



HAL
open science

Ingénierie moléculaire de polymères semi-conducteurs halogénés : influence de la nature et de la position des halogènes

Théodore Olla

► **To cite this version:**

Théodore Olla. Ingénierie moléculaire de polymères semi-conducteurs halogénés : influence de la nature et de la position des halogènes. Polymères. Université de Strasbourg, 2019. Français. NNT : 2019STRAE018 . tel-03238204

HAL Id: tel-03238204

<https://theses.hal.science/tel-03238204v1>

Submitted on 27 May 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ÉCOLE DOCTORALE DE PHYSIQUE ET CHIMIE PHYSIQUE

**Institut de Chimie et Procédés pour
l'Énergie, l'Environnement et la Santé
(ICPEES – UMR 7515)**

THÈSE présentée par

Théodore OLLA

soutenue le **30 août 2019**

pour obtenir le grade de **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/Spécialité : Chimie des polymères

**Ingénierie moléculaire de polymères
semi-conducteurs halogénés
Influence de la nature et de la position des halogènes**

THÈSE DIRIGÉE PAR :

D^r Nicolas LECLERC

Chargé de recherche, université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

P^r Thierry TOUPANCE

D^r Christine LARTIGAU-DAGRON

Professeur des universités, université de Bordeaux

Maître de conférences, université de Pau et des pays de l'Adour

AUTRES MEMBRES DU JURY :

D^r Martin BRINKMANN

Directeur de recherche, université de Strasbourg

Théodore OLLA

**Ingénierie moléculaire de polymères
semi-conducteurs halogénés**

Influence de la nature et de la position des halogènes

*Thèse de doctorat
soutenue à l'université de Strasbourg
le vendredi 30 août 2019*

Et vous, atomes échappés
À l'œil perçant du microscope
Vos mystères développés
Brillent aux yeux de Calliope

La vérité, fille du temps
Déchire le voile des fables
Je vois des mondes innombrables
Et j'aperçois leurs habitants...

FRANÇOIS-JOACHIM DE PIERRE,
CARDINAL DE BERNIS

Remerciements

Je remercie tout d'abord les membres de mon jury de thèse, Christine Lartigau-Dagron, Martin Brinkmann et le professeur Thierry Toupance, d'avoir bien voulu m'honorer de leur présence et juger de mon travail accompli au cours des trois dernières années. Merci également à mon directeur de thèse, Nicolas Leclerc, pour m'avoir permis de réaliser cette thèse et pour l'avoir encadrée pendant trois ans, ainsi qu'à MM. Cuong Pham-Huu et Guy Schlatter, directeurs de l'ICPEES, pour m'avoir accueilli dans leur unité de recherche.

Une thèse de doctorat étant nécessairement un travail d'équipe, il me faut aussi remercier de leur aide les chercheurs et les enseignants-chercheurs avec lesquels j'ai collaboré au cours de ces trois ans : merci, donc, à Gilles Ulrich et à Stéphane Méry pour avoir bien voulu juger de mon travail à l'occasion de ma soutenance à mi-parcours et m'avoir, à cette occasion, fait profiter de leur expérience et proposé de nouvelles idées de recherche ; merci à Benoît Heinrich pour les analyses de polymères par DSC, par SAXS et par GIWAXS, à Emeric Wasielewski pour ses conseils sur la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire, à Anne et Pascal Hébraud pour m'avoir permis d'effectuer des mesures de DLS à l'IPCMS, à Laure Biniek pour avoir mis à ma disposition le spectromètre UV/visible de l'institut Charles-Sadron, à Patrick Lévêque, Olzhas Ibraikulov et Amina Labiod pour la fabrication des dispositifs opto-électroniques, au professeur Thomas Heiser pour avoir dirigé et animé notre groupe de travail transversal regroupant chimistes, physico-chimistes et physiciens intéressés par la problématique des semi-conducteurs organiques sur le campus de Cronenbourg.

Merci également au personnel technique de l'ICPEES qui m'a toujours apporté son aide lorsque je l'ai sollicitée : Christophe Mélart, Christophe Sutter et surtout Stéphanie Ferry qui a beaucoup travaillé à mes côtés sur les synthèses du PF₁, du PCl₁ et du PCl₂. Je rends également hommage au travail fourni par les élèves-ingénieurs de l'ECPM que j'ai eu le plaisir d'encadrer au cours de leurs stages : Quentin, Clémentine, Solenne et Melvin, qui se sont tous distingués par leur efficacité et leur enthousiasme.

Merci encore aux chercheurs avec qui notre équipe a collaboré, en France et à l'étranger, et qui ont apporté leur pierre à l'édification de ce travail de recherche : Thomas Bura, du LPEP (université Laval de Québec) pour ses conseils sur certaines méthodologies de synthèse organique, Olivier Boyron, du C2P2 (université Claude-Bernard de Lyon) pour ses caractérisations de polymères par chromatographie d'exclusion stérique, l'université des sciences et technologies de Pohang, en Corée du Sud, pour nous avoir permis l'accès à leur synchrotron grâce auquel nous avons pu étudier nos matériaux par GIWAXS, et surtout Anne Lesage et Ribal Jabbour, du centre de RMN à très hauts champs de Lyon, avec qui j'ai eu la chance de mener une collaboration aussi agréable que fructueuse, nous ayant permis de caractériser la structure de mes polymères à l'état solide par résonance magnétique nucléaire à l'angle magique.

Pour leur présence, leur soutien, je veux encore remercier mes collègues de l'équipe PolyFun, à commencer par mon épouse Florence, mais aussi Domitille, Carole, Líza, Céline, Manon, Mohammad, Yunhui, Mariana, Géraldine, Lisa et Meng. Merci également à mes collègues de la Bioteam pour leur très bon accueil lorsqu'il m'a fallu déménager chez eux : Sophie, Kim, Audrey, Julien et Alfred.

Mon expérience en thèse n'aurait pas été complète si je n'avais pas eu l'opportunité, si agréable et si enrichissante, d'enseigner le génie des procédés à l'institut universitaire de technologie d'Illkirch-Graffenstaden. J'exprime donc toute ma reconnaissance à Claire Courson pour m'avoir proposé ce poste, ainsi qu'à Sylvie Choua, René Luss et Julien Boehler, mes collègues du département de chimie, pour l'excellent accueil qu'ils m'ont fait.

J'exprime enfin ma profonde gratitude à Emmanuelle Marie, à Anne-Sophie Vaillard et à toute l'équipe organisatrice des 46^e journées d'études des polymères qui se sont tenues du 23 au 28 septembre 2018 à Gif-sur-Yvette : grâce à eux, j'ai eu la chance de faire des rencontres exceptionnelles, celles de Baptiste, de Vivien, de Louis, d'Adi, de Clémence, de Camille, de Matthieu, de Vincent, de Dyhia, d'Antoine et de tous les autres Guillaume. Je leur dois les meilleurs moments de ces trois dernières années.

Introduction générale

Il y a maintenant belle lurette que les matériaux macromoléculaires ne se limitent plus aux polymères de commodités, ceux dont on fait des bouteilles de lait ou des emballages. Les polymères ont évolué, leurs structures se sont complexifiées, et leurs applications couvrent aujourd'hui un spectre si large que ces pages ne suffiraient sans doute pas à toutes les lister. Beaucoup de ces applications ont néanmoins un point commun : elles visent à remplacer l'utilisation de matériaux inorganiques, souvent lourds, rares, coûteux, polluants ou de fabrication difficile, par des polymères plus légers, plus faciles à retraiter, plus aisément disponibles puisqu'ils sont issus de la chimie organique, et surtout, plus aisément adaptables à différentes variantes d'utilisation puisque celle-ci offre la possibilité de faire de l'ingénierie moléculaire bien plus facilement que ne le fait la chimie minérale.

Les polymères semi-conducteurs en constituent l'une des nombreuses familles. Leur émergence date de la fin des années 1970, mais depuis, ils se sont largement répandus dans les laboratoires de recherche du monde entier, et, de là, dans le monde industriel qui leur a rapidement trouvé des applications concrètes : diodes électroluminescentes, transistors pour l'électronique, modules de thermoélectricité, cellules solaires. À l'université de Strasbourg, ces problématiques mobilisent des équipes de chercheurs issus de plusieurs laboratoires : l'ICPEES, où l'essentiel de cette thèse a été réalisé, l'IPCMS, l'institut Charles-Sadron, l'ICube ; le croisement des expertises des chimistes, des physico-chimistes et des physiciens formant ce « consortium d'électronique organique » nous permet ainsi d'étudier toutes les facettes des semi-conducteurs organiques, de leur synthèse jusqu'à leur utilisation en dispositif opto-électronique.

Notre intérêt est plus spécifiquement dirigé vers les problématiques d'ingénierie moléculaire, qui constituent un domaine majeur de l'étude des semi-conducteurs organiques. Connaître l'origine des phénomènes qui influencent dans tel ou tel sens les propriétés des matériaux est en effet essentiel au chimiste qui souhaite concevoir une structure moléculaire donnant lieu à des propriétés intéressantes à l'échelle macroscopique. Nous cherchons en particulier à déterminer les bonnes manières d'obtenir des polymères semi-conducteurs qui, une fois utilisés comme matériaux photoactifs de cellules solaires, nous permettront d'obtenir des rendements de conversion élevés, de nature, peut-être, à concurrencer un jour ceux de leurs analogues inorganiques.

Il se trouve que depuis quelques années, la fluoration du squelette conjugué des polymères semi-conducteurs s'est imposée comme une méthode d'ingénierie moléculaire majeure ; dans un grand nombre de cas, elle a permis d'en optimiser à la fois la structure énergétique, la géométrie et la morphologie, avec des effets souvent impressionnants sur les performances des dispositifs opto-électroniques et particulièrement des cellules solaires. Plus récemment, des résultats similaires, quoique moins systématiques, ont commencé à être obtenus à partir de matériaux non plus fluorés, mais chlorés.

Dans le cadre de cette thèse de doctorat, nous nous sommes proposé d'étudier les raisons de ces succès dans une optique de génie des produits, c'est-à-dire de mise en relation fine de la structure des matériaux à l'échelle atomique ou moléculaire avec leurs propriétés à l'échelle macroscopique : propriétés thermophysiques, propriétés optiques, comportement en solution, mobilités des porteurs de charges, mais aussi performances en tant que matériaux photoactifs de cellules solaires organiques. Quoi qu'on ait pu en penser les premiers temps, la fluoration ne doit en effet pas être considérée comme une « méthode miracle » pour augmenter à coup sûr les performances photovoltaïques des semi-conducteurs organiques : comme toutes les méthodes d'ingénierie moléculaire, elle a ses limites et ses inconvénients. D'autre part, les modèles permettant d'expliquer les raisons pour lesquelles le fluor permet souvent une amélioration aussi notable des performances du matériau, et qui font la part belle à l'influence de l'électronégativité extrême de cet élément, nous semblent aujourd'hui incomplets. La comparaison de matériaux fluorés avec leurs analogues chlorés doit donc nous permettre de déterminer si le chlore peut être une alternative intéressante au fluor, mais aussi et surtout de compléter notre connaissance de la façon dont ces deux halogènes influencent, l'un et l'autre, les propriétés opto-électroniques des semi-conducteurs organiques et plus particulièrement, dans le cas qui nous occupe, des polymères semi-conducteurs.

Le premier chapitre nous permettra d'introduire les notions physiques et chimiques nécessaires à la compréhension des semi-conducteurs organiques : leur structures chimique et énergétique, leurs propriétés opto-électroniques, ainsi que les principales méthodes de caractérisation de ces propriétés. Nous y développerons plus particulièrement leur application dans le cadre des dispositifs photovoltaïques qui constituent notre cœur de métier. De même, le chapitre II nous permettra d'introduire les notions d'ingénierie moléculaire dans les polymères semi-conducteurs, et de présenter l'« état de l'art » de nos connaissances concernant les différentes influences des halogènes sur les propriétés opto-électroniques de ces matériaux, d'un point de vue énergétique, géométrique et morphologique.

Le chapitre III introduira un premier exemple d'ingénierie moléculaire réalisé autour du fluor et du chlore. Nous y présenterons la synthèse et l'étude de terpolymères halogénés de structure benzothiadiazole/thiophène/thiénothiophène similaire à celle du « PF₂ », un polymère fluoré déjà largement étudié à l'université de Strasbourg et ayant donné, lors de son utilisation comme matériau de type *p* dans des dispositifs photovoltaïques, des résultats particulièrement intéressants, avec des rendements de conversion avoisinant les 10 %. La comparaison d'une famille d'analogues fluorés et chlorés de ce polymère nous permettra notamment d'étudier l'influence du nombre et de la nature des halogènes dans les polymères semi-conducteurs et de confirmer le rôle joué par l'encombrement stérique du chlore sur la géométrie et la morphologie de ces espèces.

Le chapitre IV sera consacré à la synthèse régiosélective de bithiophènes β -dihalogénés, destinés à servir de monomères pour l'élaboration de polymères semi-conducteurs. Les différentes voies de synthèse envisageables seront présentées et discutées, et des méthodes optimisées seront proposées pour chacune des quatre molécules (dont deux n'ayant encore jamais été synthétisées, d'après la littérature scientifique) constituant cette série. Les copolymères obtenus par couplage de ces bithiophènes avec un motif thiéno pyrroledione seront étudiés dans le chapitre V de la façon la plus exhaustive possible ; on s'attachera à caractériser l'influence de la nature et de la position des halogènes sur leur comportement en solution, sur leurs propriétés thermophysiques et opto-électroniques, mais aussi et surtout sur leur organisation à l'état solide. Nous espérons notamment en profiter pour mieux comprendre le rôle des liaisons faibles dans les propriétés des semi-conducteurs organiques. À cette fin, une méthode innovante d'étude des structures macromoléculaires à l'état solide par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire à l'angle magique sera employée. Des analogues moléculaires de ces polymères, destinés à en modéliser le comportement, seront également synthétisés et étudiés, et les limites de cette stratégie seront débattues.

Enfin, le chapitre VI étendra cette étude à des copolymères de structure naphthalène di-imide/bithiophène, voisine des précédents, mais laissant davantage de place à l'influence de la nature des halogènes sur les propriétés des matériaux. Nous montrerons en outre que ceux-ci sont susceptibles d'être utilisés comme matériau de type n dans des dispositifs photovoltaïques « tout-organique » efficaces.

*
* *

Avertissement

Peut-être plus encore que dans le reste de la chimie, les structures rencontrées dans le domaine des semi-conducteurs organiques possèdent fréquemment plusieurs appellations, différentes de celles préconisées par l'IUPAC : un même objet portera donc souvent des noms différents en fonction des sources bibliographiques. Ainsi le 2-benzothiophène (nomenclature systématique) pourra-t-il également porter les noms plus ou moins explicites de « benzo[*c*]thiophène », « isobenzothiophène », « isothianaphtène » ou « 2-thia-2*H*-isoindène ».

Par souci de clarté, nous nous sommes imposés l'usage d'une même appellation pour chaque objet tout au long de cette thèse. Celle-ci peut donc, à l'occasion, différer des appellations employées dans les sources bibliographiques qui lui sont relatives.

Néanmoins, lorsqu'aucune ambiguïté n'est possible, nous nous autoriserons à utiliser des notations abrégées. À titre d'exemple, le motif « thiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione » pourra être désigné sous l'appellation simplifiée de « thiéno[3,4-*c*]pyrroledione » ou sous le sigle « TPD ».

Fonctionnement et applications des semi-conducteurs organiques

I - Principes généraux

1. Historique

Jusqu'au milieu du XX^e siècle, l'aptitude à conduire l'électricité est restée l'apanage des matériaux de la chimie minérale : seuls les métaux et quelques rares autres matériaux inorganiques, comme le graphite, étaient réputés conducteurs. De même, les semi-conducteurs connus étaient des métalloïdes (le germanium, le silicium), des non-métaux sous des formes allotropiques proches de celles des métaux (le sélénium gris) ou encore des minéraux (le carbure de silicium, le sulfure de plomb ou « galène », l'oxyde cuivreux ou « cuprite »). Au contraire, les matériaux issus de la chimie organique et de la chimie macromoléculaire étaient réputés comme excellents isolants en toutes circonstances.

Cette vision duale a été mise à mal par la découverte de matériaux organiques conducteurs ou semi-conducteurs. Dès 1941, le prix Nobel de médecine Albert Szent-Györgyi émettait l'hypothèse que certaines protéines étaient dotées d'une structure électronique en bandes, analogue à celle des métaux^[1] * ; cinq ans plus tard, il décrivait pour la première fois l'observation d'un effet photoélectrique sur un matériau organique^[2] En 1948, Dan Eley qualifiait pour la première fois une molécule organique, la phtalocyanine (**fig. 1 a**), de « semi-conductrice »^[3] et en 1950, Hideo Akamatu et Hirō Inokuchi annonçaient la découverte de trois nouvelles molécules de ce genre, aux structures proches de celle d'un feuillet de graphène^[4] En 1953, André Bernanose découvrait les propriétés électroluminescentes de composés organiques dérivés de l'acridine^[5] La première théorie des semi-conducteurs organiques, due à Martin Pope et Hartmut Kallmann, fut publiée en 1960^[6] Finalement, en 1974, l'équipe de John McGinness parvenait à fabriquer le premier dispositif intégrant un semi-conducteur organique, une mélanine de synthèse^[7]

Malgré ces avancées, les conductivités de ces matériaux sont longtemps demeurées extrêmement faibles ; à titre d'exemple, celles mesurées par Akamatu et Inokuchi ne dépassaient guère 10^{-10} S/cm^[4] C'est des polymères que vient la révolution, lorsqu'en 1977, une équipe du laboratoire d'Alan MacDiarmid à l'université de Pennsylvanie découvre que le polyacétylène,

* Les références bibliographiques sont rassemblées en fin de document (p. 271 à 294).

en particulier dans sa configuration *trans*, est un matériau conducteur, et que sa conductivité peut être améliorée par dopage aux vapeurs d'iode.^[8] Les résultats sont particulièrement impressionnants : 7 à 8 ordres de grandeurs peuvent être gagnés par cette méthode, ce qui fait du *trans*-polyacétylène dopé un matériau conducteur de qualité comparable à l'argent. Les semi-conducteurs organiques entrent ainsi dans une nouvelle phase de leur histoire, où leurs propriétés avoisinent désormais celles de leurs homologues inorganiques. Ces travaux vaudront à Alan MacDiarmid, Hideki Shirakawa et Alan Heeger le prix Nobel de chimie en 2000, « pour la découverte et le développement des polymères conducteurs. »^[9]

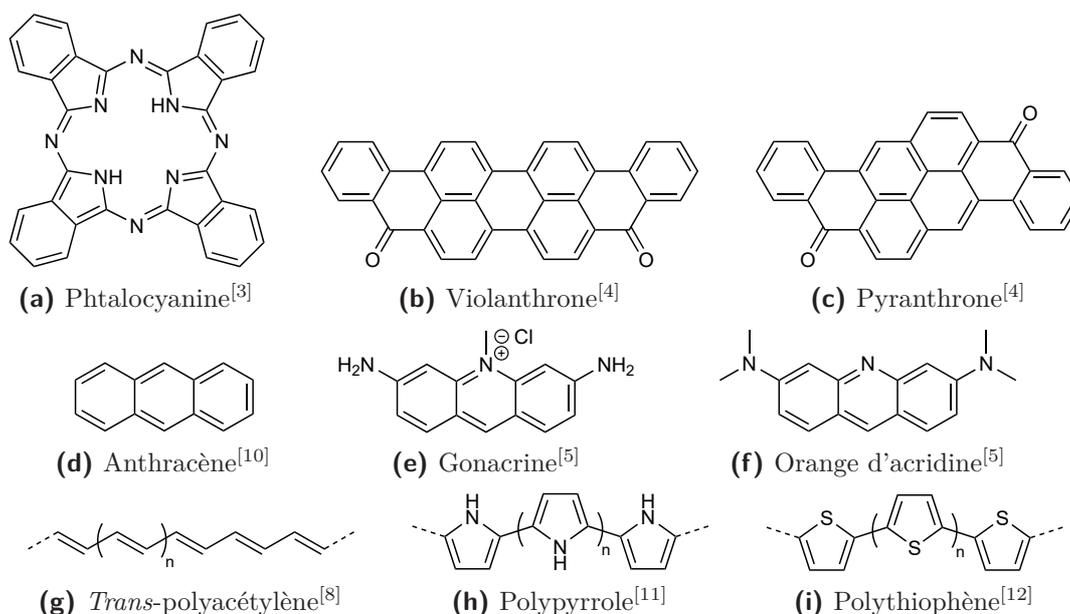


Fig. 1 – Quelques « matériaux-pionniers » du domaine des semi-conducteurs organiques

En parallèle, la recherche et le développement de dispositifs basés sur des semi-conducteurs organiques ont également progressé, particulièrement dans le secteur privé. Dès les années 1960, plusieurs laboratoires avaient entrepris de travailler sur l'énergie solaire organique, et des brevets avaient même été déposés, malgré des rendements de conversion extrêmement faibles ; mais en 1976, deux chercheurs travaillant chez IBM dépassaient pour la première fois la barre des 0,1 % avec une cellule solaire à base de squaraine,^[13] et en 1986, le chimiste hongkongais Ching W. Tang, travaillant pour la société Kodak, atteignait la barre symbolique de 1 % avec une cellule à hétérojonction à base de phtalocyanine et d'un dérivé du pérylène,^[14] provoquant un vif accroissement de l'intérêt porté à ces technologies émergentes. Le domaine des transistors a suivi un chemin analogue, puisqu'en 1987 un groupe de chercheurs de Mitsubishi Electric parvenait à produire le premier transistor organique à effet de champ ou « OFET »* en se servant de polythiophène comme matériau semi-conducteur.^[12] Quant aux diodes électroluminescentes organiques ou « OLED », c'est également en 1987 que les premiers modèles en état de marche voient le jour, là encore grâce aux travaux de Tang.^[15]

Ces trois familles de dispositifs (cellules solaires, OLED et OFET) représentent aujourd'hui la grande majorité des applications des semi-conducteurs organiques. Une compréhension de plus en plus fine des phénomènes physico-chimiques à l'œuvre dans ces matériaux a en outre permis une amélioration très significative des performances de tels dispositifs, permettant leur transition vers le stade de la production industrielle ; pour ne citer qu'un exemple, il n'est désormais plus rare de dépasser 10 % de rendement de conversion pour une cellule photovoltaïque organique.

* Une liste des abréviations est disponible en fin de document (p. 267 à 270).

2. Fonctionnement des semi-conducteurs organiques

2a. Notion de « semi-conducteur »

Si le terme de « semi-conducteur » n'a été introduit qu'en 1910 par le physicien allemand Josef Weiss^[16] les réalités qu'il recouvre étaient pour la plupart connues depuis la première moitié du XIX^e siècle. De grands noms de la physique comme Michael Faraday, Thomas Seebeck, Edmond Becquerel ou Edwin Hall avaient déjà pu constater l'existence d'une catégorie de matériaux aux propriétés apparemment intermédiaires entre celles des métaux et des isolants : peu ou pas conducteurs dans des conditions d'utilisation normales, ils étaient susceptibles de voir leur conductivité augmenter sous l'effet d'une stimulation externe au matériau. Cette description est à la base de notre définition moderne des semi-conducteurs, à savoir « des matériaux dont la conductivité, due à des charges des deux signes, est normalement intermédiaire entre celle des métaux et celle des isolants, et dans lesquels la densité des porteurs de charges électriques peut être modifiée par des actions extérieures. »^[17]

Ces stimuli extérieurs peuvent être de plusieurs types. Historiquement, c'est l'étude des effets de la température sur les propriétés des matériaux qui a amené les physiciens à découvrir les semi-conducteurs : Faraday avait par exemple constaté une augmentation de la conductivité de certains matériaux lorsqu'il augmentait leur température.^[18] Dans le cas de l'effet photoélectrique découvert par Becquerel^[19] c'est l'action d'un rayonnement électromagnétique qui provoque la génération de charges électriques. En piézoélectricité, ce rôle est joué par la contrainte mécanique exercée sur le matériau. Le dopage d'un matériau, tel qu'effectué par MacDiarmid et son équipe^[8] et tel qu'on le pratique couramment dans le cas du silicium, peut être considéré comme un stimulus chimique. Enfin, dans le cas d'un transistor, c'est l'application d'un potentiel sur la grille qui permet la création d'un canal conducteur entre les deux autres bornes du dispositif.

Le comportement des semi-conducteurs peut s'expliquer par la théorie des bandes (voir **fig. 2**), une théorie issue de la mécanique quantique permettant de décrire les niveaux d'énergie des solides inorganiques. L'idée générale est que les électrons ne peuvent prendre que certaines valeurs d'énergie, comprises dans une série d'intervalles autorisés ; on dit que le matériau possède une « structure de bandes ». L'aptitude à conduire l'électricité est alors liée à deux bandes spécifiques : la « bande de valence », qui est la dernière bande saturée, correspondant à des électrons impliqués dans des liaisons fortes (métalliques ou covalentes), et la « bande de conduction », qui est la bande suivante, correspondant à un état excité. Dans un matériau conducteur, ces deux bandes se chevauchent, ce qui permet aux électrons de la bande de valence de passer librement dans la bande de conduction et de circuler dans tout le matériau ; au contraire, dans un isolant, ces deux bandes sont distinctes (elles sont séparées par une « bande interdite », aussi appelée *gap* par anglicisme) et la communication est théoriquement impossible.

Une autre manière de présenter les choses est de considérer le niveau de Fermi E_F du matériau, c'est-à-dire la moyenne des niveaux d'énergie susceptibles d'accueillir des électrons délocalisables. Un matériau est alors conducteur si son niveau de Fermi est compris dans un intervalle autorisé (on peut alors faire l'approximation que tous les électrons délocalisables ont la même énergie E_F) et isolant s'il se situe dans une bande interdite.

La théorie moderne des semi-conducteurs, imaginée par Alan Herries Wilson^[20] considère qu'il existe un troisième cas : celui où la largeur de la bande interdite est suffisamment faible (typiquement inférieure à 3 eV) pour permettre occasionnellement le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction. À cet effet, l'électron doit être excité par un stimulus extérieur, ce qui revient à lui apporter l'énergie manquante pour franchir la bande interdite. La facilité avec laquelle s'effectue cette transition énergétique peut en outre être améliorée par le dopage chimique du matériau, qui contribue à la communication entre la bande de valence et la bande de conduction, en créant à l'intérieur de la bande interdite des « pseudo-niveaux » accessibles supplémentaires.

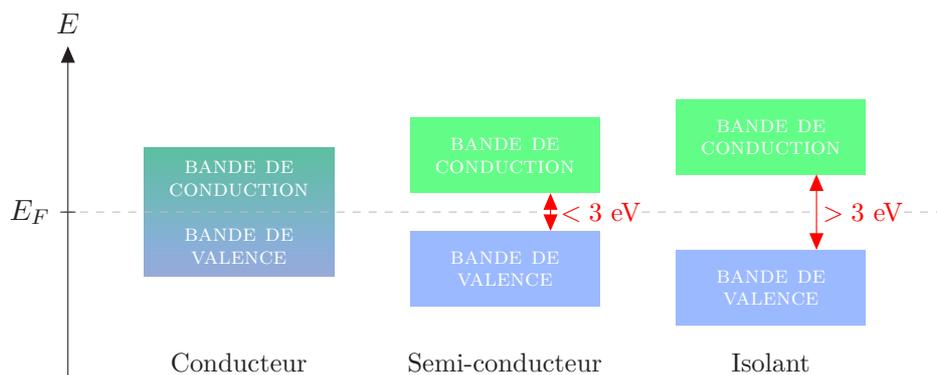


Fig. 2 – Diagramme énergétique partiel des trois familles de matériaux prévues par la théorie des bandes

Il n'existe évidemment pas de rupture nette entre le comportement des semi-conducteurs et celui des isolants : un semi-conducteur sera plus ou moins isolant en fonction de la largeur de sa bande interdite. La valeur de 3 eV correspond en fait à l'énergie fournie aux électrons de la bande de valence dans des conditions usuelles d'utilisation du matériau, typiquement une exposition à la lumière visible. En fonction des applications, on s'autorise cependant à considérer comme semi-conducteurs des matériaux présentant une bande interdite comprise entre 3 et 6 eV, comme par exemple le diamant, ou le nitrure de bore.

Inversement, on considère qu'en dessous de 0,1 eV, le comportement du matériau s'identifie complètement à celui d'un conducteur, ne nécessitant plus de stimulation extérieure.

2b. Cas des semi-conducteurs organiques

Le comportement des électrons dans les semi-conducteurs organiques est largement analogue à ce que nous avons décrit précédemment dans le cas des semi-conducteurs inorganiques. Une manière de l'expliquer, intuitive et très répandue, consiste à étudier le cas du polyacétylène, qui est à la fois le premier^[8] et le plus simple de tous les polymères semi-conducteurs (voir **fig. 3**).

Considérons une chaîne de polyacétylène réduite à sa plus simple expression, à savoir une molécule d'éthylène. Autour de chaque atome de carbone, l'hybridation des orbitales atomiques 2s, 2p_x et 2p_y donne lieu à une réorganisation en trois orbitales sp² qui lui confèrent une géométrie trigonale plane ; ce sont elles qui, par combinaison linéaire entre elles ainsi qu'avec les orbitales 1s des atomes d'hydrogène, donnent naissance aux orbitales moléculaires σ et donc au squelette hydrogénéocarboné de la molécule. Les seules orbitales atomiques non-hybridées sont donc les orbitales 2p_z, restées orthogonales ; c'est leur recouvrement latéral qui donne naissance aux orbitales moléculaires π , responsables de la mésomérie. L'orbitale liante π va alors jouer le rôle de HOMO, c'est-à-dire de plus haute orbitale moléculaire occupée, et l'orbitale anti-liante π^* le rôle de LUMO, c'est-à-dire de plus basse orbitale moléculaire vacante.

Considérons à présent l'itération suivante du polyacétylène, c'est-à-dire la molécule de butadiène, qui présente un enchaînement de deux liaisons π conjuguées : chacune des deux orbitales π et π^* a été dédoublée, rapprochant légèrement la HOMO de la LUMO. Ce phénomène se poursuit si l'on continue à augmenter le degré de polymérisation du polyacétylène : à chaque fois que le nombre d'unités monomères double, le nombre de liaisons π fait de même, d'où un nouveau dédoublement des orbitales liantes et anti-liantes. Ces dédoublements successifs provoquent l'élévation progressive de la HOMO et l'abaissement progressif de la LUMO, de sorte que la différence d'énergie entre les orbitales frontières s'atténue au fur et à mesure que la longueur de conjugaison de la chaîne macromoléculaire augmente. Par ailleurs, le nombre d'orbitales liantes et anti-liantes augmentant, ces niveaux, au départ discrets, tendent à se rejoindre pour former deux « bandes » continues, l'une liante, l'autre anti-liante.

En première approximation, la HOMO et la LUMO devraient finir par se rejoindre quand le degré de polymérisation tend vers l'infini. En réalité, la conjugaison sur toute la longueur de la chaîne est impossible, en raison du phénomène de distorsion de Peierls qui rend instables les structures cristallines monodimensionnelles^[21] La notion de « longueur de conjugaison effective » permet de quantifier la longueur de chaîne sur laquelle a réellement lieu la conjugaison ; dans le cas du *trans*-polyacétylène, elle peut varier, en fonction du nombre de défauts structuraux, d'une vingtaine à une centaine d'unités monomères^[22] Le système énergétique qui en résulte est alors analogue à celui d'un semi-conducteur inorganique, où les orbitales liantes jouent le rôle de bande de valence, et les orbitales anti-liantes celui de bande de conduction ; entre les deux, il demeure une bande interdite, dont la largeur E_g est définie par :

$$\begin{aligned} E_g &= \text{LUMO} - \text{HOMO} \\ &= E_i - E_{ae} \end{aligned}$$

où $E_i = -\text{HOMO}$ est l'énergie de première ionisation de la macromolécule (aussi appelée « potentiel d'ionisation ») et $E_{ae} = -\text{LUMO}$ son énergie d'attachement électronique (aussi appelée « affinité électronique »). Dans le cas du *trans*-polyacétylène non-dopé, $E_g \approx 1,8$ eV.

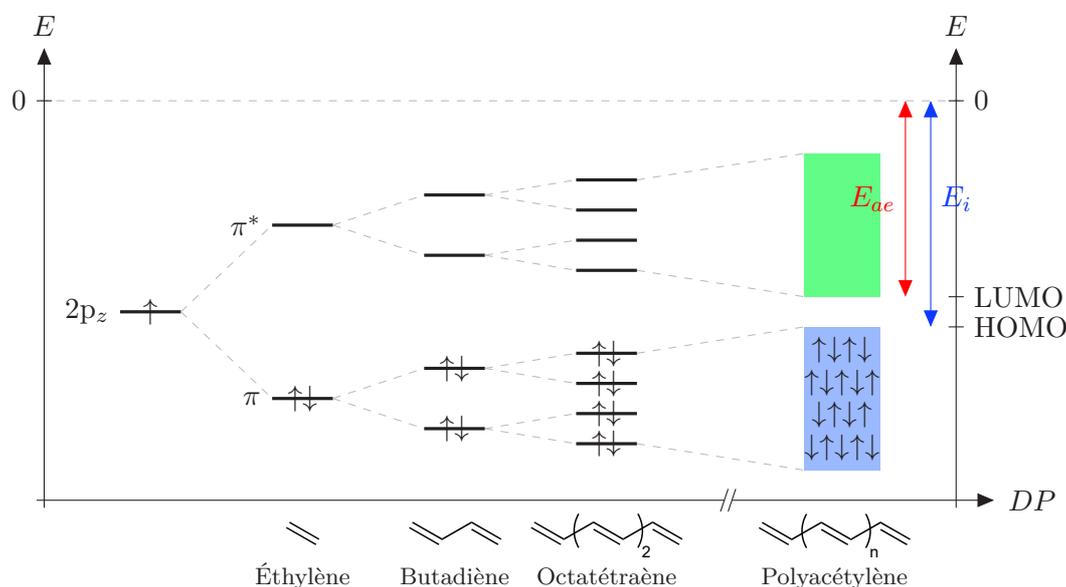


Fig. 3 – Évolution du diagramme énergétique du polyacétylène en fonction de son degré de polymérisation

Ce raisonnement sur le polyacétylène peut s'étendre à tous les semi-conducteurs organiques, qu'ils soient moléculaire ou macromoléculaires : l'essentiel est que la conjugaison des liaisons π soit suffisante pour provoquer une quasi-continuité entre les orbitales liantes d'une part, anti-liantes d'autre part (on parle parfois de « superorbitales π » pour désigner ces structures électroniques) ainsi que la diminution significative de l'intervalle entre la HOMO et la LUMO. Pour cette raison, les semi-conducteurs organiques sont toujours des matériaux hautement conjugués, souvent au moyen de nombreux cycles aromatiques.

Par ailleurs, la conjugaison n'est pas seulement intramoléculaire, mais peut également être intermoléculaire, grâce au phénomène désigné par le terme anglais de π -stacking (littéralement « empilement π »). Celui-ci est dû à l'attraction électrostatique d'orbitales π enrichies en électrons et d'orbitales π appauvries en électrons, assimilable à une liaison faible ; le recouvrement des deux orbitales permet alors aux électrons d'effectuer des « sauts » de l'une à l'autre, ce qui, en première approximation, équivaut à développer la conjugaison dans toutes les directions de l'espace. Là encore, l'intégration de nombreux cycles aromatiques dans les polymères constitue un bon moyen de provoquer le π -stacking.

2c. Propriétés optiques

Nous l'avons dit, les matériaux semi-conducteurs, qu'ils soient organiques ou inorganiques, sont caractérisés par la largeur de leur bande interdite (ou *gap*) quantifiant l'énergie que doit acquérir un électron de la bande de valence pour passer dans la bande de conduction. Une des stimulations permettant cette excitation de l'électron consiste à irradier le matériau avec un rayonnement électromagnétique ; dans une vision corpusculaire de la lumière, on dira que l'électron est excité par l'absorption d'un photon d'énergie adéquate. La valeur E de l'énergie véhiculée par un photon est donnée par la relation de Planck-Einstein :

$$E = h \nu = \frac{h c}{\lambda}$$

où λ est la longueur de l'onde électromagnétique, ν sa fréquence, $h = 6,626\,070\,15 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ la constante de Planck et $c = 299\,792\,458 \text{ m/s}$ la vitesse de la lumière dans le vide. Ainsi, dans un semi-conducteur de largeur de bande interdite E_g , la transition électronique de la bande de valence à la bande de conduction nécessitera l'absorption d'un photon d'énergie supérieure ou égale à E_g , autrement dit d'un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde :

$$\lambda \geq \frac{h c}{E_g}$$

Cette propriété reste valable quelle que soit la largeur de la bande interdite, y compris si elle est très grande. En théorie, les électrons situés dans la bande de valence d'un isolant peuvent donc être excités par un rayonnement électromagnétique ; toutefois les longueurs d'ondes nécessaires sont très faibles, les rayonnements correspondants sont très majoritairement filtrés par l'atmosphère terrestre. La limite arbitraire de 3 eV entre les semi-conducteurs et les isolants correspond en fait à un rayonnement de longueur d'onde $\lambda \approx 410 \text{ nm}$, à l'extrême bordure du spectre visible, près du domaine des ultraviolets : on considère qu'en dessous de cette longueur d'onde, la quantité de lumière solaire qui traverse l'atmosphère terrestre est négligeable.

De la même façon, l'énergie minimale de 0,1 eV correspond à un rayonnement de longueur d'onde $\lambda \approx 12 \text{ }\mu\text{m}$, situé dans le domaine des infrarouges. En dessous de cette valeur, l'agitation thermique du matériau à température ambiante suffit à exciter les électrons et l'absorption d'un rayonnement électromagnétique n'est plus nécessaire.

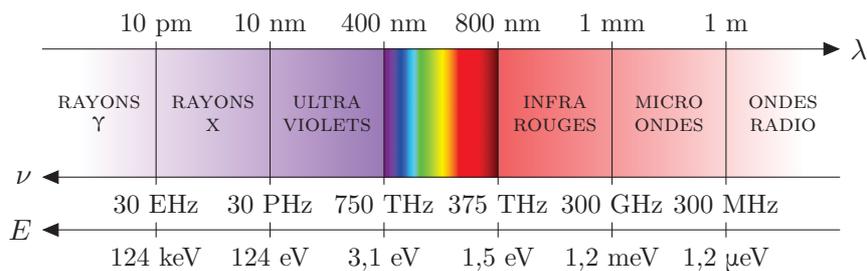


Fig. 4 – Domaines du spectre électromagnétique

Les semi-conducteurs absorbent donc des rayonnements situés dans le domaine du proche infrarouge et dans le spectre visible. Dans ce dernier cas, leur couleur correspond aux longueurs d'ondes complémentaires des rayonnements absorbés, c'est pourquoi ils affichent fréquemment des couleurs très vives. Comme, par ailleurs, la bande interdite est d'autant plus étroite que le matériau est conjugué, la conjugaison tend à déplacer le spectre d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes ; ce phénomène est appelé « effet bathochrome ». Un matériau faiblement conjugué affichera donc une teinte plutôt rouge (il absorbera les longueurs d'onde proches du violet), tandis qu'un matériau plus conjugué sera plutôt bleu ou violet (il absorbera les longueurs d'onde proches du rouge), voire incolore s'il n'absorbe que des infrarouges.

Les semi-conducteurs possèdent également des propriétés d'émission. En effet, une fois l'électron excité, il se trouve dans un état singulet (noté S_n , avec $n \in \mathbb{N}^*$) ; il s'agit d'un état instable, où il ne peut pas demeurer longtemps : le système va donc chercher à retrouver sa stabilité, via la désexcitation de l'électron, autrement dit son retour à un niveau d'énergie plus bas, en l'occurrence son état fondamental (S_0).

Cette stabilisation peut se faire de nombreuses façons différentes : la molécule peut par exemple changer de conformation, ou subir une transformation chimique (on parle alors de « réaction photochimique »), ou encore évoluer en un complexe excité métastable, aussi appelé « exciplexe ». Nous nous intéressons ici aux processus radiatifs, c'est-à-dire ceux pour lesquels la désexcitation s'accompagne d'une émission de photon.

Les électrons excités se retrouvent en grande majorité dans le premier état singulet (S_1). La durée de vie d'un tel état étant de l'ordre de 10^{-12} à 10^{-6} s, ces électrons vont généralement retourner, presque instantanément, à leur état fondamental, via l'émission de photons. Ce mode de désexcitation radiative est appelé « fluorescence ».

Dans la mesure où les intervalles énergétiques franchis sont les mêmes lors de l'excitation ($S_0 \rightarrow S_1$) et lors de la désexcitation par fluorescence ($S_1 \rightarrow S_0$), le spectre d'émission par fluorescence est donc semblable au spectre d'absorption. Néanmoins, la fluorescence est en compétition avec d'autres modes de désexcitation, radiatifs et non-radiatifs ; il y aura donc toujours moins de photons émis par fluorescence que de photons absorbés, de sorte que l'intensité de l'émission est toujours un peu plus faible que celle de l'absorption (effet hypochrome). De plus, l'électron peut également dissiper un peu d'énergie par des phénomènes non-radiatifs avant de retourner à son état fondamental par fluorescence, ce qui diminue d'autant la différence d'énergie entre l'état initial et l'état final : le spectre d'émission sera donc décalé vers les grandes longueurs d'onde (effet bathochrome).

La désexcitation peut également se faire par phosphorescence. Dans ce cas, l'électron change d'abord de spin, passant dans l'état triplet (T_n , avec $n \in \mathbb{N}^*$) correspondant à son état singulet par un processus non-radiatif appelé « conversion intersystème ». Dans un second temps, il retourne à l'état fondamental via l'émission d'un photon. La conversion intersystème étant une forme lente de relaxation électronique et les états triplets étant plus stables que les états singulets, la phosphorescence prend beaucoup plus de temps que la fluorescence, jusqu'à plusieurs secondes ; elle est donc perceptible même après la fin de l'irradiation du matériau. En revanche, il s'agit toujours d'un mode de désexcitation minoritaire.

Enfin, il arrive qu'un électron dans un état triplet change une seconde fois de spin et retourne dans son état singulet, et de là à son état fondamental par émission de photon ; on parle alors de « fluorescence retardée ». Cette émission a en effet les caractéristiques spectrales de la fluorescence, mais en raison des deux conversions intersystème successives, il s'agit d'un processus beaucoup plus lent : comme la phosphorescence, elle peut durer jusqu'à plusieurs secondes^[23]

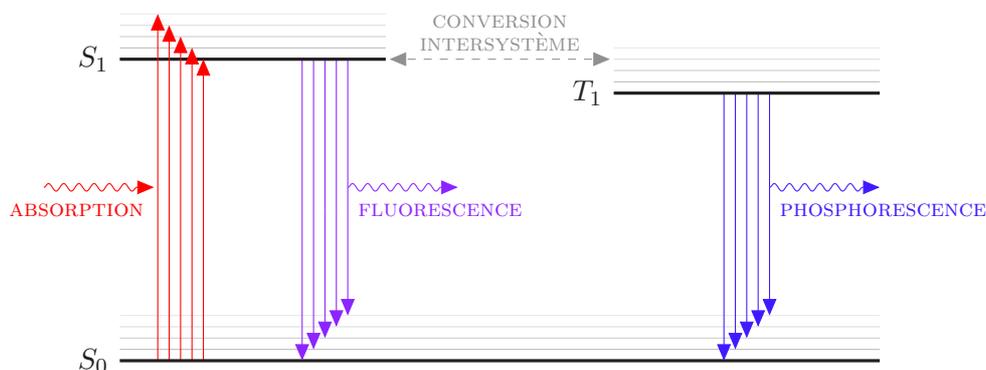


Fig. 5 – Diagramme de Perrin-Jablonski

2d. Transport de charges

Dans les semi-conducteurs organiques, comme dans tous les matériaux, les propriétés conductrices sont dues à l'efficacité du transport des charges électriques à l'intérieur du matériau. Les phénomènes physiques qui permettent ce transport sont toutefois assez différentes de celles observées dans le cas des métaux, ou même des semi-conducteurs inorganiques.

Considérons dans un premier temps le cas des matériaux inorganiques. Dans un métal, les porteurs de charges sont les électrons des couches périphériques des atomes, couramment appelés « électrons libres ». En raison de la superposition de la bande de valence et de la bande de conduction, ces électrons peuvent facilement passer de l'une à l'autre ; ils cessent ainsi de participer aux liaisons chimiques pour se délocaliser, autrement dit circuler librement dans tout le solide. Une explication courante de la conductivité électrique (entre autres phénomènes) est fournie par le modèle de Drude-Sommerfeld^[24,25] dans lequel l'ensemble des électrons situés dans la bande de conduction se déplace à la manière d'un gaz, entraîné par les champs électrique et magnétique, et freiné par les éventuelles collisions avec les atomes du métal.

Les phénomènes à l'œuvre dans un semi-conducteur inorganique sont similaires. La principale différence réside dans le fait que le passage dans la bande de conduction n'est plus aussi simple, l'électron ayant besoin d'être excité pour franchir la bande interdite. Ce faisant, il laisse dans la bande de valence un emplacement libre, appelé « trou d'électron ». Or, on observe que les électrons de la bande de conduction qui se situent à proximité de cet emplacement interagissent avec lui et subissent une décélération, qui se propage dans le sens contraire au déplacement des électrons. Plutôt que d'effectuer un calcul fastidieux prenant en compte cette décélération, plusieurs physiciens (notamment Ralph H. Fowler^[26] Semion Schubin et Sergueï Vonsovski^[27]) ont pu montrer qu'une approche équivalente, mais mathématiquement plus élégante, consistait à considérer le trou comme une « quasi-particule » fictive, de charge opposée à celle de l'électron et dont le déplacement s'effectue dans le sens contraire à celui des électrons. La conductivité du matériau est alors due aux mouvements opposés de deux types de porteurs de charges :

- les électrons (notés e^-), de charge $-e = -1,602\,176\,634 \times 10^{-19}$ C ;
- les « trous » (notés h^+), de charge $+e = 1,602\,176\,634 \times 10^{-19}$ C.

En règle générale, les propriétés conductrices des semi-conducteurs ne sont pas exprimées directement grâce à leur conductivité électrique, mais au travers d'un paramètre appelé « mobilité de charge » et défini par la relation :

$$\vec{v} = \frac{q}{|q|} \mu \vec{E}$$

où μ est la mobilité d'une particule de charge q se déplaçant à la vitesse \vec{v} sous l'effet d'un champ électrique \vec{E} . Dans le cadre du modèle de Drude, cette mobilité est directement proportionnelle au temps de parcours moyen τ , autrement dit le temps moyen qui sépare deux collisions successives d'un électron sur le réseau d'atomes^[24]

Le recours aux mobilités de charge permet d'exprimer la part que prennent les différents types de porteurs de charges dans la conductivité σ d'un matériau qui en contient plusieurs :

$$\sigma = \sum_i n_i |q_i| \mu_i$$

où l'indice i fait référence aux porteurs de charges de densité volumique n_i , de charge électrique q_i et de mobilité μ_i . Ainsi, la conductivité d'un semi-conducteur contenant à la fois des électrons et des trous s'exprimera grâce à la relation :

$$\sigma = e (n_e \mu_e + n_h \mu_h)$$

où n_e et μ_e sont respectivement la densité volumique et la mobilité des électrons, et n_h et μ_h la densité volumique et la mobilité des trous.

Ces différents paramètres sont évidemment fonction d'autres variables, au premier rang desquelles la température. On peut par exemple observer que dans un métal, la conductivité décroît quand la température augmente, ce qu'explique très bien le modèle de Drude-Sommerfeld : l'augmentation de la température dans le métal accroît l'agitation des particules, ce qui augmente la probabilité des chocs entre électrons et atomes, faisant diminuer τ_e , μ_e et donc finalement σ (la densité d'électrons n_e restant quant à elle constante).

Ce raisonnement reste valide dans le cas des semi-conducteurs inorganiques. Toutefois, il faut aussi prendre en compte le fait que l'augmentation de la température facilite le passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, d'où, cette fois-ci, une augmentation des densités volumiques n_e et n_h qui vient compenser la diminution des mobilités μ_e et μ_h . On obtient finalement une loi semi-empirique de la forme :

$$\sigma \approx \sigma_\infty \exp\left(\frac{-E_g}{2 k_B T}\right)$$

avec E_g la largeur de la bande interdite, T la température et $k_B = 1,380\,649 \times 10^{-23}$ J/K la constante de Boltzmann. La conductivité d'un semi-conducteur inorganique augmente donc avec sa température, tendant vers une valeur-limite σ_∞ .

Intéressons-nous à présent au cas des semi-conducteurs organiques. Ceux-ci ne contiennent pas d'électrons libres, du moins pas au sens où l'entendait Arnold Sommerfeld.^[25] Comme dans tous les matériaux organiques, les électrons les plus mobiles sont ceux des orbitales π , qui n'interviennent pas dans la construction du squelette moléculaire, mais qui sont délocalisables et ont une sensibilité accrue aux champs électrique et magnétique. Ce sont eux qui ont la capacité de passer dans la bande de conduction, laissant des « trous » dans la bande de valence, et de se déplacer dans le matériau ; mais contrairement à ce qui se passe dans un métal ou un semi-conducteur inorganique, la délocalisation ne s'effectue jamais à l'échelle du matériau tout entier : elle est limitée à des espaces restreints, à la fois par la distorsion de Peierls,^[21] par les défauts structurels des espèces chimiques (par exemple les irrégularités d'enchaînement dans les polymères) et par la présence de zones amorphes dans le matériau semi-cristallin. C'est le recouvrement intermoléculaire de ces orbitales π qui permettra ensuite les « sauts » d'électrons d'une (macro)molécule à une autre.

Ce mode de déplacement très particulier explique les faibles mobilités des électrons comme des trous dans les semi-conducteurs organiques, ainsi que leurs propriétés d'anisotropie : le déplacement des charges se faisant principalement dans des « canaux » qui longent les structures conjuguées, la conduction du courant électrique n'est pas la même dans toutes les directions, mais s'effectue selon des directions privilégiées.

Du fait de cette différence de comportement physique entre les matériaux organiques et inorganiques, les lois qui gouvernent le transport de charges sont également différentes. Dans les années 1960, Akamatu et Inokuchi ont pu montrer que la conductivité des semi-conducteurs organiques suivait une loi exponentielle très similaire à celle qui régissait la conductivité dans les semi-conducteurs inorganiques^[28] ; mais on a constaté par la suite que l'origine du phénomène est différente, car l'augmentation de la température n'a, dans un semi-conducteur organique, que peu d'effets sur la densité volumique des charges. Elle augmente en revanche leur mobilité, car les « sauts » d'une orbitale π à une autre nécessitent le franchissement d'une barrière énergétique dont la hauteur suit une loi décroissante de type Arrhenius^[29] L'expression de la conductivité est donc finalement résumée par une relation de la forme :

$$\sigma \approx \sigma_\infty \exp\left(\frac{-U}{k_B T}\right)$$

avec k_B la constante de Boltzmann, et U un paramètre empirique, homogène à une énergie et pouvant lui-même être modélisé en fonction de nombreux paramètres géométriques, notamment les distances inter-charges du système conjugué.^[30]

2e. Dopage

Il est également possible de forcer la présence de porteurs de charge en dopant le matériau ; on obtient alors un semi-conducteur dit « extrinsèque ». Par opposition, les semi-conducteurs dont les propriétés ne dépendent que de leur propre structure sont dits « intrinsèques ».

Dans les matériaux inorganiques, le dopage se fait généralement par l'ajout d'une très faible quantité (quelques parties par million) d'atomes dont la couche de valence est différente de celle de l'élément principal. Ainsi, dans le silicium, qui possède 4 électrons de valence, l'introduction d'atomes « donneurs » comme le phosphore ou l'arsenic, qui en possèdent 5, reviendra à introduire des électrons supplémentaires dans la bande de conduction. À l'inverse, l'introduction d'atomes « accepteurs » comme le bore ou le gallium, qui ne possèdent que 3 électrons de valence, créera un déficit d'électrons dans la bande de valence, ce qui reviendra à y introduire des trous.

On notera qu'un atome n'est cependant pas donneur ou accepteur dans l'absolu, mais seulement par rapport à l'atome dont il prend la place. Ainsi, lorsqu'on dope du nitrure de gallium par du silicium, ce dernier a un comportement donneur s'il remplace un atome de gallium (ce qui est généralement le cas) mais accepteur s'il remplace un atome d'azote.

En règle générale, la quantité de charges supplémentaires ajoutée est très supérieure à ce que le semi-conducteur est capable de produire en régime intrinsèque. Il en résulte que les densités n_e et n_h ne dépendent presque plus de la température et peuvent être considérées comme des constantes, dont la valeur est fixée lors du dopage. Par ailleurs, il se produit toujours un déséquilibre entre les deux types de porteurs de charges, de sorte qu'on parle :

- de « dopage de type n » s'il en résulte un excès d'électrons ($n_e > n_h$) ;
- de « dopage de type p » s'il en résulte un excès de trous ($n_e < n_h$).

L'introduction de charges supplémentaires a également des conséquences remarquables sur la structure électronique du matériau. Elles vont en effet la perturber, en faisant apparaître dans la bande interdite des « pseudo-niveaux d'énergie » intermédiaires (voir **fig. 6**) ; l'énergie E_g est donc diminuée, ce qui facilite la promotion des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Lorsque le taux de dopage s'accroît, ces pseudo-niveaux peuvent même s'épaissir, jusqu'à devenir de véritables bandes d'énergie supplémentaires.

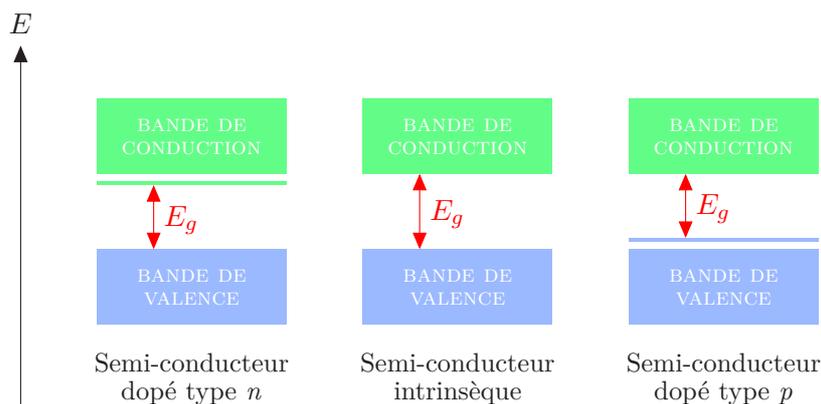
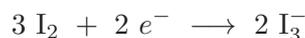


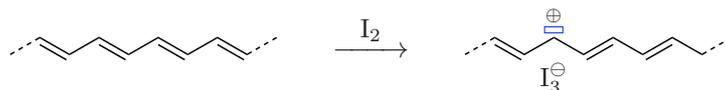
Fig. 6 – Diagramme énergétique partiel de semi-conducteurs intrinsèque et extrinsèques

Le dopage permet donc d'ajuster les niveaux d'énergie aux valeurs souhaitées pour une application donnée ; dans les transistors au silicium, par exemple, il est courant d'utiliser cette méthode pour régler précisément des paramètres comme le gain ou la tension de seuil du dispositif. De même, il est souvent souhaitable que le semi-conducteur présente, au voisinage des prises de contact, un gradient de densité de charges afin de faciliter la sortie des charges dans le circuit ; là encore, le dopage est un moyen efficace d'y parvenir.

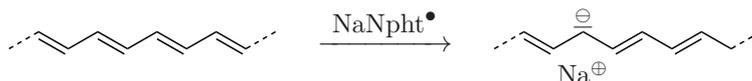
Le dopage des semi-conducteurs organiques est également possible. L'objectif reste le même : il s'agit d'introduire au sein du matériau une certaine quantité de porteurs de charges supplémentaires. La méthode la plus courante est le « dopage rédox », qui consiste à extraire ou à ajouter des électrons à la molécule ou au polymère via des réactions d'oxydation ou de réduction, la neutralité électronique étant assurée par la présence d'un contre-ion.^[31] Ainsi, dans l'exemple déjà cité du polyacétylène dopé aux vapeurs d'iode par MacDiarmid, Shirakawa et Heeger^[8] le diiode est réduit en ion triiodure selon :



tandis que le polyacétylène est oxydé par perte d'un électron π , formant localement un carbocation dont l'anion triiodure devient le contre-ion :



Cette réaction permet d'ôter des électrons de la bande de valence du polymère, ce qui revient à y injecter des trous ; il s'agit donc d'un dopage de type p . Inversement, on peut procéder à un dopage de type n , en utilisant par exemple du naphthaléniure de sodium comme réducteur ; l'électron non-apparié de l'anion radicalaire naphthaléniure ($\text{Npht}^{\bullet-}$) sera transféré dans une orbitale anti-liante π^* de la chaîne macromoléculaire, formant localement un carbanion dont le cation Na^+ sera le contre-ion^[32] :



Le principal inconvénient du dopage rédox est qu'il nécessite une quantité d'agent dopant beaucoup plus importante que dans le cas du dopage d'un matériau inorganique, pouvant s'élever jusqu'à 30 % molaires^[33] (soit près d'un contre-ion toutes les 3 unités monomères dans le cas d'un polymères semi-conducteur). La nature chimique du matériau est donc profondément modifiée, puisqu'on transforme une molécule ou une macromolécule en un sel organique, ce qui peut altérer de façon significative les autres propriétés physico-chimiques du matériau (solubilité, propriétés mécaniques, etc.). En outre, les semi-conducteurs organiques dopés souffrent fréquemment de problèmes de stabilité : la diffusion de l'agent dopant provoque en effet des réactions d'oxydo-réduction incontrôlées qui peuvent endommager le dispositif si elles atteignent certains de ses composants, en particulier les électrodes métalliques^[31]

D'autres techniques de dopage des semi-conducteurs organiques existent, mais demeurent encore marginales, comme par exemple l'utilisation de réaction acido-basiques, particulièrement adaptée au cas de la polyaniline.^[34] L'implantation directe d'espèces ioniques capables de migrer dans la matrice organique sous l'effet d'un champ électrique a également été testée, mais a pour l'instant donné peu de résultats.^[35]

De fait, le dopage des semi-conducteurs organiques demeure aujourd'hui largement moins répandu que celui des semi-conducteurs inorganiques ; répandu dans certains secteurs comme les OLED ou la thermoélectricité, il demeure marginal dans ceux des OFET ou des cellules photovoltaïques (dans ces deux cas, les charges sont générées *in situ*, respectivement lors de l'application d'un potentiel sur la grille du transistor et lors de l'absorption de photons par le matériau photoactif) bien qu'il y soit parfois utilisé pour augmenter artificiellement les mobilités de charge.^[36] Il est cependant possible que certaines impuretés se comportent comme des dopants, notamment les éventuels résidus de catalyseurs métalliques utilisés lors de la synthèse. En outre, même sans provoquer l'apparition de charges formelles, elles sont susceptibles, par leurs interactions, de perturber la structure électronique du matériau. Il est donc particulièrement important de maîtriser à fond la synthèse et la purification des molécules et polymères semi-conducteurs, afin de ne pas fausser les propriétés de ces matériaux par un dopage involontaire.

3. Caractérisation des semi-conducteurs organiques

3a. Spectroscopie UV/visible

Comme nous l'avons vu, l'une des propriétés les plus évidentes des semi-conducteurs organiques est leur capacité à absorber les rayonnements électromagnétiques, à l'origine de leurs couleurs très vives et très intenses. Il n'est donc pas étonnant que la spectroscopie UV/visible figure parmi les méthodes de caractérisation les plus courantes de ces composés.

Cette technique consiste à éclairer un échantillon (généralement une solution contenue dans une cuve de quartz, mais il peut également s'agir d'un film solide déposé sur une lame de quartz) avec un rayonnement monochromatique de longueur d'onde λ_0 et à mesurer sa transmittance T et son absorbance A , définies comme :

$$T = \frac{\Phi_t}{\Phi_0}$$
$$A = -\log T = \log \left(\frac{\Phi_0}{\Phi_t} \right)$$

où Φ_t est le flux énergétique de l'onde électromagnétique transmise à travers l'échantillon et Φ_0 le flux énergétique de référence, obtenu par transmission d'une onde électromagnétique de même source que la précédente au travers d'un blanc (une cuve de quartz contenant le solvant pur, ou une lame de quartz nue). Dans le cas des composés en solution suivant la loi de Beer-Lambert, c'est-à-dire ceux pour lesquels il existe une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration, on peut également déterminer le coefficient d'extinction molaire ε :

$$A = \varepsilon \ell C$$

avec C la concentration molaire du composé et ℓ la longueur du chemin optique, autrement dit l'épaisseur de la cuve. En balayant un grand nombre de longueurs d'onde, on peut ainsi tracer le spectre d'absorption $A = f(\lambda_0)$ de l'échantillon. Les longueurs d'ondes utilisées sont principalement situées dans les ultraviolets A, B et C (de 100 à 400 nm) et dans le spectre visible (de 400 à 800 nm), mais en fonction des appareils elles peuvent également déborder sur le proche infrarouge (jusqu'à 1 400 nm).

La spectroscopie UV/visible est donc particulièrement adaptée pour étudier les semi-conducteurs organiques, dont nous avons vu qu'ils absorbaient principalement entre 400 et 1 200 nm. Il n'est cependant pas toujours possible d'en extraire un coefficient d'extinction molaire, pour deux raisons :

- la loi de Beer-Lambert n'est pas toujours respectée, du fait des éventuels phénomènes d'agrégation du matériau dans la solution ;
- les polymères étant caractérisés par une distribution de masses molaires et non par une masse molaire unique, la notion de concentration molaire n'a plus vraiment de sens dans le cas de matériaux macromoléculaires.

Ces spectres sont donc généralement normalisés par rapport à l'absorbance maximale A_{max} .

En règle générale, le spectre d'absorption d'un semi-conducteur organique se présente comme une superposition de courbes gaussiennes ou lorentziennes qu'on appelle des « bandes d'absorption ». Ces bandes peuvent être considérées comme des raies spectrales, correspondant chacune à une transition énergétique radiative, et élargies selon une certaine distribution de probabilités par l'existence de transitions énergétiques non-radiatives. Leurs intensités relatives permettent donc d'en déduire les chemins d'excitation préférentiels du matériau.

Par ailleurs, la longueur d'onde absorbée lors d'une transition est inversement proportionnelle à la différence d'énergie entre l'état initial et l'état final. Une augmentation de la longueur de conjugaison du semi-conducteur organique se traduira donc, toutes choses égales par ailleurs, par un rétrécissement de la bande interdite et donc par un déplacement du spectre d'absorption vers les grandes longueurs d'onde (effet bathochrome). Inversement, la diminution de la longueur de conjugaison se traduira par un déplacement du spectre d'absorption vers les faibles longueurs d'onde (effet hypsochrome).

On s'intéressera particulièrement à la longueur d'onde $\lambda_{a,lim}$ marquant la limite d'absorption dans les grandes longueurs d'onde : elle correspond au rayonnement d'énergie minimale pour lequel on observe de l'absorption, donc au minimum énergétique nécessaire à un électron pour passer de la bande de valence à la bande de conduction. On peut donc aisément en déduire une première mesure de la largeur de bande interdite, parfois appelée « *gap* optique » et notée $E_{g,opt}$:

$$E_{g,opt} = \frac{h c}{\lambda_{a,lim}}$$

Une telle mesure ne peut évidemment être utilisée pour caractériser un matériau que s'il est pur : la présence d'autres espèces (solvant, additifs, résidus de monomères, etc.) est en effet susceptible de jouer sur les interactions supramoléculaires, altérant la conjugaison intra et intermoléculaire et modifiant donc le spectre d'absorption. En particulier, la solvataion a pour effets d'éloigner les molécules les unes des autres et de leur autoriser davantage de conformations, les rendant moins planes ; il est donc courant que les spectres en solution et à l'état solide soient très différents, soit par déplacement des bandes d'absorption (effet bathochrome ou hypsochrome), soit par modification de leurs intensités relatives (effet hypochrome ou hyperchrome).

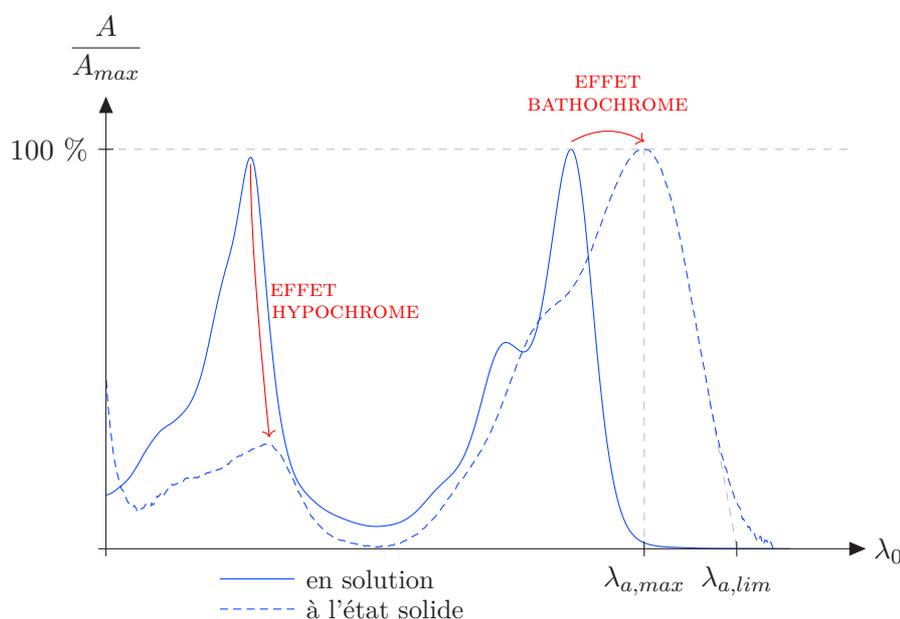


Fig. 7 – Exemple de spectres d'absorption d'un semi-conducteur organique

3b. Spectrofluorométrie

La spectroscopie de fluorescence, ou spectrofluorométrie, est le pendant en émission de la spectroscopie d'absorption UV/visible. Comme dans le cas précédent, un échantillon (généralement une solution contenue dans une cuve de quartz) est éclairé avec un rayonnement monochromatique de longueur d'onde λ_0 , de manière à exciter les électrons des couches énergétiques supérieures et à les faire passer de la bande de valence à la bande de conduction. Ce qui nous intéresse ici est leur désexcitation, qui s'accompagne d'une émission de photons. Le flux énergétique Φ_f et la longueur d'onde λ_f des rayonnements émis sont ainsi mesurés, en prenant soin d'éliminer le rayonnement incident grâce à un filtre ou un monochromateur. Deux types de spectres bien distincts peuvent ainsi être obtenus :

- des « spectres d'émission de fluorescence » : l'échantillon est excité avec une source de longueur d'onde λ_0 fixe, et l'on trace $\Phi_f = f(\lambda_f)$;
- des « spectres d'excitation de fluorescence » : le capteur est réglé sur une longueur d'onde λ_f fixe, pour laquelle on trace $\Phi_f = f(\lambda_0)$.

Intéressons-nous d'abord au second cas. L'efficacité de la fluorescence peut être définie par un paramètre appelé « rendement quantique de fluorescence » et noté φ_f , correspondant au rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés :

$$\varphi_f = \frac{\Phi_f}{\Phi_a} = \frac{\Phi_f}{\Phi_0 (1 - 10^{-A})}$$

où Φ_0 est le flux énergétique de l'onde incidente, Φ_a celui de l'onde absorbée, Φ_f celui de l'onde émise, et A l'absorbance. Lorsque cette dernière est faible, ce qui est généralement le cas pour une solution diluée, un développement limité permet d'obtenir l'approximation suivante :

$$\varphi_f \approx \frac{\Phi_f}{2,3 \Phi_0 A} \iff \Phi_f \approx 2,3 \varphi_f \Phi_0 A$$

Or on peut montrer que φ_f ne dépend pas de λ_0 ^[37] (cette loi porte le nom de « règle de Vavilov »). De la relation précédente, il résulte donc que le flux énergétique Φ_f de l'onde émise est proportionnel à l'absorbance A de l'échantillon : quelle que soit la longueur d'onde λ_f sur laquelle est réglée le capteur, le spectre d'excitation de fluorescence $\Phi_f = f(\lambda_0)$ sera identique au spectre d'absorption $A = f(\lambda_0)$, à une constante multiplicative près.

Ces spectres pourront être utilisés afin de définir la longueur d'onde λ_0 provoquant l'émission la plus intense ; celle-ci servira ensuite de longueur d'onde incidente fixe pour l'obtention du spectre de fluorescence $\Phi_f = f(\lambda_f)$ proprement dit. Comme nous l'avons vu précédemment, ce dernier est lui aussi semblable au spectre d'absorption, mais il en diffère du fait des pertes d'énergie via d'autres modes de désexcitation des électrons. L'effet bathochrome peut être quantifié par un paramètre appelé « déplacement de Stokes » et noté ΔE_S , défini comme :

$$\Delta E_S = h (\nu_{a,max} - \nu_{f,max}) = h c \left(\frac{1}{\lambda_{a,max}} - \frac{1}{\lambda_{f,max}} \right)$$

où $\nu_{a,max}$ et $\lambda_{a,max}$ sont la fréquence et la longueur d'onde du rayonnement le plus intensément absorbé, et $\nu_{f,max}$ et $\lambda_{f,max}$ celles du rayonnement le plus intensément émis par fluorescence. Dans le cas des espèces aromatiques, ce paramètre est un indice fort de leur rigidité : un déplacement de Stokes élevé sera le signe d'une molécule souple, pour laquelle une grande quantité d'énergie sera dissipée en changements de conformation ; à l'inverse, un déplacement de Stokes faible sera associé à une molécule très rigide et très plane!^[38]

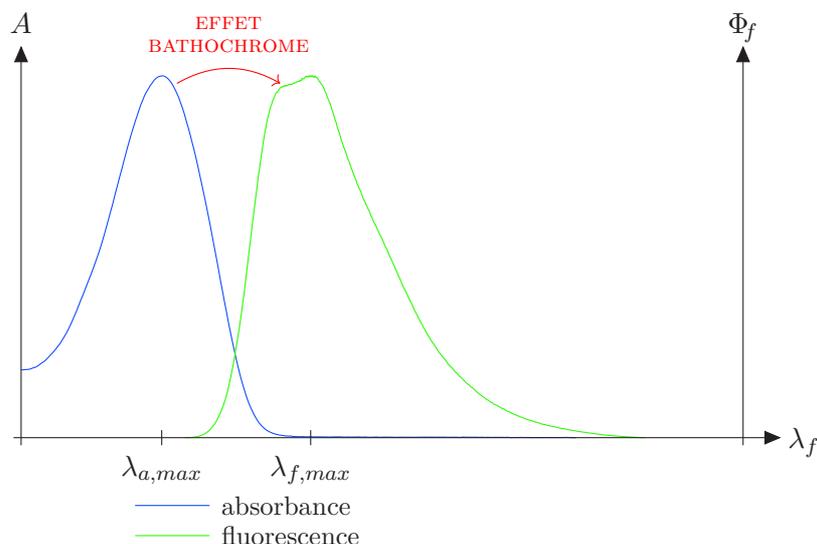


Fig. 8 – Exemple de spectres d'absorbance et de fluorescence d'un semi-conducteur organique

On peut également chercher à déterminer la durée de vie de fluorescence, autrement dit la durée de vie de l'état excité singulet à partir duquel les électrons vont redescendre à l'état fondamental. On utilise pour cela un système de spectrofluorométrie résolue en temps, capable d'émettre une impulsion excitatrice d'une durée de l'ordre de la femtoseconde (10^{-15} s) et de détecter l'évolution du flux énergétique de fluorescence Φ_f au cours du temps avec une résolution de l'ordre de la centaine de femtosecondes (10^{-13} s). On obtient ainsi une courbe $\Phi_f = f(t)$ pouvant être modélisée comme une exponentielle décroissante, d'équation :

$$\Phi_f = \Phi_{f,max} \exp\left(\frac{-t}{\tau_f}\right)$$

où τ_f est le temps caractéristique de fluorescence, assimilable au temps de demi-vie de l'état excité singulet S_1 , et où l'instant $t = 0$ correspond à l'arrêt de l'excitation.

La connaissance de τ_f permettra notamment de tracer des spectres d'émission correspondant aux transitions radiatives retardées, notamment la phosphorescence ; on parle alors plus volontiers de « phosphorescopie ». L'appareillage est presque identique à celui utilisé pour la spectrofluorométrie standard, à cette différence près qu'au moment de l'excitation de l'échantillon par une onde de longueur λ_0 , on bloque la détection des ondes électromagnétiques (soit par l'utilisation d'un cache rotatif, soit par une brève coupure de courant dans le capteur). En connaissant τ_f , on pourra donc sélectionner avec précision la fréquence d'obturation ou de coupure de courant de sorte que les seuls signaux détectés et enregistrés soient ceux émis après la fin de l'émission par fluorescence. Ces signaux sont, en l'occurrence, principalement le fait de la désexcitation des électrons dans l'état triplet T_1 , c'est-à-dire de la phosphorescence.

On s'intéressera donc principalement au spectre de phosphorescence $\Phi_{ph} = f(\lambda_{ph})$, avec Φ_{ph} est le flux énergétique de l'onde de longueur λ_{ph} émise par phosphorescence, au rendement quantique de phosphorescence, défini comme :

$$\varphi_{ph} = \frac{\Phi_{ph}}{\Phi_a} = \frac{\Phi_{ph}}{\Phi_0 (1 - 10^{-A})} \approx \frac{\Phi_{ph}}{2,3 \Phi_0 A}$$

ainsi qu'au temps caractéristique de phosphorescence τ_{ph} , issu de la courbe $\Phi_{ph} = f(t)$ elle aussi modélisable comme une exponentielle décroissante, d'équation :

$$\Phi_{ph} = \Phi_{ph,max} \exp\left(\frac{-t}{\tau_{ph}}\right)$$

où τ_{ph} est assimilable au temps de demi-vie de l'état excité triplet T_1 .

3c. Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique, parfois aussi appelée « cyclovoltammétrie »,^{*} est une méthode de mesure des potentiels d'oxydation et de réduction d'un système électrochimique. Elle consiste à imposer, grâce à un potentiostat, une tension U aux bornes du système électrochimique, et à mesurer l'intensité I circulant dans le circuit pour une tension donnée ; on parle de voltampérométrie « cyclique » lorsque la tension varie à vitesse constante entre une valeur minimale et une valeur maximale, appelées « potentiels d'inversion » et fixées par l'opérateur, et qu'au moins un aller-retour est effectué entre ces deux valeurs. La courbe $I = f(U)$ qui en résulte fait apparaître les phénomènes d'oxydation et de réduction du système électrochimique compris entre les potentiels d'inversion, sous la forme de variations plus ou moins brutales de l'intensité (aussi appelées « vagues ») aux alentours des potentiels d'oxydation et de réduction.

^{*} Cette dénomination, qui dérive de l'anglais *cyclic voltammetry*, est à éviter en raison du risque de confusion avec le terme français « voltamétrie » qui désigne une mesure de charge électrique, contrairement au terme anglais *voltammetry* qui désigne une mesure d'intensité en fonction du potentiel.

L'accès aux grandeurs électriques se fait par un système à trois électrodes qui minimise les interférences entre la mesure de potentiel et la mesure d'intensité, l'électrode de référence n'étant pas traversée par un courant électrique.^[39] Le système comprend donc :

- une électrode de référence, au calomel (Hg_2Cl_2) ou au chlorure d'argent (AgCl) ;
- une électrode de travail, généralement en platine ;
- une contre-électrode, généralement en platine.

Les trois électrodes sont plongées dans un solvant organique, qu'on rend conducteur en y solubilisant un sel de fond, par exemple de l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (NBu_4PF_6) ajouté à hauteur d'environ 10^{-1} mol/L. On prend également soin de faire buller un gaz inerte dans la solution afin d'éviter les réactions d'oxydation parasites qui pourraient être provoquées par l'oxygène de l'air.

Le matériau organique à analyser peut être intégré au montage de deux façons différentes. Dans le cas où il est soluble dans un solvant organique (ce qui est généralement le cas des semi-conducteurs organiques moléculaires), il est possible de le solubiliser directement dans la solution de sel de fond, à hauteur d'environ 10^{-4} à 10^{-3} mol/L. En revanche, si le matériau est peu voire pas soluble (typiquement dans le cas des polymères semi-conducteurs), il pourra être déposé à l'état solide sur l'électrode de travail.

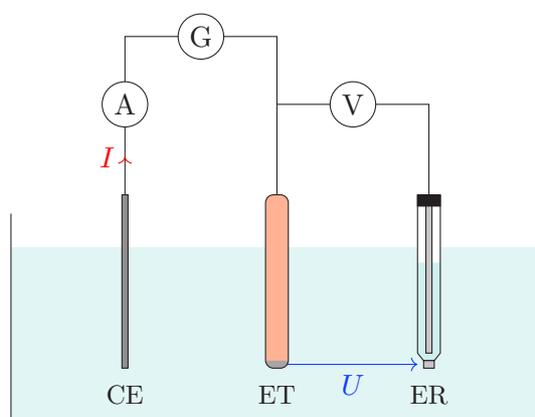


Fig. 9 – Montage de voltampérométrie cyclique

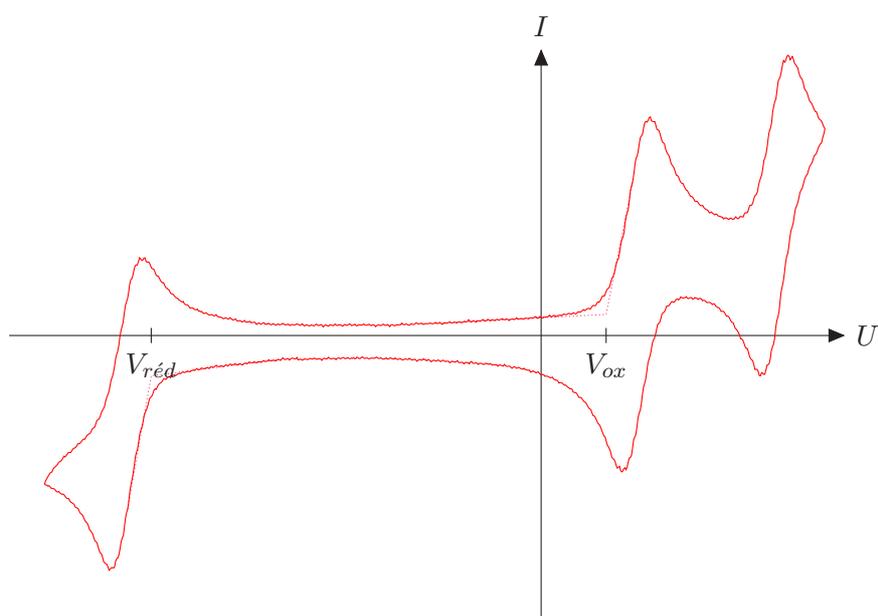


Fig. 10 – Exemple de voltampérogramme d'un semi-conducteur organique

La voltampérométrie cyclique donne accès aux niveaux d'énergie des orbitales frontières. En effet, lors de la première oxydation, un électron (dans la quasi-totalité des cas, celui d'énergie la plus élevée) est arraché au nuage électronique et part dans le circuit électrique. Entre son état initial et son état final, il acquiert donc une énergie ΔE_{ox} égale à :

$$\Delta E_{ox} = E_F - \text{HOMO} = E_i - W$$

avec E_i le potentiel d'ionisation, E_F le niveau de Fermi de l'électrode et $W = -E_F$ son travail de sortie. Inversement, lors de la première réduction, un électron débité par le circuit électrique est capturé par le nuage électronique et vient s'intégrer dans la première couche électronique libre. De la même façon, il acquiert donc une énergie ΔE_{red} égale à :

$$\Delta E_{red} = \text{LUMO} - E_F = W - E_{ae}$$

avec E_{ae} l'affinité électronique.

Par ailleurs, les lois de la thermodynamique chimique nous donnent les relations entre les enthalpies libres molaires de demi-réaction $\Delta_{ox}G$ et $\Delta_{red}G$ et les potentiels d'oxydoréduction apparents V_{ox} et V_{red} mesurés à l'électrode de référence :

$$\Delta_{ox}G = n \mathcal{F} V_{ox}$$

$$\Delta_{red}G = -n \mathcal{F} V_{red}$$

où n est le nombre d'électrons échangés et $\mathcal{F} = \mathcal{N}_A e \approx 96\,485$ C/mol la constante de Faraday, avec $\mathcal{N}_A = 6,022\,140\,76 \times 10^{23}$ mol⁻¹ la constante d'Avogadro et $e = 1,602\,176\,634 \times 10^{-19}$ C la charge élémentaire. En rapportant ces grandeurs molaires à une seule molécule et en supposant que chaque vague détectée correspond à l'échange d'un unique électron ($n = 1$), on retrouve donc les variations d'énergie définies précédemment :

$$\Delta E_{ox} = \frac{\Delta_{ox}G}{\mathcal{N}_A} = \frac{\mathcal{F} V_{ox}}{\mathcal{N}_A} = e V_{ox}$$

$$\Delta E_{red} = \frac{\Delta_{red}G}{\mathcal{N}_A} = \frac{-\mathcal{F} V_{red}}{\mathcal{N}_A} = -e V_{red}$$

qui permettent finalement, par identification, de calculer les énergies des orbitales frontières :

$$\text{HOMO} = -\Delta E_{ox} + E_F = -(e V_{ox} + W)$$

$$\text{LUMO} = \Delta E_{red} + E_F = -(e V_{red} + W)$$

La valeur exacte du travail de sortie qu'il convient de considérer est vivement débattue dans la communauté scientifique. Pour l'électrode au calomel saturée, la valeur de 4,4 eV employée par Samson A. Jenekhe^[40] est généralement citée, mais en fonction des sources, on peut trouver des variations de l'ordre de $\pm 0,4$ eV^[41]. Dans la suite de cette thèse, nous nous référerons à la valeur de 4,68 eV proposée par Sergio Trasatti dans ses recommandations à l'IUPAC^[42].

Quoi qu'il en soit, ces mesures nous permettent d'exprimer une nouvelle valeur pour la largeur de bande interdite du matériau, parfois appelée « *gap* électrochimique » et notée $E_{g,elec}$:

$$E_{g,elec} = e (V_{ox} - V_{red})$$

Cette mesure est différente de celle du *gap* optique mesurée précédemment, car les phénomènes physiques mis en jeu pour évaluer la largeur de la bande interdite ne sont pas les mêmes : dans un cas il s'agit de l'absorption d'un photon, dans l'autre d'une réaction électrochimique avec échange d'électron entre le semi-conducteur et une électrode métallique. Néanmoins, comme dans le cas de la spectroscopie d'absorption, la mesure du *gap* électrochimique ne peut caractériser le semi-conducteur que s'il est pur ; on aura donc préférentiellement recours à un dépôt du matériau solide sur l'électrode de travail.

3d. Étude du transport de charges en OFET

Pour mesurer les propriétés de transport de charges d'un semi-conducteur organique, la façon la plus simple de procéder consiste à utiliser ce matériau comme couche semi-conductrice d'un transistor organique à effet de champ, dont on mesure les caractéristiques.

Un transistor est un tripôle, c'est-à-dire un composant électronique à trois bornes ; dans le cas des transistors à effet de champ, ces bornes portent les noms de « grille », « source » et « drain ». Le fonctionnement de ces derniers a été proposé pour la première fois par l'ingénieur austro-hongrois Julius Lilienfeld en 1925^[43] mais ne donnera lieu à une fabrication concrète du dispositif que vingt ans plus tard, dans les laboratoires Bell^[44] Il peut être résumé comme étant similaire à celui d'un interrupteur dont la position (ouvert ou fermé) dépend du potentiel appliqué sur la grille. Un OFET constituera donc une variante de ce dispositif dans laquelle la couche semi-conductrice sera composée d'un matériau organique (le premier modèle, proposé en 1987 par la société Mitsubishi Electric, fonctionnait avec une couche active en polythiophène^[12]).

Les OFET les plus couramment utilisés pour la caractérisation de semi-conducteurs organiques sont les dispositifs *bottom gate/bottom contact* (voir **fig. 11**) qui peuvent être conçus comme un empilement de plusieurs couches :

- une couche semi-conductrice en silicium dopé, qui joue le rôle de grille ;
- une couche isolante, généralement en silice (SiO_2) ou en nitrure de silicium (Si_3N_4) ;
- des électrodes en oxyde d'indium dopé à l'étain (plus communément appelé « ITO », pour *indium tin oxide*), elles-mêmes surmontées de prises de contact en or ;
- une couche active, composée du semi-conducteur organique.

Le branchement de la grille se fait par la face inférieure du dispositif, tandis que les branchements de la source et du drain (qui sont interchangeables) se font par la face supérieure, en passant au travers de la couche active.

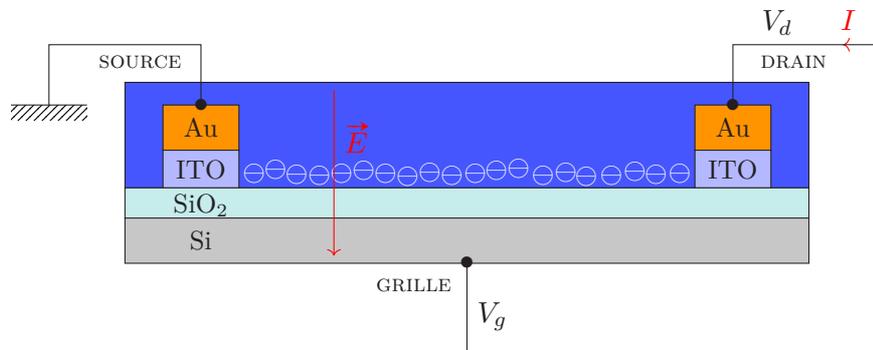


Fig. 11 – Architecture d'un transistor organique à effet de champ

En règle générale, on relie la source à la masse du circuit, ce qui rend son potentiel nul. On peut alors mesurer l'intensité I qui traverse le transistor entre la source et le drain, en fonction des potentiels V_d et V_g appliqués respectivement sur le drain et la grille. Lorsqu'une tension est appliquée entre la source et la grille, autrement dit lorsque $V_g \neq 0$, il apparaît un champ électrique \vec{E} orthogonal au dispositif. La couche isolante se comporte alors comme un condensateur, avec accumulation de porteurs de charge (électrons ou trous) de part et d'autre ; ainsi, il se forme dans la couche active un « canal » conducteur reliant les électrodes et permettant la circulation du courant entre la source et le drain :

- si $V_g < 0$, le canal sera composé de trous ;
- si $V_g > 0$, le canal sera composé d'électrons.

Le choix du signe de V_g permet donc de sonder respectivement la mobilité des électrons ou celle des trous. Dans la pratique, cependant, il est nécessaire que $|V_g|$ dépasse une tension de seuil V_t pour que le canal se forme ; cette valeur, de l'ordre de quelques volts, correspond à la tension au-delà de laquelle tous les pièges de la couche semi-conductrice organique ont été comblés.

Que l'on souhaite mesurer la mobilité des électrons ou celle des trous, la mesure s'effectue en deux temps. Considérons par exemple le cas d'une mesure de mobilité d'électrons : on commence par tracer, pour une valeur $V_g > V_t$ donnée, la « courbe de sortie » d'équation $I = f(V_d)$. Celle-ci fait apparaître un potentiel de saturation V_{sat} qui la partage en deux zones :

- pour $V_d < V_{sat}$, une « zone ohmique » linéaire où la loi d'Ohm est respectée : $I = G V_d$;
- pour $V_d > V_{sat}$, une « zone de saturation » où l'intensité atteint un plafond I_{max} .

Lorsqu'on trace les courbes de sortie correspondant à différentes valeurs de $V_g > V_t$ (**fig. 12 a**) on se rend compte que le potentiel de saturation V_{sat} , l'intensité maximale I_{max} et la conductance G sont tous trois des fonctions croissantes de la tension V_g entre le drain et la grille. En effet, plus V_g est importante, plus le champ électrique \vec{E} est puissant, ce qui crée dans le canal davantage de porteurs de charges (ici des électrons) susceptibles de se déplacer entre la source et le drain. En régime linéaire, la conductance est donnée par la relation :

$$G = \frac{\ell \mu_e^{\parallel} C}{L} (V_g - V_t)$$

où ℓ et L sont des paramètres géométriques du transistor (respectivement la largeur des électrodes et la distance qui les sépare), μ_e^{\parallel} la mobilité des électrons et C la capacité électrique de la couche isolante assimilée à un condensateur. Il est donc possible de déduire la mobilité μ_e^{\parallel} à partir de la pente de la courbe de sortie dans sa zone ohmique.

En pratique, les courbes de sortie servent plus volontiers à vérifier que le dispositif a bien un comportement d'OFET, et ce sont d'autres courbes, les « courbes de transfert » (**fig. 12 b**), qui permettent d'accéder aux mobilités de charge. Pour les obtenir, on fixe cette fois une valeur de V_d , respectant la condition $V_d < V_{sat}$ sur toute la gamme de tension étudiée, et l'on trace les courbes d'équation $I = f(V_g)$. Comme les courbes de sortie, elles sont partagées en deux zones :

- pour $V_g < V_t$, l'intensité est nulle ;
- pour $V_g > V_t$, l'intensité suit une loi affine : $I = S (V_g - V_t)$.

Le coefficient directeur S de la partie affine est un paramètre homogène à une conductance, appelé « transconductance », et donc l'expression est :

$$S = \frac{\ell \mu_e^{\parallel} C}{L} V_d$$

ce qui permet également d'accéder à la mobilité μ_e^{\parallel} des électrons à partir de la pente de la courbe de transfert.

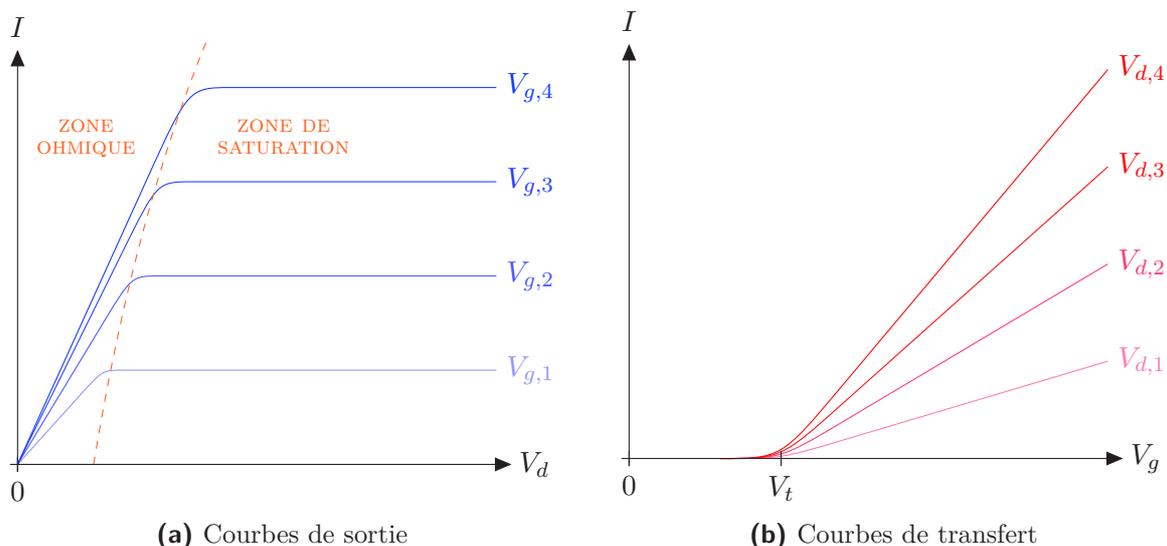


Fig. 12 – Allures des caractéristiques d'un transistor organique à effet de champ

On procéderait de la même façon pour mesurer la mobilité des trous, en choisissant cette fois des potentiels de grille V_g négatifs, mais vérifiant toujours $|V_g| > V_t$, et en traçant les courbes de sortie $I = f(V_d)$ correspondantes pour vérifier le comportement d'OFET du dispositif. On fixerait ensuite une valeur de V_d vérifiant la condition $V_d < V_{sat}$, on tracerait la courbe de transfert $I = f(V_g)$ correspondante et on en extrairait la transconductance S , et finalement la mobilité μ_h^{\parallel} des trous.

Cependant, une spécificité des OFET est de ne donner accès qu'aux mobilités des charges dans les directions coplanaires à la couche active du dispositif (d'où les notations μ_e^{\parallel} et μ_h^{\parallel}). Or les semi-conducteurs organiques sont fréquemment des milieux anisotropes : comme nous l'avons vu, le transport des charges suit les chemins de conjugaison le long des systèmes π -conjugués, et il est donc particulièrement dépendant de l'organisation supramoléculaire de la couche active. On cherchera donc à compléter les mesures obtenues en OFET par des mesures des mobilités de charges dans la direction orthogonale au dispositif (qu'on notera dès lors μ_e^{\perp} et μ_h^{\perp}).

3e. Étude du transport de charges en SCLC

De telles mesures peuvent être obtenues par la méthode de courant limité par la charge d'espace, que l'on désigne plus couramment par le sigle « SCLC » (*space charge limited current*). Cette technique, proposée en 1940 par les physiciens britanniques Mott et Gurney^[45] et améliorée en 1970 par Lampert et Mark^[46] permet d'accéder aux mobilités des charges dans la direction orthogonale, à condition que ces mobilités soient relativement modestes, ce qui est généralement le cas dans les semi-conducteurs organiques.

L'appareillage employé est beaucoup plus simple que dans le cas précédent, puisqu'il consiste en une simple structure en sandwich (**fig. 13**) : la couche active est placée entre deux électrodes parallèles et généralement identiques. L'application d'une tension va naturellement générer un champ électrique \vec{E} , lequel va arracher à la cathode et au semi-conducteur un nuage d'électrons, qu'on appelle une « charge d'espace » et qui est assimilable, dans une certaine mesure, au faisceau d'électrons qui circule entre les électrodes d'un tube cathodique. Il s'établit alors entre les électrodes un courant électrique qu'on qualifie de « limité par la charge d'espace » puisque les électrons sont freinés par leurs interactions coulombiennes avec la charge d'espace.

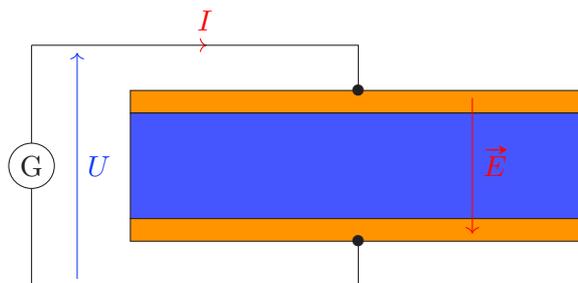


Fig. 13 – Architecture d'un dispositif de SCLC

Un inconvénient de la méthode de SCLC est qu'un dispositif donné ne donne accès qu'à la mobilité d'un unique type de porteur de charge. C'est en effet le choix des électrodes qui détermine le type de porteur de charge dont on sonde la mobilité : si leur travail d'extraction est proche de la LUMO du semi-conducteur, les électrons circulent dans la bande de conduction ; en revanche, s'il est proche de la HOMO, ce sont les électrons de la bande de valence qui sont mis en mouvement, ce qui revient à un déplacement de trous dans le sens inverse aux électrons. Deux dispositifs distincts sont donc nécessaires pour mesurer μ_e^{\perp} et μ_h^{\perp} . D'autre part, il est nécessaire d'avoir déterminé au préalable l'énergie des orbitales frontières, car un écart trop important entre le travail d'extraction des électrodes et le niveau d'énergie qu'on souhaite sonder peut déboucher sur un problème d'injection de charges dans le semi-conducteur, et donc sur une sous-estimation de la valeur de la mobilité.

En pratique, on procède à la mesure de la mobilité en imposant une tension U entre les deux électrodes et en mesurant l'intensité I du courant qui traverse le dispositif, qu'en rapportant à la section Σ du semi-conducteur à travers laquelle circule le courant on peut convertir en une densité de courant J . On distingue alors trois domaines sur la courbe $J = f(U)$:

- une « zone ohmique » linéaire ($J \propto U$) pour les faibles valeurs de U ;
- une « zone de SCLC » quadratique ($J \propto U^2$) lorsque U est suffisamment grand ;
- une « zone de saturation » linéaire ($J \propto U$) lorsque U est très grand.

On s'intéresse plus particulièrement à la zone de SCLC, dans laquelle la densité de courant peut être approximée par la loi de Mott-Gurney :

$$\frac{I}{\Sigma} = J = \frac{9}{8} \times \frac{\varepsilon \mu^\perp U^2}{L^3}$$

où ε est la permittivité diélectrique du milieu, μ^\perp la mobilité des porteurs de charge et L la distance qui sépare les deux électrodes. Il est alors facile de déduire μ^\perp à partir de la pente de la courbe $J = f(U^2)$ considérée dans sa zone de SCLC.

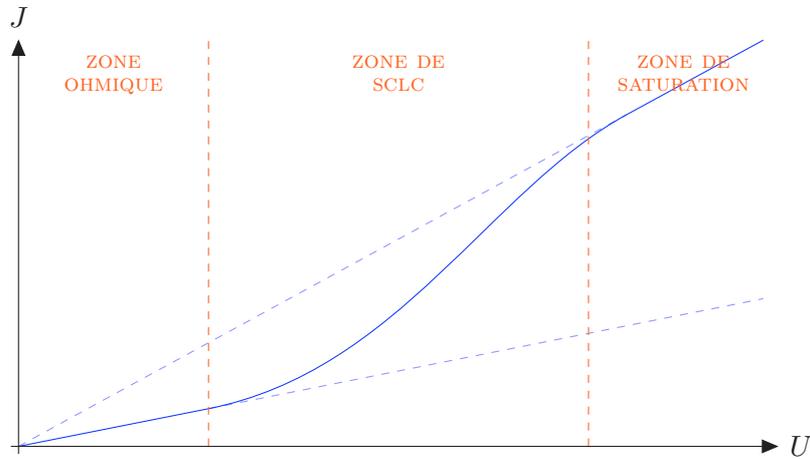


Fig. 14 – Allure de la caractéristique d'un dispositif de SCLC

Il n'est cependant pas toujours aussi simple d'accéder à l'expression de μ^\perp , car la validité de la loi de Mott-Gurney dépend de nombreuses hypothèses simplificatrices, qui ne sont pas toujours vérifiées :

- on ne déplace qu'un seul type de porteur de charges à la fois ;
- la permittivité diélectrique ε est constante ;
- la mobilité de charges μ^\perp est constante ;
- le semi-conducteur ne contient pas de pièges ;
- la densité de charges intrinsèque est négligeable devant celle des charges injectées ;
- le temps de relaxation diélectrique est négligeable devant le temps de parcours des porteurs de charge entre les électrodes ;
- le courant n'est limité que par la charge d'espace, et pas par la barrière énergétique que doivent franchir les électrons lors de l'injection.

Selon les cas, des équations dérivées de la loi de Mott-Gurney peuvent être utilisées pour tenir compte de phénomènes annexes et caractériser μ^\perp avec une plus grande précision. À titre d'exemple, lorsque la mobilité est fonction du champ électrique \vec{E} , on utilisera la relation semi-empirique de Murgatroyd^[47] :

$$\frac{I}{\Sigma} = J = \frac{9}{8} \times \frac{\varepsilon \mu_0^\perp U^2}{L^3} \exp\left(\frac{0,891}{k_B T} \sqrt{\frac{e^3 U}{\pi \varepsilon L}}\right)$$

avec e la charge élémentaire, k_B la constante de Boltzmann, T la température et μ_0^\perp la mobilité des charges en l'absence de champ électrique.

II - Application à la conversion photovoltaïque

1. Intérêt et problématiques de la conversion photovoltaïque organique

Depuis les travaux fondateurs de Becquerel^[19] le principe de la conversion photovoltaïque a fait l'objet de nombreux travaux qui ont permis une compréhension de plus en plus fine des phénomènes physiques mis en jeu, ainsi que la fabrication de dispositifs de plus en plus performants. On estime généralement que la première cellule photovoltaïque atteignant une efficacité suffisante pour trouver des applications concrètes est celle de Chapin, Fuller et Pearson, trois physiciens des laboratoires Bell qui, en 1954, sont parvenus à mettre au point une cellule au silicium à 6 % de rendement^[48] Depuis, le paysage scientifique s'est énormément diversifié et il existe désormais de nombreuses technologies liées à la conversion photovoltaïque ; on peut cependant les regrouper en trois grandes familles.

La première est celle des cellules solaires inorganiques. Les plus connues contiennent du silicium, qui peut être monocristallin, polycristallin ou amorphe ; ce sont aussi les plus courantes, puisqu'elles représentent à elles seules près de 90 % du marché de l'énergie photovoltaïque^[49] De nombreux autres matériaux inorganiques ont cependant été utilisés avec succès pour la réalisation de tels dispositifs, principalement des semi-conducteurs « III-V », associant des éléments des colonnes III et V du tableau périodique ; c'est le cas, par exemple, des cellules à l'arséniure de gallium mises au point par Jaurès Alferov^[50] qui ont servi de panneaux solaires aux Lunokhod soviétiques envoyés sur la Lune à la fin des années 1960. Plus récemment, des semi-conducteurs « II-VI »^[51] ou encore « I-III-VI₂ »^[52] ont également donné des résultats prometteurs.

La deuxième catégorie, issue notamment des travaux de Ching W. Tang pour Kodak^[14] est celle des cellules solaires « tout-organique », dont la couche photoactive n'est constituée que de composés organiques, lesquels peuvent être moléculaires aussi bien que macromoléculaires. Ce sont ces cellules solaires qui font l'objet de cette thèse.

Enfin, la troisième catégorie, plus récente, est celle des cellules hybrides, à laquelle appartiennent notamment les « cellules à colorants », plus connues sous leur nom anglais de *dye-sensitized solar cells* (DSSC) ou encore sous l'appellation générique de « cellules de Grätzel », du nom du chimiste suisse Michael Grätzel qui les a perfectionnées dans les années 1990^[53] Ces dernières voient un semi-conducteur inorganique, le dioxyde de titane mésoporeux, être utilisé conjointement avec un colorant organique ou organométallique adsorbé à sa surface.

Bien qu'elles disposent d'un quasi-monopole dans le domaine de la conversion photovoltaïque, et en dépit d'une image extrêmement flatteuse aux yeux du grand public, les technologies inorganiques présentent un certain nombre d'inconvénients qui rendent leur utilisation problématique à plus grande échelle ou sur le long terme. Nombre de métaux nécessaires à leur fabrication sont extrêmement rares : le cadmium n'est que le 65^e élément le plus abondant dans la croûte terrestre, l'indium est le 69^e, le tellure le 73^e et le ruthénium le 76^e (sur 94). Ils sont également mal répartis à la surface de la planète, de sorte qu'un très petit nombre de pays en contrôle l'approvisionnement : la Chine est devenue le producteur presque exclusif de nombreux métaux rares, disposant par exemple de 70 % de la production du germanium. D'autres éléments, malgré une relative abondance, restent difficiles à purifier : ainsi le gallium (35^e élément le plus abondant dans la croûte terrestre) n'est présent qu'à hauteur de 0,008 % dans le minerai de bauxite. Plus généralement, cette filière souffre des coûts économique et écologique des procédés de purification : le silicium lui-même, bien que représentant plus du quart de la masse de la croûte terrestre, nécessite lors de son extraction de grandes quantités d'acide chlorhydrique et de dihydrogène, ainsi qu'un chauffage à 1 000 °C, très énergivore. Enfin, certains métaux « lourds », comme le plomb ou le cadmium, sont hautement toxiques et exigent des précautions particulières tout au long de la filière, depuis leur extraction jusqu'au retraitement des panneaux solaires.

Tous ces aspects font de l'« OPV » une alternative intéressante aux technologies inorganiques. La chimie organique étant principalement une chimie des composés carbonés, la disponibilité des matériaux n'y est limitée que par les compétences des chimistes organiciens, aujourd'hui capables de préparer un très grand nombre de synthons qu'il est ensuite aisé de coupler à loisir ; le principe même de l'ingénierie moléculaire, qui permet idéalement un contrôle fin des propriétés macroscopiques grâce à la modification du matériau à l'échelle moléculaire, est d'ailleurs spécifique à l'électronique organique. Les quantités de matériaux nécessaires pour la fabrication d'une cellule solaire organique sont également très faibles, l'épaisseur de la couche active n'étant que de quelques centaines de nanomètres. La fabrication elle-même est également plus simple : en solubilisant ou en suspendant ces matériaux dans des solvants, on peut recourir à des procédés d'impression usuels, comme l'impression par jet d'encre. Enfin, les panneaux solaires organiques présentent l'avantage d'être translucides, plus souples et plus légers, ce qui facilite leur intégration dans des secteurs comme celui du bâtiment.



Fig. 15 – Exemples de cellules solaires organiques souples^[54,55]

Les technologies « tout-organique » ne sont bien sûr pas elles-mêmes dépourvues de défauts. En particulier, leur efficacité demeure faible : les rendements usuels tournent autour de 10 %, et l'actuel record mondial (certifié) est de 15,6 %^[56,57] très en-deçà des technologies inorganiques dont les rendements atteignent aujourd'hui couramment 25 à 30 %, avec des pics à 45 % dans le domaine de l'aérospatiale^[57] Elles souffrent également d'une stabilité moindre, la dégradation des semi-conducteurs organiques ainsi que de certaines parties métalliques (aluminium, calcium, etc.) étant plus rapide que celle des matériaux utilisés dans les technologies inorganiques.

En outre, si la synthèse des semi-conducteurs organiques est aujourd'hui largement maîtrisée, leurs propriétés physico-chimiques, déterminantes pour leurs performances photovoltaïques, le sont beaucoup moins. Il est notamment à craindre que la « course aux rendements » à laquelle se livrent nombre d'équipes de recherche dans le monde ne se fasse au détriment d'une compréhension réelle des phénomènes physiques et des relations structure-propriétés qui sous-tendent ces apparents progrès. Sans minorer les nombreuses avancées réalisées ces dernières décennies, il faut donc admettre que nous n'en sommes pas encore au point de pouvoir prédire avec certitude les effets de telle ou telle modification structurale de la molécule ou du polymère sur les performances opto-électroniques du matériau photoactif.

2. Processus physiques

Bien que toutes les cellules solaires aient la même finalité, à savoir l'absorption de photons et la conversion de leur énergie en énergie électrique, les processus physiques mis en jeu sont largement dépendants des technologies concernées. Nous ne détaillerons donc ici que les processus intervenant dans le cas des cellules « tout-organique ».

Cette technologie repose sur la mise en contact (ou « hétérojonction ») de deux semi-conducteurs : un « donneur d'électrons » et un « accepteur d'électrons » (aussi appelés « matériau de type *p* » et « matériau de type *n* »). Chacun est susceptible d'absorber des photons et de générer des charges, mais les processus intervenant dans chacun des cas sont tout à fait symétriques.

2a. Génération de l'exciton

Comme nous l'avons vu précédemment, l'absorption d'un photon permet au matériau photoactif de promouvoir un électron de sa bande de valence vers sa bande de conduction, faisant apparaître dans la bande de valence un « trou électronique » assimilable à une quasi-particule de charge positive. Le vocabulaire est ici trompeur, car il laisse supposer qu'il y a eu migration d'un point de l'espace à un autre. Or il n'en est rien : l'électron s'est contenté de gagner de l'énergie, mais ses éventuels déplacements sont entravés par une force de rappel, de nature électrostatique, qui le « confine » au contact du trou et qui suit la loi de Coulomb :

$$\vec{F}_{h/e} = -\vec{F}_{e/h} = \frac{e^2}{4\pi \varepsilon d_{e,h}^3} \vec{d}_{e,h}$$

avec $\vec{d}_{e,h}$ le vecteur-distance allant de l'électron au trou, ε la permittivité diélectrique du milieu, et $e = 1,602\,176\,634 \times 10^{-19}$ C la charge élémentaire. Il en résulte que la paire électron-trou est elle-même assimilable à une quasi-particule instable, appelée « exciton »^[58] dont la durée de vie est de l'ordre de quelques nanosecondes et dont la cohésion est inversement proportionnelle à la permittivité diélectrique du matériau photoactif.

Ainsi, dans le cas où la permittivité diélectrique est élevée, les forces de Coulomb demeurent relativement faibles et les deux charges conservent donc une certaine mobilité l'une par rapport à l'autre : dans les cas extrêmes, la distance qui les sépare peut atteindre jusqu'à 400 Å, soit plusieurs centaines de fois le rayon atomique (à titre de comparaison, les rayons de covalence du carbone et du silicium valent respectivement 0,76 et 1,11 Å^[59]). L'énergie E_{exc} qui lie l'électron au trou est alors de l'ordre de 10 meV. Un tel exciton (**fig. 16 a**) est dit « de Wannier-Mott »^[60,61] et se rencontre en général dans les semi-conducteurs inorganiques, dont la permittivité diélectrique est au moins 10 fois supérieure à celle du vide.

Au contraire, les semi-conducteurs organiques possèdent généralement une permittivité diélectrique faible, proche de celle du vide. Les forces de Coulomb y sont donc beaucoup plus intenses : l'électron et le trou sont localisées sur des atomes très proches, voire parfois sur le même atome. La distance entre eux n'excède alors pas 5 Å, et l'énergie E_{exc} qui les lie est de l'ordre de 100 meV à 1 eV ; on parle d'« exciton de Frenkel »^[58] (**fig. 16 b**).

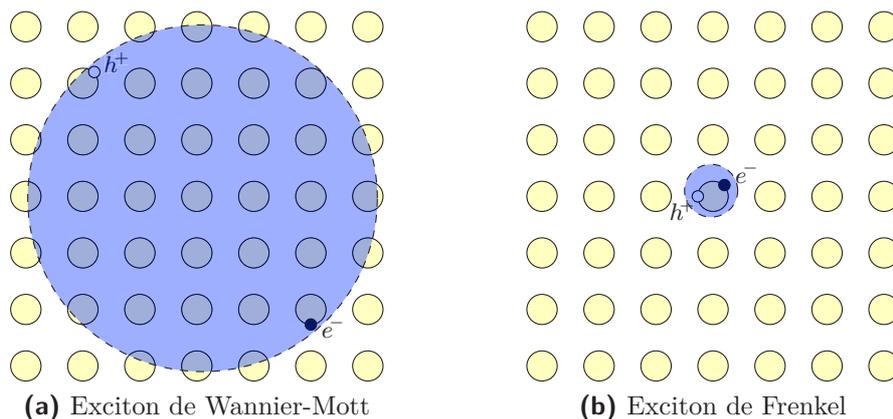


Fig. 16 – Représentations schématiques d'excitons

La nature de l'exciton est déterminante pour la suite des événements. En effet, l'exciton de Wannier-Mott étant très peu lié, l'énergie apportée par l'agitation thermique du matériau (de l'ordre de 25 meV) suffit à vaincre les forces de Coulomb et à le dissocier en charges libres, capables de se déplacer dans le matériau indépendamment l'une de l'autre. Une telle dissociation est impossible dans le cas des semi-conducteurs organiques, où les forces de Coulomb maintiennent les charges l'une contre l'autre ; c'est donc l'exciton de Frenkel lui-même qui est amené à se déplacer dans le matériau pour y trouver une interface dissociante.

2b. Diffusion

Une fois formé, l'exciton est capable de se déplacer aléatoirement autour de sa position d'origine. Ce déplacement est qualifié de « diffusion » en raison de sa similarité avec les phénomènes de diffusion de la matière ou de la chaleur. On distingue principalement deux mécanismes.

Le plus simple est la diffusion de Dexter^[62] (**fig. 17 a**) : deux structures moléculaires échangent un électron de la bande de conduction contre un électron de la bande de valence, ce qui revient à déplacer en même temps l'électron excité et son trou d'électron associé. La portée de ce transfert d'électron est très limitée (de l'ordre de 10 Å) et ne concerne donc que des structures voisines.

L'autre mode de déplacement des excitons est la diffusion de Förster^[63] (**fig. 17 b**). Elle est basée sur l'existence d'interactions dipôle-dipôle entre l'électron excité et un électron non-excité éloigné : le premier va se désexciter et retourner dans sa bande de valence, transférant son énergie au second qui va être promu dans sa propre bande de conduction. L'exciton initial est donc détruit, et un autre exciton se forme un peu plus loin. Il s'agit d'un mécanisme de diffusion à plus longue portée, l'exciton pouvant accomplir des « sauts » allant jusqu'à 100 Å.

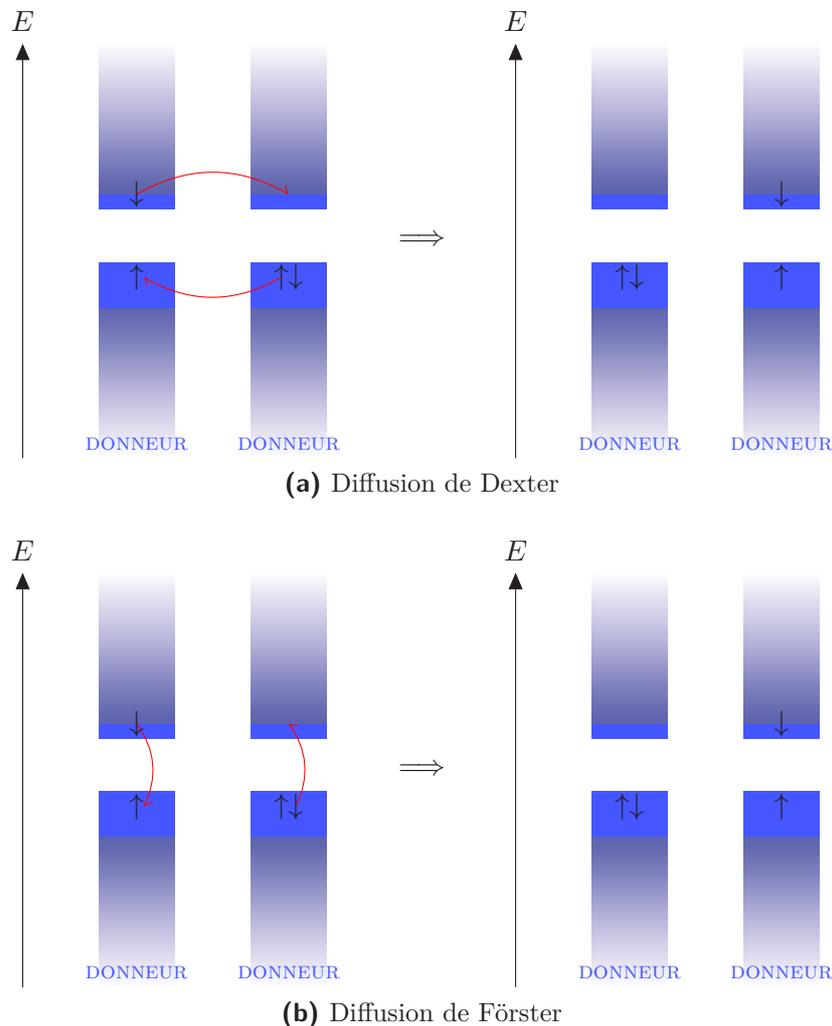


Fig. 17 – Processus de diffusion de l'exciton

La diffusion est évidemment limitée par la faible durée de vie de l'exciton (environ 10^{-9} s). S'il ne parvient pas à rejoindre l'interface entre les deux matériaux pour s'y dissocier, il va alors se désexciter définitivement, soit par réémission d'un photon, soit par une voie non-radiative s'accompagnant de production de chaleur ; c'est notamment ce qui se produit lorsque la génération a eu lieu au cœur d'une phase semi-conductrice trop volumineuse.

2c. Dissociation

Dans une cellule photovoltaïque, l'objectif est que les mouvements aléatoires générés par la diffusion conduisent l'exciton jusqu'à l'interface entre les deux semi-conducteurs. Du fait de la différence entre les HOMO et les LUMO respectives des deux matériaux, un champ électrique est généré localement à cette interface. L'énergie de ce champ, dans le cas où elle est supérieure à l'énergie de l'interaction coulombienne, permet alors la dissociation de l'exciton de Frenkel en un électron libre et un trou électronique libre :

- si l'exciton a été généré par le donneur, l'électron excité descend de la bande de conduction du donneur à celle de l'accepteur (**fig. 18 a**) ;
- si l'exciton a été généré par l'accepteur, un électron de la bande de valence du donneur descend dans celle de l'accepteur (**fig. 18 b**).

Dans les deux cas, le résultat est le même : on se retrouve avec un électron surnuméraire dans la bande de conduction de l'accepteur et un trou dans la bande de valence du donneur.

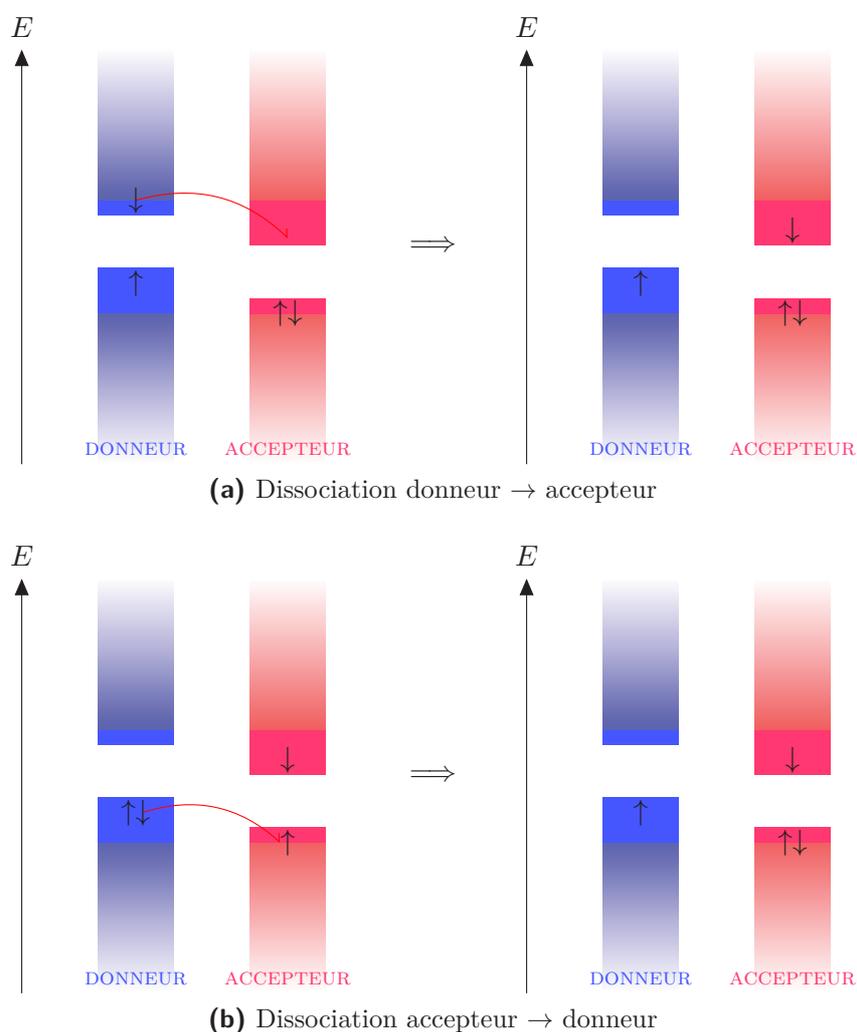


Fig. 18 – Processus de dissociation de l'exciton en charges libres

Ce mécanisme est thermodynamiquement très favorable, car il revient à une stabilisation du système. En effet, l'électron excité ne peut désormais plus descendre dans la bande de valence de l'accepteur : il ne s'y trouve aucune lacune pour l'accueillir. De même, le trou électronique dans la bande de valence du donneur ne peut plus être comblé par la désexcitation d'un électron, puisque la bande de conduction du donneur est vide. Chaque phase considérée indépendamment peut donc être considérée comme un matériau ionisé, mais stable.

Pour autant, l'électron et le trou continuent d'être liées par les forces de Coulomb, même s'ils ne font plus partie du même matériau et si les forces en question sont plus faibles que dans un exciton de Frenkel : là encore, l'ensemble formé est assimilable à une quasi-particule instable, le « complexe à transfert de charges », qui demeure susceptible de se stabiliser. Il existe en effet une probabilité non-nulle que l'électron situé dans la bande de conduction de l'accepteur descende combler le trou dans la bande de valence du donneur, aboutissant à la désexcitation totale du complexe à transfert de charges et à la perte de l'énergie absorbée par le semi-conducteur. Ce phénomène dit de « recombinaison géminée » suit une cinétique d'ordre 1, ce qui traduit bien le fait que les deux particules, à ce stade, ne se comportent pas encore comme des charges libres mais comme deux composants d'une même quasi-particule.^[64]

2d. Percolation

Une fois dissociés, l'électron et le trou électronique vont subir une nouvelle phase de transfert, qualifiée cette fois de « percolation », au sein de leurs phases respectives. Ce faisant, elles dissocient définitivement le complexe à transfert de charges qu'elles formaient de part et d'autre de l'interface : on parle désormais d'« état à charges séparées » pour signifier le fait que chaque particule est totalement indépendante de l'autre.

Le déplacement par percolation correspond en fait à une série de réactions d'oxydoréduction successives : de proche en proche, les charges vont se déplacer d'une molécule à une autre, ou d'une unité monomère à une autre dans le cas des matériaux polymères. Le champ électrique interne, dû à la différence de potentiel entre les deux électrodes aux bornes de la couche photoactive, impose la direction dans laquelle s'effectue ce déplacement, permettant de conduire l'électron et le trou jusqu'à leurs électrodes respectives. C'est au cours de cette phase que jouent les mobilités de charges des semi-conducteurs : afin d'assurer un transport de charges optimal, on recherchera une mobilité d'électrons μ_e maximale dans le matériau accepteur, et une mobilité de trous μ_h maximale dans le matériau donneur. Ces deux mobilités doivent cependant être aussi proches que possible, car un déséquilibre conduirait à une accumulation de l'une des deux charges dans sa phase par rapport à l'autre, ce qui aurait pour effet d'écranter le champ électrique interne. Étant données les faibles épaisseurs de couche photoactive utilisées dans les dispositifs photovoltaïques organiques, des mobilités de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-3} $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ (soit 7 à 8 ordres de grandeurs en dessous du silicium monocristallin) sont généralement suffisantes.

Le fait que les charges soient libres ne les empêche pas forcément de subir une recombinaison. Il est en effet possible qu'en passant à proximité d'une interface, un porteur de charge subisse une interaction électrostatique attractive vis-à-vis d'un porteur de charge de signe opposé, présent dans l'autre phase. Si les forces de Coulomb parviennent à rapprocher suffisamment les deux porteurs de charge, il peut alors y avoir neutralisation mutuelle. Ce phénomène, par opposition au précédent, est qualifié de « recombinaison bimoléculaire » ou encore de « recombinaison de Langevin », par analogie avec le mécanisme classique de recombinaison des ions de signes opposés^[65] ; les deux particules étant indépendantes avant leur rencontre, la cinétique est cette fois d'ordre 2.

Au cours de la percolation, les charges libres peuvent également tomber dans des « pièges » ; il peut s'agir d'impuretés chimiques présentes dans le semi-conducteur, mais également de défauts de cristallisation (lacunes, sites interstitiels vides, dislocations). D'un point de vue énergétique, ils agissent comme des niveaux d'énergie supplémentaires présents dans la bande interdite (qu'on appelle parfois des « niveaux profonds ») où peuvent descendre les électrons libres de la bande de conduction, et où peuvent monter les trous de la bande de valence. Cet état n'est pas nécessairement définitif : une particule est susceptible de sortir du piège où elle se trouve ; dans ce cas, le piège n'aura fait que ralentir la percolation. En revanche, la particule peut également rester bloquée, auquel cas tout se passe comme si une recombinaison bimoléculaire avait eu lieu entre la particule et le piège, donnant lieu à une espèce neutre et stable.

2e. Collecte

L'étape dite de « collecte » correspond au passage de l'électron et du trou des semi-conducteurs à leurs électrodes respectives (**fig. 19**) et de là, dans le circuit électrique qui va consommer le courant débité par la cellule photovoltaïque. En l'occurrence :

- l'électron situé dans la bande de conduction de l'accepteur descend dans la bande de conduction de la cathode ;
- le trou situé dans la bande de valence du donneur est comblé par un électron descendu de la bande de conduction de l'anode.

L'anode et la cathode étant faites de matériaux conducteurs, leurs bandes de conduction respectives se confondent bien évidemment avec leurs bandes de valence.

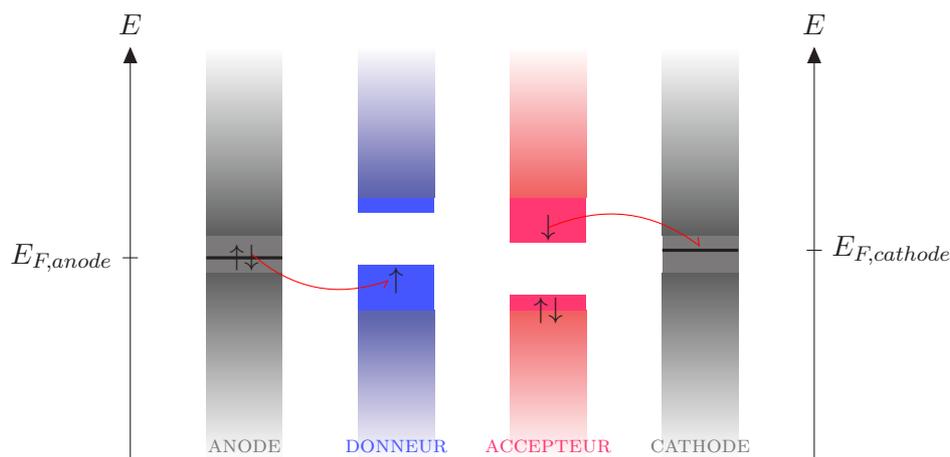


Fig. 19 – Processus de collecte des charges libres aux électrodes

Le bon déroulement de l'étape de collecte nécessite un choix judicieux des électrodes. En effet, comme tous les changements de niveaux d'énergie, la collecte est limitée par le franchissement d'une barrière énergétique correspondant à la variation entre le niveau de départ et le niveau d'arrivée, ici le niveau de Fermi E_F de l'électrode. On cherchera donc à minimiser cette barrière, en choisissant des électrodes dont le niveau de Fermi soit aussi ajusté que possible à l'énergie des porteurs de charge à collecter :

- le niveau de Fermi de l'anode doit être légèrement supérieur à la HOMO du donneur ;
- le niveau de Fermi de la cathode doit être légèrement inférieur à la LUMO de l'accepteur.

En pratique, néanmoins, ce sont presque toujours les mêmes métaux qui sont utilisés : or, platine, argent, aluminium, cuivre, ainsi que certains alliages ou oxydes spécifiques comme l'ITO. L'ajustement se fait alors par l'utilisation d'une couche supplémentaire entre l'électrode et la couche active, permettant d'amener le niveau de Fermi à la valeur souhaitée.

De même, il est important que la conductivité des électrodes soit très supérieure à celle des semi-conducteurs organiques, afin d'éviter d'accumuler dans la couche active des porteurs de charges que l'électrode se révélerait incapable de collecter et d'évacuer dans le circuit. Avec les matériaux cités précédemment, cette condition est toujours respectée.

Enfin, on prendra garde à la qualité des interfaces entre la couche photoactive et les électrodes : la présence d'imperfections physiques (liées notamment à la rugosité de surface de l'électrode) ou chimiques (comme des impuretés, ou encore une couche d'oxydation) est susceptible de gêner la collecte, soit en générant des pièges et donc en augmentant le taux de recombinaison, soit en abaissant la conductivité de l'électrode. Un soin particulier doit donc être apporté à la qualité des matériaux utilisés : les électrodes subiront de nombreux traitements de décapage physique (exposition aux ultraviolets) et chimiques (lavages dans divers solvants, ozonolyse), et la fabrication des dispositifs se fera généralement sous atmosphère inerte.

3. Fabrication et caractérisation des cellules solaires organiques

3a. Architecture du dispositif

Si les phénomènes physiques à l'œuvre dans une cellule photovoltaïque sont nombreux et complexes, l'architecture générale d'une telle cellule est relativement élémentaire. Dans sa version la plus simple, elle consiste en effet en un empilement des trois couches électriquement actives (la cathode, la couche photoactive, l'anode) déposées entre deux couches inertes (un substrat transparent qui leur sert de support, et une couche d'encapsulation destinée à les protéger de l'oxygène). Comme nous l'avons vu, les niveaux de Fermi des électrodes doivent être compatibles avec les niveaux d'énergie des semi-conducteurs ; par ailleurs, une électrode au moins doit être transparente, afin de permettre l'accès des photons à la couche photoactive.

En général, l'anode est en ITO ; il s'agit d'un mélange d'oxydes d'indium (In_2O_3) et d'étain (SnO_2) dans des proportions d'environ 10 pour 1, bon conducteur ($\sigma \approx 10^4 \text{ S/cm}$) avec un travail de sortie élevé ($W = -E_F \approx 4,9 \text{ eV}$) et transparent sur tout le spectre visible. Il est déposé sur le substrat transparent, qui peut être en verre ou en polymères selon qu'on souhaite fabriquer une cellule rigide ou souple, de sorte que l'éclairage se fera par cette face. Quant à la cathode, elle est généralement en aluminium, également très conducteur ($\sigma = 3,77 \times 10^5 \text{ S/cm}$) et possédant un travail de sortie modeste ($W \approx 4,2 \text{ eV}$)^[66]

Ce dispositif minimaliste peut être complété, notamment par l'ajout d'une prise de contact métallique sur l'une des extrémités de l'anode, ce qui permet d'effectuer les deux branchements sur le même côté de la cellule. Une autre amélioration très courante consiste à ajouter, de part et d'autre de la couche active, des « couches d'interface » permettant d'améliorer la qualité des interfaces conducteur/semi-conducteur, et donc la collecte des charges. Côté anode, on utilise fréquemment le PEDOT:PSS ; il s'agit d'un mélange de deux polymères, le poly(3,4-éthylène-dioxythiophène) et le polystyrènesulfonate de sodium (voir **fig. 20**), qui augmente la mouillabilité de l'ITO et sert également de conducteur de trous et de bloqueur d'électrons^[67] Côté cathode, on utilisera par exemple des alcalino-terreux (du calcium ou du baryum) pour ajuster le travail de sortie, ou des oxydes de titane (TiO_x) ou des sels d'alcalins (Li_2O , LiF , CsF , Cs_2CO_3 , etc.) qui sont des conducteurs d'électrons mais des bloqueurs de trous^[68,69]

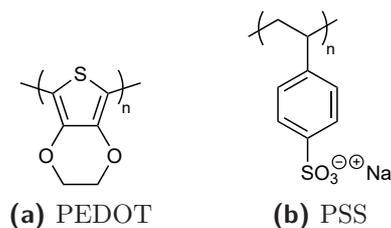


Fig. 20 – Composants du PEDOT:PSS

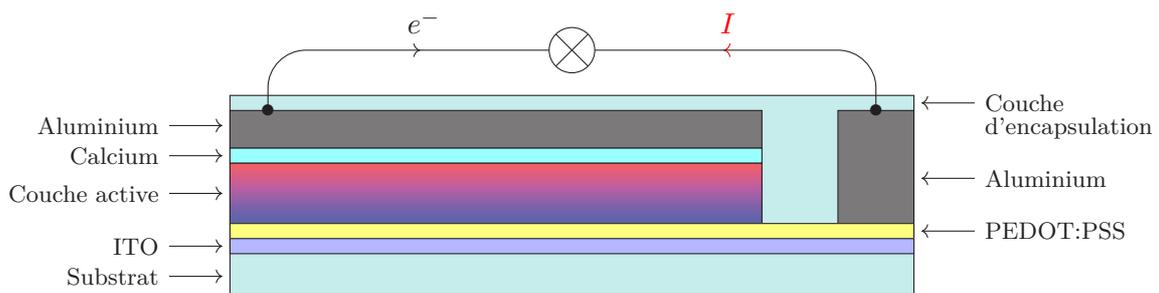


Fig. 21 – Architecture standard d'une cellule photovoltaïque organique

Une telle architecture est qualifiée de « normale », « conventionnelle » ou encore « standard ». Il est cependant possible de concevoir des architectures dites « inverses », dans lesquelles l'ITO ne joue plus le rôle d'anode, mais de cathode. Dans ce cas, les autres couches doivent évidemment être adaptées en conséquence. Pour l'anode, on choisira un métal à très haut travail de sortie, comme l'or ($W \approx 5,5$ eV) ou le cuivre ($W \approx 5,1$ eV),^[66] qu'on complétera éventuellement par une couche d'interface en oxyde de molybdène (MoO_3) ou de vanadium (V_2O_5) servant de conducteur de trous et de bloqueur d'électrons. De même, la couche d'interface de l'anode pourra être composée de polyéthylèneimine éthoxylé (PEIE) servant de surfactant, ou encore d'oxydes de zinc (ZnO) ou de titane (TiO_x) servant de conducteur d'électrons et de bloqueur de trous.^[68,70] Le principal avantage d'une telle structure réside dans l'élimination de la couche de PEDOT:PSS, considérée comme un important facteur de dégradation des cellules photovoltaïques organiques en raison de son acidité et de son hygroscopicité.^[71]

Une autre variante architecturale est la « cellule tandem », dans laquelle plusieurs couches actives empilées sont séparées par des électrodes intermédiaires transparentes. Il est ainsi possible de combiner des couches actives dont les spectres d'absorption sont complémentaires, mais aussi tout simplement d'augmenter la puissance de la cellule photovoltaïque comme on le ferait avec un montage de piles conventionnelles : en fonction des câblages réalisés entre les électrodes, il est possible d'additionner les tensions aux bornes des couches actives (montage en série) ou les intensités délivrées par chaque couche active (montage en parallèle).^[72] De tels dispositifs permettent aujourd'hui d'atteindre des records d'efficacité à plus de 17 %^[73] ; en outre, s'ils se sont longtemps limités à une superposition de deux couches, des cellules à triple-jonction ont été réalisées dès 2007 avec succès^[74] et des progrès significatifs ont été réalisés depuis.^[75]

3b. Morphologie de la couche active

Jusqu'à maintenant, nous avons évoqué la couche photoactive des cellules solaires organiques sans nous préoccuper de son organisation interne. Cette question est cependant au cœur des préoccupations de nombreux physiciens et chimistes puisqu'elle conditionne très largement la qualité des processus de génération, diffusion et dissociation des excitons ainsi que de transport des charges libres.

Dans les toutes premières cellules solaires organiques, dites « cellules de Schottky » par analogie avec les diodes du même nom, le problème ne se posait pas puisque la couche active ne comportait qu'un seul semi-conducteur ; c'était en effet à l'interface avec l'électrode que les excitons étaient dissociés en charges libres. L'efficacité de ces dispositifs était cependant extrêmement limitée, du fait de la très faible durée de vie des excitons : pour être dissociés en charges libres, ceux-ci doivent atteindre une interface avant que leur instabilité ne les fasse se désexciter. Dans le cas général, on estime que la longueur de diffusion, c'est-à-dire la distance que peut parcourir un exciton avant sa désexcitation, est de l'ordre de 20 nm (bien qu'à l'occasion, des matériaux finement organisés aient pu permettre d'atteindre des longueurs de diffusion beaucoup plus importantes, jusqu'à plus de 200 nm^[76]) ; ce paramètre limite donc fatalement l'épaisseur de la couche active, qui ne peut mesurer plus de deux fois la longueur de diffusion, sans quoi les excitons générés au cœur du semi-conducteur ne peuvent que se désexciter sans se dissocier en charges libres. Toutefois, avec une épaisseur si faible, l'absorption de photons par la couche active devient quasiment nulle, d'où des rendements extrêmement bas pour les dispositifs de ce type, de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-1} %.^[77]

Les premières cellules organiques à hétérojonction ont vu le jour en 1953 grâce aux travaux de David Kearns et Melvin Calvin^[78] et ont ensuite été développées par C. W. Tang, qui fut le premier à dépasser 1 % de rendement^[14] L'hétérojonction était alors plane (voir **fig. 22 a**) : les deux semi-conducteurs étaient déposés en bicouche, l'un sur l'autre, sur quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur. Le problème principal restait cependant le même que dans les cellules de Schottky, à savoir une trop faible absorption de photons par la couche active.

Un nouveau jalon a été posé en 1995 par les équipes respectives de Richard Friend^[79] et Alan Heeger^[80] qui ont réalisé indépendamment les premières cellules organiques à hétérojonction volumique (**fig. 22 b**). Dans un tel dispositif, les deux domaines forment un réseau interpénétré. Il est alors possible d'augmenter considérablement l'épaisseur de la couche active (jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres) ainsi que l'aire interfaciale entre les deux semi-conducteurs. Dès lors, le défi réside dans l'obtention de domaines donneurs et accepteurs de la bonne taille : ils doivent être suffisamment fins pour permettre à chaque exciton généré de se trouver à moins de 20 nm d'une interface, mais suffisamment vastes pour former des chemins de percolation permettant aux charges libres de rejoindre leurs électrodes respectives.

En pratique, une couche active à hétérojonction volumique s'obtient généralement en solubilisant les deux semi-conducteurs dans un même solvant et en laissant chacune des deux espèces se ségréger lors du séchage, du fait de leur incompatibilité physico-chimique mutuelle. Là encore, tout est une question de compromis : des semi-conducteurs trop miscibles l'un dans l'autre ne permettraient pas d'obtenir une séparation en domaines distincts, mais des semi-conducteurs totalement immiscibles risqueraient de subir une démixtion totale. Cette technique de dépôt est de loin la plus utilisée, avec de très nombreuses variantes dont les principales sont :

- le *spin coating*, où l'encre est étalée par rotation rapide du dispositif ;
- le *doctor blade*, où l'encre est étalée par un racloir ;
- l'impression par jet d'encre, où l'encre est déposée par des buses ;
- le procédé *roll-to-roll*, où l'encre est déposée par des rouleaux d'impression.

Les deux premières méthodes sont généralement réservées à un usage en laboratoire, tandis que les deux suivantes seront plutôt employées à l'échelle industrielle.

Il existe cependant d'autres techniques pour déposer la couche active, notamment le dépôt par sublimation. Cette méthode a pour inconvénient de ne pouvoir faire appel qu'à des molécules de masses molaires relativement modestes (jusqu'à 800 g/mol) puisqu'elle nécessite leur évaporation ; en revanche, elle présente l'avantage d'être particulièrement reproductible. Plus récemment, diverses équipes de recherche ont commencé à travailler sur des variantes des méthodes en solution, dans lesquelles l'encre photoactive n'est plus une solution mais une dispersion de nanoparticules, permettant l'utilisation de solvants plus classiques et moins toxiques.*

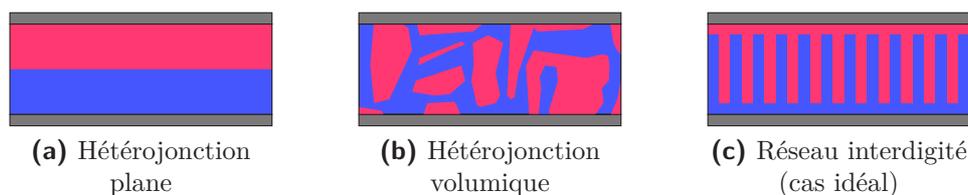


Fig. 22 – Morphologies des couches actives de cellules photovoltaïques organiques à hétérojonction

Quelle que soit la méthode de dépôt, l'idéal est de tendre vers un réseau interdigité (**fig. 22 c**) c'est-à-dire une alternance de domaines donneurs et accepteurs dont l'épaisseur et la longueur seraient contrôlées avec une grande précision, en jouant sur les propriétés d'auto-assemblage des matériaux organiques. Néanmoins, de telles structures demeurent extrêmement difficiles à préparer, car les molécules capables de s'auto-assembler de manière optimale ne possèdent pas forcément des propriétés opto-électroniques intéressantes. Ce problème peut en partie être contourné par l'utilisation d'espèces organiques possédant une partie donneuse d'électrons et une partie accepteuse d'électrons, reliées par une structure covalente non-conjuguée ; la cristallisation de telles espèces peut alors suffire à provoquer la formation de canaux donneurs et accepteurs dans le matériau^[81-84]

* Ces questions font notamment l'objet, à l'ICPEES, de la thèse de doctorat réalisée par Mohammad Rammal sous la direction d'Anne Hébraud.

3c. Choix des matériaux photoactifs

Compte tenu de toutes les contraintes présentées précédemment, les matériaux qui constituent la couche active des cellules photovoltaïques organiques doivent respecter un cahier des charges qui peut être résumé en cinq critères principaux.

Le premier est naturellement un critère d'absorption : la couche active doit absorber au maximum la lumière solaire telle qu'elle arrive sur Terre, ce qui revient à dire qu'elle doit absorber la plus grande partie du spectre visible. Idéalement, le spectre d'absorption de la couche active présentera donc un maximum aux alentours de 500 à 600 nm.

La couche active contenant toujours au moins deux semi-conducteurs, il est possible de jouer sur la complémentarité de leurs spectres respectifs pour couvrir une gamme plus large. Ce n'est cependant pas toujours le cas ; ainsi, il a été remarqué que les fullerènes et leurs dérivés (**fig. 23 a-c**) pouvaient être considérés comme des « accepteurs universels », compatibles avec la majorité des matériaux donneurs. Ces molécules peuvent en effet subir de nombreux processus de réduction successifs, et si le buckminsterfullerène (C_{60}) est très peu soluble, ce qui limite son utilisation aux dépôts par sublimation, le $PC_{61}BM$ et le $PC_{71}BM$ sont aujourd'hui largement répandus dans les couches actives déposées par voie liquide. Cette famille présente cependant un défaut majeur, celui d'absorber principalement dans l'ultraviolet ; de nombreuses équipes de recherche s'attachent donc à fabriquer des « cellules sans fullerènes » dont les deux semi-conducteurs absorbent dans le visible. Un des plus courants de ces *non-fullerene acceptors* ou « NFA » est l'ITIC^[85] (**fig. 23 d**) qui absorbe principalement dans le rouge (de 600 à 800 nm) et qui sera donc préférentiellement couplé à des matériaux donneurs absorbant plutôt dans les bleus et les verts (de 400 à 600 nm).

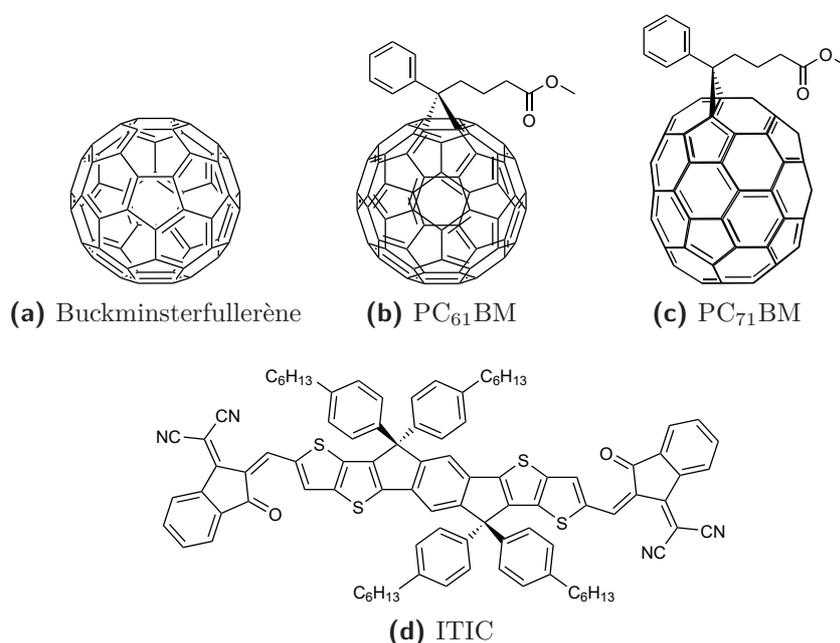


Fig. 23 – Matériaux accepteurs courants dans les cellules solaires organiques

Le second critère est énergétique : les orbitales frontières doivent être positionnées de façon à assurer le transfert des électrons et des trous d'une bande à l'autre. En particulier :

- les écarts respectifs entre les deux HOMO et entre les deux LUMO doivent être supérieurs à l'énergie de liaison E_{exc} de l'exciton (typiquement 300 meV) afin de dissocier celui-ci en charges libres ;
- l'écart entre la HOMO du donneur et la LUMO de l'accepteur doit être le plus grand possible, afin de maximiser la tension susceptible d'être délivrée par la cellule^[86]

Le troisième critère est morphologique : l'organisation de la couche active doit maximiser la diffusion des excitons, leur dissociation, ainsi que le transfert des charges libres. Comme nous l'avons vu précédemment, on cherchera donc à réaliser une hétérojonction volumique la plus interpénétrée possible, afin d'augmenter la probabilité pour les excitons de diffuser jusqu'à une interface. Dans le cas des dépôts par voie liquide, on jouera sur les solubilités respectives des deux matériaux afin d'obtenir une ségrégation optimale. Au niveau moléculaire, il y a donc un compromis à trouver entre :

- le π -*stacking*, qu'on favorisera par la présence de cycles aromatiques ;
- la solubilité, qu'on favorisera par la présence de chaînes aliphatiques pendantes.

La morphologie peut être améliorée par l'ajout, à hauteur de 1 à 5 %, d'additifs permettant de modifier les paramètres de solubilité des espèces chimiques l'une par rapport à l'autre. L'un des plus couramment utilisés est le 1,8-diiodooctane, ou « DIO », qui est un bon solvant pour le PCBM mais un mauvais solvant pour les polymères conjugués ; on accentue ainsi le regroupement du PCBM en domaines, dont la taille dépendra directement de la concentration en additif^[87] Une fois le séchage de la couche active terminé, le DIO peut en être retiré par évaporation sous vide poussé, de manière à ne plus interférer avec les espèces photoactives.

On prendra également garde à la direction dans laquelle s'effectuent les empilements supra-moléculaires. Certains matériaux ont en effet tendance à s'empiler dans la direction parallèle au substrat sur lequel on les dépose, dans une structure dite *edge-on* (voir **fig. 24 a**) qui maximise les mobilités de charge coplanaires au détriment des mobilités orthogonales, ce qui est idéal dans le cas d'un OFET, mais à éviter pour une cellule photovoltaïque. À l'inverse, d'autres matériaux s'empilent plutôt perpendiculairement au substrat, formant une structure *face-on* (**fig. 24 b**) ; ce sont ces structures, qui maximisent les mobilités orthogonales au détriment des mobilités coplanaires, qu'on cherchera à obtenir dans les couches actives de cellules solaires organiques. L'orientation des empilements peut être en partie contrôlée par l'adjonction de surfactants adéquats^[88] ou par le « broissage » de la couche active lors du dépôt,^[89] mais elle est aussi largement dépendante de la structure chimique des molécules ou des macromolécules elles-mêmes ; la planarité des structures conjuguées, la présence de certains groupes fonctionnels ou encore la longueur des chaînes latérales sont autant de paramètres qui la déterminent!^[90,91]

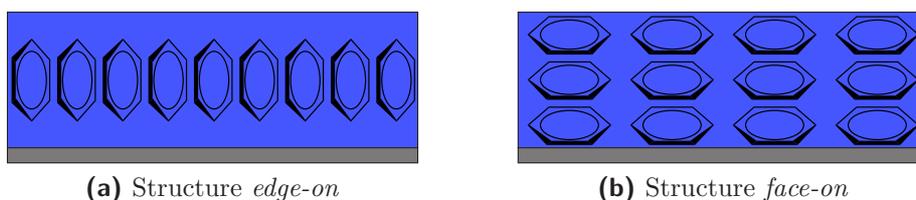


Fig. 24 – Orientations des empilements supra-moléculaires

Le quatrième critère concerne la processabilité : les propriétés physico-chimiques du matériau doivent être adaptées au mode de dépôt de la couche active. Un dépôt par voie liquide classique nécessitera ainsi un minimum de solubilité des matériaux photoactifs, au moins à haute température ; un des solvants les plus couramment utilisés à cet effet est l'*ortho*-dichlorobenzène, ou « ODCB », qui solubilise très bien les autres aromatiques et qui présente une température d'ébullition de 180 °C. Un dépôt par sublimation nécessitera pour sa part des matériaux légers (ce qui exclut les polymères) capables de passer à l'état gazeux sous vide poussé.

Enfin, les matériaux doivent respecter un critère de stabilité. On cherche en particulier à limiter la mobilité moléculaire, car les évolutions de la morphologie conduisent généralement à une raréfaction des interfaces et donc à une diminution du nombre de dissociations d'excitons ; des études récentes montrent que ce phénomène dépend en partie de la présence de résidus d'additifs n'ayant pu être complètement retirés de la couche active et continuant à solubiliser les fullerènes^[92] bien qu'il puisse également avoir lieu sans présence d'additifs.

L'autre phénomène qu'on souhaite éviter est le « blanchiment », c'est-à-dire la dégradation photochimique du matériau. On peut le réduire en intégrant au substrat et à la couche d'encapsulation des molécules filtrant les ultraviolets (auxquels les liaisons π sont particulièrement sensibles) mais aussi en prenant soin d'éviter l'introduction dans la structure moléculaire de points de fragilité tels que des liaisons multiples, des carbones quaternaires ou des hétéroatomes favorisant les ruptures homolytiques!^[93]

3d. Caractérisation des performances photovoltaïques

La caractérisation des performances d'une cellule solaire peut s'effectuer de plusieurs façons. Une voie directe consiste à éclairer la cellule avec un rayonnement monochromatique et à mesurer l'intensité du courant produit, de manière à calculer son efficacité quantique. On distingue alors :

- l'efficacité quantique externe, notée *EQE* (*external quantum efficiency*), définie comme le rapport entre le nombre d'électrons générés et le nombre de photons incidents ;
- l'efficacité quantique interne, notée *IQE* (*internal quantum efficiency*), définie comme le rapport entre le nombre d'électrons générés et le nombre de photons absorbés.

En pratique, le débit d'électrons générés correspond au rapport de l'intensité électrique I sur la charge élémentaire e . Quant au débit de photons incidents, dans le cas d'un rayonnement monochromatique de longueur d'onde λ_0 il correspond au rapport du flux énergétique incident Φ_0 sur l'énergie d'un photon, donnée par la relation de Planck-Einstein. On obtient donc finalement :

$$EQE = \frac{I}{e} \bigg/ \frac{\Phi_0 \lambda_0}{h c} = \frac{I h c}{\Phi_0 \lambda_0 e}$$

avec $h = 6,626\,070\,15 \times 10^{-34}$ J · s la constante de Planck, $c = 299\,792\,458$ m/s la vitesse de la lumière dans le vide et $e = 1,602\,176\,634 \times 10^{-19}$ C la charge élémentaire.

L'efficacité quantique interne peut alors s'obtenir en divisant l'efficacité quantique externe par la proportion de photons réellement absorbés, c'est-à-dire :

$$IQE = \frac{EQE}{1 - T - R}$$

où T et R sont respectivement la transmittance et la réflectance de la cellule, cette dernière étant définie comme le rapport entre le flux énergétique réfléchi Φ_r et le flux énergétique incident Φ_0 . Par définition, on aura donc toujours $EQE \leq IQE \leq 100$ %.

