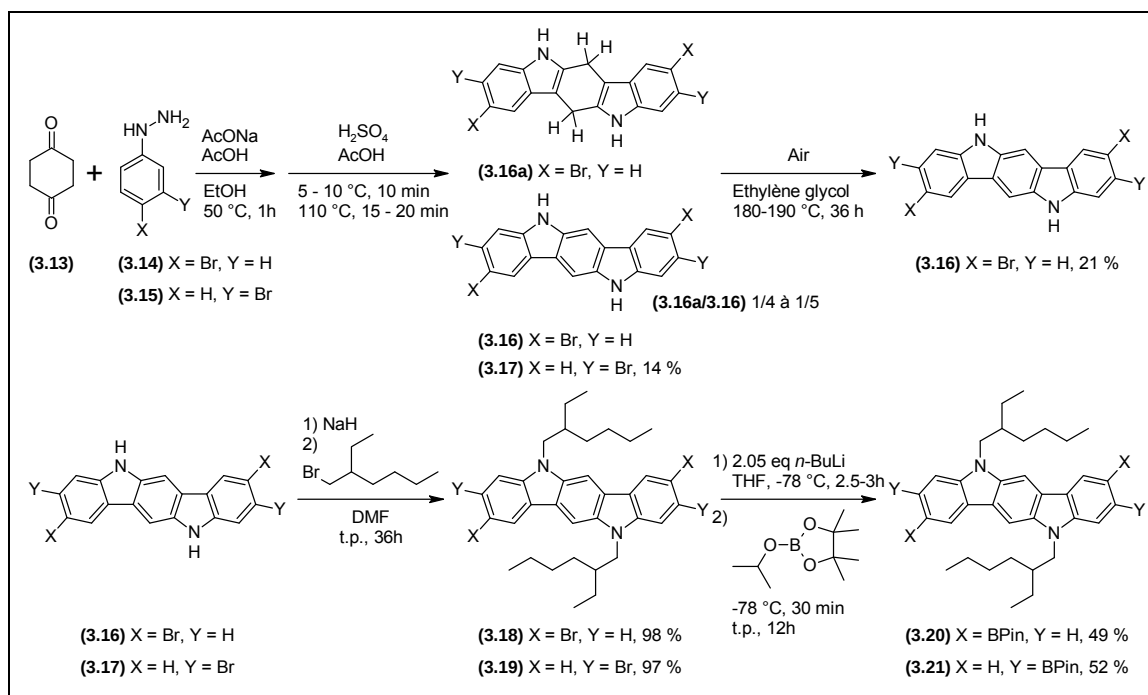


Schéma 3.5 Synthèse des 2,8- et 3,9-dibromoindolo[3,2-*b*]carbazole par double indolisation de Fischer.

3.2.2 Synthèse de dihalodiindolo[3,2-*b*:2',3'-*h*]carbazoles

L'accès aux diindolo[3,2-*b*:2',3'-*h*]carbazoles substitués par deux atomes d'halogénure est encore plus limité. Seule la synthèse du diindolo[3,2-*b*:2',3'-*h*]carbazole à partir d'une fermeture de Cadogan ou de Ullmann avait été rapportée auparavant dans la littérature.^{142,143} Pour éviter la problématique de régiosélectivité observée dans la réaction de Cadogan, nous avons plutôt opté pour un couplage d'Ullmann comme l'étape clé de la synthèse de ces composés (**Schéma 3.6**). Les monomères 3,10-dichlorodiindolo[3,2-*b*:2',3'-*h*]carbazole (3.31) et 2,11-dichlorodiindolo[3,2-*b*:2',3'-*h*]carbazole (3.32) sont obtenus en cinq étapes à partir du *N*-octyl-2,7-(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)carbazole^{143,208} (3.22). Une double réaction de Suzuki du composé 3.22 avec le 1-bromo-4-chloro-2-nitrobenzène ou du 1-bromo-5-chloro-2-nitrobenzène²⁰⁹ catalysée au Pd(PPh₃)₄ conduit, avec un bon rendement, aux composés 3.23 et 3.24. La bromation régiosélective par le *N*-bromosuccinimide (NBS) des positions 3 et 6 du carbazole permet d'obtenir les composés 3.25 et 3.26 après recristallisation. Pour tenter d'améliorer le rendement de la fermeture de cycle, l'iodation des positions 3 et 6 du carbazole par le *N*-iodosuccinimide (NIS) a été tenté, sans succès. Seul le produit de départ est récupéré. Les dérivés bromés

3.25 et 3.26 présentent une configuration atropoisomérique. L'encombrement stérique aux positions 3,6 du carbazole ne permet probablement pas facilement l'insertion des atomes volumineux d'iode. Les groupements nitro sont par la suite réduits en amine selon la méthodologie développée par Bellamy et Ou²¹⁰ à l'aide de SnCl_2 pour donner les composés 3.27 et 3.28 avec un bon rendement. L'étape clé de cette synthèse, la double fermeture intramoléculaire des composés 3.29 et 3.30, est obtenue avec un rendement satisfaisant par une catalyse au cuivre de Ullmann telle que décrite par Field et coll.²¹¹ L'alkylation par le bromooctane en présence de l'hydruide de sodium permet d'obtenir les monomères 3.30 et 3.31. Ceux-ci sont suffisamment solubles dans le THF pour qu'il soit possible d'effectuer leur polymérisation sans devoir utiliser des chaînes de 2-éthylhexyle pour augmenter leur solubilité.

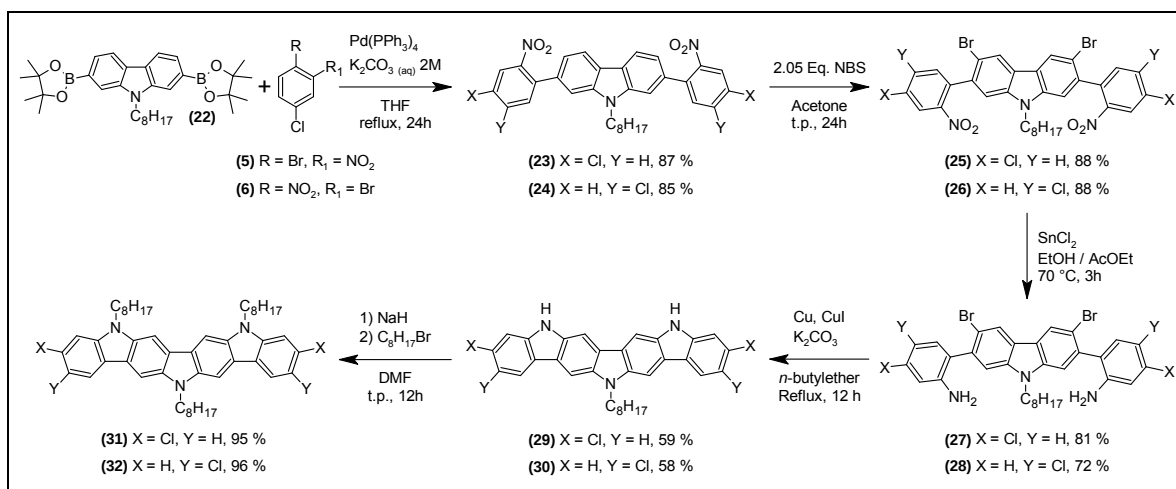


Schéma 3.6 Synthèse des 2,11-dichloro et 3,10-dichlorodiindolo[3,2-*b*:2',3'-*h*]carbazoles par couplage d'Ullmann.

3.2.3 Polymérisation

La synthèse des homopolymères s'effectue par une catalyse au nickel (0) de Yamamoto¹⁵⁵ à partir des monomères dichlorés 3.11, 3.12, 3.31 et 3.32. Différentes conditions de polymérisation^{154,212,213} ont été tentées. Parmi ces différents systèmes décrits dans la littérature, seul un système de cosolvant de THF et de DMF²¹³ a permis la préparation des polymères (**Schéma 3.7**). Les solvants classiques pour la réaction de polymérisation de Yamamoto, soit le DMF¹⁵⁴ ou un système de cosolvant de toluène et de DMF²¹², ont dû être écartés, car les monomères dichlorés 3.11, 3.12, 3.31 et 3.32 ne sont pas solubles dans de

tels systèmes. Les copolymères alternés d'indolo[3,2-*b*]carbazoles sont obtenus, pour leur part, par une polymérisation de Suzuki ou de Stille. Les copolymères dérivés du bithiophène (P2ICTT et P3ICTT) sont préparés par une catalyse de Stille classique à partir du 5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène^{26,214,215} et du composé 3.18 ou 3.19 dans le tétrahydrofurane. Les copolymères dérivés du bis(3,4-éthylènedioxythiophène) sont obtenus par une catalyse de Suzuki classique en présence du 5,5'-dibromo-2,2'-bis(3,4-éthylènedioxythiophène),²¹⁶ fraîchement préparé,²¹⁷ et du composé 3.20 ou 3.21 dans le tétrahydrofurane. Les polymères ainsi obtenus sont solubles dans le *o*-dichlorobenzène (ODCB) et partiellement dans le chlorobenzène (CB) et le chloroforme. Par contre, ces nouveaux polymères sont insolubles dans des solvants organiques courants tels que l'acétone, le tétrahydrofurane ou le toluène.

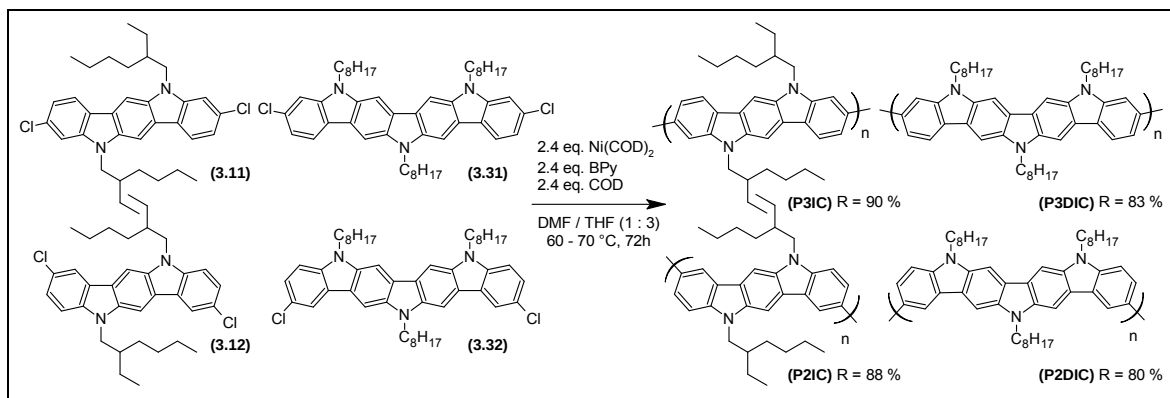


Schéma 3.7 Synthèse et structure chimique des PICs et PDICs.

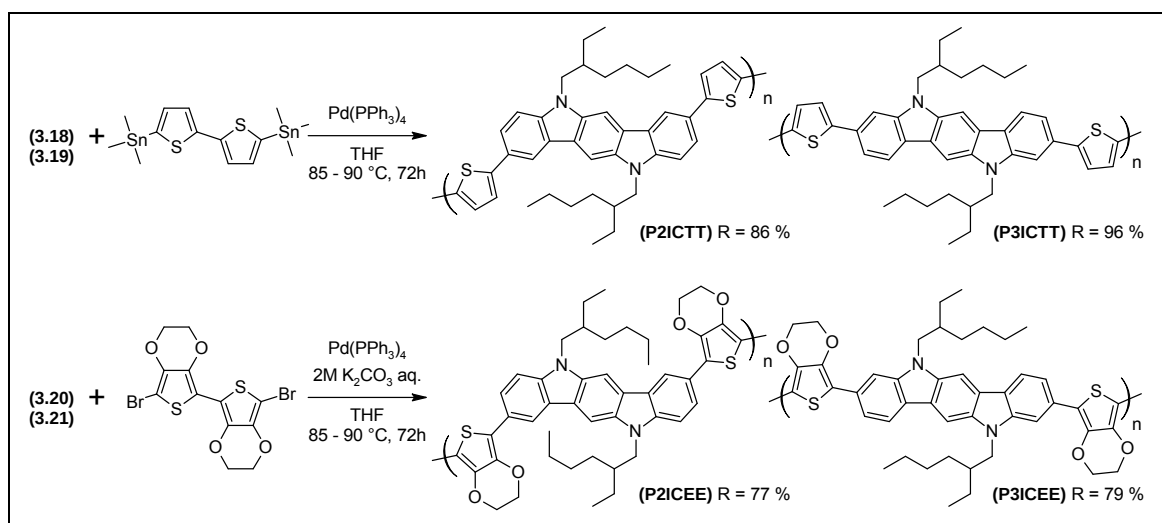


Schéma 3.8 Synthèse et structure chimique des copolymères dérivés de l'indolo[3,2-*b*]carbazole.

3.3 Caractérisation des polymères

Malgré de nombreuses tentatives, la détermination de la masse molaire de ces nouveaux polymères par chromatographie d'exclusion stérique dans le ODCB s'est avérée impossible. Dans les conditions d'analyses utilisées, une forte absorption des polymères sur les colonnes chromatographies est observée. Un appareil de chromatographie d'exclusion stérique à haute température aurait probablement résolu ce problème. Cet appareil n'était pas disponible lorsque les analyses ont été effectuées. Conséquemment, elles ont plutôt été effectuées dans le chloroforme à température de la pièce (**Tableau 3.1**). Dans un tel système, seuls les oligomères de faibles masses molaires peuvent être analysés, ce qui justifie partiellement les résultats obtenus. La faible solubilité de ces polymères empêche également la détermination de masses molaires plus réalistes par d'autres techniques telles que l'analyse des bouts de chaînes par la RMN en solution ou la viscosimétrie. Ces polymères possèdent une haute stabilité thermique ($T_D > 390\text{ °C}$), et donc possiblement des masses molaires raisonnablement élevées. La nature très rigide de ces polymères ne permet pas d'observer une température de transition vitreuse (T_g).

Tableau 3.1 Masses molaires en nombre (M_n) et en poids (M_p), indice de polydispersité (IP) et température de dégradation (T_D) pour les différents PICs et PDICs.

Polymère	M_n	M_p	IP	T_D
	g.mol ⁻¹	g.mol ⁻¹		°C
P2IC	5.7×10^3	6.3×10^3	1.12	420
P3IC	5.2×10^3	5.9×10^3	1.12	460
P2DIC	4.2×10^3	4.4×10^3	1.03	405
P3DIC	3.0×10^3	3.1×10^3	1.02	440
P2ICTT	3.8×10^3	4.3×10^3	1.11	410
P2ICEE	3.3×10^3	3.7×10^3	1.06	390
P3ICTT	3.8×10^3	4.2×10^3	1.10	420
P3ICEE	3.1×10^3	3.5×10^3	1.07	400

Chromatographie d'exclusion stérique effectuée dans le chloroforme à 25 °C.

3.3.1 Spectres UV-Vis

Les spectres UV-Vis des homopolymères sont présentés à la **Figure 3.2**. Un déplacement bathochromique des spectres des polymères est observé par rapport au spectre des monomères correspondants. Il existe cependant une différence importante entre les spectres UV-Vis de polymères couplés en position 2 ou en position 3. Pour les polymères où l'axe de conjugaison traverse les ponts d'atomes d'azote (P2IC et P2DIC), la forme des spectres UV-Vis (**Figure 3.2a**) est similaire à celle des monomères. Si l'on se fonde sur des études théoriques préalables,²¹⁸ les transitions électroniques observées à 425 et 475 nm pour le P2IC et à 460 et 490 nm pour le P2DIC seraient associées aux atomes d'azotes des monomères. À l'opposé, pour les polymères où l'axe de conjugaison est similaire au poly(*p*-phénylène) (P3IC et P3DIC), une large bande d'absorption à 420 – 430 nm est plutôt observée. Pour les copolymères dérivés de l'indolo[3,2-*b*]carbazole, le portrait est différent (**Figure 3.3**). Un déplacement bathochromique des maxima d'absorption est observé pour tous les copolymères par rapport aux homopolymères, qu'ils soient couplés en position 2 ou en position 3. Pour les copolymères couplés en position 2 (P2ICTT et P2ICEE), le maximum d'absorption se situe à 430 nm (**Figure 3.3a**) alors que pour les copolymères couplés en position 3 (P3ICTT et P3ICEE), le maximum se situe à 490 – 500 nm (**Figure 3.3b**). Pour tous ces homopolymères et copolymères, les spectres à l'état solide et en solution (ODCB) sont similaires, ce qui démontre une fois de plus la nature rigide du squelette de ces polymères.

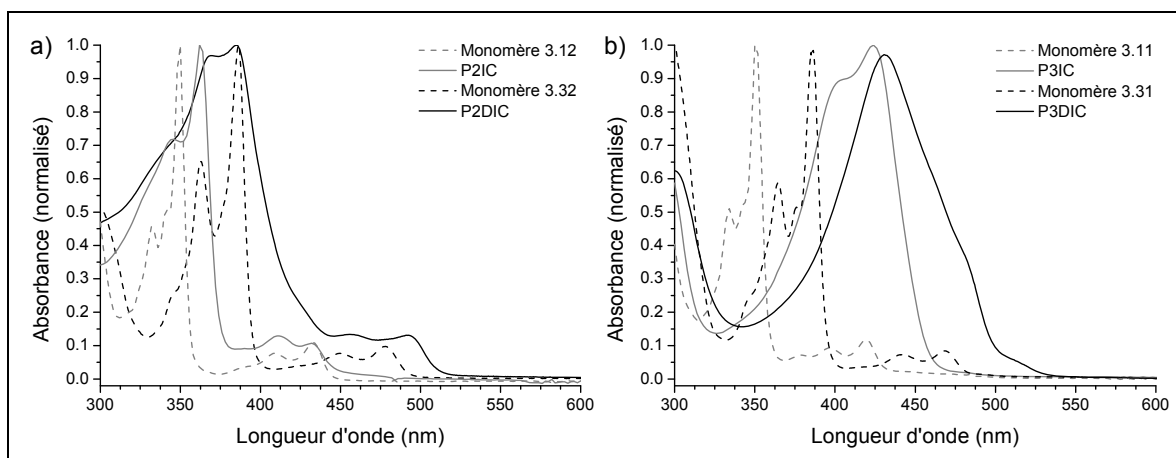


Figure 3.2 Spectre d'absorption UV-Vis en solution dans l'ODCB des PICs et PDICs couplés a) en position 2 et b) en position 3.

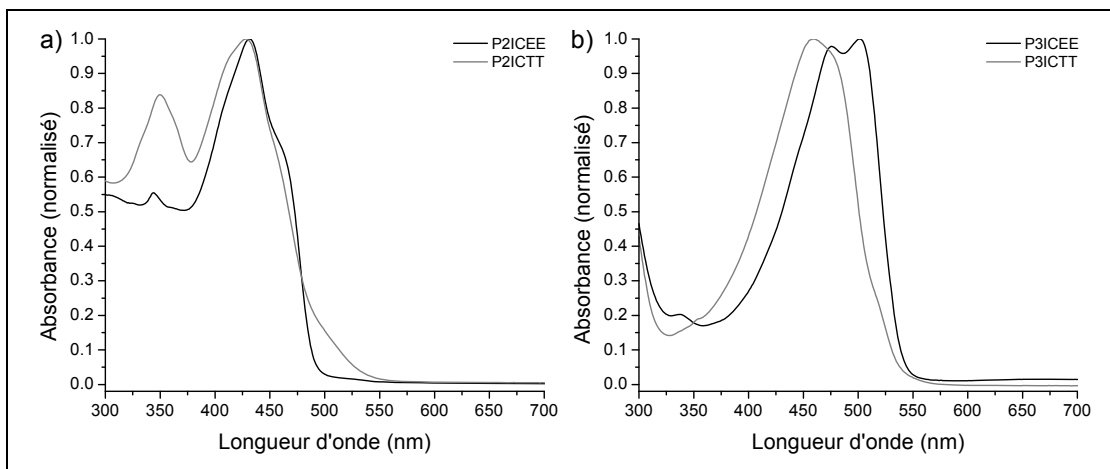


Figure 3.3 Spectre d'absorption UV-Vis en solution dans l'ODCB des copolymères dérivés de l'indolo[3,2-*b*]carbazole couplés a) en position 2 et b) en position 3.

3.3.2 Voltampérométrie cyclique

Les cyclovoltampérogrammes (CV) des films de polymères sont présentés aux **Figure 3.4** à **Figure 3.7** tandis que les valeurs sont résumées dans le **Tableau 3.2**. Les processus consécutifs d'oxydation se produisent à ≈ 0.4 et à ≈ 1.0 V vs Ag/Ag^+ pour les PICs (**Figure 3.4**) alors que les mêmes processus se produisent à ≈ 0.1 et à ≈ 0.8 V vs Ag/Ag^+ pour les PDICs (**Figure 3.5**). Ces processus ne sont donc pas affectés par le parcours de la conjugaison dans le polymère, mais plutôt par le nombre de ponts d'atomes d'azote constituant la molécule. La longueur de conjugaison plus importante dans les monomères de diindolo[3,2-*b*:2',3'-*h*]carbazoles diminue le potentiel d'oxydation des polymères correspondants. L'état bicationique (bipolaron) est donc stable pour ces polymères. Chaque processus d'oxydation est divisé en deux états distincts. Ce phénomène est particulièrement visible pour le premier processus d'oxydation des PICs et le second processus des PDICs. Cette observation peut être attribuée à un phénomène d'état de valence mixte présent à l'état solide tel qu'observé dans des polymères dérivés du tétrathiafulvalène.²¹⁹ Tous les processus d'oxydation observés impliquent à chaque fois un seul électron.

Pour les copolymères de bithiophène (P2ICTT et P3ICTT), les cyclovoltampérogrammes (**Figure 3.6a** et **Figure 3.7a**) présentent deux couples redox s'étalant jusqu'à 1.0 – 1.2 V avant qu'une dégradation du polymère soit observée. Enfin, pour les copolymères de

bis(3,4-éthylènedioxythiophène), trois processus d'oxydation réversibles sont observés pour le P2ICEE (**Figure 3.6b**) alors que seulement deux processus sont observés pour le P3ICEE (**Figure 3.7b**). Le faible potentiel d'oxydation de P2ICEE permet d'observer des processus d'oxydation supplémentaires de la fenêtre d'analyse électrochimique. L'augmentation de la longueur de conjugaison réduit le potentiel d'oxydation de ces copolymères. L'indolo[3,2-*b*]carbazole (E_{Ox} 0.55 V vs Ag/Ag⁺)¹⁶⁵, le bithiophène (E_{Ox} 0.97 V vs Ag/Ag⁺)²²⁰ et le bis(3,4-éthylènedioxythiophène) (E_{Ox} 0.53 V vs Ag/Ag⁺)²²¹ possèdent des différences de potentiel d'oxydation. Ainsi, pour le P2ICTT et le P3ICTT, il est possible de présumer que les deux processus d'oxydation observés pour ces polymères sont attribuables à l'unité indolo[3,2-*b*]carbazole. À l'opposé, les unités d'indolo[3,2-*b*]carbazole et de bis(3,4-éthylènedioxythiophène) composant les P2ICEE et P3ICEE contribuent possiblement toutes deux aux divers potentiels d'oxydation observés. Tous les processus d'oxydation observés impliquent chaque fois un seul électron.

Tableau 3.2 Potentiel d'oxydation standard (E^0) des différents processus d'oxydation à l'intérieur de films de PICs et PDICs.

Polymère	E^0_1	E^0_2	E^0_3
	V vs Ag/Ag ⁺		
P2IC	0.20;0.50	0.98	-
P3IC	0.35;0.45	1.10	-
P2DIC	0.08	0.64;0.89	-
P3DIC	0.09	0.71;0.89	-
P2ICTT	0.15	0.40	-
P2ICEE	-0.05	0.35	0.90
P3ICTT	0.30	0.63	-
P3ICEE	0.15	0.65	-

3.3.3 Spectrométrie par résonance paramagnétique électronique (RPE) *in situ*

Les valeurs de *g* et les concentrations de spin sont données dans le **Tableau 3.3**. Pour le P2IC (**Figure 3.4a**), le signal atteint sa valeur maximale lors du premier processus d'oxydation, puis décroît immédiatement vers une valeur très faible lors du premier état

d'oxydation à un électron. Ce résultat indique la génération de radicaux libres dans le premier niveau d'oxydation puis la π -dimérisation immédiate et rapide de ces radicaux dans le polymère. Pour le P3IC (**Figure 3.4b**), le signal atteint une valeur maximale lors du premier processus d'oxydation à un électron, puis décroît pour atteindre une valeur relativement faible (approximativement 25 % du maximum). Tout comme pour le P2IC, un tel résultat indique la présence initiale de radicaux libres dans le polymère lors du premier processus d'oxydation puis une π -dimérisation forte. Ce processus est cependant partiellement accompli. Pour le P2DIC, l'intensité du signal observé (1.0 spin par électron) indique une production de radicaux libres lors du premier processus d'oxydation sans présence de π -dimérisation. Le signal (**Figure 3.5a**) décroît à des potentiels plus élevés, puis effectue une légère remontée entre les deux composantes du second processus redox pour atteindre à la fin une valeur nulle lors de l'oxydation complète des deux électrons. Le signal du P3DIC (**Figure 3.5b**) atteint d'abord un plateau aux potentiels intermédiaires entre les deux processus redox à un électron puis disparaît après le second processus. La haute valeur de plateau de 0.5 spin par électron indique également la production de radicaux libres lors de la première oxydation. Pour les copolymères dérivés de l'indolo[3,2-*b*]carbazole, la concentration de spin atteint un maximum lors du premier processus d'oxydoréduction puis décroît lors du second processus (**Figure 3.6** et **Figure 3.7**). Cependant, pour les P3ICEE et P3ICTT, cette valeur n'atteint pas zéro (**Figure 3.7**). Le deuxième processus d'oxydation n'est donc pas complet pour ces deux polymères. Pour le P2ICEE (**Figure 3.6b**), on observe également l'apparition d'un second facteur *g* lié au troisième processus d'oxydation. Ce dernier est supérieur au signal obtenu pour les deux premiers processus d'oxydation.

Les polarons sont conséquemment formés lors du premier processus oxydoréduction à un électron puis éliminés lors du second. Pour le P2ICEE, un second signal est généré par un troisième processus d'oxydation. La concentration de spin est bien corrélée avec les différents processus d'oxydoréduction observés dans le polymère. Cependant, l'intensité du signal observé (s_{max}) varie selon les différents polymères. Ce phénomène est particulièrement mis en évidence pour les PICs (**Tableau 3.3**) avec la formation complète de dimère $\pi^{222-225}$ dans le P2IC et partielle dans le P3IC, le P2ICEE, le P2ICTT, le P3ICEE et le P3ICTT. Dans cet état, le nuage électronique de deux radicaux cations non adjacents

dans la chaîne de polymère interagit par des interactions π - π . Le spin électronique des polarons devient antiparallèle sans toutefois se transformer en bipolaron, stabilisant ainsi les deux radicaux cations et réduisant d'autant le signal associé à la présence de spin en RPE.²²⁴ Les facteurs g de RPE (2.0028 – 2.0032) de ces polymères sont significativement supérieurs à celui de l'électron libre (2.0023), et la contribution des atomes d'azote est conséquemment apparente. Pour le P2ICEE, deux facteurs g différents sont observés (2.0027 et 2.0031). Le premier facteur g (2.0027) est relativement près de la valeur de l'électron libre (2.0023) alors que le deuxième facteur g (2.0031) est similaire à celui du P2IC. Conséquemment, il est probable que les deux premiers processus d'oxydation soient attribuables au bis(3,4-éthylènedioxythiophène) et que le troisième processus soit attribuable à l'indolo[3,2-*b*]carbazole. Cette observation est également corrélée par les potentiels d'oxydation respectifs (0.53 V vs 0.55 V vs Ag/Ag⁺) des deux monomères composant le P2ICEE. En considérant les erreurs expérimentales possibles, il n'y a pas de différence visible significative entre les polymères couplés en position 2 et en position 3.

Tableau 3.3 Facteur g par unité de répétition, concentration de spin par électron par unité de répétition (s_o) et concentration de spin maximale par unité de répétition (s_{max}) déterminé par RPE *in situ* pour des films minces de PICs et PDICs.

Polymère	g	s_{max}	s_o
P2IC	2.0032	0.1	<0.001
P3IC	2.0028	0.2	0.05
P2DIC	2.0030	1.0	-
P3DIC	2.0030	0.5	0.5
P2ICTT	2.0026	0.15	-
P2ICEE	2.0027;2.0031	0.20	-
P3ICTT	2.0026	0.20	-
P3ICEE	2.0026	0.15	-

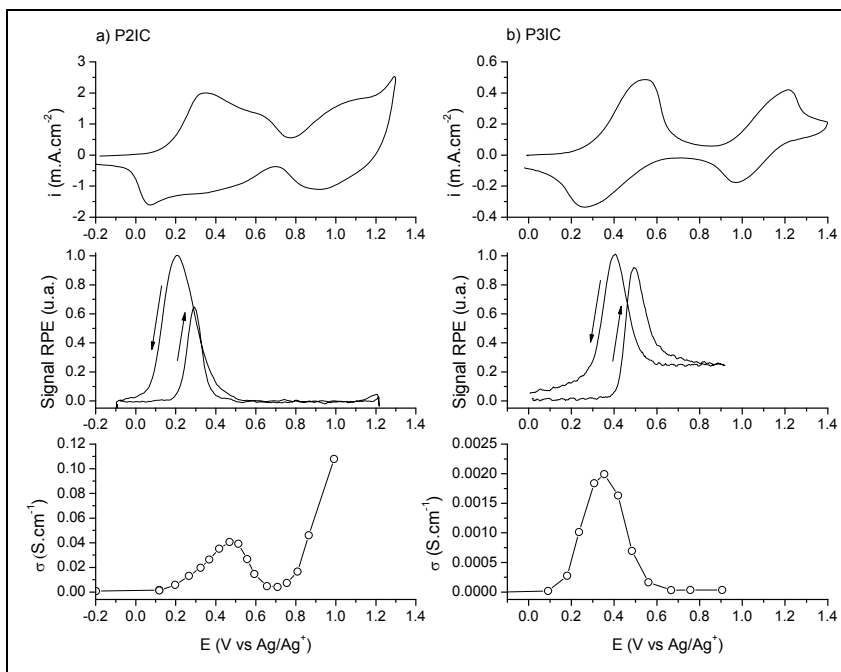


Figure 3.4 Voltampérométrie cyclique, RPE *in situ* en fonction de la différence de potentiel et conductivité *in situ* en fonction de la différence de potentiel des PICs pour un milieu 0.1 M Bu_4MClO_4 dans l'acétonitrile.

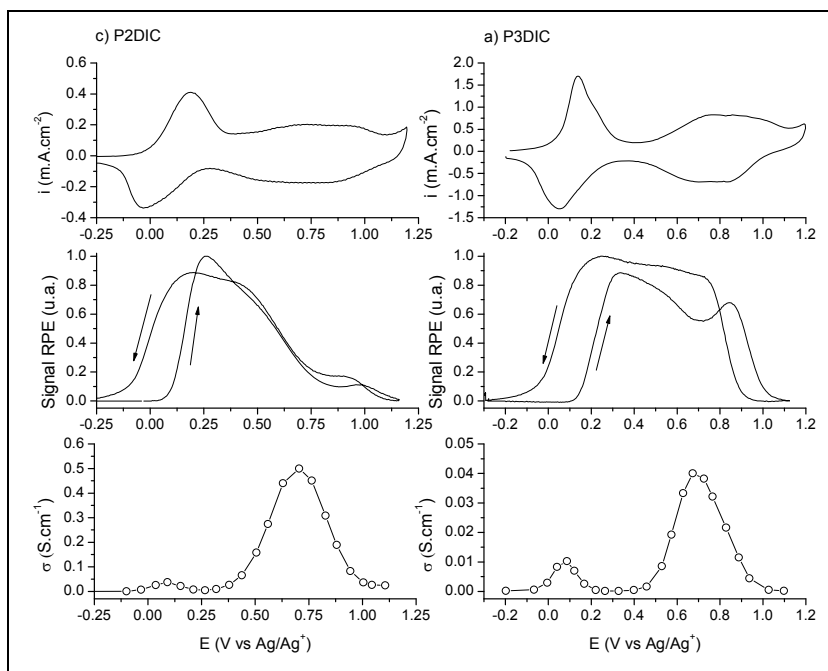


Figure 3.5 Voltampérométrie cyclique, RPE *in situ* en fonction de la différence de potentiel et conductivité *in situ* en fonction de la différence de potentiel des PDICs pour un milieu 0.1 M Bu_4MClO_4 dans l'acétonitrile.

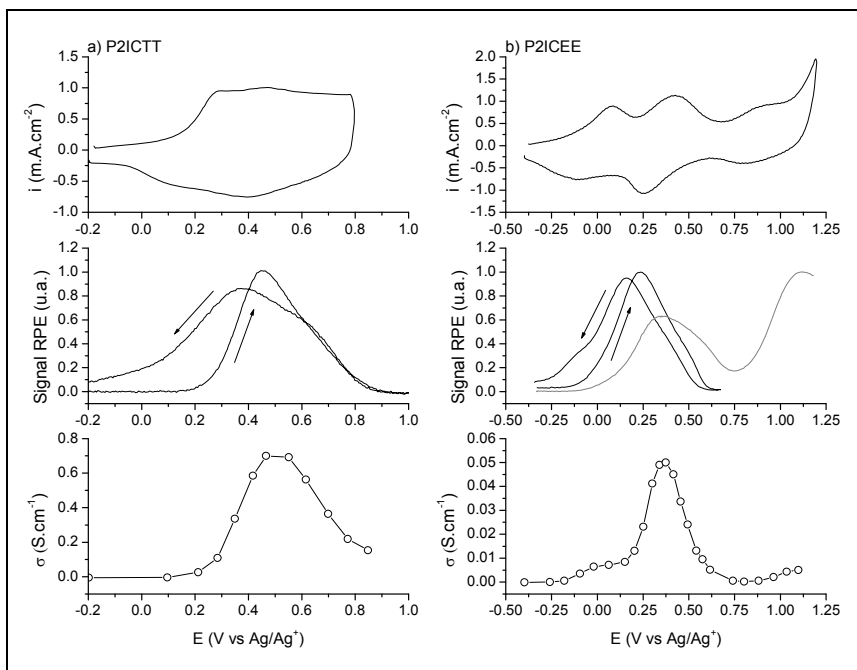


Figure 3.6 Voltampérométrie cyclique, RPE *in situ* en fonction de la différence de potentiel et conductivité *in situ* en fonction de la différence de potentiel des copolymères dérivés de l'indolo[3,2-*b*]carbazole couplés en position 2 pour un milieu 0.1 M Bu₄MClO₄ dans l'acétonitrile.

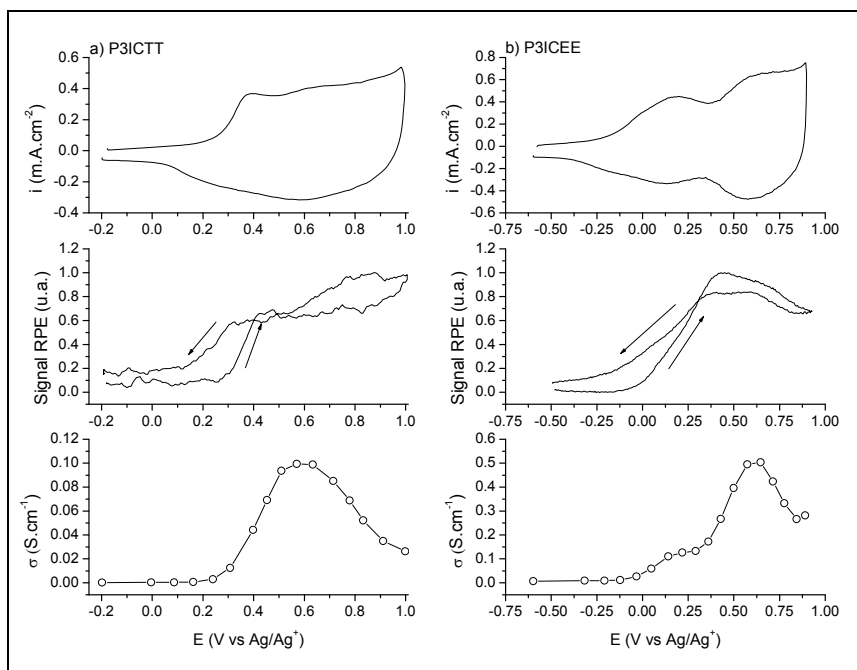


Figure 3.7 Voltampérométrie cyclique, RPE *in situ* en fonction de la différence de potentiel et conductivité *in situ* en fonction de la différence de potentiel des copolymères dérivés de l'indolo[3,2-*b*]carbazole couplés en position 3 pour un milieu 0.1 M Bu₄MClO₄ dans l'acétonitrile.

3.3.4 Spectroélectrochimie UV-Vis-NIR

Les PICs et PDICs ainsi que les copolymères dérivés de l'indolo[3,2-*b*]carbazole ont un comportement totalement différent en spectroélectrochimie. Les transitions UV-Vis de faible intensité (410 – 480 nm) des PICs et les PDICs modifient le comportement de ces polymères. Ainsi, les homopolymères PICs et PDICs ne répondent pas au modèle FBC²⁵⁻²⁷ qui décrit généralement le comportement classique des polymères π -conjugués en spectroélectrochimie. À l'opposé, les résultats obtenus pour les copolymères dérivés de l'indolo[3,2-*b*]carbazole correspondent bien à ce modèle.

L'oxydation des PICs (0.00 à 0.50 V vs Ag/Ag⁺) conduit à la disparition des bandes UV-Vis à 410 et 430 nm en faveur de la formation d'une bande à 1600 nm pour le P2IC (**Figure 3.8a**) et à 900-1000 nm pour le P3IC (**Figure 3.8b**). Dans chaque cas, un épaulement à 450-460 nm apparaît. Des phénomènes similaires sont également observés pour les PDICs. Les bandes UV-Vis à 450 et 480 nm décroissent lors de l'oxydation du polymère (-0.20 à 0.20 V vs Ag/Ag⁺). En même temps, il y a l'apparition d'un épaulement à 505 nm ainsi que d'une nouvelle transition à 1400 – 1500 nm (**Figure 3.8c** et **Figure 3.8d**). Pour les P3IC et P3DIC, les bandes de faible intensité à 425 – 450 et 475 – 480 nm sont initialement masquées par la transition π - π^* . Conséquemment, la même transition électronique de la même unité est impliquée dans ce premier processus d'oxydation. Les atomes d'azote de l'indolo[3,2-*b*]carbazole et du diindolo[3,2-*b*:2',3'-*h*]carbazole seraient donc liés à la formation des radicaux cations dans ces deux classes pour polymères. Pour le P3IC, la bande initiale observée à 1025 nm (0.15 V vs Ag/Ag⁺) est suivie de l'apparition d'une seconde bande à 900 nm (0.25 V vs Ag/Ag⁺) d'une intensité supérieure. Si l'on prend en considération les résultats obtenus par RPE, cette bande à 1025 nm peut être associée à la formation de radicaux cations par l'oxydation de l'atome d'azote alors que la bande à 900 nm peut être associée à la formation de dimère- π . Cette dualité d'espèce n'est pas observée pour le P2IC, car seule l'espèce dimère- π est présente dans ce polymère tel que déterminé par RPE. Pour le P3DIC (**Figure 3.8d**), un état intermédiaire associé au plateau capacitif observé en RPE se forme à partir de 0.20 V vs Ag/Ag⁺. Les transitions à 430 nm et 1400 nm diminuent d'intensité, et une nouvelle transition apparaît à 900 nm. L'oxydation complète du P2IC (0.55 à 1.30 V vs Ag/Ag⁺) conduit à l'élimination des bandes à 460 nm (0.90 V vs Ag/Ag⁺) et à 1600 nm (>1.30 V vs Ag/Ag⁺). L'oxydation complète ($\approx$ 0.75 –

0.90 V vs Ag/Ag^+) des P2DIC et P3DIC résulte en la formation d'une nouvelle transition à 1100 nm corrélée avec la diminution de l'intensité de la bande à 1400 nm et l'élimination de la bande à 505 nm. Ces nouvelles transitions peuvent donc être associées à la formation du bication sur l'atome d'azote telle qu'observée par RPE pour ces deux classes de polymères.

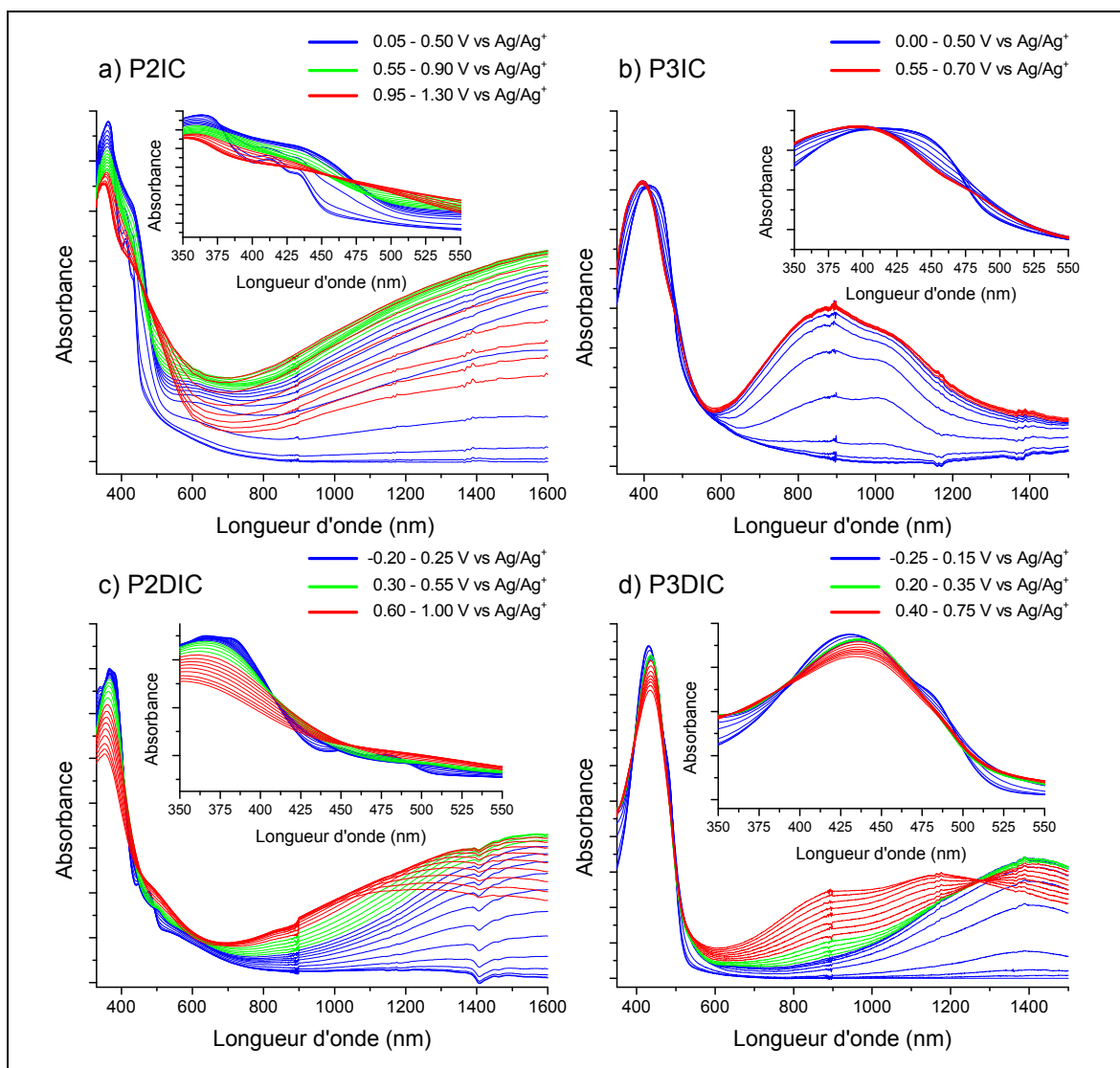


Figure 3.8 Spectroélectrochimie des films de PICs et PDICs dans un milieu 0.1M Bu_4NBF_4 dans l'acétonitrile.

Pour les copolymères dérivés de l'indolo[3,2-*b*]carbazole, la présence de polaron (radical cation) et du bipolaron (bication) est clairement mise en évidence par la spectroélectrochimie (**Figure 3.9**). Les transitions ω_1 et ω_2 (polaron) et ω_1' (bipolaron) du

modèle FBC sont clairement illustrées. Ainsi, l'oxydation ($\approx 0.4 - 0.5$ V vs Ag/Ag^+) de ces copolymères conduit à la formation de deux nouvelles transitions électroniques, ω_1 (620-650 nm) et ω_2 (1500-1600 nm) et la diminution de la transition UV-Vis $\pi-\pi^*$. L'oxydation complète des polymères (≈ 0.55 V (P2ICEE, P3ICEE), 1.00 V (P2ICTT, P3ICTT) vs Ag/Ag^+) entraîne l'élimination de la bande ω_2 et le déplacement de la bande ω_1 pour former la bande ω_1' (≈ 1400 nm). Pour P2ICEE (**Figure 3.9c**), un troisième processus d'oxydation conduit à la formation d'une nouvelle transition à 600 nm et 1400 nm et la diminution de la transition à 460 et 1500 nm. Tel que déterminé par RPE, cet état correspond à la formation d'un trication.

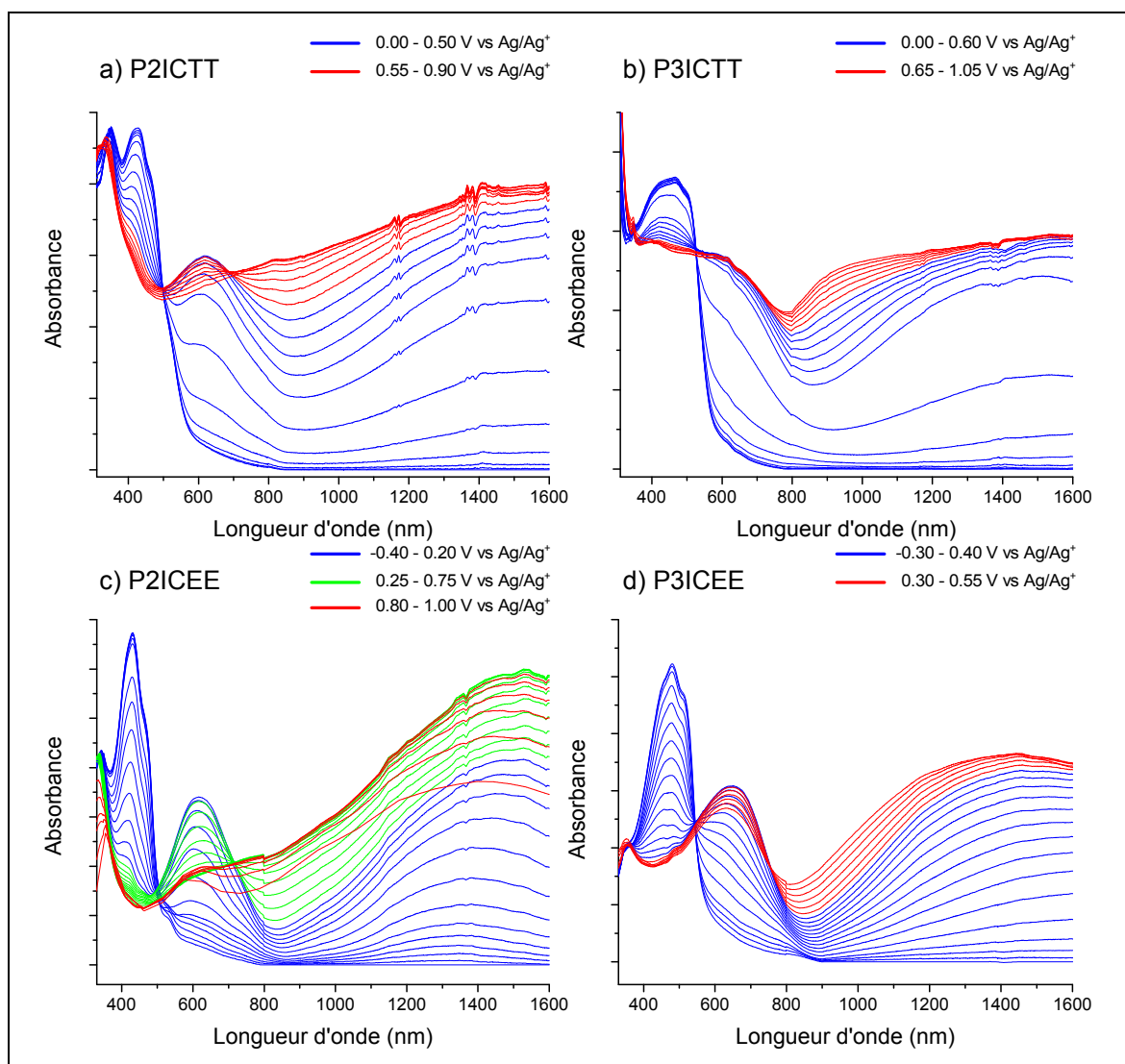


Figure 3.9 Spectroélectrochimie des films de copolymères dérivés de l'indolo[3,2-*b*]carbazole dans un milieu 0.1 M Bu_4NClO_4 dans l'acétonitrile.

Pour les PICs, les PDICs et les P2ICTT et P3ICTT, seuls l'indolo[3,2-*b*]carbazole ou le diindolo[3,2-*b*:2',3'-*h*]carbazole contribuent aux deux processus d'oxydation à un électron dans le polymère. Pour les P2ICEE et P3ICEE, des processus d'oxydation différents ont lieu. L'oxydation de ces polymères résulte en l'élimination de la transition UV-Vis π - π^* , révélant la présence de faibles transitions UV-Vis à 420 et 460 nm pour le P2ICEE (**Figure 3.9c**) et 455 et 485 nm pour le P3ICEE (**Figure 3.9d**). Ces transitions sont déjà associées aux atomes d'azote présents dans l'indolo[3,2-*b*]carbazole. Ces transitions restent également visibles et inchangées à l'état bipolaronique. Conséquemment, les deux premiers processus d'oxydation des P2ICEE et P3ICEE impliqueraient l'oxydation initiale du bis(3,4-éthylènedioxythiophène) au lieu de l'oxydation de l'indolo[3,2-*b*]carbazole comme pour les polymères de ces deux classes. Un troisième processus d'oxydation présent dans le P2ICEE conduit à l'élimination de ces deux transitions UV-Vis. Ces observations sont également confirmées par les données obtenues par RPE et CV. Pour le P2ICTT et le P3ICTT, ces transitions sont absentes, ce qui confirme l'oxydation initiale de l'indolo[3,2-*b*]carbazole.

3.3.5 Conductivité *in situ*

Les conductivités maximales des différents polymères sont résumées dans le **Tableau 3.4**. La conductivité du P2IC (**Figure 3.4a**), du P3IC (**Figure 3.4b**), du P2ICTT (**Figure 3.6a**) et du P3ICTT (**Figure 3.7a**) en fonction de la différence de potentiel se présente sous la forme d'une courbe de Gauss. Cette forme est généralement associée à une conductivité de type redox.²²⁶ Pour le P2IC et le P3IC, le maximum de cette courbe est associé au premier processus d'oxydoréduction à un électron alors que pour le P2ICTT et le P3ICTT, ce maximum est plutôt associé au second processus d'oxydoréduction à un électron. La faible conductivité du premier processus d'oxydoréduction à un électron du P2ICTT et du P3ICTT n'est probablement pas mesurable expérimentalement. Pour le P2DIC (**Figure 3.5a**), le P3DIC (**Figure 3.5b**) et le P3ICEE (**Figure 3.7b**), deux maxima des conductivités sont observés. Pour ces trois polymères, la conductivité électrique du second processus d'oxydoréduction à un électron est supérieure à celle du premier processus d'oxydoréduction à un électron. Pour le P2ICEE (**Figure 3.6a**), une troisième valeur de conductivité est également observée. Celle-ci est associée au troisième processus

d'oxydoréduction à un électron décrit précédemment. Cette troisième espèce est cependant moins conductrice. Ces différents résultats suggèrent des interactions favorables supérieures du système π -conjugué dans un état d'oxydation élevé. Ainsi, l'oxydation des polymères pour former des couples conducteurs polarons-bipolarons est préférable. Un phénomène similaire est également observé pour les sexithiophènes fonctionnalisés en position α .²²⁷

Tableau 3.4 Conductivité électrique (σ) pour le premier, deuxième et troisième processus d'oxydation présent dans les films de PICs et PDICs.

Polymère	σ_1	σ_2	σ_3
	S.cm ⁻¹		
P2IC	0.04	-	-
P3IC	0.002	-	-
P2DIC	0.04	0.5	-
P3DIC	0.01	0.04	-
P2ICTT	-	0.70	-
P2ICEE	0.02	0.20	0.02
P3ICTT	-	0.10	-
P3ICEE	0.10	0.50	-

Le parcours de la conjugaison dans les polymères semble avoir un effet important sur la conductivité électrique de ces différents polymères. Ainsi, l'axe de conjugaison traversant les ponts d'atomes d'azote (P2IC, P2DIC, P2ICTT) permet une meilleure conduction des charges électriques que l'axe de conjugaison similaire au poly(*p*-phénylène) (P3IC, P3DIC, P3ICTT). Dans ces polymères, l'indolo[3,2-*b*]carbazole est toujours la première espèce oxydée dans le polymère. L'oxydation des atomes d'azote de cette unité est donc impliquée dans le mécanisme de conduction des chargés électriques. À l'opposé, la conductivité électrique des deux premiers processus d'oxydation du P3ICEE est supérieure à celle des deux processus du P2ICEE. Pour ces polymères, l'unité bis(3,4-éthylènedioxythiophène) est plutôt oxydée avant l'unité indolo[3,2-*b*]carbazole. L'oxydation du bis(3,4-éthylènedioxythiophène) pourrait donc favoriser un axe de conjugaison similaire au

poly(*p*-phénylène). Enfin, la troisième valeur de conductivité observée pour le P2ICEE est similaire à celle du P2IC. Ce résultat confirme les observations préalablement faites par RPE, par CV et par spectroélectrochimie. Ce troisième processus d'oxydation impliquerait l'indolo[3,2-*b*]carbazole.

3.4 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons effectué la première synthèse de polymères dérivés de l'indolo[3,2-*b*]carbazole et du diindolo[3,2-*b*:2',3'-*h*]carbazole ainsi qu'une caractérisation complète de leur comportement électrochimique. Deux voies de synthèse des dihaloindolo[3,2-*b*]carbazoïes ont été utilisées : une double fermeture de cycle de Cadogan et une double indolisation de Fischer. Dans les deux cas, des rendements relativement faibles sont obtenus. Par contre, ces voies de synthèse permettent d'obtenir les dihaloindolo[3,2-*b*]carbazoïes en seulement deux étapes. La synthèse des dihalodiindolo[3,2-*b*:2',3'-*h*]carbazoïes s'effectue en cinq étapes grâce à une double fermeture de cycle par la réaction de Ullmann. À partir des monomères dichlorés, les homopolymères sont obtenus par catalyse au nickel (0) de Yamamoto. Les copolymères d'indolo[3,2-*b*]carbazole sont obtenus, pour leur part, à partir des monomères substitués par deux groupements de bromure ou d'ester boronique et selon les réactions organométalliques de Stille et Suzuki.

Ces nouveaux polymères présentent une bonne stabilité thermique. Par contre, leur solubilité est grandement limitée. Dans un deuxième temps, cette problématique devra être prise en compte pour la fabrication de dispositifs à partir de procédés en solution. Les PDICs et les copolymères d'indolo[3,2-*b*]carbazole présentent une conjugaison plus importante que celle des PICs. La conductivité électrique de ces nouveaux polymères dépend largement de l'axe de conjugaison et de l'unité oxydée dans le polymère. L'axe de conjugaison traversant les ponts d'atomes d'azote (P2IC, P2ICTT et P2DIC) permet d'obtenir une meilleure conduction des charges électriques que l'axe de conjugaison similaire au poly(*p*-phénylène) (P3IC, P3ICTT et P3DIC). Dans ce cas, des évidences obtenues par CV, RPE et spectroélectrochimie UV-Vis-NIR impliqueraient l'oxydation des atomes d'azote de l'indolo[3,2-*b*]carbazole lors des premiers et deuxièmes processus

d'oxydation de ces polymères. À l'opposée, pour le P3ICEE et le P2ICEE, l'unité bis(3,4-éthylènedioxythiophène) subirait la première oxydation dans le polymère comme il est démontré par CV, RPE et spectroélectrochimie UV-Vis-NIR. Dans ce cas, l'axe de conjugaison similaire au poly(*p*-phénylène) (P3ICEE) est supérieur à l'axe de conjugaison traversant les ponts d'atomes (P2ICEE) tels que le démontrent les conductivités électriques obtenues pour ces deux polymères.

L'anisotropie de la conductivité électrique selon l'axe de conjugaison pourrait également avoir des conséquences sur les propriétés dans ces deux classes de polymères dans ces dispositifs comme les TOECs et les CPOs. L'utilisation des PDICs devra cependant se limiter à d'autres types d'utilisations. Le faible potentiel d'oxydation de ces matériaux (0.08 – 0.09 V vs Ag/Ag⁺ ou 0.42 – 0.43 V vs ECS) limite leur utilisation à l'intérieur des TOECs et des CPOs. Les fortes interactions observées entre les différentes chaînes de polymères sous la forme de π -dimère pour les PICs pourraient également conduire à de hautes valeurs de mobilité en transistors organiques à effet de champs. Enfin, le développement de nouveaux polymères à faible largeur de bande interdite dérivés des PICs pour les CPOs devrait mettre en lumière une propriété intéressante de ces polymères. L'oxydation initiale de l'indolo[3,2-*b*]carbazole permettra d'obtenir des polymères possédant un niveau énergétique HOMO plus ou moins constant. Seul le niveau énergétique LUMO pourra être ajusté selon l'unité déficiente en électrons copolymérisée avec indolo[3,2-*b*]carbazole. Un parfait contrôle des niveaux énergétiques HOMO et LUMO ainsi que de la largeur de bande interdite pourrait alors être atteint.

3.5 Partie expérimentale

La synthèse des composés 3.1,²²⁸ 3.2,²²⁹ 3.6,²⁰⁹ 3.22¹⁴³, du Pd(PPh₃)₄,²³⁰ du bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène,^{26,214,215} et du 5,5'-dibromo-2,2'-bis(3,4-éthylènedioxythiophène),²¹⁶ fraîchement préparé pour limiter sa dégradation,²¹⁷ est décrite dans la littérature. La synthèse des autres composés est décrite ci-dessous.

4,4''-Dibromo-2',5'-diméthyl-2,2''-dinitro-1,1':4',1''-terphényle (3.3). 1.650 g (4.610 mmol) du composé 3.1²²⁸ et 2.879 g (8.780 mmol) du composé 3.2²²⁹ sont placés dans un ballon de 100 mL sous atmosphère inerte, puis 15 mL de K₂CO₃ 2 M aqueux et 22 mL de THF dégazé sont ajoutés. Après la dissolution complète des espèces, 0.107 g (0.0922 mmol, 2 % mol) de Pd(PPh₃)₄ est ajouté dans le ballon, et la réaction est portée à reflux pour 48 heures. Une fois la réaction terminée, la mixture est refroidie à la température de la pièce, puis 100 mL d'eau est ajouté. Le brut est extrait trois fois au chloroforme (150 mL), séché sur MgSO₄, puis le solvant est évaporé sous vide. Une recristallisation dans le toluène (100 mL) et l'hexanes (125 mL) permet de récupérer le produit sous la forme de flocons jaunes. (1.411 g, R = 64 %)

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, ppm) : δ 8.11 (d, 2H, *J* = 2.1 Hz); 7.76 (dd, 2H, *J*₁ = 8.3 Hz, *J*₂ = 1.9 Hz); 7.27 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz); 6.92 (s, 2H); 2.01 (s, 6H)

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃, ppm) : δ 149.46; 136.65; 135.89; 135.09; 133.85; 133.26; 129.95; 127.23; 121.70; 19.47

SMHR : Théorique (C₂₀H₁₄Br₂N₂O₄) : 503.9320 Expérimental : 503.9312 ± 0.0014

4,4''-Dichloro-2,2''-dinitro-1,1':4',1''-terphényle (3.7). 5.000 g (30.17 mmol) de diacide boronique de 1,4-benzène (3.4) et 15.00 g (63.45 mmol) de 2-bromo-4-chloro-nitrobenzène (3.5) sont placés dans un ballon de 500 mL, puis 85 mL de K₂CO₃ 2 M aqueux et 215 mL de THF dégazé sont ajoutés. Après la dissolution complète des espèces, 700 mg (0.602 mmol, 2 mol %) de Pd(PPh₃)₄ est ajouté dans le ballon, et la réaction est portée à reflux pour la nuit. Une fois la réaction terminée, la mixture est refroidie à la température de la pièce, puis 100 mL d'eau est ajouté. Le brut est extrait trois fois au chloroforme (150 mL), séché sur MgSO₄, puis le solvant est évaporé sous vide. Une recristallisation

dans le toluène permet de récupérer le produit final sous la forme de cristaux jaunes. (10.50 g, R = 90 %). T_F 234 °C.

¹H RMN (400 MHz, THF-*d*₈, ppm) : δ 8.04 (d, 2H, *J* = 2.1 Hz); 7.76 (dd, 2H, *J*₁ = 8.3 Hz, *J*₂ = 2.3 Hz); 7.60 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz); 7.41 (s, 2H).

¹³C RMN (100 MHz, THF-*d*₈, ppm) : δ 138.01; 135.14; 134.94; 135.11; 134.54; 133.55; 129.50; 125.41; 105.01.

SMHR : Théorique (C₁₈H₁₀Cl₂N₂O₄) : 388.0018 Expérimental : 388.0013 ± 0.0010

5,5''-Dichloro-2,2''-dinitro-1,1':4',1''-terphényle (3.8). Reprenant une procédure similaire à celle utilisée pour obtenir le composé 3.7, 5.000 g (30.17 mmol) de diacide boronique de 1,4-benzène (3.4) et 17.83 g (75.43 mmol) de 2-bromo-5-chloro-nitrobenzène (3.5) sont dissous dans 150 mL de THF et 100 mL de K₂CO₃ 2 M aqueux. Une recristallisation dans l'acétone permet de récupérer le produit final sous la forme de cristaux jaunes. (6.945 g, R = 59 %). T_F 208-210 °C.

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, ppm) : δ 7.89 (d, 2H, *J* = 9.3 Hz); 7.50 (m, 4H); 7.38 (s, 4H)

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃, ppm) : δ 147.39; 138.92; 137.56; 136.88; 132.12; 128.74; 128.41; 125.95

SMHR : Théorique (C₁₈H₁₀Cl₂N₂O₄) : 388.0018 Expérimental : 388.0020 ± 0.0011

3,9-Dichloro-5,11-dihydro-indolo[3,2-*b*]carbazole (3.9a). Dans un ballon de 100 mL brûlé à la flamme, 10.00 g (25.69 mmol) du composé 3.7 est dissous dans 35 mL de P(OEt)₃. La solution est chauffée sous un léger reflux pour la nuit. Après 24 heures, la mixture obtenue est refroidie et 50 mL de méthanol est ajouté. Le précipité formé est filtré puis trituré dans le THF chaud pour récupérer le produit final sous la forme d'une poudre beige pâle. (0.570 g, R = 8 %). T_F > 300 °C.

¹H RMN (400 MHz, DMSO-*d*₆, ppm) : δ 11.25 (s, 2H); 8.22 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz); 8.16 (s, 2H); 7.48 (d, 2H, *J* = 1.9 Hz); 7.14 (dd, 2H, *J*₁ = 8.3 Hz, *J*₂ = 1.9 Hz)

¹³C RMN (100 MHz, DMSO-*d*₆, ppm) : δ 141.75; 135.57; 130.02; 122.23; 121.74; 121.43; 117.91; 110.19; 101.11

SMHR : Théorique (C₁₈H₁₀Cl₂N₂) : 324.0221 Expérimental : 324.0214 ± 0.0011

2,9-Dichloro-11,12-dihydro-indolo[2,3-*a*]carbazole (3.9b). Le filtrat récupéré après la séparation du composé 3.9a est distillé sous vide pour éliminer le surplus de P(OEt)₃. Le solide recueilli est purifié par colonne chromatographique (éluant : 90 % Hexanes, 10 % Acétate d'éthyle) puis recristallisé dans un mélange de toluène et d'acétone pour récupérer le produit final sous la forme d'une poudre jaune. (1.744 g, R = 34 %). T_F > 300 °C.

¹H RMN (400 MHz, DMSO-*d*₆, ppm) : δ 11.26 (s, 2H); 8.17 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz); 7.94 (s, 2H); 7.81 (d, 2H, *J* = 1.5 Hz); 7.22 (dd, 2H, *J*₁ = 8.3 Hz, *J*₂ = 1.6 Hz)

¹³C RMN (100 MHz, DMSO-*d*₆, ppm) : δ 139.54; 129.08; 125.93; 122.54; 121.13; 119.84; 119.19; 112.19; 111.47.

SMHR : Théorique (C₁₈H₁₀Cl₂N₂) : 324.0221 Expérimental : 324.0214 ± 0.0011

2,8-Dichloro-5,11-dihydro-indolo[3,2-*b*]carbazole (3.10a). Reprenant une procédure similaire à celle utilisée pour obtenir le composé 3.9a, 6.500 g (16.70 mmol) du composé 3.8 et 23 mL de P(OEt)₃ donnent 339 mg du produit final sous la forme d'une poudre verdâtre. (R = 6 %). T_F > 300 °C.

¹H RMN (400 MHz, DMSO-*d*₆, ppm) : δ 11.28 (s, 2H); 8.34 (d, 2H, *J* = 1.6 Hz); 8.21 (s, 2H); 7.47 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz); 7.38 (dd, 2H, *J* = 8.6 Hz and *J* = 1.9 Hz)

¹³C RMN (100 MHz, DMSO-*d*₆, ppm) : δ 139.6, 135.7, 125.4, 123.8, 122.4, 121.9, 120.0, 111.9, 101.3

SMHR : Théorique (C₁₈H₁₀Cl₂N₂) : 324.0221 Expérimental : 324.0223 ± 0.0010

Protocole général d'alkylation. Dans un ballon brûlé à la flamme, 100 – 300 mg d'indolocarbazole est suspendu dans le DMF anhydre ([] = 0.05 M), puis 2.75 éq. de NaH sont ajoutés lentement à la température de la pièce. En peu de temps (10 minutes), la couleur de la réaction devient rouge foncé. Cette solution est agitée 30 minutes, puis 3.00 éq. de bromure d'alkyle est ajouté à la mixture. La réaction est agitée à la température de la pièce pour 12 - 36 heures puis versée dans 300 mL d'eau. Le précipité est filtré et lavé avec du méthanol (3 x 75 mL) pour éliminer les traces résiduelles de DMF et de bromure d'alkyle. Le produit est séché sous vide à 60 °C pour obtenir une poudre jaune.

3,9-Dichloro-5,11-di(2'-éthylhexyl)-indolo[3,2-*b*]carbazole (3.11a). Suivant le protocole général d'alkylation, 300 mg (0.923 mmol) du composé 3.9a est suspendu dans 18.5 mL de DMF anhydre, puis 60.9 mg (2.54 mmol) de NaH et 411 µL (0.446 g, 2.31 mmol) de

bromure de 2-éthylhexyle sont finalement ajoutés à la mixture. La réaction est agitée à la température de la pièce pour 12 heures pour obtenir 414 mg du produit final. (R = 82 % ; un rendement de 96 % peut être obtenu à partir de NaH fraîchement acheté). T_F 144 °C.

1H RMN (400 MHz, Acétone- d_6 , ppm) : δ 8.27 (s, 2H); 8.22 (d, 2H, $J = 8.3$ Hz); 7.57 (d, 2H, $J = 1.8$ Hz); 7.18 (dd, 2H, $J_1 = 8.3$ Hz et $J_2 = 1.8$ Hz); 4.389 (d, 4H, $J = 7.7$ Hz); 2.23 (m, 2H); 1.45 (m, 12H); 1.23 (m, 4H); 0.95 (t, 6H, $J = 7.5$ Hz); 0.82 (t, 6H, $J = 7.3$ Hz)

^{13}C RMN (100 MHz, Acétone- d_6 , ppm) : δ 143.40; 137.64; 131.70; 123.00; 122.18; 121.97; 118.80; 109.50; 100.37; 47.92; 39.53; 31.24; 24.74; 23.51; 14.00; 11.01 (*un pic aliphatique est manquant, probablement masqué par les pics du solvant.*)

SMHR : Théorique ($C_{34}H_{43}Cl_2N_2$) : 548.2725 Expérimental : 548.2729 ± 0.0016

2,9-Dichloro-11,12-dioctyl-indolo[2,3-c]carbazole (3.11b). Suivant le protocole général d'alkylation, 250 mg (0.769 mmol) du composé 3.9b est suspendu dans 16 mL de DMF anhydre, puis 50.0 mg (1.61 mmol) de NaH et 292 μ L (327 mg, 1.69 mmol) de bromooctane sont finalement ajoutés à la mixture. La réaction est agitée à la température de la pièce pour 12 heures. Le précipité est purifié par colonne chromatographique (éluant : 90 % Hexanes, 10 % Acétate d'éthyle) pour obtenir 212 mg du produit final. (R = 50 %).

1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) : δ 8.00 (d, 2H, $J = 8.3$ Hz); 7.89 (s, 2H); 7.52 (d, 2H, $J = 1.3$ Hz); 7.26 (dd, 2H, $J_1 = 8.2$ Hz et $J_2 = 1.5$ Hz); 4.49 (t, 2H, $J = 7.7$ Hz); 1.66 (m, 2H); 1.12 (m, 10H); 0.80 (t, 3H, $J = 6.8$ Hz).

^{13}C RMN (100 MHz, $CDCl_3$, ppm) : δ 143.77; 131.05; 130.05; 124.55; 124.05; 120.79 (2C); 113.36; 111.58; 48.51; 31.74; 31.06; 29.14; 28.98; 26.71; 22.65; 14.14.

SMHR : Théorique ($C_{34}H_{43}Cl_2N_2$) : 548.2725 Expérimental : 548.2729 ± 0.0016

2,8-Dichloro-5,11-di(2'-éthylhexyl)-indolo[3,2-b]carbazole (3.12). Suivant le protocole général d'alkylation, 88 mg (0.271 mol) du composé 3.10a est suspendu dans 5.4 mL de DMF anhydre, puis 26.0 mg (1.08 mmol) de NaH et 120 μ L (130 mg, 0.678 mmol) de bromure de 2-éthylhexyle sont finalement ajoutés à la mixture. La réaction est agitée à la température de la pièce pour 12 heures pour obtenir 101 mg du produit final. (R = 68 % ; un rendement de 94 % peut être obtenu à partir de NaH fraîchement acheté). T_F 168-170 °C.

¹H RMN (400 MHz, THF-*d*₈, ppm) : δ 8.21 (d, 2H, *J* = 1.7 Hz); 8.16 (s, 2H); 7.45 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz); 7.39 (dd, 2H, *J*₁ = 8.6 Hz et *J*₂ = 1.7 Hz); 4.34 (d, 4H, *J* = 7.5 Hz); 2.22 (m, 2H); 1.35 (m, 16H); 0.95 (t, 6H, *J* = 7.4 Hz); 0.86 (t, 6H, *J* = 7.2 Hz)

¹³C RMN (100 MHz, THF-*d*₈, ppm) : δ 141.89, 138.37, 126.70, 125.28, 124.38, 123.72, 121.03, 111.02, 100.78, 48.68, 40.40, 32.15, 29.90, 24.32, 14.68, 11.52 (*un pic aliphatique est manquant, probablement masqué par les pics du solvant.*)

SMHR : Théorique (C₃₄H₄₃Cl₂N₂) : 548.2725 Expérimental : 548.2729 ± 0.0016

2,8-Dibromo-5,11-dihydroindolo[3,2-*b*]carbazole (3.16). Dans un tricol de 1000 mL, une solution d'acétate de sodium (55.06 g, 671.2 mmol) dans l'eau (100 mL) est ajoutée à une suspension d'hydrochlorure de 4-bromophénylhydrazine (3.14) (25.00 g, 111.9 mmol) dans l'éthanol (200 mL). La solution résultante est agitée durant 15 minutes à la température de la pièce. Par la suite, une solution de 1,4-cyclohexandione (3.13) (6.271 g, 55.93 mmol) dans l'éthanol (50 mL) est ajoutée, puis on a procédé à l'addition de 50 mL (50.34 g, 839.0 mmol) d'acide acétique. Ce mélange réactionnel est chauffé à 50 °C pour une heure puis refroidi à 0 °C et maintenu à cette température pour une heure additionnelle. Le cyclohexane-1,4-bis[(4-bromophényl)hydrazone] brut est récupéré par filtration puis lavé à l'eau et séché méticuleusement à l'air durant 60-90 minutes. Cet intermédiaire est ajouté par petite portion à un mélange d'acide acétique (75 mL) et d'acide sulfurique concentré (15 mL) refroidi à 0 °C dans un tricol de 1000 mL muni d'un thermomètre. Après l'ajout complet de l'intermédiaire, la réaction est remise à la température de la pièce. Après 5 minutes à cette température, la réaction est rapidement chauffée à 110 °C à l'aide d'un bain d'huile préchauffé. La solution brunâtre se transforme progressivement en une suspension jaune-verdâtre au-dessus de 80 °C. Après 10-15 minutes à 110 °C, la réaction est refroidie et diluée dans l'éthanol. Le précipité verdâtre est récupéré par filtration puis lavé à l'eau et à l'éthanol. Les produits résultants (3.16 et 3.16a dans un ratio 4:1 à 5:1 par RMN) sont suspendus dans l'éthylène glycol et chauffés à 180-190 °C durant 36 heures. Un jet d'air comprimé est incorporé à la mixture à l'aide d'une aiguille pour compléter l'oxydation du composé 3.16a. Une fois ce processus terminé, le mélange réactionnel est refroidi, filtré, lavé à l'éthanol et recristallisé dans le DMF pour obtenir 4.961 g (R = 21 %) du composé 3.16 avec une pureté raisonnable (≈ 95 %).

¹H RMN (400 MHz, DMSO-*d*₆, ppm) : δ 11.29 (s, 2H); 8.47 (d, *J* = 1.9 Hz, 2H); 8.22 (s, 2H); 7.50 (dd, *J*₁ = 8.5 Hz et *J*₂ = 1.9 Hz, 2H); 7.42 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H)

¹³C RMN (100 MHz, DMSO-*d*₆, ppm) : δ 139.90; 135.52; 128.00; 124.46; 122.97; 122.27; 112.42; 109.64; 101.32

SMHR : Théorique (C₁₈H₁₀Br₂N₂) : 411.9211 Expérimental : 411.9222 ± 0.0012

3,9-Dibromo-5,11-dihydroindolo[3,2-*b*]carbazole (3.17). Dans un tricol de 1000 mL, une solution d'acétate de sodium (66.05 g, 805.2 mmol) dans l'eau (110 mL) est ajoutée à une suspension d'hydrochlorure de 3-bromophénylhydrazine (3.15) (30.00 g, 134.2 mmol) dans l'éthanol (250 mL). La solution résultante est agitée durant 15 minutes à la température de la pièce. Par la suite, une solution de 1,4-cyclohexandione (3.13) (7.524 g, 67.10 mmol) dans éthanol (60 mL) est ajoutée, puis on a procédé l'addition de 55 mL (60.44 g, 1006 mmol) d'acide acétique. Ce mélange réactionnel est chauffé à 60 °C pour une heure puis refroidi à 0 °C et maintenu à cette température pour une heure additionnelle. Le cyclohexane-1,4-bis[(3-bromophényl)hydrazone] brut est récupéré par filtration puis lavé à l'eau et séché méticuleusement à l'air durant 60-90 minutes. Cet intermédiaire est ajouté par petite portion à un mélange d'acide acétique (75 mL) et d'acide sulfurique concentré (15 mL) refroidi à 0 °C dans un tricol de 1000 mL muni d'un thermomètre. Après l'ajout complet de l'intermédiaire, la réaction est remise à la température de la pièce. Après 5 minutes à cette température, la réaction est rapidement chauffée à 110 °C à l'aide d'un bain d'huile préchauffé. La solution brunâtre se transforme progressivement en une suspension blanchâtre au-dessus de 80 °C. Après 10-15 minutes à 110 °C, la réaction est refroidie et diluée dans l'éthanol. Le précipité blanchâtre est récupéré par filtration et lavé à l'eau et à l'éthanol. Une recristallisation dans le DMF permet obtenir 3.874 g (R = 14 %) du composé 3.17.

