

ÉCOLE DOCTORALE DE PHYSIQUE ET CHIMIE-PHYSIQUE
ICPEES, UMR 7515

THÈSE présentée par : **Pablo DURAND**

soutenue le : **03 Décembre 2021**

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

Discipline/S spécialité : Chimie des polymères

Synthèse de semi-conducteurs organiques pour des applications en thermoélectricité

THÈSE dirigée par :

M. LECLERC Nicolas

Directeur de recherche (CNRS), Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

M. BELJONNE David

Directeur de recherche (FNRS), Université de Mons

M. CABANETOS Clément

Chargé de recherche (CNRS), Université d'Angers

EXAMINATEURS :

Mme. SOSA VARGAS Lydia

Chargé de recherche (CNRS), Sorbonne université

M. DEMADRILLE Renaud

Directeur de recherche (CEA), Université Grenoble Alpes

The limitations of all our perceptions of things and selves manifest themselves when something we can usually depend on in our simplified world breaks down. Then the more complex world that was always there, invisible and conveniently ignored, makes its presence known. It is then that the walled garden we archetypally inhabit reveals its hidden but ever-present snakes.

Jordan B. Peterson

Remerciements

Je tiens évidemment à remercier chaleureusement Nicolas Leclerc, mon directeur de thèse, qui m'a donné l'opportunité de découvrir un monde passionnant et qui m'a accompagné au travers de ces quatre années de recherche.

L'élaboration d'une thèse n'est pas un travail isolé et cette étude n'aurait pas été possible sans la présence de Martin Brinkmann ainsi que ces étudiants, Vishnu Vijayakumar, Huiyan Zheng et Viktoria Untilova qui ont eu la gentillesse de m'accueillir au sein de leur laboratoire.

Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude envers Benoît Heinrich, qui a effectué une étude remarquable sur mes matériaux me permettant d'approfondir les relations entre structures et propriétés.

Je tiens également à remercier sincèrement tous les membres du groupe électronique organique avec qui j'ai eu l'occasion d'échanger ou de collaborer : Thomas pour avoir dirigé ce groupe ; Sadiara pour ses mesures de transport de charges et pour ses explications sur les transistors ; Stéphane et Kamatham pour le projet sur les chaînes siloxanes ; Gilles et Patrick pour avoir pris le temps d'évaluer mon travail à mi-parcours ; Laure pour ses conseils et encouragements ; Amparo et Ricardo pour m'avoir facilité l'accès à leur chromatographie d'exclusion stérique et Stéphanie pour ses conseils et coups de pouces en synthèse.

Merci encore à Emeric Wasielewski pour la conduite sans faille du service RMN, à Olivier Boyron pour ses mesures de masses molaires sur mes polymères et à Catherine Kientz pour sa gestion des clés de la grotte.

Enfin, je tiens à remercier tous les membres du jury : Renaud Demadrille, Clément Cabanetos, David Beljonne et Lydia Sosa Vargas qui ont jugé mon travail avec bienveillance.

Table des matières

INTRODUCTION

Thermoélectricité	7
Principe de fonctionnement d'un générateur thermoélectrique	8
Caractérisation des matériaux thermoélectriques	8
Matériaux pour la thermoélectricité	12
Semi-conducteurs	13
Semi-conducteurs organiques	14
Dopage	16
Dopage acido-basique.....	17
Dopage oxydoréductif.....	17
Références bibliographiques	22

CHAPITRE 1 : PBTTC A CHAINES ETHERS

La genèse	25
Une alternance de simples et doubles liaisons	25
Apparition des unités aromatiques	25
Utilisation des chaînes solubilisantes	26
Importance de la régiosélectivité	27
Introduction des espaceurs	28
Le PBTTC	31
Structure cristalline	31
Influence de la masse moléculaire	32
Influence du recuit thermique	34
Influence de la nature du substrat	38
Le PBTTC en thermoélectricité	38
Influence des méthodes de dopage sur la microstructure	39
Le dopage en solution ou <i>coprocess</i>	40
Le dopage séquentiel.....	41
Influence de la microstructure sur la conductivité électrique et le coefficient de Seebeck	42