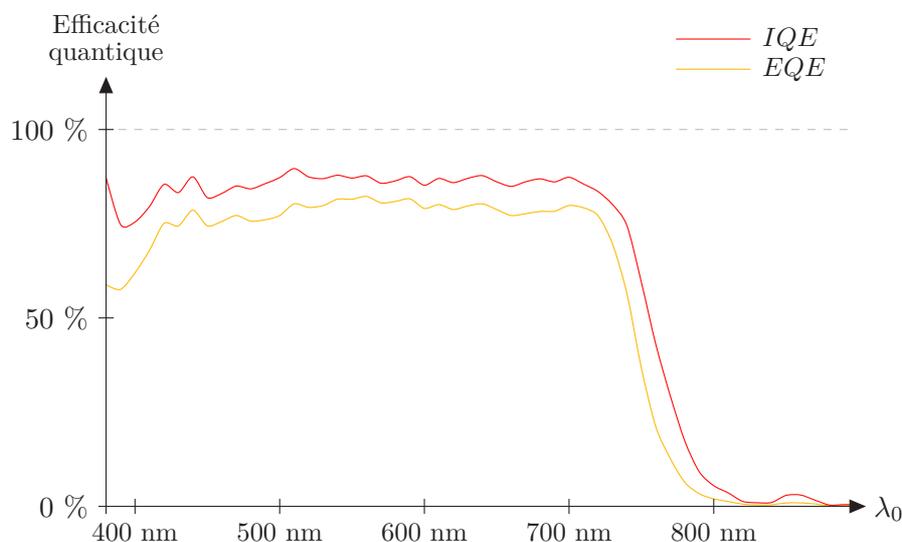


Fig. 25 – Exemples de spectres d'efficacité quantique d'une cellule solaire organique

Quoi qu'il en soit, les efficacités quantiques dépendent toujours de la longueur d'onde λ_0 du rayonnement incident ; pour décrire le comportement d'une cellule solaire sur une large gamme de longueurs d'onde, on est donc amené à tracer des spectres d'efficacité quantique $EQE = f(\lambda_0)$ et $IQE = f(\lambda_0)$. L'avantage de cette méthode est qu'elle met en évidence les longueurs d'onde pour lesquelles la cellule fonctionne le mieux. En revanche, elle ne permet pas toujours de comparer au premier coup d'œil les performances photovoltaïques de deux cellules solaires, et elle ne traduit pas leur efficacité en situation réelle, la lumière du Soleil étant loin d'être monochromatique.

Pour pallier à ces inconvénients, on se réfère à une autre méthode de mesure, dans laquelle la source lumineuse n'est plus monochromatique, mais polychromatique et continue. La difficulté est que l'atmosphère terrestre absorbe une grande partie de la lumière émise par le Soleil, et qu'en fonction de nombreux paramètres comme la latitude et l'altitude de l'observateur, les conditions météorologiques ou encore la présence d'éruptions solaires, le spectre mesuré sur Terre peut varier considérablement. Les normes de la Commission internationale de l'éclairage recommandent donc de caractériser les performances photovoltaïques en utilisant une source dont la densité surfacique de puissance ($1\ 000\ \text{W}/\text{m}^2$) et le spectre d'émission (dit « AM1,5g » car il correspond à la traversée de 1,5 fois l'épaisseur de l'atmosphère terrestre) simulent le rayonnement moyen reçu au sol à l'équinoxe à une latitude de $48,2^\circ$ soit approximativement la latitude de la plupart des pays développés (Europe, États-Unis, Chine et Japon dans l'hémisphère nord, Australie et Nouvelle-Zélande dans l'hémisphère sud).

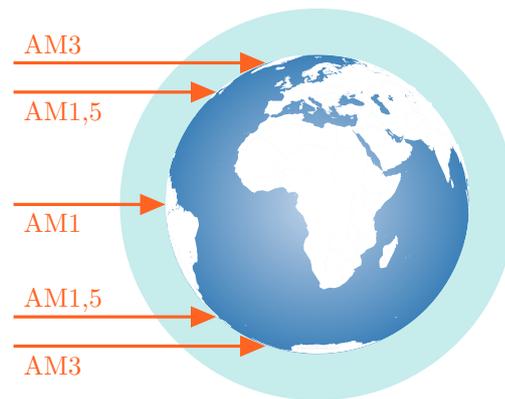


Fig. 26 – Mesure du spectre solaire à la surface de la Terre

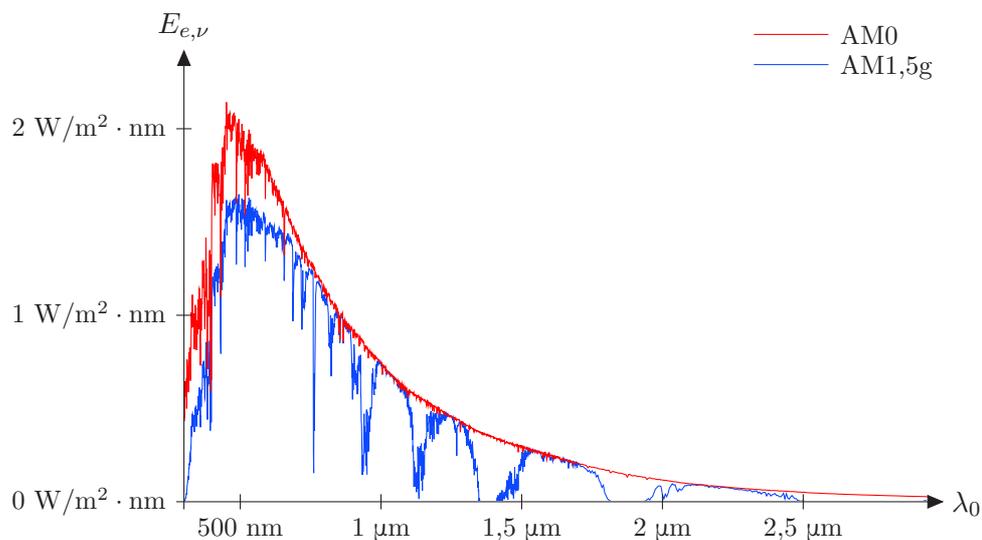


Fig. 27 – Irradiances spectrales standard du Soleil

On peut alors mesurer la caractéristique électrique de la cellule, autrement dit tracer la courbe $I = f(U)$, où I est l'intensité du courant débité et U la tension aux bornes du dispositif. Une telle courbe dépend évidemment de la surface éclairée Σ : plus elle sera grande, plus la couche active absorbera de photons et générera d'excitons, donc d'électrons. On préfère donc s'affranchir de cette dépendance en divisant l'intensité par cette aire, ce qui revient finalement à tracer la courbe $J = f(U)$, avec $J = I/\Sigma$ la densité volumique du courant dans la couche active.

L'usage est de tracer deux caractéristiques : l'une sous éclairage nul, l'autre sous éclairage AM1,5g. La première est similaire à celle d'une diode, avec une tension de seuil V_s : l'intensité est nulle pour $U < V_s$, positive pour $U > V_s$. La seconde prend quant à elle l'allure d'une demi-hyperbole dont le foyer est situé dans le coin inférieur droit du graphe ($U > 0, J < 0$) ; elle permet immédiatement d'accéder à deux informations cruciales :

- la tension en circuit ouvert, notée V_{oc} (de l'anglais *open-circuit voltage*), qui est la différence de potentiel entre les deux électrodes lorsque la cellule n'est pas connectée à un circuit électrique, donc pour $J = 0$;
- la densité de courant en court-circuit, notée J_{sc} (de l'anglais *short circuit current density*), qui est la valeur absolue de la densité de courant qui traverserait la cellule si ses bornes étaient reliées par un conducteur de résistance nulle, donc pour $U = 0$.

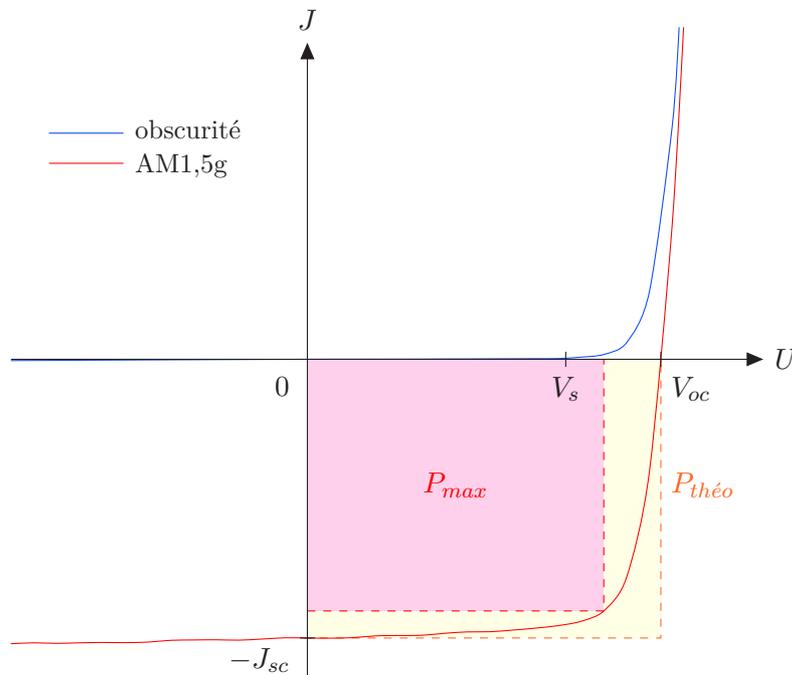


Fig. 28 – Exemples de caractéristiques d'une cellule solaire organique

Le produit de ces deux termes correspond à la puissance surfacique théorique $P_{théo}$ délivrée par la cellule. Ce résultat doit cependant être pondéré par un troisième paramètre, appelé « facteur de forme » et noté FF ; il s'agit d'un paramètre adimensionnel, compris entre 0 et 100 %, qui quantifie l'idéalité du dispositif.

Ce facteur de forme se mesure lui aussi via la caractéristique de la cellule sous éclairage. On considère pour cela la puissance surfacique maximale P_{max} que peut fournir le dispositif (visualisée par le rectangle d'aire maximale qu'on peut placer entre l'origine du repère et la courbe caractéristique), que l'on divise par sa puissance surfacique théorique :

$$FF = \frac{P_{max}}{P_{théo}} = \frac{P_{max}}{V_{oc} J_{sc}}$$

Un facteur de forme de 100 % correspondrait donc à une caractéristique présentant un angle droit au point de coordonnées $(V_{oc} ; -J_{sc})$.

L'efficacité de la cellule photovoltaïque en situation réelle peut alors être quantifiée par une unique grandeur, appelée « rendement de conversion » et généralement notée η (ou parfois *PCE*, de l'anglais *power conversion efficiency*). Ce rendement correspond au rapport de la puissance maximale fournie par la cellule sur la puissance de l'onde électromagnétique incidente :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_0} = \frac{V_{oc} J_{sc} FF}{P_0}$$

avec P_0 la densité surfacique de puissance de l'onde incidente. Cette puissance étant normée à 1000 W/m^2 dans le cas d'un éclairage AM1,5g, le rendement de conversion ne dépend donc finalement que de trois paramètres :

- la tension en circuit ouvert V_{oc} ;
- la densité de courant en court-circuit J_{sc} ;
- le facteur de forme FF .

Ces trois grandeurs présentent en outre l'intérêt d'être interprétables en termes de paramètres physiques de la cellule photovoltaïque. Christoph Brabec *et al.* ont mis en évidence le fait que la tension en circuit ouvert était directement corrélée à deux niveaux d'énergie en particulier : la HOMO du matériau donneur et la LUMO du matériau accepteur^[86] ; ces trois paramètres peuvent être reliés par une loi empirique :

$$V_{oc} \approx \frac{\text{LUMO}_{\text{accepteur}} - \text{HOMO}_{\text{donneur}}}{e} - V_{\text{pertes}}$$

où e est la charge élémentaire, et où V_{pertes} correspond à une perte de potentiel, elle-même liée à un ensemble complexe de paramètres parmi lesquels on retrouve la mobilité μ des porteurs de charge, leur temps de parcours moyen τ ou encore le travail de sortie des électrodes (l'ensemble de ces pertes est généralement estimé à 300 mV ^[94]). Une stratégie courante d'amélioration des dispositifs photovoltaïques organiques consiste donc à choisir des matériaux donneur et accepteur tels que la différence entre la HOMO du premier et la LUMO du second soit maximale.

Si la tension en circuit ouvert est essentiellement un paramètre d'origine énergétique, la densité de courant en court-circuit est quant à elle un paramètre essentiellement photoélectrique : elle est largement liée à l'absorbance des photons par la couche active, qui détermine elle-même le taux de génération des excitons^[95]. Dans le cas où la cellule est éclairée par une lumière monochromatique, on retrouve d'ailleurs une relation de proportionnalité entre l'efficacité quantique externe et la densité de courant en court-circuit :

$$EQE = \frac{J_{sc} h c}{P_0 \lambda_0 e}$$

avec h la constante de Planck, c la vitesse de la lumière dans le vide, e la charge élémentaire, λ_0 la longueur d'onde du rayonnement incident et P_0 sa densité surfacique de puissance. Par ailleurs, la densité de courant en court-circuit est aussi largement influencée par les propriétés de transport des particules (excitons et charges libres) dans la couche active, par le taux de recombinaison des charges et par la qualité de la collecte aux électrodes^[96,97]

Le facteur de forme est quant à lui, à l'heure actuelle, le moins bien compris de ces trois paramètres. Il existe cependant un consensus sur le fait qu'il traduit surtout l'idéalité morphologique de la couche active ; on sait notamment que l'obtention d'un facteur de forme élevé (typiquement supérieur à 75 %) coïncide avec :

- un haut degré de cristallinité des semi-conducteurs ;
- une orientation *face-on* des aromatiques ;
- une faible distance de π -stacking ;
- une hétérojonction volumique très interpénétrée ;
- un faible taux de recombinaison des charges^[98]

Ces différents paramètres sont évidemment très liés eux-mêmes aux problématiques de diffusion des excitons et de transport des charges libres : ces phénomènes s'effectueront d'autant mieux que la couche active possédera une micro-organisation optimale. M.-S. Kim *et al.* ont notamment montré l'existence d'une relation inversement proportionnelle entre le facteur de forme et la résistance interne de la cellule photovoltaïque^[99] ce qui plaide en faveur d'une influence déterminante des mobilités de charge sur le facteur de forme.

*
* *

On voit donc que l'obtention de cellules photovoltaïques d'efficacité élevée dépend de nombreux paramètres, parfois contradictoires, et très différentes les unes des autres : elles relèvent de la chimie (structure des molécules ou des macromolécules, configuration électronique), de la physico-chimie (paramètres de mouillage, de solubilité, de cristallinité), de la formulation (solvant, additifs, surfactants) ou encore de l'ingénierie (architecture de la cellule, procédé de dépôt, température de recuit, nature des électrodes et de la couche d'encapsulation). Par ailleurs, leurs interactions ne peuvent pas être négligées : une modification même minime de la structure d'une molécule ou d'un polymère peut avoir des conséquences importantes sur sa structure énergétique et ses propriétés physico-chimiques, nécessiter de réoptimiser toute la formulation, voire le procédé de fabrication, et quelquefois même remettre en question les performances et l'utilité de ce matériau.

Ces différents aspects de l'optimisation des cellules solaires organiques demandent donc des compétences scientifiques et techniques très diverses et complémentaires ; c'est la raison pour laquelle des échanges permanents sont nécessaires entre organiciens, polyméristes, physico-chimistes, physiciens, industriels. Pour notre part, dans le cadre de cette thèse et en collaboration avec un certain nombre de membres du consortium d'électronique organique de Cronenbourg, nous nous sommes principalement intéressés aux questions d'ingénierie moléculaire dans les matériaux polymères, et plus particulièrement à une problématique prégnante dans la recherche actuelle, celle de l'influence des halogènes sur les propriétés de ces polymères.

Matériaux semi-conducteurs halogénés

I - Stratégies générales d'ingénierie moléculaire dans les polymères semi-conducteurs

Les polymères semi-conducteurs constituent l'un des deux versants des semi-conducteurs organiques, par opposition aux matériaux moléculaires. Ils s'en distinguent par certaines problématiques spécifiques aux matériaux macromoléculaires, comme la polymolécularité : un polymère n'est jamais constitué d'un unique type de macromolécule, mais de nombreuses macromolécules de longueurs différentes les unes des autres. Toutefois, beaucoup d'autres aspects sont facilement transposables entre les deux catégories de matériaux, et les stratégies d'ingénierie moléculaire appliquées aujourd'hui par les organiciens et par les polyméristes sont globalement les mêmes.

1. Historique

1a. Première génération

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, ce sont essentiellement les travaux d'Alan MacDiarmid et de son équipe qui, en 1977, ont lancé la recherche dans ce domaine. En synthétisant de façon stéréosélective deux isomères du polyacétylène (**fig. 1 a-b**) ils leur découvrent des propriétés conductrices (de l'ordre de 10^{-9} S/cm pour le *cis*-polyacétylène et de 10^{-5} S/cm pour le *trans*-polyacétylène) et surtout, ils constatent que l'exposition de ces matériaux à des vapeurs de dihalogènes (Cl_2 , Br_2 ou I_2) permet d'augmenter drastiquement leur conductivité, jusqu'à 38 S/cm dans le cas du *trans*-polyacétylène exposé à des vapeurs de diiode^[1]

Fort de cette expérience fructueuse, le monde de la chimie ne tarde pas à s'attaquer à d'autres polymères conjugués, principalement des polyaromatiques (**fig. 1 c-h**). En réalité, beaucoup de ces polymères étaient déjà connus, mais l'intérêt grandissant porté à ces matériaux est l'occasion de découvrir de nouvelles méthodes de synthèse, plus efficaces, et de se pencher davantage sur leurs propriétés optiques et électroniques. À titre d'exemple, le polypyrrole avait déjà été synthétisé en 1963, via une méthode non-régiosélective qui conduisait à l'obtention d'un réseau tridimensionnel thermodurcissable, par définition insoluble et infusible, mais néanmoins conducteur^[2] ; il sera

resynthétisé en 1979 par une méthode électrochimique qui permet d'obtenir une structure linéaire (**fig. 1 f**) et d'augmenter considérablement sa conductivité, jusqu'à 100 S/cm.^[3]

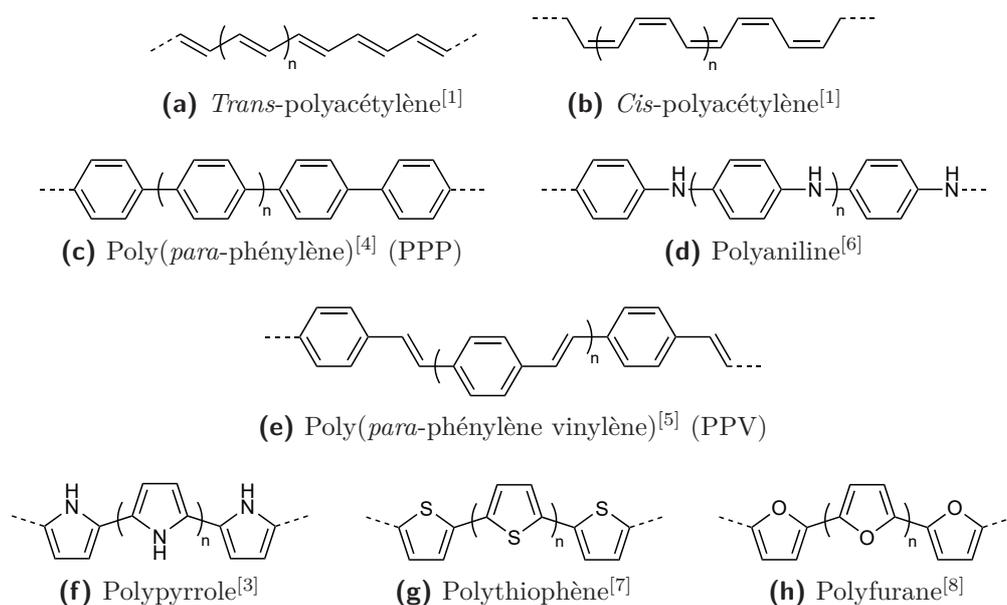


Fig. 1 – Quelques polymères semi-conducteurs de première génération

Rétrospectivement, cette famille de matériaux sera désignée sous le terme de « polymères semi-conducteurs de première génération ». Elle regroupe des polymères aux structures très simples, voire simplistes : ils sont composés d'un unique motif de répétition, généralement un des aromatiques les plus simples et les plus accessibles (benzène, furane, thiophène, pyrrole). Beaucoup peuvent être obtenus par polymérisation électrochimique^[3,6-8] même si des réactions plus classiques sont également employées (le polyacétylène a été préparé par procédé Ziegler-Natta^[1] le PPP par réaction de Friedel-Crafts^[4] et le PPV par réaction de Wittig^[5]).

Par rapport aux matériaux semi-conducteurs organiques connus jusqu'alors, ils présentent un avantage majeur : du fait de leur nature macromoléculaire, leur longueur de conjugaison est beaucoup plus importante. Ces matériaux subissent d'ailleurs un important effet bathochrome, qui leur confère une couleur bleue très foncée, proche du noir (à l'exception des polyacétylènes, plutôt gris argenté). Ils sont également caractérisés par un fort π -stacking, plus important chez les polyaromatiques que chez les polyènes, qui les rend très peu solubles et donc difficilement utilisables dans des dispositifs opto-électroniques.

1b. Deuxième génération : début de l'ingénierie moléculaire

Cet inconvénient va rapidement mettre les chercheurs à la recherche de voies d'optimisation de ces matériaux. Après avoir polymérisé des cycles aromatiques réduits à leur plus simple expression, ils vont donc s'intéresser à des motifs plus complexes, toujours basés sur les mêmes structures fondamentales mais porteurs de groupements destinés à influencer, dans un sens qu'on espère positif, les propriétés physico-chimiques ; ce faisant, ils vont donner naissance à la deuxième génération de polymères semi-conducteurs.

Ainsi, dès 1979, Diaz et Kanazawa, qui étaient à l'origine de la synthèse électrochimique du polypyrrole^[3] adaptent leur méthode à la préparation du poly(*N*-méthylpyrrole)^[9] (**fig. 2 a**) ; dans l'immédiat, c'est un échec, puisque la conductivité de ce matériau est largement inférieure à celle du polypyrrole (10^{-3} S/cm contre 100 S/cm), mais cette idée de greffer des chaînes aliphatiques le long d'un squelette polyaromatique sera promise à un grand succès, devenant vite l'une des principales méthodes d'ingénierie moléculaire des polymères semi-conducteurs. En 1984, Kitani

et al. réalisent la polymérisation électrochimique de la *N,N*-diméthylaniline^[10] (**fig. 2 e**). En 1987, les équipes de Wudl et Heeger réalisent une étude complète des propriétés des poly(3-alkylthiophènes)^[11,12] ; l'un de ces polymères, le poly(3-hexylthiophène) ou « P3HT » (**fig. 2 b**), deviendra rapidement un polymère semi-conducteur de référence en raison de sa simplicité, de sa solubilité importante et de sa mobilité de trous élevée. En 1995, les équipes de Friend^[13] et Heeger^[14] utiliseront toutes deux un PPV greffé par des chaînes méthoxyle et 2-éthylhexoxyle (**fig. 2 f**) comme matériau donneur dans leurs cellules à hétérojonction volumique.

On commence également à travailler avec des structures aromatiques plus originales. En 1983, Nakanishi *et al.* s'intéressent aux propriétés semi-conductrices du polydiacétylène^[15] (**fig. 2 d**). La même année, Yoshino *et al.* préparent par polymérisation électrochimique un polyséléno-phène conducteur^[16] et en 1987, Bolognesi *et al.* effectuent la synthèse régiosélective du 2,5-polythiazole^[17] (**fig. 2 c**). On polymérise bientôt de la pyridine^[18] du fluorène^[19] des quinones^[20,21] du benzothiophène^[22] du dithiénobenzène^[23]

Autre innovation : on commence à utiliser différents comonomères et à étudier l'influence de leurs ratios. Là encore, Diaz et Kanazawa font figure de précurseurs avec leur étude sur les polypyrroles dont les propriétés, en fonction des proportions d'unités nues et *N*-méthylées, s'échelonnent entre celles des homopolymères^[9] ; Kuwabata *et al.* remarquent le même phénomène en copolymérisant du pyrrole et du thiophène^[24] Les unités peuvent également être alternées, comme dans les systèmes benzène/thiophène, benzène/séléno-phène et benzène/pyridine de Jean-Pierre Monthéard^[25]

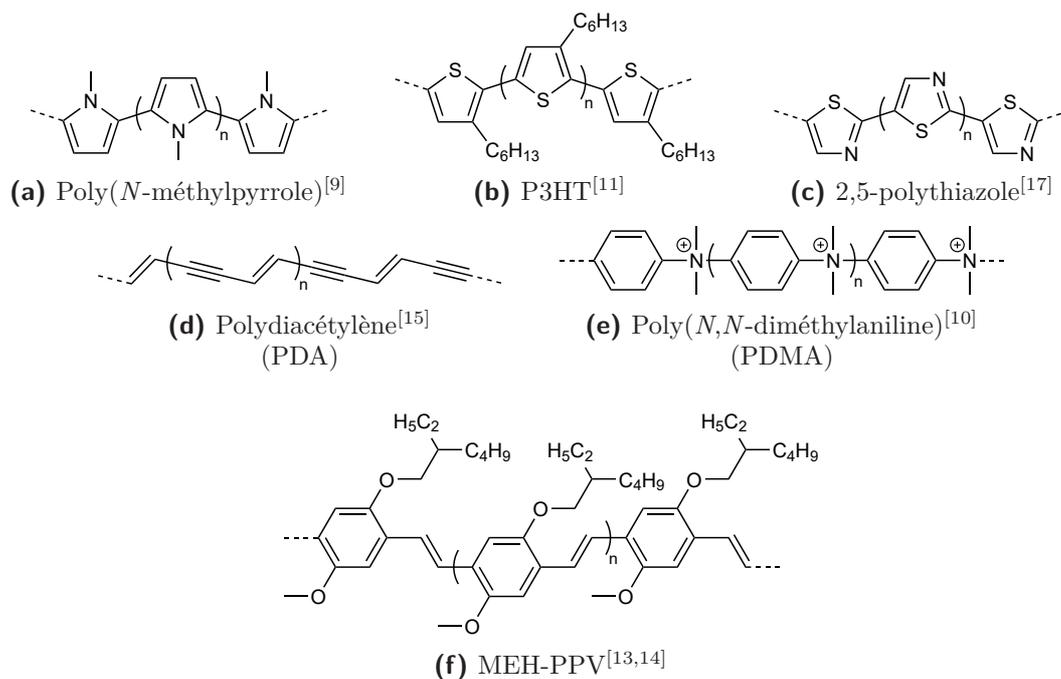


Fig. 2 – Quelques polymères semi-conducteurs de deuxième génération

La recherche se concentre aussi davantage sur la compréhension fine du lien entre les structures moléculaires et les propriétés macroscopiques. Dès 1979, Gerhard Kößmehl montre que la présence sur le cycle aromatique de groupements électrodonneurs ou d'hétéroatomes d'électronégativité élevée tend à augmenter la conductivité, et qu'à l'inverse la présence de groupements électroattracteurs ou d'hétéroatomes faiblement électronégatifs tend à la diminuer ; il remarque également une corrélation entre conductivité et planarité du système π -conjugué^[26] En 1981 et 1982, Jean-Luc Brédas et ses collègues mettent en évidence, via des modèles théoriques issus de la méthode CLOA et confrontés aux mesures expérimentales, l'influence de la position des liaisons entre unités monomères (*mé*ta, *para*) et de la nature des éventuels hétéroatomes (oxygène, soufre) ou liaisons multiples (vinylène, xylidène) dans la famille des polyphénylènes^[27-29]

En 1985, Heeger^[22] et Brédas^[30] démontrent le rôle joué par la conjugaison quinoïdale dans les propriétés opto-électroniques de certains polymères. L'année suivante, Schweizer développe une théorie du comportement des polymères conjugués en solution et à l'état solide, incluant notamment des considérations sur l'influence de l'indice de polymolécularité^[31]

1c. Troisième génération : généralisation des copolymères alternés

Malgré ces progrès dans la synthèse et la compréhension des propriétés des macromolécules conjuguées, on ne peut à l'époque parler d'une véritable maîtrise de la structure électronique. Il faudra attendre pour cela l'émergence de ce qu'Alan Heeger appelle la « troisième génération de polymères semi-conducteurs »^[32] dans les années 2005-2010. Celle-ci est marquée par la généralisation des copolymères alternés, devenus quasi-incontournables : l'alternance de motifs électrodonneurs et électroattracteurs permet l'ajustement des niveaux HOMO et LUMO du matériau, dont les propriétés peuvent désormais être prédites avec une certaine précision. Sur ce modèle, de nombreuses variantes voient le jour : terpolymères, ajout d'« espaceurs », etc.

La bibliothèque d'unités monomères s'étoffe également (voir **fig. 3**) : une cinquantaine de structures peuvent aujourd'hui être considérées comme courantes, sans compter les dizaines d'autres motifs aux utilisations plus confidentielles. Ces motifs sont généralement porteurs d'hétéroatomes (souvent du soufre ou de l'azote) et composés de plusieurs cycles aromatiques, fusionnés ou non, leur permettant de développer un π -*stacking* particulièrement fort ; en compensation, pour assurer un minimum de solubilité aux matériaux, les chaînes aliphatiques ont donc dû également s'allonger, atteignant couramment la vingtaine d'atomes de carbone^[33]

Du fait de la complexification des structures macromoléculaires, les méthodes de polymérisation ont également évolué. Les deux premières générations faisaient un usage massif de la polymérisation électrochimique, particulièrement adaptée à la synthèse d'homopolymères et de copolymères statistiques ; pour préparer des copolymères alternés, la « réaction-reine » est désormais le couplage croisé catalysé au palladium, associant un halogénure d'aryle (généralement un bromure ou un iodure) à un organométallique aromatique, qui peut être :

- un organostannique (Ar-SnR_3) dans le couplage de Stille ;
- un organoborique (Ar-BR_2) dans le couplage de Suzuki ;
- plus rarement, un organosilicique (Ar-SiR_3) dans le couplage de Hiyama.

Si l'on souhaite laisser une double ou une triple-liaison entre les motifs aromatiques, on peut également faire réagir l'halogénure d'aryle avec un alcène terminal (couplage de Heck) ou un alcyne terminal (couplage de Sonogashira).

Ces différents réactifs présentent tous l'avantage d'être stables à l'air libre ou en milieu aqueux. Leur synthèse et leur purification sont donc relativement simples (bien que les organostanniques puissent éventuellement présenter une instabilité en milieu acide, ce qui rend difficile leur purification par chromatographie sur colonne de silice), ce qui permet un contrôle optimal des conditions de polymérisation. En cela, ces réactions se distinguent favorablement d'autres couplages croisés, comme ceux de Kumada ou de Negishi, dans lesquels les réactifs doivent être préparés *in situ*.

D'autres méthodes de polymérisation peuvent évidemment être utilisées. Ainsi, le groupe de Mario Leclerc s'est spécialisé dans la synthèse de polymères semi-conducteurs par hétéroarylation directe, ou « DHAP », dans laquelle le groupe partant du second aromatique n'est plus un complexe organométallique mais un simple atome d'hydrogène labile. Bien que plus difficile à mettre en œuvre, notamment parce qu'elle nécessite de travailler à très haute concentration, ce qui n'est pas toujours possible du fait de la faible solubilité des monomères, et parce qu'elle peut présenter des problèmes de régiosélectivité supplémentaires, cette méthode permet d'obtenir des polymères avec de faibles indices de polymolécularité et très peu de défauts structurels^[34,35]

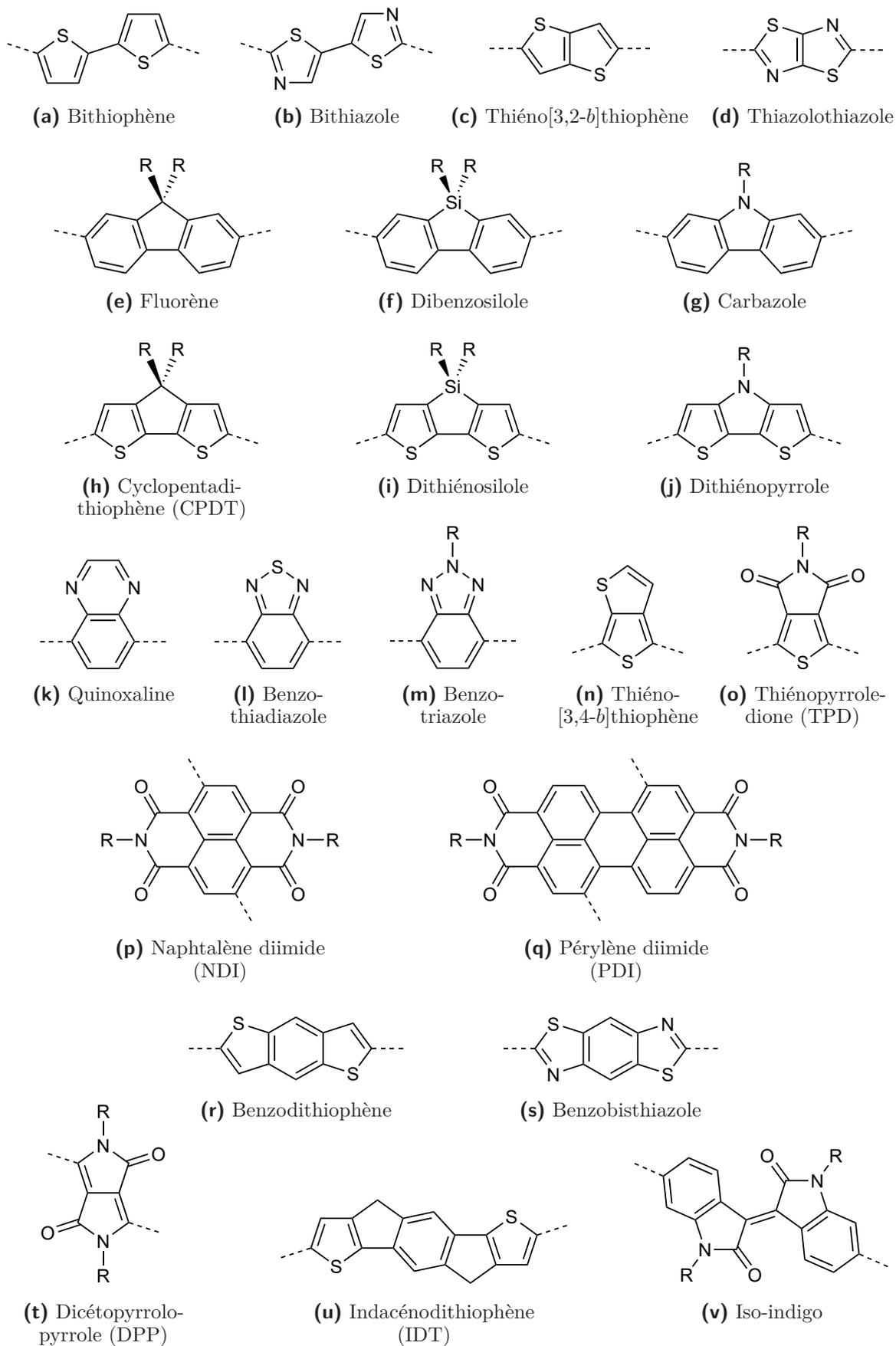


Fig. 3 – Exemples de motifs conjugués courants dans les semi-conducteurs de troisième génération

2. Approche énergétique

2a. Alternance de motifs électrodonneurs et électroattracteurs

La majorité des polymères semi-conducteurs utilisés à l'heure actuelle appartiennent naturellement à la troisième (et actuellement dernière) génération. Il s'agit donc, nous l'avons vu, de copolymères composés d'au moins deux unités monomères distinctes :

- un motif électrodonneur (noté D) avec un potentiel d'ionisation $E_{i,D}$ modeste et des orbitales frontières de haute énergie ;
- un motif électroattracteur (noté A) avec une affinité électronique $E_{ae,A}$ élevée et des orbitales frontières de basse énergie.

L'un des progrès majeurs apportés par la troisième génération de polymères semi-conducteurs est précisément la possibilité de contrôler les niveaux HOMO et LUMO du polymère, via un choix judicieux de ses unités monomères constitutives. En effet, de même que dans le cas du polyacétylène décrit dans le chapitre I, l'hybridation des orbitales liantes π va donner naissance à la bande de valence, et l'hybridation des orbitales anti-liantes π^* à la bande de conduction. La différence réside dans l'asymétrie des structures énergétiques des deux motifs : la bande de valence se centrera approximativement à mi-hauteur des orbitales π des deux motifs, de même que la bande de conduction se centrera approximativement à mi-hauteur des orbitales π^* . Il en résulte que dans la majorité des cas, la HOMO du polymère sera très proche de celle du motif électrodonneur, tandis que sa LUMO sera très proche de celle du motif électroattracteur.

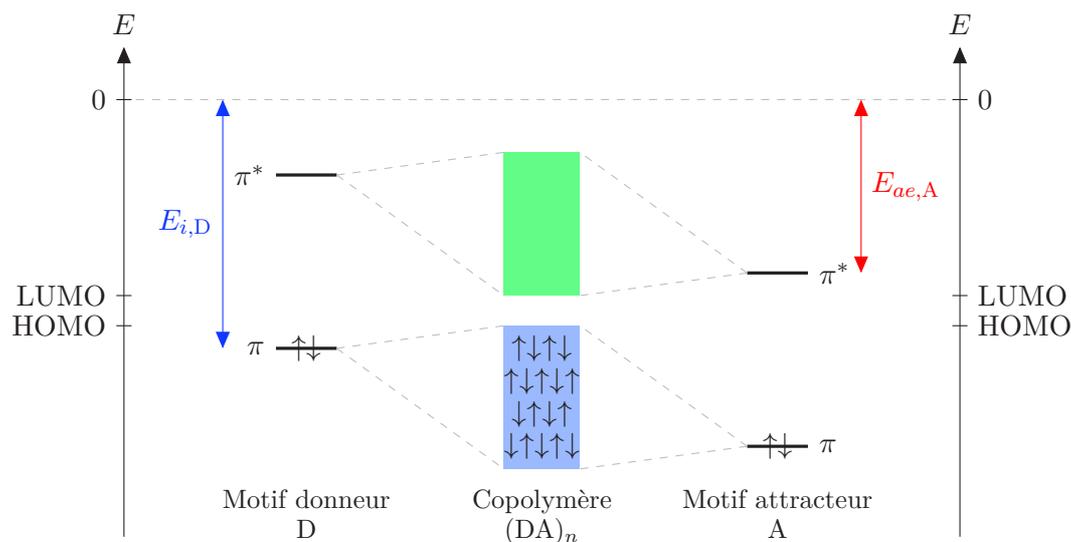


Fig. 4 – Diagramme énergétique d'un polymère semi-conducteur de troisième génération en fonction de ses unités monomères

Dans la pratique, on est donc amené à séparer notre bibliothèque de motifs aromatiques utilisables en deux grandes familles :

- des structures plutôt électrodonneuses : le bithiophène, le thiéno[3,2-*b*]thiophène, le fluorene, le carbazole, le cyclopentadithiophène...
- des structures plutôt électroattractrices : le thiéno[3,4-*b*]thiophène, le benzothiadiazole, le thiéno[2,3-*b*]pyrroledione, le dicétopyrrolopyrrole, le naphthalène diimide...

Il n'existe évidemment pas de délimitation claire entre ces deux groupes de structures : certaines sont ambivalentes et peuvent, en fonction des cas, jouer le rôle de motif électrodonneur ou électroattracteur. C'est le cas, par exemple, du thiazole : seul, ses niveaux d'énergie en font un électrodonneur modéré, tandis qu'il devient électroattracteur s'il est associé par paire fusionnée (thiazolothiazole) ou non-fusionnée (bithiazole)^[36]

À cette stratégie générale consistant à alterner les motifs électrodonneurs et électroaccepteurs, peuvent venir s'ajouter des méthodes qui, en complexifiant la structure chimique du polymère, cherchent à ajuster plus finement encore ses niveaux d'énergie. Une des variantes les plus courantes, qui a commencé à se développer dans les années 2008-2010, consiste à utiliser un terpolymère, c'est-à-dire un polymère composé de trois unités monomères distinctes, tout en continuant à respecter la règle d'alternance entre motifs électrodonneurs et motifs électroaccepteurs.

Il existe de nombreuses familles de terpolymères semi-conducteurs. La plus vaste regroupe les matériaux comportant un motif électrodonneur (D) et deux motifs électroaccepteurs (A_1 et A_2) selon un enchaînement A_1DA_2D . À l'inverse, il est aussi très courant d'associer un motif électroaccepteur (A) et deux motifs électrodonneurs (D_1 et D_2) selon un enchaînement AD_1AD_2 . Dans une telle structure, l'idée est généralement de moyenner les propriétés des deux motifs de même nature.

D'autres enchaînements plus rares ont également été testés. Yuan *et al.* ont par exemple synthétisé un terpolymère de structure $D_1D_2AD_2D_1$, où D_2 est un motif fortement électrodonneur, choisi pour sa contribution à la mobilité de charges intra et intermoléculaire, et D_1 un motif faiblement électrodonneur, choisi pour sa contribution au π -stacking^[37] De nombreuses équipes ont également travaillé sur des terpolymères partiellement aléatoires, observant une diminution de la cristallinité et des mobilités de charge par rapport aux terpolymères strictement alternés. Hendriks *et al.* ont néanmoins découvert un cas de terpolymère statistique $(A_1D)_m(A_2D)_n$ d'absorbance supérieure à celle de l'analogue alterné $(A_1DA_2D)_n$, du fait de l'affinement des bandes d'absorbance de ce dernier!^[38]

2b. Conjugaison quinoïdale

Une autre approche de l'ajustement des niveaux d'énergie consiste à s'intéresser à la manière dont s'effectue la conjugaison.

Nous l'avons vu, la délocalisation des électrons π n'a jamais lieu sur la totalité de la longueur de la chaîne macromoléculaire, même dans l'hypothèse idéale d'une chaîne sans défaut structurel d'aucune sorte : la délocalisation est limitée à une certaine longueur de chaîne, dite « longueur de conjugaison effective ». Dans le cas du polyacétylène, ce phénomène se traduit par la présence régulière sur la chaîne macromoléculaire de sites chargés, positifs ou négatifs, dont le déplacement est assimilable à la propagation de solitons. De chaque côté d'une charge, la conjugaison est équivalente : un tel système est dit « dégénéré » (voir **fig. 5 a**).

Il en va autrement dans le cas des polyaromatiques (**fig. 5 b**). La limitation dans l'espace de la délocalisation se traduit également par la présence de sites chargés, dont le déplacement est cette fois assimilable à la propagation de polarons ou de bipolarons, mais les deux côtés de la charge ne sont plus équivalents :

- d'un côté, l'aromaticité des cycles est conservée ;
- de l'autre, les doublets non-liants se délocalisent sur les liaisons inter-cycles.

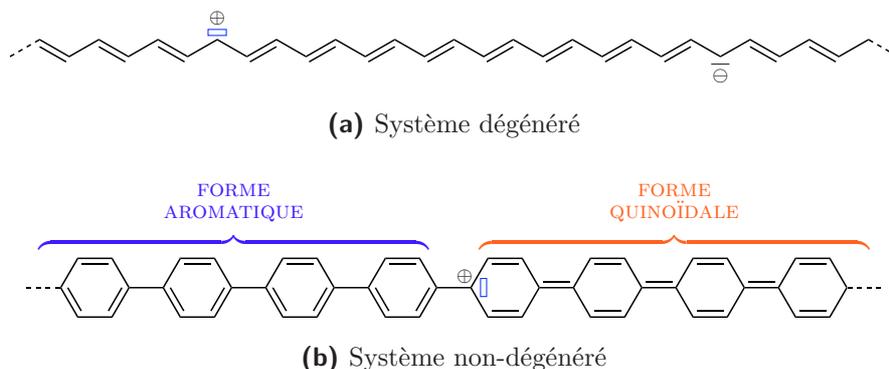


Fig. 5 – Systèmes de délocalisation dans les polymères conjugués

La non-dégénérescence du système conjugué implique ainsi la coexistence de deux formes mésomères, l'une aromatique, l'autre dite « quinoïdale » par analogie avec la structure des quinones, qui présentent naturellement ce phénomène de perte d'aromaticité du noyau benzénique. À ces formes correspondent donc :

- des structures différentes : une double-liaison étant environ 20 % plus courte qu'une liaison simple, les liaisons inter-cycles se rétréciront dans la forme quinoïdale ;
- des niveaux d'énergie différents : le positionnement des doublets non-liants sur les liaisons inter-cycles favorise le passage des électrons d'une unité monomère à une autre, ce qui revient à accentuer l'hybridation et à rapprocher les niveaux HOMO et LUMO.

Dans une certaine mesure, il est donc possible d'ajuster la largeur de la bande interdite en donnant plus de poids à l'une ou l'autre des formes mésomères. Un cas d'école est celui du polythiophène, qui n'est que médiocrement quinoïdal. En remplaçant le thiophène par un motif aromatique proche, l'isobenzothiophène (voir **fig. 6**), on constate un rétrécissement de la bande interdite de 2 à 1 eV : l'énergie de stabilisation par résonance du benzène étant plus élevée que celle du thiophène (respectivement 150 kJ/mol contre 122 kJ/mol^[39]), il est énergétiquement plus favorable que l'aromaticité ait lieu sur le cycle benzénique, ce qui a pour effet de donner plus de poids à la forme quinoïdale du polyisobenzothiophène.^[22,40,41]

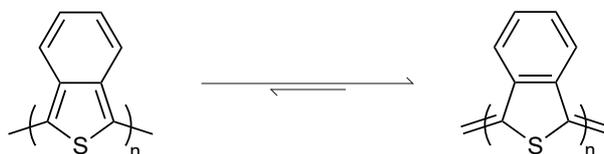


Fig. 6 – Comparaison des formes mésomères du polyisobenzothiophène

2c. Structures supramoléculaires

L'organisation supramoléculaire du matériau constitue un autre paramètre qui, à travers sa structure énergétique, influence de façon déterminante ses propriétés opto-électroniques.

Comme nous l'avons déjà mentionné, le π -stacking constitue l'interaction supramoléculaire dominante dans les semi-conducteurs organiques. Cette interaction attractive, assimilable à une liaison faible, est le résultat des forces coulombiennes qui s'exercent entre une orbitale π électroenrichie et une orbitale π électrodéficente. Par corollaire, les deux orbitales qui se rapprochent l'une de l'autre vont finir par se recouvrir, permettant aux électrons de la première de passer dans la seconde. C'est ce phénomène qui est à la base de la délocalisation intermoléculaire : dans le cas d'un polymère semi-conducteur, il permettra aux charges libres de passer d'une chaîne macromoléculaire à une autre.

D'un point de vue énergétique, la constitution d'un empilement supramoléculaire revient à une hybridation supplémentaire des orbitales, cette fois entre molécules ou chaînes macromoléculaires voisines, et donc à une modification du diagramme énergétique. C'est pour cette raison que les spectres d'absorption en solution diluée et à l'état solide sont généralement différents (le déplacement, l'apparition ou la disparition de bandes d'absorption traduisent l'évolution des chemins de conjugaison) et que la voltampérométrie cyclique ne donne pas forcément les mêmes résultats selon qu'on mesure les niveaux d'énergie d'un solide ou d'un soluté.

En théorie, n'importe quelle orbitale π est susceptible de participer à du π -stacking. Néanmoins, l'effet est particulièrement prononcé dans le cas des noyaux aromatiques, qui, du fait de leur planarité et de l'accessibilité de leurs orbitales π , forment aisément des empilements de grandes dimensions. Par ailleurs, le π -stacking est couramment secondé par d'autres types d'interactions supramoléculaires, par exemple les liaisons hydrogène ; de telles interactions peuvent elles aussi avoir une portée intermoléculaire, mais dans les polymères, elles ont plus volontiers lieu entre unités monomères voisines, et contribuent alors à rigidifier le squelette conjugué.

Dans les semi-conducteurs organiques, les structures supramoléculaires formées sont qualifiées d'« agrégats ». À l'état solide, ils correspondent aux cristallites du matériau semi-cristallin, entourées par des zones amorphes, dépourvues d'organisation supramoléculaire. Ils existent également en solution, où ils sont souvent assimilés à des nanoparticules (bien que leur nature exacte soit très discutée et ne parvienne pas encore à faire l'objet d'un consensus) et où leur nombre est généralement une fonction croissante de la concentration.

Un polymère donné peut souvent engendrer plusieurs types d'agrégats, chacun créant son propre chemin de conjugaison et affectant donc d'une manière différente la structure énergétique globale du matériau. C'est ce phénomène qui explique l'existence de plusieurs bandes vibroniques distinctes sur les spectres d'absorption et de fluorescence de nombreux semi-conducteurs organiques, chaque bande correspondant à un type d'agrégat. Ces structures peuvent être regroupées en deux familles aux comportements contraires^[42-45]

Ainsi, si le matériau s'organise de manière à empiler les zones électroenrichies d'une part, les zones électrodéficientes d'autre part (on parle d'« empilement tête-tête » ; voir **fig. 7 a**), il en résulte, par rapport au même polymère en régime infiniment dilué, un agrégat supramoléculaire d'énergie plus élevée car les pôles de même signe se repoussent les uns les autres. Une telle structure est qualifiée d'« agrégat H » et se caractérise par :

- un effet hypsochrome (d'où son nom) ;
- une diminution du rendement quantique de fluorescence φ_f ;
- une augmentation du déplacement de Stokes ΔE_S .

Inversement, si le matériau s'organise de manière à alterner les zones électroenrichies et les zones électrodéficientes (on parle d'« empilement tête-queue »), il en résulte un agrégat supramoléculaire d'énergie plus basse. Une telle structure, qu'on qualifie d'« agrégat J » en hommage à son découvreur Edwin Jelley^[46] se caractérisera donc par :

- un effet bathochrome ;
- une augmentation du rendement quantique de fluorescence φ_f ;
- une diminution du déplacement de Stokes ΔE_S .

Chacune de ces familles rassemble elle-même différentes variantes. Ainsi, les structures dites « en escalier » (**fig. 7 b**), « en échelle » (**fig. 7 c**) ou « en mur de briques » (**fig. 7 d**) sont des systèmes d'organisation courants appartenant à la famille des agrégats J.

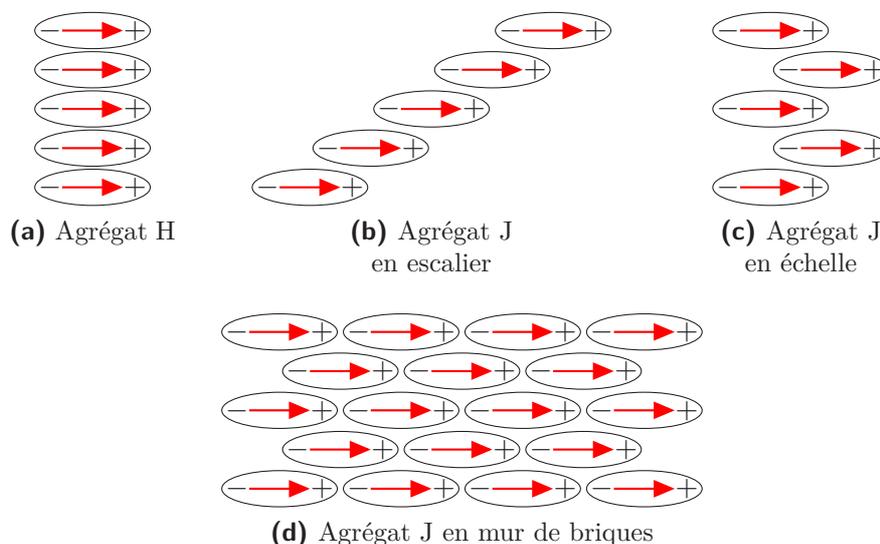


Fig. 7 – Exemples d'agrégats supramoléculaires

3. Relations structure-propriétés

Afin d’optimiser les propriétés de son matériau semi-conducteur dans le sens souhaité, le chimiste peut s’intéresser à un certain nombre de paramètres structurels dont on a pu établir, au cours des quarante dernières années, qu’ils avaient une influence déterminante sur le comportement mécanique, optique et électronique du polymère. Certains sont directement accessibles et indépendants des autres ; c’est le cas de la distribution de masses molaires, ou de la nature et de la longueur des chaînes latérales. D’autres sont liés et doivent être considérés dans leur globalité : ainsi, modifier la nature des hétéroatomes aura souvent un effet direct sur la polarité et la planarité de l’unité monomère, ou encore sur la torsion de la chaîne macromoléculaire. Nous nous proposons ici de les passer en revue.

3a. Planarité et aromaticité des unités monomères

L’importance de la planarité des systèmes π -conjugués pour l’obtention de matériaux semi-conducteurs dignes d’intérêt a été mise en évidence dès les débuts de la recherche dans ce domaine. Ainsi, toutes les molécules organiques dont les propriétés semi-conductrices ont été mises en évidence dans les années 1940-1960 possèdent des structures extrêmement planes ; la première d’entre elles, la phtalocyanine, est par exemple composée de quatre unités iso-indole aromatiques, assemblées de manière à former un macrocycle lui-même aromatique^[47] De même, lors de l’émergence des polymères semi-conducteurs de première génération, on s’est vite rendu compte que la plupart des polyaromatiques (PPP, PPV, polypyrrrole, polythiophène, etc.) possédaient une conductivité nettement supérieure aux polyacétylènes^[3-8]

La planarité intervient à plusieurs titres dans les propriétés opto-électroniques des semi-conducteurs organiques. En premier lieu, elle est une condition intrinsèque de l’aromaticité : sera considérée comme aromatique, selon la règle de Hückel^[48] toute structure hydrogénocarbonée plane possédant $4n + 2$ électrons délocalisables dans un système cyclique (avec $n \in \mathbb{N}$). Or, le caractère aromatique permet :

- une augmentation de la délocalisation au niveau du cycle ;
- une augmentation du π -*stacking*, et donc de la délocalisation intermoléculaire ;
- une augmentation de la stabilité chimique.

Indirectement, la planarité des cycles est donc à l’origine de ces phénomènes.

D’autre part, et indépendamment cette fois de son éventuel caractère aromatique, le blocage d’une structure chimique dans une géométrie plane permet, lors de l’absorption d’un photon, de limiter les pertes énergétiques liés à des changements conformationnels. Nijegorodov et Downey ont ainsi pu mettre en évidence, par l’étude comparative des propriétés optiques de structures conjuguées similaires, une diminution progressive du déplacement de Stokes et du taux de conversion intersystème lors de l’augmentation de la planarité^[49]

Enfin, la planarité permet une meilleure organisation supramoléculaire. Il paraît en effet évident que, du simple point de vue géométrique, des structures bidimensionnelles s’empileront plus aisément que des structures dotées d’un fort encombrement stérique. Le taux de cristallisation du matériau sera donc supérieur, ce qui affecte positivement et de manière importante les mobilités de charges dans le matériau, et donc *in fine* la densité de courant en court-circuit et le facteur de forme de la cellule photovoltaïque^[50]

En pratique, on choisira donc comme semi-conducteurs organiques moléculaires ou comme unités monomères des polymères semi-conducteurs des structures planes, cycliques et aromatiques, de manière à améliorer tous ces aspects. L’unique exception notable concerne la famille des fullerènes (C_{60} , $PC_{61}BM$, $PC_{71}BM$) qui, malgré leur haut degré de conjugaison, ne sont ni aromatiques ni même plans, ce qui ne les empêche d’ailleurs pas de cristalliser.

Une planarité parfaite n'est cependant pas nécessaire : beaucoup d'unités monomères constitutives de polymères semi-conducteurs possèdent ainsi, en plus de leur noyau aromatique (qui est plan par définition, sauf dans certains cas où de violents effets de gêne stérique parviennent à rompre l'aromaticité), un ou plusieurs cycles aliphatiques qui ne sont pas forcément plans. Par exemple, dans le cas de l'EDOT (**fig. 8**), seul le thiophène est aromatique ; le cycle incluant les deux atomes d'oxygène ne l'est pas, et trois de ses liaisons sortent du plan, mais les angles dièdres demeurent suffisamment faibles pour que l'ensemble de la structure puisse être considérée comme quasi-plane.

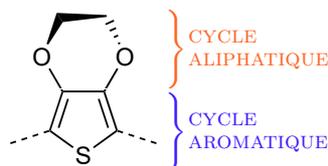


Fig. 8 – Représentation tridimensionnelle de l'EDOT

À l'inverse, il est possible de « forcer » la planarité par un choix approprié des structures. Un exemple extrême est celui des aromatiques « en échelle » (*ladder-type*) constitués d'une série de cycles aromatiques fusionnés selon un seul axe, de manière à former une structure aromatique polycyclique de très grande taille (parfois plus d'une dizaine de cycles ; voir **fig. 9**), généralement symétrique et d'une très grande planarité. De telles structures peuvent être utilisées comme motifs électrodonneurs dans des copolymères alternés, donnant lieu à des matériaux semi-conducteurs extrêmement conjugués, à très fort π -stacking et à haute mobilité de charges. Ces polymères présentent cependant deux inconvénients : la difficulté de synthèse des unités aromatiques fusionnées, et leur très faible solubilité, contrepartie de la puissance du π -stacking.^[51]

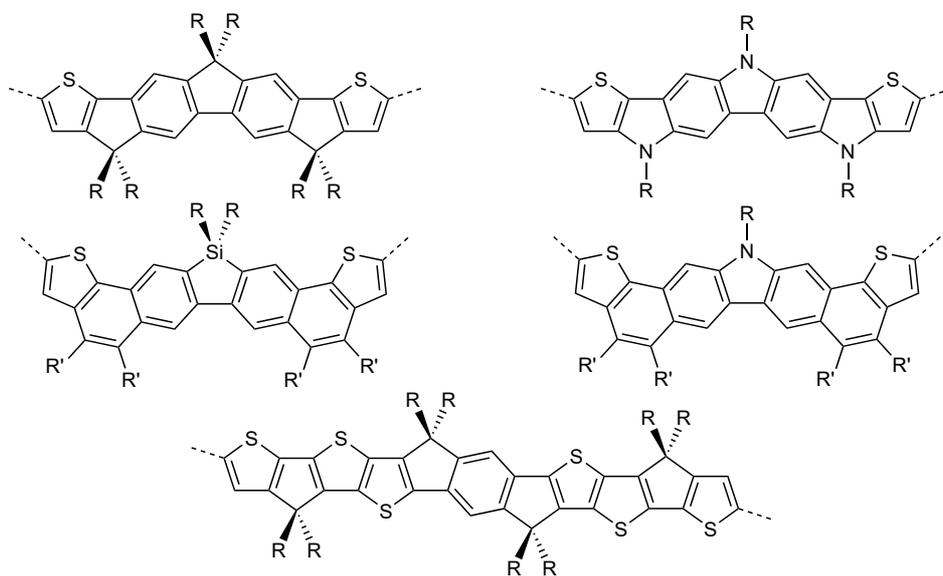


Fig. 9 – Exemples de structures polyaromatiques « en échelle »^[51]

3b. Planarité et rigidité des chaînes macromoléculaires

La notion de planarité peut s'étendre du motif aromatique lui-même à la chaîne macromoléculaire dans son ensemble. Elle est alors souvent liée à la rigidité de la chaîne ; c'est en effet l'ancrage des orbitales π de part et d'autre du squelette conjugué de la macromolécule qui permet de limiter les changements conformationnels. Inversement, s'il existe un angle dièdre

important entre deux motifs voisins, le recouvrement des orbitales atomiques et la formation d'un système π -conjugué unique sont impossibles; la liaison subissant une forte torsion peut alors être assimilée à une liaison σ pure, théoriquement capable de libre-rotation.

À noter que ces concepts ne sont pas strictement réservés au cas des matériaux macromoléculaires : dans les matériaux moléculaires constitués d'un petit nombre de motifs aromatiques (on parle alors de « dyades », de « triades », etc.) des effets de planarisation ou de torsion entre motifs voisins peuvent également être observés.

Dès 1979, Gerhard Kößmehl avait montré l'importance de la planarité des chaînes dans les propriétés opto-électroniques des polymères conjugués; dans les nombreux cas qu'il avait étudiés, la planarisation des oligomères ou des macromolécules se traduisait par une réduction de la bande interdite et une augmentation de la conductivité électrique,^[26] résultats largement confirmés depuis. On sait également qu'elle permet une amélioration conjointe du transport de charges intra^[52] comme intermoléculaire.^[53]

Ces phénomènes s'expliquent de la même manière que précédemment : la planarité du système conjugué permet une meilleure délocalisation le long de la chaîne macromoléculaire, ce qui augmente la longueur de conjugaison, réduit la largeur de la bande interdite et améliore le transport de charges intramoléculaire. D'autre part, la planarisation et la rigidification des chaînes facilitent généralement leur empilement, augmentant l'intensité du π -stacking, la cristallinité du matériau et donc finalement le transport de charges intermoléculaire.

Sauf exception, on cherchera donc à éviter d'avoir dans la molécule ou la macromolécule des angles dièdres trop importants entre motifs voisins. La torsion résulte généralement d'un encombrement stérique trop important qui rend instables, voire géométriquement impossibles, les conformations planes. Ce phénomène s'observe fréquemment sur les polymères comportant des unités monomères très encombrées comme le NDI (voir **fig. 10**) ou le PDI.

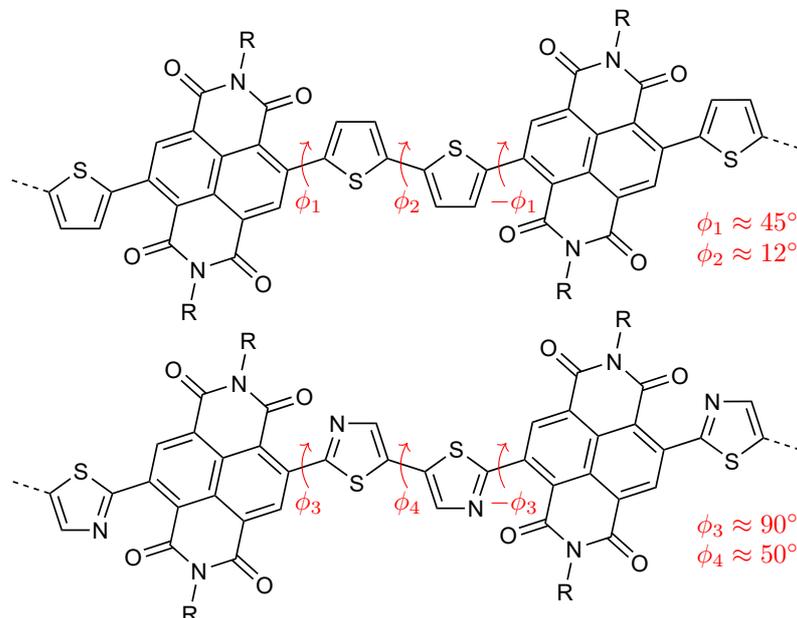


Fig. 10 – Exemples de copolymères à base de NDI avec indication des angles dièdres calculés par DFT^[54,55]

Au contraire, il est possible de rigidifier et éventuellement de planariser certains polymères en mettant à profit les liaisons faibles entre unités monomères voisines. Ce phénomène a notamment été très étudié dans le cas du PEDOT (**fig. 11**) où les liaisons faibles entre les atomes de soufre et d'oxygène constituent des « verrous conformationnels », conférant à la macromolécule une conformation alternée et plane, très favorable à la délocalisation intramoléculaire.

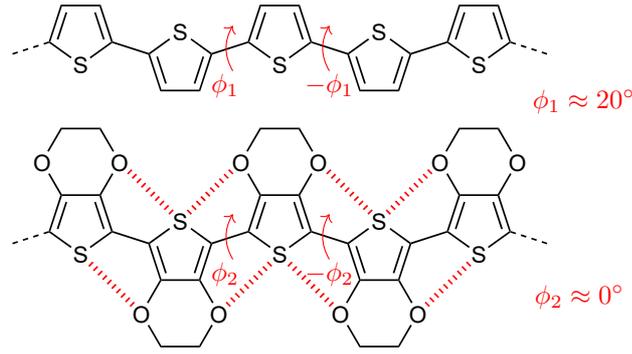


Fig. 11 – Représentation du polythiophène et du PEDOT avec indication des angles dièdres calculés par DFT^[56]

3c. Polarité et polarisabilité

Les unités monomères constituant les polymères semi-conducteurs peuvent également être classées en fonction de leur polarité, c'est-à-dire de la répartition de la charge électrique dans le nuage électronique moléculaire permettant d'assimiler la molécule ou l'unité monomère à un dipôle électrostatique de moment dipolaire plus ou moins grand.

Depuis quelques années, différentes études s'accordent pour attribuer à la polarité du matériau une influence positive sur le rendement des cellules solaires organiques (particulièrement sur la densité de courant en court-circuit J_{sc}) mais l'origine de cet effet ne fait pas encore consensus. Plusieurs équipes de recherche l'attribuent à une diminution du taux de recombinaison géminée : l'existence d'un moment dipolaire important faciliterait la dissociation de l'état à transfert de charges et l'éloignement rapide des deux charges de signes opposés^[57-59] Toutefois, des études plus récentes se prononcent plutôt en faveur d'un effet morphologique : l'augmentation de la polarité faciliterait l'empilement supramoléculaire et, par ce biais, le transport des charges proprement dit^[60,61]

Dans tous les cas, le contrôle de la polarité est une méthode d'ingénierie moléculaire difficile à mettre en œuvre. Il ne suffit en effet pas d'utiliser des motifs à moment dipolaire élevé, car l'alternance « tête-bêche » des unités monomères et le caractère amorphe d'une partie au moins du matériau tendent à moyennner la polarité dans le matériau, et donc à en atténuer les éventuels effets macroscopiques.

En fait, plus que la polarité, c'est surtout la polarisabilité, c'est-à-dire la capacité du nuage électronique moléculaire à se déformer sous l'effet d'un champ électrique extérieur, qui a une influence déterminante sur les performances photovoltaïques. Elle s'exprime particulièrement lors de l'étape de dissociation de l'exciton en charges libres ; en effet, nous avons vu que les forces de Coulomb qui lient l'électron et le trou ont pour expression :

$$\vec{F}_{h/e} = -\vec{F}_{e/h} = \frac{e^2}{4\pi \varepsilon d_{e,h}^3} \vec{d}_{e,h}$$

avec ε la permittivité diélectrique du milieu, qui peut être considérée comme la manifestation macroscopique de la polarisabilité à l'échelle moléculaire. Augmenter la polarisabilité du matériau revient donc à y réduire l'intensité des forces de Coulomb, rendant les excitons plus lâches. Si cette diminution n'est pas suffisante pour transformer l'exciton de Frenkel en exciton de Wannier-Mott, elle peut du moins faciliter sa dissociation à l'interface, puisque celle-ci se produit à condition que l'énergie de liaison E_{exc} de l'exciton soit inférieure :

- à la différence $\Delta LUMO$ si l'exciton est dans le donneur ;
- à la différence $\Delta HOMO$ si l'exciton est dans l'accepteur.

Lors de la fabrication des premières cellules à hétérojonction volumique, la valeur numérique de E_{exc} avait pu être estimée entre 300 et 350 meV!^[62-64] Ces estimations avaient cependant été réalisées avec des matériaux à faible permittivité diélectrique (le P3HT, le PPV, les dérivés de fullerène, etc.) et se trouvaient donc probablement dans la fourchette supérieure des énergies de liaison des excitons dans les semi-conducteurs organiques. La valeur de 300 meV a pourtant été longtemps considérée comme un seuil infranchissable, et cette surestimation n'était pas sans poser problème, car il était difficile de respecter en même temps les trois critères énergétiques caractérisant les « bons » couples donneur-accepteur :

- minimiser la largeur de bande interdite E_g de chaque matériau ;
- maximiser la différence entre la LUMO de l'accepteur et la HOMO du donneur ;
- assurer que $\Delta LUMO$ (et éventuellement $\Delta HOMO$) soit supérieur à 300 meV.

Ce n'est que récemment que la possibilité de fabriquer des cellules solaires avec une différence de niveaux d'énergie plus basse (jusqu'à 150 meV) a été mise en évidence. Avec la complexification des structures et le remplacement des fullerènes par des NFA, les semi-conducteurs organiques ont en effet gagné en polarité et en polarisabilité, notamment grâce à leurs motifs aromatiques garnis de nombreux hétéroatomes. Le gain est important, puisqu'en s'autorisant des valeurs plus faibles de $\Delta LUMO$ et $\Delta HOMO$, il est possible d'augmenter d'autant la différence entre la LUMO de l'accepteur et la HOMO du donneur, et donc la tension en circuit ouvert. Cette stratégie pourrait permettre, selon les modélisations effectuées par Koster *et al.*, d'atteindre des rendements de conversion de l'ordre de 20 %!^[65]

Plusieurs équipes de recherche ont récemment expérimenté des méthodes d'ingénierie moléculaire visant à un contrôle fin de la permittivité diélectrique du matériau à partir de paramètres structuraux des macromolécules. Boufflet *et al.* ont par exemple montré que la fluoration du poly(3-octylthiophène) permettait d'augmenter conjointement sa polarité et sa polarisabilité!^[66] D'autres équipes se sont concentrées sur l'ingénierie des chaînes latérales pour les rendre polarisables, par exemple en fonctionnalisant les chaînes alkyles avec du cyanure!^[67-69] ou en les remplaçant par du PEG!^[69,70]

3d. Hétéroatomes

L'utilisation d'hétéroatomes dans les semi-conducteurs organiques est aussi vieille que le concept de semi-conducteur organique lui-même : la phtalocyanine, première molécule décrite comme telle!^[47] comportait déjà 8 atomes d'azote pour 32 de carbone. Du côté des matériaux macromoléculaires, les hétéroatomes ont également été très rapidement utilisés, puisque la première génération de polymères semi-conducteurs comportait déjà des polymères à base de furane, de thiophène, de pyrrole ou d'aniline!^[3,6-8]

Initialement, ces matériaux ont été préparés pour des raisons de simplicité (les monomères étaient facilement accessibles) et d'opportunité (la méthode de polymérisation électrochimique était particulièrement adaptée à ces synthèses) ; par ailleurs ils apportaient une diversité bienvenue dans une famille de matériaux qui, privée d'hétéroatomes, aurait rapidement eu pour seul horizon de développement la polymérisation des hydrocarbures aromatiques polycycliques, ou « HAP » (naphtalène, anthracène, etc.). Cependant, on sait aujourd'hui que le choix de la nature, du nombre et de la position des hétéroatomes dans les semi-conducteurs organiques constitue un puissant levier d'ingénierie moléculaire.

Par définition, un hétéroatome est un atome différent du carbone et de l'hydrogène : en théorie, il peut donc s'agir de n'importe lequel des 116 autres éléments du tableau périodique. Dans la pratique, les hétéroatomes qu'on rencontre dans la chimie des semi-conducteurs organiques proviennent plus volontiers du coin supérieur droit du tableau périodique, c'est-à-dire des familles des non-métaux, des halogènes et des métalloïdes, dont l'électronégativité sera généralement supérieure à celle de l'hydrogène ($\chi = 2,20$) voire du carbone ($\chi = 2,55$). Il est cependant difficile de modéliser simplement l'influence d'un hétéroatome sur un semi-conducteur organique, tant ses effets seront nombreux et différents les uns des autres.

La participation à l'aromaticité est l'un des effets les plus évidents des hétéroatomes, lorsqu'ils possèdent des électrons de valence délocalisables. Dans cette situation, le soufre apparaît comme l'un des meilleurs candidats : grâce à son électronégativité très proche de celle du carbone ($\chi = 2,58$) et son encombrement stérique relativement modeste, son doublet non-liant participe pleinement à l'aromaticité, conférant aux hétérocycles sulfurés une délocalisation optimale des électrons π et une stabilité chimique accrue. Parmi les hétérocycles « courants », le thiophène est d'ailleurs celui dont l'énergie de stabilisation par résonance est la plus haute (voir **fig. 12**).

Composé		Énergie de résonance
Benzène		150 kJ/mol
Pyridine		96 kJ/mol
Thiophène		122 kJ/mol
Pyrrole		90 kJ/mol
Furane		68 kJ/mol

Fig. 12 – Énergies de résonance des principaux cycles aromatiques^[39]

La modification de la polarité des structures chimiques est un autre effet notable des hétéroatomes : lorsque ceux-ci possèdent une électronégativité nettement supérieure (fluor, oxygène, azote) ou nettement inférieure (bore, silicium, germanium) à celles du carbone et de l'hydrogène, ils provoquent une déformation du nuage électronique de la molécule ou de l'unité monomère, autrement dit un effet inductif respectivement attracteur ($-I$) ou donneur ($+I$) qui peut aller, dans certains cas extrêmes, jusqu'à inverser le sens du moment dipolaire de la structure.

Longtemps, suite aux travaux fondateurs de Koßmehl^[26] en 1979, ces deux effets ont été considérés comme déterminants. L'interprétation communément admise était que la participation de l'hétéroatome à l'aromaticité était recommandée, et que l'utilisation d'hétéroatomes d'électronégativité élevée permettait, par effet inductif attracteur, d'augmenter l'affinité électronique E_{ae} (le nuage électronique accepte plus facilement un électron supplémentaire) et dans une moindre mesure le potentiel d'ionisation E_i (les électrons sont plus difficiles à arracher) : il en résultait un abaissement des niveaux d'énergie et un rétrécissement de la bande interdite.

Une série d'études réalisées dans les années 1998-2003 a cependant montré que cette explication est *a minima* incomplète. Ainsi, en comparant les niveaux d'énergie du polyfurane, du polythiophène, du polysélénophène, du polypyrrole et du polyphosphole, Hutchison *et al.* ont remarqué que la réduction de la bande interdite était bien proportionnelle à l'affinité électronique de l'hétéroatome, mais pas à son électronégativité^[71]. À cet égard, la 16^e colonne du tableau périodique est particulièrement contre-intuitive : en utilisant des chalcogènes de plus en plus lourds, on tend, malgré la diminution progressive de l'électronégativité des hétéroatomes (celle du tellure, $\chi = 2,10$, est même inférieure à celle de l'hydrogène), à abaisser et à rapprocher les niveaux d'énergie des orbitales frontières^[71-76].

Plus étonnant, il semble que ce phénomène reste observable même lorsque l'hétéroatome ne participe pas à l'aromaticité. Plusieurs études (voir **fig. 13**) ont ainsi mis en évidence une réduction de la bande interdite du polyphosphole par rapport au polypyrrole^[71,77,78] (malgré une perte d'aromaticité due à la géométrie tétraédrique du phosphore) ou encore de celle du polysilole par rapport au polycyclopentadiène^[77,78]. Il semblerait donc que, toutes choses égales par ailleurs, le choix d'un hétéroatome plus lourd dans une même colonne du tableau périodique suffise à abaisser conjointement les niveaux HOMO et LUMO et à réduire la bande interdite.

Il semble donc que, dans cette configuration, l'abaissement des niveaux d'énergie puisse être corrélé à la disponibilité des électrons de valence de l'hétéroatome : dans une colonne du tableau périodique donnée, les électrons d'un hétéroatome « mou » (au sens de la théorie HSAB, c'est-à-dire volumineux et d'électronégativité modeste) seront plus délocalisables que ceux d'un hétéroatome « dur » (de faible rayon et d'électronégativité élevée). Il n'est, en revanche, pas évident de comparer des hétéroatomes appartenant à des colonnes différentes du tableau périodique, sans doute en raison des géométries différentes de leurs nuages électroniques respectifs.

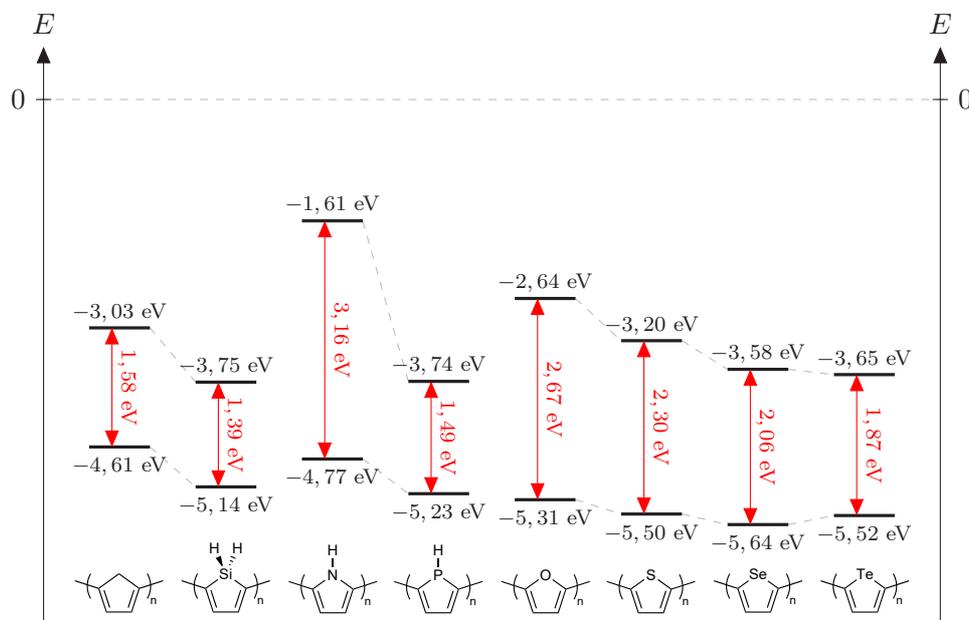


Fig. 13 – Comparaison des orbitales frontières calculées par DFT de différents polymères conjugués contenant des hétéroatomes^[77]

Les hétéroatomes peuvent également être simplement « greffés » le long du squelette conjugué, hors du chemin de délocalisation principal des électrons. Il peut alors s'agir d'atomes monovalents (fluor, chlore, etc.), d'hétéroatomes impliqués dans des groupes fonctionnels (oxygène de l'éther ou du carbonyle, azote de l'amine, etc.) ou encore de groupes fonctionnels plus vastes comportant un hétéroatome qui n'est pas forcément au contact du squelette conjugué (azote du cyanure ou de l'imine, etc.).

Il existe malheureusement très peu d'études systématiques de l'influence de tels hétéroatomes sur les niveaux d'énergie : les comparaisons se font plutôt au cas par cas, à l'instar des travaux de Yoon *et al.* qui montrent la similarité des effets de la fluoration et de la carbonylation^[79] ou de ceux de Babudri *et al.* qui comparent les influences du fluor, du cyanure et des éthers^[80]. Néanmoins, un consensus semble se développer autour de l'idée que leur contribution principale réside bien, comme l'avait envisagé Koßmehl en son temps^[26] dans leur électronégativité, abaissant par effet inductif attracteur les orbitales frontières du matériau^[80-83].

Réduire l'influence de ces hétéroatomes à l'effet inductif est cependant abusif. Francesco Babudri insiste notamment sur l'influence des effets mésomères^[80] ; en effet, si les groupements chimiques utilisés dans cette configuration sont presque toujours électroattracteurs par effet inductif ($-I$), ils se distinguent par leur effet mésomère :

- les halogènes, les fonctions éther, alcool, amine, etc., sont mésomères donneurs ($+M$) ;
- les fonctions ester, aldéhyde, cétone, cyanure, etc., sont mésomères attracteurs ($-M$).

Le rôle exact de l'effet mésomère est cependant encore débattu. Babudri *et al.* voient dans l'effet mésomère donneur une « compensation » à l'effet inductif attracteur qui a pour effet de rééquilibrer la polarité^[80]. D'après Di Cesare *et al.*, l'effet mésomère donneur permettrait, par l'enrichissement du nuage électronique, une amélioration de la délocalisation des électrons^[84] ;

indirectement, il favoriserait donc la planarisation des motifs conjugués. L'influence des groupements mésomères donneurs serait alors à rapprocher de celle des hétéroatomes faiblement électronégatifs inclus dans le chemin de conjugaison.

Outre ces effets électroniques, les hétéroatomes peuvent également influencer les propriétés des semi-conducteurs organiques par d'autres moyens. L'un des plus courants est la constitution de liaisons faibles. Dans la grande majorité des cas (liaison hydrogène, liaison chalcogène, etc.) elles reposent sur le développement de forces de Coulomb attractives entre un atome électroenrichi et un atome électrodéficient.^[85] Il en existe cependant d'autres types, comme les interactions métallophiles entre atomes métalliques ou métalloïdes de même nature (mises à contribution, par exemple, dans les polytellurophènes et leurs dérivés^[75]). Toutes ces interactions supramoléculaires sont susceptibles de renforcer la planarité et la rigidité des chaînes macromoléculaires (comme nous l'avons déjà vu dans le cas du PEDOT^[56]) ou encore d'augmenter la cohésion intermoléculaire du matériau.

Un autre objectif de l'utilisation d'hétéroatomes peut être l'introduction de doublets non-liants supplémentaires dans un motif conjugué. En effet, la structure électronique de l'atome de carbone ne lui permet de participer à l'aromaticité que s'il est hybridé sp^2 ; dans un motif fluorène, par exemple, seuls les cycles benzéniques des extrémités seront aromatiques, à la différence du cycle central qui contient un carbone sp^3 tétravalent. Le remplacement de cet atome de carbone par un hétéroatome divalent ou trivalent, porteur d'au moins un doublet non-liant susceptible d'être délocalisé, étend l'aromaticité au cycle central et permet de stabiliser le motif, de le rendre plus rigide et de réduire la largeur de sa bande interdite.^[86]

Un hétéroatome peut également constituer un site de fonctionnalisation supplémentaire. Un exemple courant est l'atome de soufre (divalent) du motif benzothiadiazole, qui peut être remplacé par un troisième atome d'azote (trivalent) afin d'obtenir un motif benzotriazole. L'aromaticité est conservée, avec naturellement une altération des niveaux d'énergie, mais une chaîne latérale aliphatique pourra être greffée sur le nouvel atome d'azote afin d'augmenter la solubilité du matériau.

Enfin, le choix d'un hétéroatome peut avoir une influence sur la formation des empilements supramoléculaires. L'équipe de Jean Fréchet a ainsi conçu un polymère dérivé de l'iso-indigo dans lequel le remplacement d'un cycle benzénique par un thiophène permettait d'augmenter la solubilité du matériau et de transformer une orientation *edge-on* en orientation *face-on*.^[87] Plus récemment, Ibraikulov *et al.* ont montré que la fluoration d'un polymère à base de benzothiadiazole rendait possible la constitution d'agrégats, stables même à haute température, que n'est pas capable de former son analogue non-halogéné!^[88]*

Notons également que les hétéroatomes peuvent aussi être à l'origine d'effets indésirables. En particulier, s'ils sont plus volumineux que les atomes d'hydrogène ou de carbone qu'ils remplacent, ils peuvent être à l'origine d'un encombrement stérique ou d'une tension de cycle supplémentaires. La géométrie de leur nuage électronique peut également contribuer à cet encombrement; ainsi, en comparaison du thiophène, un thiazole subira une torsion plus importante par rapport à ses voisins, à cause du doublet non-liant de l'azote qui se développe dans la direction radiale (voir **fig. 10**) et ce, bien que l'atome d'azote soit plus petit que l'atome de carbone!^[54,55]

Certaines liaisons carbone-hétéroatome constituent également des points de fragilité qui favorisent la dégradation des structures moléculaires et donc le blanchiment des cellules solaires organiques. C'est notamment le cas des dérivés du furane, qui, en raison de leur caractère aromatique peu marqué, ont une instabilité élevée et sont plus susceptibles de s'ouvrir que d'autres hétérocycles, ou encore des liaisons simples entre les atomes de carbone hybridés sp^3 et les atomes d'oxygène, qu'on rencontre notamment dans les chaînes latérales de type PEG, et qui subissent aisément des ruptures homolytiques!^[89]

* Le polymère en question, le « PF₂ », fera l'objet d'une présentation plus détaillée dans le chapitre III.

3e. Espaceurs

Lors de la conception d'un polymère semi-conducteur, il est courant (mais pas systématique) de chercher à ajouter, entre deux unités monomères voisines, des groupements conjugués divalents. L'introduction de ces « espaceurs » a généralement pour but de réduire les phénomènes de torsion dans la chaîne macromoléculaire, en éloignant l'un de l'autre des motifs aromatiques trop volumineux, tout en conservant la possibilité de délocalisation des électrons π . Idéalement, l'effet sur la structure énergétique du matériau doit rester minime ; *stricto sensu*, seules les liaisons doubles (ou « liaisons vinyliques ») et les liaisons triples (ou « liaisons acétyléniques ») peuvent donc être considérées comme de véritables espaceurs. L'introduction de ces motifs dans la structure macromoléculaire est aujourd'hui particulièrement bien maîtrisée :

- les liaisons doubles en configuration *cis* peuvent être introduites par couplage de Wittig ;
- les liaisons doubles en configuration *trans* peuvent être introduites par couplage de Heck ou par certaines variantes du couplage de Wittig, comme la modification de Schlosser ou le couplage de Horner-Wadsworth-Emmons ;
- les liaisons triples peuvent être introduites par couplage de Sonogashira.

Mécaniquement et énergétiquement, ces structures ne se comportent pas de la même façon. La double-liaison apporte du « mou » à la chaîne macromoléculaire, en raison des angles d'environ 120° qu'elle forme avec les liaisons simples adjacentes ; en outre, elle participe souvent mieux à la conjugaison, du fait de l'accessibilité de ses orbitales π (surtout dans une configuration *trans*). À l'inverse, la triple-liaison est colinéaire avec les atomes en α : elle rigidifie donc la chaîne macromoléculaire ; pour autant, en raison du caractère plus dense, plus « trapu » de ses orbitales π , elle participe moins à la conjugaison et il n'est donc pas rare d'observer des phénomènes de torsion importants.

En règle générale, le remplacement d'une liaison double par une liaison triple se traduit donc par l'affaiblissement de la conjugaison, donc par l'épaississement de la bande interdite et un effet hypsochrome!^[90,91] Ce résultat n'est toutefois pas systématique : I. Bulut et Q. Huault ont par exemple préparé des triades TAT/BODIPY/TAT pour lesquelles la liaison triple produisait un très léger effet bathochrome sur le matériau en solution!^[92]

Idéalement, le choix de l'un ou l'autre de ces espaceurs doit donc permettre, en plus de diminuer l'encombrement stérique entre unités monomères voisines, d'influencer dans un sens ou dans l'autre la conjugaison, la planarité et la rigidité du matériau. Toutefois, ces liaisons multiples ne présentant pas de caractère aromatique, elles sont également susceptibles de constituer des points de fragilité dans la structure macromoléculaire, dont l'existence favorise le blanchiment des cellules ; elles doivent donc être utilisées avec une certaine parcimonie.

Il est également courant, dans la littérature scientifique actuelle, d'appeler « espaceurs » de petits motifs aromatiques monocycliques, généralement faiblement électrodonneurs (typiquement le thiophène, mais parfois aussi des motifs plus originaux : thiazole, sélénophène...) qu'on intercale entre les « vraies » unités électrodonneuses et électroattractrices du copolymère. Cette dénomination est néanmoins très discutable : contrairement à une liaison multiple, un thiophène, en tant que motif électrodonneur, aura une influence sensible sur l'hybridation des niveaux d'énergie dans le copolymère.

En fait, l'utilisation du terme d'« espaceur » peut implicitement signifier que les cycles en question ne sont pas choisis pour leurs propriétés énergétiques, mais pour une autre contribution, par exemple morphologique. Marina Ide et ses collègues ont par exemple utilisé des espaceurs thiophène et bithiophène pour contrôler le ratio d'empilement *edge-on* et *face-on* de copolymères iso-indigo/thiazolothiazole et iso-indigo/benzobisthiazole : l'éloignement des deux unités monomères « principales » accroît la proportion d'empilement *face-on* et, via l'augmentation de la densité de courant en court-circuit et du facteur de forme, permet une amélioration sensible des performances photovoltaïques!^[93]

3f. Nature, longueur et position des chaînes latérales

Historiquement, le greffage de chaînes latérales le long du squelette conjugué est l'une des premières méthodes d'ingénierie moléculaire qui a marqué le passage de la première à la deuxième génération de polymères semi-conducteurs.^[9-14] L'objectif est généralement de rendre le matériau plus soluble, en introduisant un encombrement stérique de part et d'autre du squelette conjugué qui force les macromolécules à s'écarter les unes des autres.

Par ailleurs, même si les chaînes latérales ne sont pas conjuguées, leur influence sur les niveaux d'énergie n'est pas nulle. En effet, leur encombrement stérique est susceptible de forcer les macromolécules à des changements conformationnels (généralement en jouant sur la torsion) ce qui revient à modifier leur conjugaison et donc les paramètres optiques du matériau. En gênant le π -*stacking*, les chaînes latérales agissent également sur l'organisation à l'état solide (y compris l'orientation par rapport à la surface^[87,88]) et donc les performances des dispositifs opto-électroniques. Ces différents effets dépendent de la longueur, de la nature et de la structure des chaînes, mais aussi de leur position sur le squelette conjugué^[87,94-99]; c'est donc sur la totalité de ces paramètres qu'il convient d'agir pour optimiser à la fois la solubilité des macromolécules, leurs propriétés optiques et la structuration à l'état solide.

Dans la grande majorité des cas, les chaînes latérales sont des groupements alkyles linéaires (voir **fig. 14 a-b**), ramifiés (**fig. 14 d-f**) ou, plus rarement, cycliques (**fig. 14 c**). Dans une certaine mesure, le choix de leur géométrie permet de maîtriser l'interpénétration des matériaux donneur et accepteur dans la couche active, du moins lorsque l'accepteur est un dérivé de fullerène. Comme l'ont démontré Mayer *et al.*, les fullerènes tendent à venir s'intercaler entre les chaînes latérales^[100]; en faisant partir une ramification de la chaîne, on peut donc maîtriser la distance entre les fullerènes et le squelette conjugué, mais aussi réduire l'enchevêtrement de chaînes latérales issues de chaînes macromoléculaires voisines^[33]

Dans un tel cas, les deux ramifications de la chaîne ne sont généralement pas équivalentes; se pose alors la question de la configuration du carbone asymétrique. Plusieurs études montrent que l'utilisation de chaînes latérales à stéréochimie unique permet d'augmenter la cristallinité du matériau et la qualité des agrégats.^[101-104] La plupart de ces exemples impliquent néanmoins des chaînes courtes ou un grand nombre de sites asymétriques voisins : il est probable que ces effets de chiralité soient beaucoup plus modérés, voire inexistant, avec des chaînes aliphatiques plus longues, pour lesquelles l'orientation préférentielle induite par le carbone asymétrique sera contrebalancée par les multiples libres-rotations de la chaîne. Ainsi, l'immense majorité des polymères semi-conducteurs sont préparés à partir de mélanges racémiques de chaînes aliphatiques, beaucoup moins onéreux, sans se préoccuper de leur chiralité.

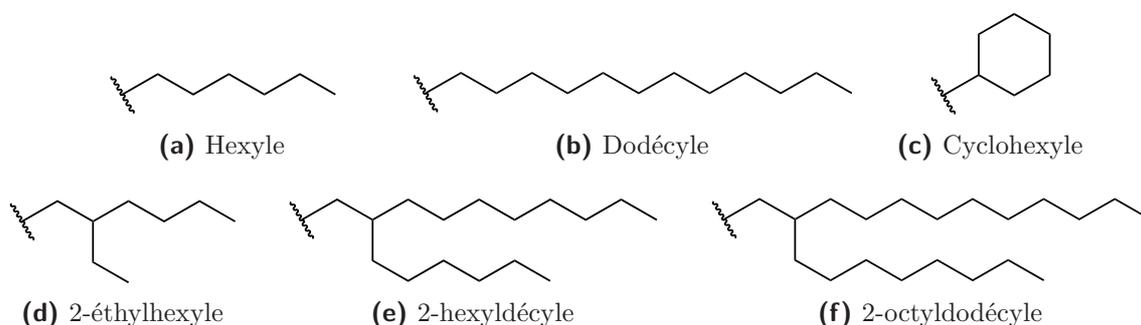


Fig. 14 – Exemples de chaînes alkyles latérales courantes

À l'occasion, des chaînes conjuguées voire aromatiques peuvent aussi être utilisées, mais elles sont rarement conjuguées avec le squelette macromoléculaire : l'idée est alors plutôt de profiter de la planarité des groupements aromatiques pour garantir un encombrement stérique très directionnel. Cette technique est notamment très courante pour les motifs polyaromatiques

« en échelle » dont les carbones hybridés sp^3 sont souvent substitués par deux cycles benzéniques qui s'écartent du plan aromatique avec un angle proche de l'angle du tétraèdre.*

Des chaînes comportant des hétéroatomes peuvent également être employées. On se contente souvent d'insérer un hétéroatome (oxygène, soufre...) ou un groupe fonctionnel (ester, cétone, sulfonyle...) divalent entre le squelette conjugué et le premier atome de carbone, ce qui peut permettre la constitution de « verrous conformationnels » planarisants^[105] On peut également faire appel à des structures plus complexes, dont il serait évidemment impossible de dresser la liste exhaustive. Citons quelques-unes des plus courantes : les chaînes de PEG (**fig. 15 a**) qui permettent d'augmenter significativement la polarisabilité et donc la permittivité diélectrique du matériau,^[70] les chaînes alkyles fonctionnalisées par un groupement cyanure, qui ont un effet similaire,^[67-69] ou encore les chaînes terminées par des oligomères de polysiloxanes (**fig. 15 b-c**) qui apportent une plus grande solubilité avec une incidence élevée sur la mobilité des charges!^[106-108]

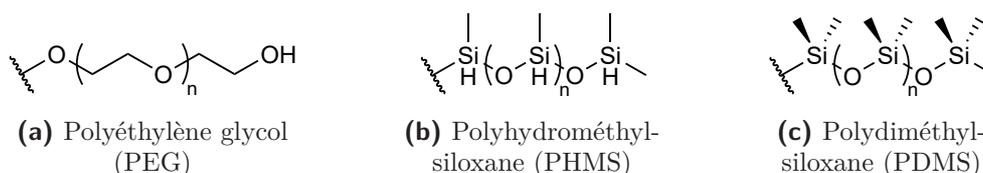


Fig. 15 – Exemples de chaînes latérales comportant des hétéroatomes

La position des chaînes latérales sur le squelette macromoléculaire conjugué joue également un rôle important. Le cas du P3HT est particulièrement bien documenté : le P3HT régio-régulier, dont la polymérisation s'est faite selon un schéma « tête-queue », présente, par rapport à son analogue statistique, un net effet bathochrome et une meilleure structuration du spectre d'absorption en bandes vibroniques, traduisant sa plus grande conjugaison et sa plus grande cristallinité^[105,109] De manière générale, la cristallisation des matériaux organiques nécessite une grande symétrie : la régiorégularité des chaînes latérales permettra donc un π -stacking plus important et une élévation de la cristallinité. Inversement, des matériaux désorganisés cristalliseront difficilement et formeront plutôt des phases amorphes. Dans le cas des copolymères, certains positionnements sont également plus favorables que d'autres, en fonction de l'encombrement stérique mutuel des chaînes greffées sur chacun des deux comonomères, pouvant induire une plus grande torsion du squelette conjugué^[110] ; il importera donc d'optimiser ces interactions en fonction des effets recherchés.

3g. Distribution des masses molaires

Contrairement aux paramètres précédents, la notion de distribution de masses molaires est exclusive aux matériaux polymères, puisqu'elle désigne la manière dont se répartit une population de chaînes macromoléculaires de longueurs différentes. Cette distribution peut être caractérisée par une série de moyennes, dont deux sont principalement employées :

— la masse molaire moyenne en nombre :

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

— la masse molaire moyenne en masse :

$$M_w = \frac{\sum_i m_i M_i}{\sum_i m_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

* Voir notamment la **fig. 23 d** du chapitre I (p. 42) pour une représentation de l'ITIC, un semi-conducteur organique moléculaire qui est un cas d'école de cette utilisation des chaînes latérales aromatiques.

où N_i et m_i sont respectivement la quantité et la masse de macromolécules dont la masse molaire vaut M_i . Ces masses molaires moyennes permettent également de définir les degrés de polymérisation moyens en nombre DP_n et en masse DP_w :

$$DP_n = \frac{M_n}{M_0}$$

$$DP_w = \frac{M_w}{M_0}$$

avec M_0 la masse molaire d'une unité de répétition, ainsi que l'indice de polymolécularité (aussi appelé « dispersité ») noté D et défini par :

$$D = \frac{M_w}{M_n} = \frac{DP_w}{DP_n}$$

qui quantifie l'étalement de la distribution des masses molaires. Par définition, $D \geq 1$; un indice de polymolécularité $D = 1$ correspond à une population de macromolécules monodisperse.

Intuitivement, on comprend que les polymères semi-conducteurs ont intérêt à avoir des masses molaires élevées pour accroître leur longueur de conjugaison ; c'est même l'un de leurs principaux avantages par rapport aux matériaux moléculaires. Toutefois, comme nous l'avons vu dans le chapitre I, divers phénomènes physiques empêchent la délocalisation sur la totalité de la macromolécule, ce qu'on traduit quantitativement par la notion de « longueur de conjugaison effective ». De ce point de vue, il est donc inutile de synthétiser des polymères qui dépassent leur longueur de conjugaison effective, car l'accroissement de la chaîne conjuguée, ne se traduisant plus par un gain de propriétés opto-électroniques, devient alors pour ainsi dire inutile. Au contraire, des polymères trop longs possèdent d'importants inconvénients : leur manipulation est rendue plus ardue par la diminution de leur solubilité et l'augmentation de leur viscosité, qui risquent également de faire perdre à la couche active son caractère cristallin et auto-organisé.

Une étude systématique menée par A. Katsouras et ses collègues a ainsi montré que de nombreuses structures macromoléculaires possédaient un optimum de masse molaire moyenne, au-delà duquel les propriétés photovoltaïques commençaient à décroître. Cette diminution du rendement semble principalement due à la diminution de la densité de courant en court-circuit et du facteur de forme, ce qui confirme une interprétation du phénomène essentiellement liée aux paramètres morphologiques (cristallinité, orientation, qualité de l'interpénétration) et au transport de charges dans la couche active.^[111] On sait notamment, grâce aux travaux d'I. Osaka *et al.*, que la masse molaire moyenne peut avoir une influence forte sur l'orientation des chaînes macromoléculaires par rapport au substrat.^[112]

La question de l'indice de polymolécularité est moins tranchée, d'autant que ce paramètre est très difficile à étudier rigoureusement : obtenir, pour les comparer, des populations de macromolécules de dispersités différentes mais de masses molaires moyennes identiques est loin d'être évident !

De manière générale, c'est à cause de l'hétérogénéité de leur population que les polymères à l'état solide ne peuvent être, au mieux, que semi-cristallins, et jamais cristallins à 100 % : l'existence de chaînes macromoléculaires de différentes longueurs empêche en effet la constitution d'une structure cristalline *stricto sensu* comme peuvent en former les petites molécules. Si l'on souhaite favoriser la cristallisation des polymères semi-conducteurs, la stratégie usuelle consistera donc à rechercher des indices de polymolécularité les plus faibles possibles!^[113-116]

Il existe cependant des cas où l'existence de plusieurs longueurs de chaîne peut devenir un avantage. En effet, les chaînes les plus courtes étant aussi les plus mobiles, elles sont susceptibles, dans la couche active d'une cellule photovoltaïque, de migrer vers l'interface donneur-accepteur où elles se comportent comme des tensioactifs : elles y abaissent la tension superficielle et favorisent la miscibilité des deux matériaux.^[116-119] Il peut alors s'agir d'un moyen de contrebalancer une ségrégation de phase jugée excessive.

II - Matériaux fluorés : de l'émergence au monopole

1. Intérêt du fluor

Depuis les premiers analogues perfluorés du polyacétylène préparés par Yoshino *et al.* en 1982,^[120] l'utilisation du fluor dans le domaine des polymères conjugués s'est largement généralisée, au point qu'il soit aujourd'hui devenu, avec le soufre, l'un des hétéroatomes les plus couramment intégrés à la structure chimique des polymères semi-conducteurs. Il n'est pas exagéré de dire qu'à l'heure actuelle, la majorité des travaux relatifs à la chimie et à la physico-chimie des semi-conducteurs organiques, ou à l'ingénierie des dispositifs opto-électroniques (principalement les OLED et les cellules photovoltaïques), font référence à des matériaux fluorés, même si tous ne cherchent pas à déterminer le rôle exact du fluor.

Ce succès ne sort pas de nulle part. Le fait est qu'au sein de la classification périodique, l'élément fluor occupe une place toute particulière : ses propriétés le mettent en effet à la jonction de plusieurs des méthodes d'ingénierie moléculaire que nous avons décrites précédemment. En particulier, son électronégativité extrême ($\chi = 3,98$ dans l'échelle de Pauling) lui confère un effet inductif attracteur particulièrement puissant, lui permet de former des liaisons covalentes extrêmement solides et extrêmement polarisées avec le carbone, et lui permet en outre de former de nombreuses liaisons faibles. Inversement, sa très petite taille (avec un rayon covalent d'à peine 64 pm, il est l'un des plus petits atomes de la classification périodique) lui garantit un encombrement stérique minimal, souvent même négligeable. Enfin, d'autres effets, sans doute moins intuitifs, ont pu être observés, comme une influence sur la planarité des structures indépendante de l'existence de liaisons faibles, ou sur l'orientation *edge-on* ou *face-on* des empilements supramoléculaires.

De ces nombreux effets, il se dégage une tendance générale : par rapport à leurs analogues non-halogénés, les semi-conducteurs organiques fluorés, qu'ils soient moléculaires ou macromoléculaires, possèdent souvent des propriétés énergétiques, optiques, morphologiques et conductrices plus intéressantes. Dans les cellules solaires, cela se traduit par un rendement de conversion nettement supérieur, souvent dû à une augmentation conjointe de la tension en circuit ouvert (V_{oc}), de la densité de courant en court-circuit (J_{sc}) et du facteur de forme (FF). D'autre part, les matériaux aux meilleurs rendements sont eux-même presque toujours des matériaux fluorés, à l'instar de l'actuel record de performance en cellule solaire organique à architecture standard^[121] À bien des égards, la fluoration des semi-conducteurs organiques tend donc à passer pour une « méthode miracle » permettant d'augmenter, presque à coup sûr, l'efficacité des dispositifs.

Ce bilan, pour impressionnant qu'il puisse être, doit cependant être relativisé. Car si le fluor est pour beaucoup dans l'explosion des rendements des cellules solaires organiques auxquelles on assiste ces dernières années, son excellente réputation n'a peut-être pas servi sa cause, ou du moins la compréhension des phénomènes physico-chimiques induits par la présence de cet hétéroatome sur le squelette conjugué des semi-conducteurs organiques. Dans la mesure où la fluoration tend à devenir un automatisme, il y a désormais profusion de matériaux fluorés, et ceux-ci sont souvent analysés sous l'angle d'une unique propriété ou d'une unique application, sans que leurs propriétés soient véritablement comparées avec celle de leurs analogues non-fluorés. Sur la base de ces seules informations, il peut donc être difficile de démêler les effets réellement dûs au fluor de ceux qui trouvent leur origine dans un autre paramètre d'ingénierie moléculaire.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous proposons donc de contribuer à cette compréhension de l'action du fluor (et plus largement des halogènes) sur les propriétés et les performances des polymères semi-conducteurs. Commençons donc par dresser un « état des lieux » de nos connaissances actuelles sur le sujet.

2. Effets du fluor sur les semi-conducteurs organiques

2a. Ajustement des niveaux d'énergie

L'effet principal de la fluoration des semi-conducteurs organiques est l'abaissement des orbitales frontières,^[81,122-124] ce qu'on peut en première approximation interpréter comme une conséquence du puissant effet inductif attracteur du fluor : l'attraction exercée sur le nuage électronique empêche les électrons de le quitter, ce qui revient à augmenter le potentiel d'ionisation E_i du matériau, donc à en abaisser la HOMO ; de même, cette attraction s'exerce également sur les électrons libres qui s'intègrent plus aisément au nuage électronique, ce qui revient à augmenter l'affinité électronique E_{ae} du matériau, donc à en abaisser la LUMO.

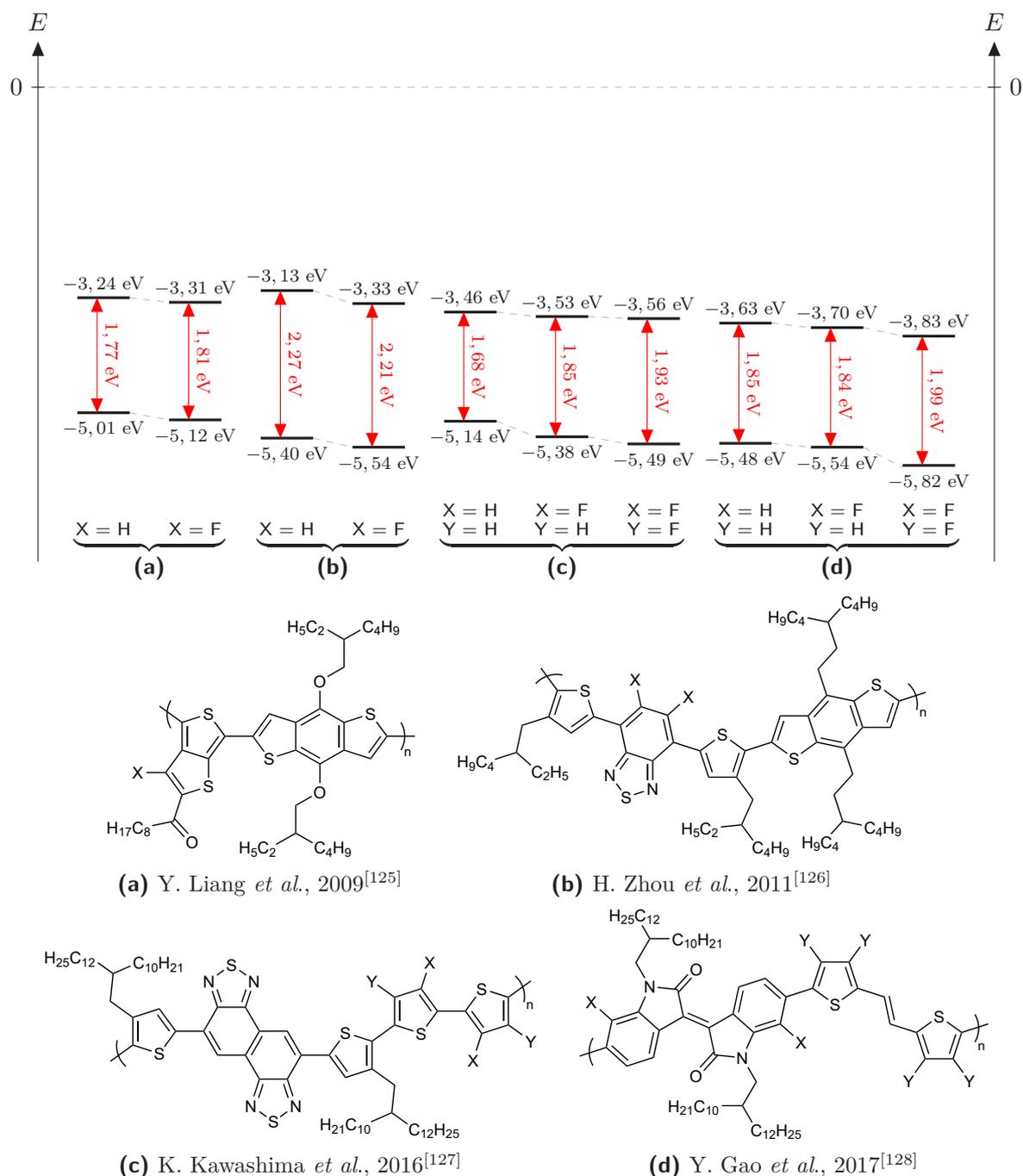


Fig. 16 – Exemples d'orbitales frontières mesurées par voltampérométrie cyclique pour différents polymères fluorés et leurs analogues non-fluorés

Dans les dispositifs photovoltaïques, l'intérêt d'une telle stratégie est généralement d'abaisser les orbitales frontières du matériau donneur, de manière à augmenter l'écart entre la LUMO de l'accepteur (qui est fixe) et la HOMO du donneur, ce qui revient finalement à augmenter la tension en circuit ouvert (V_{oc}) de la cellule. Sachant par ailleurs que la fluoration permet, grâce à l'augmentation de la permittivité diélectrique du matériau, de s'autoriser des intervalles $\Delta LUMO$ et $\Delta HOMO$ plus restreints,^[66] il est donc possible, en utilisant des matériaux photo-actifs plus ou moins fluorés, d'ajuster les niveaux d'énergie au plus près des conditions permettant l'optimisation des cellules photovoltaïques.

Les choses ne sont cependant pas toujours aussi simples. Certes, dans les exemples précédents, les niveaux HOMO et LUMO sont d'autant plus bas que les matériaux sont fluorés ; mais on observe aussi que cet abaissement s'accompagne parfois d'un épaississement de la bande interdite. Autrement dit, il n'est pas rare que la HOMO diminue plus vite que la LUMO, ce qui, au niveau des propriétés opto-électroniques du matériau, se traduit par un effet hypsochrome du spectre d'absorption. C'est le cas pour les copolymères de Kawashima *et al.* (voir **fig. 16 c**) où l'ajout de deux atomes de fluor sur le bithiophène épaissit la bande interdite de 0,17 eV^[127] et pour la version hexafluorée du copolymère de Y. Gao *et al.* (**fig. 16 d**) dont la bande interdite est plus large de 0,15 eV que celles des analogues non-fluoré et difluoré^[128]. Au contraire, dans les matériaux de H. Zhou *et al.* (**fig. 16 b**), la difluoruration du benzothiadiazole s'accompagne d'un rétrécissement de 0,06 eV de la bande interdite^[126] ce qui se traduit par un léger effet bathochrome.

Ces comportements en apparence contradictoires peuvent s'expliquer par la manière dont se construit la structure électronique des polymères semi-conducteurs de troisième génération. Comme nous l'avons vu, la HOMO d'un copolymère alterné conjugué est largement définie par celle de son motif électrodonneur ; abaisser la HOMO de ce dernier (comme le font Kawashima *et al.*^[127] ou Gao *et al.*^[128] en fluorant les thiophènes) revient à influencer la HOMO du polymère davantage que sa LUMO, et donc à élargir sa bande interdite. À l'inverse, la LUMO d'un copolymère alterné conjugué étant largement définie par celle de son motif électroattracteur, abaisser la LUMO de ce dernier (comme le font Zhou *et al.* en fluorant le benzothiadiazole^[126] ou Gao *et al.* en fluorant l'iso-indigo^[128]) revient à influencer en premier lieu la LUMO du polymère, et donc à conserver voire réduire sa bande interdite.

Une autre origine à cette tendance est cependant possible : on peut incriminer l'effet mésomère donneur du fluor, qui tendrait à compenser partiellement son effet inductif attracteur. Or, selon les modélisations effectuées par H. Bronstein *et al.*^[129] la contribution mésomère du fluor serait nettement plus importante sur les orbitales moléculaires LUMO que sur les orbitales HOMO ; en d'autres termes, l'effet mésomère donneur s'opposerait davantage à l'abaissement de la LUMO qu'à celui de la HOMO, de sorte qu'il en résulterait finalement un épaississement de la bande interdite. Ce phénomène pourrait notamment permettre d'interpréter le léger épaississement (+0,04 eV) de la bande interdite sur les matériaux de Y. Liang *et al.*^[125] (**fig. 16 a**) que n'explique *a priori* pas la fluoruration du thiéno[3,4-*b*]thiophène.

2b. Formation de « verrous conformationnels »

La deuxième grande méthode d'influence du fluor sur les propriétés des semi-conducteurs organiques est la formation d'interactions supramoléculaires (aussi appelées « liaisons faibles » ou « liaisons secondaires »), moins puissantes que les liaisons covalentes ou ioniques, mais qui peuvent l'être suffisamment pour contraindre les atomes qui y participent à rester dans certaines positions. Il se forme ainsi ce qu'on appelle des « verrous conformationnels », qui contribuent à rigidifier les structures moléculaires en empêchant certaines libres-rotations de liaisons simples ou en rapprochant des points éloignés du squelette conjugué. Dans les semi-conducteurs organiques, de tels verrous conformationnels sont généralement mis à profit pour forcer la planarisation des structures, améliorant la conjugaison et la morphologie du matériau.

Il existe de nombreux types de liaisons faibles. Les plus courantes, et les plus étudiées, sont les liaisons hydrogène ; il s'agit d'interactions presque exclusivement électrostatiques (de l'ordre de 90 % selon Martin et Derewenda^[130]) qui trouvent leur origine dans l'attraction coulombienne entre un atome électroenrichi et un atome électrodéficient, en l'occurrence un hydrogène acide, appauvri en densité électronique par la proximité d'un atome fortement électroattracteur.* Le fluor, en raison de son électronégativité extrême, semble donc un atome électroenrichi de choix pour former des liaisons hydrogène, comme l'illustre le célèbre exemple de la « dimérisation » du fluorure d'hydrogène^[131] Dunitz et Taylor notent cependant que lorsqu'il est relié à un atome de carbone, il se révèle généralement un accepteur de liaison hydrogène relativement modeste, vraisemblablement en raison de sa faible basicité (sous sa forme neutre, il est un très mauvais accepteur de protons H⁺) et de la faible disponibilité de son nuage électronique qui limite le renforcement de l'attraction coulombienne proprement dite par une interaction orbitale^[132]

Sur le modèle de la liaison hydrogène, d'autres couples d'atomes électroenrichis et électrodéficients peuvent être imaginés. En fait, si l'on choisit le fluor comme atome électroenrichi, alors la quasi-totalité des autres éléments du tableau périodique, qui ont des électronégativités moindres, sont susceptibles, à des degrés divers, de jouer le rôle d'atome électrodéficient et de former une liaison faible avec lui. Il semble que les éléments de la 16^e colonne du tableau périodique (aussi nommée « colonne VI A » ou « colonne des chalcogènes ») soient particulièrement réceptifs à ce type d'interactions, qu'on appelle alors une « liaison chalcogène ». En particulier, l'atome de soufre, qui est comme nous l'avons vu l'un des hétéroatomes les plus courants dans les polymères semi-conducteurs, est un candidat de choix pour la formation de liaisons faibles avec le fluor^[133] : son caractère « mou » (au sens de la théorie HSAB) rend ses orbitales plus disponibles que celles de l'oxygène et facilite le renforcement de l'attraction coulombienne par une interaction orbitale^[134]

Il semble également que le fluor soit capable de générer des interactions coulombiennes attractives avec certaines orbitales π électrodéficientes, par un mécanisme analogue à celui du π -*stacking*.^[135] Ce type de liaison (aussi appelées « liaisons F... π_F ») est cependant d'autant moins mis à profit pour la construction de verrous conformationnels qu'il est réalité assez rare, puisqu'il nécessite l'inversion des polarités dans le cycle aromatique par rapport au cas « classique » dans lequel les orbitales π situées de part et d'autre du cycle sont au contraire enrichies en densité électronique.

Mentionnons enfin que le fluor est capable de générer des interactions attractives avec d'autres atomes de fluor ; on parle alors de « liaisons halogène »** ou de « liaisons F...F ». Cette interaction, qui existe également pour le chlore, le brome et l'iode,^[136] repose sur la polarisabilité de l'atome d'halogène, qui est toujours légèrement électroenrichi dans la direction de sa liaison covalente avec le carbone, et légèrement électrodéficient dans les directions orthogonales à cet axe ; il peut donc s'ensuivre une légère attraction coulombienne entre le site électroenrichi d'un premier halogène et le site électrodéficient d'un second. Le fluor étant cependant le moins polarisable des halogènes, il n'est capable de générer par ce biais que des interactions extrêmement faibles^[137] ; celles-ci ont pu être mises à profit dans certaines applications dans les domaines des cristaux liquides^[138] ou des semi-conducteurs organiques moléculaires,^[139] mais il semble qu'elles n'aient jamais été employées comme verrous conformationnels dans le cas de polymères semi-conducteurs.

* Notons que dans les semi-conducteurs organiques, les liaisons hydrogène « traditionnelles » où l'hydrogène est directement relié à un hétéroatome (oxygène, azote, etc.) sont rares : une telle labilité de l'hydrogène rend en effet possible la migration des protons H⁺ dans le matériau, ainsi que l'existence de réactions acido-basiques non-désirées.

** Le terme de « liaison halogène » est souvent utilisé pour réunir sous une même appellation toutes les liaisons faibles impliquant au moins un atome d'halogène ; c'est cependant une erreur au sens de la nomenclature de l'IUPAC, pour qui le nom de la liaison faible (« liaison hydrogène », « liaison chalcogène », etc.) dépend de la nature de l'atome électrodéficient et non de l'atome électroenrichi. En revanche, la liaison F...F, qui implique un atome de fluor comme site électrodéficient, est une authentique liaison halogène.

Une des applications les plus simples et impressionnantes à la fois de l'utilisation du fluor comme générateur de verrous conformationnels est le cas des poly(3-alkylthiophènes) : le remplacement de l'hydrogène en β du soufre par un atome de fluor aboutit à une planarisation parfaite de la chaîne conjuguée, grâce à la constitution de liaisons chalcogène entre l'atome de fluor et le soufre du thiophène voisin, qui viennent virtuellement compléter des cycles à cinq atomes (voir **fig. 17**). Il s'ensuit une série d'effets physiques et physico-chimiques (augmentation des températures de transition de phase, effet bathochrome et apparition de bandes vibroniques en spectroscopie d'absorption, augmentation des mobilités de charges, etc.) traduisant le gain de conjugaison, de rigidité et de cristallinité du matériau résultant de cette planarisation!^[140]

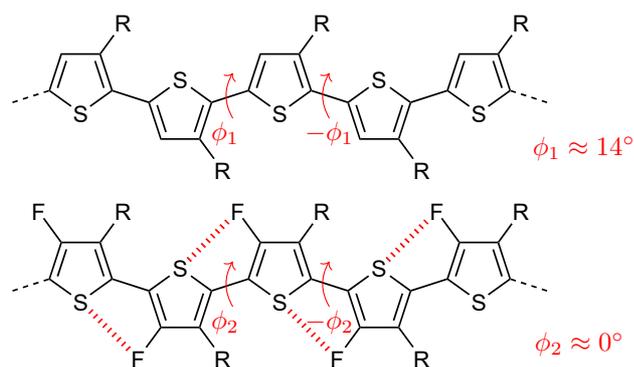


Fig. 17 – Représentation du poly(3-alkylthiophène) non-fluoré et fluoré avec indication des angles dièdres calculés par DFT^[140]

Évidemment, dans les cas plus complexes, il peut être plus difficile de prévoir avec quel atome le fluor générera des interactions supramoléculaires. Il est notamment possible que les liaisons faibles générées permettent de planariser la structure, mais pas d'imposer les orientations des deux motifs voisins ; c'est ce qui se produit lorsque les deux conformères plans ont la même énergie potentielle, mais que le passage de l'une à l'autre est gêné par une barrière énergétique. Dans une telle situation, il n'est donc pas possible de contrôler la géométrie du polymère, ni même de s'assurer de sa régiorégularité.

Jackson *et al.* ont ainsi mis en évidence le cas d'un enchaînement entre un benzothiadiazole difluoré et un cycle thiophène où deux couples de liaisons faibles (respectivement hydrogène-fluor et soufre-azote d'une part, hydrogène-azote et soufre-fluor d'autre part) sont en concurrence pour imposer l'orientation relative des deux motifs, qui ont tous deux la même énergie potentielle et sont séparés par une barrière énergétique de 4 kcal/mol^[141] (voir **fig. 18**). De même, Coughlin *et al.* ont travaillé sur l'utilisation du fluor comme verrou conformationnel dans un enchaînement benzothiadiazole/dithiènesilole : les deux conformations étant d'énergies proches mais séparées par une barrière de l'ordre de 20 kcal/mol^[142]

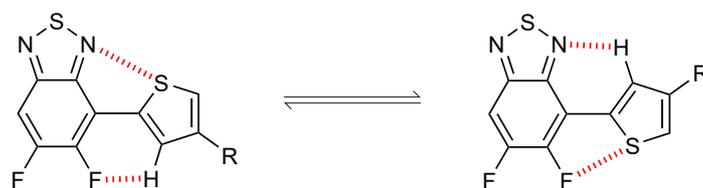


Fig. 18 – Conformères de la dyade benzothiadiazole/thiophène^[141]

On voit en outre que le fluor n'est pas le seul atome pouvoir former de tels verrous conformationnels. En revanche, il possède un avantage sur la plupart de ses concurrents : sa petite taille. Son encombrement stérique quasi-négligeable lui permet en effet d'éviter les effets de torsion généralement causés par des groupements plus volumineux.

Comparons pour l'exemple deux versions d'un copolymère benzotriazole/thiophène (**fig. 19**) : l'une où le benzotriazole est substitué par des groupements alkoxy, l'autre où il est fluoré. Dans les deux cas, on obtient des verrous conformationnels identiques. En revanche, la planarisation n'est pas parfaite dans le cas du polymère substitué par des groupements alkoxy, ce qui semble être à l'origine d'une chute drastique (deux ordres de grandeur) de la mobilité des charges dans le matériau!^[143]

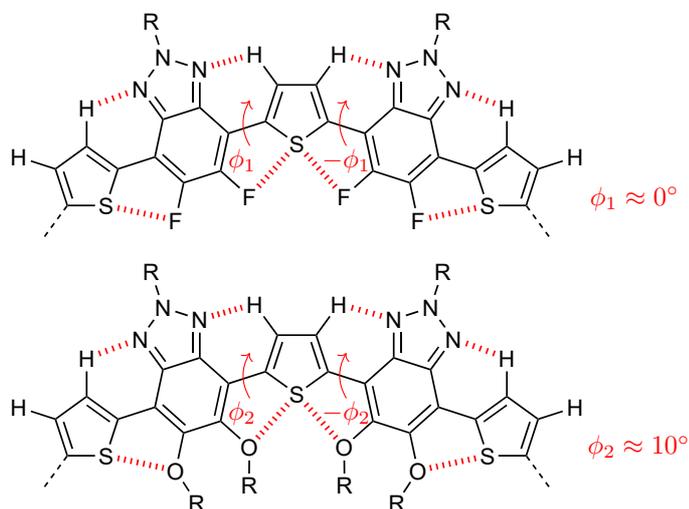


Fig. 19 – Représentation des copolymères benzotriazole/thiophène avec indication des angles dièdres calculés par DFT^[143]

Ainsi, même s'il n'est pas forcément l'atome qui développe les liaisons supramoléculaires les plus intenses, le fluor est particulièrement intéressant pour sa versatilité et sa discrétion : s'il peut former des verrous conformationnels avec la majorité des autres atomes de son entourage, il est généralement considéré comme n'induisant pas de gêne stérique supplémentaire par rapport à l'hydrogène.

Cela n'empêche bien sûr pas de faire preuve de discernement dans la conception de polymères semi-conducteurs dotés de verrous conformationnels. T. Lei *et al.* ont notamment montré qu'un verrou conformationnel mal positionné n'était pas seulement inutile, mais surtout néfaste : en imposant une tension excessive dans le plan même du squelette conjugué, une liaison hydrogène-fluor peut causer une chute de la mobilité des charges dans le matériau, et ce, alors même que tous les autres effets causés par cette fluoration (planarisation, abaissement des niveaux d'énergie, effet bathochrome, augmentation du π -stacking) semblent positifs!^[144]

2c. Contribution au π -stacking

Nous venons de voir que la fluoration avait souvent pour effet, grâce à la constitution de liaisons faibles servant de verrous conformationnels, de rigidifier le squelette conjugué des molécules ou des macromolécules, idéalement dans le sens d'une planarisation. Celle-ci va généralement de pair avec une augmentation du π -stacking, associée à la réduction des distances inter-chaînes et à une augmentation de la cohésion du matériau à haute température!^[125-128,144-147]

On imagine assez bien qu'une planarisation de la structure du polymère est, toutes choses égales par ailleurs, un facteur positif pour l'empilement des chaînes dans le matériau^[123] : tout phénomène de torsion provoque en effet un encombrement stérique de nature à empêcher le rapprochement de deux chaînes macromoléculaires parallèles. Toutefois, ce serait une erreur de ne voir dans ce rapprochement des chaînes qu'un phénomène géométrique : comme l'a souligné Zhenan Bao^[81] il est hautement probable que le fluor contribue directement, par ses effets électroniques, au renforcement du π -stacking dans les semi-conducteurs organiques.

Rappelons en effet que le π -*stacking*, contrairement à ce que peut laisser croire son nom, n'est pas qu'un simple empilement de systèmes π -conjugués, mais bien une interaction attractive, totalement assimilable à une liaison faible. La nature de cette interaction est encore débattue, mais le modèle le plus courant, dit « de Hunter-Sanders », la fait reposer sur l'attraction coulombienne entre une orbitale π électroenrichie et une orbitales π électrodéficente,^[148] à l'instar des phénomènes électrostatiques à l'œuvre, par exemple, dans les liaisons hydrogène ou chalcogène précédemment décrites. Ainsi, dans le cas bien connu du benzène, le cycle aromatique forme un quadrupôle, c'est-à-dire une distribution de charges positives (ses noyaux atomiques) et négatives (son nuage électronique) dont les barycentres se confondent ; le nuage électronique se densifie alors de part et d'autre du cycle, tandis qu'à sa périphérie, les atomes d'hydrogène, d'électronégativité inférieure à celle des atomes de carbone, sont dégaissés en électrons. Il s'exerce finalement une attraction électrostatique entre une face d'un benzène, électroenrichie, et la périphérie d'un autre benzène, électrodéficente, pouvant former une structure décalée (**fig. 20 b**) ou une structure dite « en T » (**fig. 20 c**) ; en revanche, l'empilement ségrégué (**fig. 20 a**) n'est pas favorisé, car les faces de deux benzènes ne s'attirent pas mutuellement.^[149]

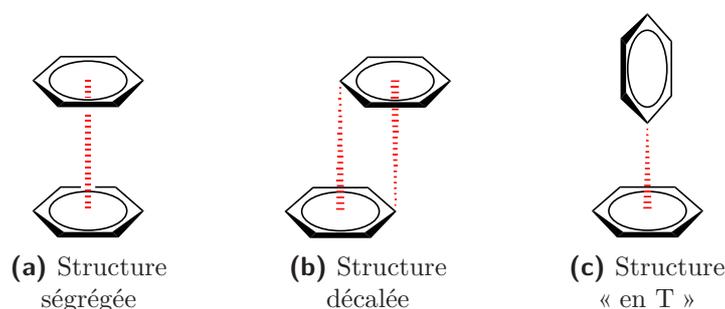


Fig. 20 – Exemples d'empilements supramoléculaires de cycles benzéniques

Dans ce contexte, un groupement très électroattracteur comme le fluor aura pour effet, s'il est greffé sur le benzène, d'altérer la symétrie du nuage électronique et de générer un moment dipolaire. Il se crée alors sur chaque face une zone électroenrichie (du côté du fluor) et une zone électrodéficente (du côté opposé au fluor), de sorte qu'il devient possible de former des structures ségréguées par empilement « tête-bêche » des cycles.^[150] De même, un atome de fluor greffé sur un motif déjà asymétrique (typiquement un benzothiadiazole ou un benzotriazole) viendra en renforcer le moment dipolaire, contribuant donc à dégager sur le côté opposé du motif une zone dégaissée en électrons, facilitant de ce fait l'empilement ségrégué de ce type de structure. En termes d'agrégation supramoléculaire, cela correspond au mécanisme de formation des agrégats J.

Notons par ailleurs que si des groupements fortement électroattracteurs sont répartis tout autour du cycle de façon à en conserver la symétrie, il devient même possible d'inverser le moment quadripolaire de l'aromatique et de concentrer les électrons à la périphérie du cycle en dégaissant les deux faces ; on peut ainsi former des empilements avec une alternance de cycles « classiques » et de cycles à polarité inverse.^[80,151,152]

Les conséquences de la fluoration sur le π -*stacking* des polymères semi-conducteurs sont donc indiscutablement plus complexes qu'un simple effet de planarisation. Il existe d'ailleurs des contre-exemples qui prouvent que cette dernière n'est pas automatiquement reliée à une amélioration du π -*stacking*. Ainsi Z. Fei *et al.* ont-ils pu montrer que la β -fluoruration du poly(3-(2-éthylhexyl)thiophène), malgré la planarisation de la structure, débouchait sur une augmentation (de 3,54 Å à 3,82 Å) de la distance inter-chaîne dans la direction orthogonale au plan des cycles.^[140] De même, Tumbleston *et al.* ont fourni un exemple de terpolymère naphthodithiophène/thiophène/benzothiadiazole pour lequel le π -*stacking* semble indépendant de la fluoruration du benzothiadiazole.^[153]

2d. Influence sur la morphologie de la couche active

La morphologie du matériau à l'état solide est, pour une large part, une conséquence de la géométrie de la molécule ou macromolécule, de l'intensité des liaisons faibles qu'elle peut développer, ou encore de ses paramètres de solubilité, largement responsables de l'interpénétration des matériaux donneur et accepteur dans la couche active des cellules solaires organiques.

De ce point de vue, les effets de la fluoration des polymères semi-conducteurs sur leur morphologie peuvent donc être considérés comme des conséquences directes des phénomènes précédemment décrits. En planarisant les chaînes macromoléculaires, en améliorant le π -stacking, en introduisant de nouvelles possibilités de développement de liaisons faibles (qui peuvent non seulement avoir un effet de verrou conformationnel, c'est-à-dire intramoléculaire, mais aussi contribuer à rapprocher des chaînes macromoléculaires distinctes), la fluoration contribue souvent à rendre le matériau plus cristallin, permettant une augmentation des mobilités de charges. Parfois, on observe également une augmentation de la pureté du domaine, permettant de diminuer le taux de recombinaison de charges bimoléculaire dans la couche active^[154,155] ou encore une réduction de la taille des domaines, autrement dit de la distance qu'a à parcourir l'exciton entre sa génération et l'interface donneur-accepteur la plus proche^[155-157] Ces effets tendent à améliorer la densité de courant en court-circuit^[160] et le facteur de forme^[161]

Notons cependant que ces effets peuvent aussi se révéler négatifs. Notamment, la fluoration allant généralement de pair avec une diminution de la solubilité du polymère, elle peut aussi rendre plus difficile le mélange des matériaux donneur et accepteur dans la couche active, et donc limiter leur interpénétration et diminuer la probabilité pour l'exciton généré d'atteindre une interface. Cette limitation potentielle peut donc nécessiter une optimisation de la fluoration, et éventuellement un ajustement de la longueur des chaînes latérales solubilisantes du polymère.

Un autre effet couramment observé est l'influence de la fluoration sur l'orientation des chaînes. De nombreuses équipes ont décrit des phénomènes de réorientation lors de la fluoration, obtenant le plus souvent un empilement *face-on* favorisant le transport de charges dans la direction orthogonale au substrat^[127,146,157-159] et donc idéal pour une utilisation du polymère comme matériau photoactif de cellules solaires, dans lesquelles la couche active est prise « en sandwich » entre les bornes. Toutefois le cas inverse existe également, où la fluoration favorise un empilement *edge-on* favorisant le transport de charges dans les directions coplanaire au substrat^[162] ce qui est intéressant dans le cas d'un OFET où les bornes sont placées sur les côtés du dispositif, mais à éviter dans le cas d'une cellule solaire; l'existence de tels contre-exemples complique évidemment d'autant plus notre compréhension du phénomène.

En effet, l'origine de cet effet, et plus largement les raisons pour lesquelles un polymère adopte préférentiellement une orientation *edge-on* ou *face-on* à l'état solide, sont aujourd'hui inconnues. D'ailleurs, comme nous l'avons déjà mentionné, la fluoration n'est pas la seule méthode d'ingénierie moléculaire permettant la réorientation des empilements supramoléculaires. Le remplacement d'un benzène par un thiophène chez Chen *et al.*^[87] la variation de la longueur des chaînes latérales chez Ibraikulov *et al.*^[88] ou l'augmentation des masses molaires chez Osaka *et al.*^[112] avaient le même effet, sans oublier les altérations physiques ou physico-chimiques de la couche active : ajout d'additifs^[163] traitements mécaniques^[164,165] etc. Cependant, malgré des tentatives d'analogie avec le cas mieux compris des cristaux liquides, aucun modèle interprétatif n'a jamais été réellement proposé dans le cas des polymères semi-conducteurs, ou plus largement des semi-conducteurs organiques.

2e. Amélioration des performances photovoltaïques

Nous avons vu que les effets de la fluoration des polymères semi-conducteurs étaient nombreux et de natures très différentes les uns des autres. Il reste à comprendre comment ces différents effets se conjugent pour améliorer de façon aussi spectaculaire les performances photovoltaïques de ces matériaux.

Le premier effet décrit est donc un effet énergétique : même s'il demeure des incertitudes quant à la manière donc le fluor agit sur la structure électronique de la molécule (notamment autour de la dualité entre effet inductif attracteur et effet mésomère donneur) il est certain qu'il en résulte le plus souvent un abaissement des orbitales frontières, ou au moins de la HOMO. Dans le cas le plus courant, où le polymère en question est utilisé comme matériau donneur, il en résulte donc, toutes choses égales par ailleurs, une augmentation de l'intervalle entre sa HOMO et la LUMO de l'accepteur. Or, comme l'a montré Christoph Brabec, la tension en circuit ouvert (V_{oc}) de la cellule est une fonction affine de cet intervalle énergétique^[166] ; la fluoration du matériau donneur permet donc, presque à coup sûr, d'augmenter immédiatement ce paramètre photovoltaïque. Reprenons ainsi quelques exemples précédemment cités : au cours des différentes fluorations de polymères, on voit la tension en circuit ouvert passer de 0,68 V à 0,76 V chez Liang *et al.*^[125] de 0,87 V à 0,91 V chez Zhou *et al.*^[126] de 0,71 V à 0,82 V puis à 0,93 V chez Kawashima *et al.*^[127] de 0,79 V à 0,85 V ou à 0,91 V chez Tumbleston *et al.*^[153] etc.

Nous avons également décrit des effets géométriques et morphologiques, qui se traduisent plutôt sur les deux autres paramètres. La densité de courant en court-circuit (J_{sc}) est notamment influencée par les mobilités de charges, elles-mêmes améliorées par la cristallinité du matériau^[160] ; ici, c'est donc la planarisation des macromolécules et l'augmentation de l'intensité du π -stacking qui interviennent. On passe ainsi de 10,0 à 12,9 mA/cm² chez Zhou *et al.*^[126] de 10,1 à 11,2 puis 11,9 mA/cm² chez Stuart *et al.*^[155] de 5,5 à 10,9 mA/cm² chez Tumbleston *et al.*^[153] Notons cependant que cet effet est moins systématique que le précédent et qu'il existe des cas, comme chez Liang *et al.*^[125] ou Kawashima *et al.*^[127] où la fluoration s'accompagne d'une diminution de la densité de courant en court-circuit. Dans ce dernier cas, elle est même quasiment divisée par 2 (de 19,3 à 10,5 mA/cm²) ce que vérifie l'abaissement du rendement quantique externe (EQE).

Quant au facteur de forme (FF), lui aussi dépend de la cristallinité, mais pas seulement : nous avons vu dans le chapitre I qu'il était favorablement influencé par l'orientation *face-on*, les faibles distances de π -stacking, la qualité de l'interpénétration des deux matériaux^[161] autant de facteurs sur lesquels la fluoration a souvent, mais pas systématiquement, un effet positif. Il peut ainsi augmenter de manière plus ou moins spectaculaire : seulement de 43 % à 44,5 % chez Liang *et al.*^[125] ou de 57 % à 61 % chez Zhou *et al.*^[126] mais de 46,5 % à 63,6 % chez Tumbleston *et al.*^[153] et d'environ 40 % à environ 60 % chez Stuart *et al.*, avec de fortes variations en fonction des méthodes de dépôt de la couche active^[155] Là encore, il y a des exceptions, par exemple Kawashima *et al.* qui voient le facteur de forme de leurs cellules passer de 73 % à 66 % au cours des deux fluorations successives, ce que les auteurs attribuent à une augmentation du taux de recombinaison bimoléculaire^[127]

Au final, la fluoration présente donc l'originalité de permettre une amélioration conjointe de ces trois paramètres dont, rappelons-le, le rendement de conversion η de la cellule est le produit, à un facteur multiplicatif près :

$$\eta = \frac{V_{oc} J_{sc} FF}{P_0}$$

avec P_0 la densité surfacique de puissance de l'onde incidente, dont la valeur est normée dans les tests de cellules photovoltaïques. Cela ne veut pas dire que les trois paramètres augmenteront à chaque fois, mais c'est régulièrement le cas, et c'est ce triple-effet qui explique le succès de cette méthode d'ingénierie moléculaire, par rapport à d'autres méthodes plus limitées. À titre d'exemple, en jouant sur la longueur des chaînes latérales, on peut espérer optimiser la solubilité et la cristallinité du polymère, donc les paramètres J_{sc} et FF ; mais on ne touchera pas à sa structure énergétique et donc à la V_{oc} de la cellule. Inversement, jouer sur la nature des hétéroatomes dans le squelette macromoléculaire, par exemple en remplaçant le soufre par du sélénium voire du tellure, permet de jouer sur les niveaux d'énergie et donc la V_{oc} , mais l'encombrement stérique supplémentaire risque d'influencer défavorablement les deux autres paramètres.

3. La fluoration : une « méthode miracle » ?

Le tableau que nous venons de dépeindre peut sembler très positif. C'est d'ailleurs cette impression qui a conduit beaucoup de chercheurs, ces dernières années, à considérer la fluoration comme une recette idéale permettant d'accroître à coup sûr les performances de leurs matériaux. Pourtant, à y regarder de plus près, on se rend vite compte que quelques ombres viennent obscurcir nos perspectives.

En premier lieu, la méthode de fluoration ne fonctionne pas à chaque fois. Nous en avons déjà donné des exemples, nous pourrions continuer longtemps. Il est notamment courant que les effets diffèrent selon la position où l'on place les atomes de fluor. Ainsi, chez Lei *et al.*, une fluoration régiosélective permet d'augmenter la mobilité de charges (de 1,10 à 1,70 $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$) alors que l'autre conduit à sa diminution (à 0,81 $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)^[144] De même, chez Son *et al.*, la fluoration d'une unité monomère provoque l'augmentation de la tension en circuit ouvert et du facteur de forme, tandis que la fluoration de l'autre débouche sur une diminution importante de la densité de courant en court-circuit et du facteur de forme!^[145]

Le nombre d'atomes de fluor semble également devoir rester modeste. La perfluoruration, autrement dit la fluoration indistincte de tous les sites possibles d'un polymère, conduit souvent à des résultats décevants, alors que la fluoration de positions bien choisies de ce même polymère aura un effet positif. Kawashima *et al.* ont ainsi augmenté leur rendement de conversion de 10,1 % à 10,5 % en fluorant les positions 3 et 3' de leur bithiophène, mais ont réduit ce rendement à 6,5 % en utilisant un bithiophène tétrafluoré^[127] Il apparaît donc que la fluoration des polymères semi-conducteurs doit donc se faire non seulement avec intelligence, mais encore avec parcimonie.

Tentons de donner une explication à ces phénomènes. Dans la plupart des cas, leur origine est bien connue ; deux raisons principales peuvent être évoquées. La première est liée à l'épaississement de la bande interdite, lorsque la fluoration abaisse la HOMO davantage que la LUMO. L'absorbance du polymère est donc altérée par effet hypsochrome, et le spectre d'absorption peut ne plus correspondre à l'intervalle de longueurs d'onde optimal. Nous avons notamment vu que dans les cellules « tout organique », on cherchait à rendre les spectres d'absorption des matériaux donneur et accepteur complémentaires ; un effet hypsochrome trop important du spectre du donneur, par exemple, risque de provoquer une superposition inutile avec celui du matériau accepteur, et au contraire de dégarnir une partie du spectre visible dans laquelle la couche active n'absorbera plus les photons. Une telle situation résulte généralement en une diminution de la densité de courant en court-circuit.

Un autre motif récurrent est lié aux problèmes de solubilité et d'interpénétration des matériaux. C'est notamment le cas des polymères trop cristallins. Il en résulte des difficultés à solubiliser le matériau, rendant plus complexe son dépôt sur le substrat par les techniques d'impression classiques, mais aussi et surtout une trop grande ségrégation des phases : le polymère fluoré, insuffisamment soluble dans l'autre semi-conducteur organique, va provoquer la démixion partielle ou totale de la couche active et donc la raréfaction des interfaces donneur-accepteur. Il en résulte cette fois une diminution du facteur de forme.

Il serait donc excessif de qualifier la fluoration de « méthode miracle » pour l'ingénierie moléculaire des polymères semi-conducteurs. Pour autant, elle demeure un outil extraordinairement puissant aux yeux du chimiste désireux d'optimiser les performances photovoltaïques d'un polymère donné, grâce à sa capacité à agir sur les trois paramètres des cellules solaires à la fois, et grâce à l'intensité des gains de rendement de conversion qu'elle permet d'obtenir. Elle bénéficie en outre d'une théorie interprétative considérée comme relativement précise et robuste, qui permet de faire le lien entre la structure à l'échelle moléculaire et les propriétés à l'échelle macroscopique. Nous allons toutefois voir que ce dernier point mérite que nous y apportions quelques nuances.

III - Matériaux chlorés : nouveaux records, nouvelles questions

Les résultats obtenus avec les semi-conducteurs organiques fluorés amènent naturellement à se poser un certain nombre de questions, compte tenu du fait que le fluor n'est que le plus petit et le plus électronégatif des halogènes : quels sont les effets des autres halogènes sur les propriétés des semi-conducteurs ? Peut-on extrapoler aux autres halogènes le modèle théorique décrit précédemment, qui explique l'influence du fluor ? Si c'est impossible, peut-on l'améliorer pour tenir compte des effets de tous les halogènes ? Peut-on envisager l'obtention de semi-conducteurs organiques halogénés plus intéressants encore que les matériaux fluorés ? Ce sont toutes ces problématiques qui ont constitué l'axe de recherche central de cette thèse.

1. Propriétés du chlore à l'échelle atomique

Comme le fluor, le chlore appartient au bloc p et à la 17^e colonne du tableau périodique (parfois aussi nommée « colonne VII A » selon l'ancienne nomenclature) ainsi qu'à la famille des halogènes. Il est donc caractérisé par une électronégativité élevée, un fort pouvoir oxydant et une réactivité importante et souvent impressionnante. Leurs potentiels d'ionisation et leurs affinités électroniques élevés traduisent leur difficulté à céder des électrons et, à l'inverse, leur facilité à en gagner. La comparaison détaillée de leurs propriétés atomiques (voir **fig. 21**) permet cependant de prédire des différences de comportement des polymères semi-conducteurs chlorés par rapport à leurs analogues fluorés.

	Fluor (F)	Chlore (Cl)
Numéro atomique	9	17
Configuration électronique	[He] 2s ² 2p ⁵	[Ne] 3s ² 3p ⁵
Abondance naturelle	100 % ¹⁹ F	75,78 % ³⁵ Cl 24,22 % ³⁷ Cl
Masse atomique	18,998 u	35,453 u
Rayon atomique :		
– de covalence	57 pm	102 pm
– ionique	133 pm	181 pm
– de Van der Waals	146 pm	176 pm
Potentiel d'ionisation	17,42 eV	12,97 eV
Affinité électronique	3,40 eV	3,61 eV
Électronégativité :		
– selon Pauling	3,98	3,16
– selon Mulliken	3,91	3,10
– selon Allred-Rochow	4,10	2,83
Polarisabilité	0,56 × 10 ⁻²⁴ cm ³	2,18 × 10 ⁻²⁴ cm ³
Longueur de la liaison simple avec un carbone aromatique	136 pm	174 pm
Énergie de la liaison simple avec un carbone aromatique	533 kJ/mol	407 kJ/mol

Fig. 21 – Tableau comparatif des propriétés atomiques du fluor et du chlore^[167-171]

La différence la plus évidente entre ces deux éléments tient à leurs positions dans le tableau périodique, qui déterminent leurs dimensions. Ainsi, un atome de chlore est, en moyenne, presque 2 fois plus lourd qu'un atome de fluor. Surtout, le chlore étant situé juste au-dessous du fluor, son nuage électronique, bien que semblable (ce qui lui confère une réactivité très proche) possède une troisième couche électronique. C'est ce cortège d'électrons plus imposant qui rend l'atome de chlore plus volumineux que l'atome de fluor.

L'autre différence majeure concerne l'électronégativité. Quelle que soit l'échelle choisie, l'électronégativité du fluor est toujours la plus élevée du tableau périodique ; par définition, c'est donc l'élément chimique qui aura le plus tendance à attirer les électrons (les siens, mais aussi ceux des atomes proches) et à polariser les liaisons chimiques. Celle du chlore est plus faible, mais il n'en demeure pas moins l'un des éléments les plus électronégatifs du tableau périodique. Notons toutefois qu'en fonction des échelles considérées, sa position par rapport aux autres éléments chimiques varie ; il est ainsi :

- le 3^e élément selon les échelles de Pauling et de Mulliken (derrière le fluor et l'oxygène) ;
- le 4^e élément selon l'échelle d'Allred-Rochow (derrière le fluor, l'oxygène et l'azote).

1a. Encombrement stérique

Le rayon de Van der Waals (r_W) définit autour du noyau de l'atome une sphère, dite « sphère de Van der Waals », telle que deux sphères de Van der Waals ne peuvent pas s'interpénétrer sans qu'il y ait réaction chimique (typiquement la formation d'une liaison covalente) ou formation d'une liaison faible entre les deux atomes correspondants. Elle permet donc de quantifier l'encombrement stérique d'un atome isolé, et par extension, l'encombrement stérique d'un atome dans les directions de l'espace où celui-ci ne développe pas de liaisons fortes. Le rayon de Van der Waals de l'atome de chlore étant environ 1,33 fois plus grand que celui de l'atome de fluor, le volume occupé pourra donc être jusqu'à $1,33^3 \approx 2,37$ fois supérieur.

Par ailleurs, les rayons covalents (r_{cov}) des deux atomes, c'est-à-dire les rayons des « sphères dures » auxquelles peuvent être réduits ces atomes lorsqu'ils sont engagés dans une liaison covalente, sont également différents : celui du chlore est environ 1,8 fois plus grand que celui du fluor. Il en résulte qu'une liaison carbone-chlore est en moyenne 1,3 fois plus longue qu'une liaison carbone-fluor. Toutes choses égales par ailleurs, un atome de chlore greffé sur le squelette carboné d'une molécule ou d'un polymère semi-conducteur sera donc non seulement beaucoup plus volumineux qu'un atome de fluor, mais « ressortira » aussi davantage.

Ces différences de taille sont susceptibles d'avoir des répercussions importantes sur la géométrie et donc les propriétés des semi-conducteurs organiques halogénés. En effet, le fluor étant le 4^e plus petit atome de la classification périodique (derrière l'hydrogène, l'hélium et le néon), il est aussi le plus petit des hétéroatomes susceptibles d'entrer dans la composition d'un semi-conducteur organique. Sauf exception, lorsqu'il remplace un atome d'hydrogène, il n'introduit donc pas tension de cycle ou de torsion entre cycles voisins^[124] ; au contraire, nous avons vu qu'il avait plutôt tendance à planariser les chaînes macromoléculaires.

Il en va autrement dans le cas du chlore, qui est plus volumineux que le carbone, l'oxygène ou l'azote et de taille comparable au soufre ; lorsqu'il remplace l'hydrogène, il est susceptible de provoquer une répulsion stérique vis-à-vis d'un motif voisin, et donc d'entraîner ou d'aggraver la torsion des chaînes. T. Lei *et al.* ont ainsi décrit une augmentation de la torsion de 22° à 34° lors de la chloration d'un copolymère iso-indigo/bithiophène^[172] ; X. Gao *et al.* ont observé le même phénomène, avec une augmentation de torsion de 64° à 71° lors de la chloration d'un copolymère quinoxaline/quaterthiophène^[173]. De leur côté, D. Mo *et al.* ont noté d'importantes variations dans les angles dièdres d'un polymère comportant des benzothiadiazoles monochlorés : environ 18° du côté de l'hydrogène, mais 53° du côté du chlore^[174] ! Plusieurs équipes ont également pu observer des effets de torsion au sein même de motifs aromatiques, notamment lors de la tétrachloration^[175,176] ou de l'octachloration^[177] du pérylène diimide.

Notons cependant que cet effet n'est pas toujours aussi sensible : placé à l'écart du squelette conjugué, il n'a pas ou peu d'effet de répulsion^[178,179] et l'on peut même imaginer le mettre à contribution pour la création de verrous conformationnels à effet planarisant. Tout dépend également de ce à quoi l'on compare le matériau chloré : Ch. Zhang *et al.* ne relèvent ainsi aucun effet d'encombrement stérique lors de la chloration d'un motif coronène diimide^[180] mais dans la mesure où ils comparent des molécules chlorées à leurs analogues cyanurés, ce résultat n'a finalement rien d'étonnant.

1b. Électronégativité et effet inductif

L'électronégativité est largement responsable des autres propriétés chimiques des atomes : c'est à elle, en effet, que sont dûs le caractère plus ou moins oxydant ou réducteur, la facilité à former des anions ou des cations, ou encore la longueur, la fragilité et la polarisation des liaisons.

Par définition (c'est sur ce principe qu'est basée l'échelle de Pauling), une liaison covalente est d'autant plus polarisée que la différence d'électronégativité entre les deux atomes est élevée, l'atome le plus électronégatif attirant vers lui les électrons ; si cette différence est suffisamment grande, l'attraction des électrons peut même agir sur le reste de la molécule, provoquant un effet inductif attracteur ($-I$). Dans la série des halogènes, celui-ci sera donc d'autant plus fort que l'halogène est léger et donc électronégatif :

$$I_F > I_{Cl} > I_{Br} > I_I$$

où I_X désigne l'intensité de l'effet inductif de l'atome X.

Or, comme nous l'avons vu précédemment, cet effet inductif est déterminant dans le positionnement des niveaux des orbitales frontières : un effet inductif fort semble correspondre à un abaissement de la HOMO et de la LUMO, avec éventuellement une modulation de la largeur de la bande interdite en fonction de la position où est placé le fluor. Toutes choses égales par ailleurs, on peut donc s'attendre, dans le cas des matériaux chlorés, à un phénomène similaire mais moins puissant, autrement dit à un positionnement des orbitales frontières du matériau chloré entre celles de ses analogues non-halogéné et fluoré.

Dans la pratique, il est souvent difficile de vérifier ce point, car la comparaison d'un semi-conducteur chloré avec ses analogues fluoré et non-halogéné est loin d'être systématique. Il semble cependant clair que dans nombre de cas, on constate lors de la chloration des phénomènes assez analogues à ceux provoqués par la fluoration : un abaissement des niveaux d'énergie des orbitales frontières, et souvent un épaissement de la bande interdite. Bien sûr, tous les cas ne sont pas identiques, et l'en rencontre ainsi :

- des cas où la HOMO et la LUMO sont toutes les deux abaissées, avec un épaissement de la bande interdite^[181-183] ;
- des cas où la HOMO et la LUMO sont toutes les deux abaissées, avec une conservation voire un rétrécissement de la bande interdite^[185-187] ;
- des cas où seule la HOMO est abaissée, avec très peu d'effets sur la LUMO^[188,189]

1c. Effet mésomère

Comme le fluor et les autres halogènes, le chlore possède 7 électrons de valence (2 électrons s, 5 électrons p) ; dans l'immense majorité des cas, il sera donc monovalent, engageant l'un de ses électrons de valence dans une liaison simple (typiquement, dans le cas des molécules organiques, avec un atome de carbone) et appariant les six électrons restants en trois doublets non-liants. Ceux-ci sont susceptibles de se délocaliser, conférant à l'halogène un effet mésomère donneur (+M) vis-à-vis du reste de la molécule.

L'ordre des intensités des effets mésomères des différents halogènes est cependant plus difficile à établir que celui des effets inductifs. En règle générale, on l'obtient en considérant la construction de la liaison chimique par combinaison linéaire des orbitales atomiques (CLOA).

Dans notre cas, un halogène sera lié à un atome de carbone à géométrie trigonale plane ; l'orbitale moléculaire σ sera alors formée par le recouvrement d'une orbitale hybride sp^2 du carbone avec l'orbitale ns de l'halogène (avec $n = 2$ pour le fluor et $n = 3$ pour le chlore). Quant à la délocalisation des doublets non-liants de l'halogène, elle repose sur le recouvrement d'une orbitale np de l'halogène avec l'orbitale $2p_z$ (orthogonale) du carbone, de manière à former une orbitale moléculaire π entre les deux atomes. Or, ce recouvrement est d'autant plus facile que les nombres quantiques principaux n des électrons concernés sont proches ; il sera donc plus aisé dans le cas du fluor que dans le cas du chlore. On a donc finalement :

$$M_F > M_{Cl} > M_{Br} > M_I$$

où M_X désigne l'intensité de l'effet mésomère de l'atome X.