¹H RMN (400 MHz, DMSO-*d*₆, ppm) : δ 11.26 (s, 2H); 8.18 (s, 2H); 8.17 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H); 7.64 (d, *J* = 1.7 Hz, 2H); 7.27 (dd, *J*₁ = 8.2 Hz et *J*₂ = 1.7 Hz, 2H)

¹³C RMN (100 MHz, DMSO-*d*₆, ppm) : δ 142.06; 135.40; 122.35; 122.07; 121.71; 120.53; 118.36; 113.08; 101.12

SMHR : Théorique (C₁₈H₁₀Br₂N₂) : 411.9211 Expérimental : 411.9218 ± 0.0012

2,8-Dibromo-5,11-di(2'-éthylhexyl)indolo[3,2-*b*]carbazole (3.18). Suivant le protocole général d'alkylation, 1.500 g (3.622 mmol) du composé 3.16 est suspendu dans 90 mL de DMF anhydre, puis 239 mg (9.961 mmol) de NaH et 1.93 mL (2.10 g, 10.9 mmol) de bromure de 2-éthylhexyle sont finalement ajoutés à la mixture. La réaction est agitée à la température de la pièce pour 36 heures pour obtenir 2.258 g du produit final. (R = 98 %). T_F 160 – 162 °C.

1H RMN (400 MHz, C_6D_6 , ppm) : δ 8.40 (d, 2H, J = 1.7 Hz); 7.80 (s, 2H); 7.59 (dd, 2H, J = 8.6 Hz and J = 1.7 Hz); 6.99 (d, 2H, J = 8.6 Hz); 3.78 (m, 4H); 1.96 (m, 2H); 1.15 (m, 16H); 0.81 (t, 6H, J = 6.8 Hz); 0.72 (t, 6H, J = 7.5 Hz)

^{13}C RMN (100 MHz, C_6D_6 , ppm) : δ 141.01; 137.07; 128.73; 124.82; 123.20; 122.57; 111.15; 110.43; 99.48; 47.46; 39.04; 31.07; 28.71; 24.50; 23.17; 14.04; 10.84

SMHR : Théorique ($C_{34}H_{42}Br_2N_2$) : 636.1715 Expérimental : 636.1699 ± 0.0019

3,9-Dibromo-5,11-di(2'-éthylhexyl)indolo[3,2-*b*]carbazole (3.19). Suivant le protocole général d'alkylation, 600 mg (1.449 mmol) du composé 3.17 est suspendu dans 30 mL de DMF anhydre, puis 96.0 mg (3.95 mmol) de NaH et 770 μ L (840 mg, 4.35 mmol) de bromure de 2-éthylhexyle sont finalement ajoutés à la mixture. La réaction est agitée à la température de la pièce pour 36 heures pour obtenir 899 mg du produit final. (R = 97 %). T_F 141 – 143 °C.

1H RMN (400 MHz, Acétone- d_6 , ppm) : δ 8.20 (s, 2H); 8.14 (d, 2H, J = 8.2 Hz); 7.68 (d, 2H, J = 1.1 Hz); 7.31 (dd, 2H, J = 8.3 Hz and J = 1.3 Hz); 4.30 (d, 4H, J = 7.6 Hz); 2.20 (m, 2H); 1.30 (m, 16H); 0.93 (t, 6H, J = 7.4 Hz); 0.83 (t, 6H, J = 7.3 Hz)

^{13}C RMN (100 MHz, Acétone- d_6 , ppm) : δ 143.86; 137.64; 123.31; 122.72; 122.49; 121.75; 119.86; 112.66; 100.53; 48.09; 39.78; 31.48; 29.25; 24.99; 23.76; 14.27; 11.26

SMHR : Théorique ($C_{34}H_{42}Br_2N_2$) : 636.1715 Expérimental : 636.1693 ± 0.0019

2,8-Bis(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5,11-di(2'-éthylhexyl)-indolo[3,2-*b*]carbazole (3.20). Dans un ballon de 50 mL brûlé à la flamme, 1.000 g (1.566 mmol) du composé 3.18 est dissous dans 16 mL de THF anhydre. La solution résultante est refroidie à -78 °C, puis 1.28 mL de *n*-butyle de lithium (2.5 M dans l'hexanes, 3.21 mmol) est ajouté lentement sur une période de 15 – 20 minutes. La mixture est agitée à -78 °C pour 2.5 – 3 heures pour former une pâte visqueuse jaune. Par la suite,

0.700 mL (3.45 mmol) de 2-isopropoxy-4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolane est ajouté rapidement à la réaction. Cette dernière est réchauffée à la température de la pièce puis agitée 12 heures à cette température. La mixture est versée dans 75 mL d'eau distillée puis extraite au dichlorométhane (5 x 75 mL). Les fractions organiques sont combinées puis séchées sur MgSO_4 . Le solvant est évaporé sous vide. Le produit brut est purifié par deux recristallisations dans un mélange de méthanol et de THF pour obtenir 0.562 g de produit pur sous la forme d'aiguilles jaunes. (R = 49 %). T_F 286 – 288 °C

^1H RMN (400 MHz, C_6D_6 , ppm) : δ 9.35 (s, 2H); 8.49 (d, 2H, $J = 8.2$ Hz); 8.14 (s, 2H); 7.41 (d, 2H, $J = 8.2$ Hz); 3.89 (m, 4H); 2.03 (m, 2H); 1.26 (s, 24H); 1.14 (m, 16H); 0.81 (t, 6H, $J = 6.8$ Hz); 0.66 (t, 6H, $J = 7.3$ Hz)

^{13}C RMN (100 MHz, C_6D_6 , ppm) : δ 144.89; 137.40; 133.03; 128.43; 123.67; 123.40; 108.80; 99.86; 83.55; 47.57; 39.17; 31.27; 28.85; 25.18; 24.69; 23.38; 14.26; 11.03

SMHR : Théorique ($\text{C}_{46}\text{H}_{66}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_4$) : 732.5208 Expérimental : 732.5193 ± 0.0022

3,9-Bis(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5,11-di(2'-éthylhexyl)-

indolo[3,2-b]carbazole (3.21). Ce composé est synthétisé en reprenant une procédure similaire à celle développée pour le composé 3.20 en utilisant 0.500 g (0.783 mmol) du composé 3.19, 8 mL de THF anhydre, 640 μL de *n*-butyle de lithium (2.5 M dans l'hexanes, 1.61 mmol) et 350 μL (1.72 mmol) de 2-isopropoxy-4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolane. Le produit brut est purifié par deux recristallisations dans un mélange de méthanol et d'acétone pour obtenir 0.297 g de produit pur sous la forme d'aiguilles jaunes. (R = 52 %). T_F 287 – 289 °C.

^1H RMN (400 MHz, C_6D_6 , ppm) : δ 8.41 (s, 2H); 8.34 (dd, 2H, $J_1 = 7.7$ Hz, $J_2 = 0.6$ Hz); 8.29 (dd, 2H, $J = 7.7$ Hz and $J = 0.6$ Hz); 8.12 (s, 2H); 4.03 (m, 4H); 2.16 (m, 2H); 1.23 (s, 24H); 1.14 (m, 16H); 0.82 (t, 6H, $J = 7.1$ Hz); 0.68 (t, 6H, $J = 7.4$ Hz)

^{13}C RMN (100 MHz, C_6D_6 , ppm) : δ 142.52; 137.58; 126.05; 125.15; 123.90; 120.14; 116.00; 99.99; 83.75; 47.59; 39.17; 31.04; 28.64; 25.09; 24.65; 23.32; 14.26; 11.01

SMHR : Théorique ($\text{C}_{46}\text{H}_{66}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_4$) : 732.5208 Expérimental : 732.5193 ± 0.0022

N-Octyl-2,7-bis(4'-chloro-2'-nitrophényl)carbazole (3.23). Dans un ballon de 100 mL, 4.000 g (7.532 mmol) du composé 3.22 et 3.390 g (14.17 mmol) de 1-bromo-4-chloro-2-nitrobenzène (3.6) sont dissous dans 25 mL de K_2CO_3 2 M aqueux et 38 mL de THF

dégazés. Après la dissolution complète des espèces, 173 mg (0.150 mmol) de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ est ajouté dans le ballon, et la réaction est portée à reflux pour la nuit. Une fois la réaction terminée, la mixture est refroidie à la température de la pièce, puis versée dans 75 mL d'eau. La solution résultante est extraite à l'acétate d'éthyle (3 x 100 mL). Les phases organiques sont combinées, séchées sur MgSO_4 puis évaporées sous vide. Le produit brut est dissous dans le toluène (75 mL), filtré sur un tapis de silice (2 – 3 cm) et lavé avec 350 mL de toluène supplémentaire. Une fois le toluène évaporé sous vide, le solide est recristallisé dans un mélange de méthanol et d'acétone (3 : 1) pour obtenir un solide jaune. (3.850 g, R = 87 %). T_F 163 – 164 °C.

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3 , ppm) : δ 8.14 (d, 2H, $J = 8.2$ Hz), 7.88 (d, 2H, $J = 2.2$ Hz), 7.63 (dd, 2H, $J_1 = 8.3$ Hz, $J_2 = 2.2$ Hz), 7.54 (d, 2H, $J = 8.3$ Hz), 7.31 (d, 2H, $J = 1.5$ Hz), 7.17 (dd, 2H, $J = 8.0$ Hz and 1.5 Hz), 4.27 (t, 2H, $J = 7.2$ Hz), 1.85 (m, 2H), 1.30 (m, 10H), 0.84 (t, 3H, $J = 6.8$ Hz)

^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3 , ppm) : δ 159.98, 141.13, 135.56, 134.14, 133.92, 133.48, 132.47, 124.27, 122.67, 121.19, 119.28, 108.37, 43.43, 32.90, 29.46, 29.27, 29.08, 27.43, 22.74, 14.21

SMHR : Théorique ($\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_6$) : 589.1535 Expérimental : 589.1525 ± 0.0017

***N*-Octyl-2,7-bis(5'-chloro-2'-nitrophényl)carbazole (3.24)**. Ce composé est synthétisé en reprenant une procédure similaire à celle développée pour le composé 3.23 en utilisant 4.500 g (8.474 mmol) du composé 3.22, 3.813 g (16.13 mmol) de 1-bromo-5-chloro-2-nitrobenzène (3.5), 28 mL de K_2CO_3 2 M aqueux, 42 mL de THF et 194 mg (0.169 mmol) de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ pour obtenir 4.103 g de produit pur sous la forme d'un solide jaune. (R = 85 %). T_F 167 – 168 °C.

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3 , ppm) : δ 8.15 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz), 7.86 (d, 2H, $J = 8.6$ Hz), 7.58 (d, 2H, $J = 2.1$ Hz), 7.49 (dd, 2H, $J_1 = 8.6$ Hz, $J_2 = 2.1$ Hz), 7.33 (s, 2H), 7.18 (dd, 2H, $J_1 = 8.0$ Hz, $J_2 = 0.8$ Hz), 4.29 (t, 2H, $J = 7.2$ Hz), 1.86 (m, 2H), 1.30 (m, 10H), 0.84 (t, 3H, $J = 7.0$ Hz)

^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3 , ppm) : δ 148.04; 141.15; 139.01; 138.38; 134.16; 132.35; 128.18; 125.69; 122.79; 121.22; 119.23; 108.36; 43.48, 31.90, 29.46, 29.28, 29.11, 27.45, 22.74, 14.20

SMHR : Théorique ($\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_6$) : 589.1535 Expérimental : 589.1525 ± 0.0017

N-Octyl-3,6-Dibromo-2,7-bis(4'-chloro-2'-nitrophenyl)carbazole (3.25). Dans un ballon de 100 mL, 3.000 g (5.082 mmol) du composé 3.23 est dissous dans 51 mL d'acétone, puis 1.826 g (10.26 mmol) de *N*-bromosuccinimide (NBS) est ajouté rapidement en absence de lumière. Après avoir été agité pour la nuit à la température de la pièce, 35 mL d'eau est ajouté à la mixture et cette dernière est extraite à l'acétate d'éthyle (3 x 75 mL). Les fractions organiques sont combinées, séchées sur MgSO₄ puis évaporées sous vide. Le produit brut est purifié par recristallisation dans un mélange de méthanol et d'acétone (1 : 2) pour obtenir 3.333 g du produit pur sous la forme d'un solide jaune. (R = 88 %). T_F 191 – 192 °C.

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, ppm) : δ 8.32 (2s, 2H), 8.14 (2d, 2H, *J* = 2.3 Hz), 7.70 (2dd, 2H, *J*₁ = 8.2 Hz et *J*₂ = 2.2 Hz), 7.42 (2d, 2H, *J* = 8.2 Hz), 7.25 (2s, 2H), 4.19 (m, 2H), 1.80 (m, 2H), 1.26 (m, 10H), 0.83 (t, 3H, *J* = 6.9 Hz) (*La présence d'atropoisomères multiplie les signaux RMN*).²³¹⁻²³³

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃, ppm) : δ 149.09; 149.07; 140.10; 140.08; 135.94; 135.87; 135.28; 135.25; 135.02; 134.03; 133.90; 133.13; 133.06; 124.81; 124.74; 124.69; 123.16; 123.13; 112.79; 112.77; 110.19; 110.18; 43.71; 31.83; 29.34; 29.24; 29.23; 28.95; 27.35; 22.71; 14.19 (*La présence d'atropoisomères multiplie les signaux RMN*).²³¹⁻²³³

SMHR : Théorique (C₃₂H₂₉Br₂Cl₂N₃O₄)744.9745 Expérimental : 744.9738 ± 0.0022

N-Octyl-3,6-Dibromo-2,7-bis(5'-chloro-2'-nitrophenyl)carbazole (3.26). Ce composé est synthétisé en reprenant une procédure similaire à celle développée pour le composé 3.25 en utilisant 3.000 g (5.081 mmol) du composé 3.24, 51 mL d'acétone et 1.826 g (10.26 mmol) de *N*-bromosuccinimide (NBS). Le produit brut est purifié par colonne chromatographique (éluant : 55 % CH₂Cl₂, 45 % hexanes). Le solvant des fractions pures est rapidement évaporé pour limiter le processus de dégradation (un changement de couleur est observé à l'intérieur de 10 minutes) pour obtenir 3.335 g du produit sous la forme d'un solide jaune foncé. (R = 88 %). T_F 103 – 104 °C. *Une petite quantité d'impuretés (< 5 %) due à une dégradation reste présente dans le produit final.*

¹H RMN (400 MHz, Acétone-*d*₆, ppm) : δ 8.62 (s, 2H); 8.26 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz); 7.82 (dd, 2H, *J*₁ = 8.8 Hz, *J*₂ = 2.2 Hz); 7.77 (s, 2H), 7.64 (t, 2H, 2.1 Hz); 4.51 (t, 2H, *J* = 6.8 Hz); 1.88 (m, 2H); 1.27 (m, 10H); 0.81 (t, 3H, *J* = 7.0 Hz)

^{13}C RMN (100 MHz, Acétone- d_6 , ppm) : δ 148.29; 141.08; 139.41; 139.38; 139.27; 139.25; 136.75; 133.45; 133.41; 130.28; 127.13; 127.11; 125.39; 113.00; 122.99; 112.04; 43.92; 32.43; 29.95; 29.94; 29.66; 27.62; 23.24; 14.3

SMHR : Théorique ($\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_4$) 744.9745 Expérimental : 744.9738 ± 0.0022

***N*-Octyl-3,6-Dibromo-2,7-bis(4'-chloro-2'-aminophényl)carbazole (3.27).** Dans un ballon de 25 mL brûlé à la flamme, 1.600 g (2.143 mmol) du composé 3.25 est dissous dans 6 mL d'éthanol 99 % et 6 mL d'acétate d'éthyle, puis 4.054 g (21.38 mmol) de SnCl_2 anhydre est ajouté à la solution. La mixture résultante est agitée à 70 °C pour trois heures puis refroidie à la température de la pièce. Le pH est ajusté pour que la solution soit légèrement basique (pH 7 – 8) à l'aide d'une solution aqueuse contenant 5 % de bicarbonate de sodium. Cette mixture résultante est extraite avec l'acétate d'éthyle (3 x 75 mL). Les fractions organiques sont combinées, lavées à l'aide d'une solution saturée en sel, séchées sur MgSO_4 puis évaporées sous vide. Le produit brut est purifié par colonne chromatographique (éluant : 69 % hexanes, 30 % acétate d'éthyle, 1 % triéthylamine) pour obtenir 1.188 g de produit pur sous la forme d'un solide jaune pâle. (R = 81 %). T_F 79 – 80 °C. *Le produit récupéré est utilisé rapidement pour en limiter la dégradation rapide.*

^1H RMN (400 MHz, Acétone- d_6 , ppm) : δ 8.59 (s, 2H); 7.57 (s, 2H); 7.00 (2d, 2H, $J = 7.5\text{Hz}$), 6.90 (m, 2H); 6.71 (2dd, 2H, $J = 7.8\text{ Hz}$ and $J = 3.7\text{ Hz}$); 4.61 (2s, 4H, NH_2), 4.47 (t, 2H, $J = 7.2\text{ Hz}$); 1.88 (m, 2H); 1.30 (m, 10H); 0.82 (t, 3H, $J = 7.0\text{ Hz}$) (*La présence d'atropoisomères multiplie les signaux RMN.*)²³¹⁻²³³

^{13}C RMN (100 MHz, Acétone- d_6 , ppm) : δ 147.97; 149.90; 141.47; 137.70; 137.67; 134.65; 132.63; 126.53; 126.48; 125.74; 125.71; 123.69; 116.95; 116.85; 115.05; 115.04; 114.67; 114.66; 113.20; 43.74; 32.47; 29.98; 29.92; 27.64; 23.24; 14.33 (*un pic aliphatique est manquant, probablement masqué par les pics du solvant.*) (*La présence d'atropoisomères multiplie les signaux RMN.*)²³¹⁻²³³

SMHR : Théorique ($\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{N}_3$) : 685.0262 Expérimental : 685.0270 ± 0.0020

***N*-Octyl-3,6-Dibromo-2,7-bis(5'-chloro-2'-aminophényl)carbazole (3.28).** Ce composé est synthétisé en reprenant une procédure similaire à celle développée pour le composé 3.27 en utilisant 2.555 g (3.41 mmol) du composé 3.26, 8.5 mL d'éthanol 99 %, 8.5 mL d'acétate d'éthyle et 6.473 g (34.14 mmol) de SnCl_2 anhydre pour obtenir 1.690 g du

produit pur sous la forme d'un solide jaune pâle. ($R = 72\%$). T_F 83 – 84 °C. *Le produit récupéré est utilisé rapidement pour en limiter la dégradation rapide.*

^1H RMN (400 MHz, Acétone- d_6 , ppm) : δ 8.06 (2s, 2H); 7.61 (s, 2H); 7.16 (dd, 2H, $J = 8.6$ Hz and $J = 2.2$ Hz); 7.03 (2d, 2H, $J = 2.2$ Hz); 6.86 (d, 2H, $J = 8.6$ Hz); 4.49 (m, 6H); 1.89 (m, 2H); 1.30 (m, 10H); 0.82 (t, 3H, $J = 7.0$ Hz)

^{13}C RMN (100 MHz, Acétone- d_6 , ppm) : δ 145.53; 145.44; 141.47; 137.55; 137.51; 130.60; 129.32; 129.21; 129.14; 125.78; 125.75; 123.75; 121.6; 121.03; 117.13; 114.40; 114.38; 113.18; 43.77; 32.45; 29.98; 29.93; 27.64; 23.24; 14.33 (*un pic aliphatique est manquant, probablement masqué par les pics du solvant*)

SMHR : Théorique ($\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{N}_3$) : 685.0262 Expérimental : 685.0256 ± 0.0020

3,10-Dichloro-5,8-dihydro-14-octyl-diindolo[3,2-*b*:2',3'-*h*]carbazole (3.29). Dans un ballon de 100 mL brûlé à la flamme, 1.773 g (2.576 mmol) du composé 3.27 fraîchement préparé, 82 mg (1.288 mmol) de poudre de cuivre, 4.9 mg (0.026 mmol) de CuI et 1.495 g (10.82 mmol) de K_2CO_3 anhydre sont suspendus dans 43 mL de *n*-dibutylether anhydre. La réaction est portée à reflux sous agitation pour 12 heures avant d'être refroidie et versée dans 30 mL d'eau distillée. La mixture résultante est extraite trois fois à l'aide d'une solution de diéthyle d'éther et de THF (1 : 1). Les fractions organiques sont combinées, lavées à l'aide d'une solution de 1 M d'acide chlorhydrique (2 x 300 mL), séchées sur MgSO_4 puis évaporées sous vide. Le produit brut est soniqué 5 – 10 minutes dans l'acétone chaude (20 – 25 mL) puis refroidi à 0 °C. Le précipité est filtré et lavé avec du méthanol froid pour obtenir 801 mg du produit pur sous la forme d'un solide jaune. ($R = 59\%$). $T_F > 300$ °C

^1H RMN (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm) : δ 11.24 (s, 2H, NH); 8.25 (m, 6H); 7.51 Hz (d, 2H, $J = 1.9$ Hz); 7.16 (dd, 2H, $J_1 = 8.3$ Hz, $J_2 = 1.9$ Hz); 4.52 (t, 2H, $J = 7.0$ Hz); 1.92 (m, 2H); 1.36 (m, 4H); 1.19 (m, 6H); 0.78 (t, 3H, $J = 6.8$ Hz)

^{13}C RMN (100 MHz, DMSO- d_6 , ppm) : δ 141.65; 137.23; 134.85; 129.80; 122.64; 122.04; 121.71; 121.61; 117.83; 110.20; 101.44; 98.70; 42.70; 31.27; 28.91; 28.80; 28.15; 26.72; 22.08; 13.94

SMHR : Théorique ($\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{N}_3$) : 525.1738 Expérimental : 525.1729 ± 0.0016

2,11-Dichloro-5,8-dihydro-14-octyl-diindolo[3,2-*b*:2',3'-*h*]carbazole (3.30). Ce composé est synthétisé en reprenant une procédure similaire à celle développée pour le composé 3.29 en utilisant 708 mg (1.03 mmol) du composé 3.28 fraîchement préparé, 33 mg (0.52 mmol) de poudre de cuivre, 2 mg (0.01 mmol) de CuI, 598 mg (4.33 mmol) de K₂CO₃ anhydre et 34 mL de *n*-dibutylether anhydre pour obtenir 317 mg de produit pur sous la forme d'un solide jaune. (R = 58 %). T_F > 300 °C

¹H RMN (400 MHz, DMSO-*d*₆, ppm) : δ 11.24 (s, 2H, NH); 8.36 (d, 2H, *J* = 1.4 Hz); 8.32 (s, 2H); 8.29 (s, 2H); 7.49 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz); 7.38 (dd, 2H, *J*₁ = 8.5 Hz, *J*₂ = 1.6 Hz); 4.50 (t, 2H, *J* = 6.3 Hz); 1.93 (m, 2H); 1.30 (m, 10H); 0.80 (t, 3H, *J* = 6.6 Hz)

¹³C RMN (100 MHz, DMSO-*d*₆, ppm) : δ 139.45; 137.15; 135.09; 125.06; 124.10; 122.99; 121.90; 121.84; 119.86; 111.95; 101.44; 98.96; 42.75; 31.30; 28.90; 28.32; 26.71; 22.09; 13.93

SMHR : Théorique (C₃₂H₂₉Cl₂N₃) : 525.1738 Expérimental : 525.1729 ± 0.0016

3,10-Dichloro-5,8,14-trioctyl-diindolo[3,2-*b*:2',3'-*h*]carbazole (3.31). Dans un ballon de 50 mL brûlé à la flamme, 300 mg (0.570 mmol) du composé 3.29 est suspendu dans 12 mL de DMF anhydre, puis 38 mg (1.57 mmol) de NaH est ajouté lentement à la température de la pièce. En peu de temps (10 minutes), la couleur de la réaction devient rouge foncé. Cette solution est agitée 30 minutes, puis 250 µL (1.42 mmol) de 1-bromooctane est ajouté à la mixture. La réaction est agitée à la température de la pièce pour 12 heures puis versée dans 150 mL d'eau. Le produit brut est extrait au dichlorométhane (5 x 75 mL). Les fractions organiques sont combinées, lavées à l'eau et à l'aide d'une solution saturée en sel, séchées sur MgSO₄ puis évaporées sous vide. Le produit brut est soniqué 5 – 10 minutes dans l'acétone chaude (20 – 25 mL) puis refroidi à 0 °C. Le précipité est filtré et lavé avec du méthanol froid pour obtenir 407 mg du produit pur sous la forme d'un solide jaune. (R = 95 %). T_F 200 – 202 °C

¹H RMN (400 MHz, THF-*d*₈, ppm) : δ 8.28 (s, 2H); 8.15 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz); 8.12 (s, 2H), 7.53 (d, 2H, *J* = 1.7 Hz); 7.14 (dd, 2H, *J*₁ = 8.3 Hz, *J*₂ = 1.7 Hz); 4.57 (t, 2H, *J* = 7.2 Hz); 4.49 (t, 4H, *J* = 7.2 Hz); 1.99 (m, 6H); 1.45 (m, 12H); 1.28 (m, 18H); 0.86 (m, 9H)

¹³C RMN (100 MHz, THF-*d*₈, ppm) : δ 143.02; 138.50; 136.65; 131.63; 124.07; 123.08; 122.56; 122.55; 118.61; 109.09; 99.89; 99.09; 43.80; 43.66; 32.65; 32.63; 30.32; 30.27; 30.09; 30.05; 29.54; (2C), 28.10; 27.97; 23.30 (2C); 14.21; 14.19

SMHR : Théorique ($C_{48}H_{61}Cl_2N_3$) : 749.4242 Expérimental : 749.4248 ± 0.0022

2,11-Dichloro-5,8,14-trioctyl-diindolo[3,2-b:2',3'-h]carbazole (3.32). Ce composé est synthétisé en reprenant une procédure similaire à celle développée pour le composé 3.31 en utilisant 400 mg (0.760 mmol) du composé 3.30, 15 mL de DMF anhydre, 50.2 mg (2.09 mmol) de NaH et 330 μ L (1.90 mmol) de 1-bromooctane pour obtenir 451 mg de produit pur sous la forme d'un solide jaune. (R = 96 %). $T_F > 208 - 210$ °C

1H RMN (400 MHz, THF- d_8 , ppm) : δ 8.28 (s, 2H); 8.22 (d, 2H, $J = 1.7$ Hz); 8.16 (s, 2H); 7.46 (d, 2H, $J = 8.6$ Hz); 7.38 (dd, 2H, $J_1 = 8.6$ Hz, $J_2 = 1.7$ Hz); 4.56 (t, 2H, $J = 7.0$ Hz); 4.49 (t, 4H, $J = 7.0$ Hz); 1.99 (m, 6H); 1.45 (m, 12H); 1.28 (m, 18H); 0.86 (m, 9H)

^{13}C RMN (100 MHz, THF- d_8 , ppm) : δ 141.36; 139.03; 137.36; 126.27; 125.59; 125.02; 124.24; 123.34; 120.97; 110.61; 100.44; 99.84; 44.44, 44.27, 33.20, 33.13, 30.86, 30.79, 30.62; 30.55, 30.15, 29.87; 28.64; 28.57; 23.84; 23.81; 14.71 (2C).

SMHR : Théorique ($C_{48}H_{61}Cl_2N_3$) : 749.4242 Expérimental : 749.4233 ± 0.0022

Procédures générales de polymérisation (Tableau 3.1)

Polymérisation de Yamamoto. Dans un tricol de 25 mL brûlé à la flamme et contenant un agitateur magnétique, 2.4 éq. de 2,2'-bipyridine (BiPy), 2.4 éq. de bis(1,5-cyclooctadiène)nickel (0) ($Ni(COD)_2$), 2.4 éq. de 1,5-cyclooctadiène (COD), le DMF anhydre ([monomère] = 0.075 M) dégazé à froid sous vide et le THF anhydre ([monomère]_{final} = 0.025 M, 1/3 du volume) dégazé à froid sous vide sont ajoutés dans l'ordre. La solution résultante est agitée à 60 – 65 °C pour 30 minutes en l'absence de lumière. Dans un second ballon brûlé à la flamme, 0.100 – 0.200 g (1.00 éq.) de monomère 3.11, 3.12, 3.31 ou 3.32 est dissous dans le THF anhydre ([monomère]_{final} = 0.025 M, 2/3 du volume) dégazé à froid sous vide. La solution de monomère est ajoutée à la solution violette du catalyseur. La mixture résultante est agitée à 60 – 70 °C pour 72 heures en absence de lumière. Au besoin, 2 ou 3 mL de THF sont ajoutés pour maintenir la concentration en solvant constante dans la réaction. Après 72 heures, la réaction est refroidie puis versée dans 500 mL d'une solution MeOH : HCl (4:1). Après quelques minutes, la couleur de la suspension passe de noir à jaune pâle. En tout, la suspension est agitée deux heures pour éliminer toutes les traces de catalyseur puis filtrée sur un filtre de téflon de 0.45 μ m. Le solide récupéré est lavé à l'acétone durant 24 heures dans un

extracteur de Soxhlet puis séché sous vide pour obtenir une poudre jaune pâle. P2IC (R = 88 %), P2DIC (R = 80 %), P3IC (R = 90 %), P3DIC (R = 83 %)

Polymérisation de Stille. Dans un ballon brûlé à la flamme et contenant un agitateur magnétique, 1.000 éq. (150.0 – 300.0 mg) du composé 3.18 ou 3.19 et 1.000 éq. de 5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène sont dissous dans le THF ([monomère] = 0.2 M), puis 0.02 éq. de Pd(PPh₃)₄ fraîchement préparé est ajouté. La réaction est agitée vigoureusement à 85 – 90 °C pour 72 heures en absence de lumière. Le polymère est précipité dans le méthanol froid (0 – 5 °C), filtré sur un filtre de nylon de 0.45 µm et lavé à l'acétone dans un extracteur de Soxhlet durant 72 heures pour éliminer les oligomères et les résidus de catalyseur. Le solide restant est séché sous vide pour obtenir une poudre rouge-orangé. P2ICTT (R = 86 %), P3ICTT (R = 96 %)

Polymérisation de Suzuki. Dans un ballon brûlé à la flamme et contenant un agitateur magnétique, 1.000 éq. (150.0 – 300.0 mg) du composé 3.18 ou 3.19 et 1.000 éq. de 5,5'-dibromo-2,2'-bis(3,4-éthylènedioxythiophène) sont dissous dans le THF ([monomère] = 0.2 M), puis une solution 2 M de K₂CO₃ aqueux (8.00 éq.) et 0.02 éq. de Pd(PPh₃)₄ fraîchement préparé sont ajoutés. La réaction est agitée vigoureusement à 85 - 90 °C pour 72 heures en l'absence de lumière. Le polymère est précipité dans une solution froide (0 – 5 °C) de méthanol et d'eau (10 : 1), filtré sur un filtre de nylon de 0.45 µm et lavé à l'acétone dans un extracteur de Soxhlet durant 72 heures pour éliminer les oligomères et les résidus de catalyseur. Le solide restant est séché sous vide pour obtenir une poudre rouge-orangé. P2ICEE (R = 77 %), P3ICEE (R = 79 %)

Chapitre 4 – Solubilité et organisation des poly(2,7-carbazole)s et des poly(indolo[3,2-*b*]carbazole)s

4.1 Introduction

Les premières synthèses et caractérisations des poly(indolo[3,2-*b*]carbazole)s (PICs) et poly(diindolo[3,2-*b*:2',3'-*h*]carbazole)s (PDICs) ont permis de mettre en place les éléments importants à la conception de polymères pour les transistors organiques à effet de champ (TOECs). Cette étude a démontré le potentiel limité des PDICs pour une utilisation comme TEOC. Le potentiel d'oxydation relativement faible et l'absence d'organisation structurale de ces polymères laissent entrevoir des performances limitées dans des transistors. Par contre, la présence d'interactions à l'état solide sous la forme de π -dimères et le potentiel d'oxydation relativement élevé des PICs permettent de croire qu'il serait possible de concevoir des polymères présentant des performances relativement élevées en TOECs. Pour atteindre ce résultat, il est impératif d'augmenter les masses molaires et la solubilité de ces polymères. La fabrication de dispositifs efficaces sera alors possible.

Pour augmenter la solubilité des polymères dérivés des poly(indolo[3,2-*b*]carbazole)s, un paramètre clé dans la synthèse des indolo[3,2-*b*]carbazoles, peut être varié. La modification du groupement fonctionnel sur les deux atomes d'azote de ces dérivés permettra une meilleure modulation de la solubilité des polymères résultants. La chimie des polycarbazoles a mis en lumière une problématique similaire. La substitution de l'atome d'azote par de longues chaînes d'alkyle ramifié a déjà démontré une augmentation de la solubilité de ces polymères.^{169,171,234,235} Cette solution a d'abord été considérée. Malheureusement, elle n'a pas permis d'augmenter significativement la solubilité des poly(indolo[3,2-*b*]carbazole)s. Toutefois cette augmentation a été obtenue par la conception de nouvelles chaînes latérales symétriques d'alkyle ramifié et de 3,5-dialkylaryle. L'augmentation de la solubilité des polymères combinée avec une optimisation des conditions catalytiques de la réaction de polymérisation a permis d'obtenir, dans un deuxième temps, des polymères de masses molaires relativement élevées. Pour obtenir une meilleure idée d'ensemble du comportement de ces nouvelles chaînes, la synthèse des analogues de poly(2,7-carbazole)s a également été effectuée. Les changements au niveau

structural du polymère engendreront aussi un changement d'organisation à l'état solide. Les modifications structurales des deux nouvelles chaînes latérales seront étudiées par DSC et diffraction des rayons X. Une étude exhaustive par transistor organique à effet de champ (TOEC) de ces nouveaux poly(indolo[3,2-*b*]carbazole)s et poly(2,7-carbazole)s permettra, dans un dernier temps, de qualifier les améliorations apportées par le changement de chaînes latérales dans le polymère en fonction de l'organisation et la structure des polymères.

4.2 Synthèse

4.2.1 Synthèse et détermination des chaînes latérales idéales

La synthèse des diverses chaînes d'alkyle ramifié est décrite dans le **Schéma 4.1**. Ces chaînes d'alkyle (4.4 – 4.8) sont préparées sous la forme de bromures d'alkyle. Les dérivées de bromures d'alkyle non disponibles commercialement sont obtenues à partir des alcools correspondants par une réaction d'Appel en utilisant le NBS comme source de bromure.²³⁶ À partir de ces bromures d'alkyle primaire, la réaction de substitution nucléophile des indolo[3,2-*b*]carbazoles permet d'obtenir des rendements intéressants (**Schéma 4.1**). Afin de déterminer si ces chaînes d'alkyle ramifié permettent effectivement d'augmenter la solubilité, une réaction modèle de polymérisation (**Schéma 4.4**) à partir du 5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène^{26,214,215} et des différents indolo[3,2-*b*]carbazoles dans les conditions classiques de polycondensation de Stille a été choisie. Cette réaction modèle devrait bien représenter la réactivité des indolo[3,2-*b*]carbazoles ainsi que la solubilité des différents copolymères pouvant être obtenus à partir des indolo[3,2-*b*]carbazoles. Les masses molaires obtenues pour les différents copolymères couplés par les positions 2,8 et 3,9 à partir des chaînes asymétriques d'alkyle ramifié (C_{6,2} – C_{14,10}) sont rapportées dans le **Tableau 4.1**. Bien qu'une augmentation de la masse molaire soit observée en fonction de la longueur de la chaîne d'alkyle asymétrique, cette augmentation peut être attribuée à l'augmentation du nombre d'atomes de carbones dans cette chaîne latérale et non à l'augmentation du nombre d'unités de répétition dans la chaîne principale. Ainsi, la substitution de la chaîne 2-éthylhexyle (C_{6,2}) par une chaîne 2-décyltétradécyle (C_{14,10}) n'engendre pas de variation du degré de polymérisation des deux

polymères, qu'ils soient couplés par les positions 2,8 ou 3,9. La précipitation rapide du polymère formé (à l'intérieur des 2 – 3 premières heures), peu importe la longueur de la chaîne d'alkyle, explique ce résultat étonnant comparativement aux résultats obtenus pour les poly(2,7-carbazole)s à partir des mêmes chaînes d'alkyle.^{169,171,234,235}

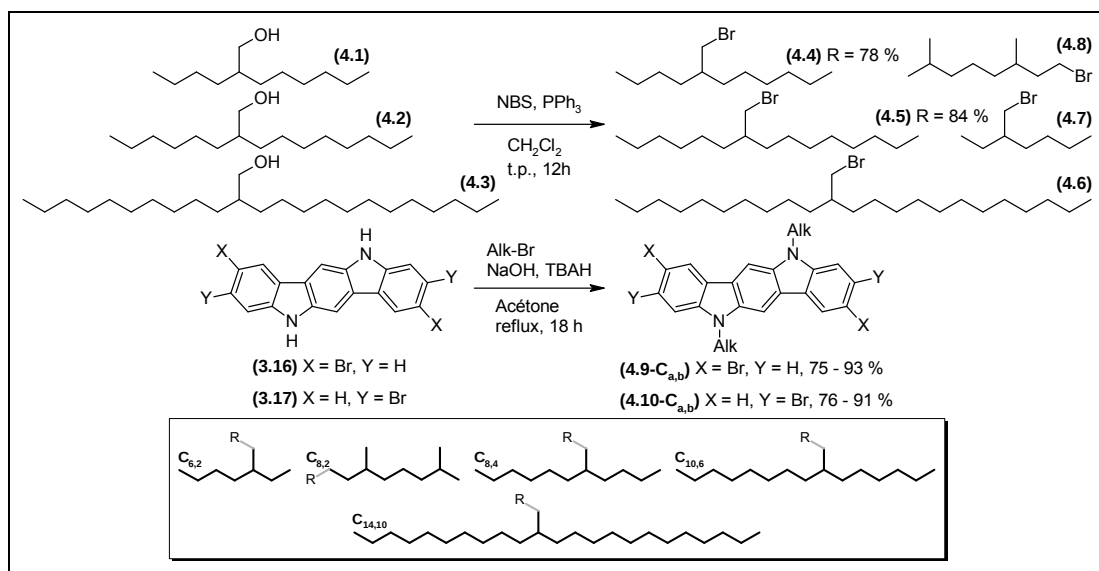


Schéma 4.1 Synthèse des chaînes asymétriques d'alkyle ramifié et des 2,8- et 3,9-dibromoindolo[3,2-*b*]carbazoles disubstitués.

Pour obtenir des polymères de masses molaires supérieures, d'autres solutions devront être prises en compte. Le carbazole et l'indolo[3,2-*b*]carbazole sont des analogues structuraux du fluorène et de l'indéno[1,2-*b*]fluorène. Pour ces deux molécules, les chaînes d'alkyle sont situées à approximativement 90 ° du plan aromatique.²³⁷⁻²⁴¹ Une telle configuration a possiblement pour effet de réduire le recouvrement des plans- π . Cette diminution réduit également les forces de van der Waals entre les chaînes de polymères. De ce fait, la mise en solution des chaînes polymériques est facilitée. Cette réduction de l'interaction entre les plans- π des diverses chaînes polymériques ne semble pas nuire de façon significative à l'organisation du polymère à l'état solide. La configuration des chaînes latérales d'alkyle des polyfluorènes et des polyindéno[1,2-*b*]fluorènes contribue plutôt à la formation d'états cristallins et liquides-cristallins.^{42,215,242-247} Pour récupérer cette configuration structurale titrée de la chimie des fluorènes et des indéno[1,2-*b*]fluorènes, les composés 4.19, 4.20, 4.29 et 4.30 ont été synthétisés à partir des chaînes symétriques d'alkyle ramifié (Schéma 4.2) et des chaînes de 3,5-dialkylaryle (Schéma 4.3).

Les chaînes symétriques d'alkyle ramifié sont obtenues à partir des dicétones commerciales correspondantes (4.11 et 4.12) par une réaction de réduction à l'aide du tétrahydruroaluminate de lithium (**Schéma 4.2**). Reprenant la voie de synthèse développée pour les chaînes asymétriques d'alkyle ramifié, la substitution nucléophile de l'indolo[3,2-*b*]carbazole à partir des bromures d'alkyle (4.15 et 4.16) n'a pas permis d'obtenir les dérivés 4.19 et 4.20. Malgré plusieurs tentatives à partir de différents protocoles,^{153,175,208,248} aucune réaction de substitution nucléophile à partir des bromures d'alkyle (4.15 et 4.16) n'a pas permis d'obtenir un rendement de réaction intéressant (rendement maximal 10 – 15 %). À l'opposé, la substitution nucléophile à partir d'un tosylate d'alkyle (4.17 et 4.18) mène aisément aux dérivés 4.19 et 4.20 (**Schéma 4.2**). Seule cette voie de synthèse, développée par Marzoni et Garbrecht pour des dérivés d'indole,²⁴⁸ présente des rendements réactionnels satisfaisants. Une dépendance du rendement de cette réaction en fonction des positions de substitution de l'indolo[3,2-*b*]carbazole est observée. Cette réaction est particulièrement efficace (rendement 91 – 93 %) pour les 2,8-dibromoindolo[3,2-*b*]carbazole.

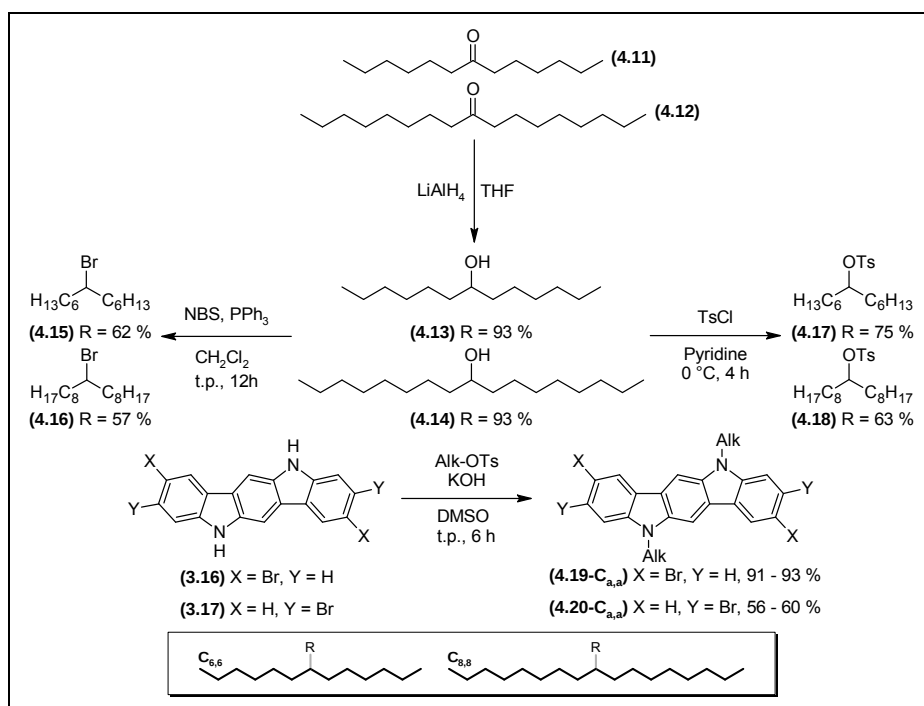


Schéma 4.2 Synthèse des chaînes d'alkyle ramifié symétriques et des 2,8- et 3,9-dibromoindolo[3,2-*b*]carbazoles disubstitués.

Les chaînes de 3,5-dialkylaryle (**Schéma 4.3**) sont obtenues à partir du 1,3,5-tribromobenzène. Une position du 1,3,5-tribromobenzène est d'abord protégée par un groupement triméthylsilane afin d'effectuer l'alkylation sélective des positions 3 et 5 par un couplage de Suzuki développé par Buchwald et coll.^{249,250} Finalement, le groupement de triméthylsilane est converti en groupement d'iodure²⁵¹ pour effectuer un couplage organométallique de Buchwald et Hartwig ou de Ullmann entre les composés 4.26 à 4.28 et les indolo[3,2-*b*]carbazoles 3.16 et 3.17 non fonctionnalisés. La faible solubilité des 5,11-dihydroindolo[3,2-*b*]carbazoles a limité le choix des conditions réactionnelles possibles. Seules les conditions de Ma et coll.^{252,253} pour la réaction d'Ullmann dans le DMSO ont permis d'obtenir les indolo[3,2-*b*]carbazoles 4.29 et 4.30. Dans ces conditions de catalyse au cuivre, les fonctions de bromures des indolo[3,2-*b*]carbazoles 3.16 et 3.17 peuvent également être partiellement converties en iodure par une réaction de Finkelstein. Un phénomène similaire est également observé pour des dérivés bromés en présence d'iodure résiduel.²⁵⁴⁻²⁵⁶ La séparation difficile des différents composés résultants (iodure et bromure) limite la pureté des produits finaux ainsi que le rendement de la réaction.

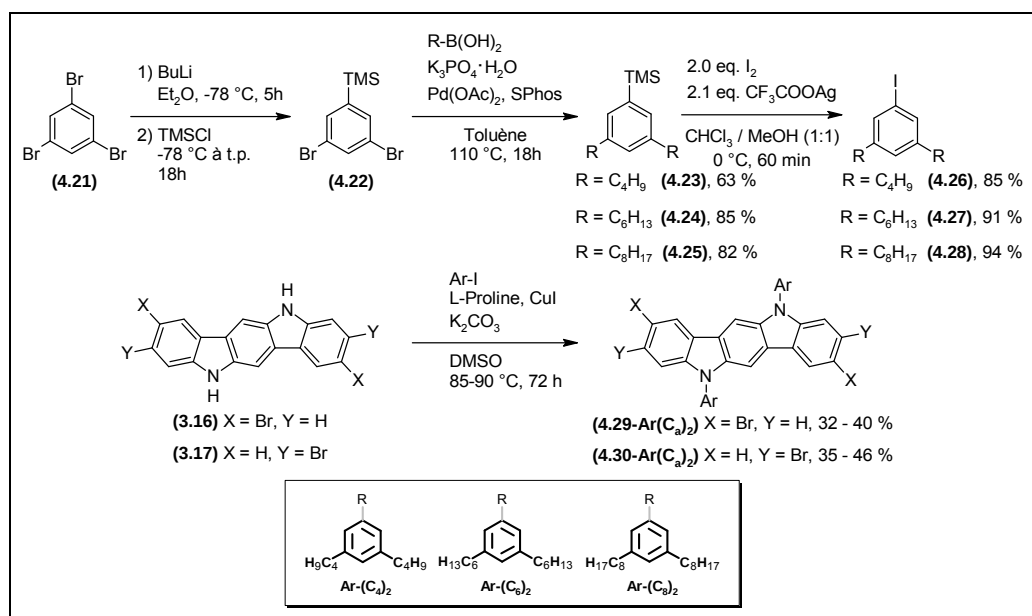


Schéma 4.3 Synthèse des chaînes de 3,5-dialkylaryle et des 2,8- et 3,9-dibromoindolo[3,2-*b*]carbazoles disubstitués.

L'amélioration de la solubilité que devraient apporter ces nouveaux monomères d'indolo[3,2-*b*]carbazole a été vérifiée par leur polymérisation selon la réaction modèle

décrite préalablement (**Schéma 4.4**). Les masses molaires obtenues pour les différents copolymères couplés par les positions 2,8 et 3,9 à partir des chaînes symétriques d'alkyle ramifié ($C_{6,6} - C_{8,8}$) et à partir des chaînes de 3,5-dialkylaryle ($Ar(C_4)_2 - Ar(C_8)_2$) sont rapportées dans le **Tableau 4.1**. Dans les deux cas, on observe cette fois une réelle augmentation des masses molaires des polymères liée à l'augmentation du degré de polymérisation. Les polymères obtenus sont solubles dans la plupart des solvants organiques usuels (toluène, tétrahydrofurane, dichlorométhane, chloroforme). On obtient généralement des masses molaires supérieures pour les polymères couplés par les positions 3 et 9. L'augmentation des masses molaires pour les polymères dérivés des chaînes de 3,5-dialkylaryle ($Ar(C_4)_2 - Ar(C_8)_2$) est probablement limitée par la présence d'impuretés résiduelles sous la forme de groupements fonctionnels d'iodure dans les monomères 4.29 et 4.30. Pour le P2ICTT- $Ar(C_4)_2$ et le P3ICTT- $Ar(C_4)_2$, la faible longueur des chaînes d'alkyle latérales limite la solubilité de ces polymères. Ainsi, tout comme pour les PICs à chaînes asymétriques d'alkyle ramifié ($C_{6,2} - C_{14,10}$), une précipitation hâtive est observée lors de la réaction de polymérisation. À partir de ces données, il est possible de conclure que les chaînes d'alkyle $C_{8,8}$ et d'aryle $Ar(C_8)_2$ sont idéales pour obtenir des PICs solubles et de hautes masses molaires. Pour les copolymères d'indolo[3,2-*b*]carbazole et de 2,2'-bithiophène, les chaînes $C_{6,6}$ et $Ar(C_6)_2$ permettent d'obtenir des résultats similaires. Cependant, pour maintenir la solubilité des copolymères d'indolo[3,2-*b*]carbazole, peu importe le comonomère, l'utilisation des chaînes $C_{8,8}$ et $Ar(C_8)_2$ semble préférable.

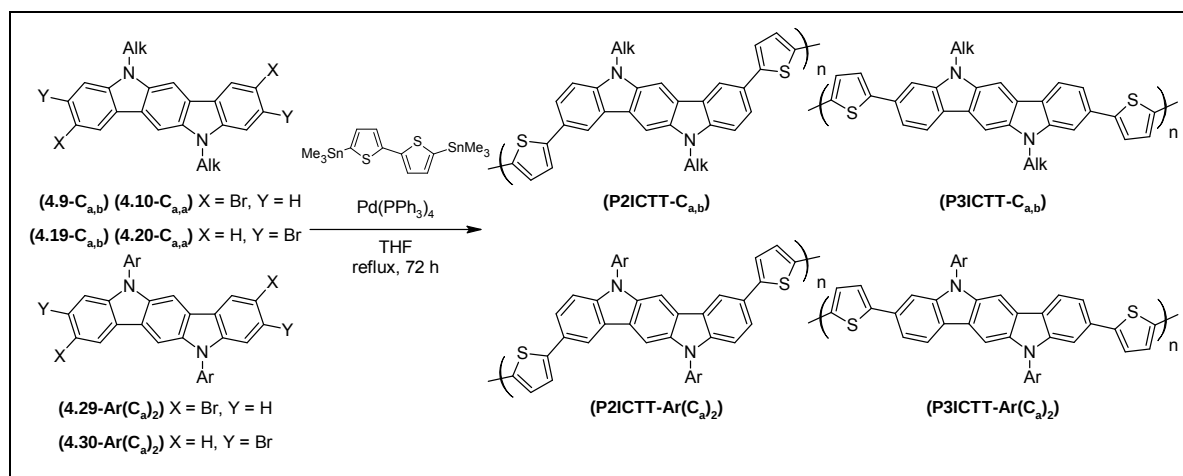


Schéma 4.4 Polymérisation des 2,8- et 3,9-dibromoindolo[3,2-*b*]carbazoles disubstitués aux atomes d'azotes.

Tableau 4.1 Masses molaires en nombre (M_n) et en poids (M_p), indice de polydispersité (IP) et degré de polymérisation (DP) pour les PICs portant différentes chaînes latérales.

Polymère	M_n	M_p	IP	DP
	g.mol ⁻¹	g.mol ⁻¹		
P2ICTT-C _{6,2}	3.4 x 10 ³	3.8 x 10 ³	1.1	5.4
P2ICTT-C _{8,2}	3.0 x 10 ³	3.2 x 10 ³	1.1	4.4
P2ICTT-C _{8,4}	3.5 x 10 ³	3.9 x 10 ³	1.1	4.6
P2ICTT-C _{10,6}	4.3 x 10 ³	5.1 x 10 ³	1.2	5.0
P2ICTT-C _{14,10}	4.4 x 10 ³	4.8 x 10 ³	1.1	4.1
P3ICTT-C _{6,2}	3.5 x 10 ³	3.9 x 10 ³	1.1	5.5
P3ICTT-C _{8,2}	4.6 x 10 ³	5.2 x 10 ³	1.1	6.5
P3ICTT-C _{8,4}	4.0 x 10 ³	4.6 x 10 ³	1.1	5.3
P3ICTT-C _{10,6}	5.2 x 10 ³	5.5 x 10 ³	1.1	6.0
P3ICTT-C _{14,10}	5.6 x 10 ³	6.4 x 10 ³	1.1	5.1
P2ICTT-C _{6,6}	7.8 x 10 ³	8.7 x 10 ³	1.1	9.6
P2ICTT-C _{8,8}	8.3 x 10 ³	11.5 x 10 ³	1.4	8.9
P3ICTT-C _{6,6}	15.1 x 10 ³	22.8 x 10 ³	1.5	18.5
P3ICTT-C _{8,8}	19.2 x 10 ³	28.5 x 10 ³	1.5	20.8
P2ICTT-Ar(C ₄) ₂	6.6 x 10 ³	8.1 x 10 ³	1.2	8.0
P2ICTT-Ar(C ₆) ₂	6.6 x 10 ³	7.6 x 10 ³	1.2	7.1
P2ICTT-Ar(C ₈) ₂	8.1 x 10 ³	9.2 x 10 ³	1.2	7.7
P3ICTT-Ar(C ₄) ₂	6.6 x 10 ³	8.2 x 10 ³	1.2	8.0
P3ICTT-Ar(C ₆) ₂	8.2 x 10 ³	8.9 x 10 ³	1.1	8.7
P3ICTT-Ar(C ₈) ₂	11.8 x 10 ³	18.8 x 10 ³	1.6	11.3

Chromatographie d'exclusion stérique effectuée dans le tétrahydrofurane à 25°C.

4.2.2 Optimisation des conditions de polymérisation

Les nouvelles chaînes d'alkyle permettent d'obtenir des PICs beaucoup plus solubles. Cependant, les masses molaires ($M_n < 19 \text{ kg.mol}^{-1}$) restent relativement faibles. Les masses molaires sont obtenues par comparaison à des étalons monodisperses de polystyrène. La comparaison de polymères sous forme de bâtonnets tels que les PICs et de polymères sous forme de pelotes statistiques telles que le polystyrène peut conduire à une surestimation importante. Cette surestimation peut aller du simple au double puisque les volumes hydrodynamiques des deux espèces sont très différents.^{257,258} L'ajout de chaînes d'alkyle branchés en chaîne latérale du polymère contribue également à modifier de façon importante le volume hydrodynamique de ces polymères.²⁵⁹ Combiné à la masse molaire importante des monomères de départ, le degré de polymérisation reste limité ($DP < 21$) et surestimé. Le faible indice de polydispersité ($IP < 2.0$) pour une réaction de polycondensation indique que la réaction de polymérisation est incomplète.²⁶⁰ De nouvelles conditions de polymérisation pour augmenter les masses molaires seraient conséquemment souhaitables. Peu d'exemples de l'optimisation des réactions de polycondensation par voie organométallique sont présents dans la littérature. Rapportée pour la première fois en 1991,²⁶¹ la polycondensation par la réaction de Stille a été étudiée pour la polymérisation de divers monomères.^{156,157,262} Par contre, il n'existe pas d'exemples d'optimisation de la réaction de Stille pour la polycondensation des carbazoles. Les optimisations de la réaction ont surtout été effectuées pour les thiophènes et les phénylènes et nécessitent généralement l'ajout de sels inorganiques difficiles à éliminer par la suite.^{263,264} Considérant l'ensemble de ces facteurs, une revue des diverses conditions de polymérisation est nécessaire pour obtenir des masses molaires suffisamment importantes pour obtenir des performances optimales en TOECs.

Pour effectuer cette étude, la réaction modèle entre l'indolo[3,2-*b*]carbazole et le 5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène^{26,214,215} est conservée. Le composé 4.20-C_{8,8} servira de composé modèle pour l'indolo[3,2-*b*]carbazole, car il est également représentatif des 2,7-carbazoles et facile à purifier, à l'opposé du composé 4.30-Ar(C₈)₂. Dans un premier temps, une comparaison entre le tétrahydrofurane et le toluène a été effectuée (Schéma 4.5a, Tableau 4.2). Le point d'ébullition supérieur du toluène permet d'obtenir des polymères ayant des masses molaires plus élevées. Cependant, cette augmentation est

relativement faible. Reprenant les optimisations de Bao et coll.²⁶³ et de Tierney et coll.,²⁶⁴ la tri(*o*-tolyl)phosphine ($P(o\text{-tol})_3$) a permis d'obtenir des masses molaires plus élevées que le système catalytique initial fondé sur le $Pd(PPh_3)_4$ (**Schéma 4.5b**, **Tableau 4.2**). Des phosphines plus encombrées ($P(t\text{-Bu})_3$ et ses dérivés biphenyle, tris(2,4,6-triméthylphényl)phosphine, tris(2,4,6-triméthoxyphényl)phosphine) ne permettent pas d'augmenter les masses molaires. Le faible pouvoir ligand de ces phosphines diminue grandement, au contraire, l'efficacité de la réaction de polymérisation. De même, les phosphines bidentales n'améliorent pas, elles non plus, l'efficacité de la réaction. Étonnamment, les phosphines à base de cyclohexyle semblent particulièrement efficaces pour les polycondensations organométalliques par la réaction de Stille. Dans nos conditions expérimentales, le système catalytique XPhos et Pd_2dba_3 est équivalent au $Pd(PPh_3)_4$. Ce résultat est également confirmé par des travaux récents du groupe de Buchwald.²⁶⁵

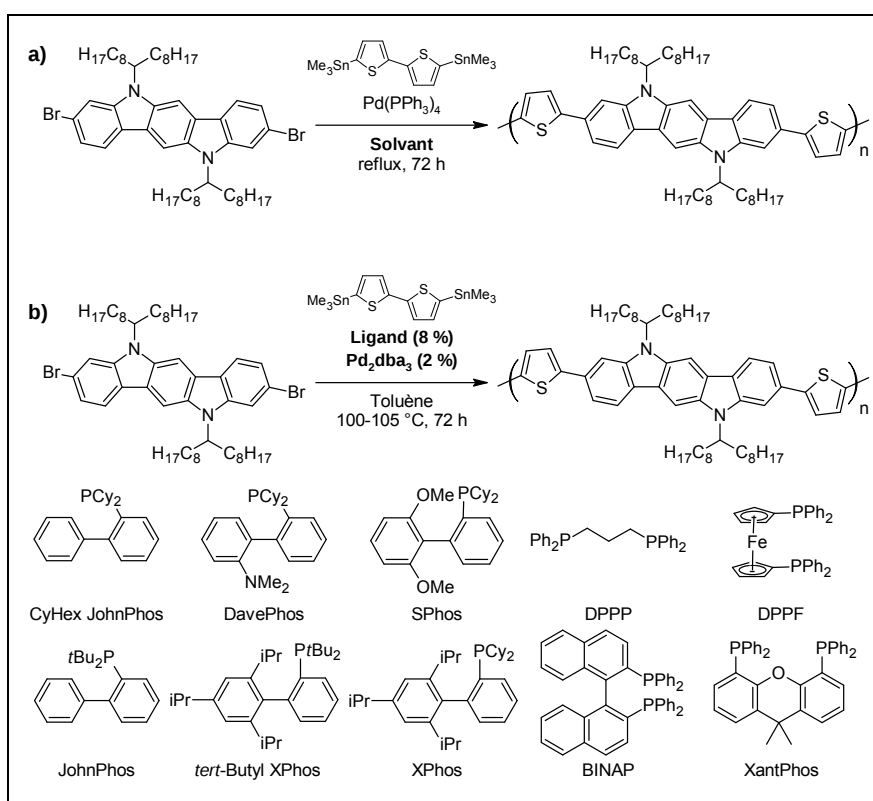


Schéma 4.5 Optimisation des conditions de polymérisation de la réaction de Stille du 3,9-dibromoindolo[3,2-*b*]carbazole par l'optimisation a) du solvant et b) du système catalytique.

Tableau 4.2 Masses molaires en nombre (M_n) et en poids (M_p), indice de polydispersité (IP) et degré de polymérisation (DP) du P3ICTT-C_{8,8} en fonction du système catalytique

Précurseur	Ligand	Solvant	M_n	M_p	IP	DP
			kg.mol ⁻¹	kg.mol ⁻¹		
Pd(PPh ₃) ₄	aucun	THF	15	23	1.6	16.2
		Toluène	17	25	1.5	18.4
Pd ₂ dba ₃	P(Ph) ₃	Toluène	4.3	4.4	1.0	4.6
	P(2-furyl) ₃		7.9	9.6	1.2	8.5
	As(Ph) ₃		10	12	1.3	10.5
	P(Cy) ₃		11	13	1.2	11.5
	CyHex JohnPhos		6.2	7.4	1.2	6.7
	DavePhos		12	16	1.3	12.9
	SPhos		11	14	1.3	11.6
	XPhos		15	22	1.5	16.0
	P(<i>o</i> -Tol) ₃		21	39	1.9	22.6
	P(2,4,6-(Me) ₃ Ph) ₃		-	-	-	-
	P(2,4,6-(OMe) ₃ Ph) ₃		4.6	5.7	1.2	5.0
	P(<i>t</i> -Bu) ₃		-	-	-	-
	JohnPhos		-	-	-	-
	<i>tert</i> -Butyl XPhos		3.2	3.4	1.1	3.5
	DPPF		5.6	7.2	1.3	6.1
	DPPP		8.2	10	1.3	8.9
	BINAP		6.6	7.8	1.2	7.1
	Xantphos		3.2	3.5	1.1	3.5

Chromatographie d'exclusion stérique effectuée dans le chloroforme à 25°C.

L'optimisation de la source de palladium pourrait être également considérée. Il faut cependant se limiter aux sources de palladium non oxydé (Pd^0). Les sources de palladium oxydé (Pd^{2+}) peuvent engendrer des homocouplages entre les groupements de trialkylstannane lors de l'initiation de la réaction de polymérisation.²⁶⁶ Un déséquilibre stœchiométrique de la réaction en résulterait, limitant le nombre de couplages entre les monomères et conséquemment la masse molaire du polymère. Les sources de palladium non oxydé (Pd^0) commerciales sont relativement limitées. Le tris(dibenzylidèneacétone)-dipalladium(0) (Pd_2dba_3) possède le meilleur ratio de palladium. On limite ainsi l'ajout d'espèces additionnelles dans la réaction. Cependant, le cas idéal reste toujours le $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, où aucune espèce superflue n'est ajoutée à la réaction. Considérant l'ensemble des optimisations, le système catalytique constitué de la $\text{P}(o\text{-tol})_3$ et du Pd_2dba_3 dans le toluène semble être le meilleur compromis. Il permet d'éliminer les variations causées par la dégradation du $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ lors de son entreposage et d'augmenter les masses molaires des polymères obtenus.

4.2.3 Polymères pour transistors organiques à effet de champ (TOEC)

La synthèse de polymères pour des études de TEOCs est désormais possible à partir des structures et réactions développées précédemment. La synthèse des polymères analogues dérivés du 2,7-carbazole permettra une comparaison entre ces deux classes de matériaux et une meilleure analyse du rôle des chaînes $\text{C}_{8,8}$ et $\text{Ar}(\text{C}_8)_2$. Les deux monomères de 2,7-dibromocarbazole (**Schéma 4.6**) sont synthétisés de façon similaire aux indolo[3,2-*b*]carbazoles correspondants (**Schéma 4.2**, **Schéma 4.3**). Une comparaison entre les homopolymères (**Schéma 4.7**) et les copolymères (**Schéma 4.8**) dérivés des 2,7-carbazoles et indolo[3,2-*b*]carbazoles permettra également une meilleure compréhension de l'impact des chaînes $\text{C}_{8,8}$ et $\text{Ar}(\text{C}_8)_2$ sur la performance des polymères en TEOCs. Pour simplifier la nomenclature des polymères, les polymères substitués par la chaîne 9-heptadécanyle ($\text{C}_{8,8}$) seront désignés par la lettre A et les polymères substitués par la chaîne 3,5-dioctylbenzène ($\text{Ar}(\text{C}_8)_2$) seront désignés par la lettre B. Six nouveaux copolymères alternés (**Schéma 4.8**) sont obtenus pour une polymérisation de Stille dans les conditions expérimentales optimisées préalablement. Six nouveaux homopolymères (**Schéma 4.7**) sont obtenus à partir d'une polymérisation de Yamamoto.^{154,155} Cette réaction de

polymérisation est particulièrement efficace pour obtenir des poly(3,6-carbazole)s²⁶⁷ et des poly(2,7-fluorène)s²¹⁵ de très hautes masses molaires. Cette polycondensation n'est pas dépendante de la stœchiométrie initiale des monomères. La présence de groupement d'iode en trace dans les monomères 4.29, 4.30 et 4.33 ne devrait pas affecter la réaction et les masses molaires résultantes.

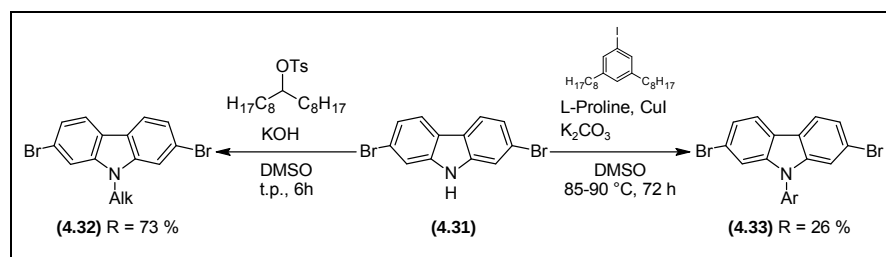


Schéma 4.6 Synthèse des 2,7-dibromocarbazoles disubstitués aux atomes d'azotes.

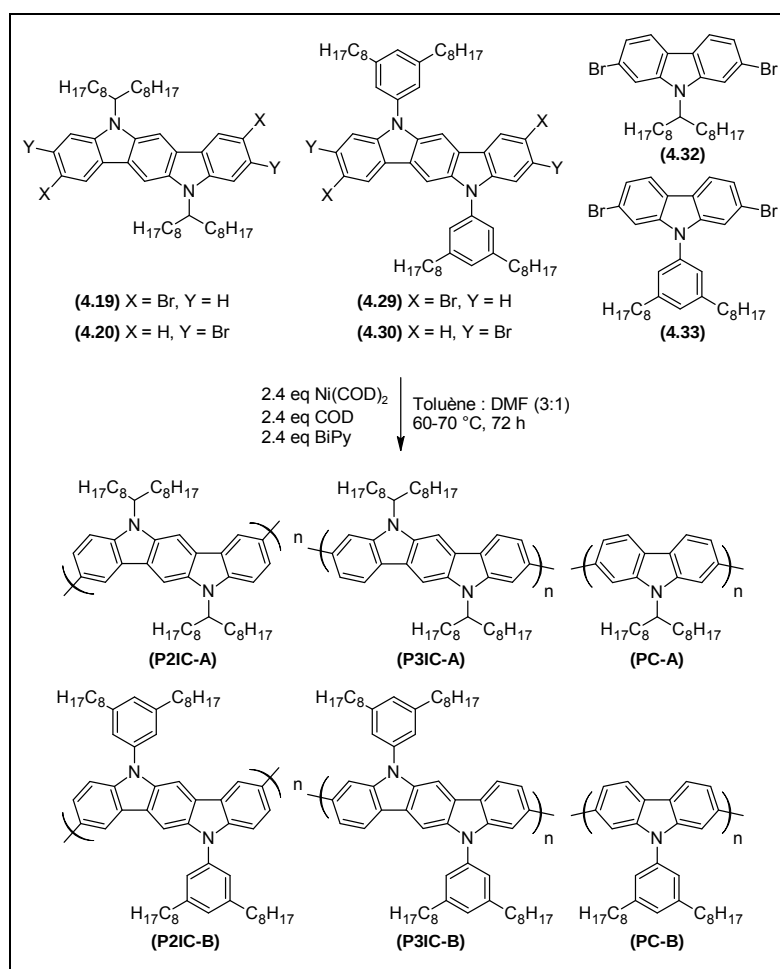


Schéma 4.7 Homopolymérisation du 2,7-dibromocarbazole et des 2,8- et 3,9-dibromoindolo[3,2-*b*]carbazoles substitués aux atomes d'azotes.

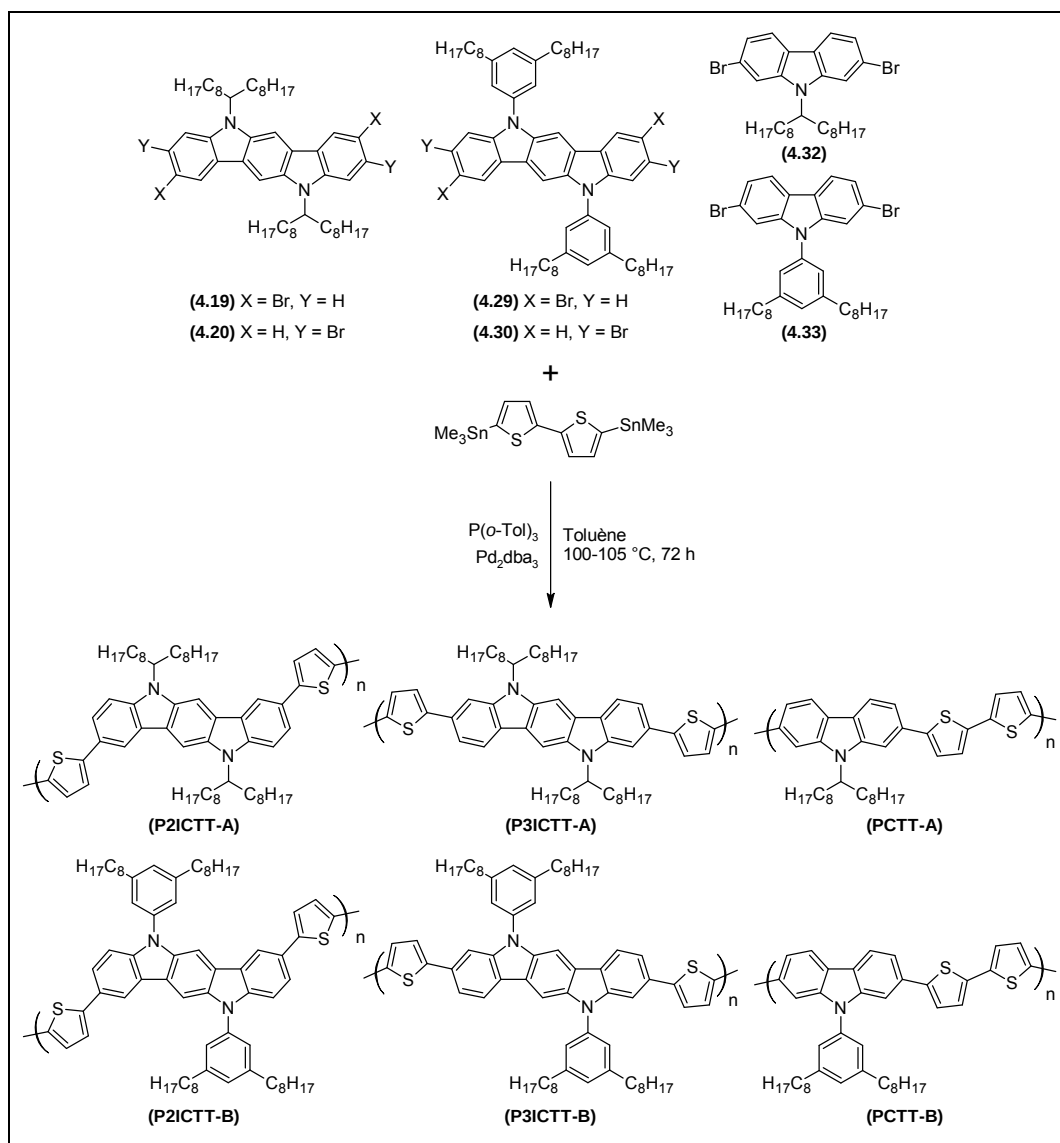


Schéma 4.8 Copolymérisation du 2,7-dibromocarbazole et des 2,8- et 3,9-dibromoindolo[3,2-*b*]carbazoles substitués aux atomes d'azotes.

4.3 Caractérisation des polymères

Les polymères obtenus (**Schéma 4.7** et **Schéma 4.8**) sont solubles dans les solvants organiques usuels (toluène, tétrahydrofurane, chloroforme). Des masses molaires relativement hautes sont atteintes pour tous les polymères (**Tableau 4.3**). Les copolymères dérivés de la chaîne latérale 3,5-dioctylbenzène (B) possèdent des masses molaires inférieures à leurs analogues dérivés de la chaîne latérale 9-heptadécanyle (A). Comme mentionné plus haut, la présence d'impuretés sous la forme de groupement d'iodure dans les monomères 4.29, 4.30 et 4.33 entraîne un déséquilibre stœchiométrique de la réaction de polymérisation de Stille, limitant ainsi les masses molaires des polymères. D'autre part, la nature rigide de la chaîne principale des PCs et PICs ne permet pas d'observer de température de transition vitreuse (T_g) pour tous les polymères. Seuls quelques PCs et PICs possèdent une T_g ($\approx 85 - 130$ °C) (**Tableau 4.3**). La nature de la chaîne latérale ne semble pas avoir d'impact majeur sur la largeur de bande interdite optique (E_g^{opt}). Cette dernière dépend logiquement de la nature de la chaîne principale. Ainsi, l'ajout du comonomère 2,2'-bithiophène réduit la torsion entre les unités aromatiques. La longueur de conjugaison dans le polymère est augmentée et la largeur de bande interdite optique (E_g^{opt}) est conséquemment réduite. Les chaînes latérales de 9-heptadécanyle (A) et de 3,5-dioctylbenzène (B) affectent plutôt la position du niveau énergétique HOMO des PICs (**Tableau 4.3**). Comme démontré au chapitre 3, le premier et le second processus d'oxydation des PICs sont reliés aux atomes d'azote. Pour les PICs possédant une chaîne latérale 3,5-dioctylbenzène (B), le potentiel d'oxydation est supérieur (et le niveau énergétique HOMO inférieur) aux PICs possédant une chaîne latérale 9-heptadécanyle (A). La chaîne latérale 3,5-dioctylbenzène (B) délocalise probablement une partie de la densité électronique de l'atome d'azote dans le cycle benzénique latéral, stabilisant davantage les paires d'électrons libres des atomes d'azote de l'indolocarbazole. L'oxydation des atomes d'azotes de l'indolo[3,2-*b*]carbazole devient plus difficile. Ce phénomène n'est pas observé pour les PCs. Selon les potentiels d'oxydation observés, tous ces polymères (**Tableau 4.3**) devraient être stables lorsque exposés à l'oxygène de l'air. Les potentiels d'oxydation sont largement supérieurs à 0.57 V vs ECS.⁶⁸

Tableau 4.3 Masses molaires en nombre (M_n) et en poids (M_p), indice de polydispersité (IP), température de transition vitreuse (T_g), potentiel d'oxydation au pied d'inflexion (E_{ox}^{pi}), énergie du niveau HOMO (E_{HOMO}) et largeur de la bande interdite optique (E_g^{opt}) pour les différents PCs et PICs.