Influence de la microstructure sur la conductivité thermique	44
Le brossage du PBTTT : une spécificité strasbourgeoise	46
Vers des chaînes polaires	56
Chaînes latérales oligoéthylène glycol.....	56
Chaînes latérales éthers : le bon compromis	58
Stratégie de synthèse	60
PBTTT-C ₁₂	60
PBTTT-EG.....	62
PBTTT- ⁵ O	64
PBTTT- ³ O, PBTTT- ⁸ O, PBTTT- ¹¹ O.....	69
PBTTT- ¹ O	70
Propriétés physiques.....	71
Considérations théoriques.....	71
Caractérisations de bases	73
Masses molaires.....	73
Niveaux d'énergies.....	74
Propriétés d'absorptions.....	76
Propriétés thermiques et structurelles	78
Stabilité thermique	78
Transitions de phases.....	79
Transport de charges.....	82
Etude par spectroscopie UV-Vis-NIR.....	83
Brossage : rapport dichroïque	83
Films dopés : taux de dopage, agrégation, orientation	85
Une perte de l'anisotropie des F ₆ TCNNQ* ⁻	91
Cinétique de dopage	94
Etude par diffraction électronique	97
Propriétés thermoélectriques.	103
Conductivité électrique.....	104
Coefficients de Seebeck	106
Facteurs de puissances	107
Etude par spectroscopie IR	108
Stabilité dans le temps.....	111

Conclusion	111
Références bibliographiques	113

CHAPITRE 2 : PROJETS ANNEXES

F ₈ TCNAQ.....	121
Synthèse	123
Le thiazole	126
PBTzTzTz.....	126
Synthèse	127
PBTzTT	132
Caractérisations	132
PF2-Tz.....	136
Synthèse	137
Caractérisations	139
PBTTT-Si ₃ O ₂	140
Synthèse	141
Caractérisations	142
PBTTT-RTR	145
Synthèse	145
Caractérisations	146
Conclusion	149
Références bibliographiques	150
 CONCLUSION.....	 153

PARTIE EXPERIMENTALE

General procedure 1: Sonogashira coupling	155
General procedure 2: Alkyne reduction	155
General procedure 3: Bromination	155
General procedure 4: Homocoupling	156
General procedure 5: Side chain termination	156
General procedure 6: Polymerization	156
Organic field effect transistors devices preparation.....	182

Space charge limited current device preparation.....	182
Cyclic voltammetry.....	183
DFT calculations	183
Size exclusion chromatography.....	183
Thermal analysis	183
Absorption analysis	184
Thermoelectric measurements	184
Transmission electron microscopy	184
Photoelectron spectroscopy analysis	185
Small and wide angle X-ray scattering.....	185
 ABREVIATIONS.....	 185
 LISTE DES PUBLICATIONS	
Publiées.....	187
En révision	187

Introduction

Thermoélectricité

On qualifie de thermoélectrique, les phénomènes physiques observés dans certains matériaux (conducteurs ou semi-conducteurs) qui relient flux thermiques et courants électriques. En effet, l'application d'une différence de potentiel aux extrémités d'un matériau aux propriétés thermoélectriques engendre un flux thermique responsable de l'apparition d'une différence de température entre les deux extrémités de ce matériau. Cet effet fut découvert par Jean-Charles Peltier en 1834 et porte désormais son nom¹. Cet effet est aujourd'hui couramment utilisé comme technique de réfrigération. Par exemple, des modules Peltier sont utilisés dans les petites glacières de camping en raison de leur faible coût de production et leur faible encombrement. Mais aussi, lorsqu'un contrôle précis de la température est nécessaire. Par exemple dans les laboratoires effectuant les tests PCR, pour coller à l'actualité qui a baigné cette thèse, les cycles de chauffe et refroidissement nécessaires à la réplication des brins d'ADN sont contrôlés au moyen de thermocycleurs utilisant des modules Peltier². A l'inverse, un matériau thermoélectrique, une fois soumis à un gradient thermique, engendrera une petite différence de potentiel capable de générer un courant électrique. On appelle cela l'effet Seebeck, en référence à Thomas Johann Seebeck qui l'a mis en évidence en 1821³. Cet effet est utilisé dans les sondes thermocouples qui permettent une estimation de la température via la mesure de la différence de potentiel. Une autre application de l'effet Seebeck est la fabrication de capteurs infrarouges, utilisés par exemple dans les thermomètres sans contact ou les caméras à visions nocturnes⁴. L'effet Seebeck est également utilisé dans des générateurs thermoélectriques, par exemple les sondes spatiales (Voyager, Explorer) ont été munies de ce type de générateurs, ceux-ci convertissant la chaleur dégagée par la désintégration de matière radioactive en électricité, leur permettant d'assurer leur autonomie énergétique⁵. Dans un contexte de réchauffement climatique global et de raréfaction des ressources énergétiques fossiles, la capacité des matériaux thermoélectriques à convertir les pertes thermiques (par exemple issues du fonctionnement des installations électriques ou des moteurs thermiques) en électricité, a incité