Ce raisonnement ne tient cependant pas compte du poids des formes mésomères. La délocalisation d'un doublet non-liant fait en effet apparaître sur l'halogène une charge formelle positive, qui retranscrit d'autant moins la réalité de la molécule que l'halogène en question est électronégatif. Ainsi, une forme mésomère comportant un « fluor cationique » aura un poids très faible ; en revanche, un halogène plus lourd sera plus susceptible de porter une charge positive, ce qui augmentera le poids de la forme mésomère. La mesure des intensités des effets mésomères « réels » peut donc finalement déboucher sur un classement inversé^[190] :

$$M_F < M_{Cl} < M_{Br} < M_I$$

particulièrement dans le cas des halogénures d'aryles, où la forme mésomère comportant l'« halogène cationique » est en compétition avec des formes mésomères aromatiques ayant un poids largement supérieur.

Ce phénomène est d'autant plus important qu'en réalité, nous l'avons vu, l'influence exacte de l'effet mésomère des substituants sur les semi-conducteurs organiques, et en particulier l'effet mésomère donneur du fluor, est encore mal connu. Babudri *et al.* y voyaient un effet purement négatif, l'effet mésomère donneur venant simplement contrer l'effet inductif attracteur^[80] ; mais Di Cesare *et al.* avaient ainsi émis l'idée que l'effet mésomère donneur favoriserait la délocalisation des électrons^[84] ce qui revient à dire qu'il s'accompagnerait d'un rétrécissement de la bande interdite, allant donc potentiellement dans le même sens que l'effet inductif attracteur. Quant aux travaux de Bronstein *et al.*, ils plaidaient en faveur d'une influence de l'effet mésomère donneur plus importante sur la LUMO que sur la HOMO, le rendant responsable de l'éventuel élargissement de la bande interdite^[129] Il est donc évident qu'en fonction du mode d'action véritable (ou en tous cas prédominant) de l'effet inductif donneur des substituants, le remplacement du fluor par le chlore peut se traduire de façons très diverses.

1d. Formation de liaisons faibles

Nous avons vu précédemment que le fluor était un substituant de choix pour les semi-conducteurs organiques en raison de son aptitude à former des verrous conformationnels par génération de liaisons faibles. De ce point de vue, les propriétés du chlore sont sensiblement proches, à quelques nuances près.

Considérons en particulier le cas le plus courant, celui des liaisons hydrogène et chalcogène. Nous avons vu que ce type d'interactions reposait sur l'attraction coulombienne attractive entre un atome électroenrichi (ici l'halogène) et un atome électrodéficient (l'hydrogène ou un chalcogène, généralement le soufre). Le chlore, moins électroenrichi et, de ce fait, moins électroenrichi que le fluor, générera donc une force coulombienne plus modeste.* Toutefois, il ne faut pas oublier

* Notons en outre que dans le cas d'une liaison $O \cdots F$, le remplacement du fluor par le chlore provoquera même une inversion de la polarité de la liaison faible, l'électroenrichissement du chlore étant inférieure à celle de l'oxygène qui devient ainsi l'atome électroenrichi.

que ces interactions possèdent aussi une composante orbitale ; or la plus grande disponibilité des orbitales du chlore par rapport à celles du fluor tendrait à suggérer un accroissement de celle-ci. Il est donc possible que dans ce type de liaisons faibles, le chlore gagne en composante orbitale ce qu'il perd en composante électrostatique.

Il semble donc possible d'utiliser le chlore pour constituer des verrous conformationnels de type $S \cdots Cl$ et planariser des systèmes macromoléculaires. Quelques bons résultats semblent avoir d'ores et déjà été obtenus par ce biais, notamment les copolymères iso-indigo/bithiophène de T. Lei *et al.*^[172] les copolymères benzodithiophène/thiéno[3,4-*b*]thiophène de P. Chao *et al.*^[191] ou encore les copolymères benzodithiophène/benzodithiophène-4,8-dione de Q. Fan *et al.*^[178] bien que la nature exacte de l'interaction mise en œuvre ne soit pas toujours explicitée. Tout récemment, X. Zhong *et al.* ont également montré que l'utilisation de liaisons $Se \cdots Cl$ comme verrous conformationnels était possible et fructueuse^[192]

Nous avons également évoqué le cas beaucoup plus rare des liaisons halogène. Le chlore se distingue ici favorablement, en raison de sa polarisabilité presque 4 fois supérieure à celle du fluor. Concrètement, cela signifie que l'anisotropie de la densité électronique autour de l'atome de chlore sera beaucoup plus marquée qu'autour de l'atome de fluor : il sera plus électroenrichi dans l'axe de sa liaison covalente et plus électrodéficient dans les directions orthogonales à cet axe. Les liaisons $Cl \cdots Cl$ ne sont donc plus négligeables et trouvent notamment des applications dans la cristallisation des petites molécules^[136] En revanche, aucune utilisation volontaire de telles interactions ne semble encore avoir été recensée dans la littérature scientifique à propos de polymères semi-conducteurs.

1e. Réactivité chimique

Notons enfin qu'en termes de réactivité, le fluor et le chlore présentent quelques différences. Certes, leur chimie est globalement très proche, comme elle l'est de celle des autres halogènes : notamment, beaucoup de réactions de la chimie inorganique et même organique sont analogues entre les différents éléments de la 17^e colonne du tableau périodique, avec en général une décroissance de la cinétique de réaction au fur et à mesure que l'on descend dans la colonne.* De ce point de vue, la synthèse de semi-conducteurs organiques chlorés peut être considérée comme plus facile que celle de leurs analogues fluorés : la chimie du chlore est mieux maîtrisable, les agents de chloration doux sont assez usuels, et l'on constate une plus grande disponibilité commerciale de synthons préalablement chlorés par rapport à leurs analogues fluorés. Ces différents aspects seront plus amplement détaillés dans le chapitre IV de cette thèse.

En revanche, il est important de noter que la liaison carbone-fluor est particulièrement forte : avec une énergie de dissociation de 533 kJ/mol, il s'agit même de la liaison simple la plus énergétique impliquant l'atome de carbone. Il en résulte qu'en chimie organique, l'utilisation du fluor donne souvent lieu à des composés particulièrement stables ; pensons par exemple au polytétrafluoroéthylène ou « PTFE », un des polymères présentant les meilleures caractéristiques de résistance aux acides, aux bases, aux températures élevées et à la quasi-totalité des espèces organiques usuelles. À l'inverse, la liaison carbone-chlore est non seulement beaucoup moins énergétique (407 kJ/mol) que la liaison carbone-fluor, mais aussi que la liaison carbone-hydrogène (473 kJ/mol dans un aromatique^[167]). On peut donc craindre que les semi-conducteurs chlorés ne se dégradent ou subissent des réactions-parasites plus volontiers que leurs analogues fluorés. La question se pose en particulier lors des réactions de couplage utilisées pour la préparation de polymères conjugués : l'un des réactifs est alors souvent un bromure ou un iodure d'aryle, mais la présence d'atomes de chlore sur une autre partie du réactif est susceptible d'induire une compétition entre les deux sites réactionnels, scénario qui ne se produit jamais dans le cas du fluor. Nous aurons l'occasion de voir dans le chapitre III un exemple d'une telle situation.

* La réaction du dihydrogène avec le dichlore est par exemple moins violente qu'avec le difluor. Il en va de même avec la plupart des composés organiques ou inorganiques.

2. Approche comparative des effets de la chloration

L'utilisation du chlore dans les semi-conducteurs organiques, comme celle du fluor, est ancienne : dans les années 1980 déjà, on préparait à l'occasion tel ou tel matériau chloré, comme cet étonnant poly(sélénure de *para*-phénylène) perchloré synthétisé par Diaz *et al.*^[193] Dans l'ensemble, son usage s'est cependant longtemps limité aux matériaux moléculaires, à propos desquels l'équipe de Zhenan Bao a pu montrer dès 2009 que la fluoration et la chloration produisaient des effets comparables^[194] Ce n'est qu'à partir de 2013 et notamment des travaux de T. Lei *et al.* sur les copolymères iso-indigo/bithiophène^[172] que le chlore a fait son grand retour comme substituant dans les polymères semi-conducteurs de troisième génération.

L'étude des polymères conjugués chlorés souffre cependant des mêmes difficultés que celle des polymères fluorés. Idéalement, la synthèse et l'étude d'un polymère chloré devraient s'accompagner de travaux sur des analogues nus et, si possible, fluorés, afin d'identifier clairement les effets de l'halogénéation en général et de la chloration en particulier. Or souvent, ces études n'ont pas lieu : tel polymère chloré est présenté, sa synthèse décrite, ses caractéristiques mesurées, mais en l'absence de comparatifs jouant sur la présence ou la nature de l'halogène, comment expliquer ces résultats ? C'est d'autant plus problématique que les polymères en question sont parfois incroyablement complexes en termes d'ingénierie moléculaire et d'identification des relations structure-propriétés ; ainsi de ce copolymère à base de benzothiadiazole très récemment étudié par X. Zhong *et al.* qui combine dans un même matériau l'utilisation d'atomes de fluor, de chlore et de sélénium^[192] !

À cela il faut ajouter le risque de l'auto-censure. Nous avons constaté précédemment que le chlore devait présenter un certain nombre de désavantages, liés notamment à son encombrement. Or ce défaut est rarement mentionné, et les cas particuliers où la position du chlore exclut la possibilité d'une gêne stérique sont au contraire surreprésentés : il est possible qu'un certain nombre de cas dans lesquels ce défaut pesait trop lourdement sur les caractéristiques opto-électroniques du matériau n'aient, précisément, jamais fait l'objet d'une publication...

Somme toute, si l'on se restreint aux matériaux chlorés pour lesquels une comparaison est faite, au minimum, avec leur analogue fluoré, la liste des polymères qui nous renseignent sur les influences comparées du chlore et du fluor est rapidement dressée. Elle nous permet en tous cas de dresser un panorama assez instructif quant à l'orientation à donner à nos proches recherches.

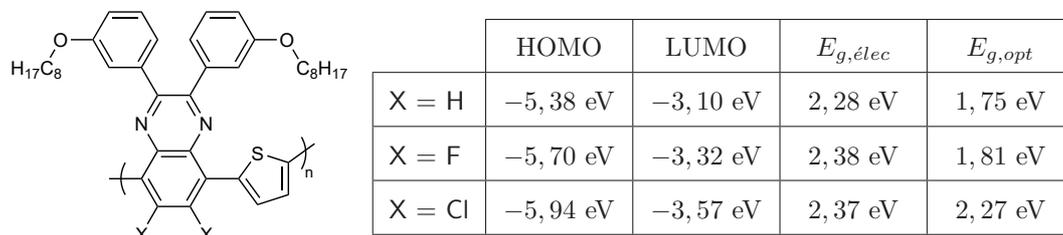
2a. Ajustement des niveaux d'énergie

Les premiers à avoir comparé des analogues macromoléculaires respectivement nu, fluoré et chloré semblent avoir été X. Gao *et al.*, en 2014, avec leurs copolymères quinoxaline/thiophène (voir **fig. 22 a**). Ils constatent notamment, lorsqu'ils effectuent la difluoration puis la dichloration du motif quinoxaline, deux abaissements successifs des niveaux HOMO et LUMO, ainsi que deux épaissements de la bande interdite : l'un assez léger lors de la difluoration, le second beaucoup plus net lors de la dichloration^[181] Dans ces matériaux, l'action du chlore semble donc prolonger et même amplifier celle du fluor.

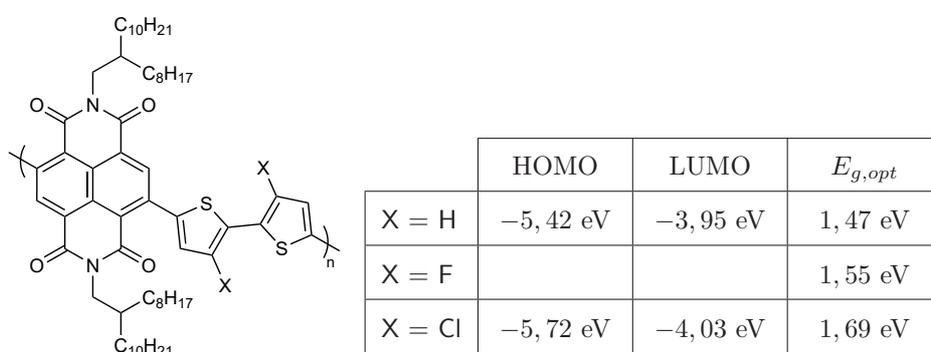
Dans le même registre, G.-S. Ryu *et al.* (**fig. 22 b**) ont décrit en 2016 les propriétés de copolymères NDI/bithiophène respectivement nu et chloré, pour lesquels on constate là encore un net abaissement des niveaux HOMO et LUMO lors de la dichloration du bithiophène, ainsi qu'un net épaissement de la bande interdite^[182] On ne peut que regretter qu'il manque à cette étude la description d'un analogue fluoré ; fort heureusement, une autre équipe de recherche a travaillé en 2018 sur ledit analogue, dont la bande interdite vient parfaitement s'ajuster entre celles des polymères chloré et non-halogéné^[195] *

* Le mélange de données issues de deux sources différentes n'est bien sûr pas idéal, car les méthodes de mesure des niveaux d'énergie par voltampérométrie cyclique ou du *gap* optique par spectroscopie d'absorption diffèrent parfois d'une équipe de recherche à l'autre, mais pour l'instant il nous faut nous en contenter. Nous aurons l'occasion de revenir sur ce cas litigieux dans le chapitre VI.

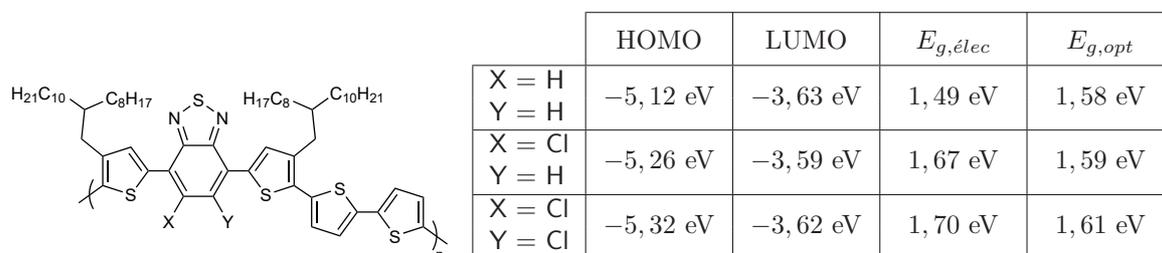
Ce genre d'effet peut également s'observer lorsqu'on augmente le nombre d'atomes de chlore greffés sur le squelette conjugué. C'est ce qu'ont fait Z. Hu *et al.* (**fig. 22 c**) avec des copolymères benzothiadiazole/quaterthiophène : la monochloration, puis la dichloration du motif benzothiadiazole provoquent deux abaissements successifs des niveaux HOMO et LUMO, ainsi que deux épaississements de la bande interdite!^[189]



(a) X. Gao *et al.*, 2014^[181]



(b) G.-S. Ryu *et al.*, 2016^[182]; X. Xu *et al.*, 2018^[195]



(c) Z. Hu *et al.*, 2017^[189]

Fig. 22 – Orbitales frontières pour différents polymères chlorés et de leurs analogues fluorés ou non-halogénés

Cette situation semble être la plus courante dans la littérature scientifique. Il en existe toutefois des variantes, et notamment les cas où seule la HOMO est abaissée, la chloration n'ayant pas plus d'impact sur la LUMO que n'en a la fluoration ; là encore, il en résulte un net épaississement de la bande interdite.

Sh. Qu *et al.* ont notamment effectué un très intéressant travail sur la synthèse et l'étude de copolymères thiéno[3,4-*b*]thiophène/benzodithiophène dont les unités thiéno[3,4-*b*]thiophène ont été aléatoirement fluorées ou chlorées (**fig. 23**) ; on peut ainsi suivre pas à pas l'évolution des propriétés opto-électroniques de cette famille de matériaux en fonction des proportions de monomères fluorés (x_F) ou chlorés ($x_{Cl} = 1 - x_F$). Il en résulte un abaissement progressif de la HOMO, qui devient de plus en plus net au fur et à mesure que la proportion de monomère chloré augmente, avec une conservation de la LUMO qui ne varie au total que de 0,04 eV!^[188]

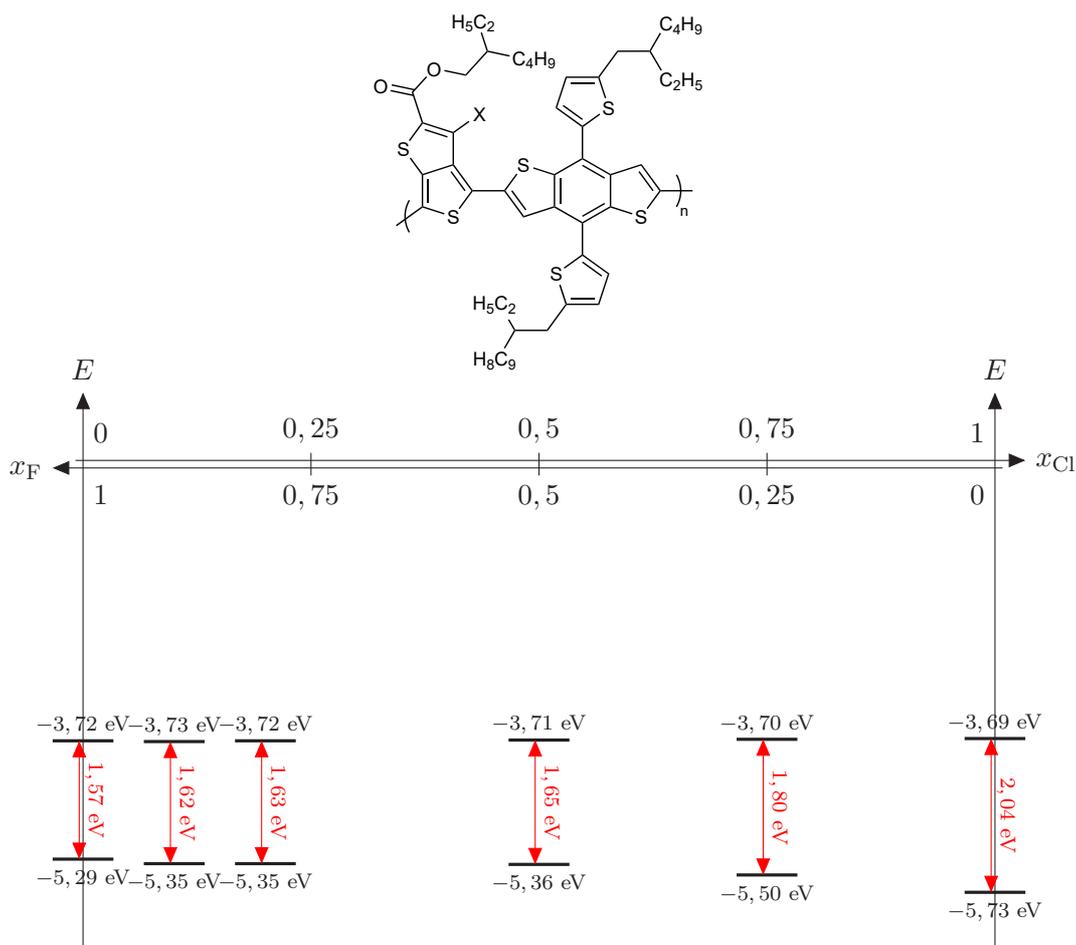


Fig. 23 – Évolution des orbitales frontières des polymères de Sh. Qu *et al.* lors de leur chloration^[188]

Ces effets peuvent parfois être plus lents à apparaître, comme chez Huang, Xie *et al.* (**fig. 24**) : leurs terpolymères dithiènobenzodithiophène/thiophène/benzodithiophènedione porteurs de thiophènes monofluorés, difluorés et monochlorés en guise de chaînes latérales, possèdent des bandes interdites de largeurs très proches, et ce n'est que dans la version dichlorée qu'on assiste à une chute de la HOMO (assez faible, néanmoins, par rapport à la plupart des autres exemples, ce qui pourrait s'expliquer par le fait que les halogènes ne sont pas greffés directement sur le squelette conjugué mais sur des branches latérales conjuguées, diminuant leur influence électronique) et à un élargissement de la bande interdite de l'ordre de 0,1 eV^[183]

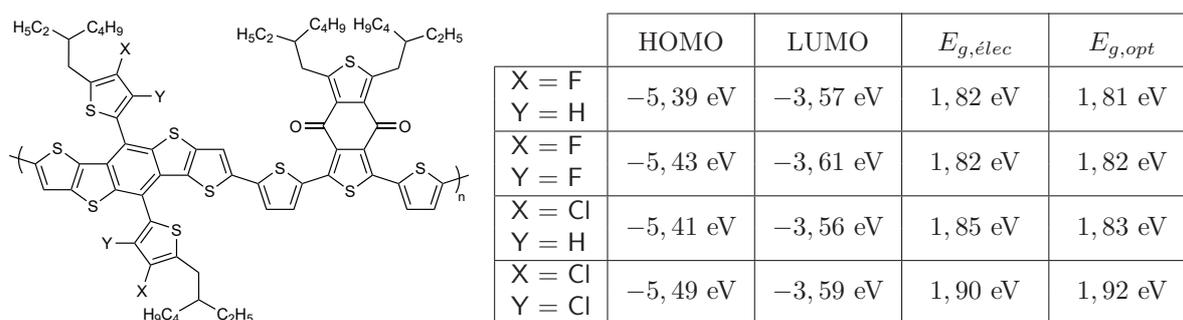
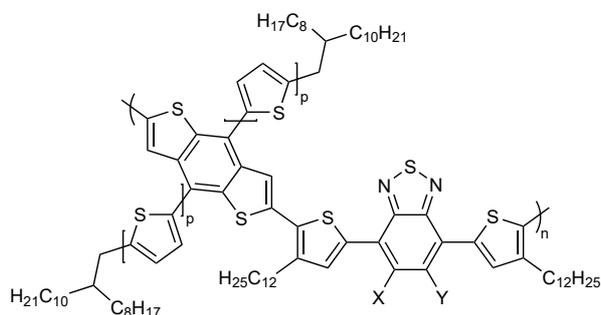


Fig. 24 – Orbitales frontières des polymères de J. Huang, L. Xie *et al.*^[183]

À partir de ces différents cas (et dans l'hypothèse où ils sont représentatifs) nous commençons à entrevoir un comportement général du chlore : par rapport à l'analogue fluoré, son effet le plus couramment observé est un épaississement de la bande interdite, soit par abaissement inégal des niveaux HOMO et LUMO, soit par abaissement de la HOMO seule.

Le seul comportement contraire que nous avons pu observer concerne le cas, assez étonnant, des terpolymères benzodithiophène/thiophène/benzothiadiazole de Yang, Chen *et al.* (**fig. 25**) : dans une première famille possédant des bithiophènes comme chaînes latérales, le remplacement du fluor par le chlore n'a quasiment aucun effet sur les niveaux HOMO et LUMO ; en revanche, lorsque les chaînes latérales sont des terthiophènes, cette même action provoque un net abaissement de la seule LUMO, et l'ajout d'un second atome de chlore amène à une remontée de la HOMO et de la LUMO. Ce comportement erratique est d'autant plus étonnant que les halogènes sont situés sur le benzothiadiazole, loin des chaînes latérales d'oligothiophènes greffées sur le benzodithiophène, et que les fortes variations de la *gap* électrochimique ne transparaissent pas du tout dans les mesures de la *gap* optique^[196] * !



		HOMO	LUMO	$E_{g,elec}$	$E_{g,opt}$
p = 2	X = F Y = H	-5,44 eV	-3,20 eV	2,24 eV	1,62 eV
	X = Cl Y = H	-5,49 eV	-3,22 eV	2,27 eV	1,60 eV
p = 3	X = F Y = H	-5,45 eV	-3,21 eV	2,24 eV	1,57 eV
	X = Cl Y = H	-5,44 eV	-3,38 eV	2,06 eV	1,56 eV
	X = Cl Y = Cl	-5,50 eV	-3,21 eV	2,29 eV	1,59 eV

Fig. 25 – Orbitales frontières des polymères de Z. Yang, H. Chen *et al.*^[196]

2b. Effets géométriques et morphologiques

Au-delà des effets purement électroniques, nous savons que les halogènes peuvent avoir des effets de nature géométrique (formation de verrous conformationnels, planarisation du squelette conjugué, effets de gêne stérique) ou morphologique (augmentation de l'intensité du π -stacking, effets sur l'orientation *edge-on* ou *face-on*) qu'il convient à présent d'évaluer.

Les effets géométriques les plus couramment observés sont ceux liés à l'encombrement stérique du chlore, nettement supérieur à celui du fluor. Ainsi G.-S. Ryu *et al.* font-il état pour leurs copolymères NDI/bithiophène d'effets de torsion importants^[182] que ne mentionnent pas X. Xu *et al.* concernant leurs analogues fluorés^[195] (**fig. 22 b**). De même, Sh. Qu *et al.* décrivent une importante augmentation (de 28° à 57°) de l'angle dièdre entre le côté halogéné du

* Il est probable qu'une erreur de mesure soit à l'origine de ce phénomène inexpiqué. Par ailleurs, voilà typiquement un cas où l'absence de comparaison avec un analogue non-halogéné complique encore l'interprétation...

thiéno[3,4-*b*]thiophène et le benzodithiophène lors de la substitution du fluor par le chlore, alors que l'augmentation est quasi-insensible du côté opposé^[188] (**fig. 26**). Il s'agit typiquement d'un cas où une répulsion s'exerce entre le chlore et le motif aromatique voisin, ici le benzodithiophène.

Néanmoins, dans un grand nombre de cas récents, cet effet indésirable du chlore a vraisemblablement été anticipé par les concepteur du polymère, puisque le chlore a été placé relativement à l'écart des autres groupes à fort encombrement stérique, souvent même sur les chaînes latérales plutôt que sur le squelette conjugué.^[178,179,183-186] Sh. Zhang *et al.* (**fig. 27**) ont ainsi calculé l'angle dièdre optimal entre le thiophène halogéné et le motif benzodithiophène sur lequel il est greffé, et ont trouvé le même résultat de 53° pour la version fluorée et la version chlorée.^[179]

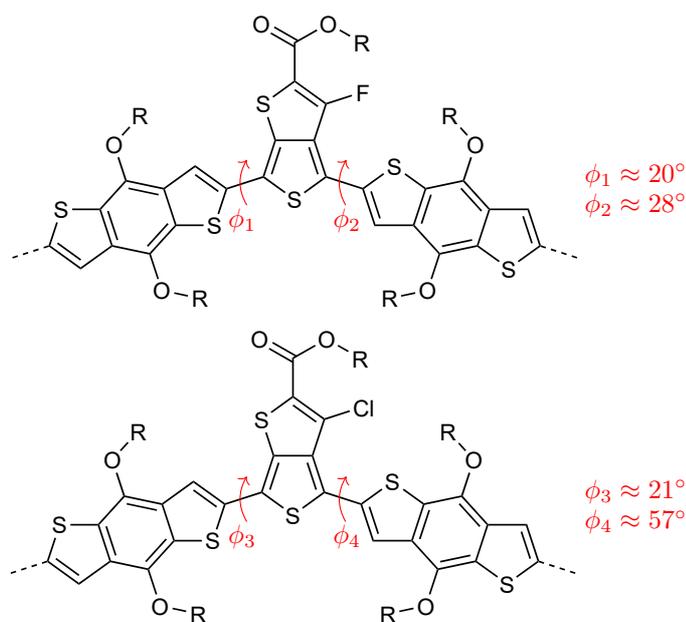


Fig. 26 – Représentation des polymères de Sh. Qu *et al.* avec indication des angles dièdres calculés par DFT^[188]

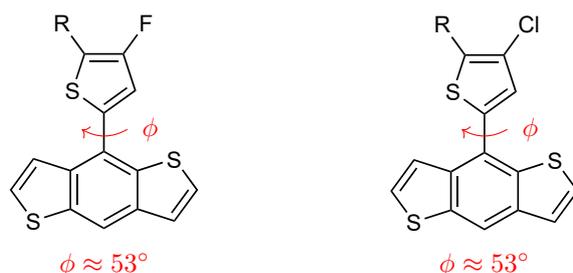


Fig. 27 – Représentation partielle des monomères utilisés par Sh. Zhang *et al.* avec indication des angles dièdres calculés par DFT^[179]

En ce qui concerne le développement d'interactions supramoléculaires, les données manquent pour la comparaison de polymères fluorés et chlorés. De récents travaux ont cependant montré que dans des matériaux moléculaires, la substitution du fluor par le chlore pouvait se traduire par une augmentation de l'intensité des liaisons soufre-halogène, conduisant à la formation de verrous conformationnels plus efficaces, à une planarisation accrue des molécules (les angles dièdres intramoléculaires passant de 16° à 9°) et des feuilletts moléculaires (l'angle entre deux molécules adjacentes passant de 19° à 0°) ainsi qu'à une augmentation du π -stacking.^[197] Rien n'interdit qu'une telle intensification des liaisons $S \cdots Cl$ par rapport aux liaisons $S \cdots F$ puisse, de la même façon, être mise à profit dans des matériaux macromoléculaires.

Il nous semble également important de revenir sur un phénomène brièvement mentionné par Ryu *et al.*, mais dont ils ne donnent pas d'interprétation : les modélisations par DFT de leurs copolymères NDI/bithiophène indiquent un angle de torsion entre les deux thiophènes qui n'évolue quasiment pas lors de la monochloration d'un des deux cycles ; en revanche, lorsque les positions internes du bithiophène sont toutes deux chlorées, elles prévoient un changement d'orientation radical des deux cycles l'un par rapport à l'autre (**fig. 28**). L'enchaînement « tête-bêche » habituel est ainsi remplacé par une configuration où les deux cycles sont dans le même sens (certes avec un angle dièdre important) et où les deux atomes de chlore se font face.^[182] L'encombrement stérique ne permet pas d'expliquer cette situation : au contraire, il pousserait plutôt à une répulsion des atomes de chlore. En revanche, il est possible que s'établisse une liaison halogène Cl...Cl qui stabilise cette conformation ; la caractérisation d'une telle conformation serait alors la preuve que de telles liaisons sont susceptibles d'être utilisées comme verrous conformationnels dans les polymères semi-conducteurs.

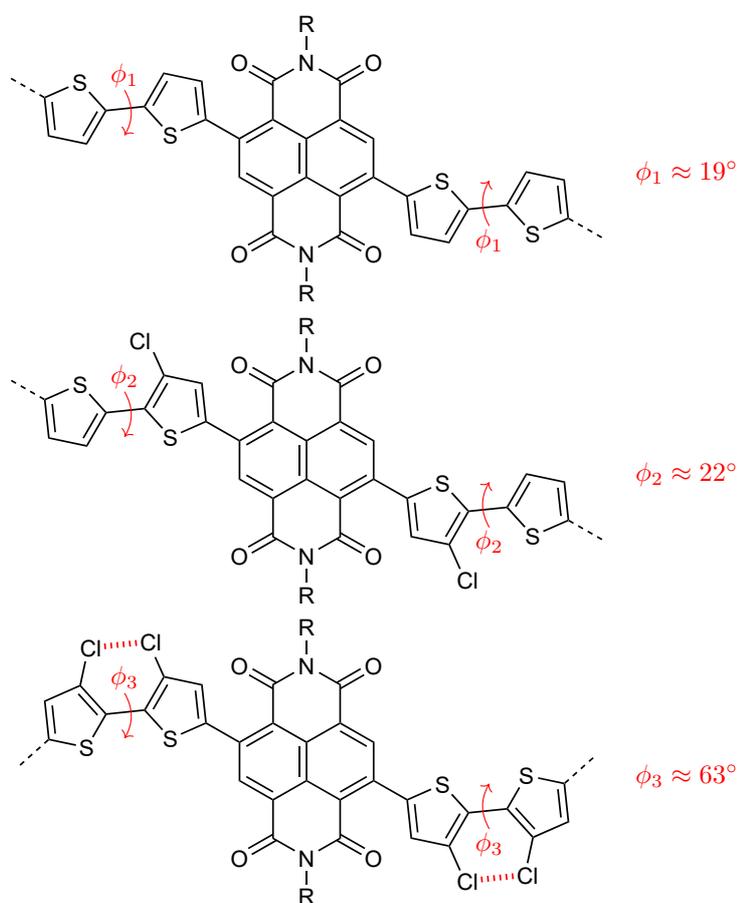


Fig. 28 – Représentation des polymères de G.-S. Ryu *et al.* avec indication des angles dièdres calculés par DFT^[182] et des liaisons supramoléculaires possibles

Il est difficile de conclure sur la morphologie des matériaux. Certes, les effets de torsion des polymères de Ryu *et al.* semblent corrélés à une nette diminution des mobilités d'électrons (de 10^{-1} à 10^{-2} $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$) et de trous (de 10^{-3} à 10^{-5} $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)^[182] qui sont généralement la marque d'un matériau insuffisamment cristallin ; inversement, la génération de verrous conformationnels, comme chez Y. Wu *et al.*, se traduit par un degré de cristallisation plus important.^[198] Mais ces phénomènes semblent être les conséquences directes des effets de torsion ou de planarisation des macromolécules, et aucune publication ne mentionne pour l'instant une contribution électrostatique au π -stacking ou une influence sur l'orientation des chaînes par rapport au substrat, comparables à ce que nous avons décrit dans le cas de certains polymères fluorés.

2c. Conséquences sur les dispositifs opto-électroniques

Parmi les polymères chlorés précédemment mentionnés, la plupart ont fait l'objet de mesures de mobilités de charge en OFET ou en SCLC, et beaucoup ont été employés comme matériaux photoactifs dans des cellules solaires, certains avec de très bons résultats. Les rendements de conversion de cellules utilisant des polymères chlorés comme matériau de type p ont ainsi atteint :

- 9,1 % chez D. Mo *et al.*^[174] ;
- 9,9 % chez X. Zhong *et al.*^[192] ;
- 11,5 % chez Z. Liu *et al.*^[186] ;
- 12,1 % chez Y. Wu *et al.*^[198] ;
- 12,3 % chez B. Qiu *et al.*^[184] ;
- 13,1 % chez Q. Fan *et al.*^[178] ;
- 14 % chez Sh. Zhang *et al.*^[179]

Ce dernier résultat a constitué, à l'époque de sa publication, le record du monde de performance photovoltaïque en dispositifs organiques à architecture standard. Notons également que les cinq derniers cas cités^[178,179,184,186,198] utilisent des matériaux non-fulleréniques comme accepteurs d'électrons.

La comparaison des polymères chlorés avec leurs analogues non-halogénés, lorsqu'elle a été faite, permet de comprendre de quelle manière la chloration agit sur les performances photovoltaïques. Dans tous les cas, l'augmentation du rendement de conversion est le fait, au moins en partie, d'une augmentation de la tension en circuit ouvert (V_{oc})^[178,185,186,189] ce que, suivant les travaux de Brabec *et al.* que nous avons évoqué dans le chapitre I, on interprète facilement comme un effet direct de l'abaissement des niveaux d'énergie et de l'augmentation de l'intervalle entre la LUMO de l'accepteur et la HOMO du donneur,^[166] en l'occurrence du polymère chloré. Parfois, mais pas toujours, cet effet s'accompagne d'une augmentation des autres paramètres (J_{sc} et FF)^[178,186,189] pouvant traduire un meilleur transport de charges, une morphologie plus cristalline ou une plus grande interpénétration des deux matériaux de la couche active.

Comme pour la fluoration, il apparaît cependant préférable de ne pas aller trop loin. Ainsi, en effectuant la monochloration du motif benzothiadiazole de leur copolymère, Z. Hu *et al.* ont augmenté le rendement de conversion de leurs cellules de 4,9 % à 8,2 %, via l'augmentation des trois paramètres photovoltaïques ; mais la seconde chloration de ce même motif provoque en revanche une diminution importante de la densité de courant en court-circuit et du facteur de forme (alors que la tension en circuit ouvert continue à augmenter) d'où une chute du rendement de conversion qui retombe à 6,1 %^[189] Yang, Chen *et al.* ont également observé des phénomènes proches sur leurs matériaux, avec une monochloration qui améliore tous les paramètres et une dichloration qui provoque une chute brutale de la densité de courant en court-circuit et, plus modérément, du facteur de forme.^[196]

Il est évidemment plus intéressant de comparer les performances de polymères chlorés avec leurs analogues fluorés. Dès lors, le tableau est plus contrasté. Dans certains cas la substitution du fluor par le chlore permet encore d'augmenter le rendement de conversion^[179,183,196,199] ; ce phénomène a généralement pour origine une augmentation supplémentaire de la tension en circuit ouvert, mais peut également être issu, comme chez Zhang *et al.* et leur polymère à 14 % de rendement, d'une augmentation de la densité de courant en court-circuit!^[179]

Dans d'autres cas, la substitution du fluor par le chlore provoque au contraire la diminution du rendement de conversion,^[183,188,196] généralement par effondrement de la densité de courant en court-circuit et du facteur de forme, et ce, malgré l'augmentation de la tension en circuit ouvert. Un tel phénomène est particulièrement net chez Qu *et al.* (**fig. 29**) où l'on peut observer l'évolution de ces trois paramètres au fur et à mesure de la chloration du copolymère benzo-dithiophène/thiéno[3,4-*b*]thiophène.^[188]

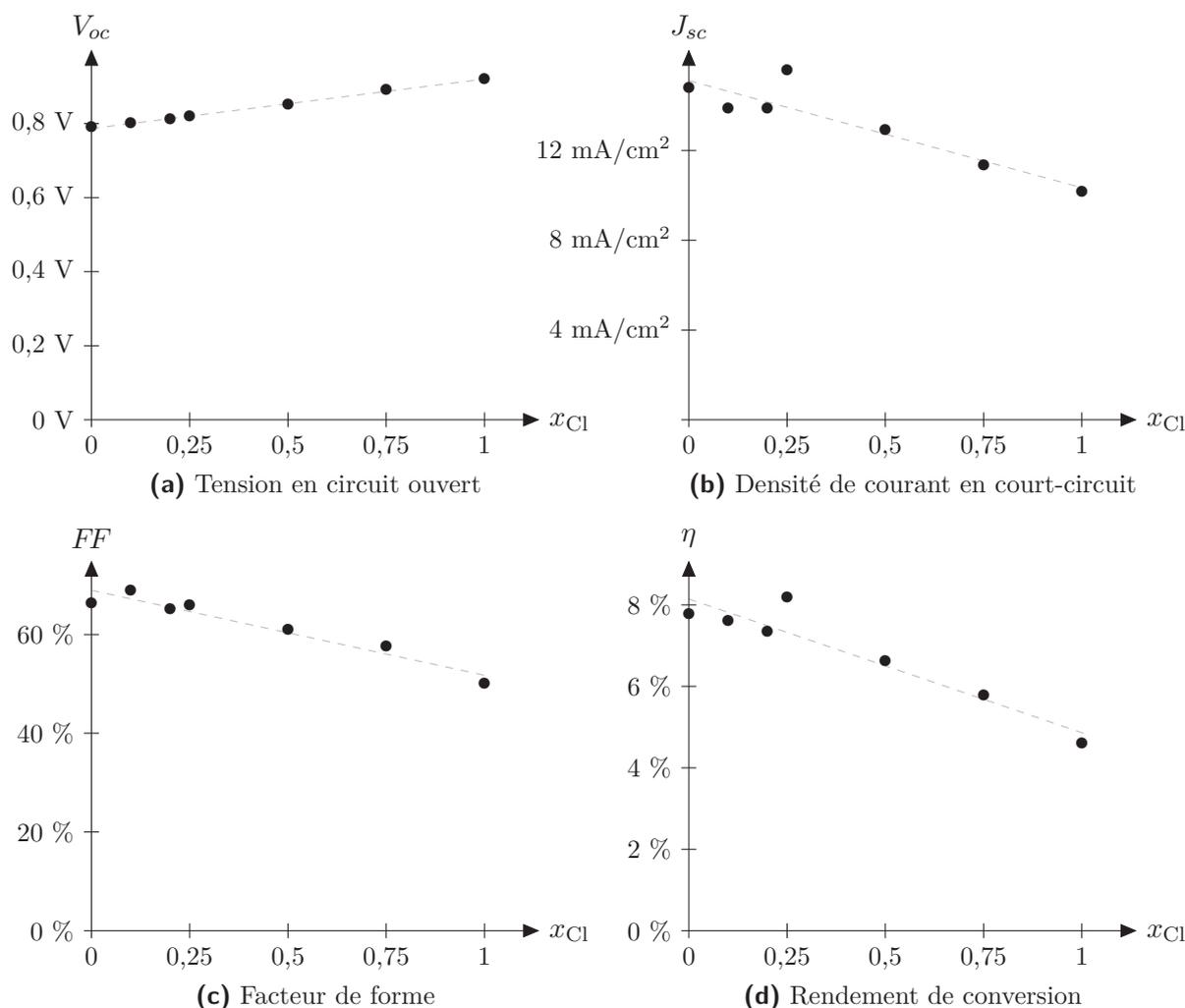


Fig. 29 – Évolution des performances photovoltaïques des polymères de Qu *et al.* lors de leur chloration^[188]

2d. Un substitut au fluor ?

Avantages et inconvénients du chlore

Comme nous pouvions nous y attendre, il apparaît au regard des résultats de notre étude comparative que les effets respectifs de la fluoration et de la chloration sur les polymères semi-conducteurs ont de nombreuses similarités, mais aussi quelques différences, qu'il convient de récapituler brièvement pour comprendre l'éventuel avantage des matériaux chlorés.

Les effets similaires sont les suivants : la fluoration et la chloration provoquent tous deux une altération des orbitales frontières, dont il existe plusieurs variantes (les principales sont l'abaissement conjoint des niveaux HOMO et LUMO, et l'abaissement de la seule HOMO avec conservation de la LUMO) et qui sont très probablement le résultat des effets électroniques (inductif attracteur, mésomère donneur) des halogènes. De cette altération, il résulte une augmentation de la tension en circuit ouvert des cellules photovoltaïques lorsque le polymère halogéné est utilisé comme matériau de type *p*. Les comparaisons de matériaux chlorés avec leurs analogues fluorés indiquent en outre que ces effets sont plus importants avec le chlore qu'avec le fluor.

Un autre effet similaire semble être le développement de liaisons faibles, particulièrement avec le soufre. On sait que les liaisons $S \cdots Cl$ sont utilisables comme verrous conformationnels dans des matériaux moléculaires, et rien n'interdit qu'une telle utilisation soit étendue au cas des polymères. On ignore en revanche si leur efficacité est supérieure à celle des liaisons $S \cdots F$.

Comme différence, on citera bien évidemment les dimensions supérieures de l'atome de chlore, qui sont clairement son principal défaut. Elles sont notamment responsables d'effets de gêne stérique et de torsion indésirables dans les macromolécules conjuguées, qu'il paraît néanmoins possible de limiter en éloignant l'atome de chlore des autres zones à fort encombrement stérique. Il est probable qu'à l'échelle du matériau, ces effets soient à l'origine des autres phénomènes indésirables qu'on observe régulièrement sur les polymères chlorés, et qui, de surcroît, semblent apparaître plus facilement que sur les polymères fluorés : la diminution de la cristallinité (des polymères moins plans s'empilent moins bien), des mobilités de charge (un matériau moins conjugué ou moins cristallin est moins conducteur), de la densité de courant en court-circuit (directement corrélée aux mobilités de charge) et du facteur de forme (traduisant l'idéalité morphologique de la couche photoactive).

Même si cela n'a pas fait l'objet d'études précises, il est également probable que les matériaux chlorés se distinguent des matériaux fluorés par une plus grande tendance à la dégradation (notamment à haute température) et éventuellement par des difficultés de synthèse inédites, causées par la différence entre les énergies des liaisons carbone-fluor et carbone-chlore.

Pour finir, certains aspects demeurent incertains. On ignore par exemple si le chlore peut développer des liaisons hydrogène avec des atomes d'hydrogène non-reliés à un hétéroatome, comme le fait le fluor, ou encore s'il est capable de renforcer directement le π -stacking des aromatiques par un effet électronique. Nous avons également mentionné le fait que le chlore, à la différence du fluor, semblait capable de développer des liaisons halogène de type Cl \cdots Cl; néanmoins, en l'absence de preuves expérimentales, il nous faut pour l'instant demeurer extrêmement prudent sur ce point.

Ces différents aspects peuvent être analysés en termes d'avantages et d'inconvénients du chlore par rapport au fluor. Du point de vue des performances photovoltaïques, les choses sont finalement assez simplement résumées : la chloration semble plus efficace quant à l'augmentation de la tension en circuit ouvert (V_{oc}) mais a souvent pour inconvénient d'abaisser la densité de courant en court-circuit (J_{sc}) et le facteur de forme (FF), bien qu'il y ait des contre-exemples. Le rendement η des cellules solaires étant le produit de ces trois paramètres, tout dépendra alors de leurs évolutions relatives : si chlore provoque une gêne stérique importante, la densité de courant en court-circuit et le facteur de forme diminueront trop pour que l'augmentation de la tension en circuit ouvert puisse les compenser ; inversement, le chlore reprendra la main sur le fluor dès lors que la gêne stérique reste modérée et que la densité de courant en court-circuit et le facteur de forme ne sont pas trop affectés.

Les matériaux chlorés peuvent en outre bénéficier de certaines facilités de synthèse : la chimie du chlore est plus usuelle que celle du fluor, et les synthons chlorés sont commercialement plus disponibles (et souvent moins onéreux) que leurs analogues fluorés.

Il en résulte que la chloration peut effectivement, sous certaines conditions, constituer un substitut intéressant à la fluoration des polymères semi-conducteurs. Les deux cas nécessitent de rechercher un optimum quant au nombre, mais aussi à la position des halogènes, de manière notamment à générer des verrous conformationnels capables de planariser le squelette macromoléculaire. S'y ajoute, dans le cas du chlore, la problématique de l'encombrement stérique spécifique à cet atome, dont on devra tenir compte lors de la conception du matériau.

2e. Limites du modèle du fluor

Au-delà de son aspect le plus immédiat, à savoir l'augmentation des performances des cellules solaires organiques, la comparaison de polymères semi-conducteurs chlorés avec leurs analogues fluorés permet également d'avancer dans la compréhension de la manière dont agit le fluor, et donc éventuellement de prévoir de nouvelles et meilleures stratégies d'ingénierie moléculaire. Il apparaît en effet clairement que le modèle explicatif le plus courant concernant les effets du fluor sur les semi-conducteurs organiques n'est pas totalement satisfaisant.

Ainsi, il n'est plus possible d'expliquer l'abaissement de la HOMO et de la LUMO par le seul effet inductif attracteur du fluor : si c'était le cas, comme justifier que le chlore, qui a pourtant une électronégativité moindre et donc un effet inductif attracteur plus faible, permette presque toujours un abaissement plus prononcé des niveaux HOMO et LUMO ? Ce phénomène plaide en faveur d'une influence déterminante de l'effet mésomère donneur, et plus précisément de l'hypothèse de Bronstein *et al.* d'une asymétrie entre les effets mésomères donneurs exercés respectivement sur la HOMO et la LUMO du matériau.^[129]

Des incertitudes demeurent aussi quant à l'intensité des liaisons faibles impliquant le fluor. Dans la plupart des publications, les auteurs semblent considérer comme allant de soi que le fluor, grâce à son électronégativité extrême, permet le développement d'interactions supramoléculaires puissantes, pouvant notamment être utilisées comme verrous conformationnels planarisants ; mais nous avons vu que cela devait être nuancé, le chlore étant susceptible de gagner en interaction orbitale ce qu'il perd en interaction électrostatique. D'autre part, si les liaisons Cl...Cl étaient mises à profit, cela contribuerait également à réévaluer à la hausse l'intérêt du chlore comme hétéroatome accepteur de liaisons faibles.

Ces aspects devront évidemment être précisés et vérifiés. Dans le cadre de cette thèse, nous nous proposons d'y contribuer par la synthèse et l'étude de familles complètes de polymères semi-conducteurs de troisième génération ne variant que par la nature, le nombre et la position des halogènes, incluant leurs analogues non-halogénés. Le chapitre III sera l'occasion de compléter une série de matériaux analogues au « PF₂ », un polymère fluoré bien connu à l'ICPEES et ayant donné de très bons résultats comme matériau donneur dans des cellules solaires ; nous étudierons ainsi l'influence de la nature et du nombre des halogènes. Ultérieurement, dans les chapitres V et VI, nous étudierons deux familles de polymères supplémentaires, construits à partir de bithiophènes régiosélectivement fluorés et chlorés dont la synthèse aura été détaillée dans le chapitre IV, et qui nous permettront de porter plus spécifiquement notre intérêt sur la position des halogènes et le développement d'interactions supramoléculaires.

Synthèse et étude d'analogues chlorés du PF₂

I - Le PF₂ : propriétés et intérêt

En 2014, le professeur Henry Yan* et ses collègues publiaient un article appelé à faire date dans le domaine des polymères semi-conducteurs : en s'inspirant d'un copolymère non-halogéné synthétisé en 2012 par Osaka *et al.*^[1] ils présentaient deux copolymères fluorés benzothiadiazole/quaterthiophène** dont ils comparaient les propriétés opto-électroniques et les performances photovoltaïques en fonction de la position des atomes de fluor, respectivement greffés sur le motif benzothiadiazole (PffBT4T, **fig. 1 a**) ou sur les deux thiophènes centraux de l'unité quaterthiophène (PBTff4T, **fig. 1 b**). Dans les deux cas, les deux autres thiophènes étaient porteurs de longues chaînes aliphatiques ramifiées, de type 2-octyldodécyle, destinées à apporter de la solubilité au polymère. Le premier de ces deux matériaux était très légèrement plus performant que le second, mais tous deux permettaient d'atteindre des facteurs de forme de l'ordre de 75 % et des rendements de conversion de l'ordre de 10 %, avec un maximum à 10,8 % pour le PffBT4T qui constituait, à l'époque, un record mondial^[2]

Ces recherches s'inscrivaient dans le mouvement de fond ayant amené à la popularisation de la fluoration comme méthode d'amélioration des performances photovoltaïques des semi-conducteurs organiques. Les synthèses du benzothiadiazole difluoré^[3] et du bithiophène 3,3'-difluoré^[4] étaient déjà connues, et les travaux d'Henry Yan cherchaient à comprendre l'influence de la position des atomes de fluor sur les polymères semi-conducteurs de troisième génération, toutes choses égales par ailleurs. Eu égard à leur très haut rendement de conversion, ses copolymères benzothiadiazole/quaterthiophène sont rapidement devenus un objet d'étude en soi, dont on a préparé et étudié de nombreuses variantes : variation de la longueur et de la position des chaînes latérales^[2,5,6] variation du nombre et de la position des atomes de fluor^[7-9] ajout

* Au cours de sa carrière, Yan a alternativement utilisé son nom chinois (He Yan) et son nom anglicisé (Henry Yan) ; nous respectons dans la bibliographie la signature sous laquelle il a publié ses articles.

** Cette appellation n'est pas correcte au sens de la synthèse macromoléculaire, ces copolymères étant généralement préparés par couplage d'un trimère thiophène/benzothiadiazole/thiophène et d'une unité bithiophène, et non par couplage d'une unité benzothiadiazole et d'une unité quaterthiophène. Elle permet cependant de traduire simplement leur structure énergétique, qui repose sur l'alternance de benzothiadiazoles électroattracteurs et de tétrades de thiophènes électrodonneurs.

de double-liaisons en guise d'« espaceurs »^[6] remplacement du benzothiadiazole par d'autres motifs conjugués (naphthobisthiadiazole,^[2] benzotriazole,^[9] dithiénothiophène,^[8] etc.), utilisation de méthodes de polymérisation alternatives comme la DHAP^[10] et ainsi de suite.

Lors de la parution des résultats d'Henry Yan, les membres du groupe d'électronique organique de Cronenbourg avaient déjà acquis une expérience certaine dans la synthèse et l'étude de copolymères basés sur les motifs benzothiadiazole, thiophène et thiénothiophène. De tels matériaux (qui ne comportaient cependant pas encore d'atomes de fluor) avaient fait l'objet de la thèse de doctorat de Laure Biniek^[11] et ont donné lieu à une série de publications entre 2009 et 2016^[12-17] C'est dans ce contexte que s'inscrit le développement d'un axe de recherche autour du polymère couramment désigné à l'ICPEES et dans les autres laboratoires strasbourgeois sous le nom de « PF₂ »^[18,19] *

Stricto sensu, si l'on se réfère à la classification établie au chapitre II, le PF₂ (**fig. 1 c**) se présente comme un terpolymère de structure D₁D₂AD₂D₁ associant un motif électroattracteur (le benzothiadiazole difluoré) à deux motifs électrodonneurs (le thiéno[3,2-*b*]thiophène D₁ et le thiophène D₂ porteur de la chaîne 2-octyldodécyle). Il peut toutefois être vu, de façon plus pertinente, comme un analogue du PffBT4T d'Henry Yan dans lequel les deux thiophènes centraux de l'unité quaterthiophène sont remplacés par un motif thiéno[3,2-*b*]thiophène. En outre, compte tenu de la proximité entre les structures électroniques du bithiophène et du thiénothiophène, le PF₂ apparaît comme un exemple typique de copolymère conjugué pour lequel il n'est pas pertinent de considérer les unités thiophènes comme des « espaceurs », celles-ci participant pleinement à l'hybridation des niveaux d'énergie.

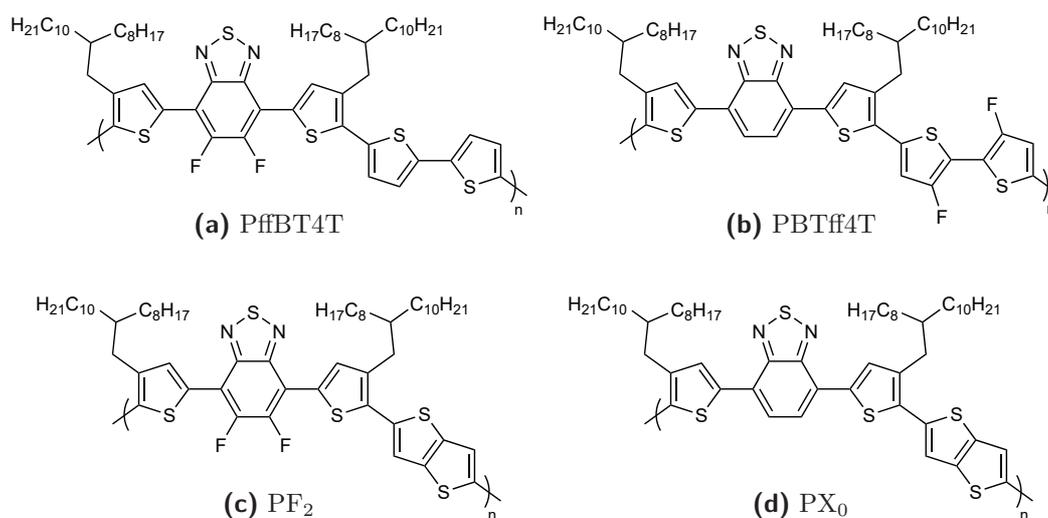


Fig. 1 – Comparaison des polymères d'Henry Yan^[2] et des polymères synthétisés à l'ICPEES^[19]

Les différences entre le PffBT4T et le PF₂ sont évidemment liées aux différences de comportement entre le 2,2'-bithiophène et le thiéno[3,2-*b*]thiophène. Le premier de ces deux motifs n'est, somme toute, que la juxtaposition de deux cycles hétéroaromatiques, ne formant pas elle-même une structure aromatique; bien que, comme nous l'avons déjà vu, les enchaînements de thiophènes aient naturellement tendance à adopter une conformation « tête-bêche » relativement plane,^[22] la liaison simple qui sépare les deux cycles demeure capable de libre-rotation, surtout en solution. Au contraire, le thiénothiophène, formé par la fusion de deux thiophènes le long d'une de leurs liaisons carbone-carbone, forme une unique structure plane et aromatique, dont la présence tend par conséquent à rigidifier la chaîne macromoléculaire.

* Ce polymère avait déjà été synthétisé et étudié indépendamment par Y. Wang *et al.* en 2013^[20] puis par S. Zhang *et al.* en 2015^[21]

De fait, les propriétés de ces deux polymères sont remarquablement proches sur plusieurs aspects, et notamment l'orientation de leurs empilements. Tous deux sont naturellement *face-on* dans des conditions de dépôt standard par *spin coating* à 100 °C^[2,19] Il est cependant possible, comme l'ont montré Martin Brinkmann et ses collègues, d'obtenir une orientation *edge-on* en effectuant le dépôt par *doctor blade*, puis de revenir à une orientation *face-on* par brossage de la couche active à haute température. Les spectres d'absorption des deux matériaux à l'état solide sont en outre très similaires, et révèlent l'existence de deux types d'agrégation chacune associée à une bande d'absorption distincte : l'une notée « 0-1 », minoritaire et centrée sur la longueur d'onde $\lambda_{0-1} \approx 640$ nm, l'autre notée « 0-0 », majoritaire et centrée sur la longueur d'onde $\lambda_{0-0} \approx 700$ nm, qui a pu être reliée à une agrégation de type ségrégué, c'est-à-dire dans laquelle chaque unité monomère se trouve au-dessus et au-dessous d'une unité monomère identique. Enfin, les analyses cristallographiques effectuées par diffraction électronique suggèrent que les paramètres de maille des cristaux de PffBT4T et de PF₂ sont extrêmement voisins^[18]

Des différences apparaissent lorsqu'on effectue un recuit à très haute température. Alors que le PF₂ reste remarquablement stable jusqu'à 300 °C, conservant son orientation *face-on*, on observe pour le PffBT4T une réorientation *edge-on* ainsi qu'une diminution du taux d'empilements ségrégués dès lors qu'on dépasse 250 °C. Il semble donc que le motif thiénothiophène apporte une plus grande stabilité aux agrégats ségrégués : sans lui, les chaînes macromoléculaires tendent vers un empilement désordonné, dans lequel les motifs benzothiadiazole peuvent librement alterner avec les motifs thiophène. Ce surcroît de stabilité des agrégats de PF₂ pourrait alors s'expliquer par les différences de géométrie des deux chaînes macromoléculaires : les libres-rotations du quaterthiophène limiteraient l'intensité du π -*stacking* que peut développer cette partie de la chaîne, là où le remplacement des deux thiophènes centraux par un motif thiénothiophène permettrait de forcer la planarisation et d'intensifier le π -*stacking*^[18]

Le PF₂ présente en outre un intérêt certain comme matériau photoactif dans des cellules solaires : il a permis d'obtenir un rendement de conversion η de 9,8 %, avec un maximum à 10,2 % pour les échantillons de plus hautes masses molaires, ce qui est honorablement comparable aux 10,8 % du PffBT4T et, dans tous les cas, largement supérieur au rendement de conversion de son analogue non-halogéné, noté ici le PX₀ (**fig. 1 d**), atteignant à peine 1,8 %.* La comparaison détaillée des paramètres photovoltaïques du PX₀ et du PF₂ montre qu'étonnamment, malgré un abaissement de 0,2 eV de la HOMO, la tension en circuit ouvert n'augmente presque pas lors de l'halogénéation (de 0,70 à 0,77 V) ; en revanche, le facteur de forme est multiplié par 1,5 (de 47 % à 71 %) et la densité de courant en court-circuit par plus de 3 (de 5,6 à 17,8 mA/cm²) ! Le PF₂ apparaît donc comme un matériau atypique, puisque contrairement à la quasi-totalité des polymères fluorés dont nous avons évoqué les propriétés dans le chapitre précédent, l'augmentation des performances photovoltaïques lors de la fluoration semble essentiellement due à des effets géométriques et morphologiques, et non à des effets énergétiques. Les propriétés d'absorption des polymères en solution confirment ce diagnostic : alors que le PF₂ présente une structure vibronique marquée, caractéristique de la présence d'agrégats dans la solution, de signature très semblable à celle de l'état solide du matériau et qui se dissolvent progressivement au fur et à mesure que l'on augmente la température, le PX₀ semble quant à lui totalement soluble à température ambiante, ce qui trahit ses difficultés à générer du π -*stacking* et à cristalliser^[19]

Dans le cadre de nos recherches sur la thématique des polymères chlorés et de la comparaison de leur comportement relativement à leurs analogues fluorés, il nous a donc semblé pertinent de synthétiser le « PCl₂ », c'est-à-dire l'analogue du PF₂ dans lequel les deux atomes de fluor du benzothiadiazole auront été remplacés deux atomes de chlore. C'est donc ce motif aromatique que nous avons dû synthétiser puis intégrer dans la structure macromoléculaire du terpolymère benzothiadiazole/thiophène/thiénothiophène.

* Depuis cette publication, ces rendements ont pu être légèrement améliorés, respectivement à 10,5 % pour le PF₂ et à 3,3 % pour le PX₀.

II - Synthèse et polymérisation du benzothiadiazole dichloré

1. Stratégie générale

Notre méthode de synthèse du PCl_2 , par couplages de Stille successifs, s'inspire largement des synthèses du PF_2 et du PX_0 , et avant elles, de celles du PffBT4T et du PBTFf4T par l'équipe d'Henry Yan. Rappelons-en brièvement les principes.

La synthèse (voir **fig. 2**) commence par la réduction catalytique de la 4,5-difluoro-2-nitroaniline par le dihydrogène sur du fer, du nickel, du palladium ou de l'étain. Les deux fonctions amine sont ensuite condensées par l'action du chlorure de thionyle en présence d'une base faible, ce qui permet la fermeture du cycle thiadiazole. On procède ensuite à la bromation des deux positions libres du cycle benzénique, à l'aide d'une solution de dibrome dans l'acide sulfurique fumant. On obtient ainsi le dibromure d'aryle nécessaire au couplage de Stille.*

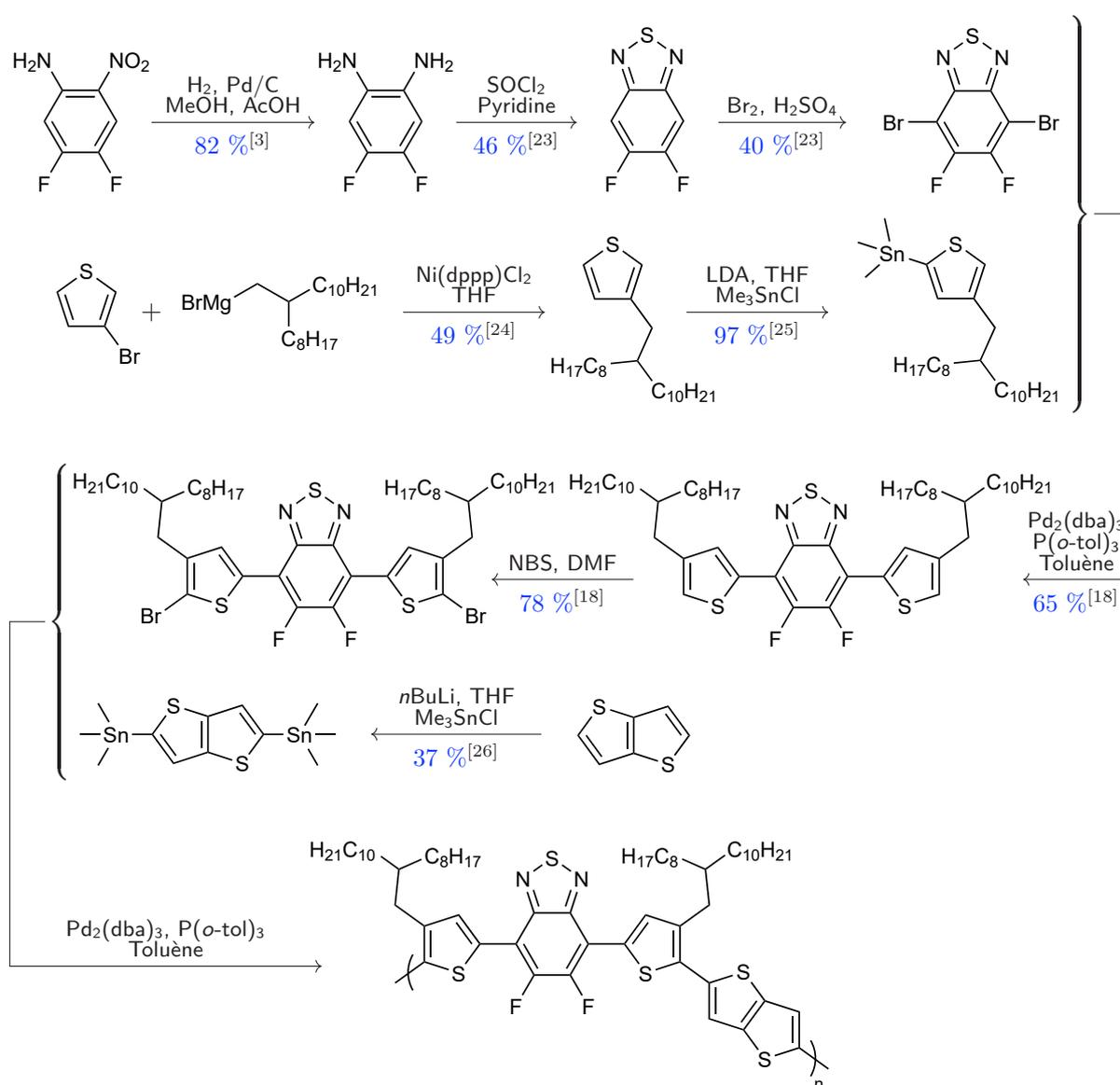


Fig. 2 – Exemple de synthèse du PF_2 d'après la littérature scientifique

* Depuis quelques années, à l'ICPEES, nous commandons directement ce composé au prix de 200 €/g.

Parallèlement, un bromoalcane (en l'occurrence le 1-bromo-2-octyldodécane) est converti en réactif de Grignard, puis fixé sur la position β d'un thiophène par couplage de Kumada avec le 3-bromothiophène. Ce thiophène β -alkylé est ensuite fonctionnalisé en position α , du côté opposé à la chaîne, par un groupement triméthylstannyle (parfois noté « TMSn »); la présence du soufre, qui oriente toutes les substitutions vers les positions α , l'encombrement stérique de la chaîne alkyle et l'utilisation d'une base forte et encombrée comme le LDA pour effectuer la déprotonation permettent de s'assurer de la régiosélectivité de la réaction.

Ces deux réactifs, le benzothiadiazole dibromé et le thiophène stannylé, dans un rapport molaire de 1 pour 2, sont alors couplés par réaction de Stille dans le THF ou dans le toluène en présence d'un catalyseur au palladium. On forme ainsi une triade thiophène/benzothiadiazole/thiophène. À ce stade, la conjugaison est déjà suffisante pour absorber une partie du spectre visible : le produit obtenu est un solide jaune vif qui, à température ambiante, prend un aspect pâteux en raison de la longueur de ses chaînes latérales qui l'empêche de cristalliser. Il ne reste plus qu'à procéder à une ultime bromation des positions α extérieures des deux thiophènes à l'aide de *N*-bromosuccinimide, pour obtenir le monomère dibromé qui sera ensuite polymérisé par couplage de Stille avec le 2,5-bis(triméthylstannyl)thiéno[3,2-*b*]thiophène pour obtenir le PF₂.

Dans ses grandes lignes, cette méthode peut être adaptée pour synthétiser le PCl₂; l'idée consiste à réemployer les mêmes modes opératoires, éventuellement en les adaptant, en partant par exemple de la 4,5-dichloro-1,2-phénylènediamine, une espèce chimique qui a le bon goût d'être commercialement disponible et relativement bon marché (environ 7,5 €/g). Toutefois, comme nous l'avons vu dans le chapitre II, les réactivités du chlore et du fluor ne sont pas parfaitement identiques, et cette différence est susceptible d'interférer avec le bon déroulement des opérations que nous venons de décrire.

2. Synthèse de la triade thiophène/benzothiadiazole/thiophène

2a. Synthèse du thiophène β -alkylé

La synthèse du 2-triméthylstannyl-4-(2-octyldodécyl)thiophène (voir **fig. 3**) est naturellement identique, que l'on souhaite greffer ce thiophène sur un benzothiadiazole difluoré ou dichloré. À l'ICPEES, nous la débutons par la conversion, quasi-quantitative, du 2-octyldodécane-1-ol commercial en 1-bromo-2-octyldodécane (**1**^{*}) par réaction d'Appel, en présence de *N*-bromosuccinimide ou « NBS », jouant le rôle de libérateur d'ions bromure, et de triphénylphosphine, permettant de faciliter la rupture de la liaison carbone-oxygène. Cette étape est généralement réalisée sur une grande quantité de réactifs, de l'ordre d'une centaine de millilitres, la chaîne 2-octyldodécyle bromée étant un réactif commun à de nombreuses synthèses (nous la retrouverons d'ailleurs dans les chapitres V et VI).

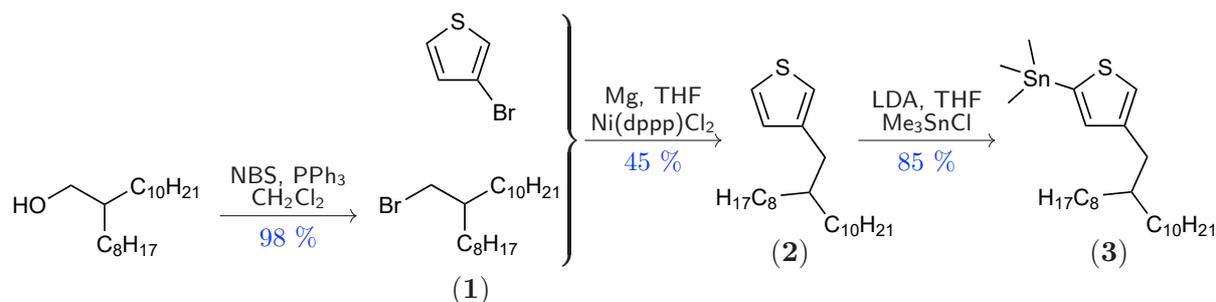


Fig. 3 – Synthèse du 2-(TMSn)-4-(2-octyldodécyl)thiophène

* Les espèces chimiques référencées par un nombre en gras correspondent aux produits synthétisés à l'ICPEES au cours de cette thèse; les modes opératoires détaillés sont rassemblés en fin de document (p. 245 à 261).

La seconde étape consiste en un couplage de Kumada entre la chaîne bromée (**1**), transformée *in situ* en organomagnésien mixte (plus couramment appelé « réactif de Grignard ») par l'action du magnésium préalablement décapé à l'acide chlorhydrique, et le 3-bromothiophène commercial. Cette réaction se fait dans le THF en présence d'un catalyseur au nickel ou au palladium, ici, en l'occurrence, le dichloro[1,3-bis(diphénylphosphino)propane]nickel(II) ou Ni(dppp)Cl₂. Il n'est pas nécessaire de protéger les positions α du thiophène, en revanche il faut utiliser un excès de réactif de Grignard pour compenser l'existence de couplages de Wurtz parasites.

La troisième étape est la fonctionnalisation de la position α du thiophène β -alkylé (**2**) par un groupement triméthylstannyle. Cette réaction se fait dans le THF à -78 °C; on utilise successivement une base forte et encombrée comme le LDA pour venir déprotomer la position α opposée à la chaîne alkyle (celle-ci, en raison de son encombrement stérique, empêchant l'accès à la position α dont elle est voisine) puis un excès de chlorure de triméthylétain (Me₃SnCl) qui vient réagir sur le carbanion. Comme la plupart des produits stannylés, le thiophène α -stannylé (**3**) est instable en milieu acide et ne peut donc pas être purifié par chromatographie sur colonne de silice; dans la mesure où il est également trop lourd pour être distillé, et impossible à recristalliser car liquide, il est nécessaire d'accepter la présence d'impuretés dans ce produit et d'en tenir compte pour l'étape ultérieure, celle du premier couplage de Stille.

2b. Premières étapes de la synthèse de la triade

Intéressons-nous à présent à la synthèse du benzothiadiazole dichloré. Nous avons choisi comme réactif initial la 4,5-dichloro-1,2-phénylènediamine de préférence à un composé nitré (par exemple le 4,5-dichloro-1,2-dinitrobenzène) car sa disponibilité et son coût ne justifiaient pas, à nos yeux, la réalisation d'une étape supplémentaire de réduction des groupements nitro.

La première étape consiste donc à « refermer » le cycle thiadiazole par condensation des deux amines avec élimination d'eau et de chlorure d'hydrogène, sous l'effet du chlorure de thionyle (SOCl₂) en excès qui sert à la fois à apporter l'atome de soufre dans le nouveau cycle et à déplacer l'équilibre de la réaction par consommation de l'eau produite. Cette réaction nécessite également la présence d'une base faible (typiquement la pyridine^[23,27] ou, plus rarement, la triéthylamine^[3,28]) pour arracher au cycle les hydrogènes labiles; en outre, elle est favorisée par l'extension de l'aromaticité du benzène à un second cycle, ce qui est facteur de stabilité.

Plusieurs variantes de cette étape ont été réalisées. Nous avons commencé par suivre les modes opératoires proposés par Z. Hu *et al*^[27] et par Z. Zhu *et al*^[28] qui avaient déjà travaillé sur la synthèse du benzothiadiazole dichloré en diluant le chlorure de thionyle (respectivement 2,5 et 4 équivalents) et la base faible (respectivement 3 équivalents de pyridine et 4 équivalents de triéthylamine) dans un solvant chloré (respectivement le chloroforme et le dichlorométhane). Nous ne sommes cependant pas parvenus à dépasser 54 % de rendement, contre 68 à 73 % dans la littérature. Devant ce demi-échec, nous nous sommes alors rabattus sur une méthode plus simple, utilisée pour la synthèse du benzothiadiazole difluoré, dans laquelle la pyridine joue elle-même le rôle de solvant^[23]; en optimisant la durée de la réaction (nous l'avons laissée se poursuivre pendant 72 heures, contre seulement 6 heures chez L. Dou *et al*^[23]) nous avons finalement atteint un rendement record de 76 % en 5,6-dichloro-2,1,3-benzothiadiazole (**4**).

La deuxième étape est la bromation des deux positions libres du cycle benzénique. Là encore, plusieurs méthodes ont été expérimentées. Dans le cas du benzothiadiazole difluoré, la bromation peut se faire par l'action du dibrome en large excès (10 équivalents) dans l'acide sulfurique fumant^[23]. Cette méthode n'a ici donné aucun résultat, et le 5,6-dichloro-2,1,3-benzothiadiazole (**4**) a récupéré quasi-intégralement. En revanche, la méthode de Z. Hu *et al*^[27] a cette fois donné de bien meilleurs résultats : en utilisant 20 équivalents de dibrome en solution dans l'acide bromhydrique, et en chauffant à 130 °C pendant 48 heures, nous sommes parvenus à un rendement de 85 % en 4,7-dibromo-5,6-dichloro-2,1,3-benzothiadiazole (**5**).

C'est cependant l'étape de formation de la triade thiophène/benzothiadiazole/thiophène qui a posé le plus de problèmes, essentiellement liés à la différence de réactivité du chlore et du fluor. Dans le cas du benzothiadiazole difluoré, le couplage avec les thiophènes stannylés s'effectue sans problème : le fluor, contrairement aux autres halogènes, n'est pas un site réactif lors de la réaction de Stille, de sorte que l'organostannique ne pourra venir attaquer que les positions bromées du benzothiadiazole. Cette réaction est donc généralement conduite dans des conditions plutôt rudes : on utilise le toluène comme solvant, on chauffe à 120 °C pendant 24 heures, avec un net excès de thiophène stannylé (de l'ordre de 2,5 équivalents) afin de compenser les réactions parasites (notamment les couplages inter-thiophènes) et de tenir compte de la présence d'impuretés. Le catalyseur au palladium utilisé est l'un des plus usuels : le Pd₂(dba)₃ associé à la tri-*ortho*-tolylphosphine^[18]

Il n'en va plus de même dans le cas du benzothiadiazole dichloré, car la réactivité du chlore dans la réaction de Stille, bien que moindre que celles du brome ou de l'iode, n'est pas négligeable. Dans ces conditions, la réaction menée dans les mêmes conditions que pour le benzothiadiazole difluoré mène à un rendement quasi-nul. La composition du milieu réactionnel en fin de manipulation n'a pas pu être déterminée avec certitude, mais l'existence de plusieurs produits distincts, tous d'une couleur jaune vif, a pu être prouvée par chromatographie sur couche mince ; cet élément, et nos connaissances sur la réaction de Stille, nous amènent à conclure à l'existence de multiples couplages parasites avec les positions 5 et 6 (chlorées) du benzothiadiazole, en compétition avec les positions 4 et 7 (bromées).

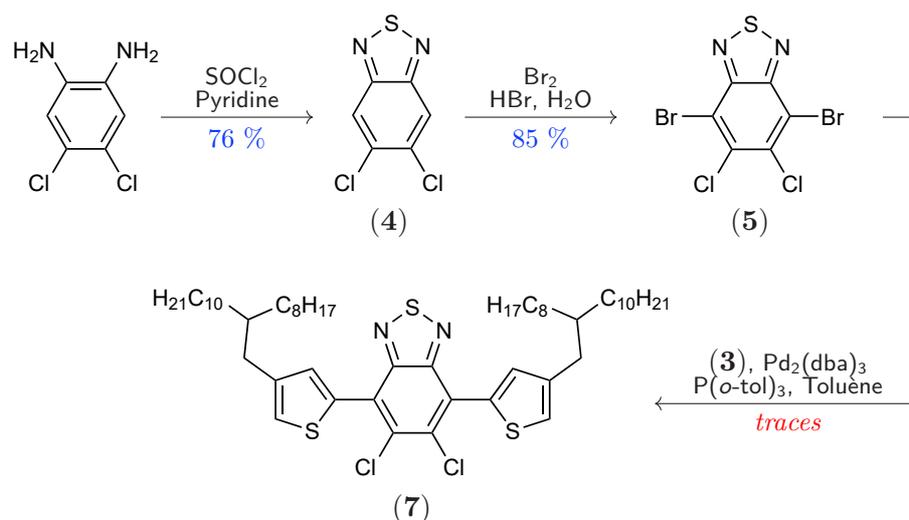


Fig. 4 – Tentative de synthèse de la triade thiophène/benzothiadiazole/thiophène passant par l'intermédiaire dibromé

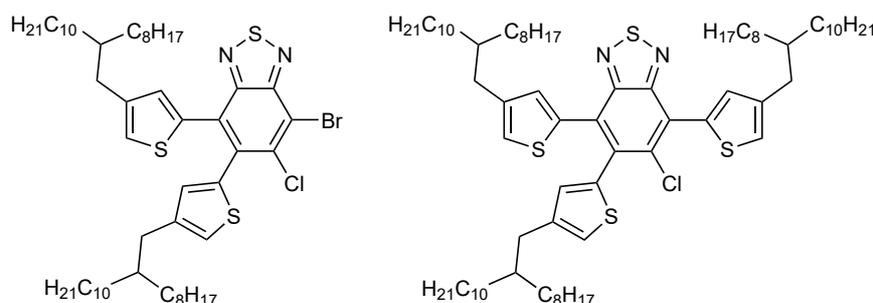


Fig. 5 – Exemples d'adduits benzothiadiazole/thiophène possiblement issus de réactions parasites avec les positions chlorées

2c. Passage par l'intermédiaire diodé

Notre première stratégie pour régler ce problème a été une stratégie de « contournement ». On sait en effet que dans de nombreux exemples de couplages de Stille, toutes choses égales par ailleurs, un site chloré est moins réactif qu'un site bromé, lui-même moins réactif qu'un site iodé ; de là, notre idée de passer par un intermédiaire diodé pour jouer sur la différence de réactivité entre le chlore et l'iode, possiblement supérieure à celle qui sépare le chlore et le brome.

La littérature scientifique recense peu d'exemples de synthèses de benzothiadiazoles 4,7-diiodés, et aucune du 4,7-diiodo-5,6-dichloro-2,1,3-benzothiadiazole. Nous avons donc, en premier lieu, tenté d'adapter la méthode de bromation qui avait si bien fonctionné. La réaction du 5,6-dichloro-2,1,3-benzothiadiazole (**4**) avec 20 équivalents de diiode en solution dans l'acide iodhydrique, en chauffant à 130 °C pendant 48 heures, n'a cependant donné aucun résultat.

Nous nous sommes donc reportés sur l'adaptation de réaction d'iodation existantes. Michael Therien et Kimihiro Susumu ont par exemple réalisé la synthèse du 4,7-diiodo-2,1,3-benzothiadiazole en utilisant du diiode en présence d'acide sulfurique et de sulfate d'argent (Ag_2SO_4) avec un rendement de 43 %^[29] ; Alessandra Gianoncelli et ses collègues ont quant à eux réalisé, avec un rendement de 70 %, l'iodation d'un benzimidazole dichloré^[30] de structure tout à fait analogue à celle de notre 5,6-dichloro-2,1,3-benzothiadiazole (**4**). C'est cette réaction, dans l'acide sulfurique en présence de 4 équivalents de diiode et d'un équivalent d'acide orthoperiodique (H_5IO_6), qui a permis d'obtenir le 4,7-diiodo-5,6-dichloro-2,1,3-benzothiadiazole (**6**) avec un rendement très faible de 12 %. En réduisant la durée de chauffage à 60 °C de 4 à 2 heures, nous sommes cependant parvenus à améliorer légèrement ce rendement, jusqu'à 18 %.*

L'étape suivante a posé d'autres problèmes, plus inattendus. Le 4,7-diiodo-5,6-dichloro-2,1,3-benzothiadiazole est en effet caractérisé par une solubilité extrêmement faible, très inférieure, en particulier, à celle du 4,7-dibromo-5,6-dichloro-2,1,3-benzothiadiazole, y compris à haute température (120 °C) dans les solvants usuels du couplage de Stille (le THF et le toluène). N'étant pas capables de solubiliser les réactifs, nous avons néanmoins tenté la réaction en milieu diphasique, espérant que la formation du bisadduit benzothiadiazole/thiophène puis du trisadduit thiophène/benzothiadiazole/thiophène, plus solubles grâce à leurs longues chaînes aliphatiques, permettrait de déplacer la réaction vers la consommation du benzothiadiazole. Il n'en a malheureusement rien été, et nous avons dû abandonner cette voie de synthèse.

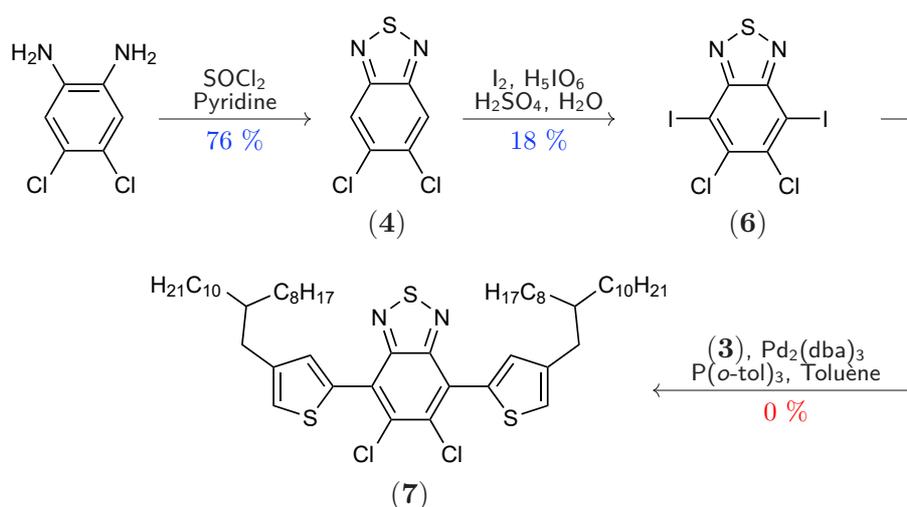


Fig. 6 – Tentative de synthèse de la triade thiophène/benzothiadiazole/thiophène passant par l'intermédiaire diodé

* Merci à Clémentine Armand et Solenne Roumieux, élèves-ingénieurs de 2^e année à l'ECPM, qui pendant leur stage ont travaillé sous ma direction sur l'iodation du benzothiadiazole dichloré.

2d. Passage par l'intermédiaire dibromé avec optimisation des conditions opératoires

Nous sommes donc revenus à notre intermédiaire dibromé avec une stratégie d'optimisation : n'était-il pas possible, en changeant les conditions opératoires (proportions des réactifs, solvant, catalyseur, température, temps de réaction) d'empêcher ou au moins de limiter le couplage de Stille sur les positions chlorées de benzothiadiazole ?

En règle générale, les réactions de Stille utilisées pour la synthèse de semi-conducteurs organiques se déroulent dans le THF à 80 °C ou dans le toluène à 120 °C. Afin de dépasser les températures d'ébullition de ces deux solvants (respectivement 66 °C et 111 °C), les réactions sont faites dans une fiole de Schlenk à bouchon vissé, permettant de travailler à des pressions très supérieures à la pression atmosphérique. Les autres paramètres dépendent largement du choix du catalyseur, et plus précisément des ligands qui complexent le palladium(0).

Le catalyseur le plus courant est le tris(dibenzylidèneacétone)dipalladium(0), ou Pd₂(dba)₃ (voir **fig. 7 a**). Dans l'immense majorité des cas, il est utilisé en association avec 4 équivalents de tri-*ortho*-tolylphosphine ; une réaction *in situ* permet alors au palladium d'échanger ses ligands pour former un nouveau complexe, de type Pd(P(*o*-tol)₃)_n ou Pd(dba)(P(*o*-tol)₃)_{n-1}. Les phosphines sont en effet plus compatibles que les ligands bidentates avec les variations successives de degré d'oxydation subies par le palladium (de 0 à +II) au cours du cycle catalytique^[31,32]. Dans ces conditions, il est d'usage de laisser la réaction se dérouler pendant 24 heures, parfois plus (on estime néanmoins qu'au-delà de 72 heures la réaction n'évolue plus car le palladium quitte progressivement le cycle catalytique) ; mais comme l'essentiel des couplages ont lieu pendant les toutes premières heures de la réaction, il peut être pertinent, pour éviter la formation de sous-produits indésirables, d'interrompre la manipulation beaucoup plus tôt.

Il existe cependant de nombreux autres catalyseurs au palladium. On peut notamment citer le tétrakis(triphénylphosphine)palladium(0) ou Pd(PPh₃)₄, un autre complexe de palladium relativement courant (**fig. 7 b**). Par rapport au Pd₂(dba)₃ et à ses dérivés, il est beaucoup moins stable (il nécessite d'être préparé quelques jours avant son utilisation) et nécessite généralement des durées de réaction d'au moins 48 heures pour être efficace. Son utilisation peut s'avérer intéressante pour nous, dans la mesure où il est susceptible, grâce à son action plus modérée, d'éviter les couplages possédant les énergies d'activation les plus élevées ; Z. Hu *et al.* l'ont récemment utilisé pour la synthèse de cette même triade, avec un rendement d'environ 30 %^[27]

Enfin, nous avons également voulu tester le [1,1'-bis(diphénylphosphino)ferrocène]dichloropalladium(II) ou Pd(dppf)Cl₂, un complexe bimétallique de fer(II) et de palladium(II), ce dernier étant réduit *in situ* en palladium(0) actif par l'action sacrificielle d'une quantité équivalente de réactif stannylé^[32,33]. Ce catalyseur (**fig. 7 c**), moins répandu que les précédents, a été utilisé avec succès par Y. Zhang *et al.* pour une réaction quasiment identique à la notre, le couplage d'un benzothiadiazole dibromé et dichloré avec un triophène α -stannylé sans chaîne aliphatique^[34]

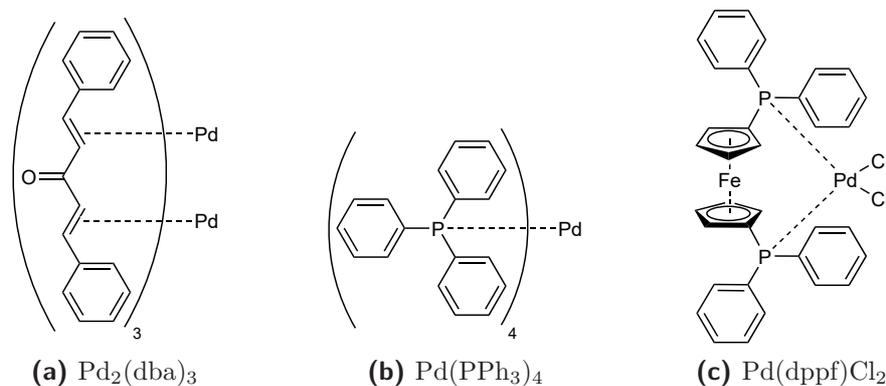


Fig. 7 – Catalyseurs au palladium utilisés pour les couplages de Stille

Afin de limiter au maximum le risque de couplage sur les positions 5 et 6 du benzothiadiazole, l'idéal aurait été de travailler dans des proportions de 2 thiophènes par benzothiadiazole, c'est-à-dire en stœchiométrie de fonctions réactives ; mais nous en avons vu l'impossibilité, due à la présence d'impuretés dans le 2-triméthylstanny1-4-(2-octyldodécyl)thiophène (**3**). Finalement, nous avons donc élevé la quantité de thiophène à 2,1 équivalents, nous permettant de tenir compte de la présence d'une petite marge (jusqu'à 5 %) d'impuretés.

Cinq réactions supplémentaires ont donc été effectuées. L'utilisation du Pd₂(dba)₃ associé à la tri-*ortho*-tolylphosphine s'est faite dans des conditions plus douces (4 heures à 80 °C dans le THF) que lors de notre premier essai. Pour le Pd(PPh₃)₄* et le Pd(dppf)Cl₂, nous avons à chaque fois testé deux méthodes, une « dure » (dans le toluène à 120 °C) et une « douce » (dans le THF à 80 °C, si possible avec un temps de réaction plus court). Les produits ont ensuite été purifiés par séparation sur colonne de silice.

Catalyseur	Solvant	Temps de réaction	Température	Rendement
Pd(PPh ₃) ₄	THF	48 h	80 °C	17 %
	Toluène	48 h	120 °C	24 %
Pd(dppf)Cl ₂	THF	2 h	80 °C	2 %
	Toluène	24 h	120 °C	53 %
Pd ₂ (dba) ₃ /P(<i>o</i> -tol) ₃	THF	4 h	80 °C	63 %

Fig. 8 – Rendements des couplages de Stille entre le thiophène et le benzothiadiazole en fonction des conditions opératoires

Comme prévu, c'est le Pd(PPh₃)₄ qui semble avoir l'action la plus modérée, puisque malgré des temps de réaction de 48 heures, les rendements sont de l'ordre de 20 %, avec une légère dépendance à la température. Les chromatographies sur couche mince suggèrent également que le seul autre produit formé est un mono-adduit. Le Pd(dppf)Cl₂ semble plus efficace, puisqu'il permet de dépasser 50 % de rendement à condition qu'on lui laisse le temps d'opérer. Mais le meilleur résultat est obtenu avec le couple Pd₂(dba)₃/tri-*ortho*-tolylphosphine qui, dans les conditions « douces », permet finalement de récupérer la triade thiophène/benzothiadiazole/thiophène (**7**) avec un rendement de 63 %.

2e. Obtention du monomère

La dernière étape de la synthèse du monomère consiste tout simplement à fonctionnaliser les positions α libres des deux thiophènes par des halogènes (**fig. 9**) permettant ensuite de réaliser la polymérisation par couplage de Stille.

Quel halogène choisir ? La question mérite d'être posée car, comme dans le cas précédent, les deux atomes de chlore du benzothiadiazole sont susceptibles de provoquer des couplages parasites lors de la polymérisation ; de tels couplages risqueraient non seulement de modifier les propriétés opto-électroniques du polymère, en altérant le chemin de conjugaison le long de la chaîne macromoléculaire, mais aussi de former un réseau tridimensionnel thermodurcissable, insoluble et infusible, impossible à utiliser. Néanmoins, le risque est ici très faible, en raison de la différence de réactivité entre les positions α du thiophène, nettement favorisées par la proximité de l'atome de soufre, et les positions 5 et 6 du benzothiadiazole. C'est donc finalement le brome qui a été employé.

* Le tétrakis(triphénylphosphine)palladium(0) a été synthétisé au laboratoire par réduction du chlorure de palladium(II) par l'hydrazine dans le DMSO en présence de triphénylphosphine en excès, suivant le protocole proposé par D. R. Coulson *et al.*^[35] Le mode opératoire détaillé est décrit p. 248.

La préparation du monomère dichloré s'est effectuée de façon analogue à celle du monomère difluoré intervenant dans la synthèse du PF₂. Dans ce cas, la triade thiophène/benzothiazole/thiophène est solubilisée dans le *N,N*-diméthylformamide ou « DMF » ; on ajoute ensuite deux équivalents de NBS (en utiliser davantage pourrait conduire à la bromation des positions β libres des thiophènes), on porte le mélange à 60 °C et on laisse réagir pendant une nuit sous agitation^[18] En ce qui concerne la bromation de la triade dichlorée, nous avons dû tenir compte d'un phénomène supplémentaire : l'immiscibilité de la triade (7) (qui se présente, à température ambiante, sous la forme d'une huile visqueuse jaune vif) avec le DMF ; l'ajout d'un peu de chloroforme a permis de solubiliser complètement le réactif et de procéder à la bromation, avec un rendement tout à fait correct de 71 % en monomère dibromé (8).

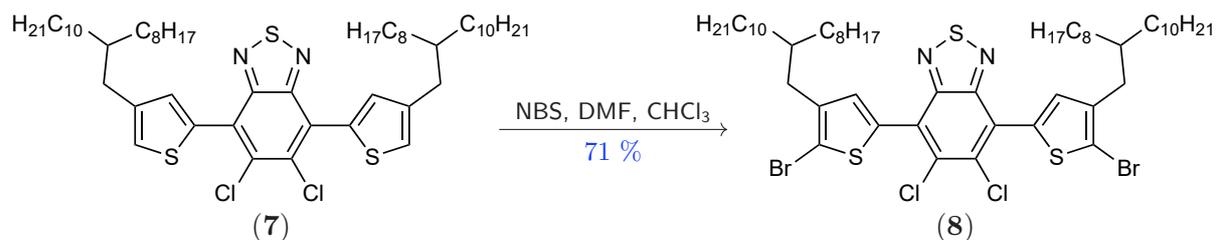


Fig. 9 – Dernière étape de la synthèse du monomère dichloré

3. Synthèse du 2,5-bis(triméthylstannyl)thiéno[3,2-*b*]thiophène

La synthèse du second comonomère, le thiénothiophène distannylé, est pour sa part connue et fort bien documentée, dans la mesure où il s'agit d'un synthon extrêmement courant dans la composition des polymères semi-conducteurs. Il existe des dizaines de modes opératoires presque identiques, mais présentant des variations de rendement étonnamment importantes (de 33 % chez Xu *et al.*^[36] à 90 % chez Madathil *et al.*^[37]). Quasiment tous reposent sur la solubilisation du thiéno[3,2-*b*]thiophène dans le THF anhydre, son refroidissement dans un bain de neige carbonique, l'ajout d'environ 2 équivalents de *n*-butyllithium permettant la formation d'un dicarbanion, enfin l'addition de chlorure de triméthylétain pour stannuler les sites anioniques. Le 2,5-bis(triméthylstannyl)thiéno[3,2-*b*]thiophène (9) peut alors être purifié par recristallisation dans le méthanol ou l'acétonitrile avec, dans notre cas, un rendement de 61 %.

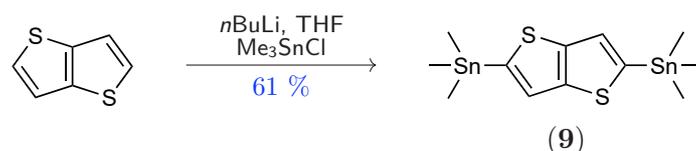


Fig. 10 – Synthèse du 2,5-bis(triméthylstannyl)thiéno[3,2-*b*]thiophène

4. Polymérisation

La polymérisation de la triade dibromée (8) et du thiénothiophène distannylé (9) repose sur un nouveau couplage de Stille. Il s'agit ici d'une polymérisation par étapes (les chaînes croissent par « à-coups » et non par ajouts successifs de monomères : le couplage de deux chaînes de degrés de polymérisation *n* et *m* est possible, et donnera une chaîne de degré de polymérisation *n* + *m*) et plus précisément d'une polycondensation (il y a élimination d'une partie des monomères, en l'occurrence des atomes de brome d'une part et des groupements TMSn d'autre part) qui nous permet d'obtenir un copolymère linéaire et strictement alterné (exception faite des éventuels défauts issus de l'homocouplage de deux unités stannylées).

Comme toutes les polymérisations par étapes, celle-ci est régie par l'équation de Carothers, qui relie le degré de polymérisation DP théorique au rapport stoechiométrique R_s des deux comonomères au taux de conversion X de la réaction :

$$DP = \frac{1 + R_s}{1 + R_s - 2 R_s X}$$

et qui donne, lorsque tous les monomères ont été consommés :

$$\lim_{X \rightarrow 1} DP = \frac{1 + R_s}{1 - R_s}$$

Si, de plus, on se place dans des conditions stoechiométriques rigoureuses, on tend vers :

$$\lim_{R_s \rightarrow 1} \left(\lim_{X \rightarrow 1} DP \right) = +\infty$$

Pour obtenir les chaînes macromoléculaires les plus longues possibles, les deux comonomères doivent donc être dans des proportions aussi proches que possible des proportions stoechiométriques. Afin de maximiser nos chances d'obtenir des polymères de longueurs de chaînes importantes (il est notamment essentiel de dépasser la longueur de conjugaison effective) nous prenons donc deux précautions :

- chaque comonomère subit, préalablement à la polymérisation, une double-purification afin de minimiser la présence d'impuretés résiduelles susceptibles de fausser la stoechiométrie ;
- la pesée de chacun des comonomères s'effectue avec une précision d'au moins 0,05 mg (pour des masses d'environ 150 à 300 mg, soit une précision de l'ordre de 1,5 à 3 ‰).

D'autres précautions doivent être prises concernant le catalyseur au palladium, en l'occurrence 0,02 équivalent de $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ associé à 0,08 équivalent de tri-*ortho*-tolylphosphine. Le palladium au degré d'oxydation 0 étant particulièrement sensible à l'oxygène, il doit être stocké sous gaz inerte, et le milieu réactionnel doit également être inerté, par bullage d'argon pendant 30 à 40 minutes dans la solution de toluène contenant déjà les monomères et la phosphine. Le $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ est ensuite ajouté dans la fiole de Schlenk sous contre-courant d'argon, et de brefs cycles vide/argon supplémentaires peuvent être effectués pour éliminer toute trace d'oxygène. Enfin, le milieu réactionnel est couvert et chauffé à 120 °C.

Comme nous l'avons déjà mentionné, la durée d'un couplage de Stille catalysé par le $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ et la tri-*ortho*-tolylphosphine est généralement de 24 heures ; c'est la durée qui a été choisie dans le cas du PF_2 et que nous avons reprise dans le cas du PCl_2 . Il peut arriver qu'on prolonge le temps de réaction au-delà de 24 heures, mais une telle démarche est rarement nécessaire dans le cas d'une polymérisation, pour plusieurs raisons :

- lorsque les polymères conjugués sont trop longs, ils ont tendance à précipiter et donc à quitter le milieu réactionnel, de sorte que leur longueur de chaîne maximale est alors fixée par leur solubilité plutôt que par la durée de la réaction ;
- au fur et à mesure de la polymérisation, les réactions parasites (en particulier les homocouplages des unités stannylées) rompent la stoechiométrie des fonctions et abaissent le degré de polymérisation maximal prévu par l'équation de Carothers ;
- dans tous les cas, le palladium s'use et quitte progressivement le cycle catalytique, de sorte qu'au bout de 72 heures, la polymérisation peut être considérée comme arrêtée.

À l'issue de la polymérisation, les bouts de chaînes macromoléculaires sont « terminés » par l'ajout d'unités monofonctionnelles : le 2-bromothiophène et le 2-triméthylstannylthiophène. Le polymère est alors précipité dans l'éthanol, puis fractionné par extraction Soxhlet dans des solvants d'efficacités croissantes (éthanol, cyclohexane, chlorobenzène, ODCB) entraînant des macromolécules de solubilités décroissantes, donc de longueurs croissantes. Les polymères sont nettoyés de leurs éventuels résidus de palladium avec une solution de diéthylthiocarbamate de sodium ($\text{NaS}_2\text{CNET}_2$) à 70 °C, puis lavés à l'eau, concentrés à l'évaporateur rotatif, récupérés à l'état solide par filtration sur nylon, et enfin étuvés à 80 °C sous vide.

III - Étude de l'analogue dichloré du PF₂

À l'issue de la polymérisation et des diverses opérations de fractionnement et de traitement, le PCl₂ se retrouve quasi-intégralement dans la phase cyclohexane de l'extraction Soxhlet : la masse de matière solide et sèche qu'on y récupère représente approximativement 91 % de rendement. À première vue (il faudra s'assurer de la concordance de leurs masses molaires pour vérifier que ce phénomène est lié à la nature du polymère et non à l'éventuelle influence de la longueur des chaînes) il est donc plus soluble que le PX₀ et le PF₂ qui ne quittaient le filtre de l'extracteur Soxhlet que dans le chlorobenzène, un solvant plus efficace. À l'état solide, il a l'aspect d'un film assez épais et relativement rigide, de couleur violette ; en solution, sa couleur évolue vers des teintes plus bleutées.

Ce matériau a été comparé au PX₀ et au PF₂ sous différents angles : distribution des masses molaires, propriétés thermophysiques, propriétés d'absorption, niveaux d'énergie HOMO et LUMO, transport de charges et finalement performances en cellules solaires.

1. Distribution des masses molaires

Lorsqu'on effectue la synthèse d'un polymère semi-conducteur (ou de tout autre polymère, du reste) la première caractérisation à mener est généralement l'identification de la distribution des masses molaires, ou du moins des trois paramètres qui permettent de la décrire :

- la masse molaire moyenne en nombre M_n ;
- la masse molaire moyenne en masse M_w ;
- l'indice de polymolécularité D , dont on rappelle qu'il est défini par :

$$D = \frac{M_w}{M_n}$$

Ces trois paramètres sont généralement mesurés par chromatographie d'exclusion stérique (ou « SEC », pour *size exclusion chromatography*^{*}). Cette technique consiste à séparer les macromolécules d'un échantillon polydisperse en fonction de leur volume hydrodynamique, c'est-à-dire le volume occupé par une pelote macromoléculaire en solution. En éluant une solution du polymère au travers d'une phase stationnaire poreuse, les pelotes sont d'autant plus retenues sur la colonne qu'elles sont petites et viennent donc se loger dans les pores ; le temps d'éluion est donc une fonction décroissante de la longueur des chaînes macromoléculaires. Un étalonnage par rapport à des échantillons de masses molaires connues permet alors de convertir le temps d'éluion en une masse molaire.

Dans le cas des polymères semi-conducteurs, cette méthode d'analyse présente cependant plusieurs difficultés. En premier lieu, ces matériaux sont souvent peu solubles, moins en tous cas que la moyenne des polymères dont on mesure habituellement les masses molaires par SEC ; il peut donc être difficile d'obtenir des solutions concentrées, d'autant que les échantillons sont généralement filtrés pour ne pas encrasser les colonnes par l'injection d'un dépôt solide, ce qui risque d'en éliminer l'éventuelle fraction insoluble. Par ailleurs, l'étalonnage est généralement réalisé avec des échantillons monodisperses de polymères usuels (typiquement du polystyrène, car il s'agit d'un des rares polymères dont on sache contrôler avec précision la polymérisation pour obtenir de tels échantillons) qui, à longueurs de chaînes égales, n'ont pas le même comportement en solution que nos polymères conjugués et notamment pas le même volume hydrodynamique ; la mesure sera donc d'autant plus éloignée de la réalité que les polymères étudiés sont structurellement différents du polymère de référence. Pour ne rien arranger, le volume hydrodynamique d'un polymère donné dépendra évidemment de son solvant.

* Les termes « chromatographie par perméation de gel » et « GPC » (*gel permeation chromatography*) sont aussi couramment utilisées pour désigner la même technologie.

Dans la pratique, la littérature scientifique recense deux principaux modes opératoires permettant de caractériser les polymères semi-conducteurs. Le premier, très usuel, consiste à effectuer la mesure en utilisant comme éluant du THF à température ambiante ; facile d'accès, il fournit néanmoins des valeurs de masses molaires dont on sait qu'elles sont assez éloignées de la réalité. Le second, plus rare, utilise un solvant beaucoup plus adapté aux matériaux conjugués, typiquement de l'*ortho*-dichlorobenzène (« ODCB ») ou du 1,2,4-trichlorobenzène (« TCB ») que l'on porte à haute température en même temps que l'appareil lui-même ; il a l'avantage de mieux garantir la solubilité de nos polymères et vraisemblablement de réduire l'erreur commise, sans pour autant la supprimer totalement.

Quoi qu'il en soit, il est important de ne comparer que des valeurs issues de méthodes d'analyse comparables et de toujours garder en tête la manière donc les valeurs ont été obtenues ; pour notre part, nous avons eu l'opportunité de réaliser toutes nos mesures par la seconde méthode.*

La distribution de masses molaires du PCl_2 a été caractérisée par cette technique en utilisant comme éluant le TCB à 150 °C.** Il en résulte une masse molaire moyenne en nombre d'environ 50 000 g/mol, ce qui, divisé par la masse molaire de l'unité monomère ($M_0 = 1\,066,56$ g/mol) donne un degré de polymérisation moyen en nombre de l'ordre de 47. Nous sommes donc dans les mêmes ordres de grandeur que dans les cas du PX_0 et du PF_2 , sachant que pour ce dernier plusieurs batchs de différentes masses molaires avaient été synthétisés^[19] ; dans la suite, afin d'effectuer les comparaisons les plus précises possibles, nous avons choisi de nous référer à celui dont la masse molaire moyenne était la plus proche de celle du PCl_2 .

Polymère	M_n	M_w	DP_n	DP_w	\mathcal{D}
PX_0	44 000 g/mol	62 000 g/mol	44	62	1,4
PF_2	45 000 g/mol	103 500 g/mol	44	100	2,3
PCl_2	50 000 g/mol	634 800 g/mol	47	595	12,7

Fig. 11 – Comparaison des distributions des masses molaires du PX_0 , du PF_2 et du PCl_2

Si l'on s'en tient à la comparaison des valeurs des masses molaires moyennes en nombre M_n et des degrés de polymérisation moyens en nombre DP_n , les trois matériaux peuvent être considérés comme comparables. En revanche, la valeur obtenue pour la masse molaire moyenne en masse M_w du PCl_2 est beaucoup plus surprenante, d'autant qu'un indice de polymolécularité aussi haut est difficilement atteignable avec une méthode de polymérisation par étapes basée sur la réaction de Stille.

Outre l'éventuelle erreur de mesure ou de manipulation, une hypothèse explicative pourrait être que cette valeur soit due à l'existence d'un petit nombre de couplages de Stille entre les bithiophènes distannylés et l'une des positions chlorées du benzothiadiazole, qui servent ainsi de point de départ à la croissance par étapes d'une nouvelle chaîne macromoléculaire branchée sur la chaîne principale. De tels branchements auraient pour effet de gêner de repliement de la macromolécule en pelote statistique, d'accroître son volume hydrodynamique et donc finalement d'augmenter artificiellement la masse molaire mesurée par chromatographie d'exclusion stérique.

* Merci à Olivier Boyron, ingénieur de recherche au C2P2 de Lyon, qui a réalisé pour nous les caractérisations par chromatographie d'exclusion stérique à haute température de tous les polymères synthétisés dans le cadre de cette thèse.

** Les modes opératoires détaillés des analyses physiques et physico-chimiques des matériaux employées au cours de cette thèse sont rassemblés en fin de document (p. 263 à 265).

2. Propriétés thermophysiques

Un autre passage obligé de la caractérisation d'un polymère est la détermination de ses propriétés thermophysiques. Par ce terme, nous entendons les températures des transitions de phases (la ou les transitions vitreuses, la fusion si elle existe) ainsi que la température de dégradation du matériau.

La température de dégradation T_d du polymère est mesurée par analyse thermogravimétrique (ou « ATG »); cette technique consiste à enfermer l'échantillon dans un four à atmosphère contrôlée (souvent de l'azote ou un autre gaz inerte, si l'on veut que la dégradation se fasse par pyrolyse et non par combustion) couplé à une balance de précision, permettant de suivre l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction de la température. Il n'existe pas de consensus sur la définition de la température de dégradation, mais on peut considérer que le phénomène de dégradation a commencé lorsqu'au moins 5 % de la masse de l'échantillon ont été extraits.

Les transitions de phases sont quant à elles déterminées par calorimétrie différentielle à balayage (ou « DSC », pour *differential scanning calorimetry*); il s'agit toujours de faire varier la température de l'échantillon sous flux de gaz inerte, mais sans atteindre sa température de dégradation, et en suivant cette fois l'évolution du flux de chaleur nécessaire pour que l'échantillon soit maintenu à la même température qu'une référence. Les transitions de phase seront alors repérées par une augmentation ou une diminution du flux de chaleur de l'échantillon par rapport à celui de la référence, du fait de l'endothermicité ou de l'exothermicité de ces processus. Dans le cas d'un polymère semi-conducteur, on peut ainsi espérer mesurer sa température de fusion T_f , sa température de cristallisation T_c (souvent différente de T_f en raison de phénomènes de métastabilité) et, plus rarement, sa température de transition vitreuse T_g .*

La température de dégradation T_d d'un échantillon a été définie comme la température à laquelle il a perdu 5 % de sa masse initiale. La température de dégradation du PCL_2 est de 312 °C, très proche de celle du PF_2 . L'écart n'est cependant pas assez significatif pour nous permettre d'en tirer des conclusions, les analyses thermogravimétriques étant généralement réalisées avec une vitesse de balayage élevée et ne permettant donc pas une détermination au degré près. Elle nous permet de savoir, en revanche, que nos mesures par DSC ne devront pas dépasser une température d'environ $T_d - 20 \text{ °C} \approx 290 \text{ °C}$ afin d'éviter tout risque de dégradation de l'échantillon.

Celles-ci nous ont permis d'accéder aux températures de fusion et de cristallisation du PCL_2 , définies comme les débuts des processus de transition endothermique et exothermique observés à l'aller et au retour du cycle. Les valeurs obtenues sont remarquablement plus basses que pour le PX_0 (−35 à −50 °C) et surtout que pour le PF_2 (environ −150 °C) ce qui traduit une cohésion du matériau beaucoup plus faible. De plus, les chaleurs latentes de fusion $\Delta_f H$ et de cristallisation $\Delta_c H$ sont également quatre fois plus faibles que celle du PF_2 : les cristallites du PCL_2 nécessitent quatre fois moins d'énergie pour fondre.

Polymère	T_f	T_c	$\Delta_f H$	$\Delta_c H$
PX_0	178 °C	178 °C	2,1 J/g	2,1 J/g
PF_2	292 °C	275 °C	20,7 J/g	15,9 J/g
PCL_2	142 °C	129 °C	4,6 J/g	4,4 J/g

Fig. 12 – Propriétés thermophysiques du PX_0 , du PF_2 et du PCL_2

* Merci à Christophe Mélart et à Christophe Sutter, respectivement ingénieur d'études et assistant-ingénieur à l'ICPEES, qui m'ont formé à l'utilisation de nos appareils d'ATG et de DSC. Merci également à Benoît Heinrich, technicien à l'IPCMS, qui a effectué des manipulations complémentaires suivies par microscopie à lumière polarisée.

3. Propriétés opto-électroniques

3a. Propriétés d'absorption

Intéressons-nous maintenant aux caractérisations spécifiques aux semi-conducteurs organiques. La première et la plus simple est la spectroscopie d'absorption UV/visible, dont nous avons déjà évoqué le fonctionnement et l'intérêt dans le chapitre I. Deux types de spectres ont été tracés et comparés avec ceux du PX_0 et du PF_2 : l'un en solution diluée à environ 0,05 g/L dans l'ODCB, l'autre en film mince obtenu par *drop casting*, c'est-à-dire dépôt d'une solution concentrée (de l'ordre de 1 g/L) dans l'ODCB sur une lame de quartz et séchage lent dans des conditions normales de pression et de température. Sur les graphiques ci-dessous, tous ont été normalisés par rapport au maximum d'absorption de la bande située entre 300 et 450 nm.

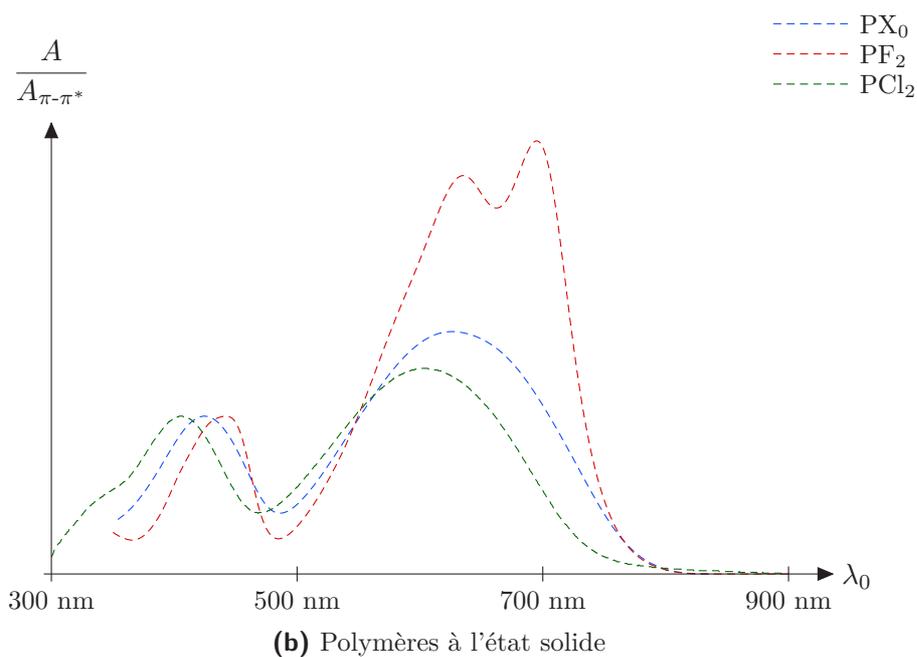
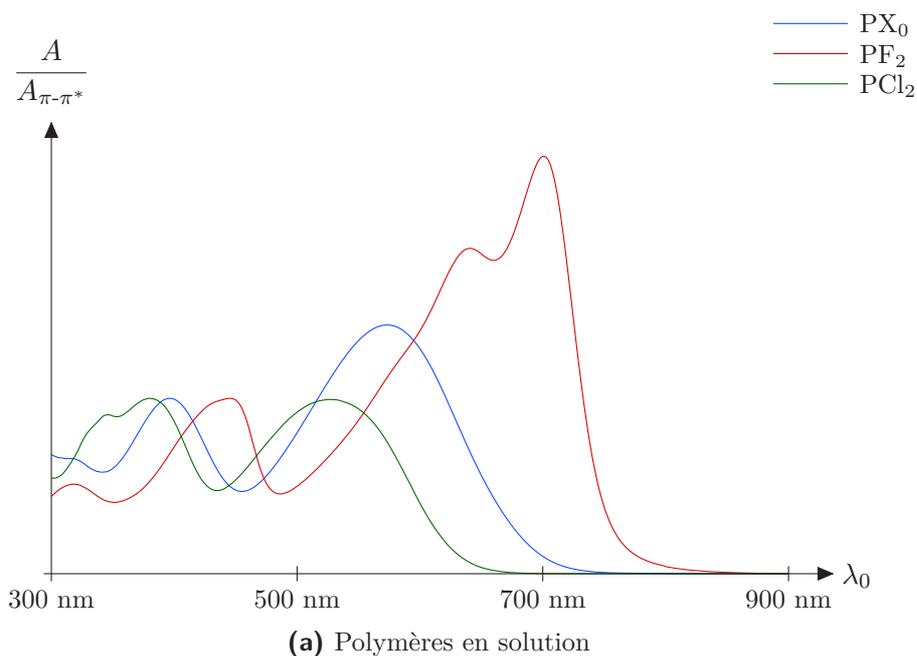


Fig. 13 – Spectres d'absorption du PX_0 , du PF_2 et du PCl_2 à température ambiante

Tous ces spectres sont construits selon une structure bimodale assez courante dans les polymères semi-conducteurs de troisième génération. On y retrouve, dans une zone allant de 500 à 800 nm, les bandes d'absorption correspondant au transfert de charges le long du squelette conjugué, c'est-à-dire suivant l'alternance des motifs électrodonneurs et électroattracteurs ; ce sont donc les transitions de plus basse énergie du matériau, qui nous renseignent sur l'extension maximale de sa conjugaison et notamment sur son *gap* optique. Sur la gauche, dans la zone allant de 300 à 450 nm, on trouve une autre série de bandes correspondant aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des motifs eux-même : ce sont des transitions beaucoup plus énergétiques qui ne dépendent pas de la conjugaison entre motifs voisins. C'est par rapport à l'absorbance maximale $A_{\pi-\pi^*}$ de cette bande que nous avons normé nos spectres.

Au-delà de ces similarités, il y a cependant des différences importantes. Comme nous l'avons déjà mentionné, la partie droite du spectre du PF₂ en solution (**fig. 13 a**) est clairement découpée en deux bandes vibroniques assez fines, notées respectivement « 0-0 » et « 0-1 », centrées sur les longueurs d'onde $\lambda_{0-0} \approx 700$ nm et $\lambda_{0-1} \approx 640$ nm ; un léger épaulement vers 575 nm laisse supposer l'existence d'une troisième bande d'intensité beaucoup plus faible. Ce découpage net est la marque d'un matériau fortement structuré, dans lequel n'existent que certaines structures supramoléculaires bien précises, chacune associée à sa bande d'absorption.

Le PCl₂ ressemble pour sa part davantage au PX₀. Les transitions électroniques correspondant au transfert de charges le long du squelette conjugué se répartissent selon une distribution de probabilité très large, d'allure gaussienne, qui traduit le caractère désordonné du matériau. Par rapport aux bandes vibroniques du PF₂, on observe également :

- un fort déplacement vers le bleu, ces distributions étant respectivement centrées sur 530 nm pour le PCl₂ et 575 nm pour le PX₀ ;
- une forte atténuation de leurs intensités, relativement aux bandes $\pi-\pi^*$.

Ces effets traduisent bien les comportements différents du PF₂ et du PCl₂ en solution : alors que le premier forme des agrégats supramoléculaires comportant deux voire trois chemins de délocalisation distincts, le second semble beaucoup plus soluble et beaucoup plus soumis aux phénomènes de libres-rotations aléatoires.

Intéressons-nous à présent aux spectres d'absorption UV/visible des matériaux à l'état solide (**fig. 13 b**). Celui du PF₂ n'évolue quasiment pas par rapport au spectre en solution, si l'on excepte une légère augmentation de l'intensité de la bande 0-1 qui demeure néanmoins inférieure à celle de la bande 0-0 ; cette grande similarité confirme donc la présence d'agrégats dans les solutions de PF₂, dans lesquelles le polymère, malgré la dilution, parvient à adopter une morphologie très proche de celle du film mince.

Là encore, le comportement du PCl₂ est plus proche de celui du PX₀. Tous deux subissent un net effet bathochrome, leurs maxima d'absorption se situant désormais vers 605 nm pour le premier et 630 nm pour le second ; néanmoins leurs spectres conservent une structure d'allure gaussienne, montrant que leur caractère désordonné subsiste à l'état solide.

Les spectres à l'état solide nous permettent également, via la détermination de la longueur d'onde $\lambda_{a,lim}$ du pied de bande (obtenue par prolongement de la tangente au point d'inflexion de la courbe jusqu'à l'axe des abscisses), d'évaluer la largeur $E_{g,opt}$ de la bande interdite.

Polymère	$\lambda_{a,lim}$	$E_{g,opt}$
PX ₀	779 nm	1,59 eV
PF ₂	750 nm	1,65 eV
PCl ₂	744 nm	1,67 eV

Fig. 14 – Mesure du *gap* optique du PX₀, du PF₂ et du PCl₂

Cette évaluation du *gap* optique est conforme à ce que nous pouvions prévoir d'après nos observations du chapitre II : la bande interdite, élargie par la difluoruration du motif benzothiadiazole (+0,06 eV), l'est très légèrement plus par sa dichloruration (+0,02 eV). Cette méthode ne permet toutefois pas de déterminer si ce phénomène est lié à un abaissement conjoint de la HOMO et de la LUMO ou à un abaissement de la seule LUMO ; cette question pourra être tranchée par les mesures de voltampérométrie cyclique.

Des spectres d'absorption UV/visible des solutions de polymères portées à haute température ont également été tracés* ; en suivant l'évolution des différentes bandes d'absorption au fur et à mesure qu'on l'on élève la température depuis l'ambiante jusqu'à environ 100 °C, on peut ainsi repérer l'éventuelle altération des structures supramoléculaires.

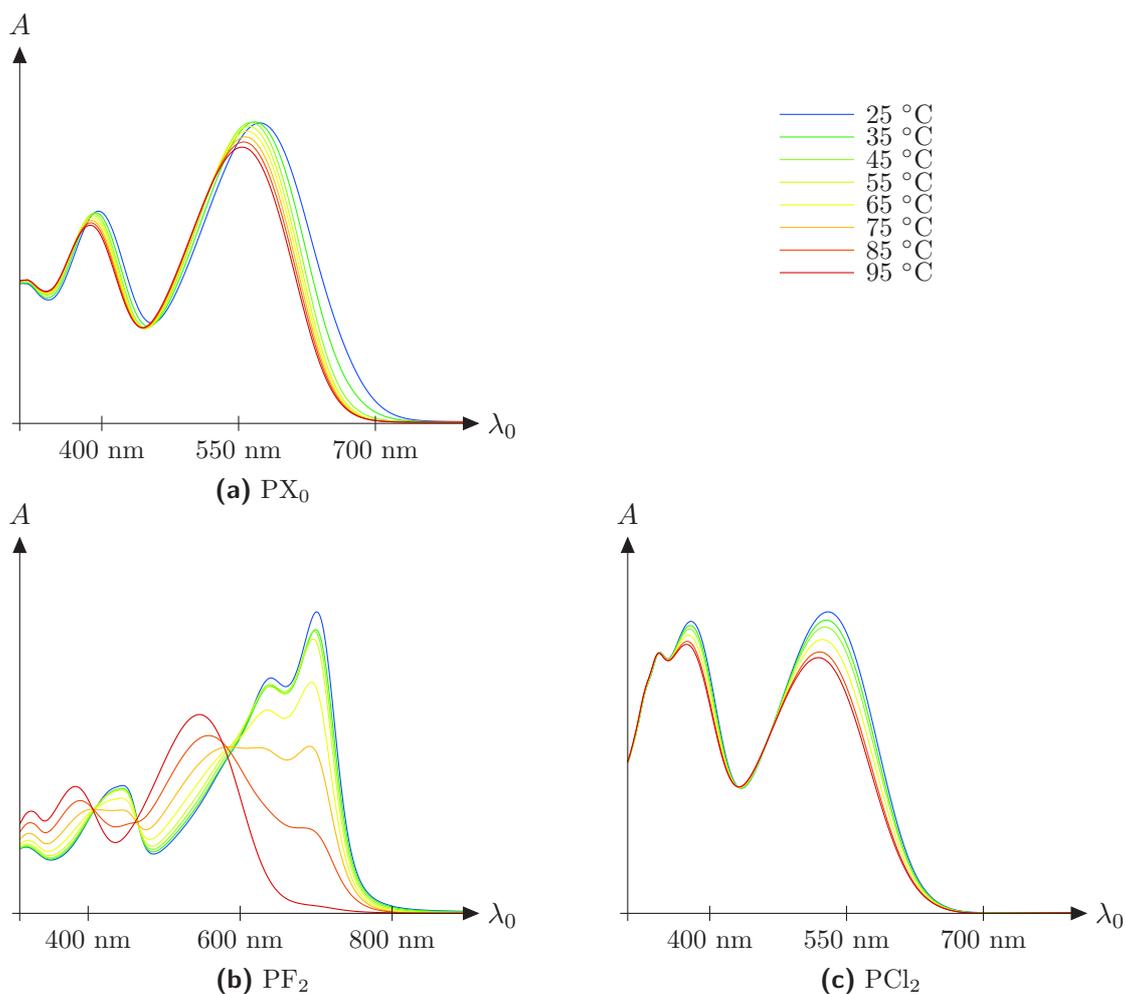


Fig. 15 – Spectres d'absorption du PX₀, du PF₂ et du PCl₂ en solution à haute température

Une nouvelle fois, les différences sont frappantes. À partir d'environ 60 °C, les bandes 0-0 et 0-1 du PF₂ (**fig. 15 b**) subissent un effet hypochrome, de plus en plus sensible au fur et à mesure que la température s'élève ; en contrepartie, il apparaît progressivement autour de 550 nm une bande très large, d'allure gaussienne, assez semblable à celles déjà observés pour les deux autres matériaux. Ce phénomène s'interprète comme la dissolution progressive des agrégats supramoléculaires, que nous pouvons considérer comme effective (ou presque : il reste une légère inflexion à la base du spectre) à 95 °C.

* Merci à Laure Biniak, chargée de recherche à l'institut Charles-Sadron, pour m'avoir donné accès au spectromètre UV/visible de l'institut Charles-Sadron pour effectuer les mesures à haute température.

Au contraire, les spectres du PX_0 et du PCl_2 (**fig. 15 a et 15 c**) ne dépendent quasiment pas de la température, exception faite de légers effets hypsochrome et hypochrome attribuables à l'accroissement de la torsion des macromolécules à haute température. Ceci confirme notre diagnostic précédent : ces deux polymères ne forment pas d'agrégats supramoléculaires ordonnés en solution, il n'y a donc rien à dissoudre lorsqu'on les chauffe.

3b. Niveaux d'énergie

Afin de déterminer la HOMO, la LUMO et le *gap* électrochimique de nos matériaux, nous avons effectué des mesures de voltampérométrie cyclique suivant la méthode présentée dans le chapitre I. Les polymères ont été déposés à l'état solide au bout de l'électrode de travail en platine, ce qui nous a permis de sonder leur structure électronique en minimisant les interactions avec le solvant. Comme solution saline, nous avons utilisé de l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (NBu_4PF_6) à 10^{-1} mol/L dans l'acétonitrile anhydre et inerté à l'argon. Les mesures ont été réalisées en utilisant une électrode de référence au chlorure d'argent ; le potentiel de cette dernière a ensuite été précisément mesuré par rapport à une électrode au calomel saturée, au travail de sortie été estimé à 4,68 eV^[38]

Les voltampérogrammes du PX_0 (voir **fig. 16**), du PF_2 et du PCl_2 sont caractérisés par une forte différence d'amplitude entre les vagues d'oxydation et les vagues de réduction : celle des premières est, selon le cas, de 10 à 30 fois plus grande que celle des secondes. Il est donc beaucoup plus facile de leur arracher un électron que de leur imposer l'arrivée d'un électron supplémentaire, ce qui confirme leur caractère donneur et leur prédisposition pour servir de matériaux de type *p* dans des cellules solaires organiques.

Par ailleurs, l'amplitude des vagues est beaucoup plus faible au « retour » qu'à l'« aller », et ce, autant en oxydation qu'en réduction. Le système électrochimique n'est donc pas complètement réversible ; suite à une oxydation, par exemple, une partie du matériau oxydé ne reviendra pas directement à la neutralité électrique lorsque le potentiel redescendra sous la valeur V_{ox} . De même, lorsqu'on effectue plusieurs cycles d'affilée, les courbes ne se superposent pas parfaitement : on observe un écrasement progressif des vagues. Ces phénomènes, qui traduisent la dégradation électrochimique des polymères, sont cependant suffisamment limités pour ne pas nous gêner pendant cette série d'analyses.

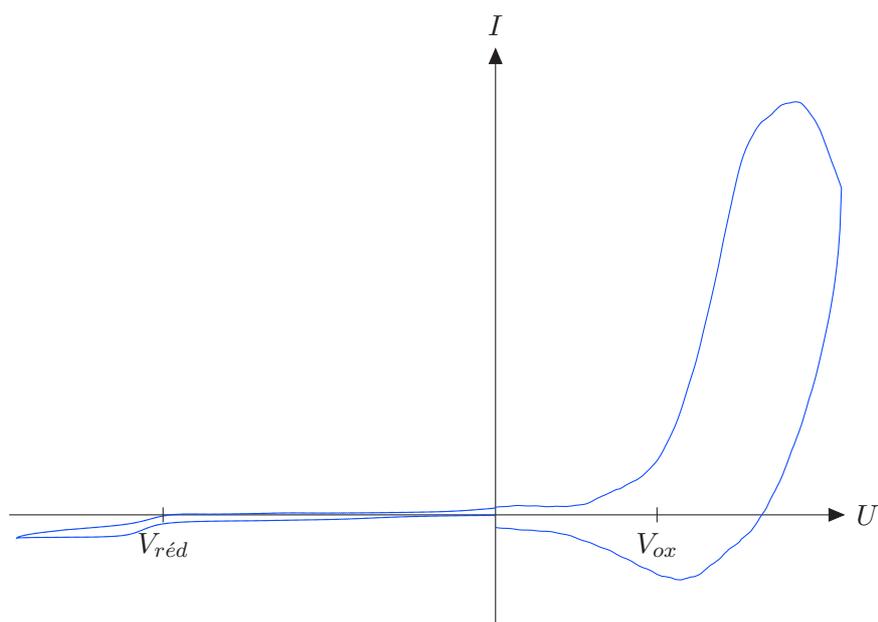


Fig. 16 – Exemple de voltampérogramme du PX_0

L'écrasement des vagues de réduction complique beaucoup la détermination des potentiels de réduction, car sur de si faibles amplitudes, il devient très difficile de tracer précisément des tangentes à la courbe et d'en déduire le potentiel V_{red} auquel elles se croisent. Il est néanmoins possible d'utiliser cette méthode pour donner une estimation des niveaux LUMO, mais ces valeurs devront être considérées avec prudence, de même, bien sûr, que les largeurs de bande interdite qui leur sont associées.

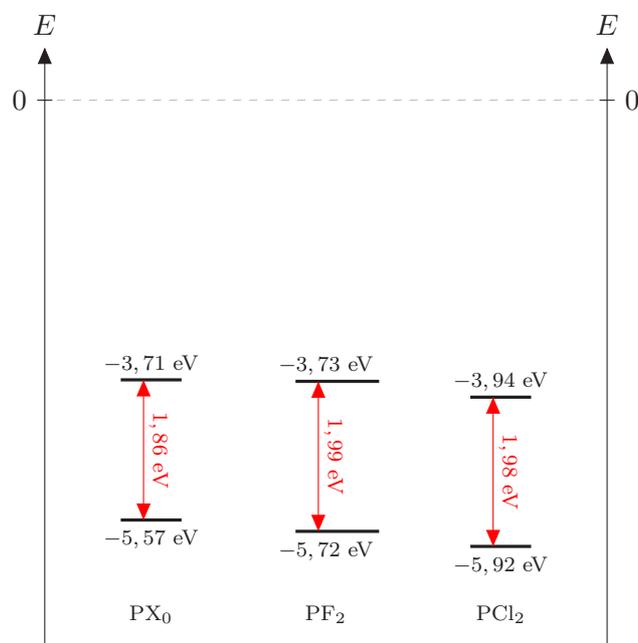


Fig. 17 – Mesure du *gap* électrochimique du PX₀, du PF₂ et du PCl₂

Comme prévu, on observe un abaissement des niveaux d'énergie lors de l'halogénéation du motif benzothiadiazole. Lors de la difluoration, c'est principalement la HOMO qui est abaissée (-0,15 eV) alors que la LUMO n'est que très peu affectée ; il en résulte donc un épaississement de la bande interdite, que la mesure du *gap* optique par spectroscopie d'absorption nous avait déjà permis de remarquer.* On retrouve donc là un effet classique de la fluoration des semi-conducteurs organiques.

L'abaissement des niveaux d'énergie se poursuit lors de la chloration. Cette fois, ce sont les deux niveaux qui sont concernés : par rapport au PX₀, la HOMO diminue de 0,35 eV et la LUMO de 0,23 eV, d'où là encore un épaississement de la bande interdite, lui aussi cohérent avec les données de la spectroscopie d'absorption. Là encore, les résultats correspondent à l'effet attendu : nous avons vu que la chloration avait souvent pour effet d'amplifier l'abaissement des niveaux d'énergie causé par la fluoration.

La comparaison du PF₂ et du PCl₂ est plus surprenante : les niveaux HOMO et LUMO semblent descendre « en bloc », avec une belle conservation de la largeur de la bande interdite. D'après la littérature scientifique, on s'attendrait plutôt à une évolution linéaire de chaque orbitale, autrement dit à un abaissement à peu près similaire entre le PX₀ et le PF₂ d'une part, le PF₂ et le PCl₂ d'autre part, ce qui n'est ici le cas que pour la HOMO. Cela étant, nous avons vu que la mesure de la LUMO était assez approximative dans le cas de cette série de matériaux : il est donc possible que la valeur réelle de la LUMO du PCl₂ se situe en fait plus haut, aux alentours de -3,8 eV, auquel cas le *gap* vaudrait approximativement 2,1 eV et redeviendrait cohérent avec le fort effet hypsochrome que nous avons observé en spectroscopie d'absorption.

* Rappelons que les valeurs du *gap* optique et du *gap* électrochimique n'ont pas de raison d'être identiques, les deux méthodes de mesure n'impliquant en réalité pas les mêmes phénomènes physiques. En revanche, on s'attend à une évolution à peu près similaire entre des séries de valeurs issues des deux méthodes.

3c. Transport de charges

Afin de vérifier la possibilité de donner une application à un nouveau polymère, il est également essentiel de connaître ses mobilités de charge. Compte tenu du positionnement élevé de leurs niveaux HOMO et LUMO et de l'asymétrie entre leurs processus d'oxydation et de réduction, nos copolymères benzothiadiazole/thiophène/thiénothiophène ne peuvent être utilisés en cellules solaires que comme des matériaux de type *p*, c'est-à-dire des donneurs d'électrons; ce sont donc les mobilités μ_h^{\parallel} et μ_h^{\perp} des trous qui vont nous intéresser au premier chef.

Les études de transport de charge en OFET et en SCLC réalisées à l'occasion de la publication d'O. Ibraikulov *et al.* ont déjà montré que la difluoration du benzothiadiazole permettait d'augmenter les mobilités de trous d'environ deux ordres de grandeur. On passe ainsi de $2,0 \times 10^{-4}$ à $1,2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ en OFET et de $2,7 \times 10^{-4}$ à $9,0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ en SCLC^[19]

Nous avons donc complété notre série de mobilités de trous dans la direction orthogonale au substrat par la mesure de la mobilité des trous dans le PCl_2 * : dans le cas d'une utilisation du matériau en cellule photovoltaïque, c'est en effet le transport d'un côté à l'autre de la couche photoactive de la cellule qui en détermine les propriétés, particulièrement la densité de courant en court-circuit. On observe en l'occurrence une chute drastique de la mobilité, qui est abaissée d'un ordre de grandeur par rapport au PX_0 et de deux par rapport au PF_2 .

Polymère	μ_h^{\perp}
PX_0	$2,7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$
PF_2	$9,0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$
PCl_2	$4,0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$

Fig. 18 – Mesure par SCLC des mobilités de trous du PX_0 , du PF_2 et du PCl_2

Une valeur aussi faible laisse d'ores et déjà craindre que le PCl_2 ne soit en réalité pas un polymère très intéressant pour un usage en dispositif photovoltaïque. Rappelons en effet qu'une mobilité de charge peut être jugée suffisante pour un usage en cellule solaire organique si elle atteint un ordre de grandeur de $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$. Avec presque $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, le PF_2 est largement au-dessus de ce seuil, ce qui explique pour une bonne partie les impressionnants rendements de conversion qu'il est capable d'atteindre en tant que matériau de type *p*; en revanche, la mobilité des trous dans le PCl_2 est clairement insuffisante.

3d. Performances photovoltaïques

Nous avons néanmoins poussé notre étude jusqu'à la fabrication de cellules solaires à partir de PCl_2 , associé à du PC_{71}BM comme matériau accepteur d'électrons, dont nous avons comparé les performances à celles de leurs analogues à base de PX_0 et de PF_2 . Comme à chaque fois que l'on souhaite caractériser les propriétés en cellules solaires d'un nouveau matériau organique, un vaste travail d'optimisation a été entrepris, incluant :

- l'optimisation de l'architecture des cellules (standard ou inverse);
- l'optimisation des ratios des deux matériaux principaux de la couche photoactive;
- l'optimisation de la concentration de la solution déposée;
- l'optimisation de la température de dépôt de la couche photoactive;
- l'étude de l'influence des éventuels additifs (en l'occurrence le 1,8-diiodooctane ou « DIO » et le diphényléther ou « DPE »).

* Merci à Olzhas Ibraikulov, chercheur postdoctorant à l'ICube, qui a réalisé les mesures de mobilités de charge en SCLC de cette série de matériaux, et a préparé et étudié l'ensemble des dispositifs photovoltaïques décrits dans ce chapitre.

Les meilleurs résultats ont été obtenus en cellules solaires à architecture inverse, avec une température de dépôt de 100 °C et, en proportions massiques, 1,2 à 1,5 fois plus de PC₇₁BM que de polymère semi-conducteur. Toutefois, même avec l'utilisation de DIO comme additif à hauteur de 3 % massiques, le rendement de conversion η des cellules à base de PCl₂ n'a pas dépassé 0,66 % contre un rendement optimal qui a été porté à 10,5 % avec le PF₂ * ; il est même nettement inférieur au rendement optimisé des cellules à base de PX₀, qui est d'environ 3,3 % ** dans des conditions très proches (voir fig. 19 et 20).

L'étude détaillée des paramètres photovoltaïques permet de dégager plus précisément les deux effets contraires de la dichloration du benzothiadiazole. L'abaissement important des niveaux HOMO et LUMO avec conservation de la largeur de la bande interdite se traduit, comme prévu, par une augmentation de la tension en circuit ouvert V_{oc} des cellules ; cette augmentation est même plus importante entre le PF₂ et le PCl₂ (+0,17 V) qu'entre le PX₀ et le PF₂ (+0,10 V). Elle est malheureusement plus que compensée par une diminution drastique de la densité de courant en court-circuit J_{sc} (divisée par 3,5 par rapport au PX₀ et par 8 par rapport au PF₂) et du facteur de forme FF (divisé respectivement par 2 et 2,5) qui est cohérente avec l'abaissement de la mobilité des trous et la moins bonne structuration du polymère à l'état solide.

Couche active			V_{oc}	J_{sc}	FF	η
PX ₀ /PC ₇₁ BM	1/1,5	3 % DIO	0,651 V	8,74 mA/cm ²	59,2 %	3,29 %
PF ₂ /PC ₇₁ BM	1/1,5		0,750 V	19,5 mA/cm ²	72,0 %	10,5 %
PCl ₂ /PC ₇₁ BM	1/1,2	3 % DIO	0,921 V	2,50 mA/cm ²	28,6 %	0,66 %

Fig. 19 – Performances photovoltaïques optimales des cellules solaires à base de PX₀, de PF₂ et de PCl₂

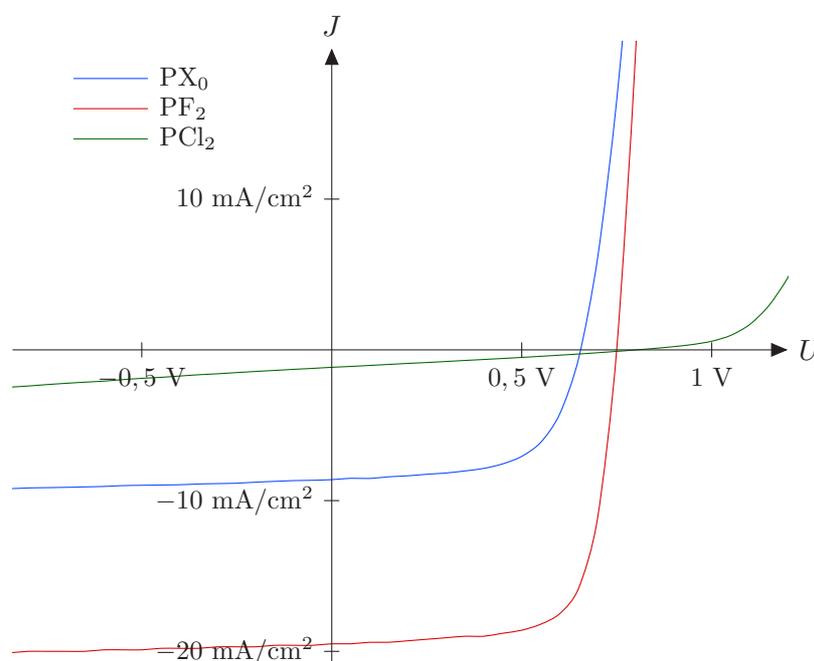


Fig. 20 – Caractéristiques optimales des cellules solaires à base de PX₀, de PF₂ et de PCl₂ sous éclairage AM1,5g

* Contre 9,8 % dans les premières études.^[19]

** Contre 1,8 % dans les premières études.^[19]

4. Discussion et perspectives

Très clairement, la substitution du fluor par le chlore dans le PF₂ n'a donc pas débouché sur l'amélioration des propriétés que notre bibliographie du chapitre II nous permettait d'espérer. Ces résultats sont néanmoins instructifs, car ils nous confirment l'indépendance totale des deux types d'effets de l'halogénéation des polymères semi-conducteurs : les effets énergétiques d'une part, les effets géométriques et morphologiques d'autre part.

En effet, si l'on ne considère que les niveaux d'énergie, la chloration a eu des effets positifs : nous avons bien mesuré un abaissement de la HOMO et de la LUMO plus important que lors de la fluoration, un épaississement de la bande interdite qui a débouché sur un effet hypsochrome des spectres d'absorption, et *in fine* une nette augmentation de la V_{oc} des cellules solaires fabriquées à partir de PCl₂. De ce point de vue, l'expérience a donné les résultats attendus.

Ceux-ci sont néanmoins contrebalancés par une diminution évidente de la qualité morphologique du matériau. La spectroscopie d'absorption UV/visible nous a ainsi montré que le PCl₂ souffrait, par rapport au PF₂, d'une nette perte de structuration, avec en l'occurrence des bandes d'absorption très larges, presque identiques en solution et à l'état solide, et qui, de surcroît, ne dépendant pas de la température. Tous ces éléments constituent la signature évidente de matériaux peu ou pas organisés, et incapables de former des agrégats supramoléculaires en solution, ce qui est généralement considéré comme un défaut du point de vue des applications opto-électroniques : l'agrégation permet en effet d'assurer une « pré-organisation » de la solution de dépôt et débouche donc souvent sur des couches actives mieux structurées.

La diminution très nette de la mobilité des charges dans le matériau plaide pour les mêmes conclusions : des valeurs aussi basses correspondent souvent à des matériaux organiques peu structurés, avec une conjugaison intermoléculaire insuffisante qui est notamment responsable de la faible valeur de la J_{sc} . De même, un facteur de forme aussi faible ($FF < 30\%$) peut correspondre à un matériau insuffisamment cristallin, ou à π -*stacking* trop faible, ou dont l'orientation *face-on* des empilements supramoléculaires est minoritaire, ou encore dont l'hétérojonction volumique est trop démixée ; en tous cas, l'origine du problème est morphologique.

Enfin, la solubilité du PCl₂, très supérieure à celle des deux autres polymères, et ses températures de fusion et de cristallisation considérablement plus basses, indiquent une cohésion intermoléculaire plus lâche, ce qui, dans le cas de polymères semi-conducteurs, peut raisonnablement s'interpréter en termes de π -*stacking* plus faible.

Compte tenu de ce que nous savons des effets courants de la chloration, l'hypothèse la plus probable est que les deux atomes de chlore introduisent dans le terpolymère benzothiadiazole/thiophène/thiénothiophène une gêne stérique importante, à l'origine de ces nombreux désagréments : soit parce qu'elle gêne le rapprochement de chaînes macromoléculaires et donc le π -*stacking*, soit parce qu'elle provoque des effets de torsion importants de part et d'autre du motif benzothiadiazole et rend donc les chaînes macromoléculaires inaptées à s'auto-organiser.

Est-il possible de conserver le bénéfique énergétique de la chloration tout en évitant de dégrader la géométrie de la chaîne macromoléculaire et la morphologie du matériau solide par un encombrement stérique trop important ? C'est ce que nous allons essayer de voir à présent, en jouant non plus seulement sur la nature des halogènes, mais sur leur nombre. Plus particulièrement, nous allons synthétiser et étudier un analogue du PCl₂ ne comportant qu'un seul atome de chlore par unité benzothiadiazole ; un tel polymère, que nous appellerons tous naturellement « PCl₁ », devrait subir des effets de torsion plus faibles que le PCl₂, tout en gardant des orbitales frontières relativement basses et donc, en cellule solaire, une V_{oc} élevée. Bien sûr, pour que la comparaison soit pertinente, il importe de s'intéresser également son analogue monofluoré, le « PF₁ », pour lequel on s'attend également à des propriétés intermédiaires entre celles du PX₀ et du PF₂. Par ailleurs, afin de mieux comprendre les effets de l'halogénéation sur la géométrie et la morphologie de ce type de polymères, nous effectuerons également des analyses cristallographiques ainsi que des modélisations numériques du comportement de nos chaînes macromoléculaires.

IV - Extension de l'étude aux analogues monohalogénés

1. Synthèses et polymérisations

Comme lors de la préparation du PF₂, il nous faut commencer la préparation du PF₁ et du PCl₁ par la synthèse de benzothiadiazoles respectivement monofluoré et monochloré, qu'on couplera ensuite avec deux thiophènes β -alkylés. Ces synthèses (**fig. 21** et **22**) ont été effectuées en reprenant les modes opératoires développés respectivement pour le benzothiadiazole difluoré et son analogue dichloré, sans chercher à en optimiser les rendements.*

1a. Synthèse du monomère monofluoré

De même que lors de la précédente synthèse, nous sommes partis d'une phénylènediamine commerciale, en l'occurrence la 4-fluoro-1,2-phénylènediamine, dont nous avons refermé le cycle thiadiazole par condensation des deux amines en présence de chlorure de thionyle (SOCl₂) et de pyridine; nous avons ainsi obtenu le 5-fluoro-2,1,3-benzothiadiazole (**10**) avec 70 % de rendement. La bromation des deux positions libres du cycle benzénique a ensuite été effectuée dans un mélange de dibrome en excès et d'acide bromhydrique, permettant l'obtention du 4,7-dibromo-5-fluoro-2,1,3-benzothiadiazole (**11**), là encore avec 70 % de rendement.

Le couplage a été réalisé suivant la même méthode que pour son analogue difluoré, en présence de 2,6 équivalents de 2-triméthylstannyl-4-(2-octyldodécyl)thiophène (**3**), de 0,02 équivalent de Pd₂(dba)₃, de 0,08 équivalent de tri-*ortho*-tolylphosphine, dans le toluène à 120 °C. Il n'y a en effet aucun risque de couplage avec la position 5 du cycle, le fluor n'étant pas réactif pour le couplage de Stille. Nous avons ainsi obtenu la triade thiophène/benzothiadiazole/thiophène monofluorée (**12**) en rendement quantitatif.

La dernière étape, la bromation des deux positions α des thiophènes, a finalement été effectuée par réaction avec 2 équivalents de NBS dans le DMF. Après purification sur colonne chromatographique, nous avons ainsi pu obtenir le monomère dibromé monofluoré (**13**) avec un rendement de 86 %.

1b. Synthèse du monomère monochloré

La synthèse du monomère monochloré s'est faite de la même façon. Nous avons utilisé comme réactif de départ la 4-chloro-1,2-phénylènediamine commerciale, dont nous avons refermé le cycle thiadiazole par condensation des amines en présence de chlorure de thionyle et de pyridine, obtenant ainsi le 5-chloro-2,1,3-benzothiadiazole (**14**) avec 70 % de rendement. Nous avons ensuite effectué la bromation des deux positions libres du cycle par action du dibrome en excès dans l'acide bromhydrique; nous avons ainsi obtenu le 4,7-dibromo-5-chloro-2,1,3-benzothiadiazole (**15**), mais pour une raison inconnue nous n'avons pas dépassé 22 % de rendement. Disposant de ce composé en quantité suffisante pour continuer la synthèse, nous n'avons pas retenté cette étape.

Toujours avec la même méthode, nous avons réalisé le couplage de Stille avec le 2-triméthylstannyl-4-(2-octyldodécyl)thiophène (**3**) dans le toluène à 120 °C, en utilisant comme catalyseur le couple Pd₂(dba)₃/P(*o*-tol)₃. Nous avons ainsi obtenu la triade thiophène/benzothiadiazole/thiophène monochlorée (**16**) avec un excellent rendement de 90 %.

Il ne restait alors plus qu'à bromer les deux positions α des thiophènes, ce que nous avons fait par réaction avec 2 équivalents de NBS, cette fois dans le chloroforme. Après purification sur colonne chromatographique, nous avons obtenu le monomère dibromé monochloré (**17**) avec un rendement de 84 %.

* Merci à Stéphanie Ferry, technicienne à l'ICPEES, avec qui j'ai travaillé sur ces deux synthèses.

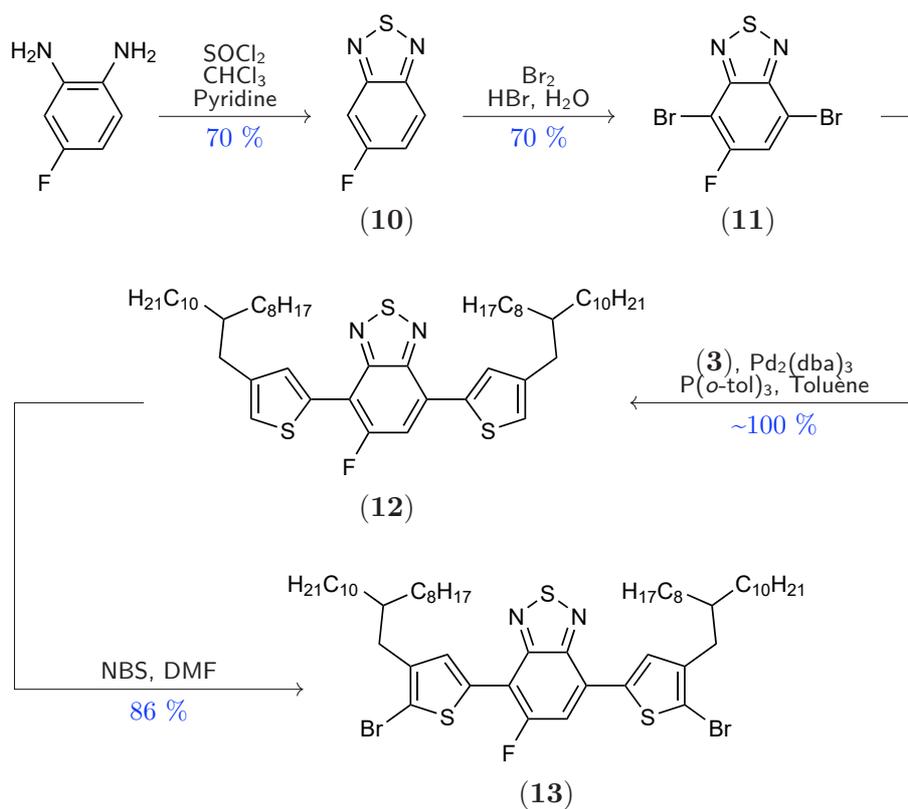


Fig. 21 – Synthèse de la triade thiophène/benzothiadiazole/thiophène monofluorée

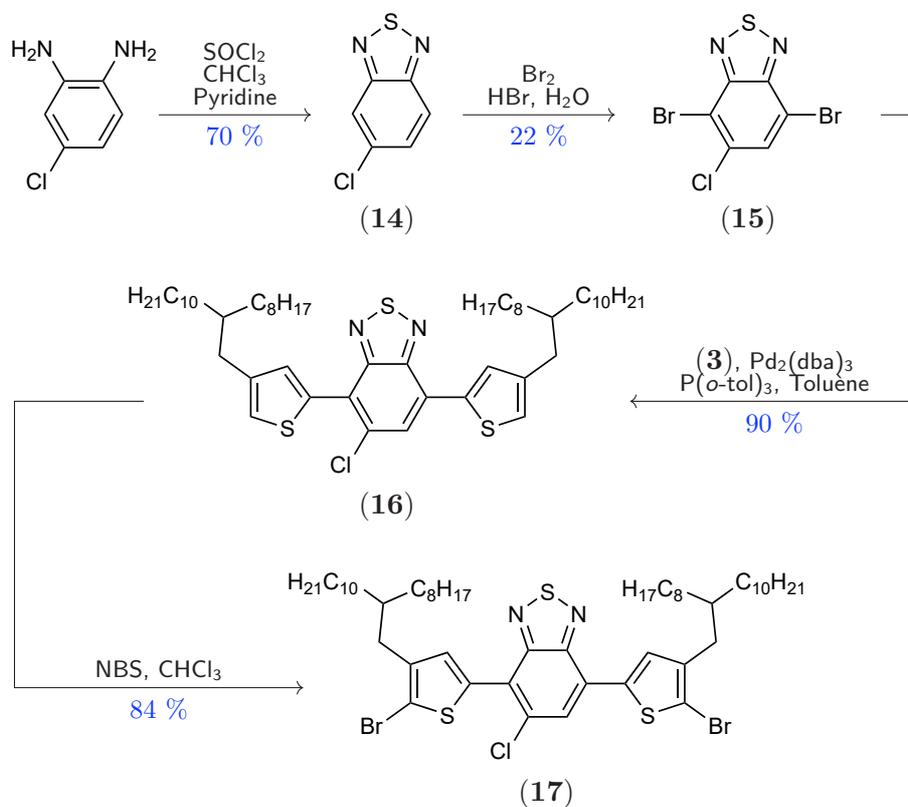


Fig. 22 – Synthèse de la triade thiophène/benzothiadiazole/thiophène monochlorée

1c. Polymérisations

De même que dans le cas du PCl_2 , nous avons effectué les polymérisations en prenant un certain nombre de précautions : chaque monomère a subi une double-purification (par recristallisation dans l'acétonitrile pour le thiénothiophène, par chromatographie sur colonne de silice pour les triades fluorée et chlorée) et la pesée a été réalisée avec une précision de l'ordre de 3 ‰ en masse. Les réactions ont ensuite été réalisées par couplage de Stille pendant 24 h à 120 °C dans le toluène anhydre et inerté à l'azote, et catalysées par le couple $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{P}(o\text{-tol})_3$.