Polymère	M_n	M_p	IP	T_g	E_{ox}^{pi}	E_{HOMO}	E_g^{opt}
	kg.mol ⁻¹	kg.mol ⁻¹		°C	V vs ECS	eV	eV
PC – A	27	54	2.0	86	1.24	-5.94	2.90
PC – B	15	24	1.6	-	1.29	-5.99	2.91
PCTT – A	17	44	2.6	84	0.94	-5.64	2.36
PCTT – B	10	35	3.5	87	0.96	-5.66	2.25
P2IC – A	27	86	3.2	-	0.70	-5.40	2.69
P2IC – B	19	44	2.3	-	0.83	-5.53	2.68
P3IC – A	12	20	1.7	131	0.91	-5.61	2.77
P3IC – B	26	70	2.7	125	1.08	-5.78	2.79
P2ICTT – A	18	40	2.2	-	0.72	-5.42	2.52
P2ICTT – B	11	15	1.4	99	0.77	-5.47	2.50
P3ICTT – A	19	36	1.9	-	0.80	-5.50	2.41
P3ICTT – B	12	19	1.6	-	0.90	-5.60	2.30

Chromatographie d'exclusion stérique effectuée dans le chloroforme à 25°C.

4.3.1 Structure des chaînes latérales

Le comportement des deux différentes nouvelles chaînes latérales aura des conséquences importantes sur l'organisation à l'état solide des polymères. Pour mieux comprendre cette organisation, la croissance des monocristaux des principaux monomères pour une analyse par rayons X a été tentée. Les composés 4.19, 4.20, 4.29 et 4.30 sont plutôt amorphes ou forment des cristaux de taille trop petite. Par contre, si l'on retire des atomes de brome de la structure des indolo[3,2-*b*]carbazoles, il est possible de faire croître des monocristaux pour les indolo[3,2-*b*]carbazoles substitués par les chaînes C_{6,6} (**Figure 4.1a**) et Ar(C₆)₂ (**Figure 4.1b**). Il a également été possible d'obtenir un monocristal du composé 4.32 (**Figure 4.2a**). Le composé 4.33 étant un solide vitreux à la température de la pièce, la croissance de monocristaux de cette molécule n'a pas été possible. La structure à l'état solide du carbazole (**Figure 4.2a**) et de l'indolo[3,2-*b*]carbazole (**Figure 4.1a**) aux chaînes

d'alkyle symétriques est similaire à celle de 9,9-dialkylfluorene (**Figure 4.2b**).²³⁷⁻²³⁹ Les chaînes d'alkyle se situent à approximativement 90° du plan aromatique de la molécule. La chaîne de 3,5-dialkylaryle placée sur les atomes d'azote de l'indolo[3,2-*b*]carbazole (**Figure 4.1b**) prend plutôt un angle d'environ 45°. L'une des chaînes d'alkyle reste dans le plan aromatique alors que la seconde se situe à environ 90° de ce dernier. Dans les deux cas, le gain potentiel d'entropie lié à ces chaînes perpendiculaires explique partiellement l'augmentation de la solubilité des polymères résultant de ces deux chaînes latérales.

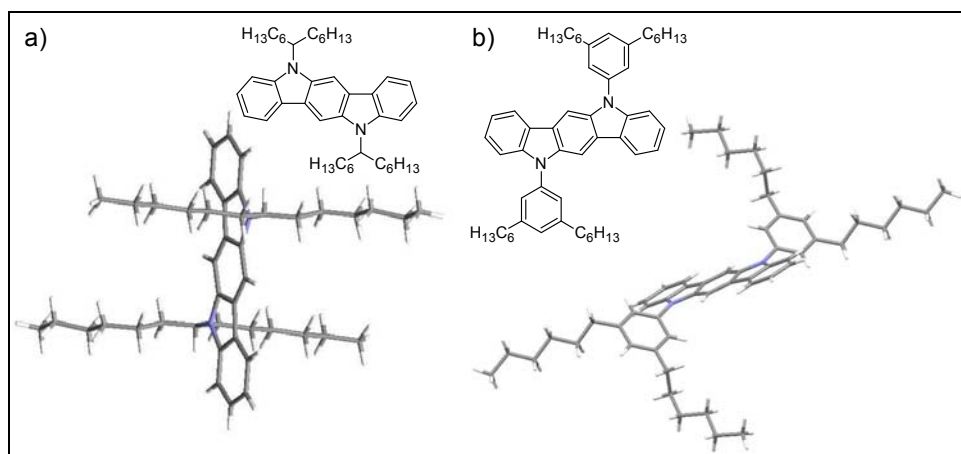


Figure 4.1 Structure cristalline a) du 5,11-di(7'-tridécanyl)indolo[3,2-*b*]carbazole et b) du 5,11-di(3',5'-dihexylbenzène)indolo[3,2-*b*]carbazole.

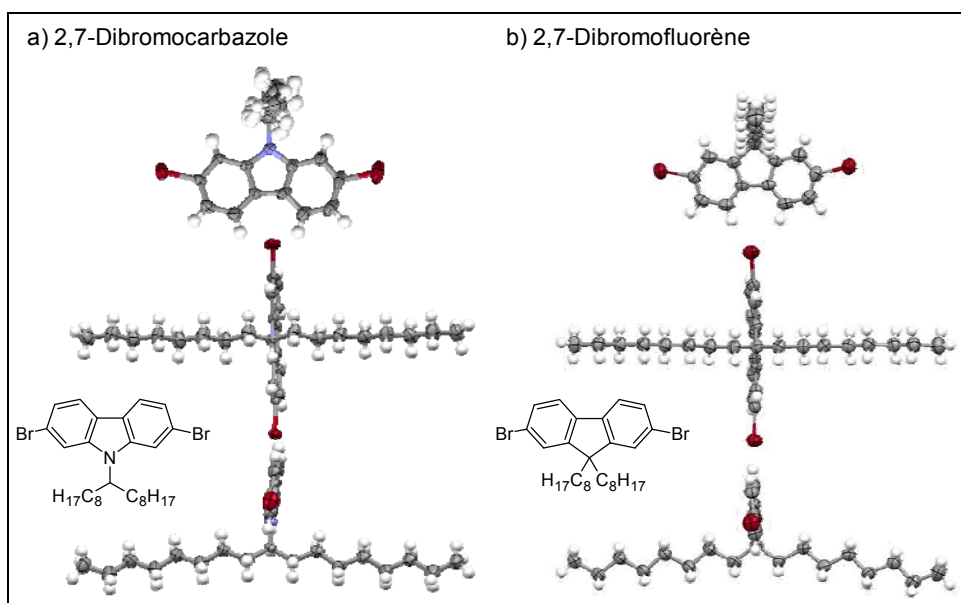


Figure 4.2 Structure cristalline a) du *N*-9'-heptadécanyl-2,7-dibromocarbazole et b) du 2,7-dibromo-9,9-dioctylfluorène.^{238,239}

L'augmentation du nombre d'atomes de carbone de la chaîne latérale devrait conduire à une diminution de la T_g . Les chaînes latérales jouent généralement le rôle de plastifiant dans la matrice de polymère. Dans le cas présent, on observe plutôt des T_g élevées lorsque celles-ci sont présentes. Pour les polymères constitués de chaînes d'alkyle symétriques, la présence d'atropisomérisme^{231-233,268} dans les monomères 4.19, 4.20 et 4.32 permet d'expliquer ce résultat contradictoire au premier abord. Pour ces monomères, la chaîne d'alkyle latérale n'est pas en rotation libre autour du carbazole ou de l'indolo[3,2-*b*]carbazole. À la température de la pièce, cette rotation est très limitée, voire presque figée. Le spectre RMN ^1H en fonction de la température du composé 4.32 (**Figure 4.3**) illustre le comportement particulier de ces molécules. Le refroidissement (- 10 °C) du composé en solution bloque complètement la rotation de la chaîne autour du carbazole. Les signaux associés à tous les protons sont alors dédoublés. Deux structures moléculaires distinctes sont présentes à cette température. Deux signaux (7.59 et 7.77 ppm) associés aux protons H_1 et H_8 de deux structures sont présents à cette température. À l'opposé, la rotation en solution de la chaîne latérale autour du carbazole est presque sans contrainte à haute température (110 – 120 °C). Dans cet état, une seule structure est présente dans la solution. On observe alors un seul signal (7.60 ppm) pour les protons H_1 et H_8 et des couplages normaux pour les quatre autres protons ($\text{H}_3 - \text{H}_6$). Cette transition correspond approximativement à la T_g de ces polymères. Il est donc raisonnable de penser que ce processus est impliqué dans cette transition d'état.

Pour les polymères constitués de chaînes latérales de 3,5-dialkylaryle, le phénomène d'atropisomorphisme n'est pas présent en solution à température de la pièce. La chaîne latérale est donc en rotation libre en solution. Cependant, il est raisonnable de croire qu'à l'état solide, cette rotation de la chaîne latérale est beaucoup plus limitée. Ainsi, un mécanisme similaire justifierait également les T_g élevées observées pour ces polymères. Dans les deux cas, la chaîne latérale pourrait donc être impliquée dans les mouvements de segments de chaînes de grande amplitude généralement attribués à la transition vitreuse.

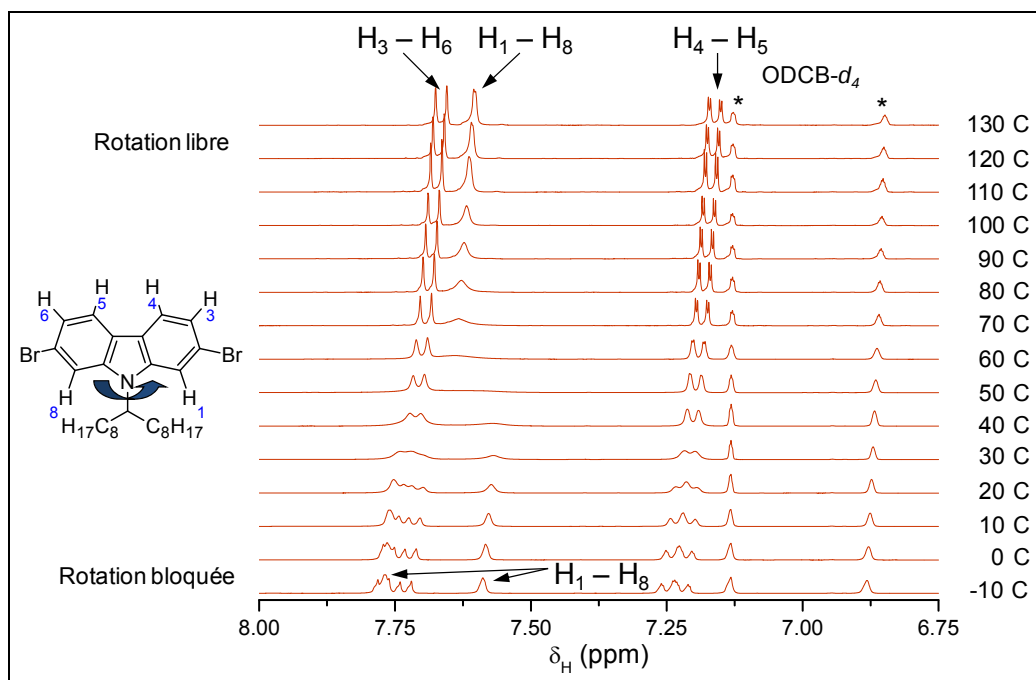


Figure 4.3 Spectre RMN ^1H du composé *N*-9'-heptadécanyl-2,7-dibromocarbazole en fonction de la température.

4.3.2 Organisation structurale présente dans les PCs et PICs

La performance des TOECs est fortement dépendante de l'organisation à l'état solide des matériaux constituant le dispositif. L'impact de la chaîne latérale sur cette organisation devrait influencer les performances des dispositifs. Dans le cas présent, il est possible qu'une des deux chaînes latérales engendre une meilleure organisation à l'état solide. Les spectres UV-Vis des polymères en solution dans le chloroforme et à l'état solide (**Figure 4.4**) démontrent une légère réorganisation à l'état solide. Un déplacement bathochromique d'environ 10 nm suggère la planarisation des chaînes de polymères à l'état solide. Pour les copolymères dérivés du 2,2'-bithiophène, on observe également la formation de bandes vibroniques à l'état solide. L'apparition de ces bandes peut indiquer une meilleure organisation à l'état solide pour des copolymères. Les unités de thiophène facilitent la planarisation de la chaîne principale, favorisant le recouvrement des orbitales π . Ce phénomène est autant présent pour les polymères portant une chaîne 9-heptadécanylle (A) que pour les polymères portant une chaîne 3,5-dioctylbenzène (B). Les thermogrammes (**Figure 4.5a**) obtenus par DSC démontrent clairement des transitions de phase pour certains polymères. Le nombre de polymères (PC-B, PCTT-B, P3IC-B P3ICTT-B) portant

la chaîne latérale B présentant ces transitions est supérieur à celui des polymères (PCTT-A, P3IC-A) portant la chaîne latérale A. Les PICs couplés aux positions 2 et 8 semblent présenter moins d'organisation structurale que leurs analogues couplés aux positions 3 et 9. Aucune transition de phase n'a pu être observée pour des polymères.

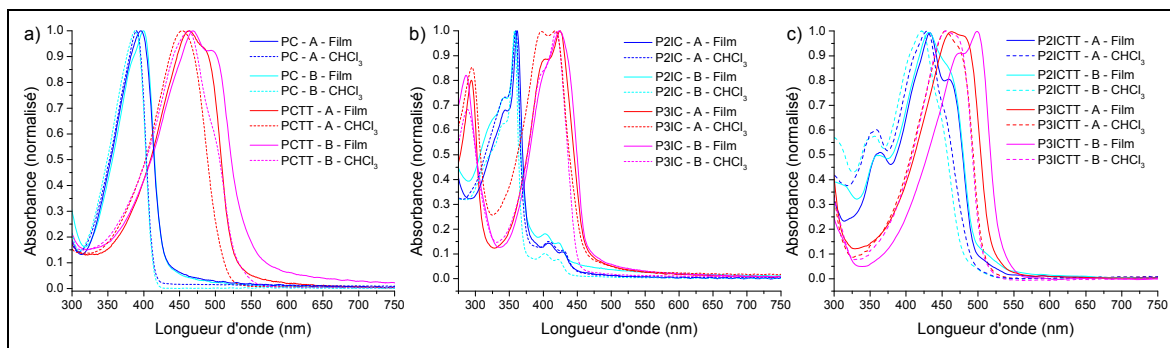


Figure 4.4 Spectre d'absorption UV-Vis pour a) les homopolymères et copolymères dérivés du 2,7-carbazole, b) les homopolymères dérivés de l'indolo[3,2-*b*]carbazole et c) les copolymères dérivés de l'indolo[3,2-*b*]carbazole.

L'analyse par diffraction des rayons X des poudres des polymères en fonction de la température (**Figure 4.5b** et **Figure 4.5c**) confirme également ces résultats. Pour les polymères constitués de la chaîne latérale 9-heptadécanyle (A), peu de variations du diffractogramme sont observées lors de la chauffe du polymère (**Figure 4.5b**). À l'opposé, pour les polymères constitués de la chaîne latérale 3,5-dioctylbenzène (B), un recuit du polymère entraîne un affinement des pics observés par rayons X (**Figure 4.5c**). La formation de ses nouvelles structures est généralement corrélée avec les transitions de phase observée par DSC. La faible intensité des transitions de phase observées en DSC et la présence d'organisation résiduelle observée par diffraction des rayons X à des températures supérieures à celles des transitions de phase observées en DSC permettent de conclure qu'il y aurait possiblement présence d'une forme liquide cristalline dans le P3ICTT-B (**Figure 4.5c**). Des observations similaires sont faites pour le P3IC-B, P2ICTT-B. Pour le PCTT-B et le P2IC-B, on observe plutôt la perte de toute organisation à des températures supérieures à 300 °C par la diffraction des rayons X. La transition observée pour le PCTT-B par DSC correspondrait plutôt à une transition de la phase cristalline à la phase amorphe. Une transition de phase similaire doit être également impliquée pour le P2IC-B bien qu'elle ne soit pas visible par DSC.

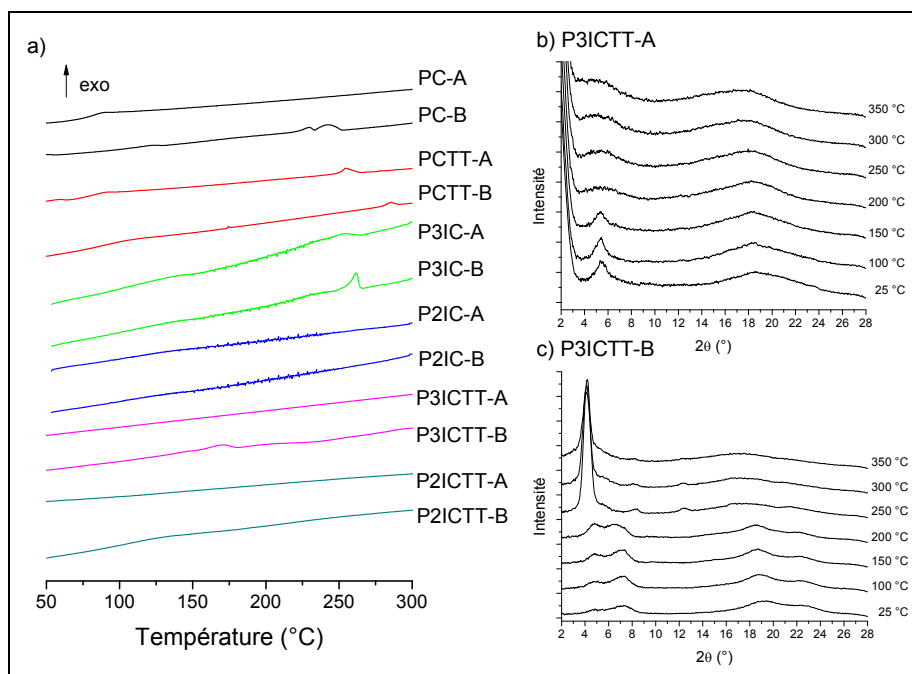


Figure 4.5 Thermogrammes des PCs et PICs a) obtenus par calorimétrie différentielle à balayage. Diffractogramme de rayons X du b) P3ICTT-A et du c) P3ICTT-B

En général, les valeurs obtenues pour les distances d_1 et d_2 par diffraction des rayons X (**Tableau 4.4**) sont similaires à celles obtenues pour le poly(9,9-dioctylfluorène) et le polyindeno[1,2-*a*]fluorène dans une phase organisée.^{42,242,244-246} La distance d_2 ne semble pas être affectée par la structure du polymère. Considérant les erreurs expérimentales provenant de la faible intensité du signal associé à ce plan de diffraction, il est difficile d'établir une corrélation entre les différentes chaînes latérales, la structure de la chaîne principale et la distance d_2 . Cette distance pourrait correspondre à la distance entre les plans π de deux chaînes polymères distinctes (**Figure 4.6b** et **Figure 4.6c**). Dans le cas présent, la distance entre les plans π se situerait alors entre 4.3 et 4.8 Å. La comparaison des distances entre les plans de réflexions d_1 des différents PCs et PICs (**Tableau 4.4**) indique des différences d'organisation entre la chaîne 9-heptadécanyyle (A), la chaîne 3,5-dioctylbenzène (B) et la structure de la chaîne principale. Cette distance est plus faible dans le cas des polymères aux chaînes 9-hetadecanyyle (A) et des PICs. La structure moléculaire obtenue par la diffraction des rayons X des monocristaux représente l'organisation dans l'espace idéal des monomères (**Figure 4.1**, **Figure 4.2**). Dans les polymères, les chaînes latérales 9-heptadécanyyle et 3,5-dioctylbenzène pourraient prendre une forme de V plus prononcée.^{41,240} Les distances approximatives selon cette

configuration ont été déterminées par calcul semi-empirique AM1 (**Figure 4.6a**). Dans le cas présent, la distance d_l pourrait correspondre alors à la distance séparant les deux extrémités des chaînes latérales (**Figure 4.6b** et **Figure 4.6c**). Logiquement, cette distance est plus faible pour les polymères composés de la chaîne 9-heptadécanyle (A). Ces données suggèrent également une absence presque totale d'enchevêtrement des chaînes d'alkyle latérales. L'espace nécessaire pour contenir les chaînes latérales des différentes chaînes de polymères empilées les unes sur les autres est trop important pour autoriser l'enchevêtrement selon ce modèle (**Figure 4.6**). Les distances d_l diffèrent également de manière importante pour les PCs et les PICs. Selon la conformation des monomères (**Figure 4.6a**), une distance d_l similaire dans ce plan aurait été attendue pour les deux structures. Une inclinaison dans l'axe de recouvrement des plans π est observée dans les structures cristallines de nombreux monocristaux d'indolo[3,2-*b*]carbazole.^{165,176} L'inclinaison d'environ 35 ° de la chaîne principale des PICs (**Figure 4.6c**) expliquerait le rétrécissement observé de la distance d_l par rapport aux PCs (**Figure 4.6b**). Dans ce cas, la distance séparant deux chaînes de PICs ou de PCs parallèles resterait cependant similaire comme prévu par les calculs.

Tableau 4.4 Distance des plans de réflexion d_l et d_2 des différents PCs et PICs déterminés par la diffraction des rayons X à 25 °C.

Polymère	d_l	d_2
	Å	Å
PCTT – A	19.9	4.6
PCTT – B	23.3	4.6
P2IC – A	17.2	4.4
P2IC – B	18.8	4.5
P3IC – A	16.0	4.4
P3IC – B	20.6	4.5
P2ICTT – A	16.6	4.5
P2ICTT – B	18.6	4.3
P3ICTT – A	16.4	4.8
P3ICTT – B	18.3	4.6

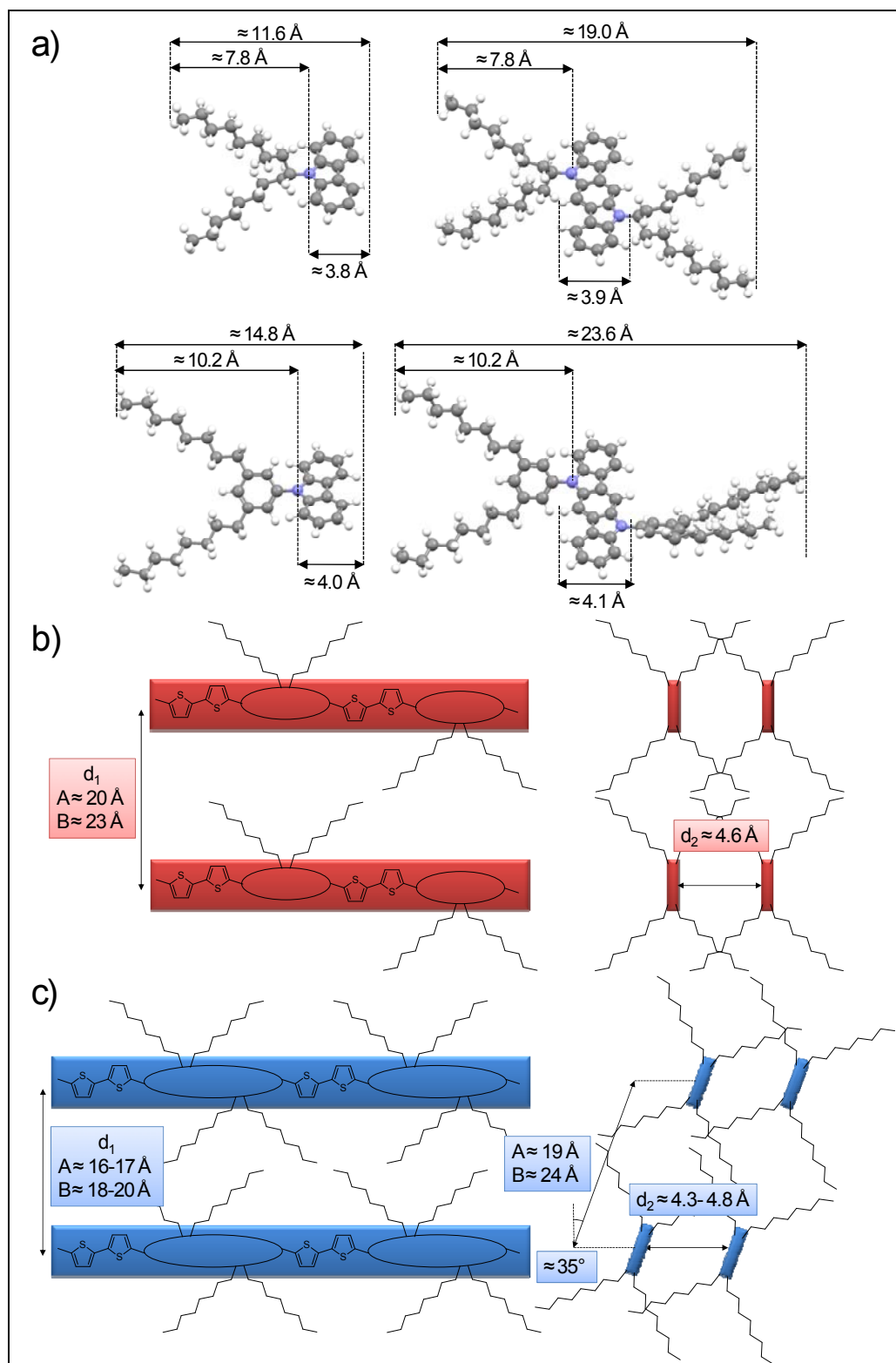


Figure 4.6 Modèle schématique proposé de l'organisation tridimensionnelle des polymères : a) Distances interatomiques déterminées par des calculs semi-empiriques AM1; b) Organisation tridimensionnelle des PCs; c) Organisation tridimensionnelle des PICs.

En résumé, la substitution (2,8 ou 3,9) et la chaîne latérale des poly(2,7-carbazole)s et poly(indolo[3,2-*b*]carbazole)s affectent l'organisation à l'état solide de ces polymères. Les polymères portant une chaîne 3,5-dioctylbenzène (B) présentent une organisation supérieure à l'état solide à celle des polymères portant une chaîne 9-heptadécanyle (A) comme le démontrent les analyses de DSC et de rayons X. Cette différence d'organisation à l'état solide ne serait pas liée à la distance entre les plans π des chaînes polymériques, mais plutôt à la distance latérale entre les chaînes de polymères tel que proposé dans le modèle schématique (**Figure 4.6**). Finalement, un recuit des polymères portant une chaîne 3,5-dioctylbenzène (B) devrait permettre d'augmenter l'organisation dans les films de polymères. Conséquemment, les performances de ces polymères en TOEC devraient être améliorées par des recuits. À l'opposé, les performances ne devraient pas varier d'une façon importante lors d'un recuit pour les polymères portant une 9-heptadécanyle (A). Ces polymères possèdent un faible niveau d'organisation à l'état solide à température de la pièce. Malheureusement, un traitement thermique ne semble pas améliorer l'organisation structurale de ces polymères comme dans le cas des polymères portant une chaîne 3,5-dioctylbenzène (B).

4.3.3 Performances en transistors organiques à effet de champ

Les performances des transistors obtenus à partir des poly(2,7-carbazole)s et poly(indolo[3,2-*b*]carbazole)s sont résumées dans le **Tableau 4.5**. Dans tous les cas, les performances observées pour les poly(indolo[3,2-*b*]carbazole)s sont supérieures à celles observées pour les analogues de poly(2,7-carbazole)s. Les interactions hautement favorables observées dans différents oligomères d'indolo[3,2-*b*]carbazole¹⁷⁶ doivent se traduire en performance plus élevée dans les polymères. La formation de dimères- π observée pour ces polymères au chapitre 3 contribuera possiblement également à ce phénomène. À l'échelle macroscopique, il est difficile de conclure qu'il y a une meilleure organisation structurale présente dans les poly(indolo[3,2-*b*]carbazole)s à partir des données de DSC et de diffraction de rayons X. Il est toutefois possible de conclure qu'il existe une connectivité à l'échelle moléculaire entre les différentes chaînes de poly(indolo[3,2-*b*]carbazole)s, mais que cette connectivité n'est pas étendue à l'échelle macroscopique.

La nature de la chaîne principale influence également les performances de ces polymères en TEOC. Selon cette étude, une différence importante devrait exister entre les poly(indolo[3,2-*b*]carbazole)s couplés aux positions 2 et 8 ou 3 et 9. Les diffractogrammes et les thermogrammes des poly(indolo[3,2-*b*]carbazole)s couplés aux positions 3 et 9 semblent suggérer une meilleure organisation structurale de ces polymères. Conséquemment, des performances supérieures en TEOC auraient été attendues. On observe plutôt l'effet contraire. En générale, les transistors fabriqués à partir des poly(indolo[3,2-*b*]carbazole)s couplés aux positions 2 et 8 possèdent des performances supérieures en TEOC (à l'exception du P2IC-A). Tout comme observé au chapitre 3, le transport des charges dans ces polymères est supérieur dans l'axe de conjugaison traversant les ponts d'atomes d'azote. La délocalisation des charges dans cet axe de la molécule semble encore une fois être favorisée. L'ajout de 2,2'-bithiophène comme comonomère résulte en des performances supérieures au niveau des transistors. La planarisation de la chaîne polymérique favorise possiblement un meilleur recouvrement des plans- π des chaînes de polymères, augmentant ainsi le transport des charges. La nature de la chaîne principale a donc un effet sur les performances en TEOCs de ces deux familles de polymère et ce, particulièrement pour les polymères dérivés de la chaîne 9-heptadécanyle (A).

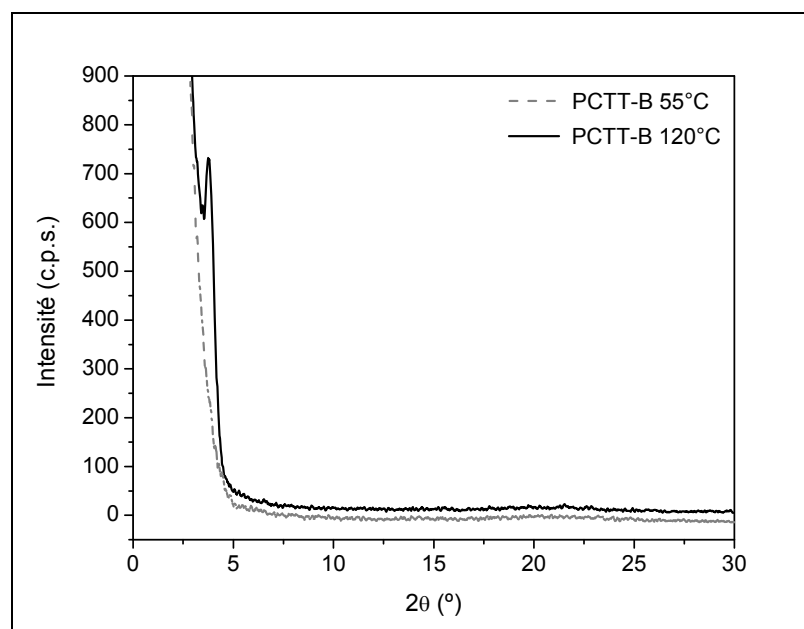


Figure 4.7 Diffractogramme de rayons X d'un film mince de PCTT-B recuit.

Tableau 4.5 Mobilité (μ), ratio du courant à l'état ouvert et fermé (I_{on}/I_{off}) et différence de potentiel de seuil (V_T) des différents PCs et PICs en fonction de la température de recuit.

Polymère	μ			I_{on}/I_{off}			V_T		
	$\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$						V		
	$T_{recuit} = 55^\circ\text{C}$			$T_{recuit} = 120^\circ\text{C}$			$T_{recuit} = 150^\circ\text{C}$		
PC – A	2.0×10^{-5}	1×10^3	-35	2.0×10^{-5}	5×10^3	-35	-	-	-
PC – B	1.0×10^{-5}	5×10^2	-61	6.2×10^{-5}	5×10^3	-39	-	-	-
PCTT – A	1.2×10^{-4}	3×10^3	-11	1.4×10^{-4}	5×10^3	-52	1.6×10^{-4}	5×10^3	-54
PCTT – B	4.0×10^{-4}	5×10^3	-13	2.2×10^{-3}	5×10^4	-40	1.3×10^{-3}	1×10^4	-44
P2IC – A	6.0×10^{-4}	5×10^4	-8	2.3×10^{-4}	3×10^4	-9	2.3×10^{-4}	2×10^4	-17
P2IC – B	2.2×10^{-3}	1×10^5	-36	1.7×10^{-2}	5×10^5	-43	2.3×10^{-2}	1×10^6	-53
P3IC – A	2.3×10^{-3}	1×10^5	-47	2.2×10^{-3}	1×10^5	-46	2.3×10^{-3}	1×10^5	-44
P3IC – B	6.5×10^{-5}	5×10^3	-49	5.8×10^{-5}	1×10^4	-35	1.4×10^{-5}	1×10^2	-38
P2ICTT – A	3.3×10^{-3}	8×10^4	-17	4.0×10^{-3}	1×10^5	-21	1.9×10^{-3}	1×10^5	-31
P2ICTT – B	1.0×10^{-2}	1×10^5	-16	1.8×10^{-2}	2×10^4	-25	1.9×10^{-2}	4×10^4	-31
P3ICTT – A	3.3×10^{-3}	1×10^5	-16	2.2×10^{-3}	3×10^5	-9	2.9×10^{-3}	1×10^5	-15
P3ICTT – B	2.5×10^{-4}	6×10^3	-20	1.8×10^{-4}	7×10^3	-20	2.1×10^{-2}	1×10^5	-43

* recuit effectué à 250°C

Tout comme la nature de la chaîne principale, la différence d'organisation structurale entre les polymères formés de chaînes latérales 9-heptadécanyyle (A) ou 3,5-dioctylbenzène (B) influence les performances des transistors. Les transistors fabriqués sans effectuer de recuit thermique présentent des performances similaires pour les polymères constitués des deux chaînes latérales. Cependant, les transistors fabriqués à partir des polymères constitués de chaînes 3,5-dioctylbenzène (B) présentent une amélioration notable des performances en transistor organique à effet de champ. À l'exception de P3IC-B, un gain moyen d'un ordre de grandeur est observé. Ce gain ne peut être attribué qu'à la réorganisation structurale observée par DSC et diffraction des rayons X pour ces polymères. Pour certains polymères, l'apparition d'un signal de diffraction des rayons X sur un film mince de polymère recuit (**Figure 4.7**) confirme la réorganisation structurale du polymère lors de la fabrication des dispositifs. Somme toute, la chaîne latérale 3,5-dioctylbenzène (B) permet, en général,

d'obtenir de meilleures performances en TEOCs ($\approx 0.02 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le P2IC-B, le P2ICTT-B et le P3ICTT-B) après un recuit du polymère et ce, peu importe la structure de la chaîne principale du polymère ou l'axe de conjugaison traversant les ponts d'atomes d'azote.

4.4 Conclusions

Le développement de nouveaux polymères pour les TEOCs s'est effectué en plusieurs étapes. Pour la fabrication de dispositifs performants, différentes solutions ont été développées pour augmenter la solubilité des poly(2,7-carbazole)s et poly(indolo[3,2-*b*]carbazole)s. Les deux meilleurs compromis trouvés, une chaîne 9-heptadécanyle (A ou $\text{C}_{8,8}$) et une chaîne 3,5-dioctylbenzène (B ou $\text{Ar}(\text{C}_8)_2$), permettent d'obtenir des polymères solubles dans la plupart des solvants organiques usuels conduisant à des masses molaires solubles plus importantes. Dans un deuxième temps, les masses molaires ont également été augmentées par l'amélioration des conditions réactionnelles lors de la polymérisation. Les polymères ainsi obtenus possèdent des masses molaires en nombre (M_n) entre 11 et 27 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. En parallèle à ce travail, d'autres solutions similaires (Schéma 4.9) à la chaîne 3,5-dioctylbenzène ($\text{Ar}(\text{C}_8)_2$ ou B) ont été rapportées dans la littérature pour les groupes des Prof. Iraqi^{269,270} et Kijima.^{256,271,272} Des améliorations similaires à la solubilité et aux masses molaires des poly(2,7-carbazole)s ont été également notées. L'unité aromatique substituant l'atome d'azote du carbazole contribue également à l'augmentation du rendement quantique de fluorescence en solution et à l'état solide. Des diodes électroluminescentes bleues fabriquées à partir de ces polymères présentent des caractéristiques améliorées.^{256,270-272} Cependant, aucun de ces deux groupes n'a rapporté des modifications structurales dans ces nouveaux polymères.

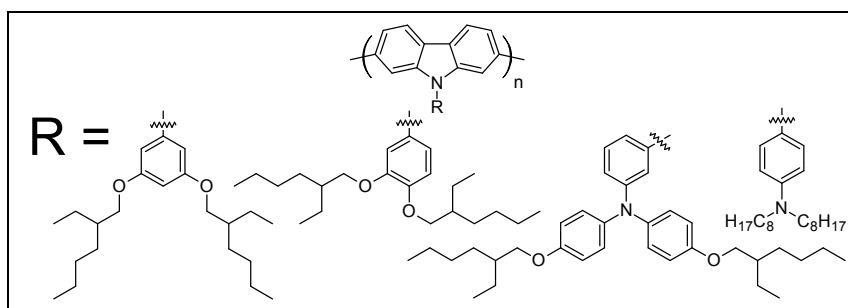


Schéma 4.9 Structure de poly(2,7-carbazole)s solubles et de hautes masses molaires.

Notre étude a démontré plusieurs aspects importants de ces chaînes latérales. La structure en solution et à l'état solide de ces deux chaînes latérales influence les diverses propriétés des polymères résultants. La structure compacte des chaînes latérales et les mouvements limités de ces dernières en solution et à l'état solide permettent d'obtenir des polymères possédant des températures de transitions vitreuses élevées. La formation d'atropoisomère dans les composés substitués par la chaîne 9-heptadécanyne ($C_{8,8}$ ou A) et la structure cristalline déterminée à partir des monocristaux par diffraction des rayons X suggèrent que ces molécules adopteraient une configuration à l'état solide similaire à celle du fluorène et de l'indéno[1,2-*b*]fluorène. Les analyses par DSC et diffraction des rayons X des polymères suggèrent également que ces deux chaînes engendrent deux types d'organisation différentes à l'état solide. Les polymères substitués par une chaîne 9-heptadécanyne ($C_{8,8}$ ou A) forment une structure plus au moins organisée. À l'opposé, les polymères substitués par une chaîne 3,5-dioctylbenzène ($Ar(C_8)_2$ ou B) présentent des transitions de phase entre des états cristallins, liquides cristallins et amorphes tels qu'observés par DSC et rayons X.

Ces différences importantes sur la nature de l'état solide des polymères influent également sur les performances des transistors fabriqués à partir de ces polymères. Un recuit des polymères formés de la chaîne 3,5-dioctylbenzène ($Ar(C_8)_2$ ou B) permet d'augmenter d'un ordre de grandeur les performances obtenues en TOECs. La réorganisation du polymère à l'état solide semble avoir causé cette augmentation. Les interactions moléculaires à l'état solide entre les différentes unités d'indolo[3,2-*b*]carbazoles des PICs permettent d'obtenir des performances supérieures en TOEC à celles obtenues pour les PCs. Enfin, l'axe de conjugaison présent dans les poly(indolo[3,2-*b*]carbazole)s influence légèrement les performances. En général, les polymères où l'axe de conjugaison traverse les ponts d'atomes d'azote présentent des performances supérieures.

Ces trois effets combinés permettent d'expliquer les performances élevées ($\approx 0.02 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) obtenues pour le P2ICTT-B, le P2ICTT-B et le P3ICTT-B. Des performances similaires ($\approx 0.02 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) ont été également rapportées pour d'autres PICs similaires par Ong et coll.²⁷³ Une architecture de dispositif particulière a été développée pour exploiter pleinement ces PICs. Dans des conditions de fabrication des transistors similaires à celles utilisées dans cette étude, les performances des PICs

rapportées par Ong et coll. sont d'un ordre de grandeur inférieur ($10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Notre étude démontre également les qualités des poly(3,9-indolo[3,2-*b*]carbazole)s en TEOCs. En plus d'obtenir des performances intéressantes à partir de ces polymères, la valeur relativement élevée du potentiel d'oxydation de ces polymères permet de croire que ces performances se maintiendront dans le temps. Enfin, des performances en TOEC aussi élevées permettent de croire qu'il sera également possible de développer des polymères pour les cellules photovoltaïques organiques. Pour obtenir de hautes performances, une valeur de mobilité de $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ est nécessaire. Dans le cas présent, plusieurs transistors conçus à partir de ces polymères atteignent cette valeur critique. La réduction de la largeur de bande interdite (2.3 – 2.9 eV) et l'ajustement du niveau énergétique HOMO et LUMO des poly(2,7-carbazole)s et des poly(indolo[3,2-*b*]carbazole)s permettra possiblement d'obtenir des polymères performants en CPOs.

4.5 Parties expérimentales

La synthèse des composés 4.6,²⁷⁴ 4.22,^{275,276}, 4.31¹⁵² du $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ²³⁰ et du bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène^{26,214,215} est décrite dans la littérature. La synthèse des autres composés est décrite ci-dessous.

Procédure générale de la réaction d'Appel.²³⁶ Dans un ballon brûlé à la flamme et contenant un agitateur magnétique, 1.00 éq. de dialcyle alcool et 1.51 éq. de triphénylphosphine sont dissous dans le dichlorométhane anhydre ($[\text{I}] = 1.0 \text{ M}$). 1.50 éq. de NBS est ajouté lentement par petites portions. Le mélange résultant est agité à la température de la pièce pendant 12 heures en absence de lumière. Le dichlorométhane est évaporé, le résidu dissous dans l'hexanes et filtré sur un tapis de silice (2-3 cm). Généralement, l'huile incolore résultante est utilisée sans purification additionnelle. Si nécessaire, une distillation sous vide permet de purifier davantage le produit brut de la réaction.

1-Bromo-2-butyloctane (4.4). Suivant la procédure générale de la réaction d'Appel, 84.15 g (452.0 mmol) de 2-butyl-1-octanol (4.1) donne 87.55 g de produit final ($R = 78 \%$).

¹H RMN (400 MHz, C_6D_6 , ppm) : δ 3.18 (d, $J = 3.7 \text{ Hz}$, 2H); 1.21 (m, 17H); 0.90 (t, $J = 6.7 \text{ Hz}$, 3H); 0.86 (t, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 3H)

¹³C RMN (100 MHz, C_6D_6 , ppm) : δ 39.76; 39.36; 32.96; 32.65; 32.24; 29.92; 29.12; 26.91; 23.25; 23.12; 14.40; 14.32

SMHR : Théorique ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}$) : 248.1140 Expérimental : 248.1136 ± 0.0007

1-Bromo-2-hexyldecane (4.5). Suivant la procédure générale de la réaction d'Appel, 80.00 g (330.0 mmol) de 2-hexyl-1-decanol (4.2) donne 81.01 g de produit final ($R = 84 \%$).

¹H RMN (400 MHz, CDCl_3 , ppm) : δ 3.45 (d, $J = 4.7 \text{ Hz}$, 2H); 1.59 (m, 1H); 1.29 (m, 24 H); 0.88 (t, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 6H)

¹³C RMN (100 MHz, CDCl_3 , ppm) : δ 39.86; 39.63; 32.71; 32.70; 32.05; 31.96; 29.94; 29.71; 29.61; 29.46; 26.71; 26.67; 22.83; 22.80; 14.27; 14.25

SMHR : Théorique ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$) : 304.1766 Expérimental : 304.1773 ± 0.0009

Procédure générale d'alkylation de l'indolocarbazole – A. Dans un ballon brûlé à la flamme et contenant un agitateur magnétique, 1.00 éq. (0.300 – 0.500 g) du composé 3.16 ou 3.17, 4.00 éq. d'hydroxyde de sodium, 0.02 éq. d'hydrogénosulfate de tétrabutylamonium (TBAH) et 4.00 éq. de bromoalkyle sont dissous dans l'acétone ([3.16 ou 3.17] = 0.1 M). La mixture est chauffée à reflux pour la nuit puis versée dans 200 mL d'eau. La fraction aqueuse est extraite trois fois au dichlorométhane. Les fractions organiques sont combinées, lavées à l'eau, séchées sur MgSO_4 , puis le solvant est évaporé sous vide. Le produit brut est purifié sur une colonne chromatographie (éluant : gradient de 100 % hexanes à 97 % hexanes : 3 % éther d'éthyle). Le produit vitreux est dissous dans un minimum de THF, précipité dans le méthanol à 0 °C puis filtré et séché pour obtenir un solide jaune.

2,8-Dibromo-5,11-di(3',7'-diméthyl-octyl)indolo[3,2-*b*]carbazole (4.9- $\text{C}_{8,2}$). Suivant la procédure générale d'alkylation de l'indolocarbazole – A, 0.500 g (1.207 mmol) du composé 3.16 et 1.068 g (4.829 mmol) du composé 4.8 donne 0.779 g de produit final ($R = 93\%$). T_F 169-171 °C.

^1H RMN (400 MHz, C_6D_6 , ppm) : δ 8.33 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H); 7.71 (s, 2H); 7.59 (dd, $J_1 = 8.6$ Hz, $J_2 = 1.9$ Hz, 2H); 6.94 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H); 3.87 (m, 4H); 1.63 (m, 2H); 1.45 (m, 4H); 1.34 (m, 2H); 1.21 (m, 4H); 1.12 (m, 8H); 0.90 (d, $J = 6.6$ Hz, 6H); 0.89 (d, $J = 6.6$ Hz, 6H); 0.82 (d, $J = 6.5$ Hz, 6H)

^{13}C RMN (100 MHz, C_6D_6 , ppm) : δ 140.50; 136.59; 128.87; 125.05; 123.46; 122.76; 111.26; 110.17; 99.34; 41.34; 39.57; 37.22; 35.38; 31.05; 28.37; 25.04; 22.91; 22.85; 19.89

SMHR : Théorique ($\text{C}_{38}\text{H}_{50}\text{Br}_2\text{N}_2$) : 692.2340 Expérimental : 692.2328 ± 0.0020

2,8-Dibromo-5,11-di(2'-butyl-octyl)indolo[3,2-*b*]carbazole (4.9- $\text{C}_{8,4}$). Suivant la procédure générale d'alkylation de l'indolocarbazole – A, 0.300 g (0.725 mmol) du composé 3.16 et 0.540 g (2.173 mmol) du composé 4.4 donne 0.474 g de produit final ($R = 87\%$). T_F 137-138 °C.

^1H RMN (400 MHz, C_6D_6 , ppm) : δ 8.39 (d, $J = 1.8$ Hz, 2H); 7.79 (s, 2H); 7.59 (dd, $J_1 = 8.6$ Hz, $J_2 = 2.0$ Hz, 2H); 7.02 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H); 3.80 (d, $J = 7.6$ Hz, 4H); 2.08 (m, 2H); 1.22 (m, 18H); 1.14 (m, 14H); 0.88 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H); 0.82 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H)

^{13}C RMN (100 MHz, C_6D_6 , ppm) : δ 141.16; 137.21; 128.87; 125.00; 123.35; 122.68; 111.33; 110.59; 99.59; 47.86; 37.76; 32.24; 32.12; 31.97; 30.01; 29.03; 26.80; 23.38; 23.07; 14.39; 14.26

SMHR : Théorique ($\text{C}_{42}\text{H}_{58}\text{Br}_2\text{N}_2$) : 748.2966 Expérimental : 748.2955 ± 0.0022

2,8-Dibromo-5,11-di(2'-hexyldecyl)indolo[3,2-b]carbazole (4.9- $\text{C}_{10,6}$). Suivant la procédure générale d'alkylation de l'indolocarbazole – A, 0.500 g (1.207 mmol) du composé 3.16 et 1.407 g (4.830 mmol) du composé 4.5 donne 0.740 g de produit final ($R = 71\%$). T_F 60-62 °C.

^1H RMN (400 MHz, $\text{THF}-d_8$, ppm) : δ 8.35 (d, $J = 1.6$ Hz, 2H); 8.16 (s, 2H); 7.52 (dd, $J_1 = 8.6$ Hz, $J_2 = 1.7$ Hz, 2H); 7.41 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H); 4.34 (d, $J = 7.5$ Hz., 4H); 2.28 (m, 2H); 1.43 (m, 16H); 1.22 (m, 32H); 0.85 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H); 0.83 (t, $J = 6.8$ Hz, 6H)

^{13}C RMN (100 MHz, $\text{THF}-d_8$, ppm) : δ 142.04; 138.10; 129.21; 125.78; 123.93; 123.46; 111.48; 111.41; 100.65; 48.80; 38.71; 33.01; 32.98; 32.89; 32.87; 31.16; 30.86; 30.67; 30.43; 27.56; 23.71; 23.70; 14.63; 14.62 (*un pic est manquant, probablement masqué par les pics du solvant.*)

SMHR : Théorique ($\text{C}_{50}\text{H}_{74}\text{Br}_2\text{N}_2$) : 860.4218 Expérimental : 860.4207 ± 0.0026

2,8-Dibromo-5,11-di(2'-decyltetradecyl)indolo[3,2-b]carbazole (4.9- $\text{C}_{14,10}$). Suivant la procédure générale d'alkylation de l'indolocarbazole – A, 0.350 g (0.845 mmol) du composé 3.16 et 1.059 g (2.536 mmol) du composé 4.4 donne 0.689 g de produit final ($R = 75\%$). T_F 41-43 °C.

^1H RMN (400 MHz, C_6D_6 , ppm) : δ 8.35 (d, $J = 2.0$ Hz, 2H); 7.75 (s, 2H); 7.59 (dd, $J_1 = 8.6$ Hz, $J_2 = 1.9$ Hz, 2H); 7.04 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H); 3.82 (d, $J = 7.4$ Hz., 4H); 2.12 (m, 2H); 1.28 (m, 80H); 0.94 (t, $J = 6.9$ Hz, 6H); 0.93 (t, $J = 6.8$ Hz, 6H)

^{13}C RMN (100 MHz, C_6D_6 , ppm) : δ 141.11; 137.15; 128.85; 125.00; 123.31; 122.63; 111.31; 110.56; 99.51; 47.91; 37.78; 32.42; 32.40; 32.28; 30.42; 30.24; 30.20; 30.17; 30.15; 30.13; 29.92; 29.88; 26.95; 23.20; 14.46; 14.45

SMHR : Théorique ($\text{C}_{66}\text{H}_{106}\text{Br}_2\text{N}_2$) : 1084.6720 Expérimental : 1084.6709 ± 0.0050

3,9-Dibromo-5,11-di(3',7'-diméthyl-octyl)indolo[3,2-b]carbazole (4.10- $\text{C}_{8,2}$). Suivant la procédure générale d'alkylation de l'indolocarbazole – A, 0.500 g (1.207 mmol) du

composé 3.17 et 1.068 g (4.829 mmol) du composé 4.8 donne 0.679 g de produit final (R = 82 %). T_F 172-174 °C.

¹H RMN (400 MHz, C₆D₆, ppm) : δ 7.89 (s, 2H); 7.80 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H); 7.61 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H); 7.40 (dd, *J*₁ = 8.3 Hz, *J*₂ = 1.6 Hz, 2H); 3.90 (m, 4H); 1.60 (m, 2H); 1.44 (m, 4H); 1.29 (m, 2H); 1.18 (m, 4H); 1.09 (m, 6H); 0.98 (m, 2H); 0.89 (d, *J* = 6.6 Hz, 6H); 0.88 (d, *J* = 6.6 Hz, 6H); 0.80 (d, *J* = 6.6 Hz, 6H)

¹³C RMN (100 MHz, C₆D₆, ppm) : δ 142.88; 136.72; 123.18; 122.39; 121.89; 121.77; 120.19; 112.00; 99.45; 41.45; 39.54; 37.12; 35.35; 30.99; 28.36; 25.02; 22.90; 22.82; 19.78

SMHR : Théorique (C₃₈H₅₀Br₂N₂) : 692.2340 Expérimental : 692.2328 ± 0.0020

3,9-Dibromo-5,11-di(2'-butyloctyl)indolo[3,2-*b*]carbazole (4.10-C_{8,4}). Suivant la procédure générale d'alkylation de l'indolocarbazole – A, 0.300 g (0.725 mmol) du composé 3.17 et 0.540 g (2.173 mmol) du composé 4.4 donne 0.471 g de produit final (R = 86 %). T_F 90-91 °C.

¹H RMN (400 MHz, C₆D₆, ppm) : δ 7.92 (s, 2H); 7.86 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H); 7.66 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H); 7.39 (dd, *J*₁ = 8.2 Hz, *J*₂ = 1.5 Hz, 2H); 3.81 (d, *J* = 7.4 Hz, 4H); 2.11 (m, 2H); 1.17 (m, 32H); 0.87 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H); 0.82 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H)

¹³C RMN (100 MHz, C₆D₆, ppm) : δ 143.52; 137.26; 123.07; 122.30; 121.79; 121.71; 120.14; 112.39; 99.68; 47.83; 37.68; 32.19; 31.98; 31.80; 29.98; 28.87; 26.68; 23.36; 23.07; 14.36; 14.25

SMHR : Théorique (C₄₂H₅₈Br₂N₂) : 748.2966 Expérimental : 748.2948 ± 0.0022

3,9-Dibromo-5,11-di(2'-hexyldecyl)indolo[3,2-*b*]carbazole (4.10-C_{10,6}). Suivant la procédure générale d'alkylation de l'indolocarbazole – A, 0.500 g (1.207 mmol) du composé 3.17 et 1.407 g (4.830 mmol) du composé 4.5 donne 0.945 g de produit final (R = 91 %). T_F 62-63 °C.

¹H RMN (400 MHz, C₆D₆, ppm) : δ 8.12 (s, 2H); 8.07 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H); 7.41 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H); 7.28 (dd, *J*₁ = 8.2 Hz, *J*₂ = 1.6 Hz, 2H); 4.34 (d, *J* = 7.5 Hz, 4H); 2.28 (m, 2H); 1.43 (m, 16H); 1.23 (m, 32H); 0.85 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H); 0.83 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H)

¹³C RMN (100 MHz, THF-*d*₆, ppm) : δ 144.34; 138.12; 123.80; 123.15; 122.43; 122.08; 120.36; 112.97; 100.61; 48.70; 38.73; 33.13; 33.09; 32.89; 32.86; 31.28; 30.96; 30.81;

30.57; 27.63; 27.61; 23.83; 14.74; 14.73 (*un pic aliphatique est manquant, probablement masqué par les pics du solvant.*)

SMHR : Théorique ($C_{50}H_{74}Br_2N_2$) : 860.4218 Expérimental : 860.4207 ± 0.0026

3,9-Dibromo-5,11-di(2'-decyltetradecyl)indolo[3,2-b]carbazole (4.10- $C_{14,10}$). Suivant la procédure générale d'alkylation de l'indolocarbazole – A, 0.750 g (1.811 mmol) du composé 3.17 et 2.268 g (5.434 mmol) du composé 4.6 donne 1.555 g de produit final ($R = 76 \%$). T_F 54-56 °C.

1H RMN (400 MHz, C_6D_6 , ppm) : δ 7.96 (s, 2H); 7.88 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H); 7.69 (d, $J = 1.5$ Hz, 2H); 7.42 (dd, $J_1 = 8.2$ Hz, $J_2 = 1.5$ Hz, 2H); 3.87 (d, $J = 7.5$ Hz., 4H); 2.17 (m, 2H); 1.28 (m, 80H); 0.94 (t, $J = 6.9$ Hz, 12H)

^{13}C RMN (100 MHz, C_6D_6 , ppm) : δ 143.52; 137.28; 123.10; 122.33; 121.81; 121.75; 120.16; 112.40; 99.71; 47.89; 37.67; 32.40; 32.37; 32.09; 30.39; 30.21; 30.18; 30.16; 30.14; 30.11; 30.10; 29.90; 29.86; 26.79; 23.18; 14.46; 14.43

SMHR : Théorique ($C_{66}H_{106}Br_2N_2$) : 1084.6720 Expérimental : 1084.6709 ± 0.0050

Tridécan-7-ol (4.13). Dans un ballon d'un litre brûlé à la flamme, 20.00 g (100.8 mmol) de tridécan-7-one est dissous dans 250 mL de THF anhydre, puis le tout est refroidi à 0 – 5 °C. À cette température, 11.48 g (302.4 mmol) de $LiAlH_4$ est ajouté lentement en petites portions. La mixture résultante est agitée à la température de la pièce pour 30 minutes puis portée à reflux pour la nuit. Par la suite, la réaction est refroidie à la température de la pièce. Du méthanol est ajouté lentement par petite portion pour détruire l'excès de $LiAlH_4$ (ATTENTION, RÉACTION TRÈS VIOLENTE) suivi d'une solution aqueuse saturée de NH_4Cl (100 – 150 mL). Cette mixture est versée dans l'eau (300 mL) puis extraite à l'éther de diéthyle (3 x 250 – 300 mL). Les fractions organiques sont combinées, séchées sur $MgSO_4$ puis évaporées sous vide pour obtenir 19.12 g de produit sous la forme d'une poudre incolore sans purification additionnelle ($R = 93 \%$). T_F 36 – 37 °C.

1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) : δ 3.58 (m, 1H); 1.66 (s, 1H); 1.42 (m, 6H); 1.27 (m, 14H); 0.87 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H)

^{13}C RMN (100 MHz, $CDCl_3$, ppm) : δ 72.13; 37.60; 32.04; 31.98; 29.52; 25.75; 22.75; 14.20

SMHR : Théorique ($C_{13}H_{26}$; M- H_2O) : 182.2034 Expérimental : 182.2040 ± 0.0005
 Théorique ($C_{13}H_{27}O$; M-H) : 199.2062 Expérimental : 199.2065 ± 0.0006

Heptadécane-9-ol (4.14).^{277,278} Ce composé est synthétisé en reprenant une procédure similaire à celle développée pour le composé 4.13 en utilisant 20.00 g (78.60 mmol) d'heptadécane-9-one, 200 mL de THF anhydre et 8.949 g (235.8 mmol) de $LiAlH_4$ pour obtenir 18.65 g du produit pur sous la forme d'un solide incolore ($R = 93 \%$). T_F 28 – 31 °C.

1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) : δ 3.58 (m, 1H); 1.42 (m, 8H); 1.27 (m, 21H); 0.87 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H)

^{13}C RMN (100 MHz, $CDCl_3$, ppm) : δ 72.16; 37.63; 32.04; 29.87; 29.75; 29.44; 25.81; 22.82; 14.25

SMHR : Théorique ($C_{17}H_{34}$; M- H_2O) : 238.2660 Expérimental : 238.2665 ± 0.0007
 Théorique ($C_{17}H_{35}O$; M-H) : 255.2688 Expérimental : 255.2694 ± 0.0008

7-Bromotridécane (4.15).²⁷⁹ Suivant la procédure générale de la réaction d'Appel, 17.00 g (84.85 mmol) de tridécane-7-ol (4.13) donne 13.75 g de produit final après distillation (80 – 85 °C sous 0.50 mmHg) ($R = 62 \%$).

1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) : δ 4.02 (m, 1H); 1.79 (m, 4H); 1.46 (m, 4H); 1.29 (m, 12 H); 0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, 6H)

^{13}C RMN (100 MHz, $CDCl_3$, ppm) : δ 59.09; 39.33; 31.85; 28.89; 27.70; 22.74; 14.20

SMHR : Théorique ($C_{13}H_{26}Br$; M-H) : 261.1218 Expérimental : 261.1213 ± 0.0008

9-Bromoheptadécane (4.16).^{277,279} Suivant la procédure générale de la réaction d'Appel, 18.00 g (70.18 mmol) de heptadécane-9-ol (4.14) donne 12.72 g de produit final après distillation (139 – 141 °C sous 0.70 mmHg) ($R = 57 \%$).

1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) : δ 4.03 (m, 1H); 1.79 (m, 4H); 1.52 (m, 2H); 1.41 (m, 2H); 1.29 (m, 20 H); 0.88 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H)

^{13}C RMN (100 MHz, $CDCl_3$, ppm) : δ 59.17; 39.33; 32.01; 29.61; 29.40; 29.23; 27.74; 22.82; 14.26

SMHR : Théorique ($C_{17}H_{34}Br$; M-H) : 317.1844 Expérimental : 317.1851 ± 0.0009

7-Tridécane *p*-toluenesulfonate (4.17). Dans un ballon de 50 mL brûlé à la flamme et contenant un agitateur magnétique, 5.000 g (25.00 mmol) de tridécane-7-ol (4.13) est

dissous dans la pyridine anhydre (12.5 mL). Le tout est refroidi à 0 °C avec un bain de glace, puis 5.243 g (27.50 mmol) de chlorure de *p*-toluènesulfonyl est ajouté lentement. La mixture est agitée pendant deux heures avant que soit enlevé le bain de glace. Après quatre heures à la température de la pièce, la réaction est versée dans l'eau (150 mL) et extraite deux fois à l'éther d'éthyle (150 mL). Les fractions organiques sont combinées puis lavées cinq fois avec une solution aqueuse de 0.1 M de CuSO₄ (100 mL), deux fois avec une solution saturée en chlorure de sodium (200 mL) et une dernière fois à l'eau (250 mL). La fraction organique est séchée sur MgSO₄ puis évaporée sous vide. Le produit brut est purifié sur une colonne chromatographique (9 : 1, hexanes : acétate d'éthyle) pour obtenir 6.618 g du produit pur sous la forme d'une huile incolore (R = 75 %).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, ppm) : δ 7.77 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H); 7.31 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H); 4.52 (qt, *J* = 5.7 Hz, 1H); 2.42 (s, 3H); 1.54 (m, 4H); 1.17 (m, 16H); 0.84 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H)

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃, ppm) : δ 144.39; 134.85; 129.70; 127.79; 84.73; 34.21; 31.67; 29.03; 24.72; 22.57; 21.66; 14.13

SMHR : Théorique (C₂₀H₃₈NO₃S; M+NH₄⁺) : 372.2572 Expérimental : 372.2577 ± 0.0011

9-Heptadécane *p*-toluènesulfonate (4.18). Ce composé est synthétisé en reprenant une procédure similaire à celle développée pour le composé 4.17 en utilisant 3.450 g (13.45 mmol) de heptadécane-9-ol (4.14), 6.7 mL de pyridine anhydre et 2.820 g (14.80 mmol) de chlorure de *p*-toluènesulfonyl pour obtenir 3.480 g du produit pur, d'abord sous la forme d'une huile incolore puis d'un solide incolore qui se forme avec le temps (R = 63 %). T_F 31 – 32 °C.

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, ppm) : δ 7.79 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H); 7.32 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H); 4.53 (m, 1H); 2.44 (s, 3H); 1.55 (m, 4H); 1.22 (m, 24H); 0.88 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H)

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃, ppm) : δ 144.40; 134.92; 129.75; 127.86; 84.81; 34.25; 31.98; 29.50; 29.43; 29.30; 24.82; 22.79; 21.74; 14.25

SMHR : Théorique (C₂₄H₄₆NO₃S; M+NH₄⁺) : 428.3198 Expérimental : 428.3205 ± 0.0012

Procédure générale d'alkylation de l'indolocarbazole – B. Dans un tricol brûlé à la flamme, muni d'un thermomètre et contenant un agitateur magnétique, 300 mg (0.716 mmol) du composé 3.16 ou 3.17 est dissous dans le DMSO (1.7 mL) puis 402 mg

(7.16 mmol) de poudre d'hydroxyde de potassium est ajouté. Lorsque le composé 3.16 ou 3.17 est totalement dissous, 3.000 éq. (2.148 mmol) du tosylate d'alkyle (4.17 ou 4.18) dissous dans le DMSO (1.2 mL) est ajouté goutte à goutte à la température de la pièce dans la réaction sur une période 60-90 minutes à l'aide d'une ampoule à additionner. Après six heures d'agitation additionnelles, la mixture est versée dans 200 mL d'eau, et la fraction aqueuse est extraite trois fois à l'hexanes. Les fractions organiques sont combinées, lavées à l'eau, séchées sur MgSO_4 , puis le solvant est évaporé sous vide. Le produit brut est purifié sur une colonne chromatographie (éluant : 100 % hexanes) pour obtenir un solide jaune.

2,8-Dibromo-5,11-di(7'-tridecanyl)indolo[3,2-b]carbazole (4.19-C_{6,6}). Suivant la procédure générale d'alkylation de l'indolocarbazole – B, 0.300 g (0.716 mmol) du composé 3.16 et 0.761 g (2.148 mmol) de composé 4.17 donne 0.521 g de produit final (R = 93 %). T_F 146-148 °C.

¹H RMN (400 MHz, C_6D_6 , ppm) : δ 8.44 (br d, $J = 16.6$ Hz, 2H); 8.24 (br d, $J = 21.1$ Hz, 1H); 7.91 (br d, 21.2 Hz, 1H); 7.54 (m, 2H); 7.21 (br d, $J = 8.8$ Hz, 1H); 6.97 (br d, $J = 8.8$ Hz, 1H); 4.45 (m, 1H); 4.25 (m, 1H); 2.35 (m, 2H); 2.10 (m, 2H); 1.68 (m, 4H); 1.08 (m, 20H); 0.94 (m, 12H); 0.76 (t, $J = 7.2$, 12H) (*La présence d'atropoisomères multiplie et élargit les signaux RMN.*)²³¹⁻²³³

¹³C RMN (100 MHz, C_6D_6 , ppm) : δ 56.95; 34.00; 33.92; 31.92; 31.80; 29.58; 29.47; 27.11; 26.97; 22.92; 14.20 (*La présence d'atropoisomères empêche l'analyse rationnelle des signaux larges et multiples de la zone aromatique.*)

SMHR : Théorique ($\text{C}_{44}\text{H}_{62}\text{Br}_2\text{N}_2$) : 776.3279 Expérimental : 776.3266 ± 0.0023

2,8-Dibromo-5,11-di(9'-heptadécanyl)indolo[3,2-b]carbazole (4.19-C_{8,8}). Suivant la procédure générale d'alkylation de l'indolocarbazole – B, 0.300 g (0.716 mmol) du composé 3.16 et 0.882 g (2.148 mmol) de composé 4.18 donne 0.528 g de produit final (R = 91 %). T_F 81-82 °C.

¹H RMN (400 MHz, C_6D_6 , ppm) : δ 8.43 (br d, $J = 15.4$ Hz, 2H); 8.24 (br d, $J = 18.5$ Hz, 1H); 7.94 (br d, 18.6 Hz, 1H); 7.55 (br dd, $J_1 = 14.0$ Hz, $J_2 = 8.8$ Hz, 2H); 7.24 (br d, $J = 8.5$ Hz, 1H); 7.00 (br d, $J = 8.8$ Hz, 1H); 4.52 (m, 1H); 4.31 (m, 1H); 2.38 (m, 2H);

2.14 (m, 2H); 1.72 (m, 4H); 1.10 (m, 48H); 0.84 (t, $J = 7.2$, 12H) (*La présence d'atropoisomères multiplie et élargit les signaux RMN.*)²³¹⁻²³³

¹³C RMN (100 MHz, C₆D₆, ppm) : δ 56.97; 33.96; 33.91; 32.15; 29.89; 29.75; 29.68; 29.61; 27.10; 26.98; 23.02; 14.32 (*La présence d'atropoisomères empêche l'analyse rationnelle des signaux larges et multiples de la zone aromatique.*)

SMHR : Théorique (C₅₂H₇₈Br₂N₂) : 888.4532 Expérimental : 888.4515 $\pm$ 0.0026

3,9-Dibromo-5,11-di(7'-tridecanyl)indolo[3,2-b]carbazole (4.20-C_{6,6}). Suivant la procédure générale d'alkylation de l'indolocarbazole – B, 0.300 g (0.716 mmol) du composé 3.17 et 0.761 g (2.148 mmol) de composé 4.17 donne 0.313 g de produit final (R = 56 %). T_F 156-159 °C.

¹H RMN (400 MHz, C₆D₆, ppm) : δ 8.30 (br d, $J = 10.7$ Hz, 1H); 8.05 (br d, $J = 11.0$ Hz, 1H); 8.00 (br s, 1H); 7.86 (m, 1H); 7.70 (m, 2H); 7.35 (m, 2H); 4.51 (m, 1H); 4.32 (m, 1H); 2.39 (m, 2H); 2.12 (m, 2H); 1.69 (m, 4H); 1.06 (m, 20H); 0.92 (m, 12H); 0.75 (t, $J = 7.2$, 12H) (*La présence d'atropoisomères multiplie et élargit les signaux RMN.*)²³¹⁻²³³

¹³C RMN (100 MHz, C₆D₆, ppm) : δ 57.02; 33.88; 31.82; 29.48; 29.44; 27.06; 26.98; 22.92; 14.22 (*La présence d'atropoisomères empêche l'analyse rationnelle des signaux larges et multiples de la zone aromatique.*)

SMHR : Théorique (C₄₄H₆₂Br₂N₂) : 776.3279 Expérimental : 776.3266 $\pm$ 0.0023

3,9-Dibromo-5,11-di(9'-heptadécanyl)indolo[3,2-b]carbazole (4.20-C_{8,8}). Suivant la procédure générale d'alkylation de l'indolocarbazole – B, 0.300 g (0.716 mmol) du composé 3.17 et 0.882 g (2.148 mmol) de composé 4.18 donne 0.348 g de produit final (R = 60 %). T_F 89-91 °C.

¹H RMN (400 MHz, C₆D₆, ppm) : δ 8.29 (br d, $J \approx 12$ Hz, 1H); 8.06 (br d, $J \approx 12$ Hz, 1H); 7.98 (br s, 1H); 7.85 (m, 1H); 7.76 (m, 1H); 7.69 (br s, 1H); 7.35 (m, 2H); 4.51 (m, 1H); 4.32 (m, 1H); 2.39 (m, 2H); 2.15 (m, 2H); 1.69 (m, 4H); 1.08 (m, 48H); 0.83 (t, $J = 7.3$, 12H) (*La présence d'atropoisomères multiplie et élargit les signaux RMN.*)²³¹⁻²³³

¹³C RMN (100 MHz, C₆D₆, ppm) : 56.83; 33.68; 32.92; 32.14; 32.12; 31.96; 29.87; 29.78; 29.64; 29.41; 26.90; 26.81; 22.92; 14.20 (*La présence d'atropoisomères empêche l'analyse rationnelle des signaux larges et multiples de la zone aromatique.*)

SMHR : Théorique (C₅₂H₇₈Br₂N₂) : 888.4532 Expérimental : 888.4515 $\pm$ 0.0026

Procédure générale de la réaction d'alkylation de Suzuki-Buchwald.^{249,250} Dans un ballon brûlé à la flamme et contenant un agitateur magnétique, 1.00 éq. de 3,5-dibromo-1-triméthylsilylbenzène (4.22), 2.25 éq. d'acide boronique de *n*-alkyle, 4.00 éq. de $K_3PO_4 \cdot H_2O$, 0.02 éq. de $Pd(OAc)_2$ et 0.04 éq. de 2-dicyclohexylphosphino-2',6'-diméthoxybiphényle (SPhos) sont ajoutés, puis le contenu du ballon est dégazé à trois reprises. Par la suite, le toluène dégazé est ajouté, et la réaction est portée à 100 °C pour la nuit sous agitation vigoureuse. La mixture noire résultante est refroidie et filtrée sur silice (tapis de 2 – 3 cm), le résidu est lavé avec de l'hexanes (1 L), puis le solvant est évaporé sous vide. Les traces résiduelles de toluène présentes dans l'huile brute sont éliminées par l'ajout de l'hexanes (3 x 500 mL) suivi par son évaporation sous vide pour obtenir le produit final sous la forme d'une huile incolore.

3,5-Dibutyl-1-triméthylsilylbenzène (4.23). Suivant la procédure générale de la réaction d'alkylation de Suzuki-Buchwald, 26.87 g (87.20 mmol) de 3,5-dibromo-1-triméthylsilylbenzène (4.22) et 20.00 g (196.2 mmol) d'acide boronique de *n*-butyle donnent 14.42 g de produit final après distillation (103 °C sous 0.35 mmHg) (R = 63 %).

¹H RMN (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) : δ 7.18 (m, 2H); 7.04 (m, 1H); 2.62 (t, $J = 7.8$ Hz, 6H); 1.64 (qt, 4H); 1.42 (m, 4H); 0.98 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H)

¹³C RMN (100 MHz, $CDCl_3$, ppm) : δ 142.15; 140.17 ; 130.87; 129.30; 35.98; 34.05; 22.76; 14.16; -0.85

SMHR : Théorique ($C_{17}H_{30}Si$) : 262.2117 Expérimental : 262.2114 ± 0.0008

3,5-Dihexyl-1-triméthylsilylbenzène (4.24). Suivant la procédure générale de la réaction d'alkylation de Suzuki-Buchwald, 23.70 g (76.93 mmol) de 3,5-dibromo-1-triméthylsilylbenzène (4.22) et 25.00 g (192.3 mmol) d'acide boronique de *n*-hexyle donnent 20.78 g de produit final (R = 85 %).

¹H RMN (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) : δ 7.15 (s, 2H); 7.00 (s, 1H); 2.59 (dd, $J_1 = 7.7$ Hz, $J_2 = 7.9$ Hz, 4H); 1.62 (m, 4H); 1.33 (m, 12H); 0.90 (t, $J = 6.7$ Hz, 6H); 0.27 (s, 9H).

¹³C RMN (100 MHz, $CDCl_3$, ppm) : δ 142.18; 140.15; 130.85; 129.28; 36.26; 31.90; 31.84; 29.36; 22.79; 14.27; -0.86.

SMHR : Théorique ($C_{21}H_{38}Si$) : 318.2743 Expérimental : 318.2748 ± 0.0009

3,5-Dioctyl-1-triméthylsilylbenzène (4.25). Suivant la procédure générale de la réaction d'alkylation de Suzuki-Buchwald, 21.83 g (70.86 mmol) de 3,5-dibromo-1-triméthylsilylbenzène (4.22) et 28.00 g (177.2 mmol) d'acide boronique de *n*-octyle donnent 21.80 g de produit final (R = 82 %).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, ppm) : δ 7.16 (s, 2H); 7.01 (s, 1H); 2.59 (t, *J* = 7.8 Hz, 4H); 1.63 (m, 4H); 1.32 (m, 20H); 0.90 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H); 0.28 (s, 9H)

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃, ppm) : δ 142.19; 140.15; 130.86; 129.29; 36.27; 32.07; 31.89; 29.70; 29.66; 29.46; 22.85; 14.28; -0.85

SMHR : Théorique (C₂₅H₄₆Si) : 374.3369 Expérimental : 374.3372 ± 0.0011

Procédure générale de la réaction d'iodonisation. Dans un ballon brûlé à la flamme, 1.000 éq. du composé 4.23, 4.24 ou 4.25 est dissous dans le méthanol anhydre ([]_{final} = 0.05 M, ½ volume) et le chloroforme anhydre ([]_{final} = 0.05 M, ½ volume), puis 2.000 éq. de trifluoacétate d'argent sont ajoutés. La réaction est refroidie à 0 °C, et 2.100 éq. d'iode sont ajoutés rapidement en une seule portion. La réaction est complétée en 30-60 minutes puis filtrée sur Célite, et le résidu est lavé à l'hexanes (750 – 1000 mL). Les solvants organiques sont évaporés sous vide. Le produit brut est dissous dans 300 mL d'hexanes, lavé trois fois à l'aide d'une solution aqueuse saturée de thiosulfate de sodium (450 mL) puis lavé deux fois à l'eau (450 mL). La fraction organique est séchée sur MgSO₄, puis le solvant est évaporé sous vide. L'huile rougeâtre est purifiée sur une colonne chromatographie (éluant : hexanes) pour obtenir une huile incolore.

3,5-Dibutyl-1-iodobenzène (4.26). Suivant la procédure générale de la réaction d'iodonisation, 8.000 g (30.48 mmol) du composé 4.23 donne 8.237 g de produit final (R = 85 %).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, ppm) : δ 7.35 (s, 2H); 6.94 (s, 1H); 2.52 (t, *J* = 7.8 Hz, 4H); 1.57 (m, 4H); 1.35 (m, 4H); 0.93 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃, ppm) : δ 145.22; 134.78; 128.22; 94.57; 35.36; 33.63; 22.48; 14.07

SMHR : Théorique (C₁₄H₂₁I) : 316.0688 Expérimental : 316.0697 ± 0.0009

3,5-Dihexyl-1-iodobenzène (4.27). Suivant la procédure générale de la réaction d'iodonisation, 24.00 g (77.90 mmol) du composé 4.24 donne 26.39 g de produit final (R = 91 %).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, ppm) : δ 7.35 (s, 2H); 6.94 (s, 1H); 2.51 (t, *J* = 7.8 Hz, 4H); 1.57 (m, 4H); 1.30 (m, 12H); 0.89 (t, *J* = 6.3 Hz, 6H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃, ppm) : δ 145.27; 134.77; 128.20; 94.57; 35.67; 31.81; 31.45; 29.09; 22.73; 14.24

SMHR : Théorique (C₁₈H₂₉I) : 372.1314 Expérimental : 372.1308 ± 0.0011

3,5-Dioctyl-1-iodobenzène (4.28). Suivant la procédure générale de la réaction d'iodonisation, 20.00 g (53.37) du composé 4.25 donne 22.32 g de produit final (R = 97 %).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, ppm) : δ 7.36 (s, 2H); 6.94 (s, 1H); 2.51 (t, *J* = 7.8 Hz, 4H); 1.57 (m, 4H); 1.30 (m, 20H); 0.89 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H)

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃, ppm) : δ 145.27; 134.77; 128.21; 94.57; 35.68; 32.03; 31.50; 29.57; 29.43; 29.39; 22.82; 14.27

SMHR : Théorique (C₂₂H₃₇I) : 428.1940 Expérimental : 428.1931 ± 0.0013

Procédure générale d'arylation de l'indolocarbazole.^{252,253} Un tricol brûlé à la flamme, muni d'un thermomètre et contenant un agitateur magnétique est rempli avec 2.000 g (4.830 mmol) du composé 3.16 ou 3.17, 83.6 mg (0.439 mmol) de CuI, 101.1 mg (0.8781 mmol) de L-Proline, 6.068 g (48.30 mmol) de K₂CO₃ anhydre et 2.000 éq. (8.781 mmol) du composé 4.26, 4.27 ou 4.28. Le contenu du ballon est dégazé trois fois, puis 17.5 mL de DMSO est ajouté au mélange. La réaction est chauffée à 85-90 °C à l'aide d'un bain d'huile jusqu'à ce que la réaction soit terminée par l'analyse des CCM pour un maximum de 72 heures. Par la suite, la mixture est versée dans 250 mL d'eau, et la fraction aqueuse est extraite trois fois au dichlorométhane (250 mL). Les fractions organiques sont combinées, lavées à l'eau, séchées sur MgSO₄, puis le solvant est évaporé sous vide. Le produit brut est purifié sur une colonne chromatographie (éluant : 100 % hexanes) pour obtenir un solide jaune.

2,8-Dibromo-5,11-di(3',5'-dibutylbenzène)indolo[3,2-*b*]carbazole (4.29-Ar(C₄)₂).

Suivant la procédure générale d'arylation de l'indolocarbazole, la réaction du composé 3.16 et de 2.776 g (8.781 mmol) du composé 4.26 donne 1.389 g du produit final (R = 40 %). T_F 201-204°C

¹H RMN (400 MHz, C₆D₆, ppm) : δ 8.15 (m, 2H); 8.07 (d, *J* = 1.6 Hz, 2H); 7.45 (dd, *J*₁ = 8.6 Hz, *J*₂ = 1.6 Hz, 2H); 7.13 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H); 7.06 (m, 6H); 2.53 (t, *J* = 7.6 Hz, 8H); 1.55 (qt, *J* = 7.4 Hz, 8H); 1.31 (sex, *J* = 7.4 Hz, 8H); 0.90 (t, *J* = 7.3 Hz, 12H)

¹³C RMN (100 MHz, C₆D₆, ppm) : δ 145.38; 141.69; 138.34; 138.14; 129.34; 128.49; 125.55; 125.07; 123.70; 123.38; 112.41; 111.57; 101.07; 35.89; 34.07; 22.81; 14.19

SMHR : Théorique (C₄₆H₅₀Br₂N₂) : 788.2341 Expérimental : 788.2329 ± 0.0023

2,8-Dibromo-5,11-di(3',5'-dihexylbenzène)indolo[3,2-*b*]carbazole (4.29-Ar(C₆)₂).

Suivant la procédure générale d'arylation de l'indolocarbazole, la réaction du composé 3.16 et 3.270 g (8.781 mmol) du composé 4.27 donne 1.506 g du produit final (R = 38 %). T_F 157-159 °C

¹H RMN (400 MHz, C₆D₆, ppm) : δ 8.16 (s, 2H); 8.08 (d, *J* = 1.6 Hz, 2H); 7.46 (dd, *J*₁ = 8.7 Hz, *J*₂ = 1.7 Hz, 2H); 7.14 (s, 2H); 7.11 (s, 2H); 7.08 (s, 4H); 2.56 (t, *J* = 7.7 Hz, 8H); 1.61 (m, 8H); 1.31 (m, 24H); 0.92 (t, *J* = 7.0 Hz, 12H)

¹³C RMN (100 MHz, C₆D₆, ppm) : δ 145.46; 141.72; 138.35; 138.15; 129.33; 128.53; 125.55; 125.14; 123.71; 123.39; 112.41; 111.58; 101.06; 36.20; 32.13; 31.96; 29.42; 23.08; 14.39

SMHR : Théorique (C₅₄H₆₆Br₂N₂) : 900.3593 Expérimental : 900.3583 ± 0.0027

2,8-Dibromo-5,11-di(3',5'-dioctylbenzène)indolo[3,2-*b*]carbazole (4.29-Ar(C₈)₂).

Suivant la procédure générale d'arylation de l'indolocarbazole, la réaction du composé 3.16 et de 3.762 g (8.781 mmol) du composé 4.28 donne 1.426 g du produit final (R = 32 %). T_F 56-58 °C

¹H RMN (400 MHz, C₆D₆, ppm) : δ 8.15 (s, 2H); 8.07 (d, *J* = 1.9 Hz, 2H); 7.46 (dd, *J*₁ = 8.7 Hz, *J*₂ = 1.9 Hz, 2H); 7.16 (m, 2H); 7.13 (m, 2H); 7.10 (m, 4H); 2.59 (t, *J* = 7.7 Hz, 8H); 1.64 (m, *J* = 7.4 Hz, 8H); 1.31 (m, 40H); 0.92 (t, *J* = 7.0 Hz, 12H)

^{13}C RMN (100 MHz, C_6D_6 , ppm) : δ 145.46; 141.70; 138.33; 138.20; 129.32; 128.53; 125.57; 125.12; 123.70; 123.40; 112.41; 111.57; 101.05; 36.24; 32.33; 32.00; 29.96; 29.80; 29.76; 23.12; 14.41

SMHR : Théorique ($\text{C}_{62}\text{H}_{82}\text{Br}_2\text{N}_2$) : 1012.4845 Expérimental : 1012.4827 ± 0.0048

3,9-Dibromo-5,11-di(3',5'-dibutylbenzène)indolo[3,2-b]carbazole (4.30-Ar(C₄)₂).

Suivant la procédure générale d'arylation de l'indolocarbazole, la réaction du composé 3.17 et de 2.776 g (8.781 mmol) du composé 4.276 donne 1.597 g du produit final (R = 46 %). T_F 170-173°C

^1H RMN (400 MHz, C_6D_6 , ppm) : δ 8.20 (s, 2H); 7.75 (d, $J = 1.2$ Hz, 2H); 7.53 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H); 7.33 (dd, $J_1 = 8.3$ Hz, $J_2 = 1.4$ Hz, 2H); 7.07 (s, 4H); 7.04 (s, 2H); 2.49 (t, $J = 7.6$ Hz, 8H); 1.59 (m, 8H); 1.30 (m, 8H); 0.89 (t, $J = 7.3$ Hz, 12H)

^{13}C RMN (100 MHz, C_6D_6 , ppm) : δ 145.45; 143.83; 138.34; 137.89; 128.60; 125.04; 123.61; 122.85; 122.81; 122.09; 120.49; 113.27; 100.89; 35.82; 33.99; 22.77; 14.18

SMHR : Théorique ($\text{C}_{46}\text{H}_{50}\text{Br}_2\text{N}_2$) : 788.2341 Expérimental : 788.2345 ± 0.0023

3,9-Dibromo-5,11-di(3',5'-dihexylbenzène)indolo[3,2-b]carbazole (4.29-Ar(C₆)₂).

Suivant la procédure générale d'arylation de l'indolocarbazole, la réaction du composé 3.17 et 3.270 g (8.781 mmol) du composé 4.27 donne 1.467 g du produit final (R = 37 %). T_F 128-131°C

^1H RMN (400 MHz, C_6D_6 , ppm) : δ 8.19 (s, 2H); 7.75 (d, $J = 1.7$ Hz, 2H); 7.55 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H); 7.35 (dd, $J_1 = 8.3$ Hz, $J_2 = 1.7$ Hz, 2H); 7.16 (s, 2H); 7.10 (m, 6H); 2.52 (t, $J = 7.6$ Hz, 8H); 1.58 (m, 8H); 1.28 (m, 24H); 0.90 (t, $J = 7.4$ Hz, 12H)

^{13}C RMN (100 MHz, C_6D_6 , ppm) : δ 145.53; 143.86; 138.37; 137.92; 128.67; 125.11; 123.62; 122.82 (2C); 122.11; 120.50; 113.26; 100.88; 36.15; 32.12; 31.89; 29.41; 23.07; 14.40

SMHR : Théorique ($\text{C}_{54}\text{H}_{66}\text{Br}_2\text{N}_2$) : 900.3593 Expérimental : 900.3583 ± 0.0027

3,9-Dibromo-5,11-di(3',5'-dioctylbenzène)indolo[3,2-b]carbazole (4.30-Ar(C₈)₂).

Suivant la procédure générale d'arylation de l'indolocarbazole, la réaction du composé 3.17 et de 3.762 g (8.781 mmol) du composé 4.28 donne 1.560 g du produit final (R = 35 %). T_F 58-60 °C

¹H RMN (400 MHz, C₆D₆, ppm) : δ 8.20 (s, 2H); 7.76 (d, $J = 1.6$ Hz, 2H); 7.56 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H); 7.36 (dd, $J_1 = 8.3$ Hz, $J_2 = 1.7$ Hz, 2H); 7.16 (m, 2H); 7.10 (m, 6H); 2.55 (t, $J = 7.6$ Hz, 8H); 1.61 (m, 8H); 1.28 (m, 40H); 0.91 (t, $J = 7.4$ Hz, 12H)

¹³C RMN (100 MHz, C₆D₆, ppm) : δ 145.55; 143.85; 138.37; 137.96; 128.67; 125.11; 123.63; 122.83 (2C); 122.11; 120.50; 113.27; 100.89; 36.19; 32.35; 31.96; 29.98; 29.78; 29.77; 23.14; 14.41

SMHR : Théorique (C₆₂H₈₂Br₂N₂) : 1012.4845 Expérimental : 1012.4827 $\pm$ 0.0048

***N*-9'-Heptadécanyl-2,7-dibromocarbazole (4.32).** Suivant la procédure générale d'alkylation de l'indolocarbazole – B, 6.500 g (20.00 mmol) de 2,7-dibromo-9-H-carbazole (4.31) est dissous dans 48 mL de DMSO, puis 5.611 g (100.0 mmol) d'hydroxyde de potassium fraîchement broyé est ajouté. Lorsque le carbazole est complètement dissous, une solution de 12.32 g (30.00 mmol) du composé 4.14 dans 32 mL de DMSO est ajoutée goutte à goutte à la réaction pour obtenir 8.203 g d'un solide incolore après purification ($R = 73\%$). T_F 59 – 61 °C. *Les monocristaux analysés par diffraction de rayons X sont obtenus par recristallisation lente dans un mélange d'éthanol et d'hexanes.*

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, ppm) : δ 7.90 (br, 2H); 7.70 (br, 1H); 7.54 (br, 1H); 7.33 (br, 2H) 4.42 (br, 1H); 2.19 (br, 2H); 1.90 (br, 2H); 1.14 (br, 22H); 0.97 (br, 2H); 0.83 (t, $J = 6.3$ Hz, 6H) (*La présence d'atropoisomères multiplie et élargit les signaux RMN.*)²³¹⁻²³³

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃, ppm) : δ 143.03; 139.56; 122.44; 121.61; 121.36; 120.97; 119.90; 119.31; 114.66; 112.29; 57.057.09; 33.61; 31.87; 29.42; 29.40; 29.26; 26.86; 22.74; 14.21 (*La présence d'atropoisomères multiplie et élargit les signaux RMN.*)²³¹⁻²³³

SMHR : Théorique (C₂₉H₄₁Br₂N) : 561.1606 Expérimental : 561.1611 $\pm$ 0.0017

***N*-(3',5'-Dioctylbenzène)-2,7-dibromocarbazole (4.33).** Suivant la procédure générale d'arylation de l'indolocarbazole 2.890 g (8.893 mmol) de 2,7-dibromo-9-H-carbazole (4.30), 141 mg (0.741 mmol) de CuI, 170 mg (1.482 mmol) de L-Proline, 2.561 g (18.53 mmol) de K₂CO₃ anhydre et 3.175 g (7.411 mmol) de 3,5-dioctyl-1-iodobenzène (4.28) sont dissous dans 8.9 mL de DMSO pour obtenir 1.203 g d'un solide vitreux incolore ($R = 26\%$).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, ppm) : δ 7.93 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H); 7.49 (d, *J* = 1.8 Hz, 2H); 7.39 (dd, *J*₁ = 8.3 Hz, *J*₂ = 1.7 Hz, 2H); 7.15 (m, 1H); 7.10 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H); 2.70 (t, *J* = 7.7 Hz, 4H); 1.68 (m, 4H); 1.32 (m, 20H); 0.88 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H)

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃, ppm) : δ 145.33; 142.15; 136.21; 128.86; 124.26; 123.49; 121.68; 121.53; 120.00; 113.35; 35.96; 32.04; 31.52; 29.63; 29.49; 29.42; 22.82; 14.27

SMHR : Théorique (C₃₄H₄₃Br₂N) : 623.17621 Expérimental : 623.1773 ± 0.0019

5,11-Di(7'-tridécanyl)indolo[3,2-*b*]carbazole. Suivant la procédure générale d'alkylation de l'indolocarbazole – B, 400 mg (1.56 mmol) de 5,11-dihydroindolo[3,2-*b*]carbazole¹⁶⁴ est dissous dans 3.75 mL de DMSO, puis 876 mg (15.6 mmol) d'hydroxyde de potassium fraîchement broyé est ajouté. Lorsque le carbazole est complètement dissous, une solution de 1.660 g (4.682 mmol) du composé 4.17 dans 2.5 mL de DMSO est ajoutée goutte à goutte à la réaction pour obtenir 0.795 g d'un solide jaune après purification (R = 82 %). T_F 120 – 122 °C. *Les monocristaux analysés par diffraction de rayons X sont obtenus par l'évaporation lente d'une solution de pentane et d'hexanes.*

¹H RMN (400 MHz, C₆D₆, ppm) : δ 8.50 (s, 0.25H); 8.46 (2, 0.25H); 8.33 (m, 0.5 H); 8.22 (m, 1H); 7.58 (m, 0.5H); 4.47 (m, 1.0H); 7.38 (m, 0.5H); 7.26 (m, 1.0H); 7.16 (m, 2H); 4.62 (m, 0.5H); 4.51 (m, 0.5H); 2.52 (m, 1H); 2.30 (m, 1H); 1.77 (m, 2H); 1.16 (m, 4H); 1.07 (m, 8H); 0.95 (m, 4H); 0.75 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H) (*La présence d'atropoisomères multiplie et élargit les signaux RMN.*)²³¹⁻²³³

¹³C RMN (100 MHz, C₆D₆, ppm) : δ 56.69; 56.61; 34.15; 34.07; 31.92; 31.84; 29.64; 29.56; 27.21; 27.07; 22.96; 14.24 (*La présence d'atropoisomères empêche l'analyse rationnelle des signaux larges et multiples de la zone aromatique.*)

SMHR : Théorique (C₄₄H₆₄N₂) : 620.5069 Expérimental : 620.5078 ± 0.0019

5,11-Di(3',5'-dihexylbenzène)indolo[3,2-*b*]carbazole. Suivant la procédure générale d'arylation de l'indolocarbazole, 400 mg (1.56 mmol) de 5,11-dihydroindolo[3,2-*b*]carbazole,¹⁶⁴ 27 mg (0.14 mmol) de CuI, 33 mg (0.28) de L-Proline, 1.633 g (14.18 mmol) de K₂CO₃ anhydre et 0.814 g (2.83 mmol) du composé 4.27 sont dissous dans 5.7 mL de DMSO pour obtenir 0.814 g de produit pur sous la forme d'une poudre jaune (R = 77 %). T_F 78 – 80 °C. *Les monocristaux analysés par diffraction de rayons X sont obtenus par l'évaporation lente d'une solution de pentane et d'éthanol.*

^1H RMN (400 MHz, C_6D_6 , ppm) : δ 8.43 (s, 2H); 8.02 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H); 7.54 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H); 7.37 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H); 7.23 (m, 6H); 7.10 (s, 2H); 2.56 (t, $J = 7.6$ Hz, 8H); 1.61 (m, 8H); 1.27 (m, 24H); 0.90 (t, $J = 6.9$ Hz).

^{13}C RMN (100 MHz, C_6D_6 , ppm) : δ 145.20; 143.11; 138.86; 138.11; 126.41; 125.26; 124.17; 120.90; 119.62; 110.16; 100.66; 36.24; 32.12; 31.95; 29.45; 23.06; 14.38 (*un pic aliphatique est manquant, probablement masqué par les pics du solvant.*)

SMHR : Théorique ($\text{C}_{54}\text{H}_{68}\text{N}_2$) : 744.5382 Expérimental : 744.5399 ± 0.0022

Procédures générales de polymérisation

Optimisation de la structure des chaînes latérales (Tableau 4.1)

Procédure A. Dans un ballon brûlé à la flamme et contenant un agitateur magnétique, 1.000 éq. (150 – 500 mg) du composé 4.9- $\text{C}_{a,b}$ ou 4.10- $\text{C}_{a,b}$ et 1.000 éq. de 5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène sont dissous dans le THF ([monomère] = 0.05 M), puis 0.02 éq. de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ fraîchement préparé est ajouté. La réaction est agitée vigoureusement à 85-90 °C pour 72 heures en absence de lumière. Le polymère est précipité dans le méthanol froid (0 – 5 °C), filtré sur un filtre de nylon de 0.45 μm et lavé à l'acétone dans un extracteur de Soxhlet durant 48 heures pour éliminer les oligomères et les résidus de catalyseur. Le solide restant est séché sous vide pour obtenir une poudre rouge-orangé.

Procédure B. Dans un ballon brûlé à la flamme et contenant un agitateur magnétique, 1.000 éq. (200 – 300 mg) du composé 4.19- $\text{C}_{a,a}$, 4.20- $\text{C}_{a,a}$, 4.29- $\text{Ar}(\text{C}_a)_2$ ou 4.30- $\text{Ar}(\text{C}_a)_2$ et 1.000 éq. de 5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène sont dissous dans le THF dégazé ([monomère] = 0.2 M), puis 0.02 éq. de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ fraîchement préparé est ajouté. La réaction est agitée vigoureusement à 85-90 °C pour 72 heures en absence de lumière. Le polymère est précipité dans le méthanol froid (0 – 5 °C), filtré sur un filtre de nylon de 0.45 μm et lavé à l'acétone durant 48 heures dans un extracteur de Soxhlet pour éliminer les oligomères et les résidus de catalyseur. Le solide restant est séché sous vide pour obtenir une poudre rouge-orangé.

Optimisation de la réaction de polymérisation (Tableau 4.2)

Dans un ballon brûlé à la flamme et contenant un agitateur magnétique, 200.0 mg (0.2245 mmol) du composé 4.20-C_{8,8}, 110.4 mg (0.2245 mmol) de 5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène, 4.1 mg (0.0045 mmol) de Pd₂dba₃ et 0.08 éq. (0.0180 mmol) de phosphine sont dissous dans 2.2 mL de toluène dégazé. La réaction est agitée vigoureusement à 85-90 °C pour 72 heures en absence de lumière. Le polymère est précipité dans le méthanol froid (0 – 5 °C), filtré sur un filtre de nylon de 0.45 µm et lavé à l'acétone durant 48 heures dans un extracteur de Soxhlet pour éliminer les oligomères et les résidus de catalyseur. Le solide restant est séché sous vide pour obtenir une poudre rouge-orangé.

Polymères pour TOECs (Tableau 4.3)

Polymérisation de Yamamoto. Dans un tricol de 25 mL brûlé à la flamme et contenant un agitateur magnétique, 0.1052 g (0.6734 mmol) de 2,2'-bipyridine (BiPy), 0.1852 g (0.6734 mmol) de bis(1,5-cyclooctadiène)nickel (0) (Ni(COD)₂), 0.144 mL (0.673 mmol) de 1,5-cyclooctadiène (COD), 3.5 mL de DMF anhydre dégazé à froid sous vide et 3.5 mL de toluène anhydre dégazé à froid sous vide sont ajoutés dans l'ordre. La solution résultante est agitée à 60 – 65 °C pour 30 minutes en absence de lumière. Dans un second ballon brûlé à la flamme, 0.2806 mmol du composé 4.19-C_{8,8} (0.2500 g), 4.20-C_{8,8} (0.2500 g), 4.29-Ar(C₈)₂ (0.2845 g), 4.30-Ar(C₈)₂ (0.2845 g), 4.32 (158.1 mg) ou 4.33 (175.5 mg) sont dissous dans 7.0 mL de toluène anhydre dégazé à froid sous vide. La solution de monomère est ajoutée à la solution violette du catalyseur. La mixture résultante est agitée à 60 – 70 °C pour 72 heures en absence de lumière. Lorsque nécessaire, 2 ou 3 mL de toluène sont ajoutés pour maintenir la concentration en solvant constante dans la réaction. Après 72 heures, la réaction de polymérisation est terminée par l'ajout de 29.5 µL (0.281 mmol) de bromobenzène. Seize heures plus tard, la réaction est refroidie puis versée dans 500 mL d'une solution MeOH : HCl (4:1). Après quelques minutes, la couleur de la suspension passe de noir à jaune pâle. En tout, la suspension est agitée deux heures pour éliminer toutes les traces de catalyseur puis filtrée sur un filtre de téflon de 0.45 µm. Le solide récupéré est lavé à l'acétone et à l'hexanes durant 24 heures dans un extracteur de Soxhlet pour éliminer les oligomères et les résidus de catalyseur. Une extraction au chloroforme permet de récupérer le polymère. Le volume de cette fraction est réduit (500 mL à 50 –

75 mL) par évaporation sous vide. Cette solution (50 – 75 mL) est ajoutée lentement dans 500 mL de méthanol froid (0 – 5 °C). Le précipité formé est filtré sur un filtre de nylon de 0.45 µm et séché sous vide pour obtenir une poudre jaune pâle. PC-A (103 mg, R = 91 %), PC-B (91 mg, R = 69 %), P2IC-A (151 mg, R = 74 %), P2IC-B (182 mg, R = 76 %), P3IC-A (151 mg, R = 83 %), P3IC-B (191 mg, R = 80 %)

Polymérisation de Stille. Dans un ballon de 25 mL brûlé à la flamme et contenant un agitateur magnétique, 0.4489 mmol du composé 4.19-C_{8,8} (400.0 mg), 4.20-C_{8,8} (400.0 mg), 4.29-Ar(C₈)₂ (455.7 mg), 4.30-Ar(C₈)₂ (455.7 mg), 4.32 (247.1 mg) ou 4.33 (272.9 mg), 220.8 mg (0.4489 mmol) de 5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène, 4.1 mg (0.0045 mmol) de Pd₂dba₃ et 10.9 mg (0.0036 mmol) de P(*o*-Tol)₃ sont dissous dans 4.5 mL de toluène dégazé. La réaction est agitée vigoureusement à 85-90 °C pour 72 heures. La réaction de polymérisation est terminée par l'ajout de 4.7 µL (0.045 mmol) de bromobenzène, suivi trois heures plus tard de 8.2 µL (0.045 mmol) de 1-(triméthylstannyl)benzène. Après une nuit additionnelle à 85 – 90 °C, la solution de polymère est précipitée dans le méthanol froid (0 – 5 °C) et filtré sur un filtre de nylon de 0.45 µm. Le solide récupéré est lavé à l'acétone et à l'hexanes durant 24 heures dans un extracteur de Soxhlet pour éliminer les oligomères et les résidus du catalyseur. Une extraction au chloroforme permet de récupérer le polymère. Le volume de cette fraction est réduit (500 mL à 50 – 75 mL) par évaporation sous vide. Cette solution (50 – 75 mL) est ajoutée lentement dans 500 mL de méthanol froid (0 – 5 °C). Le précipité formé est filtré sur un filtre de nylon de 0.45 µm et séché sous vide pour obtenir une poudre rouge-orangé. PCTT-A (228 mg, R = 92 %), PCTT-B (228 mg, R = 81 %), P2ICTT-A (273 mg, R = 68 %), P2ICTT-B (403 mg, R = 88 %), P3ICTT-A (353 mg, R = 77 %), P3ICTT-B (421 mg, R = 92 %)

Chapitre 5 – Conception d'un polymère de haute performance pour les cellules photovoltaïques

5.1 Introduction

L'étude des poly(2,7-carbazole)s et des poly(indolo[3,2-*b*]carbazole)s comme matériau actif dans les transistors organiques à effet de champ ouvre la porte au développement de cellules photovoltaïques organiques (CPOs) à partir de ces mêmes polymères. Dans plusieurs cas, la mobilité des trous d'électrons est supérieure à $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Sur la base des résultats obtenus dans l'étude des TOECs, les chaînes latérales de 9-heptadécanyle (A) et de 3,5-dioctylbenzène (B) devraient également avoir un impact sur les performances observées en CPOs. Pour le développement de CPOs, un autre paramètre important devra également être considéré. L'absorption de la lumière du spectre solaire (**Figure 1.12**) des poly(2,7-carbazole)s et des poly(indolo[3,2-*b*]carbazole)s développés pour l'étude des TEOCs est relativement faible. Dans le meilleur des cas, une largeur de bande interdite de 2.25 eV est atteinte. Pour obtenir des performances optimales en CPOs, un polymère doit posséder une largeur de bande interdite entre 1.2 – 1.9 eV. La réduction de la largeur de bande interdite pour augmenter la couverture spectrale des poly(2,7-carbazole)s et des poly(indolo[3,2-*b*]carbazole)s est primordiale afin d'obtenir des performances décentes dans les cellules photovoltaïques construites à partir de ces polymères.

Pour s'attaquer à ce problème, plusieurs solutions sont envisageables. L'augmentation de la longueur de conjugaison dans le polymère devrait permettre d'obtenir des polymères de largeur de bande interdite plus faible. Cette approche reste cependant limitée. La conception de polymères dans une architecture de complexes internes de transfert de charges (CITC) permettra raisonnablement un meilleur contrôle de la largeur de bande interdite. Dans une telle architecture, une unité riche en électrons est juxtaposée à une unité pauvre en électrons. Le carbazole et l'indolo[3,2-*b*]carbazole sont généralement considérés comme des unités riches en électrons. L'ajout d'une seconde unité pauvre en électrons dans la chaîne principale du polymère permettra d'obtenir des polymères de faible largeur de bande interdite. Différents comonomères pauvres en électrons ont été utilisés pour le développement de CPOs.

Un monomère semble cependant se démarquer des autres. Le 4,7-di-(2'-thiényl)-2,1,3-benzothiadiazole permet d'obtenir des dispositifs particulièrement efficaces lorsqu'il est inséré comme comonomère à l'intérieur de polypyrroles⁸⁴ et de polyfluorènes.^{85,280} Les poly(2,7-carbazole)s et poly(indolo[3,2-*b*]carbazole)s sont des analogues structuraux de ces deux familles de polymères. Des copolymères constitués du 4,7-di-(2'-thiényl)-2,1,3-benzothiadiazole et du 2,7-carbazole ou de l'indolo[3,2-*b*]carbazole permettront une bonne comparaison entre ces nouveaux polymères et les polymères rapportés préalablement dans la littérature. Les comparaisons entre les chaînes latérales A et B, le carbazole et l'indolo[3,2-*b*]carbazole permettront d'isoler la meilleure structure pour le développement de CPOs. Dans un second volet, le meilleur polymère obtenu fera l'objet d'une optimisation particulière. L'optimisation de la synthèse du polymère et de la fabrication des cellules photovoltaïques devrait permettre d'obtenir des dispositifs révélant le plein potentiel des poly(2,7-carbazole)s et des poly(indolo[3,2-*b*]carbazole)s en CPOs.

5.2 Première génération

5.2.1 Synthèse

Parallèlement au développement des polymères pour les TEOCs, les premiers poly(2,7-carbazole)s et poly(indolo[3,2-*b*]carbazole)s ont été synthétisés. Tout comme pour les TEOCs, initialement, des polymères dérivés de chaînes d'alkyle ramifié en position 2 (*N*-(2'-hexyldecyl)-2,7-dibromocarbazole¹⁶⁹ et 5,11-di(2'-éthylhexyl)-indolo[3,2-*b*]carbazole) ont été synthétisés. Pour obtenir un polymère de faible largeur de bande interdite, le 4,7-di-(5'-bromo-2'-thiényl)-2,1,3-benzothiadiazole (**Schéma 5.1**) est préparé à partir du benzothiadiazole commercial. La bromation²⁸¹ du benzothiadiazole (5.1) permet d'obtenir le composé 5.2. Un couplage par la réaction de Stille entre le composé 5.2 et le 2-(tributylstannyl)-thiophène conduit au composé 5.3.²⁸² La réaction de bromation décrite par Zhang est finalement utilisée pour obtenir le composé 5.4, qui offre un très bon rendement et, surtout, une très haute pureté.²⁸³ Par une copolymérisation de Suzuki, l'unité de 4,7-di-(5'-bromo-2'-thiényl)-2,1,3-benzothiadiazole (5.4) (**Schéma 5.1**) est insérée en alternance dans la structure des polymères. Les polymères résultants possèdent une largeur de bande interdite plus faible (1.7 – 1.9 eV) qui couvre une plus grande partie du spectre solaire.

Cependant, tout comme les polymères initialement conçus pour les TEOCs, les lacunes suivantes ont été constatées. Ces nouveaux polymères possèdent de très faibles masses molaires ($M_n = 2.2 - 2.6 \text{ kg.mol}^{-1}$; $M_p = 4.3 - 6.9 \text{ kg.mol}^{-1}$) et une solubilité très limitée. Des solutions alternatives devaient alors être conçues pour régler ces deux problèmes majeurs.

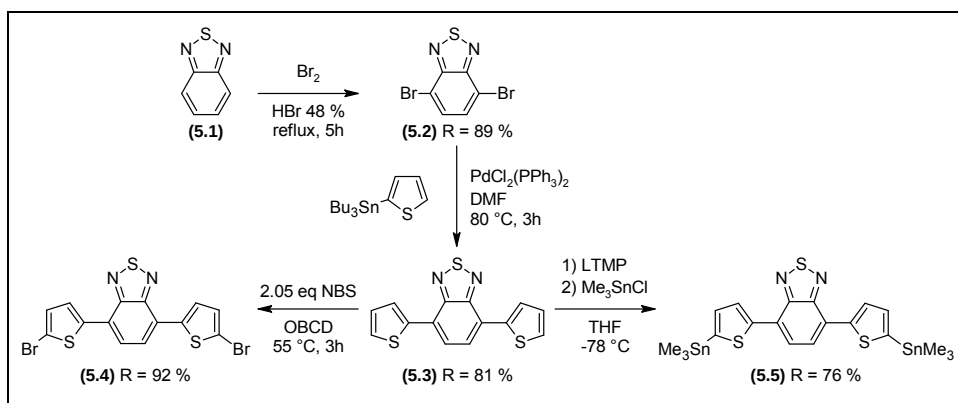


Schéma 5.1 Synthèse des dérivés difonctionnalisés du 4,7-di-2'-thiényl-2,1,3-benzothiadiazole.

De nouveaux polymères ont été préparés à partir des composés 4.19, 4.20, 4.29, 4.30, 4.32 et 4.33 qui contiennent les deux chaînes latérales développées pour les TOECs. Il n'a pas été possible de produire les dérivés de diester boronique dérivés des composés (4.19, 4.20, 4.29 et 4.30) nécessaires à une polymérisation utilisant la réaction de Suzuki. La purification des produits de la réaction par différentes méthodes n'a pas permis d'isoler les dérivés de diester boronique seuls. Une dégradation de ces composés est observée lors des tentatives de recristallisation ou de purification sur gel de silice, d'alumine ou de florasil. La polymérisation de Stille à partir des indolo[3,2-*b*]carbazoles et du dérivé ditrialkylstannyle du composé 5.3 reste alors la seule solution possible pour obtenir les polymères ciblés (**Schéma 5.2**). Ce dérivé est obtenu par une double réaction de lithiation par le 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine de lithium (LTMP) et d'un traitement subséquent par le SnMe_3Cl (**Schéma 5.1**).²⁸⁴ Après une recristallisation dans l'éthanol, le composé 5.5 est obtenu avec une pureté satisfaisante pour une réaction de polymérisation. À partir de ce monomère, une polymérisation classique de Stille (**Schéma 5.2**) a permis d'obtenir les différents polymères dérivés du 2,7-carbazole et de l'indolo[3,2-*b*]carbazole. Ces polymères sont solubles dans le tétrahydrofurane, le chloroforme, le chlorobenzène et le *o*-dichlorobenzène. Les masses

molaires obtenues ($M_n = 3.7 - 11.8 \text{ kg.mol}^{-1}$; $M_p = 4.0 - 19.5 \text{ kg.mol}^{-1}$) restent cependant modestes (**Tableau 5.1**). La polydispersité relativement large du PCDTBT-A est probablement attribuable à une agrégation partielle du polymère en solution. Tout comme pour les polymères synthétisés pour une étude en TEOC, les polymères portant la chaîne latérale B (3,5-dioctylbenzène) présentent de faibles masses molaires. Les impuretés résiduelles dans les monomères 4.29, 4.30 et 4.33 déséquilibrent la stœchiométrie de la réaction de polymérisation. En utilisant les conditions de polymérisation améliorées développées au chapitre quatre, une augmentation des masses molaires aurait été possible. Par contre, la présence des impuretés résiduelles dans les monomères 4.29, 4.30 et 4.33 réduit considérablement l'efficacité de cette réaction de polymérisation optimisée. Des masses molaires modestes sont également obtenues dans ces conditions réactionnelles.

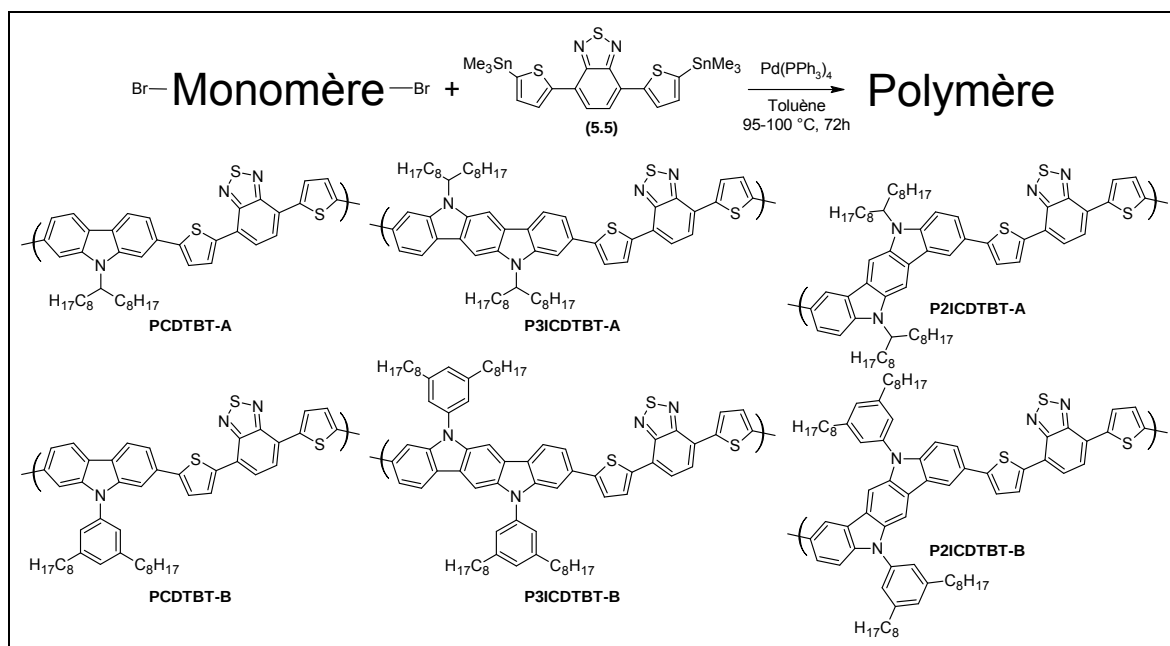


Schéma 5.2 Synthèse des polymères à faible largeur de bande interdite dérivés du 2,7-carbazole et de l'indolo[3,2-*b*]carbazole.

5.2.2 Caractérisation des polymères

Les propriétés optiques et électroniques des nouveaux polymères sont résumées au **Tableau 5.1**. La largeur de bande interdite des polymères varie de 1.60 à 1.91 eV. Il est important de noter que ces valeurs sont fort probablement sous-estimées pour les polymères à la chaîne latérale de 3,5-dioctylbenzène (B). Les faibles masses molaires de ces

polymères ne permettent pas d'obtenir des films de qualité. Une longue queue d'absorption provenant de la diffusion de la lumière est particulièrement visible pour le PCDTBT-B (**Figure 5.1b**). Cet effet explique probablement la différence importante entre la largeur de la bande interdite déterminée par électrochimie (E_g^{elec}) et par spectroscopie UV-Vis (E_g^{opt}) (**Tableau 5.1**) dans le cas du PCDTBT-B. Conséquemment, la largeur de la bande interdite de ce polymère doit être de près de 1.8 eV, tel que déterminé par électrochimie. Dans tous les cas, la largeur de la bande interdite est près de la limite supérieure optimale (1.2 – 1.9 eV) pour obtenir des efficacités élevées de conversion énergétique. Le niveau énergétique LUMO de ces polymères reste supérieur aux valeurs cibles (-3.8 – -4.0 eV). Les performances de ces polymères seront donc limitées. Sur la base des niveaux énergétiques LUMO, la famille de polymère constituée de la chaîne latérale B serait favorisée. Enfin, le potentiel d'oxydation relativement élevé (0.75 – 0.85 V vs ECS) de ces polymères permet de conclure qu'ils seront stables à l'air.

Tableau 5.1 Masses molaires en nombre (M_n) et en poids (M_p), polydispersité (IP), température de transition vitreuse (T_g), énergie du niveau HOMO (E_{HOMO}) et LUMO (E_{LUMO}) ainsi que largeur de la bande interdite électrochimique (E_g^{elec}) et optique (E_g^{opt}) pour les PCs et PICs.

Polymère	M_n	M_p	IP	T_g	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_g^{elec}	E_g^{opt}
	kg.mol ⁻¹	kg.mol ⁻¹		°C	eV	eV	eV	eV
PCDTBT – A	7.2	20	2.7	120	-5.50	-3.58	1.92	1.87
P2ICDTBT – A	6.6	7.8	1.2	108	-5.47	-3.78	1.69	1.70
P3ICDTBT – A	12	18	1.6	116	-5.50	-3.57	1.93	1.91
PCDTBT – B	3.7	4.0	1.1	-	-5.57	-3.77	1.80	1.60
P2ICDTBT – B	4.7	5.5	1.2	-	-5.45	-3.74	1.71	1.69
P3ICDTBT – B	6.7	8.9	1.3	-	-5.47	-3.76	1.71	1.75

Chromatographie d'exclusion stérique effectuée dans le chloroforme à 25°C.

Les spectres d'absorption des polymères (**Figure 5.1**) sont cohérents avec une structure de bandes d'un complexe interne de transfert de charges (CITC). La bande à 400 – 430 nm est associée au carbazole ou à l'indolo[3,2-*b*]carbazole, et la bande à 550 – 600 nm est plutôt associée au 4,7-di-(2'-thiényl)-2,1,3-benzothiadiazole. La substitution en chaîne latérale du

polymère par les chaînes latérales 9-heptadécanyyle (A) ou 3,5-dioctylbenzène (B) a également un effet sur les maxima d'absorption et la largeur de bande interdite des polymères. Pour les PCDTBT et P3ICDTBT, l'axe de conjugaison traverse les ponts phénylènes. Dans ce cas, les substitutions de la chaîne A pour la chaîne B entraîne une diminution de $\approx 0.15 - 0.20$ eV des maxima d'absorption et de la largeur de bande interdite. Cette diminution est principalement liée à l'abaissement du niveau énergétique LUMO (**Tableau 5.1**). La présence du cycle benzénique (chaîne latérale B) en périphérie des atomes d'azote réduit probablement la densité électronique sur ces derniers. Une partie de la densité électronique des atomes d'azote peut être délocalisée dans ce cycle benzénique. L'ajout d'un électron supplémentaire lors de la réduction du polymère est donc facilité pour les polymères portant la chaîne latérale B. Ce niveau énergétique est stabilisé. Pour les P2ICDTBT, la position du niveau énergétique LUMO reste inchangée, peu importe la substitution du polymère. Dans ce cas, il est logique de penser que la densité électronique sur les atomes d'azote est davantage délocalisée dans l'ensemble du polymère comme démontré au chapitre 3. La substitution de la chaîne A pour la chaîne B n'a qu'un effet marginal sur la délocalisation de la charge des atomes d'azote. La stabilité du niveau énergétique LUMO n'est donc pas affectée. Les polymères dérivés du 2,7-carbazole et de l'indolo[3,2-*b*]carbazole possèdent un niveau énergétique HOMO similaire. Logiquement, la différence de potentiel de circuit ouvert des CPOs sera similaire pour ces six polymères.

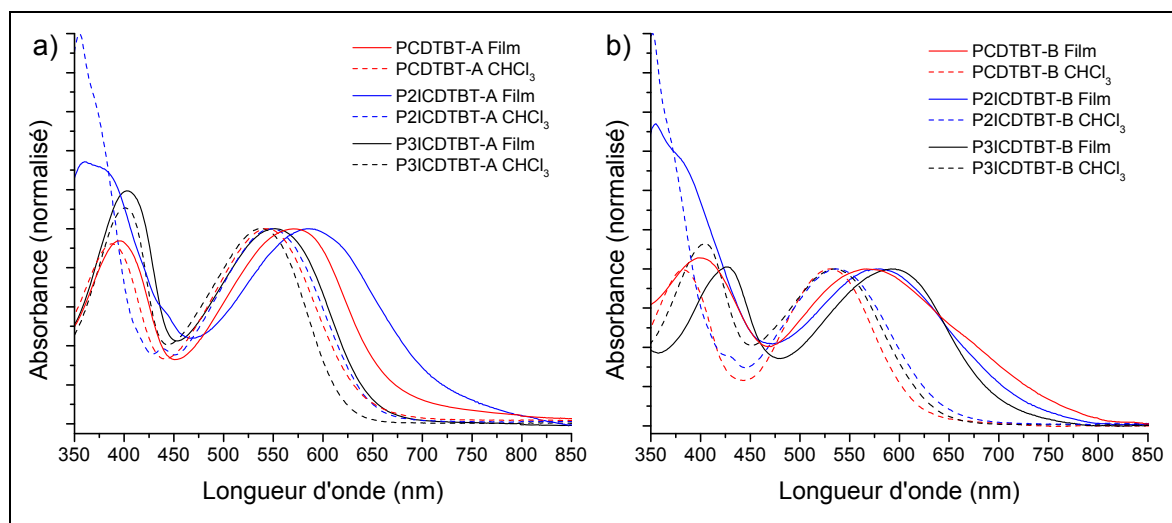


Figure 5.1 Spectre d'absorption UV-Vis des dérivés du 2,7-carbazole et de l'indolo[3,2-*b*]carbazole portant a) une chaîne latérale 9-heptadécanyyle ou b) une chaîne latérale 3,5-dioctylbenzène.

L'organisation structurale du polymère est également un paramètre important dans les CPOs. Les analyses thermiques n'ont cependant pas permis de mettre en évidence une transition de phase de l'état cristalline (ou liquide cristallin) à l'état amorphe. Seule la température de transition vitreuse à 110 – 125 °C est visible pour les polymères formés de la chaîne latérale A. L'analyse de polymères par diffraction des rayons X a permis de mettre en évidence une organisation pour les polymères formés de la chaîne latérale A. Le diffractogramme des rayons X (**Figure 5.2**) des polymères présente deux distances différentes de plans (19 – 20 Å et 4.3 – 4.5 Å). Ces distances sont comparables à celles obtenues pour les copolymères de 2,2'-bithiophène décrits au chapitre 4. La structure organisationnelle du PCDTBT-A, du PC2ICDTBT-A et du P3ICDTBT-A doit conséquemment être similaire (**Figure 4.6**). Toutefois, selon ce modèle proposé, l'inclinaison de la chaîne principale du P2ICDTBT-A et du P3ICDTBT-A est inférieure ($\approx 5 - 10^\circ$). Les résultats obtenus pour les polymères formés de la chaîne latérale B ne permettent pas de tirer des conclusions certaines sur l'organisation des chaînes polymériques à l'état solide. Les diffractogrammes présentent plutôt de multiples pics, signature d'amas cristallins d'oligomères. Les faibles masses molaires obtenues pour les polymères ($M_n = 3.7 - 6.7 \text{ kg.mol}^{-1}$) formés de la chaîne latérale B limiteraient l'organisation à grande échelle des chaînes polymériques. Pour la même raison, il est difficile d'observer de grands mouvements de chaînes, d'où l'absence de température de transition vitreuse.

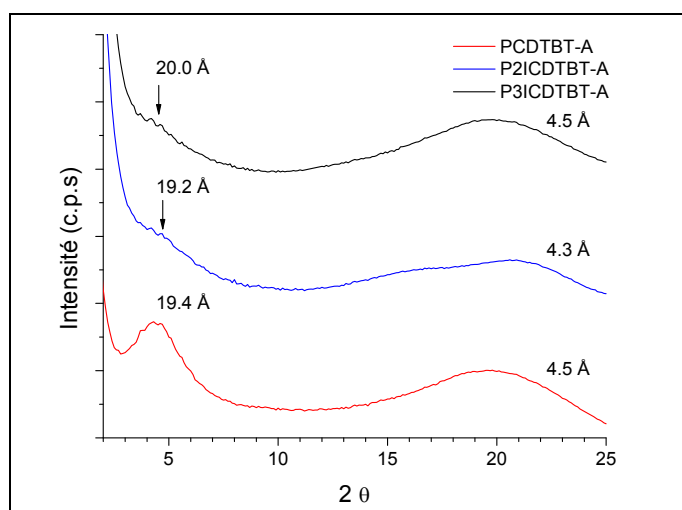


Figure 5.2 Diffractogramme de rayons X de poudre des dérivés du 2,7-carbazole et de l'indolo[3,2-*b*]carbazole portant une chaîne latérale 9-heptadécanyle à 25 °C.

La fabrication et la caractérisation de CPOs à partir de ces polymères permettent de déterminer plusieurs paramètres critiques pour le développement de nouveaux matériaux. Les caractéristiques des CPOs obtenues à partir des poly(2,7-carbazole)s et poly(indolo[3,2-*b*]carbazole)s sont résumées au **Tableau 5.2**. Pour une comparaison générale des nouveaux matériaux, les CPOs sont fabriquées dans des conditions similaires. Le ratio PCBM-C₆₁ : Polymère est fixé à 4:1. L'épaisseur des films minces de la couche active est maintenue autour de 70 – 85 nm afin d'obtenir une absorption similaire de la lumière pour tous les dispositifs. En se basant sur la position des niveaux énergétiques LUMO et de la largeur de bande interdite des polymères, les polymères formés de la chaîne latérale B devraient présenter des performances supérieures en CPOs. Cette différence devrait être particulièrement visible au niveau du courant de court-circuit (I_{SC}). Tous les dispositifs fabriqués à partir de polymères devraient également présenter une différence de potentiel de circuit ouvert (V_{OC}) similaire, puisque le niveau énergétique HOMO des polymères est rapproché. Les données expérimentales sont en contradiction avec ces suppositions initiales.

Les polymères formés de la chaîne latérale A (PCDTBT-A, P3ICDTBT-A) présentent des performances supérieures aux autres polymères. Cette différence est principalement liée au courant de court-circuit (I_{SC}) et au potentiel de circuit ouvert (V_{OC}) supérieur. Pour les polymères de faibles masses molaires, le V_{OC} et le I_{SC} sont beaucoup plus bas. Une corrélation peut facilement être établie entre les performances obtenues et les masses molaires des polymères. Les polymères aux masses molaires les plus élevées présentent les performances les plus élevées. Les masses molaires sont reconnues pour affecter la morphologie de mélanges de polymères.^{13,124-127} D'après certaines études, les masses molaires supérieures semblent générer une morphologie et des interfaces plus favorables pour les CPOs. Malgré plusieurs tentatives pour augmenter les masses molaires des P3ICDTBT-A, P2ICDTBT-A et des polymères formés de la chaîne latérale B, aucune amélioration des performances n'a pu être observée dans les CPOs. Conséquemment, le 2,7-carbazole portant la chaîne latérale A devra être favorisé pour la conception de nouveaux polymères pour des CPOs.

Tableau 5.2 Masses molaires en nombre (M_n), polydispersité (IP), largeur de la bande interdite optique (E_g^{opt}), différence de potentiel de circuit-ouvert (V_{OC}), courant de court-circuit (I_{SC}), facteur de forme (FF) et rendement de conversion énergétique (η_e) des PCs et PICs.

Polymère	M_n	IP	E_g^{opt}	V_{OC}	I_{SC}	FF	η_e
	kDa		eV	V	mA.cm ⁻²		%
PCDTBT – A	7.2	2.7	1.87	0.80	-3.399	0.30	0.90
P2ICDTBT – A	6.6	1.2	1.70	0.25	-0.585	0.31	0.05
P3ICDTBT – A	12	1.6	1.91	0.60	-1.357	0.40	0.36
PCDTBT – B	3.7	1.1	1.60	0.35	-0.667	0.33	0.09
P2ICDTBT – B	4.7	1.2	1.69	0.15	-0.421	0.36	0.03
P3ICDTBT – B	6.7	1.3	1.75	0.35	-0.667	0.39	0.09

Testé sous illumination AM1.5G de 900 W.m⁻².

5.3 Optimisation de la synthèse du PCDTBT

5.3.1 Synthèse optimisée du 2,7-carbazole

L'augmentation des performances des dispositifs conçus à partir du PCDTBT-A nécessitera un matériau de la meilleure qualité possible. Les masses molaires des polymères semblent jouer un rôle important dans les performances obtenues en CPOs. Ce paramètre n'est cependant pas unique. L'élimination des impuretés et des défauts possibles dans le matériau final doivent également être pris en compte. L'optimisation de tous ces paramètres nécessitera une revue des différents aspects de la synthèse du PCDTBT. Une synthèse plus efficace des monomères augmentera la pureté des monomères, et donc l'efficacité de la réaction de polymérisation. Pour une synthèse à grande échelle, la polycondensation organométallique fondée sur la réaction de Stille devra être remplacée par une polycondensation de type Suzuki. Lors du passage d'un système catalytique à l'autre, les performances du PCDTBT devront être maintenues et, si possible, améliorées.

La synthèse à grande échelle de la chaîne latérale 9'-heptadécanyle (A) est limitée pour la synthèse décrite au chapitre 4. De plus, la présence d'impuretés dans les précurseurs du monomère final rend sa purification relativement difficile. Une nouvelle synthèse de ce

monomère a donc été développée (**Schéma 5.3**). La réaction entre le formate d'éthyle et l'octyle de bromure de magnésium permet d'obtenir à faible coût l'heptadécan-9-ol (5.7) en grande quantité. Un produit de haute pureté est récupéré après sa purification par distillation sous vide ou recristallisation dans l'acétonitrile. La réaction de tosylation dans les conditions classiques telles que décrite au chapitre 4 est également problématique à plus grande échelle. Un faible rendement est généralement obtenu. Le tosylate est également contaminé par un produit secondaire de la réaction, le 9-chloroheptadécanyle. La réaction de tosylation développée par Yoshida et coll.²⁸⁵ permet de s'affranchir de ces deux problèmes et donc d'obtenir un composé 5.8 très pur avec un rendement excellent. L'alkylation à grande échelle du 2,7-dibromocarbazole est facilitée dans les conditions de Marzoni et Garbrecht.²⁴⁸ Dans ces conditions, le contrôle du temps d'addition du composé 5.8 dans la réaction est facilité. Une réduction au minimum de la réaction secondaire d'élimination sur le composé 5.8 maximise le rendement de la réaction d'alkylation. Pour la polymérisation par la réaction de Suzuki, le composé 5.10 est finalement converti en diester boronique (5.11) par un double échange entre le lithium et l'halogénure suivi de l'ajout du 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetraméthyl-1,3,2-dioxaborolane tel que décrit préalablement pour le 2,7-bromo-9,9-dialkylfluorène.¹⁶⁰ Une grande quantité du monomère 5.11 peut être enfin purifiée par une recristallisation pour obtenir un produit final de très haute pureté. Ainsi, cette nouvelle voie de synthèse permet d'obtenir les monomères 5.10 et 5.11, d'une grande pureté et en grande quantité avec un nombre minimal d'étape.

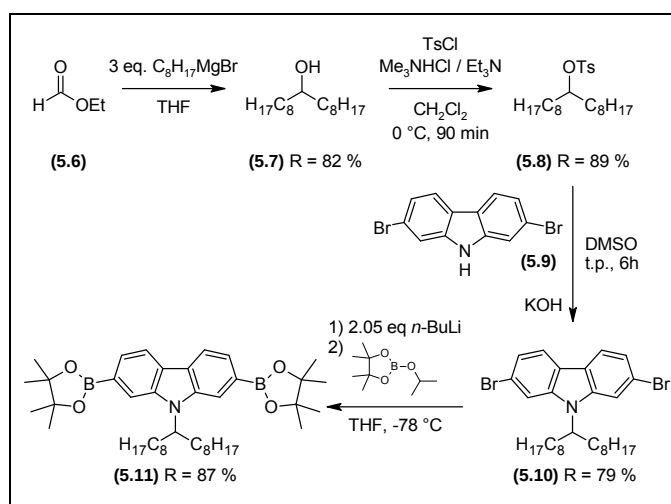


Schéma 5.3 Synthèse optimisée des monomères dérivés du 2,7-carbazole.

5.3.2 Polymérisation du PCDTBT par une réaction de Stille

La synthèse de monomères de plus haute pureté laisse espérer qu'il sera possible d'obtenir des polymères de masses molaires supérieures. Une attention particulière est également apportée à la synthèse du monomère 5.5 pour minimiser la dégradation de ce dernier. L'augmentation de la pureté des deux monomères a porté fruit. Dans les conditions classiques de polymérisation de Stille (**Schéma 5.4**, chemin A), des masses molaires supérieures à celles obtenues préalablement ont été obtenues (**Tableau 5.3**). Au chapitre 4, nous avons démontré qu'il existait un système catalytique plus performant pour la polymérisation des poly(2,7-carbazole)s et des poly(indolo[3,2-*b*]carbazole)s selon une polycondensation de Stille. Encore une fois, le système catalytique développé au chapitre 4 a également permis d'obtenir le PCDTBT avec des masses molaires supérieures et un meilleur rendement (**Tableau 5.3**). Le fractionnement du PCDTBT lors des extractions dans un appareil de Soxhlet a permis d'isoler deux fractions de masses molaires différentes du PCDTBT pour les deux systèmes catalytiques. Le polymère est d'abord lavé dans l'extracteur de Soxhlet par de l'acétone et de l'hexanes. Par la suite, la fraction soluble de toluène est extraite et récupérée. Le traitement du polymère est poursuivi par un lavage au dichlorométhane et au chloroforme. Peu de polymère est récupéré de la fraction soluble dans le dichlorométhane. La fraction soluble du PCDTBT dans le chloroforme est beaucoup plus importante. Malheureusement, une partie du polymère formé reste insoluble dans le chloroforme ($\approx 10 - 15 \%$). Cette fraction n'est soluble que dans des solvants à très haut point d'ébullition tels que le chlorobenzène et le dichlorobenzène. Elle est donc inutile pour la fabrication de dispositifs.

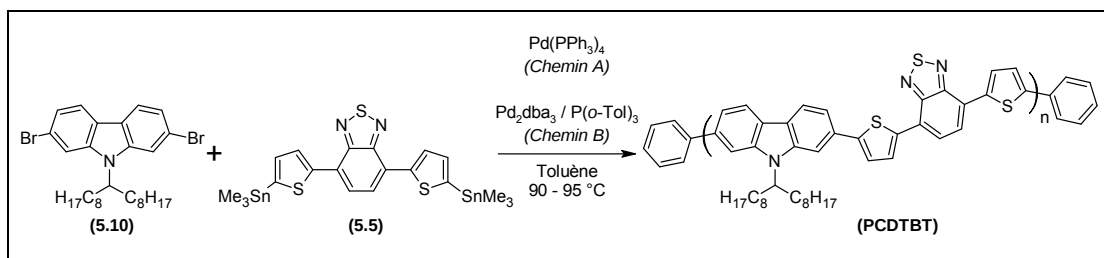


Schéma 5.4 Synthèse optimisée du PCDTBT pour une polycondensation par la réaction de Stille.

Tableau 5.3 Masses molaires en nombre (M_n) et en poids (M_p), polydispersité (IP) et rendement d'extraction (R) du PCDTBT obtenu par différentes polycondensations de Stille.

Chemin ^{a)}	Fraction	M_n ^{b)}	M_p ^{b)}	IP	R
		kg.mol ⁻¹	kg.mol ⁻¹		%
A	Toluène	16	34	2.1	26
A	CHCl ₃	22	42	1.9	17
B	Toluène	12	41	3.4	20
B	CHCl ₃	34	66	1.9	61

a) Voir **Schéma 5.4**. b) Chromatographie d'exclusion stérique effectuée dans le 1,2,4-trichlorobenzène à 135°C.

5.3.3 Caractérisation du PCDTBT obtenu par une réaction de Stille

L'augmentation des masses molaires génère un problème important lors de la caractérisation des différentes fractions de PCDTBT. Dans le chloroforme à température ambiante, le PCDTBT de haute masse molaire reste sous une forme agrégée. Dans ces conditions, l'analyse du PCDTBT par chromatographie d'exclusion stérique est impossible (**Figure 5.3a**). Des valeurs incohérentes de masses molaires ($M_n = 79 \text{ kg.mol}^{-1}$, $M_p = 810 \text{ kg.mol}^{-1}$) sont obtenues en comparaison au polystyrène. L'élimination des agrégats en solution s'avère nécessaire pour obtenir une valeur plus réaliste de la masse molaire des différentes fractions du PCDTBT. L'élimination des agrégats est généralement possible en augmentant la température d'une solution ou en filtrant la solution. Pour obtenir une valeur représentative de l'ensemble de l'échantillon à analyser, la filtration de la solution n'est pas l'option la mieux adaptée à notre problématique. À l'opposé, l'augmentation de la température de la solution se traduit par une diminution importante de la taille des agrégats du PCDTBT. Selon les données de spectroscopie UV-Vis, le déplacement hypsochromique des maxima (**Figure 5.3b**) permet de conclure que la formation d'agrégats est minimale à une température supérieure à 105 °C. À cette température, la chaîne latérale du PCDTBT devrait être en rotation libre comme il a été démontré au chapitre 4. La solubilité du polymère est donc augmentée par le gain d'entropie attribuable à la rotation de la chaîne latérale. Le chromatogramme obtenu dans le 1,2,4-trichlorobenzène à 135°C du même échantillon de PCDTBT présente une distribution de masses molaires beaucoup plus cohérente (**Tableau 5.3**, **Figure 5.3a**).

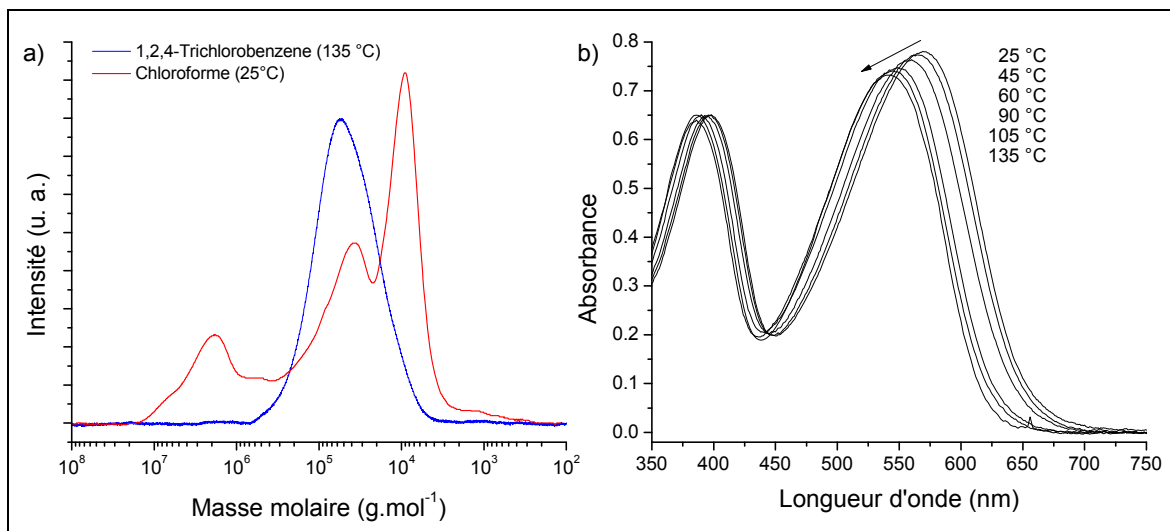


Figure 5.3 a) Chromatogramme d'exclusion stérique dans le CHCl_3 à 25°C et le TCB à 135°C du PCDTBT ($M_n = 34 \text{ kg.mol}^{-1}$). b) Spectre UV-Vis du PCDTBT ($M_n = 34 \text{ kg.mol}^{-1}$) en fonction de la température dans le 1,2,4-trichlorobenzène.

L'augmentation des masses molaires entraîne une légère augmentation de la température de transition vitreuse (T_g) (**Tableau 5.4**). L'effet combiné de l'augmentation des masses molaires et de la disponibilité d'un calorimètre différentiel à balayage de nouvelle génération a permis d'observer une transition de phase pour le PCDTBT (**Figure 5.4**). Cette transition de l'état solide à l'état liquide-cristallin se produit entre 259 et 268 °C. Une transition similaire est également observée pour le poly(fluorène-*alt*-dithiénylbenzothiadiazole) (175 - 180 °C).^{280,286} La nature de cette transition d'état est supportée par des analyses en microscopie optique sur une lumière polarisée. À une température supérieure à la température de transition de phase, il y a formation d'un liquide biréfringent. La faible énergie impliquée dans cette transition de phase (0.34 - 0.39 J.g⁻¹) supporte également la formation d'une mésophase. À l'opposé, les propriétés électroniques du PCDTBT ne sont pas affectées par l'augmentation de la masse molaire (**Tableau 5.4**). Dans ce cas, les valeurs critiques sont déjà atteintes pour le premier échantillon de PCDTBT. De la même façon, l'augmentation de la masse n'entraîne pas de variations majeures de la structure organisationnelle observée par rayons X.

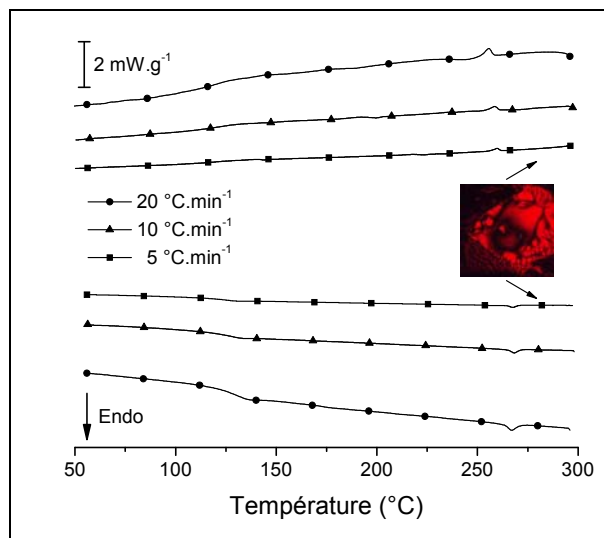


Figure 5.4 Thermogramme du PCDTBT ($M_n = 34 \text{ kg.mol}^{-1}$) à 5 °C.min^{-1} , 10 °C.min^{-1} et 20 °C.min^{-1} . Encart : Micrographe sous lumière polarisée.

Tableau 5.4 Énergie du niveau HOMO (E_{HOMO}) et LUMO (E_{LUMO}) ainsi que largeur de la bande interdite électrochimique (E_g^{elec}) et optique (E_g^{opt}) du PCDTBT obtenu par différentes polycondensations de Stille.

Chemin ^{a)}	Fraction	T_g	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_g^{elec}	E_g^{opt}
		°C	eV	eV	eV	eV
A	Toluène	125	-5.43	-3.52	1.91	1.90
A	CHCl ₃	128	-5.44	-3.52	1.92	1.89
B	Toluène	127	-5.40	-3.55	1.85	1.90
B	CHCl ₃	130	-5.42	-3.55	1.92	1.89

a) Voir Schéma 5.4.

L'augmentation de la masse molaire devrait se traduire par une augmentation des performances des dispositifs. Comme prévu, ce phénomène est observé (**Tableau 5.5**). Une amélioration notable des performances est liée à l'augmentation des masses molaires du PCDTBT. Selon les données observées, le PCDTBT synthétisé à partir du système catalytique Pd_2dba_3 et $\text{P}(o\text{-Tol})_3$ semble permettre la construction de dispositif aux performances supérieures. Un examen approfondi des différents paramètres des CPOs soulève quelques doutes quant à cette conclusion. Les fractions de PCDTBT extraite au toluène présentent un courant de court-circuit similaire. De façon semblable, les fractions de PCDTBT extraite au chloroforme présentent également un courant de court-circuit

similaire. Selon ce critère, les deux voies de polymérisation seraient équivalentes. La principale différence entre les deux voies de polymérisation se situe au niveau de la différence de potentiel de circuit ouvert (V_{OC}) et du facteur de forme (FF) des dispositifs. Ces valeurs sont inférieures pour les polymères obtenus par le chemin A. Ces deux paramètres sont fortement liés aux interfaces entre le polymère et le PCBM- C_{61} et entre les différentes couches de la cellule photovoltaïque. À l’opposé, le courant de court-circuit est plutôt lié à l’absorption des photons dans la cellule photovoltaïque. Conséquemment, les différences observées entre le PCDTBT obtenu par le chemin A et celui obtenu par le chemin B seraient principalement attribuables à l’amélioration de la fabrication des dispositifs dans le temps. Peu importe le chemin utilisé pour obtenir le PCDTBT, l’augmentation de la masse molaire permet d’obtenir des performances supérieures. Le système catalytique Pd_2dba_3 et $P(o-Tol)_3$ (chemin B) devrait permettre d’obtenir des polymères aux performances supérieures. Des tentatives d’optimisation de la fabrication du dispositif ont également été tentées dans notre groupe de recherche. La variation du ratio PCBM:PCDTBT et de l’épaisseur de la couche active n’a cependant pas permis d’augmenter les performances obtenues. L’optimisation de la construction de la cellule photovoltaïque effectuée par la compagnie Konarka à partir du PCDTBT obtenu par le chemin B démontre le potentiel de ce polymère. Dans une configuration propre à Konarka, un rendement de conversion énergétique de l’ordre de 4.7 % a été atteint.²⁸⁷

Tableau 5.5 Masses molaires en nombre (M_n), polydispersité (IP), différence de potentiel de circuit-ouvert (V_{OC}), courant de court-circuit (I_{SC}), facteur de forme (FF) et rendement de conversion énergétique (η_e) du PCDTBT obtenu par différentes polycondensations organométalliques via la réaction de Stille.

Chemin ^{a)}	Fraction	M_n ^{b)}	IP	V_{OC}	J_{SC}	FF	η_e ^{c)}
		kg.mol ⁻¹		V	mA.cm ⁻²		%
A	Toluène	16	2.1	0.75	-5.14	0.31	1.3
A	CHCl ₃	22	1.9	0.83	-6.21	0.40	2.3
B	Toluène	12	3.4	0.87	-5.69	0.56	3.2
B	CHCl ₃	34	1.9	0.89	-6.92	0.53	3.6

a) Voir **Schéma 5.4**. b) Chromatographie d’exclusion stérique effectuée dans le 1,2,4-trichlorobenzène à 135°C. c) Testé sous illumination AM1.5G de 900 W.m⁻².

5.3.4 Polymérisation du PCDTBT par une réaction de Suzuki

La synthèse du PCDTBT par une polycondensation de Suzuki devrait permettre de s'affranchir des sous-produits toxiques générés par la réaction de Stille. Une optimisation de la réaction de polymérisation de Suzuki sera cependant nécessaire pour obtenir un matériau de qualité similaire. Pour cette optimisation, les conditions développées par Andersson et coll. pour la synthèse du poly(fluorène-*alt*-dithiénylbenzothiadiazole)⁸⁵ ont servi de point de départ (**Schéma 5.5**). Dans ces conditions (chemin C), la fraction de PCDTBT soluble dans le toluène et le chloroforme est extrêmement faible (**Tableau 5.6**). La majeure partie du polymère est plutôt soluble dans le ODCB à chaud. Un phénomène similaire de polymérisation excessive est également observé par Andersson et coll.⁸⁵ La solution proposée par Svensson et coll. implique un déséquilibre stœchiométrique de la réaction de polymérisation pour réduire le nombre possible de couplages entre les monomères. Les masses molaires du polymère sont fortement réduites et la solubilité du polymère est augmentée.

Pour conserver les propriétés photovoltaïques du PCDTBT, des masses molaires relativement élevées semblent nécessaires selon les données recueillies précédemment. Une solution alternative tenant compte à la fois de la solubilité et des masses molaires est nécessaire. La substitution du $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ par un système catalytique constitué du Pd_2dba_3 et de la $\text{P}(o\text{-Tol})_3$ (chemin D) résout partiellement cette problématique.²⁸⁸ Une fraction soluble plus importante dans le toluène et le chloroforme est récupérée (**Tableau 5.6**). Une polymérisation excessive est cependant toujours observée. La réduction de temps de polymérisation de 72 heures à 16 heures permet de retrouver un matériau aux caractéristiques similaires à celui obtenu selon une polymérisation de Stille catalysé par le Pd_2dba_3 et la $\text{P}(o\text{-Tol})_3$ (chemin B, **Schéma 5.4**). Ce matériau présente une solubilité accrue dans le chloroforme par rapport au PCDTBT obtenu pour un temps de polymérisation de 72 heures. La réduction supplémentaire du temps de polymérisation de 16 heures à seulement 8 heures, et l'élimination de l'extraction au toluène permettent d'augmenter considérablement le rendement d'extraction. Ce polymère présente une solubilité accrue par rapport au polymère obtenu pour un temps de polymérisation de 16 heures et 72 heures. La diminution supplémentaire de temps de polymérisation a un effet négatif important sur les masses molaires (**Tableau 5.6**). Un autre phénomène permet de mieux comprendre ces

résultats. Dans les conditions de polymérisation du PCDTBT par une polycondensation de Suzuki, une réaction secondaire de Heck entre le polymère et le dibenzylidèneacétone du Pd_2dba_3 peut entraîner une réticulation du polymère. Plus le temps de polymérisation est important, plus le nombre de points de réticulation dans le polymère est possiblement élevé. À l’opposé, l’absence de base dans la polycondensation de Stille inhibe cette réaction secondaire.

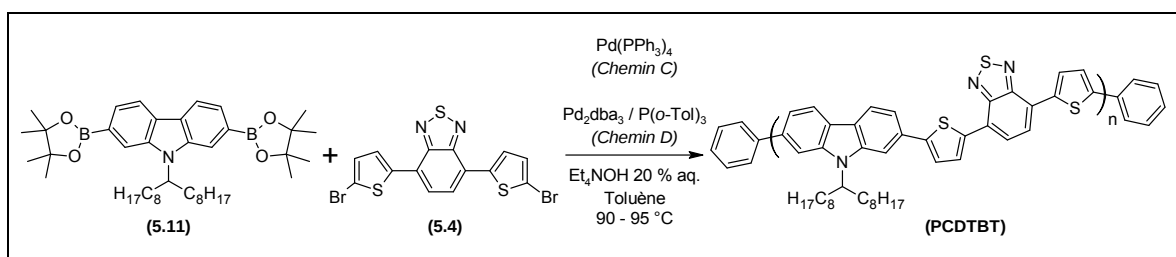


Schéma 5.5 Synthèse optimisée du PCDTBT pour une polycondensation par la réaction de Suzuki.

Tableau 5.6 Masses molaires en nombre (M_n) et en poids (M_p), polydispersité (IP) et rendement d’extraction (R) pour PCDTBT obtenu par différentes polycondensations de Suzuki.

Chemin ^{a)}	Fraction	Temps	M_n ^{b)}	M_p ^{b)}	IP	R
		h	kg.mol ⁻¹	kg.mol ⁻¹		%
C	Toluène	72	8	15	1.9	3
	CHCl_3		19	31	1.6	5
	ODCB		86	489	5.7	78
D	Toluène	72	12	24	2.0	10
	CHCl_3		37	73	1.9	23
	CHCl_3	16	36	55	1.5	53
	CHCl_3	8	19	43	2.3	96
	CHCl_3	6	13	26	2.0	91

a) Voir **Schéma 5.5**. b) Chromatographie d’exclusion stérique effectuée dans le 1,2,4-trichlorobenzène à 135°C.

Selon ces données, pour maximiser les masses molaires, le rendement et la solubilité du PCDTBT, le temps idéal de polymérisation se situe à approximativement 8 heures. Cependant, des résultats plus récents indiqueraient qu'une diminution supplémentaire du temps de polymérisation n'entraînerait pas de variations de la masse molaire aussi importantes que celles constatées dans cette étude. Une contamination d'un des monomères, une erreur de pesée, une perte de matière lors de la préparation de la réaction ou encore une efficacité moindre du catalyseur peuvent avoir affecté la réaction de polymérisation d'une durée de six heures. Le contrôle approximatif de la température réactionnelle lors de cette étude initiale pourrait également expliquer ces résultats contradictoires. Selon la loi d'Arrhenius, une augmentation de 10 °C de la température réactionnelle permet de doubler la vitesse de réaction. Une telle variation lors de la réaction est tout à fait probable dans les conditions expérimentales utilisées. Ainsi, une variation importante sur les masses molaires finales obtenues est tout à fait plausible. Plus récemment, un contrôle beaucoup plus précis de la température a été effectué lors de la réaction de polymérisation grâce à un contrôleur thermique numérique. Cette nouvelle méthodologie permet d'éviter les variations importantes de température pour une même réaction de polymérisation lors d'un même essai ou entre les différents essais.