À la fin des polymérisations, les extrémités des chaînes macromoléculaires ont été « terminées » par l'ajout de 2-bromothiophène puis de 2-triméthylstannylthiophène. Le contenu des fioles de Schlenk a alors été précipité dans l'éthanol, puis fractionné par extraction Soxhlet, successivement dans l'éthanol, le cyclohexane, le chlorobenzène et l'ODCB. Les polymères ont été nettoyés des résidus de catalyseur avec une solution de diéthylthiocarbamate de sodium ($\text{NaS}_2\text{CNET}_2$) à 70 °C, lavés à l'eau, concentrés à l'évaporateur rotatif, filtrés sur nylon et enfin séchés à 80 °C sous vide. Nous avons ainsi pu obtenir les deux polymères halogénés qui nous manquaient encore pour compléter notre série de terpolymères benzothiadiazole/thiophène/thiénothiophène, le PF_1 (fig. 23 b) et le PCl_1 (fig. 23 d).

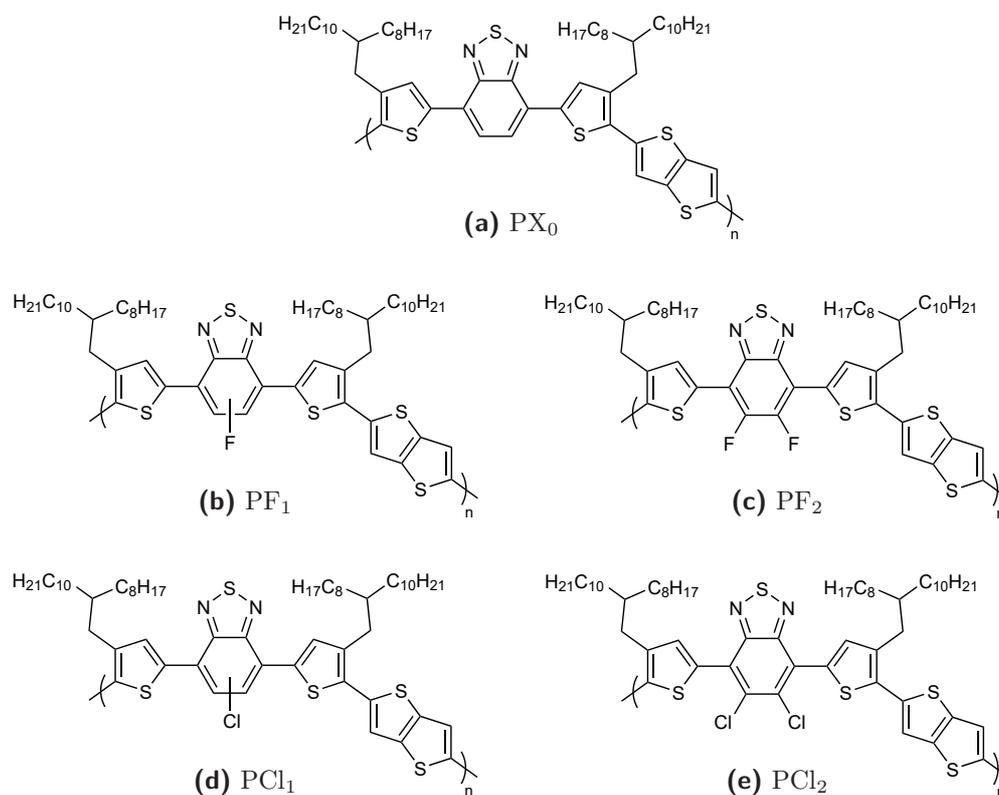


Fig. 23 – Terpolymères benzothiadiazole/thiophène/thiénothiophène synthétisés dans ce chapitre

Comme le PX_0 et le PF_2 , mais à la différence notable du PCl_2 , ces deux polymères se retrouvent presque intégralement dans la phase chlorobenzène ; leur solubilité paraît donc plus faible que celle du PCl_2 . Ils présentent toutefois un aspect très proche, celui d'un film violacé, épais et assez rigide, dont la couleur évolue vers le bleu en solution.

On notera que contrairement aux polymères précédents, le PF_1 et le PCl_1 ne sont pas régio-réguliers : rien ne permet à l'halogène du benzothiadiazole d'être orienté plutôt d'un côté que de l'autre. C'est généralement le cas des copolymères comportant des motifs benzothiadiazole mono-fonctionnalisés, et notamment des copolymères benzothiadiazole/quaterthiophène récemment synthétisés par Z. Hu *et al.*^[27] avec lesquels nos matériaux sont comparables.

Polymère	M_n	M_w	DP_n	DP_w	\mathcal{D}
PX ₀	44 000 g/mol	62 000 g/mol	44	62	1,4
PF ₁	34 400 g/mol	100 000 g/mol	34	98	2,9
PF ₂	45 000 g/mol	103 500 g/mol	44	100	2,3
PCl ₁	47 200 g/mol	185 700 g/mol	46	180	3,9
PCl ₂	50 000 g/mol	634 800 g/mol	47	595	12,7

Fig. 24 – Comparaison des distributions des masses molaires des terpolymères de la série benzothiadiazole/thiophène/thiénothiophène

Comme précédemment, nous avons caractérisé la distribution des masses molaires de nos deux nouveaux polymères par chromatographie d'exclusion stérique dans le TCB à 150 °C. Nous avons ainsi pu vérifier que nos échantillons de PF₁ et de PCl₁, avec des masses molaires moyennes en nombre respectivement de 34 400 et 47 200 g/mol et des indices de polymolécularité de 2,9 et 3,9, étaient bien comparables aux polymères déjà étudiés.

Nous pouvons dès maintenant émettre une hypothèse sur l'organisation à l'état solide de ces polymères. Le PF₁ et le PCl₁ sont en effet insolubles dans le cyclohexane et nécessitent du chlorobenzène pour s'extraire du filtre Soxhlet, alors même que leurs masses molaires moyennes sont légèrement plus faibles que celles du PCl₂ pourtant soluble dans le cyclohexane. Une telle différence de solubilité tendrait à montrer que nos nouveaux polymères ont une cohésion intermoléculaire plus élevée que celle du PCl₂ et donc probablement une morphologie plus structurée.

2. Comparaison des propriétés des polymères

2a. Propriétés thermophysiques

La mesure des températures de dégradation du PF₁ et du PCl₁ a donné des résultats très proches des précédents : respectivement 295 °C et 292 °C. Il semble donc que comme nous en avons émis l'hypothèse, la dégradation de cette famille de terpolymères ne soit que faiblement influencée par la nature ou le nombre des halogènes le long du squelette conjugué.

De façon assez intuitive, les températures de transition de phase et les chaleurs latentes du PF₁ sont nettement supérieures à celles du PX₀, mais légèrement inférieures à celles du PF₂. Par contre, les températures de transition de phase du PCl₁ sont également supérieures à celles du PX₀ ; contrairement à la dichloration, la monochloration aurait donc tendance à augmenter la cohésion du matériau, ce qui irait dans le sens d'une réduction significative de la gêne stérique permettant au chlore de jouer un rôle dans la constitution de liaisons faibles.

Polymère	T_f	T_c	$\Delta_f H$	$\Delta_c H$
PX ₀	178 °C	178 °C	2,1 J/g	2,1 J/g
PF ₁	264 °C	250 °C	17,9 J/g	14,8 J/g
PF ₂	292 °C	275 °C	20,7 J/g	15,9 J/g
PCl ₁	232 °C	182 °C	4,5 J/g	5,0 J/g
PCl ₂	142 °C	129 °C	4,6 J/g	4,4 J/g

Fig. 25 – Propriétés thermophysiques des terpolymères de la série benzothiadiazole/thiophène/thiénothiophène

2b. Propriétés d'absorption

Comme nous l'avons fait pour les trois précédents matériaux, nous avons mesuré les propriétés d'absorption du PF₁ et du PCl₁ de deux façons différentes : en solution diluée à environ 0,05 g/L dans l'ODCB, puis à l'état solide, sous la forme de films minces obtenus par *drop casting* puis séchage lent sur des lames de quartz. Les spectres de nos deux nouveaux polymères présentent toujours la même structure bimodale, avec entre 300 et 450 nm la bande $\pi-\pi^*$ (par rapport à laquelle ils ont été normalisés) et entre 500 et 800 nm les bandes correspondant au transfert de charges le long du squelette conjugué, susceptibles de se découper en structures vibroniques.

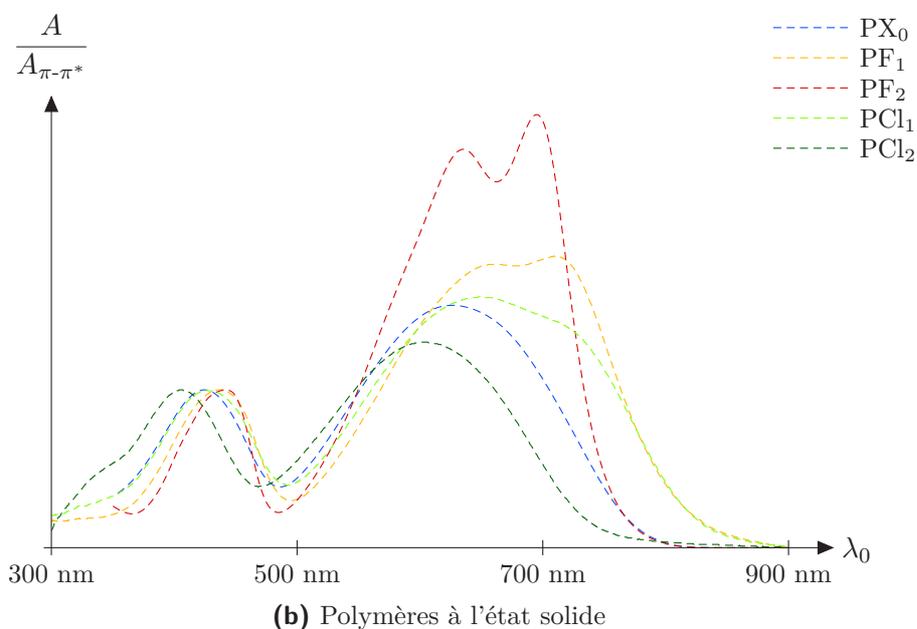
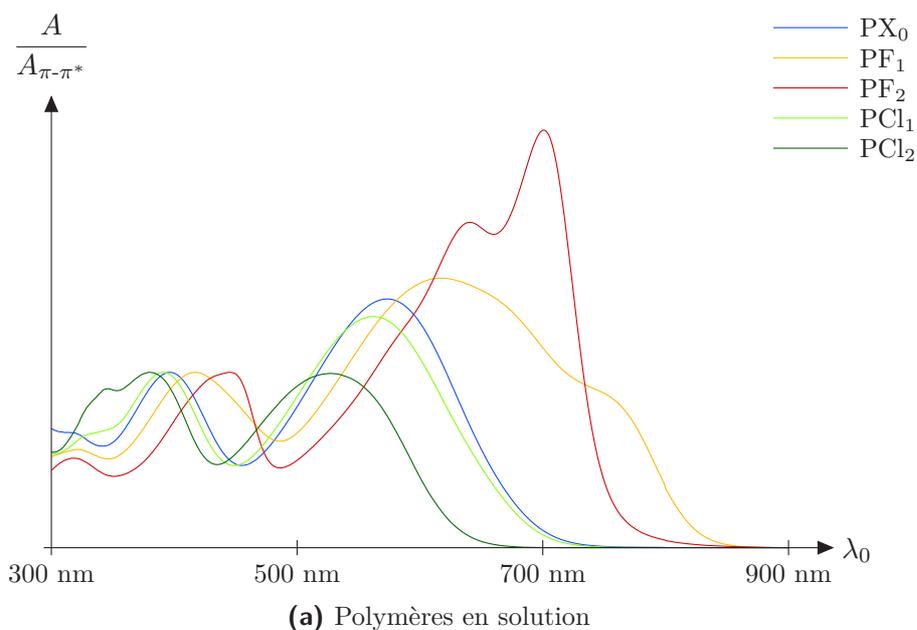


Fig. 26 – Spectres d'absorption des terpolymères benzothiadiazole/thiophène/thiénythiophène à température ambiante

Les spectres du PF₁ présentent des similitudes avec ceux du PF₂. En solution (**fig. 26 a**) on observe un découpage en deux bandes vibroniques, assimilables aux bandes 0-0 et 0-1 du PF₂, et centrées sur les longueurs d'onde $\lambda_{0-0} \approx 740$ nm et $\lambda_{0-1} \approx 620$ nm. Elles sont cependant

beaucoup plus larges que dans le cas du PF₂ et présentent un rapport d'intensités inversé. Le PF₁ semble donc capable de former des agrégats en solution, mais que ceux-ci y seraient moins structurés que ceux du PF₂ et l'empilement ségrégué n'y serait pas majoritaire.

Toujours en solution, le spectre du PCl₁ est quant à lui extrêmement semblable à celui du PX₀ : on observe dans la partie droite du spectre une bande unique centrée sur 560 nm, soit un effet hypsochrome d'à peine 15 nm, et d'intensité presque identique à celle de la bande correspondante pour le PX₀. Les deux spectres sont donc quasiment superposables, contrairement au cas du PCl₂ pour lequel nous avons observé des effets hypsochrome et hypochrome beaucoup plus marqués. Ceci tendrait à confirmer notre hypothèse selon laquelle la présence d'un seul atome de chlore au lieu de deux rendrait les effets de gêne stérique moins marqués, permettant ici de rendre la structure des macromolécules plus proche de celle du polymère non-halogéné.

Le spectre du PF₁ en film (**fig. 26 b**) confirme la tendance observée en solution. Bien que la structuration soit moins nette que pour le PF₂, on retrouve nos bandes vibroniques 0-0 et 0-1 centrées sur $\lambda_{0-0} \approx 710$ nm et $\lambda_{0-1} \approx 660$ nm. On observe un net effet bathochrome, tant au niveau des maxima locaux d'absorption que du pied de bande, qui est repoussé jusqu'à 828 nm.

En revanche, le spectre du PCl₁ en film est beaucoup plus surprenant. Ce n'est en effet plus au PX₀ qu'il ressemble à s'y méprendre, mais bien au PF₁ : à l'exception de sa structuration en bandes vibroniques qui est à peine moins marquée, les deux spectres sont quasiment superposables, avec une longueur d'onde au pied de bande qui est tout à fait identique. Le fort effet bathochrome que subit le PCl₁ entre l'état solubilisé et l'état solide semble indiquer que ce polymère est capable d'accroître considérablement sa conjugaison, pour peu qu'on force les chaînes macromoléculaires à se rapprocher.

Sans surprise, on mesure donc pour ces deux matériaux des largeurs de bandes interdites identiques et nettement inférieures à celle du PX₀ (-0,09 eV). D'un point de vue énergétique, l'effet de la monohalogenation du motif benzothiadiazole est donc opposé à celui de la dihalogenation, qui, elle, débouchait sur un épaississement de la bande interdite (+0,05 à +0,08 eV), ce qui est absolument contre-intuitif. Une hypothèse pourrait être que la monohalogenation confère aux motifs aromatiques un moment dipolaire très différent de leurs analogues dihalogénés, et qui serait plus favorable à la formation d'agrégats supramoléculaires, notamment d'agrégats J.

Polymère	$\lambda_{a,lim}$	$E_{g,opt}$
PX ₀	779 nm	1,59 eV
PF ₁	828 nm	1,50 eV
PF ₂	754 nm	1,64 eV
PCl ₁	827 nm	1,50 eV
PCl ₂	744 nm	1,67 eV

Fig. 27 – Mesure du *gap* optique des terpolymères de la série benzothiadiazole/thiophène/thiénothiophène

Comme précédemment, des spectres d'absorption des solutions à haute température ont également été tracés (**fig. 28**). Ils confirment qu'en ce qui concerne les agrégats supramoléculaires, les comportements du PF₁ et du PCl₁ sont assez similaires à ceux du PF₂ et du PCl₂.

Ainsi, dans le cas du PF₁, on observe immédiatement l'effet hypochrome de la bande 0-0 et l'effet hypsochrome de la bande 0-1, au bénéfice d'une bande très large, d'allure gaussienne, centrée sur 555 nm ; on interprète ce phénomène comme la dissolution progressive des agrégats, effective dès 55 °C. Tout porte à croire que cette dissolution est plus facile que dans le cas du PF₂, pour lequel elle survenait à partir de 65 °C et n'était pas totalement achevée à 95 °C.

Au contraire, le spectre du PCl_1 , de même que ceux du PX_0 et du PCl_2 , n'est quasiment pas modifié par l'élévation de température. Comme eux, il ne forme pas d'agrégats en solution, de sorte que le chauffage n'ait rien à dissoudre.

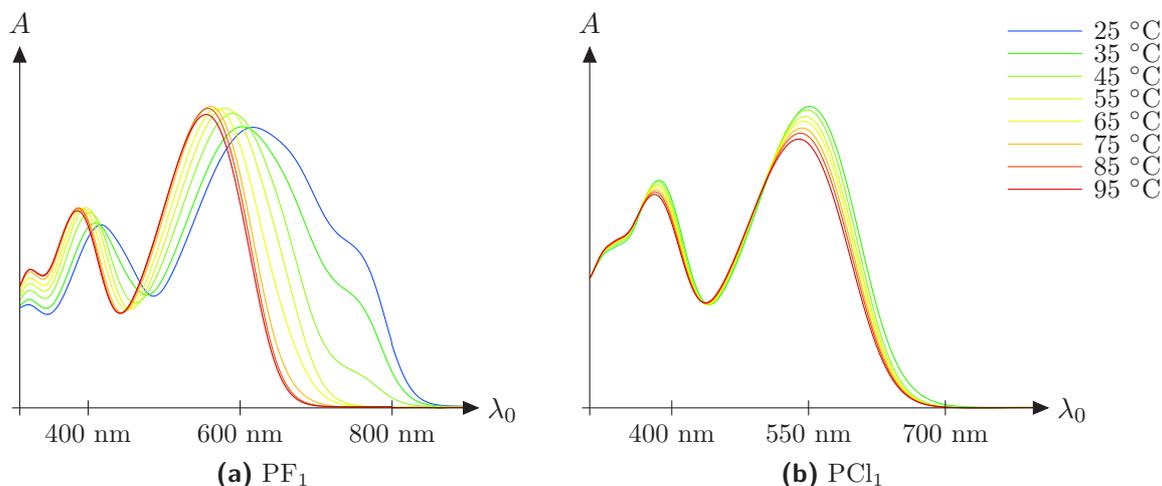


Fig. 28 – Spectres d'absorption PF_1 et du PCl_1 en solution à haute température

Il est également intéressant de comparer les spectres obtenus en solution à 95 °C pour chacun des cinq polymères, c'est-à-dire les spectres qui correspondent à l'état complètement solubilisé (ou du moins le plus proche de la solubilisation totale, dans le cas du PF_2) de nos macromolécules. Ceux-ci (**fig. 29**) sont alors très proches les uns des autres : plus aucun ne possède de découpage en bandes vibroniques, tous présentent une structure bimodale quasiment pure avec la bande $\pi\text{-}\pi^*$ centrée sur 380 nm et la bande de transfert de charges intramoléculaire centrée sur une plage assez étroite, autour de $548 \pm 7\text{ nm}$. Les effets de l'halogénéation semblent donc s'amenuiser, puisque les spectres ne se différencient plus que par des différences d'intensités relatives.

Seul le spectre du PCl_2 , bien que d'allure tout à fait semblable, présente un effet hypsochrome plus net, avec une bande $\pi\text{-}\pi^*$ centrée sur 375 nm et surtout une bande de transfert de charges intramoléculaire centrée sur 520 nm , à l'écart des autres ; c'est aussi le seul matériau pour lequel l'intensité de la bande $\pi\text{-}\pi^*$ est supérieure à celle de la bande de transfert de charges intramoléculaire. Ces éléments confirment le caractère contre-productif de la dichloration du motif benzothiadiazole pour la conjugaison intramoléculaire et le transport de charges.

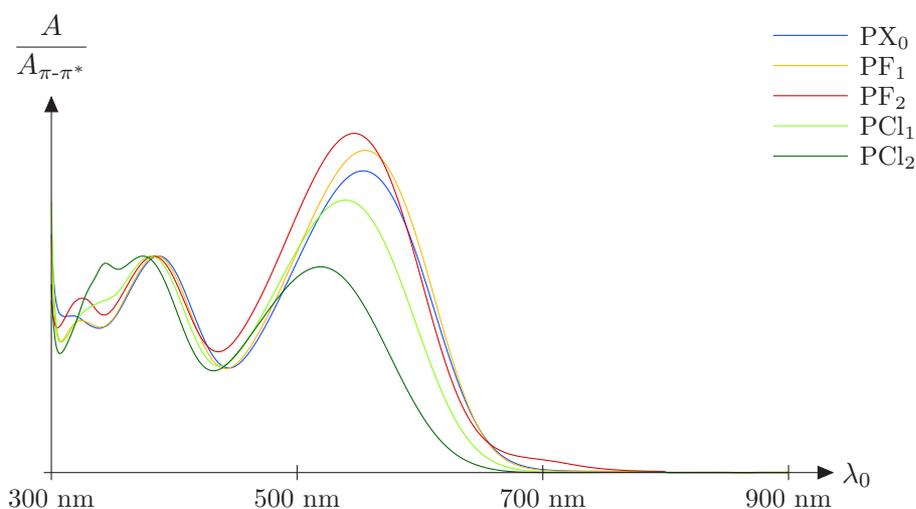


Fig. 29 – Spectres d'absorption des terpolymères de la série benzothiadiazole/thiophène/thiénothiophène en solution à 95 °C

2c. Niveaux d'énergie

La mesure des niveaux d'énergie des orbitales frontières du PF₁ et du PCl₁ par voltampérométrie cyclique souffre des mêmes difficultés que pour les trois autres polymères de la série : la très forte différence d'amplitude entre les vagues d'oxydation et les vagues de réduction d'un même matériau (d'un facteur 40 pour le PF₁ et 60 pour le PCl₁) complique beaucoup la détermination des potentiels de réduction par la méthode des tangentes. Comme précédemment, les valeurs des orbitales LUMO devront donc être considérées avec beaucoup de précautions.

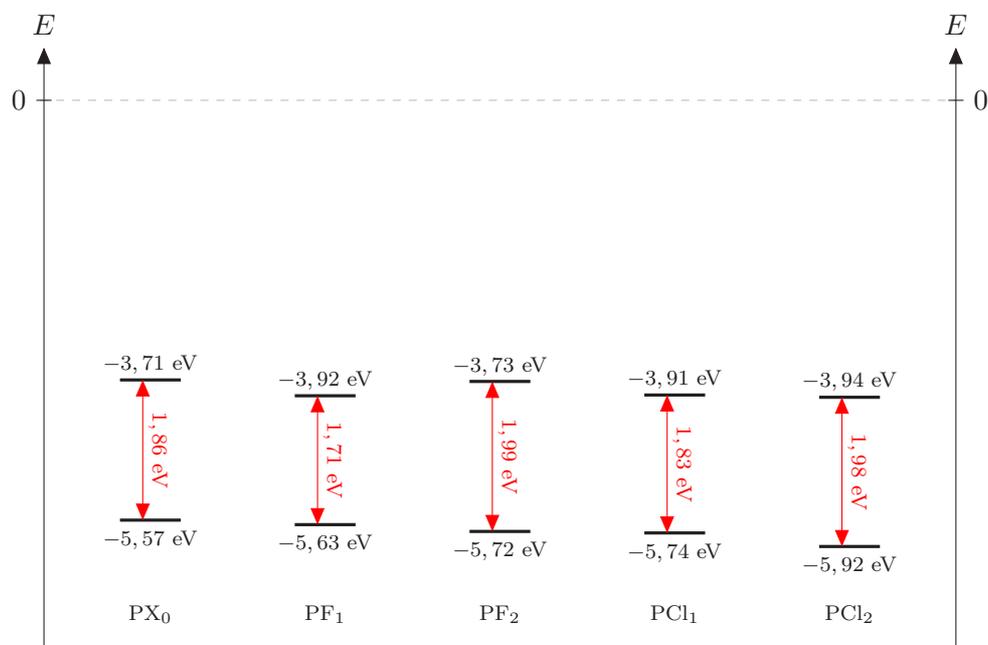


Fig. 30 – Mesure du *gap* électrochimique de la série benzothiadiazole/thiophène/thiénothiophène

Si l'on s'en tient dans un premier temps aux mesures des orbitales HOMO, dont on peut considérer qu'elles sont connues avec précision, on constate une grande régularité dans leur évolution d'un polymère à l'autre. Comme prévu, la HOMO du PF₁ est approximativement située à la moyenne arithmétique des HOMO du PX₀ et du PF₂ ; de même, la HOMO du PCl₁ est approximativement située à la moyenne arithmétique des HOMO du PX₀ et du PCl₂, et légèrement plus basse que celle du PF₁ (-0,11 eV) mais quasiment égale à celle du PF₂. On retrouve donc bien nos deux postulats sur l'influence énergétique de l'halogénéation des polymères semi-conducteurs, à savoir :

- l'abaissement des niveaux d'énergie est proportionnel à la quantité d'halogènes greffés sur le squelette conjugué ;
- l'abaissement provoqué par la chloration est supérieur à celui provoqué par la fluoration.

Les niveaux LUMO ne permettent cependant de confirmer que partiellement ce phénomène. Si l'on observe bien un abaissement très similaire des LUMO du PF₁ et du PCl₁ par rapport à celle, de référence, du PX₀ (respectivement -0,21 eV et -0,20 eV), il est difficile de comprendre pourquoi la LUMO du PF₂, semble « faire demi-tour » et remonter au même niveau que celle du PX₀, alors que la LUMO du PCl₂ reste quant à elle stable par rapport à celle du PCl₁. L'incertitude dans la mesure de la LUMO du PF₂ pourrait certes être à l'origine de ce phénomène (la LUMO serait en réalité plus profonde, aux alentours de -3,9 eV) mais cela serait d'autant plus surprenant que les mesures du *gap* électrochimique sont tout à fait cohérentes avec celles du *gap* optique : elle évoluent à peu près de la même façon d'un polymère à l'autre, et en particulier, l'augmentation du *gap* électrochimique entre le PCl₁ et le PF₂ (+0,16 eV) est très proche de l'augmentation du *gap* optique entre ces mêmes polymères (+0,14 eV).

2d. Transport de charges

Nous avons complété nos mesures de mobilités de trous dans la direction orthogonal au substrat, déjà effectuées pour le PX_0 , le PF_2 et le PCl_2 , par celles de nos deux nouveaux polymères. On retrouve pour le PF_1 une valeur intermédiaire entre celles du PX_0 et du PF_2 , qui est même remarquablement proche de leur moyenne géométrique (environ $1,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$) ; comme semblaient déjà le montrer la spectroscopie d'absorption et la voltampérométrie cyclique, le PF_1 semble donc se comporter globalement comme un « PF_2 moins structuré ».

Le cas du PCl_1 est également intéressant : alors que la dichloration provoquait une chute de la mobilité des trous d'environ un ordre de grandeur, la monochloration provoque au contraire une légère augmentation. Cela va dans le sens de notre hypothèse : les mauvais résultats du PCl_2 étaient sans doute principalement dûs à des effets de gêne stérique que nous avons considérablement atténués dans le PCl_1 , ce qui permet désormais à l'atome de chlore d'y jouer un rôle positif, même s'il demeure encore très en-deça des résultats de ses analogues fluorés.

Polymère	μ_h^\perp
PX_0	$2,7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$
PF_1	$1,3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$
PF_2	$9,0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$
PCl_1	$5,4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$
PCl_2	$4,0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$

Fig. 31 – Mesure par SCLC des mobilités de trous de la série benzothiadiazole/thiophène/thiénothiophène

Notons également que la mobilité des trous dans le PCl_1 , légèrement supérieure à celle du PX_0 , laisse cette fois entrevoir un potentiel d'utilisation de ce polymère comme matériau de type p correct au sein de cellules photovoltaïques organiques.

2e. Performances photovoltaïques

Des cellules solaires à architecture inverse à base de PF_1 et de PCl_1 ont été fabriquées dans les mêmes conditions que précédemment, et comparées aux résultats obtenus à partir du PX_0 , du PF_2 et du PCl_2 .

Comme nous pouvions nous y attendre, les résultats du PF_1 sont intermédiaires entre ceux du PX_0 et du PF_2 , avec des rendements de conversion qui atteignent 4,8 % sans additif et 7,6 % en présence de diphényléther, ce qui, sans être excellent, n'a rien de médiocre. En outre, comme dans le cas du PF_2 , l'augmentation des performances de la cellule est due à l'augmentation conjointe des trois paramètres photovoltaïques à la fois, comme c'est souvent le cas lors de la fluoration d'un polymère semi-conducteur. Notons cependant qu'en présence d'additif, la V_{oc} est légèrement diminuée, ce qui est heureusement compensé par l'augmentation importante de la J_{sc} et du facteur de forme.

Les résultats obtenus à partir du PCl_1 sont plus décevants : malgré sa mobilité de trous supérieure à celle du PX_0 , le rendement de conversion qu'il est capable de générer tombe à 1,1 % sans additif et 1,3 à 1,9 % en présence de diiodooctane ou de diphényléther (il peut être artificiellement « gonflé » jusqu'à 2,1 % par l'utilisation conjointe de deux additifs, mais ce cas ne peut plus vraiment être considéré comme représentatif des propriétés du polymère) ce qui est certes mieux que le PCl_2 mais demeure moins efficace que le PX_0 ... Comme dans le cas du PCl_2 , le phénomène est dû à une diminution conjointe importante de la J_{sc} et du facteur de forme, que la légère augmentation de la V_{oc} et l'action des d'additifs ne parviennent pas à compenser.

Couche active			V_{oc}	J_{sc}	FF	η
PX ₀ /PC ₇₁ BM	1/1,5	3 % DIO	0,651 V	8,74 mA/cm ²	59,2 %	3,29 %
PF ₁ /PC ₇₁ BM	1/1,5		0,733 V	10,7 mA/cm ²	61,8 %	4,85 %
	1/1,5	3 % DPE	0,657 V	16,3 mA/cm ²	71,5 %	7,62 %
PF ₂ /PC ₇₁ BM	1/1,5		0,750 V	19,5 mA/cm ²	72,0 %	10,5 %
PCl ₁ /PC ₇₁ BM	1/1		0,811 V	4,90 mA/cm ²	28,1 %	1,13 %
	1/1	3 % DPE	0,820 V	5,08 mA/cm ²	32,2 %	1,34 %
	1/1,5	3 % DPE	0,796 V	5,39 mA/cm ²	36,2 %	1,56 %
	1/1,5	3 % DIO	0,718 V	6,71 mA/cm ²	39,2 %	1,91 %
	1/1,5	3 % DIO, 3 % DPE	0,671 V	7,29 mA/cm ²	43,5 %	2,12 %
PCl ₂ /PC ₇₁ BM	1/1,2	3 % DIO	0,921 V	2,50 mA/cm ²	28,6 %	0,66 %

Fig. 32 – Performances photovoltaïques de cellules solaires à architecture inverse à base de terpolymères benzothiadiazole/thiophène/thiénothiophène (température de dépôt : 100 °C)

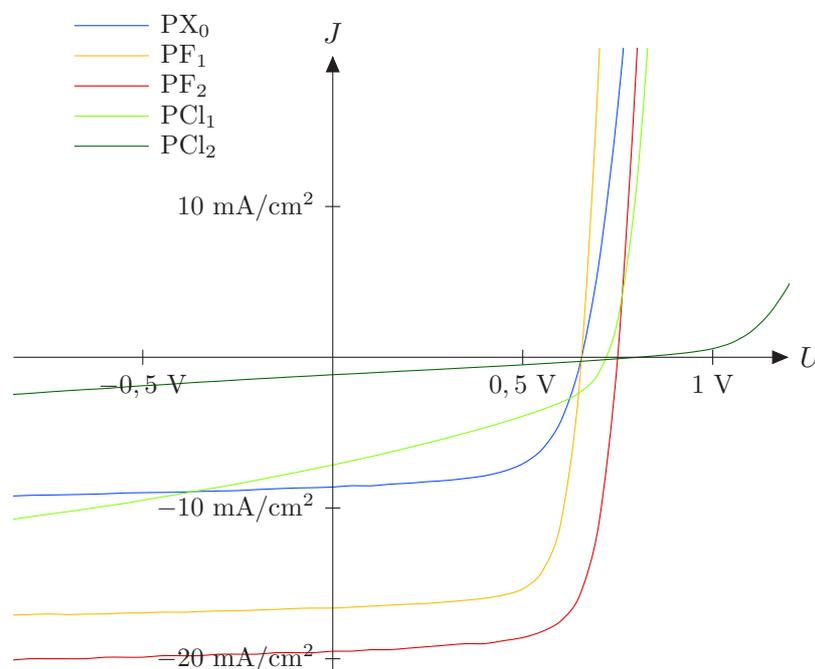


Fig. 33 – Caractéristiques optimales des cellules solaires à base de terpolymères benzothiadiazole/thiophène/thiénothiophène sous éclairage AM1,5g

Ces résultats nous permettent de confirmer et de préciser nos observations antérieures. Comme nous en avons déjà émis l'hypothèse, il semble que la V_{oc} soit systématiquement augmentée par l'halogénéation. D'autre part, pour un même halogène, elle est d'autant plus élevée que le nombre d'halogènes greffés sur la chaîne conjuguée est important : la V_{oc} du PF₂ est supérieure à celle du PF₁, celle du PCl₂ est supérieure à celle du PCl₁. Enfin, le fait que la V_{oc} du PCl₁ soit supérieure à celle du PF₂ montre de façon évidente l'intérêt de la chloration des polymères semi-conducteurs du point de vue énergétique.

Ces avantages sont hélas contrebalancés par de forts inconvénients en termes de transport de charges et de morphologie du matériau, deux aspects où le chlore, à l'inverse du fluor, a une influence d'autant plus néfaste qu'il est greffé en grande quantité sur la chaîne macromoléculaire. Cette régularité des effets « destructurants » du chlore, également observée en spectroscopie d'absorption, est cohérente avec notre hypothèse d'un effet de gêne stérique déterminant.

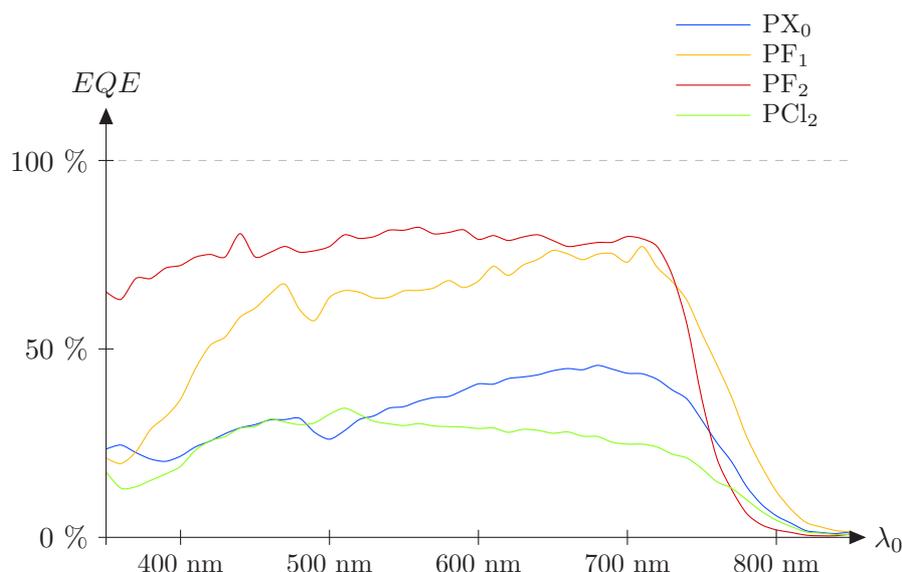


Fig. 34 – Spectres d'efficacité quantique optimaux des cellules solaires à base de terpolymères benzothiadiazole/thiophène/thiénythiophène

Compte tenu des rendements corrects qu'il permet d'atteindre, le PF₁ a fait l'objet d'études complémentaires destinées à mieux en appréhender le comportement en cellule solaire (**fig. 35**). Il semble en particulier que ses performances dépendent pour une part non-négligeable de sa température de dépôt : au-delà de 70 °C, on observe une diminution sensible du rendement de conversion, essentiellement due à la diminution de la J_{sc} et du FF , ce qui nous permet de donner à ce phénomène une origine plutôt morphologique : chauffer trop fort le polymère lors du dépôt semble avoir pour effet de désorganiser la couche active, de l'empêcher de former une ségrégation de phase adéquate. Par contre, l'adjonction d'un additif (en l'occurrence le diphényl-éther) permet, non seulement d'améliorer les performances de la cellule, mais aussi d'empêcher cette désorganisation à haute température.

Nous savons par ailleurs que la solubilité du PF₁ est plus importante que celle du PF₂ : nous avons vu grâce à la spectroscopie d'absorption que les agrégats de PF₁ dans l'ODCB se solubilisèrent progressivement entre 25 et 55 °C, alors que dans le même solvant et à la même concentration, ceux de PF₂ se solubilisèrent entre 60 et 100 °C. Il est possible qu'à des températures de dépôt élevées, le PF₁ ne puisse plus profiter de son agrégation dans la solution de dépôt pour « pré-organiser » l'hétérojonction volumique, aboutissant à une trop grande miscibilité avec le PC₇₁BM et donc à une moins bonne structuration de la couche active. L'utilisation d'un additif jouant sur les solubilités relatives des deux matériaux permettrait de compenser ce phénomène, en augmentant artificiellement la ségrégation de phase.

Cette solubilité supérieure du PF₁ pourrait cependant s'avérer intéressante du point de vue du procédé de fabrication des cellules photovoltaïques : la température nécessaire à la confection d'une « encre » de dépôt homogène étant inférieure à celle du PF₂, cela pourrait éventuellement en faciliter la production à l'échelle industrielle.

Température de dépôt	Additifs	V_{oc}	J_{sc}	FF	η
70 °C		0,710 V	11,4 mA/cm ²	68,9 %	5,51 %
100 °C		0,733 V	10,7 mA/cm ²	61,8 %	4,85 %
70 °C	3 % DPE	0,645 V	16,5 mA/cm ²	71,5 %	7,46 %
100 °C	3 % DPE	0,657 V	16,3 mA/cm ²	70,2 %	7,62 %

Fig. 35 – Performances photovoltaïques de cellules solaires à architecture inverse à base de PF₁ et de PC₇₁BM (1/1,5)

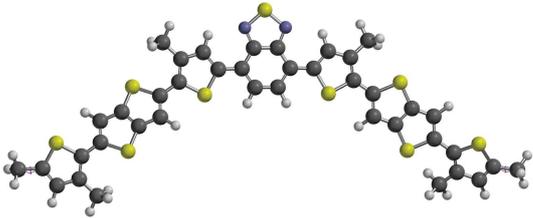
3. Interprétation géométrique et morphologique

3a. Modélisations numériques

Si l'on souhaite comprendre et interpréter le comportement de polymères semi-conducteurs, la première étape est généralement la modélisation des macromolécules grâce à l'outil informatique. Une telle démarche ne peut évidemment, à elle seule, suffire à instaurer des certitudes sur la façon dont se comportent nos polymères, mais elle constitue un premier jalon qu'il faudra ensuite confronter à nos connaissances et éventuellement à de nouvelles caractérisations.

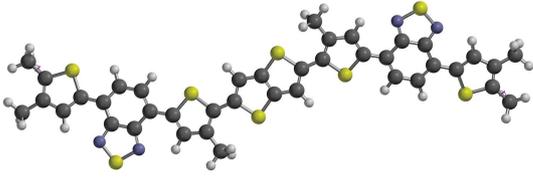
Une méthode de modélisation très courante est la théorie fonctionnelle de la densité, ou « DFT » (*density functional theory*). Elle peut être considérée comme une méthode de calcul quantique simplifiée, au sens où, à la différence d'autres méthodes de calcul qui vont chercher à résoudre l'équation de Schrödinger et à calculer la fonction d'onde multiélectronique de la molécule ou du matériau, ce qui revient à résoudre un système à $3n$ variables où n est le nombre de particules impliquées (la méthode de Hartree-Fock en est un excellent exemple), la DFT s'intéressera directement à la densité électronique, qui n'est fonction que de trois variables.

La difficulté, dans le cas d'un polymère, est que celui-ci doit être modélisé par une partie jugée représentative de sa chaîne macromoléculaire, qu'il convient de choisir correctement. Dans un premier temps, nous avons simulé nos terpolymères en plaçant le motif benzothiadiazole au centre d'un oligomère et en l'entourant par deux séquences thiophène/thiénothiophène/thiophène* (voir **fig. 36 a**). Il en résulte des valeurs de HOMO et de LUMO beaucoup plus hautes (environ 1 eV) que celles mesurées par voltampérométrie cyclique, et des variations de *gap* beaucoup plus faibles qui ne suivent pas la même évolution que les valeurs expérimentales.



	HOMO	LUMO	E_g
PX ₀	-4,71 eV	-2,68 eV	2,03 eV
PF ₁	-4,74 eV	-2,74 eV	2,00 eV
PF ₂	-4,77 eV	-2,77 eV	2,00 eV
PCl ₁	-4,83 eV	-2,74 eV	2,09 eV
PCl ₂	-4,91 eV	-2,78 eV	2,13 eV

(a) Premier modèle



	HOMO	LUMO	E_g
PX ₀	-4,78 eV	-2,69 eV	2,03 eV
PF ₁	-4,76 eV	-2,76 eV	2,00 eV
PF ₂	-4,80 eV	-2,78 eV	2,02 eV
PCl ₁	-4,87 eV	-2,76 eV	2,11 eV
PCl ₂	-5,01 eV	-2,79 eV	2,22 eV

(b) Second modèle

Fig. 36 – Orbitales frontières des terpolymères benzothiadiazole/thiophène/thiénothiophène modélisées par DFT

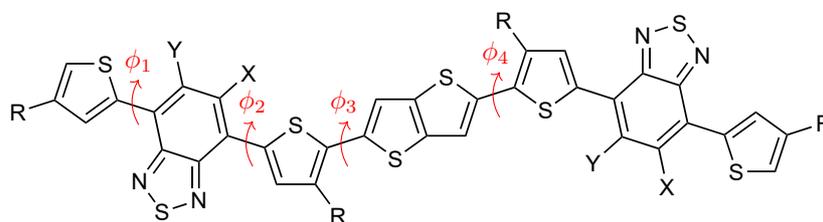
* Merci à Patrick Lévêque, maître de conférences à l'ICube, qui a réalisé les différentes simulations informatiques citées dans cette thèse.

Une des limitations de ce modèle est vraisemblablement la très faible hybridation de l'orbitale LUMO du benzothiadiazole avec celles des thiophènes voisins. Un deuxième modèle, à symétrie centrale autour du motif thiénothiophène (voir **fig. 36 b**), a donc été imaginé pour tenter de renforcer le « poids » des unités benzothiadiazole. Toutefois, les résultats numériques sont globalement les mêmes que lors de la première série de calculs : on abaisse légèrement les orbitales, on amplifie un peu les effets de la chloration du benzothiadiazole, mais on peine à retrouver les valeurs expérimentales.

Dans les deux séries de simulations, la LUMO reste à peu près constante, ce qui traduit les difficultés d'hybridation du benzothiadiazole ; l'existence d'une importante bande π - π^* dans les spectres d'absorption peut d'ailleurs être considérée comme une manifestation de ces difficultés.

Ce modèle nous a néanmoins servi à estimer l'influence de l'halogénéation sur les angles dièdres entre motifs aromatiques (voir **fig. 37**). Comme nous pouvions l'imaginer, la DFT prévoit pour le PX_0 , le PF_1 et le PF_2 une quasi-planarité de la chaîne macromoléculaire, les atomes de fluor semblant même avoir pour effet de légèrement accentuer la planarisation entre le motif benzothiadiazole et le thiophène situé du côté fluoré, probablement en raison du développement d'interactions faibles avec le soufre du thiophène. Sur l'ensemble d'un motif de répétition du polymère, la somme des angles dièdres ne dépasse en outre pas 28° (et diminue même de quelques degrés lors de la monofluoruration puis de la difluoruration) ce qui indique, à grande échelle, une torsion très modeste de la chaîne macromoléculaire.

Au contraire, la chloration aurait pour effet d'introduire, de façon régiosélective, de forts effets de torsion autour du benzothiadiazole sans doute causés par l'encombrement stérique du chlore ; ceux-ci se répercuteraient même sur les liaisons suivantes, avec une augmentation sensible des angles dièdres ϕ_3 et ϕ_4 de part et d'autre du motif thiénothiophène. La somme des angles dièdres est donc beaucoup plus élevée, atteignant près de 130° dans le cas du PCl_2 , pour lequel il faut donc imaginer une géométrie de la chaîne macromoléculaire quasi-hélicoïdale, donc effectivement inadaptée à la formation d'agrégats supramoléculaires en solution.



	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3	ϕ_4	$\sum \phi_i$
PX_0 (X = Y = H)	3°	3°	11°	11°	28°
PF_1 (X = F, Y = H)	$1,5^\circ$	$0,8^\circ$	12°	12°	$26,3^\circ$
PF_2 (X = Y = F)	$0,9^\circ$	$0,9^\circ$	$11,5^\circ$	$11,5^\circ$	$24,8^\circ$
PCl_1 (X = Cl, Y = H)	$1,2^\circ$	35°	25°	9°	$70,2^\circ$
PCl_2 (X = Y = Cl)	43°	43°	24°	19°	129°

Fig. 37 – Angles dièdres des terpolymères benzothiadiazole/thiophène/thiénothiophène modélisés par DFT

La modélisation par DFT des densités électroniques associées aux orbitales frontières de triades composées d'un motif benzothiadiazole encadré par deux unités thiophène permet, par ailleurs, de mettre en évidence le rôle déterminant de la torsion dans les difficultés d'hybridation des orbitales.

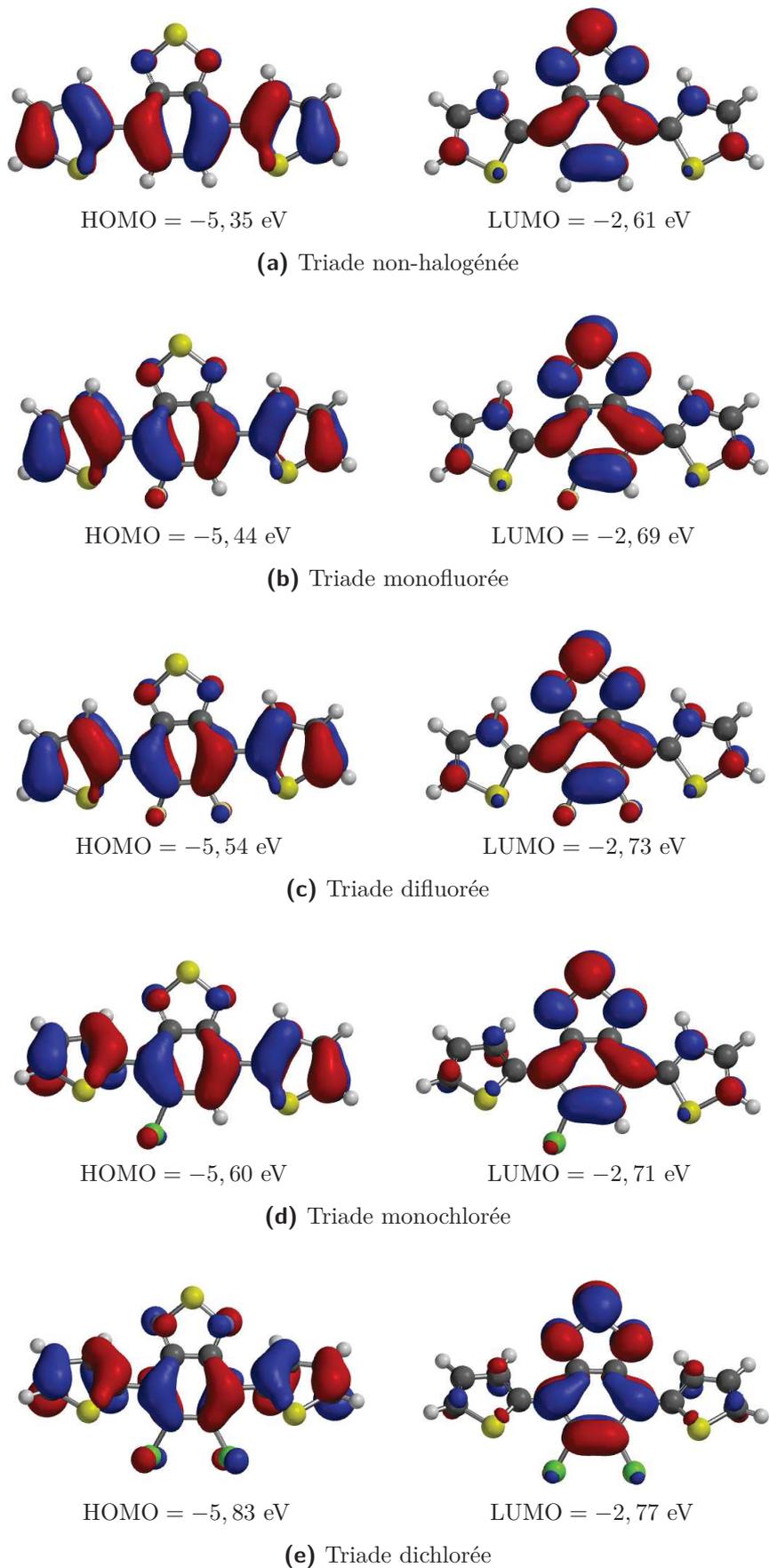
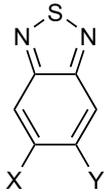


Fig. 38 – Densités électroniques des triades thiophène/benzothiadiazole/thiophène modélisées par DFT

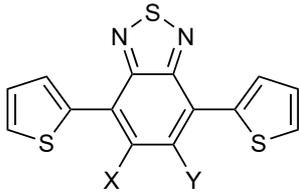
On voit que l'hybridation des triades non-halogénée et fluorées est très bonne pour les HOMO, moins pour les LUMO. La présence de chlore semble induire une perte d'hybridation régio-sélective, très significative sur les LUMO mais aussi, dans une moindre mesure, sur les HOMO (voir **fig. 38 d-e**). Ce phénomène est particulièrement flagrant pour le cas du trimère dichloré : c'est le seul cas où l'extension de la conjugaison à d'autres motifs aromatiques autour du benzothiadiazole provoque l'élévation de la LUMO ; nos modèles aboutissent à cette conclusion aussi bien sur les triades thiophène/benzothiadiazole/thiophène (+0,07 eV par rapport au benzothiadiazole dichloré seul ; **fig. 39**) que sur les oligomères à symétrie axiale (+0,06 eV) ou centrale (+0,05 eV). Une telle altération est tout à fait contre-intuitive, puisque l'accroissement de la taille d'un polymère semi-conducteur est supposé élever progressivement sa HOMO et abaisser progressivement sa LUMO par extension de la conjugaison entre motifs successifs. Nous pouvons l'interpréter comme une absence d'hybridation de l'orbitale anti-liante π^* du benzothiadiazole avec celle du thiophène voisin, dans le cas où le chlore induit un angle dièdre trop important entre les deux motifs (ici supérieur à 40°) pour permettre le recouvrement de ces orbitales.

En revanche, dans le cas des modèles du PCL_1 , la DFT prévoit l'abaissement de la LUMO et donc le développement d'une conjugaison effective le long de la chaîne macromoléculaire. Cela peut vouloir dire que l'angle dièdre d'environ 35° entre le benzothiadiazole et le thiophène voisin du côté du chlore est suffisamment faible pour permettre le recouvrement de leurs orbitales anti-liantes, ou que cet angle demeure trop important mais que l'abaissement de la LUMO n'est dû qu'à la conjugaison du benzothiadiazole avec l'enchaînement thiophène/thiénythiophène/thiophène situé du côté opposé au chlore.



	HOMO	LUMO
X = Y = H	-6,61 eV	-2,34 eV
X = F, Y = H	-6,73 eV	-2,49 eV
X = Y = F	-6,95 eV	-2,59 eV
X = Cl, Y = H	-6,81 eV	-2,52 eV
X = Y = Cl	-6,97 eV	-2,84 eV

(a) Benzothiadiazoles



	HOMO	LUMO
X = Y = H	-5,35 eV	-2,61 eV
X = F, Y = H	-5,44 eV	-2,69 eV
X = Y = F	-5,54 eV	-2,73 eV
X = Cl, Y = H	-5,60 eV	-2,71 eV
X = Y = Cl	-5,83 eV	-2,77 eV

(b) Triades

Fig. 39 – Orbitales frontières des motifs benzothiadiazole et des triades thiophène/benzothiadiazole/thiophène modélisées par DFT

Ces modélisations sont assez cohérentes avec nos mesures expérimentales. Le spectre d'absorption UV/visible du PCL_2 est notamment très éclairant : le fait que la bande $\pi\text{-}\pi^*$ soit plus intense que la bande de transfert de charges intramoléculaire (pour rappel, la bande de transfert de charges du PF_2 est environ 2,7 fois plus intense que sa bande $\pi\text{-}\pi^*$), ainsi que son effet hypsochrome important par rapport aux autres polymères, sont des indices forts des difficultés de conjugaison le long de la chaîne macromoléculaire. De même, l'absence de structure vibronique, l'absence d'agrégats en solution, la très faible mobilité de charge ($\mu_h^\dagger \approx 4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$) sont autant d'indices d'une structuration extrêmement faible, voire d'un caractère amorphe, du PCL_2 ; ceci serait la conséquence logique de phénomènes de torsion trop importants qui gêneraient, voire empêcheraient, le $\pi\text{-stacking}$ du matériau.

Le PCL_1 serait donc, comme nous l'avons imaginé, un compromis entre le PX_0 et le PCL_2 : si l'angle dièdre du côté du benzothiadiazole qui porte l'atome de chlore reste important, il semble que l'hybridation des orbitales demeure importante, d'où un déplacement bathochrome des spectres d'absorption, une augmentation de l'intensité de la bande de transfert de charges intramoléculaire et même, comme nous l'avons vu, un début de structuration à l'état solide (mais pas d'agrégats en solution) qui montre que la planarité des chaînes macromoléculaires commence à devenir suffisante pour former des empilements supramoléculaires.

Quant aux atomes de fluor dans le PF_1 et le PF_2 , ils semblent avoir pour effet de légèrement planariser la chaîne macromoléculaire par rapport au PX_0 , bien que les évolutions soient peu significatives. Ce phénomène est probablement relié à la formation de liaisons faibles $\text{F} \cdots \text{S}$ avec l'atome de soufre du thiophène voisin ; cela ne signifie d'ailleurs pas que le chlore soit incapable de développer des liaisons faibles analogues à celles-ci, mais de toute évidence, dans les cas du PCL_1 et du PCL_2 , c'est l'encombrement stérique de cet atome qui prime. On retrouve là encore la traduction physique de ce phénomène avec la forte structuration des polymères fluorés (ils sont les seuls polymères de cette série à former des agrégats en solution) et leurs mobilités de charge élevées ($\mu_h^\pm \approx 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ pour le PF_1 et $9 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ pour le PF_2).

3b. Étude cristallographique des polymères

Afin de mieux comprendre l'organisation de nos polymères à l'état solide et de vérifier nos hypothèses sur leur planarité et leur encombrement stérique respectifs, nous avons effectué des analyses cristallographiques par SAXS, une méthode qui peut être considérée comme une extension de la diffractométrie de rayons X, ou « DRX ».

Comme son nom l'indique, cette dernière s'intéresse à la manière dont un échantillon cristallin provoque la diffraction d'un faisceau de rayons X, et plus précisément d'ondes électromagnétiques dont la longueur est du même ordre de grandeur que les distances interatomiques ou intermoléculaires qu'on cherche à déterminer. Ainsi, dans un cristal atomique, deux rayons incidents, émis par une source commune et possédant donc la même phase, seront réfléchis dans la même direction par les atomes qu'ils frappent, mais cette diffraction introduira entre eux un déphasage. En fonction du demi-angle θ entre le faisceau incident et la direction dans laquelle est mesurée l'intensité de diffraction, les interférences pourront alors être constructives si les ondes sont en phase, ou destructives si elles sont en opposition de phase. On recherchera donc les valeurs θ (dites « angles de Bragg ») pour lesquelles les interférences sont constructives, ce qui correspond à des pics d'intensité, permettant de caractériser la distance interatomique d correspondante par la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n \lambda_0$$

où n est l'ordre de la diffraction et λ_0 la longueur d'onde du rayonnement incident, que l'on choisit généralement de l'ordre de 1 Å.

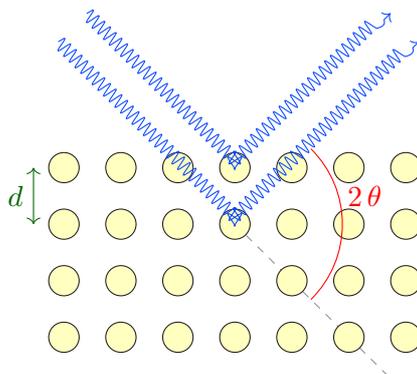


Fig. 40 – Principe de la diffractométrie de rayons X

En principe, cette méthode générale reste valable pour n'importe quel réseau cristallin. Dans la pratique, cependant, elle n'est pas utilisable telle quelle dans le cas des polymères, en raison :

- de l'existence de phases amorphes et de l'hétérogénéité des phases cristallines, qui vont provoquer la diffusion du faisceau de rayons X plutôt qu'une diffraction dans des directions bien spécifiques ;
- des distances entre les chaînes macromoléculaires, qui sont très supérieures aux distances interatomiques d'un cristal minéral et nécessitent donc de travailler avec des angles de Bragg beaucoup plus faibles ($0, 1^\circ \leq \theta \leq 5^\circ$).

La variante qui consiste à étudier les paramètres cristallographiques de tels matériaux est donc la diffusion des rayons X aux petits angles, ou « SAXS » (*small angle X-rays scattering*). Il s'agit d'une méthode couramment utilisée pour déterminer la morphologie de polymères semi-conducteurs à l'état solide. Comme nous l'avons déjà évoqué à de nombreuses reprises, les polymères semi-conducteurs tendent généralement à former des empilements par π -stacking, c'est-à-dire en superposant les squelettes conjugués dans la direction orthogonale au plan des aromatiques (voir **fig. 41**) ; la SAXS permet alors de déterminer :

- la distance d'empilement h_π séparant deux couches successives ;
- la distance réelle entre les unités de répétition de deux couches successives, notée h_u .

Dans le cas d'un empilement parfaitement aligné des chaînes macromoléculaires, on aura $h_\pi = h_u$; il n'est cependant pas rare que les motifs soient plus ou moins décalés les uns par rapport aux autres, formant par exemple un « escalier » ou une « échelle », de sorte qu'on aura finalement $h_\pi \leq h_u$. Il est également possible de déterminer l'intensité du π -stacking, notée I_π , que l'on normalise généralement par rapport à une composante commune des diffractogrammes.

D'autre part, les empilements de squelettes conjugués viennent également s'aligner les uns à côté des autres, et l'espace qui les sépare est occupé par les chaînes aliphatiques latérales, qui subissent entre elles des interactions de type Van der Waals.* La SAXS permet alors d'accéder à la distance interlamellaire d_ℓ , c'est-à-dire la distance qui sépare deux empilements successifs. Il est également possible, mais pas systématique, que ces empilements parallèles soient régulièrement décalés les uns par rapport aux autres dans la direction du squelette conjugué ; lorsque c'est le cas, on peut également mesurer la distance de décalage d_d .

Enfin, il est possible de déterminer le degré d'occupation de l'espace interlamellaire par les chaînes aliphatiques latérales, qu'on note q_{ch} et qui est défini comme :

$$q_{ch} = \frac{\sigma_{ch}}{A_{ch}}$$

avec σ_{ch} la surface maximale théoriquement « couverte » par les chaînes aliphatiques latérales dans l'hypothèse où elles seraient en pleine extension et A_{ch} la surface réelle qu'elles occupent. Dans le cas de structures lamellaire, ce paramètre varie entre $q_{ch} = 1$, ce qui correspond aux chaînes en extension maximale, et $q_{ch} = 2$, ce qui correspond au cas où les chaînes issues d'un empilement sont parfaitement alternées avec les chaînes latérales de l'empilement voisin.

Nos mesures de SAXS ont été effectuées à température ambiante (**fig. 42 a**) et à 140°C (**fig. 42 b**) afin d'avoir une idée de l'évolution des structures cristallines en fonction de la température.** Les différences sont cependant minimales : on n'observe que de légers accroissements des distances intermoléculaires (h_π , h_u , d_ℓ) et de la surface couverte par les chaînes latérales (A_{ch}) tout à fait compatibles avec la dilatation naturelle des matériaux.

* Une description courante permettant d'avoir une idée de la façon dont s'organisent de telle structure consiste à considérer les empilements de squelettes conjugués comme des structures solides, et d'assimiler les chaînes latérales à un liquide qui viendrait combler les espaces vides.

** Merci à Benoît Heinrich, technicien à l'IPCMS, qui a réalisé les mesures de SAXS et de GIWAXS sur cette série de matériaux et m'a formé à la compréhension de ces techniques d'analyse.

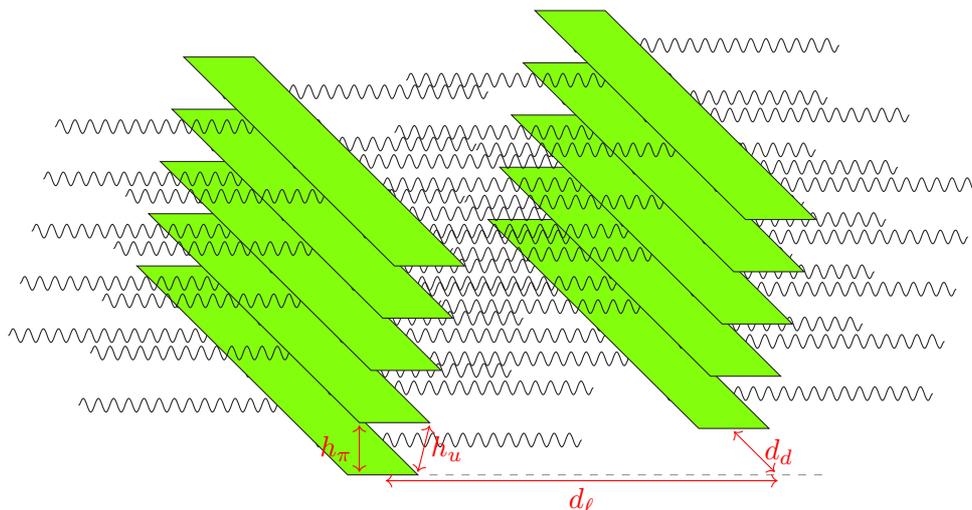


Fig. 41 – Organisation supramoléculaire lamellaire de polymères semi-conducteurs

Polymère	h_π	h_u	d_ℓ	d_d	$\frac{I_\pi}{I_{(100)}}$	q_{ch}
PF ₁	3,58 Å	3,52 Å	23,65 Å		0,17	1,47
PF ₂	3,55 Å	3,53 Å	23,73 Å	4,40 Å	0,47	1,48
PCl ₁	3,56 Å	3,49 Å	24,18 Å		0,031	1,46
PCl ₂	3,77 Å	3,68 Å	23,25 Å		0,027	1,54

(a) Matériaux à température ambiante

Polymère	h_π	h_u	d_ℓ	d_d	$\frac{I_\pi}{I_{(100)}}$	q_{ch}
PF ₁	3,67 Å	3,67 Å	24,31 Å		0,14	1,41
PF ₂	3,66 Å	3,66 Å	24,55 Å	4,40 Å	0,31	1,41
PCl ₁	3,64 Å	3,61 Å	25,07 Å		0,022	1,39
PCl ₂	3,88 Å	3,82 Å	24,01 Å		0,016	1,47

(b) Matériaux à 140 °C

Fig. 42 – Paramètres cristallographiques des terpolymères benzothiadiazole/thiophène/thiénothiophène mesurés par SAXS

Comme nous pouvions nous y attendre, l'intensité du π -stacking* est considérablement plus élevée pour le PF₂ que pour le PF₁, mais elle diminue d'un ordre de grandeur pour les deux polymères chlorés. Dans le cas du PCl₁, cela n'a pas d'incidence sur la distance d'empilement h_π qui reste identique à celles du PF₁ et du PF₂; elle augmente en revanche très légèrement dans le cas du PCl₂ (+6 %) ce qui peut être une influence de l'encombrement stérique des atomes de chlore, ou bien du manque de planarité de la chaîne macromoléculaire. Dans tous les cas, $h_\pi \approx h_u$, ce qui signifie que l'empilement des chaînes est très régulier dans la direction orthogonale au plan des aromatiques.

* L'intensité I_π a ici été normalisée par rapport à l'intensité $I_{(100)}$ du signal correspondant à la distance interlamellaire d_ℓ : c'est en effet cette distance qui dépend le moins de la nature et du nombre des halogènes greffés sur le squelette conjugué (en première approximation, elle ne dépend que de la longueur des chaînes aliphatiques latérales) et qui est donc la plus susceptible de servir d'invariant dans nos diffractogrammes.

Le degré d'occupation q_{ch} de l'espace interlamellaire par les chaînes latérales évolue à peu près de la même façon : quasi-identique pour le PF₁, le PF₂ et le PCl₁, sa valeur d'environ 1,47 correspond à des chaînes ratatinées le long du squelette conjugué, avec une interpénétration relativement modeste vis-à-vis des chaînes latérales issues des empilements voisins. Dans le cas du PCl₂, q_{ch} augmente d'à peu près 5 %, autrement dit l'interpénétration est légèrement meilleure ; l'origine de ce phénomène est néanmoins difficile à relier de façon convaincante aux effets géométriques de l'atome de chlore.

Enfin, le PF₂ est le seul de ces polymères à présenter un phénomène de périodicité entre les différents empilements de chaînes qui le constituent, avec une distance de décalage d_d d'environ 4,4 Å. Cette observation est cohérente avec les autres expérimentations menées : le PF₂ a déjà été reconnu comme le plus structuré de cette famille, et la SAXS nous permet d'affirmer qu'une partie de ce surplus d'organisation est due à l'existence d'une structuration qui dépasse le cadre des empilements par π -stacking pour concerner l'ensemble du volume du matériau.

3c. Caractérisation de l'orientation des empilements

Une autre variante de la diffractométrie de rayons X couramment utilisée dans le domaine des semi-conducteurs organiques est la diffusion des rayons X aux grands angles en incidence rasante, ou « GIWAXS » (*grazing-incidence wide angle X-rays scattering*). De même que la SAXS, il s'agit comme son nom l'indique d'une technique basée sur la diffusion des ondes.

La principale différence avec les méthodes précédemment décrites est qu'au lieu d'éclairer directement l'échantillon avec un faisceau de rayons X, on fait ici arriver le faisceau avec un angle incident aussi proche que possible de l'angle limite θ_ℓ de réflexion totale (d'où le terme d'« incidence rasante »). Les faisceaux diffusés par le matériau sont alors envoyés dans la même direction que le faisceau réfléchi, permettant d'accéder aux interférences et donc aux distances caractéristiques des phases cristallines. Cette technique présente généralement l'inconvénient d'être beaucoup plus longue à mettre en œuvre, car les faisceaux diffusés sont de très faible intensité, ce qui nécessite en compensation un temps d'acquisition de plusieurs heures, à moins de réaliser les mesures en synchrotron et donc de disposer d'une puissance de faisceau incident très importante.* En revanche, elle est particulièrement intéressante dans le domaine des semi-conducteurs organiques, car elle permet d'étudier directement la morphologie d'un film mince obtenu dans les vraies conditions de dépôt des matériaux, et même d'y déterminer l'orientation des empilements supramoléculaires ; il est donc possible de connaître précisément l'organisation d'une couche active en situation réelle.

Deux séries de caractérisations par GIWAXS de films minces de nos polymères halogénés ont été effectuées : l'une dans laquelle les polymères étaient seuls, permettant de vérifier la concordance de nos mesures avec les analyses par SAXS (**fig. 43 a**), et l'autre dans laquelle ils ont été mélangés à du PC₇₁BM, afin de modéliser leur comportement en cellule solaire (**fig. 43 b**). Nous avons ainsi pu réaliser de nouvelles mesures des paramètres cristallographiques h_π , h_u et d_ℓ , mais aussi déterminer le taux $\chi_{face-on}$ d'empilements dans la direction orthogonale au substrat, et l'angle ψ entre les macromolécules et le substrat.

Les longueurs h_π , h_u et d_ℓ obtenues dans le cas du film mince de polymère pur confirment celles précédemment mesurées par SAXS. Tout au plus constate-t-on que le phénomène de légère augmentation des distances h_π et h_u du PCl₂ (+5 %) semble ici s'étendre également au cas du PCl₁ (+3 %), mais le phénomène est peu significatif.

Très étonnamment, on remarque que c'est pour les deux polymères chlorés que la proportion d'empilements *face-on* est la plus élevée, dépassant 90 % dans le cas du PCl₂ ; au contraire, le PF₂ possède moins de la moitié de ses chaînes orientées *face-on*.

* Nous avons pour notre part eu accès au synchrotron du Pohang Accelerator Laboratory (PAL) à l'université des sciences et technologies de Pohang, en Corée du Sud.

Polymère	Structure	h_π	h_u	d_ℓ	$\chi_{face-on}$	ψ
PF ₁	Lamellaire	3,55 Å	3,72 Å	22,4 Å	53 %	17°
PF ₂	Lamellaire	3,50 Å	3,63 Å	23,1 Å	47 %	16°
PCL ₁	Lamellaire	3,63 Å	3,81 Å	22,1 Å	72 %	22°
PCL ₂	Lamellaire	3,70 Å	3,79 Å	22,6 Å	91 %	23°

(a) Matériaux purs

Couche active	Structure	h_π	h_u	d_ℓ	$\chi_{face-on}$	ψ
PF ₁ /PC ₇₁ BM 1/1,5	Lamellaire	3,5 Å		22,8 Å	56 %	24°
PF ₂ /PC ₇₁ BM 1/1,5	Lamellaire	3,5 Å		23,0 Å	58 %	17°
PCL ₁ /PC ₇₁ BM 1/1,2	Amorphe					
PCL ₂ /PC ₇₁ BM 1/1,2	Amorphe					

(b) Couches actives de cellules solaires

Fig. 43 – Paramètres cristallographiques des couches actives de benzothiadiazole/thiophène/thiénothiophène mesurés par GIWAXS

Les analyses par GIWAXS des couches actives de cellules photovoltaïques permettent de comprendre pourquoi, dans ces conditions, les polymères chlorés ont de si mauvais rendements de conversion alors que le PF₂ est si efficace. On constate en effet que dès qu'ils sont mélangés au PC₇₁BM, le PCL₁ et le PCL₂ ne parviennent plus à former des structures cristallines : l'ensemble de la structure est amorphe et conduit donc très imparfaitement le courant d'une électrode à une autre, d'où une chute drastique de la J_{sc} et du facteur de forme des cellules solaires. Inversement, les polymères fluorés mélangés au PC₇₁BM, grâce à leur plus forte cohésion, restent cristallins et voient même leur proportion d'empilements *face-on* augmenter, le PF₂ dépassant de peu le PF₁ ; il s'agit donc d'une structure cristalline très ordonnée et très favorable au transport de charges en cellule solaire, d'où la J_{sc} et le facteur de forme remarquablement élevés.

*
* *

L'étude de cette première série de polymères semi-conducteurs fluorés et chlorés nous a donc permis de mettre en lumière deux sortes d'effets de l'halogénéation du squelette conjugué, vis-à-vis desquels la nature de l'halogène a son importance. Les effets énergétiques sont toujours positifs : l'halogénéation provoque l'abaissement des niveaux HOMO et LUMO, lui-même responsable d'une augmentation de la V_{oc} des cellules photovoltaïques, et ce phénomène est plus fort lors de la chloration que lors de la fluoration. Les effets géométriques et morphologiques sont quant à eux plus mitigés : si la fluoration provoque la planarisation des chaînes macromoléculaires (par un mécanisme qui n'a pas pu être éclairci, mais qu'il est tentant d'interpréter comme un effet de verrou conformationnel) et favorise la formation d'empilement *face-on*, d'où une augmentation de la J_{sc} et du facteur de forme des cellules, la chloration, au contraire, dégrade ces mêmes propriétés, vraisemblablement à cause de l'encombrement stérique de l'atome de chlore et de la torsion de la chaîne macromoléculaire qu'il provoque. De toute évidence, nous touchons là à l'une des principales limitations du chlore : son rayon de Van der Waals 1,2 fois supérieur à celui de l'atome de fluor et son rayon covalent 1,8 fois supérieur à celui de l'atome de fluor l'empêchent de s'insérer dans les structures moléculaires aussi aisément que ce dernier.

Il est cependant clair que ce défaut n'est pas une fatalité et que sous certaines conditions, les polymères chlorés peuvent faire aussi bien, voire mieux, que leurs analogues fluorés. Nous en avons vu quelques exemples dans le chapitre II ; en particulier, les travaux de Z. Hu *et al.*, qui ont synthétisé et préparé les analogues monochloré et dichloré du PffBT4T d'Henry Yan (autrement dit, des polymères proches de notre PCl₁ et de notre PCl₂ dans lesquels le motif thiénothiophène est remplacé par un bithiophène), ont permis d'atteindre des rendements de conversion de l'ordre de 8 % et de 6 %, avec notamment une influence positive sur la J_{sc} et le facteur de forme.^[27] Il est assez difficile de comprendre pourquoi ce changement d'unité monomère a une influence aussi importante sur les performances photovoltaïques des polymères, et nous nous interrogeons d'ailleurs sur les conditions dans lesquelles ces résultats ont été obtenus. Il n'en demeure pas moins que la gêne stérique n'est pas un obstacle insurmontable à l'obtention de polymères semi-conducteurs efficaces en dispositifs opto-électroniques, et que la chloration peut également avoir des effets positifs sur la géométrie et la morphologie des polymères. Ce sont ces effets que nous allons tenter de faire émerger dans les prochains chapitres.

Synthèse de monomères fluorés et chlorés pour l'élaboration de polymères semi-conducteurs

I - Objectif général

Les comparaisons effectuées entre les analogues fluorés et chlorés du PF_2 ne sont donc certes pas à l'avantage de ces derniers. Elles tendent néanmoins à éclaircir plusieurs aspects du rôle des halogènes. Il semble à présent évident que la chloration des semi-conducteurs organiques, tout comme leur fluoration (et même *encore moins* que leur fluoration!), n'est pas une « méthode miracle » pour améliorer les propriétés opto-électroniques des matériaux conjugués et augmenter leur rendement de conversion en dispositifs photovoltaïques; elle a cependant confirmé son efficacité sur le plan strictement énergétique, c'est-à-dire sa capacité à abaisser sensiblement les niveaux des orbitales frontières et, par ce biais, à augmenter la tension en circuit ouvert des cellules. Par ailleurs, l'altération des propriétés opto-électroniques du PCL_1 et du PCL_2 et la diminution de leurs performances en dispositifs photovoltaïques semblent pouvoir être expliqués par l'encombrement stérique de l'atome de chlore et par les importants phénomènes de torsion qu'il provoque dans les chaînes macromoléculaires : en gênant leur planarisation, il semble qu'il induise des effets négatifs non seulement sur la conjugaison intramoléculaire, mais aussi sur le π -stacking et le transport de charges intermoléculaire.

Cela étant dit, nous souhaitons à présent éclaircir les autres influences éventuelles du chlore : comment celui-ci se comporte-t-il si l'on réduit, voire élimine, les conséquences négatives de son encombrement stérique ? Peut-il alors présenter un intérêt supplémentaire par rapport au fluor ? Il nous faut pour cela travailler sur des polymères conçus différemment. En particulier, nous allons chercher à éviter l'effet de torsion important observé dans le cas du PCL_2 , notamment en éloignant les atomes de chlore les uns des autres. En revanche, il serait tout à fait appréciable de pouvoir, cette fois-ci, observer et quantifier des interactions supramoléculaires entre l'atome d'halogène (fluor ou chlore) et un autre groupement de la macromolécule, de manière à rechercher les éventuelles différences de comportement du fluor et du chlore vis-à-vis de cet effet précis.

Rappelons enfin que notre objectif n'est pas de développer des réactions originales, mais de comparer les propriétés de matériaux et de dispositifs dans une optique de génie des produits.

Dans la mesure du possible, il sera donc préférable, à défaut de n'utiliser que des monomères dont les synthèses ont déjà été décrites dans la littérature scientifique, de travailler sur des composés chimiques dont la réactivité est *a minima* connue et maîtrisée.

Toutes ces conditions nous ont amenés à concevoir une famille de copolymères thiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione/bithiophène halogénés (**fig. 1**) permettant la comparaison des effets du fluor et du chlore.

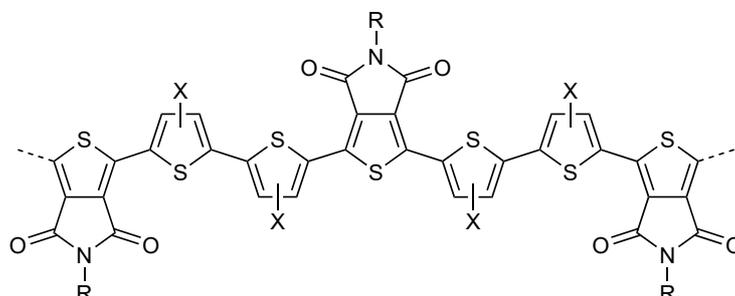


Fig. 1 – Structure générale des copolymères TPD/bithiophènes dihalogénés

L'unité thiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione, souvent abrégée en « TPD », est un motif conjugué électroattracteur dont la synthèse est aujourd'hui largement maîtrisée.^[1,2] Il peut être considéré comme la fusion d'un cycle thiophène (aromatique) et d'un cycle pyrrole-2,5-dione (aliphatique, mais conjugué) le long d'une liaison carbone-carbone commune. Son atome d'azote constitue un site de greffage usuel pour une chaîne latérale, tandis que son atome de soufre et ses deux groupements carbonyle sont susceptibles de développer des liaisons faibles avec des atomes de fluor ou de chlore présents à proximité. Il possède également un léger effet pro-quinoidal, car le basculement des liaisons π de l'aromatique sur les liaisons intercycles transforme le pyrroledione en un motif maléimide stabilisateur.^[3]

L'unité 2,2'-bithiophène est quant à elle une unité monomère extrêmement courante dans les polymères semi-conducteurs. Constituée de deux thiophènes reliés par une liaison carbone-carbone, elle jouera ici le rôle de motif électrodonneur. C'est elle qui portera les atomes d'halogènes; nous espérons en effet pouvoir réaliser la synthèse régiosélective de 2,2'-bithiophènes respectivement 3,3'-dihalogénés ou 4,4'-dihalogénés, de façon à orienter la construction de liaisons faibles respectivement vers l'« intérieur » du bithiophène (c'est-à-dire vers l'atome de soufre de l'autre cycle thiophène, dans l'hypothèse où les deux cycles sont en conformation « tête-bêche ») ou vers l'« extérieur » du bithiophène (c'est-à-dire vers l'unité thiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione). Un monomère non-halogéné sera également synthétisé, afin de disposer d'un copolymère de référence.

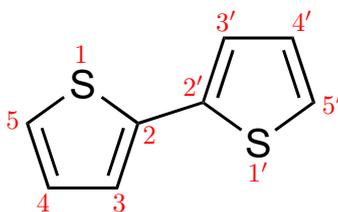


Fig. 2 – Nomenclature des positions du bithiophène

Avec une impressionnante unanimité,* les chimistes du monde entier passent par l'utilisation d'un thiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione dihalogéné lors de la synthèse de copolymères à base de TPD par couplage de Stille. La synthèse de bithiophènes 5,5'-dihalogénés ou 5,5'-distannylés étant, par ailleurs, équivalente à une étape près, nous avons conservé cette stratégie et nous sommes donc attelés à la préparation de 5,5'-bis(triméthylstannyloxy)-2,2'-bithiophènes difluorés ou dichlorés.

* L'unique exception à cette règle concerne un *N*-hexylthiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione 1,3-distannylé dont la synthèse est brièvement décrite par M. Zhou *et al.* dans un brevet de 2012.^[4]

II - Mise au point d'une stratégie de synthèse

1. Réactivité du thiophène

Avant tout développement sur la synthèse de bithiophènes β -difluorés ou β -dichlorés, rappelons très brièvement quelques notions sur la réactivité du thiophène et, par extension, du 2,2'-bithiophène et de leurs analogues.

Comme nous l'avons déjà mentionné, le thiophène est un hétérocycle aromatique, d'énergie de résonance légèrement plus faible que celle du benzène (122 contre 150 kJ/mol^[5]) mais dont le caractère aromatique demeure néanmoins très prononcé. Comparé au furane et au pyrrole, il bénéficie à la fois d'une plus faible polarisation de la liaison carbone-soufre (les électronégativités de ces deux atomes étant quasiment identiques) et d'un meilleur recouvrement des orbitales 2p du carbone et 3p du soufre, de sorte que le doublet non-liant du soufre participe pleinement à l'aromaticité^[6] ; il en résulte que le thiophène est à la fois l'un des hétéroaromatiques les plus stables, mais aussi un de ceux dont la chimie se rapproche le plus de celle du benzène.

Cela ne signifie pas que les réactions impliquant l'atome de soufre en tant que site réactionnel soient négligeables : celui-ci est notamment à l'origine d'un certain nombre de réactions parasites qui peuvent être gênantes lorsqu'on cherche à travailler sur les positions carbonées du cycle. En présence d'oxydants forts, il peut par exemple se transformer en sulfinyle (ou « *S*-oxyde ») puis en sulfoxyde (ou « *S,S*-dioxyde »), perdant du même coup son aromaticité et ouvrant la voie à de nombreuses autres réactions de dégradation du cycle^[7,8] Mais surtout, en raison de la tension de cycle supplémentaire que provoque son encombrement, il peut provoquer des réactions d'ouverture de cycle, dont Susanne Salzman et ses collègues ont montré qu'elles constituaient un mode de désexcitation non-radiative du thiophène excité par l'absorption d'un rayonnement électromagnétique^[9] Il est donc nécessaire de protéger autant que possible de la lumière le thiophène et ses dérivés, mais aussi d'éviter les trop fortes sollicitations de la liaison carbone-soufre susceptibles de rompre cette liaison.

Exception faite de ces cas particuliers, la chimie du thiophène est donc largement semblable à la chimie du benzène ; comme ce dernier, le thiophène subira donc essentiellement des substitutions électrophiles aromatiques (S_EAr) qui sont en quelque sorte les « réactions-reines » des composés aromatiques. En particulier, il est très courant d'effectuer la lithiation du thiophène, par réaction avec un organolithien (par exemple du *n*-butyllithium ou du diisopropylamide de lithium ou « LDA ») ; on forme ainsi un carbanion localisé et stabilisé par la présence du cation Li^+ qu'on peut lui-même assimiler à un aryllithien. On peut ensuite effectuer une seconde substitution électrophile du lithium par le groupement voulu.

Le thiophène possède cependant une spécificité, qu'il partage avec le furane, le pyrrole et plus largement avec tous les hétéroaromatiques : du fait de la présence du soufre qui induit une asymétrie dans le cycle, les quatre atomes de carbone ne sont pas équivalents, contrairement à ceux du benzène ; en particulier, les positions α s'avèrent nettement plus propices que les positions β aux substitutions électrophiles.

Ce phénomène s'explique par l'étude des formes mésomères de l'intermédiaire de Wheland (**fig. 3**). L'addition d'un groupement électrophile en α du soufre donne un cation arénium, lequel peut être représenté par trois formes mésomères qui, à l'exception évidente des sites portant la charge formelle, respectent la règle de l'octet ; par ailleurs, lorsque la forme mésomère fait apparaître deux double-liaisons, celles-ci possèdent une conjugaison linéaire, facteur de stabilisation. Au contraire, l'addition d'un groupement électrophile en β donne un cation arénium doté de seulement deux formes mésomères (on considère la forme dans laquelle le soufre est hypervalent et encadré de deux double-liaisons comme ayant un poids nul) dont l'une possède une conjugaison « croisée », c'est-à-dire que les deux double-liaisons sont situées de part et d'autre de l'hétéroatome ; or, une telle forme mésomère est moins stabilisante que son analogue linéaire.

Il en résulte que l'intermédiaire de Wheland issu de l'addition de l'électrophile en β est beaucoup moins stable que celui issu de l'addition en α ^[6] ; cette dernière sera donc thermodynamiquement beaucoup plus favorable, à moins qu'elle soit tout simplement impossible en raison de la présence en α de groupes protecteurs.

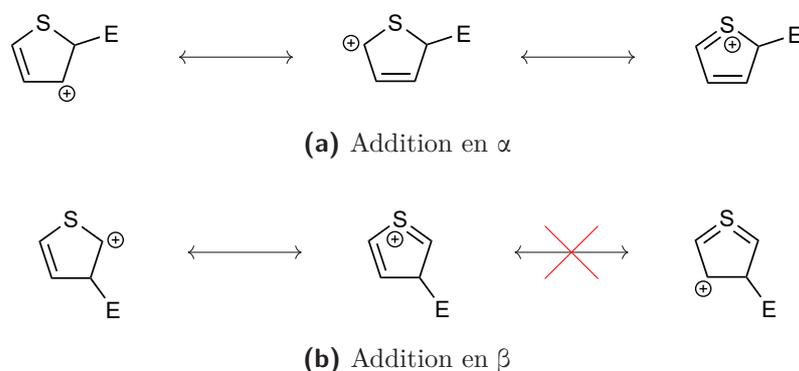


Fig. 3 – Formes mésomères des intermédiaires de Wheland du thiophène

En outre, cet avantage thermodynamique se double parfois d'un avantage mécanistique et donc cinétique. C'est particulièrement le cas lors des lithiations, d'où un intérêt de cette méthode par rapport à une substitution électrophile directe. Ainsi, lorsqu'on fait réagir un organolithien sur un thiophène (**fig. 4**) il y a d'abord coordination du lithium avec l'atome de soufre^[6] ; d'un point de vue cinétique, la déprotonation ultérieure sera donc d'autant plus favorisée qu'elle se fera sur une position proche du soufre, autrement dit en α plutôt qu'en β .

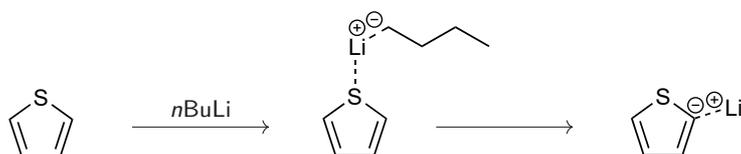


Fig. 4 – Lithiation du thiophène par le *n*-butyllithium

Une autre difficulté peut provenir de l'instabilité de certains lithiothiophènes, particulièrement lorsque le cycle est également substitué par des halogènes lourds, typiquement des atomes de brome ou d'iode. En effet, même lorsque la substitution électrophile a initialement lieu sur la position souhaitée (ce dont on s'assure par exemple en utilisant une base peu nucléophile comme le LDA, qui est capable d'effectuer une déprotonation mais pas une déshalogénéation), il peut se produire ultérieurement des réarrangements intramoléculaires qui ramènent le lithium dans la position la plus thermodynamiquement favorable, c'est-à-dire en α du soufre et, si possible, en *ortho* d'un halogène^[10,11] Cette « danse d'halogènes » (**fig. 5**) est la plupart du temps considérée comme une réaction parasite, même s'il lui arrive d'être mise à profit, par exemple pour effectuer des isomérisations contrôlées d'halogénobithiophènes^[12]

Pour toutes ces raisons, on considère en général qu'il est impossible d'effectuer une β -substitution électrophile sur un thiophène dont les positions α n'ont pas été préalablement protégées. Historiquement, une telle protection s'effectuait par un groupement ester, qui était ensuite saponifié, puis décarboxylé par chauffage ; aujourd'hui, on a plutôt recours aux groupements triméthylsilyle, ou « TMS », qui peuvent ensuite être facilement éliminés par une source d'ions fluorure, par exemple du TBAF, ou remplacés par un halogène lourd, par du NBS ou du NIS. Néanmoins, la protection des positions α ne suffit pas toujours à effectuer la déprotonation en β dans de bonnes conditions, et il est souvent préférable de « guider » la formation du β -carbanion via une déshalogénéation.

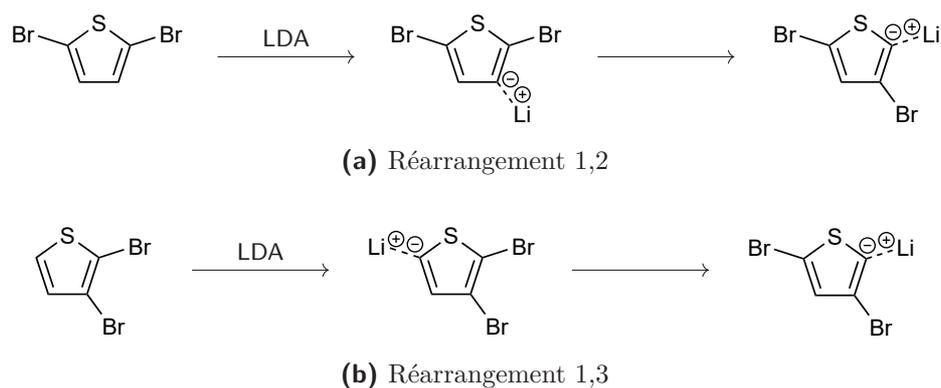


Fig. 5 – Exemples de « danses d’halogènes » sur des thiophènes lithiés

2. Application au cas des bithiophènes : exemple de la synthèse du 5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène

Cet ensemble de règles concernant la réactivité du thiophène est facilement transposable au cas du 2,2'-bithiophène et de ses dérivés : les positions α (c'est-à-dire, dans la nomenclature des bithiophènes, les positions 5 et 5') restent celles sur lesquelles s'effectuent préférentiellement les substitutions électrophiles, et particulier les lithiations. L'exemple de la synthèse du 5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène, qui doit nous servir à synthétiser le copolymère TPD/bithiophène de référence, l'illustre bien.

La méthode de synthèse la plus courante, qui suit l'exemple d'Apperloo *et al.*^[13] consiste à partir du 2,2'-bithiophène nu (voir **fig. 6**) ; par ajout d'environ 2 équivalents de *n*-butyllithium ou de LDA dans une solution de 2,2'-bithiophène dans l'éther éthylique ou le THF anhydres, on obtient un dicarbanion dont les sites négativement chargés sont localisés sur les positions 5 et 5' et stabilisés par la présence de cations Li^+ de sorte qu'on puisse assimiler cette structure à un bis(lithiothiophène). Il reste alors à faire réagir cette espèce avec du chlorure de triméthylétain en excès pour que les groupements triméthylstannyle viennent se substituer aux atomes de lithium, donnant le 5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène (**18**) qui peut être purifié par recristallisation dans le méthanol.

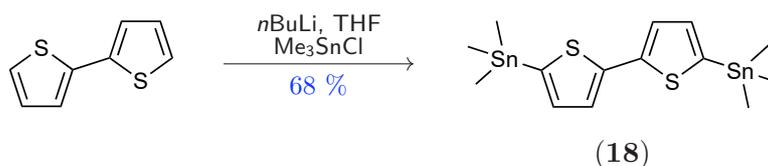


Fig. 6 – Synthèse du 5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène

Une variante courante consiste à partir, non pas du 2,2'-bithiophène mais du 5,5'-dibromo-2,2'-bithiophène et à préparer le bis(lithiothiophène) par déshalogénéation. Les atomes de brome servent théoriquement à mieux définir l'emplacement des sites anioniques^[14] ; toutefois, dans la mesure où il s'agit déjà des positions les plus favorables à la lithiation, le gain en terme de rendement est faible et ne justifie pas, à nos yeux, le recours à ce réactif plus onéreux.

Il est en revanche beaucoup plus intéressant de passer par une espèce bromée si l'on veut toucher aux positions β . Ainsi, pour former les sites anioniques sur les positions 3 et 3' (c'est-à-dire les positions β « internes »), on partira du 3,3'-dibromo-2,2'-bithiophène dont on effectuera la protection des positions 5 et 5' préalablement à la substitution des deux atomes de brome par du lithium, avant de finalement substituer le lithium par l'électrophile souhaité^[15]

3. Méthodes d'obtention de bithiophènes β -halogénés

3a. Stratégie d'halogénéation de bithiophènes

Ces quelques pré-requis méthodologiques étant posés, comment obtenir un dérivé de 2,2'-bithiophène régiosélectivement halogénés sur ses positions β , c'est-à-dire respectivement sur les positions 3 et 3' ou sur les positions 4 et 4'? De prime abord, la méthode la plus directe semble consister à halogéner les positions β d'un 2,2'-bithiophène non-halogéné.

Comme nous pouvions nous y attendre, il n'existe dans la littérature scientifique aucune réaction d'halogénéation sélective d'un 2,2'-bithiophène dont les positions 5 et 5' n'ont pas été préalablement protégées. En revanche, une fois ces protections effectuées, il devient possible d'halogéner les positions β , par trois grandes catégories de réactions :

- la substitution radicalaire (S_R) faisant intervenir un radical halogène (X^\bullet);
- la substitution électrophile aromatique (S_{EAr}) directe par un halogène électrophile ($X^{\delta+}$);
- la lithiation suivie d'une substitution électrophile avec un halogène électrophile ($X^{\delta+}$).

La plupart des bromations d'aromatiques utilisent comme réactif le *N*-bromosuccinimide ou « NBS » (**fig. 8 a**), susceptible de participer à ces trois types de mécanismes. Sa liaison azote-brome, très peu polarisée, peut en effet subir une rupture homolytique sous l'action d'un rayonnement ultraviolet, ce qui revient à relarguer une grande quantité de radicaux Br^\bullet dans le milieu réactionnel. Pour autant, les deux atomes n'ont pas strictement la même électronégativité (voir **fig. 7**) : l'azote est légèrement plus électronégatif, ce qui permet au NBS, dans l'obscurité et en présence d'une quantité catalytique d'ions bromure (Br^-) généralement formés *in situ*, de provoquer un relargage lent mais continu de dibrome. Or cette molécule, bien que symétrique, se polarise à l'approche du site réactionnel : son atome électrophile peut alors participer à des substitutions électrophiles aromatiques (soit directes, soit par l'attaque du doublet non-liant d'un carbanion stabilisé par la présence d'un ion Li^+) tandis que son atome nucléophile se stabilise en ion bromure, entretenant le cycle catalytique de production de dibrome. D'autres réactifs de bromation doux, comme la 1,3-dibromo-5,5-diméthylhydantoïne ou « DBDMH », ou encore l'acide dibromoisocyanurique, fonctionnent sur le même principe (**fig. 8 b-c**).

On notera que le dibrome lui-même peut être directement utilisé comme réactif; cependant, sa réactivité importante conduit généralement à des polybromations des cycles aromatiques, et sa volatilité rend difficile la mesure d'une masse ou d'un volume précis, et donc le respect de la stœchiométrie, particulièrement sur de petites quantités.

	Azote (N)	Fluor (F)	Chlore (Cl)	Brome (Br)
Échelle de Pauling	3,04	3,98	3,16	2,96
Échelle de Mulliken	2,90	3,91	3,10	2,95
Échelle d'Allred-Rochow	3,07	4,10	2,83	2,74

Fig. 7 – Comparaison des électronégativités de l'azote et des halogènes selon différentes échelles^[19-21]

Cette méthode peut être facilement adaptée à la synthèse de bithiophènes β -chlorés, grâce par exemple au NCS, à la DCDMH et à l'acide dichloroisocyanurique* (**fig. 9**), analogues chlorés du NBS, de la DBDMH et de l'acide dibromoisocyanurique. Le fonctionnement de ces agents de chloration doux est tout à fait similaire à celui des agents bromants, avec une compétition entre la rupture homolytique de la liaison azote-chlore (le chlore est considéré comme légèrement

* Celui-ci, sous une forme saline, le dichloroisocyanurate de sodium, constitue l'un des principaux agents de désinfection de l'eau, avec laquelle il réagit pour donner de l'acide hypochloreux ($HClO$).

plus électronégatif que l'azote dans les échelles de Pauling^[19] et de Mulliken^[20] mais légèrement moins électronégatif dans celle d'Allred-Rochow^[21]) et le relargage lent et continu de dichlore catalysé par une faible quantité d'ions chlorure (Cl^-).

Des réactifs de fluoration doux (**fig. 10**) existent également, notamment :

- le *N*-fluorobenzènesulfonimide (NFSI) ;
- le *N*-fluoro-*ortho*-benzènedisulfonimide (NFOBS) ;
- le « Selectfluor ».

Ici le mécanisme est différent. Le fluor étant l'élément le plus électronégatif de la classification périodique, ces agents de fluoration ne peuvent fonctionner ni par rupture homolytique de la liaison azote-fluor, ni par relargage de difluor dans le milieu réactionnel. Il est alors généralement nécessaire de passer par la lithiation du cycle, après quoi le doublet non-liant du carbanion stabilisé par le cation Li^+ viendra lui-même « chercher » l'atome de fluor, tandis que les électrons formant la liaison covalente azote-fluor basculent complètement sur l'atome d'azote. D'un point de vue mécanistique, cette dernière étape est évidemment défavorable ; pour avoir lieu, elle nécessite donc que l'atome d'azote soit siège d'une charge formelle positive qui retrouve ainsi sa neutralité (comme dans le cas du Selectfluor) ou que les électrons puissent se délocaliser facilement sur une structure hautement conjuguée (comme dans les cas du NFSI et du NFOBS).

La littérature scientifique recense divers exemples de fluoration régiosélective des positions β de thiophènes ou de bithiophènes faisant appel à ces agents de fluoration. Nous intéressent au premier chef les méthodes de synthèse de 2,2'-bithiophènes 3,3'-difluorés recourant au NFSI^[15-18] que nous pouvons espérer adapter pour obtenir leurs analogues 4,4'-difluorés.

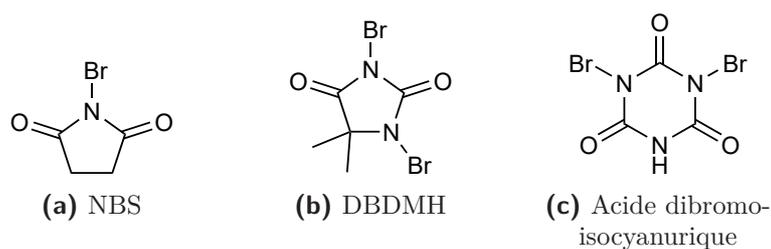


Fig. 8 – Exemples d'agents de bromation doux

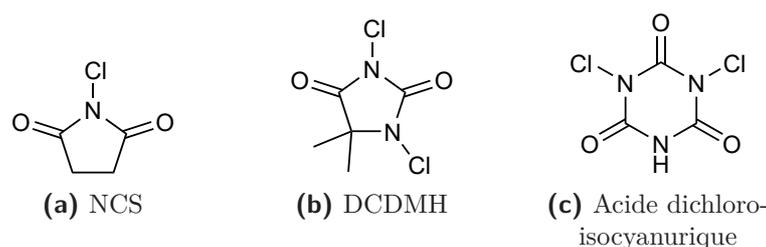


Fig. 9 – Exemples d'agents de chloration doux

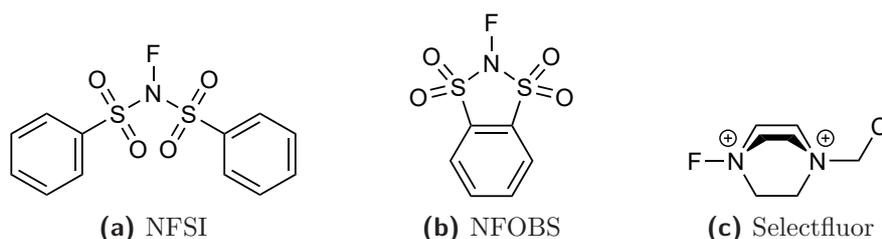


Fig. 10 – Exemples d'agents de fluoration doux

Notons enfin que dans les cas de la fluoration comme de la chloration, il est difficilement envisageable d'effectuer l'halogénéation à partir de l'halogène pur. Le difluor et le dichlore sont en effet deux gaz hautement toxiques et très réactifs ; le difluor, en particulier, est connu pour ses réactions rapides et souvent violentes avec la quasi-totalité des éléments du tableau périodique (y compris certains gaz nobles) et la plupart des matériaux susceptibles de servir à son stockage et à sa manipulation (notamment la silice et les métaux). En outre, il est très difficile de contrôler la stœchiométrie de ce type de réactifs, de sorte qu'une telle méthode de fluoration ou de chloration nous expose à un risque élevé de polysubstitution du cycle aromatique.

3b. Stratégie de couplage de thiophènes β -halogénés

Il est également possible d'envisager une autre stratégie de synthèse des 2,2'-bithiophènes dihalogénés : celle qui consiste à effectuer le couplage par leurs positions α de deux thiophènes préalablement β -halogénés.

Une méthode connue et efficace, utilisée par de nombreux chimistes pour la synthèse de 2,2'-bithiophènes fonctionnalisés, repose sur un couplage croisé de type Stille^[22] ou Suzuki^[23] catalysé par le palladium(0) (**fig. 11**). Cette stratégie donne généralement de très bons rendements, souvent supérieurs à 80 %, mais nécessite en amont une série de réactions de fonctionnalisation régiosélectives de la position α du thiophène où doit s'effectuer le couplage, respectivement par un halogène réactif (brome ou iode) et par un groupement trialkylstannyle, un acide boronique ou un ester boronique, sans compter l'éventuelle protection de la seconde position α .

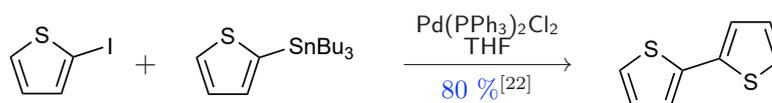


Fig. 11 – Exemple de synthèse du 2,2'-bithiophène par couplage de Stille

Une stratégie alternative consiste en un couplage oxydant du 2-lithiothiophène en présence d'un métal au degré d'oxydation +II (**fig. 12**). Chaque site anionique engage alors l'un des électrons de son doublet non-liant dans la formation d'une liaison covalente carbone-carbone, les deux électrons restants étant captés par le cation métallique qui retrouve ainsi sa neutralité et précipite. L'oxydant utilisé est généralement le chlorure de cuivre(II) en excès^[24] mais d'autres composés ioniques comme le chlorure de zinc^[25] ou le chlorure de cobalt(II)^[26] ont également pu être utilisés avec succès.

Cette méthode nécessite moins de préparation en amont que la précédente, dans la mesure où il n'est pas nécessaire de pré-fonctionnaliser les positions α et où la réaction consiste en un homocouplage symétrique, faisant intervenir deux espèces chimiques identiques.



Fig. 12 – Exemple de synthèse du 2,2'-bithiophène par couplage oxydant

Il faut cependant garder en tête que l'utilisation d'une méthode de couplage, quelle qu'elle soit, ne fait que déplacer le problème de la β -halogénéation : au lieu d'halogéner un bithiophène, il faudra cette fois halogéner un thiophène en β , puis le coupler en α . En réalité, dans la mesure où le 3-chlorothiophène est un réactif courant et peu onéreux, le problème concerne surtout le fluor. Il nous faut donc à présent, pour évaluer la viabilité de cette stratégie, rechercher une méthode de synthèse du 3-fluorothiophène ou d'un de ses dérivés.

4. Méthodes d'obtention de thiophènes β -fluorés

4a. Fluoration électrophile par le difluor

D'un point de vue théorique, la méthode de synthèse la plus simple d'un fluorothiophène consiste en une réaction de substitution électrophile (S_EAr) du thiophène nu sous l'effet du difluor. Celui-ci, dans des conditions normales de température et de pression, est un gaz jaunâtre à l'odeur âcre, très oxydant. Afin de maîtriser son extrême réactivité, il est généralement dilué à hauteur de 5 à 10 % dans un des rares gaz avec lesquels il ne réagit pas spontanément^[27] : le diazote, l'hélium, le néon ou l'argon.

Comme nous l'avons vu précédemment, la substitution électrophile se fait prioritairement sur les positions en α du soufre. Toutefois, Giorgio Cerichelli et ses collègues ont montré qu'en jouant sur les conditions opératoires et notamment en utilisant des solvants polaires et protiques comme le méthanol, il est possible, dans une certaine limite, de favoriser les β -fluorations jusqu'à atteindre un taux de conversion de 82 % avec presque autant de 3-fluorothiophène que de 2-fluorothiophène^[28] (**fig. 13**). La purification n'en demeure pas moins très difficile en raison de la grande similarité des isomères et de l'existence de nombreuses réactions parasites, principalement des polysubstitutions ou des réactions avec le solvant.

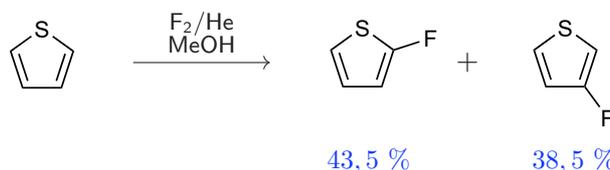


Fig. 13 – Synthèse optimisée du 3-fluorothiophène par réaction du thiophène et du difluor décrite par G. Cerichelli *et al.*^[28]

Ce type de manipulation a rapidement été écarté en raison des difficultés posées par sa mise en œuvre et par la séparation des deux isomères du fluorothiophène, sans compter la dangerosité du difluor. Nous nous sommes donc mis à la recherche de méthodes de fluoration plus sélectives, qui, toutes, impliquent la protection préalable des positions α , ou au moins de la position α situé du même côté que la position β visée par la substitution^[29]

4b. Réaction HALEX

La réaction de Finkelstein, plus communément désignée sous le nom de « réaction HALEX » (*halogen exchange*), consiste en une substitution nucléophile bimoléculaire (S_N2) au cours de laquelle, comme l'indique son acronyme, un ion halogénure apporté sous forme saline et jouant le rôle de nucléophile vient remplacer, par un mécanisme réactionnel en une seule étape, un autre halogène lié à un atome de carbone. Le sens dans lequel s'effectue la réaction dépend des solubilités relatives des deux sels d'halogénures impliqués : la précipitation du moins soluble des deux, qui quitte ainsi le milieu réactionnel, déplace l'équilibre thermodynamique dans le sens de la production ce sel.

Dans sa définition la plus stricte, la réaction HALEX, telle qu'elle avait été découverte par le chimiste allemand Hans Finkelstein^[30] concernait uniquement les halogénures d'alkyles, mais son champ d'application a depuis été étendu avec succès à de nombreux types d'halogénures d'aryles^[31] On sait en particulier qu'il est possible de substituer le chlore par du fluor sur des dérivés du benzène, en se plaçant dans un solvant très polaire comme le DMF ou le DMSO porté à haute température^[32] En outre, par rapport aux réactions de fluoration par substitution électrophile, la réaction HALEX présente l'avantage de ne faire appel qu'à des sels de fluorure, d'usage est plus courant et de coût plus faible que les agents de fluoration doux décrits précédemment.

Il semble donc que cette méthode soit un bon candidat pour l'obtention du 3-fluorothiophène, suivant l'exemple d'El Kassmi *et al.* Dans cette voie de synthèse (**fig. 14**) le 3-chlorothiophène commercial est d'abord bromé puis cyanuré en position 2 ; l'échange d'halogène avec le fluorure de césium dans le DMSO à 150 °C, activé par la présence d'un groupement à effet mésomère attracteur en *ortho* du site réactionnel, doit alors permettre l'obtention avec un rendement de 86 % du 2-cyano-3-fluorothiophène, lequel pourra ensuite être facilement débarrassé de son groupement carbonitrile, par hydrolyse puis décarboxylation, pour donner le 3-fluorothiophène.^[33]

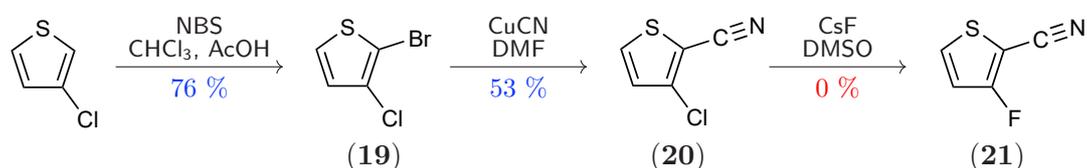


Fig. 14 – Tentative de synthèse d'un β -fluorothiophène par réaction HALEX suivant la méthode d'A. El Kassmi *et al.*^[33]

Malgré ces promesses alléchantes, nos tentatives pour reproduire cette synthèse ont échoué : suite à l'étape de réaction HALEX, aucun thiophène fluoré n'a pu être extrait du milieu réactionnel. En outre, l'analyse du milieu réactionnel brut par spectroscopie RMN ^{19}F n'a permis de déceler aucune évolution, malgré l'évolution du blindage électronique qui aurait dû survenir entre l'ion fluorure d'une part, et le fluor greffé sur un aromatique d'autre part ; en revanche, la RMN du proton indique une forte dégradation du thiophène, avec l'apparition d'une véritable « forêt » de pics aromatiques, et les chromatographies sur couche mince, éluées par un mélange de dichlorométhane et d'éther de pétrole, révèlent la présence d'au moins quatre produits qui fluorescent sous rayonnement ultraviolet (dont un, ayant vraisemblablement perdu son groupement carbonitrile, est caractérisé par un rapport frontal beaucoup plus élevé que les autres). Ces observations rejoignent celles de Pomerantz et Turkman, qui ont eux aussi tenté de reproduire la synthèse proposée par El Kassmi *et al.*, et n'ont obtenu qu'une « mixture [...] impossible à identifier ou à séparer. »^[34]

4c. Réaction de Balz-Schiemann

En théorie, l'halogénéation des aromatiques peut également se faire par réaction de Sandmeyer. Celle-ci se déroule en deux étapes : on commence par former un sel de diazonium, par réaction de l'acide nitreux (HNO_2) sur une amine aromatique en présence d'un acide halogénéohydrique (HX, avec $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ou I) ; l'ajout d'une quantité catalytique de cuivre(I) permet alors la substitution, par un mécanisme de type radicalaire-nucléophile ($\text{S}_{\text{RN}}1$), du diazonium par du chlore, du brome ou de l'iode, avec élimination de diazote.^[35-37] Cette réaction, décrite par le chimiste suisse Traugott Sandmeyer en 1884, a été depuis déclinée en de nombreuses variantes, permettant notamment la substitution par des « pseudohalogènes » : hydroxyle^[38] ($\text{X} = \text{OH}$), carbonitrile^[35] ($\text{X} = \text{CN}$), trifluorométhyle^[39] ($\text{X} = \text{CF}_3$), etc. En revanche, l'utilisation d'acide fluorhydrique ne permet pas la fluoration par cette méthode.

Les chimistes allemands Günther Balz et Günther Schiemann ont donc, en 1927, proposé une variante de cette réaction (qui depuis porte leurs noms) permettant de l'adapter à une substitution par le fluor^[40]. L'halogénure est remplacé par l'ion tétrafluoroborate (BF_4^-) ou hexafluorophosphate (PF_6^-), dont la décomposition à haute température en présence du sel de diazonium permet la fluoration régiosélective du cycle aromatique, avec élimination de diazote et de trifluorure de bore ou de pentafluorure de phosphore, qui sont tous des gaz et déplacent l'équilibre thermodynamique en quittant le milieu réactionnel.

Il semble néanmoins que la réaction de Balz-Schiemann, aujourd'hui bien maîtrisée pour la synthèse des fluorobenzènes, soit difficile à adapter à la synthèse de fluorothiophènes et particulièrement de β -fluorothiophènes, donnant lieu à une bataille d'experts autour de cette question.

En 1985, C. Corral *et al.* ont prétendu avoir synthétisé du 3-fluoro-2-méthoxycarbonylthiophène avec un rendement de 89 % par chauffage de sels de diazonium dans un mélange de xylènes^[41] Ces résultats ont cependant été remis en question en 1999 par F. Kobarfard *et al.* qui, en reproduisant l'expérience, ont obtenu un composé présentant les mêmes propriétés physiques que celui de Corral *et al.*, mais qu'ils ont pour leur part identifié comme un adduit thiophène/xylène, issu du couplage de Gomberg-Bachmann parasite entre le sel de 2-méthoxycarbonylthiophène-3-diazonium et son solvant.^[42]

Kobarfard et ses collègues, après avoir testé sans succès de nombreux solvants alternatifs (acide fluorhydrique, acétone, pyridine, triéthylamine, trichlorotrifluoroéthane) ont fini par obtenir le produit voulu avec un rendement médiocre de 30 % en utilisant un « bain de sable » en guise de solvant et en se plaçant à basse pression pour évaporer le β -fluorothiophène aussitôt qu'il se forme. Ils reconnaissent néanmoins que cette méthode est peu satisfaisante.^[42] Dans les années suivantes, A. Kiryanov *et al.* parviendront à atteindre 47 % de rendement,^[43] puis M. Pomerantz et N. Turkman pousseront jusqu'à 67 %^[34] toujours en bain de sable.

Nous avons tenté, à notre tour, de reproduire ces résultats (**fig. 15**). Le 3-amino-2-méthoxycarbonylthiophène a été solubilisé dans l'acide tétrafluoroborique ou hexafluorophosphorique, puis refroidi à 0 °C et mélangé à une solution d'acide nitreux préalablement préparée par dilution du nitrite de sodium dans l'eau. Il s'est immédiatement formé un précipité blanchâtre, qui a été filtré, lavé et séché par lyophilisation pour récupérer respectivement le tétrafluoroborate de diazonium (**22**) avec un rendement de 46 % et l'hexafluorophosphate de diazonium (**23**) en rendement quantitatif. Ces différences entre deux réactions très voisines s'expliquent simplement par la différence de solubilité des sels de diazonium, à l'origine d'une perte importante de tétrafluoroborate de diazonium dans les solvants de lavage utilisés au cours de la filtration, au contraire de l'hexafluorophosphate de diazonium qui y est insoluble à température ambiante.

La deuxième étape a donné lieu à des résultats plus mitigés. En effet, nos nombreuses tentatives de réaction de Balz-Schiemann dans un bain de sable sous vide (un piège plongé dans l'azote liquide devait permettre la condensation des produits) et à haute température (160 à 200 °C) ont donné des résultats médiocres, avec des rendements de l'ordre de 7 % généralement accompagnés de la dégradation du sel de diazonium. Cependant, à notre grand étonnement, une tentative consistant à remplacer le sable par du fluorure de césium a permis de réaliser la transformation de l'hexafluorophosphate de diazonium (**23**) en 3-fluoro-2-méthoxycarbonylthiophène (**24**) avec un rendement de 27 % et très peu de formation d'impuretés.

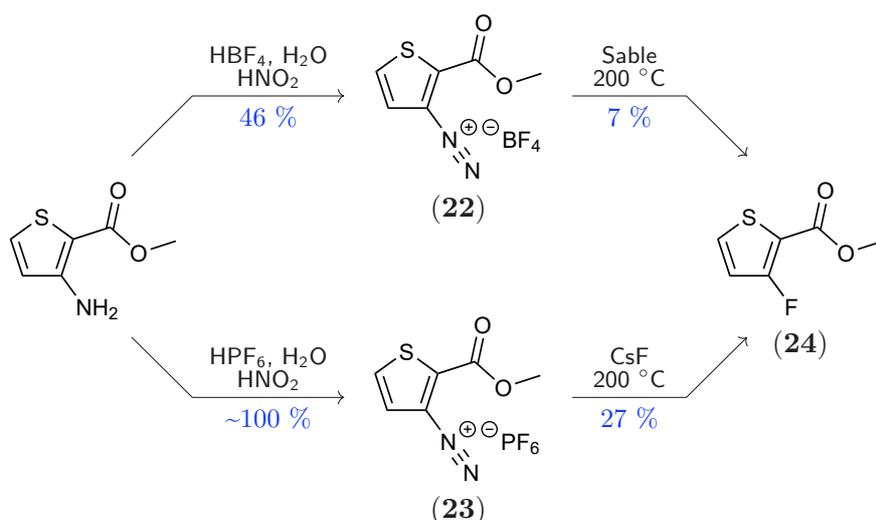


Fig. 15 – Tentatives de synthèse d'un β -fluorothiophène par réaction de Balz-Schiemann suivant la méthode de F. Kobarfard *et al.*^[42]

Deux éléments peuvent expliquer ces mauvais résultats. Le premier concerne la pression : Pomerantz et Turkman proposaient de placer le montage sous $0,1 \text{ mmHg} \approx 1,3 \times 10^{-4} \text{ bar}$ ^[34] ; mais, compte tenu de la faible puissance de notre pompe et de l'incertitude de notre manomètre, nos conditions de pression étaient sensiblement plus proches de celles de Kobarfard *et al.*, à savoir $1,5 \text{ mmHg} \approx 2 \times 10^{-3} \text{ bar}$. Notre rendement maximal de 27 % correspond d'ailleurs à l'ordre de grandeur du rendement décrit par leurs soins^[42]

Le second élément d'explication concerne le mode d'agitation : l'utilisation d'un barreau aimanté est apparue comme largement inefficace, le solide formant rapidement une « croûte » épaisse dont le β -fluorothiophène, s'il se forme, peut difficilement s'échapper, et où il est en quelque sorte condamné à se dégrader sous l'effet de la température. Les modes opératoires décrits dans la littérature scientifique ne précisent pas le mode d'agitation utilisé pour pallier à ce problème ; il est cependant possible qu'un lit fluidisé permette une agitation beaucoup plus efficace du milieu réactionnel, et donc une augmentation importante du rendement.

4d. Fluoration électrophile d'un β -lithiothiophène

Une autre possibilité de synthèse consiste à adapter au cas du thiophène la méthode par lithiation puis réaction avec un agent de fluoration doux, présentée plus tôt dans le cas des 2,2'-bithiophènes pour lesquels elle a déjà fait ses preuves^[15-18]

Rappelons que dans le cas du bithiophène, elle se déroule en deux temps. On commence par lithier les positions 3 et 3' du bithiophène ; la présence d'atomes de brome sur ces positions permet de « guider » la substitution de façon plus efficace que s'il s'était agit d'une simple déprotonation. Cette étape nécessite évidemment de protéger les positions 5 et 5' du bithiophène, par exemple par un groupement trialkylsilyle, car la déprotonation en α est, du fait de la coordination du lithium avec le soufre, nettement plus favorable que l'attaque en β ^[6] Dans un second temps, on ajoute dans le milieu réactionnel un agent de fluoration doux comme le NFSI ; s'ensuit alors une deuxième substitution électrophile, au cours de laquelle le fluor vient prendre la place du lithium en formant cette fois une liaison covalente très énergétique avec le carbone. Le groupe protecteur trialkylsilyle pourra ultérieurement être éliminé par réaction avec du TBAF, ou remplacé par un halogène par réaction avec du NBS ou du NIS.

C'est cette stratégie de synthèse qui a été récemment adoptée par nos collègues québécois de l'équipe de Mario Leclerc à l'université Laval^[44] (**fig. 16**). Leur méthode commence par l'obtention du 3-bromo-2-diméthyl-octylsilylthiophène (**25**). L'utilisation du groupement diméthyl-octylsilyle (considérablement plus lourd qu'un simple groupement triméthylsilyle, plus usuel) pour protéger la position 2 du thiophène permet d'éviter tout risque d'évaporation et autorise donc l'utilisation du vide pour sécher et purifier les produits tout au long de cette synthèse. Ils n'ont, en revanche, pas jugé nécessaire de protéger la position 5, malgré le risque de compétition entre la déprotonation de ce site et la débromation de la position 3.

Dans une deuxième étape, le 3-bromo-2-diméthyl-octylsilylthiophène (**25**) en solution dans le THF est attaqué par le *n*-butyllithium en présence de *N,N,N',N'*-tétraméthyléthylènediamine ou « TMEDA » ; l'utilisation de cette diamine tertiaire permet, grâce à ses propriétés de ligand bidentate, de complexer le *n*-butyllithium (qui, en solution, se présente habituellement sous la forme de tétramères ou d'hexamères) en augmentant la polarisation de la liaison carbone-lithium, ce qui équivaut à en exalter la réactivité^[45,46] Le β -lithiothiophène est ensuite fluoré par l'ajout d'une solution de NFSI, donnant finalement le 3-fluoro-2-diméthyl-octylsilylthiophène (**26**) avec un rendement de 65 %. La formation et la consommation de l'aryllithien doivent se dérouler à une température maximale de $-100 \text{ }^\circ\text{C}$, toute élévation de température au-dessus de ce seuil se traduisant par la dégradation du complexe carbanion-lithium. Dans ces conditions, l'utilisation de la TMEDA permet au *n*-butyllithium de conserver sa réactivité malgré la température particulièrement basse du milieu réactionnel.

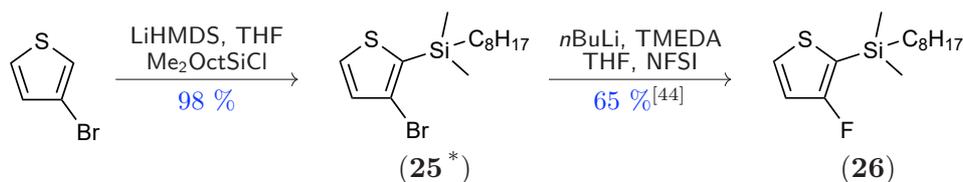


Fig. 16 – Tentative de synthèse d'un β -fluorothiophène par substitution électrophile suivant la méthode de T. Bura *et al.*^[44]

Nos tentatives pour reproduire cette méthode ont été fructueuses, dans la mesure où nous sommes parvenus à réaliser la β -fluoration, mais le problème qui se pose alors est celui de la séparation du 3-fluoro-2-diméthyleoctylsilylthiophène (**26**) et des sous-produits issus de la dégradation de l'aryllithien. Malgré nos efforts, nous n'avons pas pu procéder à cette séparation par chromatographie sur silice classique (T. Bura *et al.* utilisant pour leur part une séparation par chromatographie en phase inverse) ni par distillation.

À nos yeux, il s'agit là d'un inconvénient majeur des stratégies de β -fluoration des thiophènes : la plupart de ces derniers étant liquides, ils nous privent généralement de la possibilité de les purifier par recristallisation, contrairement aux bithiophènes pour lesquels cette technique est particulièrement efficace. Nous avons donc renoncé à cette voie de synthèse, tout en gardant en tête de mode opératoire de fluoration électrophile par le NFSI, susceptible d'être réutilisable dans la synthèse de β -bithiophènes.

4e. Fluoration nucléophile activée par $\text{Cu}(\text{OTf})_2$

Terminons par l'évocation de la récente méthode mise au point par R. Gamache *et al.*, qui ont montré qu'il était possible de réaliser la fluoration régiosélective d'un aromatique via un mécanisme de substitution nucléophile activé par deux équivalents de triflate de cuivre(II).

Dans cette réaction (**fig. 17**), le fluor nucléophile peut être apporté par un sel inorganique, tel que du fluorure de potassium ou de césium, mais c'est l'utilisation du triphényldifluoro-silicate de tétrabutylammonium ou « TBAT », un sel d'ammonium quaternaire se comportant comme un libérateur de fluorure, qui a donné les résultats les plus prometteurs. La réaction des ions F^- avec un équivalent de triflate de cuivre(II) dans l'acétonitrile permet, par un échange de ligands, la production d'un complexe $\text{Cu}(\text{OTf})(\text{F})$ hautement réactif. C'est ce dernier qui, mis en présence d'un aromatique préalablement stannylé sur la position souhaitée, provoque le départ du groupement trialkylstannyle et son remplacement par l'atome de fluor, via un mécanisme de transmétallation au cours duquel intervient le second équivalent de triflate de cuivre(II) jouant cette fois le rôle d'oxydant^[47]

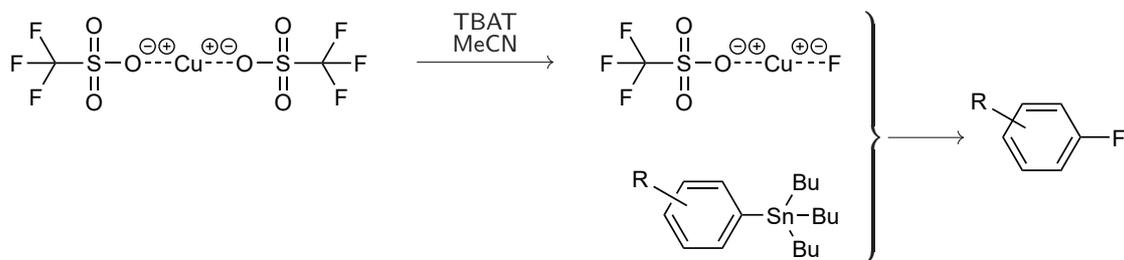


Fig. 17 – Schéma général de la réaction de fluoration nucléophile activée par le triflate de cuivre(II) proposée par R. Gamache *et al.*^[47]

* La méthode décrite ici diffère légèrement de celle employée par T. Bura *et al.*, qui ont procédé par silylation de la position 2 du 2,3-dibromothiophène avec un rendement de 85 %^[44]

En l'état, cette réaction n'a cependant été effectuée avec succès que dans le cas de dérivés de benzène, de pyridine et de quinoléine, et il n'est nullement certain qu'elle permette avec la même efficacité de fluorer des thiophènes, qui plus est en position β . Par ailleurs, dans notre cas, elle implique de stannyliser la position β du thiophène, ce qui ajoute un degré de complexité à la synthèse. Pour ces raisons, après avoir envisagé cette méthode de fluoration, nous l'avons finalement écartée.

*
* *

Cet état des lieux des méthodes de β -fluoration envisageables pour les thiophènes et les 2,2'-bithiophènes, ainsi que les manipulations préliminaires effectuées par nos soins, nous ont donc permis de déterminer des stratégies d'obtention de nos différents monomères dihalogénés.

Au premier abord, le couplage de deux thiophènes β -fluorés en un 2,2'-bithiophène 3,3'-difluoré paraît une voie de synthèse plus élégante. Elle se heurte cependant au coût exorbitant du 3-fluorothiophène (environ 650 €/g) et de ses dérivés, ainsi qu'aux difficultés d'obtention de telles molécules au laboratoire. À l'inverse, la fluoration directe du 2,2'-bithiophène 3,3'-difluoré est une réaction éprouvée^[15-18] et ces molécules présentent l'avantage d'être très faciles à purifier par recristallisation ; nous pouvons donc raisonnablement espérer qu'une telle méthode pourra être adaptée à la synthèse de son isomère de position, le 2,2'-bithiophène 4,4'-difluoré.

En ce qui concerne les 2,2'-bithiophènes β -dichlorés, la situation est différente : compte tenu de la disponibilité commerciale et du faible coût (6 à 9 €/g) du 3-chlorothiophène, la stratégie de couplage devient tout à fait accessible. Elle pourra être menée, au choix, par réaction de Stille entre un thiophène α -bromé et un thiophène α -stannylé, ou par homocouplage symétrique de deux thiophènes α -lithiés.

III - Synthèse de bithiophènes β -difluorés par substitution électrophile aromatique

1. Synthèse du 3,3'-difluoro-5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène

La synthèse du 3,3'-difluoro-5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène nécessaire à la construction de l'un de nos copolymères TPD/bithiophène, a été pour la première fois décrite dans la littérature scientifique en 2014 par J. W. Jo *et al.*, qui les ont utilisés pour la synthèse d'un poly(3,4-dialkylterthiophène) fluoré^[15] Ces résultats ont en outre été confirmés par deux publications en 2016, portant respectivement sur la synthèse de copolymères naphthobisthiadiazole/bithiophène^[16] et naphthalène diimide/bithiophène^[17] fluorés, et par un brevet de 2017 utilisant ce monomère pour la synthèse de copolymères naphthobisthiadiazole/quaterthiophène et dicétopyrrolopyrrole/quaterthiophène fluorés^[18] À quelques infimes variations près, tous adoptent la même méthode de synthèse qui, en partant du 3,3'-dibromo-2,2'-bithiophène commercial, se découpe en quatre étapes :

- la protection des positions 5 et 5' par des groupements triméthylsilyle ;
- la fluoration des positions 3 et 3' bromées ;
- la bromation des positions 5 et 5' silylées ;
- la stannylation des positions 5 et 5' bromées.

C'est donc cette méthode, notamment dans sa version améliorée par Kawashima *et al.*^[16] que nous avons suivie pour notre propre synthèse (**fig. 18**).

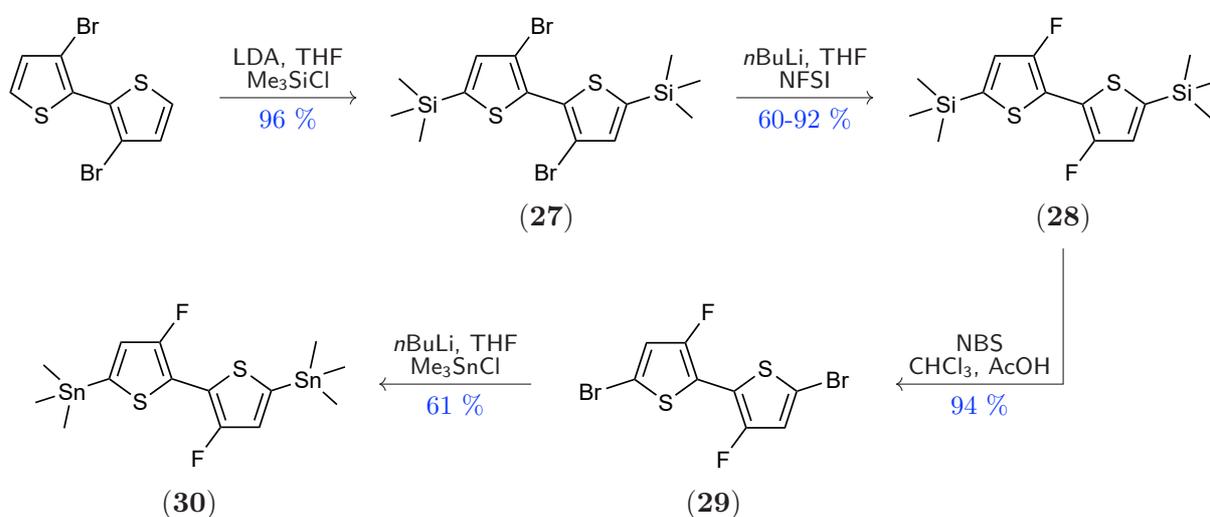


Fig. 18 – Synthèse du 3,3'-difluoro-5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène

La protection des positions α extérieures du 3,3'-dibromo-2,2'-bithiophène, reprise des travaux de X. Guo *et al.*^[48] se fait dans le THF anhydre à -78 °C. Afin d'éviter d'attaquer les deux atomes de brome en β , on effectue la double-déprotonation à l'aide de LDA plutôt que de *n*-butyllithium ; grâce à cette base forte mais faiblement nucléophile, on s'assure de bien former le 5,5'-dicarbanion sans interférer avec les sites 3 et 3'. Par ailleurs, une élévation de la température jusqu'à -10 °C pendant 2 heures permet de garantir la formation de cet intermédiaire dilithié. L'ajout de chlorotriméthylsilane à -78 °C permet alors d'effectuer la disilylation et d'obtenir, après purification par chromatographie sur colonne de silice, le 3,3'-dibromo-5,5'-bis(triméthylsilyl)-2,2'-bithiophène (27) en rendement quasi-quantitatif.

L'étape suivante, la fluoration par substitution électrophile aromatique (S_EAr), est l'étape-clé de cette synthèse. Sur le principe, elle est relativement simple : dans le THF anhydre, on effectue la lithiation des positions 3 et 3' bromées à l'aide de *n*-butyllithium, puis on substitue les atomes de lithium par des atomes de fluor par l'ajout d'une solution de NFSI dans le THF. Toutes ces opérations doivent s'effectuer à $-78\text{ }^\circ\text{C}$, sans remontée de température : les carbanions sont en effet moins stabilisés en β qu'en α , ne bénéficiant pas de la coordination du lithium avec l'atome de soufre. La solution de NFSI est elle-même refroidie à $-78\text{ }^\circ\text{C}$ avant d'être ajoutée dans le milieu réactionnel afin de prévenir tout risque de réchauffement du milieu réactionnel.

Cette manipulation nécessite cependant un traitement particulier. En effet, du fait de la faible stabilité des complexes carbanion-lithium en β , il est *a fortiori* difficile de garantir la stabilité du dicarbanion formé par l'ajout de deux équivalents de *n*-butyllithium en une seule fois ; par ailleurs, la réaction étant exothermique, un ajout trop rapide est susceptible de contribuer à la dégradation d'une partie des aryllithiens. Cette méthode « rapide » ne nous a donc permis d'obtenir que des rendements de l'ordre de 55 à 60 %. À l'instar de Kawashima *et al.*^[16] nous avons donc été amenés à effectuer des ajouts successifs de petites quantités de *n*-butyllithium et de NFSI dans le milieu réactionnel, afin de fluorer les carbanions au fur et à mesure qu'ils étaient formés, évitant ainsi la formation de dicarbanions. Cette méthode nous a permis d'atteindre, après purification sur colonne de silice, un rendement record de 92 %.*

On notera cependant que la chromatographie ne permet pas de séparer le 3,3'-difluoro-5,5'-bis(triméthylsilyl)-2,2'-bithiophène (**28**) de la totalité des impuretés : la RMN ^{19}F montre en effet la présence d'une infime quantité d'au moins un autre produit fluoré, correspondant peut-être à un isomère ou à un produit monofluoré. Nous avons donc effectué une seconde purification, cette fois par recristallisation dans le méthanol ; le rendement est ainsi abaissé de 92 % à 60 %, mais en garantissant cette fois une pureté maximale du produit.

La troisième étape consiste en le remplacement des groupements triméthylsilyle protecteurs par des atomes de brome. Cette réaction s'effectue par l'action du NBS dans un mélange équimoléculaire de chloroforme et d'acide acétique à $50\text{ }^\circ\text{C}$. Le NBS est utilisé en léger excès (2,2 équivalents pour 2 positions à bromer) mais ajouté en plusieurs portions successives, espacées d'environ 1 heure, ce qui permet de limiter la formation de sous-produits que risquerait de provoquer une trop grande quantité de dibrome dans le milieu réactionnel. Après purification par chromatographie sur colonne de silice, on obtient le 3,3'-difluoro-5,5'-dibromo-2,2'-bithiophène (**29**) avec, comme à l'issue de l'étape de protection, un rendement quasi-quantitatif.**

Enfin, il reste à stannyliser les positions 5 et 5' du bithiophène pour obtenir le monomère voulu. Une nouvelle fois, la réaction s'effectue dans le THF anhydre par l'ajout de *n*-butyllithium à $-78\text{ }^\circ\text{C}$; la stabilité des complexes carbanion-lithium en α nous autorise à remonter la température du milieu réactionnel jusqu'à l'ambiante afin de nous assurer de la formation de l'intermédiaire dilithié. L'ajout d'une solution de chlorure de triméthylétain à $-78\text{ }^\circ\text{C}$ permet alors d'effectuer la distannylation.

Comme nous l'avons déjà vu, les produits stannylés ne peuvent pas être purifiés sur colonne de silice en raison de leur sensibilité à l'acidité de cette dernière. Ici, ce n'est nullement un problème, puisque le monomère, vraisemblablement très plan et capable d'un fort π -stacking, recristallise très bien dans le méthanol, permettant finalement d'obtenir le 3,3'-difluoro-5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène (**30**) avec un rendement de 61 % sur cette étape et de 33 % sur l'ensemble de la synthèse.

* Merci à Quentin de Monléon, élève-ingénieur de 3^e année à l'ECPM, qui pendant son stage a travaillé sous ma direction, entre autres projets, sur l'optimisation de cette étape de fluoration.

** Une variante, que nous n'avons pas testée, consisterait à déprotéger les positions 5 et 5' par l'ajout de TBAF pour donner le 3,3'-difluoro-2,2'-bithiophène avec un rendement probablement quantitatif. L'étape suivante aurait alors consisté en la stannylation des positions 5 et 5' nues par une méthode tout à fait similaire à la silylation du 3,3'-dibromo-2,2'-bithiophène, à savoir la formation du dicarbanion à l'aide de LDA, puis la réaction avec du chlorure de triméthylétain en excès.

2. Synthèse du

4,4'-difluoro-5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène

Contrairement au bithiophène 3,3'-difluoré, le bithiophène 4,4'-difluoré n'a fait l'objet d'aucune publication scientifique. Ceci s'explique par le peu d'intérêt apporté jusqu'ici à l'influence de la position des atomes de fluor sur les unités bithiophènes dans les polymères semi-conducteurs, par rapport à l'influence de leur nombre : le bithiophène 3,3'-difluoré sera plus volontiers comparé à son analogue 3,4,3',4'-tétrafluoré, que l'on prépare généralement par couplage de deux thiophènes 3,4-difluorés.^[16]

En l'absence d'une voie de synthèse éprouvée, notre stratégie a donc consisté à tenter d'adapter la synthèse précédente au cas du 4,4'-difluoro-5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène, en formant à chaque étape l'isomère de position du produit précédemment obtenu.

2a. Obtention du bithiophène α -disilylé

La synthèse précédente utilisait comme réactif initial le 3,3'-dibromo-2,2'-bithiophène commercial. Nous pouvons l'adapter en partant de son isomère, le 4,4'-dibromo-2,2'-bithiophène, qui est lui aussi disponible commercialement, quoique nettement plus onéreux. La première étape consistera donc en la protection des positions 5 et 5' de ce bithiophène (**fig. 20**).

Comme nous en avons pris l'habitude, cette réaction peut s'effectuer par une double-substitution électrophile aromatique dans laquelle la position visée est d'abord lithiée, puis silylée. Il nous faut donc un organolithien ; mais lequel choisir ? L'utilisation du LDA risque ici de ne pas donner d'aussi bons résultats que dans le cas précédent, en raison de la proximité des très volumineux atomes de brome, susceptibles de gêner l'approche d'une base aussi encombrée. Pour autant, il n'en demeure pas moins préférable d'écartier le *n*-butyllithium, dont la nucléophilie risque d'induire une compétition entre la déprotonation en α et la débromation en β . C'est donc finalement un troisième réactif lithié, l'hexaméthyldisilazoture de lithium ou « LiHMDS » (**fig. 19**), que nous avons décidé d'employer. À l'instar du LDA, il s'agit d'un amidure de lithium et d'une base très encombrée, mais qui présente deux particularités :

- il est encore plus mauvais nucléophile que le LDA, ce qui élimine totalement le risque de s'attaquer aux atomes de brome ;
- grâce à la forte affinité de ses atomes de silicium pour les atomes électronégatifs (que renforce encore l'effet inductif attracteur de l'azote) il peut former des structures de coordination avec le soufre et l'halogène en β , forçant le lithium situé au centre de la structure à s'« ancrer » en position α ^[6] (voir **fig. 19 c**).

Il s'agit donc d'un réactif particulièrement bien adapté à la lithiation en α des β -halogénothiophènes, avec lesquels il forme des complexes carbanion-lithium particulièrement stables. On l'utilise d'ailleurs volontiers en large excès et à des températures inhabituellement hautes pour des réactifs lithiés, souvent à température ambiante.

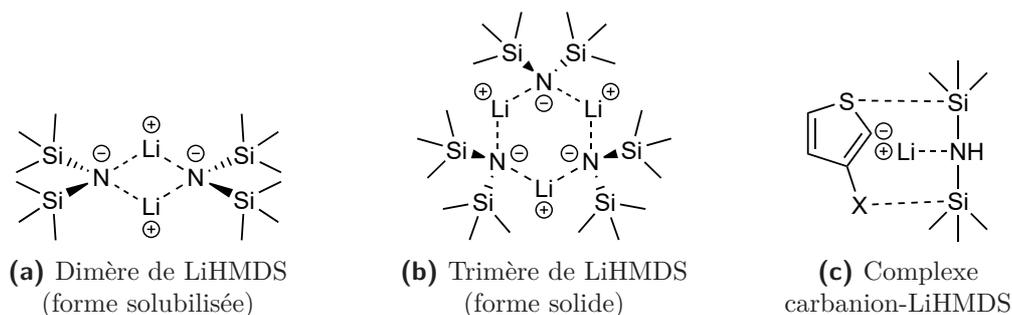


Fig. 19 – Structure du LiHMDS

La réaction de protection a donc été menée avec un excès de LiHMDS dans le THF anhydre. L'addition du LiHMDS s'est faite à $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ afin de contrer l'exothermicité de la réaction, mais le milieu réactionnel a ensuite été agité pendant 2 heures à température ambiante, afin de garantir la formation de l'intermédiaire dilithié. L'ajout de chlorotriméthylsilane à $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ a alors permis d'effectuer la disilylation et d'obtenir, après de multiples lavages et une purification par chromatographie sur colonne de silice, le 4,4'-dibromo-5,5'-bis(triméthylsilyl)-2,2'-bithiophène (**32**) en rendement quasi-quantitatif.

Il est également possible d'obtenir ce bithiophène dibromé par couplage oxydant. Dans cette variante, on part du 3-bromothiophène dont on commence par protéger la position 2 par un groupe triméthylsilyle suivant le mode opératoire de Thomson *et al.*^[49] Comme précédemment, la réaction se fait avec une grande régiosélectivité grâce au LiHMDS qui oriente la déprotonation sur la position 2 ; l'ajout de chlorotriméthylsilane permet alors d'effectuer la silylation et d'obtenir, après de nombreux lavages (l'hexaméthylidisilazane présente l'inconvénient d'être particulièrement soluble en phase organique, ce qui rend parfois les extractions liquide-liquide difficiles ou du moins peu efficaces) et une purification par chromatographie sur colonne de silice, le 3-bromo-2-triméthylsilylthiophène (**31**) avec un rendement de 84 %.

Le couplage s'effectue lui aussi dans le THF anhydre. On utilise cette fois du LDA à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour déprotoner la deuxième position α ; après 1 heure d'agitation à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, un équivalent de chlorure de cuivre(II) est ajouté dans le milieu réactionnel. Il s'ensuit alors la formation de liaisons covalentes carbone-carbone entre les positions 2 de deux thiophènes, les deux électrons excédentaires étant captés par le cation Cu^{2+} et retrouve ainsi sa neutralité et précipite. Après filtration du cuivre solide, lavage, purification par chromatographie sur colonne de silice et recristallisation dans le méthanol, on récupère le 4,4'-dibromo-5,5'-bis(triméthylsilyl)-2,2'-bithiophène (**32**) avec un rendement de 58 %.*

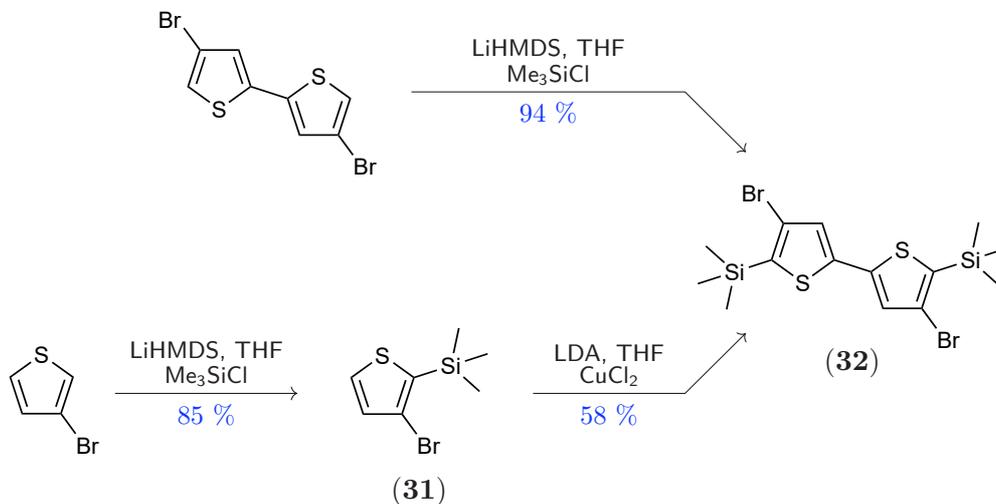


Fig. 20 – Synthèse du 4,4'-dibromo-5,5'-bis(triméthylsilyl)-2,2'-bithiophène

Cette voie de synthèse alternative est certes plus longue d'une étape et son rendement est nettement inférieur, avec moins de 50 % sur les deux étapes. Elle prend cependant tout son intérêt si l'on considère les quantités de matière en valeur absolue, puisqu'elle permet, dans un délai assez court, l'obtention d'une grande quantité de 4,4'-dibromo-5,5'-bis(triméthylsilyl)-2,2'-bithiophène (**32**) pouvant donner lieu à de nombreuses expérimentations lors de l'étape suivante. Elle permet également de faire l'économie de l'achat du 4,4'-dibromo-2,2'-bithiophène dont le prix commercial est d'environ 130 €/g, contre 1 €/g pour le 3-bromothiophène.

* Merci à Melvin Dilger, élève-ingénieur de 2^e année à l'ECPM, qui pendant son stage a travaillé sous ma direction sur cette méthode alternative de synthèse.

2b. Fluoration électrophile aromatique

Nous en arrivons au cœur de la synthèse : la substitution électrophile des atomes de brome par des atomes de fluor. En théorie, la méthode utilisée précédemment est applicable à la difluoration du 4,4'-dibromo-5,5'-bis(triméthylsilyl)-2,2'-bithiophène (**32**) : dans le THF anhydre, les positions 4 et 4' bromées sont attaquées par le *n*-butyllithium, puis le lithium est lui-même substitué par le fluor, par l'ajout d'une solution de NFSI dans le THF (**fig. 21**).

Nos premières tentatives ont consisté à effectuer cette réaction dans des conditions identiques à celles qui avaient fonctionné sur le 3,3'-dibromo-5,5'-bis(triméthylsilyl)-2,2'-bithiophène (**27**) : à une température de $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Comme dans le cas précédent, deux variantes ont été testées : une méthode rapide avec ajout de deux équivalents de *n*-butyllithium en une seule fois puis ajout d'un excès de NFSI, préalablement refroidi à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, et une méthode suivant l'exemple de Kawashima *et al.*^[16] avec des ajouts successifs de petites quantités de chacun des deux réactifs. Aucune de ces manipulations n'a cependant permis d'effectuer la fluoration du bithiophène en quelque position que ce soit, comme le démontre la RMN ^{19}F du milieu réactionnel brut ; par ailleurs, les analyses RMN ^1H des différents produits que nous sommes parvenus à séparer par chromatographie sur colonne de silice suggèrent qu'une partie du bithiophène s'est dégradée, peut-être par ouverture de cycle.

Tout porte donc à croire à un surcroît d'instabilité des sites anioniques situés sur les positions 4 et 4' du 2,2'-bithiophène par rapport à ceux des positions 3 et 3' : ces derniers, complexés par le lithium, peuvent être maintenus à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant quelques dizaines de minutes au moins, alors que les sites anioniques des positions 4 et 4' semblent au contraire, à cette température, se dégrader aussitôt qu'ils se forment. Le fait que cette dégradation ait lieu même avec des ajouts successifs de petites quantités de *n*-butyllithium et de NFSI est également un indice que ce n'est pas la stabilité du 4,4'-dicarbanion qui est en cause, mais la stabilité de chaque site anionique considéré indépendamment.

Afin de stabiliser les intermédiaires lithiés, une solution peut consister à abaisser la température du milieu réactionnel. Rappelons-nous que T. Bura *et al.*, pour réaliser la synthèse d'un β -fluorothiophène par substitution électrophile aromatique, ont travaillé en présence de TMEDA à une température inférieure à $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, la moindre élévation de température au-dessus de ce seuil amenant à la perte du complexe carbanion-lithium^[44] Cela revient en fait à se placer à la limite du point de congélation du THF ($-108,5\text{ }^{\circ}\text{C}$), rendant le milieu réactionnel très visqueux* et limitant la mobilité des espèces chimiques en solution.

L'inconvénient de cette méthode réside dans la difficulté de maintenir le milieu réactionnel à une température constante ; un mélange d'azote liquide et d'éthanol, bien dosé et agité à faible vitesse, permet d'obtenir un bain dont la température oscille entre $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $-114\text{ }^{\circ}\text{C}$ (température de congélation de l'éthanol) mais nécessite une surveillance permanente ainsi que l'ajout régulier de petites quantités d'azote liquide afin de compenser l'évaporation de ce dernier. Pour ne prendre aucun risque, nous avons choisi d'effectuer les additions de *n*-butyllithium et de NFSI (lui-même refroidi à $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ avant d'être ajouté dans le milieu réactionnel) en une seule fois plutôt qu'en plusieurs portions successives.

Est-il pertinent d'utiliser de la TMEDA pour exalter la réactivité du *n*-butyllithium ? La question peut se poser, car nous avons également identifié la présence d'une petite quantité de réactif dans notre milieu réactionnel en fin de manipulation, ce qui suggère que l'élimination des atomes de brome n'est elle-même pas si facile que cela. Elle ne semble cependant pas être l'étape la plus limitante de cette réaction, raison pour laquelle nous avons décidé, dans un premier temps, de travailler sans ajout de TMEDA.

* Par extrapolation des corrélations existantes de type Arrhenius^[50,51] la viscosité dynamique du THF pur à sa température de congélation peut être évaluée à environ 5,4 cP, soit quelque 12 fois sa viscosité dynamique à température ambiante (0,46 cP).

Cette méthode nous a finalement permis d'obtenir, après purification par chromatographie sur colonne de silice puis recristallisation dans le méthanol, le 4,4'-difluoro-5,5'-bis(triméthylsilyl)-2,2'-bithiophène (**33**) avec un excellent rendement de 83 %. Cependant, en refaisant cette manipulation à plusieurs reprises, nous avons obtenu des variations de rendement considérables, allant de 14 à 83 %. La mise en perspective de ces différents résultats, obtenus avec des modes opératoires ne différant que par l'échelle de la réaction (de 500 mg à près de 4 g de réactif), nous a permis d'établir l'existence d'une corrélation négative entre la masse de réactif m_0 (**32**) impliquée et le rendement η de la réaction (fig. 22).