5.3.5 Caractérisation du PCDTBT obtenu par une réaction de Suzuki

Les caractéristiques physiques du PCDTBT obtenu par une polycondensation de Suzuki sont identiques à celles du PCDTBT obtenu par une polycondensation de Stille. Ces polymères présentent une largeur de bande interdite de 1.88 ± 0.02 eV, une énergie de la bande énergétique HOMO de -5.45 ± 0.05 eV et une énergie de la bande énergétique LUMO de -3.60 ± 0.05 eV. La température de transition vitreuse est d'approximativement 130 °C. Seule la variation des masses molaires du PCDTBT et les changements de morphologie résultant dans la cellule photovoltaïque affecteront les performances des différentes cellules photovoltaïques. La faible quantité de PCDTBT soluble obtenu par le chemin réactionnel C limite la caractérisation de ce dernier. Seule l'étude du comportement du PCDTBT obtenu par le chemin réaction D a été effectuée. La masse molaire influence les performances des CPOs (**Tableau 5.7**). Contrairement aux attentes initiales, de très hautes masses molaires ne permettent pas nécessairement d'obtenir les performances

optimales du PCDTBT. La réduction de la solubilité du PCDTBT de haute masse molaire influence considérablement la fabrication des dispositifs. L'épaisseur de la couche active dans le dispositif est réduite pour le PCDTBT de haute masse molaire (55 nm vs 80 nm). On peut également présumer que l'interface entre le PCDTBT et le PCBM-C₆₁ est modifiée dans ces conditions. La mobilité des trous dans le PCDTBT est également influencée par la masse molaire. Pour un échantillon de PCDTBT de hautes masses molaires ($M_n = 36 \text{ kg.mol}^{-1}$, $M_p = 55 \text{ kg.mol}^{-1}$), la mobilité déterminée par TEOC est de $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pour un film recuit à 55 °C et de $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pour un film recuit à 150 °C. Pour un échantillon de PCDTBT de masses molaires moyennes ($M_n = 23 \text{ kg.mol}^{-1}$, $M_p = 38 \text{ kg.mol}^{-1}$), la mobilité déterminée par TEOC est de $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pour un dispositif recuit à 30 °C et de $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pour un dispositif recuit à 150 °C. La mobilité des trous est trois fois plus grande dans le PCDTBT de masses molaires moyennes. En définitive, une masse molaire en nombre (M_n) de $\approx 20 \text{ kg.mol}^{-1}$ et en poids (M_p) de $\approx 40 \text{ kg.mol}^{-1}$ semble représenter l'équilibre idéal entre la solubilité, les masses molaires et le transport des charges. Dans ces conditions, les performances obtenues en CPOs sont maximisées (**Tableau 5.7**). Des résultats plus récents donnent un autre éclairage sur cet aspect. Dans les conditions initiales de fabrication de dispositifs, un polymère de $M_n \approx 20 \text{ kg.mol}^{-1}$ et $M_p \approx 40 \text{ kg.mol}^{-1}$ permet de former un film d'une épaisseur de 80 – 90 nm. Si les conditions de dépôt du film de polymère des masses molaires différentes sont optimisées pour obtenir un film de 80 – 90 nm, des performances similaires au PCDTBT de $M_n \approx 20 \text{ kg.mol}^{-1}$ et $M_p \approx 40 \text{ kg.mol}^{-1}$ sont également obtenues.

5.4 Optimisation des CPOs conçues à partir du PCDTBT

L'optimisation des conditions de polymérisation a permis d'obtenir un matériau de qualité optimale. De la même façon, la fabrication du dispositif doit être complètement optimisée en fonction des propriétés du matériau. Dans un premier temps, le ratio accepteur : polymère doit être optimisée. La réduction de ratio de 4 : 1 à 2 : 1 augmente de près de 20 % les performances du PCDTBT en CPOs (**Tableau 5.7**, **Figure 5.5a**). La diminution de ratio accepteur : polymère augmente l'absorption de la lumière entre 450 et 650 nm par les films minces (**Figure 5.5b**). Cette amélioration de la couverture du spectre solaire (**Figure 1.12**) explique l'augmentation des performances observées principalement liée à

l'augmentation du courant électrique dans le dispositif. Il est également possible que l'interface entre le PCDTBT et le PCBM- C_{61} soit également modifiée dans ces conditions. La substitution du PCBM- C_{61} pour le PCBM- C_{71} a un effet similaire. L'absorption de la lumière entre 450 et 650 nm pour un film mince de PCDTBT : PCBM- C_{71} (1 : 2) est supérieure (**Figure 5.6b**). Un courant électrique plus important est observé pour les dispositifs de PCDTBT : PCBM- C_{71} (1 : 2) (**Figure 5.6a**). Ainsi, seule l'augmentation du nombre de photons collectés par la cellule photovoltaïque semble responsable de l'augmentation de l'efficacité de conversion énergétique de la cellule photovoltaïque (**Figure 5.6a**). Les autres paramètres (V_{OC} et FF) restent constants. L'optimisation du ratio accepteur : polymère et de l'accepteur a permis d'augmenter la quantité totale de photons collectés par les cellules photovoltaïques. Cette opération a permis d'améliorer l'efficacité des dispositifs de 4.0 % à 5.3 %, ce qui est considérable. Il est important de noter, que dans ces conditions expérimentales (ratio 2 : 1), un film d'une épaisseur de 80 – 90 nm est obtenu. Si les conditions de dépôt du film ratio autre de PCBM et de PCDTBT sont optimisées pour obtenir un film de 80 – 90 nm, des performances similaires au ratio 2 : 1 de PCBM et de PCDTBT peuvent également être obtenues.

Tableau 5.7 Masses molaires en nombre (M_n), polydispersité (IP), ratio accepteur : polymère, différence de potentiel de circuit-ouvert (V_{OC}), courant de court-circuit (I_{SC}), facteur de forme (FF) et rendement de conversion énergétique (η_e) des fractions solubles dans le chloroforme du PCDTBT obtenu par le chemin réactionnel D (**Schéma 5.5**).

Temps	M_n	IP	$Ratio$	V_{OC}	J_{SC}	FF	η_e
	kg.mol ⁻¹		A : P	V	mA.cm ⁻²		%
72	37	1.9	4 : 1	0.85	-5.8	0.56	3.1 ^{a)}
16	36	1.5	4 : 1	0.86	-6.8	0.56	3.6 ^{a)}
8	19	2.3	4 : 1	0.86	-11.1	0.49	4.0 ^{b)}
			2 : 1	0.89	-12.4	0.52	4.8 ^{b)}
			1 : 1	0.93	-10.3	0.46	3.7 ^{b)}
6	13	2.0	2 : 1	0.89	-11.8	0.47	4.3 ^{b)}

a) Testé sous illumination AM1.5G de 900 W.m⁻² b) Testé sous illumination AM1.5G de 1160 W.m⁻².

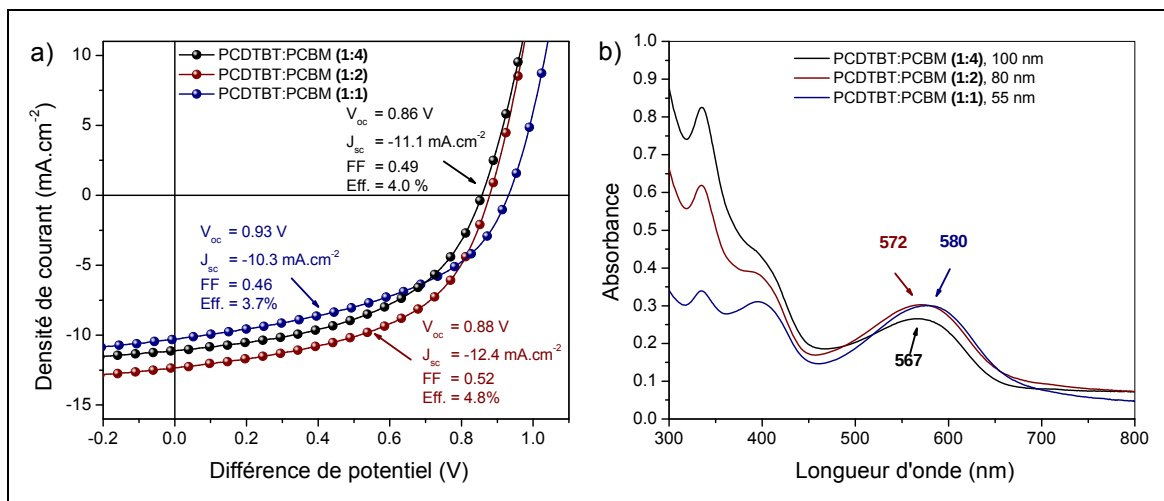


Figure 5.5 a) Courbes J-V de CPOs faites de PCDTBT : PCBM-C₆₁ pour différents ratios sous illumination simulée AM 1.5G de 1160 W.m⁻². b) Spectre UV-Vis de films minces de PCDTBT : PCBM-C₆₁ pour différents ratios.

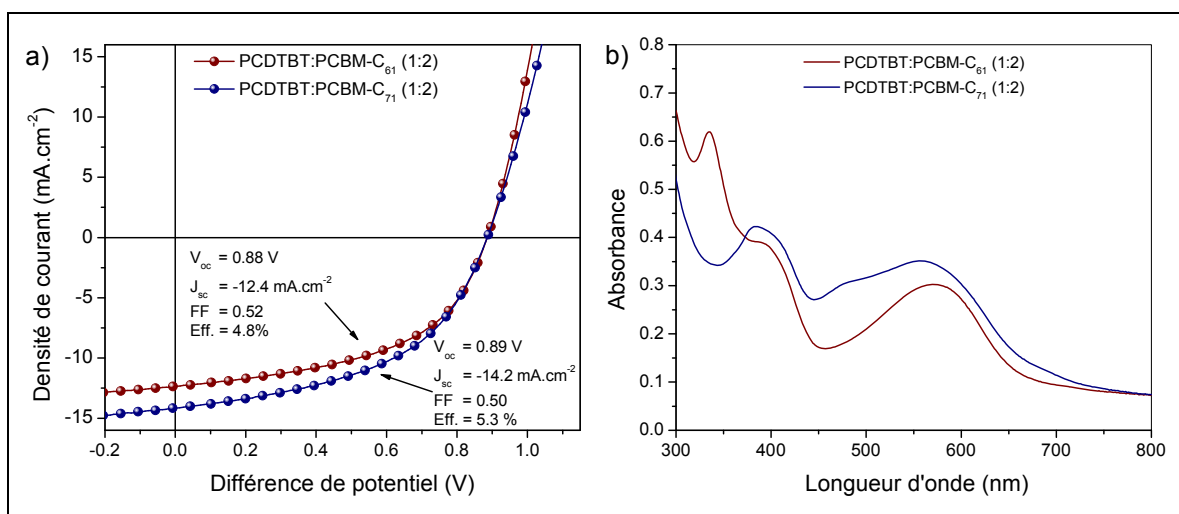


Figure 5.6 a) Courbes J-V des CPOs faites de PCDTBT : PCBM (1 : 2) sous illumination simulée AM 1.5G de 1160 W.m⁻². b) Spectres UV-Vis de films minces de PCDTBT : PCBM (1 : 2).

L'architecture de la cellule photovoltaïque a également fait l'objet d'une optimisation particulière. L'architecture des CPOs (ITO/PEDOT:PSS/PCDTBT:PCBM/LiF/Al) discutée jusqu'à maintenant était relativement simple. Dans les dernières années, des architectures plus complexes et plus performantes ont émergé. L'introduction d'un oxyde métallique entre l'anode métallique et la couche active induit un déplacement du champ électrique de la lumière à l'intérieur de la cellule photovoltaïque.^{75,76} L'intensité du champ électrique dans la couche active est supérieure, favorisant une absorption supérieure de la lumière. Le

courant électrique résultant à l'intérieur de la cellule photovoltaïque est d'autant augmenté. En collaboration avec le groupe du Prof. Heeger, ce type d'architecture (ITO/PEDOT:PSS/PCDTBT:PCBM/TiO_x/Al) a été exploré. Une augmentation de l'efficacité de conversion énergétique est observée pour cette architecture (**Figure 5.7**). Cette augmentation est liée à l'amélioration de densité de courant dans le dispositif. La substitution du PCBM-C₆₁ pour le PCBM-C₇₁ permet également une augmentation des performances. Ces deux facteurs contribuent à l'amélioration générale de l'efficacité de conversion énergétique par l'augmentation du nombre total de photons convertis en électricité. L'optimisation de l'architecture de la cellule photovoltaïque a permis d'obtenir une efficacité de conversion énergétique de 5.8 %. À notre connaissance, cette valeur est la plus élevée pour une CPO à JHN (**Tableau 1.2**).

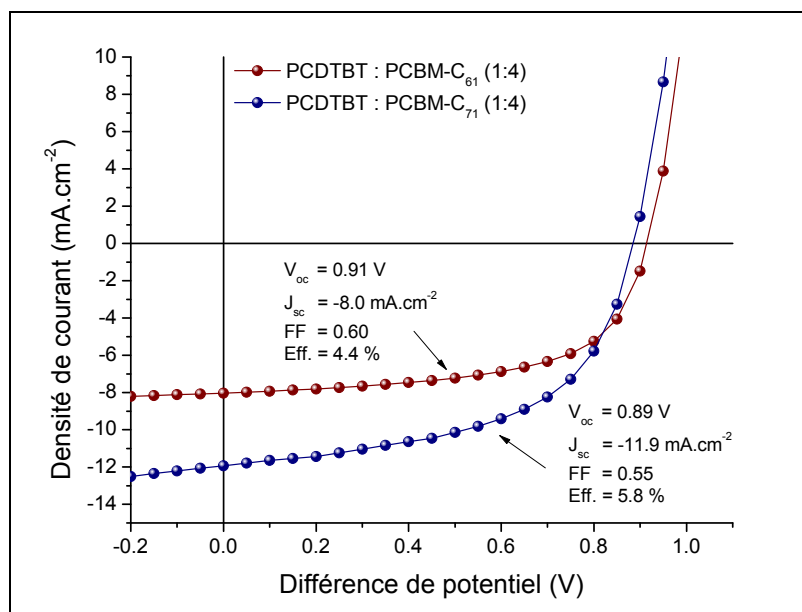


Figure 5.7 Courbes J-V des CPOs faites de PCDTBT : PCBM (1 : 4) et d'une couche de TiO_x sous illumination simulée AM 1.5G de 1000 W.m⁻²

5.5 Stabilité du PCDTBT

La stabilité du PCDTBT est cruciale au maintien des performances élevées en CPOs sur une longue période.^{12,13,121} Sous azote, le PCDTBT possède une excellente stabilité thermique ($T_D = 470$ °C) qui est également confirmée par spectroscopie UV-Vis (**Figure 5.8a**). Le recuit (T.P. à 400 °C) d'un film mince de PCDTBT n'engendre pas de

modification notable des spectres attribuable à une dégradation. Ultimement, la stabilité thermique du PCDTBT est confirmée par des résultats en TEOC. Après un recuit à 400 °C, le PCDTBT conserve toujours une importante activité en TEOC ($0.0026 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) (**Figure 5.8a**). La légère variation des performances est plutôt liée à la faible réorganisation structurale du PCDTBT en fonction de la température. Une mobilité maximale de $0.023 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ est atteinte lors d'un recuit à 170 °C.

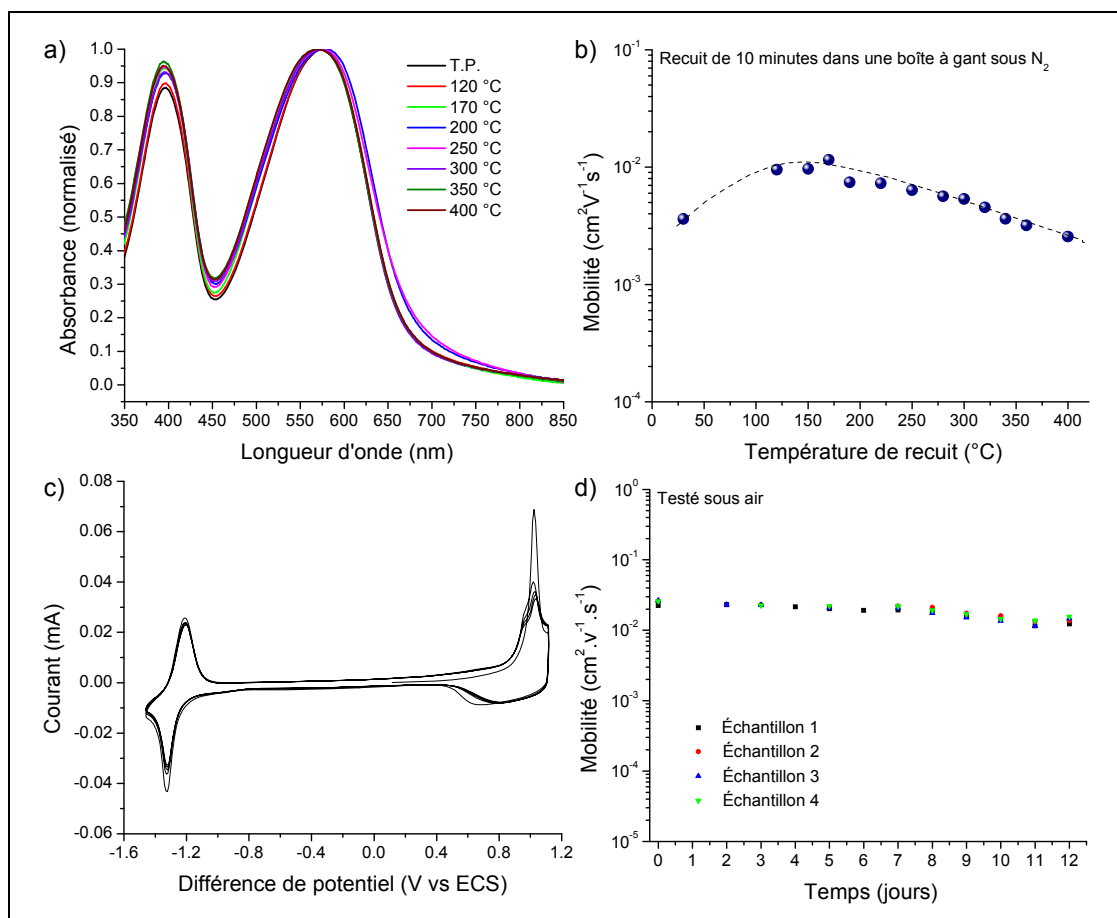


Figure 5.8 Tests de stabilité du PCDTBT : a) Spectre UV-Vis à l'état solide en fonction de la température; b) Mobilité par TEOCs en fonction de la température de recuit; c) Cinq premiers cyclovoltammogrammes; d) Mobilité par TEOCs en fonction de la période d'entreposage.

La stabilité électrochimique de polymère est également extrêmement importante. Le potentiel d'oxydation du PCDTBT (**Figure 5.8c**) (0.75 V vs ECS) est largement supérieur au potentiel d'oxydation de l'oxygène (0.57 V vs ECS).⁶⁸ Le PCDTBT est donc stable lorsqu'il est exposé à l'oxygène de l'air. Encore une fois, la stabilité environnementale du

PCDTBT peut être démontrée par TEOC (**Figure 5.8d**). Les transistors de PCDTBT conservent une activité similaire ($0.022 - 0.026$ à $0.013 - 0.016 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) après douze jours d'exposition à l'air ambiant. Comme dans le cas des dérivés de 2,7-fluorène,¹⁷⁸⁻¹⁸² la dégradation électrochimie du PCDTBT pourrait affecter à moyen terme les performances des dispositifs. Des travaux antérieurs effectués par Zotti et coll.¹⁵³ ont démontré la présence d'un mécanisme de réticulation par les positions 3 et 6 dans le poly(2,7-carbazole). Dans ces conditions, les propriétés électroniques du poly(2,7-carbazole) sont fortement affectées. Les cyclovoltamogrammes du PCDTBT (**Figure 5.8c**) laissent croire que ce mécanisme de dégradation n'est pas présent. Après un cycle initial de conditionnement, une excellente reproductivité des cycles subséquents est observée. La présence de réticulation de PCDTBT en position 3 et 6 aurait engendré une modification importante du cyclovoltamogramme lors des cycles successifs. Cette modification serait particulièrement visible lors de l'oxydation du polymère. Le processus de réticulation étant irréversible, les électrons retirés de la structure du polymère lors de l'oxydation ne seraient pas réintroduits lors de la réduction à l'état neutre. Dans le cas présent, la réduction du PCDTBT de l'état oxydé à l'état neutre semble réversible. Il n'y aurait donc pas de réticulation de poly(2,7-carbazole) en position 3 et 6. Les masses molaires supérieures et les CITCs dans la structure du PCDTBT contribuent certainement à réduire la possibilité de réticulation. Ces études sommaires démontrent clairement la stabilité thermique et électrochimique élevée du PCDTBT.

5.6 Conclusions

Plusieurs conclusions importantes peuvent être tirées de ce premier chapitre exploratoire sur les cellules photovoltaïques organiques. Premièrement, la conception de polymère portant une chaîne 9-heptadécanyyle (A) devra être favorisée pour les CPOs. Bien que les polymères dérivés de la chaîne 3,5-dioctylbenzène (B) permettent d'obtenir des TEOCs de performances plus élevées, les polymères découlant de la chaîne 9-heptadécanyyle (A) ont des performances plus élevées en CPOs. La nature de cette différence n'est pas totalement comprise. Les faibles masses molaires et le taux de cristallinité plus élevé des PCs et PICs découlant de la chaîne 3,5-dioctylbenzène (B) pourraient influencer négativement la séparation de phase dans la JHN. Pour confirmer cette hypothèse, une nouvelle voie de

synthèse des monomères et des polymères devra être envisagée. La comparaison de polymères à la chaîne latérale A ou B de masses molaires similaires éclaircira cette question. Dans l'état actuel des données expérimentales, il n'a pas été possible de confirmer irrémédiablement la supériorité de la chaîne latérale de 9-heptadécanyle (A) sur la chaîne latérale de 3,5-dioctylbenzène (B). Dans les mêmes conditions, il est possible que les PCs et PICs à la chaîne 3,5-dioctylbenzène (B) soient aussi performants que les PCs et PICs à la 9-heptadécanyle (A). Cependant, la facilité de synthèse et de purification des monomères portant une chaîne 9-heptadécanyle (A) justifie pleinement le choix de conserver uniquement cette structure pour la conception d'autres PC et PICs pour les CPOs.

Deuxièmement, la conception de nouveaux polymères par un CITC pour les CPOs devra favoriser le 2,7-carbazole comme l'unité riche en électrons. Le PCDTBT-A présente des performances en CPOs nettement supérieures aux dérivées de l'indolo[3,2-*b*]carbazole (P2ICDTBT-A, P3ICDTBT-A). Tout comme pour le choix de la chaîne latérale, la supériorité du motif de 2,7-carbazole n'est pas absolue. Beaucoup de temps a été consacré à l'optimisation de la synthèse du PCDTBT-A et à la fabrication des dispositifs. Les PICs n'ont pas bénéficié d'une telle attention. Pour des masses molaires et une morphologie similaires, il est possible que le P3ICDTBT-A soit aussi performant que le PCDTBT-A. Dans l'état actuel, le 2,7-carbazole reste cependant fortement préférable aux dérivés d'indolo[3,2-*b*]carbazole, car il est possible de préparer des dérivés d'ester boronique très purs pour une utilisation dans une polycondensation de Suzuki.

Troisièmement, un équilibre doit être trouvé entre la solubilité et les masses molaires d'un polymère. Initialement, l'augmentation des masses molaires était considérée comme une voie relativement sûre pour améliorer la qualité d'un polymère pour les CPOs. Un autre facteur physicochimique limite cependant l'augmentation des masses molaires. La solubilité du polymère dans un solvant organique est toute aussi cruciale pour la fabrication des dispositifs. Comme pour le P3HT, des masses molaires en nombre (M_n) inférieures à 10 kg.mol^{-1} nuisent grandement aux performances du PCDTBT en CPOs.¹³ Pour le PCDTBT, le compromis idéal se situe autour d'une masse molaire en nombre (M_n) de $\approx 20 \text{ kg.mol}^{-1}$ et en poids (M_p) de $\approx 40 \text{ kg.mol}^{-1}$. Ironiquement, il semblerait que la masse molaire ne soit pas directement responsable de ce résultat. Dans les conditions initiales de

fabrication des dispositifs, un polymère de $M_n \approx 20 \text{ kg.mol}^{-1}$ et $M_p \approx 40 \text{ kg.mol}^{-1}$ permet de former un film d'une épaisseur de 80 – 90 nm. Lors de l'optimisation subséquente de la fabrication des dispositifs, l'épaisseur de la couche active (80 – 90 nm) est principalement responsable des hautes performances. Une solution de PCDTBT de $M_n \approx 20 \text{ kg.mol}^{-1}$ et de $M_p \approx 40 \text{ kg.mol}^{-1}$ posséderait la viscosité idéale pour obtenir des films minces d'une telle épaisseur à la vitesse de rotation utilisée lors de la déposition du film par la méthode de la tournette (*spin coating*). L'optimisation des conditions de dépôt de PCDTBT de masses molaires différentes de façon à obtenir un film de 80 – 90 nm permet d'égaliser les performances obtenues pour le PCDTBT de $M_n \approx 20 \text{ kg.mol}^{-1}$ et $M_p \approx 40 \text{ kg.mol}^{-1}$.

Quatrièmement, l'optimisation des performances d'un polymère requiert de nombreuses étapes, qui sont toutes importantes. D'abord, une attention particulière doit être portée à la synthèse des monomères. La qualité du polymère dépend de la pureté des monomères initiaux. De même, il est nécessaire d'établir des conditions de synthèse optimales pour le polymère. Les conditions optimales de synthèse d'un matériau précis ne seront pas nécessairement transférables à un autre matériau. L'attention portée à la fabrication du dispositif est tout aussi importante. Pour le PCDTBT, l'amélioration des conditions de synthèse a permis d'atteindre une efficacité de conversion énergétique de l'ordre de 3.6 %. L'augmentation subséquente des performances de 3.6 % à 5.8 % est attribuable en majeure partie à un raffinement des cellules photovoltaïques. Chaque étape est cruciale dans le développement de nouveaux polymères performants pour les CPOs.

Cinquièmement, l'organisation structurale du polymère, le positionnement des niveaux énergétiques HOMO et LUMO et la couverture optimale du spectre solaire dictent les performances en CPOs. Le transport élevé des charges à l'intérieur du PCDTBT réduit considérablement les pertes de courant électrique par la recombinaison des porteurs de charges. Le peaufinement de l'architecture de la cellule photovoltaïque du PCDTBT résulte en une augmentation de la lumière captée. La position relativement basse du niveau énergétique HOMO du PCDTBT favorise la formation d'un potentiel de circuit ouvert (V_{oc}) important dans la cellule photovoltaïque. Ce paramètre influence considérablement l'efficacité d'une cellule photovoltaïque (**Équation 1.3**). L'augmentation des photons captés, la réduction des excitons perdus par recombinaison et le potentiel de

circuit ouvert élevé occasionnent une augmentation importante d'efficacité énergétique du PCDTBT. Ainsi, les propriétés physicochimiques intrinsèques du PCDTBT dictent les performances des dispositifs. L'absence d'organisation structurale à l'état solide, la piètre qualité de la couverture spectrale du solaire ou un positionnement inadéquat des bandes HOMO et LUMO entraînera une réduction importante des performances. La présence d'une de ces trois limitations dans un polymère représente un obstacle majeur à l'optimisation de la fabrication des cellules photovoltaïques.

5.7 Partie expérimentale

La synthèse des composés 5.2,²⁸¹ 5.3,²⁸² 5.4,²⁸³ 5.9¹⁵² et du Pd(PPh₃)₄²³⁰ est décrite dans la littérature. La synthèse des autres composés est décrite ci-dessous.

4,7-di(2'-triméthylstannylthièn-5'-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (5.5). La 2,2,6,6-tétraméthylpiperidide (TMP) (1.22 g, 8.66 mmol, 1.47 mL) est dissoute dans le THF anhydre (21.00 mL). Cette solution est refroidie à -78 °C à l'aide d'un bain de glace sèche, puis 3.46 mL d'une solution de *n*-butyle de lithium (2.5 M dans l'hexanes, 8.66 mmol) est ajouté rapidement. La solution résultante est réchauffée à la température de la pièce et conservée à cette température pour 15 minutes avant d'être de nouveau refroidie à -78 °C. À cette température, une solution de 4,7-di(thièn-5'-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (5.3) (1.000 g, 3.329 mmol) dans le THF anhydre (12.00 mL) est ajoutée goutte à goutte. La solution violette résultante est conservée à -78 °C pour une période additionnelle de 30 minutes avant l'ajout rapide d'une solution de SnMe₃Cl (8.66 mL d'une solution de 1.0 M solution dans THF, 8.66 mmol). La mixture résultante est agitée à la température de la pièce pour la nuit. La réaction est mélangée à de l'éther diéthylique (100 mL), lavée trois fois (100 mL) à l'aide d'une solution diluée d'acide chlorhydrique (5 % v/v) pour éliminer la TMP résiduelle et séchée sur Na₂SO₄. Le solvant est évaporé, puis le résidu solide est recristallisé dans l'éthanol pour obtenir des aiguilles rouges. (1.584 g, R = 76 %)

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, ppm) : δ 8.19 (d, *J* = 3.4 Hz, 2H); 7.87 (s, 2H); 7.30 (d, *J* = 3.4, 2H); 0.44 (s, 18H)

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃, ppm) : δ 152.81; 145.19; 140.42; 136.25; 128.52; 125.97; -8.00

SMHR : Théorique (C₂₀H₂₄S₃N₂¹²⁰Sn₂) : 627.9146 Expérimental : 627.9150 ± 0.0019
Théorique (C₂₀H₂₄S₃N₂¹¹⁸Sn¹²⁰Sn) : 625.9135 Expérimental : 625.9142 ± 0.0018

Heptadécane-9-ol (5.7).^{277,279} Dans un ballon de 1 L brûlé à la flamme, 7.408 g (100.0 mmol) de formate d'éthyle (5.6) est dissous dans 167 mL de THF anhydre. La solution est refroidie à -78 °C, puis le bromure d'octyle de magnésium (300.0 mmol, 300 mL d'une solution de 1 M dans le THF) est ajouté goutte à goutte. Une fois l'addition terminée, la réaction est retournée à la température de la pièce pour la nuit. Par la suite, la réaction est parachevée en ajoutant lentement 150 mL de méthanol puis 250 mL d'une

solution aqueuse saturée de NH_4Cl . Cette mixture est transférée dans une ampoule à extraction puis extrait avec 750 mL d'éther de diéyle. La fraction organique est lavée avec une solution saturée en NaCl (750 mL), séchée sur MgSO_4 puis évaporée sous vide. Le produit brut est purifié par distillation (130 °C à 0.45 mmHg) pour obtenir 21.07 g de produit pur sous la forme d'un solide blanc ($R = 82\%$). T_F 28 – 31 °C. *Le produit brut peut également être recristallisé dans l'acétonitrile.*

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3 , ppm) : δ 3.58 (m, 1H); 1.42 (m, 8H); 1.27 (m, 21H); 0.87 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H)

^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3 , ppm) : δ 72.16; 37.63; 32.04; 29.87; 29.75; 29.44; 25.81; 22.82; 14.25

SMHR : Théorique ($\text{C}_{17}\text{H}_{34}$; M- H_2O) : 238.2660 Expérimental : 238.2665 ± 0.0007
 Théorique ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{O}$; M-H) : 255.2688 Expérimental : 255.2694 ± 0.0008

9-Heptadecane p-toluenesulfonate (5.8). Dans un ballon de 250 mL, une solution de 11.13 g (48.49 mmol) de chlorure de *p*-toluènesulfonyl dans le CH_2Cl_2 (39 mL) est ajoutée à une solution froide (0 – 5 °C) de heptadécan-9-ol (5.7) (10.00 g, 38.99 mmol), de Et_3N (13.55 mL, 97.25 mmol) et de $\text{Me}_3\text{N.HCl}$ (3.718 g, 38.99 mmol) dans le CH_2Cl_2 (39 mL). Cette mixture est agitée pour 90 minutes à 0 – 5 °C avant d'être versée dans 100 mL d'eau. Une extraction au CH_2Cl_2 (3 x 150 mL) suivie d'un séchage sur Na_2SO_4 et de l'évaporation sous vide des phases organiques permettent de récupérer le produit brut. Le produit pur (14.25 g) est obtenu par purification sur une colonne chromatographique (éluant : 90 % hexanes, 10 % acétate d'éthyle) sous la forme d'une huile incolore qui cristallise avec le temps ($R = 89\%$). T_F 31 – 32 °C.

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3 , ppm) : δ 7.79 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H); 7.32 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H); 4.53 (m, 1H); 2.44 (s, 3H); 1.55 (m, 4H); 1.22 (m, 24H); 0.88 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H)

^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3 , ppm) : δ 144.40; 134.92; 129.75; 127.86; 84.81; 34.25; 31.98; 29.50; 29.43; 29.30; 24.82; 22.79; 21.74; 14.25

SMHR : Théorique ($\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{NO}_3\text{S}$; M+ NH_4^+) : 428.3198 Expérimental : 428.3205 ± 0.0012

N-9'-Heptadécanyl-2,7-dibromocarbazole (5.10). Dans un tricol brûlé à la flamme, 8.000 g (24.62 mmol) de 2,7-dibromo-9-H-carbazole (5.9) est dissous dans le DMSO (60 mL), puis 6.906 g (123.1 mmol) de poudre d'hydroxyde de potassium est ajouté.

Lorsque le 2,7-dibromo-9-H-carbazole (5.9) est totalement dissous, 15.16 g (36.92 mmol) du composé 5.8 dissous dans le DMSO (40 mL) est ajouté goutte à goutte à la température de la pièce dans la réaction sur une période 120 – 150 minutes à l'aide d'une ampoule à additionner. Après six heures additionnelles d'agitation, la mixture est versée dans 400 mL d'eau, et la fraction aqueuse est extraite à l'hexanes (3 X 300 mL). Les fractions organiques sont combinées, lavées à l'eau, séchées sur MgSO₄, puis le solvant est évaporé sous vide. Le produit brut est purifié par une colonne chromatographie (éluant : 100 % hexanes) pour obtenir un solide incolore (10.93 g, R = 79 %). T_F 59 – 60 °C.

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, ppm) : δ 7.90 (br, 2H); 7.70 (br, 1H); 7.54 (br, 1H); 7.33 (br, 2H) 4.42 (br, 1H); 2.19 (br, 2H); 1.90 (br, 2H); 1.14 (br, 22H); 0.97 (br, 2H); 0.83 (t, *J* = 6.3 Hz, 6H) (*La présence d'atropoisomères multiplie et élargit les signaux RMN.*)²³¹⁻²³³

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃, ppm) : δ 143.03; 139.56; 122.44; 121.61; 121.36; 120.97; 119.90; 119.31; 114.66; 112.29; 57.057.09; 33.61; 31.87; 29.42; 29.40; 29.26; 26.86; 22.74; 14.21 (*La présence d'atropoisomères multiplie et élargit les signaux RMN.*)²³¹⁻²³³

SMHR : Théorique (C₂₉H₄₁Br₂N) : 561.1606 Expérimental : 561.1611 ± 0.0017

2,7-Bis(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-N-9'-heptadécanylcarbazole

(5.11). Dans un ballon de 250 mL, 6.000 g (10.65 mmol) du composé 5.10 est dissous dans 107 mL de THF anhydre puis refroidi à -78 °C. À cette solution, 8.73 mL de *n*-butyle de lithium (2.5 M dans l'hexanes, 21.83 mmol) est ajouté goutte à goutte. La réaction est convertie à -78°C sous agitation pour une heure avant d'y ajouter rapidement 4.78 mL (23.43 mmol) de 2-isopropoxy-4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolane. Après une heure supplémentaire à -78 °C, la réaction est réchauffée à la température de la pièce puis conservée à cette température pour la nuit. Par la suite, la mixture est versée dans l'eau (150 mL) puis extraite à l'éther de diéyle (4 x 150 mL). Les fractions organiques sont combinées, séchées sur MgSO₄ puis évaporées sous vide. Le produit brut est obtenu par recristallisation dans le méthanol et l'acétone (≈ 10 : 1) pour obtenir 6.081 g de cristaux incolores (R = 87 %). T_F 128 – 130 °C.

¹H RMN (400 MHz, C₆D₆, ppm) : δ 8.61 (br, 1H); 8.41 (br, 1H); 8.19 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H); 8.14 (t, *J* = 8.1 Hz, 2H); 8.09 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H); 4.50 (m, 1H); 2.33 (m, 2H); 1.61 (m, 2H); 1.22 (br, 4); 1.19 (br, 12H); 1.17 (br, 12H); 1.03 (br, 20H); 0.87 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H) (*La présence d'atropoisomères multiplie et élargit les signaux RMN.*)²³¹⁻²³³

^{13}C RMN (100 MHz, C_6D_6 , ppm) : δ 142.81; 139.42; 127.59; 126.94; 125.77; 125.57; 125.44; 121.06; 120.67; 118.66; 118.62; 116.26; 116.22; 83.81; 83.79; 56.82; 34.20; 32.18; 29.78; 29.62; 29.60; 27.10; 25.09; 23.03; 14.39 (*La présence d'atropoisomères multiplie et élargit les signaux RMN.*)²³¹⁻²³³

SMHR : Théorique ($\text{C}_{41}\text{H}_{65}\text{B}_2\text{NO}_4$) : 657.5099 Expérimental : 657.5105 ± 0.0020

Procédures générales de polymérisation

Polymères de première génération (Tableau 5.1)

Dans un ballon brûlé à la flamme et contenant un agitateur magnétique, 0.3195 mmol du monomère dibromé (284.3 mg du composé 4.19- $\text{C}_{8,8}$ ou 4.20- $\text{C}_{8,8}$, 324.3 mg du composé 4.29- $\text{Ar}(\text{C}_8)_2$ ou 4.30- $\text{Ar}(\text{C}_8)_2$, 180.0 mg (0.3195 mmol) du composé 4.32, 199.9 mg (0.3195 mmol) du composé 4.33) et 200.0 mg (0.3195 mmol) de 4,7-di(2'-triméthylstannylthièn-5'-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (5.5), sont dissous dans 6.4 mL de toluène dégazé, puis 7.4 mg (0.0064 mmol) de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ fraîchement préparé est ajouté. La réaction est agitée vigoureusement à 100 – 105 °C pour 72 heures. La réaction de polymérisation est terminée par l'ajout de 33.6 μL (0.391 mmol) de bromobenzène, suivi trois heures plus tard par l'ajout de 57.9 μL (0.391 mmol) de 1-(triméthylstannyl)benzène. Après une nuit additionnelle à 85 – 90 °C, la solution de polymère est précipitée dans le méthanol froid (0 – 5 °C) et filtré sur un filtre de nylon de 0.45 μm . Le solide récupéré est lavé à l'acétone durant 48 heures dans un extracteur de Soxhlet pour éliminer les oligomères et les résidus de catalyseur. Le solide restant est séché sous vide pour obtenir une poudre violet foncé. PCDTBT-A (83 mg, R = 37 %), P2ICDTBT-A (82 mg, R = 24 %), P3ICDTBT-A (255 mg, R = 77 %), PCDTBT-B (92 mg, R = 38 %), P2ICDTBT-B (171 mg, R = 46 %), P3ICDTBT-B (289 mg, R = 78 %)

Polymérisation du PCDTBT par une réaction de Stille (Tableau 5.3)

Dans un ballon brûlé à la flamme et contenant un agitateur magnétique, 0.6300 g (1.118 mmol) du composé 5.10, 0.7000 g (1.118 mmol) du composé 5.5, 25.8 mg (0.0224 mmol) de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ fraîchement préparé ou 20.5 mg (0.0224 mmol) de Pd_2dba_3 et 27.2 mg (0.00895 mmol) de $\text{P}(o\text{-Tol})_3$ sont dissous dans 12 mL de toluène dégazé. La

réaction est agitée vigoureusement à 100 – 105 °C pour 72 heures. La réaction de polymérisation est terminée par l'ajout de 118 µL (1.12 mmol) de bromobenzène, suivi trois heures plus tard par l'ajout de 203 µL (1.12 mmol) de 1-(triméthylstannyl)benzène. Après une nuit additionnelle à 100 – 105 °C, la solution de polymère est précipitée dans le méthanol froid (0 – 5 °C) et filtrée sur un filtre de nylon de 0.45 µm. Le solide récupéré est lavé à l'acétone et à l'hexanes, au toluène et au chloroforme durant 48 heures dans un extracteur de Soxhlet. La fraction de toluène et de chloroforme permettent de récupérer le polymère. Le volume de ces fractions est réduit (500 mL à 50 – 75 mL) par évaporation sous vide. Cette solution (50 – 75 mL) est ajoutée lentement dans 500 mL de méthanol froid (0 – 5 °C). Le précipité formé est filtré sur un filtre de nylon de 0.45 µm et séché sous vide pour obtenir une poudre ou un film violet foncé.

Polymérisation du PCDTBT par une réaction de Suzuki (Tableau 5.6)

Dans un ballon brûlé à la flamme et contenant un agitateur magnétique, 0.6576 g (1.000 mmol) du composé 5.11, 0.4582 g (1.000 mmol) du composé 5.4, 23.1 mg (0.020 mmol) de Pd(PPh₃)₄ fraîchement préparé ou 4.6 mg (0.0050 mmol) de Pd₂dba₃ et 6.1 mg (0.020 mmol) de P(*o*-Tol)₃ sont dissous dans 10 mL de toluène dégazé et 3.4 mL de Et₄NOH (20 % aqueux). La réaction est agitée vigoureusement à 90 – 95 °C pour un temps défini. La réaction de polymérisation est terminée par l'ajout de 10.5 µL (0.100 mmol) de bromobenzène, suivi trois heures plus tard par l'ajout de 12.2 mg (0.100 mmol) d'acide boronique de phényle. Après une nuit additionnelle à 90 – 95 °C, la solution de polymère est précipitée dans le méthanol froid (0 – 5 °C) et filtrée sur un filtre de nylon de 0.45 µm. Le solide récupéré est lavé à l'acétone et à l'hexanes, puis la séquence de solvants indiqués durant 48 heures dans un extracteur de Soxhlet. Le volume de chaque fraction est réduit (500 mL à 50 – 75 mL) par évaporation sous vide. Cette solution (50 – 75 mL) est ajoutée lentement dans 500 mL de méthanol froid (0 – 5 °C). Le précipité formé est filtré sur un filtre de nylon de 0.45 µm et séché sous vide à la température de la pièce pour obtenir une poudre ou un film violet foncé.

Chapitre 6 – Optimisation des niveaux énergétiques de poly(2,7-carbazole)s pour application en cellules photovoltaïques

6.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons démontré qu'il était possible de concevoir un poly(2,7-carbazole) démontrant des performances élevées en CPOs. Les performances du PCDTBT sont cependant limitées par la position des niveaux énergétiques HOMO (-5.45 eV) et LUMO (-3.60 eV) ainsi que par la largeur de bande interdite (1.89 eV). Selon ces données, un rendement maximal de 6.5 – 7 % pourrait être atteint par ce polymère dans les conditions idéales.^{13,83,119} Pour obtenir un rendement de conversion énergétique supérieur à partir de dérivés du poly(2,7-carbazole), il est nécessaire d'abaisser la largeur de bande interdite et la position du niveau énergétique LUMO pour augmenter l'efficacité de la collecte des photons. Pour maintenir une différence de potentiel de circuit ouvert relativement élevée, le maintien d'un niveau énergétique HOMO relativement bas en énergie doit être favorisé. De la sorte, il est également possible de s'assurer de la stabilité environnementale du polymère. La modulation du niveau énergétique HOMO et LUMO ainsi que de la largeur de bande interdite est heureusement possible dans une architecture de complexes internes de transfert de charges (CITC). En variant l'unité pauvre en électrons, il est possible de faire varier ces paramètres. L'influence de chaque unité pauvre en électrons sur les propriétés électroniques du nouveau polymère relève cependant d'un caractère qualitatif. Il n'existe pas de modèle précis décrivant le comportement des propriétés électroniques d'un polymère en fonction de différentes unités pauvres en électrons. Le développement d'un modèle permettant de prédire les valeurs du niveau énergétique HOMO et LUMO ainsi que de la largeur de bande interdite permettrait conséquemment de faciliter la conception de nouveaux polymères pour une utilisation en CPOs.

Pour développer un tel modèle applicable au poly(2,7-carbazole), les niveaux énergétiques HOMO et LUMO d'unité de répétition de différents poly(2,7-carbazole)s ont été calculés selon la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les valeurs obtenues par ces calculs

permettront de déterminer les unités pauvres en électrons menant à des polymères aux niveaux énergétiques LUMO et aux largeurs de bande interdite idéaux. Ces candidats seront synthétisés pour établir une corrélation entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales. Advenant qu'une bonne corrélation existe entre les paramètres établis dans les calculs théoriques et les paramètres expérimentaux, il sera possible d'établir un modèle de prédiction des niveaux énergétiques HOMO et LUMO des poly(2,7-carbazole)s.

Pour réaliser cet objectif, deux nouvelles générations de polymères seront synthétisées et caractérisées. La première génération de polymères pour CPOs (Chapitre 5) a permis d'isoler différents éléments importants pour la conception de nouveaux polymères. Entre autres, il est préférable d'utiliser un polymère constitué de 2,7-carbazole et de la chaîne latérale 9-heptadécanyle (A). La deuxième génération de polymère pour CPOs permettra de confirmer la validité du modèle prédictif des niveaux énergétiques HOMO et LUMO. Une troisième et dernière génération de polymères tentera d'atteindre les valeurs optimales établies dans la littérature pour le niveau énergétique LUMO (-3.8 – -4.0 eV) et la largeur de bande interdite (1.2 – 1.9 eV).^{13,83,119} Pour mieux comprendre l'importance d'un ajustement parfait du niveau énergétique LUMO et de la largeur de bande interdite (1.2 – 1.9 eV), des dispositifs seront fabriqués à partir des nouveaux polymères. D'autres paramètres sont également importants pour l'obtention de cellules photovoltaïques de hautes performances. L'organisation structurale et la mobilité de charges résultantes dans les polymères sont également des paramètres critiques pour les CPOs. Ainsi, la corrélation entre les performances observées en TOEC et en CPOs et les différents paramètres physico-chimiques permettra de mieux comprendre l'importance relative de chaque paramètre dans la conception de nouveaux polymères pour des cellules photovoltaïques.

6.2 Deuxième génération

6.2.1 Prédiction théorique

Tel que mentionné dans le chapitre 1 (session 1.3.4), la conception de nouveaux polymères nécessite une attention particulière au positionnement des niveaux énergétiques HOMO et LUMO ainsi qu'à la largeur de bande interdite. La prédiction des valeurs attendues expérimentalement de ces trois éléments est cruciale au développement rationnel de

nouveaux polymères pour une application en CPOs. Avec l'amélioration constante des différents modèles mathématiques de la chimie théorique, des calculs théoriques sur ces trois éléments (E_{HOMO} , E_{LUMO} , E_g) sont désormais possibles avec un bon degré de confiance. Ainsi, les calculs théoriques effectués sur des poly(2,7-carbazole)s composés de différentes unités pauvres en électrons devraient permettre une prévision relativement juste du comportement des niveaux énergétiques HOMO et LUMO et de la largeur de bande interdite. Un calcul semiempirique de type MDNO a été utilisé pour la détermination de ces paramètres pour divers dérivés du polyfluorène.¹⁸⁷ La précision des calculs est cependant limitée par les approximations du modèle de calcul semiempirique utilisé. Pour plus de précision, un calcul théorique fondé sur la chimie quantique devrait être favorisé. La DFT devrait être la candidate idéale pour cette étude. Ces calculs de DFT ont été effectués par le Dr. M. Belletête à l'Université de Montréal dans l'approximation de la fonctionnelle B3LYP et d'une base 6-31G*. Le formalisme DFT/B3LYP/6-31G* a déjà été utilisé avec succès pour le calcul de la structure et de propriétés optiques de plusieurs systèmes moléculaires.^{218,289-295} Pour simplifier grandement les calculs théoriques de DFT, les niveaux énergétiques HOMO et LUMO ainsi que la largeur de bande interdite des nouveaux polymères seront extrapolés à partir du calcul effectué sur l'unité de répétition de poly(2,7-carbazole)s composés de différentes unités pauvres en électron dans le vide en phase gazeuse.

De nombreux comonomères ont permis d'obtenir des polyfluorènes de faible largeur de bande interdite. Les travaux des groupes des Prof. Andersson et Inganäs ont démontré que les motifs TP, TP-Ph et QT (**Figure 6.1**) possèdent des propriétés intéressantes comme matériaux actifs dans les CPOs.^{98,296-298} Les calculs effectués pour ces unités juxtaposées au 2,7-carbazole révèlent certains problèmes potentiels. Les unités TP, TP-Ph et QT devraient permettre d'obtenir des polymères de largeur de bande interdite plus faible que le PCDTBT (**Figure 6.1**). Par contre, pour les TP et TP-Ph, la diminution de la largeur de bande interdite semble provenir principalement d'une augmentation du niveau énergétique HOMO. Le niveau énergétique LUMO ne semble pas affecté par la substitution du motif. Les dispositifs conçus avec un tel polymère devraient présenter une différence de potentiel de circuit ouvert plus faible. L'augmentation du niveau énergétique HOMO peut également diminuer la stabilité du polymère aux conditions environnementales. Le niveau énergétique

du polymère dérivé du motif QT semble fortement diminué selon les calculs. Le niveau énergétique LUMO résultant pourrait être inférieur aux valeurs optimales (-3.8 – -4.0 eV) si la cellule photovoltaïque est constituée de PCBM tel qu'observé pour les dérivés du polyfluorène.^{297,298} L'efficacité du transfert des électrons du polymère vers de PCBM serait alors fortement limitée.

Le remplacement du cœur de benzène (Qx, BT, BX) pour un cœur de pyridine (PP, PT, PX) semble donner lieu à des propriétés intéressantes (**Figure 6.1**). Les polymères formés d'un cœur de pyridine devraient posséder un niveau énergétique HOMO et LUMO inférieur. Ces polymères seraient stables à l'air et permettraient d'obtenir des différences de potentiel de circuit ouvert plus élevées dans les dispositifs. De la même façon, la substitution de l'atome de soufre (BT, PT) par un atome d'oxygène conduirait à un effet similaire. Selon les données des calculs théoriques, la synthèse de poly(2,7-carbazole)s dérivés des motifs BX, PP, PT et PX permettrait d'obtenir des dispositifs aux performances supérieures. Enfin, la synthèse du poly(2,7-carbazole) dérivé du motif Qx permettra une meilleure comparaison de l'influence du cœur benzène et pyridine sur les propriétés physico-chimiques et les performances des dispositifs.

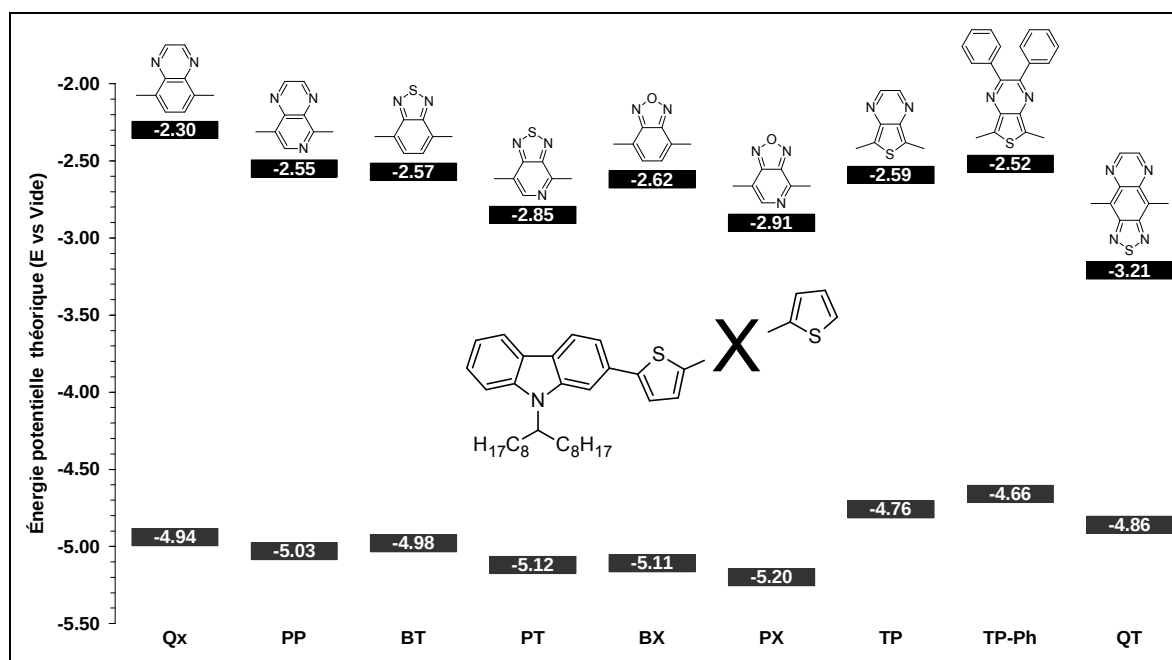


Figure 6.1 Énergie potentielle théorique déterminée par DFT pour différentes unités de répétition de poly(2,7-carbazole)s.

6.2.2 Synthèse

Afin de valider ce modèle théorique de calcul pour extrapoler les valeurs des niveaux énergétiques HOMO et LUMO ainsi que de la largeur de bande interdite et comparer l'impact du cœur de benzène et du cœur de pyridine, les cinq nouveaux polymères préalablement décrits ont été synthétisés. Le chemin synthétique pour obtenir ces cinq nouveaux monomères est illustré au **Schéma 6.1**. Conformément à la stratégie synthétique proposée par Yamashita et coll.²⁸² pour des composés similaires, les monomères sont obtenus en trois étapes. Dans un premier temps, l'unité centrale déficiente en électrons portant deux groupements d'halogénure doit être obtenue. Par la suite, un couplage de Stille permet d'obtenir les dérivés de bithiophène, puis une bromation en présence de NBS conduit aux monomères finaux.

La synthèse des précurseurs 6.3 et 6.4 nécessite la préparation du précurseur 6.2 à partir de la 2,3-diaminopyridine (6.1) en présence de brome et d'acide hydrobromique tel que décrit par Yamamoto et coll.²⁹⁹ Une purification additionnelle par colonne chromatographique est cependant nécessaire pour éliminer les impuretés minérales contenues dans le produit initialement obtenu. Cette étape permet d'obtenir les précurseurs 6.3 et 6.4 dans un rendement supérieur. Le précurseur 6.3 est obtenu par une double formation imine en présence du glyoxal aqueux dans le butanol. La conversion du précurseur 6.2 en précurseur 6.4 a été effectuée selon une procédure développée par Thomas et Sliwa.³⁰⁰ Ce précurseur est synthétisé par la réaction du précurseur 6.2 en présence de 75 équivalents de chlorure de thionyle à reflux. Dans ces conditions, l'atome de brome en position 4 est converti en atome de chlore tel que le démontrent le spectre de masse et l'analyse des monocristaux de ce composé (**Figure 6.2a**). La concentration de la réaction, l'ajout de base (pyridine ou triéthylamine) ou la substitution du chlorure de thionyle pour le thionylaniline ou le bromure de thionyle n'ont pas permis d'augmenter le rendement de la réaction. Plus récemment, le groupe de Yamamoto a réussi à obtenir le 4,7-dibromo[1,2,5]thiadiazolo[3,4-*c*]pyridine à partir du chlorure de thionyle (1.4 équivalent) dans la pyridine à 0 °C dans un rendement similaire.³⁰¹ Le précurseur 6.6 est également obtenu dans ces conditions réactionnelles rudes. La seule voie de synthèse efficace trouvée nécessite une réaction à l'état fondu du précurseur 6.5 en présence de brome catalysée par le fer. Un traitement basique dans un milieu aqueux donne accès, par la suite, au produit

désiré.^{302,303} Dans des conditions réactionnelles plus douces, seul le produit de départ est généralement récupéré. L'analyse de monocristaux du composé 6.6 démontre une sélectivité parfaite des positions 4 et 7 (**Figure 6.2b**).

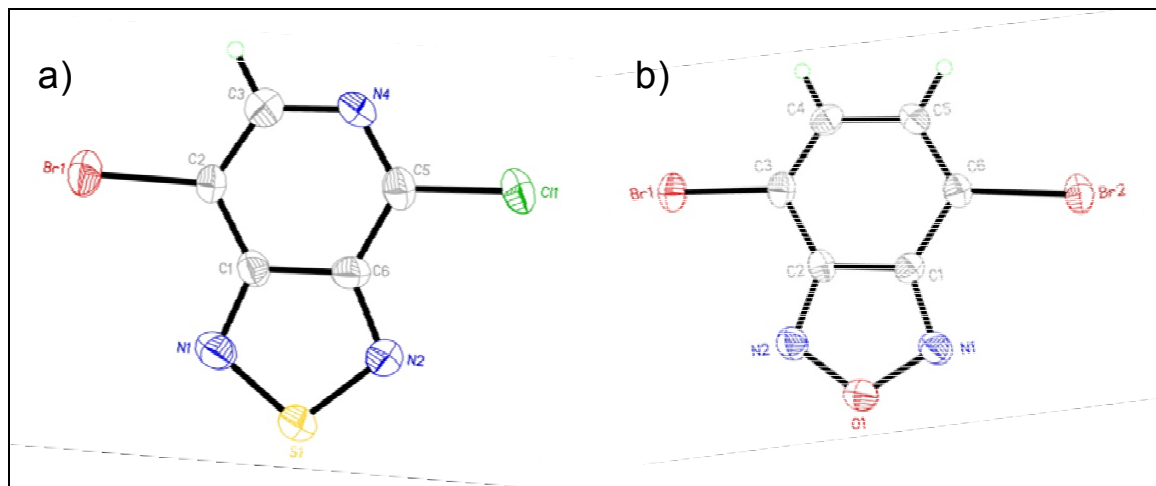


Figure 6.2 Structure cristalline du a) 7-bromo-4-chloro[1,2,5]thiadiazolo[3,4-*c*]pyridine et du b) 4,7-dibromo-2,1,3-benzoxadiazole.

La synthèse des monomères est poursuivie à partir des unités déficientes en électrons (6.3, 6.4, 6.6 et 6.7³⁰⁴). Un couplage de Stille catalysé par le $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ en présence du 2-tributylstannylthiophène dans le DMF mène aux composés 6.8 à 6.11. Les monomères finaux (6.12 à 6.16) sont obtenus à partir de ces précurseurs par une réaction de bromation au NBS dans le *o*-dichlorobenzène à 55 °C. Cette réaction, initialement développée pour la synthèse du 4,7-di(2-bromothièn-5-yl)-2,1,3-benzothiadiazole,²⁸³ permet d'obtenir une bonne sélectivité des positions 5 et 5' sur les groupements de thiophène. La purification du monomère est également facilitée par cette voie de synthèse. Les monomères obtenus par les conditions classiques de bromation à partir du NBS (1:1, chloroforme:acide acétique ou DMF) présentent une quantité plus importante d'impuretés. Le dernier monomère nécessaire à cette étude (6.18) est obtenu par une voie synthétique alternative proposée par Gorohmaru et coll.³⁰⁵ L'éthyle de 4,7-bis(5-bromothièn-2-yl)[1,2,5]oxadiazolo[3,4-*c*]pyridine-6-carboxylate³⁰⁵ est hydrolysé en présence de la soude aqueuse. L'acide carboxylique 6.17 est isolé par l'acidification du milieu réactionnel. La décarboxylation de ce précurseur à haute température dans le 1,2,4-trichlorobenzène mène au monomère 6.18.

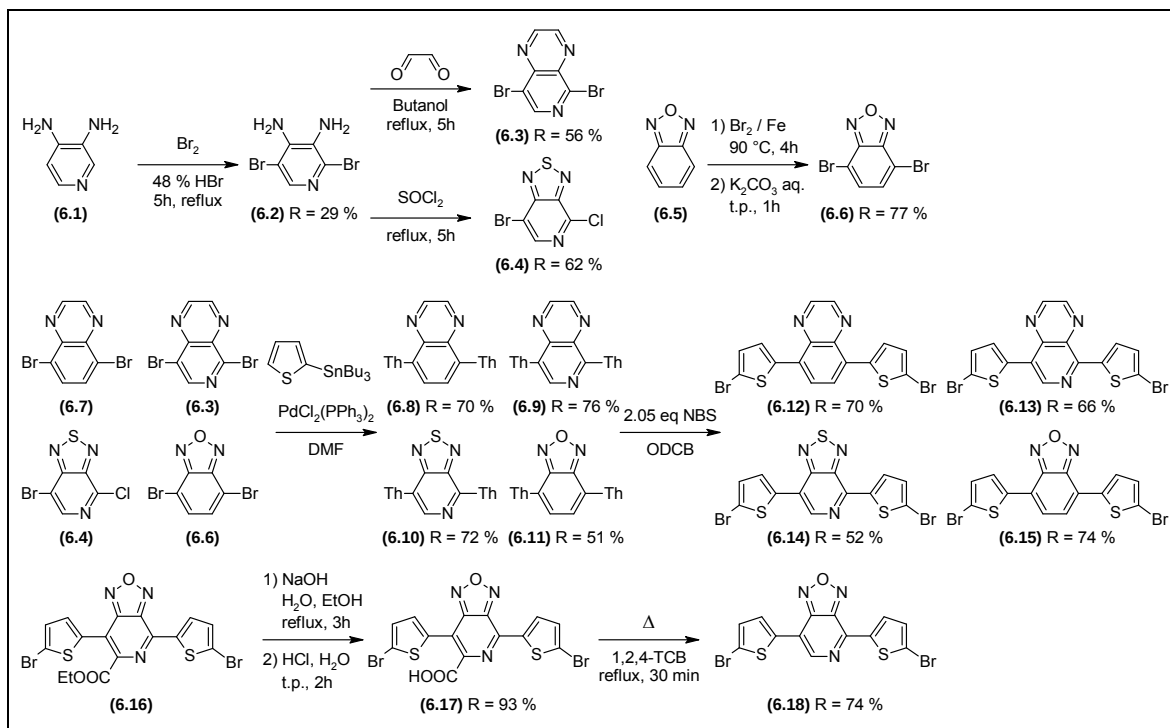


Schéma 6.1 Synthèse des comonomères au cœur de benzène et de pyridine.

Les copolymères alternés au cœur de benzène et de pyridine dérivés du 2,7-carbazole sont obtenus par une polycondensation de Suzuki identique à celle utilisée pour le PCDTBT (Chapitre 5).²⁸⁸ La polymérisation du carbazole 5.11 et des comonomères dibromés permet d'obtenir trois polymères symétriques (PCDTQx, PCDTBT et PCDTBX) et trois polymères asymétriques (PCDTPP, PCDTPT et PCDTPX). L'asymétrie dans le PCDTPP, PCDTPT et le PCDTPX est introduite lors de la réaction de polymérisation. Dans cette réaction, le monomère au cœur de pyridine peut s'insérer dans la structure du polymère de deux façons. Selon l'orientation du comonomère, l'atome d'azote du cœur de pyridine peut s'insérer à l'intérieur ou à l'extérieur du motif de carbazole (**Figure 6.3**). Ainsi, la position de l'atome d'azote sur le cœur de pyridine par rapport au motif de carbazole est aléatoire et inconnue dans le polymère. Les polymères seront comparés au PCDTBT obtenu après un temps de polymérisation de 16 heures. Bien que tous les monomères soient de pureté similaire, seul le PCDTBX présente des masses molaires similaires à celles obtenues pour le PCDTBT (**Tableau 6.1**). Les monomères dérivés de la pyridine et la pyrazine peuvent servir le ligand pour la formation de complexe de métaux.³⁰⁶⁻³¹⁰ La formation de ces complexes peut piéger le catalyseur de palladium. La réaction de polycondensation organométallique est alors

ralentie, voire complètement inhibée. Au besoin, une optimisation des conditions de polymérisation du PCDTPT et PCDTPX pourra être effectuée pour obtenir des polymères de masses molaires similaires au PCDTBT. Les polymères au cœur de pyridine présentent une solubilité supérieure dans les solvants organiques usuels. Cette observation est en accord avec les masses molaires plus faibles.

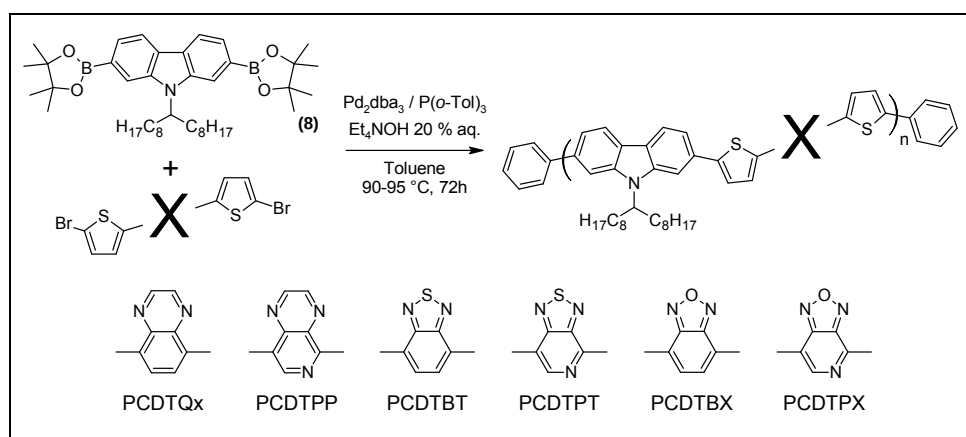


Schéma 6.2 Synthèse et structure des copolymères alternés au cœur de benzène et de pyridine dérivés du 2,7-carbazole.

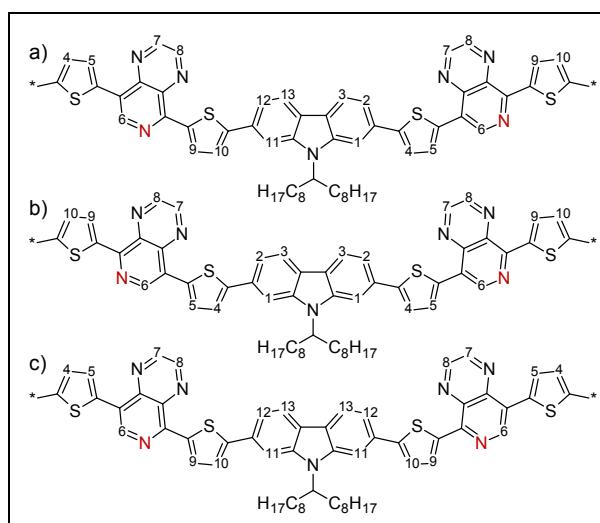


Figure 6.3 Configuration possible des cœurs de pyridine autour du carbazole dans le PCDTPP : a) parfaitement alterné b) aux atomes d'azote extérieurs c) aux atomes d'azote intérieurs.

6.2.3 Caractérisation des polymères

La différence entre les polymères symétriques au cœur de benzène (PCDTQx, PCDTBT et PCDTBX) et asymétriques au cœur de pyridine (PCDTPP, PCDTPT et PCDTPX) est clairement illustrée par une analyse RMN du proton (^1H). Les mesures des spectres sont effectuées à haute température dans le *o*-dichlorobenzène pour éliminer les formes atropisométriques de la chaîne latérale du polymère telle que décrite au chapitre 4. L'augmentation de la température réduit également l'agrégation des polymères. Les différences entre les deux structures (cœur de benzène ou de pyridine) sont particulièrement évidentes dans la région aromatique du spectre RMN du proton (**Figure 6.4**). Le signal lié au proton 2 du PCDTQx est dédoublé pour le PCDTPP (proton 2 et 12). Les signaux attribués aux deux autres protons (1 et 3) du PCDTQx sont également dédoublés pour se solder en quatre signaux de protons différents (1, 3, 11 et 13) pour le PCDTPP. Ainsi, le PCDTQx présente trois signaux associés aux protons du carbazole alors que le PCDTPP présente six signaux associés aux protons du carbazole. Le dédoublement des signaux en RMN est attribuable à la position de l'atome d'azote par rapport au carbazole (**Figure 6.3**). Dans le PCDTPP, chaque motif de carbazole se retrouve possiblement dans un environnement électronique différent. Trois configurations différentes sont possibles. L'atome d'azote du cœur de pyridine peut être à l'extérieur du motif de carbazole (**Figure 6.3b**), à l'intérieur de celui-ci (**Figure 6.3c**) ou alterné entre l'intérieur et l'extérieur de celui-ci (**Figure 6.3a**). Si l'atome d'azote de la pyridine est à l'extérieur, seuls les protons 1, 2 et 3 sont observés sur le carbazole. S'il est à l'intérieur, seuls les protons 11, 12 et 13 sont observés. Dans le cas hybridé où l'atome d'azote de la pyridine est alterné entre l'intérieur et l'extérieur, tous les protons (1, 2, 3, 11, 12 et 13) peuvent être observés. Ces trois configurations combinées sont observées dans un spectre moyenné où un ratio approximatif de 50 % A, 25 % B et 25 % C est présent. L'asymétrie dans le polymère résulte donc de la position de l'atome d'azote du cœur de pyridine par rapport au motif central de carbazole. Un effet similaire est également présent pour les autres polymères. Cependant, la différence de masses molaires importantes entre le PCDTBT, le PCDTBX, le PCDTPT et le PCDTPX ne permet pas des observations aussi précises du phénomène.

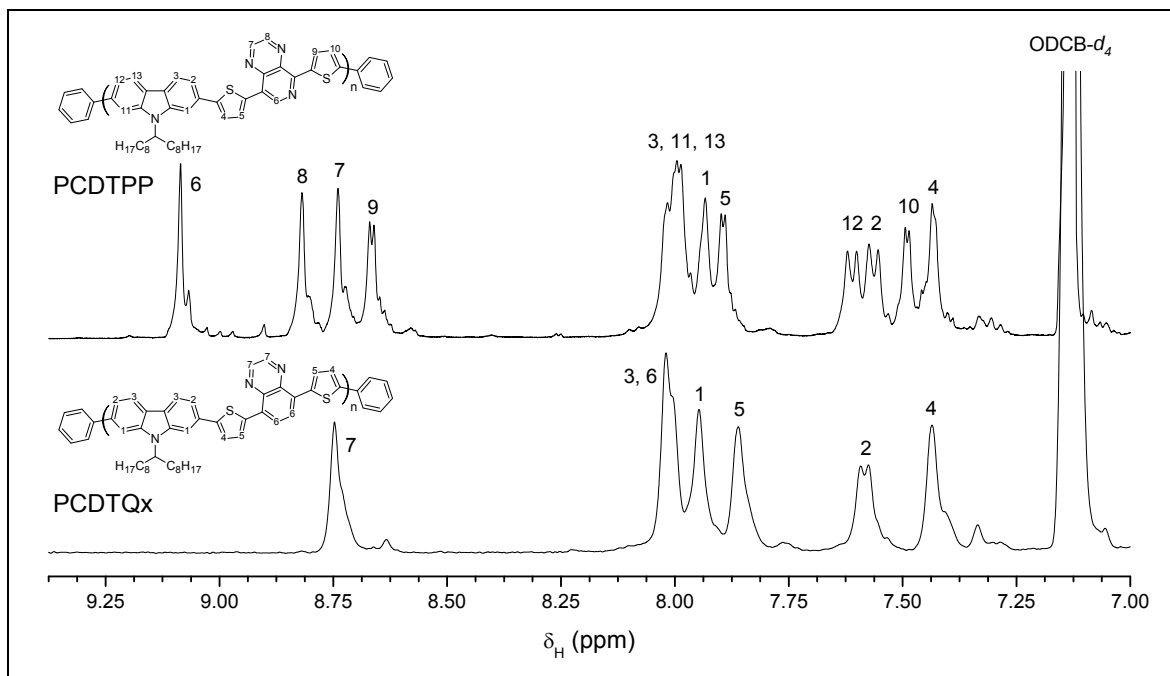


Figure 6.4 Spectre RMN du proton (^1H) dans la région aromatique du PCDTQx et PCDTPP dans le *o*-dichlorobenzène- d_4 à 130°C .

Les spectres UV-Vis en solution dans le 1,2,4-TCB des nouveaux polymères ont un comportement similaire à celui du PCDTBT. Un déplacement hypsochromique (15-20 nm) est observé lors de l'augmentation de la température de la solution (25°C à 135°C). Tout comme le PCDTBT, ces nouveaux polymères sont partiellement agrégés en solution à température de la pièce. Les données de chromatographie d'exclusion stérique dans le chloroforme à 25°C permettent également de confirmer ce résultat. La comparaison entre les spectres UV-Vis en solution à 135°C et les spectres UV-Vis à l'état solide permet d'observer un déplacement bathochromique d'environ 30 à 40 nm. Ce déplacement des maxima d'absorption est généralement attribuable à une organisation structurale supérieure à l'état solide. Pour le développement de cellules photovoltaïques, l'absorption maximale du spectre lumineux par le polymère est primordiale. Cette absorption est caractérisée par la largeur de bande interdite, mais également par l'absorptivité molaire. Logiquement, la largeur de bande interdite varie en fonction du motif déficient en électrons (**Tableau 6.1**). Plus le comonomère est déficient en électrons, plus la largeur de bande interdite du polymère est faible. On obtient des largeurs de bande interdite qui varient de 2.02 eV (PCDTQx) à 1.67 eV (PCDTPX) à l'état solide. La comparaison de l'absorptivité molaire des différents polymères est effectuée à partir des spectres UV-Vis en solution.

L'absorptivité molaire des polymères se situe entre $16000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ (PCDTQx) et $26000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ (PCDTBX) (**Figure 6.5**). Pour les polymères au cœur de benzène, cette valeur augmente en fonction de la déficience en électrons du comonomère. À l'opposé, l'absorptivité molaire diminue en fonction de la déficience en électrons du comonomère pour les monomères au cœur de pyridine. La nature réelle de cette observation doit être complexe et doit être possiblement reliée à la nature électronique différente du cœur de benzène et de pyridine ou la longueur de conjugaison plus faible du PCDTPT et PCDTPX. Somme toute, la différence d'absorptivité molaire entre les différents polymères ne devrait pas influencer de manière considérable les performances des dispositifs.

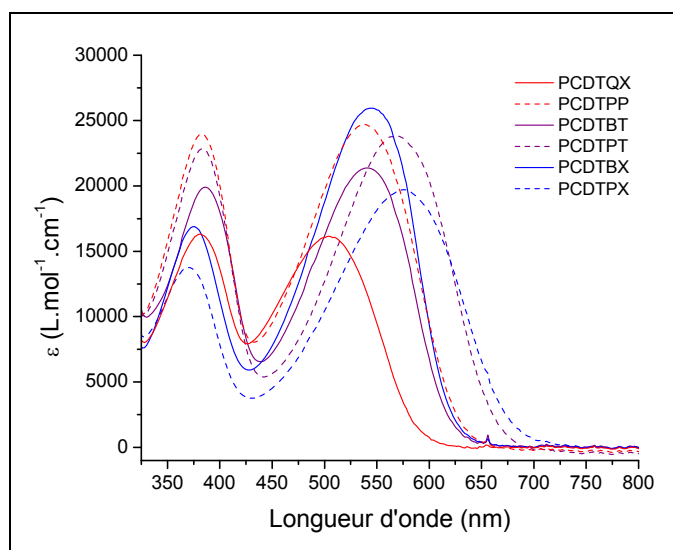


Figure 6.5 Spectre d'absorption UV-Vis des copolymères alternés au cœur de benzène et de pyridine dérivés du 2,7-carbazole dans le 1,2,4-trichlorobenzène à 135°C .

Le positionnement adéquat des niveaux énergétiques HOMO ($-5.2 - -5.8 \text{ eV}$) et LUMO ($-3.8 - -4.0 \text{ eV}$) relativement au niveau énergétique LUMO du PCBM- C_{61} dicte les performances des polymères en CPOs selon différents modèles.^{13,83,119} Les calculs de chimie quantique selon la théorie de la DFT (**Figure 6.1**) ont permis de sélectionner les cinq nouveaux dérivés du poly(2,7-carbazole) en fonction de ce critère. Les valeurs de niveaux énergétiques HOMO et LUMO sont obtenus par des analyses électrochimiques (**Figure 6.6**). Plusieurs facteurs affectent la position des niveaux énergétiques des polymères. Le potentiel d'oxydation des polymères est affecté pour le cœur de benzène ou de pyridine. Le motif déficient en électrons n'affecte pas le processus électrochimie. Les

polymères symétriques au cœur de benzène (PCDTQx, PCDTBT et PCDTBX) possèdent un pic maximal de courant anodique (E_{pa}) à approximativement 1.01 V vs ECS (**Figure 6.6a**) indépendamment du motif déficient en électrons. De même, les polymères asymétriques au cœur de pyridine (PCDTPP, PCDTPT et PCDTPX) possèdent un E_{pa} à approximativement 1.12 V vs ECS (**Figure 6.6b**). La substitution du cœur de benzène pour un cœur de pyridine augmente le E_{pa} d'approximativement 0.10 V. La valeur du niveau énergétique HOMO obtenu à partir des cyclovoltammogrammes suit la même tendance (**Tableau 6.1**, **Figure 6.7**). Les polymères symétriques possèdent un niveau énergétique HOMO à approximativement -5.46 eV alors que les polymères asymétriques possèdent un niveau énergétique HOMO à approximativement -5.53 eV. Selon ces valeurs, il est possible de conclure que tous ces nouveaux polymères devraient être stables à l'air puisque le niveau énergétique HOMO est inférieur à -5.2 eV. Le changement du motif déficient en électrons a un impact beaucoup plus important sur la valeur du niveau énergétique LUMO. Le pic maximal de courant cathodique (E_{pc}) (**Figure 6.6**) et le niveau énergétique LUMO (**Tableau 6.1**, **Figure 6.7**) des polymères sont clairement fonction de la déficience en électrons du comonomère. La substitution du cœur de benzène pour un cœur de pyridine diminue également le niveau énergétique LUMO d'approximativement 0.25 eV.

Tableau 6.1 Masses molaires en nombre (M_n) et en poids (M_p), polydispersité (IP), température de transition vitreuse (T_g), énergie du niveau HOMO (E_{HOMO}) et LUMO (E_{LUMO}) ainsi que largeur de la bande interdite électrochimique (E_g^{elec}) et optique (E_g^{opt}) pour les copolymères alternés dérivés du 2,7-carbazole.

Polymère	M_n	M_p	IP	T_g	T_d	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_g^{elec}	E_g^{opt}
	kg.mol ⁻¹	kg.mol ⁻¹		°C	°C	eV	eV	eV	eV
PCDTQx	9.0	14	1.5	116	440	-5.46	-3.42	2.04	2.02
PCDTPP	11	19	1.7	133	420	-5.52	-3.67	1.85	1.89
PCDTBT	36	55	1.5	130	470	-5.45	-3.60	1.85	1.88
PCDTPT	4.0	6.0	1.5	111	410	-5.53	-3.80	1.73	1.75
PCDTBX	26	51	2.0	145	380	-5.47	-3.65	1.82	1.87
PCDTPX	4.5	6.0	1.3	-	340	-5.55	-3.93	1.62	1.67

Chromatographie d'exclusion stérique effectuée dans le 1,2,4-trichlorobenzène à 135°C.

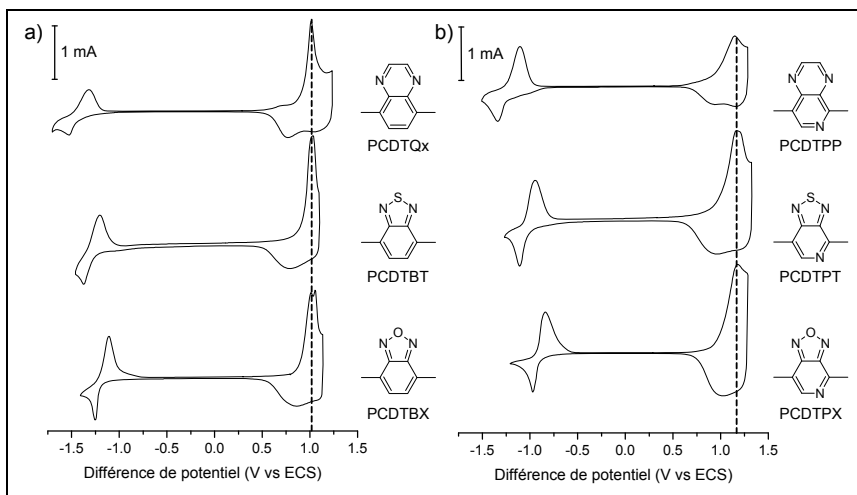


Figure 6.6 Cyclovoltammogrammes des copolymères alternés dérivés du 2,7-carbazole a) symétrique au cœur de benzène et b) asymétrique au cœur de pyridine.

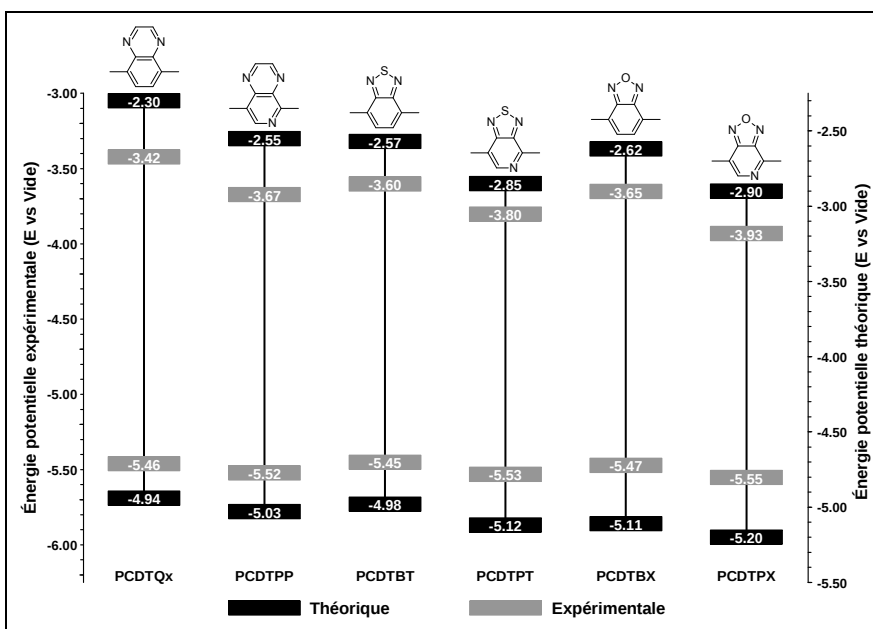


Figure 6.7 Niveaux énergétiques théoriques de l'unité de répétition et expérimentaux des copolymères alternés au cœur de benzène et de pyridine dérivés du 2,7-carbazole.

À partir des valeurs de niveaux énergétiques HOMO et LUMO ainsi que de la largeur de bande interdite, il est possible d'évaluer les performances relatives de chaque polymère. Le niveau énergétique HOMO des cinq nouveaux polymères se situe dans la zone ciblée initialement (-5.8 - -5.2 eV). Tout comme pour le PCDTBT, ces nouveaux polymères devraient être stables à l'air. Les dispositifs connus à partir de ces polymères devraient

avoir un V_{OC} similaire et relativement élevé (environ 0.85 – 0.90 V). La substitution du cœur de benzène pour un cœur de pyridine a entraîné une diminution significative du niveau énergétique LUMO. Avec un niveau énergétique LUMO entre -3.8 et -4.0 eV et une largeur de bande interdite de 1.75 eV et 1.67 eV, le PCDTPX et le PCDTPT se situent directement dans les valeurs optimales ciblées par les différents modèles.^{13,83,119} Les trois autres polymères (PCDTQx, PCDTBX et PCDTPP) possèdent un niveau énergétique supérieur à -3.8 eV. Il serait logique d'obtenir des performances inférieures pour ces polymères. Selon le modèle de conception proposé par Scharber et coll.,⁸³ il est possible de déterminer les performances attendues pour un nouveau polymère à partir de sa position du niveau énergétique LUMO et de sa largeur de bande interdite (**Figure 6.8**). Comme mentionné dans l'introduction, ce modèle est fondé sur une morphologie idéale, une mobilité des charges du polymère de $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, un facteur de forme (FF) de 0.65 et une efficacité quantique externe (EQE) de 0.65. Selon ces prédictions, les polymères asymétriques au cœur de pyridine (PCDTPP, PCDTPT, PCDTPX) devraient être plus performants que leurs analogues symétriques au cœur de benzène (PCDTQx, PCDTBT, PCDTBX). Puisque le PCDTPP, PCDTBT et le PCDBTX possèdent un niveau énergétique LUMO et une largeur de bande interdite similaire, une efficacité de conversion énergétique similaire est prédite par ce modèle. Dans les conditions idéales, une efficacité de conversion énergétique de l'ordre de 10 % pourrait être atteinte par le PCDTPX.

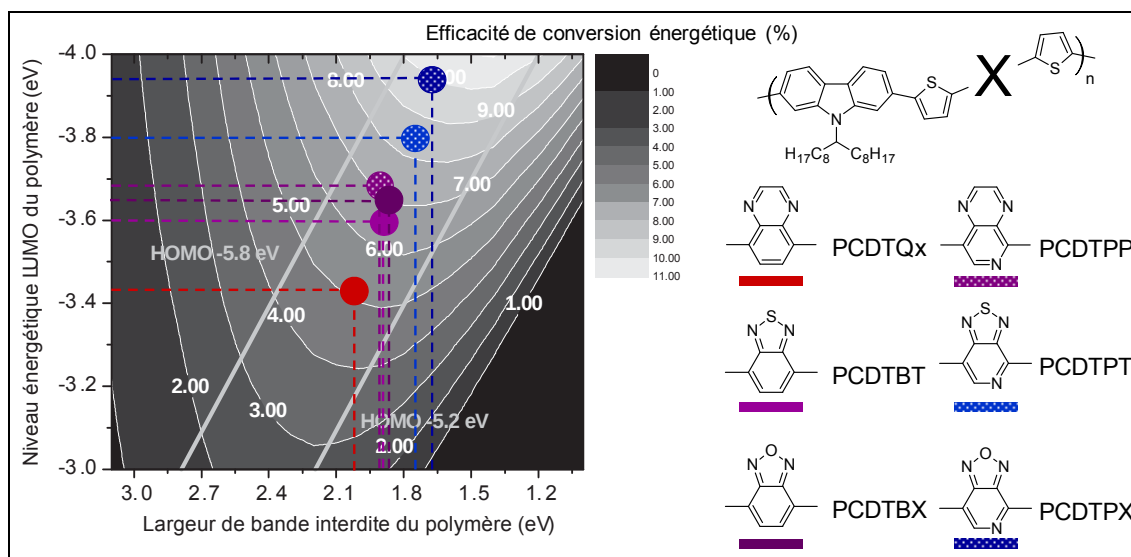


Figure 6.8 Efficacité de conversion attendue des copolymères alternés au cœur de benzène et de pyridine dérivés du 2,7-carbazole.

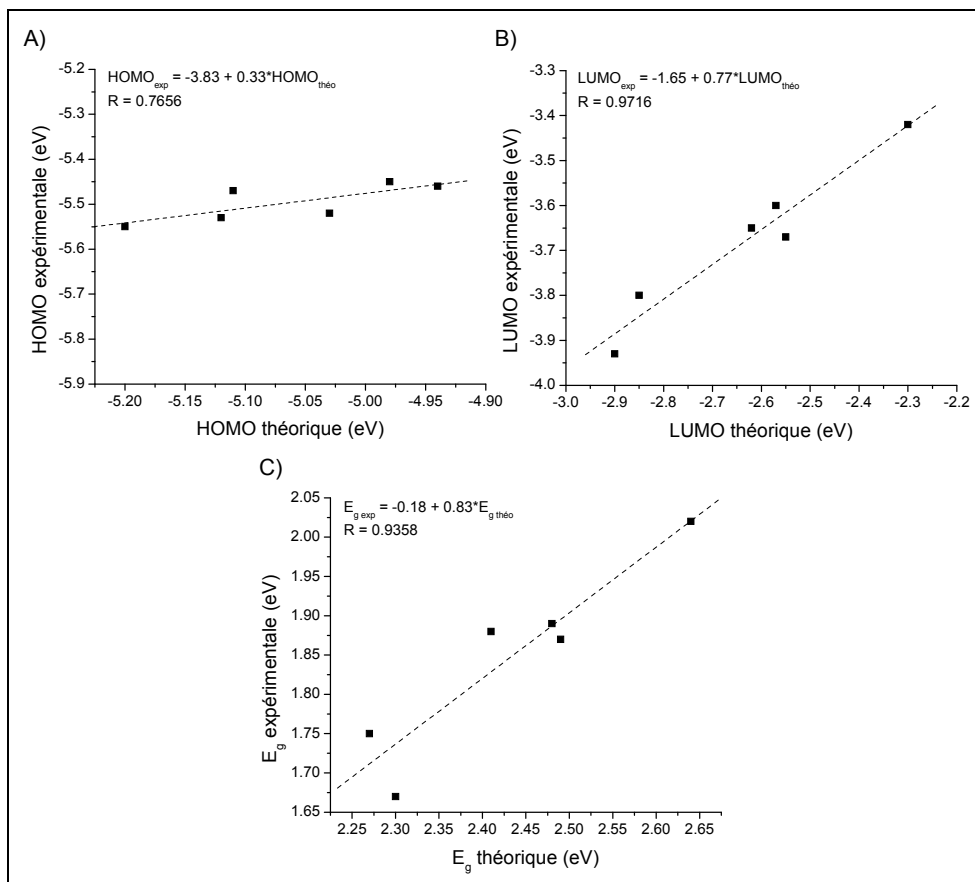


Figure 6.9 Corrélation entre les niveaux énergétiques a) HOMO, b) LUMO et c) la largeur de bande interdite théoriques et expérimentaux des copolymères alternés au cœur de benzène et de pyridine dérivés du 2,7-carbazole.

La validité du modèle (DFT) utilisé pour prédire le comportement du niveau énergétique HOMO et LUMO est établi par la comparaison des niveaux énergétiques expérimentaux et théoriques établis pour l'unité de répétition des polymères (**Figure 6.9**). Logiquement, une corrélation de relation linéaire directe entre les valeurs théoriques et expérimentales n'a pu être établie. Les calculs DFT effectués sur l'unité de répétition surestiment largement la largeur de bande interdite des polymères (**Figure 6.7**, **Figure 6.9c**). Pour chaque paramètre (HOMO, LUMO, E_g), un facteur de correction doit être appliqué pour obtenir une corrélation linéaire (**Figure 6.9**). Dans ce cas, une excellente corrélation existe entre le niveau énergétique LUMO théorique et expérimental et la largeur de bande interdite théorique et expérimentale (**Figure 6.9b**). Pour le niveau énergétique HOMO, la relation linéaire entre les deux paramètres n'est pas aussi précise, telle que le démontre le coefficient de corrélation R (**Figure 6.9a**). Considérant le faible écart observé entre les

valeurs expérimentales (-5.45 à -5.55 eV) pour le niveau énergétique HOMO, les calculs de DFT permettent d'obtenir une bonne approximation de la position du niveau énergétique HOMO. Si l'on tient compte de l'ensemble de ces résultats, il est possible de conclure que les calculs selon la théorie de la DFT sur l'unité de répétition d'un polymère permettent une bonne estimation des valeurs expérimentales obtenues pour le polymère correspondant. La validité de ce modèle de prédiction permettra une sélection plus précise des meilleurs candidats pour le développement de CPOs.

L'organisation structurale des polymères est également importante pour obtenir des performances intéressantes en CPOs. Les analyses thermiques déterminées par calorimétrie différentielle à balayage n'ont pas permis d'observer de transition d'état similaire à celle observée pour le PCDTBT avant la dégradation thermique des polymères entre 340 et 440 °C (**Tableau 6.1**). Seule une température de transition vitreuse a pu être observée entre 110 – 145 °C, selon le polymère, à l'exception du PCDTPX. L'analyse par la microscopie optique polarisée révèle cependant la formation de structures biréfringentes à l'état solide pour le PCDTBX et PCDTQx. Pour le PCDTQx, une transition de l'état solide à l'état liquide biréfringent est observée entre 225 – 265 °C. À l'opposé, les polymères au cœur de pyridine (PCDTPP, PCDTPT, PCDTPX) ne présentent pas de structure biréfringente, et ce, peu importe la température. Pour confirmer les analyses par microscopie optique polarisée, la diffraction des rayons X des poudres de polymères a été effectuée (**Figure 6.10**). Comme pour les autres dérivés du 2,7-carbazole à la chaîne 9-heptadécanyle, deux plans de diffractions (d_1 et d_2) sont observés pour les polymères symétriques au cœur de benzène. À l'exception du PCDTPX, les polymères asymétriques au cœur de pyridine présentent un seul plan de diffraction (d_1). Comme proposé au chapitre quatre, la distance d_1 serait fonction de la chaîne latérale du polymère. Dans le cas présent, il est donc logique que cette distance ne varie pas en fonction du comonomère déficient en électrons. La distance d_2 est plutôt attribuée à la distance coplanaire entre les plans- π des chaînes de polymères. Dans ce cas, la nature du comonomère déficient en électrons a un effet important sur cette valeur. Le PCDTBT présente la distance d'empilement des plans- π la plus petite de tous les polymères étudiés. Les unités de benzothiadiazole engendrent généralement des interactions dipole-dipole et π - π très favorables dans les chaînes de polymères.^{311,312} Ces interactions permettent de rapprocher les chaînes de polymères entre elles. À partir de ces

résultats, il est possible de conclure que les polymères symétriques au cœur de benzène (PCDTQx, PCDTBT et PCDTBX) présentent une organisation supérieure à celle des polymères asymétriques au cœur de pyridine (PCDTPP, PCDTPT) en excluant le PCDTPX.

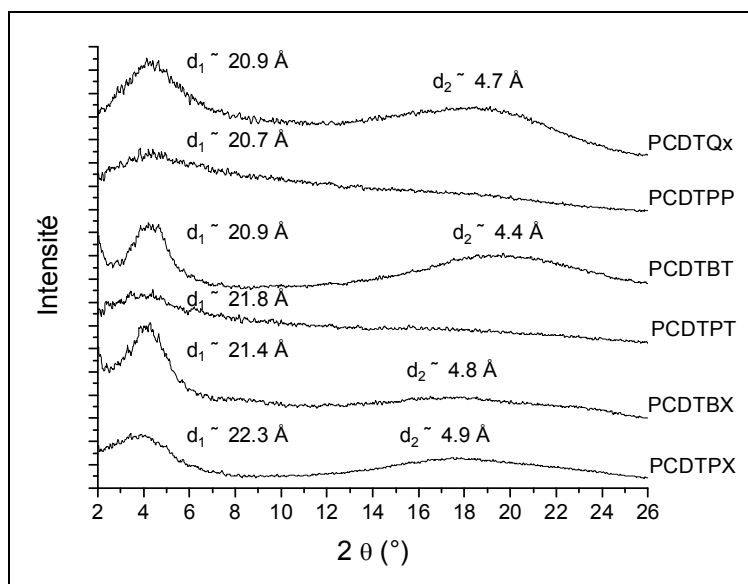


Figure 6.10 Diffractogramme de rayons X de poudre des copolymères alternés au cœur de benzène et de pyridine dérivés du 2,7-carbazole à 150 °C.

L'importance de l'organisation dans les nouveaux copolymères dérivés du 2,7-carbazole aura nécessairement un impact sur les performances en CPOs. Une étude préalable en transistor à effet de champ permettra de mieux comprendre l'importance relative de l'organisation structurale présente dans les polymères par rapport au transport des charges électriques. La détermination de la mobilité des trous d'électrons par TEOC dans les polymères et dans un mélange PCBM- C_{61} : Polymère (4:1) devrait mettre en relation ces deux concepts. Les mobilités de charges sont décrites dans le **Tableau 6.2**. Les polymères symétriques au cœur de benzène (PCDTQx, PCDTBT) possèdent des mobilités de charges plus élevées (d'environ un ordre de grandeur) comparativement aux polymères asymétriques au cœur de pyridine (PCDTPP, PCDTPT), si l'on exclut le PCDTBX et le PCDTPX. Cette différence importante entre les deux classes de polymères peut être attribuable à une organisation différente à l'état solide, mais également à la différence importante entre les masses molaires des différents polymères. La comparaison des performances entre le PCDTQx et le PCDTPP possédant ces masses molaires similaires

permet d'établir une cause plus précise. L'organisation supérieure du PCDTQx observée par la diffraction des rayons X et la microscopie optique polarisée permet de justifier les valeurs supérieures de mobilité observées comparativement au PCDTPP. Dans le cas du PCDTBX et du PCDTPX, tous deux présentent une organisation structurale similaire par l'analyse de diffraction des rayons X. Il est donc logique que ces deux polymères possèdent des valeurs de mobilité de trous similaires. Malgré la dilution du polymère dans la matrice de PCBM-C₆₁ et les défauts de structure qui en résultent, la mobilité des trous dans des films obtenus par un mélange PCBM-C₆₁ : Polymère (4:1) reste relativement élevé. Cette observation est cohérente avec d'autres résultats de la littérature.³¹³⁻³¹⁶ Plusieurs groupes ont démontré qu'il était possible d'observer une augmentation du transport des charges à l'intérieur de TEOCs et de diodes par l'augmentation de la fraction de PCBM-C₆₁ dans le film. Le PCBM-C₆₁ favoriserait le transport des trous d'électron dans le dispositif en stabilisant davantage les charges dans le matériau. Dans ces conditions de fabrication des dispositifs, le PCDTBT présente les valeurs les plus élevées. Aucun des cinq nouveaux polymères ne présente des valeurs de mobilité de charges supérieures à celle du PCDTBT.

Tableau 6.2 Différence de potentiel de circuit-ouvert (V_{OC}), courant de court-circuit (I_{SC}), facteur de forme (FF), rendement de conversion énergétique (η_e) et mobilité (μ) des copolymères alternés dérivés du 2,7-carbazole.

Polymère	<i>PCBM-C₆₁ : Polymère (4:1)</i>				<i>Polymère</i>	<i>PCBM-C₆₁ : Polymère (4:1)</i>
	V_{OC}	I_{SC}	FF	η_e	μ	μ
	V	mA.cm ⁻²		%	cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹	cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹
PCDTQx	0.95	-3.0	0.56	1.8	3×10^{-4}	7×10^{-6}
PCDTPP	0.90	-2.6	0.44	1.1	2×10^{-5}	-
PCDTBT	0.86	-6.8	0.56	3.6	1×10^{-3}	4×10^{-4}
PCDTPT	0.71	-2.9	0.32	0.7	4×10^{-5}	6×10^{-5}
PCDTBX	0.96	-3.7	0.60	2.4	1×10^{-4}	-
PCDTPX	0.85	-1.4	0.60	0.8	5×10^{-4}	3×10^{-4}

Testé sous illumination AM1.5G de 900 W.m⁻²

La caractérisation des polymères à l'intérieur de cellules photovoltaïques permet également de mieux comprendre la relation entre les polymères aux structures symétriques et asymétriques. Les performances des polymères sont résumées dans le **Tableau 6.2** et à la **Figure 6.11**. Selon les prédictions théoriques, les dispositifs conçus à partir des polymères asymétriques au cœur de pyridine devaient permettre d'obtenir des performances supérieures en CPOs. Les dispositifs les plus performants sont cependant fabriqués à partir des polymères symétriques au cœur de benzène. Selon ces observations, l'organisation structurale supérieure des polymères symétriques a un impact important sur les performances des dispositifs. La comparaison du PCDTQx et du PCDTTP aux masses molaires similaires illustre bien cette conclusion. Les performances obtenues pour le PCDTQx (1.8 %) sont supérieures à celle obtenue pour le PCDTTP (1.1 %). La comparaison des mobilités de charges dans ces deux polymères va également dans cette direction. La mobilité du PCDTQx ($3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) est largement supérieure à celle du PCDTTP ($2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Le PCDTTP possède une largeur de bande interdite plus faible. Dans ces conditions, une augmentation du courant de court-circuit devrait être observée, car la capacité à recueillir les photons est plus importante. Cependant, une meilleure organisation à l'état solide du PCDTQx tel que le démontrent les valeurs de mobilités des trous justifie parfaitement la valeur plus élevée de courant de court-circuit (I_{sc}) observé.

Des performances beaucoup plus élevées étaient attendues pour le PCDTPT (8.5 %) et le PCDTPX (10 %) selon les prédictions théoriques. Des performances relativement faibles ($< 1 \%$) ont plutôt été observées. Plusieurs facteurs permettent de mieux comprendre ce résultat. Les masses molaires de ces deux polymères sont relativement faibles (4 - 5 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$). Ces faibles masses molaires peuvent avoir un impact sur les propriétés mécaniques des films, la résistance aux interfaces et la morphologie à l'état nanoscopique, entraînant une diminution de la différence de potentiel de circuit ouvert (V_{oc}) et du facteur de forme (FF). Par ailleurs, un polymère de faibles masses molaires présente généralement de faibles valeurs de mobilité de charges, ce qui se traduit par de faibles valeurs de courant de circuit ouvert.^{125,126} Cette explication justifie parfaitement les performances obtenues pour le PCDTPT. Par contre, la mobilité du PCDTPX ($4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) est relativement

élevée, tant à l'état pur que dans un mélange PCBM- C_{61} : Polymère (4:1). D'autres phénomènes physiques doivent nécessairement être impliqués dans le processus limitatif du photocourant. La formation d'un complexe de transfert de charge stable peut possiblement entraîner une recombinaison des charges aux interfaces, limitant le photocourant total dans le dispositif et donc le courant de court-circuit (I_{sc}).³¹⁷ Manifestement, il serait judicieux de développer une réaction de polymérisation permettant d'obtenir des masses molaires plus élevées pour ces deux polymères.

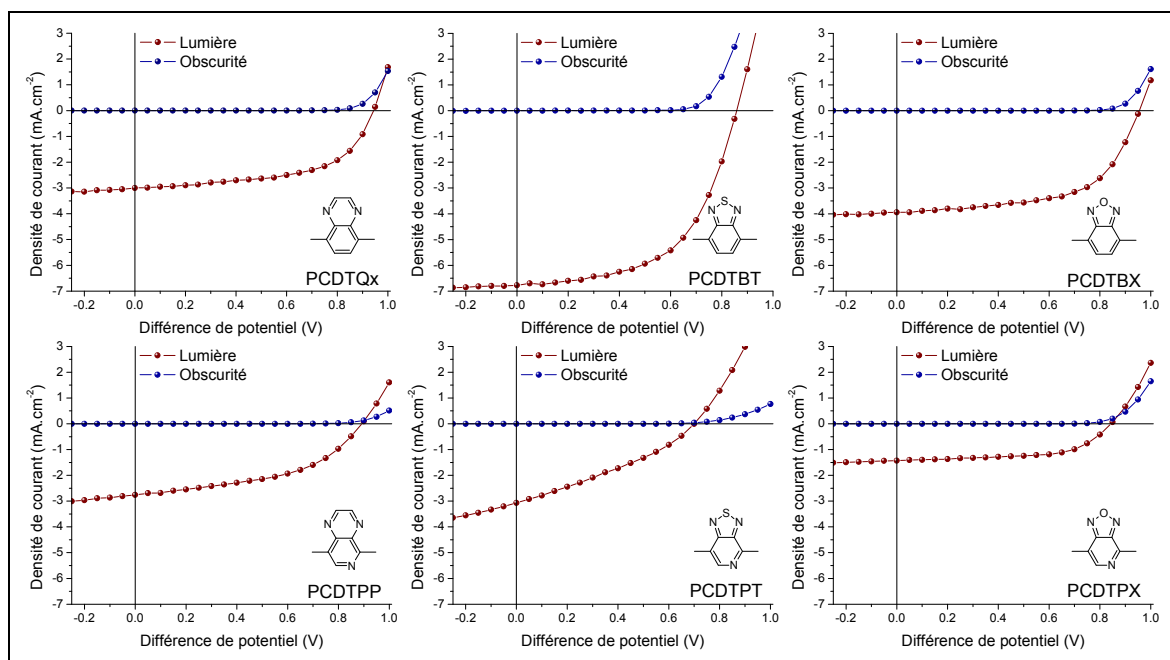


Figure 6.11 Courbes J-V des diodes faites de PCBM- C_{61} : Polymère (4:1) sous obscurité et sous illumination simulée AM 1.5G de 900 W.m^{-2} .

6.3 Troisième génération

6.3.1 Prédiction théorique

En accord avec les calculs théoriques, le remplacement du cœur de benzène par un cœur de pyridine entraîne une diminution du niveau énergétique LUMO. Théoriquement, cette diminution mènera à une augmentation des performances des dispositifs conçus à partir de ces nouveaux polymères. L'asymétrie à l'intérieur de la chaîne principale de polymère réduit cependant l'organisation générale des polymères à l'état solide. Toujours dans l'objectif de concevoir des polymères possédant un niveau énergétique LUMO optimal

(-3.8 – -4.0 eV), il est nécessaire de revoir la stratégie employée. L'incorporation de groupements déficients en électrons dans la structure du polymère devra maintenir la symétrie dans la chaîne principale. Des groupements tels que la pyrazine et le thiazole remplissent parfaitement ce rôle. En outre, la réduction de la densité électronique de l'unité déficiente en électrons induira possiblement des niveaux énergétiques LUMO inférieurs. Reprenant la stratégie développée précédemment, des calculs de chimie quantique sur l'unité de répétition du poly(2,7-carbazole) ont été effectués par le Dr. M. Belletête à l'Université de Montréal (**Figure 6.12**). Une corrélation entre ces valeurs théoriques et les valeurs expérimentales est établie à partir des équations déterminées précédemment (**Figure 6.9**).

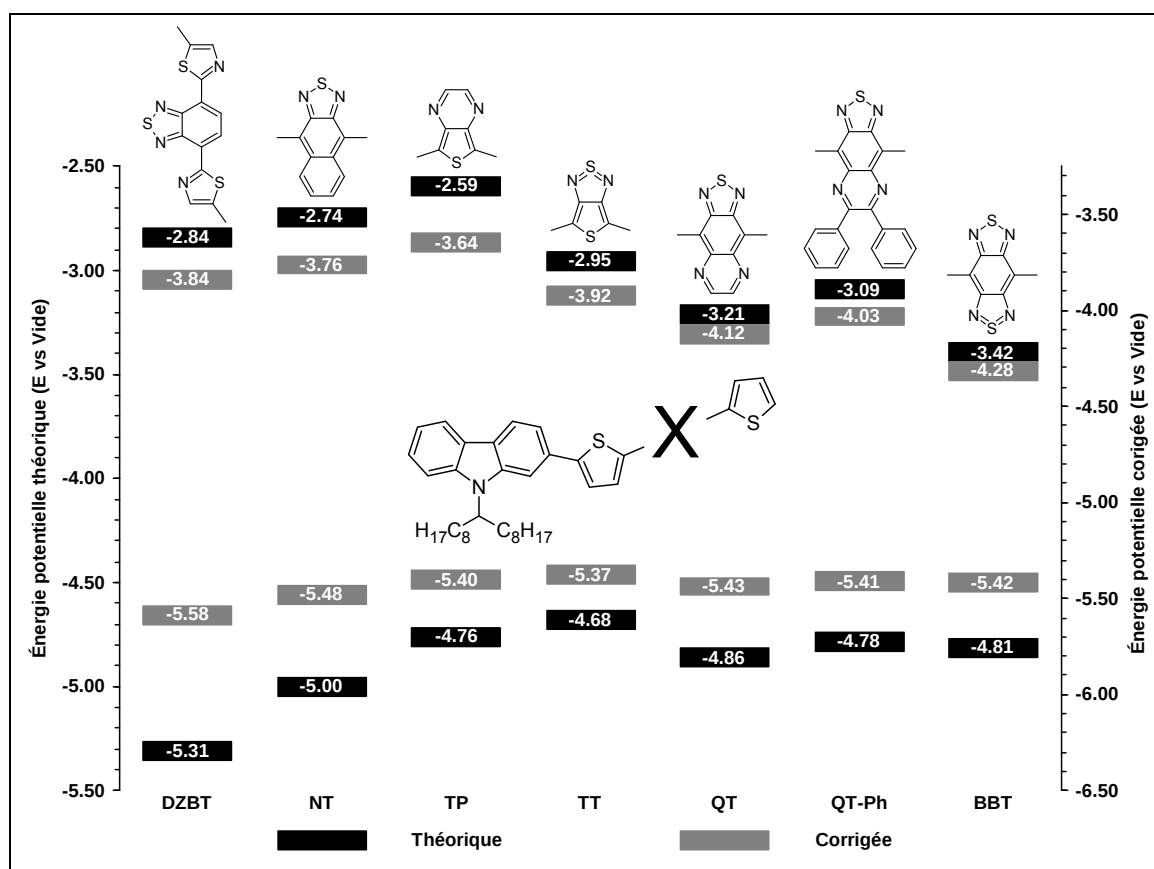


Figure 6.12 Énergie potentielle théorique déterminée par DFT et corrélée selon les équations modèles pour différentes unités de répétition de poly(2,7-carbazole)s.

Contrairement aux prédictions initiales, les polymères dérivés du motif TP et QT (**Figure 6.12**) présenteraient un niveau énergétique HOMO relativement bas lorsque corrigés par les équations de la **Figure 6.9**. Ces polymères seraient donc stables aux conditions environnementales normales. Conséquemment, ce sont des candidats intéressants, puisqu'ils posséderaient un niveau énergétique LUMO inférieur au PCDTBT. Toujours selon ces prédictions, un polymère incorporant le QT-Ph devrait mener à un dispositif d'une efficacité d'approximativement 10 %. La substitution du thiophène pour un thiazole dans le motif DZBT (**Figure 6.12**) semble également très avantageuse. Une diminution du niveau énergétique HOMO et LUMO est observée. Ce polymère permettrait d'obtenir une différence de potentiel de circuit ouvert (V_{OC}) importante et une meilleure efficacité de conversion énergétique. Plusieurs études ont également démontré que le thiazole contribuait à améliorer l'organisation structurale et à augmenter le potentiel d'oxydation des oligomères et des polymères π -conjugués.^{58,318-325} La substitution du cœur de benzène (**Figure 6.12**) par un cœur de naphthalène (NT) ou thiophène (TT) permettrait également d'obtenir un polymère possédant un niveau énergétique LUMO inférieur au PCDTBT tout en conservant le centre thiadiazole. Enfin, le niveau énergétique LUMO d'un polymère constitué du motif BBT (**Figure 6.12**) serait inférieur aux valeurs idéales établies (-3.8 – -4.0 eV) si le PCBM est utilisé comme un matériau accepteur d'électrons dans un CPO. Il reste cependant intéressant d'effectuer la synthèse de ce polymère. La faible largeur de bande interdite prédite permettra une collecte très importante de photons. Pour le bon fonctionnement du dispositif, un autre dérivé du C_{60} ou du C_{70} devra cependant être utilisé pour obtenir un photocourant.

6.3.2 Synthèse

La synthèse des monomères dérivés des motifs NT et DZBT reprend la même stratégie élaborée pour les autres monomères (**Schéma 6.3**). La synthèse du composé 6.21 est déjà décrite dans la littérature.³²⁶ La procédure de Smith et coll. pour obtenir ce composé nécessite un contrôle parfait de la réaction de bromation pour obtenir une bonne sélectivité sur le naphtho[2,3-*c*][1,2,5]thiadiazole. La voie décrite au **Schéma 6.3** mène à de meilleurs rendements de réaction et à une sélectivité accrue des positions 4 et 9 lors de la réaction de bromation. Ainsi, le composé 6.21 est synthétisé en trois étapes à partir du composé 6.19.

La réaction de bromation du composé 6.19 selon la procédure de Yang et coll.³²⁷ conduit au composé 6.20. Par la suite, une fermeture du cycle résulte au thiadiazole 6.21. La synthèse du composé 6.21 par un chemin synthétique similaire a été également récemment décrite dans la littérature.³²⁸ Un couplage de Stille dans le DMF débouche sur les dérivés 6.22 et 6.23 à partir des précurseurs 5.2 et 6.21. La synthèse des monomères 6.24 et 6.25 est complétée par une réaction de bromation dans le *o*-dichlorobenzène en utilisant le NBS comme source de brome tel que décrit précédemment pour les autres monomères. Au moyen de la même stratégie, la bromation des composés 6.26 à 6.30^{282,329} par le NBS dans le *o*-dichlorobenzène donnerait rapidement accès aux monomères finaux. Dans ces conditions, un mélange de produits mono-, di- et tribromés est plutôt obtenu (**Schéma 6.4**). La séparation des différents sous-produits par une recristallisation ou une colonne chromatographique n'a pas permis d'isoler les monomères purs. Ainsi, ces sous-produits restent toujours présents en quantité importante dans le produit final. La réaction de bromation de ces composés par d'autres voies synthétiques a également été tentée pour résoudre ce problème majeur, sans succès.³³⁰⁻³³³ Un mélange de différents isomères est également obtenu. Récemment, Petersen et coll.³³⁴ a démontré qu'un contrôle très méticuleux de l'addition du NBS permettait d'éliminer les sous-produits de la réaction pour les dérivés du composé 6.26.

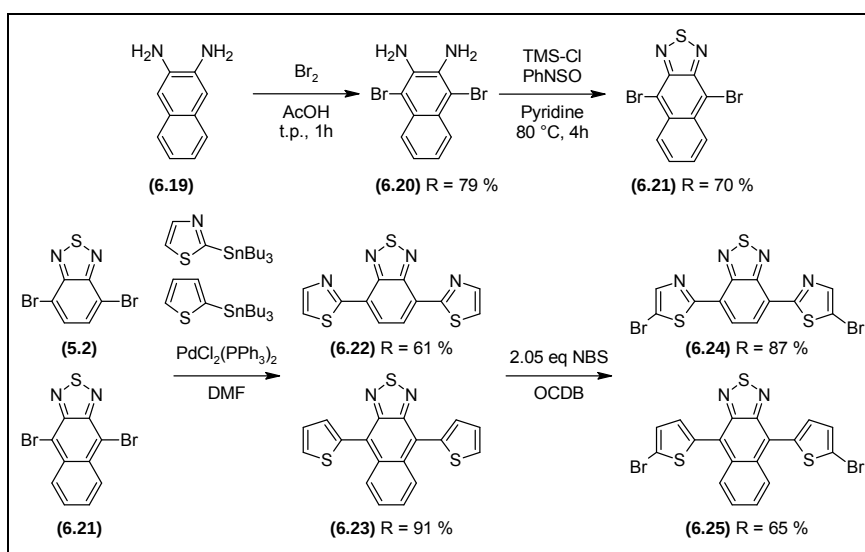


Schéma 6.3 Synthèse des comonomères 4,7-di(1,3-thiazol-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole et 4,9-di(thiophène-2-yl)naphtho[2,3-*c*][1,2,5]thiadiazole.

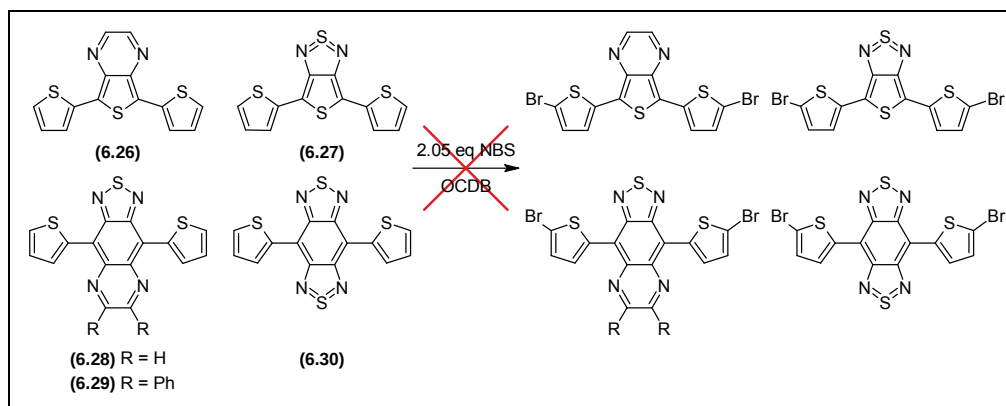


Schéma 6.4 Bromation de dérivés du terthiophène et du benzothiadiazole.

La synthèse de précurseurs des composés 6.26 à 6.30 incorporant déjà les fonctions de bromure permettrait de contourner la problématique engendrée par la réaction de bromation directe des composés 6.26 à 6.30 (**Schéma 6.5**). Pour maîtriser la sélectivité de la réaction de bromation, un premier chemin synthétique tire avantage de la réactivité particulière du groupement triméthylsilane. La réaction de Stille sur les composés 6.31 et 6.32 en présence du 2-(tributylstannyl)-5-(triméthylsilyl)thiophène³³⁵ catalysée par le $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ mène aux composés 6.33 et 6.34. Dans ces conditions, le rendement de la réaction de Stille est relativement faible. Le traitement au brome liquide à basse température en présence d'une base conduit aux précurseurs désirés 6.37 et 6.38. Un second chemin synthétique (**Schéma 6.5**) fondé sur les travaux des groupes d'Inganäs et d'Andersson^{336,337} a été examiné. Le couplage de Stille à partir du 2-(tributylstannyl)-thiophène permet d'obtenir les composés 6.35 et 6.36 avec un excellent rendement selon des procédures déjà décrites dans la littérature.^{334,336} Malgré plusieurs tentatives pour reproduire la réaction de bromation telle que décrite dans la littérature,^{336,337} un faible rendement pour les composés 6.37 et 6.38 est obtenu. La substitution du DMF pour un mélange d'acide trifluoacétique (TFA) et de chloroforme (1 : 1) résout ce problème. Le parachèvement de la réaction par une recristallisation des produits bruts permet d'obtenir les composés 6.37 et 6.38 avec un bon rendement global, et surtout, sans trace d'impuretés sous la forme d'autres isomères tels qu'observés précédemment pour d'autres stratégies de synthèses.

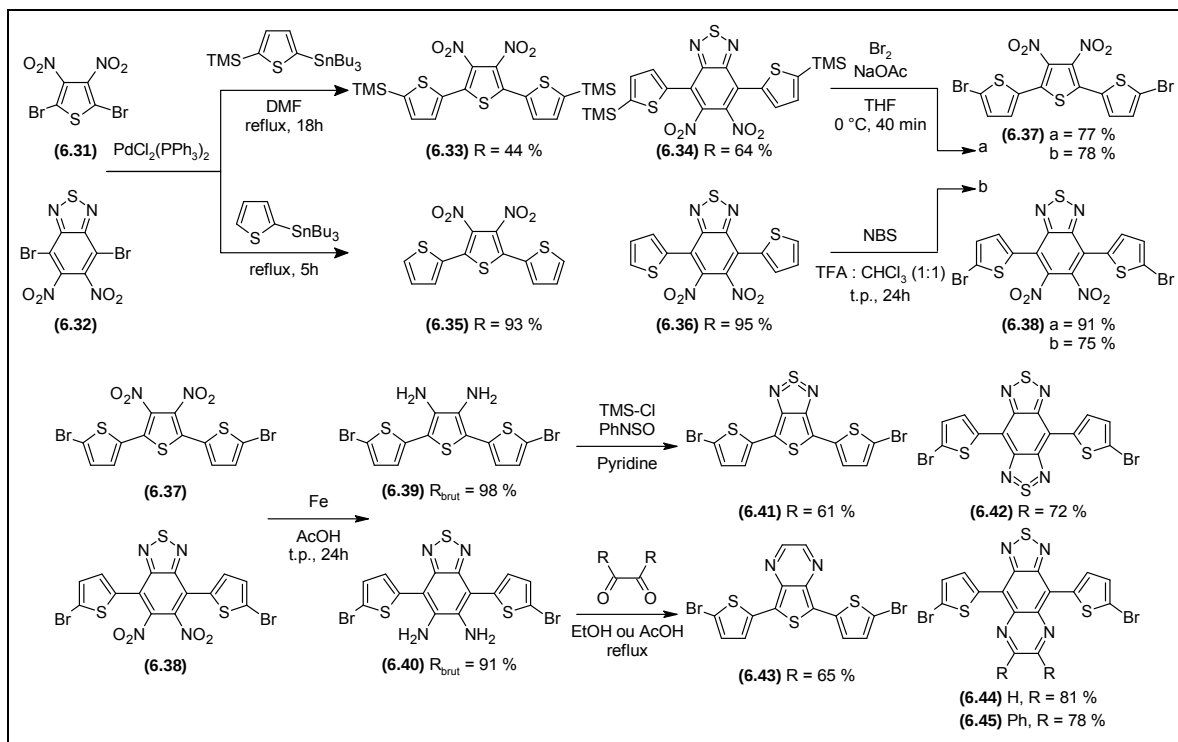


Schéma 6.5 Synthèse des monomères dérivés du terthiophène et du dithienylbenzothiadiazole.

La synthèse des monomères 6.41 à 6.45 est complétée par réduction au fer à température de la pièce des composés 6.37 et 6.38. Les produits 6.39 et 6.40 sont peu stables dans les conditions ambiantes du laboratoire. Pour limiter la dégradation de ces derniers, ils sont rapidement utilisés après leur isolation. De plus, les produits bruts 6.39 et 6.40 sont fortement contaminés par le fer utilisé pour effectuer la réaction de réduction. Un lavage à l'acétate d'éthyle dans un appareil d'extraction de Soxhlet du brut réactionnel contenant le composé 6.40 élimine le surplus de fer utilisé au cours de la réaction. Cette opération n'est cependant pas possible pour le composé 6.39 qui se dégrade beaucoup trop rapidement en solution à haute température. Ce dernier est alors utilisé tel qu'obtenu avec les impuretés résiduelles importantes de fer. La fermeture de cycle menant aux composés 6.41 à 6.45 reprend des conditions expérimentales similaires à celles décrites dans la littérature pour les dérivés non bromés.^{282,329} Les thiadiazoles 6.41 et 6.42 sont formés à partir de la thionylaniline en présence de chlorotriméthylsilane alors que les pyrazines 6.43, 6.44 et 6.45 sont formées à partir de 1,2-dicétones en milieux polaires. La faible solubilité de ces cinq monomères finaux dans les solvants organiques usuels limite les techniques de

purification disponibles pour s'assurer d'éliminer complètement les impuretés. L'élimination des résidus de fer provenant du composé brut 6.39 encore présents dans les composés 6.41 et 6.43 s'effectue par un lavage au chloroforme dans un appareil d'extraction de Soxhlet. Une série de dissolutions et de reprecipitations est également effectuée pour tenter d'éliminer le maximum d'impuretés organiques des monomères finaux. Il est malheureusement possible que des impuretés résiduelles soient toujours présentes dans les monomères 6.41 à 6.45. Cependant, aucune impureté n'a été décelée par spectroscopie RMN du proton (^1H) et par chromatographie sur couche mince.

La polycondensation par la réaction de Suzuki entre le carbazole 5.11 et les cinq monomères (6.41 à 6.45) devait facilement donner accès aux cinq polymères correspondant. Dans les conditions de polymérisation développées pour le PCDTBT,²⁵⁴ une dégradation des monomères et/ou du polymère est observée. Seuls des oligomères sont récupérés. Des conditions réactionnelles alternatives devaient être trouvées pour obtenir les polymères désirés aux masses molaires similaires au PCDTBT. Pour développer ces nouvelles conditions, la réaction de polymérisation modèle entre le carbazole 5.11 et le 4,9-di(5-bromothiophén-2-yl)naphtho[2,3-*c*][1,2,5]thiadiazole (6.25) a été choisie (**Schéma 6.6**). La synthèse du composé 6.25 est relativement courte. Ce monomère pur est également facilement obtenu par une recristallisation. Ainsi, des quantités importantes de chaque monomère hautement pur seront facilement disponibles. L'optimisation des conditions de polymérisation par la réaction de Suzuki a été effectuée par des itérations à partir de conditions classiques de polymérisation ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ et K_2CO_3 aq. **Tableau 6.3**).^{158,159} Ces conditions de polymérisation ont permis la synthèse du PCDTNT. De faibles masses molaires et une large polydispersité sont cependant obtenues. La substitution du $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ par un système catalytique Pd_2dba_3 et PPh_3 ou $\text{P}(t\text{-Bu})_3\cdot\text{HBF}_4$ n'a pas permis d'obtenir de polymère. L'utilisation du PCy_3 et du $\text{P}(o\text{-Tol})_3$ comme ligand induit, à l'opposé, une réaction de polymérisation (**Tableau 6.3**). Par contre, de très faibles masses molaires sont obtenues. L'utilisation du ligand SPhos^{249,250} développé dans le groupe du Prof. Buchwald augmente significativement les masses molaires obtenues. La substitution de la base inorganique (K_2CO_3) pour une base organique puissante (Et_4NOH) inhibe la réaction de polymérisation (**Tableau 6.3**). À l'opposé, l'utilisation de base inorganique plus forte (Cs_2CO_3 et K_3PO_4) améliore substantiellement l'efficacité de la

réaction. Enfin, l'ajout d'agent de transfert de phase (Aliquat 336 ou Et₄NBr) dans la réaction de polymérisation ne modifie pas significativement l'efficacité de la réaction. Selon ces données expérimentales, deux des trois éléments retenus du premier système (Pd₂dba₃ / P(*o*-Tol)₃ / Et₄NOH aq.) ne semble pas convenir à la polymérisation du PCDTNT par une réaction de Suzuki. L'utilisation du système catalytique Pd₂dba₃ / SPhos / K₃PO₄ 2M aqueux semble mener aux polymères ayant les masses les plus élevées. Une variation des masses molaires de l'ordre de 15 - 20 % est tout de même constatée entre différents essais dans ces mêmes conditions réactionnelles. Pour la réaction de polymérisation du PCDTNT, la phosphine SPhos semble être celle à privilégier. Selon la structure des molécules organiques, une autre phosphine similaire à la SPhos, la phosphine XPhos, peut être plus active dans la réaction de Suzuki.³³⁸ Advenant le cas où de faibles masses molaires sont initialement obtenues dans une réaction impliquant la phosphine SPhos, la substitution de cette dernière pour la XPhos mènera peut-être à des masses molaires plus élevées pour d'autres structures polymériques. La solubilité plus élevée du PCDTNT maintient le polymère en solution lors de la réaction de polymérisation. Il est donc possible d'atteindre des valeurs de masses molaires plus élevées que celles du PCDTBT. Une optimisation des masses molaires devrait également être effectuée pour ce polymère si les performances initiales le justifiaient. Tout comme pour le PCDTBT, des masses molaires très élevées ne seront peut-être pas idéales pour le PCDTNT.

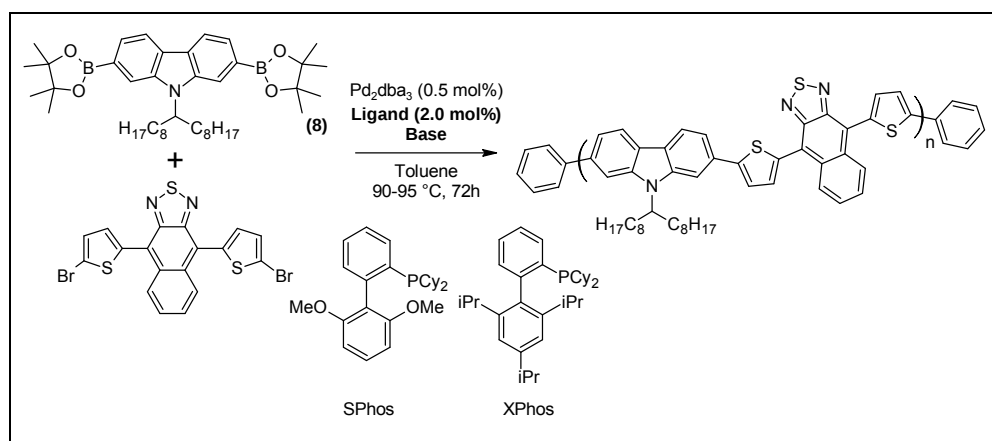


Schéma 6.6 Réaction de polycondensation modèle entre le 2,7-bis(4',4',5',5'-tetraméthyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)-N-9''-heptadécanylcarbazole (5.11) et le 4,9-di(5-bromothiophène-2-yl)naphtho[2,3-c][1,2,5]thiadiazole (6.25).

Tableau 6.3 Masses molaires en nombre (M_n) et en poids (M_p) et polydispersité (IP) du PCDTNT en fonction du système catalytique.

Ligand	Base	Surfactant	M_n	M_p	IP
			kg.mol ⁻¹	kg.mol ⁻¹	
Pd(PPh ₃) ₄	K ₂ CO ₃ 2M aq.	-	13	78	6.0
PPh ₃	K ₂ CO ₃ 2M aq.	-	-	-	-
P(<i>t</i> Bu) ₃ •HBF ₄	K ₂ CO ₃ 2M aq.	-	-	-	-
PCy ₃	K ₂ CO ₃ 2M aq.	-	2.0	3.5	1.8
P(<i>o</i> -Tol) ₃	K ₂ CO ₃ 2M aq.	-	4.3	4.4	1.0
SPhos	K ₂ CO ₃ 2M aq.	-	37	145	4.0
	Et ₄ NOH 20 % aq.	-	-	-	-
	Cs ₂ CO ₃ 2M aq.	-	110	167	1.5
	K ₃ PO ₄ 2M aq.	-	115	356	3.1
	K ₃ PO ₄ 2M aq.	Aliquat 336	65	159	2.4
XPhos	K ₃ PO ₄ 2M aq.	Et ₄ NBr	57	181	3.2
	K ₃ PO ₄ 2M aq.	-	25	65	2.6

Chromatographie d'exclusion stérique effectuée dans le 1,2,4-trichlorobenzène à 135°C.

Le développement de nouvelles conditions de polymérisation a, cette fois, permis la synthèse des nouveaux copolymères dérivés du 2,7-carbazole (**Schéma 6.7**). À l'exception du PCDTNT, les masses molaires obtenues pour ces nouveaux polymères sont très faibles (**Tableau 6.4**). Toutefois, le système catalytique n'est probablement pas la cause de ce résultat. Les analogues de poly(2,7-fluorène) du PCDTQT et du PCDTTP possèdent également de très faibles masses molaires.³³⁰⁻³³² Initialement, la présence d'impuretés dans les monomères, selon les voies de synthèse rapportées, dans la littérature pouvait justifier un tel résultat. La faible solubilité des polymères pourraient également expliquer ce résultat. Les fortes interactions entre les motifs déficients en électrons réduisent considérablement la solubilité de ceux-ci. La précipitation hâtive du polymère en cours de polymérisation réduit considérablement les masses molaires pouvant être atteintes. Une solution alternative pour augmenter la solubilité, par le fait même, les masses molaires est nécessaire.

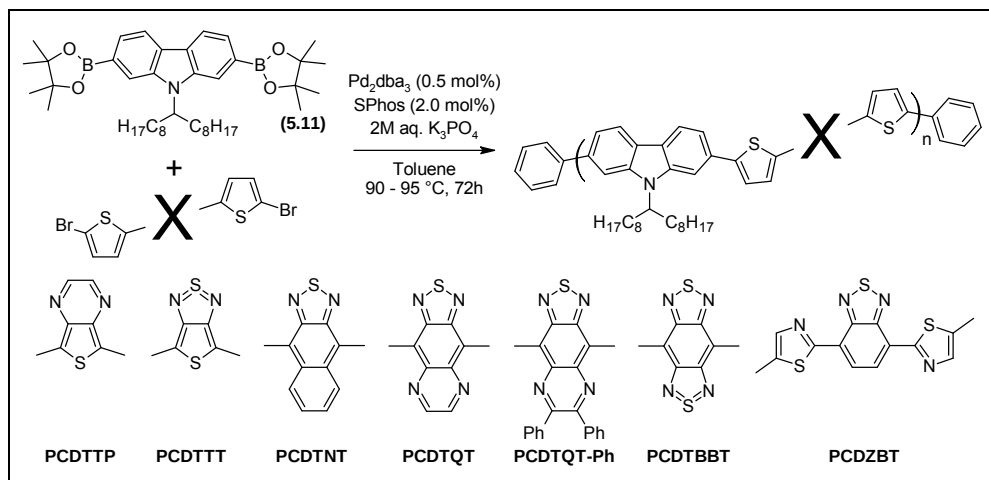


Schéma 6.7 Synthèse et structure des copolymères alternés symétriques à faible largeur de bande interdite dérivés du 2,7-carbazole.

L'ajout de chaînes d'alkyle sur les monomères 6.41 et 6.43-6.45 devrait augmenter la solubilité des polymères obtenus. L'augmentation de la solubilité des polymères permettra également une fabrication plus facile des cellules photovoltaïques. Les travaux du groupe de Wudl sur les dérivés de 3,3''-dioctyl-[2,2':5',2'']terthiophène permettent de conclure que l'encombre stérique apporté à l'ajout d'une chaîne d'alkyle en position 3 des thiophènes est relativement mineur.³³⁹⁻³⁴¹ Un très faible changement du potentiel d'oxydation (≈ 20 mV) et des maxima d'absorption (≈ 10 -20 nm) sont observés à l'état solide. Il est donc logique de croire que cette unité conserve une structure relativement plane à l'état solide. L'ajout de chaînes d'alkyle augmente également la solubilité du polymère résultant. En conséquence, l'ajout de deux chaînes latérales d'octyle en position 3 des deux cycles de thiophène sur les monomères 6.41 et 6.43 devrait également conduire à

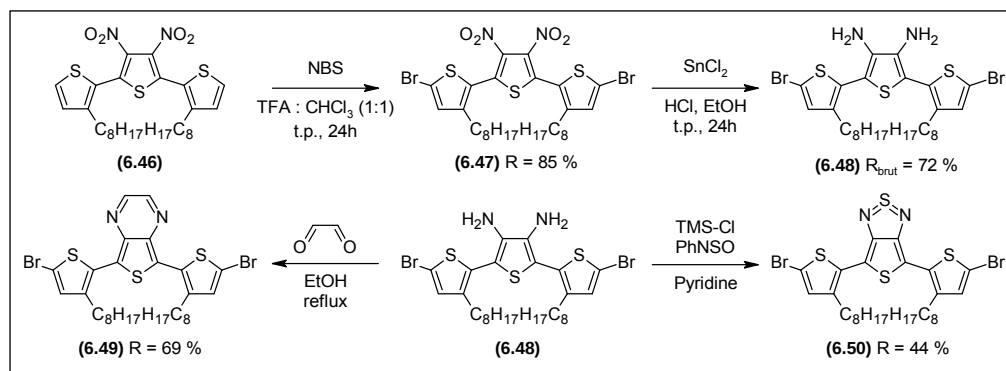


Schéma 6.8 Synthèse des monomères dialkylés dérivés du 3,3''-dioctyl-[2,2';5',2'']terthiophène.

l'obtention de polymères plus solubles, tout en conservant leurs propriétés électroniques. Reprenant le chemin synthétique développé précédemment pour les composés 6.41 et 6.43, la réaction de bromation sur le 3',4'-dinitro-3,3''-dioctyl-[2,2':5',2'']terthiophène³⁴² (6.46) suivie d'une réaction de réduction permet d'obtenir le précurseur 6.48 (**Schéma 6.8**). Pour limiter la dégradation de ce dernier, la fermeture de cycle conduisant aux monomères 6.49 et 6.50 est effectuée dans les plus brefs délais.

L'ajout de deux chaînes latérales d'octyle en position 3 des deux cycles de thiophène sur les autres monomères n'est pas la solution idéale. Leur présence engendrera une torsion importante de la chaîne principale du polymère.³⁴³⁻³⁴⁸ Les propriétés électroniques des polymères seront fortement affectées. L'introduction de chaînes latérales d'alkyle sur les monomères 6.44 et 6.45 est possible via le cycle de pyrazine (**Schéma 6.9**). La fermeture de cycle de la pyrazine permet facilement d'ajouter des chaînes par le biais de la dicétone impliquée dans la réaction (**Schéma 6.9**). Deux types de chaînes latérales ont été conçus à partir de la 1,2-dihexyldicétone³⁴⁹ et du 3,3'-dioctylbenzil (6.53). Le choix de positionner les chaînes d'alkyle en position méta sur le cycle de benzène est inspiré de récents travaux des groupes des Prof. Inganäs et Andersson.³³⁷ Une augmentation de la solubilité est observée pour ce copolymère dérivé de la quinoxaline et du 2,7-fluorène, qui obtient également de bonnes performances en CPOs. Le 3,3'-dioctylbenzil est obtenu en deux étapes à partir du composé 6.51. D'abord, le 3,3'-dibromobenzil (6.52) est obtenu selon la procédure décrite par Cremlyn et coll.³⁵⁰ puis la réaction d'alkylation par un couplage de Suzuki développé par le groupe de Buchwald^{249,250} conduit finalement au 3,3'-dioctylbenzil

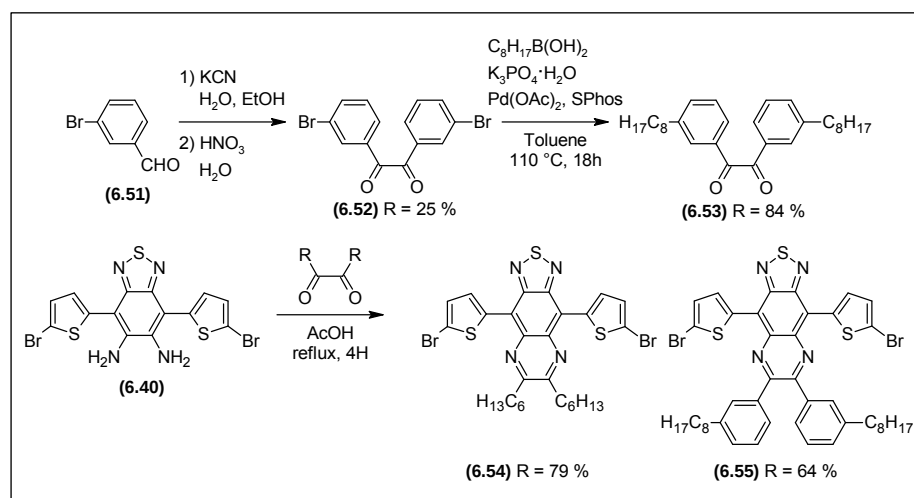


Schéma 6.9 Synthèse des monomères dialkylés dérivés du dithiénylbenzothiadiazole.

(6.53). La synthèse des monomères 6.45 et 6.55 est complétée par la fermeture de la pyrazine en présence des 1,2-dicétones et du composé 6.40 dans les mêmes conditions que les monomères non alkylés (6.44 et 6.45).

Les quatre nouveaux polymères dialkylés sont obtenus par le système catalytique Pd_2dba_3 / SPhos / K_3PO_4 aqueux développé pour le PCDTNT (**Schéma 6.10**). Dans ces conditions, des masses molaires élevées sont obtenues pour le PCDTTP-Oc et le PCDTTT-Oc (**Tableau 6.4**). La solubilité de ces polymères dans la plupart des solvants organiques usuels est également excellente. Malgré l'ajout des chaînes d'octyles latérales, la solubilité du PCDTQT-Hx reste très faible. Logiquement, les masses molaires de ce polymère sont très faibles ($M_n = 2.1 \text{ kg.mol}^{-1}$, $M_p = 3.3 \text{ kg.mol}^{-1}$, **Tableau 6.4**). Dans les conditions initiales (Pd_2dba_3 / SPhos / K_3PO_4), de faibles masses molaires sont obtenues pour le PCDTQT-PhOc, ($M_n = 4.0 \text{ kg.mol}^{-1}$, $M_p = 8.7 \text{ kg.mol}^{-1}$). La substitution de la phosphine SPhos par la phosphine XPhos est nécessaire pour obtenir des masses molaires élevées (**Tableau 6.4**). Ce polymère est également soluble dans la plupart des solvants organiques usuels. Les valeurs de masses molaires obtenues pour le PCDTNT, le PCDTTP-Oc, le PCDTTT-Oc et le PCDTQT-Oc sont étonnamment élevées. Il est important de garder en tête que l'étalonnage par des échantillons de polystyrène engendre des erreurs importantes. La surestimation des masses molaires peut aller du simple au double puisque les volumes hydrodynamiques des deux espèces sont très différents.^{257,258}

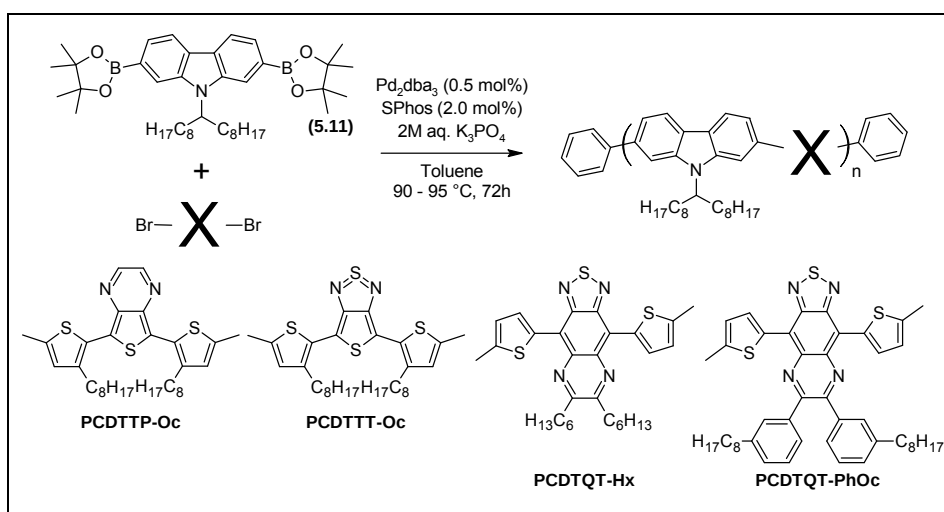


Schéma 6.10 Synthèse et structure des copolymères alternés symétriques dialkylés à faible largeur de bande interdite dérivés du 2,7-carbazole.

6.3.3 Caractérisation des polymères

Tableau 6.4 Masses molaires en nombre (M_n) et en poids (M_p), polydispersité (IP), température de transition vitreuse (T_g), énergie du niveau HOMO (E_{HOMO}) et LUMO (E_{LUMO}) ainsi que largeur de la bande interdite électrochimique (E_g^{elec}) et optique (E_g^{opt}) pour les copolymères alternés symétriques dérivés du 2,7-carbazole.

Polymère	M_n	M_p	IP	T_g	T_d	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_g^{elec}	E_g^{opt}
	kg.mol ⁻¹	kg.mol ⁻¹		°C	°C	eV	eV	eV	eV
PCDTNT	115	356	3.1	123	450	-5.48	-3.75	1.73	1.70
PCDZBT	3.0	8.3	2.8	-	450	-5.59	-3.79	1.80	1.83
PCDTTP	4.6	7.5	1.7	-	430	-5.17	-3.62	1.55	1.57
PCDTTP-Oc	47	210	4.5	110	420	-5.26	-3.65	1.61	1.59
PCDTTT	3.4	6.6	1.9	-	310	-5.16	-3.86	1.30	1.29
PCDTTT-Oc	19	58	3.1	97	430	-4.99	-3.67	1.32	1.30
PCDTQT	4.0	7.1	1.8	-	445	-5.45	-4.16	1.36	1.36
PCDTQT-Ph	3.0	5.7	1.9	160	430	-5.27	-4.09	1.18	1.24
PCDTQT-Hx	2.1	3.3	1.6	-	300	-5.36	-3.95	1.41	1.44
PCDTQT-PhOc	34	100	3.0	117	430	-5.38	-4.10	1.28	1.32
PCDTBBT	6.2	12	1.9	-	270	-5.27	-4.22	1.05	1.07

Chromatographie d'exclusion stérique effectuée dans le 1,2,4-trichlorobenzène à 140 °C.

Les spectres UV-Vis en solution dans le TCB des polymères de troisième génération ont également un comportement similaire aux autres copolymères alternés dérivés du 2,7-carbazole. Un déplacement hypsochromique (10 – 20 nm) est observé lors de l'augmentation de la température de la solution (25 °C à 135 °C). Ces polymères semblent donc partiellement agrégés en solution à température de la pièce. La polydispersité de certains polymères observée par chromatographie d'exclusion stérique à 140 °C suggère fortement la présence d'agrégation même à cette température. La polydispersité normale d'une réaction de polycondensation se situe autour de 2.0. Pour les polymères de hautes masses molaires (PCDTTP-Oc, PCDTTT-Oc, PCDTNT), des valeurs largement supérieures sont observées (**Tableau 6.4**). L'agrégation de polymère de masses molaires plus faibles crée des espèces au volume hydrodynamique plus important, augmentant

artificiellement la masse molaire et la polymolécularité de l'échantillon analysé. La comparaison entre les spectres UV-Vis en solution à 135 °C et les spectres UV-Vis à l'état solide permet d'observer un déplacement bathochromique d'environ 25 à 45 nm. Bien que certains polymères possèdent des masses molaires très faibles, tous présentent ce comportement. Ce déplacement des maxima d'absorption est généralement attribuable à une organisation structurale supérieure à l'état solide. L'ajout d'unités déficientes en électrons plus puissantes a permis de réduire considérablement la largeur de bande interdite des copolymères alternés dérivés du 2,7-carbazole de 2.02 eV (PCDTQx) à 1.07 eV (PCDTBBT) (**Tableau 6.1**, **Tableau 6.4**). L'absorptivité molaire de polymères de troisième génération se situe entre 16000 L.mol⁻¹.cm⁻¹ (PCDTNT) et 32500 L.mol⁻¹.cm⁻¹ (PCDZBT) (**Figure 6.13**). À l'exception des deux extrêmes, l'absorptivité molaire moyenne de polymères se situe autour de 20000 – 22000 L.mol⁻¹.cm⁻¹. Logiquement, la différence d'absorptivité molaire entre les différents polymères de troisième génération ne devrait pas influencer de manière importante les performances des dispositifs.

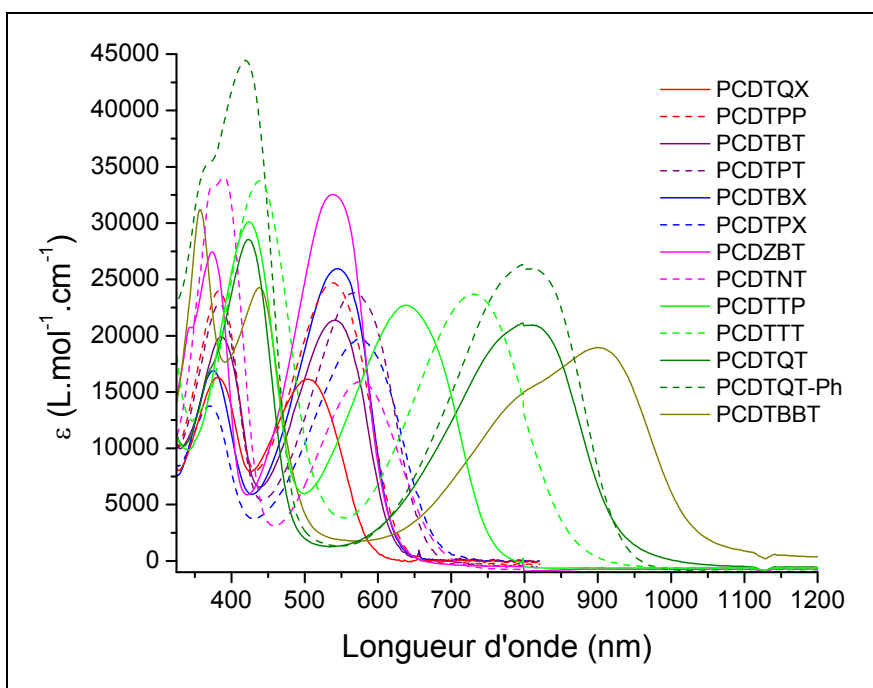


Figure 6.13 Spectre d'absorption UV-Vis de tous les copolymères alternés dérivés du 2,7-carbazole dans le 1,2,4-trichlorobenzène à 135°C.

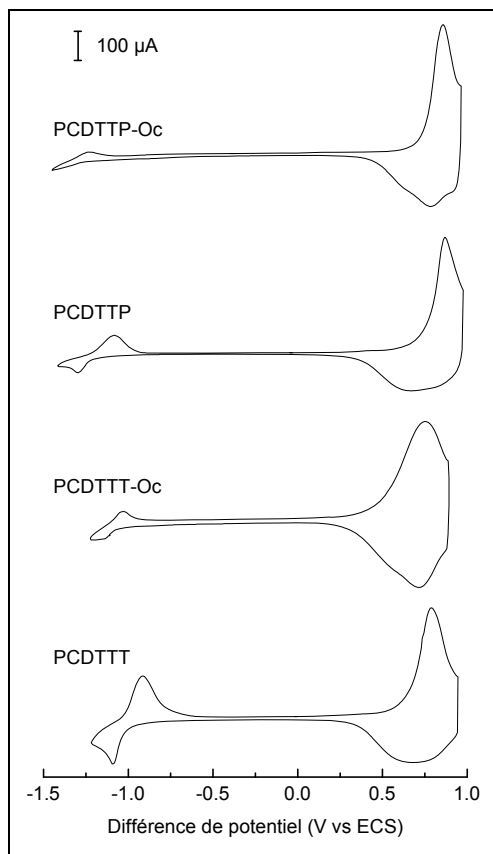


Figure 6.14 Cyclovoltammogrammes des copolymères de terthiophène dérivés du 2,7-carbazole.

L'ajout de chaînes d'alkyle sur le PCDTTP, PCDTTT et le PCDTQT a un effet complètement différent sur les propriétés électroniques des polymères résultants (PCDTTP-Oc, PCDTTT-Oc, PCDTQT-Hx). Théoriquement, l'ajout des chaînes d'alkyle en position 3 des thiophènes du PCDTTP et PCDTTT devrait avoir un impact similaire et relativement faible sur les propriétés électroniques.³³⁹⁻³⁴¹ Tout comme pour les autres dérivés de thiéno[3,4-*b*]pyrazine, l'ajout de deux chaînes d'alkyle sur le PCDTTP a un effet relativement faible sur les propriétés électroniques du PCDTTP-Oc. Le potentiel d'oxydation et de réaction du polymère est légèrement augmenté (**Figure 6.14**), mais la largeur de bande interdite reste constante (**Tableau 6.4**). À l'opposé, pour le PCDTTT-Oc, une importante diminution du potentiel d'oxydation est observée (≈ 0.15 V) (**Figure 6.14**). L'oxydation du polymère est alors beaucoup plus facile. L'ajout de chaînes d'alkyle latérales sur les poly(thiophène-2,5-yl)s est connu pour réduire le potentiel d'oxydation de cette classe de polymère.^{50,52,55,351-353} Les chaînes d'alkyle ont un effet inductif donneur

notable sur la densité électronique du poly(thiophène-2,5-yl). L'augmentation de la densité électronique dans la chaîne principale réduit le potentiel d'oxydation du polymère. Un phénomène similaire doit être en cause dans la réduction du potentiel d'oxydation du PCDTTT-Oc. L'ajout de chaînes d'alkyle sur le polymère augmente la densité électronique dans la chaîne principale. Les niveaux énergétiques HOMO et LUMO sont alors déstabilisés de manière similaire et la largeur de bande interdite reste constante (**Tableau 6.4**). Une explication similaire peut être également évoquée pour justifier l'augmentation des niveaux énergétiques HOMO et LUMO du PCDTQT-Hx par rapport au PCDTQT.

Le développement des polymères de la troisième génération ciblait principalement un ajustement idéal des niveaux énergétiques HOMO (entre -5.2 – -5.8 eV) et LUMO (entre -3.8 – -4.0 eV). Les niveaux énergétiques HOMO corrigés (**Figure 6.12**) sont largement surestimés par rapport aux valeurs expérimentales pour le PCDTTP et le PCDTTT et, dans une moindre mesure, pour le PCDTQT-Ph et le PCDTBBT. Le faible facteur de corrélation sur les données initiales (**Figure 6.9**) est certainement la cause principale de ces erreurs. Le modèle de prédiction devra être raffiné pour mieux représenter les valeurs extrêmes. Le faible niveau énergétique HOMO du PCDTTP, du PCDTTT et du PCDTTT-Oc limitera l'efficacité des dispositifs conçus à partir de ces polymères. De faibles valeurs de V_{OC} seront obtenues. À l'opposé, les niveaux énergétiques LUMO corrigés (**Figure 6.12**) et expérimental (**Tableau 6.4**, **Figure 6.15**) sont étonnamment en accord. Une erreur maximale de ± 0.1 eV est observée entre les deux valeurs. Le modèle permet de prédire efficacement la position du niveau énergétique LUMO. Conséquemment, plusieurs polymères (PCDTNT, PCDZBT, PCDTTT, PCDTQT-Hx) possèdent des niveaux énergétiques à l'intérieur des valeurs ciblées (**Figure 6.16**). Comme prévu, le PCDTBBT (-4.22 eV) possède un niveau énergétique LUMO extrêmement bas. Malheureusement, le niveau énergétique LUMO du PCDTQT (-4.16 eV), du PCDTQT-Ph (-4.09 eV) et du PCDTQT-PhOc (-4.10 eV) est également plus bas que les valeurs ciblées. Les performances de trois polymères en CPOs utilisant le PCBM comme accepteur d'électrons seront limitées. Par contre, il est logique de croire que ces polymères pourraient présenter des caractéristiques de transport des charges ambipolaires. Dans ces conditions, le transport des trous électrons et des électrons dans le matériau sera équilibré.