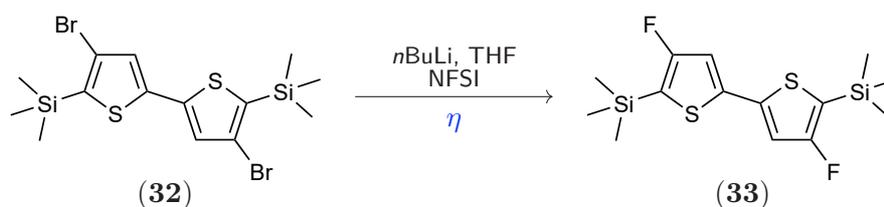


Fig. 21 – Synthèse du 4,4'-difluoro-5,5'-bis(triméthylsilyl)-2,2'-bithiophène

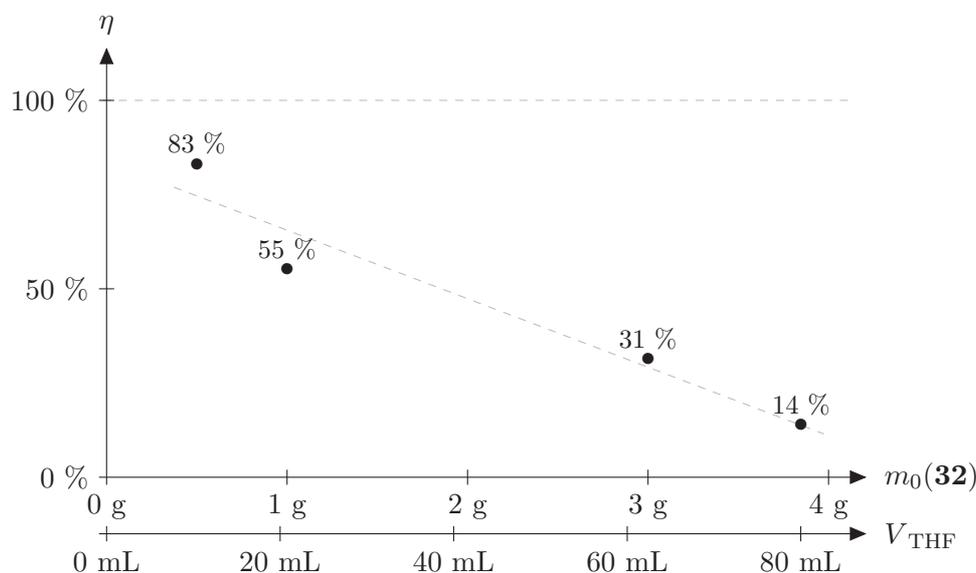


Fig. 22 – Rendements des différentes réactions de fluoration du 4,4'-dibromo-5,5'-bis(triméthylsilyl)-2,2'-bithiophène

Comment expliquer ce phénomène ? Notre hypothèse met en cause l'uniformité de la température dans le milieu réactionnel. Toutes ces manipulations ayant eu lieu à concentration identique (0,1 mol/L avant l'ajout du *n*-butyllithium), l'augmentation de la masse de réactif se traduit évidemment par une augmentation proportionnelle du volume de THF initial (noté ci-dessus V_{THF}). Or, s'il est relativement facile de maintenir un ballon contenant 10 mL de solvant à une température uniforme de $-100\text{ }^\circ\text{C}$, il est tout à fait possible qu'un ballon qui en contient 60 ou 80 mL voie apparaître des zones légèrement plus chaudes, dans lesquelles le 4,4'-dicarbanion est amené à se dégrader.

Notons également que lorsque le rendement diminue, nous ne voyons pas pour autant augmenter la quantité de réactif non-consommé dans le milieu réactionnel, ce qui va dans le sens de notre interprétation déjà formulée : la débromation des positions 4 et 4' n'est probablement pas l'étape limitante. L'utilisation de TMEDA pour exalter la réactivité du *n*-butyllithium ne semble donc pas une méthode crédible pour augmenter le rendement de cette réaction.

2c. Fin de la synthèse : bromation et stannylation

Les deux dernières étapes ont été effectuées de la même façon que lors de la synthèse du monomère 3,3'-difluoré* (voir **fig. 23**). La bromation s'est faite dans un mélange équimolaire de chloroforme et d'acide acétique à 50 °C, sous l'action d'un léger excès de NBS (2,2 équivalents) ajouté en plusieurs portions successives espacées d'environ 1 heure ; comme précédemment, cette précaution vise à éviter la présence d'une trop grande quantité de dibrome dans le milieu réactionnel, susceptible de déboucher sur la bromation des positions 3 et 3'. Après purification par chromatographie sur colonne de silice, on obtient le 4,4'-difluoro-5,5'-dibromo-2,2'-bithiophène (**34**) avec 91 % de rendement.

Enfin, la dernière étape a consisté en la stannylation des positions 5 et 5' bromées. La réaction s'est effectuée dans le THF anhydre par l'ajout de *n*-butyllithium à -78 °C ; le milieu réactionnel a ensuite été réchauffé jusqu'à la température ambiante afin d'assurer la formation de l'intermédiaire dilithié, puis ramené à -78 °C pour procéder à l'ajout de la solution de chlorure de triméthylétain. Le 4,4'-difluoro-5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène (**35**) ne pouvant, à l'instar de son isomère, être purifié par chromatographie sur colonne de silice, il a lui aussi été recristallisé dans le méthanol avec un rendement de 74 %.

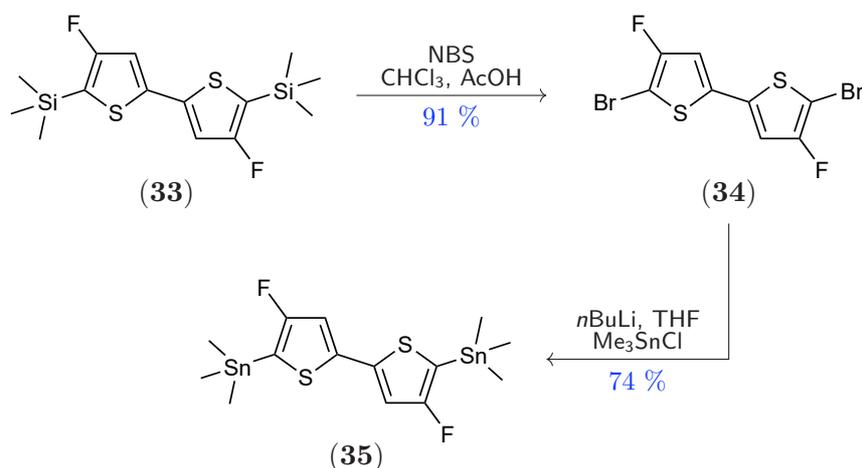


Fig. 23 – Synthèse du 4,4'-difluoro-5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène

Sur l'ensemble de la synthèse, le rendement optimal est donc finalement de 52 %. L'obtention d'un tel résultat nécessite cependant de prendre son temps lors de l'étape de fluoration des positions 4 et 4' du bithiophène : il vaut mieux travailler avec de petites quantités de matière (de l'ordre de 500 mg) plutôt que perdre l'essentiel de nos matériaux en engageant trop de réactif en une seule fois. Ce mode opératoire n'est certes pas idéal, mais du moins il permet l'obtention de ce monomère 4,4'-difluoré que la littérature scientifique n'avait encore jamais recensé.

* Comme précédemment, une variante consisterait à déprotéger les positions 5 et 5' par l'ajout de TBAF pour donner le 4,4'-difluoro-2,2'-bithiophène avec un rendement probablement quantitatif, puis à stannyliser ces positions nues par ajout d'un organolithien puis réaction avec du chlorure de triméthylétain en excès. Compte tenu de la solidité de la liaison carbone-fluor, l'utilisation de *n*-butyllithium pour cette dernière étape est tout à fait envisageable, celui-ci ne risquant pas de venir arracher les atomes de fluor des positions 4 et 4', contrairement aux atomes de brome lors de la première étape.

IV - Synthèse de bithiophènes β -dichlorés par couplage de thiophènes β -chlorés

1. Synthèse du 3,3'-dichloro-5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène

La littérature scientifique ne rapporte aucun exemple de synthèse du 3,3'-dichloro-2,2'-bithiophène, encore moins du 3,3'-dichloro-5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène. Nous ne sommes cependant pas démunis pour effectuer celle-ci en partant du 3-chlorothiophène commercial, dans la mesure où, comme nous l'avons vu, deux méthodes de couplage de thiophènes peuvent être envisagées : la réaction de Stille et le couplage par oxydation au cuivre(II). Ces deux voies de synthèses ont été testées et comparées par nos soins (fig. 24).

1a. Méthode par couplage de Stille

Compte tenu de notre expertise sur la réaction de Stille, cette méthode a été la première à être testée. Du reste, si elle n'a encore jamais été utilisée pour la synthèse du 3,3'-dichloro-2,2'-bithiophène, nous savons qu'elle a déjà été utilisée avec succès pour synthétiser du 2,2'-bithiophène nu, avec différentes variantes : le site réactif du thiophène α -halogéné peut être, au choix, un atome de brome^[52-54] ou un atome d'iode^[22] tandis que celui du thiophène α -stannylé peut être un groupement triméthylstannyle^[52] ou tributylstannyle^[22,53,54] Plus récemment, cette technique a aussi été utilisée pour la synthèse d'un bithiophène 3,4,3',4'-tétrafluoré^[55]

L'inconvénient de cette méthode est qu'elle nécessite la fonctionnalisation de la position α du 3-chlorothiophène, respectivement par un halogène et un groupement trialkylstannyle ; l'obtention du bithiophène nécessite donc, au total, trois étapes de synthèse.

Nous avons commencé par réaliser la bromation du 3-chlorothiophène, suivant la méthode proposée par I. T. Barnish *et al.*^[56] ; celle-ci s'effectue dans un mélange équimolaire de chloroforme et d'acide acétique à 50 °C, sous l'action d'un léger excès de NBS (1,1 équivalent) ajouté en plusieurs portions successives espacées d'environ 1 heure, de manière à éviter la polybromation. Grâce à la double-action du soufre, qui oriente les substitutions électrophiles sur les positions α , et du chlore, qui les oriente en *ortho* de sa propre position, l'atome de brome vient préférentiellement se fixer en position 2. Une purification par chromatographie sur colonne de silice permet alors d'obtenir le 2-bromo-3-chlorothiophène (**19**) avec un rendement de 76 %.

La stannylation du 3-chlorothiophène a été faite en reprenant la méthode utilisée par N. Thomson *et al.* dans le cas du 3-bromothiophène^[49] : dans le THF anhydre à température ambiante, un large excès de LiHMDS (2 équivalents) a été ajouté, permettant d'effectuer la déprotonation sélective de la position 2 par complexation de l'hexaméthyldisilazote avec le soufre et le chlore, puis un excès plus important de chlorure de triméthylétain (3 équivalents) a été ajouté à l'aryllithien, permettant de former le 3-chloro-2-triméthylstannylthiophène (**36**) avec un rendement de 92 %. Ce produit stannylé étant impossible à purifier sur colonne de silice, il a simplement été lavé à l'eau puis séché sous vide, ce qui permet d'évacuer non seulement le solvant et l'humidité, mais aussi les traces de 3-chlorothiophène résiduel.

Le couplage de Stille a alors été effectué dans le THF agité à 100 °C pendant 24 h, avec un léger excès (1,1 équivalent) de 2-bromo-3-chlorothiophène (**19**) par rapport au 3-chloro-2-triméthylstannylthiophène (**36**) ; cette précaution est supposée limiter la possibilité de couplages chlore-étain et donc la formation de sous-produits asymétriques. La réaction a été catalysée par le Pd₂(dba)₃ associé à la tri-*ortho*-tolylphosphine (respectivement 0,02 et 0,08 équivalents). Le milieu réactionnel a ensuite été filtré sur Kieselguhr, lavé puis purifié par chromatographie sur colonne de silice. Nous avons ainsi récupéré le 3,3'-dichloro-2,2'-bithiophène (**37**) avec un rendement de 48 %.

1b. Méthode par couplage oxydant

Contrairement au couplage de Stille, le couplage oxydant est un homocouplage : le composé aromatique est d'abord lithié, puis dimérisé par l'action d'un oxydant, en général le chlorure de cuivre(II) parfois additionné de chlorure de zinc. Lorsqu'elle fonctionne, cette voie de synthèse présente donc l'intérêt évident d'économiser les deux étapes de fonctionnalisation préliminaires au couplage croisé. D'après la littérature scientifique, elle a été utilisée avec succès pour les synthèses du 2,2'-bithiophène^[24] et du 3,3'-dibromo-2,2'-bithiophène^[57] respectivement à partir du thiophène nu et du 3-bromothiophène (le carbanion est alors formé par déprotonation), mais aussi pour le couplage du 2,4-dibromothiophène en 4,4'-dibromo-2,2'-bithiophène^[58] (le carbanion est alors formé par déshalogénéation de la position α) ; nous l'avons déjà nous-mêmes utilisée pour préparer le 4,4'-dibromo-5,5'-bis(triméthylsilyl)-2,2'-bithiophène (**32**).

Pour la dimérisation du 3-chlorothiophène, nous avons utilisé une méthode inspirée de S. Förtsch *et al.*^[59] : après déprotonation de la position 2 du 3-chlorothiophène par le *n*-butyllithium dans le THF anhydre à $-78\text{ }^\circ\text{C}$, un léger excès de chlorure de zinc (1,1 équivalent) a été ajouté, suivi 30 minutes plus tard d'une quantité identique de chlorure de cuivre(II) ; ces deux oxydants doivent évidemment être rigoureusement anhydres. Le milieu réactionnel a ensuite été lentement ramené à température ambiante et agité plusieurs heures, puis filtré pour éliminer le cuivre et le zinc métalliques, lavé à l'eau et finalement purifié sur colonne de silice. Nous avons ainsi récupéré le 3,3'-dichloro-2,2'-bithiophène (**37**) avec un rendement de 41 %.

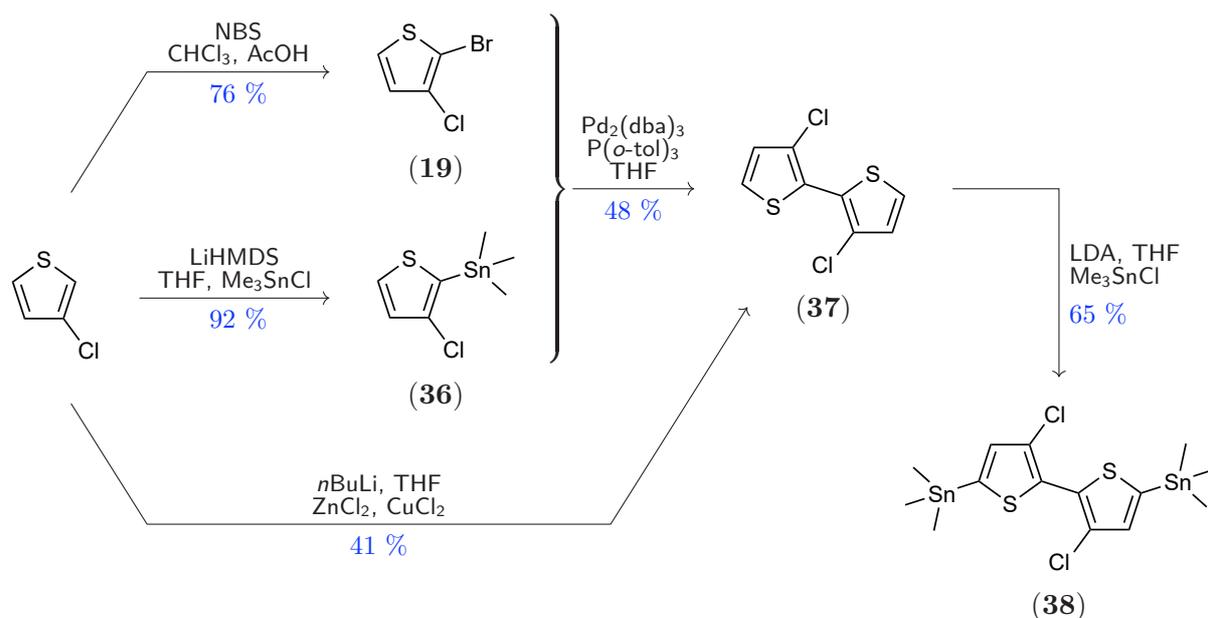


Fig. 24 – Synthèse du 3,3'-dichloro-5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène

1c. Fin de la synthèse : stannylation

Dans un cas comme dans l'autre, la dernière étape de la synthèse est la stannylation des positions 5 et 5' du 3,3'-dichloro-2,2'-bithiophène (**37**). Pour celle-ci, nous simplement suivi un mode opératoire dérivé de celui proposé par G.-S. Ryu *et al.*^[60] : la déprotonation a été effectuée par le LDA dans le THF anhydre à $-78\text{ }^\circ\text{C}$, puis du chlorure de triméthylétain en excès a été ajouté dans le milieu réactionnel. Comme tous les produits stannylés, il est impossible de le purifier sur colonne de silice ; nous avons donc procédé par recristallisation dans le méthanol pour finalement récupérer le 3,3'-dichloro-5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène (**38**) avec un rendement de 65 % sur cette étape et de 26,5 % sur l'ensemble de la synthèse (dans sa version optimisée, c'est-à-dire passant par le couplage oxydant).

2. Synthèse du 4,4'-dichloro-5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène

Il nous reste à présent à effectuer la dernière synthèse de bithiophène β -halogéné : celle du monomère 4,4'-dichloré. Comme pour son isomère, les deux méthodes de couplage ont été testées et comparées (fig. 26).

2a. Méthode par couplage de Stille

Très vite, il est possible de se rendre compte que la méthode de couplage croisé est cette fois particulièrement peu adaptée à l'obtention du bithiophène 4,4'-dichloré. En effet, toujours en partant du 3-chlorothiophène, notre objectif est cette fois de fonctionnaliser (respectivement par bromation et par stannylation) la position 5 du cycle, c'est-à-dire la position α à l'opposé de l'atome de chlore. Or, la présence de ce dernier a naturellement tendance, suivant les règles de Holleman, à orienter les substitutions électrophiles aromatiques en *ortho* de sa propre position, autrement dit sur la position 2 : en effet, l'intermédiaire de Wheland est alors stabilisé par effet mésomère donneur du chlore (fig. 25 a). À l'inverse, la position 5, située en *mé*ta du chlore, est franchement désactivée et plus difficile à substituer (fig. 25 b).

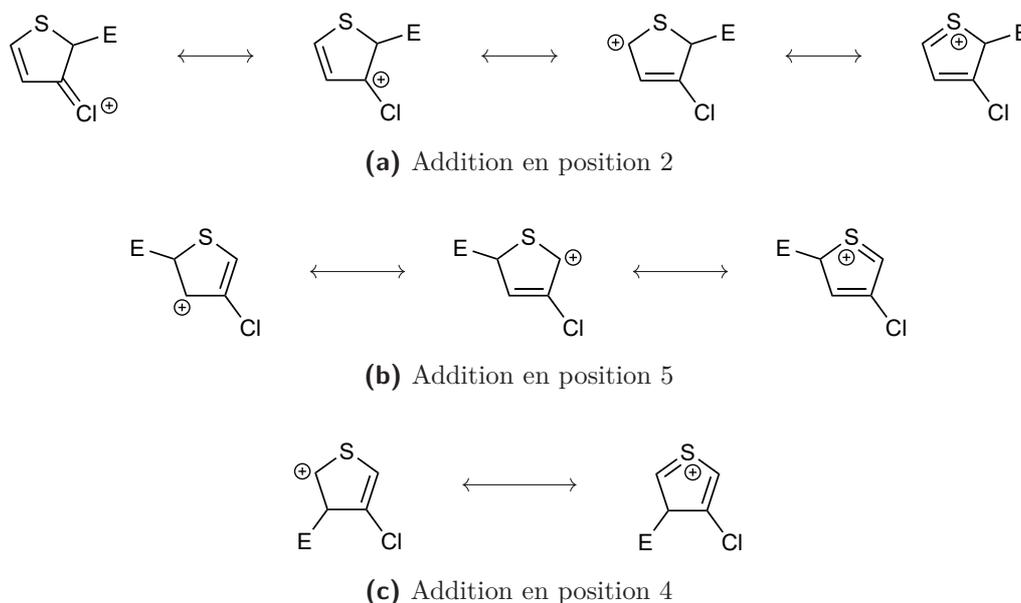


Fig. 25 – Formes mésomères des intermédiaires de Wheland du 3-chlorothiophène

Il semble alors nécessaire de procéder en deux temps : d'abord protéger la position 2, puis fonctionnaliser la position 5 par substitution électrophile aromatique. Comme dans les cas précédemment étudiés, le groupement triméthylsilyle semble être un candidat de choix pour la protection, à un détail près : une fois la position 2 protégée, comment effectuer la bromation de la position 5 sans attaquer le triméthylsilyle ? Si l'on ne souhaite pas utiliser d'autre groupe protecteur, une possibilité consiste à effectuer la dibromation des positions 2 et 5, puis, seulement, la silylation de la position 2, plus favorable. C'est cette stratégie qui a été retenue ici.

Notre première idée pour dibromer le 3-chlorothiophène a été d'adapter notre réaction de monobromation en doublant la quantité de NBS (2,1 équivalents) dans un mélange équimolaire de chloroforme et d'acide acétique. Cette méthode n'a cependant pas donné les résultats escomptés : à l'issue de la réaction, nous avons récupéré un mélange de 2-bromo-3-chlorothiophène (19) et de 2,5-dibromo-3-chlorothiophène (39) dans un rapport molaire d'environ 3 pour 2. Il semble donc que le NBS, même en excès, ne soit pas un agent de bromation assez puissant pour vaincre efficacement la désactivation de la position 5 du 3-chlorothiophène.

Nous avons alors décidé d'employer un réactif de bromation beaucoup plus puissant : le dibrome lui-même. Il a été ajouté à 0 °C sur du 3-chlorothiophène solubilisé dans le 1,4-dioxane^[33] et le tout chauffé à 60 °C pendant 18 heures. Après neutralisation de l'excès de dibrome, le milieu réactionnel a été purifié par chromatographie sur colonne de silice puis par lyophilisation pour récupérer le 2,5-dibromo-3-chlorothiophène (**39**) avec un rendement de 88 %. La protection de la position 2 a alors été effectuée par débromation au *n*-butyllithium dans le THF anhydre à -78 °C, suivie d'un ajout de chlorotriméthylsilane ; une purification par chromatographie sur colonne de silice a permis d'obtenir le 5-bromo-3-chloro-2-triméthylsilylthiophène (**40**) avec un rendement de 83 %.

L'autre synthon a été préparé de manière plus classique. Nous avons cette fois suivi la méthode proposée par V. J. Cee *et al.*^[61] consistant à déprotoner la position 2 par du *n*-butyllithium à -78 °C puis à ajouter un excès de chlorotriméthylsilane. Le 3-chloro-2-triméthylsilylthiophène (**41**) a ensuite été purifié sur colonne de silice avec un rendement de 93 %. La position 5 a été déprotonée à son tour, cette fois au LDA à -78 °C, après quoi un ajout de chlorure de triméthylétain, des lavages à l'eau et un séchage sous vide ont permis d'obtenir le 3-chloro-2-triméthylsilyl-5-triméthylstannylthiophène (**42**) avec un rendement de 87 %.

Nous avons alors effectué le couplage de Stille dans le THF agité à 100 °C pendant 24 h, en présence de Pd₂(dba)₃ associé à la tri-*ortho*-tolylphosphine (0,02 et 0,08 équivalents). Comme précédemment, un léger excès (1,1 équivalent) de 5-bromo-3-chloro-2-triméthylsilylthiophène (**40**) a été introduit par rapport au 3-chloro-2-triméthylsilyl-5-triméthylstannylthiophène (**42**) dans l'espoir de limiter les couplages chlore-étain et la formation de sous-produits asymétriques. Cet espoir a cependant été déçu puisqu'après filtration sur Kieselguhr, lavage à l'eau puis purification sur colonne de silice, nous avons obtenu le 4,4'-dichloro-5,5'-bis(triméthylsilyl)-2,2'-bithiophène (**43**) avec un rendement très modeste de seulement 34 %.

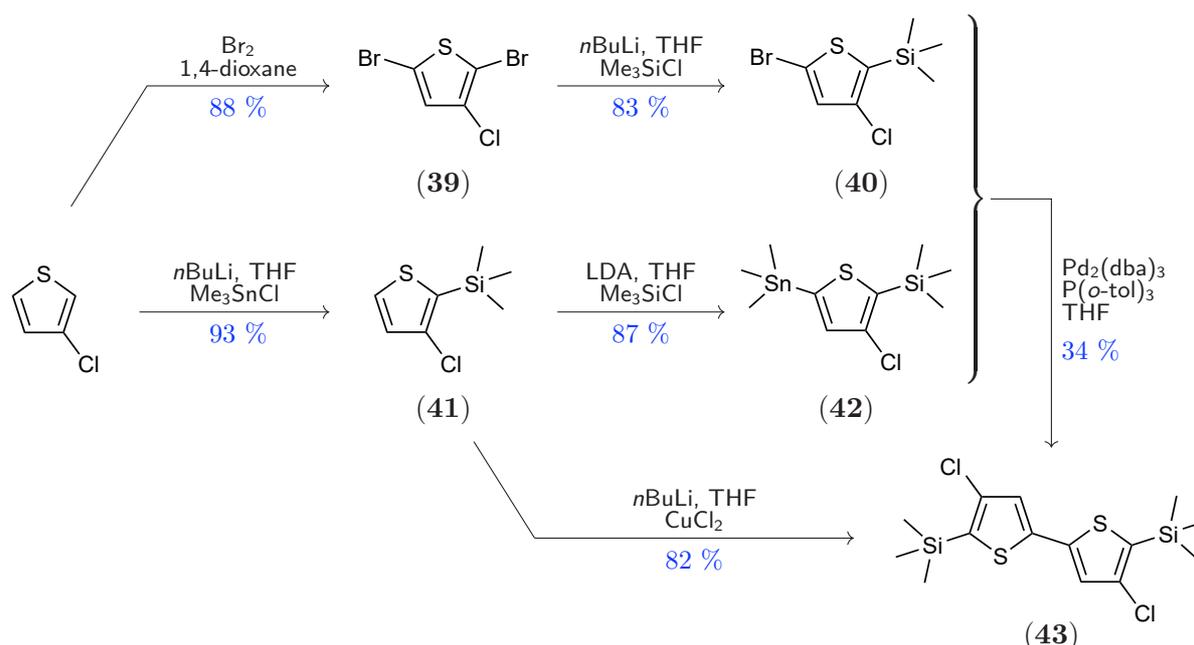


Fig. 26 – Synthèse du 4,4'-dichloro-5,5'-bis(triméthylsilyl)-2,2'-bithiophène

2b. Méthode par couplage oxydant

Comme précédemment, le couplage oxydant présente l'avantage considérable de ne nécessiter qu'un seul synthon, en l'occurrence le 3-chloro-2-triméthylsilylthiophène (**41**) qui est simplement déprotoné sur sa position 5 puis dimérisé par l'ajout d'un oxydant ; on évite donc ainsi trois des quatre étapes de fonctionnalisation préliminaires au couplage croisé.

La déprotonation a été effectuée par l'ajout de *n*-butyllithium, dans le THF anhydre à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Après une heure d'agitation à cette température, du chlorure de cuivre(II) rigoureusement anhydre a été ajouté en excès (1,1 équivalent) ; le milieu réactionnel a ensuite été lentement ramené à température ambiante et agité plusieurs heures, puis filtré pour éliminer le cuivre métallique, lavé à l'eau et finalement purifié sur colonne de silice. Nous avons ainsi récupéré le 4,4'-dichloro-5,5'-bis(triméthylsilyl)-2,2'-bithiophène (**43**) avec un rendement de 82 %.*

2c. Fin de la synthèse : iodation et stannylation

À ce stade de la synthèse, un nouveau problème se pose. Rappelons qu'arrivés à cette étape lors de la synthèse du monomère 4,4'-difluoré, les deux dernières étapes avaient consisté en une bromation des positions 5 et 5' suivie d'une stannylation de ces mêmes positions. Il est donc tentant d'utiliser la même méthode ; mais on peut alors craindre que lors de la dernière étape, le *n*-butyllithium vienne également s'attaquer aux atomes de chlore, du fait d'une différence de réactivité trop faible entre le chlore et le brome.

Pour cette raison, nous avons donc décidé de remplacer les groupements triméthylsilyle par de l'iode plutôt que par du brome (**fig. 27**) afin de profiter de la différence de réactivité plus importante entre le chlore et l'iode. Cette réaction d'iodation s'est faite de manière tout à fait analogue à la réaction de bromation : le 4,4'-dichloro-5,5'-bis(triméthylsilyl)-2,2'-bithiophène (**43**) a été solubilisé dans un mélange équimoléculaire de chloroforme et d'acide acétique à $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, et du *N*-iodosuccinimide ou « NIS » en léger excès (2,2 équivalents) a été ajouté en plusieurs portions successives espacées d'environ 1 heure. Après purification par chromatographie sur colonne de silice, on obtient le 4,4'-dichloro-5,5'-diiodo-2,2'-bithiophène (**44**) avec 60 % de rendement.

Il ne reste alors plus qu'à effectuer la stannylation des positions 5 et 5' iodées, par l'ajout de *n*-butyllithium dans le THF anhydre à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ suivi d'une addition de chlorure de triméthylétain. Toutefois, si l'on procède, comme à notre habitude, à une élévation de température jusqu'à l'ambiante afin d'assurer la formation de l'intermédiaire dilithié, on observe la dégradation de notre réactif, vraisemblablement par ouverture de cycle.** En revanche, si l'on s'abstient d'une telle démarche, on obtient, après recristallisation dans le méthanol, le 4,4'-dichloro-5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène (**46**) avec un rendement modeste de 44 %.

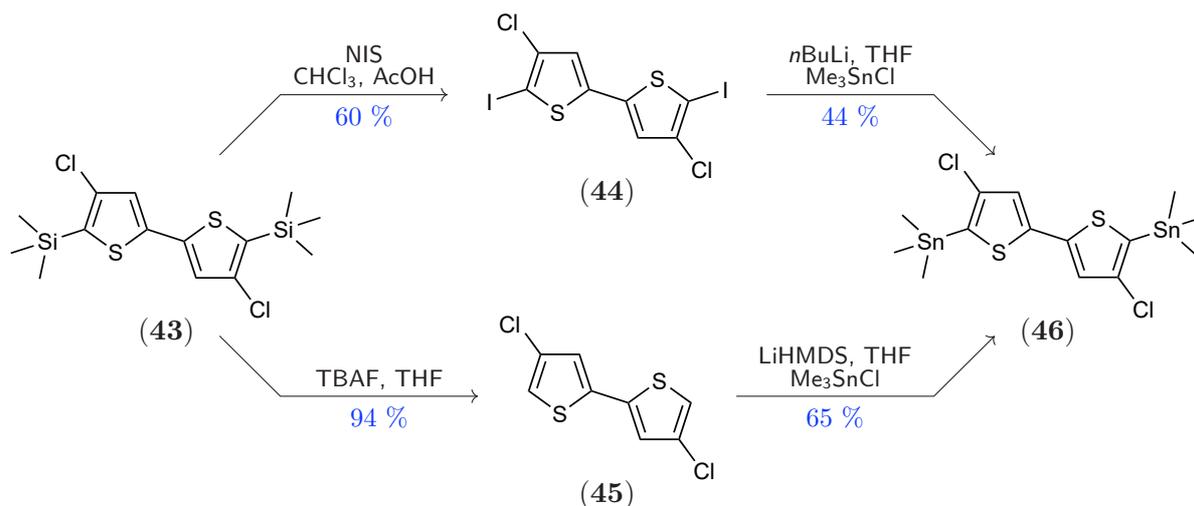


Fig. 27 – Synthèse du 4,4'-dichloro-5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène

* Contrairement au précédent cas de couplage oxydant, l'utilisation conjointe de chlorure de cuivre(II) et de chlorure de zinc n'a pas eu d'incidence sur le rendement.

** C'est ce qui est suggéré par la RMN, ainsi que par l'odeur caractéristique de thiols qui émane du produit lorsqu'on tente de le purifier.

2d. Fin alternative de la synthèse : déprotection et stannylation

Il semble donc que le passage par l'intermédiaire diiodé ne soit pas forcément une voie de synthèse idéale de ce monomère, en raison des risques de dégradation vraisemblablement dus à la présence en α des atomes de soufre d'atomes d'iode extrêmement volumineux, soit parce qu'ils induisent une tension de cycle supplémentaire, soit à cause de la faiblesse de la liaison carbone-iode.

Il existe cependant une méthode alternative pour atteindre le monomère 4,4'-dichloré, qui consiste à déprotéger les positions 5 et 5' plutôt qu'à les halogéner (**fig. 27**). Une telle réaction de déprotection se fait par ajout d'ions fluorure dans le milieu réactionnel, ceux-ci venant attaquer le silicium électrophile et former une liaison silicium-fluor très énergétique^[6] Une source courante d'ions fluorure est le fluorure de tétra-*n*-butylammonium ou « TBAF », qu'il suffit d'ajouter à une solution de 4,4'-dichloro-5,5'-bis(triméthylsilyl)-2,2'-bithiophène (**43**) dans le THF et d'agiter quelques heures à température ambiante. Quelques lavages à l'eau puis une chromatographie sur colonne de silice permettent de récupérer le 4,4'-dichloro-2,2'-bithiophène (**45**) avec un rendement quasi-quantitatif de 94 %.

Pour stannyliser les positions 5 et 5' désormais libres, il ne reste alors plus qu'à les déprotéger au LiHMDS en large excès (4 équivalents), puis à ajouter du chlorure de triméthylétain. Le 4,4'-dichloro-5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène (**46**) peut alors être purifié par recristallisation dans le méthanol, cette fois-ci avec un rendement de 65 % bien plus satisfaisant. Sur l'ensemble de la synthèse, la méthode optimisée donne ainsi le monomère 4,4'-dichloré avec un rendement d'environ 46 %.

*
* *

Ces travaux nous ont donc permis d'obtenir les cinq monomères distannylés nécessaire à la préparation des copolymères TPD/bithiophène dont nous avons décrit la conception au début de ce chapitre. Les synthèses des bithiophènes non-halogéné (**18**) et 3,3'-difluoré (**30**) n'ont certes pas fait preuve d'originalité, puisque nous nous sommes contentés de reprendre pour l'un et l'autre des méthodes déjà décrites dans la littérature scientifique^[13,16]

Nous pouvons revendiquer, en revanche, d'avoir été les premiers à synthétiser les bithiophènes 4,4'-difluoré (**35**) et 4,4'-dichloré (**46**), le premier par substitution électrophile du brome par le fluor, le second par couplage de thiophènes β -chlorés. Dans les deux cas, plusieurs variantes ont été testées et une méthode optimale a été dégagée. Par ailleurs, au cours de la synthèse du monomère 4,4'-difluoré, nous avons également proposé une voie de synthèse alternative du 4,4'-dibromo-5,5'-bis(triméthylsilyl)-2,2'-bithiophène (**32**) permettant de contourner efficacement l'achat d'un réactif commercial onéreux.

Deux nouvelles méthodes de synthèse ont également été proposées pour le bithiophène 3,3'-dichloré (**38**) : l'une par couplage de Stille, l'autre par couplage oxydant. Cette dernière, en particulier, nous semble beaucoup plus intéressante et élégante que la méthode de déchloration des positions α du 3,3',5,5'-tétrachloro-2,2'-bithiophène employée par G.-S. Ryu *et al.*^[60] pour l'obtention de leurs propres copolymères chlorés.

Copolymères TPD/bithiophène : relations structures-propriétés

I - Synthèse et étude des copolymères

1. Synthèse du 1,3-dibromo-*N*-alkylthiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione

Après avoir présenté, dans le chapitre précédent, la synthèse de cinq bithiophènes 5,5'-distannylés (une version nue, deux isomères difluorés et deux isomères dichlorés), il nous reste à décrire la synthèse du comonomère avec lequel nous avons souhaité les polymériser : le motif thiéno pyrroledione (ou « TPD ») fonctionnalisé par deux atomes de brome.

Celle-ci n'a pas demandé autant d'efforts que les synthèses des bithiophènes ; elle est en effet connue et maîtrisée depuis longtemps. Christian Nielsen et Thomas Bjørnholm ont présenté en 2004 un mode opératoire de référence^[1] passant par quatre étapes :

- la synthèse d'un anhydride d'acide cyclique ;
- le greffage d'une chaîne alkyle aminée sur cet anhydride (entraînant son ouverture) ;
- la deuxième fermeture du cycle, cette fois sous forme d'une imide ;
- la bromation des positions 1 et 3 du thiéno pyrroledione.

Notons cependant que cette synthèse nécessite, lors de l'étape de greffage de la chaîne alkyle sur l'anhydride, que cette chaîne soit fonctionnalisée par une amine primaire. Or, de telles chaînes alkyles ne sont pas toujours disponibles commercialement, surtout lorsqu'elles sont longues, ce qui est le cas ici. Comme pour le PF₂ et ses dérivés, nous prévoyons en effet un fort π -*stacking* et souhaitons, pour cette raison, utiliser des chaînes 2-octyldodécyle permettant d'en compenser les inconvénients en apportant à nos matériaux une certaine solubilité. Il nous faut donc synthétiser nous-même une version aminée de cette chaîne, disponible commercialement sous forme de 2-octyldodécane-1-ol.

Précisons également qu'une autre voie de synthèse a récemment été développée par Rylan Wolfe et John Reynolds, qui ne passe que par trois étapes de synthèse du TPD et fait appel, lors du greffage, à une chaîne alkyle bromée plutôt qu'aminée^[2] Toutefois, compte tenu de la faiblesse de certains rendements au cours de cette synthèse, nous avons préféré nous en tenir à cette de Nielsen et Bjørnholm dont la plupart des étapes sont quasi-quantitatives^[1]

1a. Préparation de l'alkylamine

Nous avons vu dans le chapitre III une méthode de conversion du 2-octyldodécane-1-ol en 1-bromo-2-octyldodécane (**1**) directement utilisable pour les synthèses du PF₁, du PCl₁ et du PCl₂. En partant de ce composé, il reste donc à substituer le brome par un groupement amine.

Suivant la méthode proposée par G. M. Prentice *et al.*^[3] nous avons procédé à la substitution par réaction de Gabriel, plus précisément dans sa variante dite « de Ing-Manske »^[4] (voir **fig. 1**). Celle-ci se fait en chauffant la chaîne halogénée dans le DMF en présence d'un léger excès de phthalimide de potassium; par substitution nucléophile bimoléculaire (S_N2) une liaison carbone-azote se crée au détriment de la liaison carbone-brome, de sorte que la chaîne alkyle se retrouve fixée sur la position centrale du phthalimide. La très faible nucléophilie de l'azote, due à la délocalisation du doublet non-liant sur l'ensemble du phthalimide, permet par ailleurs d'éviter tout risque de polyalkylation.

Cet intermédiaire (**47**) peut être simplement purifié par des lavages en milieu basique et des filtrations permettant d'éliminer les sels de potassium; sa réaction avec de l'hydrate d'hydrazine en solution dans le méthanol permet alors la transformation de l'imide en hydrazide avec élimination du 1-amino-2-octyldodécane (**48**) qui peut être facilement purifié par lavage et filtration. Les deux étapes de la réaction de Gabriel-Ing-Manske permettent l'obtention de ce produit avec un rendement quantitatif.

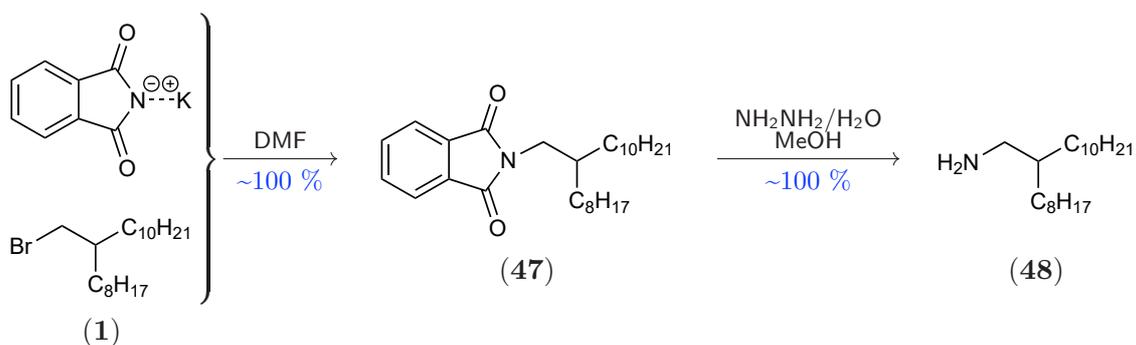


Fig. 1 – Synthèse du 1-amino-2-octyldodécane

1b. Formation et bromation du TPD

Comme nous l'avons dit, la synthèse du thiéno pyrroledione dibromé s'effectue en quatre étapes (**fig. 2**) dont la première est la fermeture d'un anhydride cyclique. On part pour cela d'un diacide carboxylique, le 3,4-dicarboxythiophène commercial, qu'on fait simplement réagir à 140 °C dans l'anhydride acétique. Du fait de la proximité spatiale des deux groupements carboxyle, leur condensation par déshydratation est facile et permet la formation d'un anhydride d'acide cyclique, lequel présente en outre l'avantage d'être fortement stabilisé par la conjugaison de l'anhydride (aliphatique) avec le deuxième cycle, c'est-à-dire le thiophène (aromatique). Par simple évaporation de l'anhydride acétique puis séchage sous vide, on obtient ainsi le thiéno[3,4-*c*]furane-4,6-dione (**49**) avec un rendement quasi-quantitatif de 97 %.

Ce produit est immédiatement* solubilisé, sous argon, dans le toluène anhydre en compagnie du 1-amino-2-octyldodécane (**48**), puis chauffé à 140 °C. Par un mécanisme d'addition-élimination (AE), le doublet non-liant de l'atome d'azote de l'amine vient attaquer l'un des deux atomes de carbone de l'anhydride, dont l'ouverture débouche cette fois sur un thiophène porteur sur ses positions β d'un acide carboxylique et d'un amide primaire *N*-substitué.

* Bien que le thiéno[3,4-*c*]furane-4,6-dione (**49**) soit, du fait de sa conjugaison, plus stable que la moyenne des anhydrides cycliques, il est préférable de l'utiliser rapidement et, dans l'intervalle, de le stocker sous vide afin d'éviter tout risque de réhydratation.

Une fois cet intermédiaire (**50**) lavé et séché, il faut alors refermer le cycle par condensation de l'acide carboxylique et de l'amide en imide *N*-substitué. Cette nouvelle réaction de déshydratation se fait dans le chlorure de thionyle à 100 °C et permet, après purification par chromatographie sur colonne de silice, d'obtenir le *N*-(2-octyldodécyl)thiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (**51**) avec un rendement de 75 %.

Il ne reste alors plus qu'à effectuer la bromation des deux positions libres du cycle thiophène afin de pouvoir utiliser ce motif comme monomère dans une polymérisation par couplage de Stille. Cette substitution électrophile aromatique (S_EAr) est cependant peu favorable, en raison de l'action très désactivante des groupements imide en β du thiophène. Pour que la bromation par le NBS ait lieu malgré tout, on se place donc dans un mélange de deux acides forts, l'acide sulfurique et l'acide trifluoroacétique, de manière à exalter l'électrophilie de l'un des deux atomes du dibrome formé *in situ*. Après purification par chromatographie sur colonne de silice et par recristallisation dans l'éthanol, et récupère finalement le 1,3-dibromo-*N*-(2-octyldodécyl)thiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (**52**) avec un rendement de 58 %.

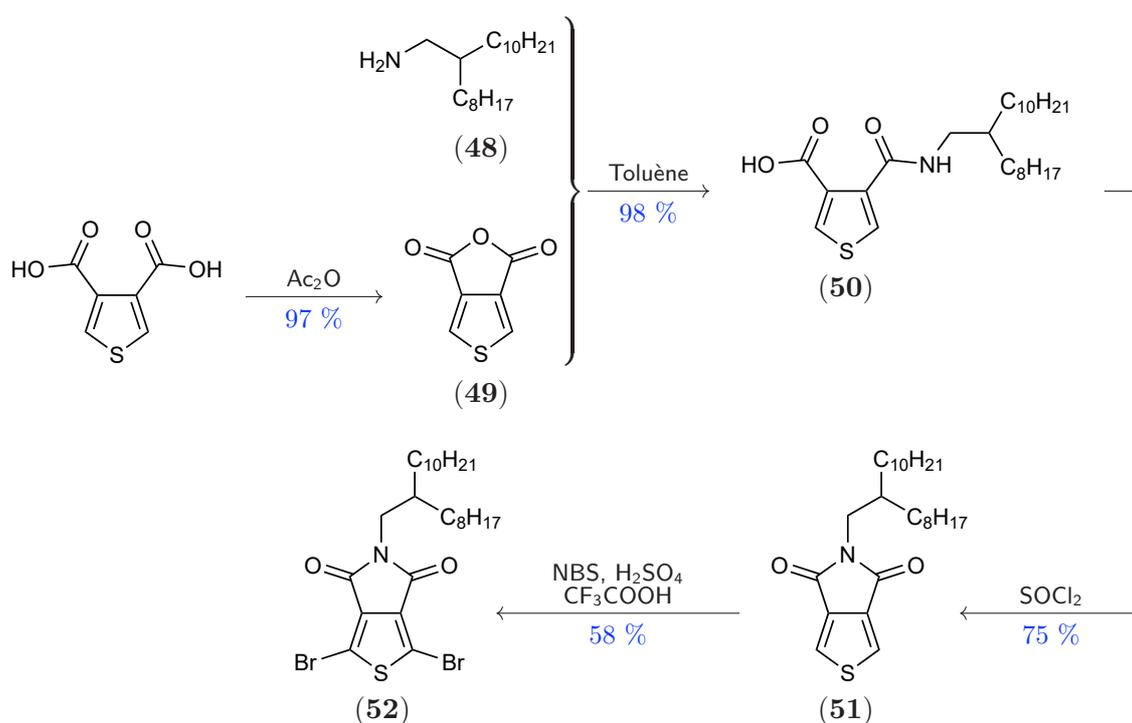


Fig. 2 – Synthèse du 1,3-dibromo-*N*-(2-octyldodécyl)thiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione

2. Polymérisations

Comme à notre habitude, nous avons utilisé pour les polymérisations les conditions standard déjà présentées dans le chapitre III : tous les monomères ont subi une double-purification (par recristallisation dans le méthanol pour les cinq bithiophènes, par chromatographie sur colonne de silice pour le thiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione) et ont été pesés avec une précision de l'ordre de 3 ‰. Les deux comonomères ont ensuite passé 24 h à 120 °C dans le toluène anhydre, inerté à l'azote, en présence de 0,02 équivalent de $Pd_2(dba)_3$ et de 0,08 équivalent de tri-*ortho*-tolylphosphine. Les chaînes macromoléculaires ont ensuite été « terminées » par l'ajout de 2-bromothiophène puis de 2-triméthylstannylthiophène, puis les polymères ont été précipités dans l'éthanol, fractionnés par extraction Soxhlet dans l'éthanol, le cyclohexane, le chlorobenzène et l'ODCB, nettoyés avec une solution de diéthylthiocarbamate de sodium (NaS_2CNEt_2) à 70 °C, lavés à l'eau, concentrés à l'évaporateur rotatif, récupérés par filtration sur nylon et finalement étuvés sous vide à 80 °C.

Nous nous sommes cependant vite rendus compte que quelque chose ne se passait pas comme prévu. Par cette méthode, la synthèse du polymère non-halogéné, le P(TPD-BT), a donné des matériaux aux propriétés étonnantes, voire suspectes : beaucoup plus solubles que nous l'avions imaginé (la majorité du polymère passant dans la phase cyclohexane), d'aspect pâteux, et surtout, d'une couleur violacée tirant fortement sur le rouge. Ces éléments sont autant d'indices en faveur de matériaux insuffisamment polymérisés, qui n'atteignent pas leur longueur effective de conjugaison et ne parviennent pas à cristalliser, ce que la chromatographie d'exclusion stérique a ultérieurement permis de confirmer.

Notons que ces résultats sont tout à fait conformes aux données de la littérature scientifique, ce qui nous a permis d'écartier une erreur de manipulation de notre part. Dans une publication de 2012, D. Chen *et al.* ont décrit la synthèse d'un copolymère thiényrroledione/bithiophène non-fluoré, identique à notre P(TPD-BT), y compris la présence sur l'unité thiényrroledione d'une chaîne 2-octyldodécyle. Le copolymère obtenu présentait une masse molaire moyenne en nombre d'environ 19 000 g/mol (mais mesurée à température ambiante dans le THF, ce qui, par rapport à des mesures à chaud dans l'ODCB ou le TCB, a généralement tendance à surestimer les masses molaires d'un facteur 2 à 3) et un maximum d'absorption à environ 450 nm^[5] Ces résultats sont compatibles avec des oligomères de couleur rouge-violette.

Il apparaît cependant qu'un autre groupe de recherche a préparé et étudié un copolymère thiényrroledione/bithiophène (porteur, en l'occurrence, d'une chaîne 1-octylnonyle) en parvenant à obtenir des matériaux de masses molaires supérieures, atteignant 44 700 g/mol d'après les mesures de chromatographie d'exclusion stérique dans l'ODCB à 120 °C. Pour ce faire, J. W. Jung *et al.* ont utilisé une méthode de polymérisation plus « dure » que la notre : ils ont travaillé à plus haute concentration, avec davantage de catalyseur, dans un mélange de toluène et de *N,N*-diméthylformamide (ce qui permet de faciliter le couplage de Stille en abaissant la barrière énergétique de l'étape cinétiquement déterminante de transmétallation^[6]) et en doublant le temps de réaction. Ces conditions leurs permettent d'obtenir, par rapport aux oligomères de Chen *et al.*, un fort effet bathochrome (le maximum d'absorption se déplace jusqu'à 580 nm) et un découpage du spectre d'absorption en bandes vibroniques montrant l'augmentation de la cristallinité du matériau^[7]

En suivant ces conditions opératoires plus rudes, nous avons réalisé une nouvelle synthèse du P(TPD-BT). Nous avons cette fois obtenu des polymères moins solubles (donc vraisemblablement plus longs) qui se partagent à peu près équitablement entre les phases chlorobenzène et ODCB lors de l'extraction Soxhlet. À l'état solide, ils prennent l'aspect d'une poudre fine et très dense, dont la couleur violette tirant vers le bleu-noir est plus conforme à celle attendue.

	Méthode douce	Méthode dure
Source	D. CHEN <i>et al.</i> <i>J. Mater. Chem.</i> 2012, 22(29), p. 14639 ^[5]	J. W. JUNG <i>et al.</i> <i>ACS Appl. Mater. Interf.</i> 2015, 7(24), p. 13666 ^[7]
Durée de réaction	24 h	48 h
Température	120 °C	120 °C
Concentration des monomères	$1,5 \times 10^{-2}$ mol/L	$4,0 \times 10^{-2}$ mol/L
Solvant	Toluène	90 % Toluène 10 % DMF
Catalyseur	Pd ₂ (dba) ₃ (0,02 éq.) P(<i>o</i> -tol) ₃ (0,08 éq.)	Pd ₂ (dba) ₃ (0,025 éq.) P(<i>o</i> -tol) ₃ (0,15 éq.)

Fig. 3 – Comparaison des méthodes de polymérisation utilisées dans cette thèse

Partant de ce constat que le choix d'une méthode pouvait largement influencer les propriétés de nos polymères, nous avons décidé de réaliser chacun des cinq matériaux (**fig. 4**) selon les deux variantes.

Assez étrangement, il n'y a que pour le P(TPD-BT) non-halogéné que nous avons noté de telles différences entre les matériaux issus des deux méthodes de polymérisation. Dans le cas du P(TPD-3fBT) 3,3'-difluoré et du P(TPD-3cBT) 3,3'-dichloré, la méthode douce de Chen *et al.* nous a permis d'obtenir des matériaux dont l'allure était déjà très proche de celle du polymère non-halogéné obtenu via la méthode de Jung *et al.*. L'utilisation de cette dernière nous a vraisemblablement permis d'augmenter la longueur de chaîne des polymères 3,3'-dihalogénés, puisque leur solubilité a diminué, mais leur aspect a peu évolué.

Le cas du P(TPD-4fBT) 4,4'-difluoré et du P(TPD-4cBT) 4,4'-dichloré est encore différent. Dès l'utilisation de la méthode douce, nous avons cette fois obtenu des matériaux solubles dans aucun des quatre solvants utilisés pour l'extraction Soxhlet. Ne disposant pas d'un meilleur solvant que l'ODCB, nous avons dû, pour les récupérer, laver directement l'intérieur du filtre en cellulose avec de l'ODCB bouillant (180 °C); nous avons ainsi obtenu des suspensions de polymères, que nous avons traitées au diéthylthiocarbamate de sodium à 70 °C, lavées à l'eau, concentrées à l'évaporateur rotatif, filtrées sur nylon et séchées sous vide à 80 °C, comme l'ont été les solutions précédentes. Ce traitement permet finalement d'obtenir les deux derniers polymères de la série sous la forme, cette fois, de films très cassants, de couleur bleu-noir mais présentant des reflets dorés.

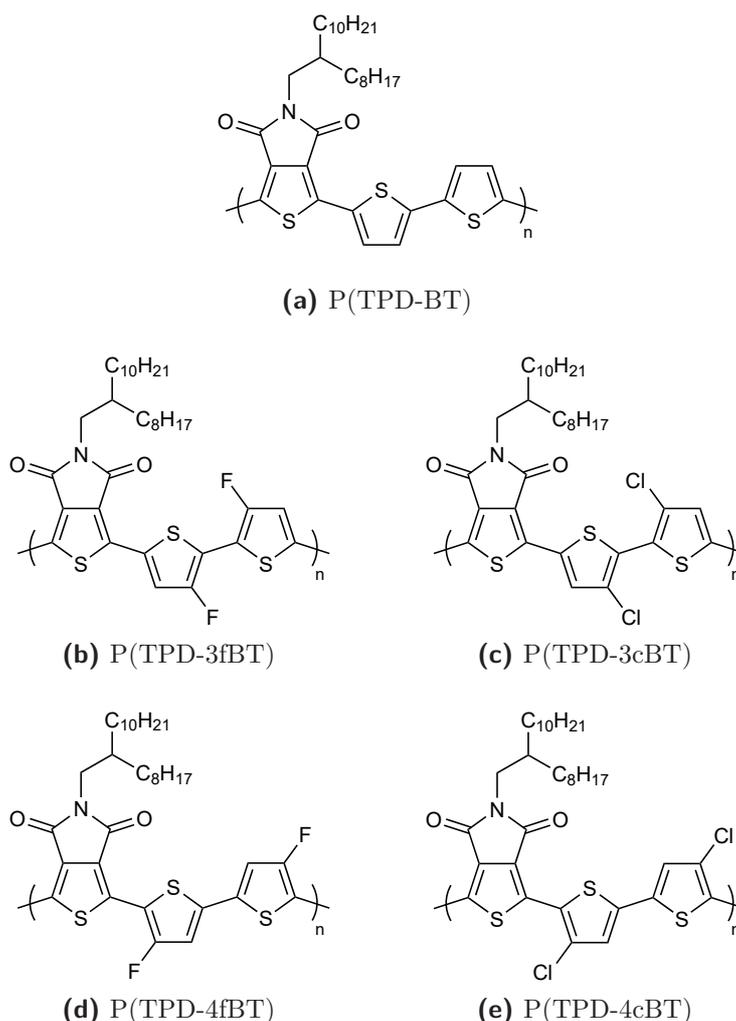


Fig. 4 – Copolymères thiéno-pyrroledione/bithiophène synthétisés dans ce chapitre

Lors de la synthèse du P(TPD-4cBT), nous avons brièvement émis l'hypothèse que l'insolubilité du polymère soit due à une compétition entre le chlore et le brome lors du couplage de Stille, qui formerait ainsi un réseau tridimensionnel insoluble et infusible; mais le fait que le P(TPD-4fBT) présente les mêmes caractéristiques, malgré le fait que le fluor ne soit pas un site réactif du couplage de Stille, plaide contre cette explication.

Nous avons également tenté de réduire la longueur des chaînes en arrêtant la réaction prématurément ou en utilisant d'autres catalyseurs, comme le Pd(PPh₃)₄. Ces différentes tentatives nous ont permis d'obtenir des oligomères du P(TPD-4cBT), dont le DP_n a chaque fois été mesuré à environ 3,5. Or, même avec des chaînes macromoléculaires aussi courtes, ces matériaux se sont révélés remarquablement peu solubles, nécessitant du chlorobenzène pour être extraits du filtre. Il nous a donc fallu nous rendre à l'évidence : nos polymères 4,4'-dihalogénés semblent bien être, par nature, insolubles ou quasi-insolubles.

Il va sans dire que nous n'avons pas tenté d'appliquer la méthode de polymérisation dure à ces deux polymères.

3. Comportement des polymères en solution

3a. Solubilité

Faisons le point sur les matériaux obtenus. À ce stade, nous disposons de cinq polymères : le P(TPD-BT) non-halogéné, le P(TPD-3fBT) et le P(TPD-4fBT) fluorés, le P(TPD-3cBT) et le P(TPD-4cBT) chlorés. Trois d'entre eux existent sous deux versions (l'une « à chaînes courtes » que nous noterons *c*, l'autre « à chaînes longues » que nous noterons *ℓ*) et deux sous une seule version. Avant même d'effectuer la moindre caractérisation quantitative, ces huit matériaux peuvent être qualitativement décrits par leur solubilité, en fonction du solvant qui permet de réaliser l'extraction Soxhlet. Par ordre décroissant de solubilité, nous avons ainsi :

- des polymères solubles dès le cyclohexane ;
- des polymères solubles dès le chlorobenzène ;
- des polymères solubles seulement dans l'ODCB ;
- des polymères insolubles dans ces trois solvants.

Dans ce dernier cas, il est néanmoins possible d'obtenir une suspension, par chauffage du polymère dans de l'ODCB à 130 °C pendant 24 h. À une concentration d'environ 1 g/L, la suspension décanse en quelques heures à température ambiante ; en revanche, le temps de sédimentation s'accroît lorsqu'on dilue la suspension, de sorte qu'en-dessous de 10⁻² g/L, le phénomène n'a pu être observé. Il est possible que l'agitation brownienne du solvant suffise alors à maintenir en suspension les particules solides, que nous pouvons dès lors espérer assimiler à des agrégats supramoléculaires.

Évidemment, l'existence de polymères insolubles, y compris à haute température, dans les solvants usuels de la chimie et de l'ingénierie des polymères semi-conducteurs (chlorobenzène, ODCB, TCB) rend difficile la détermination de leurs distributions de masses molaires respectives. Ainsi, même l'agitation dans le TCB à 150 °C pendant des durées allant de 24 à 72 h n'a pas permis d'obtenir mieux que des suspensions ; de ce fait, si l'on tente de réaliser une chromatographie d'exclusion stérique de ces dernières, les particules solides sont éliminées par le filtre de la seringue et par la colonne de garde, que seuls quelques oligomères ($DP_n \approx 2$ à 7) parviennent à traverser.

Notons également qu'un polymère peut parfois se séparer de façon à peu près équitable entre deux solvants successifs lors de l'extraction Soxhlet. C'est notamment le cas pour le P(TPD-BT) non-halogéné obtenu par la méthode dure, qui se partage équitablement entre le chlorobenzène et l'ODCB, à raison d'environ 100 mg dans chaque phase. Dans la suite, c'est le polymère extrait dans l'ODCB qui sera considéré comme le P(TPD-BT) « long » de référence.

3b. Distribution des masses molaires

À l'exception du P(TPD-4fBT) et du P(TPD-4cBT) insolubles, toutes les distributions de masses molaires de nos polymères ont été caractérisées par chromatographie d'exclusion stérique dans le TCB à 150 °C. Les données relatives aux matériaux auxquels nous ferons référence par la suite ont été rassemblées dans le tableau ci-dessous (**fig. 5**).

Polymère	Solubilité	M_n	M_w	DP_n	DP_w	\bar{D}
P(TPD-BT) (c)	Cyclohexane	5 600 g/mol	7 100 g/mol	9	12	1,27
P(TPD-BT) (ℓ)	Chlorobenzène ODCB	7 000 g/mol	10 200 g/mol	12	17	1,47
		8 600 g/mol	13 400 g/mol	14	22	1,57
P(TPD-3fBT) (c)	Chlorobenzène	15 500 g/mol	16 400 g/mol	24	26	1,05
P(TPD-3fBT) (ℓ)	ODCB	16 000 g/mol	30 000 g/mol	25	47	1,85
P(TPD-4fBT)	Insoluble					
P(TPD-3cBT) (c)	Cyclohexane	6 300 g/mol	8 400 g/mol	9	13	1,34
P(TPD-3cBT) (ℓ)	ODCB	8 900 g/mol	17 300 g/mol	13	26	1,95
P(TPD-4cBT)	Insoluble					

Fig. 5 – Comparaison des distributions des masses molaires des copolymères TPD/bithiophène

Ces matériaux sont tous caractérisés par des degrés de polymérisation très faibles, tournant pour la plupart autour de 10 et atteignant un DP_n de 25 dans le cas du polymères 3,3'-fluoré. Pour rappel, les DP_n des terpolymères que nous avons étudiés dans le chapitre III tournaient tous autour de 40, ce qui est une longueur beaucoup plus classique pour un polymère semi-conducteur. La faible réactivité des monomères, que nous avons constatée au moins dans le cas du polymère non-halogéné, pourrait être un élément d'explication de ces faibles longueurs de chaîne ; une autre origine pourrait être la faible solubilité de ces matériaux, qui les ferait quitter très tôt le milieu réactionnel.

Quoi qu'il en soit, nous pouvons légitimement nous interroger sur le fait que des chaînes macromoléculaires si courtes puissent être qualifiées de « polymères » : ne s'agirait-il pas plutôt d'oligomères ? En fait, dans le cas des semi-conducteurs organiques, la condition nécessaire est le fait qu'une macromolécule dépasse sa longueur effective de conjugaison. Compte tenu des propriétés du P(TPD-BT) à chaînes courtes et du P(TPD-BT) à chaînes longues, il semble que celle-ci se situe, pour les systèmes thiényropyrrédione/bithiophène, entre les longueurs de ces deux polymères, c'est-à-dire autour de 12. Ce critère nous permet de considérer que tous les matériaux à chaînes longues de cette série peuvent être considérés comme des polymères ayant dépassé leur longueur de conjugaison effective.

3c. Caractérisation des tailles d'agrégats

Un autre problème se pose à nous pour cette série de polymères semi-conducteurs : le cas des deux matériaux 4,4'-dihalogénés, qui sont considérés comme insolubles. Nous avons vu que nous pouvions assez simplement obtenir, à partir de ces deux polymères, des suspensions de particules dans l'ODCB. Cela nous permettra, au minimum, de réaliser des dépôts de films par *drop casting* ou par *spin coating*, et donc d'étudier ces matériaux à l'état solide par spectroscopie d'absorption ou par voltampérométrie cyclique, ou encore de les utiliser en couche active de dispositifs opto-électroniques tels que des OFET ou des cellules solaires. Pour autant, à ce stade, rien ne dit que nous pouvons légitimement assimiler ces suspensions de particules à des solutions contenant des agrégats supramoléculaires « classiques » : c'est ce qu'il nous faut vérifier.

Une méthode particulièrement adaptée à la détermination de tailles de particules en solution dans un intervalle allant du nanomètre au micromètre, soit la taille habituelle des agrégats supramoléculaires de semi-conducteurs organiques, est la diffusion dynamique de la lumière, ou « DLS » (*dynamic light scattering*). Cette méthode d'analyse consiste à étudier la façon dont la lumière émise par une source monochromatique est diffusée par une solution ou une suspension ; en fonction de la taille des particules l'agitation brownienne des particules sera différente et l'intensité de la lumière diffusée sera plus ou moins importante. On peut ainsi remonter au rayon hydrodynamique R_h des particules via l'équation de Stokes-Einstein :

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi \eta D}$$

avec $k_B = 1,380\,649 \times 10^{-23}$ J/K la constante de Boltzmann, T la température, η la viscosité dynamique de la solution et D le coefficient de diffusion des particules selon la loi de Fick. C'est lui qui est directement relié au mouvement brownien des particules, via la relation suivante :

$$\frac{1}{\tau} = 2D \left(\frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2} \right)^2$$

où n est l'indice de réfraction du milieu, λ_0 la longueur d'onde du rayonnement incident, θ l'angle entre la source et le détecteur, et τ le temps caractéristique (ou « temps de relaxation ») de la variation d'intensité lumineuse diffusée par les particules.

Un inconvénient de l'analyse par DLS est que cette technique suppose une absorption négligeable, ce qui n'est généralement pas le cas avec des solutions ou des suspensions de polymères semi-conducteurs, qui sont précisément très colorés du fait de leur conjugaison. Cette limitation nous a contraint à effectuer nos analyses à des concentrations d'environ 0,01 g/L, soit 5 fois moins que les solutions habituellement analysées en spectroscopie UV/visible.

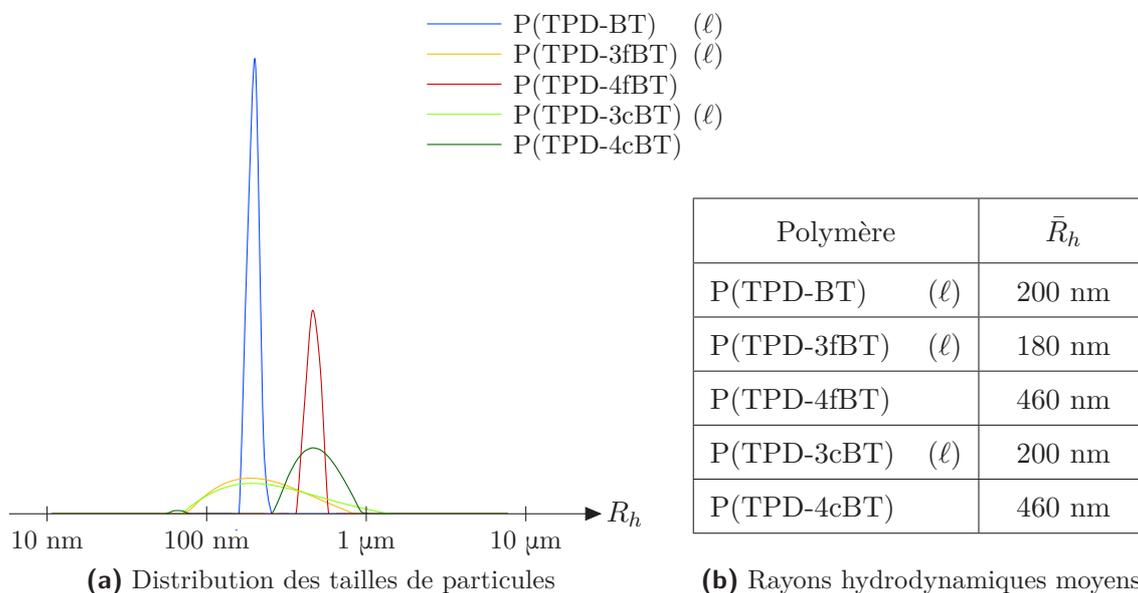


Fig. 6 – Caractérisation par DLS des tailles de particules dans les solutions de copolymères thiényropyrrédione/bithiophène

Les résultats obtenus (**fig. 6**) vont dans le même sens que nos observations sur la solubilité, avec deux catégories distinctes. Les polymères non-halogéné et 3,3'-dihalogénés ont des distributions de tailles de particules centrées sur environ 200 nm, même si les distributions sont en l'occurrence beaucoup plus étalées dans les cas des polymères 3,3'-dihalogénés. En revanche, les distributions des polymères 4,4'-dihalogénés sont toutes deux centrées sur la valeur de 460 nm.

Bien que ces valeurs ne soient sans doute pas complètement représentatives du comportement de solutions ou de suspensions plus concentrées (les écarts seraient sans doute plus marqués), elles nous permettent de comprendre ce qui se passe : les agrégats de P(TPD-4fBT) et de P(TPD-4cBT) ne sont probablement pas d'une nature différente des autres, mais ils sont sans doute trop volumineux pour être entraînés indéfiniment par l'agitation brownienne du solvant, d'où leur sédimentation, plus ou moins rapide en fonction de la concentration. Pour donner un ordre de grandeur du phénomène, à température ambiante, celle-ci se produit en quelques heures à peine pour une suspension concentrée à 1 g/L, mais en quelques semaines pour une suspension à 0,05 g/L ; pour une suspension à 0,01 g/L, elle n'a pas pu être observée du tout.

4. Propriétés thermophysiques

Revenons à présent sur les propriétés thermophysiques, c'est-à-dire la température de dégradation T_d mesurée par ATG, et les températures de fusion T_f et de transition vitreuse T_g mesurées par DSC (**fig. 7**).

Polymère	T_f	T_d
P(TPD-BT) (ℓ)	249 °C	382 ± 8 °C
P(TPD-3fBT) (ℓ)	258 °C	382 ± 7 °C
P(TPD-4fBT)	283 °C	385 ± 9 °C
P(TPD-3cBT) (ℓ)	230 °C	372 ± 7 °C
P(TPD-4cBT)	263 °C	368 ± 3 °C

Fig. 7 – Propriétés thermophysiques des copolymères thiéno-pyrroledione/bithiophène

Les analyses thermogravimétriques de ces matériaux se sont révélées assez peu reproductibles, avec parfois des écarts atteignant 20 °C pour deux analyses successives d'un même échantillon. En revanche, les moyennes des différentes valeurs obtenues pour chaque polymère sont, elles, remarquablement proches les unes des autres, ce qui nous permet de conclure que la nature et la position des halogènes sur le squelette conjugué des copolymères thiéno-pyrroledione/bithiophène n'influence pas de façon significative les propriétés de dégradation de ces matériaux. En particulier, il semble qu'à structure macromoléculaire identique, la T_d ne soit absolument pas corrélée à la distribution des masses molaires.

Les températures de transition de phase ont elles aussi été difficiles à déterminer, car leurs endo ou exothermicités sont extrêmement faibles, d'où des signaux de très basses intensités sur les thermogrammes. Les valeurs obtenues doivent donc être considérées avec précaution. On peut cependant noter des écarts d'une trentaine de degrés entre les différentes familles de polymères, moins importants, donc, que pour la série de polymères du chapitre III, mais malgré tout significatifs. Par contre, il n'a pas été possible de déterminer les températures de cristallisation T_c ou les chaleurs latentes de fusion $\Delta_f H$.

Des températures de fusion mesurées par DSC, il ressort que :

- la fluoration tend à augmenter la T_f , ce qui peut s'interpréter comme une augmentation de la cohésion intermoléculaire sans doute due au développement d'interactions faibles ;
- la chloration tend à diminuer la T_f , ce qui peut s'interpréter comme une diminution de la cohésion intermoléculaire sans doute due à l'encombrement stérique du chlore ;
- l'halogénéation des positions 4 et 4' tend à augmenter la T_f par rapport à leurs analogues 3,3'-halogénés.

Ce dernier phénomène n'est pour l'instant pas clairement explicable, mais il va dans le même sens que les données relatives à la solubilité et aux tailles d'agrégats.

5. Propriétés d'absorption

De même que les terpolymères benzothiadiazole/thiophène/thiénythiophène du chapitre III, la série des copolymères thiéno pyrroledione/bithiophène a fait l'objet d'analyses par spectroscopie d'absorption UV/visible selon deux variantes : l'une en solution diluée à environ 0,05 g/L dans l'ODCB, l'autre en film mince déposé sur une lame de quartz.

5a. Influence de la distribution des masses molaires

Avant toute analyse détaillée de l'influence de la nature et de la position des halogènes sur les propriétés optiques de nos copolymères, il nous paraît pertinent de commenter brièvement leur allure générale et l'influence de la longueur des chaînes macromoléculaires, dans les cas où une telle analyse est possible (**fig. 8**).

Contrairement aux cas du PF₂ et de ses dérivés, les spectres d'absorption présentent ici, qu'ils soient obtenus en solution ou à l'état solide, une distribution monomodale, plus ou moins découpée en bandes vibroniques selon le cas étudié ; aucune bande n'est spécifique aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des unités monomères. Par défaut, tous les spectres ont donc été normalisés par rapport au maximum d'absorption A_{max} du spectre.

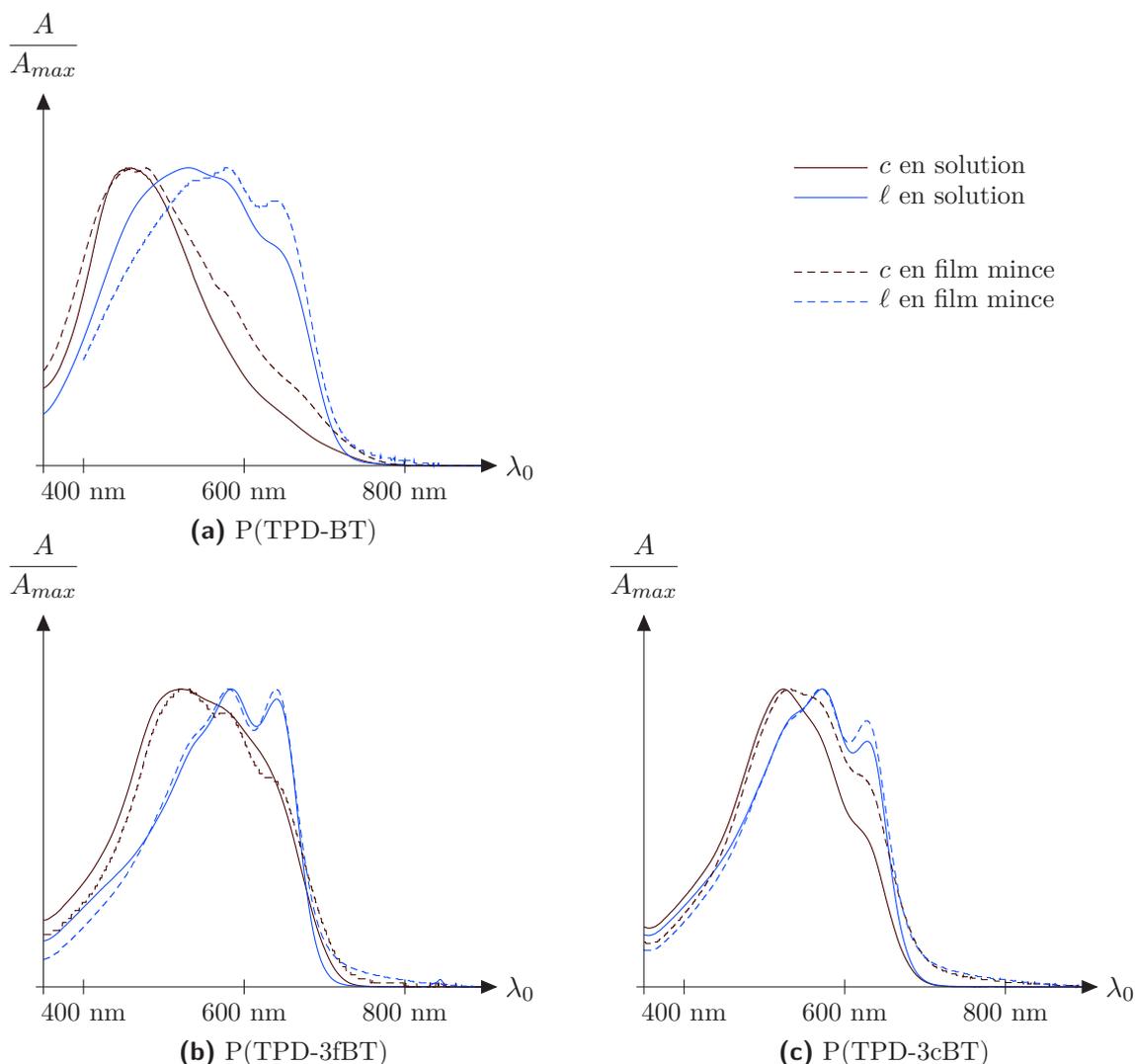


Fig. 8 – Évolution des spectres d'absorption du P(TPD-BT), du P(TPD-3fBT) et du P(TPD-3cBT) en fonction de la distribution des masses molaires

Dans les trois cas où nous pouvons comparer des polymères de faibles masses molaires (c) à leurs analogues de plus grandes masses molaires (ℓ), l'augmentation de la longueur des chaînes macromoléculaires se traduit en premier lieu par un effet bathochrome des maxima d'absorption, plus ou moins important selon le cas étudié (en solution : +55 nm pour le polymère nu, +50 nm pour le polymère 3,3'-difluoré, +45 nm pour le polymère 3,3'-dichloré) mais toujours très net. En revanche, le pied de bande à droite du spectre ne semble pas ou quasiment pas affecté : le *gap* optique n'évolue donc pas, et l'effet bathochrome est plutôt associé à un « rétrécissement » du spectre, qui vient se coller contre la longueur d'onde $\lambda_{a,lim}$ du pied de bande, avec une tangente à la courbe qui devient quasi-verticale.

Cet effet bathochrome ne doit en effet pas être compris comme un déplacement global du spectre d'absorption, mais comme une modification des intensités relatives de bandes d'absorption, les bandes les plus à droite des spectres subissant un effet hyperchrome par rapport aux autres. L'effet est particulièrement net dans le cas du P(TPD-3cBT) : sur le spectre du polymère « court », on distingue déjà trois bandes, assez mal définies, aux alentours de 525, 570 et 625 nm, avec des intensités d'environ 10, 9 et 5 ; dans son analogue à chaînes longues, on retrouve ces trois bandes, beaucoup mieux définies, avec cette fois des intensités relatives d'environ 9, 10 et 8. Le même phénomène a lieu pour le P(TPD-3fBT) et même, quoique de manière beaucoup moins visible, pour le P(TPD-BT) : au niveau de chacune des trois bandes du spectre du polymère « long », on retrouve pour le polymère « court » une légère bosse (plus nette dans le cas du matériau à l'état solide que du polymère en solution) qui montre que cette bande, même avec une intensité très faible, y existe déjà.

On notera également qu'avec l'augmentation des masses molaires, le découpage du spectre en bandes vibroniques s'accroît fortement, ce qui est le signe d'une disparition des états amorphes au bénéfice du caractère cristallin (à l'état solide) ou de la présence d'agrégats supramoléculaires (en solution). Dans l'hypothèse où, comme pour la série du PF₂, la bande la plus à droite correspond à l'empilement de type ségrégué, alors la présence de ce type d'empilement semble favorisée par l'augmentation des longueurs de chaînes macromoléculaires.

5b. Influence de la nature et de la position des halogènes

Intéressons-nous à présent plus particulièrement à l'influence de la nature (fluor ou chlore) et de la position (3,3' ou 4,4') des halogènes sur les propriétés optiques de nos copolymères TPD/bithiophène. Nous avons, pour cela, comparé les échantillons de plus grandes longueurs de chaînes macromoléculaires, de manière à disposer de matériaux structurés et, dans la mesure du possible, avec des distributions de masses molaires proches les unes des autres. Concentrons-nous dans un premier temps sur les polymères en solution dans l'ODCB (**fig. 9 a**).

Le premier constat frappant est l'effet de l'halogénéation sur les polymères, quelle qu'elle soit et où qu'elle se fasse. Ainsi, alors que les bandes du P(TPD-BT) sont décelables, mais pas très nettes, les quatre polymères halogénés présentent des bandes vibroniques beaucoup mieux découpées. L'halogénéation semble donc permettre une nette amélioration de la structuration du matériau en agrégats supramoléculaires.

Par ailleurs, l'halogénéation se traduit également par un léger effet hypsochrome des spectres d'absorption, autrement dit par un épaississement de la bande interdite, lequel est plus important pour les polymères chlorés que pour leurs analogues fluorés. Nous pouvons donc émettre l'hypothèse (à vérifier ultérieurement par voltampérométrie cyclique) que les copolymères TPD/bithiophène font partie de cette catégorie de polymères semi-conducteurs pour lesquels l'halogénéation affecte davantage la HOMO que la LUMO. Il s'avère en outre que, toutes choses égales par ailleurs, la 4,4'-dihalogénéation du motif bithiophène provoque un effet hypsochrome plus fort, et donc un épaississement plus important de la bande interdite, que sa 3,3'-dihalogénéation ; nous ne savons pas, pour l'instant, expliquer ce phénomène.

Notons également que la position de l'halogène semble être plus déterminante que sa nature vis-à-vis de la structuration du matériau, de même qu'elle l'était davantage vis-à-vis de sa solubilité. Les spectres des polymères halogénés sont en effet, deux à deux, très semblables. Les bandes vibroniques des polymères 4,4'-halogénés sont d'autant plus intenses qu'elles sont associées à des longueurs d'onde élevées, la plus intense étant donc celle que, par analogie avec le cas du PF₂, nous pourrions associer à un empilement ségrégué ; le spectre du polymère chloré semble simplement avoir subi un effet hypsochrome d'environ 15 nm par rapport à son analogue fluoré. Sur les spectres des polymères 3,3'-halogénés en revanche, c'est la bande centrale qui domine, ce qui signifie que ces matériaux adoptent préférentiellement une structure différente des précédents, qui favorise d'autres types d'empilements ; là encore, le spectre du polymère chloré semble subir un effet hypsochrome d'environ 10 nm par rapport à son analogue fluoré.

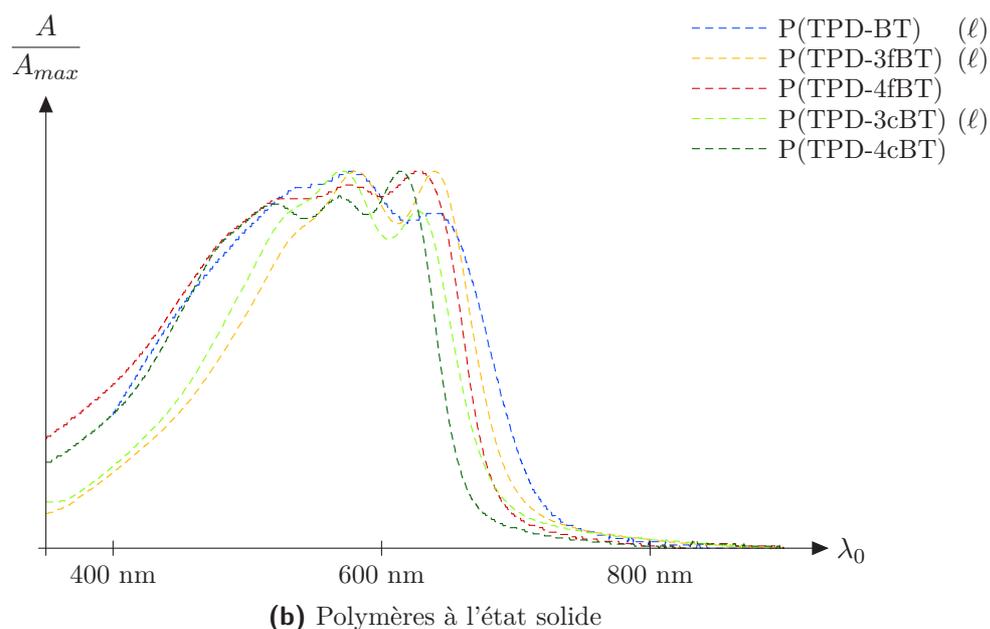
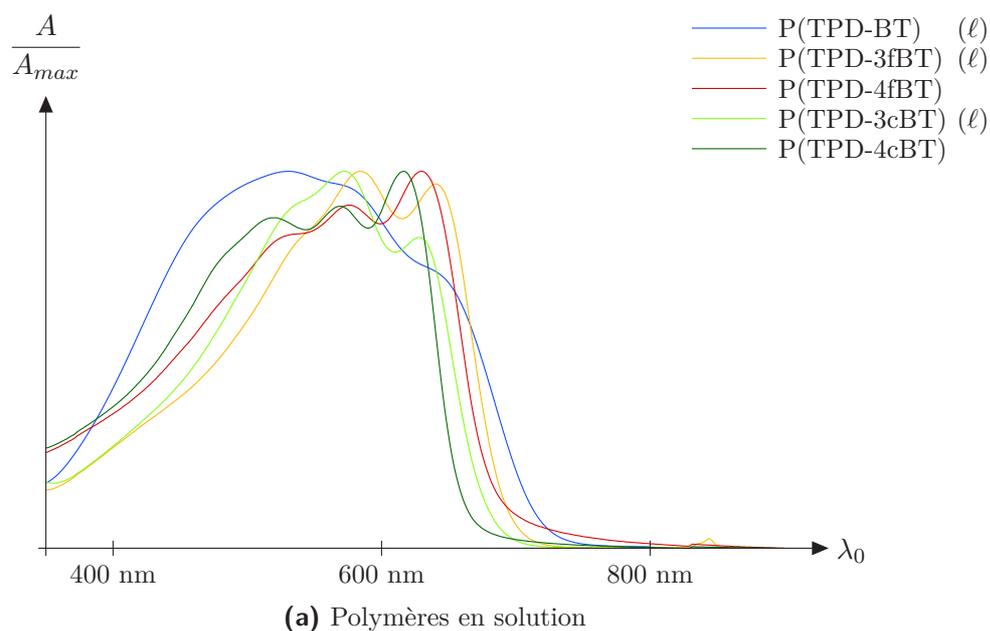


Fig. 9 – Spectres d'absorption des copolymères thiényrroledione/bithiophène à température ambiante

Les spectres d'absorption des cinq polymères à l'état solide (**fig. 9 b**) confirment totalement les observations faites sur les polymères en solution. Pour un matériau donné, les deux spectres sont extrêmement proches : on n'observe aucun effet bathochrome ou hypochrome significatif des bandes vibroniques, seulement, dans certains cas, une légère modification de leurs intensités relatives. Nous avons donc affaire à des polymères dont les agrégats supramoléculaires adoptent une structure et des propriétés d'absorption remarquablement proches du matériau en film mince, comme nous avons par exemple pu l'observer pour le PF₂.

Ces spectres permettent également de déterminer une première mesure de la largeur de la bande interdite de ces matériaux. Nous pouvons donc confirmer l'effet déjà entrevu pour les polymères en solution : l'halogénéation du motif bithiophène provoque l'épaississement du *gap* optique, et cet effet :

- est plus important avec la chloration qu'avec la fluoration ;
- est plus important avec une halogénéation en 4,4' qu'en 3,3'.

On notera d'ailleurs que le P(TPD-4fBT) et le P(TPD-4cBT) ont tous deux un *gap* optique de 1,80 eV et que les maxima locaux de leurs bandes d'absorption associées aux intervalles énergétiques les plus faibles sont identiques à 627 nm. Du seul point de vue énergétique, la fluoration du bithiophène en 4,4' aurait donc les mêmes effets que la chloration en 3,3'.

Polymère		Maxima locaux *			$\lambda_{a,lim}$	$E_{g,opt}$
P(TPD-BT)	(ℓ)	525 nm	577 nm	638 nm	727 nm	1,71 eV
P(TPD-3fBT)	(ℓ)	535 nm	580 nm	640 nm	699 nm	1,77 eV
P(TPD-4fBT)		520 nm	575 nm	627 nm	688 nm	1,80 eV
P(TPD-3cBT)	(ℓ)	530 nm	570 nm	627 nm	688 nm	1,80 eV
P(TPD-4cBT)		520 nm	569 nm	614 nm	667 nm	1,86 eV

Fig. 10 – Localisation des bandes vibroniques et mesure du *gap* optique des copolymères thiényropyrrôleidone/bithiophène

5c. Influence de la température

Comme dans la série du PF₂, nous avons également effectué des mesures de spectroscopie d'absorption à haute température (**fig. 11**) afin d'évaluer la manière dont le chauffage d'une solution de polymères influence la structure des agrégats supramoléculaires.

Il s'avère que ces polymères ne présentent que peu d'évolution lorsqu'on élève la température de la solution depuis l'ambiante jusqu'à 100 °C. Tout au plus, on assiste pour certaines bandes vibroniques à un léger effet hypochrome ou hyperchrome, mais, contrairement aux cas du PF₁ et du PF₂, aucune bande ne disparaît totalement, et aucune nouvelle bande n'apparaît. Les agrégats supramoléculaires formés par les copolymères TPD/bithiophène seraient donc relativement stables sur cette plage de température.

On notera cependant que les deux polymères chlorés semblent présenter les phénomènes de dépendance à la température les plus nets, avec un effet hypochrome pouvant atteindre 20 % de l'intensité initiale dans le cas de la bande de plus basse énergie. Inversement, les deux polymères fluorés présentent les variations les plus minimales, avec des effets hypochromes systématiquement inférieurs à 10 %, et même quasi-nuls pour les bandes de plus haute énergie. Il n'est pas exclu qu'il

* Dans les cas du P(TPD-4fBT) et du P(TPD-4cBT), on observe autour de 475 nm une légère inflexion correspondant probablement à une quatrième bande d'absorption, beaucoup plus faible que les trois précédentes. Il n'est pas possible de savoir si cette bande est spécifique à ces deux polymères, ou si dans les trois autres cas elle est simplement « noyée » dans le spectre.

s'agisse là des conséquences de deux effets bien connus du fluor et du chlore dans les polymères semi-conducteurs, déjà décrits dans le chapitre II : le premier permettrait la rigidification du squelette macromoléculaire grâce à la formation de liaisons faibles très efficaces, tandis que l'encombrement stérique élevé du second aurait l'effet inverse et déstabiliserait les éventuelles structures supramoléculaires.

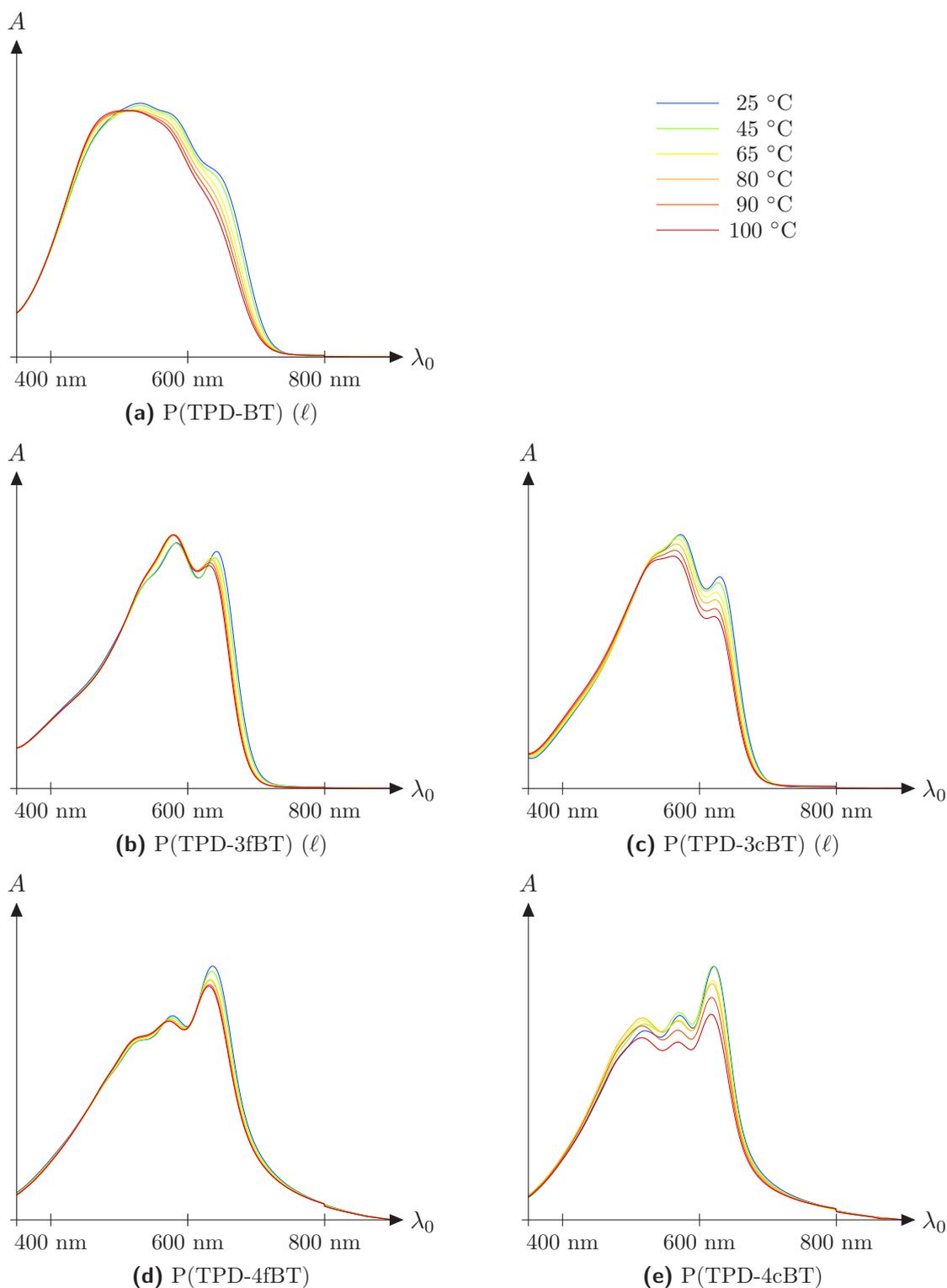


Fig. 11 – Spectres d'absorption des copolymères thiopyrrolidone/bithiophène en solution à haute température

6. Performances électroniques et photovoltaïques

6a. Niveaux d'énergie

Les niveaux d'énergie des orbitales frontières ont été mesurés par voltampérométrie cyclique. Comme nous l'avons fait au chapitre III pour la série du PF₂, nous avons effectué des mesures sur des polymères à l'état solide, déposés à l'extrémité de l'électrode de travail ; les valeurs obtenues ont été recalibrées *a posteriori* par rapport à une électrode au calomel saturée dont le travail de sortie a été estimé à 4,68 eV^[8]

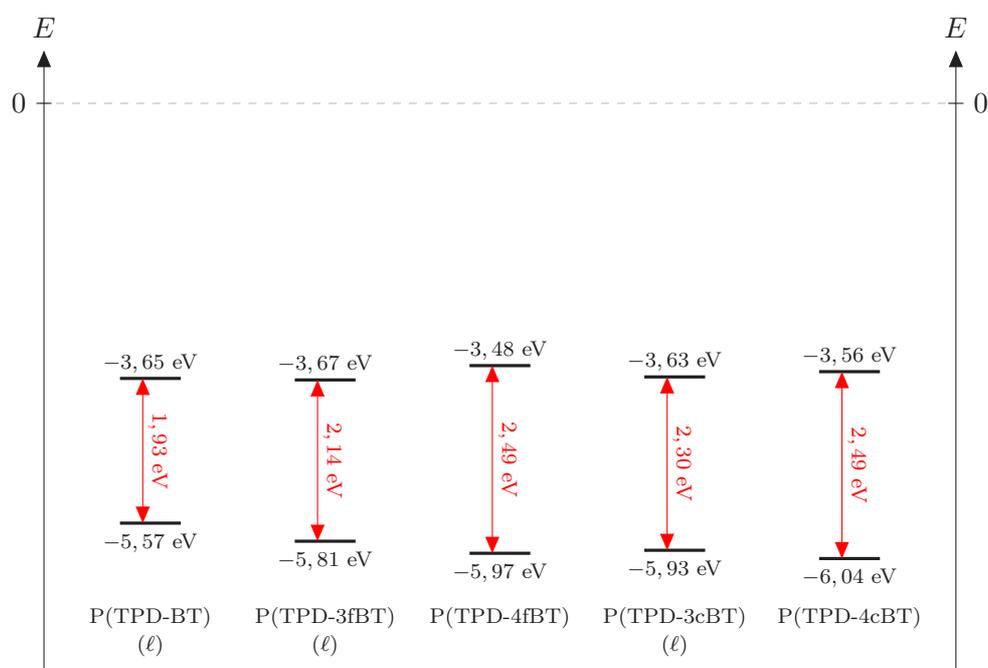


Fig. 12 – Mesure du *gap* électrochimique des copolymères thiényrroledione/bithiophène

On remarque en premier lieu que les largeurs de bandes interdites mesurées par voltampérométrie cyclique suivent la même évolution que les valeurs précédemment mesurées à partir des spectres d'absorption à l'état solide. Elles sont cependant plus importantes et, surtout, leur évolution est beaucoup plus nette : alors que l'amplitude du *gap* optique n'était que de 0,15 eV, celle du *gap* électrochimique atteint 0,56 eV, soit presque 4 fois plus. S'il n'est pas rare d'observer des différences entre les valeurs issues des deux méthodes, un tel écart demeure supérieur à ce que l'on a l'habitude d'observer.

D'autre part, comme nous en avons émis l'hypothèse, c'est principalement l'orbitale HOMO du matériau qui est affectée par l'halogénéation.* En fonction de la position de l'halogène, la fluoration permet d'abaisser la HOMO de 0,24 eV ou de 0,40 eV ; la chloration, quant à elle, permet d'abaisser encore la HOMO de 0,12 ou 0,07 eV supplémentaires. On retrouve donc bien un comportement courant pour les polymères semi-conducteurs chlorés, celui d'une accentuation des phénomènes causés par la fluoration.

Il est un peu plus surprenant, en revanche, que pour les deux polymères halogénés en 4,4' on constate une augmentation sensible de la LUMO (+0,17 eV dans le cas du polymère fluoré et +0,09 eV dans celui du polymère chloré). Cela confirme que toutes les positions de l'unité de répétition du polymère ne sont pas équivalentes, mais cela pose la question de l'origine de ce phénomène.

* On peut le quantifier en calculant l'écart-type des HOMO ($\sigma \approx 183$ meV) qui est près de 2,4 fois supérieur à celui des LUMO ($\sigma \approx 77$ meV).

6b. Transport de charges

Nous l'avons vu dans le premier chapitre, la méthode la plus simple pour mesurer les mobilités de charge dans des semi-conducteurs organiques est de les utiliser comme couche active de transistors à effet de champ ; elle présente l'avantage de permettre la mesure rapide, à partir d'un même dispositif, des mobilités des deux types de porteurs de charge impliqués dans le courant électrique. C'est la raison pour laquelle en général, un nouveau matériau fera d'abord l'objet de mesures en OFET, puis seulement, si ses propriétés semblent intéressantes, en SCLC qui permettra d'évaluer la pertinence de son utilisation en cellules solaires.

Dans notre cas, les couches actives des OFET ont été réalisées par *spin coating* de solutions à 5 g/L de polymères dans l'ODCB chauffées 48 h à 150 °C afin d'assurer une solubilisation maximale ; les substrats de silicium monocristallin ont été préalablement lavé sous ultrasons dans divers solvants (eau, acétone, isopropanol), décupés à l'ozone et surmontés d'une couche d'hexaméthylsilazane ou « HMDS » également déposée par *spin coating* et servant de surfactant. Pour chaque transistor, des mesures de mobilités de trous (μ_h^{\parallel}) et d'électrons (μ_e^{\parallel}) ont été effectuées* : les amplitudes à peu près équivalents des vagues d'oxydation et de réduction lors de la voltampérométrie cyclique suggèrent en effet que nos matériaux possèdent des propriétés ambipolaires, c'est-à-dire qu'ils conduisent potentiellement les deux types de porteurs de charge.

Nos premières mesures (**fig. 13 a**) ont été décevantes : seul le polymère non-halogéné conduit les trous électroniques, et encore la mobilité de charge mesurée est-elle très faible, puisqu'elle ne dépasse pas $8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$. En revanche, trois polymères sont des transporteurs d'électrons, en particulier le P(TPD-3fBT) dont la mobilité de $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ peut être considérée comme modeste, mais non-négligeable. En revanche, les deux polymères 4,4'-halogénés ne possèdent aucun comportement semi-conducteur, pour aucune des deux charges.

Il est cependant courant, particulièrement pour les polymères très rigides, que des mobilités plus élevées puissent être atteintes en effectuant un « recuit » du dispositif, c'est-à-dire en le chauffant pendant quelques minutes, ce qui a pour effet de ramollir la couche active et donc de permettre sa restructuration, les macromolécules adoptant alors une conformation ou une organisation supramoléculaire plus adéquates au transport de charges. Deux types de recuits, respectivement à 100 °C et à 150 °C pendant 10 min, ont été effectués.

Comme prévu, les recuits à 100 °C (**fig. 13 b**) ont permis d'améliorer les propriétés de nos polymères. Tous possèdent cette fois une mobilité de trous non-nulle, qui atteint $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ dans le cas du polymère non-halogéné ; à l'exception du P(TPD-4fBT), ils présentent également un comportement semi-conducteur vis-à-vis des électrons, et des mobilités d'électrons supérieures d'un ordre de grandeur à leurs mobilités de trous, sauf dans le cas du polymère non-halogéné qui est meilleur conducteur de trous que d'électrons.

Enfin, les recuits à 150 °C (**fig. 13 c**) ont permis, dans presque tous les cas, d'augmenter encore les mobilités de charge. Seul le P(TPD-BT) voit disparaître ses propriétés de transporteur d'électrons, et les polymères 4,4'-halogénés voient disparaître leurs propriétés de transporteurs de trous, alors même que leurs mobilités d'électrons, elles continuent à augmenter.

De toute évidence, les propriétés de transport de charge de notre famille de copolymères thiényropyrrédone/bithiophène peuvent donc être considérées comme assez médiocres, même si quelques résultats sortent un peu du lot. En particulier, le recuit à 150°C permet d'atteindre des maxima de $2,1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ pour les trous et de $2,8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ pour les électrons dans le cas du P(TPD-3fBT), ce qui permet d'envisager pour ce polymère une application en dispositif opto-électronique ; la mobilité d'électrons à environ $8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ du P(TPD-3cBT) dans les mêmes conditions peut également être considérée comme intéressante.

* Merci à Patrick Lévêque, maître de conférences à l'ICube, qui m'a formé à la fabrication des transistors organiques à effet de champ et à la mesure des mobilités de charge μ_h^{\parallel} et μ_e^{\parallel} , et à Amina Labiod, doctorante à l'ICube, qui a effectué une partie des mesures sur les dispositifs recuits.

Polymère	μ_h^{\parallel}	μ_e^{\parallel}
P(TPD-BT)	$(8,0 \pm 5,0) \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$	$(2,5 \pm 1,0) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$
P(TPD-3fBT)		$(5,0 \pm 2,5) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$
P(TPD-4fBT)		
P(TPD-3cBT)		$(1,6 \pm 0,4) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$
P(TPD-4cBT)		

(a) Transistors sans recuit

Polymère	μ_h^{\parallel}	μ_e^{\parallel}
P(TPD-BT)	$(1,1 \pm 0,5) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$	$(4,5 \pm 1,6) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$
P(TPD-3fBT)	$(9,8 \pm 1,0) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$	$(1,8 \pm 0,6) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$
P(TPD-4fBT)	$(4,0 \pm 2,0) \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$	
P(TPD-3cBT)	$(5,5 \pm 4,2) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$	$(3,8 \pm 2,0) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$
P(TPD-4cBT)	$(7,0 \pm 4,0) \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$	$(9,0 \pm 4,0) \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$

(b) Transistors recuits à 100 °C

Polymère	μ_h^{\parallel}	μ_e^{\parallel}
P(TPD-BT)	$(2,4 \pm 0,7) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$	
P(TPD-3fBT)	$(2,1 \pm 1,0) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$	$(2,8 \pm 0,8) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$
P(TPD-4fBT)		$(1,2 \pm 0,2) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$
P(TPD-3cBT)	$(1,3 \pm 0,8) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$	$(7,8 \pm 4,2) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$
P(TPD-4cBT)		$(2,9 \pm 0,5) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$

(c) Transistors recuits à 150 °C

Fig. 13 – Mesure en OFET des mobilités de charges des copolymères thiéno-pyrroledione/bithiophène

De manière générale, ces polymères ont des propriétés de semi-conducteurs ambipolaires avec une tendance plus marquée au transport d'électrons que de trous : $\mu_h^{\parallel} < \mu_e^{\parallel}$ dans presque tous les cas, la seule exception significative étant le P(TPD-BT) non-halogéné qui, une fois recuit, est clairement un meilleur conducteur de trous que d'électrons.

Nous pouvons nous étonner, en revanche, des mauvais résultats des polymères 4,4'-halogénés : leur haut degré d'organisation, suggéré par la spectroscopie UV/visible et par l'existence d'agrégats très insolubles, pouvait laisser penser qu'ils possédaient de bonnes capacités d'empilement, et donc de bonnes propriétés de transport de charges, en tous cas meilleures que leurs analogues 3,3'-halogénés. Or, c'est exactement l'inverse qui se produit. Il est probable qu'en réalité, l'insolubilité de ces matériaux soit un frein à leur utilisation en dispositifs opto-électroniques, puisqu'elle revient à les déposer sous forme de particules et les empêche de former une couche homogène sur le substrat. Ce sont donc vraisemblablement la géométrie de leurs chaînes et leur morphologie qui régissent les propriétés opto-électroniques de cette série de matériaux, et ce sont ces aspects que nous allons devoir explorer dans la suite de cette étude.

II - Synthèse et étude de matériaux moléculaires modèles

1. Principe général

Nous l'avons vu, un des inconvénients des polymères semi-conducteurs est que leurs propriétés dépendent, au moins en partie, de leur distribution de masses molaires. Ce phénomène est ici clairement à l'œuvre dans le cas du P(TPD-BT) nu, pour lequel nous avons identifié deux comportements différents en fonction de la masse molaire moyenne du polymère.

Par ailleurs, il n'est pas évident de comparer nos polymères entre eux et d'en dégager de façon certaine une interprétation quant à l'origine de leurs propriétés. En effet, nous ne connaissons toujours pas les distributions de masses molaires du P(TPD-4fBT) et du P(TPD-4cBT); rien ne nous assure donc que ces deux polymères soient réellement comparables à leurs isomères, le P(TPD-3fBT) et du P(TPD-3cBT) : bien que cela paraisse peu probable, les différences de comportement entre ces deux familles de matériaux pourraient tout aussi bien être dues à des différences de masses molaires ou d'indice de polymolécularité.

Il est cependant possible d'en apprendre un peu plus sur ces matériaux en étudiant des structures que nous pourrions qualifier de « modèles moléculaires » de nos copolymères. L'idée est la suivante : synthétiser et étudier des matériaux moléculaires présentant la même structure qu'une portion de macromolécule, adoptant donc un comportement similaire à l'échelle moléculaire (notamment en termes de géométrie et de liaisons supramoléculaires) mais éliminant toute notion de distribution de masses molaires.

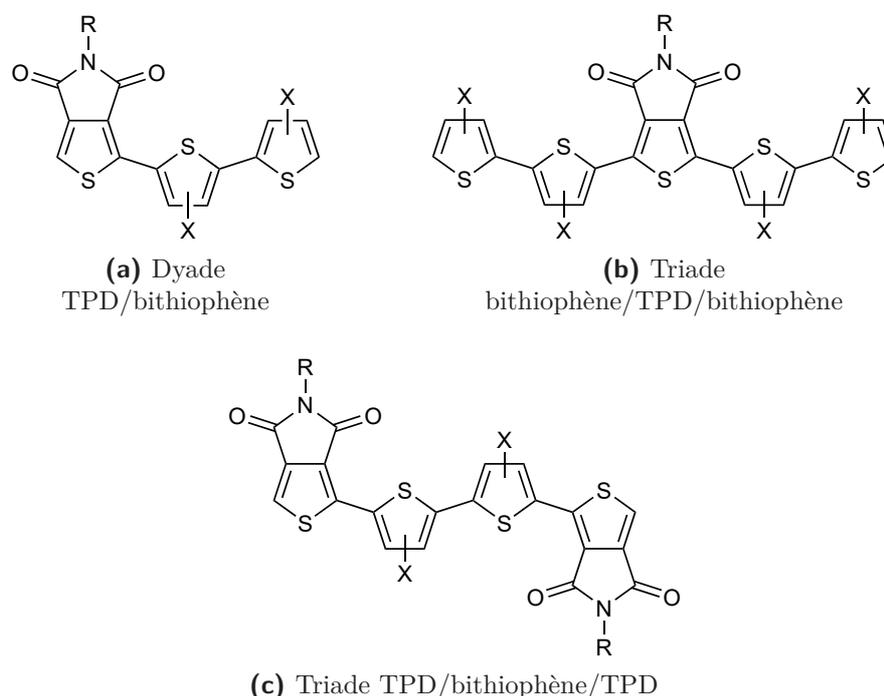


Fig. 14 – Structure générale des modèles moléculaires envisageables

Le modèle moléculaire le plus simple d'un copolymère est évidemment une dyade formée de ses deux unités monomères (fig. 14 a). Une telle structure présente cependant un inconvénient majeur : son asymétrie risque d'empêcher l'émergence de comportements et d'analyses clairs. En particulier, il est probable que la cristallisation de telles molécules soit beaucoup plus difficile que celle de molécules symétriques, et que, le cas échéant, les structures cristallines formées soient peu représentatives des cristallites formés dans les matériaux macromoléculaires.

Augmentons donc d'un cran la complexité des structures ; nous pouvons alors également imaginer la synthèse et l'étude de triades, qui seraient formées d'une unité monomère d'un type encadré par deux comonomères. Il s'agirait en l'occurrence de triades bithiophène/TPD/bithiophène (**fig. 14 b**) ou TPD/bithiophène/TPD (**fig. 14 c**), toutes les deux présentant évidemment une symétrie par rapport à leur motif central.

Ces deux modèles ne sont cependant pas équivalents en termes d'informations qu'ils sont susceptibles de fournir. Nous cherchons en effet à établir l'influence de la position des halogènes sur les liaisons supramoléculaires développées dans nos matériaux. Deux types d'enchaînements entre motifs aromatiques nous intéressent donc : l'enchaînement entre les deux cycles du bithiophène (où l'on s'attend à des interactions attractives soufre-halogène, et peut-être halogène-halogène) et celui entre le bithiophène et le thiéno-pyrroledione (où l'on s'attend à des interactions attractives soufre-halogène et oxygène-halogène). Ces enchaînements, la triade TPD/bithiophène/TPD les fait apparaître tous les deux, et eux seuls : du point de vue de l'halogène, tout se passe comme si son environnement immédiat était toujours similaire à l'environnement qu'il trouve autour de lui dans le cas du polymère.

Il n'en va cependant pas de même pour la triade bithiophène/TPD/bithiophène : en plus des deux enchaînements qui nous intéressent, on y trouve une possibilité de développement de liaisons supramoléculaires à partir des thiophènes des extrémités, qui n'a pas d'équivalent dans le cas du polymère. La nudité de l'une des deux positions α du thiophène extérieur libre en effet toute une direction de l'espace, par laquelle peuvent se présenter d'autres molécules susceptibles d'interagir avec l'halogène porté par ce thiophène, alors que dans le cas du polymère cette direction est toujours occupée (sauf en bout de chaîne) par d'autres unités monomères. Si elles existent, de telles liaisons supramoléculaires empêcheraient alors notre triade d'être vraiment représentative du comportement du polymère que nous essayons de modéliser.

Ajoutons encore un argument en faveur des triades TPD/bithiophène/TPD. Ces dernières sont aussi beaucoup plus simples à préparer, puisqu'elles ne nécessitent aucune variante dans la synthèse des bithiophènes, simplement une adaptation de la synthèse du thiéno-pyrroledione pour en faire une unité monobromée plutôt que dibromée. Au contraire, la préparation de triades bithiophène/TPD/bithiophène nécessiterait la préparation de cinq bithiophène dihalogénés et monostannylés, dont la purification s'avérerait en outre très difficile.*

Ce choix des triades TPD/bithiophène/TPD étant fait, il nous reste à décider de la longueur des chaînes latérales à brancher sur les atomes d'azote. Les chaînes 2-octyldodécyle utilisées dans le cas des polymères servaient à apporter de la solubilité à des matériaux qui en manquaient ; mais une telle longueur de chaîne et un tel encombrement stérique (accru par la présence d'une ramification) sont inadaptés à l'usage que nous souhaitons faire de ces modèles moléculaires, en empêchant leur cristallisation. Rappelons que les triades thiophène/benzothiadiazole/thiophène utilisées comme monomères dans les synthèses du PF₂ et de ses dérivés, et branchées par des chaînes 2-octyldodécyle, étaient, à température ambiante, des solides mous à la limite de la liquéfaction !

Il est donc préférable, si l'on veut favoriser la cristallisation de nos modèles moléculaires, de réduire la longueur des chaînes alkyles fixées sur les deux unités thiéno-pyrroledione. Il est difficile de prévoir l'influence exacte de la longueur des chaînes sur les propriétés des matériaux, plus encore dans notre cas où la position des halogènes sur le motif bithiophène suffit vraisemblablement à induire une importante différence de solubilité. Nous avons donc finalement choisi de préparer deux familles de modèles : l'une portant une chaîne *n*-butyle et l'autre portant une chaîne *n*-dodécyle.

* Rappelons que les composés stannylés doivent être purifiés par recristallisation, la chromatographie sur colonne de silice étant inadaptée du fait de leur sensibilité aux milieux acides. Or la recristallisation d'un bithiophène monostannylé et donc asymétrique risque d'être peu efficace, de telles molécules ayant généralement tendance à s'entasser en structures amorphes, donc de manière non-sélective.

2. Synthèse des modèles moléculaires

2a. Considérations théoriques

L'obtention de triades TPD/bithiophène/TPD assimilables à des modèles moléculaires de nos polymères représente un nouveau défi de synthèse organique. Parmi les espèces chimiques déjà décrites dans la littérature scientifique, celles qui s'en rapprochent le plus sont les triades TPD/bithiophène/TPD *N*-substituées par des chaînes méthyle, propyle, butyle, hexyle, cyclohexyle, 2-éthylhexyle et octyle de M. Melucci *et al.*, dans lesquelles le motif thiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione qui nous intéresse est remplacé par un motif thiéno[3,2-*c*]pyrrole-4,6-dione^[9] (**fig. 15**). La différence est de taille, car l'asymétrie du motif TPD permet alors la bromation sélective de la position en α du soufre.

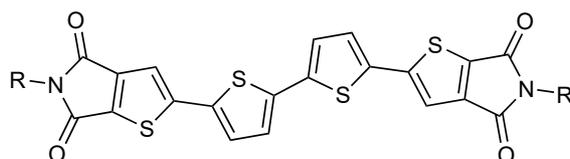


Fig. 15 – Structure des triades TPD/bithiophène/TPD de M. Melucci *et al.*^[9]

À l'inverse, dans notre cas, la symétrie du motif TPD rend les deux positions α équivalentes ; il est donc impossible de sélectionner l'un des deux côtés du cycle pour y effectuer préférentiellement une bromation.

Est-il malgré tout possible d'effectuer la bromation en n'utilisant qu'un équivalent d'agent bromant (typiquement du NBS) et en espérant former le produit monobromé en compétition avec le produit dibromé, puis de séparer les deux ? De fait, oui : c'est ce qu'on a réalisé plusieurs équipes de recherches. Les rendements restent cependant médiocres ; ainsi, S. Bagde *et al.* n'ont pas dépassé 33 %^[10]. Z. Wei *et al.* ont péniblement atteint 40 %^[11] ; le résultat n'est pas meilleur avec l'iodation, Q. Shi *et al.* n'ayant pu obtenir que 15 % au maximum de TPD monoiodé^[12]. En effet, comme nous l'avons déjà vu, la première substitution électrophile aromatique sur l'une ou l'autre des positions libres du thiéno[3,2-*c*]pyrrole-4,6-dione est peu favorable, car les groupements imide en β du soufre ont une action plutôt désactivante ; d'où l'utilisation d'un mélange d'acides forts (sulfurique et trifluoroacétique) pour exalter l'électrophilie du dibrome et forcer la substitution.

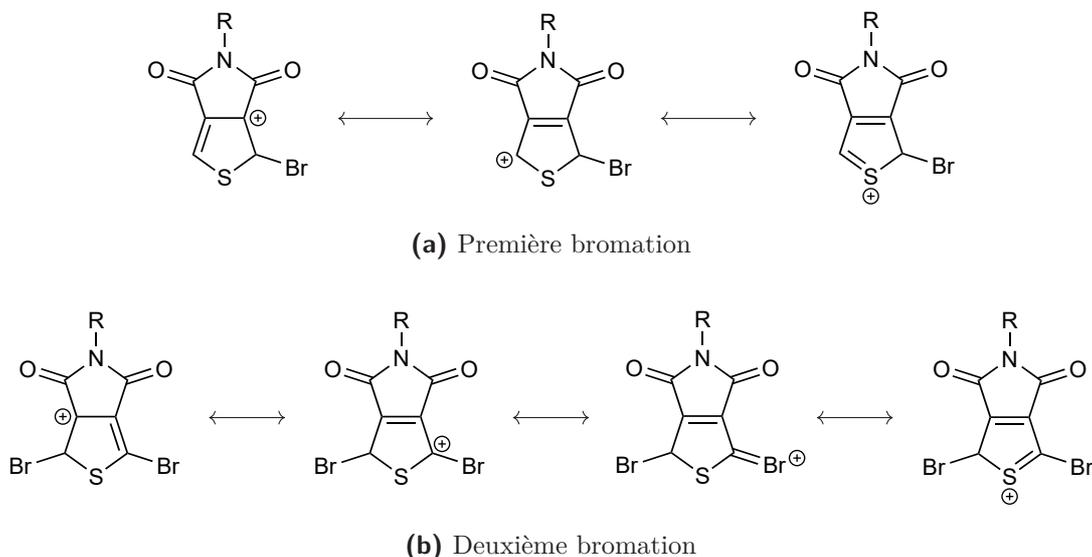


Fig. 16 – Formes mésomères des intermédiaires de Wheland issues des bromations du TPD

En revanche, une fois cette première bromation effectuée, la situation change : la présence d'un atome de brome permet, par effet mésomère donneur, de stabiliser l'intermédiaire de Wheland lors de la deuxième substitution électrophile (**fig. 16**). La deuxième bromation est donc moins difficile que la première, de sorte que même en n'utilisant qu'un équivalent d'agent bromant, on aura tendance à favoriser la production du TPD dibromé au détriment du TPD monobromé.

Afin d'améliorer leur rendement, plusieurs équipes de recherche (à commencer par Ph. Berrouard *et al.*^[13]) ont donc choisi de procéder en sens inverse : après avoir effectué la dibromation grâce à un large excès d'agent bromant, ils ont effectué l'hydrodébromation réductive de l'une des deux positions en α du soufre, par chauffage du TPD dibromé en présence d'un équivalent de zinc en milieu acide.

Actuellement, cette réaction n'est pas encore bien comprise ; il en existe d'ailleurs de très nombreuses variantes, par exemple en milieu basique, ou faisant appel à d'autres métaux que le zinc (la majorité des métaux du tableau périodique semblent fonctionner, à des degrés divers), et chacune est susceptible de fonctionner selon un mécanisme différent.^[14] Toujours est-il qu'à la différence de la réaction de bromation, l'hydrodébromation réductive ne semble pas faire de différence entre la première et la seconde débromation, de sorte que l'utilisation d'un équivalent de zinc débouche statistiquement sur l'obtention de 25 % de TPD non-bromé, 50 % de TPD monobromé et 25 % de TPD dibromé. Cela permet, sans être entièrement satisfaisant, de maximiser le rendement en thiéno pyrroledione monobromé.

Notons enfin qu'une dernière possibilité, également mise au point par Ph. Berrouard *et al.*, consiste à effectuer l'halogénéation beaucoup plus tôt dans la synthèse du thiéno pyrroledione. Il est en effet possible de préparer par synthèse de Gewald* un 2-amino-3,4-dialcoxycarbonylthiophène, puis de substituer l'amine par un halogène par réaction de Sandmeyer ; les deux esters peuvent ensuite être saponifiés et refermés en thiéno furanedione, lequel sera finalement converti en thiéno pyrroledione de la même manière que précédemment.^[16] Cette voie de synthèse passe cependant par davantage d'étapes, dont plusieurs à rendement plutôt modeste (58 % pour la synthèse de Gewald, 47 % pour la réaction de Sandmeyer), raison pour laquelle nous avons préféré la méthode d'hydrodésalogenation au zinc.

2b. Synthèse des TPD monobromés

Le début de la synthèse des deux TPD monobromés (**fig. 17**) s'est effectué d'une façon très similaire à celle, décrite au début de ce chapitre, du TPD dibromé. Après obtention du thiéno[3,4-*c*]furane-4,6-dione (**49**), nous avons greffé la chaîne alkyle par chauffage dans le toluène en présence d'un léger excès de *n*-butylamine ou de *n*-dodécylamine, toutes deux commercialement disponibles. Après lavage et séchage sous vide, nous avons obtenu les intermédiaires *N*-substitués par les chaînes linéaires butyle (**53a**) et dodécyle (**53b**) en rendements quantitatifs. Leur déshydratation par chauffage dans le chlorure de thionyle a alors permis d'obtenir, après recristallisation dans l'éther éthylique :

- le *N*-butylthiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (**54a**) avec un rendement de 67 % ;
- le *N*-dodécylthiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (**54b**) avec un rendement de 80 %.

Nous avons alors effectué la bromation par le NBS dans un mélange d'acides sulfurique et trifluoroacétique. Comme prévu, nos tentatives d'effectuer directement la monobromation ont été infructueuses : dans le meilleur des cas, l'utilisation d'un équivalent de NBS a permis d'atteindre 16 % de rendement en produit monobromé (**56a-b**) avec, de surcroît, d'importantes difficultés de purification en raison de la présence majoritaire de produit dibromé (**55a-b**). D'autre part, il s'avère que tout écart à la stœchiométrie se traduit par une chute drastique du rendement : celui-ci tombe par exemple à moins de 5 % en présence de 1,1 équivalent de NBS.

* Il s'agit de la condensation de Knœvenagel d'un α -cyanoester et d'un aldéhyde, d'une cétone ou, ici, d'un α -oxoester, immédiatement suivie d'une cyclisation en présence de soufre.^[15]

Nous avons donc suivi la méthode employée par Berrouard *et al.*^[13] c'est-à-dire le passage par les 1,3-dibromo-*N*-alkylthiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-diones (**55a-b**), obtenus par réaction avec 4 équivalents de NBS, suivi par l'hydrodésalogenation par un équivalent de zinc dans un mélange d'éthanol, d'acide acétique et d'acide chlorhydrique. Nous avons donc finalement obtenu le 1-bromo-*N*-butylthiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (**56a**) et le 1-bromo-*N*-dodécylthiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (**56b**) avec un rendement d'environ 50 % sur cette dernière étape.

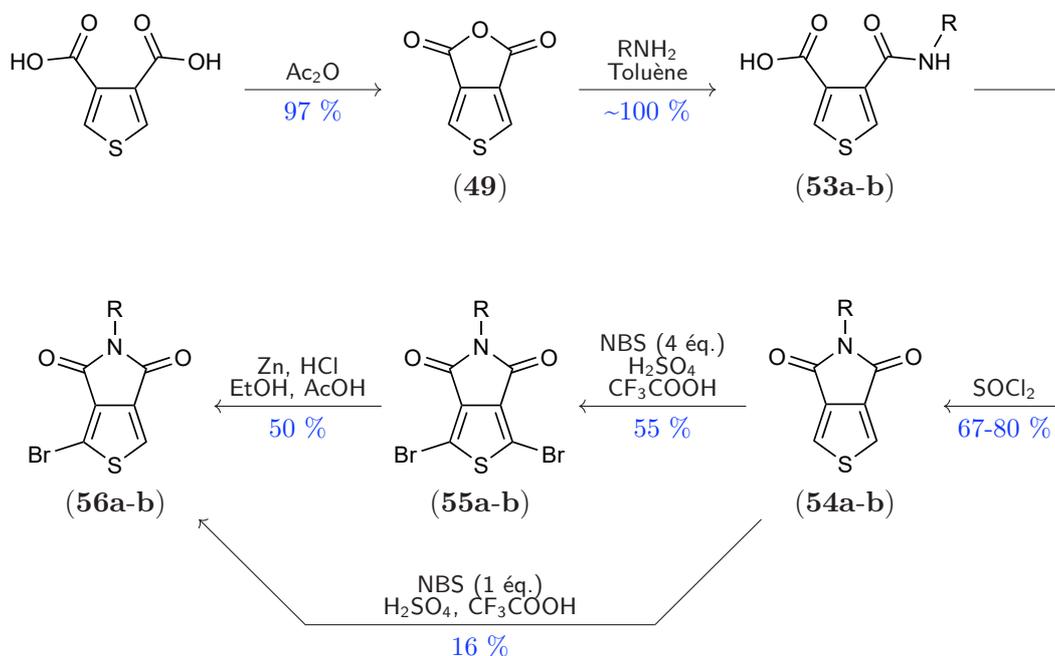


Fig. 17 – Synthèses du 1-bromo-*N*-butylthiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (R = C₄H₉) et du 1-bromo-*N*-dodécylthiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (R = C₁₂H₂₅)

2c. Synthèse des triades TPD/bithiophène/TPD

L'obtention des thiéno-pyrrolediones monobromés nous a alors permis de réaliser nos premières synthèses de triades par couplage de Stille avec les bithiophènes distannylés. Comme pour les polymérisations, nous avons travaillé dans le toluène à 120 °C, en présence de Pd₂(dba)₃ associé à la tri-*ortho*-tolylphosphine (respectivement 0,02 et 0,08 équivalents) ; la réaction semble assez rapide, puisqu'au bout d'une heure à peine on observe déjà le changement de couleur traduisant l'évolution de la conjugaison : le milieu réactionnel évolue vers un rouge très vif, caractéristique des matériaux moléculaires contenant un très petit nombre de motifs conjugués.*

La récupération des modèles moléculaires à chaîne butyle présente cependant d'importantes difficultés. Il semble en effet que la chaîne butyle soit trop courte pour avoir l'effet recherché : les triades C₄TPD/bithiophène/C₄TPD (voir **fig. 18**) sont caractérisés par une insolubilité extrême, qui complique beaucoup leur manipulation et surtout leur purification. À titre d'exemple, la solubilisation d'à peine 200 mg de la triade 3,3'-difluorée nécessite plusieurs litres de toluène bouillant, ce qui rend impossible la recristallisation de cette espèce. De même, son affinité avec les éluants les plus efficaces (dichlorométhane, toluène) demeure si faible que toute tentative de purification par chromatographie sur colonne de silice n'aboutit qu'à « bloquer » le produit dans la colonne. Finalement, le seul modèle moléculaire à chaîne butyle que nous avons pu purifier est la triade C₄TPD/bithiophène/C₄TPD non-halogénée (**57**), obtenue par séparation sur colonne de silice en utilisant le dichlorométhane pur comme éluant, avec un rendement de 83 %.

* Les triades thiophène/benzothiadiazole/thiophène servant de monomères pour les synthèses du PF₂ et de ses dérivés présentaient une couleur orange tirant sur le rouge.

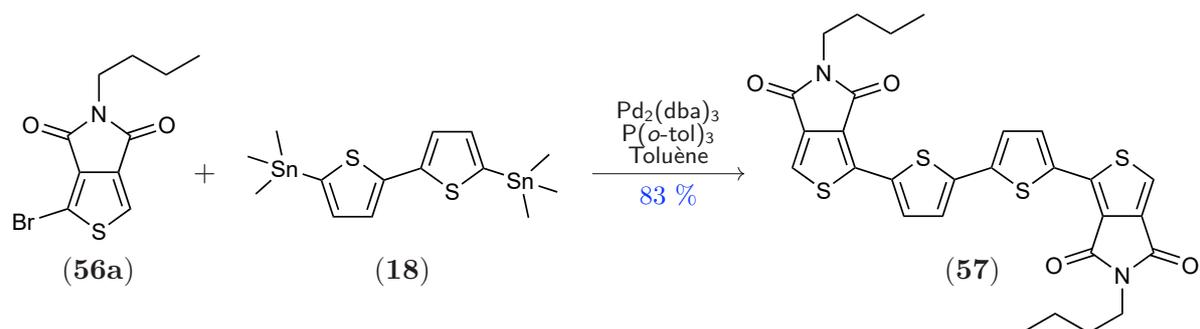


Fig. 18 – Synthèse de la triade C₄TPD/bithiophène/C₄TPD non-halogénée

Les modèles moléculaires à chaîne dodécyle (**fig. 19** et **20**) ont présenté, pour leur part, une solubilité plus importante, permettant une manipulation et une purification bien plus aisées. À l'issue de la réaction, tous ont pu être purifiés par chromatographie sur colonne de silice. On notera cependant une importante différence de comportement entre :

- d'une part, les triades non-halogénée (**58**), 4,4'-difluorée (**61**) et 4,4'-dichlorée (**62**), de solubilité correcte, qui ont pu être élués au dichlorométhane avec des rendements très élevés (plus de 80 %) ;
- d'autre part, les triades 3,3'-difluorée (**59**) et 3,3'-dichlorée (**60**), beaucoup moins solubles, qui ont dû être éluées au toluène avec des rendements beaucoup plus modestes (de l'ordre de 30 %).

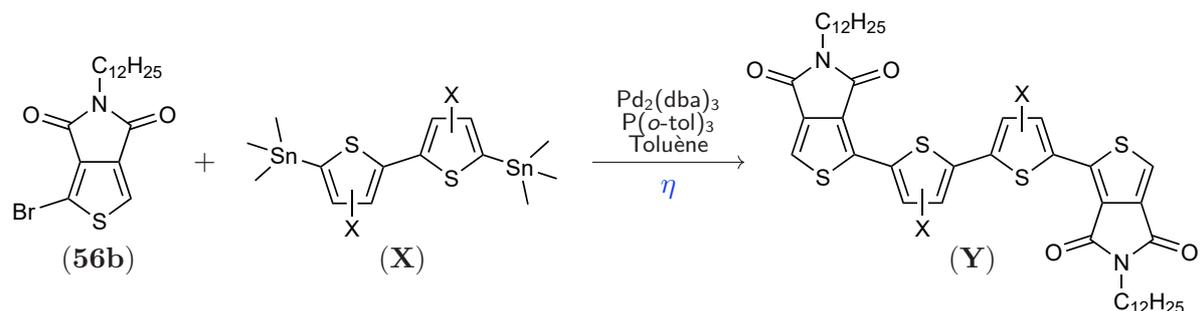


Fig. 19 – Synthèses des cinq triades C₁₂TPD/bithiophène/C₁₂TPD

Bithiophène (X)	Triade (Y)	Rendement (η)
Non-halogéné (18)	C ₁₂ TPD/BT/C ₁₂ TPD (58)	80 %
3,3'-difluoré (29)	C ₁₂ TPD/3fBT/C ₁₂ TPD (59)	26 %
3,3'-dichloré (38)	C ₁₂ TPD/3cBT/C ₁₂ TPD (60)	32 %
4,4'-difluoré (35)	C ₁₂ TPD/4fBT/C ₁₂ TPD (61)	89 %
4,4'-dichloré (46)	C ₁₂ TPD/4cBT/C ₁₂ TPD (62)	94 %

Fig. 20 – Rendements des différentes réactions de couplage du 1-bromo-*N*-dodécylthiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione

3. Comparaison des propriétés physiques des triades

3a. Propriétés thermophysiques

Nous avons donc été amenés à étudier et à caractériser la série de triades à chaîne dodécyle. Comme pour les polymères, nous avons commencé par mesurer, par calorimétrie différentielle à balayage et par analyses thermogravimétriques, leurs températures de fusion (T_f) et de dégradation (T_d) respectives (**fig. 21**) ; celles-ci peuvent en effet nous donner des renseignements sur la cohésion du matériau, et donc des indices sur la force des liaisons supramoléculaires.

Triade	T_f	T_d
C ₁₂ TPD/BT/C ₁₂ TPD	214,0 °C	373 °C
C ₁₂ TPD/3fBT/C ₁₂ TPD		185 °C
C ₁₂ TPD/4fBT/C ₁₂ TPD	263,4 °C	382 °C
C ₁₂ TPD/3cBT/C ₁₂ TPD		187 °C
C ₁₂ TPD/4cBT/C ₁₂ TPD	235,1 °C	392 °C

Fig. 21 – Mesure des températures de fusion et de dégradation des triades C₁₂TPD/bithiophène/C₁₂TPD

Les températures de dégradation des triades non-halogénée et 4,4'-dihalogénées ont été évaluées aux alentours de 370 à 390 °C, soit des valeurs sensiblement proches des températures de dégradation de leurs analogues macromoléculaires. En revanche, pour les triades 3,3'-dihalogénées, l'ATG a révélé des températures de dégradation beaucoup plus faibles, aux alentours de 180 °C ; ce phénomène inattendu semble dû à la présence, dans les échantillons, d'impuretés chimiques (peut-être des traces de solvant ou des résidus de monomères ou de dyades TPD/bithiophène) dont l'évaporation provoquerait la dégradation apparente de la triade. Nos efforts pour mieux sécher ou purifier ces deux composés n'ont malheureusement pas permis d'en améliorer la pureté, de sorte qu'il a été impossible de déterminer la température de fusion des triades, masquée, sur les thermogrammes, par l'évaporation de l'impureté.

Les températures de fusion déterminées pour les trois autres triades vont quant à elles dans le sens attendu : T_f augmente d'une vingtaine de degrés lors de la chloration des positions 4 et 4' du bithiophène, puis d'encore une trentaine de degrés lors de la substitution des atomes de chlore par des atomes de fluor. Ce phénomène s'interprète aisément comme une augmentation de la cohésion du matériau, soit directement, sous l'effet de liaisons supramoléculaires, soit indirectement, sous l'effet d'un π -stacking plus important, lui-même causé par la planarisation de la triade sous l'effet de liaisons supramoléculaires. La différence de température de fusion entre la version fluorée et la version chlorée de la triade pourrait alors indiquer des liaisons F...S ou F...O plus énergétiques que leurs analogues Cl...S et Cl...O, ou encore une gêne stérique accrue dans le cas de la triade chlorée qui serait alors moins plane.

3b. Propriétés d'absorption

Nos triades ont également été analysées par spectroscopie UV/visible. À cette fin, nous avons préparé des solutions dans l'ODCB dont la concentration molaire a été fixée à environ exactement $1,2 \times 10^{-4}$ mol/L ; connaissant cette concentration précise, nous avons pu exprimer les propriétés d'absorption en termes de coefficients d'extinction molaire. Par ailleurs, à partir de cette solution-mère, deux solutions-filles, diluées respectivement 5 et 25 fois dans l'ODCB, ont été préparées. Les analyses spectroscopiques de ces différentes solutions (**fig. 22 a**) ont permis de vérifier que nos composés suivaient bien la loi de Beer-Lambert.

L'allure des cinq spectres est globalement la même : ils présentent une structure à trois bandes vibroniques, la bande centrale étant la plus intense et la bande de droite la moins intense. Les longueurs d'onde des maxima locaux de ces différentes bandes sont par ailleurs très proches pour les différentes triades, ce qui atteste qu'en solution, la présence, la nature et la position des halogènes semble avoir peu d'influence sur la structuration des molécules (probablement en raison des libres-rotations des liaisons carbone-carbone). On retrouve le léger effet hypsochrome de la fluoruration et l'effet hypsochrome légèrement plus fort de la chloration, déjà observés pour les polymères.

En revanche, la comparaison des courbes exprimées en coefficients d'extinction molaire permet de mettre en évidence le net effet hypsochrome provoqué par l'halogénéation des positions 4 et 4' (-15 %) et, surtout, le très fort effet hypsochrome provoqué par l'halogénéation des positions 3 et 3' (-50 à -70 %).

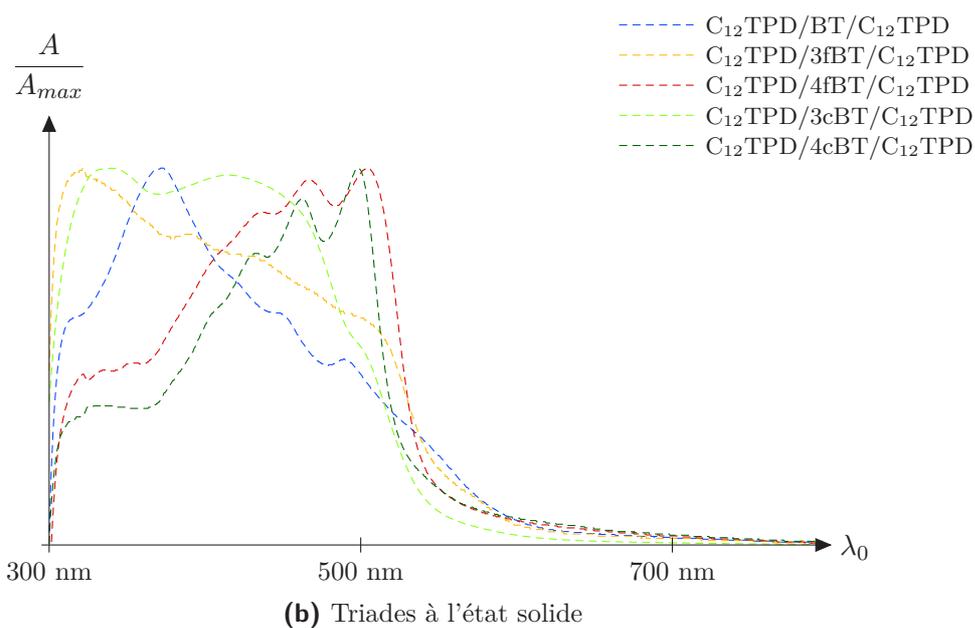
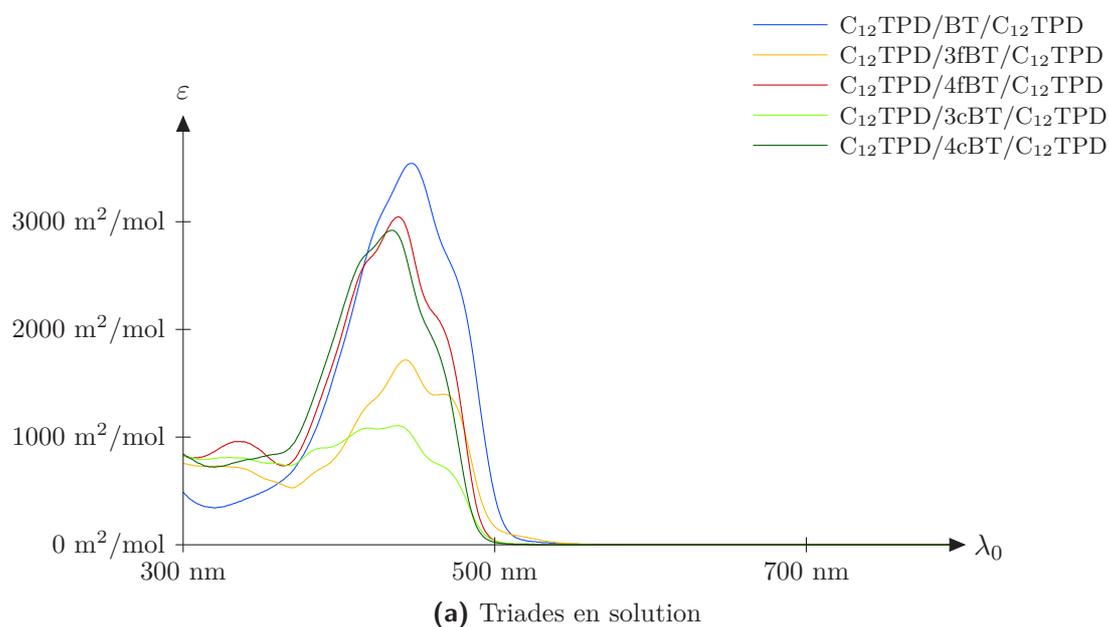


Fig. 22 – Spectres d'absorption des triades C₁₂TPD/bithiophène/C₁₂TPD

Triade	Maxima locaux			ϵ_{max}
C ₁₂ TPD/BT/C ₁₂ TPD	425 nm	446 nm	470 nm	35 400 L/mol · cm
C ₁₂ TPD/3fBT/C ₁₂ TPD	420 nm	443 nm	466 nm	17 160 L/mol · cm
C ₁₂ TPD/4fBT/C ₁₂ TPD	416 nm	439 nm	462 nm	30 470 L/mol · cm
C ₁₂ TPD/3cBT/C ₁₂ TPD	420 nm	437 nm	466 nm	11 050 L/mol · cm
C ₁₂ TPD/4cBT/C ₁₂ TPD	417 nm	434 nm	457 nm	29 200 L/mol · cm

Fig. 23 – Localisation des bandes vibroniques des triades C₁₂TPD/bithiophène/C₁₂TPD en solution

Des spectres d'absorption à l'état solide ont également été tracés (**fig. 22 b**), les échantillons ayant toujours été obtenus avec la même méthode de *drop casting* sur une lame de quartz. On obtient cette fois des spectres beaucoup plus diversifiés, à l'image de la couleur des matériaux eux-mêmes ; en effet, alors que les cinq solutions présentent une teinte jaune doré indiscernable à l'œil nu, ils possèdent à l'état solide des différences de coloration très nettes :

- la triade non-halogénée est rouge vif ;
- les triades 3,3'-dihalogénées sont rouge-marron ;
- les triades 4,4'-dihalogénées sont orange vif.

De fait, par rapport au spectre de la triade non-halogénée, qui possède une bande vibronique centrée sur 372 nm mais qui est assez mal structuré, on observe pour les deux triades 3,3'-dihalogénées un fort effet hypsochrome et une diminution de la structuration, qu'il est assez tentant d'expliquer, comme les résultats des analyses thermogravimétriques et de la DSC pour ces deux molécules, par la présence d'une impureté qui les empêche d'adopter une structure cristalline.

Au contraire, les spectres des triades 4,4'-dihalogénées subissent un très fort effet bathochrome et une augmentation de la structuration, puisqu'on voit apparaître trois bandes vibroniques très bien délimitées, qui rappellent fortement celles du P(TPD-4fBT) et du P(TPD-4cBT) puisqu'on y retrouve également les bandes les plus intenses sur la droite des spectres.

Les spectres d'absorption à l'état solide nous permettent également d'évaluer la largeur de la bande interdite des différentes triades (**fig. 24**). Ces mesures confirment celles déjà réalisées sur les analogues macromoléculaires de ces matériaux : le *gap* optique y varie exactement de la même façon d'une triade à l'autre ou d'un polymère à l'autre en fonction de la nature et de la position des halogènes. On retrouve ainsi :

- l'élargissement systématique de la bande interdite lors de l'halogénéation ;
- un élargissement plus important avec le chlore qu'avec le fluor ;
- un élargissement plus important pour l'halogénéation en 3,3' qu'en 4,4'.

Triade	$\lambda_{a,lim}$	$E_{g,opt}$
C ₁₂ TPD/BT/C ₁₂ TPD	617 nm	2,01 eV
C ₁₂ TPD/3fBT/C ₁₂ TPD	612 nm	2,03 eV
C ₁₂ TPD/4fBT/C ₁₂ TPD	542 nm	2,29 eV
C ₁₂ TPD/3cBT/C ₁₂ TPD	545 nm	2,27 eV
C ₁₂ TPD/4cBT/C ₁₂ TPD	528 nm	2,35 eV

Fig. 24 – Mesure du *gap* optique des triades C₁₂TPD/bithiophène/C₁₂TPD

3c. Propriétés de fluorescence

Au cours de la purification des triades, nous avons constaté que celles-ci, en solution, présentent des propriétés de fluorescence très marquées : à la lumière du jour, toutes émettent une lueur verte. Ce phénomène reste vrai quel que soit le solvant (nous avons testé le dichlorométhane, le chloroforme, le toluène, le chlorobenzène et l'ODCB) mais il est particulièrement intense quand la température dépasse les 60 °C. L'état solide semble présenter des propriétés de fluorescence beaucoup moins prononcées, ou du moins invisibles à l'œil nu, puisque l'apparition d'un précipité dans la solution coïncide avec l'extinction apparente de l'effet de fluorescence.

Afin de quantifier ce phénomène, nous avons analysé nos solutions de triades TPD/bithiophène/TPD dans l'ODCB par spectrofluorométrie.* Pour chaque composé, nous avons tracé :

- son spectre d'émission de fluorescence (**fig. 25 a**) : $\Phi_f = f(\lambda_f)$ pour une valeur λ_0 fixe ;
- son spectre d'excitation de fluorescence (**fig. 25 b**) : $\Phi_f = f(\lambda_0)$ pour une valeur λ_f fixe.

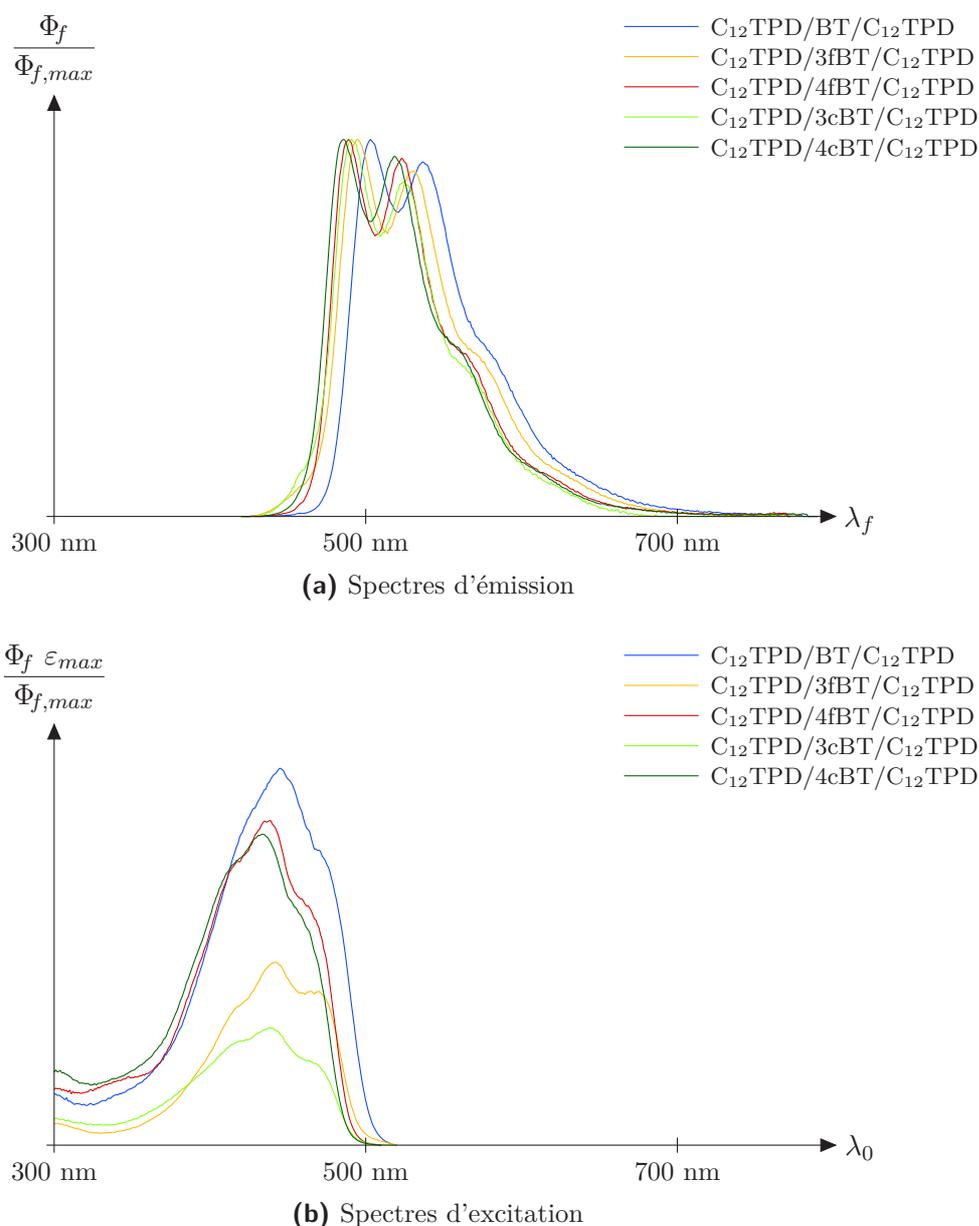


Fig. 25 – Spectres de fluorescence des triades C₁₂TPD/bithiophène/C₁₂TPD en solution

* Merci à Gilles Ulrich, directeur de recherche à l'ICPEES, pour m'avoir donné accès au spectrofluoromètre de l'équipe COMBO et m'avoir formé à son utilisation.

Dans le premier cas, nous avons choisi une longueur d'onde d'excitation $\lambda_0 = 400$ nm, qui correspond approximativement à la mi-hauteur de la plupart des spectres d'absorption ; on s'assure ainsi d'exciter suffisamment les molécules pour provoquer de la fluorescence, sans pour autant saturer le détecteur par une émission trop intense. Nous avons ainsi obtenu des spectres remarquablement semblables les uns aux autres. Tous possèdent une structure à deux bandes très bien définies, centrées sur les longueurs d'onde que nous noterons $\lambda_{f,1}$ et $\lambda_{f,2}$; tous présentent également un épaulement assez net aux alentours de 565 ± 10 nm.

Les spectres d'excitation de fluorescence ont ensuite été obtenus en réglant la longueur d'onde de détection sur le maximum de fluorescence $\lambda_{f,2}$ de la deuxième bande, de manière à pouvoir tracer le spectre complet sur des intervalles $[300 \text{ nm} ; \lambda_{f,2} - 10 \text{ nm}]$ suffisamment grands. Nous avons ainsi pu vérifier leur superposition, à une constante multiplicative près, avec les spectres d'absorption UV/visible correspondants, et donc la cohérence de nos différentes séries de mesure.

Le fait que les bandes vibroniques de la fluorescence soient mieux définies que celles de l'absorption est caractéristique d'un état excité (en l'occurrence l'état singulet S_1 des triades) plus structuré que l'état fondamental S_0 . Par rapport au maximum d'absorption $\lambda_{a,max}$, l'effet bathochrome de la fluorescence est très net, de l'ordre de 50 à 57 nm pour la première bande de fluorescence et de 84 à 91 nm pour la seconde. Nous avons calculé (**fig. 26**) les déplacements de Stokes $\Delta E_{S,1}$ et $\Delta E_{S,2}$ associés à ces effets bathochromes successifs, définis comme :

$$\Delta E_{S,1} = h c \left(\frac{1}{\lambda_{a,max}} - \frac{1}{\lambda_{f,1}} \right)$$

$$\Delta E_{S,2} = h c \left(\frac{1}{\lambda_{a,max}} - \frac{1}{\lambda_{f,2}} \right)$$

où $\lambda_{a,max}$ est la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorbance.

Triade	$\lambda_{a,max}$	$\lambda_{f,1}$	$\lambda_{f,2}$	$\Delta E_{S,1}$	$\Delta E_{S,2}$	φ_f
C ₁₂ TPD/BT/C ₁₂ TPD	446 nm	503 nm	537 nm	315 meV	471 meV	15,0 %
C ₁₂ TPD/3fBT/C ₁₂ TPD	443 nm	495 nm	531 nm	294 meV	464 meV	20,5 %
C ₁₂ TPD/4fBT/C ₁₂ TPD	439 nm	489 nm	523 nm	289 meV	454 meV	5,0 %
C ₁₂ TPD/3cBT/C ₁₂ TPD	437 nm	491 nm	525 nm	312 meV	476 meV	9,4 %
C ₁₂ TPD/4cBT/C ₁₂ TPD	434 nm	486 nm	518 nm	306 meV	463 meV	2,0 %

Fig. 26 – Mesures des déplacements de Stokes et des rendements quantiques de fluorescence des triades C₁₂TPD/bithiophène/C₁₂TPD

Des valeurs obtenues, il ressort que les différences d'intensités des transitions énergétiques entre l'absorption et l'émission par fluorescence :

- sont toujours plus faibles pour les triades halogénées que pour les triades non-halogénées ;
- sont plus faibles pour les triades fluorées que pour les triades chlorées ;
- sont plus faibles pour les triades 4,4'-dihalogénées que pour les triades 3,3'-dihalogénées.

Or le déplacement de Stokes s'interprète couramment comme une mesure de la rigidité des semi-conducteurs organiques : plus il est élevé, plus la structure moléculaire perd de l'énergie en transitions énergétiques non-radiatives et en particulier en changements de conformations ; inversement, plus il est faible, plus la structure moléculaire est rigide et restitue correctement sous forme d'émission de fluorescence l'énergie qu'elle a préalablement absorbé. Par conséquent, dans le cas de nos modèles TPD/bithiophène/TPD, il semble que :

- le fluor rigidifie davantage la structure que le chlore ;
- la 4,4'-dihalogénéation rigidifie davantage la structure que la 3,3'-dihalogénéation.