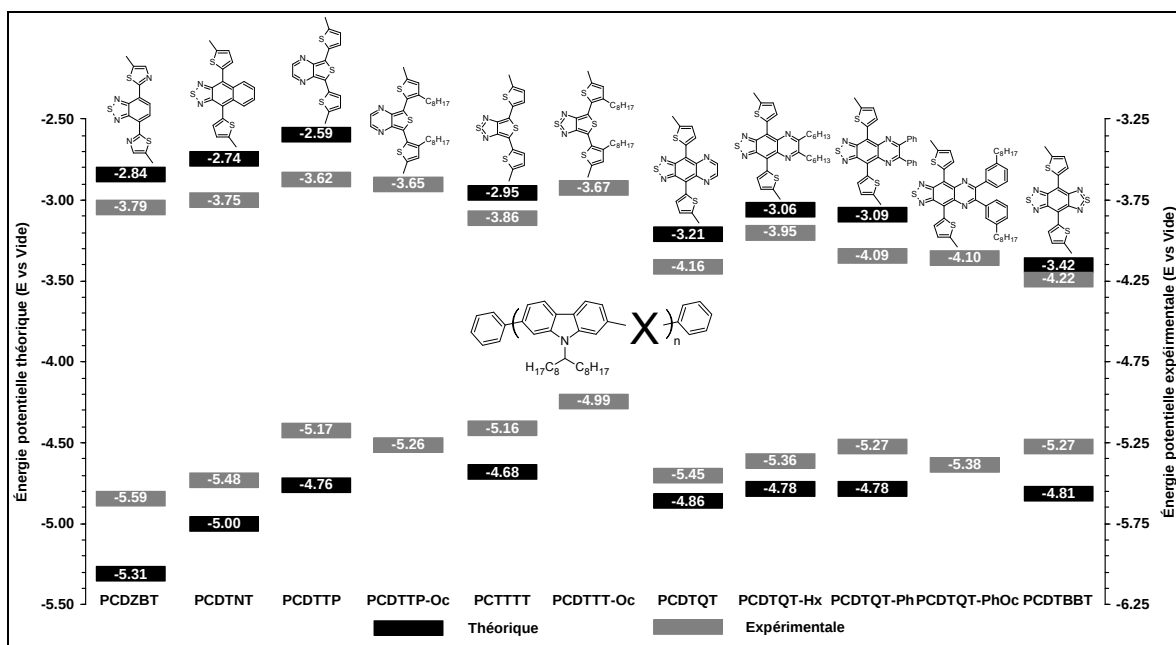


Figure 6.15 Niveaux énergétiques théoriques de l'unité de répétition et expérimentales des copolymères alternés symétriques dérivés du 2,7-carbazole.

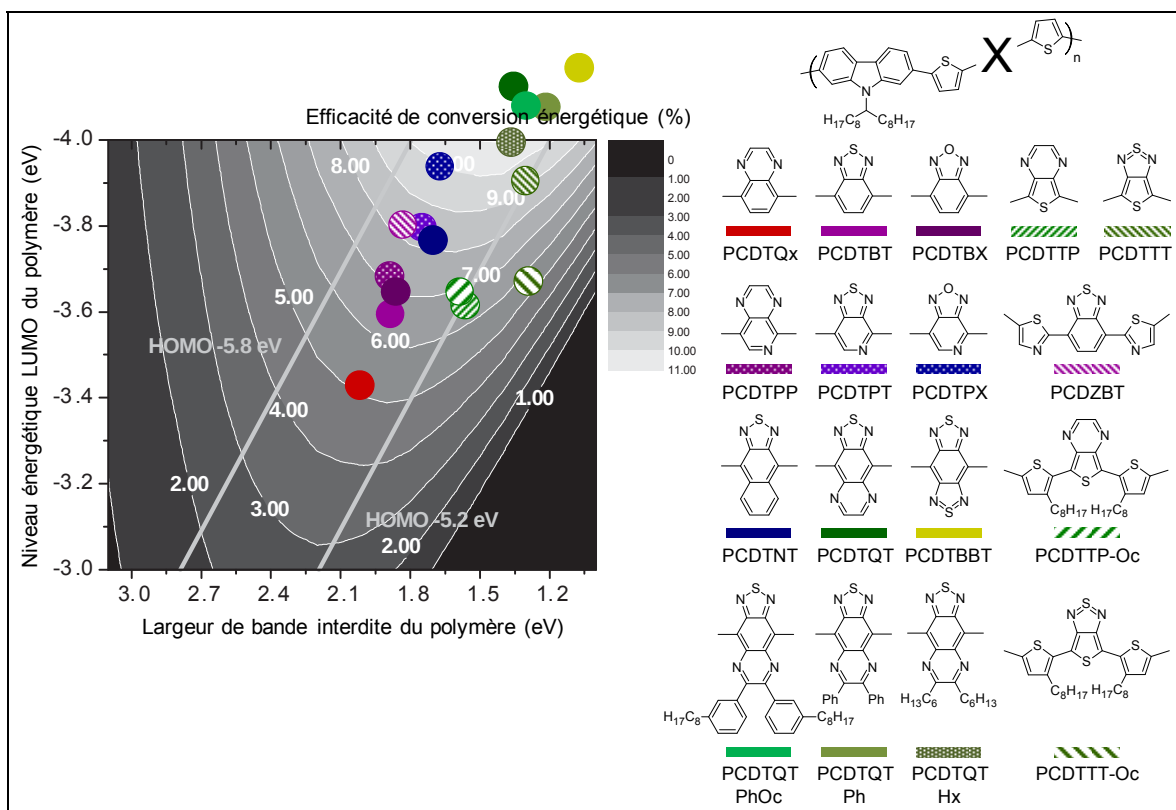


Figure 6.16 Efficacité de conversion attendue des copolymères alternés dérivés du 2,7-carbazole.

Somme toute, la combinaison des calculs théoriques et des équations de corrélation a permis d'isoler, au préalable, les meilleurs candidats pour le développement de CPOs. Les dispositifs conçus à partir de quatre polymères de cette troisième génération (PCDTNT, PCDZBT, PCDTTT, PCDTQT-Hx) devraient présenter une efficacité de conversion énergétique supérieure à 8 % (**Figure 6.16**) selon le modèle proposé par Scharber et coll.⁸³ Les données expérimentales des nouveaux polymères permettent également d'améliorer le modèle prédictif des niveaux énergétiques HOMO et LUMO ainsi que de la largeur de bande interdite (**Figure 6.17**). Le coefficient de corrélation est amélioré pour les trois paramètres. La prédiction du niveau énergétique HOMO reste cependant moins précise. Selon les données actuelles, l'erreur maximale entre les calculs et les données expérimentales du niveau énergétique HOMO est limitée à ± 0.1 eV. Si l'on considère les erreurs expérimentales sur les valeurs du niveau énergétique HOMO, un tel écart reste totalement acceptable. Le modèle est donc pleinement valide pour la détermination de tous les paramètres (E_{HOMO} , E_{LUMO} , E_g).

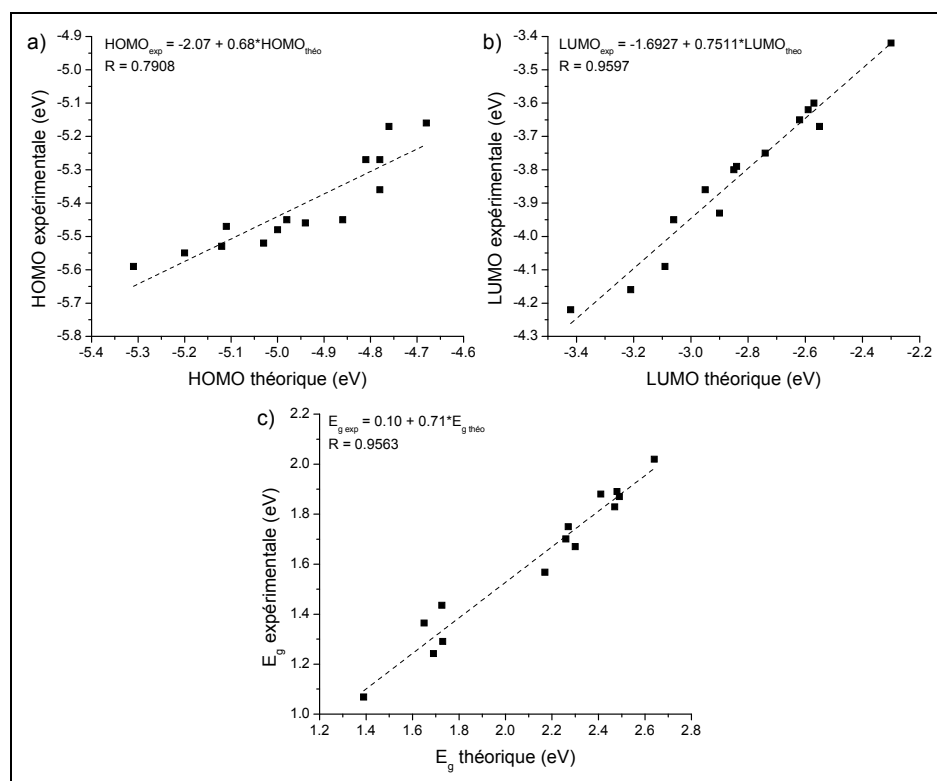


Figure 6.17 Corrélation entre les niveaux énergétiques a) HOMO, b) LUMO et c) la largeur de bande interdite théoriques et expérimentaux des copolymères alternés dérivés du 2,7-carbazole.

Tableau 6.5 Distance des plans de réflexion d_1 et d_2 des copolymères symétriques alternés dérivés du 2,7-carbazole déterminés par la diffraction des rayons-x à 100°C.

Polymère	d_1	d_2
	Å	Å
PCDTNT	18.8	4.5
PCDZBT	13.6	-
PCDTTP	20.3	4.5
PCDTTP-Oc	18.6	4.4
PCDTTT	21.5	4.4
PCDTTT-Oc	21.1	4.4
PCDTQT	21.3	4.5
PCDTQT-Hx	18.8	4.6
PCDTQT-Ph	18.2	4.6
PCDTQT-PhOc	18.2	4.4
PCDTBBT	20.4	-

L'étude de la deuxième génération a démontré l'importance de l'organisation structurale du polymère sur les performances obtenues en CPOs. Les analyses thermiques des polymères dans DSC n'ont pas permis d'observer des transitions de phases, à l'exception du PCDTQT-PhOc. Pour ce polymère, une transition d'état en faible énergie (0.74 J.g⁻¹) peut-être observée à 230 °C. De même, une température de transition vitreuse ($\approx 100 - 160$ °C) n'est observée que pour quelques polymères (**Tableau 6.4**). Les faibles masses molaires des autres polymères ne permettent pas d'observer une telle transition. La stabilité thermique des polymères est également affectée par les masses molaires. La température de dégradation du PCDTTT (310 °C), du PCDTQT-Hx (300 °C) et du PCDTBBT (270 °C) est beaucoup plus basse que celle des autres polymères (420 – 450 °C, **Tableau 6.4**). Ces polymères ont de très faibles masses molaires. Il est possible qu'une transition d'état soit présente dans ces polymères. La dégradation rapide du polymère ne permet pas l'observation de la transition d'état, le cas échéant. Les analyses par diffraction des rayons X démontrent qu'il existe des structures organisées à l'intérieur de certains

polymères (**Tableau 6.5**). À l'exception du PCDZBT, la distance des plans de réflexion d_1 et d_2 sont similaires. La distance entre les chaînes de polymères (d_1) et les plans π (d_2) ne semble pas affectée par les différents motifs déficients en électrons. Les faibles masses molaires du PCDZBT et du PCDTBBT limitent probablement le recouvrement interchaîne des plans π . Une réflexion liée à ce plan de diffraction n'a pu être observée pour ces polymères. L'organisation structurale des polymères possédant des groupements latéraux supplémentaires (PCDTTP-Oc, PCDTTT-Oc, PCDTQT-Ph, PCDTQT-Hx, PCDTQT-PhOc) peut également être améliorée lors d'un recuit (**Figure 6.18**). Dans une moindre mesure, un phénomène similaire est également observé pour le PCDZBT et le PCDTQT. Pour les autres polymères (PCDTNT, PCDTTP, PCDTTT, PCDTBBT), aucune amélioration notable de l'organisation structurale n'est visible par la diffraction des rayons X en fonction de la température (**Figure 6.18**). Ces polymères sont presque totalement amorphes. La faible intensité de diffraction des rayons X et l'absence d'une amélioration lors d'un recuit appuient cette conclusion.

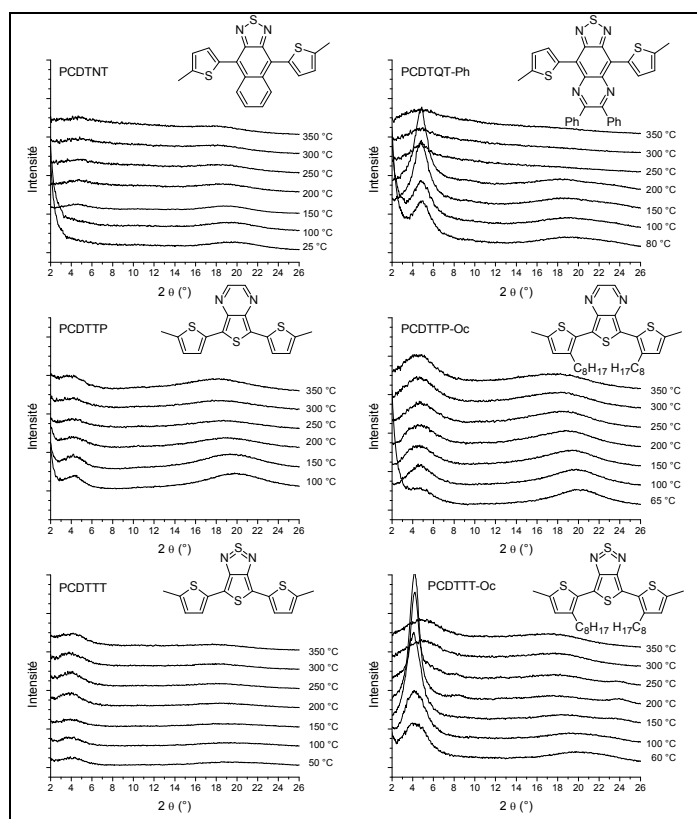


Figure 6.18 Diffractogramme de rayons X de poudre des copolymères symétriques alternés dérivés du 2,7-carbazole en fonction de la température.

Malheureusement, il n'est donc pas possible de déterminer avec certitudes les paramètres influençant la réorganisation structurale des copolymères symétriques alternés dérivés du 2,7-carbazole lors du recuit. Les masses molaires des polymères ne semblent pas déterminer la réorganisation du polymère. Le recuit du PCDTNT ($M_n = 115 \text{ kg.mol}^{-1}$) ne modifie pas l'organisation structurale du polymère à l'état solide lorsque le recuit du PCDTQT-Ph ($M_n = 3.0 \text{ kg.mol}^{-1}$) influence considérablement l'organisation structurale du polymère à l'état solide (**Figure 6.18**). La structure de la chaîne principale et des groupements latéraux influencent tous deux l'organisation à l'état solide. Le motif 4,9-di(2-thiényl)[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]quinoxaline (PCDTQT, PCDTQT-Hx, PCDTQT-Ph, PCDTQT-PhOc) induit une organisation structurale du polymère, peu importe la structure des groupements latéraux. À l'opposé, la présence de chaînes d'alkyle aux positions 3 et 3'' du terthiophène est nécessaire pour induire une organisation structurale dans le PCDTTP-Oc et le PCDTTT-Oc. La nature de la structure organisationnelle des polymères semble être propre à chacun d'eux ou limitée à quelques dérivés d'une même structure.

Afin de quantifier l'amélioration des performances liée à l'ajustement du niveau énergétique LUMO et de la largeur de bande interdite, des cellules photovoltaïques dans une architecture classique (ITO/PEDOT:PSS/Polymère:PCBM(1:4)/Al) ont été fabriquées. Les résultats préliminaires sont inférieurs aux valeurs attendues. Dans ces conditions de fabrication des dispositifs préliminaires, aucun polymère ne surpasse les performances obtenues à partir du PCDTBT. L'efficacité de conversion énergétique (η_e) des polymères oscille entre 0.2 et 0.5 %. La mobilité des trous électrons dans les polymères est aussi relativement faible ($10^{-6} - 10^{-4} \text{ cm}^2.\text{v}^{-1}.\text{s}^{-1}$).²⁸⁷ Étonnamment, la mobilité des électrons dans certains polymères est légèrement supérieure ($10^{-5} - 10^{-3} \text{ cm}^2.\text{v}^{-1}.\text{s}^{-1}$).²⁸⁷ Les faibles masses molaires et l'absence de structure organisationnelle limitent considérablement l'efficacité des polymères dans les conditions actuelles. Pour d'autres polymères (PCDTBBT, PCDTQT, PCDTQT-Ph), la position du niveau énergétique LUMO nuit au transfert des charges vers le PCBM-C₆₁. Pour le PCDTQT-PhOc, une revue de l'architecture de la cellule photovoltaïque permettra possiblement d'augmenter l'efficacité de conversion énergétique des dispositifs. Pour le PCDZBT, le PCDTTT et le PCDTQT-Hx, une amélioration de la voie synthétique pour obtenir des polymères de masses molaires plus importantes est primordiale avant de poursuivre l'optimisation des dispositifs.

6.4 Conclusions

L'objectif principal de ce chapitre a été atteint. En effet, il est possible de prévoir avec justesse les niveaux énergétiques HOMO et LUMO et de la largeur de bande interdite de dérivés du 2,7-carbazole par des calculs quantochimiques selon la théorie de DFT sur l'unité de répétition du polymère. Pour mieux refléter la réalité d'un polymère, un simple ajustement des valeurs théoriques extraites des calculs de DFT est nécessaire. Cet ajustement permet d'obtenir une excellente corrélation entre les valeurs théoriques déterminées pour l'unité de répétition du polymère et de valeurs expérimentales obtenues pour les copolymères dérivés du 2,7-carbazole correspondant. Par ce rajustement, une erreur maximale de ± 0.1 eV existe entre les valeurs des niveaux énergétiques HOMO et LUMO et de la largeur de bande interdite prédits et les valeurs expérimentales. Ce modèle prédictif fiable permettant d'obtenir rapidement les valeurs des niveaux énergétiques HOMO et LUMO et de la largeur de bande interdite ouvre la voie au développement beaucoup plus rapide de nouveaux copolymères dérivés du 2,7-carbazole. Si l'on tient compte des modèles de conception de polymère pour une application en CPOs,^{13,83,119} il est désormais beaucoup plus facile de repérer les meilleurs candidats en fonction de la valeur des niveaux énergétiques HOMO et LUMO et de la largeur de bande interdite.

Les modèles de prévision de performances en CPOs prennent également en considération d'autres paramètres critiques. Le modèle de Scharber et coll.⁸³ est fondé sur une morphologie idéale, une mobilité des charges du polymère de $10^{-3} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, un facteur de forme (FF) de 0.65 et une efficacité quantique externe de 0.65. Selon les données obtenues, la détermination *a priori* précise et exacte de ces différents paramètres pour les copolymères dérivés du 2,7-carbazole n'est malheureusement pas possible. Quelques lignes directrices émergent des données recueillies. Ainsi, pour obtenir une mobilité de charge relativement élevée, une structure symétrique de la chaîne principale doit être favorisée (monomère au cœur de benzène vs pyridine). Dans ce cas, l'organisation structurale à l'état solide des polymères au cœur de benzène est supérieure, comme le démontrent les analyses de diffraction des rayons X, de microscopie optique polarisée et de calorimétrie différentielle à balayage. La conception du comonomère symétrique a également une influence importante sur l'organisation structurale du polymère. La substitution du cœur de

benzène (PCDTBT) par un cœur de naphtalène (PCDTNT) réduit considérablement l'organisation du poly(2,7-carbazole) résultant. Selon les données de diffraction des rayons X et de calorimétrie différentielle à balayage, seuls quelques poly(2,7-carbazole)s de la troisième génération (PCDTQT et ces dérivés, PCDTTP-Oc et le PCDTTT-Oc) auraient des paramètres organisationnels requis pour obtenir de bonnes mobilités de charges. Considérant la valeur des niveaux énergétiques HOMO et LUMO et de la largeur de bande interdite ainsi que l'organisation structurale à l'état solide, PCDTQT-PhOc est probablement le meilleur candidat pour atteindre des performances supérieures à celles du PCDTBT. Une optimisation de la synthèse et de la fabrication du dispositif aussi complète que celle effectuée pour la PCDTBT sera assurément nécessaire pour atteindre les performances prédites par le modèle de Scharber (de l'ordre de 10 %).

Malgré l'optimisation des conditions de polymérisation par la réaction de Suzuki, la synthèse de plusieurs polymères reste encore problématique. En effet, pour quelques exceptions seulement, des masses molaires suffisamment élevées sont obtenues ($M_n > 15 \text{ kg.mol}^{-1}$; $M_p > 30 \text{ kg.mol}^{-1}$).¹²⁴⁻¹²⁷ La majorité des polymères obtenus ont de très faibles masses molaires. La synthèse du PCDTPX, du PCDZBT, du PCDTTT, du PCDTQT-Hx devra être revue complètement. Les faibles performances obtenues dans les dispositifs sont partiellement attribuables aux faibles masses molaires et à la morphologie en découlant. Dans les conditions de polymérisation optimisées pour la troisième génération, la synthèse du PCDTPX de hautes masses molaires a été possible ($M_n = 20 \text{ kg.mol}^{-1}$; $M_p = 41 \text{ kg.mol}^{-1}$). Les performances de ce polymère restent toujours limitées. L'augmentation des masses molaires a réduit considérablement la solubilité du polymère dans le chloroforme. Pour les autres polymères, de nouvelles conditions expérimentales seront nécessaires à l'augmentation des masses molaires. Tout comme pour le PCDTBT, un compromis entre les masses molaires et la solubilité du polymère devra être trouvé pour une fabrication optimale des cellules photovoltaïques.

La fabrication elle-même des dispositifs devra être optimisée pour obtenir une morphologie idéale, un facteur de forme (FF) de 0.65 et une efficacité quantique externe de 0.65. Tel qu'observé récemment pour différents polymères,^{94,101,107,354-357} le choix du solvant ou des solvants pour la fabrication des dispositifs est crucial. Le solvant de choix doit permettre la

dissolution du polymère et du PCBM, mais également la création d'une organisation et d'une séparation de phase idéale dans la couche active après son évaporation. Pour le PCDTBT, le chloroforme semble remplir ces exigences. La présence d'agrégat en solution à température de la pièce dans ce solvant conditionne possiblement la structure du polymère à l'état solide.³⁵⁷ Le chloroforme n'est peut-être pas le solvant idéal pour les autres copolymères alternés dérivés du 2,7-carbazole. Une attention particulière semble devoir être accordée à ce paramètre. De même, les autres paramètres initiaux de fabrication des dispositifs devront être revus. Comme nous l'avons démontré pour le PCDTBT, l'épaisseur de la couche active et le ratio polymère : PCBM sont également des aspects très importants à considérer dans l'optimisation des performances. Ainsi, beaucoup de travail reste encore à faire pour déterminer les performances maximales de chacun de ces nouveaux polymères. Dans l'état actuel des données recueillies, il n'est donc pas possible de conclure définitivement que le PCDTBT est le meilleur poly(2,7-carbazole) pour les CPOs. Avec un solvant idéal, des masses molaires idéales et des paramètres de construction des dispositifs idéaux, il est possible que dans le futur les performances du PCDTBX, du PCDTPX, du PCDZBT ou du PCDTTBT surpassent celles obtenues jusqu'à maintenant pour le PCDTBT.

6.5 Partie expérimentale

La synthèse des composés 6.7,³⁰⁴ 6.16,³⁰⁵ 6.19,³²⁷ 6.26,²⁸² 6.27,³²⁹ 6.28-6.30,²⁸² 6.35,³³⁴ 6.36,³³⁶ 6.46,^{342,358} 6.52,³⁵⁰ de la 1,2-dihexyldicétone,³⁴⁹ du 2-(tributylstannyl)-5-(triméthylsilyl)thiophène³³⁵ et du Pd(PPh₃)₄²³⁰ est décrite dans la littérature. La synthèse des autres composés est décrite ci-dessous.

2,5-Dibromo-3,4-diaminopyridine (6.2).²⁹⁹ Dans un tricol de 100 mL, 12.91 g (118.2 mmol) de 2,3-diaminopyridine est dissous dans 24 mL d'acide bromhydrique 48 %. La solution est portée à reflux sous agitation, puis 19.7 mL (383 mmol) de brome liquide est ajouté goutte à goutte grâce à une ampoule à additionner. La réaction est maintenue à reflux cinq heures après la fin de l'addition avant d'être refroidie à la température de la pièce. Le précipité est filtré sur un fritté de verre puis lavé avec une solution aqueuse saturée de Na₂S₂O₃ (200 mL), une solution aqueuse saturée de Na₂CO₃ (200 mL) et finalement de l'eau (200 mL). Pour compléter la neutralisation, le produit brut est porté à reflux pour 30 minutes dans une solution de Na₂CO₃ 10 % (250 mL). Le solide en suspension est filtré et lavé avec de l'eau. Le solide brun foncé recueilli est d'abord purifié par une colonne chromatographique (éluant : 40 % hexanes, 60 % acétate d'éthyle) puis recristallisé dans le méthanol pour obtenir 9.058 g d'une poudre orange (R = 29 %). T_F 220 – 222 °C.

¹H RMN (400 MHz, Acétone-*d*₆, ppm) : δ 7.65 (s, 1H); 5.54 (br, 2H); 4.66 (br, 2H)

¹³C RMN (100 MHz, Acétone-*d*₆, ppm) : δ 140.66; 140.45; 129.81; 128.30; 106.24

SMHR : Théorique (C₅H₅Br₂N₃) : 264.8850 Expérimental : 264.8844 ± 0.0008

5,8-Dibromopyrido[3,4-*b*]pyrazine (6.3). Dans un ballon de 250 mL, 2.770 g (19.10 mmol, 40 % m/m) de glyoxal aqueux est ajouté goutte à goutte dans une suspension du composé 6.2 (5.000 g, 18.70 mmol) dans le butanol (75 mL). La réaction est portée à reflux pour cinq heures avant d'évaporer le solvant sous vide. Le produit brut est purifié sur une colonne chromatographique (éluant : 50 % hexanes, 50 % acétate d'éthyle) puis recristallisé dans l'éthanol pour obtenir 3.374 g sous la forme solide jaune pâle (R = 56 %). T_F 186 – 187 °C.

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, ppm) : δ 9.18 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H); 9.11 (d, *J* = 1.7 Hz, 2H); 8.84 (s, 1H)

^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3 , ppm) : δ 150.19; 147.89; 147.83; 146.82; 144.73; 138.12; 120.52.

SMHR : Théorique ($\text{C}_7\text{H}_3\text{Br}_2\text{N}_3$) : 286.8694 Expérimental : 286.8699 ± 0.0008

7-Bromo-4-chloro[1,2,5]thiadiazolo[3,4-c]pyridine (6.4). Dans un ballon de 250 mL brûlé à la flamme, 4.000 g (14.98 mmol) du composé 6.2 et 82.0 mL (1.12 mol) de chlorure de thionyle sont portés à reflux pour cinq heures. Par la suite, la réaction est refroidie, puis l'excès de chlorure de thionyle est évaporé sous vide. Le produit brut est neutralisé par l'ajout de 75 mL d'une solution aqueuse saturée de NaHCO_3 (ATTENTION RÉACTION VIOLENTE). Une fois la neutralisation terminée, 150 mL de chloroforme est ajouté. Le contenu du ballon est transféré dans une ampoule à extraction pour isoler la fraction organique. La fraction aqueuse est lavée deux autres fois au chloroforme. Les phases organiques sont combinées, séchées sur MgSO_4 et évaporées sous vide. Le produit brut est recristallisé dans le méthanol pour obtenir 2.311 g de produit pur sous la forme d'aiguille jaune ($R = 62\%$). T_F 238 – 240 °C. *Les monocristaux analysés par diffraction de rayons X sont obtenus par l'évaporation lente d'une solution d'éthanol.*

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3 , ppm) : δ 8.54 (s, 1H)

^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3 , ppm) : δ 156.30; 148.68; 145.40; 144.84; 111.11

SMHR : Théorique ($\text{C}_5\text{HBrClN}_3\text{S}$) : 248.8763 Expérimental : 248.8758 ± 0.0007

4,7-Dibromo-2,1,3-benzoxadiazole (6.6). Dans un ballon de 50 mL, 10.00 g (83.57 mmol) de 2,1,3-benzoxadiazole (benzofurazan) (6.5) et 0.9300 g (16.66 mmol) de poudre de fer sont chauffés à 90 °C, puis 12.5 mL (250 mmol) de brome liquide est ajouté goutte à goutte à la réaction grâce à une ampoule à additionner sous une période de 120 minutes. Une fois l'addition terminée, la mixture résultante est maintenue à 90 °C pour une période supplémentaire de 120 minutes avant d'être refroidie et versée dans 400 mL d'eau. Le précipité formé est filtré sur un fritté de verre puis transféré dans 250 mL d'une solution aqueuse saturée de NaHCO_3 . Après 60 minutes d'agitation à la température de la pièce, le produit brut est filtré et purifié dans une colonne chromatographique (éluant : 90 % hexanes, 10 % acétate d'éthyle) suivi d'une recristallisation de l'éthanol pour obtenir 17.91 g de produit pur sous la forme d'aiguille jaune ($R = 77\%$). T_F 99 – 100 °C. *Les*

monocristaux analysés par diffraction de rayons X sont obtenus par l'évaporation lente d'une solution d'éthanol.

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, ppm) : δ 7.51 (s, 2H)

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃, ppm) : δ 149.48; 134.32; 108.80

SMHR : Théorique (C₆H₂Br₂N₂O) : 275.8534 Expérimental : 275.8528 ± 0.0008

Procédure générale de couplage de Stille. Dans un ballon de 250 mL, 1.00 éq. de dibromoarène et 2.05 éq. de 2-(tributylstannyl)-thiophène sont dissous dans le DMF dégazé ([dibromoarène] = 0.1 M), puis 0.05 éq. de PdCl₂(PPh₃)₂ est ajouté. La réaction est portée à 80 °C jusqu'à ce qu'elle soit terminée par l'analyse des CCM. Après avoir refroidi la réaction, le DMF est évaporé sous vide. Le produit brut est dissous dans le toluène ou le chloroforme puis filtré sur un tapis de silice (2 – 3 cm). Une fois le solvant évaporé sous vide, le solide est recristallisé dans un mélange d'éthanol et de toluène.

5,8-Dithiénylquinoxaline (6.8). Suivant la procédure générale de couplage de Stille, 3.000 g (10.42 mmol) de 5,8-dibromoquinoxaline³⁰⁴ (6.7) est réagi durant 120 minutes (réaction complétée par l'analyse des CCM) pour obtenir 2.150 g sous la forme d'aiguilles jaunes (R = 70 %). T_F 139 – 140 °C.

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, ppm) : δ 8.95 (s, 2H); 8.09 (s, 2H); 7.81 (dd, *J*₁ = 3.7 Hz, *J*₂ = 1.1 Hz, 2H); 7.52 (dd, *J*₁ = 5.1 Hz, *J*₂ = 1.1 Hz, 2H); 7.20 (dd, *J*₁ = 5.1 Hz, *J*₂ = 3.7 Hz, 2H)

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃, ppm) : δ 143.61; 139.91; 138.59; 132.16; 128.58; 127.95; 127.27; 127.01

SMHR : Théorique (C₁₆H₁₀N₂S₂) : 294.0285 Expérimental : 294.0292 ± 0.0009

5,8-Dithiénylpyrazino[3,4-*b*]pyridine (6.9). Suivant la procédure générale de couplage de Stille, 2.000 g (6.922 mmol) du composé 6.3 est réagi durant 12 heures (réaction complétée par l'analyse des CCM) puis purifié par une colonne chromatographique (éluant : 100 % chloroforme à 95 % chloroforme, 5 % acétate d'éthyle) suivi d'une recristallisation dans le toluène et l'éthanol pour obtenir 1.551 g sous la forme d'aiguilles rouges (R = 76 %). T_F 152 – 153 °C.

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, ppm) : δ 9.15 (s, 1H); 9.14 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H); 9.06 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H); 8.73 (d, *J* = 3.4 Hz, 1H); 7.87 (dd, *J*₁ = 3.7 Hz, *J*₂ = 1.1 Hz, 1H); 7.62 (dd,

$J_1 = 5.1$ Hz, $J_2 = 1.1$ Hz, 1H); 7.56 (dd, $J_1 = 5.2$ Hz, $J_2 = 1.2$ Hz, 1H); 7.25 (dd, $J_1 = 5.0$ Hz, $J_2 = 3.8$ Hz, 1H); 7.23 (dd, $J_1 = 5.1$ Hz, $J_2 = 3.7$ Hz, 1H)

^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3 , ppm) : δ 152.19; 147.59; 144.88; 144.35; 142.41; 141.21; 135.68; 134.78; 131.85; 130.83; 128.83; 128.19; 127.58; 127.33; 125.14

SMHR : Théorique ($\text{C}_{15}\text{H}_9\text{N}_3\text{S}_2$) : 295.0238 Expérimental : 295.0231 ± 0.0009

4,7-Dithiényl[1,2,5]thiadiazolo[3,4-c]pyridine (6.10). Suivant la procédure générale de couplage de Stille, 2.000 g (7.984 mmol) du composé 6.4 est réagi durant 180 minutes (réaction complétée par l'analyse des CCM) pour obtenir 1.723 g sous la forme d'aiguilles rouges ($R = 72\%$). T_F 178 – 179 °C.

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3 , ppm) : δ 8.84 (s, 1H); 8.70 (dd, $J_1 = 3.8$ Hz, $J_2 = 1.1$ Hz, 1H); 8.10 (dd, $J_1 = 3.7$ Hz, $J_2 = 1.1$ Hz, 1H); 7.60 (dd, $J_1 = 5.0$ Hz, $J_2 = 1.1$ Hz, 1H); 7.49 (dd, $J_1 = 5.1$ Hz, $J_2 = 1.1$ Hz, 1H); 7.27 (dd, $J_1 = 5.0$ Hz, $J_2 = 3.8$ Hz, 1H); 7.23 (dd, $J_1 = 5.1$ Hz, $J_2 = 3.7$ Hz, 1H).

^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3 , ppm) : δ 155.07; 148.16; 146.62; 141.92; 140.94; 136.67; 132.04; 130.69; 129.05; 128.29; 128.01; 127.41; 120.63

SMHR : Théorique ($\text{C}_{13}\text{H}_7\text{N}_3\text{S}_3$) : 300.9802 Expérimental : 300.9800 ± 0.0009

4,7-Dithiényl-2,1,3-benzoxadiazole (6.11). Suivant la procédure générale de couplage de Stille, 4.000 g (14.39 mmol) du composé 6.6 est réagi durant 180 minutes (réaction complétée par l'analyse des CCM) pour obtenir 2.086 g sous la forme d'aiguilles rouges ($R = 51\%$). T_F 158 – 159 °C.

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3 , ppm) : δ 8.11 (dd, $J_1 = 3.8$ Hz, $J_2 = 1.0$ Hz, 2H); 7.60 (s, 2H); 7.44 (dd, $J_1 = 5.1$ Hz, $J_2 = 1.0$ Hz, 2H); 7.21 (dd, $J_1 = 5.1$ Hz, $J_2 = 3.7$ Hz, 2H)

^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3 , ppm) : δ 147.94; 137.99; 128.84; 128.74; 127.08; 126.45; 122.16

SMHR : Théorique ($\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{OS}_2$) : 284.0078 Expérimental : 284.0072 ± 0.0008

Procédure générale de bromation. Dans un ballon de 100 – 250 mL, 1.00 éq. de dithiénylhétéroarène sont dissous dans le ODCB ([dithiénylhétéroarène] = 0.08 M) à 55 °C, puis 2.05 éq. de NBS sont ajoutés. La réaction est conservée à cette température pour trois heures, puis la température est augmentée à 150 °C pour dissoudre le précipité formé. Une fois l'ensemble du précipité rougeâtre dissous, la réaction est refroidie à la température de

la pièce. Le précipité est filtré et lavé avec le d'eau (150 mL) et du méthanol (150 mL) pour éliminer les résidus de succinimide. Une recristallisation permet de récupérer le produit final.

5,8-Bis(5-bromo-2-thiényl)quinoxaline (6.12). Suivant la procédure générale de bromation, 1.000 g (3.403 mmol) du composé 6.9 permet d'obtenir 1.076 g de produit final sous la forme d'aiguilles rouges après une recristallisation dans le ODCB (R = 70 %). T_F 266 – 267 °C.

1H RMN (400 MHz, ODCB- d_4 , 130°C, ppm) : δ 8.56 (s, 2H); 7.74 (s, 2H); 7.32 (d, J = 4.1 Hz, 2H); 6.86 (d, J = 4.1 Hz, 2H)

^{13}C RMN : La faible solubilité du produit empêche l'acquisition d'un spectre significatif.

SMHR : Théorique ($C_{16}H_8Br_2N_2S_2$) : 449.8496 Expérimental : 449.8500 ± 0.0013

5,8-Bis(5-bromo-2-thiényl)pyrazino[3,4-*b*]pyridine (6.13). Suivant la procédure générale de bromation, 1.000 g (3.386 mmol) du composé 6.9 permet d'obtenir 1.015 g de produit final sous la forme d'aiguilles rouges après une recristallisation dans le ODCB (R = 66 %). T_F 243 – 245 °C.

1H RMN (400 MHz, ODCB- d_4 , 130°C, ppm) : δ 8.88 (s, 1H); 8.73 (d, J = 1.6 Hz, 1H); 8.66 (d, J = 1.7 Hz, 1H); 8.32 (d, J = 4.1 Hz, 1H); 7.41 (d, J = 4.1 Hz, 1H); 7.03 (d, J = 4.1 Hz, 1H); 6.93 (d, J = 4.0 Hz, 1H).

^{13}C RMN : La faible solubilité du produit empêche l'acquisition d'un spectre significatif.

SMHR : Théorique ($C_{15}H_7Br_2N_3S_2$) : 450.8459 Expérimental : 450.8459 ± 0.0013

4,7-Bis(5-bromo-2-thiényl)[1,2,5]thiadiazolo[3,4-*c*]pyridine (6.14). Suivant la procédure générale de bromation, 1.000 g (3.318 mmol) du composé 6.10 permet d'obtenir 0.785 g de produit final sous la forme d'aiguilles rouges après une recristallisation dans le chloroforme (R = 52 %). T_F 200 – 201 °C.

1H RMN (400 MHz, ODCB- d_4 , 130°C, ppm) : δ 8.44 (s, 1H); 8.22 (d, J = 4.1 Hz, 1H); 7.62 (d, J = 4.0 Hz, 1H); 7.03 (d, J = 4.1 Hz, 1H); 6.94 (d, J = 4.1 Hz, 1H)

^{13}C RMN : La faible solubilité du produit empêche l'acquisition d'un spectre significatif.

SMHR : Théorique ($C_{13}H_5Br_2N_3S_3$) : 456.8012 Expérimental : 456.8009 ± 0.0014

4,7-Bis(5-bromo-2-thiényl)-2,1,3-benzoxadiazole (6.15). Suivant la procédure générale de bromation, 1.000 g (3.517 mmol) du composé 6.11 permet d'obtenir 1.152 g de produit final sous la forme d'aiguilles rouges après une recristallisation dans le ODCB (R = 74 %). T_F 229 – 230 °C.

1H RMN (400 MHz, ODCB- d_4 , 130°C, ppm) : δ 7.62 (d, J = 3.9 Hz, 2H); 7.08 (s, 2H); 6.92 (d, J = 3.9 Hz, 2H)

^{13}C RMN : La faible solubilité du produit empêche l'acquisition d'un spectre significatif.

SMHR : Théorique ($C_{14}H_6Br_2N_2OS_2$) : 439.8288 Expérimental : 439.8281 ± 0.0013

Acide 4,7-bis(5-bromo-2-thiényl)[1,2,5]oxadiazolo[3,4-c]pyridine-6-carboxylique

(6.17). Dans un ballon de 250 mL, 5.500 g (10.69 mmol) d'éthyle de 4,7-bis(5-bromothiène-2-yl)[1,2,5]oxadiazolo[3,4-c]pyridine-6-carboxylate (6.16)³⁰⁵ et 2.740 g (48.84 mmol) d'hydroxyde de potassium sont dissous dans 77 mL d'éthanol et 77 mL d'eau. La réaction est portée à reflux pour trois heures puis refroidie à la température de la pièce. La mixture est versée dans 450 mL d'eau et acidifiée à un pH de 1 avec de l'acide chlorhydrique concentré. Après deux heures d'agitation, le précipité foncé est filtré et lavé avec de l'eau pour obtenir 4.824 g de produit pur sous la forme d'une poudre violet foncé (R = 93 %). T_F 194 – 196 °C.

1H RMN (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm) : δ 8.23 (d, J = 4.3 Hz, 1H); 7.55 (d, J = 4.0 Hz, 1H); 7.54 (d, J = 4.1 Hz, 1H); 7.44 (d, J = 4.0 Hz, 1H).

^{13}C RMN (100 MHz, DMSO- d_6 , ppm) : δ 167.52; 150.08; 144.23; 143.33; 140.66; 134.19; 133.88; 133.36; 131.53; 131.22; 121.16; 116.11; 110.35 (*un pic est manquant, probablement masqué par les pics du solvant.*)

SMHR : Théorique ($C_{14}H_5Br_3N_3O_3S_2$) : 484.8139 Expérimental : 484.8136 ± 0.0014

4,7-Bis(5-bromo-2-thiényl)[1,2,5]oxadiazolo[3,4-c]pyridine (6.18). Dans un ballon de 50 mL, 1.750 g (3.600 mmol) du composé 6.17 est dissous dans 14 mL de 1,2,4-trichlorobenzène, puis la réaction est portée à reflux pour 30 minutes. Après cette période, il n'y a plus de trace du produit de départ par analyse de CCM (éluant : 80 % hexanes, 20 % acétate d'éthyle). La réaction est refroidie à la température de la pièce. Le produit brut est précipité par l'ajout de méthanol froid, puis filtré et lavé avec du méthanol.

Une recrystallisation dans le chloroforme permet d'obtenir 1.179 g de produit pur sous la forme d'aiguille rouge foncé ($R = 74 \%$). T_F 218 – 220 °C.

1H RMN (400 MHz, ODCB- d_4 , 130°C, ppm) : δ 8.10 (s, 1H); 7.99 (d, $J = 4.2$ Hz, 1H); 7.57 (d, $J = 4.0$ Hz, 1H); 6.99 (d, $J = 4.0$ Hz, 1H); 6.91 (d, $J = 4.0$ Hz, 1H).

^{13}C RMN : La faible solubilité du produit empêche l'acquisition d'un spectre significatif.

SMHR : Théorique ($C_{13}H_5Br_2N_3OS_2$) : 440.8241 Expérimental : 440.8232 ± 0.0013

4,9-Dibromonaphtho[2,3-c][1,2,5]thiadiazole (6.21). Dans un ballon de 100 mL brûlé à la flamme, 3.500 g (11.08 mmol) du composé 6.20 est dissous dans 46 mL de pyridine anhydre puis 2.62 mL (23.3 mmol) de thionylaniline et 14.0 mL (111 mmol) de chlorotriméthylsilane sont ajoutés. La réaction est chauffée à 80 °C pour la nuit sous agitation. Après avoir refroidi la réaction à la température de la pièce, 20 mL d'éthanol est ajouté à la mixture. Le précipité est filtré, lavé à l'éthanol puis recrystallisé dans un mélange d'éthanol et de chloroforme pour obtenir des aiguilles orangées. (2.971 g, $R = 70 \%$)

1H RMN (400 MHz, , ppm) : δ 8.39 (m, 2H); 7.58 (m, 2H)

^{13}C RMN (100 MHz, , ppm) : δ 150.58; 133.34; 128.83; 127.98; 112.76

SMHR : Théorique ($C_{10}H_4Br_2N_2S$) : 341.8462 Expérimental : 341.8470 ± 0.0010

4,7-Di(1,3-thiazol-2-yl)-2,1,3-benzothiadiaazole (6.22). Dans un ballon de 50 mL, 3.571 g (12.15 mmol) du composé 5.2 et 10.00 g (26.73 mmol) de 2-(tributylstannyl)-thiazole sont dissous dans 12 mL de DMF dégazé. La réaction est chauffée à 110 – 115 °C, puis 0.426 g (0.608 mmol) de $PdCl_2(PPh_3)_2$ est ajouté et la réaction est agitée à 110 – 115 °C pour la nuit sous agitation. Après avoir refroidi la réaction, le DMF est évaporé sous vide. Le produit brut est dissous dans le tétrahydrofurane puis filtré sur un tapis de silice (2 – 3 cm). Une fois le tétrahydrofurane évaporé sous vide, le solide est recrystallisé dans un mélange d'éthanol et de toluène pour obtenir des aiguilles orangées. (2.251 g, $R = 61 \%$)

1H RMN (400 MHz, , ppm) : δ 8.75 (s, 2H); 8.07 (d, $J = 3.2$ Hz, 2H); 7.63 (d, $J = 3.2$ Hz, 2H)

^{13}C RMN (100 MHz, , ppm) : δ 162.06; 152.14; 143.61; 127.51; 126.73; 122.52

SMHR : Théorique ($C_{12}H_6N_4S_3$) : 301.9755 Expérimental : 301.9761 ± 0.0009

4,9-Di(thiophène-2-yl)naphtho[2,3-c][1,2,5]thiadiazole (6.23). Suivant la procédure générale de couplage de Stille, 2.500 g (7.267 mmol) du composé 6.21 est réagi durant

18 heures (réaction complétée par l'analyse des CCM) pour obtenir 2.315 g sous la forme d'aiguilles rouges (R = 91 %).

¹H RMN (400 MHz, , ppm) : δ 8.30 (m, 2H); 7.69 (dd, $J_1 = 5.1$ Hz, $J_2 = 1.2$ Hz, 2H); 7.47 (dd, $J_1 = 3.5$ Hz, $J_2 = 1.2$ Hz, 2H); 7.44 (m, 2H); 7.34 (dd, $J_1 = 5.2$ Hz, $J_2 = 3.4$ Hz, 2H)

¹³C RMN (100 MHz, , ppm) : δ 136.52; 133.11; 130.50; 130.46; 128.07; 127.44; 127.40; 127.13; 123.70

SMHR : Théorique (C₁₈H₁₀N₂S₃) : 350.0006 Expérimental : 350.0011 $\pm$ 0.0010

4,7-Bis(5-bromo-1,3-thiazol-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (6.24). Dans un ballon de 250 mL, 2.100 g (6.944 mmol) du composé 6.22 est dissous dans 93 mL de ODCB à 125 °C, puis 2.533 g (14.24 mmol) de NBS est ajouté. La réaction est conservée à cette température pour 24 heures, puis la température est augmentée à 175 °C pour dissoudre le précipité formé. Une fois l'ensemble du précipité rougeâtre dissous, la réaction est refroidie à la température de la pièce. Le précipité est filtré et lavé avec le d'eau (150 mL) et du méthanol (150 mL) pour éliminer les résidus de succinimide. Une recristallisation dans le ODCB permet de récupérer le produit final sous la forme d'aiguilles rouges (2.711 g, R = 65 %)

¹H RMN (400 MHz, ODCB-*d*₄, 130 °C, ppm) : δ 8.47 (s, 2H); 7.70 (s, 2H)

¹³C RMN : La faible solubilité du produit empêche l'acquisition d'un spectre significatif.

SMHR : Théorique (C₁₂H₄Br₂N₄S₃) : 457.7965 Expérimental : 457.7969 $\pm$ 0.0014

4,9-Bis(5-bromothiophèn-2-yl)naphtho[2,3-c][1,2,5]thiadiazole (6.25). Dans un ballon de 250 mL, 2.400 g (6.848 mmol) du composé 6.23 est dissous dans 86 mL de ODCB à 55 °C, puis 2.499 g (14.04 mmol) de NBS est ajouté. La réaction est conservée à cette température pour trois heures, puis la température est augmentée à 150 °C pour dissoudre le précipité formé. Une fois l'ensemble du précipité rougeâtre dissous, la réaction est refroidie à la température de la pièce. Le précipité est filtré et lavé avec le d'eau (150 mL) et du méthanol (150 mL) pour éliminer les résidus de succinimide. Une recristallisation dans le chloroforme permet de récupérer le produit final sous la forme d'aiguilles rouges (2.258 g, R = 65 %)

¹H RMN (400 MHz, ODCB-*d*₄, 130 °C, ppm) : δ 8.21 (m, 2); 7.25 (m, 2H); 7.13 (d, $J = 3.9$ Hz, 2H); 7.09 (d, $J = 3.8$ Hz, 2H)

^{13}C RMN : La faible solubilité du produit empêche l'acquisition d'un spectre significatif.

SMHR : Théorique ($\text{C}_{18}\text{H}_8\text{Br}_2\text{N}_2\text{S}_3$) : 505.8216 Expérimental : 505.8221 ± 0.0015

5,5''-Di(triméthylsilyl)-3',4'-dinitro-2,2':5',2''-terthiophène (6.33). Suivant la procédure générale de couplage de Stille, 3.550 g (7.267 mmol) du composé 6.31 et 10.00 g (22.46 mmol) de 2-(tributylstannyl)-5-(triméthylsilyl)thiophène³³⁵ sont chauffés pour la nuit (réaction complétée par l'analyse des CCM) pour obtenir 2.294 g sous la forme d'aiguilles jaune-orangé (R = 44 %).

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3 , ppm) : δ 7.59 (d, $J = 3.6$ Hz, 2H); 7.26 (d, $J = 3.5$ Hz, 2H); 0.34 (s, 18H)

^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3 , ppm) : δ 148.21; 135.60; 135.07; 133.89; 132.89; 132.13; -0.16

SMHR : Théorique ($\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_3\text{Si}_2$) : 482.0280 Expérimental : 482.0268 ± 0.0014

4,7-Bis(5-(triméthylsilyl)thiophén-2-yl)-5,6-dinitro-2,1,3-benzothiadiazole (6.34).

Suivant la procédure générale de couplage de Stille, 4.100 g (10.68 mmol) du composé 6.32 et 9.987 g (22.42 mmol) de 2-(tributylstannyl)-5-(triméthylsilyl)thiophène³³⁵ sont chauffés pour la nuit (réaction complétée par l'analyse des CCM) pour obtenir 3.656 g sous la forme d'aiguilles orange (R = 64 %).

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3 , ppm) : δ 7.30 (d, $J = 4.0$ Hz, 2H); 7.14 (d, $J = 4.1$ Hz, 2H)

^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3 , ppm) : δ La faible solubilité du produit empêche l'acquisition d'un spectre significatif.

SMHR : Théorique ($\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_3\text{Si}_2$) : 534.0342 Expérimental : 534.0334 ± 0.0016

5,5''-Dibromo-3',4'-dinitro-2,2':5',2''-terthiophène (6.37).

Voie A. Dans un ballon de 250 mL, 2.000 g (4.143 mmol) du composé 6.33 et 0.6797 g (8.286 mmol) d'acétate de sodium sont dissous dans 83 mL de THF anhydre. Cette solution est refroidie à 0 – 5 °C à l'aide d'un bain de glace, puis 1.24 mL (24.9 mmol) de brome est ajouté rapidement. Après 30 – 40 minutes, la réaction est complétée, et 4 mL de Et_3N est ajouté pour détruire l'excédent de brome. Le précipité orangé est filtré puis lavé à l'acétone, à l'eau puis au méthanol. Une recristallisation dans le DMF permet d'obtenir des aiguilles orangées. (1.591 g, R = 78 %)

Voie B. Dans un ballon d'un litre, 9.000 g (26.60 mmol) du composé 6.35 est mis en suspension dans 266 mL de TFA, puis 9.705 g (54.52 mmol) de NBS sont ajoutés en absence de lumière. Après une heure, 266 mL de chloroforme est ajouté à la suspension orange et cette dernière est agitée pour la nuit. Le lendemain, 350 mL de MeOH est ajouté à la réaction. Le précipité est filtré puis lavé à l'eau et au MeOH. Le produit pur sous forme d'aiguilles orangées est obtenu par recristallisation dans le DMF. (10.25 g, R = 78 %).

$^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm) : δ 7.56 (d, $J = 3.6$ Hz, 2H); 7.33 (d, $J = 3.5$ Hz, 2H);

$^{13}\text{C RMN}$ (100 MHz, CDCl_3 , ppm) : δ 152.30; 148.13; 134.71; 134.38; 132.16; 121.52

SMHR : Théorique ($\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_3$) : 493.7700 Expérimental : 493.7707 ± 0.0015

4,7-Bis(5-bromothiophèn-2-yl)-5,6-dinitro-2,1,3-benzothiadiazole (6.38)

Voie A. Dans un ballon de 250 mL, 3.000 g (5.610 mmol) du composé 6.34 et 0.9203 g (11.22 mmol) d'acétate de sodium sont dissous dans 112 mL de THF anhydre. Cette solution est refroidie à 0 – 5 °C à l'aide d'un bain de glace, puis 1.68 mL (33.7 mmol) de brome est ajouté rapidement. Après 30 – 40 minutes, la réaction est complétée, et 4 mL de Et_3N est ajouté pour détruire l'excédent de brome. Le précipité orangé est filtré puis lavé à l'acétone, à l'eau puis au méthanol. Une recristallisation dans le chloroforme permet d'obtenir des aiguilles orangées. (2.808 g, R = 91 %)

Voie B. Dans un ballon d'un litre, 4.500 g (11.51 mmol) du composé 6.36 est mis en suspension dans 115 mL de TFA et 115 mL de chloroforme, puis 4.200 g (23.60 mmol) de NBS est ajouté en absence de lumière. Cette mixture est agitée pour la nuit à la température de la pièce. Le lendemain, des portions de 0.205 g (1.51 mmol) de NBS sont ajoutées toutes les heures jusqu'à ce qu'il ne reste plus de dérivé monobromé par analyse de CCM (80 : 20, hexanes : acétate d'éthyle). Ensuite, 200 mL de MeOH est ajouté à la réaction. Le précipité est filtré puis lavé à l'eau et au MeOH. Le produit pur sous forme d'aiguilles orangées est obtenu par recristallisation dans le chloroforme. (4.750 g, R = 75 %).

$^1\text{H RMN}$ (400 MHz, $\text{THF}-d_8$, ppm) : δ 7.30 (d, $J = 4.1$ Hz, 2H); 7.29 (d, $J = 4.1$ Hz, 2H)

$^{13}\text{C RMN}$ (100 MHz, $\text{THF}-d_8$, ppm) : δ 153.33; 132.92; 132.42; 132.27; 126.20; 121.50; 120.01

SMHR : Théorique ($\text{C}_{14}\text{H}_4\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_3$) : 545.7761 Expérimental : 545.7769 ± 0.0016

5,5''-Dibromo-2,2':5',2''-terthiophène-3',4'-diamine (6.39). Dans un ballon de 250 mL, à une suspension de 3.000 g (6.046 mmol) de 5,5''-dibromo-3',4'-dinitro-2,2':5',2''-terthiophène dans 120 mL AcOH est ajouté 4.052 g de poudre de fer (72.55 mmol), et la réaction est agitée pour la nuit. Après 24 heures, la mixture résultante est mélangée à 500 mL Et₂O froid (0 – 5 °C), et le tout lavé trois fois (850 mL) à l'aide d'une solution 10 % NaOH froid (0 – 5 °C). De la glace est ajoutée dans l'ampoule à l'extraction pour maintenir la température interne entre 0 – 5 °C. La phase organique est séchée au Na₂SO₄, puis l'éther éthylique est évaporé à température de la pièce. *Le produit est utilisé tel qu'obtenu pour en limiter la dégradation rapide.* (2.581 g, R_{brut} = 98 %).

4,7-Bis(5-bromothiophèn-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole-5,6-diamine (6.40). Dans un ballon de 250 mL, 2.000 g (3.648 mmol) du composé 6.38 est suspendu dans 73 mL d'acide acétique, puis 2.445 g (43.78 mmol) de poudre de fer est ajouté. La réaction est agitée vigoureusement à la température de la pièce pour la nuit. Le lendemain matin, 100 mL d'éthanol est ajouté à la réaction. Une heure plus tard, le solvant est évaporé sous vide, et le résidu solide est lavé à l'éther diéthylique dans un extracteur de Soxhlet. Le solvant est évaporé, et le résidu est trituré dans l'éthanol, filtré puis séché pour obtenir un solide jaune pâle. (1.620 g, R_{brut} = 91 %)

¹H RMN (400 MHz, DMSO-*d*₆, ppm) : δ 7.32 (d, *J* = 3.9 Hz, 2H); 7.14 (d, *J* = 3.8 Hz, 2H)

¹³C RMN (100 MHz, DMSO-*d*₆, ppm) : δ 141.17; 138.57; 131.06; 129.90; 112.14; 101.38; 86.44

SMHR : Théorique (C₁₄H₈Br₂N₄S₃) : 485.8278 Expérimental : 485.8289 ± 0.0014

4,6-Bis(5-bromothiophèn-2-yl)-thièno[3,4-c][1,2,5]thiadiazole (6.41). Dans un ballon de 100 mL brûlé à la flamme, 2.500 g (5.731 mmol) du composé 6.39 est dissous dans 23 mL de pyridine anhydre. Par la suite, 1.29 mL (11.5 mmol) de thionylaniline et 7.25 mL (57.3 mmol) de chlorotriméthylsilane sont ajoutés. La réaction est agitée à la température de la pièce. Après 10-20 minutes, la solution jaunâtre devient verte, puis bleue après 45-60 minutes. Après 3 heures, 50 mL de MeOH est ajouté à la réaction, et le précipité filtré et lavé avec 50-75 mL de MeOH additionnel. Le solide recueilli est dissous dans un minimum de chloroforme (25-30 mL) et reprecipité dans le MeOH (350-400 mL). Cette opération est effectuée à deux reprises. Enfin, le produit est lavé au chloroforme dans un extracteur de

Soxhlet pour éliminer les résidus de fer. La fraction soluble dans le chloroforme est réduite et précipitée de nouveau dans le MeOH pour récupérer un solide bleu. (1.622 g, R = 61 %).

^1H RMN (400 MHz, ODCB- d_4 , 130 °C, ppm) : δ 7.07 (d, J = 4.0 Hz, 2H); 6.80 (d, J = 4.0 Hz, 2H)

^{13}C RMN : La faible solubilité du produit empêche l'acquisition d'un spectre significatif.

SMHR : Théorique ($\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Br}_2\text{N}_2\text{S}_4$) : 461.7624 Expérimental : 461.7633 ± 0.0014

4,8-Bis(5-bromothiophène-2-yl)-benzo[1,2-*c*:4,5-*c'*]bis[1,2,5]thiadiazole (6.42). Dans un ballon de 100 mL brûlé à la flamme, 1.400 g (2.867 mmol) composé 6.40 est dissous dans 29 mL de pyridine anhydre. Par la suite, 0.65 mL (5.7 mmol) de thionylaniline et 3.62 mL (28.7 mmol) de chlorotriméthylsilane sont ajoutés. La réaction est agitée et chauffée à 80 – 85 °C pour la nuit. La solution orangée devient progressivement verdâtre. Après une nuit, 50 mL de MeOH est ajouté à la réaction, et le précipité filtré et lavé avec 50-75 mL de MeOH additionnel. Le solide recueilli est trituré dans le chloroforme chaud (45 – 50 mL) puis filtré. Cette opération est effectuée à deux reprises pour récupérer un solide vert. (1.061 g, R = 72 %).

^1H RMN (400 MHz, ODCB- d_4 , 130 °C, ppm) : δ 8.63 (d, J = 4.3 Hz, 2H); 7.08 (d, J = 4.3 Hz, 2H)

^{13}C RMN : La faible solubilité du produit empêche l'acquisition d'un spectre significatif.

SMHR : Théorique ($\text{C}_{14}\text{H}_4\text{Br}_2\text{N}_4\text{S}_4$) : 513.7686 Expérimental : 513.7693 ± 0.0015

5,7-Bis(5-bromothiophène-2-yl)thièno[3,4-*b*]pyrazine (6.43). Dans un ballon de 100 mL, 1.750 g (4.012 mmol) du composé 6.39 est dissous dans 40 mL d'éthanol, puis 0.640 g d'une solution aqueuse 40 % massique de glyoxal (0.256 g, 4.41 mmol) est ajouté. La réaction est chauffée à reflux pour 3 heures. Une fois la réaction refroidie, le précipité est filtré puis lavé au chloroforme dans un extracteur de Soxhlet pour éliminer les résidus de fer. La fraction soluble dans le chloroforme est réduite et précipitée de nouveau dans le MeOH pour récupérer un solide violet. (1.191 g, R = 65 %).

^1H RMN (400 MHz, ODCB- d_4 , 130 °C, ppm) : δ 8.16 (s, 2H); 7.14 (d, J = 4.0 Hz, 2H); 6.81 (d, J = 4.0 Hz, 2H)

^{13}C RMN : La faible solubilité du produit empêche l'acquisition d'un spectre significatif.

SMHR : Théorique ($\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Br}_2\text{N}_2\text{S}_3$) : 455.8060 Expérimental : 455.8068 ± 0.0014

4,9-Bis(5-bromothiophèn-2-yl)[1,2,5]thiadiazolo[3,4-*g*]quinoxaline (6.44). Dans un ballon de 100 mL, 1.200 g (2.458 mmol) du composé 6.40 est suspendu dans 50 mL d'acide acétique, puis 0.392 g d'une solution aqueuse 40 % massique de glyoxal (0.157 g, 2.70 mmol) est ajouté. La réaction est chauffée à reflux pour 4 he. Une fois la réaction refroidie, 50 mL de méthanol est ajouté à la solution, puis le précipité est filtré et lavé au méthanol (150 mL). Le solide recueilli est dissous dans un minimum de chloroforme (25 – 30 mL), précipité dans le MeOH (350-400 mL), filtré et séché pour récupérer un solide violet. (1.015 g, R = 81 %).

¹H RMN (400 MHz, ODCB-*d*₄, 130 °C, ppm) : δ 8.73 (d, *J* = 4.2 Hz, 2H); 8.57 (s, 2H); 7.07 (d, *J* = 4.2 Hz, 2H)

¹³C RMN : La faible solubilité du produit empêche l'acquisition d'un spectre significatif.

SMHR : Théorique (C₁₆H₆Br₂N₄S₃) : 507.8121 Expérimental : 507.8131 ± 0.0015

4,9-Bis(5-bromothiophèn-2-yl)-6,7-bis(phényl)-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-*g*]quinoxaline

(6.45) Dans un ballon de 100 mL, 1.200 g (2.458 mmol) du composé 6.40 est suspendu dans 50 mL d'acide acétique, puis 0.568 g (2.704 mmol) de benzile est ajouté. La réaction est chauffée à reflux pour 4 heures. Une fois la réaction refroidie, 50 mL de méthanol est ajouté à la solution, puis le précipité est filtré et lavé au méthanol (150 mL). Le solide recueilli est dissous dans un minimum de chloroforme (25 – 30 mL), précipité dans le MeOH (350-400 mL), filtré et séché pour récupérer un solide vert. (1.015 g, R = 81 %).

¹H RMN (400 MHz, ODCB-*d*₄, 130 °C, ppm) : δ 8.93 (d, *J* = 4.2 Hz, 2H); 7.75 (m, 4H); 7.46 (m, 6H); 7.25 (d, *J* = 4.2 Hz, 2H)

¹³C RMN : La faible solubilité du produit empêche l'acquisition d'un spectre significatif.

SMHR : Théorique (C₂₈H₁₄Br₂N₄S₃) : 659.8747 Expérimental : 659.8756 ± 0.0020

5,5''-Dibromo-3,3''-dioctyl-3',4'-dinitro-2,2':5',2''-terthiophène (6.47).

Dans un ballon de 500 mL, 9.801 g (17.41 mmol) du composé 6.46 est mis en suspension dans 175 mL de TFA et 175 mL de chloroforme puis 6.509 g (36.57 mmol) de NBS est ajouté en cinq portions en absence de lumière. La réaction est agitée à cette température pour la nuit. Le lendemain, des portions de 0.100 g de NBS sont ajoutées toutes les heures jusqu'à ce qu'il ne reste plus de dérivé monobromé par analyse de CCM. La réaction est versée dans l'eau (250 mL) et extraite trois fois au chloroforme (250 mL). Les phases organiques sont

réunies, séchées sur MgSO_4 puis évaporées sous vide pour récupérer une huile orange. (10.71 g, R = 85 %).

$^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm) : δ 7.01 (s, 2H); 2.53 (t, $J = 7.7$ Hz, 4H); 1.57 (m, 4H); 1.26 (m, 20H); 0.88 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H)

$^{13}\text{C RMN}$ (100 MHz, CDCl_3 , ppm) : δ 147.25; 138.76; 133.50; 132.19; 121.36; 116.82; 31.92; 30.38; 29.39(2C); 29.36; 29.23; 22.75; 14.21

SMHR : Théorique ($\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_3$) : 718.0204 Expérimental : 718.0195 ± 0.0022

5,5''-Dibromo-3,3''-dioctyl-2,2':5',2''-terthiophène-3',4'-diamine (6.48). Dans un ballon de 250 mL, 4.856 g (6.739 mmol) du composé 6.47 est dissous dans 94 mL d'éthanol et 65 mL d'acide chlorhydrique concentré, puis 48.81 g (257.4 mmol) de SnCl_2 est ajouté en trois portions. La réaction est agitée vigoureusement à la température de la pièce pour la nuit. Le lendemain matin, la réaction est versée dans l'acétate d'éthyle (250 mL) et lavée trois fois (300 mL) à l'aide d'une solution aqueuse de NaOH (25 %). De la glace est ajoutée dans l'ampoule à l'extraction pour maintenir la température interne entre 0 – 5 °C. La phase organique est séchée au Na_2SO_4 , puis le solvant est évaporé. Le produit brut est purifié par une colonne chromatographique (85 : 15, Hexanes : Acétate d'éthyle). *Le produit récupéré est utilisé tel qu'obtenu pour en limiter la dégradation rapide.* (3.189 g, $R_{\text{brut}} = 72$ %).

5,7-Bis(5-bromo-3-octylthiophène-2-yl)thièno[3,4-*b*]pyrazine (6.49). Dans un ballon de 100 mL brûlé à la flamme, 1.575 g (2.396 mmol) du composé 6.48 est dissous dans 24 mL d'éthanol, puis 0.381 g d'une solution aqueuse 40 % massique de glyoxal (0.152 g, 2.62 mmol) est ajouté. La solution est portée à reflux pour la nuit. Le lendemain matin, la solution est refroidie, et le précipité est filtré. Le produit est purifié sur colonne chromatographie (95 : 5, Hexanes : Acétate d'éthyle). Le produit est dissous dans un minimum de dichlorométhane puis précipité dans l'éthanol pour récupérer un solide violet (1.130 g, R = 69 %).

$^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm) : δ 8.57 (s, 2H); 7.00 (s, 2H); 2.83 (t, $J = 7.7$ Hz, 4H); 1.68 (m, 4H); 1.38 (m, 4H); 1.26 (m, 16H); 0.87 (t, $J = 6.9$ Hz, 6H)

$^{13}\text{C RMN}$ (100 MHz, CDCl_3 , ppm) : 144.27; 142.17; 139.68; 132.25; 128.62; 125.13; 114.73; 32.01; 30.33 (2C); 29.73; 29.57; 29.39; 22.80; 14.24

SMHR : Théorique ($C_{30}H_{38}Br_2N_2S_3$) : 680.0564 Expérimental : 680.0558 ± 0.0020

4,6-Bis(5-bromo-3-octylthiophène-2-yl)-thiène[3,4-c][1,2,5]thiadiazole (6.50). Dans un ballon de 100 mL brûlé à la flamme, 1.652 g (2.501 mmol) du composé 6.48 est dissous dans 25 mL de pyridine anhydre. Par la suite, 0.56 mL (5.0 mmol) de thionylaniline et 3.16 mL (25.0 mmol) de chlorotriméthylsilane sont ajoutés à la température de la pièce, et la réaction est agitée à cette température. Après 20-30 minutes, la solution jaunâtre devient verte, puis bleue après 45-60 minutes. Après une nuit, 50 mL de méthanol est ajouté à la réaction, et le précipité est filtré et lavé avec 50-75 mL de méthanol additionnel. Le produit est purifié sur colonne chromatographie (70 : 30, Hexanes : Dichlorométhane) à deux reprises. Le produit est dissous dans un minimum de dichlorométhane puis précipité dans l'éthanol pour récupérer un solide bleu (0.762 g, R = 44 %).

1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) : δ 6.97 (s, 2H); 2.84 (t, $J = 7.7$ Hz, 4H); 1.70 (m, 4H); 1.42 (m 4H); 1.26 (m, 16H); 0.87 (t, $J = 6.5$ Hz, 6H)

^{13}C RMN (100 MHz, $CDCl_3$, ppm) : δ 156.70; 140.52; 132.88; 130.50; 113.45; 111.93; 32.03; 30.45; 29.98; 29.80; 29.60; 29.41; 22.82; 14.25

SMHR : Théorique ($C_{28}H_{36}Br_2N_2S_4$) : 686.0128 Expérimental : 686.0117 ± 0.0020

1,2-Bis(3-octylphényl)éthane-1,2-dione (6.53). Dans un ballon brûlé à la flamme et contenant un agitateur magnétique, 6.500 g (17.66 mmol) du composé (6.52), 6.979 g (44.16 mmol) d'acide boronique de *n*-octyle, 16.27 g (70.64 mmol) de $K_3PO_4 \cdot H_2O$, 0.396 g (0.177 mmol) de $Pd(OAc)_2$ et 0.145 g (0.353 mmol) de 2-dicyclohexylphosphino-2',6'-diméthoxybiphényle (SPhos) sont ajoutés, puis le contenu du ballon est dégazé à trois reprises. Par la suite, 34 mL de toluène dégazé est ajouté, puis la réaction est portée à 100 °C pour la nuit sous agitation vigoureuse. La mixture noire résultante est refroidie, filtrée sur silice (tapis de 2 – 3 cm), et le résidu est lavé avec du toluène (500 – 600 mL). Le solvant est ensuite évaporé sous vide. Les traces résiduelles de toluène présentes dans l'huile brute sont éliminées par l'ajout de l'hexanes (3 x 500 mL) suivi de son évaporation sous vide pour récupérer une huile jaune. (6.483 g, R = 84 %).

1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) : δ 7.84 (d, $J = 2.2$ Hz, 2H); 7.77 (dd, $J_1 = 7.7$ Hz, $J_2 = 1.9$ Hz, 2H); 7.47 (dd, $J_1 = 7.7$ Hz, $J_2 = 2.2$ Hz, 2H); 7.40 (dd, $J_1 = J_2 = 7.7$ Hz); 2.66 (t, $J = 7.8$ Hz, 4H); 1.63 (m, 4H); 1.29 (20H); 0.89 (t, $J = 6.9$ Hz, 6H)

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃, ppm) : δ 194.96; 144.04; 135.10; 133.15; 129.48; 129.47; 128.89; 127.65; 35.76; 31.91; 31.35; 29.46; 29.28; 22.71; 14.15

SMHR : Théorique (C₃₀H₄₂O₂) : 434.3185 Expérimental : 434.3181 ± 0.0013

4,9-Bis(5-bromothiophén-2-yl)-6,7-bis(hexyl)-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]quinoxaline

(6.54) Dans un ballon de 100 mL, 1.200 g (2.458 mmol) du composé 6.40 est suspendu dans 50 mL d'acide acétique, puis 0.6123 g (2.700 mmol) de 1,2-dihexyldicétone est ajouté. La réaction est chauffée à reflux pendant 4 heures. Une fois la réaction refroidie, 50 mL de méthanol est ajouté à la solution, puis le précipité est filtré et lavé au méthanol (150 mL). Le solide recueilli est dissous dans un minimum de chloroforme (25 – 30 mL), précipité dans le MeOH (350 – 400 mL), filtré et séché pour récupérer un solide vert (1.217 g, R = 73 %).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, ppm) : δ 8.83 (d, *J* = 4.2 Hz, 2H); 7.21 (d, *J* = 4.2 Hz, 2H); 3.06 (t, *J* = 8.0 Hz, 4H); 2.03 (m, 4H), 1.45 (m, H); 0.96 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H)

¹³C RMN : La faible solubilité du produit empêche l'acquisition d'un spectre significatif.

SMHR : Théorique (C₂₈H₃₀Br₂N₄S₃) : 675.9999 Expérimental : 675.9987 ± 0.0020

4,9-Bis(5-bromothiophén-2-yl)-6,7-bis(3-octylphényl)-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]

quinoxaline (6.55) Dans un ballon de 100 mL, 0.900 g (1.84 mmol) du composé 6.40 est suspendu dans 50 mL d'acide acétique, puis 0.881 g (2.03 mmol) du composé 6.53 est ajouté. La réaction est chauffée à reflux pendant 4 heures. Une fois la réaction refroidie, 50 mL de méthanol est ajouté à la solution, puis le solvant est évaporé sous vide. Le solide est purifié sur colonne chromatographie (70 : 30, Hexanes : Toluène) pour récupérer un solide vert (1.051 g, R = 64 %).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, ppm) : δ 8.60 (d, *J* = 4.2 Hz, 2H); 7.59 (s, 2H); 7.34 (m, 2H); 7.26 (m, 4H); 7.03 (d, *J* = 4.2 Hz, 2H); 2.65 (t, *J* = 7.8 Hz, 4H); 1.63 (m, 4H); 1.36 (m, 8H); 1.32 (m, 12H); 0.92 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H)

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃, ppm) : δ 153.00; 150.72; 143.24; 137.55; 137.32; 133.68; 133.33; 133.27; 131.19; 131.12; 130.04; 129.52; 129.45; 128.34; 128.00; 120.79; 119.82; 36.21; 32.15; 31.74; 29.69; 29.54; 22.90; 14.33 (La présence d'atropoisomères multiplie et élargit les signaux RMN).²³¹⁻²³³

SMHR : Théorique (C₄₄H₄₆Br₂N₄S₃) : 884.1251 Expérimental : 884.1261 ± 0.0026

Procédures générales de polymérisation

Polymère de 2^e génération (Tableau 6.1)

Dans un ballon de 50 mL brûlé à la flamme et contenant un agitateur magnétique, 657.6 mg (1.000 mmol) du composé 5.11, 1.000 éq. (1.000 mmol) de monomère dibromé, 4.6 mg (0.0050 mmol) de Pd_2dba_3 et 6.1 mg (0.020 mmol) de tri(*o*-tolyl)phosphine sont dissous dans 10 mL de toluène dégazé et 3.4 mL de Et_4NOH (20 % aqueux). La réaction est agitée vigoureusement à 90 – 95 °C pendant 72 heures. La réaction de polymérisation est terminée par l'ajout de 11 μL (0.10 mmol) de bromobenzène, suivi trois heures plus tard par l'ajout de 12 mg (0.10 mmol) d'acide boronique de phényle. Après une nuit additionnelle à 90 - 95 °C, la solution de polymère est précipitée dans le méthanol froid (0 – 5 °C) et filtrée sur un filtre de nylon de 0.45 μm . Le solide récupéré est lavé à l'acétone et à l'hexanes puis au chloroforme durant 48 – 72 heures dans un extracteur de Soxhlet. Le volume de la fraction de chloroforme est réduit (500 mL à 50 – 75 mL) par évaporation sous vide. Cette solution (50 – 75 mL) est ajoutée lentement à 500 mL de méthanol froid (0 – 5 °C). Le précipité formé est filtré sur un filtre de nylon de 0.45 μm et séché sous vide à la température de la pièce pour obtenir une poudre ou un film. PCDTQx (201 mg, R = 28 %), PCDTTP (450 mg, R = 65 %), PCDTPT (102 mg, R = 15 %), PCDTBX (219 mg, R = 32 %), PCDTPX (112 mg, R = 16 %)

Optimisation de la réaction de polymérisation (Tableau 6.3)

Dans un ballon brûlé à la flamme et contenant un agitateur magnétique, 0.3288 g (0.5000 mmol) du composé 5.11, 0.2551 g (0.5000 mmol) du composé 6.25, 2.3 mg (0.0025 mmol) de Pd_2dba_3 et 0.02 éq. (0.010 mmol) de phosphine sont dissous dans 5 mL de toluène dégazé et 2.0 mL de base aqueuse. La réaction est agitée vigoureusement à 90 – 95 °C pendant 72 heures. La réaction de polymérisation est terminée par l'ajout de 10.5 μL (0.100 mmol) de bromobenzène, suivi trois heures plus tard par l'ajout de 12.2 mg (0.100 mmol) d'acide boronique de phényle. Après une nuit additionnelle à 90 – 95 °C, la solution de polymère est précipitée dans le méthanol froid (0 – 5 °C) et filtré sur un filtre de nylon de 0.45 μm . Le solide récupéré est lavé à l'acétone et à l'hexanes, puis au chloroforme durant 48 – 72 heures dans un extracteur de Soxhlet. Le volume de la fraction de chloroforme est réduit (500 mL à 50 – 75 mL) par évaporation sous vide. Cette solution

(50 – 75 mL) est ajoutée lentement dans 500 mL de méthanol froid (0 – 5 °C). Le précipité formé est filtré sur un filtre de nylon de 0.45 µm et séché sous vide à la température de la pièce pour obtenir une poudre ou un film bleu foncé.