Ces mesures tendent donc à confirmer notre hypothèse sur la formation de liaisons faibles à partir des halogènes des positions 4 et 4'. Notons cependant que les déplacements de Stokes ne varient en réalité que faiblement, avec des écarts-type d'à peine une dizaine de meV ; les évolutions observées doivent donc être considérées avec précaution et ne peuvent, à elles seules, nous permettre de conclure sur la géométrie des structures.

Les rendements quantiques de fluorescence φ_f ont également pu être estimés à partir de ces mesures de spectrofluorométrie. Malgré leur imprécision,* il ressort que ce rendement :

- est plus faible pour les triades chlorées que pour les triades fluorées ;
- est plus faible pour les triades 4,4'-dihalogénées que 3,3'-dihalogénées.

3d. Tentative d'étude cristallographique

À l'origine, le but de la synthèse de ces triades TPD/bithiophène/TPD était la modélisation du comportement des copolymères TPD/bithiophène, pas tant sur leurs aspects énergétiques, déjà bien caractérisés, que sur leurs aspects géométriques et morphologiques. Nous espérons en particulier parvenir à obtenir, à partir de ces matériaux moléculaires, des cristaux de dimensions suffisantes pour étudier par diffractométrie de rayons X leur structure cristalline, supposée représenter celle des cristallites formés à l'état solide par leurs analogues macromoléculaires.

Nous avons effectué de nombreuses tentatives pour obtenir, à partir de nos triades, des monocristaux susceptibles d'être caractérisés par DRX. Plusieurs méthodes ont été envisagées et testées :

- la recristallisation avec abaissement lent de la température ;
- la recristallisation par évaporation lente du solvant ;
- la recristallisation avec adjonction d'un cosolvant de pouvoir solubilisant inférieur ;
- la croissance d'un cristal autour d'un cristal de dimensions inférieures.

Pour chacune de ces techniques, plusieurs solvants ont été tentés, mais aucun n'a donné les résultats escomptés. Dans le meilleur des cas, nous avons pu obtenir, à partir de la triade C₁₂TPD/BT/C₁₂TPD non-halogénée, de fines aiguilles brillantes, trop petites malheureusement pour faire l'objet d'une étude par DRX ; en revanche, dans tous les autres cas, le matériau s'est à chaque fois contenté de précipiter en de fines poudres n'ayant vraisemblablement aucun ordre cristallin.

Par ailleurs, l'aspect même de ces matériaux pose question sur leur représentativité : autant les triades non-halogénée, 4,4'-difluorée et 4,4'-dichlorée sont clairement des solides (la triade non-halogénée pouvant même être cristallisée), autant les triades 3,3'-difluorée et 3,3'-dichlorée présentent-elle plutôt l'aspect de matériaux mous, pâteux voire un peu collants, ce qui est assez contre-intuitif compte tenu des effets de planarisation que l'halogénéation est supposée induire. Ceci tendrait donc à confirmer que ces matériaux comportent des impuretés en quantité non-négligeable.

Pour ces différentes raisons, nous avons choisi de revenir à l'étude des polymères eux-mêmes, et nous nous sommes mis à la recherche d'une nouvelle méthode de caractérisation permettant de décrire leur état solide.

* Pour chaque triade, la mesure du rendement quantique de fluorescence φ_f a été effectuée à partir d'une unique longueur d'onde d'excitation λ_0 . Des mesures plus précises pourraient être obtenues en augmentant le nombre de spectres de fluorescence obtenus pour différentes valeurs de λ_0 .

III - Conformation des polymères à l'état solide : spectroscopie de RMN à l'angle magique

Parmi les nombreuses méthodes existantes de caractérisation de matériaux organiques à l'état solide, l'une d'elles a particulièrement attiré notre attention : la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire à l'angle magique, une technique encore relativement rare à l'heure actuelle mais qui a néanmoins déjà permis la caractérisation de polymères à l'état solide,^[17] y compris dans le domaine des semi-conducteurs organiques^[18,19]

1. Principe général

Comme son nom l'indique, la RMN à l'angle magique appartient à la famille des méthodes de caractérisation des structures par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire, dont le principe est aujourd'hui bien connu : il repose sur la levée de dégénérescence des spins nucléaires par effet Zeeman, sous l'effet d'un champ magnétique \vec{B}_0 . Les noyaux de spin non-nul subissent ainsi un phénomène de précession, c'est-à-dire de rotation de leur moment magnétique, autour du champ \vec{B}_0 , dont la fréquence ν_L , dite « fréquence de Larmor », obéit à la relation suivante :

$$\nu_L = \frac{\gamma(1 - \sigma) B_0}{2\pi}$$

où σ est la constante d'écran de l'atome étudié et γ le rapport gyromagnétique de l'isotope. L'excitation des spins par une impulsion magnétique \vec{B}_1 orthogonale à \vec{B}_0 permet alors d'accéder aux fréquences ν_L des précessions de chaque atome de l'échantillon. Les spectres RMN sont généralement gradués en fonction du déplacement chimique δ défini comme :

$$\delta = \frac{\nu_L - \nu_{réf}}{\nu_0} = \frac{\nu_0(1 - \sigma) - \nu_{réf}}{\nu_0}$$

où $\nu_{réf}$ est la fréquence de Larmor d'un atome de référence (par exemple les atomes d'hydrogène du tétraméthylsilane dans le cas de la RMN en solution du proton) et ν_0 la fréquence de travail, c'est-à-dire la fréquence de Larmor théorique d'un atome de constante d'écran σ nulle, ce qui permet de s'affranchir des caractéristiques de l'appareil et d'universaliser la lecture des spectres. On est ainsi renseigné sur l'environnement des atomes :

- plus le nuage électronique d'un atome est dense et proche du noyau, plus ce dernier est « blindé » contre l'effet du champ magnétique, ce qui correspond à une constante d'écran σ élevée et à un déplacement chimique δ faible ;
- plus le nuage électronique d'un atome est diffus et éloigné du noyau, plus ce dernier est « déblindé » contre l'effet du champ magnétique, ce qui correspond à une constante d'écran σ faible et à un déplacement chimique δ élevé.

Ainsi, un atome électroattracteur dégarnira le nuage électronique des atomes voisins, abaissera la constante d'écran de leur noyau et augmentera leur déplacement chimique. Inversement, un atome électrodonneur enrichira le nuage électronique des atomes voisins, ce qui aura pour effet d'augmenter la constante d'écran de leur noyau et de diminuer leur déplacement chimique.

Dans l'immense majorité des cas, la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire se fait sur des échantillons en solution, et a essentiellement pour but d'identifier des molécules (éventuellement des macromolécules) organiques. Dans un tel cas, les déplacements chimiques dépendent principalement de la structure du composé, mais très peu de sa géométrie : en solution, une molécule est en effet soumise, d'une part à l'agitation brownienne, et d'autre part à de nombreuses libres-rotations de ses propres liaisons, tout ceci ayant pour effet de moyenniser les contributions spatiales à la constante d'écran. En revanche, dans un solide, la position, l'orientation et la forme

des molécules sont, par définition, relativement figés, ce qui, sous certaines conditions, peut permettre d'étudier les interactions entre atomes spatialement proches bien que structurellement éloignés, typiquement des atomes impliqués dans une interaction supramoléculaire.

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire à l'état solide repose très largement sur la méthode de rotation à l'angle magique (souvent abrégée en « MAS », *magic angle spinning*) théorisée par le physicien britannique Edward R. Andrew et ses collègues en 1959^[20] L'inconvénient de l'état solide est en effet qu'en figeant la position et la structure des molécules, on fige également les orientations des spins nucléaires et de leurs phénomènes de précession, ce qui empêche de réaliser des spectres précis puisqu'à chaque orientation correspondra un déplacement chimique différent. Andrew *et al.* ont montré qu'en inclinant par rapport au champ magnétique \vec{B}_0 l'échantillon solide d'un angle θ_m appelé « angle magique », défini par l'équation :

$$1 - 3 \cos^2 \theta_m = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \theta_m = \arccos \frac{1}{\sqrt{3}} \approx 54^\circ 44'$$

et en lui imprimant une vitesse de rotation ω de l'ordre de plusieurs centaines de milliers de tours par minute, il est possible de moyennner artificiellement ces effets d'anisotropie, sans pour autant perdre l'information relative à l'influence de l'environnement sur le blindage des noyaux^[21]

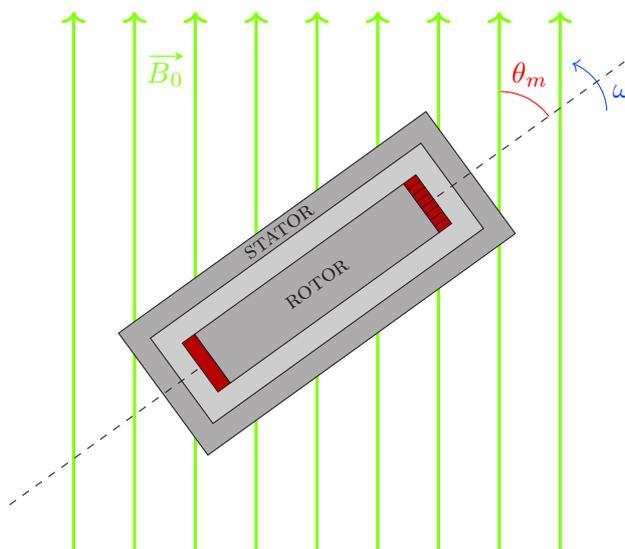


Fig. 27 – Principe de fonctionnement de la RMN à l'angle magique

Concrètement, un échantillon du matériau à analyser est introduit, à l'état solide, dans une capsule fermée dont la taille est généralement de quelques millimètres ; c'est cette capsule, appelée le « rotor », qui est placée au centre du spectromètre, à l'intérieur d'un stator incliné d'un angle θ_m par rapport à la verticale, et donc par rapport à la direction du champ magnétique \vec{B}_0 . Le bouchon du rotor est muni d'ailettes permettant sa mise en rotation par l'action d'un souffle d'air comprimé.

Cette technique nécessite généralement des spectromètres de meilleure facture que ceux couramment employés pour la RMN en solution. En effet, afin de compenser la faible intensité des signaux mesurés, il est nécessaire de procéder à un nombre d'acquisitions beaucoup plus élevé, d'où l'usage de spectromètres à très hauts champs, pouvant aller jusqu'à une fréquence de travail ν_0 de 1 GHz pour le proton (contre 300 à 400 MHz pour les spectromètres utilisés en routine pour la RMN en solution dans les laboratoires de chimie). De même, la RMN à l'angle magique est d'autant mieux résolue que la vitesse de rotation de l'échantillon est élevée, ce qui a nécessité un important travail d'optimisation dans la conception du rotor, du stator et de l'arrivée d'air comprimé ; les meilleurs spectromètres actuels permettent d'atteindre des vitesses de rotation stables de l'ordre de 60 000 tours par seconde.

2. Étude des copolymères TPD/bithiophène

Dans le cas qui nous occupe, la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire à l'angle magique peut nous aider à déterminer les positions relatives des atomes qui constituent nos polymères semi-conducteurs ; cela revient donc à déterminer l'orientation des unités aromatiques les unes par rapport aux autres dans les matériaux à l'état solide. Nous ne sommes pas les premiers à procéder à une telle étude : c'était déjà la démarche de S. R. Chaudhari *et al.* qui, en 2017, sont parvenus à déterminer la conformation et l'arrangement cristallin d'un terpolymère dicétopyrrolopyrrole/thiophène/thiénothiophène,^[19] et avant eux de H. N. Tsao *et al.* qui ont, en 2011, identifié l'arrangement cristallin d'un copolymère CPDT/benzothiadiazole.^[18]

Pour effectuer nos analyses spectroscopiques, nous avons eu accès à un spectromètre à très haut champ ($B_0 = 18,8$ T, soit $\nu_0 = 800$ MHz en RMN du proton) et capable d'imprimer au rotor contenant l'échantillon solide une vitesse de rotation stable de 50 000 à 60 000 tours par seconde.* Trois grandes familles de mesures ont été effectuées :

- de la spectroscopie « classique » du proton ^1H , en une dimension ;
- de la spectroscopie de corrélation du proton ^1H , en deux dimensions ;
- de la spectroscopie du fluor ^{19}F , en une ou en deux dimensions.

2a. RMN 1D du proton

La spectroscopie de RMN monodimensionnelle du proton par rotation à l'angle magique ne diffère pas fondamentalement de la RMN ^1H « classique » utilisée en routine pour la caractérisation des espèces en chimie organique, si ce n'est que les spectres sont généralement calibrés par rapport à une référence à l'adamantane, et qu'en raison de l'état solide de l'échantillon, et malgré l'inclinaison et la rotation ultrarapide du rotor qui compensent en partie l'anisotropie des spins nucléaires, les signaux du spectre sont beaucoup plus étalés qu'en solution. Ainsi, au lieu d'obtenir des pics bien définis, on obtient des bandes lorentziennes, qui sont donc fréquemment amenées à se superposer, au moins en partie. Cela dit, les phénomènes physiques à l'origine du déplacement chimique restent les mêmes, et sous réserve que les bandes ne se chevauchent pas trop, leur intégration reste quantitative, c'est-à-dire linéairement proportionnelle à la quantité d'atomes impliqués dans la génération de ces signaux.

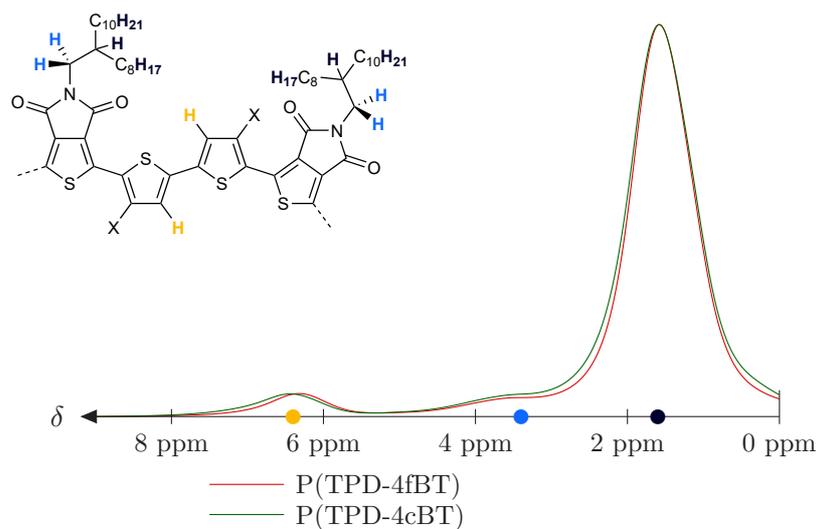
Une condition implicite pour obtenir des spectres lisibles est donc que l'échantillon ne contienne pas un trop grand nombre d'atomes d'hydrogène de déplacements chimiques différents, sans quoi la superposition des bandes risque de rendre le spectre incompréhensible. Dans notre cas, cette condition est respectée, car les seuls signaux qui nous intéressent sont ceux des hydrogènes aromatiques de l'unité bithiophène. Tous les autres signaux correspondront aux hydrogènes aliphatiques des chaînes latérales, qui, même en solution, génèrent systématiquement un massif non-résolu aux alentours de 1 à 2 ppm.

L'étude des deux polymères 4,4'-dihalogénés (**fig. 28 a**) a donné les spectres les plus simples, par ailleurs quasi-identiques. Comme prévu, ils présentent :

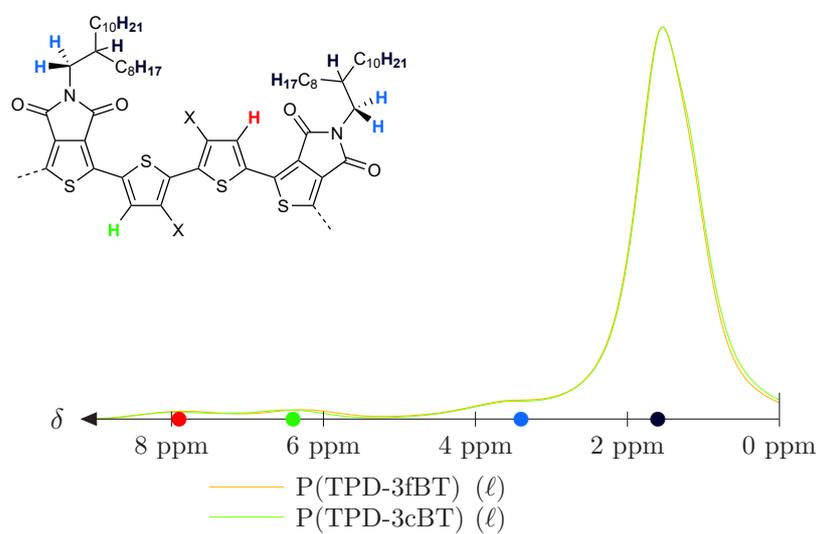
- un massif non-résolu à 1,55 ppm ;
- un épaulement vers 3,4 ppm ;
- une bande isolée à 6,4 ppm.

L'attribution des signaux est donc aisée : les signaux sur la droite du spectre (●) correspondent aux protons aliphatiques de la chaîne 2-octyldodécyle, et l'épaulement (●) aux protons du premier groupe méthylène de la chaîne, que la proximité de l'atome d'azote en α déblindé légèrement. Quant à la bande à environ 6,4 ppm (●), elle correspond aux protons aromatiques des positions 3 et 3' du bithiophène, qui sont tous équivalents les uns aux autres.

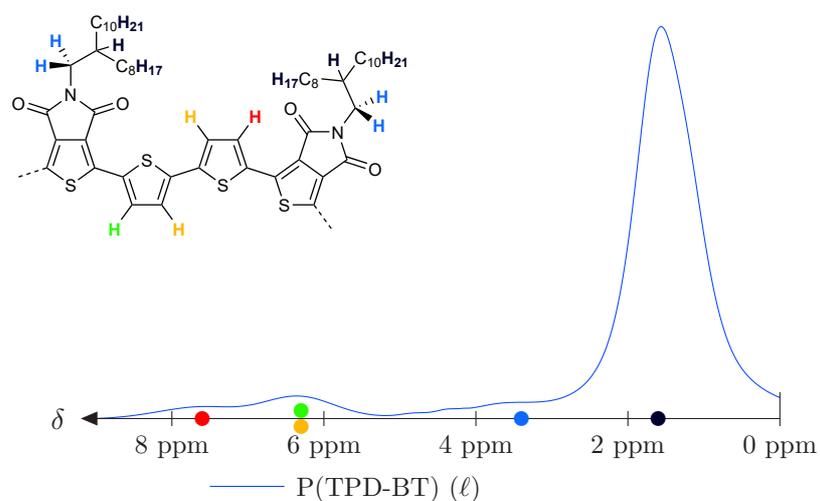
* Merci à Anne Lesage, ingénieur de recherche au centre de RMN à très hauts champs (CRMN) de Lyon, et à Ribal Jabbour, doctorant au CRMN, pour leur collaboration fructueuse sur ce projet de détermination des structures de polymères semi-conducteurs par résonance magnétique nucléaire à l'angle magique.



(a) Polymères 4,4'-dihalogénés



(b) Polymères 3,3'-dihalogénés



(c) Polymère non-halogéné

Fig. 28 – Spectres RMN-MAS ^1H des copolymères de la série thiéno-pyrroledione/bithiophène

Les spectres monodimensionnels des deux polymères 3,3'-dihalogénés (**fig. 28 b**) sont également très proches l'un de l'autre, et même quasiment superposables. En revanche, ils sont un peu plus complexes que les précédents, puisqu'on y retrouve :

- un massif non-résolu à 1,55 ppm ;
- un épaulement vers 3,4 ppm ;
- deux bandes distinctes à 6,4 et 7,9 ppm.

L'attribution des signaux de la droite du spectre se fait de la même manière que précédemment : l'un correspond aux protons aliphatiques de la chaîne 2-octyldodécyle (●), l'autre aux protons du premier groupe méthylène de la chaîne, déblindés par la proximité de l'atome d'azote du TPD (●). En revanche, il semble surprenant d'obtenir deux signaux différents dans la zone des protons aromatiques, alors qu'intuitivement on n'en attendrait qu'un seul, correspondant aux protons des positions 4 et 4' du bithiophène. Dans la mesure où les thiophènes utilisés comme bouts de chaînes macromoléculaires ne sont pas assez nombreux pour que leurs protons soient visibles par cette méthode spectroscopique, et où les méthodes de caractérisation thermophysique (ATG et DSC) semblent plaider pour l'absence de résidus de monomères ou de solvant dans nos matériaux, il faut convenir que la seule explication plausible est la suivante : dans ces deux polymères, les protons des positions 4 et 4' ne sont pas tous équivalents : certains sont dans un environnement qui les déblindent plus que les autres.

Notre interprétation est que certains de ces protons sont tournés en direction de l'atome de soufre du motif TPD (ce qui correspond à une orientation « tête-bêche » de l'enchaînement TPD/thiophène) et ne sont donc pas plus déblindés que les protons aromatiques des deux polymères 4,4'-dihalogénés que nous avons étudié précédemment ; ce type de proton aura donc un déplacement chimique de 6,4 ppm (●). En revanche, si ces protons sont tournés vers le groupement carbonyle du TPD (ce qui correspond à une conformation où les motifs TPD et thiophène sont orientés dans le même sens) ils subiront un déblindage plus important en raison de l'électro-négativité plus élevée de l'oxygène par rapport au soufre ; il en résultera un déplacement chimique plus élevé, à 7,9 ppm (●).

Par ailleurs, comme nous l'avons vu, les intégrations respectives des bandes restent quantitatives en RMN à l'angle magique, à la condition que le chevauchement des bandes reste modéré. Or l'intégration est quasi-identique pour les deux signaux à 6,4 et 7,9 ppm ; l'aire intégrée étant proportionnelle au nombre d'atomes à l'origine de ces signaux, on peut donc en déduire que les deux conformations existent en quantités équimolaires, c'est-à-dire qu'il y a autant de protons 4,4' tournés vers le soufre du TPD que de protons 4,4' tournés vers le carbonyle.

Comme nous pouvions nous y attendre, le spectre monodimensionnel du polymère non-halogéné (**fig. 28 c**), qui comporte des protons aromatiques sur les positions 3, 4, 3' et 4' du bithiophène, apparaît donc, dans la zone des protons aromatiques, comme la superposition des spectres des polymères 3,3'-dihalogénés et 4,4'-dihalogénés. On y retrouve ainsi :

- un massif non-résolu à 1,55 ppm ;
- un épaulement vers 3,4 ppm ;
- une bande à 6,3 ppm.
- une bande à 7,6 ppm.

Les intégrations de ces deux dernières sont cette fois différentes : la bande à 6,3 ppm intègre pour environ 1,8 fois plus que la bande à 7,6 ppm.

L'attribution des signaux est donc la suivante : les signaux à droite du spectre correspondent respectivement aux protons de la chaîne 2-octyldodécyle (●) et au premier groupement méthylène de la chaîne (●) tandis que les signaux à 6,3 et 7,6 ppm correspondent aux protons aromatiques du motif bithiophène :

- le signal à 7,6 ppm correspond aux protons 4,4' tournés vers le carbonyle (●) ;
- le signal à 6,3 ppm correspond à la fois aux protons 4,4' tournés vers le soufre du TPD (●) et aux protons 3,3' (●).

Il peut paraître surprenant que ces deux derniers protons, pourtant bien distincts, aient des déplacements chimiques identiques. En fait, ce n'est probablement pas le cas : les déplacements chimiques réels sont sans doute légèrement différents, mais néanmoins suffisamment proches pour que les signaux, élargis en bandes du fait de l'anisotropie des spins nucléaires, se superposent et finalement se confondent.

Il demeure néanmoins possible de quantifier les proportions des deux conformations de la liaison reliant le TPD au bithiophène qui coexistent dans le matériau à l'état solide. On sait en effet qu'il y a autant de protons 3,3' que de protons 4,4' dans le P(TPD-BT) ; par conséquent, si les trois signaux étaient clairement identifiés, les protons 3,3' intégreraient pour autant (I_{\bullet}) que les protons 4,4' tournés vers le carbonyle et que les protons 4,4' tournés vers le soufre réunis ($I_{\bullet} + I_{\bullet}$). Or nos mesures d'intégration nous donnent une augmentation d'un facteur 1,8 de l'aire sous la courbe entre nos deux bandes. Il suffit donc de résoudre un simple système linéaire de deux équations à trois inconnues en prenant l'une des inconnues comme référence pour exprimer les deux autres, ce qui donne :

$$\begin{cases} I_{\bullet} + I_{\bullet} = I_{\bullet} \\ I_{\bullet} + I_{\bullet} = 1,8 \times I_{\bullet} \end{cases} \iff \begin{cases} I_{\bullet} \approx 0,30 \times I_{\bullet} \\ I_{\bullet} \approx 0,70 \times I_{\bullet} \end{cases}$$

soit 30 % des protons 4,4' tournés vers le soufre du TPD voisin (c'est-à-dire avec les motifs TPD et thiophène en conformation « tête-bêche ») et 70 % des protons 4,4' tournés vers le carbonyle (c'est-à-dire avec les motifs TPD et thiophène orientés dans le même sens).

2b. RMN DQ-SQ du proton

La RMN monodimensionnelle du proton nous a appris quelques informations sur les conformations de nos copolymères TPD/bithiophène (en l'occurrence certaines orientations de l'enchaînement entre le TPD et le thiophène voisin) mais nous sommes encore loin de les avoir complètement caractérisés. Pour en savoir davantage, il est nécessaire de recourir à de la résonance magnétique nucléaire de corrélation afin de sonder les interactions entre plusieurs spins. Concrètement, il s'agira de RMN bidimensionnelle, dans laquelle on reportera sur un graphe à deux dimensions des signaux dont les intensités ne seront plus seulement dues à la quantité de noyaux à l'origine du signal, mais à la proximité entre deux noyaux.

Compte tenu des informations que nous recherchons, la méthode la plus complète est sans doute la spectroscopie DQ-SQ (*double-quantum single-quantum*). Cette technique peut être considérée comme une amélioration de la spectroscopie NOESY, plus classique. Dans les deux cas, on représentera les déplacements chimiques sur l'axe des abscisses et les corrélations sur l'axe des ordonnées ; une corrélation entre deux noyaux de déplacements chimiques respectifs δ_1 et δ_2 générera deux signaux aux points de coordonnées $(\delta_1 ; \delta_1 + \delta_2)$ et $(\delta_2 ; \delta_1 + \delta_2)$. La différence entre les deux méthodes spectroscopiques tient en fait à ce qui se passe sur la diagonale* du spectre bidimensionnel. Ainsi, en NOESY, chaque noyau en résonance, identifié par son déplacement chimique δ , générera une autocorrélation au point de coordonnées $(\delta ; 2\delta)$ de sorte que la diagonale du spectre n'apportera finalement pas plus d'informations que le spectre monodimensionnel correspondant. Au contraire, en DQ-SQ, l'autocorrélation *stricto sensu* n'apparaît jamais : un signal n'apparaîtra au point de coordonnées $(\delta ; 2\delta)$ que s'il y a proximité spatiale entre deux noyaux distincts possédant le même déplacement chimique δ ^[22] Cette distinction est essentielle, car elle va notamment nous permettre de savoir si des protons qui seraient considérés comme équivalents par la RMN en solution ou la NOESY, par exemple les protons aromatiques des positions 3 et 3' du bithiophène, sont, ou non, à proximité les uns des autres : un signal à cet emplacement signifiera que les deux protons se font face, et donc que les deux cycles du bithiophène sont orientés dans le même sens.

* En NOESY comme en DQ-SQ, on appellera « diagonale » la droite d'équation $y = 2x$.

Comme nous l'avons fait en RMN monodimensionnelle, commençons par les cas les plus simples : les polymères 4,4'-dihalogénés (**fig. 29**). On observe dans la partie supérieure des spectres un massif très imposant, qui révèle un ensemble de corrélations impliquant les différents protons aliphatiques (●●, ●●, ●●) ainsi qu'un signal de corrélation avec les protons aromatiques (●●). Ceux-ci ne nous apprennent pas grand chose, car compte tenu du nombre de protons aliphatiques et de la mobilité des chaînes latérales, on peut s'attendre à trouver une proximité de ceux-ci avec à peu près n'importe lequel des autres atomes qui constituent le polymère...

En revanche, le signal ●● de coordonnées (6,4 ppm ; $2 \times 6,4$ ppm) est plus instructif. Le fait qu'il soit de si faible intensité, presque confondu avec le bruit de fond, permet d'écartier sans aucun doute l'existence d'une corrélation intramoléculaire entre deux protons aromatiques d'une même unité bithiophène, autrement dit d'un « face-à-face » entre les protons des positions 3 et 3' d'un même bithiophène ; un signal si faible correspond plus vraisemblablement à une corrélation intermoléculaire, probablement entre deux protons 3,3' de deux chaînes macromoléculaires impliquées dans un empilement ségrégué. Il s'agit donc d'un indice très fort en faveur d'une conformation « tête-bêche » des deux cycles qui constituent l'unité bithiophène.

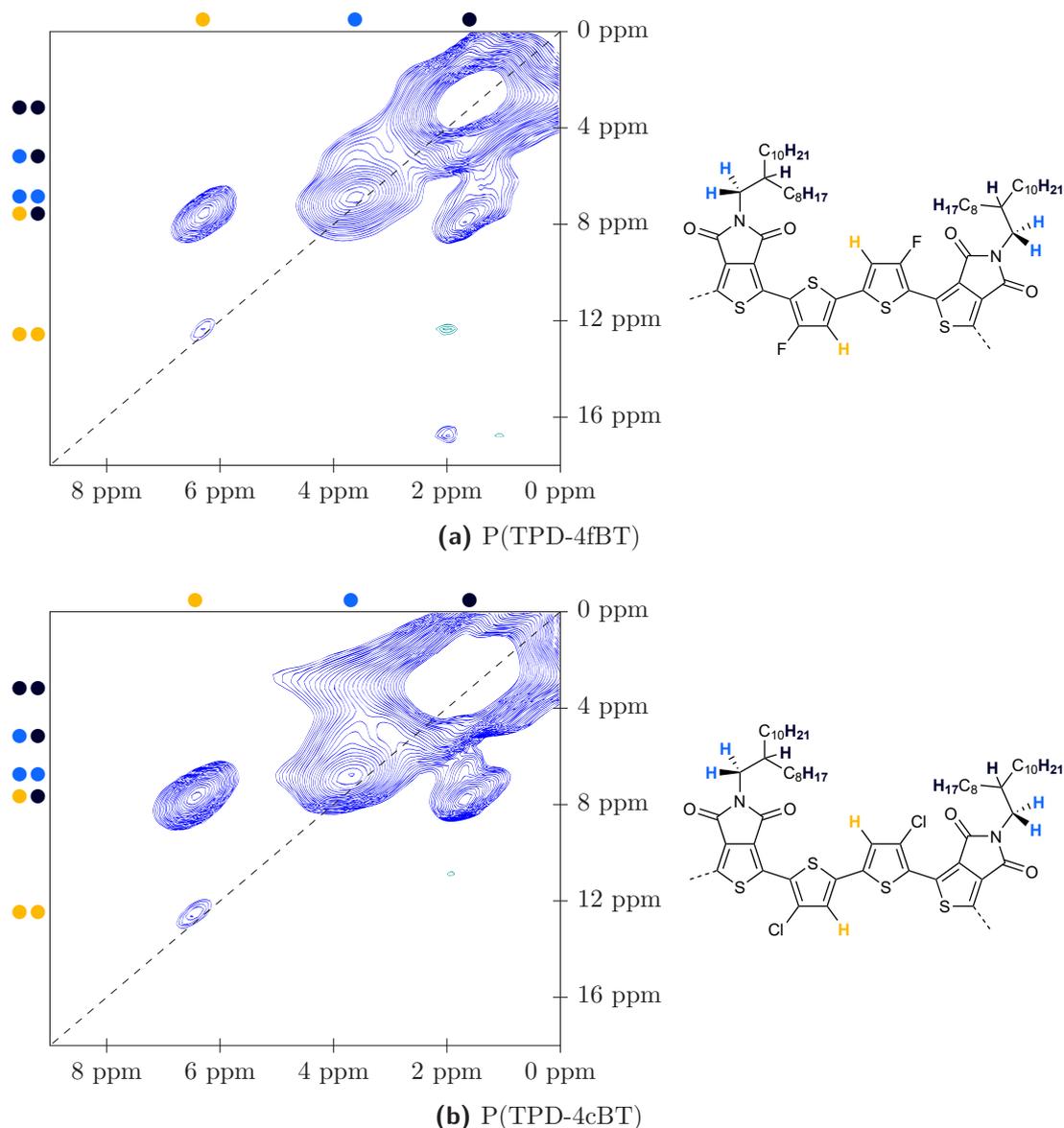
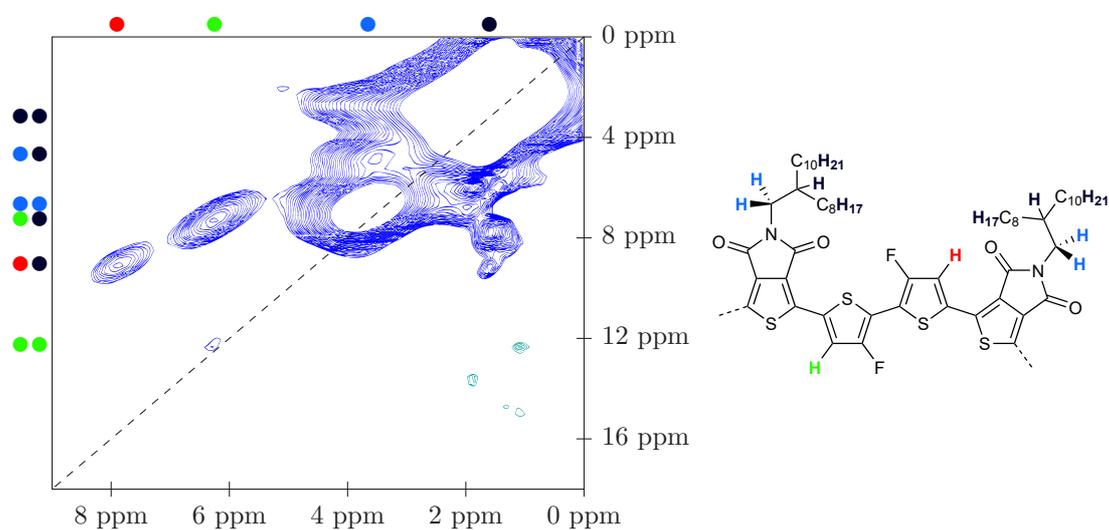


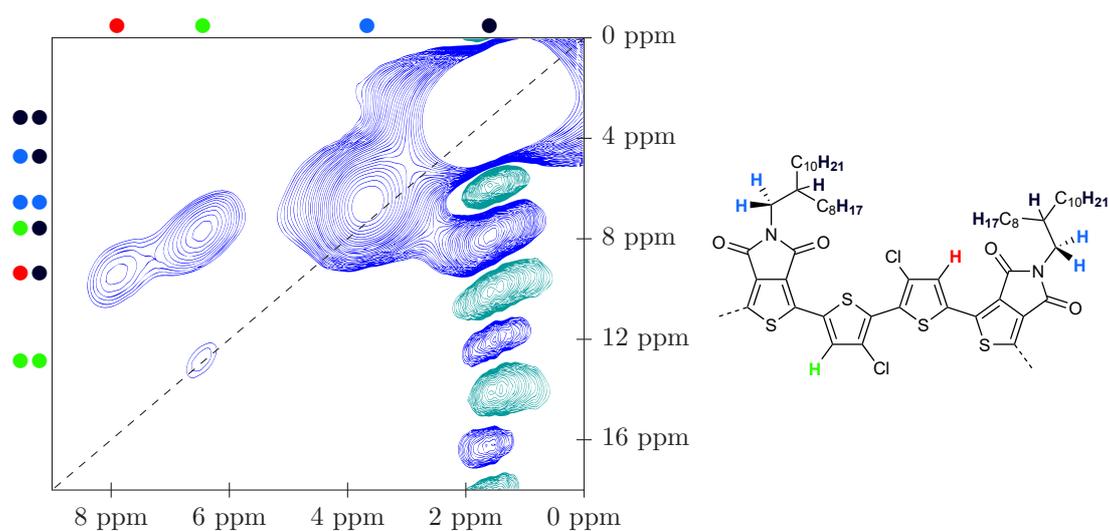
Fig. 29 – Spectres RMN-MAS ^1H DQ-SQ des copolymères thiénopyrroledione/bithiophène 4,4'-dihalogénés

Intéressons-nous maintenant aux deux polymères 3,3'-dihalogénés (**fig. 30**). La structure générale des deux spectres est assez semblable aux cas précédents, avec, dans la partie supérieure, les signaux de corrélation impliquant les protons aliphatiques (soit entre eux : ●●, ●●, ●●, soit avec les protons aromatiques : ●●, ●●) qui ne nous sont pas d'une grande utilité pour la compréhension des structures macromoléculaires.

La partie inférieure gauche du spectre comprend, à chaque fois, un signal ●● extrêmement faible, presque confondu avec le bruit de fond, au point de coordonnées (6, 4 ppm ; 2 × 6, 4 ppm), et qui correspond à la corrélation des protons aromatiques orientés vers le soufre avec eux-mêmes; nous pouvons l'attribuer à une proximité intermoléculaire de ces atomes entre chaînes macromoléculaires voisines. Indirectement, cela confirme donc notre analyse précédente sur le caractère intermoléculaire de la corrélation entre les protons aromatiques des polymères 3,3'-halogénés, qui était également de très faible intensité. L'absence de signaux ●● correspondant à la même corrélation pour les protons aromatiques orientés vers le carbonyle ne remet pas en cause cette interprétation, de tels signaux pouvant tout à fait se retrouver complètement noyés dans le bruit de fond du spectre.



(a) P(TPD-3fBT) (ℓ)



(b) P(TPD-3cBT) (ℓ)

Fig. 30 – Spectres RMN-MAS ^1H DQ-SQ des copolymères thiényrroledione/bithiophène 3,3'-dihalogénés

Terminons notre série de copolymères avec le cas du P(TPD-BT) non-halogéné (**fig. 31**). Nous retrouvons dans la partie haute du spectre les signaux de corrélation des protons aliphatiques (entre eux : ●●, ●●, ●● ou avec les protons aromatiques : ●●, ●●) qui nous sont toujours aussi peu utiles. La partie inférieure du spectre est plus intéressante, mais aussi plus difficile à lire dans ce cas, car nous avons vu qu'au déplacement chimique $\delta = 6,3$ ppm, il y avait superposition de deux signaux, correspondant respectivement :

- aux protons des positions 4 et 4' tournés vers le soufre du TPD (●);
- à tous les protons des positions 3 et 3' (●).

Or cette superposition en RMN monodimensionnelle va évidemment se traduire par une superposition en DQ-SQ, de sorte que le signal sur la diagonale au point de coordonnées (6,3 ppm ; $2 \times 6,3$ ppm) peut théoriquement correspondre à trois corrélations :

- une corrélation entre les protons en 4,4' (●●);
- une corrélation entre les protons en 3,3' (●●);
- une corrélation des protons en 3,3' avec les protons en 4,4' (●●).

La corrélation ●● peut être négligée : nous avons vu précédemment qu'elle produisait des signaux de corrélation extrêmement faibles. La corrélation ●● est quant à elle forcément présente, car la structure même de la macromolécule implique que tout proton en position 3 ou 3' soit immédiatement voisin d'un proton en position 4 ou 4'; on retrouve d'ailleurs, juste en-dessous, les deux signaux de corrélation des protons en 3,3' avec les protons en 4,4' plus déblindés (●●). Quant à la corrélation ●● qui signifierait que les atomes d'hydrogène se font face, au moins en partie, il n'est à première vue pas possible de l'écarter.

Il est possible, pour s'assurer de la géométrie du motif bithiophène, de comparer les intensités (plus exactement le rapport d'intégration) des deux signaux de corrélation qui occupent la partie inférieure gauche du spectre. Faisons dans un premier temps l'hypothèse que l'intégralité des motifs bithiophène sont en conformation « tête-bêche » ; il en résulterait l'absence d'une corrélation ●●, soit finalement :

$$I_{\bullet\bullet} \approx \frac{2 \times 0,3}{0,7} I_{\bullet\bullet} \approx 0,86 I_{\bullet\bullet}$$

car d'une part, nous avons montré qu'il y avait environ 30 % de protons 3,3' tournés vers le soufre et 70 % de protons 3,3' tournés vers le carbonyle, et d'autre part, la corrélation ●● est positionnée sur la diagonale, de sorte que les deux signaux se superposent, alors que ceux de la corrélation ●● forment deux taches distinctes.

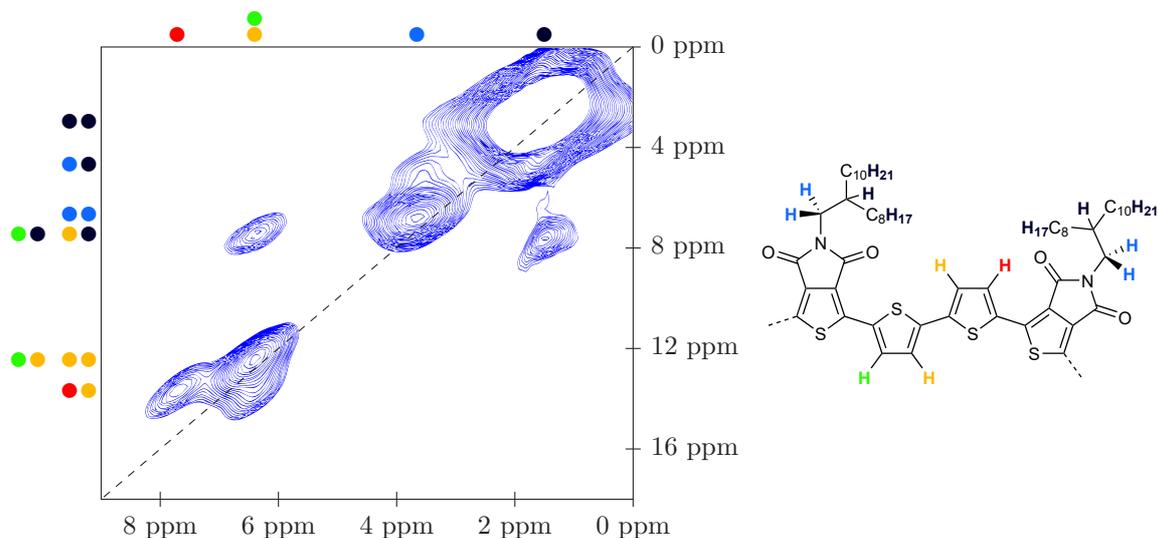


Fig. 31 – Spectre RMN-MAS ^1H DQ-SQ du P(TPD-BT) (ℓ)

Or nos mesures sont très différentes : on obtient $I_{\bullet\bullet} \approx 1,88 I_{\bullet\bullet}$ soit une valeur beaucoup plus élevée que prévu. C'est donc qu'en réalité, il y a superposition d'un autre signal de corrélation au même point du spectre, en l'occurrence la corrélation entre les protons en 3,3' dont l'intensité vaut $I_{\bullet\bullet}$. Il y a donc une partie au moins des motifs bithiophène dont les atomes d'hydrogène des positions 3 et 3' se font face, autrement dit dont les deux cycles thiophène sont orientés dans le même sens. Il est même possible d'en évaluer la proportion, quoique très grossièrement, en réarrangeant comme précédemment un système de deux équations à trois inconnues :

$$\begin{cases} I_{\bullet\bullet} \approx 0,86 I_{\bullet\bullet} \\ I_{\bullet\bullet} + I_{\bullet\bullet} \approx 1,88 I_{\bullet\bullet} \end{cases} \iff \begin{cases} I_{\bullet\bullet} \approx 1,02 I_{\bullet\bullet} \\ I_{\bullet\bullet} + I_{\bullet\bullet} \approx 1,86 I_{\bullet\bullet} \end{cases}$$

d'où par rapport membre-à-membre des deux équations :

$$I_{\bullet\bullet} \approx \frac{1,02}{1,86} (I_{\bullet\bullet} + I_{\bullet\bullet}) \approx 0,55 (I_{\bullet\bullet} + I_{\bullet\bullet})$$

ce qui équivaut à dire qu'il y a approximativement 55 % de bithiophènes dont les deux cycles sont dans le même sens, et, par élimination, 45 % en conformation « tête-bêche ». Ces valeurs doivent cependant être considérées avec une extrême précaution et être regardées, au mieux, comme des ordres de grandeurs.

2c. RMN TQ-SQ du proton

Afin de confirmer nos hypothèses sur la conformation du bithiophène dans le cas du polymère non-halogéné, nous avons réalisé une analyse en TQ-SQ (*triple-quantum single-quantum*). Cette technique est également une spectroscopie de RMN bidimensionnelle et peut être considérée comme l'extension de la DQ-SQ à des corrélations entre trois noyaux. On représentera les déplacements chimiques sur l'axe des abscisses et les corrélations sur l'axe des ordonnées, sachant que cette fois, les seules corrélations sondées seront celles qui impliqueront trois noyaux distincts de déplacements chimiques respectifs δ_1 , δ_2 et δ_3 , lesquels généreront des signaux aux points de coordonnées $(\delta_1 ; \delta_1 + \delta_2 + \delta_3)$, $(\delta_2 ; \delta_1 + \delta_2 + \delta_3)$ et $(\delta_3 ; \delta_1 + \delta_2 + \delta_3)$. Par ailleurs, de même qu'en DQ-SQ, les autocorrélations *stricto sensu* n'apparaissent pas : un signal présent sur la diagonale* au point de coordonnées $(\delta ; 3\delta)$ correspondra à une proximité spatiale entre trois noyaux différents de même déplacement chimique δ .

L'inconvénient de cette méthode est sa très faible sensibilité, qui nous oblige, même avec des spectromètres à très hauts champs, à recourir à des durées d'acquisition extrêmement longues. Pour le seul spectre du P(TPD-BT), nous avons fait durer notre acquisition pendant trois jours (contre environ trois heures pour la DQ-SQ).

Dans le cas qui nous occupe, nous nous intéressons aux corrélations entre les protons aromatiques des positions 4, 3 et 3' (ou, ce qui revient au même, des positions 3, 3' et 4'). Nous savons en effet que pour des raisons structurales, il y a toujours corrélation entre les protons des positions 3 et 4 d'une part, 3' et 4' d'autre part ; la TQ-SQ permet de déterminer si ces couples de protons sont, ou non, à proximité d'un troisième proton aromatique, celui de l'autre cycle du bithiophène, respectivement en position 3' ou 3.

Comme nous pouvions nous y attendre, l'ensemble du spectre (**fig. 32**) est écrasé par un signal extrêmement massif dans le coin supérieur droit, qui correspond à la corrélation des protons aliphatiques (●●●). Toutefois, en zoomant sur la zone où l'on s'attend à trouver nos signaux de corrélation entre protons aromatiques, on peut parvenir à repérer, sur la diagonale, un signal correspondant à la corrélation de deux protons en positions 3 et 3' avec un troisième proton, situé en position 4 ou 4' et tourné vers le soufre du TPD (●●●).

* En TQ-SQ, on appellera « diagonale » la droite d'équation $y = 3x$.

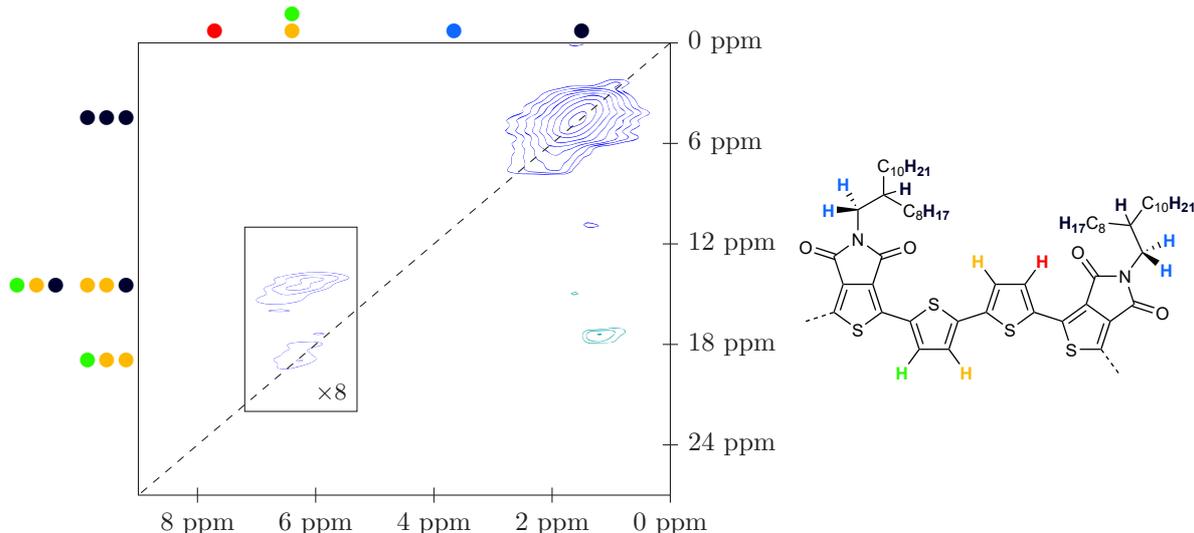


Fig. 32 – Spectre RMN-MAS ^1H TQ-SQ du P(TPD-BT) (ℓ)

En outre, une corrélation voisine, d'intensité à peu près équivalente, entre deux protons aromatiques et la chaîne aliphatique (●●●●●●●●) permet de confirmer notre interprétation en prouvant que ces signaux sont autre chose que du simple bruit de fond.

2d. RMN du fluor

Pour terminer nos caractérisations des différents polymères halogénés, l'idéal serait de compléter nos analyses en RMN du proton par de la RMN des différents halogènes. Cela ne pose pas de problème dans le cas du fluor. Cet élément présente en effet l'avantage d'être naturellement composé à 100 % de fluor 19 (^{19}F) qui possède :

- un spin non-nul ($S = \frac{1}{2}$) qui lui permet de résonner sous l'effet d'un champ magnétique ;
- un rapport gyromagnétique extrêmement élevé ($\gamma = 2,52 \times 10^8 \text{ rad/s} \cdot \text{T}$) qui lui permet d'être presque aussi sensible que le proton ($\gamma = 2,68 \times 10^8 \text{ rad/s} \cdot \text{T}$)^[23]

Il est donc possible de faire sans aucune difficulté de la RMN monodimensionnelle et de la DQ-SQ du fluor, même à l'état solide.

C'est, en revanche, quasiment impossible dans le cas du chlore, compte tenu des technologies actuelles de spectroscopie de résonance magnétique nucléaire à l'état solide. Rappelons en effet que l'élément chlore est, dans la nature, composé de deux isotopes :

- le chlore 35 (^{35}Cl) d'abondance relative 75,78 % ;
- le chlore 37 (^{37}Cl) d'abondance relative 24,22 %^[24]

Tous deux possèdent un spin non-nul de $\frac{3}{2}$ et sont donc théoriquement susceptibles de résonner sous l'effet d'un champ magnétique. Toutefois, la spectroscopie de RMN ne sonde qu'un seul isotope à la fois : faire de la RMN du chlore revient donc à ne travailler que sur une partie des atomes de chlore de l'échantillon. D'autre part, les rapports gyromagnétiques (et donc les sensibilités au champ magnétique) de ces deux isotopes sont beaucoup plus faibles que ceux du fluor ou de l'hydrogène : $\gamma = 2,62 \times 10^7 \text{ rad/s} \cdot \text{T}$ pour ^{35}Cl et $2,18 \times 10^7 \text{ rad/s} \cdot \text{T}$ pour ^{37}Cl ^[23] Finalement, on considère qu'à moins d'un enrichissement isotopique, la RMN ^{35}Cl est environ 280 fois moins sensible que la RMN ^1H , et la RMN ^{37}Cl environ 1500 fois moins sensible^[24]

Nous avons donc réalisé les spectres de RMN à l'angle magique des deux polymères fluorés pour l'isotope ^{19}F , d'abord en une dimension (**fig. 33**) en calibrant nos spectres par rapport à une référence interne au PTFE. Ce type de spectre se présente de la même façon que les spectres de la RMN du proton, à cette différence près que la gamme de déplacements chimiques est beaucoup plus large (elle va de -300 à 100 ppm, contre à peine -1 à 14 ppm en RMN ^1H).

Chacun des spectres ne présente qu'une unique bande, ce qui signifie que dans chaque polymère, tous les atomes de fluor se comportent de la même façon. Par ailleurs, les déplacements chimiques sont différents :

- le signal du P(TPD-3fBT) est à $-120,3$ ppm ;
- le signal du P(TPD-4fBT) est à $-113,9$ ppm.

L'atome de fluor est donc plus déblindé lorsqu'il est greffé sur les positions 4 et 4' du bithiophène que sur ses positions 3 et 3'.

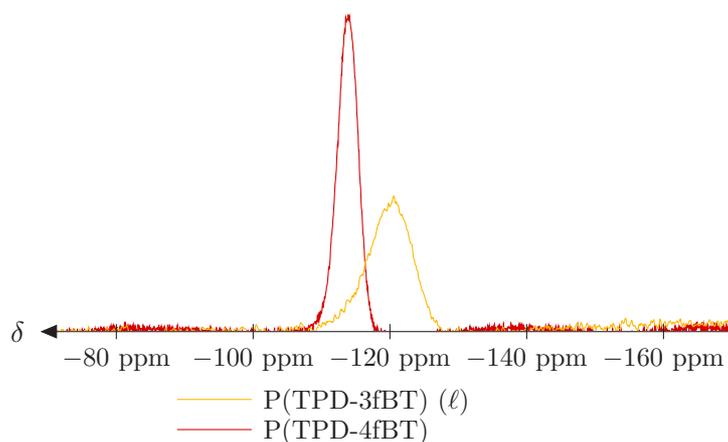


Fig. 33 – Spectres RMN-MAS ^{19}F des copolymères thiényrroledione/bithiophène fluorés

Nous avons interprété ce résultat de la façon suivante : dans le cas du P(TPD-3fBT), il est probable que les deux thiophènes soient orientés « tête-bêche », ce qui correspond à la conformation où chaque atome de fluor pointe, non pas vers l'autre atome de fluor, mais vers le soufre du thiophène voisin avec lequel il est susceptible de développer une liaison faible. En revanche, dans le cas du P(TPD-4fBT), les atomes de fluor ont deux possibilités : pointer en direction du soufre du TPD, ou pointer en direction du groupement carbonyle du TPD. Dans le premier cas, le déplacement chimique serait peu différent de celui observé pour le P(TPD-3fBT) ; en revanche, en pointant vers l'oxygène du carbonyle, nettement plus électronégatif que le soufre, le fluor sera beaucoup plus déblindé et aura donc un déplacement chimique bien plus élevé, soit un déplacement du signal vers la gauche du spectre.

La RMN du chlore a quant à elle été impossible à mettre en œuvre, pour les raisons déjà mentionnées. Toutefois, nous avons pu constater grâce aux différentes analyses à l'état solide que les propriétés des polymères fluorés et chlorés étaient deux à deux très similaires ; en particulier, leurs spectres en RMN monodimensionnelle du proton sont quasi-superposables, de même que leurs spectres en DQ-SQ. Il semble donc bien que dans cette série de matériaux, la nature de l'halogène influence en réalité très peu les propriétés des polymères, et notamment leur géométrie, de sorte qu'il n'est pas déraisonnable de proposer l'extrapolation de nos conclusions issues de la RMN du fluor au cas des deux analogues chlorés de ces polymères.

2e. Vérification par DFT des interprétations des spectres

Sous réserve que les comportements des polymères fluorés et chlorés soient deux à deux similaires, la RMN à l'angle magique nous a donc permis de caractériser entièrement la géométrie de nos copolymères thiényrroledione/bithiophène. Tout ceci repose cependant sur une hypothèse importante, qu'il convient de vérifier : le fait que les protons des positions 4 et 4' du bithiophène produisent deux signaux à des déplacements chimiques différents en raison de leurs orientations respectives dans les directions du soufre ou du carbonyle voisins.

Nos mesures de RMN monodimensionnelle du proton peuvent heureusement être confrontées à des modélisations numériques par DFT afin de vérifier que nous ne faisons pas fausse route en proposant cette interprétation. Les outils de calcul dont nous disposons sont en effet capables de modéliser, en plus de la géométrie optimale des molécules, de leurs densités électroniques et de leurs niveaux d'énergie, les spectres de résonance magnétique nucléaire qui leur sont associés. En l'occurrence, nous avons travaillé avec des triades TPD/bithiophène/TPD qui, à la longueur de la chaîne alkyle près, correspondent en fait aux modèles moléculaires dont nous avons décrit la synthèse et l'étude plus tôt dans ce chapitre.

Bien que la DFT soit souvent utilisée pour prédire la conformation d'énergie minimale d'une molécule, autrement dit sa géométrie la plus favorisée, il est possible de forcer un modèle à adopter une géométrie donnée et d'en déduire des propriétés énergétiques et électroniques dans cette situation spécifique. C'est ce que nous avons fait ici, en modélisant deux triades respectivement 3,3'-difluorées et 4,4'-difluorées, et en imposant pour chacune d'elles deux conformations : l'une avec les motifs TPD et bithiophène dans le même sens, l'autre avec les motifs TPD et bithiophène « tête-bêche ». Dans chacun de ces quatre cas, nous avons calculé le déplacement chimique $\delta_{H,BT}$ des deux autres protons du bithiophène ; à titre de comparaison, les déplacements chimiques $\delta_{H,TPD}$ des protons du thiénopyrroledione ont également été calculés.

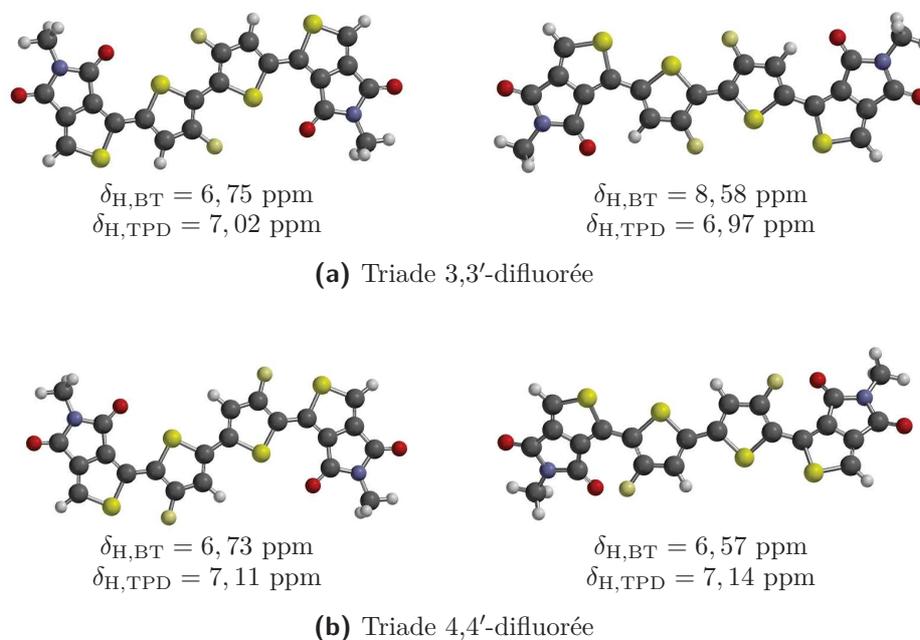


Fig. 34 – Déplacements chimiques des protons aromatiques du bithiophène dans les triades TPD/bithiophène/TPD modélisées par DFT

Les modélisations (**fig. 34**) sont tout à fait conformes à notre hypothèse de travail : les déplacements chimiques des protons en 4,4' tournés vers le soufre, des protons en 3,3' tournés vers le soufre et des protons en 3,3' tournés l'un vers l'autre sont presque identiques, et leur valeur moyenne de 6,7 ppm est tout à fait compatible avec les déplacements chimiques de 6,3 ou 6,4 ppm mesurés par RMN à l'angle magique. En revanche, les protons en 4,4' tournés vers le carbonyle possèdent un déplacement chimique beaucoup plus important d'environ 8,6 ppm, lui aussi compatible avec les valeurs mesurées à 7,6 ou 7,9 ppm.

Idéalement, il aurait été souhaitable de réaliser le même genre d'analyse pour les atomes de fluor, afin de vérifier que les déplacements chimiques mesurés par RMN à l'angle magique du fluor sont bien compatibles avec notre interprétation ; nos outils de modélisation ne nous ont cependant pas permis de réaliser ce type de calcul.

2f. Conclusion sur les copolymères TPD/bithiophène

Rassemblons à présent les informations fournies par l'analyse de nos polymères en spectroscopie de résonance magnétique nucléaire à l'angle magique. Dans l'hypothèse où les polymères chlorés se comportent de la même façon que leurs analogues fluorés, les géométries respectives de nos cinq chaînes macromoléculaires se trouvent donc désormais complètement caractérisées.

Très clairement, le polymère non-halogéné (**fig. 35**) apparaît comme le polymère le moins structuré de cette famille, ce qu'indiquait déjà la spectroscopie d'absorption UV/visible. La RMN monodimensionnelle du proton nous a permis de montrer que :

- 30 % des enchaînements TPD/thiophène sont « tête-bêche » ;
- 70 % des enchaînements TPD/thiophène sont dans le même sens.

Par ailleurs, la DQ-SQ et la TQ-SQ ont montré qu'au moins une partie des enchaînements thiophène/thiophène ne sont pas « tête-bêche », et nous avons vu qu'il était même possible d'évaluer les proportions :

- 45 % des motifs bithiophène sont « tête-bêche » ;
- 55 % des motifs bithiophène sont dans le même sens.

Si nous faisons l'hypothèse que la conformation d'un enchaînement ne dépend pas des enchaînements voisins, le P(TPD-BT) verrait donc coexister toutes les conformations possibles, avec vraisemblablement une nette préférence pour les conformations où les cycles sont dans le même sens, donc pour celles qui induisent une forte courbure de la chaîne macromoléculaire.

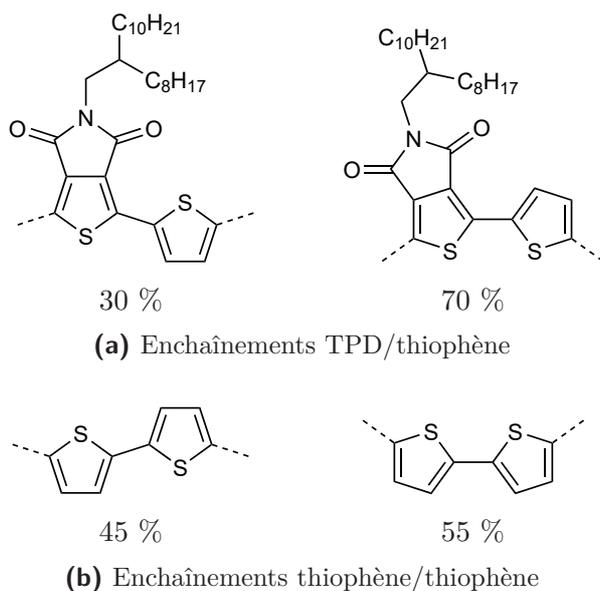


Fig. 35 – Conformations des motifs aromatiques dans le P(TPD-BT)

L'halogénéation des positions 3 et 3' du bithiophène permet aux polymères de gagner en structuration (**fig. 36**) : la RMN DQ-SQ du fluor semble indiquer que la totalité des bithiophènes du P(TPD-3fBT) adoptent une conformation « tête-bêche », et nous avons vu qu'il était raisonnable d'extrapoler ce constat au cas du P(TPD-3cBT). Compte tenu de nos connaissances sur les propriétés du fluor et du chlore, exposées dans le chapitre II de cette thèse, nous pouvons émettre l'hypothèse très vraisemblable qu'il y a formation de verrous conformationnels, en l'occurrence de liaisons $F \cdots S$ et $Cl \cdots S$ permettant le blocage et la planarisation du motif bithiophène.

En revanche, les enchaînements TPD/thiophène coexistent sous deux conformations dans des proportions à peu près équimolaires, comme le montre la RMN monodimensionnelle du proton. C'est cohérent avec le fait qu'aucun verrou conformationnel n'existe sur les côtés du bithiophène, permettant au motif thiéno-pyrroledione de librement pivoter par rapport à son comonomère.

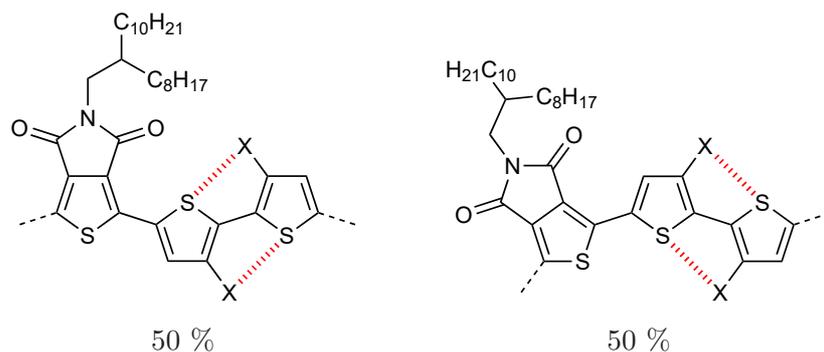


Fig. 36 – Conformations des motifs aromatiques dans le P(TPD-3fBT) et le P(TPD-3cBT)

Enfin, l'halogénéation des positions 4 et 4' permet une structuration maximale des chaînes macromoléculaires (**fig. 37**), comme nous pouvons nous y attendre compte tenu de l'insolubilité du P(TPD-4fBT) et du P(TPD-4cBT) et de leurs spectres d'absorption UV/visible très bien découpés en bandes vibroniques. La RMN du fluor montre en effet que le fluor (et donc vraisemblablement aussi le chlore) est capable de développer des liaisons faibles avec le carbonyle du motif thiéno-pyrroledione, ce qui force ce motif à s'orienter dans le même sens que les thiophènes qui l'entourent ; il y a donc ici formation de verrous conformationnels de part et d'autre du TPD.

D'autre part, il apparaît également, d'après la DQ-SQ, que l'ensemble des bithiophènes adoptent là aussi une conformation « tête-bêche ». Il est plus difficile d'en déceler l'origine, puisqu'il n'y a pas de verrou conformationnel interne au bithiophène ; il est cependant probable que la conformation « tête-bêche » soit en fait la seule conformation géométriquement possible, car compte tenu de la courbure importante de l'enchaînement thiophène/TPD/thiophène dans lequel les trois cycles voisins sont dans le même sens, la prolongation de cette courbure par trois cycles supplémentaires dans le même sens reviendrait à donner à la chaîne macromoléculaire une structure circulaire, avec une très forte gêne stérique.

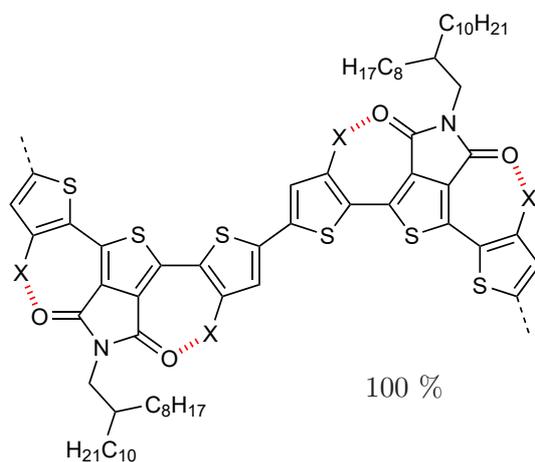


Fig. 37 – Conformation des motifs aromatiques dans le P(TPD-4fBT) et le P(TPD-4cBT)

Tous ces résultats expliquent les médiocres mobilités de charges dans nos matériaux, y compris dans le P(TPD-BT). Il semble en effet qu'en l'absence d'halogènes, les conformations spontanément privilégiées pour l'enchaînement TPD/thiophène soient celles où les deux cycles sont dans le même sens, et donc celles qui arrondissent le plus la chaîne macromoléculaire ; à l'échelle d'un polymère, une telle courbure est néfaste à la conjugaison et au transport de charges intramoléculaire, mais aussi au π -stacking et au transport de charges intermoléculaire, car les chaînes s'empilent d'autant plus difficilement les unes sur les autres qu'elles sont arrondies ou tordues.

On peut quantifier cette courbure en évaluant, sur l'ensemble d'une chaîne macromoléculaire, la proportion χ_{tb} de liaisons interaromatiques en conformation « tête-bêche », ici égale à :

$$\chi_{tb} \approx \frac{2 \times 30 \% + 45 \%}{3} = 35 \%$$

Les résultats un peu meilleurs des polymères 3,3'-halogénés pourraient alors s'expliquer par l'augmentation du nombre d'enchaînements « tête-bêche » qui tend à rendre les chaînes plus rectilignes et plus conjuguées, et donc les matériaux plus cristallins : les verrous conformationnels de ces polymères permettent de donner une conformation « tête-bêche » à toutes les liaisons thiophène/thiophène et à la moitié des liaisons TPD/thiophène, soit finalement :

$$\chi_{tb} \approx \frac{2 \times 50 \% + 100 \%}{3} \approx 66,7 \%$$

ce qui est presque deux fois plus que pour leur analogue non-halogéné.

En revanche, dans le cas des polymères 4,4'-halogénés, on impose au contraire une conformation unique, mais très arrondie et très peu propice au transport de charges intramolécule. On retombe à un taux de liaisons interaromatiques en conformation « tête-bêche » très bas :

$$\chi_{tb} \approx \frac{2 \times 0 \% + 100 \%}{3} \approx 33,3 \%$$

auquel vient probablement s'ajouter l'effet morphologique déjà mentionné : ces polymères formant des agrégats très peu solubles, leur dépôt sur le substrat des dispositifs les amène sans doute à former un film peu homogène, et donc peu propice au transport de charges intermolécule.

3. Retour sur les triades TPD/bithiophène/TPD

Puisque nous en avons eu l'occasion, nous avons également décidé d'analyser par spectroscopie de RMN à l'état solide nos triades TPD/bithiophène/TPD à chaînes *n*-dodécyle, qui étaient supposés nous servir de matériaux moléculaires modèles pour nos polymères. Nous espérons ainsi en apprendre davantage sur l'influence des halogènes dans les systèmes TPD/bithiophène.

De même que pour les polymères, plusieurs séries d'analyses ont été effectuées : de la RMN du proton en une dimension, de la DQ-SQ et de la RMN du fluor. Nous n'avons, en revanche, pas eu besoin de recourir à la TQ-SQ pour cette série de matériaux.

3a. RMN 1D du proton

Les spectres RMN monodimensionnels du proton (**fig. 38**) sont assez semblables à ceux de leurs analogues macromoléculaires. Ils présentent cependant quelques différences, la principale étant évidemment la présence d'un proton aromatique supplémentaire, celui situé en bout de chaîne, sur la position 3 du thiéno[2,3-*b*]pyrroledione : très déblindé, il génère un signal de déplacement chimique élevé (●) aux alentours de 8 ppm.

Par ailleurs, la meilleure résolution des signaux, et particulièrement ceux correspondant aux hydrogènes aliphatiques, permet, dans le cas des deux triades 3,3'-dihalogénées, de distinguer en plus des protons du premier groupe méthylène de la chaîne *n*-dodécyle (●) les deux protons suivants situés en β de l'azote.

Mais la différence majeure est que la totalité des protons situés sur les positions 4 et 4' du bithiophène se comportent cette fois de la même façon (●) pour une molécule donnée : il n'y a plus de distinctions entre une partie d'entre eux qui pointerait vers le soufre du TPD et l'autre partie qui pointerait vers son carbonyle. Le fort déplacement chimique observé (7,3 ppm pour les triades 3,3'-dihalogénées, 8,1 ppm pour la triade nue) suggère que la totalité des protons en question sont orientés vers le carbonyle et impliqués dans une liaison faible avec son atome d'oxygène. Plus largement, le fait qu'aucun de ces signaux ne soit dédoublé suggère que les cinq molécules sont à symétrie centrale, ce que la RMN bidimensionnelle permettra de confirmer.

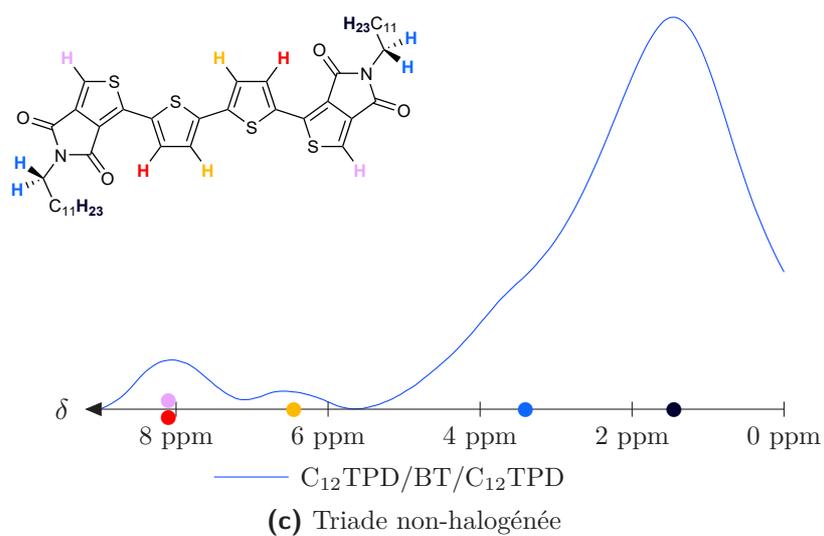
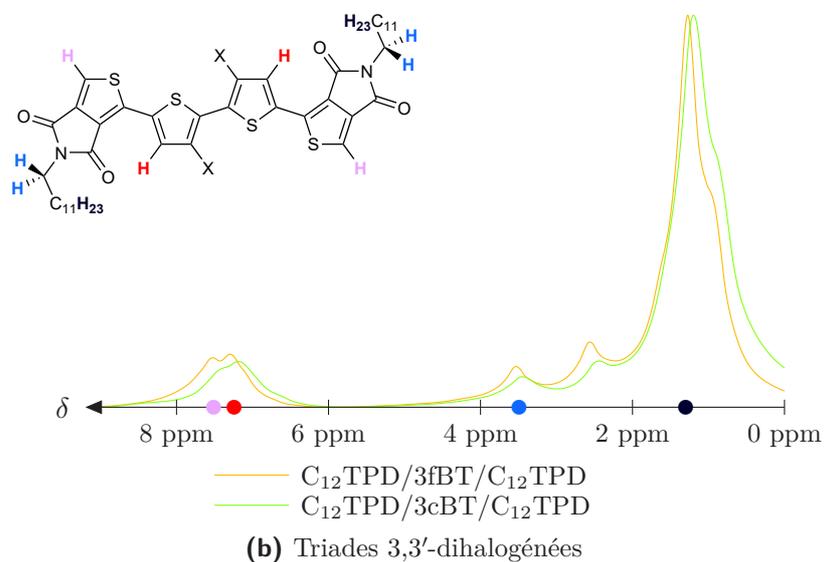
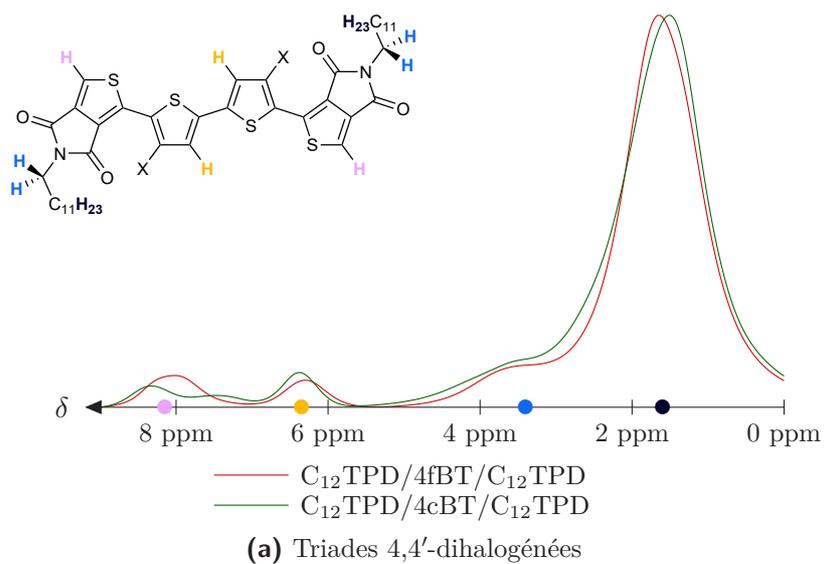


Fig. 38 – Spectres RMN-MAS ¹H des triades thiopyrroledione/bithiophène/thiopyrroledione

3b. RMN DQ-SQ du proton

Les spectres DQ-SQ des triades 4,4'-dihalogénées (**fig. 39**) présentent, dans leur partie supérieure, un ensemble de corrélations impliquant les protons des deux chaînes aliphatiques latérales, soit entre eux (●●, ●●, ●●), soit avec les protons aromatiques (●●, ●●), ce qui, une fois encore, ne nous est pas d'une grande utilité compte tenu de la longueur de ces chaînes.

Comme toujours, ce sont les signaux situés dans la partie inférieure gauche qui sont les plus intéressants. On y repère notamment les corrélations des protons en bout de chaîne avec eux-mêmes (●●) ou, dans le cas de la triade 4,4'-difluorée, avec les protons du bithiophène (●●) bien qu'elle soit alors de faible intensité; par définition, de telles corrélations sont forcément intermoléculaires, les atomes d'hydrogène aromatiques des deux motifs TPD étant structurellement très éloignés des autres protons aromatiques de la triade. On notera en revanche que la corrélation entre les protons des positions 3 et 3' du bithiophène (●●) est absente du spectre de la triade fluorée et largement négligeable dans le cas de la triade chlorée, son intensité étant alors inférieure à celle de corrélations intermoléculaires. Ces deux molécules présentent donc de façon certaine une conformation « tête-bêche » au niveau de leur motif bithiophène central.

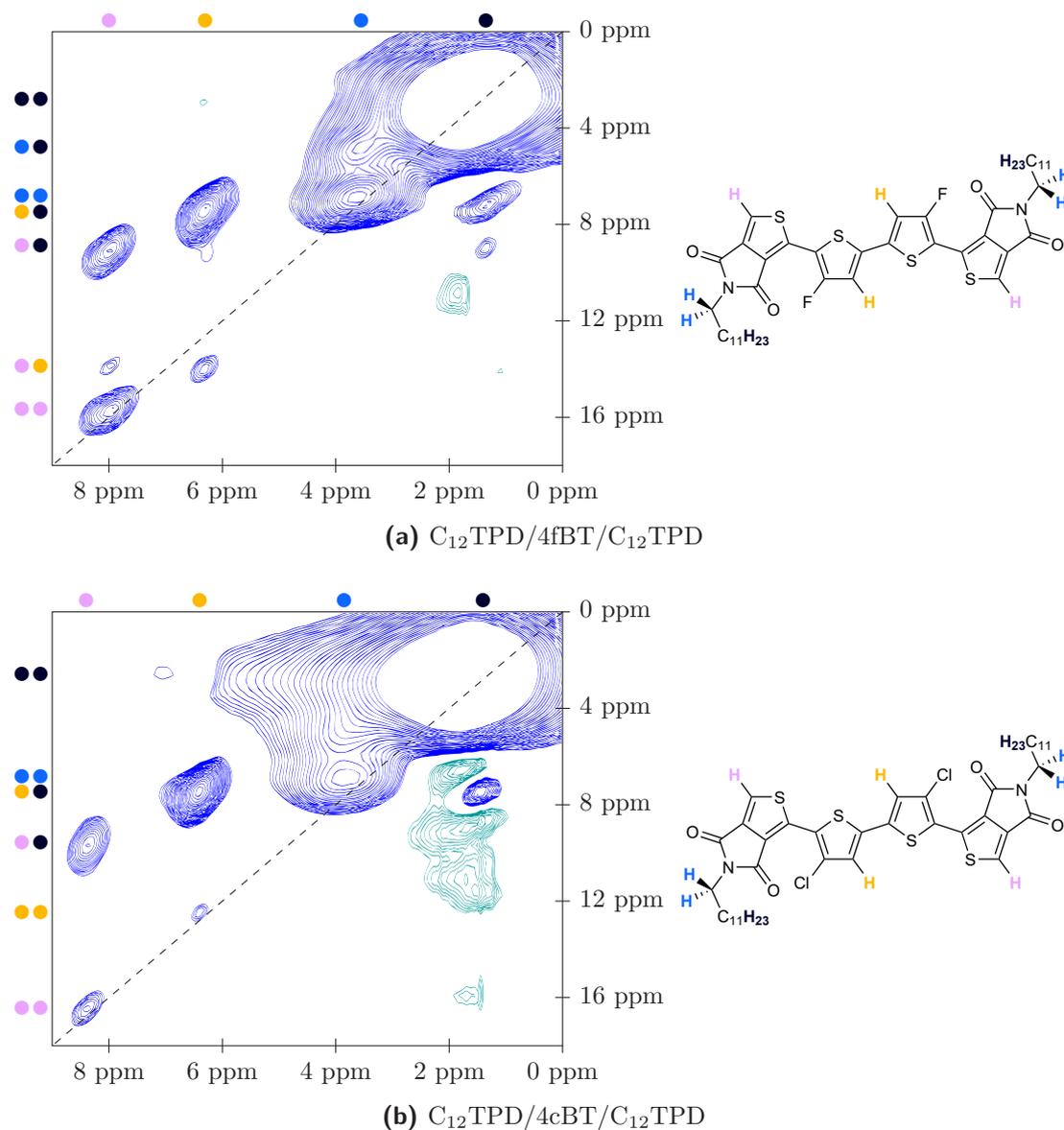


Fig. 39 – Spectres RMN-MAS ¹H DQ-SQ des triades 4,4'-dihalogénées

Les spectres des triades 3,3'-dihalogénées (**fig. 40**) présentent beaucoup moins de corrélations. On retrouve évidemment toujours les mêmes signaux impliquant les protons des chaînes latérales (●●, ●●, ●●, ●●) mais plus aucun qui n'implique que des protons aromatiques. Dans la mesure où, sur les deux précédents spectres, ces corrélations étaient pour la plupart de nature intermoléculaire, nous pouvons interpréter leur absence comme le résultat de l'éloignement des triades les unes des autres, ce qui est cohérent avec nos observations sur leur caractère non-cristallin et la probable présence d'une impureté dans ces deux matériaux, qui pourrait venir s'insérer entre elles et gêner leur rapprochement.

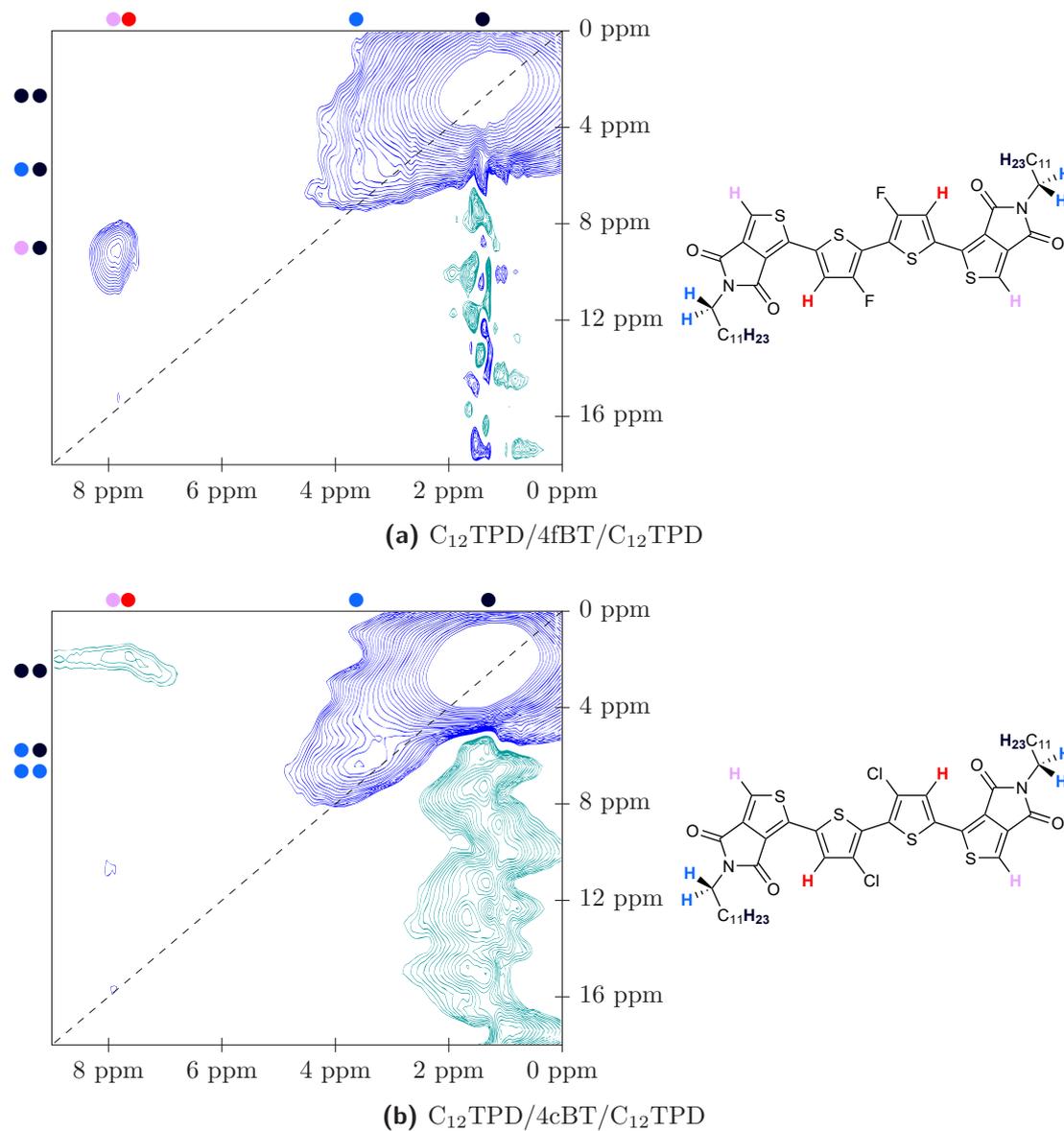


Fig. 40 – Spectres RMN-MAS ¹H DQ-SQ des triades 3,3'-dihalogénées

Il y a beaucoup plus de signaux de corrélations sur le spectre DQ-SQ de la triade non-halogénée (**fig. 41**), à commencer évidemment par les habituels signaux relatifs aux protons des chaînes aliphatiques latérales (●●, ●●, ●●, ●●). À ceux-ci viennent cependant s'ajouter des corrélations entre protons aromatiques, ce qui est cohérent avec le caractère très cristallin de ce matériau (rappelons qu'il était le seul à pouvoir être recristallisé, auquel cas il formait de très petites et très fines aiguilles rouges et brillante) qui va donc permettre la formation d'empilements de triades par π -stacking et donc le rapprochement des protons aromatiques de deux molécules distinctes.

La difficulté est que, comme dans le cas de son analogue macromoléculaire, il y a ici superposition de deux signaux de même déplacement chimique (●, ●) ce qui engendre la superposition de leurs corrélations respectives. Ainsi le signal situé tout en bas à gauche du spectre, au point de coordonnées (8, 1 ppm ; 2 × 8, 1 ppm), peut-il correspondre à :

- la corrélation intermoléculaire de protons 4,4' (●●);
- la corrélation intermoléculaire de protons en bout de chaîne (●●);
- la corrélation intermoléculaire de ces deux types de protons (●●).

Quant aux deux signaux situés légèrement plus haut, de part et d'autre de la diagonale, ils correspondent à la corrélation intramoléculaire des protons 4,4' avec leurs voisins en 3,3' (●●). Il n'y a, en revanche, aucune trace de corrélation (ni intermoléculaire et encore moins intramoléculaire) entre les protons des positions 3 et 3', ce qui confirme l'orientation « tête-bêche » des deux cycles du motif bithiophène dans cette triade, sans qu'il soit nécessaire de recourir à la TQ-SQ pour le prouver.

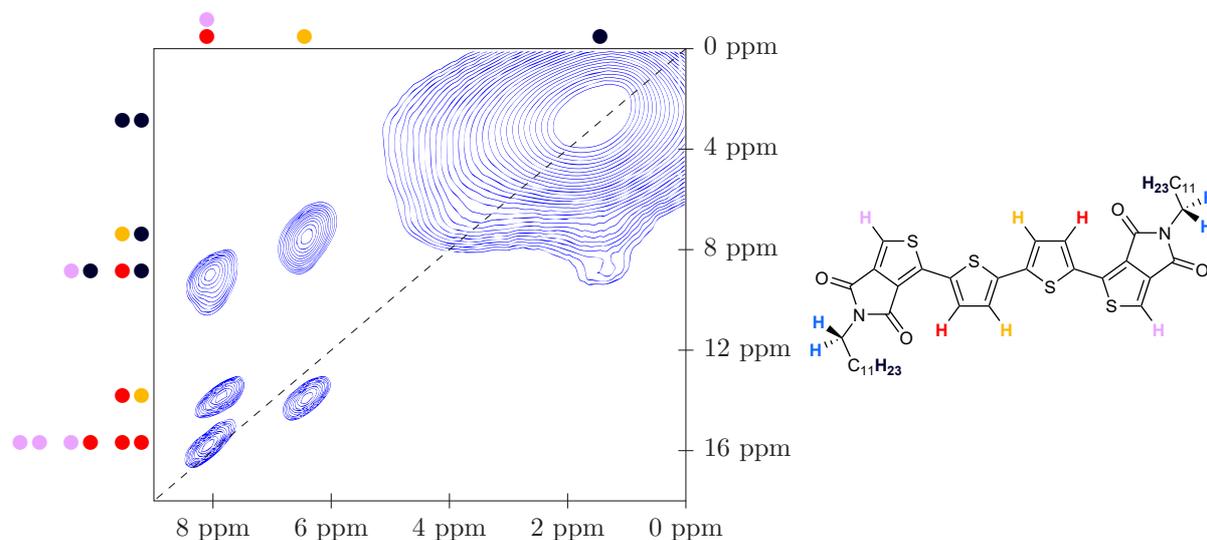


Fig. 41 – Spectres RMN-MAS ^1H DQ-SQ de la triade non-halogénée

3c. Conclusion provisoire sur les « modèles » moléculaires

Les analyses par RMN du fluor n'ayant pour l'instant pas pu être réalisées sur les triades TPD/bithiophène/TPD, celles-ci ne peuvent pas être considérées comme complètement caractérisées. Tout porte cependant à croire que ces nouvelles analyses ne nous réservent aucune surprise par rapport à ce que nous connaissons déjà du comportement du fluor dans les semi-conducteurs organiques, de sorte que nous pouvons nous risquer à émettre une prédiction :

- la RMN monodimensionnelle du fluor devrait donner des résultats similaires à ceux des polymères fluorés, confirmant que les atomes de fluor des positions 4 et 4' s'orienteraient préférentiellement vers le carbonyle du TPD ;
- la RMN DQ-SQ du fluor devrait confirmer l'absence de corrélation intramoléculaire entre les atomes de fluor des positions 3 et 3' ne sont pas l'un en face de l'autre, révélant une confirmation « tête-bêche » du bithiophène.

Au regard de telles hypothèses, que l'expérimentation devra évidemment confirmer dans un proche avenir, nos triades TPD/bithiophène/TPD ne pourraient donc plus prétendre à l'appellation de « modèles moléculaires » de nos polymères : en effet, elles ne possèdent vraisemblablement qu'une seule conformation, avec le motif bithiophène « tête-bêche » et le motif TPD orienté dans le même sens que le thiophène voisin, qui ne dépend donc évidemment pas de la nature et de la position des halogènes. Or nous avons montré qu'au contraire, leurs analogues

macromoléculaires font souvent coexister plusieurs confirmations, lesquelles sont fonction de la nature et de la position des halogènes sur le bithiophène. En ce sens, raisonner sur les triades pour expliquer le comportement des polymères apparaît donc comme une erreur de stratégie, que la RMN à l'angle magique nous a permis de révéler.

4. Discussion et perspectives

L'étude de la série de copolymères thiéno-pyrroledione/bithiophène effectuée dans ce chapitre nous a donc permis de mettre en évidence des effets de la fluoration et de la chloration assez différents de ceux observés dans le chapitre III pour les terpolymères benzothiadiazole/thiophène/thiénothiophène. La principale différence est qu'ici, nous n'avons observé aucun cas de gêne stérique induite par la présence des atomes de chlore, ou du moins qui leur soit spécifique : à l'exception de la mesure des niveaux d'énergie par voltampérométrie cyclique, la quasi-totalité des analyses ont donné pour les polymères fluorés et pour leurs analogues chlorés des résultats extrêmement proches, de sorte que dans cette famille de matériaux l'influence déterminante soit finalement exercée par la position de l'halogène, et non par sa nature.

En outre, il en va de même pour les triades TPD/thiophène/TPD que nous avons synthétisées en guise de modèles moléculaires de nos polymères, bien que nous ayons pu, par ailleurs, mettre en évidence les limites de cette stratégie.

La détermination de la géométrie des chaînes macromoléculaires par RMN à l'angle magique permet par ailleurs de tirer un certain nombre de conclusions relatives au développement d'interactions faibles à partir des atomes d'halogènes. La fluoration ou la chloration des positions 3 et 3' du bithiophène débouche clairement sur la génération de verrous conformationnels, permettant la rigidification (et sans doute la planarisation) de ce motif grâce à des liaisons $S \cdots F$ ou $S \cdots Cl$; un tel effet, assez intuitif, a déjà été décrit dans la littérature scientifique, notamment dans le cas bien connu du poly(3-alkyl-4-fluorothiophène)^[25] et il semble que dans cette situation il n'y ait pas de différence majeure entre les atomes de fluor et de chlore. La fluoration ou la chloration des positions 4 et 4' permet quant à elle de générer des verrous conformationnels avec le motif thiéno-pyrroledione; mais les liaisons faibles en question sont développées exclusivement dans la direction des atomes d'oxygène, ce qui induit une forte courbure dans les chaînes macromoléculaires, néfaste à la conjugaison et à l'empilement des chaînes macromoléculaires.

Cette étude pose donc nettement la problématique de la concurrence entre les différentes interactions faibles susceptibles de provoquer la rigidification d'une chaîne macromoléculaire. Dans notre cas, les halogènes des positions 4 et 4' auraient tout aussi bien pu développer des interactions faibles avec l'atome de soufre du TPD, ce qui aurait rendu les chaînes plus rectilignes et donc favorisé la conjugaison et la formation d'empilements supramoléculaires; cela n'a finalement pas été le cas, et ce sont les liaisons avec les atomes d'oxygène qui l'ont emporté, au détriment des performances des polymères.

Nos résultats expérimentaux peuvent être rapprochés de ceux de Y. Wu *et al.* (voir **fig. 42**) qui ont étudié l'influence de la position du chlore sur les propriétés de terpolymères benzodithiophène/thiophène/benzodithiophène-4,8-dione, notamment en termes de liaisons faibles. En fonction du côté du thiophène où est placé le chlore, il en résulte deux polymères extrêmement différents : le premier est très plan, grâce au développement de liaisons $S \cdots Cl$ et $S \cdots O$ de part et d'autre du thiophène, alors que dans le second cas, on observe une forte torsion, qui pourrait s'expliquer par la gêne stérique des deux atomes de chlore qui se retrouvent face à face, mais également par l'impossibilité de développer des liaisons faibles avec le soufre du motif benzodithiophènedione, équivalent au thiéno-pyrroledione de notre étude. Ces géométries très différentes se ressentent particulièrement en termes de propriétés opto-électroniques et photovoltaïques, puisque le polymère plan a un rendement de conversion de plus de 12 % alors que son régioisomère, lui, ne dépasse pas 0,2 %^[26]

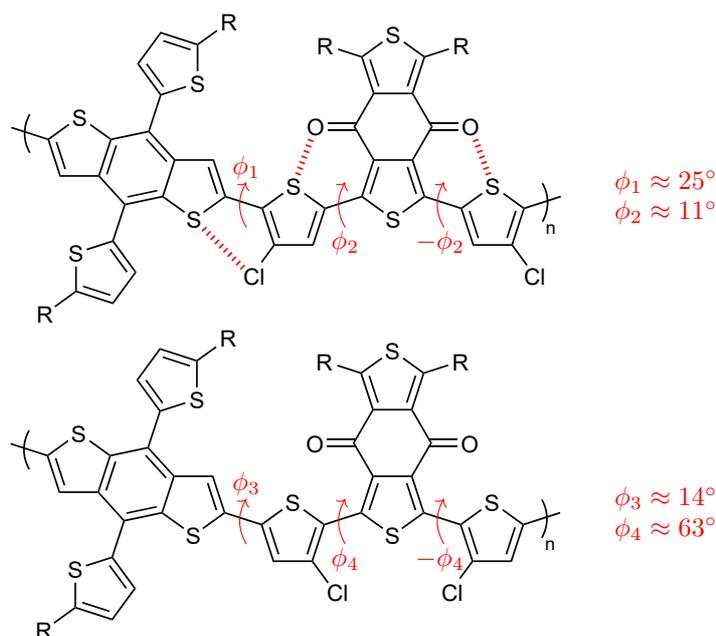


Fig. 42 – Représentation des polymères de Y. Wu *et al.* avec indication des angles dièdres calculés par DFT^[26]

Ce phénomène est difficilement explicable, et il est du moins certain que l'encombrement stérique n'est pas, ici, en cause; nous pourrions plutôt imaginer une raison liée à la densité électronique, par exemple une densité trop importante qui enrichirait trop l'atome de soufre pour lui permettre de jouer correctement son rôle d'atome électrodéficient dans une liaison faible avec un halogène. Quoi qu'il en soit, si nous avons pu, par nos travaux dans ce chapitre, mettre en évidence le développement préférentiel des liaisons faibles à partir de l'halogène vers le carbonyle plutôt que vers le soufre, l'exemple de Wu *et al.* semble permettre de dégager une règle plus générale, qu'il faudrait évidemment confirmer par d'autres travaux : il existe des atomes de soufre qui, comparés aux atomes de soufre des thiophènes, forment beaucoup plus difficilement des liaisons faibles avec les halogènes. Bien qu'à l'heure actuelle nous n'en comprenions pas encore toutes les raisons, cela reste un aspect de l'ingénierie moléculaire des polymères semi-conducteurs auquel il semble qu'il faille se montrer attentif à l'avenir.

Copolymères NDI/bithiophène pour la conversion photovoltaïque

I - Objectif général

La famille de bithiophènes régiosélectivement difluorés et dichlorés dont la synthèse a été présentée dans le chapitre IV présente l'avantage d'être facilement réutilisable pour la synthèse d'autres semi-conducteurs organiques macromoléculaires que les copolymères TPD/bithiophènes du chapitre V. Le motif bithiophène est en effet l'une des unités monomères les plus répandues pour la préparation de polymères semi-conducteurs de troisième génération, dans lesquelles il joue, en principe, le rôle de motif électrodonneur.

Il est donc tentant d'effectuer le couplage de ces différents bithiophènes avec d'autres unités électroattractrices que le thiéno[2,3-*b*]thiophène, de manière à étendre le champ de notre étude sur l'influence de la nature et de la position des halogènes dans les polymères semi-conducteurs. En l'occurrence, de nombreuses autres unités électroattractrices peuvent être envisagées (voir **fig. 1**) : le thiéno[3,4-*b*]thiophène, le bithiazole ou le thiazolothiazole, le benzothiadiazole et ses nombreux dérivés (quinoxaline, pyridothiadiazole, etc.), le dicétopyrrolopyrrole, le NDI ou son « extension » qu'est le PDI, pour nous cantonner aux plus courants...

La principale limitation que nous imposent nos bithiophènes est liée au fait qu'eux-mêmes ne possèdent pas de chaînes alkyles latérales : afin de garantir la solubilité du polymère, leur comonomère devra donc nécessairement en porter. Cette condition exclut, par exemple, le motif benzothiadiazole que nous avons utilisé dans le chapitre III (à moins de placer les chaînes alkyles sur les deux positions libres du cycle benzénique, ce qui est possible mais demeure une stratégie rarement utilisée pour les polymères semi-conducteurs) mais autorise certaines de ses variantes, comme le benzotriazole pour lequel l'atome de soufre est remplacé par un atome d'azote trivalent sur lequel une chaîne alkyle peut être aisément greffée.

Parmi tous ces motifs, l'un nous a semblé particulièrement intéressant : le naphthalène diimide ou « NDI ». Il s'agit d'une structure polycyclique comportant un motif naphthalène (deux cycles benzéniques fusionnés par l'une de leurs liaisons carbone-carbone) étendu, de chaque côté, par un imide cyclique ; chacun des atomes d'azote peut porter une chaîne latérale. Cette unité est caractérisée par ses niveaux d'énergie très bas (HOMO $\approx -7,0$ eV et LUMO $\approx -3,4$ eV^[1])

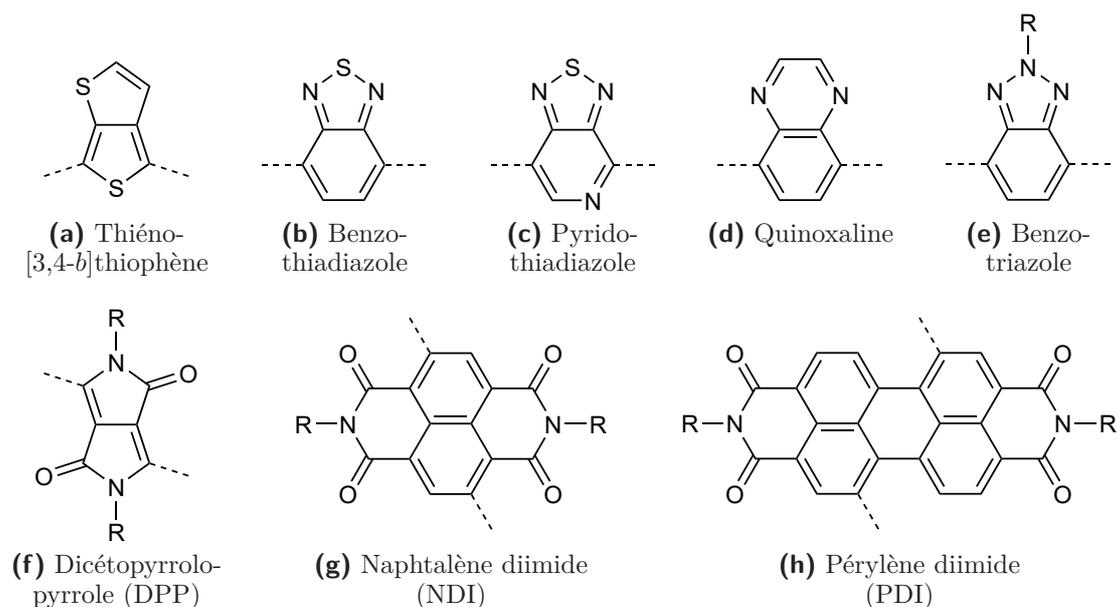


Fig. 1 – Exemples de motifs électroattracteurs utilisables

et, surtout, par sa très grande planarité : bien que seule la « plateforme » naphthalénique centrale soit aromatique et que les deux imides cycliques soient, pour leur part, aliphatiques, l'ensemble est généralement considéré comme presque parfaitement plan. Il en résulte un encombrement stérique fort mais très directionnel, qui s'exerce uniquement vis-à-vis de la périphérie du NDI, et, inversement, un accès très facile dans la direction orthogonale, ce qui lui permet de participer à un π -stacking intense. Par corollaire, il s'agit aussi d'une unité monomère qui tend à abaisser la solubilité des macromolécules. Ce dernier aspect peut néanmoins être contrôlé par l'utilisation de longues chaînes alkyles latérales, couramment de type 2-octyldodécyle^[2-16] et parfois même 2-décyltétradécyle!^[17,18]

K. Takimiya *et al.* ont par ailleurs constaté que lors de la copolymérisation du NDI, la LUMO était remarquablement peu affectée par l'hybridation, beaucoup moins notamment que pour des copolymères à base de TPD ou de benzothiadiazole ; ils attribuent ce phénomène à la très grande localisation de la LUMO sur le motif polycyclique du NDI^[1] Toujours est-il que ce comportement un peu particulier permet de garantir aux polymères à base de NDI un niveau LUMO aux alentours de $-3,9$ eV, ce qui rend leur utilisation peu pertinente en tant que matériau de type *p* dans une cellule solaire organique, mais beaucoup plus intéressante en tant que matériau de type *n*. En pratique, c'est d'ailleurs dans ce but que Guo et Watson avaient conçu le premier d'entre eux en 2008^[18] et c'est l'application que leur ont trouvée bon nombre d'équipes de recherche dans le monde : à titre d'exemples, avec de tels polymères comme matériaux accepteurs, l'équipe de B. J. Kim est parvenue à atteindre 6,6 % de rendement de conversion^[19,20] celle de R. Janssen et E. Wang 7,6 % en cellule classique et 9,0 % en cellule ternaire à deux matériaux donneurs,^[13] W. Zhong *et al.* 7,9 %^[8] et L. Gao *et al.* 8,2 %^[16] en cellule classique. Synthétiser une série de copolymères NDI/bithiophène halogénés nous permettrait donc d'orienter nos recherches vers le domaine en pleine expansion des accepteurs non-fulleréniques.

D'autre part, l'étude d'une série de copolymères NDI/bithiophène (voir **fig. 2**) nous permettra de poursuivre un certain nombre de travaux déjà existants, mais de sources différentes (donc pas forcément comparables) et, à notre sens, incomplets.

Il existe en effet, dans la littérature scientifique, de nombreux exemples de tels polymères où les unités NDI alternent avec des unités 2,2'-bithiophène non-halogénées, ne variant que par la longueur de leurs chaînes latérales^[3-10,18-21] ; ceux-ci sont même devenus des matériaux de type *n* de choix pour les cellules solaires organiques. Récemment, des variantes 3,3'-dihalogénées de

ces matériaux ont commencé à apparaître. Uddin *et al.* ont ainsi publié, en 2016, une étude sur la difluoration du motif bithiophène dans le copolymère NDI/bithiophène à chaîne 2-octyl-dodécyle; ils ont montré qu'il en résultait un abaissement des niveaux HOMO et LUMO et un léger épaississement de la bande interdite^[5] (**fig. 3 a**). Des résultats proches (quoique moins significatifs concernant le *gap* électrochimique) ont été obtenus deux ans plus tard par X. Xu *et al.*^[6] (**fig. 3 b**). Quant à l'analogue 3,3'-dichloré, il a été synthétisé en 2016 par G.-S. Ryu *et al.* et a permis de montrer un effet similaire de l'atome de chlore^[7] (**fig. 3 c**).

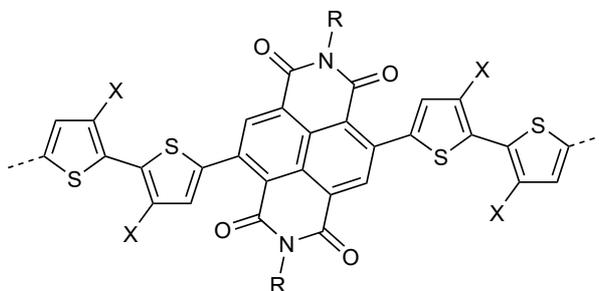


Fig. 2 – Structure générale des copolymères NDI/bithiophènes 3,3'-dihalogénés

	HOMO	LUMO	$E_{g,elec}$	$E_{g,opt}$
X = H	-5,75 eV	-3,78 eV	1,97 eV	1,50 eV
X = F	-5,99 eV	-3,90 eV	2,09 eV	1,60 eV

(a) M. A. Uddin *et al.*, 2016^[5]

	HOMO	LUMO	$E_{g,elec}$	$E_{g,opt}$
X = H	-6,26 eV	-4,06 eV	2,20 eV	1,44 eV
X = F	-6,38 eV	-4,17 eV	2,21 eV	1,55 eV

(b) X. Xu *et al.*, 2018^[6]

	HOMO	LUMO	$E_{g,elec}$	$E_{g,opt}$
X = H	-5,42 eV	-3,95 eV		1,47 eV
X = Cl	-5,72 eV	-4,03 eV		1,69 eV

(c) G.-S. Ryu *et al.*, 2016^{[7]*}

Fig. 3 – Mesure des niveaux des orbitales frontières des copolymères NDI/bithiophène selon différentes équipes de recherche

La comparaison des données numériques obtenues pour des matériaux normalement identiques (en l'occurrence les polymère non-halogéné et 3,3'-fluoré) montre la difficulté qu'il y a à travailler avec des résultats de sources diverses : les modes opératoires et les méthodes de calcul peuvent en effet s'avérer très différents d'une équipe à l'autre. Comme nous l'avons déjà souligné dans le chapitre II, il est donc délicat d'en tirer des conclusions sur l'influence de la chloration. Il nous a donc semblé pertinent de préparer à notre tour cette série de polymères, en la complétant, naturellement, par les polymères 4,4'-fluoré et 4,4'-chloré dont la synthèse n'a encore jamais été décrite.

* Dans ce cas, seule la LUMO a été mesurée par voltampérométrie cyclique : la HOMO a été estimée à partir de la LUMO et du *gap* optique, d'où l'absence de valeurs pour le *gap* électrochimique.

II - Synthèse et étude des copolymères

1. Synthèse du 2,6-dibromo-*N,N'*-dialkylnaphtalène diimide

Comme celle du thiényrroledione, la synthèse du NDI est largement décrite dans la littérature scientifique. Elle consiste généralement en deux étapes : en partant du dianhydride naphthalique ou « NDA », disponible commercialement, on effectue d'abord une bromation régio-sélective des positions 2 et 6 du naphthalène, puis on greffe la chaîne alkyle souhaitée. Pour notre part, nous nous sommes contentés de reprendre sans les modifier les modes opératoires décrits par A. Sarkar *et al!*^[22] pour la première réaction et par P. Pahlavanlu *et al!*^[23] pour la seconde.

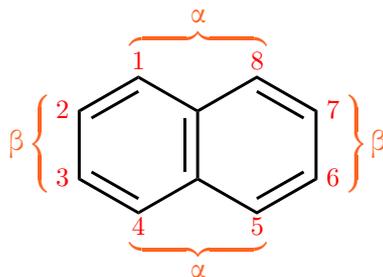


Fig. 4 – Nomenclature des positions du naphthalène

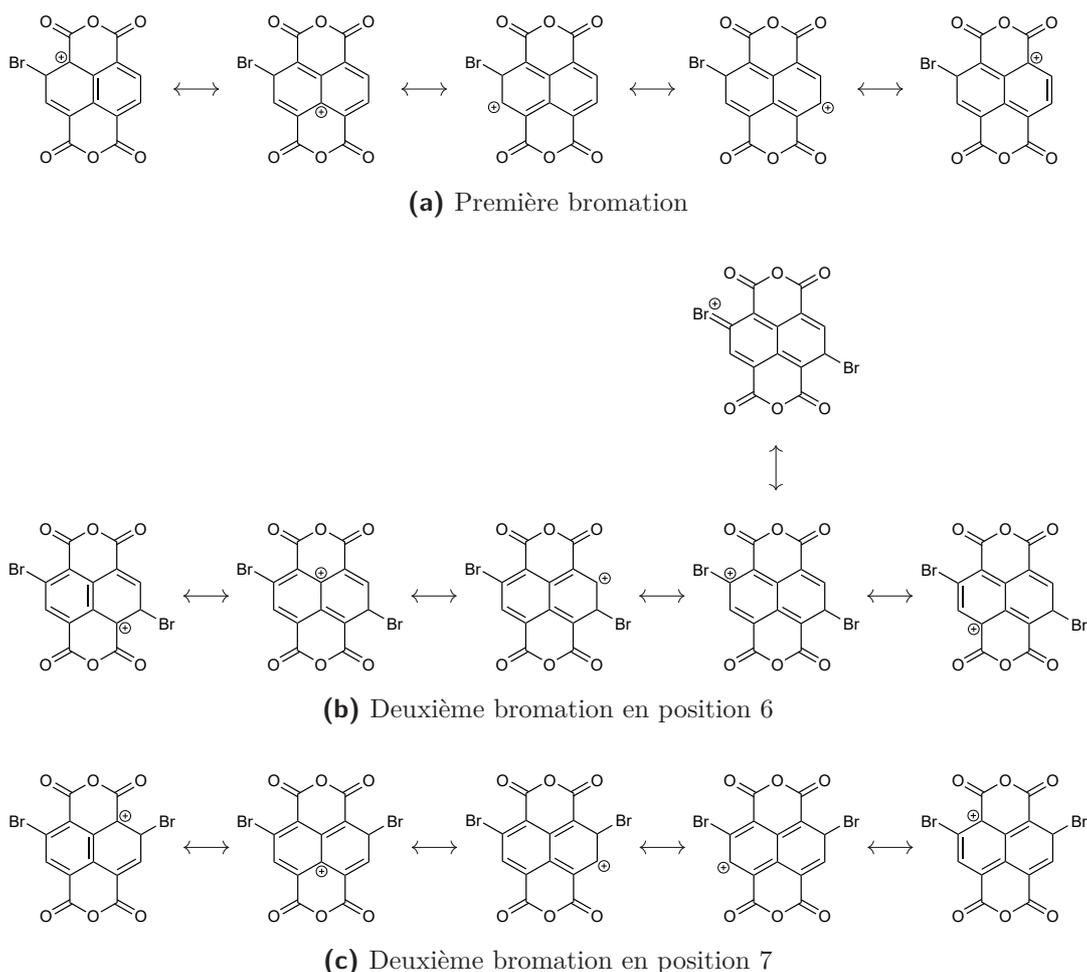


Fig. 5 – Formes mésomères des intermédiaires de Wheland issues des bromations du NDI

La synthèse (**fig. 6**) commence par la dibromation du NDA. On cherche en l'occurrence à orienter les substitutions électrophiles aromatiques sur les positions 2 et 6 du naphthalène central, de manière à donner au motif dibromé une symétrie centrale et non axiale. La problématique est alors assez similaire à celle que nous avons décrite dans le cas du thiénopyrroledione : la présence des fonctions anhydride d'acides sur les positions 1, 8, 4 et 5 du naphthalène (on parle aussi des « positions α ») a un effet désactivant (voir **fig. 5 a**) qui nécessite de se placer en milieu très acide pour exalter l'électrophilie du dibrome. Notons d'ailleurs qu'au moment de la première bromation, les positions 2, 3, 6 et 7 (ou « positions β ») sont toutes équivalentes.

En revanche, une fois cette première bromation effectuée, les trois positions restantes ne sont plus équivalentes, ni géométriquement, ni d'un point de vue thermodynamique. La présence de l'atome de brome permet en effet, par effet mésomère donneur, de stabiliser l'intermédiaire de Wheland issu de la deuxième bromation sur le carbone opposé par symétrie centrale ; la formation du dianhydride 2,6-dibromonaphtalique est donc favorisée (**fig. 5 b-c**). Quant à l'éventualité d'une troisième bromation, elle est à nouveau défavorisée par les règles de Holleman, mais également par l'encombrement stérique des deux atomes de brome déjà présents, qui limite l'accès aux positions 3 et 7 du naphthalène.

Suivant la méthode proposée par Sarkar *et al.*, nous avons donc dissous le NDA dans l'acide sulfurique à 0 °C ; après ajout de 2 équivalents de DBDMH, le milieu réactionnel a été chauffé à 50 °C à l'abri de la lumière pendant une quinzaine d'heures. Le produit a alors simplement été récupéré par précipitation dans l'eau froide, filtration et lavage au méthanol^[22] : le rétentat solide est alors constitué de dianhydride 2,6-dibromonaphtalique (**63**) quasiment pur (la RMN du proton montre la présence de quelques impuretés pouvant correspondre aux sous-produits monobromé et tribromé) avec un rendement de 94 %. En raison de l'extrême insolubilité de ce composé, il n'a pas été possible de le purifier davantage, ni par chromatographie, ni par recristallisation ; les impuretés peuvent cependant être conservées sans dommage pour l'étape suivante, à l'issue de laquelle elles seront retirées.

L'étape suivante consiste donc en la conversion des anhydrides d'acides en imides. Contrairement au cas du thiénopyrroledione, où il nous fallait procéder en deux temps (d'abord l'ouverture de l'anhydride en un acide carboxylique et un amide primaire *N*-substitué, puis la condensation de ces deux fonctions en un imide *N*-substitué), tout se fait ici en une seule réaction. Le dianhydride 2,6-dibromonaphtalique (**63**) et le 1-amino-2-octyldodécane (**48**) en excès ont donc été solubilisés dans l'acide acétique, puis chauffés à 120 °C pendant 3 heures, ce qui a permis, après purification par chromatographie sur colonne de silice puis recristallisation dans l'heptane,^[23] la récupération du 2,6-dibromo-*N,N'*-bis(2-octyldodécyl)naphthalène diimide (**64**) avec un rendement de 29 %.

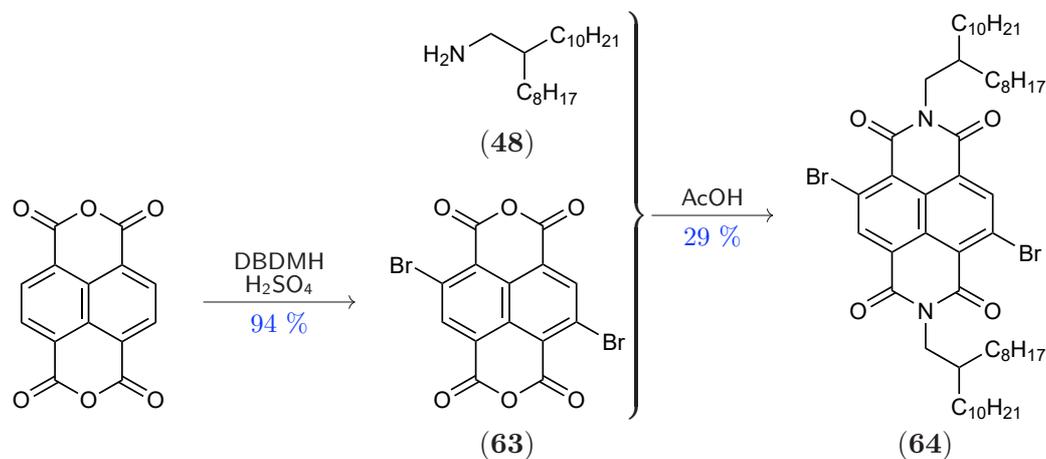


Fig. 6 – Synthèse du 2,6-dibromo-*N,N'*-bis(2-octyldodécyl)naphthalène diimide

2. Polymérisations

Dans la littérature scientifique, les copolymères NDI/bithiophène sont généralement synthétisés par des méthodes assez proches de ce que nous avons appelé dans le chapitre précédent la « méthode douce » ou la « méthode de D. Chen *et al.*^[24] » ; Xu *et al.*, par exemple, ont effectué leur polymérisation dans le polymère en 24 h dans le toluène à 100 °C (contre 120 °C chez nous) en présence de Pd₂(dba)₃ et de tri-*ortho*-tolylphosphine, avec des concentrations légèrement supérieures aux nôtres.^[6] * Afin de mieux comparer les différentes familles de polymères synthétisées au cours de cette thèse, nous avons décidé de demeurer dans nos conditions « douces » habituelles.

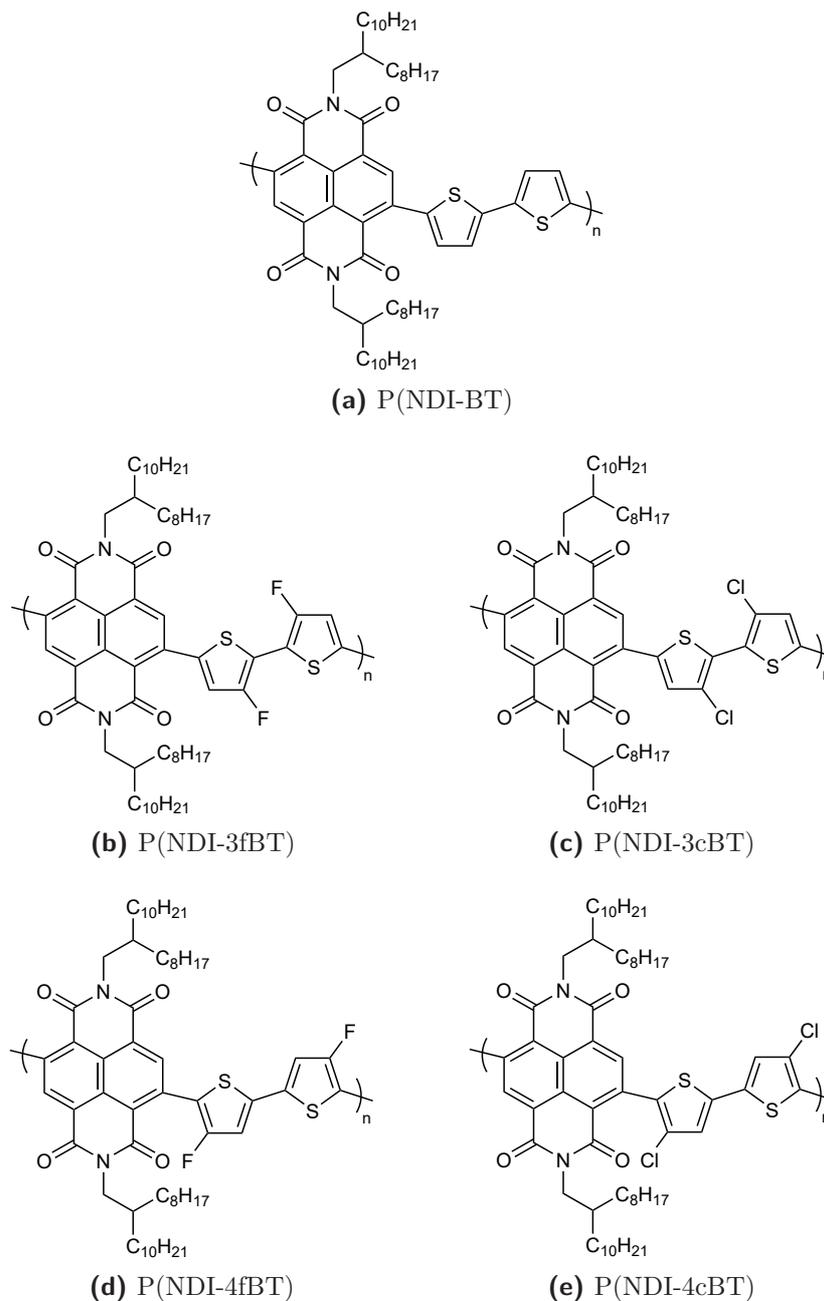


Fig. 7 – Copolymères naphtalène diimide/bithiophène synthétisés dans ce chapitre

* Il existe naturellement des contre-exemples. Ainsi Uddin *et al.* ont-ils effectué leur polymérisation en une heure seulement dans un réacteur micro-ondes,^[5] une méthode de polymérisation qui se développe depuis quelques années dans le milieu des polymères semi-conducteurs.

Comme pour les polymères préparés dans les chapitres III et V, tous les monomères ont subi une double-purification (par recristallisation dans le méthanol pour les bithiophènes, dans l'heptane pour le NDI 2,6-dibromé et *N,N'*-dialkylé) et ont été pesés avec une précision de l'ordre de 3 ‰. Les comonomères ont ensuite été chauffés 24 h à 120 °C dans le toluène anhydre et inerté à l'azote, en utilisant comme catalyseurs 0,02 équivalent de Pd₂(dba)₃ et 0,08 équivalent de tri-*ortho*-tolylphosphine, après quoi les chaînes ont été « terminées » par l'ajout de 2-bromothiophène puis de 2-triméthylstannylthiophène. Les polymères ont ensuite été précipités dans l'éthanol, fractionnés par extraction Soxhlet dans les quatre solvants habituels : l'éthanol, le cyclohexane, le chlorobenzène et l'ODCB. Les solutions de polymères ont été nettoyées des résidus de catalyseur avec une solution aqueuse de diéthyldithiocarbamate de sodium (NaS₂CNEt₂) à 70 °C, lavées à l'eau, concentrées à l'évaporateur rotatif, et les polymères ont été récupérés par filtration sur nylon et étuvés sous vide à 80 °C.

On peut noter que l'aspect des polymères à l'état solide diffère fortement de ce que nous avons obtenu précédemment. Alors que les copolymères TPD/bithiophène se présentaient sous forme de poudres (ou éventuellement de petits morceaux de films très fins et très cassants) les copolymères NDI/bithiophène se présentent quant à eux comme des films très rigides et très solides, avec une couleur bleu indigo très prononcée.

3. Comportement des polymères en solution

3a. Solubilité

Contrairement au cas des copolymères TPD/bithiophène, nous n'avons eu cette fois aucune difficulté pour récupérer les copolymères NDI/bithiophène dans les solvants usuels de l'extraction Soxhlet. Dans les quatre premiers cas (le polymère non-halogéné, les deux polymères fluorés et le polymère 3,3'-dichloré) le polymère se partage à raison d'environ 15 à 25 % massiques dans la phase cyclohexane et 75 à 85 % dans la phase chlorobenzène ; c'est donc cette dernière que nous avons considérée comme représentative de son comportement général.

Seul le dernier cas se distingue : pour le polymère 4,4'-dichloré, la quasi-totalité du matériau passe dans la phase cyclohexane. Seules quelques traces sont extraites par le chlorobenzène, en quantité insuffisante pour effectuer des analyses. Il semble donc que ce polymère soit beaucoup plus soluble que les autres, soit pour des raisons structurelles, liées à la nature et à la position de l'halogène, soit à cause d'une distribution de masses molaires différente.

Ces résultats sont globalement conformes aux données de la littérature scientifique. Xu *et al.* précisaient ainsi que tous leurs polymères non-halogénés et 3,3'-difluorés étaient largement solubles dans le chlorobenzène et l'ODCB^[6] ; Ryu *et al.* constataient la même chose avec leurs polymères non-halogéné et chlorés^[7] Quant à Uddin *et al.*, ils ont réalisé leurs extractions Soxhlet dans le chloroforme^[5] dont on considère généralement les propriétés de solubilisation des polymères semi-conducteurs comme intermédiaires entre le cyclohexane et le chlorobenzène.

Comme précédemment, une analyse par DLS des solutions de polymères à 10⁻² g/L dans l'ODCB a été menée. Il en ressort que cette fois, les solutions ne contiennent des particules qu'en quantité infime, trop faible en tous cas pour en déterminer précisément la taille. Nous pouvons néanmoins l'estimer, très grossièrement, à environ 100 nm, ce qui est cohérent avec des agrégats supramoléculaires de polymères.

3b. Distribution des masses molaires

Tous nos polymères étant solubles dans le chlorobenzène et l'ODCB, ils le sont *a fortiori* dans le TCB. Comme dans les autres cas examinés au cours de cette thèse, c'est donc dans ce solvant porté à 150 °C que nous avons déterminé les distributions de masses molaires des copolymères NDI/bithiophène par chromatographie d'exclusion stérique. Le tableau suivant (**fig. 8**) rassemble les résultats obtenus.

Polymère	Solubilité	M_n	M_w	DP_n	DP_w	\mathcal{D}
P(NDI-BT)	Chlorobenzène	25 400 g/mol	158 800 g/mol	25	160	6,38
P(NDI-3fBT)	Chlorobenzène	24 000 g/mol	116 000 g/mol	23	113	4,84
P(NDI-4fBT)	Chlorobenzène	21 000 g/mol	84 600 g/mol	20	83	4,03
P(NDI-3cBT)	Chlorobenzène	40 800 g/mol	104 500 g/mol	39	99	2,56
P(NDI-4cBT)	Cyclohexane	8 300 g/mol	16 300 g/mol	8	15	1,97

Fig. 8 – Comparaison des distributions des masses molaires des copolymères NDI/bithiophène

Comme nous le craignons, la solubilité exceptionnelle du P(NDI-4cBT) ne semble pas directement due à un effet structurel de l'atome de chlore placé sur la position externe du motif bithiophène, mais bien à des masses molaires très inférieures (de l'ordre de 2,5 à 5 fois plus faibles pour la masse molaire moyenne en nombre M_n) à celles des autres polymères de la série, peut-être même assimilables à celles d'oligomères. Il nous sera donc impossible de garantir la pertinence des comparaisons impliquant ce matériau, et en particulier, que celui-ci atteigne bien sa longueur de conjugaison effective : dans la série des copolymères TPD/bithiophène, le DP_n minimal pour ce faire avait pu être estimé entre 10 et 12.

En revanche, la position de l'atome de chlore peut être responsable d'un déficit de réactivité du 4,4'-dichloro-5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène (**46**) vis-à-vis du 2,6-dibromo-*N,N'*-bis(2-octyldodécyl)naphtalène diimide (**64**), conduisant à l'obtention d'un copolymère de masses molaires beaucoup plus faibles que dans les autres cas. Comme nous l'avons dit, l'une des spécificités du naphthalène diimide est son encombrement stérique important dans le plan de l'aromatique. Il est donc probable qu'en cherchant à le coupler avec un bithiophène qui est lui-même très encombré dans la direction longitudinale, la difficulté d'approche des deux réactifs soit considérablement accrue. Rappelons en effet que dans de la réaction de Stille, l'étape cinétiquement déterminante est la formation, par transmétallation, d'un complexe de palladium autour duquel interviennent les deux atomes de carbone amenés par la suite à se coupler^[25] ; les schémas ci-dessous (**fig. 9**) permettent de se rendre compte de la gêne stérique supplémentaire introduite par l'atome de chlore dans de telles structures.

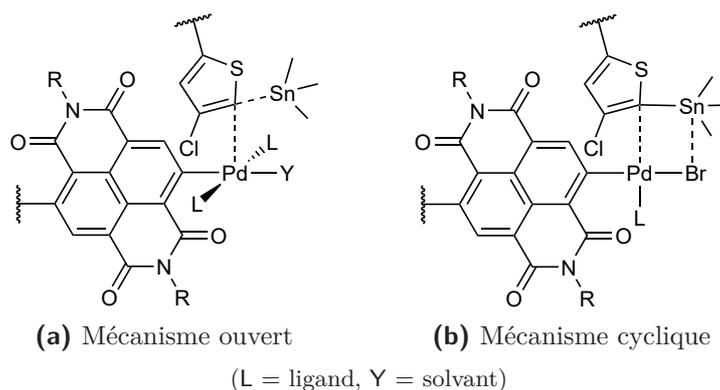


Fig. 9 – Complexes activés lors de l'étape de transmétallation du couplage de Stille entre le NDI et le bithiophène 4,4'-dichloré

Notons qu'un tel raisonnement resterait valide dans le cas de la synthèse du P(NDI-4fBT) ; l'effet serait cependant beaucoup moins sensible, en raison des dimensions inférieures du fluor. Cela expliquerait que le P(NDI-4fBT) ait une distribution de masses molaires décalée vers les faibles masses par rapport à son isomère, le P(NDI-3fBT).

4. Propriétés d'absorption

4a. Allure générale des spectres

Comme les deux précédentes familles, la série de copolymères NDI/bithiophène a été étudiée en spectroscopie d'absorption UV/visible dans deux conditions : en solution diluée à environ 0,05 g/L dans l'ODCB, et en film mince déposé sur une lame de quartz par *drop casting*.

À la différence des copolymères TPD/bithiophène, mais de façon analogue à la série du PF₂, ces spectres présentent tous (**fig. 10**) une distribution bimodale avec, de 300 à 450 nm, la bande π - π^* correspondant à des transitions énergétiques dans les motifs aromatiques eux-mêmes, et, dans une plage de longueurs d'onde allant de 450 à 900 nm, une bande très large correspondant au transfert de charges le long du squelette conjugué.

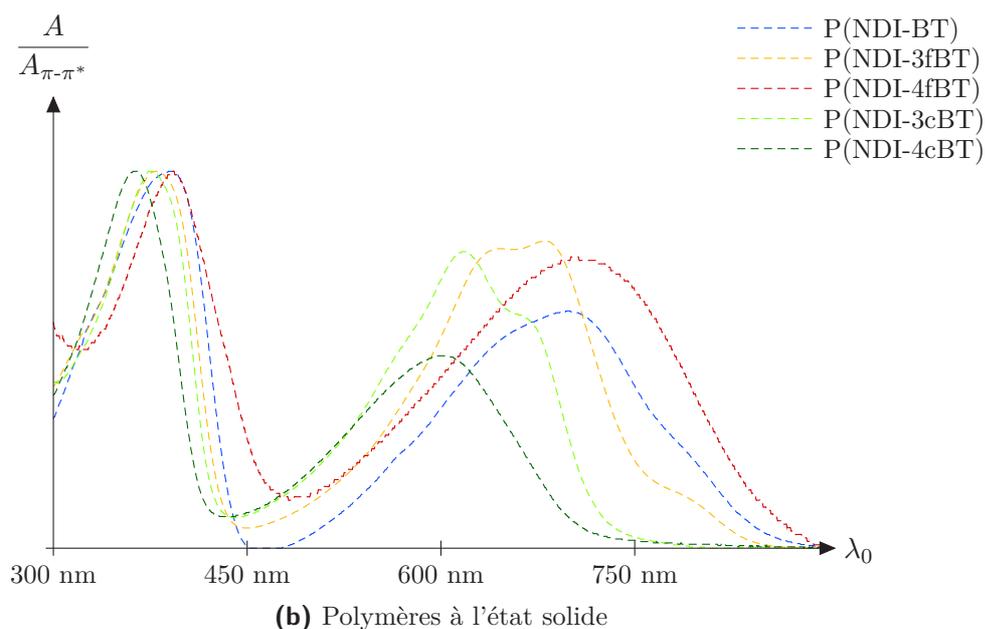
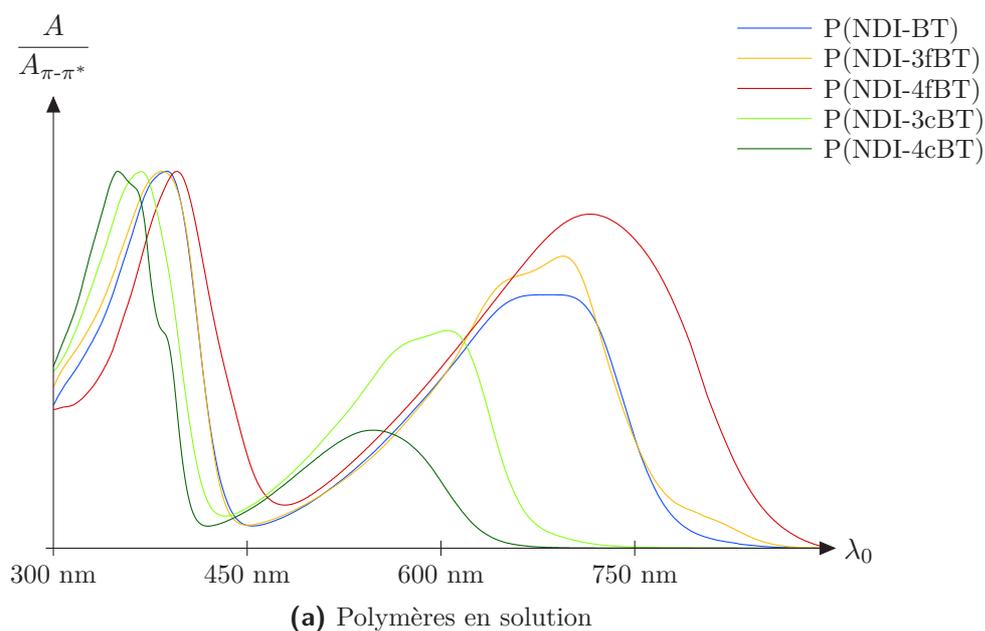


Fig. 10 – Spectres d'absorption des copolymères naphthalène diimide/bithiophène à température ambiante

Cette fois, la bande π - π^* (par rapport à laquelle les spectres ont été normalisés) est systématiquement plus intense que la bande de transfert de charges. Ce phénomène ne doit pas nous surprendre : nous avons vu que certaines orbitales du NDI, dont sa LUMO, étaient très localisées sur l'unité monomère et ne s'hybridaient que peu avec celles de son comonomère. D'autre part, d'un point de vue structural, on comprend également que l'encombrement stérique du motif NDI limite fortement la planarité de la chaîne macromoléculaire ; au contraire, il faut s'attendre à des angles de torsion importants entre le NDI et le thiophène voisin (de l'ordre de 45° dans le cas du polymère non-halogéné, selon Ryu *et al.*^[7] Shi *et al.*^[10] ou encore Schuettfort *et al.*^[26]) qui vont fatalement limiter le transfert de charges intramoléculaire en raison d'un mauvais recouvrement des orbitales des deux unités monomères.

Il faut cependant noter l'apparition, dans le film mince du P(NDI-BT) non-halogéné, d'une bande d'absorption d'intensité moyenne mais non-négligeable, centrée sur la longueur d'onde $\lambda \approx 800$ nm. Si l'on se réfère aux travaux de Martin Brinkmann et de ses collègues, qui ont réalisé plusieurs études cristallographiques de copolymères NDI/bithiophène, cette bande vibronique serait la marque de ce qu'ils appellent des empilements supramoléculaires de « type I », c'est-à-dire ségrégués et spontanément en orientation *face-on* (**fig. 11 a**), par opposition aux empilements de « type II » dans lesquels les motifs NDI alternent avec des motifs bithiophènes et s'orientent de façon non-coplanaire au substrat^[27-29] (**fig. 11 b**). Il sera donc intéressant de rechercher des bandes analogues dans les spectres des copolymères NDI/bithiophène halogénés.

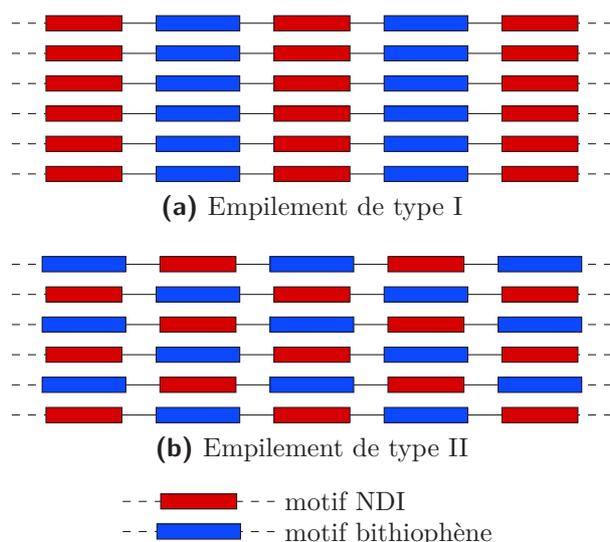


Fig. 11 – Structures supramoléculaires possibles des copolymères NDI/bithiophène selon M. Brinkmann *et al.*^[27]

On peut d'ailleurs se demander comment, avec de tels angles de torsion, un polymère semi-conducteur peut former des agrégats supramoléculaires : nous avons vu dans le chapitre III que les angles dièdres importants causés par la présence des atomes de chlore du PCl_1 et du PCl_2 empêchaient ces deux matériaux de former des agrégats en solution, et leur conféraient même un caractère amorphe en mélange solide avec le PC_{71}BM . En fait, les modélisations par DFT réalisées par l'équipe de B. J. Kim suggèrent que malgré les angles dièdres élevés entre les unités monomères voisines des copolymères NDI/bithiophène, l'angle formé entre deux motifs NDI successifs n'est quant à lui pas si important : il serait d'à peine 20° et pourrait même être réduit à environ 2° en introduisant un « espaceur » vinylène entre les deux cycles du motif bithiophène.^[4] Dans ces conditions, on peut tout à fait imaginer un empilement supramoléculaire basé sur le π -stacking des motifs NDI, tous à peu près coplanaires dans une même chaîne, avec une influence négligeable des motifs bithiophène.

4b. Influence de la nature et de la position des halogènes

De toute évidence, les différences entre les copolymères NDI/bithiophène sont beaucoup plus nettes que pour la série des copolymères TPD/bithiophène étudiée dans le chapitre V.

Si l'on part du P(NDI-BT) en solution (**fig. 10 a**), on s'aperçoit que la fluoration en 3,3' du bithiophène induit un effet hyperchrome léger, mais net (environ 15 %) de la bande de transfert de charges, ainsi qu'une légère structuration de cette bande, puisqu'on y voit apparaître deux bandes vibroniques distinctes, bien que mal résolues, à 650 et 695 nm. On voit également une convexité de faible intensité mais très nette au niveau du pied de bande, vers 800 nm, qui pourrait tout à fait correspondre à un empilement de « type I » ; la fluoration des positions 3 et 3' aurait donc pour effet de structurer les agrégats supramoléculaires, cette bande étant absente du spectre en solution de son analogue non-halogéné.

Le déplacement des atomes de fluor sur les positions 4 et 4' permet un nouvel effet hyperchrome (+15 %) mais il est cette fois accompagné d'un effet bathochrome (+20 nm pour le maximum d'absorption, qui atteint 715 nm) et d'une disparition des bandes vibroniques distinctes, y compris la bande supposée correspondre à l'empilement de « type I ». De façon assez étonnante, la fluoration en 4,4' semble donc à la fois faciliter la conjugaison intramoléculaire et déstructurer les agrégats en solution.

Faisons le même parcours avec la chloration. Toujours par rapport au P(NDI-BT), le P(NDI-3cBT) présente cette fois un net effet hypochrome (-15 %) et hypsochrome (-65 nm) ; de même que lors de la 3,3'-fluoruration, on retrouve l'apparition de deux bandes vibroniques distinctes, mais toujours mal résolues, qui sont cette fois localisées à 565 et 605 nm ; cette fois, il ne semble pas y avoir d'empilement de « type I ». En déplaçant les atomes de chlore sur les positions 4 et 4', on accentue encore les effets hypochrome (-45 %) et hypsochrome (-60 nm) et l'on fait disparaître la structure vibronique, comme dans le cas du P(NDI-4fBT).

Contrairement aux cas rencontrés dans le chapitre V, pour lesquels l'essentiel des effets observés étaient dûs à la position de l'halogène, on observe ici une influence très nette de la nature de l'halogène. La fluoruration et la chloration semblent avoir sur les copolymères NDI/bithiophène des effets absolument opposés : hyperchrome et bathochrome pour la fluoruration, hypochrome et hypsochrome pour la chloration. Une hypothèse interprétative simple pourrait être que :

- le fluor améliore la conjugaison intramoléculaire en formant des verrous conformationnels ;
- le chlore complique la conjugaison intramoléculaire en introduisant de la gêne stérique, et donc de la torsion, le long de la chaîne macromoléculaire.

La position des halogènes semble quant à elle avoir deux effets. D'abord, l'halogénéation des positions 4 et 4' amplifie certains effets causés par l'halogénéation des positions 3 et 3' : l'effet hyperchrome lors de la fluoruration, les effets hypochrome et hypsochrome lors de la chloration. En outre, la position de l'halogène semble influencer la structure des éventuels agrégats supramoléculaires : l'halogénéation des positions 3 et 3' permet d'observer des bandes vibroniques caractéristiques de l'existence de différents chemins de conjugaison bien définis, alors que l'halogénéation des positions 4 et 4' donne lieu à des courbes d'allures gaussiennes, plutôt caractéristiques d'une structure désorganisée et amorphe, donc probablement de l'absence d'agrégats. Il est probable que l'halogénéation en 3,3' participe à la planarisation du motif bithiophène et favorise l'édification d'empilements supramoléculaires, alors que l'halogénéation en 4,4' aurait tendance à bloquer l'enchaînement thiophène/NDI/thiophène dans une conformation peu favorable au π -stacking, même si dans le cas du P(NDI-4fBT) elle favorise par ailleurs la conjugaison intramoléculaire.

Les spectres à l'état solide (**fig. 10 b**) sont un peu différents des spectres en solution. Les effets hypochromes des polymères chlorés sont moins marqués, la structuration des polymères non-halogéné et 3,3'-dihalogénéés est accentuée. Surtout, on constate pour le P(NDI-3fBT) un léger effet hypsochrome de ses maxima locaux, et une accentuation de la convexité du pied de bande que nous avons proposé d'attribuer à un empilement ségrégué des chaînes macromoléculaires.

Polymère	$\lambda_{a,lim}$	$E_{g,opt}$
P(NDI-BT)	852 nm	1,46 eV
P(NDI-3fBT)	843 nm	1,47 eV
P(NDI-4fBT)	860 nm	1,44 eV
P(NDI-3cBT)	724 nm	1,71 eV
P(NDI-4cBT)	710 nm	1,75 eV

Fig. 12 – Mesure du *gap* optique des copolymères naphthalène diimide/bithiophène

En mesurant la largeur de la bande interdite par la méthode du pied de bande (**fig. 12**), nous arrivons pour le P(NDI-BT) non-halogéné à une valeur de 1,46 eV qui est dans l'ordre de grandeur des résultats obtenus pour ce polymère selon la littérature scientifique (1,44 à 1,50 eV^[5-7]). Nous obtenons également pour le P(NDI-3cBT) un *gap* optique de 1,71 eV tout à fait cohérent avec la valeur de 1,69 eV trouvée par Ryu *et al.*^[7]

Il semble plus étonnant d'obtenir pour le P(NDI-3fBT) une valeur de 1,47 eV quasi-identique à celle de son analogue non-halogéné ; rappelons en effet qu'Uddin *et al.* comme Xu *et al.* ont, pour leur part, noté un élargissement de la bande interdite d'environ 0,1 eV lors de la fluoration des positions 3 et 3' du bithiophène^[5,6] Une analyse détaillée montre cependant que leurs spectres à l'état solide (contrairement à leurs spectres en solution) ne présentent pas le fameux épaulement à 785 nm qui, chez nous, rend quasi-identiques le *gap* optique du polymère nu et celui du polymère 3,3'-fluoré.

Les valeurs mesurées par nos soins sont, du reste, cohérentes entre elles. Il semble en effet que la fluoration n'ait pas ou très peu d'influence sur la largeur de la bande interdite, quelle que soit la position des atomes de fluor ; nous savons que ce comportement est assez courant dans les polymères semi-conducteurs. La chloration, en revanche, tend à augmenter d'environ 0,3 eV la largeur de la bande interdite ; c'est beaucoup plus, par exemple, que pour les copolymères TPD/bithiophène du chapitre V, pour lesquels cette augmentation ne dépassait pas 0,15 eV avec, de surcroît, une augmentation graduelle en fonction de la nature et de la position des halogènes qui plaiderait plutôt en faveur d'un effet énergétique. Ici, au contraire, le caractère spécifique à la chloration de l'augmentation du *gap* optique pourrait plutôt être attribué à des effets de gêne stérique limitant la conjugaison le long de la chaîne macromoléculaire.

Rappelons enfin qu'il est également possible que le P(NDI-4cBT) n'atteignent tout simplement pas sa longueur de conjugaison effective et doive donc posséder, à distribution de masses molaires comparable aux autres polymères de cette série, une bande interdite plus étroite. Cette hypothèse est cependant peu probable, du fait de la grande proximité de son *gap* optique avec celui du P(NDI-3cBT) qui, lui, dépasse de façon certaine sa longueur de conjugaison effective.

4c. Influence de la température

De même que pour les deux précédentes séries de polymères, des mesures de spectroscopie d'absorption à haute température dans l'ODCB ont permis d'évaluer la manière dont le chauffage d'une solution de polymères influence la structure des agrégats supramoléculaires.

Contrairement à la famille des copolymères TPD/bithiophène, les copolymères NDI/bithiophène non-halogéné et 3,3'-halogénés présentent une évolution très nette de leur spectre d'absorption au fur et à mesure que l'on élève la température du milieu (**fig. 13 a-c**). Pour ces trois matériaux, on voit ainsi les bandes vibroniques subir un fort effet hypochrome et hypochrome, et disparaître au bénéfice d'une courbe d'allure gaussienne. Ce phénomène, déjà observé

pour le PF₁ et le PF₂ dans le chapitre III, est typique d'une solubilisation des agrégats supra-moléculaires. Par ailleurs, comme pour le PF₁ mais contrairement au PF₂, il n'y a pas d'effet de seuil traduisant la résistance à la solubilisation des agrégats sur une certaine plage de températures : l'évolution est continue depuis l'ambiante jusqu'à la dissolution complète des agrégats, vers 90 °C pour le P(NDI-BT) et le P(NDI-3cBT), et vers 100 °C pour le P(NDI-3fBT).

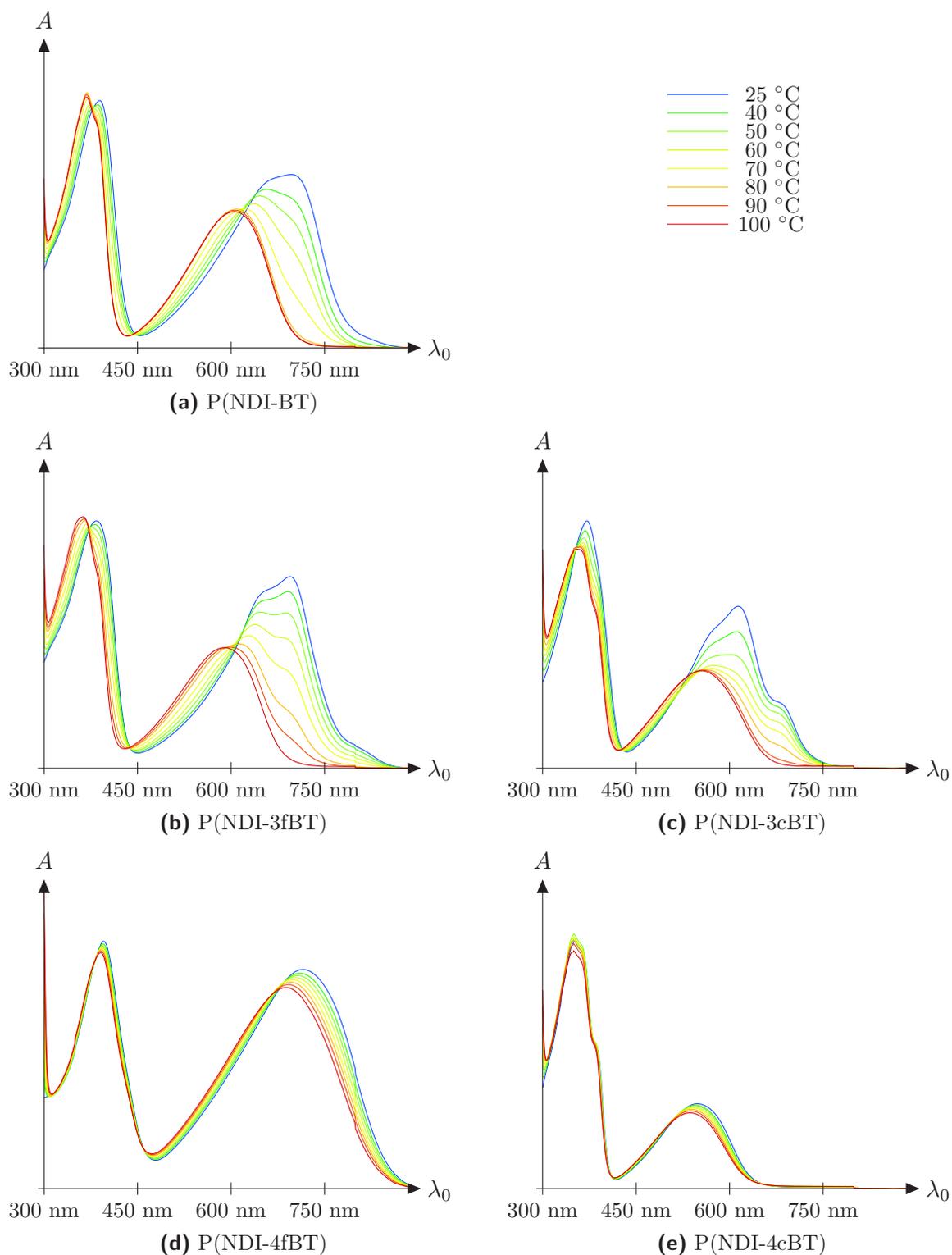


Fig. 13 – Spectres d'absorption des copolymères naphthalène diimide/bithiophène en solution à haute température

Les copolymères NDI/bithiophène 4,4'-halogénés, en revanche, ne semblent pas évoluer lorsqu'on élève la température de la solution (**fig. 13 d-e**) : les légers effets hypochrome et hypsochrome observés font penser aux cas du PX_0 , du PCL_1 et du PCL_2 . Ce comportement traduit généralement l'absence d'agrégats supramoléculaires dans la solution à température ambiante, de sorte qu'une élévation de température ne permette pas de les solubiliser davantage, et donc de faire évoluer le spectre d'absorption UV/visible correspondant.

5. Niveaux d'énergie

Les niveaux des orbitales frontières de la série de copolymères NDI/bithiophène ont ensuite été mesurés par voltampérométrie cyclique. Nous avons procédé toujours de la même façon : les matériaux ont été déposés à l'extrémité de l'électrode de travail, et les valeurs mesurées ont été recalibrées *a posteriori* par rapport à une électrode au calomel saturée, dont le travail de sortie a été estimé à 4,68 eV^[30]

À l'instar de ce que nous avons observé pour les terpolymères à base de benzothiadiazole du chapitre III, les voltampérogrammes des copolymères NDI/bithiophène présentent une forte asymétrie entre les vagues d'oxydation et les vagues de réduction, cette fois-ci au bénéfice des secondes, dont l'amplitude est environ 10 fois supérieure à celle des premières (voir **fig. 14**). Ici, il est donc beaucoup plus facile d'introduire un électron supplémentaire dans le nuage électronique des matériaux que de leur en arracher un, ce qui témoigne de leur caractère accepteur et de leur prédisposition à servir de matériau de type *n* dans des cellules solaires organiques. D'autre part, les premières vagues d'oxydation et de réduction sont presque toujours immédiatement suivies d'une seconde vague, souvent d'amplitude supérieure à la première, qu'il est difficile d'interpréter en termes électrochimiques.

Il en résulte que cette fois, ce sont les potentiels V_{red} et donc les LUMO qui ont pu être déterminées avec précision ; il est, au contraire, difficile d'employer précisément la méthode des tangentes pour déterminer les potentiels V_{ox} et donc les HOMO des polymères, dont les valeurs mesurées devront donc être considérées avec prudence.*

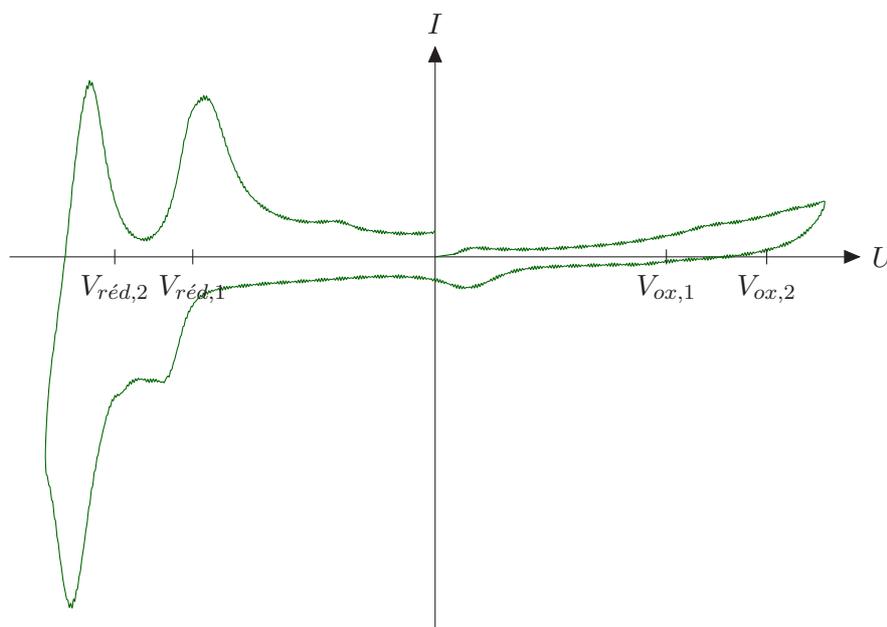


Fig. 14 – Exemple de voltampérogramme du P(NDI-4cBT)

* Cela justifie que G.-S. Ryu *et al.* aient préféré, dans leur article^[7] ne mesurer que la LUMO par une méthode électrochimique, et en déduire la HOMO à partir de cette valeur de la LUMO et du *gap* optique issu de la spectroscopie d'absorption UV/visible.

Considérons dans un premier temps les LUMO, pour lesquelles nous avons des certitudes. Comme prévu, le P(NDI-BT) non-halogéné possède une LUMO très basse, proche de celle du motif naphthalène diimide isolé ($-3,4 \text{ eV}^{[1]}$) et très proche des valeurs disponibles dans la littérature, en particulier celle de Ryu *et al.* ($-3,95 \text{ eV}^{[7]}$) qui avaient également mesuré des valeurs de *gap* optique proches des nôtres. On observe lors de la fluoration ou de la chloration un abaissement de la LUMO, cohérent avec les données de la littérature scientifique^[5-7] et particulièrement, là encore, avec les données de Ryu *et al.* qui ont obtenu une valeur de $-4,03 \text{ eV}$ pour la LUMO du P(NDI-3cBT)^[7]

L'influence de l'halogénéation sur les niveaux LUMO est cependant assez différente, pour cette série de copolymères, des cas que nous avons étudiés dans les chapitres III et V. On voit ici clairement que :

- la fluoration abaisse davantage la LUMO que la chloration ;
- l'halogénéation en 4,4' abaisse davantage la LUMO que l'halogénéation en 3,3'

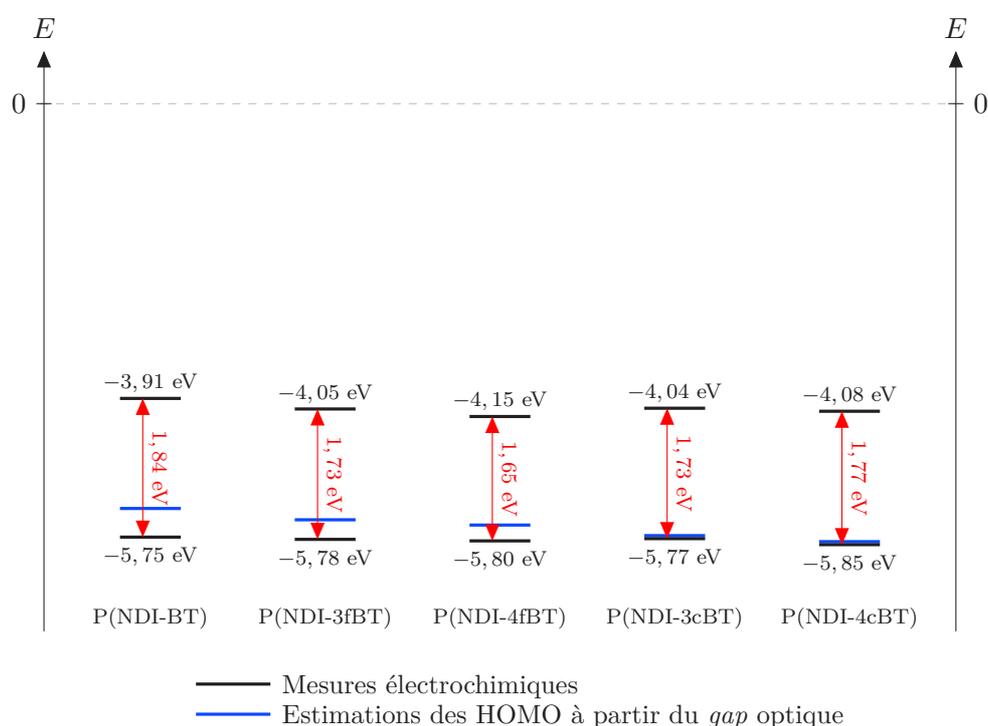


Fig. 15 – Mesure du *gap* électrochimique des copolymères naphthalène diimide/bithiophène

Malheureusement, nos mesures de HOMO, et par conséquent nos mesures de largeurs de bandes interdites, sont entachées par la très forte imprécision dans la détermination du potentiel V_{ox} ; il en résulte que les valeurs mentionnées ici, toutes très proches les unes des autres, ne traduisent très probablement pas le véritable positionnement de la HOMO de ces copolymères, ce qui explique que les valeurs de *gap* électrochimique obtenues par cette méthode ne suivent pas du tout la même évolution que nos valeurs de *gap* optique.

Notons d'ailleurs que si nous procédons comme Ryu *et al.*^[7] à une estimation de la HOMO à partir de la LUMO mesurée par voltampérométrie cyclique et du *gap* optique mesuré par spectroscopie d'absorption UV/visible à l'état solide, cela aboutit à donner aux HOMO des polymères non-halogéné et fluorés une valeur nettement plus élevée, de sorte que nous retrouvons une évolution des HOMO plus cohérente en fonction de la nature et de la position de l'halogène, et qui fait beaucoup plus penser aux valeurs mesurées dans le cas des copolymères TPD/bithiophène : l'halogénéation provoquerait alors l'abaissement systématique de la HOMO, un abaissement qui sera plus important avec le chlore qu'avec le fluor (contrairement aux LUMO) et plus important en cas d'halogénéation des positions 4,4' que des positions 3,3'

6. Transport de charges

Comme dans le chapitre V, nous avons réalisé des mesures de mobilités de charges en OFET de nos copolymères. Cependant, ceux-ci présentant vraisemblablement un comportement d'accepteurs d'électrons, nous avons privilégié dans un premier temps la mesure des mobilités μ_e^{\parallel} des électrons dans la direction coplanaire au substrat.* Les polymères ont été solubilisés pendant 48 h dans l'ODCB à 75 °C, puis les dispositifs ont été préparés selon la méthode décrite précédemment, et des recuits de 10 min à 100 °C et à 150 °C ont été effectués pour tenter d'améliorer les propriétés de transport de charges de nos matériaux.

Cette fois, tous nos polymères présentent spontanément un comportement semi-conducteur de type *n*, c'est-à-dire de transporteur d'électrons (voir **fig. 16**). Le recuit à 100 °C n'est donc pas nécessaire à l'apparition de ces propriétés ; en revanche, il permet pour les cinq polymères une augmentation plus ou moins importante (un ordre de grandeur pour les polymères chlorés, contre à peine 5 % d'augmentation dans le cas du polymère 3,3'-fluoré) de la mobilité des électrons. Le recuit à 150 °C semble quant à lui provoquer une diminution des mobilités d'électrons, sauf dans le cas du polymère 3,3'-fluoré.

Dans la plupart des cas, les mobilités obtenues sont significatives : elles tournent autour de 10^{-4} à 10^{-3} $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ pour les dispositifs n'ayant pas subi de recuits, et s'élèvent à 10^{-3} $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ après recuit (avec un maximum à 7×10^{-3} $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ pour les polymères 3,3'-fluoré ayant subi un recuit de 10 min à 150 °C). Le seul matériau qui fasse exception est, curieusement, le polymère 4,4'-fluoré, dont les mobilités d'électrons atteignent à peine 10^{-7} à 10^{-6} $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$; notons cependant que les résultats présentés ici n'ont été obtenus qu'à partir d'une seule série de dispositifs, et qu'il est tout à fait possible que ce polymère demande en réalité des conditions un peu différentes des autres pour former un film homogène avec de bonnes propriétés semi-conductrices (par exemple une température de solubilisation plus élevée). Il est également possible que la morphologie du film soit très anisotropique, notamment dans l'hypothèse où les empilements sont majoritairement *face-on*, auquel cas des mesures de mobilités d'électrons par SCLC permettraient révélerait une mobilité dans la direction orthogonale au substrat très supérieure à celle mesurée en OFET.

Polymère	Sans recuit	Recuit à 100 °C	Recuit à 150 °C
P(NDI-BT)	$(4,0 \pm 0,7) \times 10^{-3}$ $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$	$(4,6 \pm 1,0) \times 10^{-3}$ $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$	$(2,7 \pm 0,5) \times 10^{-3}$ $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$
P(NDI-3fBT)	$(5,7 \pm 1,0) \times 10^{-3}$ $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$	$(6,0 \pm 1,0) \times 10^{-3}$ $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$	$(7,0 \pm 0,7) \times 10^{-3}$ $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$
P(NDI-4fBT)	$(5,5 \pm 1,0) \times 10^{-7}$ $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$	$(2,8 \pm 0,6) \times 10^{-6}$ $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$	$(2,5 \pm 0,5) \times 10^{-6}$ $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$
P(NDI-3cBT)	$(5,0 \pm 2,0) \times 10^{-4}$ $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$	$(1,6 \pm 0,2) \times 10^{-3}$ $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$	$(9,0 \pm 0,2) \times 10^{-4}$ $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$
P(NDI-4cBT)	$(1,5 \pm 0,5) \times 10^{-4}$ $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$	$(1,3 \pm 0,4) \times 10^{-3}$ $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$	$(3,8 \pm 0,2) \times 10^{-4}$ $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$

Fig. 16 – Mesure en OFET des mobilités d'électrons des copolymères naphthalène diimide/bithiophène

Toujours est-il qu'au moins quatre de ces matériaux présentent, d'une manière ou d'une autre, des mobilités d'électrons supérieures à 10^{-3} $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ et donc tout à fait compatibles avec une leur utilisation en dispositif opto-électronique. Pour s'en assurer avant de les utiliser comme matériaux de type *n* dans des cellules solaires organiques, il faudrait encore vérifier la mobilité des électrons dans la direction orthogonale au substrat.

* Merci à Amina Labiod, doctorante à l'ICube, qui a effectué cette série de mesures de mobilités d'électrons.

III - Perspectives de développement

1. Vers une application comme matériau de type n ?

À l'heure où nous terminons la rédaction de cette thèse, les cinq matériaux de la série des copolymères naphthalène diimide/bithiophène fluorés ou chlorés n'ont pas encore pu faire l'objet de mesures de mobilité des électrons par SCLC. De même, nous n'avons pas encore eu l'occasion de réaliser des cellules photovoltaïques intégrant ces polymères dans la couche photoactive.

Nous avons cependant de bonnes raisons d'espérer des résultats intéressants de la part de cette série de matériaux. Contrairement aux copolymères TPD/bithiophène qui ont été conçus *ex nihilo* dans le seul but d'évaluer la façon dont la nature et la position des halogènes sur la chaîne macromoléculaire d'un polymère semi-conducteur influencent ses propriétés, mais qui se sont finalement révélés difficilement processables et peu intéressants en termes de transport de charges, nous avons choisi de travailler sur les copolymères NDI/bithiophène en sachant que ce type de structure, selon la littérature scientifique, présentait une utilité certaine en dispositif opto-électronique.

Concrètement, nous l'avons dit, notre espoir est d'utiliser ces polymères comme matériaux accepteurs d'électrons dans des cellules solaires organiques ; en absorbant de la lumière dans le domaine visible, contrairement aux dérivés du fullerène (PC₆₁BM, PC₇₁BM) qui absorbent principalement dans le domaine des ultraviolets et ne génèrent donc pas ou peu d'électrons, ils permettraient potentiellement une amélioration de l'*EQE* et de l'*IQE* de la couche active, et donc l'obtention de cellules solaires à meilleur rendement. Ce domaine de recherche a pour l'instant été moins étudié que celui des semi-conducteurs organiques de type p , mais il est actuellement en pleine expansion et il est très probable qu'il soit amené à se développer considérablement dans les prochaines années, y compris au niveau industriel.

Nous avons déjà cité, en introduction de ce chapitre, quelques résultats obtenus par des équipes de recherche ayant utilisé les polymères à base de NDI comme matériaux de type n en cellule solaire. Plus spécifiquement, les copolymères NDI/bithiophène donnent souvent lieu à des rendements appréciables. Ainsi, l'équipe de B. J. Kim a-t-elle atteint, en association avec le PTB7-Th, un rendement de conversion de 5,7 % (6,3 % en présence de 6,6'-dithiophène-iso-indigo ou « DTI » comme additif)^[19] puis 6,6 % en association avec, cette fois, un copolymère benzodithiophène/thiéno[3,4-*b*]thiophène^[20] ; de très bons rendements, permettant d'envisager des applications industrielles, ont également été obtenus par Z. Li *et al.* (7,6 % en association avec le PTB7-Th^[13]), W. Zhong *et al.* (7,9 % en cellule « tout-polymère »^[8]) ou L. Gao *et al.* (8,2 % en association avec un terpolymère comportant un benzotriazole difluoré^[16]). Dans tous ces cas, les cellules solaires se caractérisent par des spectres d'efficacité quantique externe très larges, caractéristiques des cellules dont la couche active comporte deux matériaux dont les spectres d'absorption se complètent mutuellement, qui permettent d'assurer des J_{sc} supérieurs à 14 mA/cm.

Les équipes qui ont spécifiquement travaillé sur les problématiques relatives à l'halogénéation des copolymères NDI/bithiophène ont également montré que celle-ci accroissait leur potentiel. Uddin *et al.* ont ainsi fait passer le rendement de leurs cellules de 2,0 à 6,1 % par fluoration des positions 3 et 3' du bithiophène, phénomène qu'ils attribuent à la fois à des paramètres énergétiques (l'abaissement des niveaux d'énergie favorise le transfert de charges avec le matériau donneur) et morphologiques (le polymère est plus cristallin, et l'interpénétration des deux matériaux est de meilleure qualité)^[5] Les premières études sur les effets de la chloration, réalisées par Ryu *et al.*, sont en revanche plus décevantes : elles concluent à la diminution d'un ordre de grandeur de mobilités d'électrons en OFET entre les polymères qui correspondent chez nous au P(NDI-BT) et au P(NDI-3cBT), en raison, selon les auteurs, des phénomènes de torsion induits dans la chaîne macromoléculaire par la chloration du bithiophène^[7]

Nos premières analyses confirment le potentiel de ces matériaux. La plupart semblent être de bons transporteurs d'électrons, ce qu'il nous faut à présent confirmer par SCLC. En particulier, le P(NDI-3fBT) et le P(NDI-3cBT) à l'état solide possèdent des spectres d'absorption qui témoignent d'une certaine structuration du matériau, supérieure à celle de leur analogue non-halogéné. Bien que moins structuré, le P(NDI-4fBT) semble également très intéressant pour sa bande interdite très étroite, l'asymétrie de ses vagues d'oxydation et de réduction qui témoigne de son caractère accepteur, et surtout ses niveaux d'énergie très bas : sa LUMO atteint $-4,15$ eV, ce qui signifie qu'en respectant le critère $\Delta\text{LUMO} \geq 300$ eV, un matériau de LUMO environ égale à $-3,85$ eV pourrait être lui associé en guise de donneur d'électrons. Quant à la HOMO, bien qu'elle soit ici plus difficile à définir, nous pouvons en donner une estimation autour de $-5,7 \pm 0,1$ eV, ce qui, toujours en respectant la condition $\Delta\text{HOMO} \geq 300$ meV, nous fait rechercher un matériau donneur avec une HOMO proche de $-5,4$ eV. Rappelons en outre que si les matériaux utilisés possèdent l'un et l'autre une permittivité diélectrique ϵ suffisamment élevée, ce qui est généralement le cas des polymères semi-conducteurs de troisième génération, alors les critères ΔHOMO et ΔLUMO peuvent être abaissés jusqu'à 150 meV, ce qui ramènerait les niveaux d'énergie minimaux d'un éventuel matériau donneur à $-5,55$ et -4 eV.

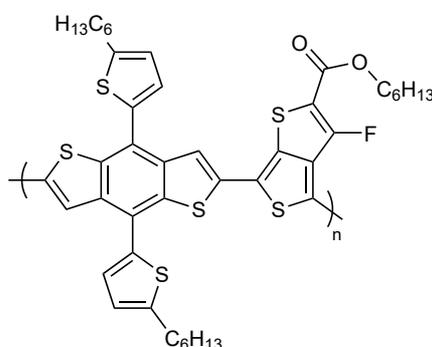


Fig. 17 – Polymère donneur dit « PTB7-Th »

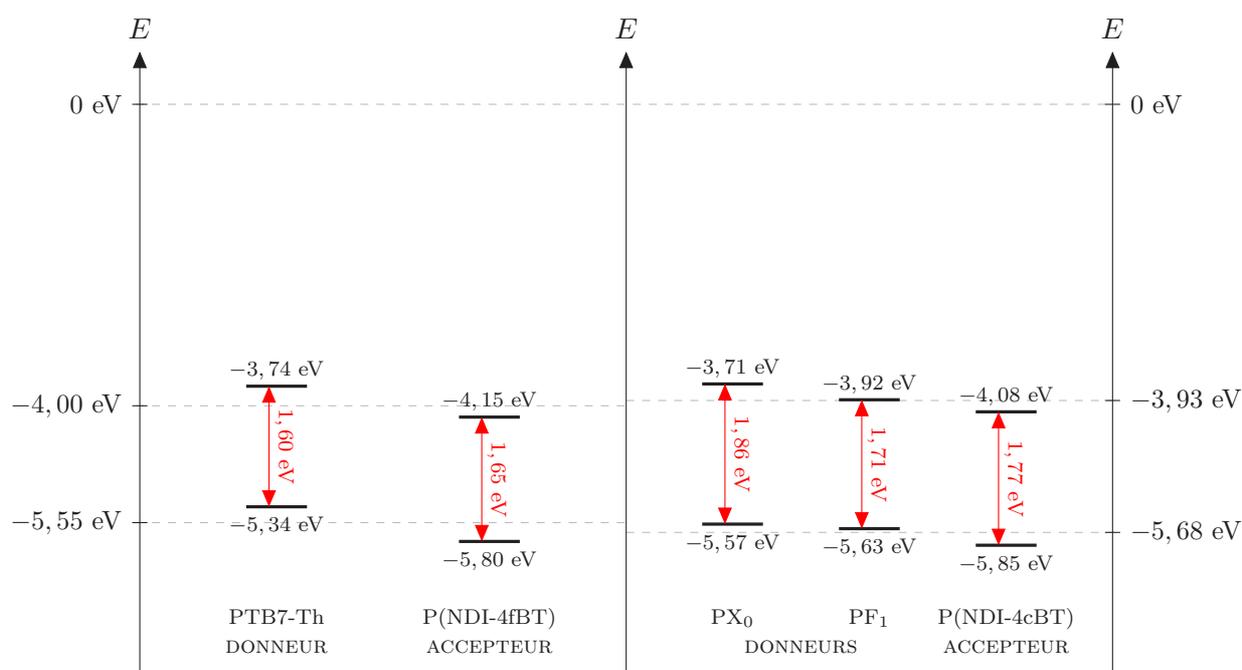


Fig. 18 – Exemples d'associations pertinentes de copolymères NDI/bithiophène et de matériaux donneurs d'électrons sur la base de leurs niveaux d'énergie

Ces conditions ne sont d'ailleurs pas particulièrement difficiles à respecter : le PTB7-Th (**fig. 17**), un matériau donneur très courant qu'on associe généralement aux accepteurs non-fulleréniques pour en tester les performances photovoltaïques, possède ainsi une HOMO et une LUMO à $-5,34$ et $-3,74$ eV^[19] et y satisfait donc pleinement. De même, si l'on envisage le P(NDI-4cBT) comme matériau accepteur (sa LUMO est un peu plus haute mais sa HOMO plus basse que son analogue fluoré), on peut imaginer lui associer, en guise de donneur, deux des matériaux que nous avons décrits dans cette thèse : le PX₀ et le PF₁ (**fig. 18**). Ce ne sont là, évidemment, que des pistes de développement qu'il faudrait explorer bien davantage que nous ne le faisons ici.

2. Étude approfondie de la structure des polymères

Pour mieux comprendre l'influence de la nature et de la position des halogènes sur le squelette conjugué des polymères semi-conducteurs, il serait également intéressant de réaliser des études détaillées de la géométrie et de la morphologie de ces matériaux. Nous avons vu, en effet, que ceux-ci présentaient une différence majeure avec la série de copolymères TPD/bithiophène étudiée dans le chapitre V : alors que dans cette dernière, les propriétés des matériaux étaient largement gouvernés par la position des halogènes et très peu (voire pas du tout en ce qui concerne la géométrie des chaînes) par leur nature, les copolymères NDI/bithiophène présentent quant à eux une double-dépendance à la nature et à la position de l'halogène, et donc une diversification importante des phénomènes observés.

Des méthodes permettant d'étudier la morphologie de ces polymères à l'état solide, seuls ou en mélange avec un comatériau donneur, telles que la SAXS ou la GIWAXS déjà employés dans le chapitre III pour étudier les analogues du PF₂, pourront sans aucun doute être utilisées avec profit. En ce qui concerne la géométrie de la chaîne macromoléculaire elle-même, nous pouvons également imaginer reprendre notre méthode d'analyse par résonance magnétique nucléaire à l'angle magique, utilisée dans le chapitre V pour les copolymères TPD/bithiophène. En particulier :

- la DQ-SQ du proton, et notamment l'étude des corrélations entre les atomes d'hydrogène du bithiophène et ceux des positions β libres du NDI, devraient permettre de déterminer l'orientation des deux unités monomères l'une par rapport à l'autre ;
- la RMN du fluor devrait permettre de vérifier l'existence d'interactions faibles avec les groupements carbonyle du NDI.

Se pose également la question très intéressante des liaisons faibles Cl...Cl, dont nous avons vu dans le chapitre II qu'elles pouvaient être envisagées comme un avantage et une originalité de la chloration des semi-conducteurs organiques. Comme nous l'avons déjà mentionné, les modélisations par DFT de Ryu *et al.* suggèrent que la chloration des positions 3 et 3' du bithiophène dans le copolymère NDI/bithiophène permet à celui-ci d'adopter une conformation originale où les deux atomes de chlore se font face malgré leur encombrement stérique mutuel^[7] ce qui ne peut s'expliquer que par l'existence d'une telle liaison.

Nos propres modélisations nous ont permis de retrouver ce résultat, mais aussi celui, plus classique, d'une conformation « tête-bêche » du bithiophène : tout dépend de la conformation prise comme état initial du calcul, ce qui, du reste, montre bien les limites de la modélisation numérique vis-à-vis de l'ingénierie moléculaire des polymères semi-conducteurs... Il semble assez intuitif que ces deux conformations du bithiophène 3,3'-dichloré puissent être considérées comme des minima énergétiques locaux, en particulier lorsque le bithiophène est voisin d'un NDI avec lequel il forme un angle dièdre important, limitant fortement la conjugaison intramoléculaire. Mais, dans la pratique, comment trancher expérimentalement, sachant notamment que la RMN à l'angle magique du chlore n'est pas utilisable telle quelle, en raison de la faible intensité des signaux du chlore ? Un enrichissement isotopique du polymère en ³⁵Cl pourrait être une solution envisageable pour remédier à cette limitation, quoique lourde à mettre en œuvre.

Une solution alternative consisterait en l'utilisation de la diffraction électronique, telle qu'elle a notamment été utilisée par M. Brinkmann *et al.* pour l'étude des empilements de « type I » et de « type II » du P(NDI-BT)^[27-29] Cette technique, analogue de la diffraction ou de la diffusion de rayons X utilisée dans le chapitre III, est en effet susceptible de permettre une détermination suffisamment fine des orientations des différents cycles, et notamment des deux thiophènes β -chlorés l'un par rapport à l'autre, ce qui nous renseignerait alors sur la géométrie de la chaîne macromoléculaire.

Conclusion générale

Au cours de cette thèse, un certain nombre de travaux de natures très diverses ont été effectués, qui ont permis de faire progresser notre compréhension du rôle joué par les halogènes dans les propriétés des polymères semi-conducteurs. Nous avons en effet vu que, malgré les succès importants remportés par les polymères conjugués fluorés en termes de performances opto-électroniques et particulièrement photovoltaïques, et bien que de grands progrès aient été réalisés dans ce domaine depuis les années 1980, les mécanismes physico-chimiques qui permettent de rendre ces matériaux aussi intéressants ne sont pas encore totalement éclaircis ; la faute, notamment, à la profusion de polymères semi-conducteurs dans lesquels la fluoration a été considérée, abusivement, comme une « méthode miracle », sans que ces matériaux soient comparés avec des analogues non-halogénés afin de rechercher l'origine précise de ces phénomènes. Plus récemment, l'utilisation du chlore en lieu et place du fluor a permis d'engranger également quelques beaux résultats en termes de performances photovoltaïques, ainsi que de faire progresser notre compréhension des effets provoqués par la fluoration, mais là encore, le manque de comparaisons rigoureuses entre polymères non-halogénés, fluorés et chlorés rend difficile l'établissement d'une théorie générale de l'halogénéation des semi-conducteurs organiques.

Toutefois, en rassemblant des études d'origines diverses, nous avons pu montrer qu'il était possible de dresser un tableau à peu près cohérent des effets de la fluoration et de la chloration sur les polymères semi-conducteurs. Il semble en particulier que les effets dits « énergétiques » de ces deux halogènes, autrement dit leur influence sur les niveaux d'énergie des orbitales frontières du polymère, soient assez similaires : tous deux provoquent généralement un fort abaissement de la HOMO et un abaissement plus modéré de la LUMO, d'où un épaississement de la bande interdite qui se traduit, en spectroscopie d'absorption, par un effet hypsochrome ; si l'on utilise un tel polymère comme matériau de type *p* dans la couche photoactive d'une cellule solaire organique, il en résulte presque systématiquement une augmentation de la tension en circuit ouvert V_{oc} . Par ailleurs, l'effet énergétique de la chloration étant dans l'immense majorité des cas plus fort que celui de la fluoration, nous proposons d'en attribuer l'origine à l'effet mésomère de l'halogène vis-à-vis du squelette conjugué sur lequel il est greffé.

D'autres effets sont plus difficiles à établir avec certitude, et par là même à quantifier. C'est le cas des effets « géométriques », c'est-à-dire de l'influence exercée sur la conformation de la chaîne macromoléculaire, et des effets « morphologiques », autrement dit ceux exercés sur l'organisation supramoléculaire du matériau, que celui-ci soit pur ou en mélange avec son comatériau dans la couche photoactive d'une cellule solaire. Nous savons notamment que le fluor est capable de former, grâce au développement de liaisons faibles, des verrous conformationnels qui ont généralement (mais pas toujours) pour effet de planariser le squelette macromoléculaire et donc de favoriser le π -*stacking* des chaînes macromoléculaires ; sur ce point, il est assez difficile de savoir dans quelle mesure les effets du chlore sont différents de ceux du fluor. Nous savons également

que le chlore, en raison de son encombrement stérique non-négligeable, induit fréquemment des phénomènes de torsion dans la chaîne macromoléculaire, qui, eux, sont particulièrement néfastes à l'hybridation des motifs aromatiques, à la conjugaison intramoléculaire, mais aussi à la formation d'empilements supramoléculaires par π -stacking; le fluor semble quant à lui ne pas avoir cet effet néfaste.

Il existe enfin des effets liés à la réactivité chimique des deux halogènes : à la différence du fluor qui forme avec le carbone des liaisons extrêmement énergétiques, le chlore peut être considéré comme un point de fragilité, dont il faut tenir compte lors de la synthèse, comme nous l'avons vu lors de la synthèse du PCl_2 .

*
* *

Dans l'optique de remédier au manque d'études s'intéressant spécifiquement à la comparaison de polymères chlorés avec leurs analogues fluorés et non-halogénés, nos travaux expérimentaux ont porté sur la synthèse et l'étude de trois familles de copolymères ou de terpolymères ne variant que par le nombre, la position et la nature des atomes d'halogènes le long du squelette conjugué. Nous espérons ainsi mettre en évidence, de façon plus claire que cela n'avait été fait jusqu'à présent, les différences de comportement du fluor et du chlore vis-à-vis des matériaux semi-conducteurs organiques dans lesquels ils intervenaient.

Notre première étude a porté sur des terpolymères benzothiadiazole/thiophène/thiénythiophène analogues du PF_2 , un matériau fluoré qui avait déjà été synthétisé à l'ICPEES il y a quelques années et qui avait permis d'obtenir de très bons résultats en tant que matériau de type p pour des cellules solaires, avec des rendements supérieurs à 10 %. Cette étude nous a permis d'établir le rôle du fluor dans la constitution d'agrégats supramoléculaires en solution, dans l'augmentation des mobilités de charges, et de confirmer l'influence de l'halogénéation (quelle que soit par ailleurs la nature de l'halogène) sur la V_{oc} des dispositifs photovoltaïques.

Les polymères chlorés ont en revanche donné des résultats décevants, avec notamment des mobilités de charge médiocres et, surtout, des performances photovoltaïques qui se situent en-deçà de celles de leur analogue non-halogéné. Nos études cristallographiques par GIWAXS ont permis d'expliquer ces mauvais résultats par le caractère amorphe des couches actives contenant un mélange de PCl_1 ou de PCl_2 et de PC_{71}BM , à comparer avec l'organisation cristalline lamellaire des couches actives comportant leurs analogues fluorés. Suivant nos modélisations par DFT, nous proposons d'interpréter ces différents phénomènes par la gêne stérique provoquée par les atomes de chlore sur ces deux polymères, et par l'importante torsion qui en résulte et qui les empêche d'adopter des morphologies adaptées au transport de charges.

Nous avons également mis en évidence, sans parvenir à l'expliquer totalement, un effet surprenant du nombre d'halogènes greffés sur le motif benzothiadiazole : alors que la monohalogénéation réduit la largeur de la bande interdite par rapport au polymère non-halogéné de référence, la dihalogénéation l'augmente très nettement. Il pourrait s'agir d'une conséquence mal comprise de la réorientation du moment dipolaire entre les versions monohalogénées et dihalogénées du polymère, qui favoriserait la formation d'agrégats J dans le premier cas, mais cela n'est qu'une hypothèse et ce point mériterait sans doute des études complémentaires.

Notre seconde étude a porté sur une famille de copolymères thiénypyrroledione/bithiophène et a nécessité, en amont, un long travail de synthèse organique pour obtenir une famille de bithiophènes régiosélectivement fluorés et chlorés sur leurs positions β ; nous avons notamment synthétisé, pour la première fois, une version 4,4'-difluorée et une version 4,4'-dichlorée du motif bithiophène, mais aussi de développer une voie alternative, et à notre avis plus intéressante que celle précédemment décrite dans la littérature scientifique, pour l'obtention du bithiophène 3,3'-dichloré.

Cette étude nous a permis d'étudier plus spécifiquement le rôle des liaisons faibles dans les polymères semi-conducteurs halogénés. Cette série ne présente en effet que des différences infimes entre matériaux fluorés et chlorés, de sorte que l'encombrement stérique de l'atome de chlore puisse ici être considéré comme négligeable ; en revanche, en fonction de la position des halogènes, les propriétés des polymères sont assez variables, à la fois en termes de solubilité, de propriétés optiques, de niveaux d'énergie ou de transport de charges.

Une collaboration très fructueuse avec le CRMN de Lyon nous a, par ailleurs, permis de caractériser très précisément la géométrie des différentes chaînes macromoléculaires de cette famille, grâce à une méthode innovante de résonance magnétique nucléaire à l'angle magique, permettant d'identifier les proximités spatiales entre atomes d'une même chaîne. Nous avons ainsi pu établir que l'halogénéation des positions 3 et 3' du bithiophène conduisait à la planarisation de ce motif par formation de verrous conformationnels entre l'halogène et le soufre du thiophène voisin, mais qu'au contraire, la rigidification du squelette conjugué qui résulte de l'halogénéation des positions 4 et 4' conduit les chaînes à adopter une conformation très arrondie, limitante pour la conjugaison et le transport de charges. Ce phénomène semble s'expliquer, assez intuitivement, par la concurrence entre le soufre et l'oxygène du motif TPD pour former des liaisons faibles avec l'halogène, concurrence qui se solde ici au bénéfice de l'oxygène.

En tenant compte de ces observations, de nouvelles synthèses de polymères susceptibles d'atteindre des performances opto-électroniques intéressantes peuvent être proposées. Par exemple, remplacer le motif thiéno[3,4-*b*]thiophène (**fig. 1 a** et **1 c**) permettrait d'éliminer la concurrence des groupements carbonyle et donc de garantir que les halogènes en 4,4' développent leurs liaisons faibles avec le soufre du thiénothiophène ; sous réserve que le deuxième soufre du thiénothiophène et le soufre du bithiophène n'induisent pas une gêne stérique mutuelle trop importante, cela reviendrait à planariser la chaîne macromoléculaire tout en maintenant son caractère rectiligne. Peut-être même serait-il possible d'améliorer encore ce type de polymère en utilisant un 3-fluorothiéno[3,4-*b*]thiophène qui pourrait renforcer le verrou conformationnel par une seconde liaison faible (**fig. 1 b** et **1 d**).

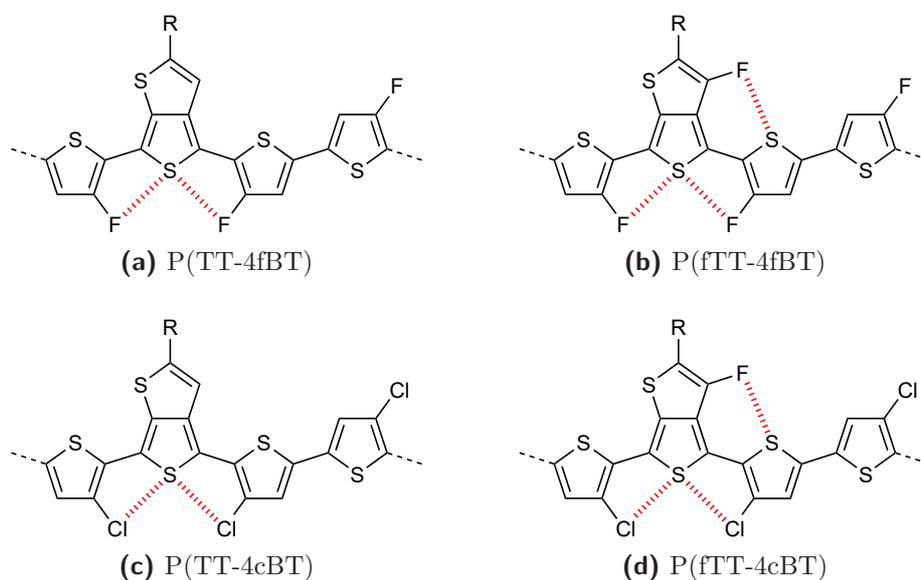


Fig. 1 – Propositions de copolymères thiénothiophène/bithiophène halogénés

Enfin, notre troisième et dernière étude a porté sur une famille analogue à la précédente, dans laquelle le TPD a été remplacé par un motif naphthalène diimide au comportement très différent : malgré sa taille importante, son encombrement stérique très directionnel est concentré à sa périphérie, ce qui provoque souvent une forte torsion des chaînes, sans pour autant empêcher, grâce à son extrême planarité, la génération d'un π -stacking important.

Les premières caractérisations de cette famille de polymères ont permis d'établir, cette fois, une double influence de la nature et de la position de l'halogène. Il semble en particulier que la fluoration permette d'augmenter la conjugaison intramoléculaire alors que la chloration, probablement en raison de phénomènes de gêne stérique, a pour effet de la réduire; nous avons également vu que ces phénomènes étaient d'autant plus nets que l'halogène était positionné sur l'extérieur du motif bithiophène, autrement dit sur les positions 4 et 4'. Bien que ces travaux ne soient, à l'heure actuelle, pas encore terminés, les premiers résultats concernant les niveaux d'énergie et le transport de charge permettent d'envisager l'utilisation de ces matériaux comme accepteurs d'électrons dans des cellules solaires, peut-être en association avec certains analogues du PF₂ précédemment préparés et étudiés. Nous avons également la conviction que des études complémentaires sur leur géométrie et leur morphologie, incluant peut-être de nouvelles analyses par RMN à l'angle magique, seront très profitables à notre compréhension de ces polymères.

*
* *

Les trois grandes études réalisées au cours de cette thèse nous ont donc permis de mieux comprendre la manière dont le fluor et le chlore influencent les propriétés des polymères semi-conducteurs, et les différences entre leurs effets respectifs. Nous avons pu confirmer certains effets (l'abaissement systématique des niveaux d'énergie, l'encombrement stérique du chlore et les phénomènes de torsion qu'il provoque) mais aussi en préciser d'autres, en particulier autour du développement des liaisons faibles intramoléculaires. Par ailleurs, nous avons mis en évidence l'intérêt de la résonance magnétique nucléaire à l'angle magique pour l'étude géométrique détaillée des polymères semi-conducteurs; cette technique est aujourd'hui fort peu répandue dans notre secteur de recherche, mais nous avons montré qu'elle pouvait se révéler très instructive, et tout nous porte à recommander son utilisation, qui nous apparaît extrêmement profitable à une meilleure compréhension des relations structures-propriétés et au développement d'une véritable discipline du génie des produits dans le domaine des polymères conjugués.

Modes opératoires

Synthèses organiques

Toutes les manipulations décrites ci-dessous ont été réalisées à l'ICPEES. Les réactifs ont tous été achetés chez Tokyo Chemical Industry (TCI), Sigma-Aldrich, Acros Organics ou Frontier Scientific. Les solvants anhydres (éther éthylique, THF, toluène) ont été obtenus par distillation sur sodium et sous argon de solvants de qualité industrielle, ou directement achetés chez Acros Organics dans des flacons de 100 mL protégés par une membrane et un tamis moléculaire. Le LDA a systématiquement été préparé le jour même de son utilisation, par réaction du *n*-butyllithium sur la diisopropylamine dans le THF anhydre à $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les catalyseurs utilisés sont tous commerciaux, à l'exception du tétrakis(triphénylphosphine)palladium(0) dont la synthèse a été réalisée au laboratoire, moins d'une semaine avant son utilisation, suivant le mode opératoire décrit p. 248.

Dans un grand nombre de cas, la verrerie a été nettoyée immédiatement avant son utilisation par brûlage sous vide avec un décapeur thermique suivi de trois cycles vide/argon. Lorsque la manipulation consistait en un couplage de Stille ou impliquait l'utilisation de composés organolithiens, un second brûlage sous vide a systématiquement été effectué une demi-heure environ après le premier.

La plupart de nos réactifs et produits étant photosensibles, les réactions dont la durée excédait une demi-heure ont systématiquement été effectuées à l'abri de la lumière.

Les bains réfrigérants ont été préparés dans des vases Dewar par les méthodes suivantes :

- à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$: dans la glace humide ;
- à $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$: dans un mélange de glace et de chlorure de sodium (NaCl) ;
- à $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$: dans un mélange de neige carbonique (CO_2) et d'acétonitrile (MeCN) ;
- à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$: dans un mélange de neige carbonique (CO_2) et d'éthanol (EtOH) ;
- à $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$: dans un mélange d'azote liquide (N_2) et d'éthanol (EtOH) ;
- à $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$: dans l'azote liquide (N_2) pur.

Avant utilisation, le *N*-bromosuccinimide (NBS) et le *N*-iodosuccinimide (NIS) ont été purifiés par recristallisation dans l'eau, et le *N*-fluorobenzènesulfonimide (NFSI) par recristallisation dans le toluène.

Ces recristallisations, ainsi que toutes les autres, ont été faites en dissolvant le produit à purifier dans le solvant en ébullition, puis en laissant lentement la température du contenant fermé redescendre à l'ambiante (environ $20\text{ }^{\circ}\text{C}$) puis à la température du réfrigérateur ($4\text{ }^{\circ}\text{C}$) et enfin, si nécessaire et si la température de fusion du solvant le permettait, à celle du congélateur ($-13\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Les chromatographies ont, dans leur grande majorité, été réalisées avec un appareil Puriflash 430 (Interchim) sur colonne de silice ; à l'occasion, des chromatographies « manuelles » ont également été réalisées, notamment lorsque la quantité de produit à traiter dépassait les capacités de l'appareil.

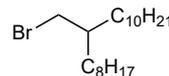
Les produits ont été caractérisés par résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H), du carbone (RMN ^{13}C) et du fluor (RMN ^{19}F) avec un spectromètre Brüker de 9,4 T ($\nu_0 = 400\text{ MHz}$ pour le proton). Les spectres du proton et du carbone ont subi une recalibration interne par rapport aux signaux résiduels du solvant deutéré ; les spectres du fluor n'ont pas subi de recalibration supplémentaire par rapport à la calibration standard du spectromètre.

1-bromo-2-octyldodécane (1)

Le 2-octyldodécane-1-ol (110 mL, 1 éq.), la triphénylphosphine (162 g, 2 éq.) et le dichlorométhane (200 mL) ont été introduits, sous argon, dans une fiole de Schlenk de 500 mL. Le mélange a été refroidi à 0 °C et le NBS (110 g, 2 éq.) a été ajouté en plusieurs portions. Le milieu réactionnel a été agité à température ambiante pendant 18 h, concentré à l'évaporateur rotatif et purifié, à deux reprises, sur une colonne chromatographique manuelle au gel de silice (éluant : cyclohexane) pour donner le 1-bromo-2-octyldodécane (1) avec un rendement de 98 %.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ 3,44 (2H, d, *J* = 4, 76 Hz) ; 1,59 (1H, mmm) ; 1,27 (32H, mmm) ; 0,88 (6H, t, *J* = 6, 82 Hz).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) : δ 39,9 ; 39,7 ; 32,7 ; 32,0 ; 29,9 ; 29,8 ; 29,7 ; 29,5 ; 27,1 ; 26,7 ; 28,8 ; 14,3.

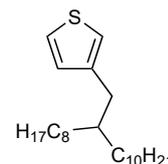


3-(2-octyldodécyl)thiophène (2)

Le magnésium (2,6 mg, 1,3 éq.) a été introduit dans un ballon tricol de 250 mL surmonté d'une ampoule de coulée, d'un réfrigérant à boules et d'un septum ; le montage a été brûlé sous vide, puis placé sous argon. Le THF anhydre (25 mL) et le 1-bromo-2-octyldodécane (1 : 35 g, 1,2 éq.) ont été introduits dans l'ampoule de coulée. Quelques gouttes de 1-bromo-2-octyldodécane (1) ont été ajoutées directement sur le magnésium pour initier la réaction, puis le contenu de l'ampoule de coulée a été ajouté goutte-à-goutte et le montage chauffé à reflux à 130 °C pendant 2 h pour former le réactif de Grignard.

Le 3-bromothiophène (7,7 mL, 1 éq.), le Ni(dppp)Cl₂ (440 mg, 0,01 éq) et le THF anhydre (50 mL) ont été introduits, sous argon, dans un ballon bicol de 500 mL surmonté d'un réfrigérant à boules et d'un septum, et préalablement brûlé sous vide. Le mélange a été refroidi à 0 °C et la solution de réactif de Grignard a été transvasée d'un ballon à l'autre via une canule. Le milieu réactionnel a été chauffé à reflux à 130 °C pendant 18 h, puis dilué dans l'éther de pétrole (200 mL) et filtré sur Kieselguhr. Le filtrat a été concentré à l'évaporateur rotatif, puis purifié sur une colonne chromatographique manuelle au gel de silice (éluant : cyclohexane) pour donner le 3-(2-octyldodécyl)thiophène (2) avec un rendement de 45 %.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ 7,22 (1H, dd, *J* = 4, 88 Hz, 2, 96 Hz) ; 6,89 (2H, mmm) ; 2,55 (2H, d, *J* = 6, 80 Hz) ; 1,59 (1H, mmm) ; 1,25 (32H, mmm) ; 0,88 (6H, t, *J* = 6, 82 Hz).

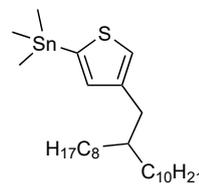


2-triméthylstannyl-4-(2-octyldodécyl)thiophène (3)

La diisopropylamine (7,65 mL, 1,3 éq.) et le THF anhydre (160 mL) ont été introduits, sous argon, dans un ballon de 250 mL muni d'un septum et préalablement brûlé sous vide. Le mélange a été refroidi à -40 °C, puis le *n*-butyllithium (1,6 mol/L dans l'hexane : 31,5 mL, 1,2 éq.) a été ajouté goutte-à-goutte. Le milieu réactionnel a été agité à -40 °C pendant 30 min, puis refroidi à -78 °C et le 3-(2-octyldodécyl)thiophène (2 : 15,3 g, 1 éq.) a été rapidement ajouté. Le milieu réactionnel a été agité à -78 °C pendant 1 h, puis le chlorure de triméthylétain (1 mol/L dans le THF : 54,5 mL, 1,3 éq.) a été rapidement ajouté. Le milieu réactionnel a été agité pendant 18 h en laissant la température remonter à l'ambiante, puis dilué dans l'eau, extrait à l'éther éthylique, lavé à l'eau, séché sur Na₂SO₄ anhydre, filtré et concentré à l'évaporateur rotatif pour donner le 2-triméthylstannyl-4-(2-octyldodécyl)thiophène (3) avec un rendement de 85 %.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ 7,16 (1H, d, *J* = 0, 72 Hz) ; 6,96 (1H, d, *J* = 0, 88 Hz) ; 2,58 (2H, d, *J* = 6, 72 Hz) ; 1,60 (1H, mmm) ; 1,25 (32H, mmm) ; 0,88 (6H, t, *J* = 6, 82 Hz) ; 0,35 (9H, s).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) : δ 142,3 ; 136,4 ; 135,9 ; 125,6 ; 38,1 ; 33,5 ; 32,5 ; 31,1 ; 29,2 ; 28,8 ; 28,5 ; 25,8 ; 21,8 ; 13,3 ; -9,14.

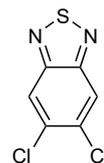


5,6-dichloro-2,1,3-benzothiadiazole (4)

La 4,5-dichloro-1,2-phénylènediamine (8,1 g, 1 éq.) et la pyridine (110 mL) ont été introduites, sous argon, dans une fiole de Schlenk de 250 mL. Le mélange a été refroidi à 0 °C, puis le chlorure de thionyle (13,3 mL, 4 éq.) a été ajouté sous contre-courant d'argon. Le milieu réactionnel a été agité à température ambiante pendant 72 h. Après ajout d'eau (10 mL), la solution a été concentrée à l'évaporateur rotatif, diluée dans le chloroforme, lavée à l'acide chlorhydrique, séchée sur Na₂SO₄ anhydre, filtrée, reconcentrée à l'évaporateur rotatif et purifiée par chromatographie flash (éluant : éther de pétrole/dichlorométhane 2/3) pour donner le 5,6-dichloro-2,1,3-benzothiadiazole (4) avec un rendement de 76 %.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ 8,18 (2H, s).

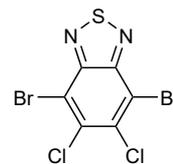
RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) : δ 153,2 ; 135,4 ; 121,6.



4,7-dibromo-5,6-dichloro-2,1,3-benzothiadiazole (5)

Le 5,6-dichloro-2,1,3-benzothiadiazole (**4** : 1 g, 1 éq.) et l'acide bromhydrique (48 % aq. : 16 mL) ont été introduits, sous argon, dans une fiole de Schlenk de 100 mL. La solution de dibrome (5 mL, 20 éq.) dans l'acide bromhydrique (48 % aq. : 12 mL) a été ajoutée sous contre-courant d'argon, et le mélange réactionnel a été agité pendant 48 h à 130 °C. Après refroidissement à température ambiante, une solution de Na₂SO₃ (20 g) dans l'eau (70 mL) a été ajoutée, et le mélange a été agité pendant 30 min, puis extrait au chloroforme, séché sur Na₂SO₄ anhydre, filtré, concentré à l'évaporateur rotatif et recristallisé dans le chloroforme pour donner le 4,7-dibromo-5,6-dichloro-2,1,3-benzothiadiazole (**5**) avec un rendement de 85 %.

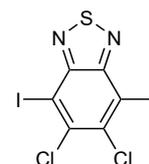
RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) : δ 151,4 ; 136,5 ; 115,0.



4,7-diiodo-5,6-dichloro-2,1,3-benzothiadiazole (6)

L'acide sulfurique (26 mL) et l'acide orthoperiodique (1,1 g, 1 éq.) ont été introduits, sous argon, dans une fiole de Schlenk de 50 mL et agités jusqu'à dissolution. Le diiode (5 g, 4 éq.) a été ajouté sous contre-courant d'argon et agité jusqu'à dissolution. Le 5,6-dichloro-2,1,3-benzothiadiazole (**4** : 1 g, 1 éq.) a été ajouté sous contre-courant d'argon, et le mélange a été agité à température ambiante pendant 1 h, puis chauffé à 60 °C pendant 2 h. Le milieu réactionnel a été dilué dans une solution aqueuse saturée en Na₂S₂O₃ (400 mL) puis extrait au chloroforme, lavé à l'eau, séché sur Na₂SO₄ anhydre, filtré, concentré à l'évaporateur rotatif, purifiée par chromatographie flash (éluant : éther de pétrole/dichlorométhane 1/1) et recristallisé dans le chloroforme pour donner le 4,7-diiodo-5,6-dichloro-2,1,3-benzothiadiazole (**6**) avec un rendement de 18 %.

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) : δ 152,9 ; 139,9 ; 92,8.

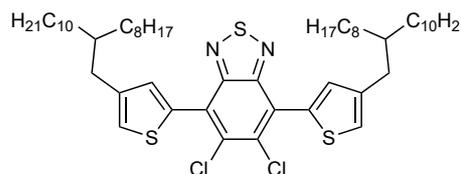


5,6-dichloro-4,7-bis(4-(2-octyldodécyl)-thiophène-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (7)

Le 4,7-dibromo-5,6-dichloro-2,1,3-benzothiadiazole (**5** : 150 mg, 1 éq.), le 2-triméthylstannyl-4-(2-octyldodécyl)-thiophène (**3** : 457 mg, 2,1 éq.), la tri-*ortho*-tolylphosphine (20 mg, 0,16 éq.) et le THF anhydre (8 mL) ont été introduits, sous argon, dans une fiole de Schlenk de 25 mL préalablement brûlée sous vide. Le Pd₂(dba)₃ (15 mg, 0,04 éq.) a été ajouté sous contre-courant d'argon et le mélange a été chauffé à 80 °C pendant 4 h, puis refroidi, concentré à l'évaporateur rotatif, dilué dans le dichlorométhane, lavé à l'eau, séché sur Na₂SO₄ anhydre, filtré, reconcentré à l'évaporateur rotatif et purifié par chromatographie flash (éluant : éther de pétrole/dichlorométhane 7/3) pour donner le 5,6-dichloro-4,7-bis(4-(2-octyldodécyl)-thiophène-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (**7**) avec un rendement de 63 %.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ 7,47 (2H, d, *J* = 1,39 Hz) ; 7,18 (2H, d, *J* = 1,27 Hz) ; 2,65 (4H, d, *J* = 6,68 Hz) ; 1,67 (2H, m) ; 1,25 (64H, m) ; 0,87 (12H, t, *J* = 13,70 Hz).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) : δ 152,8 ; 141,8 ; 134,4 ; 134,1 ; 133,4 ; 126,5 ; 124,1 ; 39,2 ; 35,0 ; 33,5 ; 32,1 ; 30,2 ; 29,8 ; 29,5 ; 26,9 ; 22,8 ; 14,3.

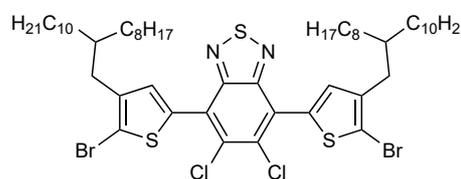


5,6-dichloro-4,7-bis(5-bromo-4-(2-octyldodécyl)-thiophène-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (8)

Le 5,6-dichloro-4,7-bis(4-(2-octyldodécyl)-thiophène-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (**7** : 534 mg, 1 éq.), le DMF (12 mL) et le chloroforme (5 mL) ont été introduits dans un ballon de 50 mL muni d'un réfrigérant à boules, et chauffés à 60 °C. Le NBS (204 mg, 2 éq.) a été ajouté en plusieurs portions, et le milieu réactionnel a été chauffé à 60 °C pendant 18 h, puis dilué dans l'éther de pétrole (15 mL) et l'eau (15 mL) et agité 30 min supplémentaires à température ambiante. Le mélange a été concentré à l'évaporateur rotatif, dilué dans le dichlorométhane, lavé à l'eau, séché sur Na₂SO₄ anhydre, filtré, reconcentré à l'évaporateur rotatif et purifié par chromatographie flash (éluant : cyclohexane) pour donner le 5,6-dichloro-4,7-bis(5-bromo-4-(2-octyldodécyl)-thiophène-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (**8**) avec un rendement de 71 %.

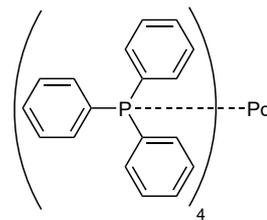
RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ 7,44 (2H, s) ; 2,60 (4H, d, *J* = 7,09 Hz) ; 1,73 (2H, m) ; 1,25 (64H, m) ; 0,87 (12H, t, *J* = 13,33 Hz).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) : δ 152,4 ; 141,3 ; 134,2 ; 133,9 ; 133,5 ; 125,6 ; 113,9 ; 38,7 ; 34,3 ; 33,6 ; 32,1 ; 30,2 ; 29,8 ; 29,5 ; 26,8 ; 22,8 ; 14,3.



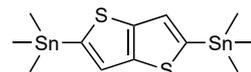
Tétrakis(triphénylphosphine)palladium(0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)

Le chlorure de palladium(II) (150 mg, 1 éq.) et la triphénylphosphine (1,1 mg, 5 éq.) ont été introduits, sous argon, dans un ballon tricol de 50 mL surmonté d'un thermomètre, d'un réfrigérant à boules et d'un septum. Le DMSO (20 mL) préalablement dégazé à l'argon a été ajouté, et le mélange a été porté à 130 °C, puis immédiatement refroidi ; lorsque la température a atteint 110 °C, l'hydrate d'hydrazine (1 mL, 24 éq.) a été ajouté. Le milieu réactionnel a été agité en laissant la température descendre à l'ambiante, puis filtré. Le résidu solide a été lavé à l'éthanol préalablement dégazé à l'argon, puis à l'éther éthylique préalablement dégazé à l'argon, et séché sous vide pour donner le tétrakis(triphénylphosphine)palladium(0) avec un rendement de 85 %.



2,5-bis(triméthylstanny)thiéno[3,2-*b*]thiophène (9)

Le thiéno[3,2-*b*]thiophène (5 g, 1 éq.) et le THF (190 mL) ont été introduits, sous argon, dans un ballon de 500 mL muni d'un septum et préalablement brûlé sous vide, puis refroidis à -78 °C. Le *n*-butyllithium (1,6 mol/L dans l'hexane : 47 mL, 2,1 éq.) a été ajouté et le milieu réactionnel a été agité à -78 °C pendant 30 min, puis à 0 °C pendant 30 min, et à nouveau refroidi à -78 °C. Le chlorure de triméthylétain (1 mol/L dans le THF : 78 mL, 2,2 éq.) a été ajouté. Le milieu réactionnel a été agité pendant 18 h en laissant la température remonter à l'ambiante, puis dilué dans l'eau, extrait à l'éther éthylique, lavé à l'eau, séché sur Na_2SO_4 anhydre, filtré, concentré à l'évaporateur rotatif et recristallisé dans l'acétonitrile pour donner le 2,5-bis(triméthylstanny)thiéno[3,2-*b*]thiophène (9) avec un rendement de 61 %.



RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) : δ 7,26 (2H, s) ; 0,39 (18H, s).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) : δ 147,6 ; 141,4 ; 126,2 ; -8,08.

5-fluoro-2,1,3-benzothiadiazole (10)

La 4-fluoro-1,2-phénylènediamine (2 g, 1 éq.) et le chloroforme (140 mL) ont été introduits, sous argon, dans une fiole de Schlenk de 250 mL et agités jusqu'à dissolution. La pyridine (3,8 mL, 3 éq.) puis le chlorure de thionyle (2,3 mL, 2 éq.) ont été ajoutés sous contre-courant d'argon. Le milieu réactionnel a été agité à 65 °C pendant 18 h. Après ajout d'eau (10 mL), la solution a été extraite au chloroforme, séchée sur Na_2SO_4 anhydre, filtrée, concentrée à l'évaporateur rotatif et purifiée par chromatographie flash (éluant : éther de pétrole) pour donner le 5-fluoro-2,1,3-benzothiadiazole (10) avec un rendement de 70 %.

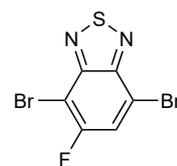


RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) : δ 7,99 (1H, ddd, $J = 9,51$ Hz, 5,25 Hz, 0,56 Hz) ; 7,62 (1H, ddd, $J = 8,80$ Hz, 2,51 Hz, 0,56 Hz) ; 7,44 (1H, td, $J = 2,51$ Hz, 0,96 Hz).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) : δ 164,9 ; 162,4 ; 155,1 ; 154,9 ; 152,1 ; 122,7 ; 122,6 ; 121,4 ; 105,1 ; 104,8.

4,7-dibromo-5-fluoro-2,1,3-benzothiadiazole (11)

Le 5-fluoro-2,1,3-benzothiadiazole (10 : 1,7 g, 1 éq.) et l'acide bromhydrique (48 % aq. : 33 mL) ont été introduits, sous argon, dans une fiole de Schlenk de 100 mL. La solution de dibrome (5,7 mL, 10 éq.) dans l'acide bromhydrique (48 % aq. : 16 mL) a été ajoutée sous contre-courant d'argon, et le mélange réactionnel a été agité pendant 48 h à 130 °C. Après refroidissement à température ambiante, une solution de Na_2SO_3 (30 g) dans l'eau (100 mL) a été ajoutée, et le mélange a été agité pendant 30 min, puis extrait au chloroforme, séché sur Na_2SO_4 anhydre, filtré, concentré à l'évaporateur rotatif et purifié par chromatographie flash (éluant : cyclohexane) pour donner le 4,7-dibromo-5-fluoro-2,1,3-benzothiadiazole (11) avec un rendement de 70 %.



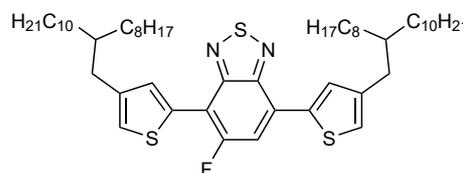
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) : δ 7,79 (1H, d, $J = 8,29$ Hz).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) : δ 161,5 ; 159,0 ; 152,9 ; 150,4 ; 124,2 ; 123,9 ; 114,2 ; 114,1 ; 98,5 ; 98,2.

RMN ^{19}F (376 MHz, CDCl_3) : δ -102,3.

5-fluoro-4,7-bis(4-(2-octyldodécyl)-thiophène-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (12)

Le 4,7-dibromo-5-fluoro-2,1,3-benzothiadiazole (11 : 500 mg, 1 éq.), le 2-triméthylstannyl-4-(2-octyldodécyl)thiophène (3 : 2,2 g, 2,6 éq.), la tri-*ortho*-tolylphosphine (40 mg, 0,08 éq.) et le toluène anhydre (16 mL) ont été introduits, sous argon, dans une fiole de Schlenk de 50 mL préalablement brûlée sous vide. Le $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (30 mg, 0,02 éq.) a été ajouté sous contre-courant d'argon et le mélange a été chauffé à



120 °C pendant 24 h, puis refroidi, filtré, concentré à l'évaporateur rotatif, et purifié par chromatographie flash (éluant : cyclohexane) pour donner le 5-fluoro-4,7-bis(4-(2-octyldodécyl)-thiophène-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (**12**) en rendement quantitatif.

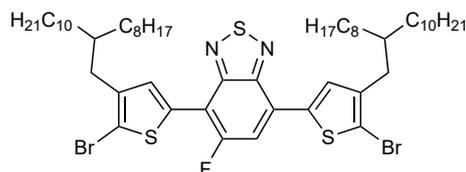
RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ 8,07 (1H, d, *J* = 0,99 Hz); 7,95 (1H, d, *J* = 1,31 Hz); 7,74 (1H, d, *J* = 12,95 Hz); 7,12 (1H, d, *J* = 1,16 Hz); 7,06 (1H, d, *J* = 1,06 Hz); 2,64 (4H, mmm); 1,69 (2H, mmm); 1,25 (64H, mmm); 0,87 (6H, t, *J* = 6,75 Hz).

5-fluoro-4,7-bis(5-bromo-4-(2-octyldodécyl)-thiophène-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (**13**)

Le 5-fluoro-4,7-bis(4-(2-octyldodécyl)-thiophène-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (**12** : 1,4 g, 1 éq.) et le DMF (30 mL) ont été introduits dans un ballon de 50 mL. Le NBS (567 mg, 2 éq.) a été ajouté en plusieurs portions, et le milieu réactionnel a été agité à température ambiante pendant 48 h, puis dilué dans l'eau (30 mL). Le mélange a été extrait au chloroforme, lavé à l'eau, séché sur Na₂SO₄ anhydre, filtré, concentré à l'évaporateur rotatif et purifié par chromatographie flash (éluant : cyclohexane) pour donner le 5-fluoro-4,7-bis(5-bromo-4-(2-octyldodécyl)-thiophène-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (**13**) avec un rendement de 86 %.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ 7,93 (1H, s); 7,73 (1H, s); 7,65 (1H, d, *J* = 12,95 Hz); 2,58 (4H, t, *J* = 7,41 Hz); 1,76 (2H, mmm); 1,25 (64H, mmm); 0,86 (6H, td, *J* = 6,84 Hz, 1,71 Hz).

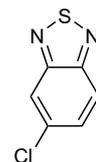
RMN ¹⁹F (376 MHz, CDCl₃) : δ -108,3.



5-chloro-2,1,3-benzothiadiazole (**14**)

La 4-chloro-1,2-phénylènediamine (2 g, 1 éq.) et le chloroforme (120 mL) ont été introduits, sous argon, dans une fiole de Schlenk de 250 mL et agités jusqu'à dissolution. La pyridine (3,4 mL, 3 éq.) puis le chlorure de thionyle (2 mL, 2 éq.) ont été ajoutés sous contre-courant d'argon. Le milieu réactionnel a été agité à 65 °C pendant 18 h. Après ajout d'eau (10 mL), la solution a été extraite au chloroforme, séchée sur Na₂SO₄ anhydre, filtrée, concentrée à l'évaporateur rotatif et purifiée par chromatographie flash (éluant : éther de pétrole/dichlorométhane 4/1) pour donner le 5-fluoro-2,1,3-benzothiadiazole (**14**) avec un rendement de 70 %.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ 8,03 (1H, dd, *J* = 2,00 Hz, 1,68 Hz); 7,95 (1H, dd, *J* = 9,28 Hz, 0,66 Hz); 7,56 (1H, dd, *J* = 9,38 Hz, 2,02 Hz).

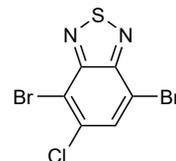


4,7-dibromo-5-chloro-2,1,3-benzothiadiazole (**15**)

Le 5-chloro-2,1,3-benzothiadiazole (**14** : 1,7 g, 1 éq.) et l'acide bromhydrique (48 % aq. : 38 mL) ont été introduits, sous argon, dans une fiole de Schlenk de 100 mL. La solution de dibrome (5 mL, 10 éq.) dans l'acide bromhydrique (48 % aq. : 18 mL) a été ajoutée sous contre-courant d'argon, et le mélange réactionnel a été agité pendant 48 h à 130 °C. Après refroidissement à température ambiante, une solution de Na₂SO₃ (30 g) dans l'eau (100 mL) a été ajoutée, et le mélange a été agité pendant 30 min, puis extrait au chloroforme, séché sur Na₂SO₄ anhydre, filtré, concentré à l'évaporateur rotatif et purifié par chromatographie flash (éluant : cyclohexane/dichlorométhane 4/1) pour donner le 4,7-dibromo-5-chloro-2,1,3-benzothiadiazole (**15**) avec un rendement de 22 %.

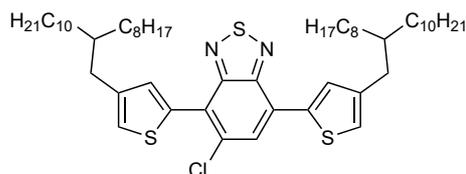
RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ 7,95 (1H, s).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) : δ 153,4; 151,6; 137,0; 133,6; 114,0; 113,7.



5-chloro-4,7-bis(4-(2-octyldodécyl)-thiophène-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (**16**)

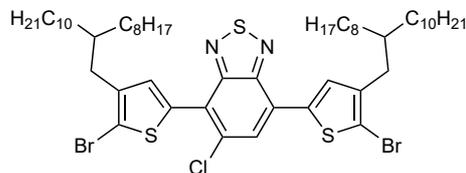
Le 4,7-dibromo-5-chloro-2,1,3-benzothiadiazole (**15** : 350 mg, 1 éq.), le 2-triméthylstannyl-4-(2-octyldodécyl)thiophène (**3** : 1,45 g, 2,6 éq.), la tri-*ortho*-tolylphosphine (26 mg, 0,08 éq.) et le toluène anhydre (11 mL) ont été introduits, sous argon, dans une fiole de Schlenk de 25 mL préalablement brûlée sous vide. Le Pd₂(dba)₃ (20 mg, 0,02 éq.) a été ajouté sous contre-courant d'argon et le mélange a été chauffé à 120 °C pendant 24 h, puis refroidi, filtré, concentré à l'évaporateur rotatif, et purifié par chromatographie flash (éluant : cyclohexane) pour donner le 5-chloro-4,7-bis(4-(2-octyldodécyl)-thiophène-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (**16**) avec un rendement de 90 %.



RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ 7,95 (1H, d, *J* = 1,31 Hz) ; 7,92 (1H, s) ; 7,59 (1H, d, *J* = 1,37 Hz) ; 7,15 (1H, d, *J* = 1,23 Hz) ; 7,06 (1H, d, *J* = 1,01 Hz) ; 2,64 (4H, t, *J* = 7,21 Hz) ; 1,68 (2H, mmr) ; 1,26 (64H, mmr) ; 0,87 (6H, mmr).

5-chloro-4,7-bis(5-bromo-4-(2-octyldodécyl)-thiophène-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (17)

Le 5-chloro-4,7-bis(4-(2-octyldodécyl)-thiophène-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (**16** : 860 mg, 1 éq.) et le chloroforme (20 mL) ont été introduits dans un ballon de 50 mL. Le NBS (342 mg, 2 éq.) a été ajouté en plusieurs portions, et le milieu réactionnel a été agité à température ambiante pendant 18 h, puis concentré à l'évaporateur rotatif et purifié par chromatographie flash (éluant : cyclohexane) pour donner le 5-chloro-4,7-bis(5-bromo-4-(2-octyldodécyl)-thiophène-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (**17**) avec un rendement de 84 %.

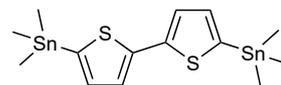


RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ 7,84 (1H, s) ; 7,74 (1H, s) ; 7,57 (1H, s) ; 2,58 (4H, t, *J* = 6,96 Hz) ; 1,74 (2H, mmr) ; 1,26 (64H, mmr) ; 0,87 (6H, mmr).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) : δ 154,6 ; 150,9 ; 142,6 ; 141,2 ; 136,8 ; 134,0 ; 133,6 ; 133,1 ; 129,7 ; 127,4 ; 125,8 ; 123,3 ; 113,8 ; 113,6 ; 38,7 ; 34,4 ; 34,4 ; 33,5 ; 32,1 ; 30,2 ; 29,8 ; 29,5 ; 26,7 ; 22,8 ; 14,3.

5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène (18)

Le 2,2'-bithiophène (1,5 g, 1 éq.) et le THF anhydre (30 mL) ont été introduits, sous argon, dans un ballon de 100 mL muni d'un septum et préalablement brûlé sous vide, puis refroidis à -78 °C. Le *n*-butyllithium (2,5 mol/L dans l'hexane : 7,4 mL, 2,05 éq.) a été ajouté et le milieu réactionnel a été agité à -10 °C pendant 2 h, puis à nouveau refroidi à -78 °C. Le chlorure de triméthylétain (1 mol/L dans le THF : 22,6 mL, 2,5 éq.) a été ajouté. Le milieu réactionnel a été agité pendant 18 h en laissant la température remonter à l'ambiante, puis dilué dans une solution saturée en NH₄Cl, concentré à l'évaporateur rotatif, extrait à l'éther éthylique, lavé à l'eau, séché sur Na₂SO₄ anhydre, filtré, reconcentré à l'évaporateur rotatif et recristallisé dans le méthanol pour donner le 5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène (**18**) avec un rendement de 68 %.

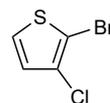


RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ 7,27 (2H, d, *J* = 3,36 Hz) ; 7,09 (2H, d, *J* = 3,36 Hz) ; 0,38 (18H, s).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) : δ 143,2 ; 137,2 ; 136,0 ; 125,0 ; -8,1.

2-bromo-3-chlorothiophène (19)

Le 3-chlorothiophène (4,9 g, 1 éq.), le chloroforme (60 mL) et l'acide acétique (60 mL) ont été introduits dans une fiole de Schlenk de 250 mL et chauffés à 70 °C. Le NBS (8,1 g, 1,1 éq.) a été ajouté en plusieurs portions, et le milieu réactionnel a été agité à 70 °C pendant 6 h, puis dilué dans l'eau (100 mL), extrait au dichlorométhane, lavé à l'eau, séché sur Na₂SO₄ anhydre, filtré, concentré à l'évaporateur rotatif et purifié par chromatographie flash (éluant : éther de pétrole) pour donner le 2-bromo-3-chlorothiophène (**19**) avec un rendement de 76 %.

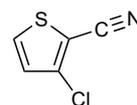


RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ 7,29 (1H, d, *J* = 5,80 Hz) ; 6,91 (1H, d, *J* = 5,80 Hz).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) : δ 127,7 ; 127,2 ; 126,0 ; 108,7.

2-cyano-3-chlorothiophène (20)

Le 2-bromo-3-chlorothiophène (**19** : 6 g, 1 éq.) et le DMF (10 mL) ont été introduits, sous argon, dans une fiole de Schlenk de 50 mL préalablement brûlée sous vide. Le cyanure de cuivre (3,25 g, 1,2 éq.) a été ajouté et le mélange a été chauffé à 170 °C pendant 5 h, puis refroidi à 60 °C. L'eau (16 mL), l'acide chlorhydrique (10 mol/L aq. : 4 mL) et le FeCl₃ (12,3 g, 1,5 éq.) ont été ajoutés. Le milieu réactionnel a été agité à 60 °C pendant 20 min, puis extrait au dichlorométhane, lavé à l'acide chlorhydrique, à l'eau, avec une solution saturée en NaHCO₃, séché sur Na₂SO₄ anhydre, filtré, concentré à l'évaporateur rotatif et purifié par chromatographie flash (éluant : dichlorométhane/éther de pétrole 2/3) pour donner le 2-cyano-3-chlorothiophène (**20**) avec un rendement de 53 %.

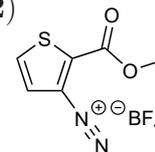


RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ 7,57 (1H, d, *J* = 5,32 Hz) ; 7,05 (1H, d, *J* = 5,32 Hz).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) : δ 136,5 ; 132,2 ; 128,4 ; 112,1 ; 106,4.

Tétrafluoroborate de 2-méthoxycarbonylthiophène-3-diazonium (**22**)

Le 3-amino-2-méthoxycarbonylthiophène (3 g, 1 éq.), l'acide tétrafluoroborique (48 % aq. : 10 mL, 4 éq.) et l'eau (10 mL) ont été introduits dans un ballon de 50 mL. Le mélange a été agité pendant 30 min, refroidi à 0 °C et la solution de NaNO₂ (1,6 g, 1,2 éq.) dans l'eau (7 mL) a été ajoutée. Le précipité a été filtré, lavé à l'acide tétrafluoroborique, au méthanol et à l'éther éthylique, et lyophilisé pour donner le tétrafluoroborate de 2-méthoxycarbonylthiophène-3-diazonium (**22**) avec un rendement de 45 %.

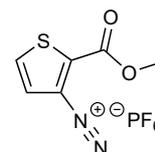


RMN ¹H (400 MHz, acétone-d₆) : δ 8,46 (2H, dd, *J* = 13, 87 Hz, 2, 69 Hz) ; 4,12 (3H, s).

RMN ¹⁹F (376 MHz, acétone-d₆) : δ -151,2 (d, *J* = 19, 50 Hz).

Hexafluorophosphate de 2-méthoxycarbonylthiophène-3-diazonium (**23**)

Le 3-amino-2-méthoxycarbonylthiophène (3 g, 1 éq.), l'acide hexafluorophosphorique (55 % aq. : 12,3 mL, 4 éq.) et l'eau (10 mL) ont été introduits dans un ballon de 50 mL. Le mélange a été agité pendant 30 min, refroidi à 0 °C et la solution de NaNO₂ (1,6 g, 1,2 éq.) dans l'eau (7 mL) a été ajoutée. Le précipité a été filtré, lavé à l'acide hexafluorophosphorique, au méthanol et à l'éther éthylique, et lyophilisé pour donner l'hexafluorophosphate de 2-méthoxycarbonylthiophène-3-diazonium (**23**) en rendement quantitatif.

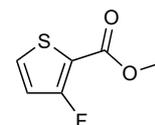


RMN ¹H (400 MHz, acétone-d₆) : δ 8,48 (2H, dd, *J* = 14, 69 Hz, 3, 52 Hz) ; 4,13 (3H, s).

RMN ¹⁹F (376 MHz, acétone-d₆) : δ -72,6 (d, *J* = 707, 0 Hz).

3-fluoro-2-méthoxycarbonylthiophène (**24**)

MÉTHODE N° 1 : Le tétrafluoroborate de 2-méthoxycarbonylthiophène-3-diazonium (**22** : 1 g, 1 éq.) et le sable (environ 5 g) ont été placés sous vide dans un ballon de 50 mL relié à un piège à -195 °C. Le mélange a été chauffé à 200 °C pendant 2 h. Le contenu du piège a été solubilisé dans le méthanol, puis concentré à l'évaporateur rotatif et purifié par chromatographie flash (éluant : éther de pétrole/acétate d'éthyle 4/1) pour donner le 3-fluoro-2-méthoxycarbonylthiophène (**24**) avec un rendement de 7 %.



MÉTHODE N° 2 : L'hexafluorophosphate de 2-méthoxycarbonylthiophène-3-diazonium (**23** : 1 g, 1 éq.) et le fluorure de césium (1,9 g, 4 éq.) ont été placés sous vide dans un ballon de 50 mL relié à un piège à -195 °C. Le mélange a été chauffé à 200 °C pendant 2 h. Le contenu du piège a été solubilisé dans l'éther éthylique, puis concentré à l'évaporateur rotatif pour donner le 3-fluoro-2-méthoxycarbonylthiophène (**24**) avec un rendement de 27 %.

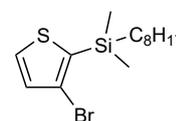
RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ 7,41 (1H, dd, *J* = 9, 36 Hz, 1, 72 Hz) ; 6,82 (1H, dd, *J* = 5, 52 Hz, 0, 36 Hz) ; 3,88 (3H, s).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) : δ 161,0 (d, *J* = 4, 06 Hz) ; 160,3 (d, *J* = 276, 3 Hz) ; 130,2 (d, *J* = 10, 20 Hz) ; 118,6 (d, *J* = 25, 40 Hz) ; 112,6 (d, *J* = 9, 96 Hz) ; 52,2.

RMN ¹⁹F (376 MHz, CDCl₃) : δ -114,9 (d, *J* = 3, 54 Hz).

3-bromo-2-diméthyl-octylsilylthiophène (**25**)

Le 3-bromothiophène (5,2 g, 1 éq.) et le THF anhydre (40 mL) ont été introduits, sous argon, dans un ballon de 250 mL muni d'un septum et préalablement brûlé sous vide. Le LiHMDS (1 mol/L dans le THF : 35 mL, 1,1 éq.) a été ajouté et le milieu réactionnel a été agité à température ambiante pendant 1 h. Le chlorodiméthyl-octylsilane (12 mL, 1,6 éq.) a été ajouté, et le milieu réactionnel a été agité à température ambiante pendant 18 h, puis dilué dans une solution saturée en NH₄Cl, concentré à l'évaporateur rotatif, extrait à l'éther éthylique, lavé à l'eau, séché sur Na₂SO₄ anhydre, filtré, reconcentré à l'évaporateur rotatif et purifié par chromatographie flash (éluant : éther de pétrole) pour donner le 3-bromo-2-diméthyl-octylsilylthiophène (**25**) avec un rendement de 98 %.



RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ 7,45 (1H, d, *J* = 4, 80 Hz) ; 7,11 (1H, d, *J* = 4, 80 Hz) ; 1,26 (12H, mmr) ; 0,90 (5H, mmr) ; 0,40 (6H, s).

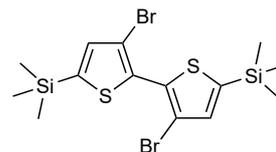
RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) : δ 134,0 ; 132,7 ; 130,9 ; 117,4 ; 33,5 ; 32,1 ; 29,4 ; 23,9 ; 22,8 ; 15,5 ; 14,3 ; 5,7 ; -2,3.

3,3'-dibromo-5,5'-bis(triméthylsilyl)-2,2'-bithiophène (27)

La diisopropylamine (5,40 mL, 2,6 éq.) et le THF anhydre (36 mL) ont été introduits, sous argon, dans un ballon de 100 mL muni d'un septum et préalablement brûlé sous vide. Le mélange a été refroidi à $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, puis le *n*-butyllithium (2,5 mol/L dans l'hexane : 13,0 mL, 2,2 éq.) a été ajouté goutte-à-goutte. Le milieu réactionnel a été agité à $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 30 min, puis transvasé via une canule dans un ballon de 250 mL contenant le 3,3'-dibromo-2,2'-bithiophène (4,80 g, 1 éq.) en solution dans le THF anhydre (48 mL) à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le milieu réactionnel a été agité à $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 2 h, puis refroidi à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le chlorotriméthylsilane (7,40 mL, 4 éq.) a été ajouté, et le milieu réactionnel a été agité pendant 18 h en laissant la température remonter à l'ambiante, puis dilué dans l'eau, extrait à l'éther éthylique, lavé avec une solution saturée en NaCl, séché sur Na_2SO_4 anhydre, filtré, concentré à l'évaporateur rotatif et purifié par chromatographie flash (éluant : éther de pétrole) pour donner le 3,3'-dibromo-5,5'-bis(triméthylsilyl)-2,2'-bithiophène (27) avec un rendement de 96 %.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) : δ 7,15 (2H, s) ; 0,34 (18H, s).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) : δ 143,1 ; 137,2 ; 134,1 ; 113,1 ; $-0,23$.



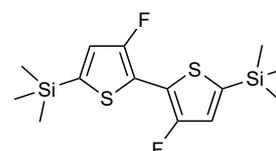
3,3'-difluoro-5,5'-bis(triméthylsilyl)-2,2'-bithiophène (28)

Le 3,3'-dibromo-5,5'-bis(triméthylsilyl)-2,2'-bithiophène (27 : 4,68 g, 1 éq.) et le THF anhydre (73 mL) ont été introduits, sous argon, dans un ballon de 250 mL muni d'un septum et préalablement brûlé sous vide. Le mélange a été refroidi à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, puis ont été réalisés successivement 5 ajouts de *n*-butyllithium (2,5 mol/L dans l'hexane : 1,1 éq., 0,6 éq., 0,30 éq., 0,20 éq., 0,15 éq.) alternant avec 5 ajouts de NFSI (0,5 mol/L dans le THF : 1,1 éq., 0,6 éq., 0,30 éq., 0,20 éq., 0,15 éq.) avec un intervalle de 15 min entre chaque ajout. Le milieu réactionnel a été agité pendant 18 h en laissant la température remonter à l'ambiante, puis dilué dans l'acide chlorhydrique à 1 mol/L, extrait à l'éther éthylique, lavé à l'eau, séché sur Na_2SO_4 anhydre, filtré, concentré à l'évaporateur rotatif, purifié par chromatographie flash (éluant : éther de pétrole) et recristallisé dans le méthanol pour donner le 3,3'-difluoro-5,5'-bis(triméthylsilyl)-2,2'-bithiophène (28) avec un rendement de 92 %.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) : δ 6,95 (2H, s) ; 0,32 (18H, s).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) : δ 156,6 ; 153,9 ; 138,3 ; 123,4 ; $-0,38$.

RMN ^{19}F (376 MHz, CDCl_3) : δ $-127,7$ (s).



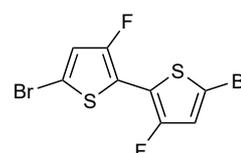
3,3'-difluoro-5,5'-dibromo-2,2'-bithiophène (29)

Le 3,3'-difluoro-5,5'-bis(triméthylsilyl)-2,2'-bithiophène (28 : 1,60 g, 1 éq.), le chloroforme (18 mL) et l'acide acétique (18 mL) ont été introduits dans une fiole de Schlenk de 100 mL et chauffés à $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le NBS (1,8 g, 2,2 éq.) a été ajouté en plusieurs portions, et le milieu réactionnel a été agité à $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 24 h, puis dilué dans une solution de NaHCO_3 , extrait au chloroforme, lavé à l'eau, séché sur Na_2SO_4 anhydre, filtré, concentré à l'évaporateur rotatif et purifié par chromatographie flash (éluant : éther de pétrole) pour donner le 3,3'-difluoro-5,5'-dibromo-2,2'-bithiophène (29) avec un rendement de 94 %.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) : δ 6,87 (2H, s).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) : δ 153,5 ; 150,8 ; 120,2 ; 111,6.

RMN ^{19}F (376 MHz, CDCl_3) : δ $-123,2$ (s).

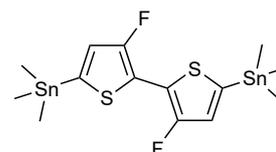


3,3'-difluoro-5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène (30)

Le 3,3'-difluoro-5,5'-dibromo-2,2'-bithiophène (29 : 1,08 g, 1 éq.) et le THF anhydre (50 mL) ont été introduits, sous argon, dans un ballon de 100 mL muni d'un septum et préalablement brûlé sous vide, puis refroidis à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le *n*-butyllithium (2,5 mol/L dans l'hexane : 2,5 mL, 2,1 éq.) a été ajouté. Le milieu réactionnel a été agité à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 40 min, puis le chlorure de triméthylstannyl (1 mol/L dans le THF : 9,0 mL, 3 éq.) a été ajouté. Le milieu réactionnel a été agité pendant 18 h en laissant la température remonter à l'ambiante, puis dilué dans l'eau, concentré à l'évaporateur rotatif, extrait à l'éther éthylique, lavé à l'eau, séché sur Na_2SO_4 anhydre, filtré, concentré à l'évaporateur rotatif, purifié par chromatographie flash (éluant : éther de pétrole) et recristallisé dans le méthanol pour donner le 3,3'-difluoro-5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène (30) avec un rendement de 61 %.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) : δ 6,89 (2H, s) ; 0,39 (18H, s).

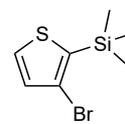
RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) : δ 156,9 ; 154,3 ; 136,3 ; 124,5 ; $-8,14$.



RMN ^{19}F (376 MHz, CDCl_3) : δ $-129,7$ (s).

3-bromo-2-triméthylsilylthiophène (31)

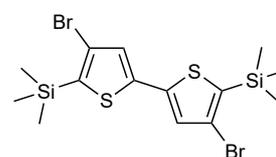
La diisopropylamine (7,70 mL, 1,3 éq.) et le THF anhydre (28 mL) ont été introduits, sous argon, dans un ballon de 100 mL muni d'un septum et préalablement brûlé sous vide. Le mélange a été refroidi à -40 °C, puis le *n*-butyllithium (2,5 mol/L dans l'hexane : 17,7 mL, 1,05 éq.) a été ajouté goutte-à-goutte. Le milieu réactionnel a été agité à -40 °C pendant 30 min, puis transvasé via une canule dans un ballon de 250 mL contenant le 3-bromothiophène (4,0 mL, 1 éq.) en solution dans le THF anhydre (34 mL) à -78 °C. Le milieu réactionnel a été agité à -78 °C pendant 1 h, puis le chlorotriméthylsilane (8,0 mL, 1,5 éq.) a été ajouté. Le milieu réactionnel a été agité pendant 18 h en laissant la température remonter à l'ambiante, puis dilué dans l'eau, concentré à l'évaporateur rotatif, extrait à l'éther éthylique, lavé à l'eau, séché sur Na_2SO_4 anhydre, filtré, concentré à l'évaporateur rotatif et purifié par chromatographie flash (éluant : éther de pétrole) pour donner le 3-bromo-2-triméthylsilylthiophène (31) avec un rendement de 85 %.



RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) : δ 7,44 (1H, d, $J = 4,80$ Hz) ; 7,11 (1H, d, $J = 4,80$ Hz) ; 0,41 (9H, s).

4,4'-dibromo-5,5'-bis(triméthylsilyl)-2,2'-bithiophène (32)

MÉTHODE N° 1 : Le 4,4'-dibromo-2,2'-bithiophène (4,8 g, 1 éq.) et le THF anhydre (96 mL) ont été introduits, sous argon, dans un ballon de 250 mL muni d'un septum et préalablement brûlé sous vide. Le mélange a été refroidi à -10 °C et le LiHMDS (1 mol/L dans le THF : 44,4 mL, 3 éq.) a été ajouté et le milieu a été agité pendant 2 h à température ambiante, puis refroidi à -10 °C. Le chlorotriméthylsilane (11,2 mL, 6 éq.) a été ajouté et le milieu réactionnel a été agité pendant 18 h en laissant la température remonter à l'ambiante, puis dilué dans l'eau, concentré à l'évaporateur rotatif, extrait à l'éther éthylique, lavé à l'eau, séché sur Na_2SO_4 anhydre, filtré, concentré à l'évaporateur rotatif et purifié par chromatographie flash (éluant : éther de pétrole) pour donner le 4,4'-dibromo-5,5'-bis(triméthylsilyl)-2,2'-bithiophène (32) avec un rendement de 94 %.



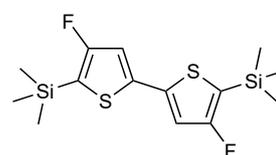
MÉTHODE N° 2 : La diisopropylamine (7,10 mL, 1,3 éq.) et le THF anhydre (28 mL) ont été introduits, sous argon, dans un ballon de 100 mL muni d'un septum et préalablement brûlé sous vide. Le mélange a été refroidi à -40 °C, puis le *n*-butyllithium (2,5 mol/L dans l'hexane : 16,3 mL, 1,05 éq.) a été ajouté goutte-à-goutte. Le milieu réactionnel a été agité à -40 °C pendant 30 min, puis transvasé via une canule dans un ballon de 250 mL contenant le 3-bromo-2-triméthylsilylthiophène (31 : 9,1 g, 1 éq.) en solution dans le THF anhydre (190 mL) à -78 °C. Le milieu réactionnel a été agité à -78 °C pendant 1 h, puis le CuCl_2 anhydre (5,7 g, 1 éq.) a été ajouté sous contre-courant d'argon. Le milieu réactionnel a été agité pendant 18 h en laissant la température remonter à l'ambiante, puis dilué dans l'eau, filtré, concentré à l'évaporateur rotatif, extrait au dichlorométhane, lavé à l'eau, séché sur Na_2SO_4 anhydre, filtré, concentré à l'évaporateur rotatif, purifié par chromatographie flash (éluant : éther de pétrole) et recristallisé dans le méthanol pour donner le 4,4'-dibromo-5,5'-bis(triméthylsilyl)-2,2'-bithiophène (32) avec un rendement de 58 %.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) : δ 7,15 (2H, s) ; 0,42 (18H, s).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) : δ 140,8 ; 134,7 ; 129,2 ; 117,6 ; $-0,64$.

4,4'-difluoro-5,5'-bis(triméthylsilyl)-2,2'-bithiophène (33)

Le 4,4'-dibromo-5,5'-bis(triméthylsilyl)-2,2'-bithiophène (32 : 500 mg, 1 éq.) et le THF anhydre (10 mL) ont été introduits, sous argon, dans un ballon de 25 mL muni d'un septum et préalablement brûlé sous vide. Le mélange a été refroidi à -100 °C, puis le *n*-butyllithium (2,5 mol/L dans l'hexane : 0,9 mL, 2,1 éq.) a été ajouté au goutte-à-goutte. Le milieu a été agité 30 min à -100 °C, puis la solution de NFSI (810 mg, 2,4 éq.) dans le THF anhydre (10 mL) préalablement refroidie à -100 °C a été ajoutée. Le milieu réactionnel a été agité pendant 18 h en laissant la température remonter à l'ambiante, puis dilué dans l'acide chlorhydrique à 1 mol/L, extrait à l'éther éthylique, lavé à l'eau, séché sur Na_2SO_4 anhydre, filtré, concentré à l'évaporateur rotatif, purifié par chromatographie flash (éluant : éther de pétrole) et recristallisé dans le méthanol pour donner le 4,4'-difluoro-5,5'-bis(triméthylsilyl)-2,2'-bithiophène (33) avec un rendement de 83 %.



RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) : δ 6,91 (2H, d, $J = 1,32$ Hz) ; 0,34 (18H, s).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) : δ 163,8 ; 161,3 ; 140,2 ; 114,6 ; $-0,38$.

RMN ^{19}F (376 MHz, CDCl_3) : δ $-117,3$ (s).

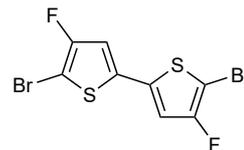
4,4'-difluoro-5,5'-dibromo-2,2'-bithiophène (34)

Le 4,4'-difluoro-5,5'-bis(triméthylsilyl)-2,2'-bithiophène (**33** : 625 mg, 1 éq.), le chloroforme (12 mL) et l'acide acétique (12 mL) ont été introduits dans une fiole de Schlenk de 50 mL et chauffés à 50 °C. Le NBS (710 mg, 2,2 éq.) a été ajouté en plusieurs portions, et le milieu réactionnel a été agité à 50 °C pendant 24 h, puis dilué dans une solution de NaHCO₃, extrait au chloroforme, lavé à l'eau, séché sur Na₂SO₄ anhydre, filtré, concentré à l'évaporateur rotatif et purifié par chromatographie flash (éluant : éther de pétrole) pour donner le 4,4'-difluoro-5,5'-dibromo-2,2'-bithiophène (**34**) avec un rendement de 91 %.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ 6,81 (2H, d, *J* = 0,84 Hz).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) : δ 157,1 ; 134,5 ; 114,1 ; 91,8.

RMN ¹⁹F (376 MHz, CDCl₃) : δ -124,2 (s).

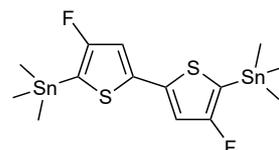


4,4'-difluoro-5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène (35)

Le 4,4'-difluoro-5,5'-dibromo-2,2'-bithiophène (**34** : 900 mg, 1 éq.) et le THF anhydre (40 mL) ont été introduits, sous argon, dans un ballon de 100 mL muni d'un septum et préalablement brûlé sous vide, puis refroidis à -78 °C. Le *n*-butyllithium (2,5 mol/L dans l'hexane : 2,1 mL, 2,1 éq.) a été ajouté. Le milieu réactionnel a été agité à -78 °C pendant 40 min, puis le chlorure de triméthylétain (1 mol/L dans le THF : 7,5 mL, 3 éq.) a été ajouté. Le milieu réactionnel a été agité pendant 18 h en laissant la température remonter à l'ambiante, puis dilué dans l'eau, concentré à l'évaporateur rotatif, extrait à l'éther éthylique, lavé à l'eau, séché sur Na₂SO₄ anhydre, filtré, concentré à l'évaporateur rotatif, purifié par chromatographie flash (éluant : éther de pétrole) et recristallisé dans le méthanol pour donner le 4,4'-difluoro-5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène (**35**) avec un rendement de 74 %.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ 6,94 (2H, d, *J* = 2,04 Hz) ; 0,41 (18H, s).

RMN ¹⁹F (376 MHz, CDCl₃) : δ -117,8 (s).

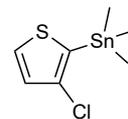


3-chloro-2-triméthylstannylthiophène (36)

Le 3-chlorothiophène (2,9 mL, 1 éq.) et le THF anhydre (26 mL) ont été introduits, sous argon, dans un ballon de 250 mL muni d'un septum et préalablement brûlé sous vide. Le mélange a été refroidi à 0 °C et le LiHMDS (1 mol/L dans le THF : 50 mL, 2 éq.) a été ajouté et le milieu a été agité pendant 2 h à 0 °C. Le chlorure de triméthylétain (1 mol/L dans le THF : 96 mL, 3 éq.) a été ajouté et le milieu réactionnel a été agité pendant 18 h en laissant la température remonter à l'ambiante, puis dilué dans une solution saturée en NH₄Cl, extrait au dichlorométhane, lavé à l'eau, séché sur Na₂SO₄ anhydre, filtré, concentré à l'évaporateur rotatif et séché sous vide pour donner le 3-chloro-2-triméthylstannylthiophène (**36**) avec un rendement de 92 %.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ 7,83 (1H, d, *J* = 4,78 Hz) ; 7,03 (1H, d, *J* = 4,78 Hz) ; 0,45 (18H, s).

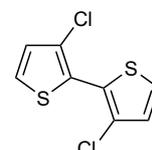
RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) : δ 136,6 ; 133,6 ; 132,2 ; 129,3 ; -7,5.



3,3'-dichloro-2,2'-bithiophène (37)

MÉTHODE N° 1 : Le 3-chloro-2-triméthylstannylthiophène (**36** : 8,03 g, 1 éq.), le 2-bromo-3-chlorothiophène (**19** : 6,20 g, 1,1 éq.), la tri-*ortho*-tolylphosphine (695 mg, 0,08 éq.) et le THF anhydre (100 mL) ont été introduits, sous argon, dans une fiole de Schlenk de 250 mL préalablement brûlée sous vide. Le Pd₂(dba)₃ (523 mg, 0,02 éq.) a été ajouté sous contre-courant d'argon et le mélange a été chauffé à 100 °C pendant 24 h, puis refroidi, filtré, lavé avec une solution saturée en NaCl puis à l'eau, concentré à l'évaporateur rotatif et purifié par chromatographie flash (éluant : cyclohexane) pour donner le 3,3'-dichloro-2,2'-bithiophène (**37**) avec un rendement de 48 %.

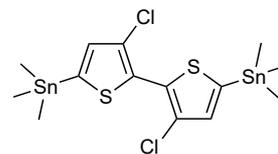
MÉTHODE N° 2 : Le 3-chlorothiophène (2,05 mL, 1 éq.) et le THF anhydre (110 mL) ont été introduits, sous argon, une fiole de Schlenk de 250 mL préalablement brûlée sous vide. Le mélange a été refroidi à -78 °C et le *n*-butyllithium (2,5 mol/L dans l'hexane : 9,0 mL, 1 éq.) a été ajouté. Le milieu réactionnel a été agité 1 h à -78 °C et le ZnCl₂ anhydre (3,37 g, 1,1 éq.) a été ajouté sous contre-courant d'argon. Après 30 min supplémentaires à -78 °C, le CuCl₂ anhydre (3,32 g, 1,1 éq.) a été ajouté sous contre-courant d'argon et le milieu réactionnel a été agité 18 h en laissant la température remonter à l'ambiante, puis dilué dans l'eau, filtré, concentré à l'évaporateur rotatif, extrait à l'acétate d'éthyle, lavé à l'eau, séché sur Na₂SO₄ anhydre, filtré, concentré à l'évaporateur rotatif et purifié par chromatographie flash (éluant : éther de pétrole) pour donner le 3,3'-dichloro-2,2'-bithiophène (**37**) avec un rendement de 41 %.



RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) : δ 7,37 (2H, d, $J = 5, 44$ Hz); 7,01 (2H, d, $J = 5, 44$ Hz).
RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) : δ 128,4; 126,4; 126,0; 125,1.

3,3'-dichloro-5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène (38)

La diisopropylamine (4,50 mL, 2,5 éq.) et le THF anhydre (26 mL) ont été introduits, sous argon, dans un ballon de 100 mL muni d'un septum et préalablement brûlé sous vide. Le mélange a été refroidi à -40 °C, puis le *n*-butyllithium (2,5 mol/L dans l'hexane : 10,8 mL, 2,1 éq.) a été ajouté goutte-à-goutte. Le milieu réactionnel a été agité à -40 °C pendant 30 min, puis transvasé via une canule dans un ballon de 250 mL contenant le 3,3'-dichloro-2,2'-bithiophène (**37** : 3,01 g, 1 éq.) en solution dans le THF anhydre (36 mL) à -78 °C. Le milieu réactionnel a été agité à -78 °C pendant 2 h, le chlorure de triméthylétain (1 mol/L dans le THF : 51 mL, 4 éq.) a été ajouté, et le milieu réactionnel a été agité pendant 18 h en laissant la température remonter à l'ambiante, puis dilué dans l'eau, extrait à l'éther éthylique, lavé à l'eau, séché sur Na_2SO_4 anhydre, filtré, concentré à l'évaporateur rotatif et recristallisé dans le méthanol pour donner le 3,3'-dichloro-5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène (**38**) avec un rendement de 65 %.

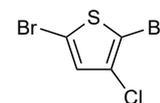


RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) : δ 7,04 (2H, s); 0,41 (18H, s).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) : δ 139,0; 135,7; 132,2; 125,6; $-8,0$.

2,5-dibromo-3-chlorothiophène (39)

Le 3-chlorothiophène (3,8 mL, 1 éq.) et le 1,4-dioxane (90 mL) ont été introduits dans une fiole de Schlenk de 250 mL. Le mélange a été refroidi à 0 °C, puis le dibrome (4,5 mL, 2,1 éq.) a été ajouté goutte-à-goutte. Le milieu réactionnel a été chauffé à 60 °C pendant 18 h, puis refroidi, dilué dans une solution saturée en $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, extrait au dichlorométhane, séché sur Na_2SO_4 anhydre, filtré, concentré à l'évaporateur rotatif et purifié par chromatographie flash (éluant : éther de pétrole) pour donner le 2,5-dibromo-3-chlorothiophène (**39**) avec un rendement de 88 %.

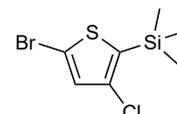


RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) : δ 6,89 (1H, s).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) : δ 130,1; 126,9; 111,3; 108,0.

5-bromo-3-chloro-2-triméthylsilylthiophène (40)

Le 2,5-dibromo-3-chlorothiophène (**39** : 9,38 g, 1 éq.) et le THF anhydre (110 mL) ont été introduits, sous argon, dans une fiole de Schlenk de 250 mL préalablement brûlée sous vide. Le mélange a été refroidi à -78 °C, puis le *n*-butyllithium (2,5 mol/L : 13,6 mL, 1 éq.) a été ajouté. Le milieu réactionnel a été agité à -78 °C pendant 30 min, puis le chlorotriméthylsilane (6,5 mL, 1,5 éq.) a été ajouté. Le milieu réactionnel a été agité pendant 18 h en laissant la température remonter à l'ambiante, puis dilué dans une solution saturée en NaCl, extrait à l'acétate d'éthyle, séché sur Na_2SO_4 anhydre, filtré, concentré à l'évaporateur rotatif et purifié par chromatographie flash (éluant : éther de pétrole) pour donner le 5-bromo-3-chloro-2-triméthylsilylthiophène (**40**) avec un rendement de 83 %.

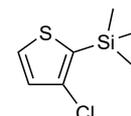


RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) : δ 6,97 (1H, s); 0,36 (9H, s).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) : δ 135,3; 132,1; 131,4; 116,1; $-0,76$.

3-chloro-2-triméthylsilylthiophène (41)

Le 3-chlorothiophène (5,0 mL, 1 éq.) et le THF anhydre (90 mL) ont été introduits, sous argon, dans un ballon de 250 mL muni d'un septum et préalablement brûlé sous vide. Le mélange a été refroidi à -78 °C, puis le *n*-butyllithium (2,5 mol/L : 23 mL, 1,05 éq.) a été ajouté. Le milieu réactionnel a été agité à -78 °C pendant 40 min, puis le chlorotriméthylsilane (10,4 mL, 1,5 éq.) a été ajouté. Le milieu réactionnel a été agité pendant 20 min à 0 °C, puis dilué dans une solution saturée en NaCl, extrait à l'acétate d'éthyle, séché sur Na_2SO_4 anhydre, filtré, concentré à l'évaporateur rotatif et purifié par chromatographie flash (éluant : éther de pétrole) pour donner le 3-chloro-2-triméthylsilylthiophène (**41**) avec un rendement de 93 %.



RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) : δ 7,47 (1H, d, $J = 4, 80$ Hz); 7,03 (1H, d, $J = 4, 80$ Hz); 0,37 (9H, s).

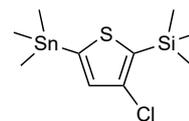
RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) : δ 136,2; 132,1; 130,2; 129,9; $-0,66$.

3-chloro-2-triméthylsilyl-5-triméthylstannylthiophène (42)

La diisopropylamine (4,70 mL, 1,4 éq.) et le THF anhydre (50 mL) ont été introduits, sous argon, dans un ballon de 100 mL muni d'un septum et préalablement brûlé sous vide. Le mélange a été refroidi à $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, puis le *n*-butyllithium (2,5 mol/L dans l'hexane : 11,4 mL, 1,2 éq.) a été ajouté goutte-à-goutte. Le milieu réactionnel a été agité à $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 30 min, puis transvasé via une canule dans un ballon de 250 mL contenant le 3-chloro-2-triméthylsilylthiophène (**41** : 4,54 g, 1 éq.) en solution dans le THF anhydre (85 mL) à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le milieu réactionnel a été agité à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 20 min, le chlorure de triméthylétain (1 mol/L dans le THF : 48 mL, 2 éq.) a été ajouté, et le milieu réactionnel a été agité pendant 18 h en laissant la température remonter à l'ambiante, puis dilué dans une solution saturée en NH_4Cl , extrait au dichlorométhane, lavé à l'eau, séché sur Na_2SO_4 anhydre, filtré et concentré à l'évaporateur rotatif pour donner le 3-chloro-2-triméthylsilyl-5-triméthylstannylthiophène (**42**) avec un rendement de 87 %.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) : δ 7,10 (1H, s) ; 0,39 (18H, s).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) : δ 143,7 ; 137,9 ; 137,2 ; 132,9 ; $-0,59$; $-8,09$.



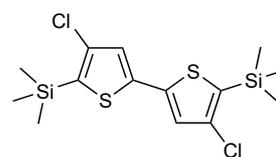
4,4'-dichloro-5,5'-bis(triméthylsilyl)-2,2'-bithiophène (43)

MÉTHODE N° 1 : Le 3-chloro-2-triméthylsilyl-5-triméthylstannylthiophène (**42** : 7,32 g, 1 éq.), le 5-bromo-3-chloro-2-triméthylsilylthiophène (**40** : 6,70 g, 1,2 éq.), la tri-*ortho*-tolyphosphine (504 mg, 0,08 éq.) et le THF anhydre (67 mL) ont été introduits, sous argon, dans une fiole de Schlenk de 100 mL préalablement brûlée sous vide. Le $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (379 mg, 0,02 éq.) a été ajouté sous contre-courant d'argon et le mélange a été chauffé à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 24 h, puis refroidi, filtré, lavé avec une solution saturée en NaCl puis à l'eau, concentré à l'évaporateur rotatif et purifié par chromatographie flash (éluant : éther de pétrole) pour donner le 4,4'-dichloro-5,5'-bis(triméthylsilyl)-2,2'-bithiophène (**43**) avec un rendement de 34 %.

MÉTHODE N° 2 : Le 3-chloro-2-triméthylsilylthiophène (**41** : 3,10 g, 1 éq.) et le THF anhydre (80 mL) ont été introduits, sous argon, une fiole de Schlenk de 250 mL préalablement brûlée sous vide. Le mélange a été refroidi à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ et le *n*-butyllithium (2,5 mol/L dans l'hexane : 6,5 mL, 1 éq.) a été ajouté. Le milieu réactionnel a été agité 1 h à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ et le CuCl_2 anhydre (2,40 g, 1,1 éq.) a été ajouté sous contre-courant d'argon. Le milieu réactionnel a été agité 18 h en laissant la température remonter à l'ambiante, puis dilué dans l'eau, filtré, concentré à l'évaporateur rotatif, extrait à l'acétate d'éthyle, lavé à l'eau, séché sur Na_2SO_4 anhydre, filtré, concentré à l'évaporateur rotatif et purifié par chromatographie flash (éluant : éther de pétrole) pour donner le 4,4'-dichloro-5,5'-bis(triméthylsilyl)-2,2'-bithiophène (**43**) avec un rendement de 82 %.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) : δ 7,08 (2H, s) ; 0,39 (18H, s).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) : δ 140,5 ; 132,4 ; 132,1 ; 126,4 ; $-0,69$.

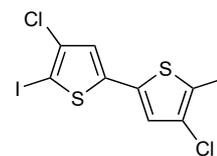


4,4'-dichloro-5,5'-diiodo-2,2'-bithiophène (44)

Le 4,4'-dichloro-5,5'-bis(triméthylsilyl)-2,2'-bithiophène (**43** : 2,45 g, 1 éq.), le chloroforme (23 mL) et l'acide acétique (23 mL) ont été introduits dans une fiole de Schlenk de 100 mL et chauffés à $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le NIS (3,20 g, 2,2 éq.) a été ajouté en plusieurs portions, et le milieu réactionnel a été agité à $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 24 h, puis dilué dans une solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, extrait au chloroforme, lavé à l'eau, séché sur Na_2SO_4 anhydre, filtré, concentré à l'évaporateur rotatif, purifié par chromatographie flash (éluant : éther de pétrole) et recristallisé dans le méthanol pour donner le 4,4'-dichloro-5,5'-diiodo-2,2'-bithiophène (**44**) avec un rendement de 60 %.

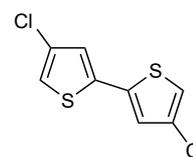
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) : δ 6,88 (2H, s).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) : δ 140,8 ; 133,6 ; 124,3 ; 73,7.



4,4'-dichloro-2,2'-bithiophène (45)

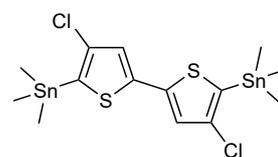
Le 4,4'-dichloro-5,5'-bis(triméthylsilyl)-2,2'-bithiophène (**43** : 1,60 g, 1 éq.) et le THF anhydre (78 mL) ont été introduits dans un ballon de 250 mL muni d'un septum et préalablement brûlé sous vide. Le mélange a été refroidi à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ et la solution de TBAF (1 mol/L : 9,3 mL, 2,2 éq.) a été ajoutée au goutte-à-goutte. Le milieu réactionnel a été agité pendant 3 h en laissant la température remonter à l'ambiante, puis dilué dans l'eau, concentré à l'évaporateur rotatif, extrait à l'éther éthylique, lavé à l'eau, séché sur Na_2SO_4 anhydre, filtré, concentré à l'évaporateur rotatif et purifié par chromatographie flash (éluant : éther de pétrole) pour donner le 4,4'-dichloro-2,2'-bithiophène (**45**) avec un rendement de 94 %.



RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ 7,03 (4H, s).
RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) : δ 136,8; 126,1; 124,5; 119,6.

4,4'-dichloro-5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène (46)

MÉTHODE N° 1 : Le 4,4'-dichloro-5,5'-diiodo-2,2'-bithiophène (44 : 120 mg, 1 éq.) et le THF anhydre (5 mL) ont été introduits, sous argon, dans un ballon de 10 mL muni d'un septum et préalablement brûlé sous vide, puis refroidis à -78 °C. Le *n*-butyllithium (2,5 mol/L dans l'hexane : 0,20 mL, 2,05 éq.) a été ajouté. Le milieu réactionnel a été agité à -78 °C pendant 40 min, puis le chlorure de triméthylétain (1 mol/L dans le THF : 0,75 mL, 3 éq.) a été ajouté. Le milieu réactionnel a été agité pendant 18 h en laissant la température remonter à l'ambiante, puis dilué dans l'eau, concentré à l'évaporateur rotatif, extrait à l'éther éthylique, lavé à l'eau, séché sur Na₂SO₄ anhydre, filtré, concentré à l'évaporateur rotatif et recristallisé dans le méthanol pour donner le 4,4'-dichloro-5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène (46) avec un rendement de 44 %.

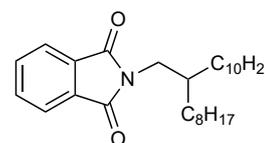


MÉTHODE N° 2 : Le 4,4'-dichloro-2,2'-bithiophène (45 : 700 mg, 1 éq.) et le THF anhydre (48 mL) ont été introduits, sous argon, dans un ballon de 100 mL muni d'un septum et préalablement brûlé sous vide, puis refroidis à -10 °C. Le LiHMDS (1 mol/L dans le THF : 6,5 mL, 2,2 éq.) a été ajouté et le milieu réactionnel a été agité pendant 2 h en laissant la température remonter à l'ambiante, puis refroidi à -10 °C. Le chlorure de triméthylétain (1 mol/L dans le THF : 11,9 mL, 4 éq.) a été ajouté et le milieu réactionnel a été agité pendant 18 h en laissant la température remonter à l'ambiante, puis dilué dans l'eau, concentré à l'évaporateur rotatif, extrait à l'éther éthylique, lavé à l'eau, séché sur Na₂SO₄ anhydre, filtré, concentré à l'évaporateur rotatif et recristallisé dans le méthanol pour donner le 4,4'-dichloro-5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène (46) avec un rendement de 65 %.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ 7,09 (2H, s); 0,45 (18H, s).
RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) : δ 142,2; 133,1; 131,8; 125,2; -7,94.

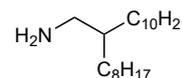
N-(2-octyldodécyl)phtalimide (47)

Le 1-bromo-2-octyldodécane (1 : 9,40 mg, 1 éq.), le phtalimidure de potassium (5,55 g, 1,15 éq.) et le DMF (40 mL) ont été introduits, sous argon, dans une fiole de Schlenk de 100 mL préalablement brûlée sous vide. Le mélange a été chauffé à 90 °C pendant 15 h, puis refroidi, dilué dans l'eau, lavé avec une solution de potasse à 1 % puis avec une solution saturée en NH₄Cl, séché sur Na₂SO₄ anhydre, filtré, précipité dans l'heptane, filtré et concentré à l'évaporateur rotatif pour donner le *N*-(2-octyldodécyl)phtalimide (47) avec un rendement quantitatif.



1-amino-2-octyldodécane (48)

Le *N*-(2-octyldodécyl)phtalimide (47 : 11,10 mg, 1 éq.) l'hydrate d'hydrazine (5 mL, 4 éq.) et le méthanol (160 mL) ont été introduits, sous argon, dans une fiole de Schlenk de 250 mL préalablement brûlée sous vide. Le mélange a été chauffé à 90 °C pendant 15 h, puis refroidi, concentré à l'évaporateur rotatif, solubilisé dans le dichlorométhane, lavé avec une solution de potasse à 10 %, extrait au dichlorométhane, lavé avec une solution saturée en NaCl, séché sur Na₂SO₄ anhydre, filtré, concentré à l'évaporateur rotatif et séché sous vide pour donner le 1-amino-2-octyldodécane (48) avec un rendement quantitatif.

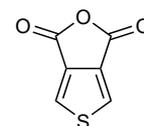


RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ 2,59 (2H, d, *J* = 4,92 Hz); 1,71 (1H, mmm); 1,25 (32H, mmm); 0,87 (6H, t, *J* = 6,86 Hz).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) : δ 65,7; 45,3; 40,9; 37,2; 32,1; 31,7; 31,1; 30,3; 29,9; 29,8; 29,5; 26,9; 22,8; 14,2.

Thiéno[3,4-*c*]furane-4,6-dione (49)

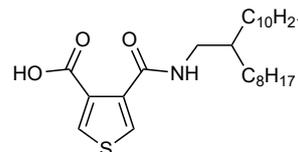
Le 3,4-dicarboxythiophène (4,56 g) a été introduit, sous argon, dans une fiole de Schlenk de 250 mL préalablement brûlée sous vide. L'anhydride acétique (125 mL) a été ajouté sous contre-courant d'argon, et le mélange a été chauffé à 140 °C pendant 18 h, puis concentré à l'évaporateur rotatif et séché sous vide pour donner le thiéno[3,4-*c*]furane-4,6-dione (49) avec un rendement de 97 %.



RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ 8,09 (2H, s).
RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) : δ 156,4; 135,4; 129,4.

3-carboxy-4-(2-octyldodécyl)-carbamoylthiophène (50)

Le thiéno[3,4-*c*]furane-4,6-dione (**49** : 3,55 g, 1 éq.), le 1-amino-2-octyldodécane (7,23 g, 1,05 éq.) et le toluène (300 mL) ont été introduits, sous argon, dans une fiole de Schlenk de 500 mL préalablement brûlée sous vide. Le mélange a été chauffé à 140 °C pendant 24 h, puis refroidi, lavé à l'acide chlorhydrique à 5 %, extrait à l'éther éthylique, séché sur Na₂SO₄ anhydre, filtré, concentré à l'évaporateur rotatif et séché sous vide pour donner le 3-carboxy-4-(2-octyldodécyl)-carbamoylthiophène (**50**) avec un rendement de 98 %.

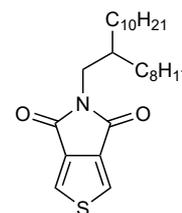


RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ 8,44 (1H, d, *J* = 3,50 Hz); 7,84 (1H, d, *J* = 3,50 Hz); 6,73 (1H, m); 3,40 (2H, t, *J* = 6,06 Hz); 1,63 (1H, m); 1,23 (32H, m); 0,86 (3H, t, *J* = 6,80 Hz).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) : δ 165,7; 163,0; 139,1; 130,4; 44,2; 38,0; 32,1; 30,1; 29,9; 29,5; 26,8; 22,9; 14,3.

N-(2-octyldodécyl)thiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (51)

Le 3-carboxy-4-(2-octyldodécyl)-carbamoylthiophène (**50** : 10,40 g) a été introduit, sous argon, dans une fiole de Schlenk de 250 mL préalablement brûlée sous vide, puis le chlorure de thionyle (125 mL) a été ajouté sous contre-courant d'argon. Le mélange a été chauffé à 100 °C pendant 3 h, puis 150 mL de soude à 2,5 mol/L ont été ajoutés au goutte-à-goutte. Le mélange a été concentré à l'évaporateur rotatif, dilué dans l'éther éthylique, lavé à l'eau, séché sur Na₂SO₄ anhydre, filtré, concentré à l'évaporateur rotatif et purifié par chromatographie flash (éluant : éther de pétrole/dichlorométhane 2/2) pour donner le *N*-(2-octyldodécyl)thiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (**51**) avec un rendement de 75 %.

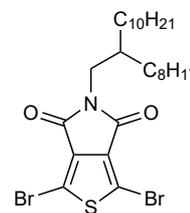


RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ 7,79 (2H, s); 3,48 (2H, d, *J* = 7,28 Hz); 1,82 (1H, m); 1,22 (32H, m); 0,85 (6H, td, *J* = 6,81 Hz, 2,26 Hz).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) : δ 163,1; 136,8; 125,6; 43,0; 37,1; 32,1; 31,6; 30,2; 29,9; 29,5; 26,5; 22,9; 14,3.

1,3-dibromo-*N*-(2-octyldodécyl)thiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (52)

Le *N*-(2-octyldodécyl)thiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (**51** : 7,50 g, 1 éq.), l'acide sulfurique (27 mL) et l'acide trifluoroacétique (92 mL) ont été introduits dans une fiole de Schlenk de 250 mL. Le mélange a été chauffé à 55 °C, le NBS (12,2 g, 4 éq.) a été ajouté en plusieurs portions et le milieu réactionnel a été agité à 55 °C pendant 18 h, puis dilué dans l'eau, extrait au chloroforme, séché sur Na₂SO₄ anhydre, filtré, concentré à l'évaporateur rotatif et purifié par chromatographie flash (éluant : éther de pétrole/dichlorométhane 2/3) pour donner le 1,3-dibromo-*N*-(2-octyldodécyl)thiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (**52**) avec un rendement de 58 %.

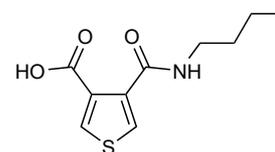


RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ 3,47 (2H, d, *J* = 7,20 Hz); 1,81 (1H, m); 1,25 (32H, m); 0,87 (6H, td, *J* = 6,48 Hz, 0,93 Hz).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) : δ 160,8; 134,9; 113,0; 43,2; 37,0; 32,0; 31,6; 30,0; 29,8; 29,7; 29,4; 26,4; 22,8; 14,3.

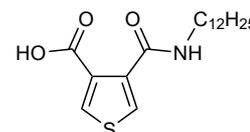
3-carboxy-4-butylcarbamoylthiophène (53a)

Le thiéno[3,4-*c*]furane-4,6-dione (**49** : 3,70 g, 1 éq.), la *n*-butylamine (2,6 mL, 1,1 éq.) et le toluène (250 mL) ont été introduits, sous argon, dans une fiole de Schlenk de 500 mL préalablement brûlée sous vide. Le mélange a été chauffé à 140 °C pendant 24 h, puis refroidi, concentré à l'évaporateur rotatif et séché sous vide pour donner le 3-carboxy-4-butylcarbamoylthiophène (**53a**) avec un rendement quantitatif.



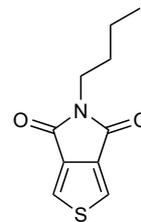
3-carboxy-4-dodécylcarbamoylthiophène (53b)

Le thiéno[3,4-*c*]furane-4,6-dione (**49** : 4,50 g, 1 éq.), la *n*-dodécylamine (5,95 g, 1,1 éq.) et le toluène (280 mL) ont été introduits, sous argon, dans une fiole de Schlenk de 500 mL préalablement brûlée sous vide. Le mélange a été chauffé à 140 °C pendant 24 h, puis refroidi, filtré, lavé à l'acide chlorhydrique à 5 %, concentré à l'évaporateur rotatif, rassemblé avec le solide récupéré lors de la filtration et séché sous vide pour donner le 3-carboxy-4-dodécylcarbamoylthiophène (**53b**) avec un rendement quantitatif.



***N*-butylthiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (54a)**

Le 3-carboxy-4-butylcarbamoylthiophène (**53a** : 3,32 g) a été introduit, sous argon, dans une fiole de Schlenk de 250 mL préalablement brûlée sous vide, puis le chlorure de thionyle (80 mL) a été ajouté sous contre-courant d'argon. Le mélange a été chauffé à 100 °C pendant 3 h, puis 100 mL de soude à 2,5 mol/L ont été ajoutés au goutte-à-goutte. Le mélange a été concentré à l'évaporateur rotatif, dilué dans l'éther éthylique, lavé à l'eau, séché sur Na₂SO₄ anhydre, filtré, concentré à l'évaporateur rotatif, séché sous vide et recristallisé dans l'heptane pour donner le *N*-butylthiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (**54a**) avec un rendement de 67 %.

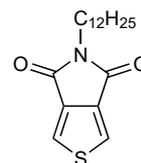


RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ 7,80 (2H, s) ; 3,62 (2H, t, *J* = 7, 33 Hz) ; 1,63 (2H, quint, *J* = 7, 48 Hz) ; 1,36 (2H, hex, *J* = 7, 65 Hz) ; 0,94 (3H, t, *J* = 7, 35 Hz).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) : δ 162,8 ; 136,8 ; 125,6 ; 38,4 ; 30,7 ; 20,2 ; 13,8.

***N*-dodécylthiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (54b)**

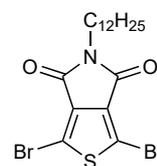
Le 3-carboxy-4-dodécylcarbamoylthiophène (**53b** : 9,81 g) a été introduit, sous argon, dans une fiole de Schlenk de 250 mL préalablement brûlée sous vide, puis le chlorure de thionyle (125 mL) a été ajouté sous contre-courant d'argon. Le mélange a été chauffé à 100 °C pendant 3 h, puis 100 mL de soude à 2,5 mol/L ont été ajoutés au goutte-à-goutte. Le mélange a été concentré à l'évaporateur rotatif, dilué dans l'éther éthylique, lavé à l'eau, séché sur Na₂SO₄ anhydre, filtré, concentré à l'évaporateur rotatif, séché sous vide et recristallisé dans l'éther éthylique pour donner le *N*-dodécylthiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (**54b**) avec un rendement de 80 %.



RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ 7,80 (2H, s) ; 3,60 (2H, t, *J* = 7, 36 Hz) ; 1,63 (2H, mmm) ; 1,24 (18H, mmm) ; 0,87 (3H, t, *J* = 6, 86 Hz).

1,3-dibromo-*N*-dodécylthiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (55b)

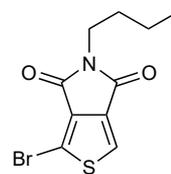
Le *N*-dodécylthiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (**54b** : 6,77 g, 1 éq.), l'acide sulfurique (17 mL) et l'acide trifluoroacétique (56 mL) ont été introduits dans une fiole de Schlenk de 250 mL. Le mélange a été chauffé à 55 °C, le NBS (15,0 g, 4 éq.) a été ajouté en plusieurs portions et le milieu réactionnel a été agité à 55 °C pendant 18 h, puis dilué dans l'eau, extrait au chloroforme, séché sur Na₂SO₄ anhydre, filtré, concentré à l'évaporateur rotatif et purifié par chromatographie flash (éluant : éther de pétrole/dichlorométhane 2/3) pour donner le 1,3-dibromo-*N*-dodécylthiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (**55b**) avec un rendement de 55 %.



RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ 3,59 (2H, t, *J* = 7, 31 Hz) ; 1,63 (2H, mmm) ; 1,25 (18H, mmm) ; 0,88 (3H, t, *J* = 6, 88 Hz).

1-bromo-*N*-butylthiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (56a)

MÉTHODE N° 1 : Le *N*-butylthiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (**54a** : 4,95 g, 1 éq.), l'acide sulfurique (19 mL) et l'acide trifluoroacétique (63 mL) ont été introduits dans une fiole de Schlenk de 250 mL. Le mélange a été chauffé à 55 °C, le NBS (4,6 g, 1,1 éq.) a été ajouté en plusieurs portions et le milieu réactionnel a été agité à 55 °C pendant 18 h, puis dilué dans l'eau, extrait au chloroforme, séché sur Na₂SO₄ anhydre, filtré, concentré à l'évaporateur rotatif, purifié par chromatographie flash (éluant : éther de pétrole/dichlorométhane 2/3) et recristallisé dans le méthanol pour donner le 1-bromo-*N*-butylthiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (**56a**) avec un rendement de 16 %.



MÉTHODE N° 2 : Le 1,3-dibromo-*N*-butylthiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (**55a** : 3,20 g, 1 éq.), l'éthanol (56 mL), l'acide acétique (17 mL) et l'acide chlorhydrique (12 mol/L : 0,7 mL) ont été introduits dans une fiole de Schlenk de 250 mL et agités jusqu'à solubilisation complète. La poudre de zinc (570 mg) a été ajoutée, et le mélange a été chauffé à 80 °C pendant 1 h. Le milieu réactionnel a été filtré, concentré à l'évaporateur rotatif et purifié par chromatographie flash (éluant : éther de pétrole/dichlorométhane 2/3) pour donner le 1-bromo-*N*-butylthiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (**56a**) avec un rendement de 51 %.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ 7,71 (1H, s) ; 3,61 (2H, t, *J* = 7, 26 Hz) ; 1,62 (2H, quint, *J* = 7, 39 Hz) ; 1,35 (2H, hex, *J* = 7, 71 Hz) ; 0,94 (3H, t, *J* = 7, 35 Hz).

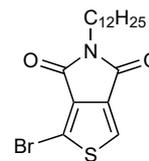
RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) : δ 161,8 ; 161,4 ; 137,0 ; 134,4 ; 126,7 ; 113,5 ; 38,5 ; 30,5 ; 20,2 ; 13,7.

1-bromo-*N*-dodécylthiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (**56b**)

Le 1,3-dibromo-*N*-dodécylthiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (**55b** : 5,26 g, 1 éq.), l'éthanol (140 mL), l'acide acétique (22 mL) et l'acide chlorhydrique (12 mol/L : 1 mL) ont été introduits dans une fiole de Schlenk de 250 mL et agités jusqu'à solubilisation complète. La poudre de zinc (720 mg) a été ajoutée, et le mélange a été chauffé à 80 °C pendant 1 h. Le milieu réactionnel a été filtré, concentré à l'évaporateur rotatif et purifié par chromatographie flash (éluant : éther de pétrole/dichlorométhane 2/3) pour donner le 1-bromo-*N*-dodécylthiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (**56b**) avec un rendement de 50 %.

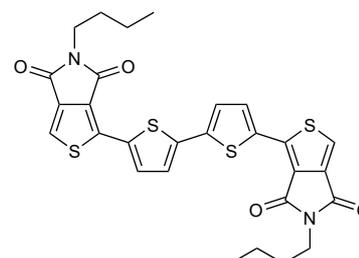
RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ 7,71 (1H, s) ; 3,59 (2H, t, *J* = 7,32 Hz) ; 1,63 (2H, m) ; 1,30 (18H, m) ; 0,88 (3H, t, *J* = 6,88 Hz).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) : δ 161,8 ; 161,4 ; 136,9 ; 134,4 ; 126,7 ; 113,5 ; 38,8 ; 32,1 ; 29,8 ; 29,7 ; 29,6 ; 29,5 ; 29,3 ; 28,5 ; 22,8 ; 14,2.



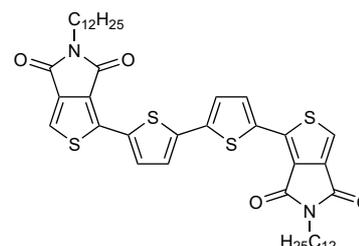
Triade C₄TPD/BT/C₄TPD (**57**)

Le 5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène (**18** : 203 mg, 1 éq.), le 1-bromo-*N*-butylthiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (**56a** : 250 mg, 2,1 éq.), la tri-*ortho*-tolylphosphine (10 mg, 0,08 éq.) et le toluène anhydre (22 mL) ont été introduits, sous argon, dans une fiole de Schlenk de 50 mL préalablement brûlée sous vide. Le Pd₂(dba)₃ (7,6 mg, 0,02 éq.) a été ajouté sous contre-courant d'argon et le mélange a été chauffé à 120 °C pendant 24 h, puis refroidi, concentré à l'évaporateur rotatif, purifié par chromatographie flash (éluant : dichlorométhane) et recristallisé dans le toluène pour donner la triade C₄TPD/BT/C₄TPD (**57**) avec un rendement de 83 %.



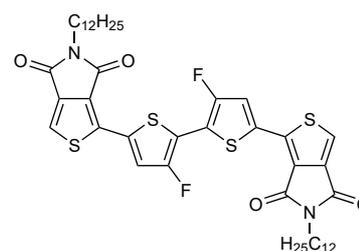
Triade C₁₂TPD/BT/C₁₂TPD (**58**)

Le 5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène (**18** : 187 mg, 1 éq.), le 1-bromo-*N*-dodécylthiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (**56b** : 320 mg, 2,1 éq.), la tri-*ortho*-tolylphosphine (9,3 mg, 0,08 éq.) et le toluène anhydre (20 mL) ont été introduits, sous argon, dans une fiole de Schlenk de 50 mL préalablement brûlée sous vide. Le Pd₂(dba)₃ (7,0 mg, 0,02 éq.) a été ajouté sous contre-courant d'argon et le mélange a été chauffé à 120 °C pendant 24 h, puis refroidi, concentré à l'évaporateur rotatif, purifié par chromatographie flash (éluant : dichlorométhane) et recristallisé dans le toluène pour donner la triade C₁₂TPD/BT/C₁₂TPD (**58**) avec un rendement de 80 %.



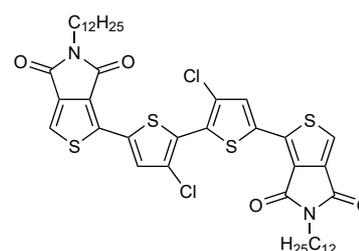
Triade C₁₂TPD/3fBT/C₁₂TPD (**59**)

Le 3,3'-difluoro-5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène (**29** : 126 mg, 1 éq.), le 1-bromo-*N*-dodécylthiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (**56b** : 200 mg, 2,1 éq.), la tri-*ortho*-tolylphosphine (5,8 mg, 0,08 éq.) et le toluène anhydre (12,5 mL) ont été introduits, sous argon, dans une fiole de Schlenk de 50 mL préalablement brûlée sous vide. Le Pd₂(dba)₃ (4,4 mg, 0,02 éq.) a été ajouté sous contre-courant d'argon et le mélange a été chauffé à 120 °C pendant 24 h, puis refroidi, concentré à l'évaporateur rotatif et purifié par chromatographie flash (éluant : toluène) pour donner la triade C₁₂TPD/3fBT/C₁₂TPD (**59**) avec un rendement de 26 %.



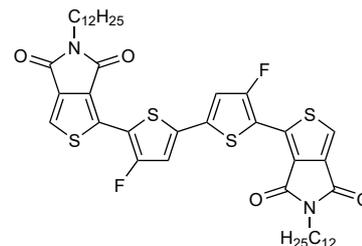
Triade C₁₂TPD/3cBT/C₁₂TPD (**60**)

Le 3,3'-dichloro-5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène (**38** : 213 mg, 1 éq.), le 1-bromo-*N*-dodécylthiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (**56b** : 320 mg, 2,1 éq.), la tri-*ortho*-tolylphosphine (9,3 mg, 0,08 éq.) et le toluène anhydre (20 mL) ont été introduits, sous argon, dans une fiole de Schlenk de 50 mL préalablement brûlée sous vide. Le Pd₂(dba)₃ (7,0 mg, 0,02 éq.) a été ajouté sous contre-courant d'argon et le mélange a été chauffé à 120 °C pendant 24 h, puis refroidi, concentré à l'évaporateur rotatif et purifié par chromatographie flash (éluant : toluène) pour donner la triade C₁₂TPD/3cBT/C₁₂TPD (**60**) avec un rendement de 32 %.



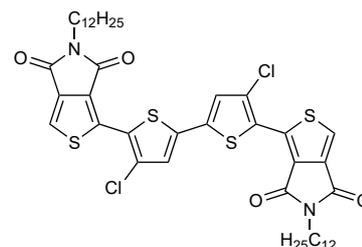
Triade C₁₂TPD/4fBT/C₁₂TPD (61)

Le 4,4'-difluoro-5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène (**35** : 126 mg, 1 éq.), le 1-bromo-*N*-dodécylthiéo[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (**56b** : 200 mg, 2,1 éq.), la tri-*ortho*-tolylphosphine (5,8 mg, 0,08 éq.) et le toluène anhydre (12,5 mL) ont été introduits, sous argon, dans une fiole de Schlenk de 50 mL préalablement brûlée sous vide. Le Pd₂(dba)₃ (4,4 mg, 0,02 éq.) a été ajouté sous contre-courant d'argon et le mélange a été chauffé à 120 °C pendant 24 h, puis refroidi, concentré à l'évaporateur rotatif et purifié par chromatographie flash (éluant : dichlorométhane) pour donner la triade C₁₂TPD/4fBT/C₁₂TPD (**61**) avec un rendement de 89 %.



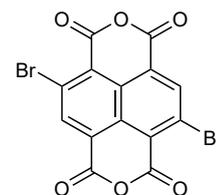
Triade C₁₂TPD/4cBT/C₁₂TPD (62)

Le 4,4'-dichloro-5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène (**46** : 133 mg, 1 éq.), le 1-bromo-*N*-butylthiéo[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (**56b** : 200 mg, 2,1 éq.), la tri-*ortho*-tolylphosphine (5,8 mg, 0,08 éq.) et le toluène anhydre (12,5 mL) ont été introduits, sous argon, dans une fiole de Schlenk de 50 mL préalablement brûlée sous vide. Le Pd₂(dba)₃ (4,4 mg, 0,02 éq.) a été ajouté sous contre-courant d'argon et le mélange a été chauffé à 120 °C pendant 24 h, puis refroidi, concentré à l'évaporateur rotatif et purifié par chromatographie flash (éluant : dichlorométhane) pour donner la triade C₁₂TPD/4cBT/C₁₂TPD (**62**) avec un rendement de 94 %.



Dianhydride 2,6-dibromonaphtalique (63)

Le dianhydride naphthalique (1,00 g, 1 éq.) et l'acide sulfurique (10 mL) ont été introduits, sous argon, dans une fiole de Schlenk de 25 mL préalablement brûlée sous vide. Le mélange a été refroidi à 0 °C et la DBDMH (2,10 g, 2 éq.) a été ajoutée en plusieurs portions. Le milieu réactionnel a été chauffé à 50 °C pendant 15 h, puis versé dans l'eau froide. Le précipité a été récupéré et lavé au méthanol pour donner le dianhydride 2,6-dibromonaphtalique (**63**) avec un rendement de 94 %.



RMN ¹H (400 MHz, DMSO-d₆) : δ 8,79 (2H, s).

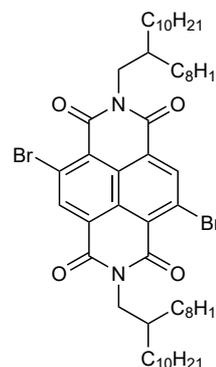
RMN ¹³C (100 MHz, DMSO-d₆) : δ 157,9; 156,4; 137,5; 129,4; 127,4; 124,3; 123,4.

2,6-dibromo-*N,N'*-bis(2-octyldodécyl)naphtalène diimide (64)

Le dianhydride 2,6-dibromonaphtalique (**63**) (4,95 g, 1 éq.) et l'acide acétique (135 mL) ont été introduits, sous argon, dans une fiole de Schlenk de 250 mL préalablement brûlée sous vide. Le 1-amino-2-octyldodécane (**48** : 7,10 g, 2,05 éq.) a été ajouté sous contre-courant d'argon, et le milieu réactionnel a été chauffé à 120 °C pendant 3 h, puis concentré à l'évaporateur rotatif, séché sous vide, purifié par chromatographie flash (éluant : éther de pétrole/dichlorométhane 1/1) et recristallisé dans l'isopropanol puis dans l'heptane pour donner le 2,6-dibromo-*N,N'*-bis(2-octyldodécyl)naphtalène diimide (**64**) avec un rendement de 29 %.

RMN ¹H (400 MHz, DMSO-d₆) : δ 9,00 (2H, s); 4,14 (4H, d, *J* = 7,36 Hz); 1,99 (2H, mmr); 1,23 (64H, mmr); 0,86 (6H, mmr).

RMN ¹³C (100 MHz, DMSO-d₆) : δ 161,2; 161,1; 139,3; 128,5; 127,8; 125,4; 124,2; 45,6; 36,6; 32,0; 31,7; 30,2; 29,8; 29,7; 29,4; 26,4; 22,8; 14,3.



Synthèses macromoléculaires

Méthode douce

Le monomère distannylé (300 μmol , 1 éq.), le monomère dibromé (300 μmol , 1 éq.) et la tri-*ortho*-tolyphosphine (24 μmol , 0,08 éq.) ont été introduits, sous argon, dans une fiole de Schlenk de 50 mL munie d'un septum et préalablement brûlée sous vide. Le toluène (20 mL) a été ajouté, le mélange a été agité jusqu'à solubilisation complète, et un bullage d'argon a été maintenu pendant 40 min. Le $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (6 μmol , 0,02 éq.) a été ajouté sous contre-courant d'argon, le septum a été remplacé par un bouchon vissé, puis le milieu réactionnel a été chauffé à 120 °C pendant 24 h. Le 2-bromothiophène (180 μmol , 0,6 éq.) a été ajouté sous contre-courant d'argon, puis le milieu réactionnel a été chauffé à 120 °C pendant 1 h. Le 2-triméthylstannylothiophène (180 μmol , 0,6 éq.) a été ajouté sous contre-courant d'argon, puis le milieu réactionnel a été chauffé à 120 °C pendant 1 h.

Les synthèses macromoléculaires suivantes ont été réalisées par cette méthode :

- (9) + (8) \longrightarrow PCl_2 ;
- (9) + (13) \longrightarrow PF_1 ;
- (9) + (17) \longrightarrow PCl_1 ;
- (18) + (52) \longrightarrow P(TPD-BT) (c) ;
- (30) + (52) \longrightarrow P(TPD-3fBT) (c) ;
- (38) + (52) \longrightarrow P(TPD-3cBT) (c) ;
- (35) + (52) \longrightarrow P(TPD-4fBT) ;
- (46) + (52) \longrightarrow P(TPD-4cBT) ;
- (18) + (64) \longrightarrow P(NDI-BT) ;
- (30) + (64) \longrightarrow P(NDI-3fBT) ;
- (38) + (64) \longrightarrow P(NDI-3cBT) ;
- (35) + (64) \longrightarrow P(NDI-4fBT) ;
- (46) + (64) \longrightarrow P(NDI-4cBT).

Méthode dure

Le monomère distannylé (300 μmol , 1 éq.), le monomère dibromé (300 μmol , 1 éq.) et la tri-*ortho*-tolyphosphine (45 μmol , 0,15 éq.) ont été introduits, sous argon, dans une fiole de Schlenk de 25 mL munie d'un septum et préalablement brûlée sous vide. Le toluène (6,75 mL) et le DMF (0,75 mL) ont été ajoutés, le mélange a été agité jusqu'à solubilisation complète, et un bullage d'argon a été maintenu pendant 40 min. Le $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (7,5 μmol , 0,025 éq.) a été ajouté sous contre-courant d'argon, le septum a été remplacé par un bouchon vissé, puis le milieu réactionnel a été chauffé à 120 °C pendant 48 h. Le 2-bromothiophène (180 μmol , 0,6 éq.) a été ajouté sous contre-courant d'argon, puis le milieu réactionnel a été chauffé à 120 °C pendant 1 h. Le 2-triméthylstannylothiophène (180 μmol , 0,6 éq.) a été ajouté sous contre-courant d'argon, puis le milieu réactionnel a été chauffé à 120 °C pendant 1 h.

Les synthèses macromoléculaires suivantes ont été réalisées par cette méthode :

- (18) + (52) \longrightarrow P(TPD-BT) (ℓ) ;
- (30) + (52) \longrightarrow P(TPD-3fBT) (ℓ) ;
- (38) + (52) \longrightarrow P(TPD-3cBT) (ℓ).

Post-traitement des polymères

Après refroidissement du milieu réactionnel, la solution a été précipitée au goutte-à-goutte dans l'éthanol (500 mL). Le précipité a été filtré dans une cartouche en cellulose, puis solubilisé par extraction de Soxhlet dans les solvants suivants :

- l'éthanol ;
- le cyclohexane ;
- le chlorobenzène ;
- l'ODCB.

Dans le cas où une quantité non-négligeable de polymère resterait dans le filtre à la fin de la dernière extraction, le filtre a été découpé et agité pendant 1 h dans l'ODCB bouillant (180 °C) pour donner une suspension de polymères, qui a ensuite été traitée de la même façon que les solutions issues de l'extraction.

Les solutions et les suspensions ont été chauffées à 70 °C pendant 1 h en présence d'une solution saturée en $\text{NaS}_2\text{CNEt}_2$, lavées à l'eau et concentrées à l'évaporateur rotatif. Le solide résiduel a été filtré sur nylon, lavé au méthanol et séché sous vide à 80 °C.

Analyses physiques

Analyses thermogravimétriques (ATG)

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées avec un analyseur Q5000 (TA Instruments). L'échantillon (1 à 3 mg) a été déposé dans une nacelle de platine préalablement nettoyée à la flamme d'un chalumeau et tarée. La nacelle et son contenu ont été introduits dans un four, placés sous un flux d'azote de 25 mL/min et portés à une température de 700 °C à une vitesse de 50 °C/min. L'évolution de la masse a été suivie avec une thermobalance à haute sensibilité, elle-même stabilisée par un flux d'azote de 10 mL/min.

Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les mesures de températures de transition de phase ont été réalisées avec un calorimètre différentiel à balayage. L'échantillon (1 à 3 mg) a été déposé dans un creuset en aluminium scellé. Le creuset et son contenu, ainsi qu'un creuset de référence vide, ont été introduits dans un four sous flux d'azote, où ils ont subi trois rampes de température :

- de T_0 à T_{max} à une vitesse de 5 °C/min ;
- de T_{max} à T_{min} à une vitesse de 5 °C/min ;
- de T_{min} à T_{max} à une vitesse de 5 °C/min,

avec $T_{min} = -20$ °C, $T_0 \approx 20$ °C et où T_{max} est inférieure d'environ 50 °C à la température de dégradation de l'échantillon, préalablement déterminée par ATG. La différence entre les flux de chaleur transmis à chacune des deux creusets permet alors de déterminer les températures et les enthalpies des transitions de phase endothermiques ou exothermiques.

Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Les distributions de masses molaires ont été caractérisées avec un chromatographe Waters Alliance GPC/V 2000 (Waters Corporation). L'échantillon (environ 5 mg) a été solubilisé dans le TCB à une concentration de 1 g/L, puis chauffé à 150 °C pendant 48 h, injecté dans l'appareil et élué au TCB, préalablement chauffé à 150 °C et stabilisé au BHT, avec un débit de 1 mL/min. La séparation a été effectuée sur trois colonnes PLgel Olexis de 7×300 mm (Agilent) protégées par une colonne de garde PLgel à particules de 5 μ m (Agilent); la détection a été effectuée par un réfractomètre différentiel et un viscosimètre. Tout au long de la manipulation, l'ensemble de l'appareil, incluant les colonnes et les détecteurs, ont été maintenus à une température constante de 150 °C.

Les volumes d'éluion ont été convertis en masses molaires par calibration à partir d'une série d'échantillons monodisperses standard de polystyrène (Polymer Standard Service).

Spectroscopie d'absorption UV/visible

Les polymères ont été solubilisés dans l'ODCB avec une concentration d'environ 1 g/L, puis chauffés à 130 °C pendant 18 h dans des flacons en PTFE pour donner les solutions-mères; leur dilution d'un facteur 20 a permis d'obtenir les solutions-filles aux concentrations d'environ 0,05 g/L à analyser par spectroscopie UV/visible. Le dépôt de quelques gouttes de solution-mère sur une lame de quartz de 24×24 mm, puis leur séchage à température ambiante et à pression atmosphérique pendant 24 h, ont également permis d'obtenir des dépôts solides à analyser par spectroscopie UV/visible.

Les matériaux moléculaires ont été solubilisés dans l'ODCB avec une concentration d'environ exactement 0,1 g/L pour donner les solutions-mères; leur dilution d'un facteur 5, puis 25 a permis d'obtenir les solutions-filles aux concentrations d'environ exactement 0,02 g/L et 0,004 g/L. Le dépôt de quelques gouttes de solution-mère sur une lame de quartz de 24×24 mm, puis leur séchage à température ambiante et à pression atmosphérique pendant 24 h, ont également permis d'obtenir des dépôts solides à analyser par spectroscopie UV/visible.

Les analyses spectroscopiques UV/visible à température ambiante ont été réalisées avec un spectromètre UV-2600 (Shimadzu). Les analyses de solutions ont été effectuées dans des cuves de quartz de 10,00 mm de largeur; pour réaliser l'analyse des films minces, les porte-cuves ont été remplacés par des porte-lames. Le blanc optique a été effectué avec une cuve de quartz contenant de l'ODCB pur, ou une lame de quartz propre et sèche.

Les analyses spectroscopiques UV/visible à haute température ont été réalisées avec un spectromètre Cary 5000 (Agilent). Les analyses de solutions ont été effectuées dans des cuves de quartz de 5,00 mm de largeur, et la température a été suivie par un thermocouple plongé dans une solution d'ODCB de référence. Le blanc optique a été effectué avec une cuve de quartz contenant de l'ODCB pur.

Spectroscopie de fluorescence

Les analyses spectroscopiques de fluorescence ont été réalisées avec un spectromètre FluoroMax-4 (Horiba Scientific) et des cuves de quartz de 10,00 mm de largeur. Les molécules ont été solubilisées dans l'ODCB avec une concentration d'environ 0,004 g/L, et le blanc optique a été effectué avec une cuve de quartz contenant de l'ODCB pur. Les spectres de fluorescence ont été obtenus en choisissant une longueur d'onde d'excitation $\lambda_0 = 400$ nm et en balayant les longueurs d'onde de 410 à 800 nm. Les spectres d'excitation de fluorescence ont été obtenus en choisissant une longueur d'onde de détection λ_f centrée sur la deuxième bande du spectre de fluorescence, et en balayant les longueurs d'onde de 300 nm à $\lambda_f - 10$ nm.

Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

Les caractérisations des distributions de tailles de particules en solution ont été réalisées avec un goniomètre CGS-3 (ALV) muni d'un laser hélium-néon monochromatique d'une longueur d'onde de 633 nm. Les polymères ont été solubilisés dans l'ODCB à une concentration d'environ 0,01 g/L et placés dans des tubes en verre de 10 × 75 mm. Un angle $\theta = 90^\circ$ a été imposé entre le faisceau incident et le détecteur.

Voltampérométrie cyclique

Les polymères ont été déposés sur l'extrémité de l'électrode de travail à partir d'une solution de concentration 1 g/L (identique à la solution-mère utilisée pour la spectroscopie UV/visible) et séchés sous vide. Ont ensuite été placés autour de la cellule électrochimique :

- l'électrode de travail ;
- l'électrode de référence, préalablement nettoyée à l'acétonitrile ;
- la contre-électrode, préalablement nettoyée à la flamme d'un chalumeau ;
- une sortie d'argon.

La cellule électrochimique a ensuite été remplie de solution saline (500 mg de NBu_4PF_6 dans 15 mL d'acétonitrile anhydre) et inertée à l'argon. La tension entre l'électrode de travail et la contre-électrode a été imposée par un potentiostat VSP (BioLogic Science Instruments) jouant également le rôle d'ampèremètre et de voltmètre.

En fin de manipulation, du ferrocène a été ajouté dans la solution. Une acquisition a alors été effectuée, puis une seconde en remplaçant l'électrode de référence par une électrode au calomel saturée. Le décalage entre les signaux issus de ces deux acquisitions a alors permis la recalibration du potentiel par rapport à l'électrode au calomel saturée.

Les analyses de matériaux moléculaires ont été réalisées de façon analogue. Au lieu d'être déposés sur l'électrode de travail, les échantillons ont été dissous dans la solution saline à une concentration d'environ 0,1 g/L ; le reste du protocole est identique.

Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

Les analyses par SAXS ont été effectuées dans une chambre de Guinier en transmission, avec un faisceau incident d'une longueur d'onde de 1,5405 Å obtenu à partir d'un tube au cuivre soumis à une puissance de 600 W et équipé d'un monochromateur au quartz, permettant de sélectionner la raie $\text{K}\alpha_1$ du spectre. Les polymères ont été comprimés en pastilles de 0,6 à 0,8 mm d'épaisseur.

Les diffractogrammes ont été tracés avec un détecteur courbe CPS 120° (Inel) et scannés avec un Amersham Typhoon IP (Mandel) de 25 μm de résolution. Au cours des analyses, la température des échantillons a été contrôlée à $\pm 0,01$ °C près et les temps d'exposition ont varié de 2 à 6 h.

Diffusion des rayons X aux grands angles en incidence rasante (GIWAXS)

Les analyses par GIWAXS ont été effectuées sur un dispositif USAXS, avec un faisceau incident d'une longueur d'onde de 1,1256 Å obtenu à partir d'un ondulateur à vide équipé d'un monochromateur à double-cristal de Si(111) et de miroirs de Kirkpatrick-Baez. Les polymères ont été déposés sur des plaques de silicium de manière sous forme de couches de 30 à 60 nm d'épaisseur. Les diffractogrammes ont été tracés avec un capteur CCD bidimensionnel SX165 (Rayonix) placé à 225 mm de l'échantillon.

RMN à l'angle magique

Les analyses spectroscopiques de RMN du solide ont été réalisées avec un spectromètre Brüker de 18,8 T ($\nu_0 = 800$ MHz pour le proton). L'échantillon a été introduit dans un rotor fermé par deux opercules. Le rotor et son contenu ont été introduits dans le stator du spectromètre incliné à $54^\circ 44'$ par rapport à la verticale, puis mis en rotation avec une vitesse de 60 000 tr/s ≈ 377 000 rad/s.