Polymère de 3^e génération (Tableau 6.4)

Dans un ballon brûlé à la flamme et contenant un agitateur magnétique, 0.3288 g (0.5000 mmol) du composé 5.11, 1.000 éq. (0.5000 mmol) de monomère dibromé, 2.3 mg (0.0025 mmol) de Pd₂dba₃ et 4.1 mg (0.010 mmol) de 2-dicyclohexylphosphino-2',6'-diméthoxybiphényle (SPhos) sont dissous dans 5 mL de toluène dégazé et 2.0 mL d'une solution aqueuse de 2 M de K₃PO₄. La réaction est agitée vigoureusement à 90 – 95 °C pendant 72 heures. La réaction de polymérisation est terminée par l'ajout de 10.5 µL (0.100 mmol) de bromobenzène, suivi trois heures plus tard, par l'ajout de 12.2 mg (0.100 mmol) d'acide boronique de phényle. Après une nuit additionnelle à 90 – 95 °C, la solution de polymère est précipitée dans le méthanol froid (0 – 5 °C) et filtré sur un filtre de nylon de 0.45 µm. Le solide récupéré est lavé à l'acétone et à l'hexanes, puis au chloroforme durant 48 – 72 heures dans un extracteur de Soxhlet. Le volume de la fraction de chloroforme est réduit (500 mL à 50 – 75 mL) par évaporation sous vide. Cette solution (50 – 75 mL) est ajoutée lentement dans 500 mL de méthanol froid (0 – 5 °C). Le précipité formé est filtré sur un filtre de nylon de 0.45 µm et séché sous vide à la température de la pièce pour obtenir une poudre ou un film. PCDTNT (273 mg, R = 73 %), PCDZBT (126 mg, R = 36 %), PCDTTP (191 mg, R = 54 %), PCDTTP-Oc (438 mg, R = 95 %), PCDTTT (165 mg, R = 46 %), PCDTTT-Oc (461 mg, R = 98 %), PCDTQT (102 mg, R = 27 %), PCDTQT-Ph (337 mg, R = 74 %), PCDTQT-Hx (196 mg, R = 43 %), PCDTQT-PhOc (396 mg, R = 70 %), PCDTBBT (183 mg, R = 48 %).

Chapitre 7 – Discussion générale et perspectives

7.1 Discussion générale

Depuis la découverte de la haute conductivité électrique du polyacétylène par les professeurs MacDiarmid, Shirakawa et Heeger en 1977,^{1,2} des groupes de chimistes à travers le monde ont développé de nombreuses autres structures de polymères π -conjugués. Ce projet actuel s'inscrit dans cet héritage. Tout comme de nombreux autres matériaux organiques, le 2,7-carbazole et ses dérivés en échelle possèdent des avantages pour une utilisation dans diverses applications. Nous avons tenté d'illustrer ces avantages dans deux types d'applications spécifiques, les transistors organiques à effet de champ (TEOC) et les cellules photovoltaïques organiques (CPO).

La réalisation de ce projet s'est effectuée en plusieurs étapes clés. La synthèse des premiers poly(indolo[3,2-*b*]carbazole)s (PICs) et des poly(diindolo[3,2-*b*:2',3'-*h*]carbazole)s (PDICs) a permis de mieux comprendre l'effet du couplage en position 2 ou 3 de ces polymères par des techniques d'électrochimie avancées réalisées en collaboration avec le groupe du Dr. Zotti. Cette étude a illustré l'importance du couplage des polymères sur la conductivité électrique et les raisons expliquant ce phénomène. Tout porte à croire que l'oxydation de l'atome d'azote dans ces molécules est responsable de la conductivité électrique. L'axe de conjugaison traversant les ponts d'atomes d'azote des deux familles de polymères favorise la délocalisation des charges électriques et donc la conductivité électrique. Malheureusement, le faible potentiel d'oxydation des PDICs (0.08 – 0.09 V vs Ag/Ag⁺ ou 0.42 – 0.43 V vs ECS) limite leur utilisation à l'intérieur des TOECs et des CPOs. Alternativement, leur exploitation à l'intérieur de dispositifs thermoélectriques a été tentée. Dans ce type d'application, le polymère est utilisé à l'état oxydé comme les dispositifs thermoélectriques. Ces dispositifs permettent de transformer directement de la chaleur en électricité. Le flux de chaleur traversant un matériau semiconducteur est converti en courant électrique comme l'a initialement décrit Seebeck en 1821. Ainsi, le faible potentiel d'oxydation des PDICs n'est plus un obstacle pour son utilisation à l'intérieur de dispositifs nécessitant l'utilisation d'un matériau semiconducteur dopé comme composant actif. Les faibles masses molaires, la faible solubilité et la conductivité limitée de ces

polymères limitent toutefois les performances des dispositifs thermoélectriques.³⁵⁹ De même, les faibles masses molaires et la faible solubilité des PICs initiaux empêchaient la conception efficace de TEOCs et de CPOs.

Ces deux problématiques ont été résolues dans un deuxième temps. Diverses chaînes latérales ont été explorées pour augmenter la solubilité des PICs. Les deux meilleurs compromis trouvés, une chaîne 9-heptadécanyle (A ou $C_{8,8}$) et une chaîne 3,5-dioctylbenzène (B ou $Ar(C_8)_2$), permettent d'obtenir des polymères solubles dans la plupart des solvants organiques. Accessoirement, l'augmentation de la solubilité des polymères permet d'améliorer significativement les masses molaires des PICs par l'optimisation des conditions de polymérisation. Ces solutions trouvées pour augmenter les masses molaires et la solubilité des PICs ont également été appliquées avec succès sur les poly(2,7-carbazole)s (PCs). Parallèlement à notre étude, des solutions similaires (**Schéma 4.9**) ont également été proposées par les groupes des professeurs Iraqi^{269,270}, Koeckelberghs³⁶⁰ et Kijima.^{256,271,272} Puisque l'application ciblée dans un premier temps pour les PCs et les PICs était les TOECs, une attention particulière a été portée à la structure organisationnelle. Les analyses thermiques et de rayons X permettent de suggérer que deux classes de polymères adopteraient une configuration à l'état solide similaire à celle du fluorène. Un recuit des polymères portant une chaîne latérale de 3,5-dioctylbenzène (B ou $Ar(C_8)_2$) permet également d'améliorer l'organisation structurale. La combinaison d'un recuit organisateur et du transport des charges plus important dans l'axe de conjugaison traversant les ponts d'atomes d'azote mène à des performances en TOEC aussi élevées que $\approx 0.02 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le P2IC-B, le P2ICTT-B et le P3ICTT-B. Cette valeur reste cependant légèrement inférieure à celle des meilleurs polymères rapportés dans la littérature jusqu'à maintenant (**Tableau 1.1**). La stabilité chimique (aromaticité) et environnementale (potentiel d'oxydation élevé) des PICs laisse croire que les dispositifs connus à partir de ces polymères auront une durée de vie appréciable. Si ce dernier point s'avère positif, le P2IC-B pourrait représenter une alternative viable aux polythiophènes généralement instables à la lumière et à l'oxygène.

Les résultats obtenus en TEOCs ont fortement motivé la conception de polymères pour les cellules photovoltaïques à JHN. La mobilité élevée de certains poly(2,7-carbazole)s et des

poly(indolo[3,2-*b*]carbazole)s justifiait pleinement cet intérêt. Encore une fois, les polymères portant les chaînes latérales de 9-heptadécanyle (A ou C_{8,8}) et de 3,5-dioctylbenzène (B ou Ar(C₈)₂) ont été investigués. Selon nos résultats expérimentaux, le 2,7-carbazole à chaîne latérale de 9-heptadécanyle (A ou C_{8,8}) est clairement le meilleur motif pour la conception de polymères pour les CPOs. Plusieurs raisons expliquent cet état de fait. Le monomère de carbazole est facile à purifier. Combiné à une optimisation des conditions de polymérisation, des masses molaires supérieures peuvent ainsi être obtenues pour le PCDTBT. La présence d'une certaine organisation structurale favorise également le transport des charges dans ce polymère. Une mobilité des charges de 0.026 cm².v⁻¹.s⁻¹ est obtenue après un recuit du polymère à 170 °C. L'optimisation subséquente de la synthèse et de la fabrication des dispositifs démontre tout le potentiel de cette unité. Une efficacité de conversion énergétique très élevée (5.8 % AM 1.5G, 1000 W.m⁻²) est atteinte en cellules photovoltaïques à JHN pour ce polymère dans des conditions optimales. Le niveau énergétique LUMO (-3.60 eV) et la largeur de bande interdite (1.9 eV) du PCDTBT limitent les performances de ce polymère. Dans le meilleur des cas, une efficacité de conversion énergétique de 6.5 – 7.0 % pourrait être atteinte avec un dispositif optimisé et constitué du PCDTBT.^{13,83,119}

Ce polymère représente une alternative sérieuse au P3HT. Pour la même largeur de bande interdite que celle du P3HT, le PCDTBT possède un niveau énergétique HOMO et LUMO inférieur. Les dispositifs conçus à partir du PCDTBT et du PCBM-C₆₁ présentent un potentiel de circuit ouvert largement supérieur aux dispositifs conçus à partir du P3HT et du PCBM-C₆₁. À l'heure actuelle, le PCDTBT et le P3HT présentent des efficacités de conversion énergétique comparables. Un meilleur contrôle de la morphologie dans la couche active et des conditions de fabrication des dispositifs permettront sûrement, à long terme, d'atteindre des efficacités de conversion énergétique supérieures au P3HT. La stabilité thermique, chimique et environnementale du PCDTBT a également été démontrée. En comparaison au P3HT, un dispositif fabriqué à partir du PCDTBT devrait avoir une durée de vie beaucoup plus longue. Toutes ces raisons nous portent à croire que le PCDTBT devrait remplacer le P3HT dans la conception des CPOs, s'il devient commercialement disponible. À l'heure actuelle, les cellules photovoltaïques organiques représentent l'application niche la plus favorable pour le motif de 2,7-carbazole.

Plusieurs structures alternatives ont été élaborées pour optimiser à la fois le niveau énergétique LUMO (-3.8 – -4.0 eV) et la largeur de bande interdite (1.2 – 1.9 eV) des poly(2,7-carbazole)s. Différentes unités déficientes en électrons ont été combinées pour tenter d'atteindre ces valeurs. Cette étude nous a permis de développer un modèle mathématique fondé sur les calculs de DFT pour prédire avec succès la position du niveau énergétique HOMO et LUMO ainsi que la largeur de bande interdite (E_g) de copolymères de 2,7-carbazole en fonction de l'unité déficiente en électrons. Durant ce projet, nous avons synthétisé de nombreux polymères d'une largeur de bande interdite variant de 3.0 à 1.1 eV (**Figure 7.1**). Plusieurs structures prometteuses ont été isolées (PCDTPX, PCDZBT, PCDTT, PCDTQT-Hx, PCDTQT-PhOc). Cependant, aucun de ces polymères ne combine toutes les propriétés intrinsèques du PCDTBT. Certains polymères ne possèdent pas de masses molaires suffisamment élevées pour induire une morphologie idéale dans la jonction hétérogène nanocomposite. La structure organisationnelle à l'état solide d'autres polymères est fortement limitée. Malgré de nombreuses tentatives d'optimisation de la structure chimique du PCDTBT, nous sommes, pour l'instant, forcés de constater que cette structure est le compromis idéal entre tous les paramètres physico-chimiques régissant les CPOs. Néanmoins, une revue complète de la synthèse des nouveaux polymères et de la fabrication des dispositifs permettra possiblement d'obtenir des polymères surpassant les performances du PCDTBT dans le futur.



Figure 7.1 Photographie de solutions de différents copolymères alternés dérivés du 2,7-carbazole couvrant une largeur de bande interdite de 3.0 eV à 1.1 eV.

La conclusion précédente pose une dernière question importante. Quel est le rôle du motif de carbazole dans le PCDTBT? La réponse à cette question est primordiale pour la conception de nouveaux poly(2,7-carbazole)s efficaces pour les CPOs. Les copolymères dérivés du motif de 4,7-di-(2'-thiényl)-2,1,3-benzothiadiazole sont parmi les polymères les

plus performants en CPOs (**Tableau 1.2**). La contribution du 2,7-carbazole par rapport au pyrrole et au 2,7-fluorène n'est pas négligeable. Le motif de 2,7-carbazole favorise le transport des trous d'électrons dans le PCDTBT. Cependant, les performances exceptionnelles du PCDTBT sont probablement davantage attribuables à la partie de 4,7-di-(2'-thiényl)-2,1,3-benzothiadiazole. Il existe peut-être une interaction électronique (interaction de van der Waals, π - π ou dipôle-dipôle) favorable entre le PCBM et le 4,7-di-(2'-thiényl)-2,1,3-benzothiadiazole et promoteur du transport et du transfert des électrons du PCDTBT vers le PCBM. Cette conclusion est critique pour la conception de nouveaux polymères pour une application en CPOs. Existe-t-il un autre comonomère tout aussi performant que le 4,7-di-(2'-thiényl)-2,1,3-benzothiadiazole ? Cette étude permet de répondre en partie à cette question. Dans cette étude, les motifs électro-déficients les plus courants de la littérature et les plus faciles à synthétiser ont été utilisés. Une optimisation plus poussée de la synthèse du PCDTBX et du PCDTQT-PhOc résulterait peut-être en la découverte de nouveaux motifs électro-déficients hautement performants. Il existe sûrement d'autres unités électro-déficientes qui n'ont pas été explorées dans cette étude. La synthèse de ces motifs sera cependant plus complexe et plus difficile. De même, il n'est pas certain que de tels motifs pourront être facilement polymérisés par une polycondensation organométallique de Suzuki ou Stille dans les conditions décrites dans la littérature. Dans tous les cas, la découverte d'un nouveau motif électro-déficient nécessitera beaucoup d'efforts. Pour cette même raison, il sera judicieux de revoir de fond en comble la synthèse des P2ICDTBT, P3ICDTBT et PCDTBT-B. Ces polymères sont constitués du motif 4,7-di-(2'-thiényl)-2,1,3-benzothiadiazole. De plus, Chen et coll.¹⁰⁹ et Song et coll.³⁶¹ ont récemment démontré que des motifs proches de l'indolo[3,2-*b*]carbazole couplés au benzothiadiazole pouvait entraîner de bonnes performances en CPOs. Ainsi, des performances bien supérieures devraient donc être obtenues à partir de ces cinq structures.

7.2 Perspectives

L'organisation structurale engendrée par les chaînes latérales 9-heptadécanyle (A ou C_{8,8}) et 3,5-dioctylbenzène (B ou Ar(C₈)₂) ouvre la voie à l'utilisation des poly(2,7-carbazole)s et les poly(indolo[3,2-*b*]carbazole)s dans de nouvelles applications. Le transport efficace des charges dans ces matériaux est particulièrement utile dans des dispositifs

thermoélectriques. Dans certaines conditions, la conductivité d'un film de PCDTBT peut atteindre une valeur de 500 S.cm^{-1} . Dans les conditions optimales, le PCDTBT présente un facteur de puissance de $18 \mu\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$ comparable aux meilleures valeurs de la littérature.³⁶² Le développement de polymère spécifiquement conçu pour ce type d'application devrait révéler le plein potentiel des poly(2,7-carbazole)s comme matériel thermoélectrique. Pour l'instant, l'efficacité des CPOs conçus à partir des polymères présentés au chapitre 6 est relativement faible. Les polymères dérivés du PCDTQT et du PCDTBBT possèdent néanmoins une largeur de bande interdite très faible pour des polymères π -conjugués. La conception de photodétecteurs dans le proche infrarouge pourrait mettre en valeur ces polymères. De tels dispositifs sont beaucoup moins dépendants de l'efficacité de conversion de la lumière en électricité. Une dernière application pourrait également bénéficier des avancées effectuées dans cette étude. Pour boucler la boucle, les polymères synthétisés au chapitre 6 pourraient être utilisés dans des diodes électroluminescentes. Les travaux sur les diodes électroluminescentes bleues à base de poly(2,7-carbazole)s ont montré un déséquilibre important du transport des charges.¹⁶⁸ Les trous électrons voyagent beaucoup plus efficacement dans les poly(2,7-carbazole)s que les électrons. Les polymères présentés au chapitre 6 possèdent un transport de charges ambipolaire relativement équilibré.²⁸⁷ Il serait donc possible de concevoir des diodes électroluminescentes rouge ou infrarouge efficaces à partir de ces polymères. Ces diodes électroluminescentes infrarouge sont particulièrement intéressantes pour des applications en télécommunication. De même, en combinant différents monomères émettant dans diverses régions du spectre visible, il serait possible de concevoir des poly(2,7-carbazole)s pour une utilisation comme diode électroluminescente blanche pour l'éclairage industrielle ou domestique.

D'autres matériaux portant des atomes d'azote pouvant être fonctionnalisés pourraient également bénéficier de l'avancé que représente les chaînes latérales 9-heptadécanyyle (A ou $\text{C}_{8,8}$) et 3,5-dioctylbenzène (B ou $\text{Ar}(\text{C}_8)_2$). Les groupes du Prof. Koeckelberghs et du Prof. Müllen ont également utilisé une chaîne 9-heptadécanyyle pour augmenter la solubilité et l'organisation de poly(dithièno[3,2-*b*:2',3'-*d'*]pyrrole)s³⁶⁰ et de tétracarboxydiimide de quaterrylène.³⁶³ L'effet de ces chaînes sur l'organisation et la solubilité du polypyrrole serait intéressant à étudier. La conception de nouveaux oligomères et polymères à base

d'indolo[3,2-*b*]indole (**Schéma 7.1**) est encore plus intéressante. Les analogues de soufre et de sélénium de l'indolo[3,2-*b*]indole possèdent une excellente structure organisationnelle induite par des interactions intermoléculaires.³⁶⁴⁻³⁶⁹ Des mobilités de $3.9 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ sont atteintes pour certains de ces dérivés en TOEC. Malgré ces prémisses intéressantes, la chimie des indolo[3,2-*b*]indoles n'a été que très légèrement explorée. Seulement quelques oligomères³⁷⁰⁻³⁷² et polymères^{373,374} ont été rapportés dans la littérature entre 1976 et 2006. Seules les propriétés optiques et magnétiques de ces matériaux ont été explorées. L'indolo[3,2-*b*]indole est une unité riche en électrons. Tout comme pour le carbazole et l'indolo[3,2-*b*]carbazole, le transport des trous électrons dans ce matériau devrait être relativement efficace. En outre, ces matériaux posséderont une bonne stabilité thermique et environnementale raisonnable. Combinés aux chaînes latérales de 9-heptadécanyyle (A ou $\text{C}_{8,8}$) et de 3,5-dioctylbenzène (B ou $\text{Ar}(\text{C}_8)_2$), les polyindolo[3,2-*b*]indoles seront fort probablement des polymères solubles et organisés de masses molaires raisonnables. Si l'on considère l'ensemble des points susmentionnés, il est parfaitement logique de penser que les dérivés d'indolo[3,2-*b*]indoles devraient bien performer en TEOCs. Il est également plausible que ce matériau soit une excellente unité riche en électrons pour la conception de nouveaux polymères en CPOs. Le nombre de nouvelles classes de polymères π -conjugués non explorées est relativement limité. Cette classe de matériau réserve certainement d'agréables surprises.

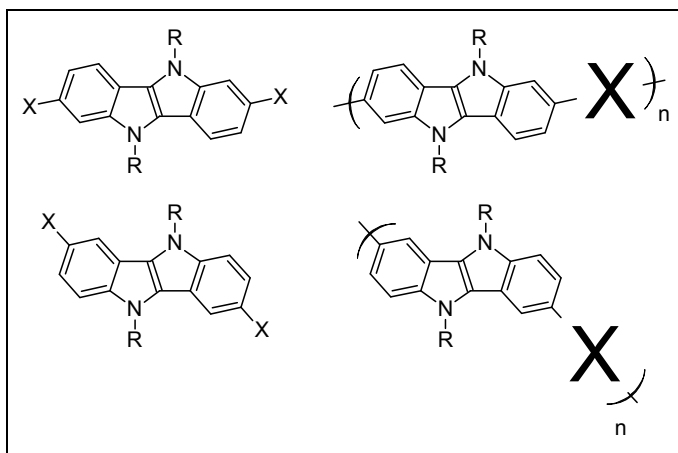


Schéma 7.1 Structure des oligo- et polyindolo[3,2-*b*]indoles.

Notre étude a révélé une lacune importante dans le développement des CPOs à JHN. Plus d'une centaine de polymères différents constituant la phase d'un donneur électron ont été

synthétisés par différents groupes de chimistes dans le monde. Le nombre d'accepteurs tel que le PCBM et les autres dérivés de fullerènes est beaucoup plus limité. Une partie de la recherche dans le domaine des CPOs devrait désormais être axée sur cette problématique. La substitution du C₆₀ ou du C₇₀ n'entraîne pas une grande variation du premier potentiel de réduction de ces espèces (± 100 mV).^{87,111,112} Un polymère qui ne possède pas un niveau énergétique LUMO adapté (-3.8 – -4.0 eV) au transfert d'électrons vers le C₆₀ ou le C₇₀ limite les performances des CPOs. Dans ces cas extrêmes, le dispositif ne sera pas fonctionnel. Cette problématique est particulièrement visible avec les différents PCDTQT et le PCDTBBT. Le transfert efficace des électrons vers le fullerène est limité par la position du niveau énergétique LUMO. Pour ces polymères, il faudrait réduire de ≈ 500 mV le premier potentiel de réduction du fullerène. De même, la position du niveau énergétique LUMO du niveau énergétique du PCDTBT réduit les performances des CPOs. Pour ce polymère, il faudrait augmenter de ≈ 400 mV le premier potentiel de réduction du fullerène pour maximiser le potentiel de circuit ouvert des dispositifs. Malheureusement, il n'existe pas de fullerènes répondant à ces critères. Les travaux de Vida et coll.³⁷⁵ sur la fonctionnalisation du C₆₀ par la réaction de Diels-Alder ouvrent une nouvelle voie de synthèse (**Schéma 7.2**). Cette méthodologie élégante permet d'introduire des unités riches ou pauvres en électrons en périphérie des fullerènes. Plus important encore, cette solution introduit une interaction électronique entre l'élément en périphérie et le fullerène par une conjugaison électronique. Pour les fonctionnalisations plus classiques, les groupements électro-donneurs ou électro-déficients sont généralement très éloignés du fullerène (**Schéma 1.4**).^{87,111,112} Les interactions électroniques avec le fullerène sont très faibles et le potentiel de réduction n'est que légèrement affecté. En variant les groupements X et Y, un ajustement du niveau énergétique LUMO du C₆₀ pourra être aussi précis que l'ajustement du niveau énergétique LUMO des polymères π -conjugués en fonction des groupements déficients en électrons. La fonctionnalisation des positions 3 et 4 du *S,S*-dioxydethiophène par des chaînes d'alkyle permettra également la modulation de la solubilité des composés. La séparation de phase entre le fullerène et le polymère sera conséquemment plus facilement ajustable pour optimiser la morphologie de la jonction hétérogène nanocomposite.

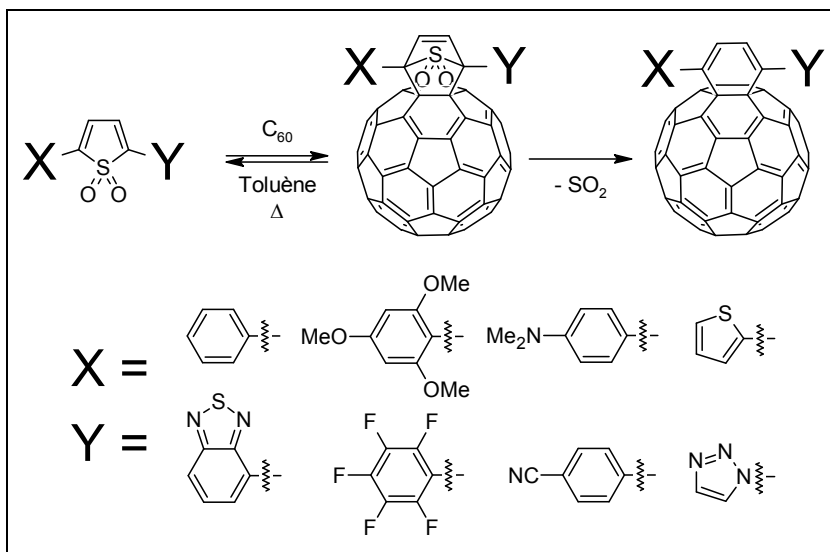


Schéma 7.2 Structure des dérivés du C₆₀ fonctionnalisé par une réaction de Diels-Alder.

Les polymères π -conjugués ont beaucoup évolué depuis la découverte des professeurs MacDiarmid, Shirakawa et Heeger. Il est difficile de prévoir où les évolutions scientifiques des prochaines années mèneront ce domaine de recherche. L'évolution rapide des technologies et la demande toujours croissante pour diverses sources d'énergie renouvelable assureront cependant la pérennité de la recherche scientifique. Dans l'immédiat, le développement de cellules photovoltaïques à faible coût représente une perspective économique très importante. Les polymères π -conjugués et notamment les poly(2,7-carbazole)s sont bien placés pour répondre à ce besoin de l'industrie.

Bibliographie

- (1) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578-580.
- (2) Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 39, 1098-1101.
- (3) Clery, D. *Science* **1994**, 263, 1700-1702.
- (4) Brédas, J. L.; Cornil, J.; Meyers, F., B., D. Dans *Handbook of conducting polymers*; Deuxième ed.; Skotheim, T. A., Elsenbaumer, R. L., Reynolds, J. R., Eds.; Marcel Dekker: New York, 1998, p 29.
- (5) Dimitrakopoulos, C. D.; Malenfant, P. R. L. *Adv. Mater.* **2002**, 14, 99-117.
- (6) Ling, M. M.; Bao, Z. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4824-4840.
- (7) Katz, H. E. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4748-4756.
- (8) Facchetti, A. *Mater. Today* **2007**, 10, 28-37.
- (9) Zaumseil, J.; Sirringhaus, H. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1296-1323.
- (10) Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, 11, 15-26.
- (11) Hoppe, H.; Sariciftci, N. S. *J. Mater. Res.* **2004**, 19, 1924-1945.
- (12) Gunes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1324-1338.
- (13) Thompson, Barry C.; Fréchet, Jean M. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 58-77.
- (14) Kraft, A.; Grimsdale, A. C.; Holmes, A. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 402-428.
- (15) Bernius, M. T.; Inbasekaran, M.; O'Brien, J.; Wu, W. *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1737-1750.
- (16) Akcelrud, L. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 875-962.
- (17) Choi, M.-C.; Kim, Y.; Ha, C.-S. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, 33, 581-630.
- (18) Argun, A. A.; Aubert, P.-H.; Thompson, B. C.; Schwendeman, I.; Gaupp, C. L.; Hwang, J.; Pinto, N. J.; Tanner, D. B.; MacDiarmid, A. G.; Reynolds, J. R. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4401-4412.
- (19) Sonmez, G. *Chem. Commun.* **2005**, 5251-5259.
- (20) Mortimer, R. J.; Dyer, A. L.; Reynolds, J. R. *Displays* **2006**, 27, 2-18.
- (21) Skotheim, T. A.; Reynolds, J. *Handbook of Conducting Polymers*; Troisième ed.; Marcel Dekker: New York, 2007.
- (22) Thomas, S. W.; Joly, G. D.; Swager, T. M. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1339-1386.
- (23) Herland, A.; Inganäs, O. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 1703-1713.
- (24) Ho, H.-A.; Najari, A.; Leclerc, M. *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 168-178.
- (25) Fesser, K.; Bishop, A. R.; Campbell, D. K. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1983**, 27, 4804-4825.
- (26) Tsui, B.; Reddinger, J. L.; Sotzing, G. A.; Soloducho, J.; Katritzky, A. R.; Reynolds, J. R. *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 2189-2200.
- (27) Holt, A. L.; Leger, J. M.; Carter, S. A. *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 044704-7.
- (28) Mullekom, H. A. M. v.; Vekemans, J. A. J. M.; Havinga, E. E.; Meijer, E. W. *Mater. Sci. Eng., R.* **2001**, 32, 1-40.
- (29) Roncali, J. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 1761-1775.
- (30) Ebisawa, F.; Kurokawa, T.; Nara, S. *J. Appl. Phys.* **1983**, 54, 3255-3259.
- (31) Tsumura, A.; Koezuka, H.; Ando, T. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 49, 1210-1212.
- (32) Fuchigami, H.; Tsumura, A.; Koezuka, H. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, 63, 1372-1374.
- (33) Allard, S.; Forster, M.; Souharce, B.; Thiem, H.; Scherf, U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4070-4098.
- (34) Sirringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; de Leeuw, D. M. *Nature* **1999**, 401, 685-688.

- (35) Abdou, M. S. A.; Orfino, F. P.; Son, Y.; Holdcroft, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4518-4524.
- (36) Schafferhans, J.; Baumann, A.; Deibel, C.; Dyakonov, V. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 093303-3.
- (37) Chabinye, M. L.; Street, R. A.; Northrup, J. E. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 123508-3.
- (38) Ong, B. S.; Wu, Y.; Li, Y.; Liu, P.; Pan, H. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4766-4778.
- (39) Osaka, I.; McCullough, R. D. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1202-1214.
- (40) Sirringhaus, H.; Wilson, R. J.; Friend, R. H.; Inbasekaran, M.; Wu, W.; Woo, E. P.; Grell, M.; Bradley, D. D. C. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 406-408.
- (41) Lu, G.; Usta, H.; Risko, C.; Wang, L.; Facchetti, A.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7670-7685.
- (42) Lim, E.; Jung, B. J.; Lee, J.; Shim, H. K.; Lee, J. I.; Yang, Y. S.; Do, L. M. *Macromolecules* **2005**, *38*, 4531-4535.
- (43) Babel, A.; Jenekhe, S. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13656.
- (44) Bürgi, L.; Turbiez, M.; Pfeiffer, R.; Bienewald, F.; Kirner, H.-J.; Winnewisser, C. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2217-2224.
- (45) Assadi, A.; Svensson, C.; Willander, M.; Inganäs, O. *Appl. Phys. Lett.* **1988**, *53*, 195-197.
- (46) Bao, Z.; Dodabalapur, A.; Lovinger, A. J. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 4108-4110.
- (47) Sirringhaus, H.; Tessler, N.; Friend, R. H. *Science* **1998**, *280*, 1741-1744.
- (48) Wang, G.; Swensen, J.; Moses, D.; Heeger, A. J. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 6137-6141.
- (49) McCullough, R. D.; Sauvé, G.; Cooper, J. R.; Iovu, M. C.; Osaka, I.; Lambeth, D. N.; Li, B.; Weiss, L.; Fedder, G.; Kowalewski, T. *Abstracts of Papers*, 234th ACS National Meeting, Boston, MA, United States, August 19-23, 2007, POLY-577.
- (50) Ong, B. S.; Wu, Y.; Liu, P.; Gardner, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3378-3379.
- (51) Li, Y.; Wu, Y.; Liu, P.; Birau, M.; Pan, H.; Ong, B. S. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 3029-3032.
- (52) Wu, Y.; Liu, P.; Gardner, S.; Ong, B. S. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 221-223.
- (53) Heeney, M.; Bailey, C.; Genevicius, K.; Shkunov, M.; Sparrowe, D.; Tierney, S.; McCulloch, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1078-1079.
- (54) Usta, H.; Lu, G.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9034-9035.
- (55) McCulloch, I.; Heeney, M.; Bailey, C.; Genevicius, K.; MacDonald, I.; Shkunov, M.; Sparrowe, D.; Tierney, S.; Wagner, R.; Zhang, W.; Chabinye, M. L.; Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Toney, M. F. *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 328-333.
- (56) Pan, H.; Li, Y.; Wu, Y.; Liu, P.; Ong, B. S.; Zhu, S.; Xu, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4112-4113.
- (57) Zhang, M.; Tsao, H. N.; Pisula, W.; Yang, C.; Mishra, A. K.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3472-3473.
- (58) Osaka, I.; Sauvé, G.; Zhang, R.; Kowalewski, T.; McCullough, R. D. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 4160-4165.
- (59) Liu, J.; Zhang, R.; Sauvé, G.; Kowalewski, T.; McCullough, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13167-13176.
- (60) Zhang, W.; Li, J.; Zou, L.; Zhang, B.; Qin, J.; Lu, Z.; Poon, Y. F.; Chan-Park, M. B.; Li, C. M. *Macromolecules* **2008**, *41*, 8953-8955.
- (61) Fong, H. H.; Pozdin, V. A.; Amassian, A.; Malliaras, G. G.; Smilgies, D.-M.; He, M.; Gasper, S.; Zhang, F.; Sorensen, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13202-13203.
- (62) Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Liu, E. N. K. J.; Fréchet, J. M. J. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1519-1522.
- (63) Zen, A.; Pflaum, J.; Hirschmann, S.; Zhuang, W.; Jaiser, F.; Asawapirom, U.; Rabe, J. P.; Scherf, U.; Neher, D. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 757-764.
- (64) Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Kadnikova, E. N.; Liu, J.; Frechet, J. M. J.; Toney, M. F. *Macromolecules* **2005**, *38*, 3312-3319.

- (65) Zhang, R.; Li, B.; Iovu, M. C.; Jeffries-El, M.; Sauvé, G.; Cooper, J.; Jia, S.; Tristram-Nagle, S.; Smilgies, D. M.; Lambeth, D. N.; McCullough, R. D.; Kowalewski, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3480-3481.
- (66) Fumagalli, L.; Binda, M.; Natali, D.; Sampietro, M.; Salmoiraghi, E.; Di Gianvincenzo, P. *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, 084513-8.
- (67) Garnier, F. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 209-215.
- (68) de Leeuw, D. M.; Simenon, M. M. J.; Brown, A. R.; Einhard, R. E. F. *Synth. Met.* **1997**, *87*, 53-59.
- (69) Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183-185.
- (70) Hoth, C. N.; Schilinsky, P.; Choulis, S. A.; Brabec, C. J. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2806-2813.
- (71) Yu, G.; Heeger, A. J. *J. Appl. Phys.* **1995**, *78*, 4510-4515.
- (72) Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. *Science* **1995**, *270*, 1789-1791.
- (73) Halls, J. J. M.; Walsh, C. A.; Greenham, N. C.; Marseglia, E. A.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B. *Nature* **1995**, *376*, 498-500.
- (74) Brabec, C. J. *Sol. Energy Mater.* **2004**, *83*, 273-292.
- (75) Kim, J. Y.; Kim, S. H.; Lee, H. H.; Lee, K.; Ma, W.; Gong, X.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 572-576.
- (76) Irwin, M. D.; Buchholz, D. B.; Hains, A. W.; Chang, R. P. H.; Marks, T. J. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2008**, *105*, 2783-2787.
- (77) Chen, H.-Y.; LoMichael, K. F.; Yang, G.; Monbouquette, H. G.; Yang, Y. *Nat. Nano.* **2008**, *3*, 543-547.
- (78) Singh, V.; Thakur, A. K.; Pandey, S. S.; Takashima, W.; Kaneto, K. *Org. Electron.* **2008**, *9*, 790-796.
- (79) Tao, C.; Ruan, S.; Zhang, X.; Xie, G.; Shen, L.; Kong, X.; Dong, W.; Liu, C.; Chen, W. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 193307-3.
- (80) Hadipour, A.; de Boer, B.; Wildeman, J.; Kooistra, F. B.; Hummelen, J. C.; Turbiez, M. G. R.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J.; Blom, P. W. M. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1897-1903.
- (81) Kim, J. Y.; Lee, K.; Coates, N. E.; Moses, D.; Nguyen, T.-Q.; Dante, M.; Heeger, A. J. *Science* **2007**, *317*, 222-225.
- (82) Hadipour, A.; de Boer, B.; Blom, P. W. M. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 169-181.
- (83) Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789-794.
- (84) Brabec, C. J.; Winder, C.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C.; Dhanabalan, A.; Hal, P. A. v.; Janssen, R. A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 709-712.
- (85) Svensson, M.; Zhang, F.; Veenstra, S. C.; Verhees, W. J. H.; Hummelen, J. C.; Kroon, J. M.; Inganäs, O.; Andersson, M. R. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 988-991.
- (86) Shaheen, S. E.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Padinger, F.; Fromherz, T.; Hummelen, J. C. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 841-843.
- (87) Wienk, M. M.; Wiljan, J. M. K.; Verhees, J. H.; Knol, J.; Hummelen, J. C.; Hal, P. A. v.; Janssen, R. A. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3371-3375.
- (88) Padinger, F.; Rittberger, R. S.; Sariciftci, N. S. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 85-88.
- (89) Li, G.; Shrotriya, V.; Huang, J.; Yao, Y.; Moriarty, T.; Emery, K.; Yang, Y. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 864-868.
- (90) Reyes-Reyes, M.; Kim, K.; Carroll, D. L. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 083506-3.
- (91) Ma, W.; Yang, C.; Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1617-1622.
- (92) Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2008**, *16*, 61-67.
- (93) Yao, Y.; Shi, C.; Li, G.; Shrotriya, V.; Pei, Q.; Yang, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 153507-3.

- (94) Zhang, F.; Jespersen, K. G.; Björström, C.; Svensson, M.; Andersson, M. R.; Sundström, V.; Magnusson, K.; Moons, E.; Yartsev, A.; Inganäs, O. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 667-674.
- (95) Andersson, L. M.; Zhang, F.; Inganäs, O. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 071108-3.
- (96) Slooff, L. H.; Veenstra, S. C.; Kroon, J. M.; Moet, D. J. D.; Sweelssen, J.; Koetse, M. M. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 143506-3.
- (97) Wang, F.; Luo, J.; Yang, K.; Chen, J.; Huang, F.; Cao, Y. *Macromolecules* **2005**, *38*, 2253-2260.
- (98) Zhang, F.; Mammo, W.; Andersson, L. M.; Admassie, S.; Andersson, M. R.; Inganäs, O. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2169-2173.
- (99) Hou, J.; Tan, Z.; Yan, Y.; He, Y.; Yang, C.; Li, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4911-4916.
- (100) Mühlbacher, D.; Scharber, M.; Morana, M.; Zhu, Z.; Waller, D.; Gaudiana, R.; Brabec, C. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2884-2889.
- (101) Peet, J.; Kim, J. Y.; Coates, N. E.; Ma, W. L.; Moses, D.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 497-500.
- (102) Wong, W.-Y.; Wang, X.-Z.; He, Z.; Djuricic, A. B.; Yip, C.-T.; Cheung, K.-Y.; Wang, H.; Mak, C. S. K.; Chan, W.-K. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 521-527.
- (103) Wong, W. Y.; Wang, X. Z.; He, Z.; Chan, K. K.; Djuricic, A. B.; Cheung, K. Y.; Yip, C. T.; Ng, A. M. C.; Xi, Y. Y.; Mak, C. S. K.; Chan, W. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14372-14380.
- (104) Gadisa, A.; Mammo, W.; Andersson, L. M.; Admassie, S.; Zhang, F.; Andersson, M. R.; Inganäs, O. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 3836-3842.
- (105) Boudreault, P.-L. T.; Michaud, A.; Leclerc, M. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 2176-2179.
- (106) Wang, E.; Wang, L.; Lan, L.; Luo, C.; Zhuang, W.; Peng, J.; Cao, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 033307-3.
- (107) Wienk, M. M.; Turbiez, M.; Gilot, J.; Janssen, R. A. J. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2556-2560.
- (108) Baek, N. S.; Hau, S. K.; Yip, H.-L.; Acton, O.; Chen, K.-S.; Jen, A. K. Y. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5734-5736.
- (109) Chen, C.-P.; Chan, S.-H.; Chao, T.-C.; Ting, C.; Ko, B.-T. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12828-12833.
- (110) Hou, J.; Chen, H.-Y.; Zhang, S.; Li, G.; Yang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16144-16145.
- (111) Brabec, C. J.; Cravino, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S.; Fromherz, T.; Rispen, M. T.; Sanchez, L.; Hummelen, J. C. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 374-380.
- (112) Kooistra, F. B.; Knol, J.; Kastenber, F.; Popescu, L. M.; Verhees, W. J. H.; Kroon, J. M.; Hummelen, J. C. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 551-554.
- (113) Kooistra, F. B.; Mihailitchi, V. D.; Popescu, L. M.; Kronholm, D.; Blom, P. W. M.; Hummelen, J. C. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3068-3073.
- (114) Backer, S. A.; Sivula, K.; Kavulak, D. F.; Frechet, J. M. J. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2927-2929.
- (115) Yang, C.; Kim, J. Y.; Cho, S.; Lee, J. K.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6444-6450.
- (116) Lenes, M.; Wetzelaer, G.-J. A. H.; Kooistra, F. B.; Veenstra, S. C.; Hummelen, K. J.; Blom, P. W. M. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2116-2119.
- (117) Konarka Technologies. <http://www.konarka.com/> (accédé 15 septembre 2008)
- (118) Plextronics - Light. Power. Circuitry. <http://plextronics.com/index.aspx> (accédé 15 septembre 2008)
- (119) Koster, L. J. A.; Mihailitchi, V. D.; Blom, P. W. M. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 093511-3.
- (120) Minnaert, B.; Burgelman, M. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2007**, *15*, 741-748.

- (121) Jørgensen, M.; Norrman, K.; Krebs, F. C. *Sol. Energy Mater.* **2008**, *92*, 686-714.
- (122) Reference Solar Spectral Irradiance: Air Mass 1.5.
<http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/> (accédé 15 septembre 2008)
- (123) Bundgaard, E.; Krebs, F. C. *Sol. Energy Mater.* **2007**, *91*, 954-985.
- (124) Snaith, H. J.; Friend, R. H. *Thin Solid Films* **2004**, *451-452*, 567-571.
- (125) Schilinsky, P.; Asawapirom, U.; Scherf, U.; Biele, M.; Brabec, C. J. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2175-2180.
- (126) Hiorns, R. C.; de Bettignies, R.; Leroy, J.; Bailly, S.; Firon, M.; Sentein, C.; Khoukh, A.; Preud'homme, H.; Dagron-Lartigau, C. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 2263-2273.
- (127) Ballantyne, A. M.; Chen, L.; Dane, J.; Hammant, T.; Braun, F. M.; Heeney, M.; Duffy, W.; McCulloch, I.; Bradley, D. D. C.; Nelson, J. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 2373-2380.
- (128) Dennler, G.; Scharber, M. C.; Ameri, T.; Denk, P.; Forberich, K.; Waldauf, C.; Brabec, C. J. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 579-583.
- (129) Reppe, W.; Keyssner, E. Deutsches Reich Patentschrift DE618120, 1935.
- (130) Reppe, W.; Keyssner, E.; Dorrer, E. Deutsches Reich Patentschrift DE664231, 1938.
- (131) Grazulevicius, J. V.; Strohrig, P.; Pielichowski, J.; Pielichowski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1297-1353.
- (132) Morin, J.-F.; Leclerc, M.; Adès, D.; Siove, A. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 761-778.
- (133) Siove, A.; Adès, D. *Polymer* **2004**, *45*, 4045-4049.
- (134) Marrec, P.; Dano, C.; Gueguen-Simonet, N.; Simonet, J. *Synth. Met.* **1997**, *89*, 171-179.
- (135) Robinson, B. J. *Chem. Soc.* **1963**, 3097-3099.
- (136) Jacob, J.; Zhang, J.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K.; Gaal, M.; List, E. J. W. *Macromolecules* **2003**, *36*, 8240-8245.
- (137) Janosik, T.; Wahlström, N.; Bergman, J. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 9159-9180.
- (138) Knolker, H. J.; Reddy, K. R. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4303-4428.
- (139) Sánchez, C.; Méndez, C.; Salas, J. A. *Nat. Prod. Rep.* **2006**, *23*, 1007-1045.
- (140) Hu, N. X.; Xie, S.; Popovic, Z.; Ong, B.; Hor, A. M.; Wang, S. J. *Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5097-5098.
- (141) Hu, N.-X.; Xie, S.; Popovic, Z. D.; Ong, B.; Hor, A.-M. *Synth. Met.* **2000**, *111-112*, 421-424.
- (142) Wakim, S.; Bouchard, J.; Blouin, N.; Michaud, A.; Leclerc, M. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3413-3416.
- (143) Bouchard, J.; Wakim, S.; Leclerc, M. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5705-5711.
- (144) Wakim, S.; Leclerc, M. *Synlett* **2005**, 1223-1234.
- (145) Morin, J. F.; Leclerc, M. *Macromolecules* **2001**, *34*, 4680-4682.
- (146) Smith, P. A. S.; Brown, B. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 2435-2437.
- (147) Heinrich, L. *Chem. Ber.* **1953**, *86*, 522-524.
- (148) Täuber, E. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1891**, *24*, 197-201.
- (149) Täuber, E. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1892**, *25*, 128-133.
- (150) Cadogan, J. I. G.; Carmeron-Wood, M.; Makie, R. K.; Searle, R. J. G. *J. Chem. Soc.* **1965**, 4831-4837.
- (151) Cadogan, J. I. G. *Synthesis* **1969**, 11-17.
- (152) Dierschke, F.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *Synthesis* **2003**, 2470-2472.
- (153) Zotti, G.; Schiavon, G.; Zecchin, S.; Morin, J. F.; Leclerc, M. *Macromolecules* **2002**, *35*, 2122-2128.
- (154) Yamamoto, T.; Morita, A.; Miyazaki, Y.; Maruyama, T.; Wakayama, H.; Zhou, Z. H.; Nakamura, Y.; Kanbara, T.; Sasaki, S.; Kubota, K. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1214-1223.
- (155) Yamamoto, T. *Synlett* **2003**, 425-450.
- (156) Babudri, F.; Cicco, S. R.; Farinola, G. M.; Naso, F.; Bolognesi, A.; Porzio, W. *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 905-911.

- (157) Bao, Z.; Chan, W. K.; Yu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12426-12435.
- (158) Rehahn, M.; Schluter, A.-D.; Wegner, G.; Feast, W. J. *Polymer* **1989**, *30*, 1060-1062.
- (159) Schlüter, A. D. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1533-1556.
- (160) Ranger, M.; Rondeau, D.; Leclerc, M. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7686-7691.
- (161) Woo, E. P.; Inbasekaran, M.; Shiang, W. R.; Roof, G. R. US Patent 5,708,130, 1997.
- (162) Leclerc, M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 2867-2873.
- (163) Bergman, J.; Janosik, T.; Wahlstrom, N. Dans *Adv. Heterocycl. Chem.*; Academic Press: 2001; Vol. 80, p 1-71.
- (164) Yudina, L. N.; Bergman, J. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1265-1275.
- (165) Wakim, S.; Bouchard, J.; Simard, M.; Drolet, N.; Tao, Y.; Leclerc, M. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4386-4388.
- (166) Morin, J.-F.; Beaupré, S.; Leclerc, M.; Lévesque, I.; D'Iorio, M. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 341-343.
- (167) Leclerc, M.; Morin, J.-F. US Patent 6,833,432, 2004.
- (168) Drolet, N. *Étude de dispositifs électro-optiques à base de matériaux dérivés de l'unité 2,7-carbazole*; Thèse de doctorat, Université Laval, 2006.
- (169) Iraqi, A.; Wataru, I. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 442-448.
- (170) Drolet, N.; Morin, J. F.; Leclerc, N.; Wakim, S.; Tao, Y.; Leclerc, M. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1671-1682.
- (171) Li, J.; Dierschke, F.; Wu, J.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 96-100.
- (172) Leclerc, N.; Michaud, A.; Sirois, K.; Morin, J. F.; Leclerc, M. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1694-1704.
- (173) Ooi, Z. E.; Tam, T. L.; Shin, R. Y. C.; Chen, Z. K.; Kietzke, T.; Sellinger, A.; Baumgarten, M.; Müllen, K.; deMello, J. C. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4619-4622.
- (174) Wu, Y.; Li, Y.; Gardner, S.; Ong, B. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 614-618.
- (175) Li, Y.; Wu, Y.; Gardner, S.; Ong, B. S. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 849-853.
- (176) Boudreault, P. L. T.; Wakim, S.; Blouin, N.; Simard, M.; Tessier, C.; Tao, Y.; Leclerc, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9125-9136.
- (177) Guo, Y.; Zhao, H.; Yu, G.; Di, C.-a.; Liu, W.; Jiang, S.; Yan, S.; Wang, C.; Zhang, H.; Sun, X.; Tao, X.; Liu, Y. *Adv. Mater.* **2008**, sous presse.
- (178) List, E. J. W.; Guentner, R.; Freitas, P. S. d.; Scherf, U. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 374-378.
- (179) Gong, X.; Iyer, P. K.; Moses, D.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J.; Xiao, S. S. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 325-330.
- (180) Noh, Y.-Y.; Kim, D.-Y.; Yoshida, Y.; Yase, K.; Jung, B.-J.; Lim, E.; Shim, H.-K.; Azumi, R. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 2953-2955.
- (181) Noh, Y.-Y.; Kim, D.-Y.; Yoshida, Y.; Yase, K.; Jung, B.-J.; Lim, E.; Shim, H.-K.; Azumi, R. *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 104504-7.
- (182) Jo, J.; Vak, D.; Noh, Y.-Y.; Kim, S.-S.; Lim, B.; Kim, D.-Y. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 654-659.
- (183) Blouin, N.; Michaud, A.; Gendron, D.; Wakim, S.; Blair, E.; Neagu-Plesu, R.; Belletête, M.; Durocher, G.; Tao, Y.; Leclerc, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 732-742.
- (184) Rault-Berthelot, J.; Angely, L.; Delaunay, J.; Simonet, J. *New J. Chem.* **1987**, *11*, 487-494.
- (185) Johansson, T.; Mammo, W.; Svensson, M.; Andersson, M. R.; Inganäs, O. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1316-1323.
- (186) D'Andrade, B. W.; Datta, S.; Forrest, S. R.; Djurovich, P.; Polikarpov, E.; Thompson, M. E. *Org. Electron.* **2005**, *6*, 11-20.
- (187) Admassie, S.; Inganäs, O.; Mammo, W.; Perzon, E.; Andersson, M. R. *Synth. Met.* **2006**, *156*, 614-623.
- (188) Ishii, H.; Sugiyama, K.; Yoshimura, D.; Ito, E.; Ouchi, Y.; Seki, K. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **1998**, *4*, 24-33.

- (189) Sano, T.; Hamada, Y.; Shibata, K. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **1998**, *4*, 34-39.
- (190) Thompson, B. C.; Kim, Y. G.; Reynolds, J. R. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5359-5362.
- (191) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*; Deuxième ed.; John Wiley and Sons, Inc.: New York, 2001.
- (192) Mühlbacher, D.; Neugebauer, H.; Cravino, A.; Sariciftci, N. S.; Duren, J. K. J. v.; Dhanabalan, A.; Hal, P. A. v.; Janssen, R. A. J.; Hummelen, J. C. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2002**, *385*, 85-92.
- (193) Pommerehne, J.; Vestweber, H.; Guss, W.; Mahrt, R. F.; Bässler, H.; Porsch, M.; Daub, J. *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 551-554.
- (194) Ponomarenko, S. A.; Kirchmeyer, S.; Elschner, A.; Alpatova, N. M.; Halik, M.; Klauk, H.; Zschieschang, U.; Schmid, G. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 579-586.
- (195) Bredas, J. L.; Silbey, R.; Boudreaux, D. S.; Chance, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6555-6559.
- (196) Kulkarni, A. P.; Tonzola, C. J.; Babel, A.; Jenekhe, S. A. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4556-4573.
- (197) Janietz, S.; Bradley, D. D. C.; Grell, M.; Giebeler, C.; Inbasekaran, M.; Woo, E. P. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 2453-2455.
- (198) Sun, Q.; Wang, H.; Yang, C.; Li, Y. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 800-806.
- (199) Gomer, R.; Tryson, G. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 4413-4424.
- (200) Zotti, G.; Schiavon, G. *Synth. Met.* **1989**, *31*, 347-357.
- (201) Wakim, S.; Blouin, N.; Gingras, E.; Tao, Y.; Leclerc, M. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1798-1803.
- (202) Blouin, N.; Michaud, A.; Leclerc, M. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2295 - 2300.
- (203) Wahlström, N.; Romero, I.; Bergman, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *2004*, 2593-2602.
- (204) Wahlström, N.; Stensland, B.; Bergman, J. *Synthesis* **2004**, 1187-1194.
- (205) Robinson, B. *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 227-250.
- (206) Ishii, H. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 275-283.
- (207) Appukkuttan, P.; Van der Eycken, E.; Dehaen, W. *Synlett* **2005**, 127-133.
- (208) Dierschke, F.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 1147-1154.
- (209) Archer, G. A.; Kalish, R. I.; Ning, R. Y.; Sluboski, B. C.; Stempel, A.; Steppe, T. V.; Sternbach, L. H. *J. Med. Chem.* **1977**, *20*, 1312-1317.
- (210) Bellamy, F. D.; Ou, K. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 839-842.
- (211) Field, J. E.; Hill, T. J.; Venkataraman, D. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6071-6078.
- (212) Setayesh, S.; Marsitzky, D.; Müllen, K. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2016-2020.
- (213) Hagberg, E. C.; Olson, D. A.; Sheares, V. V. *Macromolecules* **2004**, *37*, 4748-4754.
- (214) Seitz, D. E.; Lee, S. H.; Hanson, R. N.; Bottaro, J. C. *Synth. Commun.* **1983**, *13*, 121-128.
- (215) Scherf, U.; List, E. J. W. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 477-487.
- (216) Cao, J.; Kampf, J. W.; Curtis, M. D. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 404-411.
- (217) Meng, H.; Perepichka, D. F.; Wudl, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 658-661.
- (218) Belletête, M.; Durocher, G.; Hamel, S.; Côté, M.; Wakim, S.; Leclerc, M. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 104303-9.
- (219) Huchet, L.; Akoudad, S.; Levillain, E.; Roncali, J.; Emge, A.; Bäuerle, P. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 7776-7781.
- (220) Diaz, A. F.; Crowley, J.; Bargon, J.; Gardini, G. P.; Torrance, J. B. *J. Electroanal. Chem.* **1981**, *121*, 355-361.
- (221) Sotzing, G. A.; Reynolds, J. R.; Steel, P. J. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 795-798.
- (222) Hill, M. G.; Mann, K. R.; Miller, L. L.; Penneau, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2728-2730.
- (223) Bäuerle, P.; Segelbacher, U.; Gaudl, K.-U.; Huttenlocher, D.; Mehring, M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 76-78.
- (224) Miller, L. L.; Mann, K. R. *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 417-423.

- (225) Graf, D. D.; Duan, R. G.; Campbell, J. P.; Miller, L. L.; Mann, K. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5888-5899.
- (226) Chidsey, C. E. D.; Murray, R. W. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 1479-1484.
- (227) Zotti, G.; Schiavon, G.; Berlin, A.; Pagani, G. *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 551-554.
- (228) Iovine, P. M.; Kellett, M. A.; Redmore, N. P.; Therien, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8717-8727.
- (229) Flatt, A. K.; Yao, Y.; Maya, F.; Tour, J. M. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1752-1755.
- (230) Coulson, D. R. *Inorg. Synth.* **1971**, *13*, 121.
- (231) Grosu, I.; Ple, G.; Mager, S.; Mesaros, E.; Dulau, A.; Gego, C. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 2905-2916.
- (232) Cammidge, A. N.; Crepy, K. V. L. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6832-6835.
- (233) Clayden, J. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 4335-4335.
- (234) Iraqi, A.; Waturu, I. *Synth. Met.* **2001**, *119*, 159-160.
- (235) Fu, Y.; Bo, Z. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 1704-1710.
- (236) Pisula, W.; Kastler, M.; Wasserfallen, D.; Pakula, T.; Mullen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8074-8075.
- (237) Alder, R. W.; Anderson, K. R. *Chem. Commun.* **1998**, 309 - 310.
- (238) Leclerc, M.; Ranger, M.; Bélanger-Gariépy, F. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1998**, *C54*, 799-801.
- (239) Ranger, M.; Leclerc, M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 3306-3313.
- (240) Surin, M.; Sonar, P.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K.; Lazzaroni, R.; Leclère, P. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1426-1434.
- (241) Cocherel, N.; Poriel, C.; Rault-Berthelot, J.; Barrière, F.; Audebrand, N.; Slawin, Alexandra M. Z.; Vignau, L. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11328-11342.
- (242) Grell, M.; Bradley, D. D. C.; Ungar, G.; Hill, J.; Whitehead, K. S. *Macromolecules* **1999**, *32*, 5810-5817.
- (243) Dieter, N. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1365-1385.
- (244) Chen, S. H.; Su, A. C.; Su, C. H.; Chen, S. A. *Macromolecules* **2005**, *38*, 379-385.
- (245) Chen, S. H.; Su, A. C.; Chen, S. A. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 10067-10072.
- (246) Li, N.; Zhang, X.; Geng, Y.; Su, Z. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 1806-1813.
- (247) Su, C. H.; Jeng, U.; Chen, S. H.; Lin, S. J.; Ou, Y. T.; Chuang, W. T.; Su, A. C. *Macromolecules* **2008**, *41*, 7630-7636.
- (248) Marzoni, G.; Garbrecht, W. L. *Synthesis* **1987**, 651-653.
- (249) Walker, S. D.; Barder, T. E.; Martinelli, J. R.; Buchwald, S. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1871-1876.
- (250) Barder, T. E.; Walker, S. D.; Martinelli, J. R.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4685-4696.
- (251) Wilson, S. R.; Jacob, L. A. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4833-4836.
- (252) Ma, D.; Cai, Q. *Synlett* **2004**, 128-130.
- (253) Cai, H. Z. Q.; Ma, D. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5164 -5173.
- (254) Klapars, A.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14844-14845.
- (255) Toto, P.; Gesquiere, J.-C.; Deprez, B.; Willand, N. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 1181-1186.
- (256) Kobayashi, N.; Koguchi, R.; Kijima, M. *Macromolecules* **2006**, *39*, 9102-9111.
- (257) Remmers, M.; Schulze, M.; Wegner, G. *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 239-252.
- (258) Vanhee, S.; Rulkens, R.; Lehmann, U.; Rosenauer, C.; Schulze, M.; Kohler, W.; Wegner, G. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5136-5142.
- (259) Burchard, W. *Adv. Polym. Sci.* **1999**, *143*, 113-194.
- (260) Young, R. J. L., P. A. *Introduction to polymers*; Deuxième ed.; Chapman and Hall: Londres 1991.
- (261) Galarini, R.; Musco, A.; Pontellini, R.; Bolognesi, A.; Destri, S.; Catellani, M.; Mascherpa, M.; Zhuo, G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 364 - 365.

- (262) Bolognesi, A.; Catellani, M.; Porzio, W.; Speroni, F.; Galarini, R.; Musco, A.; Pontellini, R. *Polymer* **1993**, *34*, 4150-4155.
- (263) Bao, Z.; Chan, W. K.; Yu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12426-12435.
- (264) Tierney, S.; Heeney, M.; McCulloch, I. *Synth. Met.* **2005**, *148*, 195-198.
- (265) Naber, John R.; Buchwald, Stephen L. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 957-961.
- (266) Farina, V.; Krishnamurthy, V.; Scott, W. J. *The Stille Reaction*; John Wiley and Sons, Inc.: New York, 1998.
- (267) Zhang, Z.-B.; Fujiki, M.; Tang, H.-Z.; Motonaga, M.; Torimitsu, K. *Macromolecules* **2002**, *35*, 1988-1990.
- (268) Bringmann, G.; Mortimer, A. J. P.; Keller, P. A.; Gresser, M. J.; Garner, J.; Breuning, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5384-5427.
- (269) Iraqi, A.; Simmance, T. G.; Yi, H.; Stevenson, M.; Lidzey, D. G. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5789-5797.
- (270) Yi, H.; Iraqi, A.; Stevenson, M.; Elliott, C. J.; Lidzey, D. G. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1155-1160.
- (271) Kobayashi, N.; Kijima, M. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 081113-3.
- (272) Koguchi, R.; Kobayashi, N.; Shinnai, T.; Oikawa, K.; Tsuchiya, K.; Kijima, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 439-449.
- (273) Li, Y.; Wu, Y.; Ong, B. S. *Macromolecules* **2006**, *39*, 6521-6527.
- (274) Pisula, W.; Kastler, M.; Wasserfallen, D.; Pakula, T.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8074-8075.
- (275) Lin, C. H.; Tour, J. J. *Org. Chem.* **2002**, *67*, 7761-7768.
- (276) Gong, L. Z.; Hu, Q. S.; Pu, L. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 2358-2367.
- (277) Fyles, T. M.; Knoy, R.; Mullen, K.; Sieffert, M. *Langmuir* **2001**, *17*, 6669-6674.
- (278) Guijarro, D.; Martinez, P.; Yus, M. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1237-1244.
- (279) Katritzky, A. R.; Nowak-Wydra, B.; Marson, C. M. *Chem. Scripta* **1987**, *27*, 477-478.
- (280) Inganäs, O.; Svensson, M.; Zhang, F.; Gadisa, A.; Persson, N. K.; Wang, X.; Andersson, M. R. *Appl. Phys. A* **2004**, *79*, 31-35.
- (281) Pilgram, K.; Zupan, M.; Skiles, R. J. *Heterocycl. Chem.* **1970**, *7*, 629-633.
- (282) Kitamura, C.; Tanaka, S.; Yamashita, Y. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 570-578.
- (283) Zhang, C. US Patent 7,271,824, 2007.
- (284) Mullekom, H. A. M. v.; Vekemans, J. A. J. M.; Meijer, E. W. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1235-1243.
- (285) Yoshida, Y.; Sakakura, Y.; Aso, N.; Okada, S.; Tanabe, Y. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 2183-2192.
- (286) Abbel, R.; Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W. *Macromolecules* **2008**, *41*, 7497-7504.
- (287) Gaudiana, R., Données provenant de Konarka Technologies.
- (288) Towns, C.; Wallace, P.; Allen, I.; Pounds, T.; Murtagh, L. US Patent 7,173,103, 2007.
- (289) Tretiak, S.; Mukamel, S. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3171-3212.
- (290) Belletête, M.; Blouin, N.; Boudreault, P. L. T.; Leclerc, M.; Durocher, G. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 13696-13704.
- (291) Perrier, A.; Maurel, F.; Aubard, J. J. *Photochem. Photobiol., A* **2007**, *189*, 167-176.
- (292) Kurashige, Y.; Nakajima, T.; Kurashige, S.; Hirao, K.; Nishikitani, Y. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 5544-5548.
- (293) Osuna, R. M.; Ortiz, R. P.; Okamoto, T.; Suzuki, Y.; Yamaguchi, S.; Hernandez, V.; Lopez Navarrete, J. T. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 7488-7496.
- (294) Liu, T.; Gao, J.-S.; Xia, B.-H.; Zhou, X.; Zhang, H.-X. *Polymer* **2007**, *48*, 502-511.
- (295) Morvillo, P.; Bobeico, E. *Sol. Energy Mater.* **2008**, *92*, 1192-1198.
- (296) Zhang, F.; Perzon, E.; Wang, X.; Mammo, W.; Andersson, M. R.; Inganäs, O. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 745-750.

- (297) Wang, X.; Perzon, E.; Oswald, F.; Langa, F.; Admassie, S.; Andersson, M. R.; Inganäs, O. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1665-1670.
- (298) Wang, X.; Perzon, E.; Mammo, W.; Oswald, F.; Admassie, S.; Persson, N.-K.; Langa, F.; Andersson, M. R.; Inganäs, O. *Thin Solid Films* **2006**, *511-512*, 576-580.
- (299) Lee, B. L.; Yamamoto, T. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1375-1382.
- (300) Thomas, A.; Sliwa, W. *Heterocycles* **1983**, *20*, 1043-1048.
- (301) Fukumoto, H.; Yamamoto, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 2975-2982.
- (302) Pilgram, K.; Zupan, M. *J. Heterocycl. Chem.* **1974**, *11*, 813-814.
- (303) Hammick, D. L.; Edwakdes, W. A. M.; Steiner, E. R. *J. Chem. Soc.* **1931**, 3308-3313.
- (304) Edelmann, Michael J.; Raimundo, J.-M.; Utesch, Nils F.; Diederich, F.; Boudon, C.; Gisselbrecht, J.-P.; Gross, M. *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 2195-2213.
- (305) Gorohmaru, H.; Thiemann, T.; Sawada, T.; Takahashi, K.; Nishi-i, K.; Ochi, N.; Kosugi, Y.; Mataka, S. *Heterocycles* **2002**, *56*, 421-431.
- (306) Tsuboyama, A.; Iwawaki, H.; Furugori, M.; Mukaide, T.; Kamatani, J.; Igawa, S.; Moriyama, T.; Miura, S.; Takiguchi, T.; Okada, S.; Hoshino, M.; Ueno, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12971-12979.
- (307) Kokil, A.; Yao, P.; Weder, C. *Macromolecules* **2005**, *38*, 3800-3807.
- (308) Liu, P.; Huang, M.; Pan, W.; Zhang, Y.; Hu, J.; Deng, W. *J. Lumin.* **2006**, *121*, 109-112.
- (309) Likhar, Pravin R.; Roy, M.; Roy, S.; Subhas, M. S.; Kantam, M. L.; Sreedhar, B. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 1968-1974.
- (310) Toyota, K.; Okada, K.; Katsuta, H.; Morita, N. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 145-151.
- (311) Chen, C. T. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4389-4400.
- (312) Donley, C. L.; Zaumseil, J.; Andreasen, J. W.; Nielsen, M. M.; Sirringhaus, H.; Friend, R. H.; Kim, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12890-12899.
- (313) Tuladhar, S. M.; Poplavskyy, D.; Choulis, S. A.; Durrant, J. R.; Bradley, D. D. C.; Nelson, J. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1171-1182.
- (314) Mihailitchi, V. D.; Koster, L. J. A.; Blom, P. W. M.; Melzer, C.; de Boer, B.; van Duren, J. K. J.; Janssen, R. A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 795-801.
- (315) Gadisa, A.; Wang, X.; Admassie, S.; Perzon, E.; Oswald, F.; Langa, F.; Andersson, M. R.; Inganäs, O. *Org. Electron.* **2006**, *7*, 195-204.
- (316) Andersson, L. M.; Inganäs, O. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 082103-3.
- (317) Morteani, A. C.; Sreearunothai, P.; Herz, L. M.; Friend, R. H.; Silva, C. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 247402-4.
- (318) Li, W.; Katz, H. E.; Lovinger, A. J.; Laquindanum, J. G. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 458-465.
- (319) Yamamoto, T.; Arai, M.; Kokubo, H.; Sasaki, S. *Macromolecules* **2003**, *36*, 7986-7993.
- (320) Akhtaruzzaman, M.; Kamata, N.; Nishida, J.-i.; Ando, S.; Tada, H.; Tomura, M.; Yamashita, Y. *Chem. Commun.* **2005**, 3183 - 3185.
- (321) Ando, S.; Murakami, R.; Nishida, J. i.; Tada, H.; Inoue, Y.; Tokito, S.; Yamashita, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14996-14997.
- (322) Mamada, M.; Nishida, J. i.; Kumaki, D.; Tokito, S.; Yamashita, Y. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5404-5409.
- (323) Mamada, M.; Nishida, J.-i.; Tokito, S.; Yamashita, Y. *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 766-767.
- (324) Moon, H.; Jahng, W. S.; Curtis, M. D. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4856-4863.
- (325) Lee, B.-L.; Han, K.-M.; Lee, E.-K.; Kang, I.-N.; Kim, D. H.; Lee, S. *Synth. Met.* **2008**, sous presse.
- (326) Smith, W. T., Jr.; Kovelesky, A. C.; Patterson, J. M. *J. Heterocycl. Chem.* **1968**, *5*, 295-297.
- (327) Yang, J.; Jiang, C.; Zhang, Y.; Yang, R.; Yang, W.; Hou, Q.; Cao, Y. *Macromolecules* **2004**, *37*, 1211-1218.
- (328) Wei, P.; Duan, L.; Zhang, D.; Qiao, J.; Wang, L.; Wang, R.; Dong, G.; Qiu, Y. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 806-818.

- (329) Ruiz Delgado, M. C.; Hernandez, V.; Lopez Navarrete, J. T.; Tanaka, S.; Yamashita, Y. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 2516-2526.
- (330) Perzon, E.; Wang, X.; Zhang, F.; Mammo, W.; Delgado, J. L.; de la Cruz, P.; Inganäs, O.; Langa, F.; Andersson, M. R. *Synth. Met.* **2005**, *154*, 53-56.
- (331) Perzon, E.; Wang, X.; Admassie, S.; Inganäs, O.; Andersson, M. R. *Polymer* **2006**, *47*, 4261-4268.
- (332) Xia, Y.; Luo, J.; Deng, X.; Li, X.; Li, D.; Zhu, X.; Yang, W.; Cao, Y. *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 511-520.
- (333) Kmínek, I.; Cimrová, V.; Výprachtický, D.; Pavlaková, P. *Macromol. Symp.* **2008**, *268*, 100-104.
- (334) Petersen, M. H.; Hagemann, O.; Nielsen, K. T.; Jorgensen, M.; Krebs, F. C. *Sol. Energy Mater.* **2007**, *91*, 996-1009.
- (335) Wu, R.; Schumm, J. S.; Pearson, D. L.; Tour, J. M. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6906-6921.
- (336) Mammo, W.; Admassie, S.; Gadisa, A.; Zhang, F.; Inganäs, O.; Andersson, M. R. *Sol. Energy Mater.* **2007**, *91*, 1010-1018.
- (337) Perzon, E.; Zhang, F.; Andersson, M.; Mammo, W.; Inganäs, O.; Andersson, M. R. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3308-3311.
- (338) Billingsley, K. L.; Anderson, K. W.; Buchwald, S. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3484-3488.
- (339) Sonmez, G.; Shen, C. K. F.; Rubin, Y.; Wudl, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1498-1502.
- (340) Sonmez, G.; Sonmez, H. B.; Shen, C. K. F.; Wudl, F. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1905-1908.
- (341) Sonmez, G.; Sonmez, H. B.; Shen, C. K. F.; Jost, R. W.; Rubin, Y.; Wudl, F. *Macromolecules* **2005**, *38*, 669-675.
- (342) Campos, L. M.; Tontcheva, A.; Gunes, S.; Sonmez, G.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S.; Wudl, F. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4031-4033.
- (343) Jayakannan, M.; Hal, P. A. v.; Janssen, R. A. J. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 251-261.
- (344) Jayakannan, M.; Hal, P. A. V.; Janssen, R. A. J. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 2360-2372.
- (345) Cheng, K.-F.; Chueh, C.-C.; Lin, C.-H.; Chen, W.-C. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 6305-6316.
- (346) Beaujuge, P. M.; Ellinger, S.; Reynolds, J. R. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 795-799.
- (347) Wu, P.-T.; Kim, F. S.; Champion, R. D.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **2008**, *41*, 7021-7028.
- (348) Anant, P.; Lucas, N. T.; Jacob, J. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5533-5536.
- (349) Srinivasan, N. S.; Lee, D. G. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1574-1574.
- (350) Cremlyn, R. J.; Swinbourne, F. J.; Shode, O. O.; Lynch, J. *J. Heterocycl. Chem.* **1987**, *24*, 117-121.
- (351) McCulloch, I.; Bailey, C.; Giles, M.; Heeney, M.; Love, I.; Shkunov, M.; Sparrowe, D.; Tierney, S. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1381-1385.
- (352) Heeney, M.; Bailey, C.; Genevicius, K.; Shkunov, M.; Sparrowe, D.; Tierney, S.; McCulloch, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1078-1079.
- (353) Ong, B.; Wu, Y.; Jiang, L.; Liu, P.; Murti, K. *Synth. Met.* **2004**, *142*, 49-52.
- (354) Lee, J. K.; Ma, W. L.; Brabec, C. J.; Yuen, J.; Moon, J. S.; Kim, J. Y.; Lee, K.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3619-3623.
- (355) Yao, Y.; Hou, J.; Xu, Z.; Li, G.; Yang, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 1783-1789.
- (356) Pivrikas, A.; Stadler, P.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. *Org. Electron.* **2008**, *9*, 775-782.
- (357) Huang, W. Y.; Huang, P. T.; Han, Y. K.; Lee, C. C.; Hsieh, T. L.; Chang, M. Y. *Macromolecules* **2008**, *41*, 7485-7489.
- (358) Karsten, B. P.; Janssen, R. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3513-3516.

- (359) Lévesque, I.; Bertrand, P. O.; Blouin, N.; Leclerc, M.; Zecchin, S.; Zotti, G.; Ratcliffe, C. I.; Klug, D. D.; Gao, X.; Gao, F.; Tse, J. S. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2128-2138.
- (360) Koeckelberghs, G.; DeCremer, L.; Persoons, A.; Verbiest, T. *Macromolecules* **2007**, *40*, 4173-4181.
- (361) Song, S.; Jin, Y.; Kim, S. H.; Moon, J.; Kim, K.; Kim, J. Y.; Park, S. H.; Lee, K.; Suh, H. *Macromolecules* **2008**, *41*, 7296-7305.
- (362) Aïch, R. B.; Blouin, N.; Bouchard, A.; Leclerc, M. *Chem. Mater.* **2008**, *sous presse*.
- (363) Tsao, H. N.; Pisula, W.; Li, Z.; Osikowicz, W.; Salaneck, W. R.; Müllen, K. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2715-2719.
- (364) Takimiya, K.; Ebata, H.; Sakamoto, K.; Izawa, T.; Otsubo, T.; Kunugi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12604-12605.
- (365) Takimiya, K.; Kunugi, Y.; Konda, Y.; Ebata, H.; Toyoshima, Y.; Otsubo, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3044-3050.
- (366) Ebata, H.; Izawa, T.; Miyazaki, E.; Takimiya, K.; Ikeda, M.; Kuwabara, H.; Yui, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15732-15733.
- (367) Yamamoto, T.; Takimiya, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2224-2225.
- (368) Izawa, T.; Miyazaki, E.; Takimiya, K. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3388-3392.
- (369) Um, M.-C.; Kwak, J.; Hong, J.-P.; Kang, J.; Yoon, D. Y.; Lee, S. H.; Lee, C.; Hong, J.-I. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4698-4703.
- (370) Hünig, S.; Steinmetz, H.-C. *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, *1976*, 1090-1102.
- (371) Kaszynski, P.; Dougherty, D. A. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5209-5220.
- (372) Dobrin, S.; Kaszynski, P.; Ikeda, S.; Waluk, J. *Chem. Phys.* **1997**, *216*, 179-192.
- (373) Murray, M. M.; Kaszynski, P.; Kaisaki, D. A.; Chang, W.; Dougherty, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8152-8161.
- (374) Jin, Y.; Kim, K.; Song, S.; Kim, J.; Kim, J.; Park, S. H.; Lee, K.; Suh, H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006**, *27*, 1043-1047.
- (375) Vida, Y.; Suau, R.; Casado, J.; Berlin, A.; López, J. T.; Ezequiel, N.; Pérez-Inestrosa *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1345-1349.