L'inclinaison à l'angle magique a été calibrée par rapport à une référence au KBr. Les spectres RMN ^1H ont été calibrés par rapport à une référence externe à l'adamantane ; les spectres RMN ^{19}F ont été calibrés par rapport à une référence interne au PTFE.

Mesure du transport de charges en OFET

Les OFET ont été fabriqués à partir de plaques pré-imprimées (Fraunhofer) présentant les caractéristiques suivantes :

- la couche semi-conductrice est composée de silicium cristallin dopé type n ($3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) ;
- la couche isolante est composée de SiO_2 de 230 nm d'épaisseur ;
- la source et le drain sont composées d'électrodes en ITO de 10 nm d'épaisseur surmontées de prises de contact en or de 30 nm d'épaisseur ;
- le canal est long de 20 μm et large de 10 mm.

Les plaques pré-imprimées ont été nettoyées à l'eau savonneuse, à l'acétone et à l'isopropanol, puis décapées à l'ozone sous rayonnement UV pendant 30 min et introduites en boîte à gants sous atmosphère d'azote ; du HMDS a été déposé par *spin coating* (500 tr/min pendant 5 s, puis 4000 tr/min pendant 50 s) et recuit à 130 °C pendant 10 min. Les polymères ont été solubilisés dans l'ODCB à une concentration de 5 g/L, puis déposés par *spin coating* (1250 tr/min pendant 120 s) sur les dispositifs. Les OFET ont ensuite été séchés 18 h sous vide ultra-poussé ($< 10^{-9}$ bar) puis éventuellement recuits à 100 °C ou à 150 °C.

Les mobilités de charge ont été extraites à partir du régime de saturation des transistors.

Mesure du transport de charges en SCLC

Les dispositifs de SCLC ont été préparés en boîte à gants sous atmosphère d'azote à partir de substrats de verre recouverts d'ITO, puis de PEDOT:PSS déposé par *spin coating*. Les polymères ont été solubilisés à 70 °C dans l'ODCB à une concentration de 10 à 15 g/L, puis déposés par *spin coating* sur les substrats à une température de dépôt de 100 °C. Les dispositifs ont ensuite été séchés 18 h sous vide ultra-poussé (5×10^{-10} bar) puis surmontés d'une électrode de MoO_3 de 7 nm d'épaisseur et d'une électrode d'argent de 120 nm d'épaisseur par sublimation sous vide ultra-poussé (5×10^{-10} bar).

Les mobilités de charge ont été extraites à partir du régime de SCLC des dispositifs.

Caractérisation des performances photovoltaïques

Les cellules solaires organiques ont été préparées en boîte à gants sous atmosphère d'azote à partir de substrats de verre recouverts d'ITO, puis de ZnO (≈ 20 nm) déposé par *spin coating* et recuits à 110 °C pendant 10 min. Les polymères et le PC_{71}BM ont été solubilisés à 70 °C ou à 100 °C dans l'ODCB à une concentration de 15 à 25 g/L ; les éventuels additifs ont été ajoutés aux solutions 15 min avant le dépôt par *spin coating* à une température de 100 °C. Les couches photoactives ont ensuite été surmontées d'une électrode de MoO_3 de 7 nm d'épaisseur et d'une électrode d'argent de 120 nm d'épaisseur par sublimation sous vide ultra-poussé (5×10^{-10} bar).

Les caractérisations photovoltaïques ont été effectuées sous atmosphère d'azote, respectivement dans l'obscurité et sous éclairage AM1,5g produit par un simulateur solaire Sun 3000 (LOT-Oriel).

Liste des abréviations

AM	<i>Air mass coefficient</i> (Coefficient de masse atmosphérique)
ATG	Analyse thermogravimétrique
BHT	<i>Butylated hydroxytoluene</i> (Hydroxytoluène butylé)
BODIPY	Borodipyrrrométhène
CLOA	Combinaison linéaire des orbitales atomiques
CPDT	Cyclopentadithiophène
(dba)	Dibenzylidèneacétone
DBDMH	1,3-dibromo-5,5-diméthylhydantoïne
DCDMH	1,3-dichloro-5,5-diméthylhydantoïne
DFT	<i>Density functional theory</i> (Théorie de la fonctionnelle de la densité)
DHAP	<i>Direct heteroarylation polymerization</i> (Polymérisation par hétéroarylation directe)
DIO	1,8-diiodooctane
DLS	<i>Dynamic light scattering</i> (Diffusion dynamique de la lumière)
DMF	<i>N,N</i> -diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
<i>DP</i>	Degré de polymérisation
DPE	Diphényléther
DPP	Dicétopyrrolopyrrole
(dppf)	1,1'-bis(diphénylphosphino)ferrocène
(dppp)	1,3-bis(diphénylphosphino)propane
DQ-SQ	<i>Double-quantum single-quantum</i>
DRX	Diffraction de rayons X

DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i> (Calorimétrie différentielle à balayage)
DSSC	<i>Dye-sensitised solar cell</i> (Cellule solaire à colorant photosensible)
EDOT	3,4-éthylènedioxythiophène
<i>EQE</i>	<i>External quantum efficiency</i> (Efficacité quantique externe)
<i>FF</i>	Facteur de forme
GPC	<i>Gel permeation chromatography</i> (Chromatographie par perméation de gel)
GIWAXS	<i>Grazing-incidence wide angle X-rays scattering</i> (Diffusion des rayons X aux grands angles en incidence rasante)
HALEX	<i>Halogen exchange</i> (Échange d'halogènes)
HAP	Hydrocarbure aromatique polycyclique
HMDS	Hexaméthylidisilazane
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i> (Orbitale moléculaire la plus haute occupée)
HSAB	<i>Hard and soft acids and bases</i> (Acides et bases durs et mous)
IDT	Indacénodithiophène
<i>IQE</i>	<i>Internal quantum efficiency</i> (Efficacité quantique interne)
ITO	<i>Indium tin oxide</i> (Oxyde d'indium dopé à l'étain)
IUPAC	<i>International union of pure and applied chemistry</i> (Union internationale de chimie pure et appliquée)
J_{sc}	<i>Short circuit current density</i> (Densité de courant en court-circuit)
LDA	<i>Lithium diisopropylamide</i> (Diisopropylamidure de lithium)
LiHMDS	<i>Lithium hexamethyldisilazide</i> (Hexaméthylidisilazoture de lithium)
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i> (Orbitale moléculaire la plus basse vacante)
MAS	<i>Magic angle spinning</i> (Rotation à l'angle magique)
NBS	<i>N</i> -bromosuccinimide
NCS	<i>N</i> -chlorosuccinimide
NDA	Dianhydride naphthalique
NDI	Naphtalène diimide

NFA	<i>Non-fullerene acceptor</i> (Accepteur non-fullerénique)
NFOBS	<i>N</i> -fluoro- <i>ortho</i> -benzènedisulfonimide
NFSI	<i>N</i> -fluorobenzènesulfonimide
NIS	<i>N</i> -iodosuccinimide
NOESY	<i>Nuclear Overhauser effect spectroscopy</i> (Spectroscopie par effet Overhauser nucléaire)
ODCB	<i>Ortho</i> -dichlorobenzène
OFET	<i>Organic field-effect transistor</i> (Transistor organique à effet de champ)
OLED	<i>Organic light-emitting diode</i> (Diode électroluminescente organique)
OPV	<i>Organic photovoltaics</i> (Photovoltaïque organique)
PC ₆₁ BM	[6,6]-phényl-C ₆₁ -butanoate de méthyle
PC ₇₁ BM	[6,6]-phényl-C ₇₁ -butanoate de méthyle
PCE	<i>Power conversion efficiency</i> (Rendement de conversion énergétique)
PDA	Polydiacétylène
PDI	Pérylène diimide
PDMA	Poly(<i>N,N</i> -diméthylaniline)
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PEDOT	Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)
PEG	Polyéthylène glycol
PEIE	Polyéthylènimine éthoxylé
P3HT	Poly(3-hexylthiophène)
PHMS	Polyhydrométhylsiloxane
PPP	Poly(<i>para</i> -phénylène)
PPV	Poly(<i>para</i> -phénylène vinylène)
PSS	Polystyrènesulfonate de sodium
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SAXS	<i>Small angle X-rays scattering</i> (Diffusion des rayons X aux petits angles)
SCLC	<i>Space charge limited current</i> (Courant limité par la charge d'espace)
S _E Ar	Substitution électrophile aromatique
SEC	<i>Size exclusion chromatography</i> (Chromatographie d'exclusion stérique)

S _N 2	Substitution nucléophile bimoléculaire
S _R	Substitution radicalaire
S _{RN} 1	Substitution radicalaire-nucléophile monomoléculaire
TAT	Triazatruxène
TBAF	<i>Tetrabutylammonium fluoride</i> (Fluorure de tétra- <i>n</i> -butylammonium)
TBAT	<i>Tetrabutylammonium triphenyldifluorosilicate</i> (Triphényldifluorosilicate de tétra- <i>n</i> -butylammonium)
TCB	1,2,4-trichlorobenzène
THF	Tétrahydrofurane
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -tétraméthyléthylènediamine
TMS	Triméthylsilyle
TMSn	Triméthylstannyle
TPD	Thiényrroledione
TQ-SQ	<i>Triple-quantum single-quantum</i>
USAXS	<i>Ultra-small angle X-rays scattering</i> (Diffusion des rayons X aux ultra-petits angles)
UV	Ultraviolet(s)
V _{oc}	<i>Open-circuit voltage</i> (Tension en circuit ouvert)

Bibliographie

Chapitre I

- [1] Albert SZENT-GYÖRGYI, « Towards a new biochemistry? », *Science*, 1941, *93*(2426), p. 609-611.
- [2] Albert SZENT-GYÖRGYI, « Internal photo-electric effect and band spectra in proteins », *Nature*, 1946, *157*(4000), p. 875.
- [3] Daniel Douglas ELEY, « Phthalocyanines as semiconductors », *Nature*, 1948, *162*(4125), p. 819.
- [4] Hideo AKAMATU & Hirō INOKUCHI, « On the electrical conductivity of violanthrone, iso-violanthrone, and pyranthrone », *The Journal of Chemical Physics*, 1950, *18*(6), p. 810-811.
- [5] André BERNANOSE, Marcel COMTE & Paul VOUAUX, « Sur un nouveau mode d'émission lumineuse chez certains composés organiques », *Journal de Chimie Physique*, 1953, *50*, p. 64-68.
- [6] Hartmut KALLMANN & Martin POPE, « Bulk conductivity in organic crystals », *Nature*, 1960, *186*(4718), p. 31-33.
- [7] John MCGINNESS, Peter CORRY & Peter PROCTOR, « Amorphous semiconductor switching in melanins », *Science*, 1974, *183*(4127), p. 853-855.
- [8] Hideki SHIRAKAWA, Edwin J. LOUIS, Alan G. MACDIARMID, Chwan K. CHIANG & Alan J. HEEGER, « Synthesis of electrically conducting organic polymers : halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x », *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1977, *16*, p. 578-580.
- [9] www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2000.
- [10] Mizuka SANO, Martin POPE & Hartmut KALLMANN, « Electroluminescence and band gap in anthracene », *The Journal of Chemical Physics*, 1965, *43*(8), p. 2920-2921.
- [11] Arturo F. DIAZ, K. Keiji KANAZAWA & Gian Piero GARDINI, « Electrochemical polymerization of pyrrole », *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1979, *14*, p. 635-636.
- [12] Hiroshi KOEZUKA, Akira TSUMURA & Torahiko ANDO, « Field-effect transistor with polythiophene thin film », *Synthetic Metals*, 1987, *18*(3), p. 699-704.
- [13] Vingie Y. MERRITT & Harold J. HOVEL, « Organic solar cells of hydroxy squarylium », *Applied Physics Letters*, 1976, *29*(7), p. 414-415.
- [14] Ching W. TANG, « Two-layer organic photovoltaic cell », *Applied Physics Letters*, 1986, *48*(2), p. 183-185.
- [15] Ching W. TANG & Steven A. VAN SLYKE, « Organic electroluminescent diodes », *Applied Physics Letters*, 1987, *51*(12), p. 913-915.
- [16] Josef WEISS, « Experimentelle Beiträge zur Elektronentheorie aus dem Gebiet der Thermoelektrizität », thèse de doctorat sous la direction de Johann KENIGSBERGER, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 1910.
- [17] M. DE BRUIN, « Glossary of terms used in nuclear analytical chemistry », *Pure and Applied Chemistry*, 1982, *54*(8), p. 1533-1554.
- [18] Michael FARADAY, *Experimental Researches in Electricity*, vol. 1, Richard & John Edward Taylor, 1839.
- [19] Edmond BECQUEREL, « Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires », *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, 1839, *9*, p. 561-567.

- [20] Alan Herries WILSON, « The theory of electronic semi-conductors », *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1931, 133(822), p. 458-491.
- [21] Rudolf Ernst PEIERLS, *Quantum theory of solids*, Clarendon Press, 1955.
- [22] Hans-Henning KAUSCH, Nicole HEYMANS, Christopher John PLUMMER & Pierre DECROLY, *Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques. Principes de mise en œuvre*, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2001.
- [23] Jacques DELAIRE, Jonathan PIARD, Rachel MÉALLET-RENAULT & Gilles CLAVIER, *Photophysique et photochimie. Des fondements aux applications*, EDP Sciences, 2016.
- [24] Paul DRUDE, « Zur Elektronentheorie der Metalle », *Annalen der Physik*, 1900, 306(3), p. 566-613 ; « Zur Elektronentheorie der Metalle. II : Galvanomagnetische und thermomagnetische Effecte », *Annalen der Physik*, 1900, 308(11), p. 369-402.
- [25] Arnold SOMMERFELD, « Zur Elektronentheorie der Metalle auf Grund der Fermischen Statistik », *Zeitschrift für Physik*, 1928, 47(1), p. 1-32.
- [26] Ralph H. FOWLER, « An elementary theory of electronic semi-conductors, and some of their possible properties », *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1933, 140(842), p. 505-522.
- [27] Semion Petrovitch SCHUBIN & Sergueï Vassilievitch VONSOVSKI, « К теории обменного взаимодействия », *Доклады Академии наук СССР*, 1934, 1, p. 449-454 ; « On the electron theory of metals », *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1934, 145(854), p. 159-180.
- [28] Hirō INOKUCHI & Hideo AKAMATU, « Electrical conductivity of organic semiconductors », *Solid State Physics*, 1961, 12, p. 93-148.
- [29] Ivan I. FISHCHUK, Andrey K. KADASHCHUK, Jan GENOE, Mujeeb ULLAH, Helmut SITTE, Thokchom B. SINGH, Niyazi Serdar SARICIFTCI & Heinz BÄSSLER, « Temperature dependence of the charge carrier mobility in disordered organic semiconductors at large carrier concentrations », *Physical Review B : Condensed Matter and Materials Physics*, 2010, 81(4), p. 045202.
- [30] Libero ZUPPIROLI, Marie-Noëlle BUSSAC, Silke PASCHEN, Olivier CHAUVET & László FORRÓ, « Hopping in disordered conducting polymers », *Physical Review B : Condensed Matter*, 1994, 50(8), p. 5196-5203.
- [31] Karsten WALZER, Bert MÄNNIG, Martin PFEIFFER & Karl LEO, « Highly efficient organic devices based on electrically doped transport layers », *Chemical Reviews*, 2007, 107(4), p. 1233-1271.
- [32] T. C. CHUNG, Avi FELDBLUM, Alan J. HEEGER & Alan G. MACDIARMID, « Experimental studies of sodium-doped polyacetylene : Optical and ESR results for metallic $(\text{CHNa}_y)_x$ », *The Journal of Chemical Physics*, 1981, 74(10), p. 5504-5507.
- [33] André-Jean ATTIAS, « Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques », *Techniques de l'Ingénieur*, 2002 ; rééd. 2017, « Polymères conjugués et électronique organique ».
- [34] Alan G. MACDIARMID, Jin-Chih CHIANG, Marc HALPERN, Wu-Song HUANG, Shao-Lin MU, N. L. D. SOMASIRI, Wanqun WU & Stuart I. YANIGER, « "Polyaniline" : Interconversion of metallic and insulating forms », *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1985, 121(1-4), p. 173-180.
- [35] Mildred S. DRESSELHAUS, B. WASSERMAN & Gary E. WNEK, « Ion implantation of polymers », *MRS Symposium Proceedings*, 1983, 27, p. 413-422.
- [36] Alexandra F. PATERSON, Neil D. TREAT, Weimin ZHANG, Zhuping FEI, Gwenhivir WYATT-MOON, Hendrik FABER, George VOURLIAS, Panos A. PATSALAS, Olga SOLOMESHCH, Nir TESSLER, Martin HEENEY & Thomas D. ANTHOPOULOS, « Small molecule/polymer blend organic transistors with hole mobility exceeding $13 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ », *Advanced Materials*, 2016, 28(35), p. 7791-7798.
- [37] Sergueï Ivanovitch VAVILOV, « The dependence of the intensity of the fluorescence of dyes upon the wavelength of the exciting light », *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1922, 43(254), p. 307-320.
- [38] Nikolai I. NIJEGORODOV & William Samuel DOWNEY, « The influence of planarity and rigidity on the absorption and fluorescence parameters and intersystem crossing rate constant in aromatic molecules », *The Journal of Physical Chemistry*, 1994, 98(22), p. 5639-5643.
- [39] Fabien MIOMANDRE, Saïd SADKI, Pierre AUDEBERT & Rachel MÉALLET-RENAULT, *Électrochimie. Des concepts aux applications*, Dunod, 2005 ; rééd. 2011, 2014.
- [40] Abhishek P. KULKARNI, Christopher J. TONZOLA, Amit BABEL & Samson A. JENEKHE, « Electron transport materials for organic light-emitting diodes », *Chemistry of Materials*, 2004, 16(23), p. 4556-4573.

- [41] Claudia M. CARDONA, Wei LI, Angel E. KAIFER, David STOCKDALE & Guillermo C. BAZAN, « Electrochemical considerations for determining absolute frontier orbital energy levels of conjugated polymers for solar cell applications », *Advanced Materials*, 2011, 23(20), p. 2367-2371.
- [42] Sergio TRASATTI, « The absolute electrode potential : an explanatory note », *Pure and Applied Chemistry*, 1986, 58(7), p. 955-966.
- [43] Julius E. LILIENFELD, « Method and apparatus for controlling electric current », US 1745175, 1925.
- [44] William SHOCKLEY & Gerald L. PEARSON, « Modulation of conductance of thin films of semi-conductors by surface charges », *Physical Review Series II*, 1948, 74(2), p. 232-233.
- [45] Neville Francis MOTT & Ronald Wilfred GURNEY, *Electronic processes in ionic crystals*, Clarendon Press, 1940.
- [46] Murray A. LAMPERT & Peter MARK, *Current injection in solids*, Academic Press, 1970.
- [47] P. N. MURGATROYD, « Theory of space-charge-limited current enhanced by Frenkel effect », *Journal of Physics D : Applied Physics*, 1970, 3(2), p. 151-156.
- [48] Daryl M. CHAPIN, Calvin SOUTHER FULLER & Gerald L. PEARSON, « A new silicon *p-n* junction photocell for converting solar radiation into electrical power », *Journal of Applied Physics*, 1954, 25, p. 676-677.
- [49] Agence internationale de l'énergie (www.iea.org), « Technology roadmap. Solar photovoltaic energy », 2017.
- [50] Jaurès Ivanovitch ALFEROV, N. S. ZIMOGOROVA, A. M. SAMOLYANOV & M. K. TRUKAN, « Фотоэлектрические свойства гетеропереходов в некоторых полупроводниках », *Украинский физический журнал*, 1964, 9(6), p. 663-666.
- [51] Markus GLOECKLER, Igor SANKIN & Zhibo ZHAO, « CdTe solar cells at the threshold to 20 % efficiency », *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2013, 3(4), p. 1389-1393.
- [52] Philip JACKSON, Dimitrios HARISKOS, Erwin LOTTER, Stefan PAETEL, Roland WUERZ, Richard MENNER, Wiltraud WISCHMANN & Michael POWALLA, « New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20 % », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 2011, 19(7), p. 894-897.
- [53] Brian O'REGAN & Michael GRÄTZEL, « A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films », *Nature*, 1991, 353(6346), p. 737-740.
- [54] www.infinitypv.com/images/infinityPVfoil_DSC05074.jpg.
- [55] www.infinitypv.com/images/infinityPV_SolarTape_DSC_2857.jpg.
- [56] Jun YUAN, Yunqiang ZHANG, Liuyang ZHOU, Guichuan ZHANG, Hin-Lap YIP, Tsz-Ki LAU, Xinhui LU, Can ZHU, Hongjian PENG, Paul A. JOHNSON, Mario LECLERC, Yong CAO, Jacek ULANSKI, Yongfang LI & Yingping ZOU, « Single-junction organic solar cell with over 15 % efficiency using fused-ring acceptor with electron-deficient core », *Joule*, 2019, 3, p. 1-12.
- [57] National Renewable Energy Laboratory (www.nrel.gov/pv), « Research cell record efficiency chart », 2019.
- [58] Yakov FRENKEL, « On the transformation of light into heat in solids. I », *Physical Review*, 1931, 37(1), p. 17-44 ; « On the transformation of light into heat in solids. II », *Physical Review*, 1931, 37(10), p. 1276-1294.
- [59] Beatriz CORDERO, Veronica GÓMEZ, Ana E. PLATERO-PRATS, Marc REVÉS, Jorge ECHEVERRÍA, Eduard CREMADES, Flavia BARRAGÁN & Santiago ALVAREZ, « Covalent radii revisited », *Dalton Transactions*, 2008, 21, p. 2832-2838.
- [60] Gregory H. WANNIER, « The structure of electronic excitation levels in insulating crystals », *Physical Review*, 1937, 52(3), p. 191-197.
- [61] Neville Francis MOTT, « On the absorption of light by crystals », *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1938, 167(930), p. 384-391.
- [62] David L. DEXTER, « A theory of sensitized luminescence in solids », *The Journal of Chemical Physics*, 1953, 21, p. 836-850.
- [63] Theodor FÖRSTER, « Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz », *Annalen der Physik*, 1948, 437, p. 55-75.
- [64] Mariusz WOJCIK, Przemyslaw MICHALAK & M. TACHIYA, « Geminant electron-hole recombination in organic solids in the presence of a donor-acceptor heterojunction », *Applied Physics Letters*, 2010, 96, p. 162102.
- [65] Paul LANGEVIN, « Sur la recombinaison des ions », *Le Journal de Physique et le Radium*, 1945, VIII-6(1), p. 1-5.
- [66] David R. LIDE (dir.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 85^e édition, CRC Press, 2014.

- [67] Tom AERNOOTS, Wim GEENS, Jef POORTMANS, Paul HEREMANS, S. BORGHES & Robert MERTENS, « Extraction of bulk and contact components of the series resistance in organic bulk donor-acceptor-heterojunctions », *Thin Solid Films*, 2002, 403-404, p. 297-301.
- [68] Hong MA, Hin-Lap YIP, Fei HUANG & Alex K.-Y. JEN, « Interface engineering for organic electronics », *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(9), p. 1371-1388.
- [69] Markus Clark SCHARBER & Niyazi Serdar SARICIFTCI, « Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells », *Progress in Polymer Science*, 2013, 38(12), p. 1929-1940.
- [70] Kai WANG, Chang LIU, Tianyu MENG, Chao YI & Xiong GONG, « Inverted organic photovoltaic cells », *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(10), p. 2937-2975.
- [71] Kenji KAWANO, Roberto PACIOS, Dmitry POPLAVSKYY, Jenny NELSON, Donal D. C. BRADLEY & James R. DURRANT, « Degradation of organic solar cells due to air exposure », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2006, 90(20), p. 3520-3530.
- [72] Tayebah AMERI, Gilles DENNLER, Christoph LUNGENSCHMIED & Christoph J. BRABEC, « Organic tandem solar cells : A review », *Energy & Environmental Science*, 2009, 2, p. 347-363.
- [73] Lingxian MENG, Yamin ZHANG, Xiangjian WAN, Chenxi LI, Xin ZHANG, Yanbo WANG, Xin KE, Zuo XIAO, Liming DING, Ruoxi XIA, Hin-Lap YIP, Yong CAO & Yongsheng CHEN, « Organic and solution-processed tandem solar cells with 17.3 % efficiency », *Science*, 2018, 361(6407), p. 1094-1098.
- [74] Jan GILOT, Martijn M. WIENK & René A. J. JANSSEN, « Double and triple junction polymer solar cells processed from solution », *Applied Physics Letters*, 2007, 90(14), p. 143512.
- [75] Olusegun ADEBANJO, Purna P. MAHARJAN, Prajwal ADHIKARY, Mingtai WANG, Shangfeng YANG & Qiquan QIAO, « Triple junction polymer solar cells », *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(11), p. 3150-3170.
- [76] Vladimir BULOVIĆ & Stephen R. FORREST, « Excitons in crystalline thin films of 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic dianhydride studied by photocurrent response », *Chemical Physics Letters*, 1995, 238(1-3), p. 88-92.
- [77] Geoffrey A. CHAMBERLAIN, « Organic solar cells : A review », *Solar Cells*, 1983, 8(1), p. 47-83.
- [78] David KEARNS & Melvin CALVIN, « Photovoltaic effect and photoconductivity in laminated organic systems », *The Journal of Chemical Physics*, 1958, 29(4), p. 950-951.
- [79] Jonathan J. M. HALLS, C. A. WALSH, Neil C. GREENHAM, Elisabeth A. MARSEGLIA, Richard H. FRIEND, Steve C. MORATTI & Andrew B. HOLMES, « Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks », *Nature*, 1995, 376(6540), p. 498-500.
- [80] G. YU & Alan J. HEEGER, « Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions », *Journal of Applied Physics*, 1995, 78(7), p. 4510-4515.
- [81] Antonio CRAVINO & Niyazi Serdar SARICIFTCI, « Double-cable polymers for fullerene based organic optoelectronic applications », *Journal of Materials Chemistry*, 2002, 12, p. 1931-1943.
- [82] James R. DURRANT, Saif A. HAQUE & Emilio PALOMARES, « Photochemical energy conversion : from molecular dyads to solar cells », *Chemical Communications*, 2006, p. 3279-3289.
- [83] D. VENKATARAMAN, Serkan YURT, B. Harihara VENKATRAMAN & Nagarjuna GAVVALAPALLI, « Role of molecular architecture in organic photovoltaic cells », *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1(6), p. 947-958.
- [84] Paul D. TOPHAM, Andrew J. PARNELL & Roger C. HIORNS, « Block copolymer strategies for solar cell technology », *Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics*, 2011, 49(16), p. 1131-1156.
- [85] Yuze LIN, Jiayu WANG, Zhi-Guo ZHANG, Huitao BAI, Yongfang LI, Daoben ZHU & Xiaowei ZHAN, « An electron acceptor challenging fullerenes for efficient polymer solar cells », *Advanced Materials*, 2015, 27(7), p. 1170-1174.
- [86] Christoph J. BRABEC, Antonio CRAVINO, Dieter MEISSNER, Niyazi Serdar SARICIFTCI, Thomas FROMHERZ, Minze T. RISPENS, Luis SANCHEZ & Jan C. HUMMELEN, « Origin of the open circuit voltage of plastic solar cells », *Advanced Functional Materials*, 2001, 11(5), p. 374-380.
- [87] Jae Kwan LEE, Wan Li MA, Christoph J. BRABEC, Jonathan YUEN, Ji Sun MOON, Jin Young KIM, Kwanghee LEE, Guillermo C. BAZAN & Alan J. HEEGER, « Processing additives for improved efficiency from bulk heterojunction solar cells », *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(11), p. 3619-3623.
- [88] J. KIM & Timothy M. SWAGER, « Control of conformational and interpolymer effects in conjugated polymers », *Nature*, 2001, 411(6841), p. 1030-1034.

- [89] Toshiko MIZOKURO, Yukiyasu OKAMOTO, Claire HECK, Hiroyuki AOTA & Nobutaka TANIGAKI, « Orientation control of regioregular-poly(3-dodecylthiophene) films formed by the friction-transfer method and the performance of organic photovoltaic devices based on these films », *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(8), p. 40136.
- [90] Mark S. CHEN, Jeremy R. NISKALA, David A. UNRUH, Crystal K. CHU, Olivia P. LEE & Jean M. J. FRÉCHET, « Control of polymer-packing orientation in thin films through synthetic tailoring of backbone coplanarity », *Chemistry of Materials*, 2013, 25(20), p. 4088-4096.
- [91] Olzhas A. IBRAIKULOV, Chheng NGOV, Patricia CHÁVEZ, Ibrahim BULUT, Benoît HEINRICH, Olivier BOYRON, Kirill L. GERASIMOV, Dimitri A. IVANOV, Sufal SWARAJ, Stéphane MÉRY, Nicolas LECLERC, Patrick LÉVÊQUE & Thomas HEISER, « Face-on orientation of fluorinated polymers conveyed by long alkyl chains : A prerequisite for high photovoltaic performances », *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(25), p. 12038-12045.
- [92] Bertrand J. TRÉMOLET DE VILLERS, Kathryn A. O'HARA, David P. OSTROWSKI, Perry H. BIDDLE, Sean E. SHAHEEN, Michael L. CHABINYC, Dana C. OLSON & Nikos KOPIDAKIS, « Removal of residual diiodooctane improves photostability of high-performance organic solar cell polymers », *Chemistry of Materials*, 2016, 28(3), p. 876-884.
- [93] Frederik C. KREBS (dir.), *Stability and degradation of organic and polymer solar cells*, John Wiley & Sons, 2012.
- [94] Markus C. SCHARBER, David MÜHLBACHER, Markus KOPPE, Patrick DENK, Christoph WALDAUF, Alan J. HEEGER & Christoph J. BRABEC, « Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells-towards 10 % energy-conversion efficiency », *Advanced Materials*, 2006, 18(6), p. 789-794.
- [95] L. Jan Anton KOSTER, Valentin D. MIHAILETCHI, Hangxing XIE & Paul W. M. BLOM, « Origin of the light intensity dependence of the short-circuit current of polymer/fullerene solar cells », *Applied Physics Letters*, 2005, 87(20), p. 203502.
- [96] Florent MONESTIER, Jean-Jacques SIMON, Philippe TORCHIO, Ludovic ESCOUBAS, François FLORY, Sandrine BAILLY, Rémi de BETTIGNIES, Stéphane GUILLEREZ & Christophe DEFRANOUX, « Modeling the short-circuit current density of polymer solar cells based on P3HT:PCBM blend », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2007, 91(5), p. 405-410.
- [97] Sadiara FALL, « Étude du transport de charges dans les polymères semi-conducteurs à faible bande interdite et de son impact sur les performances photovoltaïques », thèse de doctorat sous la direction de Thomas HEISER, université de Strasbourg, 2013.
- [98] Xugang GUO, Nanjia ZHOU, Sylvia J. LOU, Jeremy SMITH, Daniel B. TICE, Jonathan W. HENNEK, Rocío Ponce ORTIZ, Juan T. LÓPEZ NAVARRETE, Shuyou LI, Joseph STRZALKA, Lin X. CHEN, Robert P. H. CHANG, Antonio FACCHETTI & Tobin J. MARKS, « Polymer solar cells with enhanced fill factors », *Nature Photonics*, 2013, 7, p. 825-833.
- [99] Myung-Su KIM, Bong-Gi KIM & Jinsang KIM, « Effective variables to control the fill factor of organic photovoltaic cells », *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2009, 1(6), p. 1264-1269.

Chapitre II

- [1] Hideki SHIRAKAWA, Edwin J. LOUIS, Alan G. MACDIARMID, Chwan K. CHIANG & Alan J. HEEGER, « Synthesis of electrically conducting organic polymers : halogen derivatives of polyacetylene, $(\text{CH})_x$ », *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1977, 16, p. 578-580.
- [2] R. MCNEILL, R. SIUDAK, J. H. WARDLAW & Donald E. WEISS, « Electronic conduction in polymers. I : The chemical structure of polypyrrole », *Australian Journal of Chemistry*, 1963, 16(6), p. 1056-1075.
- [3] Arturo F. DIAZ, K. Keiji KANAZAWA & Gian Piero GARDINI, « Electrochemical polymerization of pyrrole », *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1979, 14, p. 635-636.
- [4] Dawn M. IVORY, Granville G. MILLER, Joseph M. SOWA, Lawrence W. SHACKLETTE, Ronald R. CHANCE & Ray H. BAUGHMAN, « Highly conducting charge-transfer complexes of poly(*p*-phenylene) », *The Journal of Chemical Physics*, 1979, 71(3), p. 1506-1507.
- [5] Gary E. WNEK, James C. W. CHIEN, Frank E. KARASZ & C. Peter LILLYA, « Electrically conducting derivative of poly(*p*-phenylene vinylene) », *Polymer*, 1979, 20(12), p. 1441-1443.
- [6] Arturo F. DIAZ & J. Anthony LOGAN, « Electroactive polyaniline films », *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1980, 111(1), p. 111-114.
- [7] Keïchi KANETO, Katsumi YOSHINO & Yoshio INUISHI, « Electrical properties of conducting polymer, poly-thiophene, prepared by electrochemical polymerization », *Japanese Journal of Applied Physics*, 1982, 21(9), p. 567-568.

- [8] Toshiyuki OHSAWA, Keiichi KANETO & Katsumi YOSHINO, « Electrical and optical properties of electrochemically prepared polyfuran », *Japanese Journal of Applied Physics*, 1984, *23*(9), p. 663-665.
- [9] K. Keiji KANAZAWA, Arturo F. DIAZ, Roy H. GEISS, William D. GILL, James F. KWAK, J. Anthony LOGAN, John F. RABOLT & G. Bryan STREET, « “Organic metals” : polypyrrole, a stable synthetic “metallic” polymer », *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1979, *19*, p. 854-855.
- [10] Akira KITANI, Jun YANO & Kazuo SASAKI, « Electrochemical behaviors of electrodeposited poly(*N,N*-dimethylaniline). A new organic semiconducting ion-exchange polymer », *Chemistry Letters*, 1984, *13*(9), p. 1565-1566.
- [11] S. HOTTA, S. D. D. V. RUGHOOPUTH, Alan J. HEEGER & Fred WUDL, « Spectroscopic studies of soluble poly(3-alkylthienylenes) », *Macromolecules*, 1987, *20*(1), p. 212-215.
- [12] S. D. D. V. RUGHOOPUTH, M. NOWAK, S. HOTTA, Alan J. HEEGER & Fred WUDL, « Soluble conducting polymers : The poly(3-alkylthienylenes) », *Synthetic Metals*, 1987, *21*(1-3), p. 41-50.
- [13] Jonathan J. M. HALLS, C. A. WALSH, Neil C. GREENHAM, Elisabeth A. MARSEGLIA, Richard H. FRIEND, Steve C. MORATTI & Andrew B. HOLMES, « Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks », *Nature*, 1995, *376*(6540), p. 498-500.
- [14] G. YU & Alan J. HEEGER, « Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions », *Journal of Applied Physics*, 1995, *78*(7), p. 4510-4515.
- [15] Hachiro NAKANISHI, Fumio MIZUTANI, Masao KATO & Kazuo HASUMI, « Semiconducting single crystals of polydiacetylenes », *Journal of Polymer Science : Polymer Letters Edition*, 1983, *21*(12), p. 983-987.
- [16] Katsumi YOSHINO, Keiichi KANETO, Shigehito INOUE & Kunimitsu TSUKAGOSHI, « Electrochemical preparation of polyselenophene and its property », *Japanese Journal of Applied Physics*, 1983, *22*(11), p. 701-702.
- [17] Alberto BOLOGNESI, Marinella CATELLANI, Silvia DESTRI & William PORZIO, « Polythiazole : a new semiconducting polymer having a heteroatom in the conduction pathway », *Synthetic Metals*, 1987, *18*(1), p. 129-132.
- [18] Gilberto SCHIAVON, Gianni ZOTTI & Gino BONTEMPELLI, « Cathodically deposited polypyridine films : A novel electroactive polyconjugated polymer », *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1985, *194*(2), p. 327-338.
- [19] Gilberto SCHIAVON, Gianni ZOTTI & Gino BONTEMPELLI, « Anodic and cathodic deposition of electroactive polyfluorene films : A comparison between the two methods », *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1985, *186*(1-2), p. 191-199.
- [20] A. EVERAERTS, Sue ROBERTS & H. K. HALL JR, « Synthesis and properties of semiconducting aromatic polyquinonediimines », *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 1986, *24*(7), p. 1703-1716.
- [21] Douglas S. GALVÃO & Marilia J. CALDAS, « Polymerization of 5,6-indolequinone : A view into the band structure of melanins », *The Journal of Chemical Physics*, 1988, *88*(6), p. 4088-4091.
- [22] Masao KOBAYASHI, Nick COLANERI, Mark BOYSEL, Fred WUDL & Alan J. HEEGER, « The electronic and electrochemical properties of poly(isothianaphthene) », *The Journal of Chemical Physics*, 1985, *82*(12), p. 5717-5723.
- [23] Alberto BOLOGNESI, Marinella CATELLANI, Silvia DESTRI, William PORZIO, Roberto DANIELI, S. ROSSINI, Carlo TALIANI, Roberto ZAMBONI & P. OSTOJA, « Synthesis and properties of polydithienobenzene », *Synthetic Metals*, 1989, *28*(1-2), p. 521-526.
- [24] Susumu KUWABATA, Shuji ITO & Hiroshi YONEYAMA, « Copolymerization of pyrrole and thiophene by electrochemical oxidation and electrochemical behavior of the resulting copolymers », *Journal of the Electrochemical Society*, 1988, *135*(7), p. 1691-1695.
- [25] Jean-Pierre MONTHÉARD, Thierry PASCAL, Gérard SEYTRE, Gisèle STEFFAN-BOITEUX & Alain DOUILLARD, « New semiconducting polymers from aromatic and heterocyclic nuclei and their doping with iodine », *Synthetic Metals*, 1984, *9*(3), p. 389-396.
- [26] Gerhard KOßMEHL, « Semiconductive Conjugated Polymers », *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, 1979, *83*(4), p. 417-426.
- [27] Jean-Luc BRÉDAS, Ronald R. CHANCE, Ray H. BAUGHMAN & Robert SILBEY, « Nonempirical studies of the electronic properties of highly conducting polymers », *International Journal of Quantum Chemistry*, 1981, *20*(S15), p. 231-241.
- [28] Jean-Luc BRÉDAS, Ronald R. CHANCE, Ray H. BAUGHMAN & Robert SILBEY, « *Ab initio* effective Hamiltonian study of the electronic properties of conjugated polymers », *The Journal of Chemical Physics*, 1982, *76*(7), p. 3673-3678.

- [29] Ray H. BAUGHMAN, Jean-Luc BRÉDAS, Ronald R. CHANCE, Ronald L. ELSENBAUMER & Lawrence W. SHACKLETTE, « Structural basis for semiconducting and metallic polymer dopant systems », *Chemical Reviews*, 1982, 82(2), p. 209-222.
- [30] Jean-Luc BRÉDAS, « Relationship between band gap and bond length alternation in organic conjugated polymers », *The Journal of Chemical Physics*, 1985, 82(8), p. 3808-3811.
- [31] Kenneth S. SCHWEIZER, « Order-disorder transitions of π -conjugated polymers in condensed phases. I : General theory », *The Journal of Chemical Physics*, 1986, 85(2), p. 1156-1175 ; « Order-disorder transitions of π -conjugated polymers in condensed phases. II : Model calculations », *The Journal of Chemical Physics*, 1986, 85(2), p. 1176-1183.
- [32] Alan J. HEEGER, « Semiconducting polymers : the Third Generation », *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(7), p. 2354-2371.
- [33] Jianguo MEI & Zhenan BAO, « Side chain engineering in solution-processable conjugated polymers », *Chemistry of Materials*, 2014, 26(1), p. 604-615.
- [34] Thomas BURA, J. Terence BLASKOVITS & Mario LECLERC, « Direct (hetero)arylation polymerization : Trends and perspectives », *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(32), p. 10056-10071.
- [35] Thomas BURA, Serge BEAUPRÉ, Marc-André LÉGARÉ, Jesse QUINN, Étienne ROCHETTE, J. Terence BLASKOVITS, Frédéric-Georges FONTAINE, Agnieszka PRON, Li YUNING & Mario LECLERC, « Direct heteroarylation polymerization : Guidelines for defect-free conjugated polymers », *Chemical Science*, 2017, 8(5), p. 3913-3925.
- [36] Elena ZABOROVA, Patricia CHÁVEZ, Rony BECHARA, Patrick LÉVÊQUE, Thomas HEISER, Stéphane MÉRY & Nicolas LECLERC, « Thiazole as a weak electron-donor unit to lower the frontier orbital energy levels of donor-acceptor alternating conjugated materials », *Chemical Communications*, 2013, 49(85), p. 9938-9940.
- [37] Jianyu YUAN, Caitlin MCDOWELL, Cheng-Kang MAI, Guillermo C. BAZAN & Wanli MA, « Ternary D1-D2-A-D2 structured conjugated polymer : Efficient “green” solvent-processed polymer/neat-C₇₀ solar cells », *Chemistry of Materials*, 2016, 28(20), p. 7479-7486.
- [38] Koen H. HENDRIKS, Gaël H. L. HEINTGES, Martijn M. WIENK & René A. J. JANSSEN, « Comparing random and regular diketopyrrolopyrrole-bithiophene-thienopyrrolo-dione terpolymers for organic photovoltaics », *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(42), p. 17899-17905.
- [39] Alan R. KATRITZKY (dir.), *Handbook of Heterocyclic Chemistry*, Pergamon Press, 1985.
- [40] Ivan HOOGMARTENS, Peter ADRIAENSENS, Robert CARLEER, Dirk VANDERZANDE, Martens HARRY & Jan GELAN, « An investigation into the electronic structure of poly(isothianaphthene) », *Synthetic Metals*, 1992, 51(1-3), p. 219-228.
- [41] Giuseppe ZERBI, Maria Chiara MAGNONI, Ivan HOOGMARTENS, Raphael KIEBOOMS, Robert CARLEER, Dirk VANDERZANDE & Jan GELAN, « On the quinoid structure of poly(isothianaphthene) : A vibrational spectroscopic study », *Advanced Materials*, 1995, 7(12), p. 1027-1030.
- [42] Alexander EISFELD & John Stuart BRIGGS, « The J- and H-bands of organic dye aggregates », *Chemical Physics*, 2006, 324(2-3), p. 376-384.
- [43] Franck WÜRTHNER, Theo E. KAISER & Chantu R. SAHA-MÖLLER, « J-aggregates : from serendipitous discovery to supramolecular engineering of functional dye materials », *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(15), p. 3376-3410.
- [44] André MOLITON, *Électronique et optoélectronique organiques*, Springer Verlag, 2011.
- [45] Franck C. SPANO & Carlos SILVA, « H- and J-aggregate behavior in polymeric semiconductors », *Annual Review of Physical Chemistry*, 2014, 65, p. 477-500.
- [46] Edwin E. JELLEY, « Spectral absorption and fluorescence of dyes in the molecular state », *Nature*, 1936, 138(3502), p. 1009-1010.
- [47] Daniel Douglas ELEY, « Phthalocyanines as semiconductors », *Nature*, 1948, 162(4125), p. 819.
- [48] Erich HÜCKEL, « Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem. I : Die Elektronenkonfiguration des Benzols und verwandter Verbindungen », *Zeitschrift für Physik*, 1931, 70(3-4), p. 204-286 ; « Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem. II : Quantentheorie der induzierten Polaritäten », *Zeitschrift für Physik*, 1931, 72(5-6), p. 310-337.
- [49] Nikolai I. NIJEGORODOV & William Samuel DOWNEY, « The influence of planarity and rigidity on the absorption and fluorescence parameters and intersystem crossing rate constant in aromatic molecules », *The Journal of Physical Chemistry*, 1994, 98(22), p. 5639-5643.

- [50] Marta MAS-TORRENT, Peter HADLEY, Stefan T. BROMLEY, Xavi RIBAS, Judit TARRÉS, Montserrat MAS, Elies MOLINS, Jaume VECIANA & Concepció ROVIRA, « Correlation between crystal structure and mobility in organic field-effect transistors based on single crystals of tetrathiafulvalene derivatives », *Journal of the American Chemical Society*, 2004, *126*(27), p. 8546-8553.
- [51] Jhong-Sian WU, Sheng-Wen CHENG, Yen-Ju CHENG & Chain-Shu HSU, « Donor-acceptor conjugated polymers based on multifused ladder-type arenes for organic solar cells », *Chemical Society Reviews*, 2015, *44*(5), p. 1113-1154.
- [52] Andy MONKMAN & Hugh D. BURROWS, « Backbone planarity effects on triplet energies and electron-electron correlation in luminescent conjugated polymers », *Synthetic Metals*, 2004, *141*(1-2), p. 81-86.
- [53] Joong Suk LEE, Seon Kyoung SON, Sanghoon SONG, Hyunjung KIM, Dong Ryoul LEE, Kyungkon KIM, Min Jae KO, Dong Hoon CHOI, Bong-Soo KIM & Jeong Ho CHO, « Importance of solubilizing group and backbone planarity in low band gap polymers for high performance ambipolar field-effect transistors », *Chemistry of Materials*, 2012, *24*(7), p. 1316-1323.
- [54] Shaohua SHI, Jianyu YUAN, Guanqun DING, Michael FORD, Kunyuan LU, Guozheng SHI, Jianxia SUN, Xufeng LING, Yong LI & Wanli MA, « Improved all-polymer solar cell performance by using matched polymer acceptor », *Advanced Functional Materials*, 2016, *26*(31), p. 5669-5678.
- [55] Jack T. LY, Edmund K. BURNETT, Simil THOMAS, Areej ALJARB, Yao LIU, Soohyung PARK, Stephen ROSA, Yeonjin YI, Hyunbok LEE, Todd EMRICK, Thomas P. RUSSELL, Jean-Luc BRÉDAS & Alejandro L. BRISEÑO, « Efficient electron mobility in an all-acceptor naphthalenediimide-bithiazole polymer semiconductor with large backbone torsion », *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, *10*, p. 40070-40077.
- [56] Begoña MILIÁN MEDINA, Dorothee WASSERBERG, Stefan C. J. MESKERS, Elena MENA-OSTERITZ, Peter BÄUERLE & Johannes GIERSCHE, « EDOT-type materials : Planar but not rigid », *The Journal of Physical Chemistry A*, 2008, *112*(51), p. 13282-13286.
- [57] Bridget CARSTEN, Jodi M. SZARKO, Hae Jung SON, Wei WANG, Luyao LU, Feng HE, Brian S. ROLCZYNSKI, Sylvia J. LOU, Lin X. CHEN & Luping YU, « Examining the effect of the dipole moment on charge separation in donor-acceptor polymers for organic photovoltaic applications », *Journal of the American Chemical Society*, 2011, *133*(50), p. 20468-20475.
- [58] Cleber F. N. MARCHIORI & Marlus KOEHLER, « Density functional theory study of the dipole across the P3HT:PCBM complex : The role of polarization and charge transfer », *Journal of Physics D : Applied Physics*, 2014, *47*(21), p. 215104.
- [59] Dangqiang ZHU, Qianqian ZHU, Chuantao GU, Dan OUYANG, Meng QIU, Xichang BAO & Renqiang YANG, « Alkoxy side chain substituted thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione to enhance photovoltaic performance with low steric hindrance and high dipole moment », *Macromolecules*, 2016, *49*(16), p. 5788-5795.
- [60] Qiang TAO, Manjun XIAO, Mengbing ZHU, Lin SHAO, Zhaoyang SUI, Pu WANG, Gongyue HUANG, Yong PEI, Weiguo ZHU & Fei HUANG, « Improving self-assembly behavior and photovoltaic performance of the indacenodithiophene-based small molecules via increasing dipole moment of the terminal group », *Dyes and Pigments*, 2017, *144*, p. 142-150.
- [61] Deyang Ji, Tao LI, Ye ZOU, Ming CHU, Ke ZHOU, Jinyu LIU, Guofeng TIAN, Zhaoyang ZHANG, Xu ZHANG, Liqiang LI, Dezhen WU, Huanli DONG, Qian MIAO, Harald FUCHS & Wenping HU, « Copolymer dielectrics with balanced chain-packing density and surface polarity for high-performance flexible organic electronics », *Nature Communications*, 2018, *9*(1), p. 2339.
- [62] Jenny NELSON, James KIRKPATRICK & P. RAVIRAJAN, « Factors limiting the efficiency of molecular photovoltaic devices », *Physical Review B*, 2004, *69*, p. 035337.
- [63] Esther M. CONWELL, « Definition of exciton binding energy for conducting polymers », *Synthetic Metals*, 1996, *83*(2), p. 101-102.
- [64] Jean-Luc BRÉDAS, Jérôme CORNIL & Alan J. HEEGER, « The exciton binding energy in luminescent conjugated polymers », *Advanced Materials*, 1996, *8*(5), p. 447-452.
- [65] L. Jan Anton KOSTER, Sean E. SHAHEEN & Jan C. HUMMELEN, « Pathways to a new efficiency regime for organic solar cells », *Advanced Energy Materials*, 2012, *2*(10), p. 1246-1253.
- [66] Pierre BOUFFLET, Gianluca BOVO, Luca OCCHI, Hua-Kang YUAN, Zhuping FEI, Yang HAN, Thomas D. ANTHOPOULOS, Paul N. STAVRINOU & Martin HEENEY, « The influence of backbone fluorination on the dielectric constant of conjugated polythiophenes », *Advanced Electronic Materials*, 2018, *4*, p. 1700375.
- [67] Namchul CHO, Cody W. SCHLENKER, Kristina M. KNESTING, Patrick KOELSCH, Hin-Lap YIP, David S. GINGER & Alex K.-Y. JEN, « High-dielectric constant side-chain polymers show reduced non-geminate recombination in heterojunction solar cells », *Advanced Energy Materials*, 2014, *4*(10), p. 1301857.

- [68] Bing XU, Xueping YI, Tzu-Yen HUANG, Zilong ZHENG, Junxiang ZHANG, Amin SALEHI, Veaceslav COROPCEANU, Carr HOI, Yi HO, Seth R. MARDER, Michael F. TONEY, Jean-Luc BRÉDAS, Franky SO & John R. REYNOLDS, « Donor conjugated polymers with polar side chain groups : The role of dielectric constant and energetic disorder on photovoltaic performance », *Advanced Functional Materials*, 2018, 28, p. 1803418.
- [69] Namchul CHO, Tae-Dong KIM & Alex K.-Y. JEN, « Reduced recombination losses with enhanced dielectric permittivity of donor polymers in polymer solar cells », *Polymer (Korea)*, 2018, 42(4), p. 708-713.
- [70] Solmaz TORABI, Fatemeh JAHANI, Ineke VAN SEVEREN, Catherine KANIMOZHI, Satish PATIL, Remco W. A. HAVENITH, Ryan C. CHIECHI, Laurence LUTSEN, Dirk J. M. VANDERZANDE, Thomas J. CLEIJ, Jan C. HUMMELEN & L. Jan Anton KOSTER, « Strategy for enhancing the dielectric constant of organic semiconductors without sacrificing charge carrier mobility and solubility », *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(1), p. 150-157.
- [71] Geoffrey R. HUTCHISON, Yu-Jun ZHAO, Bernard DELLEY, Arthur J. FREEMAN, Mark A. RATNER & Tobin J. MARKS, « Electronic structure of conducting polymers : Limitations of oligomer extrapolation approximations and effects of heteroatoms », *Physical Review B*, 2003, 68(3), p. 035204.
- [72] Juan CASADO, María Moreno OLIVA, Mari C. RUIZ DELGADO, Rocío Ponce ORTIZ, J. Joaquín QUIRANTE, Juan T. LÓPEZ NAVARRETE, Kazuo TAKIMIYA & Tetsuo OTSUBO, « Hybrid organic semiconductors including chalcogen atoms in π -conjugated skeletons. Tuning of optical, redox, and vibrational properties by heavy atom conjugation », *The Journal of Physical Chemistry A*, 2006, 110(23), p. 7422-7430.
- [73] Serge BEAUPRÉ, Agnieszka PRON, Simon H. DROUIN, Ahmed NAJARI, Lauren G. MERCIER, Amélie ROBITAILLE & Mario LECLERC, « Thieno-, furo-, and selenopheno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione copolymers : Effect of the heteroatom on the electrooptical properties », *Macromolecules*, 2012, 45(17), p. 6906-6914.
- [74] Young S. PARK, Tejaswini S. KALE, Chang-Yong NAM, Choi DEOKKYU & Robert B. GRUBBS, « Effects of heteroatom substitution in conjugated heterocyclic compounds on photovoltaic performance : From sulfur to tellurium », *Chemical Communications*, 2014, 50(59), p. 7964-7967.
- [75] Elisa I. CARRERA & Dwight S. SEFEROS, « Semiconducting polymers containing tellurium : Perspectives toward obtaining high-performance materials », *Macromolecules*, 2015, 48(2), p. 297-308.
- [76] Raja Shahid ASHRAF, Iain MEAGER, Mark NIKOLKA, Mindaugas KIRKUS, Miquel PLANELL, Bob C. SCHROEDER, Sarah HOLLIDAY, Michael HURHANGEE, Christian B. NIELSEN, Henning SIRRINGHAUS & Iain McCULLOCH, « Chalcogenophene comonomer comparison in small band gap diketopyrrolopyrrole-based conjugated polymers for high-performing field-effect transistors and organic solar cells », *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(3), p. 1314-1321.
- [77] Ulrike SALZNER, Jolanta B. LAGOWSKI, Peter G. PICKUP & Raymond A. POIRIER, « Comparison of geometries and electronic structures of polyacetylene, polyborole, polycyclopentadiene, polypyrrole, polyfuran, polysilole, polyphosphole, polythiophene, polyselenophene and polytellurophene », *Synthetic Metals*, 1998, 96(3), p. 177-189.
- [78] Jing MA, Shuhua LI & Yuansheng JIANG, « A time-dependent DFT study on band gaps and effective conjugation lengths of polyacetylene, polyphenylene, polypentafulvene, polycyclopentadiene, polypyrrole, polyfuran, polysilole, polyphosphole, and polythiophene », *Macromolecules*, 2002, 35(3), p. 1109-1115.
- [79] Myung-Han YOON, Sara A. DiBENEDETTO, Antonio FACCHETTI & Tobin J. MARKS, « Organic thin-film transistors based on carbonyl-functionalized quaterthiophenes : High mobility *N*-channel semiconductors and ambipolar transport », *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(5), p. 1348-1349.
- [80] Francesco BABUDRI, Gianluca M. FARINOLA, Francesco NASO & Roberta RAGNI, « Fluorinated organic materials for electronic and optoelectronic applications : the role of the fluorine atom », *Chemical Communications*, 2007, 10, p. 1003-1022.
- [81] Ming L. TANG & Zhenan BAO, « Halogenated materials as organic semiconductors », *Chemistry of Materials*, 2011, 23(3), p. 446-455.
- [82] Weifeng ZHANG, Yunqi LIU & Gui YU, « Heteroatom substituted organic/polymeric semiconductors and their applications in field-effect transistors », *Advanced Materials*, 2014, 26(40), p. 6898-6904.
- [83] Hui-Jun YUN, Seok-Ju KANG, Yong XU, Seul Ong KIM, Yun-Hi KIM, Yong-Young NOH & Soon-Ki KWON, « Dramatic inversion of charge polarity in diketopyrrolopyrrole-based organic field-effect transistors via a simple nitrile group substitution », *Advanced Materials*, 2014, 26(43), p. 7300-7307.
- [84] Nicolas DI CESARE, Michel BELLETÈTE, Gilles DUROCHER & Mario LECLERC, « Towards a theoretical design of thermochromic polythiophenes », *Chemical Physics Letters*, 1997, 275(5-6), p. 533-539.
- [85] Gary CONBOY, Howard J. SPENCER, Enrico ANGIONI, Alexander L. KANIBOLOTSKY, Neil J. FINDLAY, Simon J. COLES, Claire WILSON, Mateusz B. PITAK, Chad RISKI, Veaceslav COROPCEANU, Jean-Luc BRÉDAS & Peter J. SKABARA, « To bend or not to bend – Are heteroatom interactions within conjugated molecules effective in dictating conformation and planarity ? », *Material Horizons*, 2016, 3(4), p. 333-339.

- [86] Chester A. PINKHAM & Samuel C. WAIT J^r, « The electronic spectra of fluorene, dibenzofuran and carbazole », *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1968, 27(1-4), p. 326-342.
- [87] Mark S. CHEN, Jeremy R. NISKALA, David A. UNRUH, Crystal K. CHU, Olivia P. LEE & Jean M. J. FRÉCHET, « Control of polymer-packing orientation in thin films through synthetic tailoring of backbone coplanarity », *Chemistry of Materials*, 2013, 25(20), p. 4088-4096.
- [88] Olzhas A. IBRAIKULOV, Chheng NGOV, Patricia CHÁVEZ, Ibrahim BULUT, Benoît HEINRICH, Olivier BOYRON, Kirill L. GERASIMOV, Dimitri A. IVANOV, Sufal SWARAJ, Stéphane MÉRY, Nicolas LECLERC, Patrick LÉVÊQUE & Thomas HEISER, « Face-on orientation of fluorinated polymers conveyed by long alkyl chains : A prerequisite for high photovoltaic performances », *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(25), p. 12038-12045.
- [89] Frederik C. KREBS (dir.), *Stability and degradation of organic and polymer solar cells*, John Wiley & Sons, 2012.
- [90] A. P. H. J. SCHENNING, Athanassios C. TSIPIS, Stefan C. J. MESKERS, David BELJONNE, E. W. MEIJER & Jean-Luc BRÉDAS, « Electronic structure and optical properties of mixed phenylene vinylene/phenylene ethynylene conjugated oligomers », *Chemistry of Materials*, 2002, 14(3), p. 1362-1368.
- [91] Yingping ZOU, Zhan'ao TAN, Lijun HUO & Yongfang LI, « A phenylenevinylene-thiophene-phenylene-ethynylene copolymer : Synthesis, characterization, and photovoltaic properties », *Polymers for Advanced Technologies*, 2008, 19(7), p. 865-871.
- [92] Ibrahim BULUT, Quentin HUAULMÉ, Antoine MIRLOUP, Patricia CHÁVEZ, Sadiara FALL, Anne HÉBRAUD, Stéphane MÉRY, Benoît HEINRICH, Thomas HEISER, Patrick LÉVÊQUE & Nicolas LECLERC, « Rational engineering of BODIPY-bridged-trisindole derivatives for solar cell applications », *ChemSusChem*, 2017, 10(9), p. 1878-1882.
- [93] Marina IDE, Akinori SAEKI, Yoshiko KOIZUMI, Tomoyuki KOGANEZAWA & Shu SEKI, « Molecular engineering of benzothienoindigo copolymers allowing highly preferential face-on orientations », *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(43), p. 21578-21585.
- [94] Laure BINIEK, Sadiara FALL, Christos L. CHOCHOS, Denis V. ANOKHIN, Dimitri A. IVANOV, Nicolas LECLERC, Patrick LÉVÊQUE & Thomas HEISER, « Impact of the alkyl side chains on the optoelectronic properties of a series of photovoltaic low-band-gap copolymers », *Macromolecules*, 2010, 43(23), p. 9779-9786.
- [95] Laure BINIEK, Sadiara FALL, Christos L. CHOCHOS, Nicolas LECLERC, Patrick LÉVÊQUE & Thomas HEISER, « Optimization of the side-chain density to improve the charge transport and photovoltaic performances of a low band gap copolymer », *Organic Electronics*, 2012, 13(1), p. 114-120.
- [96] Sadiara FALL, Laure BINIEK, Yaroslav ODARCHENKO, Denis V. ANOKHIN, Grégoire de TOURNADRE, Patrick LÉVÊQUE, Nicolas LECLERC, Dimitri A. IVANOV, Olivier SIMONETTI, Louis GIRAUDET & Thomas HEISER, « Tailoring the microstructure and charge transport in conjugated polymers by alkyl side-chain engineering », *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(2), p. 286-294.
- [97] Dongdong XIA, Yang WU, Qiang WANG, Andong ZHANG, Cheng LI, Yuze LIN, Fallon J. M. COLBERTS, Jacobus J. VAN FRANKEKER, René A. J. JANSSEN, Xiaowei ZHAN, Wenping HU, Zheng TANG, Wei MA & Weiwei LI, « Effect of alkyl side chains of conjugated polymer donors on the device performance of non-fullerene solar cells », *Macromolecules*, 2016, 49(17), p. 6445-6454.
- [98] Bob C. SCHROEDER, Tadanori KUROSAWA, Tianren FU, Yu-Cheng CHIU, Jaewan MUN, Ging-Ji Nathan WANG, Xiaodan GU, Leo SHAW, James W. E. KNELLER, Theo KREOUZIS, Michael F. TONEY & Zhenan BAO, « Taming charge transport in semiconducting polymers with branched alkyl side chains », *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(34), p. 1701973.
- [99] Christos L. CHOCHOS, Athanasios KATSOURAS, Sofia DRAKOPOULOU, Christina MISKAKI, Miron KRASSAS, Pavlos TZOURMPAKIS, George KAKAVELAKIS, Christian SPRAU, Alexander COLSMANN, Benedetta M. SQUEO, Vasilis G. GREGORIOU, Emmanuel KYMAKIS & Apostolos AVGEROPOULOS, « Effects of alkyl side chains positioning and presence of fused aromatic units in the backbone of low-bandgap diketopyrrolopyrrole copolymers on the optoelectronic properties of organic solar cells », *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 2017, 51(1), p. 138-146.
- [100] A. C. MAYER, Michael F. TONEY, Shawn R. SCULLY, Jonathan RIVNAY, Christoph J. BRABEC, Marcus SCHARBER, Marcus KOPPE, Martin HEENEY, Iain MCCULLOCH & Michael D. MCGEHEE, « Bimolecular crystals of fullerenes in conjugated polymers and the implications of molecular mixing for solar cells », *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(8), p. 1173-1179.
- [101] Zhenan BAO & Andrew J. LOVINGER, « Soluble regioregular polythiophene derivatives as semiconducting materials for field-effect transistors », *Chemistry of Materials*, 1999, 11(9), p. 2607-2612.
- [102] Steffen ZAHN & Timothy M. SWAGER, « Three-dimensional electronic delocalization in chiral conjugated polymers », *Angewandte Chemie International Edition*, 2002, 41(22), p. 4226-4230.

- [103] Christophe R. G. GRENIER, Subi J. GEORGE, Thomas J. JONCHERAY, E. W. MEIJER & John R. REYNOLDS, « Chiral ethylhexyl substituents for optically active aggregates of π -conjugated polymers », *Journal of the American Chemical Society*, 2007, *129*(35), p. 10694-10699.
- [104] Wouter VANORMELINGEN, Lesley PANDEY, Mark VAN DER AUWERAER, Thierry VERBIEST & Guy KOECKELBERGHS, « Steering the conformation and chiroptical properties of poly(dithienopyrrole)s substituted with chiral OPV side chains », *Macromolecules*, 2010, *43*(5), p. 2157-2168.
- [105] Zhi-Guo ZHANG & Yongfang LI, « Side-chain engineering of high-efficiency conjugated polymer photovoltaic materials », *Science China Chemistry*, 2014, *58*(2), p. 192-209.
- [106] Jianguo MEI, Do Hwan KIM, Alexander L. AYZNER, Michael F. TONEY & Zhenan BAO, « Siloxane-terminated solubilizing side chains : Bringing conjugated polymer backbones closer and boosting hole mobilities in thin-film transistors », *Journal of the American Chemical Society*, 2011, *133*(50), p. 20130-20133.
- [107] Tsukasa HASEGAWA, Minoru ASHIZAWA, Junya HIYOSHI, Susumu KAWAUCHI, Jianguo MEI, Zhenan BAO & Hidetoshi MATSUMOTO, « An ultra-narrow bandgap derived from thienoisindigo polymers : Structural influence on reducing the bandgap and self-organization », *Polymer Chemistry*, 2015, *7*(5), p. 1181-1190.
- [108] A-Reum HAN, Junghoon LEE, Hae Rang LEE, Jungho LEE, So-Huei KANG, Hyungju AHN, Tae Joo SHIN, Joon Hak OH & Changduk YANG, « Siloxane side chains : A universal tool for practical applications of organic field-effect transistors », *Macromolecules*, 2016, *49*(10), p. 3739-3748.
- [109] Richard D. MCCULLOUGH, « The chemistry of conducting polythiophenes », *Advanced Materials*, 1998, *10*(2), p. 93-116.
- [110] Zhi-Guo ZHANG, Jie MIN, Siyuan ZHANG, Jing ZHANG, Maojie ZHANG & Yongfang LI, « Alkyl chain engineering on a dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]silole-alt-dithienylthiazolo[5,4-*d*]thiazole copolymer toward high performance bulk heterojunction solar cells », *Chemical Communications*, 2011, *47*(33), p. 9474-9476.
- [111] Athanasios KATSOURAS, Nicola GASPARINI, Chrysanthos KOULOIANNIS, Michael SPANOS, Tayebah AMERI, Christoph J. BRABEC, Christos L. CHOCHOS & Apostolos AVGEROPOULOS, « Systematic analysis of polymer molecular weight influence on the organic photovoltaic performance », *Macromolecular Rapid Communications*, 2015, *36*(20), p. 1778-1797.
- [112] Itaru OSAKA, Masahiko SAITO, Hiroki MORI, Tomoyuki KOGANEZAWA & Kazuo TAKIMIYA, « Drastic change of molecular orientation in a thiazolothiazole copolymer by molecular-weight control and blending with PC₆₁BM leads to high efficiencies in solar cells », *Advanced Materials*, 2011, *24*(3), p. 425-430.
- [113] Peter KOHN, Sven HUETTNER, Hartmut KOMBER, Volodymyr SENKOVSKYY, Roman TKACHOV, Anton KIRIY, Richard H. FRIEND, Ullrich STEINER, Wilhelm T. S. HUCK, Jens-Uwe SOMMER & Michael SOMMER, « On the role of single regiodefects and polydispersity in regioregular poly(3-hexylthiophene) : Defect distribution, synthesis of defect-free chains, and a simple model for the determination of crystallinity », *Journal of the American Chemical Society*, 2012, *134*(10), p. 4790-4805.
- [114] Luyao LU, Tianyue ZHENG, Tao XU, Donglin ZHAO & Luping YU, « Mechanistic studies of effect of dispersity on the photovoltaic performance of PTB7 polymer solar cells », *Chemistry of Materials*, 2015, *27*(2), p. 537-543.
- [115] Cheng ZHOU, Yamin LIANG, Feng LIU, Chen SUN, Xuelong HUANG, Zengqi XIE, Fei HUANG, Jean RONCALI, Thomas P. RUSSELL & Yong CAO, « Chain length dependence of the photovoltaic properties of monodisperse donor-acceptor oligomers as model compounds of polydisperse low band gap polymers », *Advanced Functional Materials*, 2014, *24*(47), p. 7538-7547.
- [116] Célia NICOLET, Dargie DERIBEW, Cédric RENAUD, Guillaume FLEURY, Cyril BROCHON, Éric CLOUTET, Laurence VIGNAU, Guillaume WANTZ, Henri CRAMAIL, Mark GEOGHEGAN & Georges HADZIOANNOU, « Optimization of the bulk heterojunction composition for enhanced photovoltaic properties : Correlation between the molecular weight of the semiconducting polymer and device performance », *The Journal of Physical Chemistry B*, 2011, *115*(44), p. 12717-12727.
- [117] Richard GELLES & Curtis W. FRANK, « Effect of molecular weight on polymer blend phase separation kinetics », *Macromolecules*, 1983, *19*(9), p. 1448-1456.
- [118] Daniel BROSETA, Glenn H. FREDRICKSON, Eugene HELFAND & Ludwik LEIBLER, « Molecular weight and polydispersity effects at polymer-polymer interfaces », *Synthetic Communications*, 1990, *23*(1), p. 132-139.
- [119] Sabine ENDERS, Axel HINRICHS, Roland HORST & B. A. WOLF, « Influence of Molar Mass Distribution on the Compatibility of Polymers », *Journal of Macromolecular Science, Part A : Pure and Applied Chemistry*, 1996, *33*(8), p. 1097-1111.
- [120] Katsumi YOSHINO, Shozo YANAGIDA, Toshihiko SAKAI, Takayuki AZUMA, Yoshio INUISHI & Hiroshi SAKURAI, « Conducting polymer prepared from Teflon », *Japanese Journal of Applied Physics*, 1982, *21*(II-5), p. 301-302.

- [121] Jun YUAN, Yunqiang ZHANG, Liuyang ZHOU, Guichuan ZHANG, Hin-Lap YIP, Tsz-Ki LAU, Xinhui LU, Can ZHU, Hongjian PENG, Paul A. JOHNSON, Mario LECLERC, Yong CAO, Jacek ULANSKI, Yongfang LI & Yingping ZOU, « Single-junction organic solar cell with over 15 % efficiency using fused-ring acceptor with electron-deficient core », *Joule*, 2019, 3, p. 1-12.
- [122] Tao XU & Luping YU, « How to design low bandgap polymers for highly efficient organic solar cells », *Materials Today*, 2014, 17(1), p. 11-15.
- [123] Franck MEYER, « Fluorinated conjugated polymers in organic bulk heterojunction photovoltaic solar cells », *Progress in Polymer Science*, 2015, 47, p. 70-91.
- [124] Nicolas LECLERC, Patricia CHÁVEZ, Olzhas A. IBRAIKULOV, Thomas HEISER & Patrick LÉVÊQUE, « Impact of backbone fluorination on π -conjugated polymers in organic photovoltaic devices : A review », *Polymers*, 2016, 8(1), p. 11.
- [125] Yongye LIANG, Danqin FENG, Yue WU, Szu-Ting TSAI, Gang LI, Claire RAY & Luping YU, « Highly efficient solar cell polymers developed via fine-tuning of structural and electronic properties », *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(22), p. 7792-7799.
- [126] Huaxing ZHOU, Liqiang YANG, Andrew C. STUART, Samuel C. PRICE, Shubin LIU & Wei YOU, « Development of fluorinated benzothiadiazole as a structural unit for a polymer solar cell of 7 % efficiency », *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(13), p. 2995-2998.
- [127] Kazuaki KAWASHIMA, Tomohiro FUKUHARA, Yōsuke SUDA, Yasuhito SUZUKI, Tomoyuki KOGANEZAWA, Hiroyuki YOSHIDA, Hideo OHKITA, Itaru OSAKA & Kazuo TAKIMIYA, « Implication of fluorine atom on electronic properties, ordering structures, and photovoltaic performance in naphthobisthiadiazole-based semiconducting polymers », *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(32), p. 10265-10275.
- [128] Yao GAO, Yunfeng DENG, Hongkun TIAN, Jidong ZHANG, Donghang YAN, Yanhou GENG & Fosong WANG, « Multifluorination toward high-mobility ambipolar and unipolar *n*-type donor-acceptor conjugated polymers based on isoindigo », *Advanced Materials*, 2017, 29(13), p. 1606217.
- [129] Hugo BRONSTEIN, Jarvist M. FROST, Afshin HADIPOUR, Youngju KIM, Christian B. NIELSEN, Raja Shahid ASHRAF, Barry P. RAND, Scott WATKINS & Iain MCCULLOCH, « Effect of fluorination on the properties of a donor-acceptor copolymer for use in photovoltaic cells and transistors », *Chemistry of Materials*, 2013, 25(3), p. 277-285.
- [130] T. W. MARTIN & Zygmunt S. DEREWENDA, « The name is bond – H bond », *Nature Structural Biology*, 1999, 6, p. 403-406.
- [131] Jay JANZEN & L. S. BARTELL, « Electron-diffraction structural study of polymeric gaseous hydrogen fluoride », *The Journal of Chemical Physics*, 1969, 50(8), p. 3611-3618.
- [132] Jack D. DUNITZ & Robin TAYLOR, « Organic fluorine hardly ever accepts hydrogen bonds », *Chemistry – A European Journal*, 1997, 3(1), p. 89-98.
- [133] Hui HUANG, Lei YANG, Antonio FACCHETTI & Tobin J. MARKS, « Organic and polymeric semiconductors enhanced by noncovalent conformational locks », *Chemical Reviews*, 2017, 117(15), p. 10291-10318.
- [134] Dominic J. PASCOE, Kenneth B. LING & Scott L. COCKROFT, « The origin of chalcogen-bonding interactions », *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(42), p. 15160-15167.
- [135] M. D. PRASANNA & T. N. GURU ROW, « C–halogen $\cdots \pi$ interactions and their influence on molecular conformation and crystal packing : A database study », *Crystal Engineering*, 2000, 3(2), p. 135-154.
- [136] Thai Thanh Thu BUI, « Étude des interactions halogène \cdots X (X = halogène ou base de Lewis) à partir de mesures de diffraction des rayons X à haute résolution », thèse de doctorat sous la direction d'Enrique ESPINOSA et Slimane DAHAOUI, université de Nancy-1, 2010.
- [137] Katharina REICHENBÄCHER, Heike I. SÜSS & Jürg HULLIGER, « Fluorine in crystal engineering – “the little atom that could” », *Chemical Society Reviews*, 2005, 34(1), p. 22-30.
- [138] H. Loc NGUYEN, Peter N. HORTON, Michael B. HURSTHOUSE, Anthony C. LEGON & Duncan W. BRUCE, « Halogen bonding : A new interaction for liquid crystal formation », *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(1), p. 16-17.
- [139] Marta PÉREZ-TORRALBA, M. Ángeles GARCÍA, Concepción LÓPEZ, M. Carmen TORRALBA, M. Rosario TORRES, Rosa M. CLARAMUNT & José ELGUERO, « Structural investigation of weak intermolecular interactions (hydrogen and halogen bonds) in fluorine-substituted benzimidazoles », *Crystal Growth & Design*, 2014, 14(7), p. 3499-3509.
- [140] Zhuping FEI, Pierre BOUFFLET, Sebastian WOOD, Jessica WADE, John MORIARTY, Eliot GANN, Erin L. RATCLIFF, Christopher R. MCNEILL, Henning SIRRINGHAUS, Ji-Seon KIM & Martin HEENEY, « Influence of backbone fluorination in regioregular poly(3-alkyl-4-fluoro)thiophenes », *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(21), p. 6866-6879.

- [141] Nicholas E. JACKSON, Brett M. SAVOIE, Kevin L. KOHLSTEDT, Monica OLVERA DE LA CRUZ, George C. SCHATZ, Lin X. CHEN & Mark A. RATNER, « Controlling conformations of conjugated polymers and small molecules : The role of nonbonding interactions », *Journal of the American Chemical Society*, 2013, *135*(28), p. 10475-10483.
- [142] Jessica E. COUGHLIN, Andriy ZHUGAYEVYCH, Ronald C. BAKUS II, Thomas S. van der POLL, Gregory C. WELCH, Simon J. TEAT, Guillermo C. BAZAN & Sergei TRETIAK, « A combined experimental and theoretical study of conformational preferences of molecular semiconductors », *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, *118*(29), p. 15610-15623.
- [143] Seungjib YUM, Tae Kyu AN, Xiaowei WANG, Wonho LEE, Mohammad Afsar UDDIN, Yu Jin KIM, Thanh Luan NGUYEN, Shuhao XU, Sungu HWANG, Chan Eon PARK & Han Young WOO, « Benzotriazole-containing planar conjugated polymers with noncovalent conformational locks for thermally stable and efficient polymer field-effect transistors », *Chemistry of Materials*, 2014, *26*(6), p. 2147-2154.
- [144] Ting LEI, Xin XIA, Jie-Yu WANG, Chen-Jiang LIU & Jian PEI, « “Conformation locked” strong electron-deficient poly(*p*-phenylene vinylene) derivatives for ambient-stable *n*-type field-effect transistors : Synthesis, properties, and effects of fluorine substitution position », *Journal of the American Chemical Society*, 2014, *136*(5), p. 2135-2141.
- [145] Hae Jung SON, Wei WANG, Tao XU, Yongye LIANG, Yue WU, Gang LI & Luping YU, « Synthesis of fluorinated polythienothiophene-*co*-benzodithiophenes and effect of fluorination on the photovoltaic properties », *Journal of the American Chemical Society*, 2011, *133*(6), p. 1885-1894.
- [146] Wentao LI, Steve ALBRECHT, Liqiang YANG, Steffen ROLAND, John R. TUMBLESTON, Terry MCAFEE, Liang YAN, Mary Allison KELLY, Harald ADE, Dieter NEHER & Wei YOU, « Mobility-controlled performance of thick solar cells based on fluorinated copolymers », *Journal of the American Chemical Society*, 2014, *136*(44), p. 15566-15576.
- [147] Thanh Luan NGUYEN, H. CHOI, S.-J. KO, Mohammad Afsar UDDIN, B. WALKER, Seungjib YUM, J.-E. JEONG, M. H. YUN, T. J. SHIN, Sungu HWANG, J. Y. KIM & Han Young WOO, « Semi-crystalline photovoltaic polymers with efficiency exceeding 9 % in a ~300 nm thick conventional single-cell device », *Energy & Environmental Science*, 2014, *7*(9), p. 3040-3051.
- [148] Christopher A. HUNTER & Jeremy K. M. SANDERS, « The nature of π - π interactions », *Journal of the American Chemical Society*, 1990, *112*(14), p. 5525-5534.
- [149] Mutasem Omar SINNOKROT & C. David SHERRILL, « Highly accurate coupled cluster potential energy curves for the benzene dimer : Sandwich, T-shaped, and parallel-displaced configurations », *The Journal of Physical Chemistry A*, 2004, *108*(46), p. 10200-10207.
- [150] Steven E. WHEELER, « Local nature of substituent effects in stacking interactions », *Journal of the American Chemical Society*, 2011, *133*(26), p. 10262-10274.
- [151] Anthony P. WEST Jr, Sandro MECOZZI & Dennis A. DOUGHERTY, « Theoretical studies of the supramolecular synthon benzene...hexafluorobenzene », *Journal of Physical Organic Chemistry*, 1997, *10*(5), p. 347-350.
- [152] W. James FEAST, P. Wilfried LÖVENICH, Horst PUSCHMANN & Carlo TALIANI, « Synthesis and structure of 4,4'-bis(2,3,4,5,6-pentafluorostyryl)stilbene, a self-assembling J aggregate based on aryl-fluoroaryl interactions », *Chemical Communications*, 2001, *5*, p. 505-506.
- [153] John R. TUMBLESTON, Brian A. COLLINS, Liqiang YANG, Andrew C. STUART, Eliot GANN, Wei MA, Wei YOU & Harald ADE, « The influence of molecular orientation on organic bulk heterojunction solar cells », *Nature Photonics*, 2014, *8*(5), p. 385-391.
- [154] Jae Woong JUNG, Feng LIU, Thomas P. RUSSELL & Won Ho JO, « Medium bandgap conjugated polymer for high performance polymer solar cells exceeding 9 % power conversion efficiency », *Advanced Materials*, 2015, *27*(45), p. 7462-7468.
- [155] Andrew C. STUART, John R. TUMBLESTON, Huaxing ZHOU, Wentao LI, Shubin LIU, Harald ADE & Wei YOU, « Fluorine substituents reduce charge recombination and drive structure and morphology development in polymer solar cells », *Journal of the American Chemical Society*, 2013, *135*(5), p. 1806-1815.
- [156] Zhengke LI, Haoran LIN, Kui JIANG, Joshua CARPENTER, Yunke LI, Yuhang LIU, Huawei HU, Jingbo ZHAO, Wei MA, Harald ADE & He YAN, « Dramatic performance enhancement for large bandgap thick-film polymer solar cells introduced by a difluorinated donor unit », *Nano Energy*, 2015, *15*, p. 607-615.
- [157] Jea Woong JO, Jae Woong JUNG, Hsin-Wei WANG, Paul KIM, Thomas P. RUSSELL & Won Ho JO, « Fluorination of polythiophene derivatives for high performance organic photovoltaics », *Chemistry of Materials*, 2014, *26*(14), p. 4214-4220.
- [158] Jung Ha PARK, Eui Hyuk JUNG, Jae Woong JUNG & Won Ho JO, « A fluorinated phenylene unit as a building block for high-performance *n*-type semiconducting polymer », *Advanced Materials*, 2013, *25*(18), p. 2583-2588.

- [159] Jae Woong JUNG, Jea Woong JO, Chu-Chen CHUEH, Feng LIU, Won Ho JO, Thomas P. RUSSELL & Alex K.-Y. JEN, « Fluoro-substituted *n*-type conjugated polymers for additive-free all-polymer bulk heterojunction solar cells with high power conversion efficiency of 6.71 % », *Advanced Materials*, 2015, 27(21), p. 3310-3317.
- [160] Florent MONESTIER, Jean-Jacques SIMON, Philippe TORCHIO, Ludovic ESCOUBAS, François FLORY, Sandrine BAILLY, Rémi de BETTIGNIES, Stéphane GUILLEREZ & Christophe DEFRANOUX, « Modeling the short-circuit current density of polymer solar cells based on P3HT:PCBM blend », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2007, 91(5), p. 405-410.
- [161] Xugang GUO, Nanjia ZHOU, Sylvia J. LOU, Jeremy SMITH, Daniel B. TICE, Jonathan W. HENNEK, Rocío Ponce ORTIZ, Juan T. LÓPEZ NAVARRETE, Shuyou LI, Joseph STRZALKA, Lin X. CHEN, Robert P. H. CHANG, Antonio FACCHETTI & Tobin J. MARKS, « Polymer solar cells with enhanced fill factors », *Nature Photonics*, 2013, 7, p. 825-833.
- [162] Heung Gyu KIM, Boseok KANG, Hyomin KO, Jaewon LEE, Jisoo SHIN & Kilwon CHO, « Synthetic tailoring of solid-state order in diketopyrrolopyrrole-based copolymers via intramolecular noncovalent interactions », *Chemistry of Materials*, 2015, 27(3), p. 829-838.
- [163] Natalia K. ZAWACKA, Thomas R. ANDERSEN, Jens W. ANDREASEN, Lea H. ROSSANDER, Henrik F. DAM, Mikkel JØRGENSEN & Frederik C. KREBS, « The influence of additives on the morphology and stability of roll-to-roll processed polymer solar cells studied through *ex situ* and *in situ* X-ray scattering », *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(43), p. 18644-18654.
- [164] Laure BINIEK, Stéphanie POUGET, David DJURADO, Éric GONTHIER, Kim TREMEL, Navaphun KAYUNKID, Elena ZABOROVA, Nicolas CRESPO-MONTEIRO, Olivier BOYRON, Nicolas LECLERC, Sabine LUDWIGS & Martin BRINKMANN, « High-temperature rubbing : A versatile method to align π -conjugated polymers without alignment substrate », *Macromolecules*, 2014, 47(12), p. 3871-3879.
- [165] Yuhan ZHONG, Laure BINIEK, Nicolas LECLERC, Stéphanie FERRY & Martin BRINKMANN, « Segregated versus disordered stacking in two low bandgap alternated copolymers for photovoltaic applications : Impact of polymorphism on optical properties », *Macromolecules*, 2018, 51(11), p. 4238-4249.
- [166] Christoph J. BRABEC, Antonio CRAVINO, Dieter MEISSNER, Niyazi Serdar SARICIFTCI, Thomas FROMHERZ, Minze T. RISPENS, Luis SANCHEZ & Jan C. HUMMELEN, « Origin of the open circuit voltage of plastic solar cells », *Advanced Functional Materials*, 2001, 11(5), p. 374-380.
- [167] David R. LIDE (dir.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 85^e édition, CRC Press, 2014.
- [168] Beatriz CORDERO, Veronica GÓMEZ, Ana E. PLATERO-PRATS, Marc REVÉS, Jorge ECHEVERRÍA, Eduard CREMADES, Flavia BARRAGÁN & Santiago ALVAREZ, « Covalent radii revisited », *Dalton Transactions*, 2008, 21, p. 2832-2838.
- [169] R. Scott ROWLAND & Robin TAYLOR, « Intermolecular nonbonded contact distances in organic crystal structures : Comparison with distances expected from Van der Waals radii », *The Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100(18), p. 7384-7391.
- [170] Steven G. BRATSCHE, « Revised Mulliken electronegativities. I : Calculation and conversion to Pauling units », *Journal of Chemical Education*, 1988, 65(1), p. 34-41.
- [171] A. Louis ALLRED & Eugene G. ROCHOW, « A scale of electronegativity based on electrostatic force », *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1958, 5(4), p. 264-268.
- [172] Ting LEI, Jin-Hu DOU, Zhi-Jun MA, Chen-Jiang LIU, Jie-Yu WANG & Jian PEI, « Chlorination as a useful method to modulate conjugated polymers : Balanced and ambient-stable ambipolar high-performance field-effect transistors and inverters based on chlorinated isoindigo polymers », *Chemical Science*, 2013, 4(6), p. 2477-2452.
- [173] Xiang GAO, Bin HU & Guoli TU, « Straight forward synthesis of conjugated polymers for deep red to NIR PLED containing chlorine atoms on the backbone », *Organic Electronics*, 2014, 15(7), p. 1440-1447.
- [174] Daize MO, Huan WANG, Hui CHEN, Shiwei QU, Pengjie CHAO, Zhen YANG, Leilei TIAN, Yu-An SU, Yu GAO, Bing YANG, Wei CHEN & Feng HE, « Chlorination of low-band-gap polymers : Toward high-performance polymer solar cells », *Chemistry of Materials*, 2017, 29(7), p. 2819-2830.
- [175] Brooks A. JONES, Antonio FACCHETTI, Michael R. WASIELEWSKI & Tobin J. MARKS, « Tuning orbital energetics in arylene diimide semiconductors. Materials design for ambient stability of *n*-type charge transport », *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(49), p. 15259-15278.
- [176] Mang-Mang LING, Peter ERK, Marcos GOMEZ, Martin KOENEMANN, Jason LOCKLIN & Zhenan BAO, « Air-stable *n*-channel organic semiconductors based on perylene diimide derivatives without strong electron withdrawing groups », *Advanced Materials*, 2007, 19(8), p. 1123-1127.

- [177] Marcel GSÄNGER, Joon Hak OH, Martin KÖNEMANN, Hans Wolfgang HÖFFKEN, Ana-Maria KRAUSE, Zhenan BAO & Frank WÜRTHNER, « A crystal-engineered hydrogen-bonded octachloroperylene diimide with a twisted core : An *n*-channel organic semiconductor », *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, *49*(4), p. 740-743.
- [178] Qunping FAN, Qinglian ZHU, Zhuo XU, Wenyan SU, Juan CHEN, Jingnan WU, Xia GUO, Wei MA, Maojie ZHANG & Yongfang LI, « Chlorine substituted 2D-conjugated polymer for high-performance polymer solar cells with 13.1 % efficiency *via* toluene processing », *Nano Energy*, 2018, *48*, p. 413-420.
- [179] Shaoqing ZHANG, Yunpeng QIN, Jie ZHU & Jianhui HOU, « Over 14 % efficiency in polymer solar cells enabled by a chlorinated polymer donor », *Advanced Materials*, 2018, *30*(20), p. 1800868.
- [180] Chenhao ZHANG, Ke SHI, Kang CAI, Jiajun XIE, Ting LEI, Qifan YAN, Jie-Yu WANG, Jian PEI & Dahui ZHAO, « Cyano- and chloro-substituted coronene diimides as solution-processable electron-transporting semiconductors », *Chemical Communications*, 2015, *51*(33), p. 7144-7147.
- [181] Xiang GAO, Jiulin SHEN, Bin HU & Guoli TU, « A straightforward synthesis of chlorine-bearing donor-acceptor alternating copolymers with deep frontier orbital levels », *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2014, *215*(14), p. 1388-1395.
- [182] Gi-Seong RYU, Zhihua CHEN, Hakan USTA, Yong-Young NOH & Antonio FACCHETTI, « Naphthalene diimide-based polymeric semiconductors. Effect of chlorine incorporation and *n*-channel transistors operating in water », *MRS Communications*, 2016, *6*, p. 47-60.
- [183] Jiaming HUANG, Lingchao XIE, Ling HONG, Lirong WU, Yufang HAN, Tingting YAN, Jianqi ZHANG, Liqiang ZHU, Zhixiang WEI & Ziyi GE, « Significant influence of halogenation on the energy levels and molecular configurations of polymers in DTBDT-based polymer solar cells », *Materials Chemistry Frontiers*, 2019, *3*(6), p. 1244-1252.
- [184] Beibei QIU, Shanshan CHEN, Hongneng LI, Zhenghui LUO, Jia YAO, Chenkai SUN, Xiaojun LI, Lingwei XUE, Zhi-Guo ZHANG, Changduk YANG & Yongfang LI, « A simple approach to prepare chlorinated polymer donors with low-lying HOMO level for high performance polymer solar cells », *Chemistry of Materials*, 2019, *31*(17), p. 6558-6567.
- [185] Pengjie CHAO, Zhao MU, Huan WANG, Daize MO, Hui CHEN, Hong MENG, Wei CHEN & Feng HE, « Chlorination of side chains : A strategy for achieving a high open circuit voltage over 1.0 V in benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene-based non-fullerene solar cells », *ACS Applied Energy Materials*, 2018, *1*(5), p. 2365-2372.
- [186] Zhitian LIU, Yerun GAO, Jun DONG, Minlang YANG, Ming LIU, Yu ZHANG, Jing WEN, Haibo MA, Xiang GAO, Wei CHEN & Ming SHAO, « Chlorinated wide-bandgap donor polymer enabling annealing free non-fullerene solar cells with the efficiency of 11.5 % », *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018, *9*(24), p. 6955-6962.
- [187] Yubao ZHANG, Xiang GAO, Junli LI & Guoli TU, « Highly selective palladium-catalyzed Stille coupling reaction toward chlorine-containing NIR electroluminescence polymers », *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, *3*(28), p. 7463-7468.
- [188] Shiwei QU, Huan WANG, Daize MO, Pengjie CHAO, Zhen YANG, Longji LI, Leilei TIAN, Wei CHEN & Feng HE, « Fine tuning of open-circuit voltage by chlorination in thieno[3,4-*b*]thiophene-benzodithiophene terpolymers toward enhanced solar energy conversion », *Macromolecules*, 2017, *50*(13), p. 4962-4971.
- [189] Zhiming HU, Hui CHEN, Jianfei QU, Xiaowei ZHONG, Pengjie CHAO, Mo XIE, Wei LU, Anhua LIU, Leilei TIAN, Yu-An SU, Wei CHEN & Feng HE, « Design and synthesis of chlorinated benzothiadiazole-based polymers for efficient solar energy conversion », *ACS Energy Letters*, 2017, *2*(4), p. 753-758.
- [190] D. T. CLARK, John N. MURRELL & John M. TEDDER, « The magnitudes and signs of the inductive and mesomeric effects of the halogens », *Journal of the Chemical Society*, 1963, *234*, p. 1250-1253.
- [191] Pengjie CHAO, Huan WANG, Daize MO, Hong MENG, Wei CHEN & Feng HE, « Synergistic effects of chlorination and a fully two-dimensional side-chain design on molecular energy level modulation toward non-fullerene photovoltaics », *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, *6*(7), p. 2942-2951.
- [192] Xiaowei ZHONG, Hui CHEN, Meijing WANG, Shenglong GAN, Qiming HE, Wei CHEN & Feng HE, « Synergistic effect of chlorination and selenophene : Achieving elevated solar conversion in highly aggregated systems », *Macromolecules*, 2019, *52*(6), p. 2393-2401.
- [193] F. R. DIAZ, R. H. TAGLE, L. GARGALLO, D. RADIC & J. B. GONZÁLEZ, « Poly(tetrachloro-*p*-phenylene-selenide) synthesis », *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 1987, *25*(5), p. 1449-1450.
- [194] Ming Lee TANG, Joon Hak OH, Anna Devi REICHARDT & Zhenan BAO, « Chlorination : A general route toward electron transport in organic semiconductors », *Journal of the American Chemical Society*, 2009, *131*(10), p. 3733-3740.

- [195] Xiaofeng XU, Zhaojun LI, Junke WANG, Baojun LIN, Wei MA, Yangjun XIA, Mats R. ANDERSSON, René A. J. JANSSEN & Ergang WANG, « High-performance all-polymer solar cells based on fluorinated naphthalene diimide acceptor polymers with fine-tuned crystallinity and enhanced dielectric constants », *Nano Energy*, 2018, 45, p. 368-379.
- [196] Zhen YANG, Hui CHEN, Huan WANG, Daize MO, Longzhu LIU, Pengjie CHAO, Yulin ZHU, Chuanjun LIU, Wei CHEN & Feng HE, « The integrated adjustment of chlorine substitution and two-dimensional side chain of low band gap polymers in organic solar cells », *Polymer Chemistry*, 2018, 9(8), p. 940-947.
- [197] Jianfei QU, Hui CHEN, Jiadong ZHOU, Hanjian LAI, Tao LIU, Pengjie CHAO, Duning LI, Zengqi XIE, Feng HE & Yuguang MA, « Chlorine atom-induced molecular interlocked network in a non-fullerene acceptor », *Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(46), p. 39992-40000.
- [198] Yanan WU, Cunbin AN, Lanlan SHI, Liyan YANG, Yunpeng QIN, Ningning LIANG, Chang HE, Zhaohui WANG & Jianhui HOU, « The crucial role of chlorinated thiophene orientation in conjugated polymers for photovoltaic devices », *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(39), p. 12911-12915.
- [199] Huan WANG, Pengjie CHAO, Hui CHEN, Zhao MU, Wei CHEN & Feng HE, « Simultaneous increase in open-circuit voltage and efficiency of fullerene-free solar cells through chlorinated thieno[3,4-*b*]thiophene polymer donor », *ACS Energy Letters*, 2017, 2(9), p. 1971-1977.

Chapitre III

- [1] Itaru OSAKA, Masafumi SHIMAWAKI, Hiroki MORI, Iori DOI, Eigo MIYAZAKI, Tomoyuki KOGANEZAWA & Kazuo TAKIMIYA, « Synthesis, characterization, and transistor and solar cell applications of a naphthobis-thiadiazole-based semiconducting polymer », *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(7), p. 3498-3507.
- [2] Yuhang LIU, Jingbo ZHAO, Zhengke LI, Cheng MU, Wei MA, Huawei HU, Kui JIANG, Haoran LIN, Harald ADE & He YAN, « Aggregation and morphology control enables multiple cases of high-efficiency polymer solar cells », *Nature Communications*, 2014, 5, p. 5293.
- [3] Huaxing ZHOU, Liqiang YANG, Andrew C. STUART, Samuel C. PRICE, Shubin LIU & Wei YOU, « Development of fluorinated benzothiadiazole as a structural unit for a polymer solar cell of 7 % efficiency », *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(13), p. 2995-2998.
- [4] Jea Woong JO, Jae Woong JUNG, Hsin-Wei WANG, Paul KIM, Thomas P. RUSSELL & Won Ho JO, « Fluorination of polythiophene derivatives for high performance organic photovoltaics », *Chemistry of Materials*, 2014, 26(14), p. 4214-4220.
- [5] Mengmeng LI, Cunbin AN, Tomasz MARSZALEK, Martin BAUMGARTEN, He YAN, Klaus MÜLLEN & Wojciech PISULA, « Controlling the surface organization of conjugated donor-acceptor polymers by their aggregation in solution », *Advanced Materials*, 2016, 28(42), p. 9430-9438.
- [6] Kuan-Yi WU, Chun-Chieh CHIU, Wei-Tsung CHUANG, Chien-Lung WANG & Chain-Shu HSU, « The backbone rigidity and its influence on the morphology and charge mobility of FBT based conjugated polymers », *Polymer Chemistry*, 2015, 6(8), p. 1309-1315.
- [7] Meng QIU, Dangqiang ZHU, Linyin YAN, Ning WANG, Liangliang HAN, Xichang BAO, Zurong DU, Yingli NIU & Renqiang YANG, « Strategy to manipulate molecular orientation and charge mobility in D-A type conjugated polymer through rational fluorination for improvements of photovoltaic performances », *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(40), p. 22757-22765.
- [8] In-Bok KIM, Soo-Young JANG, Yeong-A KIM, Rira KANG, In-Sik KIM, Do-Kyeong KO & Dong-Yu KIM, « Multifluorination toward high-mobility ambipolar and unipolar *n*-type donor-acceptor conjugated polymers based on isoindigo », *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(28), p. 24011-24019.
- [9] Tonghui WANG, Xian-Kai CHEN, Ajith ASHOKAN, Zilong ZHENG, Mahesh Kumar RAVVA & Jean-Luc BRÉDAS, « Bulk heterojunction solar cells : Impact of minor structural modifications to the polymer backbone on the polymer-fullerene mixing and packing and on the fullerene-fullerene connecting network », *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(14), p. 1705868.
- [10] Amsalu EFREM, Kai WANG, Tao JIA & Mingfeng WANG, « Direct arylation polymerization toward a narrow bandgap donor-acceptor conjugated polymer of alternating 5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole and alkyl-quarternarythiophene : From synthesis, optoelectronic properties to devices », *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 2017, 55(11), p. 1869-1879.
- [11] Laure BINIEK, « Polymères semi-conducteurs à faible largeur de bande interdite : de la synthèse au dispositif photovoltaïque organique », thèse de doctorat sous la direction de Thomas HEISER et Georges HADZIOANNOU, université de Strasbourg, 2010.

- [12] Laure BINIEK, Christos L. CHOCHOS, Nicolas LECLERC, Georges HADZIOANNOU, Joannis K. KALLITSIS, Rony BECHARA, Patrick LÉVÊQUE & Thomas HEISER, « A [3,2-*b*]thienothiophene-*alt*-benzothiadiazole copolymer for photovoltaic applications : Design, synthesis, material characterization and device performances », *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(28), p. 4946-4951.
- [13] Laure BINIEK, Sadiara FALL, Christos L. CHOCHOS, Denis V. ANOKHIN, Dimitri A. IVANOV, Nicolas LECLERC, Patrick LÉVÊQUE & Thomas HEISER, « Impact of the alkyl side chains on the optoelectronic properties of a series of photovoltaic low-band-gap copolymers », *Macromolecules*, 2010, 43(23), p. 9779-9786.
- [14] Laure BINIEK, Sadiara FALL, Christos L. CHOCHOS, Nicolas LECLERC, Patrick LÉVÊQUE & Thomas HEISER, « Optimization of the side-chain density to improve the charge transport and photovoltaic performances of a low band gap copolymer », *Organic Electronics*, 2012, 13(1), p. 114-120.
- [15] Laure BINIEK, Christos L. CHOCHOS, Nicolas LECLERC, Olivier BOYRON, Sadiara FALL, Patrick LÉVÊQUE & Thomas HEISER, « 3,6-dialkylthieno[3,2-*b*]thiophene moiety as a soluble and electron donating unit preserving the coplanarity of photovoltaic low band gap copolymers », *Journal of Polymer Science, Part A : Polymer Chemistry*, 2012, 50(9), p. 1861-1868.
- [16] Sadiara FALL, Laure BINIEK, Nicolas LECLERC, Patrick LÉVÊQUE & Thomas HEISER, « Ambipolar charge transport in polymer:fullerene bulk heterojunctions for different polymer side-chains », *Applied Physics Letters*, 2012, 101(12), p. 123301.
- [17] Sadiara FALL, Laure BINIEK, Yaroslav ODARCHENKO, Denis V. ANOKHIN, Grégoire de TOURNADRE, Patrick LÉVÊQUE, Nicolas LECLERC, Dimitri A. IVANOV, Olivier SIMONETTI, Louis GIRAUDET & Thomas HEISER, « Tailoring the microstructure and charge transport in conjugated polymers by alkyl side-chain engineering », *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(2), p. 286-294.
- [18] Yuhan ZHONG, Laure BINIEK, Nicolas LECLERC, Stéphanie FERRY & Martin BRINKMANN, « Segregated versus disordered stacking in two low bandgap alternated copolymers for photovoltaic applications : Impact of polymorphism on optical properties », *Macromolecules*, 2018, 51(11), p. 4238-4249.
- [19] Olzhas A. IBRAIKULOV, Chheng NGOV, Patricia CHÁVEZ, Ibrahim BULUT, Benoît HEINRICH, Olivier BOYRON, Kirill L. GERASIMOV, Dimitri A. IVANOV, Sufal SWARAJ, Stéphane MÉRY, Nicolas LECLERC, Patrick LÉVÊQUE & Thomas HEISER, « Face-on orientation of fluorinated polymers conveyed by long alkyl chains : A prerequisite for high photovoltaic performances », *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(25), p. 12038-12045.
- [20] Yan WANG, Xin XIN, Yong LU, Ting XIAO, Xiaofeng XU, Ni ZHAO, Xiao HU, Beng S. ONG & Siu Choon NG, « Substituent effects on physical and photovoltaic properties of 5,6-difluorobenzo[*c*][1,2,5]thiadiazole-based D-A polymers : Toward a donor design for high performance polymer solar cells », *Macromolecules*, 2013, 46(24), p. 9587-9592.
- [21] Shaoqing ZHANG, Bei YANG, Delong LIU, Hao ZHANG, Wenchao ZHAO, Qi WANG, Chang HE & Jianhui HOU, « Correlations among chemical structure, backbone conformation, and morphology in two highly efficient photovoltaic polymer materials », *Macromolecules*, 2015, 49(1), p. 120-126.
- [22] Begoña MILIÁN MEDINA, Dorothee WASSERBERG, Stefan C. J. MESKERS, Elena MENA-OSTERITZ, Peter BÄUERLE & Johannes GIERSCHE, « EDOT-type materials : Planar but not rigid », *The Journal of Physical Chemistry A*, 2008, 112(51), p. 13282-13286.
- [23] Letian DOU, Chun-Chao CHEN, Ken YOSHIMURA, Kenichiro OHYA, Wei-Hsuan CHANG, Jing GAO, Yongsheng LIU, Éric RICHARD & Yang YANG, « Synthesis of 5*H*-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyran as an electron-rich building block for donor-acceptor type low-bandgap polymers », *Macromolecules*, 2013, 46(9), p. 3384-3390.
- [24] Kok-Haw ONG, Siew-Lay LIM, Jun LI, Hoi-Ka WONG, Huei-Shuan TAN, Ting-Ting LIN, Lionel C.-H. MOH, John C. de MELLO & Zhi-Kuan CHEN, « Design and synthesis of benzothiadiazole-oligothiophene polymers for organic solar cell applications », *Polymer Chemistry*, 2013, 4(6), p. 1863-1873.
- [25] Jae Hoon YUN, Hyungju AHN, Phillip LEE, Min Jae KO & Hae Jung SON, « Development of highly crystalline donor-acceptor-type random polymers for high performance large-area organic solar cells », *Macromolecules*, 2017, 50(19), p. 7567-7576.
- [26] Iain McCULLOCH, Martin HEENEY, Clare BAILEY, Kristijonas GENEVICIUS, Iain MACDONALD, Maxim SHKUNOV, David SPARROWE, Steve TIERNEY, Robert WAGNER, Weimin ZHANG, Michael L. CHABINYC, R. Joseph KLINE, Michael D. MCGEHEE & Michael F. TONEY, « Liquid-crystalline semiconducting polymers with high charge-carrier mobility », *Nature Materials*, 2006, 5, p. 328-333.
- [27] Zhiming HU, Hui CHEN, Jianfei QU, Xiaowei ZHONG, Pengjie CHAO, Mo XIE, Wei LU, Anhua LIU, Leilei TIAN, Yu-An SU, Wei CHEN & Feng HE, « Design and synthesis of chlorinated benzothiadiazole-based polymers for efficient solar energy conversion », *ACS Energy Letters*, 2017, 2(4), p. 753-758.

- [28] Zhengguo ZHU, Hualong PAN, Martin DREES, Hakan USTA & Shaofeng LU, « Conjugated polymers and their use in optoelectronic devices », WO 2012054910, 2012.
- [29] Michael J. THERIEN & Kimihiro SUSUMU, « Novel conjugated materials featuring proquinoidal units and zinc porphyrins », WO 2007081991, 2007.
- [30] Alessandra GIANONCELLI, Giorgio COZZA, Andrzej ORZESZKO, Flavio MEGGIO, Zygmunt KAZIMIERCZUK & Lorenzo A. PINNA, « Tetraiodobenzimidazoles are potent inhibitors of protein kinase CK2 », *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2009, 17(20), p. 7281-7289.
- [31] John F. HARTWIG, *Organotransition Metal Chemistry, from Bonding to Catalysis*, University Science Books, 2010.
- [32] Pablo ESPINET & Antonio M. ECHAVARREN, « The mechanisms of the Stille reaction », *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(36), p. 4704-4734.
- [33] John Kenneth STILLE, « The palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organotin reagents with organic electrophiles », *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1986, 25(6), p. 508-524.
- [34] Yubao ZHANG, Xiang GAO, Junli LI & Guoli TU, « Highly selective palladium-catalyzed Stille coupling reaction toward chlorine-containing NIR electroluminescence polymers », *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(28), p. 7463-7468.
- [35] D. R. COULSON, L. C. SATEK & S. O. GRIM, « Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) », *Inorganic Syntheses*, vol. XIII, McGraw-Hill Inc., 1972.
- [36] Q. XU, J. WANG, S. CHEN, W. LI & H. WANG, « Synthesis and characterization of naphthalene diimide polymers based on donor-acceptor system for polymer solar cells », *eXPRESS Polymer Letters*, 2013, 7(10), p. 842-851.
- [37] Pramod Kandoth MADATHIL, Shinuk CHO, Sinil CHOI, Tae-Dong KIM & Kwang-Sup LEE, « Synthesis and characterization of cyclopentadithiophene and thienothiophene-based polymers for organic thin-film transistors and solar cells », *Macromolecular Research*, 2018, 26(10), p. 934-941.
- [38] Sergio TRASATTI, « The absolute electrode potential : an explanatory note », *Pure and Applied Chemistry*, 1986, 58(7), p. 955-966.

Chapitre IV

- [1] Christian B. NIELSEN & Thomas BJØRNHOLM, « New regiosymmetrical dioxopyrrolo- and dihydropyrrolo-functionalized polythiophenes », *Organic Letters*, 2004, 6(19), p. 3381-3384.
- [2] Rylan M. W. WOLFE & John R. REYNOLDS, « Direct imide formation from thiophene dicarboxylic acids gives expanded side-chain selection in thienopyrrolediones », *Organic Letters*, 2017, 19(5), p. 996-999.
- [3] Yong ZHANG, Steven K. HAU, Hin-Lap YIP, Ying SUN, Orb ACTON & Alex K.-Y. JEN, « Efficient polymer solar cells based on the copolymers of benzodithiophene and thienopyrroledione », *Chemistry of Materials*, 2010, 22(9), p. 2696-2698.
- [4] Mingjie ZHOU, Ping WANG, Zhenhua ZHANG & Lusheng LIANG, « Photovoltaic polymer material, preparation method and use thereof », WO 2012088698, 2012.
- [5] Alan R. KATRITZKY (dir.), *Handbook of Heterocyclic Chemistry*, Pergamon Press, 1985.
- [6] Jonathan CLAYDEN, Nick GREEVES & Stuart WARREN, *Organic Chemistry*, 2^e édition, Oxford University Press, 2012; trad. André POUSSE, *Chimie organique*, 2^e édition, De Boeck Supérieur, 2013.
- [7] Alasdair H. NELSON & Ann-Sofie ALLARD, *Environmental Degradation and Transformation of Organic Chemicals*, CRC Press, 2008.
- [8] Thies THIEMANN, « Thiophene S-oxides », in Peter NDIBEWU (dir.), *Chalcogen Chemistry*, IntechOpen, 2019.
- [9] Susanne SALZMANN, Martin KLEINSCHMIDT, Jörg TATCHEN, Rainer WEINKAUF & Christel M. MARIAN, « Excited states of thiophene : Ring opening as deactivation mechanism », *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, 10(3), p. 380-392.
- [10] Michael SCHNÜRCH, Markus SPINA, Ather Farooq KHAN, Marko D. MIHOVILOVIC & Peter STANETTY, « Halogen dance reactions – A review », *Chemical Society Reviews*, 2007, 36(7), p. 1046-1057.
- [11] Timothy C. PARKER & Seth R. MARDER, *Synthetic Methods in Organic Electronic and Photonic Materials. A Practical Guide*, Royal Society of Chemistry, 2015.
- [12] Roman BOBROVSKY, Christian HAMETNER, Wolfram KALT & Johannes FRÖHLICH, « Selective halogen dance reactions at 5,5'-dibromo-2,2'-bithiophene », *Heterocycles*, 2008, 76(2), p. 1249-1259.

- [13] Joke J. APPERLOO, René A. J. JANSSEN, Patrick R. L. MALENFANT, Lambertus GROENENDAAL & Jean M. J. FRÉCHET, « Redox states of well-defined π -conjugated oligothiophenes functionalized with poly(benzyl ether) dendrons », *Journal of the American Chemical Society*, 2000, *122*(29), p. 7042-7051.
- [14] Pierre M. BEAUJUGE, John R. REYNOLDS, Stefan M. ELLINGER & Chad Martin AMB, « Black soluble conjugated polymers with high charge carrier mobilities and manufacture of fused donor-acceptor conjugated polymers », WO 2010062948, 2010.
- [15] Jea Woong JO, Jae Woong JUNG, Hsin-Wei WANG, Paul KIM, Thomas P. RUSSELL & Won Ho JO, « Fluorination of polythiophene derivatives for high performance organic photovoltaics », *Chemistry of Materials*, 2014, *26*(14), p. 4214-4220.
- [16] Kazuaki KAWASHIMA, Tomohiro FUKUHARA, Yōsuke SUDA, Yasuhito SUZUKI, Tomoyuki KOGANEZAWA, Hiroyuki YOSHIDA, Hideo OHKITA, Itaru OSAKA & Kazuo TAKIMIYA, « Implication of fluorine atom on electronic properties, ordering structures, and photovoltaic performance in naphthobisthiadiazole-based semiconducting polymers », *Journal of the American Chemical Society*, 2016, *138*(32), p. 10265-10275.
- [17] Mohammad Afsar UDDIN, Youngkwona KIM, Robert YOUNTS, Wonho LEE, Bhoj GAUTAM, Joonhyeong CHOI, Cheng WANG, Kenan GUNDOGDU, Bumjoon J. KIM & Han Young WOO, « Controlling energy levels and blend morphology for all-polymer solar cells via fluorination of a naphthalene diimide-based copolymer acceptor », *Macromolecules*, 2016, *49*(17), p. 6374-6383.
- [18] Chang Eun SONG, Won Seok SHIN, Sang Jin MOON, Jong Cheol LEE, Sang Gyu LEE & Quoc Viet HOANG, « Polymer polymerized with specific proportion of monomer, method for manufacturing thereof and organic semiconductor device comprising thereof », KR 1799929, 2017.
- [19] David R. LIDE (dir.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 85^e édition, CRC Press, 2014.
- [20] Steven G. BRATSCHE, « Revised Mulliken electronegativities. I : Calculation and conversion to Pauling units », *Journal of Chemical Education*, 1988, *65*(1), p. 34-41.
- [21] A. Louis ALLRED & Eugene G. ROCHOW, « A scale of electronegativity based on electrostatic force », *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1958, *5*(4), p. 264-268.
- [22] Geoffrey T. CRISP, « Palladium mediated formation of bithiophenes », *Synthetic Communications*, 1989, *19*(1-2), p. 307-316.
- [23] Salo GRONOWITZ & Arne SVENSSON, « On the ring-opening of some 3-lithiobithienyls and 3'-lithio- α -terthienyls », *Israel Journal of Chemistry*, 1986, *27*(1), p. 25-28.
- [24] Jacques KAGAN & Sudershan K. ARORA, « The synthesis of α -thiophene oligomers by oxidative coupling of 2-lithiothiophenes », *Heterocycles*, 1983, *20*(10), p. 1937-1940.
- [25] S. M. Humayun KABIR, Mami MIURA, Shigeru SASAKI, Genta HARADA, Yoshiyuki KUWATANI, Masato YOSHIDA & Masahiko IYODA, « New syntheses of tricyclic thiophenes and cyclic tetrathiophenes using transition-metal-catalyzed cyclization », *Heterocycles*, 2000, *52*(2), p. 761-774.
- [26] Jean-Pierre MORIZUR, « Action du chlorure cobalteux anhydre et du nitrate d'uranyle déshydraté sur quelques organomagnésiens et organolithiens aromatiques. I : Réactions de couplage », *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1964, *6*, p. 1331-1337.
- [27] Richard D. CHAMBERS, *Fluorine in Organic Chemistry*, Blackwell Publishing, 2004.
- [28] Giorgio CERICHELLI, Maria Elisa CRESTONI & Simonetta FORNARINI, « The fluorination of simple five-membered heteroaromatic compounds with elemental fluorine », *Gazzetta Chimica Italiana*, 1990, *120*, p. 749-755.
- [29] Eileen M. O'LEARY, David J. JONES, Fíona P. O'DONOVAN & Timothy P. O'SULLIVAN, « Synthesis of fluorinated oxygen- and sulfur-containing heteroaromatics », *Journal of Fluorine Chemistry*, 2015, *176*, p. 93-120.
- [30] Hans FINKELSTEIN, « Darstellung organischer Jodide aus den entsprechenden Bromiden und Chloriden », *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1910, *43*(2), p. 1528-1532.
- [31] Artis KLAPARS & Stephen L. BUCHWALD, « Copper-catalyzed halogen exchange in aryl halides : An aromatic Finkelstein reaction », *Journal of the American Chemical Society*, 2002, *124*(50), p. 14844-14845.
- [32] G. C. FINGER & Carl W. KRUSE, « Aromatic fluorine compounds. VII : Replacement of aromatic -Cl and -NO₂ groups by -F », *Journal of the American Chemical Society*, 1956, *78*(23), p. 6034-6037.
- [33] Ahmed EL KASSMI, Fabienne FACHE & Marc LEMAIRE, « A convenient synthesis of 3-fluorothiophene », *Synthetic Communications*, 1994, *24*, p. 95-101.
- [34] Martin POMERANTZ & Nashaat TURKMAN, « A facile and improved synthesis of 3-fluorothiophene », *Synthesis*, 2008, *15*, p. 2333-2336.

- [35] Traugott SANDMEYER, « Ueber die Ersetzung der Amidgruppe durch Chlor in den aromatischen Substanzen », *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*, 1884, 17(2), p. 1633-1635 ; « Ueber die Ersetzung der Amidgruppe durch Chlor, Brom und Cyan in den aromatischen Substanzen », *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*, 1884, 17(2), p. 2650-2653.
- [36] Herbert H. HODGSON, « The Sandmeyer reaction », *Chemical Reviews*, 1947, 40(2), p. 251-277.
- [37] Jay K. KOCHI, « The mechanism of the Sandmeyer and Meerwein reactions », *Journal of the American Chemical Society*, 1957, 79(11), p. 2942-2948.
- [38] Theodore COHEN, Albert G. DIETZ J^r & Jane R. MISER, « A simple preparation of phenols from diazonium ions via the generation and oxidation of aryl radicals by copper salts », *The Journal of Organic Chemistry*, 1977, 42(12), p. 2053-2058.
- [39] Jian-Jun DAI, Chi FANG, Bin XIAO, Jun YI, Jun XU, Zhao-Jing LIU, Xi LU, Lei LIU & Yao FU, « Copper-promoted Sandmeyer trifluoromethylation reaction », *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(23), p. 8436-8439.
- [40] Günther BALZ & Günther SCHIEMANN, « Über aromatische Fluorverbindungen. I : Ein neues Verfahren zu ihrer Darstellung », *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*, 1927, 60(5), p. 1186-1190.
- [41] Carlos CORRAL, Ana LASSO, Jaime LISSAVEYZKY, Alberto Sánchez ALVAREZ-INSUA & Ana VALDEOLMILLOS, « The behaviour of vicinal alkyl aminothiophenecarboxylates in the Sandmeyer and Schiemann reactions », *Heterocycles*, 1985, 23(6), p. 1431-1435.
- [42] Farzad KOBARFARD, Joel F. KAUFFMANN & Walter J. BOYKO, « Attempted syntheses of aminofluorothiophenes », *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1999, 36(5), p. 1247-1251.
- [43] André A. KIRYANOV, Alexander J. SEED & Paul SAMPSON, « Ring fluorinated thiophenes : Applications to liquid crystal synthesis », *Tetrahedron Letters*, 2001, 42(50), p. 8797-8800.
- [44] Thomas BURA, Serge BEAUPRÉ, Olzhas A. IBRAIKULOV, Marc-André LÉGARÉ, Jesse QUINN, Patrick LÉVÊQUE, Thomas HEISER, Yuning LI, Nicolas LECLERC & Mario LECLERC, « New fluorinated dithienyl-diketopyrrolopyrrole monomers and polymers for organic electronics », *Macromolecules*, 2017, 50(18), p. 7080-7090.
- [45] Heinz W. GSCHWEND & Herman R. RODRIGUEZ, « Heteroatom-facilitated lithiations », *Organic Reactions*, vol. 26, John Wiley & Sons, 1979.
- [46] Richard K. HAYNES, Simone C. VONWILLER & Matthew R. LUDERER, « *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine », *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, 2001.
- [47] Raymond F. GAMACHE, Christopher WALDMANN & Jennifer M. MURPHY, « Copper-mediated oxidative fluorination of aryl stannanes with fluoride », *Organic Letters*, 2016, 18(18), p. 4522-4525.
- [48] Xin GUO, Sreenivasa Reddy PUNIREDDI, Martin BAUMGARTEN, Wojciech PISULA & Klaus MÜLLEN, « Benzo-trithiophene-based donor-acceptor copolymers with distinct supramolecular organizations », *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(20), p. 8404-8407.
- [49] Neil THOMSON, Alexander L. KANIBOLOTSKY, Joseph CAMERON, Tell TUTTLE, Neil J. FINDLAY & Peter J. SKABARA, « Incorporation of perfluorohexyl-functionalised thiophenes into oligofluorene-truxenes : synthesis and physical properties », *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 2013, 9, p. 1243-1251.
- [50] C. CARVAJAL, K. J. TÖLLE, Johannes SMID & Michael SZWARC, « Studies of solvation phenomena of ions and ion pairs in dimethoxyethane and tetrahydrofuran », *Journal of the American Chemical Society*, 1965, 87(24), p. 5548-5553.
- [51] Donald J. METZ & Althea GLINES, « Density, viscosity, and dielectric constant of tetrahydrofuran between -78 and 30° », *The Journal of Physical Chemistry*, 1967, 71(4), p. 1158.
- [52] Marwan R. KAMAL, Samir A. AL-TAWHEEL, Mustafa M. EL-ABADELAH & Khalid M. ABU AJAJ, « Synthesis of α -thiophene oligomers via organotin compounds », *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 1997, 127, p. 65-74.
- [53] Weiping SU, Sameer URGONKAR, Patrick A. MCLAUGHLIN & John G. VERKADE, « Highly active palladium catalysts supported by bulky proazaphosphatane ligands for Stille cross-coupling : Coupling of aryl and vinyl chlorides, room temperature coupling of aryl bromides, coupling of aryl triflates, and synthesis of sterically hindered biaryls », *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(50), p. 16433-16439.
- [54] Ryan Yeh-Yung LIN, Hung-Wen LIN, Yung-Sheng YEN, Chia-Hao CHANG, Hsien-Hsin CHOU, Ping-Wei CHEN, Chih-Yu HSU, Yung-Chung CHEN, Jiann T. LIN & Kuo-Chuan HO, « 2,6-conjugated anthracene sensitizers for high-performance dye-sensitized solar cells », *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(8), p. 2477-2486.

- [55] Yao GAO, Yunfeng DENG, Hongkun TIAN, Jidong ZHANG, Donghang YAN, Yanhou GENG & Fosong WANG, « Multifluorination toward high-mobility ambipolar and unipolar *n*-type donor-acceptor conjugated polymers based on isoindigo », *Advanced Materials*, 2017, 29(13), p. 1606217.
- [56] Ian T. BARNISH, Peter E. CROSS, Roger P. DICKINSON, Michael J. PARRY & Michael J. RANDALL, « Cerebrovasodilatation through selective inhibition of the enzyme carbonic anhydrase. III : 5-(arythio)-, 5-(arylsulfinyl)-, and 5-(arylsulfonyl)thiophene-2-sulfonamides », *Journal of Medicinal Chemistry*, 1981, 24(8), p. 959-964.
- [57] Sarada P. MISHRA, Akshaya K. PALAI, Ritu SRIVASTAVA, Modeeparampil N. KAMALASANAN & Manoranjan PATRI, « Dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrole-alkylthiophene-benzo[*c*][1,2,5]thiadiazole-based highly stable and low band gap polymers for polymer light-emitting diodes », *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 2009, 47(23), p. 6514-6525.
- [58] Chao-Ying YU, Bao-Tsan KO, Ching TING & Chih-Ping CHEN, « Two-dimensional regioregular polythiophenes with conjugated side chains for use in organic solar cells », *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2009, 93(5), p. 613-620.
- [59] Sebastian FÖRTSCH, Astrid VOGT & Peter BÄUERLE, « New methods for the synthesis of 4*H*-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrole », *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2017, 30(9), p. 3743.
- [60] Gi-Seong RYU, Zhihua CHEN, Hakan USTA, Yong-Young NOH & Antonio FACCHETTI, « Naphthalene diimide-based polymeric semiconductors. Effect of chlorine incorporation and *n*-channel transistors operating in water », *MRS Communications*, 2016, 6, p. 47-60.
- [61] Victor J. CEE, Holly L. DEAK, Bingfan DU, Stephanie D. GEUNS-MEYER, Brian L. HODOUS, Hanh Nho NGUYEN, Philip R. OLIVIERI, Vinod F. PATEL, Karina ROMERO & Laurie SCHENKEL, « Aurora kinase modulators and method of use », WO 2007087276, 2007.

Chapitre V

- [1] Christian B. NIELSEN & Thomas BJØRNHOLM, « New regiosymmetrical dioxopyrrolo- and dihydropyrrolo-functionalized polythiophenes », *Organic Letters*, 2004, 6(19), p. 3381-3384.
- [2] Rylan M. W. WOLFE & John R. REYNOLDS, « Direct imide formation from thiophene dicarboxylic acids gives expanded side-chain selection in thienopyrrolediones », *Organic Letters*, 2017, 19(5), p. 996-999.
- [3] Giles M. PRENTICE, Sofia I. PASCU, Sorin V. FILIP, Kevin R. WEST & G. Dan PANTOS, « Aromatic donor-acceptor interactions in non-polar environments », *Chemical Communications*, 2015, 51(39), p. 8265-8268.
- [4] Harry Raymond ING & Richard Helmuth Fred MANSKE, « A modification of the Gabriel synthesis of amines », *Journal of the Chemical Society*, 1926, 129, p. 2348-2351.
- [5] Dugang CHEN, Yan ZHAO, Cheng ZHONG, Siqi GAO, Gui YU, Yunqi LIU & Jingui QIN, « Effect of polymer chain conformation on field-effect transistor performance : Synthesis and properties of two arylene imide based D-A copolymers », *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(29), p. 14639-14644.
- [6] Max GARCÍA-MELCHOR, Ataulpa A. C. BRAGA, Agustí LLEDÓS, Gregori UJAQUE & Feliu MASERAS, « Computational perspective on Pd-catalyzed C-C cross-coupling reaction mechanisms », *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(11), p. 2626-2634.
- [7] Jae Woong JUNG, Thomas P. RUSSELL & Won Ho JO, « Highly crystalline low band gap polymer based on thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione for high-performance polymer solar cells with a > 400 nm thick active layer », *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(24), p. 13666-13674.
- [8] Sergio TRASATTI, « The absolute electrode potential : an explanatory note », *Pure and Applied Chemistry*, 1986, 58(7), p. 955-966.
- [9] Manuela MELUCCI, Margherita DURSO, Cristian BETTINI, Massimo GAZZANO, Lucia MAINI, Stefano TOFFANIN, Susanna CAVALLINI, Massimiliano CAVALLINI, Denis GENTILI, Viviana BIONDO, Gianluca GENERALI, Federico GALLINO, Raffaella CAPELLI & Michele MUCCINI, « Structure-property relationships in multifunctional thieno(bis)imide-based semiconductors with different sized and shaped *N*-alkyl ends », *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(17), p. 3448-3456.
- [10] Sushil S. BAGDE, Hanok PARK, Jang-Gun HAN, Yinji LI, Rohan B. AMBADE, Swapnil B. AMBADE, Byeong-Cheol KIM & Soo-Hyoung LEE, « Development of novel naphtho[1,2-*b*:5,6-*b'*]dithiophene and thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione based small molecules for bulk-heterojunction organic solar cells », *Dyes and Pigments*, 2017, 137, p. 117-125.
- [11] Zhixiang WEI, Kun LV & Benzhen XIA, « Polymer photovoltaic material, preparation method and use thereof », CN 104031245, 2014.

- [12] Qinqin SHI, Siyuan ZHANG, Junxiang ZHANG, Victoria F. OSWALD, Aram AMASSIAN, Seth R. MARDER & Simon B. BLAKEY, « KO^tBu -initiated aryl C–H iodination : A powerful tool for the synthesis of high electron affinity compounds », *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(12), p. 3946-3949.
- [13] Philippe BERROUARD, Stéphane DUFRESNE, Agnieszka PRON, Justine VEILLEUX & Mario LECLERC, « Low-cost synthesis and physical characterization of thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione-based polymers », *The Journal of Organic Chemistry*, 2012, 77(18), p. 8167-8173.
- [14] Francisco ALONSO, Irina P. BELETSKAYA & Miguel YUS, « Metal-mediated reductive hydrodehalogenation of organic halides », *Chemical Reviews*, 2002, 102(11), p. 4009-4092.
- [15] Karl GEWALD, Elfriede SCHINKE & Horst BÖTTCHER, « Heterocyclen aus CH-aciden Nitrilen. VIII : 2-amino-thiophene aus methylenaktiven Nitrilen, Carbonylverbindungen und Schwefel », *Chemische Berichte*, 1966, 99(1), p. 94-100.
- [16] Philippe BERROUARD, François GRENIER, Jean-Rémi POULIOT, Éric GAGNON, Christian TESSIER & Mario LECLERC, « Synthesis and characterization of 5-octylthieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione derivatives as new monomers for conjugated copolymers », *Organic Letters*, 2011, 13(1), p. 38-41.
- [17] Marie-Florence GRENIER-LOUSTALOT, « Caractérisation des polymères par RMN », *Techniques de l'Ingénieur*, 1996.
- [18] Hoi Nok TSAO, Don M. CHO, Insun PARK, Michael Ryan HANSEN, Alexey MAVRINSKIY, Do Y. YOON, Robert GRAF, Wojciech PISULA, Hans Wolfgang SPIESS & Klaus MÜLLEN, « Ultrahigh mobility in polymer field-effect transistors by design », *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(8), p. 2605-2612.
- [19] Sachin R. CHAUDHARI, John M. GRIFFIN, Katharina BROCH, Anne LESAGE, Vincent LEMAUR, Dmytro DUDENKO, Yoann OLIVIER, Henning SIRRINGHAUS, Lyndon EMSLEY & Clare P. GREY, « Donor-acceptor stacking arrangements in bulk and thin-film high-mobility conjugated polymers characterized using molecular modelling and MAS and surface-enhanced solid-state NMR spectroscopy », *Chemical Science*, 2017, 8(4), p. 3126-3136.
- [20] Edward Raymond ANDREW, A. BRADBURY & Robert G. EADES, « Removal of dipolar broadening of nuclear magnetic resonance spectra of solids by specimen rotation », *Nature*, 1959, 183(4678), p. 1802-1803.
- [21] Nicole PLATZER & Laurence DALLERY, « Résonance magnétique nucléaire : Aspects théoriques », *Techniques de l'Ingénieur*, 2006.
- [22] Steven P. BROWN, « Probing proton-proton proximities in the solid state », *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 2007, 50(4), p. 199-251.
- [23] John H. NELSON, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Prentice Hall, 2002 ; rééd. 2003.
- [24] David R. LIDE (dir.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 85^e édition, CRC Press, 2014.
- [25] Zhuping FEI, Pierre BOUFFLET, Sebastian WOOD, Jessica WADE, John MORIARTY, Eliot GANN, Erin L. RATCLIFF, Christopher R. MCNEILL, Henning SIRRINGHAUS, Ji-Seon KIM & Martin HEENEY, « Influence of backbone fluorination in regioregular poly(3-alkyl-4-fluoro)thiophenes », *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(21), p. 6866-6879.
- [26] Yanan WU, Cunbin AN, Lanlan SHI, Liyan YANG, Yunpeng QIN, Ningning LIANG, Chang HE, Zhaohui WANG & Jianhui HOU, « The crucial role of chlorinated thiophene orientation in conjugated polymers for photovoltaic devices », *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(39), p. 12911-12915.

Chapitre VI

- [1] Kazuo TAKIMIYA, Itaru OSAKA & Masahiro NAKANO, « π -building blocks for organic electronics : Reevaluation of “inductive” and “resonance” effects of π -electron deficient units », *Chemistry of Materials*, 2013, 26(1), p. 587-593.
- [2] Christof J. KUDLA, Daniel DOLFEN, Kristina J. SCHOTTLER, Jan-Moritz KOENEN, Dietrich BREUSOV, Sybille ALLARD & Ullrich SCHERF, « Cyclopentadithiazole-based monomers and alternating copolymers », *Macromolecules*, 2010, 43(18), p. 7864-7867.
- [3] Laure BINIEK, Stéphanie POUGET, David DJURADO, Éric GONTHIER, Kim TREMEL, Navaphun KAYUNKID, Elena ZABOROVA, Nicolas CRESPO-MONTEIRO, Olivier BOYRON, Nicolas LECLERC, Sabine LUDWIGS & Martin BRINKMANN, « High-temperature rubbing : A versatile method to align π -conjugated polymers without alignment substrate », *Macromolecules*, 2014, 47(12), p. 3871-3879.
- [4] Joonhyeong CHOI, Ki-Hyun KIM, Hojeong YU, Changyeon LEE, Hyunbum KANG, Inho SONG, Youngwoong KIM, Joon Hak OH & Bumjoon J. KIM, « Importance of electron transport ability in naphthalene diimide-based polymer acceptors for high performance, additive-free all-polymer solar cells », *Chemistry of Materials*, 2015, 27(15), p. 5230-5237.

- [5] Mohammad Afsar UDDIN, Youngkwona KIM, Robert YOUNTS, Wonho LEE, Bhoj GAUTAM, Joonhyeong CHOI, Cheng WANG, Kenan GUNDOGDU, Bumjoon J. KIM & Han Young WOO, « Controlling energy levels and blend morphology for all-polymer solar cells via fluorination of a naphthalene diimide-based copolymer acceptor », *Macromolecules*, 2016, *49*(17), p. 6374-6383.
- [6] Xiaofeng XU, Zhaojun LI, Junke WANG, Baojun LIN, Wei MA, Yangjun XIA, Mats R. ANDERSSON, René A. J. JANSSEN & Ergang WANG, « High-performance all-polymer solar cells based on fluorinated naphthalene diimide acceptor polymers with fine-tuned crystallinity and enhanced dielectric constants », *Nano Energy*, 2018, *45*, p. 368-379.
- [7] Gi-Seong RYU, Zhihua CHEN, Hakan USTA, Yong-Young NOH & Antonio FACCHETTI, « Naphthalene diimide-based polymeric semiconductors. Effect of chlorine incorporation and *n*-channel transistors operating in water », *MRS Communications*, 2016, *6*, p. 47-60.
- [8] Wenkai ZHONG, Kang LI, Jing CUI, Tianyi GU, Lei YING, Fei HUANG & Yong CAO, « Efficient all-polymer solar cells based on conjugated polymer containing an alkoxyated imide-functionalized benzotriazole unit », *Macromolecules*, 2017, *50*(20), p. 8149-8157.
- [9] Eri TOMITA, Shinji KANEHASHI & Kenji OGINO, « Fabrication of completely polymer-based solar cells with *p*- and *n*-type semiconducting block copolymers with electrically inert polystyrene », *Materials*, 2018, *11*(3), p. 343.
- [10] Shaohua SHI, Jianyu YUAN, Guanqun DING, Michael FORD, Kunyuan LU, Guozheng SHI, Jianxia SUN, Xufeng LING, Yong LI & Wanli MA, « Improved all-polymer solar cell performance by using matched polymer acceptor », *Advanced Functional Materials*, 2016, *26*(31), p. 5669-5678.
- [11] Tao DONG, Lei LV, Linlin FENG, Yu XIA, Wei DENG, Pan YE, Bei YANG, Shang DING, Antonio FACCHETTI, Huanli DONG & Hui HUANG, « Noncovalent Se...O conformational locks for constructing high-performing optoelectronic conjugated polymers », *Advanced Materials*, 2017, *29*(34), p. 1606025.
- [12] Brian J. ECKSTEIN, Ferdinand S. MELKONYAN, Eric F. MANLEY, Simone FABIANO, Aidan R. MOUAT, Lin X. CHEN, Antonio FACCHETTI & Tobin J. MARKS, « Naphthalene bis(4,8-diamino-1,5-dicarboxyl)amide building block for semiconducting polymers », *Journal of the American Chemical Society*, 2017, *139*(41), p. 14356-14359.
- [13] Zhaojun LI, Xiaofeng XU, Wei ZHANG, Xiangyi MENG, Zewdneh GENENE, Wei MA, Wendimagegn MAMMO, Arkady YARTSEV, Mats R. ANDERSSON, René A. J. JANSSEN & Ergang WANG, « 9.0 % power conversion efficiency from ternary all-polymer solar cells », *Energy & Environmental Science*, 2017, *10*(10), p. 2212-2221.
- [14] Han-Hee CHO, Seonha KIM, Taesu KIM, Vijaya Gopalan SREE, Sung-Ho JIN, Felix Sunjoo KIM & Bumjoon J. KIM, « Design of cyanovinylene-containing polymer acceptors with large dipole moment change for efficient charge generation in high-performance all-polymer solar cells », *Advanced Energy Materials*, 2017, *8*(3), p. 1701436.
- [15] Xiaofeng XU, Zhaojun LI, Wei ZHANG, Xiangyi MENG, Xianshao ZOU, Dario DI CARLO RASI, Wei MA, Arkady YARTSEV, Mats R. ANDERSSON, René A. J. JANSSEN & Ergang WANG, « 8.0 % efficient all-polymer solar cells with high photovoltage of 1.1 V and internal quantum efficiency near unity », *Advanced Energy Materials*, 2017, *8*(1), p. 1700908.
- [16] Liang GAO, Zhi-Guo ZHANG, Lingwei XUE, Jie MIN, Jianqi ZHANG, Zhixiang WEI & Yongfang LI, « All-polymer solar cells based on absorption-complementary polymer donor and acceptor with high power conversion efficiency of 8.27 % », *Advanced Materials*, 2015, *28*(9), p. 1884-1890.
- [17] Sungmin PARK, Jangwhan CHO, Min Jae KO, Dae Sung CHUNG & Hae Jung SON, « Synthesis and charge transport properties of conjugated polymers incorporating difluorothiophene as a building block », *Macromolecules*, 2015, *48*(12), p. 3883-3889.
- [18] Xugang GUO & Mark D. WATSON, « Conjugated polymers from naphthalene bisimide », *Organic Letters*, 2008, *10*(23), p. 5333-5336.
- [19] Han-Hee CHO, Gibok HAN, Robert YOUNTS, Wonho LEE, Bhoj R. GAUTAM, Seungjin LEE, Changyeon LEE, Taesu KIM, Felix Sunjoo KIM, Kenan GUNDOGDU & Bumjoon J. KIM, « Impact of highly crystalline, isoindigo-based small molecular additives for enhancing the performance of all-polymer solar cells », *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, *5*(40), p. 21291-21299.
- [20] Sang Woo KIM, Joonhyeong CHOI, Thi Thu Trang BUI, Changyeon LEE, Changsoo CHO, Kwangmin NA, Jihye JUNG, Chang Eun SONG, Biwu MA, Jung-Yong LEE, Won Suk SHIN & Bumjoon J. KIM, « Rationally designed donor-acceptor random copolymers with optimized complementary light absorption for highly efficient all-polymer solar cells », *Advanced Functional Materials*, 2017, *27*(38), p. 1703070.
- [21] Phimwipha PIYAKULAWAT, Anusit KEAWPRAJAK, Anon CHINDADUANG, Anke HELFER & Udom ASAWAPIROM, « Novel low-band-gap conjugated polymers using an alternating donor/acceptor repeat unit », *e-Polymers*, 2010, *10*, p. 071.

- [22] Aritra SARKAR, Shikha DHIMAN, Aditya CHALISHAZAR & Subi J. GEORGE, « Visualization of stereoselective supramolecular polymers by chirality-controlled energy transfer », *Angewandte Chemie*, 2017, 129(44), p. 13955-13959.
- [23] Paniz PAHLAVANLU, Andrew J. TILLEY, Bryony T. MCALLISTER & Dwight S. SEFEROS, « Microwave synthesis of thionated naphthalene diimide-based small molecules and polymers », *The Journal of Organic Chemistry*, 2017, 82(23), p. 12337-12345.
- [24] Dugang CHEN, Yan ZHAO, Cheng ZHONG, Siqi GAO, Gui YU, Yunqi LIU & Jingui QIN, « Effect of polymer chain conformation on field-effect transistor performance : Synthesis and properties of two arylene imide based D-A copolymers », *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(29), p. 14639-14644.
- [25] Max GARCÍA-MELCHOR, Ataulpa A. C. BRAGA, Agustí LLEDÓS, Gregori UJAUQUE & Feliu MASERAS, « Computational perspective on Pd-catalyzed C–C cross-coupling reaction mechanisms », *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(11), p. 2626-2634.
- [26] Torben SCHUETTERT, Sven HUETTNER, Samuele LILLIU, J. Emyr MACDONALD, Lars THOMSEN & Christopher R. MCNEILL, « Surface and bulk structural characterization of a high-mobility electron-transporting polymer », *Macromolecules*, 2011, 44(6), p. 1530-1539.
- [27] Martin BRINKMANN, Éric GONTHIER, Stéfan BOGEN, Kim TREMEL, Sabine LUDWIGS, Martin HUFNAGEL & Michael SOMMER, « Segregated *versus* mixed interchain stacking in highly oriented films of naphthalene diimide bithiophene copolymers », *ACS Nano*, 2012, 6(11), p. 10319-10326.
- [28] Kim TREMEL, Florian S. U. FISCHER, Navaphun KAYUNKID, Riccardo DI PIETRO, Roman TKACHOV, Anton KIRIY, Dieter NEHER, Sabine LUDWIGS & Martin BRINKMANN, « Charge transport anisotropy in highly oriented thin films of the acceptor polymer P(NDI2OD-T2) », *Advanced Energy Materials*, 2014, 4(10), p. 1301659.
- [29] Ester GIUSSANI, Luigi BRAMBILLA, Daniele FAZZI, Michael SOMMER, Navaphun KAYUNKID, Martin BRINKMANN & Chiara CASTIGLIONI, « Structural characterization of highly oriented naphthalene-diimide bithiophene copolymer films via vibrational spectroscopy », *The Journal of Physical Chemistry B*, 2015, 119(5), p. 2062-2073.
- [30] Sergio TRASATTI, « The absolute electrode potential : an explanatory note », *Pure and Applied Chemistry*, 1986, 58(7), p. 955-966.

Table des matières

Remerciements	5
Introduction générale	7
Chapitre I	
Fonctionnement et applications des semi-conducteurs organiques	11
I Principes généraux	11
1 Historique	11
2 Fonctionnement des semi-conducteurs organiques	13
<i>Notion de « semi-conducteur », 13. — Cas des semi-conducteurs organiques,</i>	
<i>14. — Propriétés optiques, 16. — Transport de charges, 18. — Dopage, 20.</i>	
3 Caractérisation des semi-conducteurs organiques	22
<i>Spectroscopie UV/visible, 22. — Spectrofluorométrie, 23. — Voltampérométrie</i>	
<i>cyclique, 25. — Étude du transport de charges en OFET, 28. — Étude du trans-</i>	
<i>port de charges en SCLC, 30.</i>	
II Application à la conversion photovoltaïque	32
1 Intérêt et problématiques de la conversion photovoltaïque organique	32
2 Processus physiques	33
<i>Génération de l'exciton, 34. — Diffusion, 35. — Dissociation, 36. — Percolation,</i>	
<i>37. — Collecte, 38.</i>	
3 Fabrication et caractérisation des cellules solaires organiques	39
<i>Architecture du dispositif, 39. — Morphologie de la couche active, 40. — Choix</i>	
<i>des matériaux photoactifs, 42. — Caractérisation des performances photovoltaï-</i>	
<i>ques, 44.</i>	
Chapitre II	
Matériaux semi-conducteurs halogénés	49
I Stratégies générales d'ingénierie moléculaire dans les polymères semi-conducteurs.	49
1 Historique	49
<i>1^{re} génération, 49. — 2^e génération : début de l'ingénierie moléculaire, 50. —</i>	
<i>3^e génération : généralisation des copolymères alternés, 52.</i>	
2 Approche énergétique	54
<i>Alternance de motifs électrodonneurs et électroattracteurs, 54. — Conjugaison</i>	
<i>quinoïdale, 55. — Structures supramoléculaires, 56.</i>	

3	Relations structure-propriétés	58
	<i>Planarité et aromaticité des unités monomères, 58. — Planarité et rigidité des chaînes macromoléculaires, 59. — Polarité et polarisabilité, 61. — Hétéroatomes, 62. — Espaceurs, 66. — Nature, longueur et position des chaînes latérales, 67. — Distribution des masses molaires, 68.</i>	
II	Matériaux fluorés : de l'émergence au monopole	70
1	Intérêt du fluor	70
2	Effets du fluor sur les semi-conducteurs organiques	71
	<i>Ajustement des niveaux d'énergie, 71. — Formation de « verrous conformationnels », 72. — Contribution au π-stacking, 75. — Influence sur la morphologie de la couche active, 77. — Amélioration des performances photovoltaïques, 77.</i>	
3	La fluoration : une « méthode miracle » ?	79
III	Matériaux chlorés : nouveaux records, nouvelles questions	80
1	Propriétés du chlore à l'échelle atomique	80
	<i>Encombrement stérique, 81. — Électronégativité et effet inductif, 82. — Effet mésomère, 82. — Formation de liaisons faibles, 83. — Réactivité chimique, 84.</i>	
2	Approche comparative des effets de la chloration	85
	<i>Ajustement des niveaux d'énergie, 85. — Effets géométriques et morphologiques, 88. — Conséquences sur les dispositifs opto-électroniques, 91. — Un substitut au fluor ? Avantages et inconvénients du chlore, 92. — Limites du modèle du fluor, 93.</i>	

Chapitre III

Synthèse et étude d'analogues chlorés du PF₂		95
I	Le PF ₂ : propriétés et intérêt	95
II	Synthèse et polymérisation du benzothiadiazole dichloré	98
1	Stratégie générale	98
2	Synthèse de la triade thiophène/benzothiadiazole/thiophène	99
	<i>Synthèse du thiophène β-alkylé, 99. — Premières étapes de la synthèse de la triade, 100. — Passage par l'intermédiaire diiodé, 102. — Passage par l'intermédiaire dibromé avec optimisation des conditions opératoires, 103. — Obtention du monomère, 104.</i>	
3	Synthèse du 2,5-bis(triméthylstannyl)thiéo[3,2- <i>b</i>]thiophène	105
4	Polymérisation	105
III	Étude de l'analogue dichloré du PF ₂	107
1	Distribution des masses molaires	107
2	Propriétés thermophysiques	109
3	Propriétés opto-électroniques	110
	<i>Propriétés d'absorption, 110. — Niveaux d'énergie, 113. — Transport de charges, 115. — Performances photovoltaïques, 115.</i>	
4	Discussion et perspectives	117
IV	Extension de l'étude aux analogues monohalogénés	118
1	Synthèses et polymérisations	118
	<i>Synthèse du monomère monofluoré, 118. — Synthèse du monomère monochloré, 118. — Polymérisations, 120.</i>	
2	Comparaison des propriétés des polymères	121
	<i>Propriétés thermophysiques, 121. — Propriétés d'absorption, 122. — Niveaux d'énergie, 125. — Transport de charges, 126. — Performances photovoltaïques, 126.</i>	
3	Interprétation géométrique et morphologique	129
	<i>Modélisations numériques, 129. — Étude cristallographique des polymères, 133. — Caractérisation de l'orientation des empilements, 136.</i>	

Chapitre IV

Synthèse de monomères fluorés et chlorés

pour l'élaboration de polymères semi-conducteurs

139

- I Objectif général. 139
- II Mise au point d'une stratégie de synthèse. 141
 - 1 Réactivité du thiophène 141
 - 2 Application au cas des bithiophènes :
exemple de la synthèse du 5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène 143
 - 3 Méthodes d'obtention de bithiophènes β -halogénés 144
Stratégie d'halogénéation de bithiophènes, 144. — Stratégie de couplage de thiophènes β -halogénés, 146.
 - 4 Méthodes d'obtention de thiophènes β -fluorés 147
Fluoration électrophile par le difluor, 147. — Réaction HALEX, 147. — Réaction de Balz-Schiemann, 148. — Fluoration électrophile d'un β -lithiothiophène, 150. — Fluoration nucléophile activée par $\text{Cu}(\text{OTf})_2$, 151.
- III Synthèse de bithiophènes β -difluorés par substitution électrophile aromatique . . . 153
 - 1 Synthèse du 3,3'-difluoro-5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène 153
 - 2 Synthèse du 4,4'-difluoro-5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène 155
Obtention du bithiophène α -disilylé, 155. — Fluoration électrophile aromatique, 157. — Fin de la synthèse : stannylation, 159.
- IV Synthèse de bithiophènes β -dichlorés par couplage de thiophènes β -chlorés 160
 - 1 Synthèse du 3,3'-dichloro-5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène 160
Méthode par couplage de Stille, 160. — Méthode par couplage oxydant, 161. — Fin de la synthèse : stannylation, 161.
 - 2 Synthèse du 4,4'-dichloro-5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène 162
Méthode par couplage de Stille, 162. — Méthode par couplage oxydant, 163. — Fin de la synthèse : iodation et stannylation, 164. — Fin alternative de la synthèse : déprotection et stannylation, 165.

Chapitre V

Copolymères TPD/bithiophène : relations structures-propriétés

167

- I Synthèse et étude des copolymères. 167
 - 1 Synthèse du 1,3-dibromo-*N*-alkylthiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione 167
Préparation de l'alkylamine, 168. — Formation et bromation du TPD, 168.
 - 2 Polymérisations 169
 - 3 Comportement des polymères en solution 172
Solubilité, 172. — Distribution des masses molaires, 173. — Caractérisation des tailles d'agrégats, 173.
 - 4 Propriétés thermophysiques 175
 - 5 Propriétés d'absorption 176
Influence de la distribution des masses molaires, 176. — Influence de la nature et de la position des halogènes, 177. — Influence de la température, 179.
 - 6 Performances électroniques et photovoltaïques. 181
Niveaux d'énergie, 181. — Transport de charges, 182.
- II Synthèse et étude de matériaux moléculaires modèles 184
 - 1 Principe général 184
 - 2 Synthèse des modèles moléculaires 186
Considérations théoriques, 186. — Synthèse des TPD monobromés, 187. — Synthèse des triades TPD/bithiophène/TPD, 188.
 - 3 Comparaison des propriétés physiques des triades. 190
Propriétés thermophysiques, 190. — Propriétés d'absorption, 190. — Propriétés de fluorescence, 193. — Tentative d'étude cristallographique, 195.

III	Conformation des polymères à l'état solide :	
	spectroscopie de RMN à l'angle magique	196
1	Principe général	196
2	Étude des copolymères TPD/bithiophène	198
	<i>RMN 1D du proton</i> , 198. — <i>RMN DQ-SQ du proton</i> , 201. — <i>RMN TQ-SQ du proton</i> , 205. — <i>RMN du fluor</i> , 206. — <i>Vérification par DFT des interprétations des spectres</i> , 207. — <i>Conclusion sur les copolymères TPD/bithiophène</i> , 209.	
3	Retour sur les triades TPD/bithiophène/TPD.	211
	<i>RMN 1D du proton</i> , 211. — <i>RMN DQ-SQ du proton</i> , 213. — <i>Conclusion provisoire sur les « modèles » moléculaires</i> , 215.	
4	Discussion et perspectives	216
Chapitre VI		
Copolymères NDI/bithiophène pour la conversion photovoltaïque		219
I	Objectif général.	219
II	Synthèse et étude des copolymères.	222
1	Synthèse du 2,6-dibromo- <i>N,N'</i> -dialkylnaphtalène diimide	222
2	Polymérisations	224
3	Comportement des polymères en solution	225
	<i>Solubilité</i> , 225. — <i>Distribution des masses molaires</i> , 225.	
4	Propriétés d'absorption	227
	<i>Allure générale des spectres</i> , 227. — <i>Influence de la nature et de la position des halogènes</i> , 229. — <i>Influence de la température</i> , 230.	
5	Niveaux d'énergie	232
6	Transport de charges	234
III	Perspectives de développement	235
1	Vers une application comme matériau de type <i>n</i> ?	235
2	Étude approfondie de la structure des polymères	237
Conclusion générale		239
Modes opératoires		245
	Synthèses organiques	245
	Synthèses macromoléculaires.	262
	Analyses physiques	263
	<i>ATG</i> , 263. — <i>DSC</i> , 263. — <i>SEC</i> , 263. — <i>Spectroscopie UV/visible</i> , 263. — <i>Spectroscopie de fluorescence</i> , 264. — <i>DLS</i> , 264. — <i>Voltampérométrie cyclique</i> , 264. — <i>SAXS</i> , 264. — <i>GIWAXS</i> , 264. — <i>RMN-MAS</i> , 264. — <i>Mesure du transport de charges en OFET</i> , 265. — <i>Mesure du transport de charges en SCLC</i> , 265. — <i>Caractérisation des performances photovoltaïques</i> , 265.	
Liste des abréviations		267
Bibliographie		271

Ingénierie moléculaire de polymères semi-conducteurs halogénés

Résumé

Depuis quelques années, la fluoration s'est imposée comme une méthode d'ingénierie moléculaire majeure des polymères semi-conducteurs, permettant d'en optimiser la structure énergétique, la géométrie et la morphologie ; plus récemment, des résultats similaires ont été obtenus à partir de polymères chlorés. Nous nous sommes proposé d'étudier les raisons de ce succès. Nous avons synthétisé des monomères régiosélectivement fluorés et chlorés, que nous avons couplés pour obtenir des familles de copolymères analogues, ne variant que par la nature et la position des halogènes. Leurs propriétés ont été comparées par différentes techniques d'analyse physiques et physico-chimiques, incluant une méthode innovante d'étude des structures moléculaires à l'état solide par résonance magnétique nucléaire. Nous avons ainsi pu confirmer l'impact négatif de l'encombrement stérique de l'atome de chlore sur les propriétés d'auto-assemblage des polymères conjugués, son influence positive sur les niveaux d'énergies de leurs orbitales frontières, et explorer le rôle des interactions supramoléculaires impliquant des atomes d'halogènes dans la stabilisation des conformations des macromolécules. Nous avons également identifié une famille de copolymères susceptible de trouver des applications comme matériaux de type *n* en conversion photovoltaïque organique.

Mots-clefs : POLYMÈRES SEMI-CONDUCTEURS, HALOGÈNES, OPV, RELATIONS STRUCTURE/PROPRIÉTÉS, HALOGÉRATION RÉGIOSÉLECTIVE

Abstract

*In the last few years, fluorination has emerged as an important molecular engineering tool in the semiconducting polymers field. Indeed, it allows optimising their electron configuration, geometry and morphology. More recently, similar results were achieved from chlorinated polymers. We decided to study the reasons for this success. We synthesised some regioselectively fluorinated and chlorinated monomers that we coupled to obtain copolymers series, varying only with the nature and the position of the halogens. Their properties were compared by using different methods of physical and physico-chemical analysis, including an innovative procedure for the study of the molecular structures by solid-state nuclear magnetic resonance. We confirmed hence the negative effect of the chlorine atom steric hindrance on the conjugated polymers self-assembling properties, its positive influence on their frontier orbitals energy levels, and we investigated the role of the supramolecular interactions involving halogen atoms in the macromolecule conformations stabilisation. We also identified a range of copolymers that might find its application as *n*-type materials in organic photovoltaics.*

Keywords: POLYMERIC SEMICONDUCTORS, HALOGENS, OPV, STRUCTURE-PROPERTY RELATIONSHIPS, REGIOSELECTIVE HALOGENATION