les chercheurs à mettre au point des générateurs thermoélectriques au design plus efficient et intégrant des matériaux plus performants.

Principe de fonctionnement d'un générateur thermoélectrique

Lorsque l'on chauffe un semi-conducteur inorganique, des paires électron-trous sont générées (en absorbant le surplus d'énergie) et les charges électrique (électrons pour les matériaux type *n* ou trous pour les matériaux de type *p*) migrent de la zone chaude vers la zone froide générant une accumulation de charges positive et négative aux extrémités. Si l'on ferme le circuit, alors les charges se recombinent à la zone froide, on obtient un courant électrique⁴. La différence de potentiel générée aux extrémités d'un matériau thermoélectrique n'est que d'une infime fraction de volt, ainsi, afin d'obtenir des tensions convenables, un générateur thermoélectrique est constitué d'une alternance de plots de type *p* et de type *n* connectés électriquement en série (afin d'additionner les tensions) et thermiquement en parallèles (afin de maximiser la différence de température sur chaque éléments) (Figure 1).

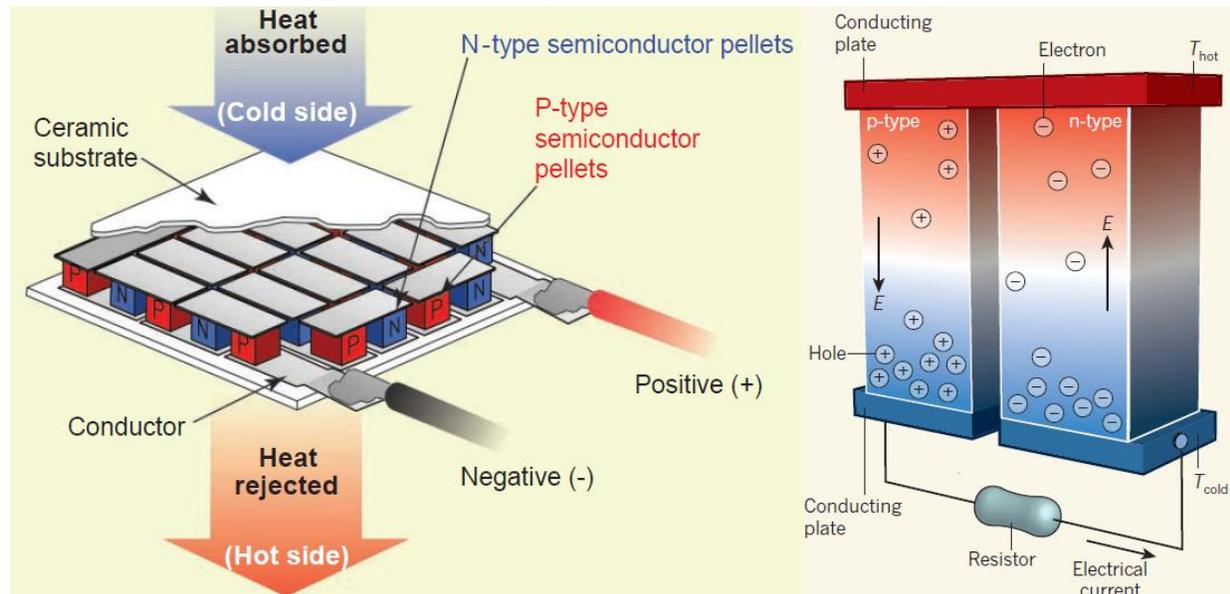


Figure 1. Croquis d'un générateur thermoélectrique ou module Peltier (gauche). Reproduit de Lon E. Bell. 2008. Schéma de fonctionnement d'un générateur thermoélectrique (droite). Reproduit de Joseph P. Heremans. 2014.

Caractérisation des matériaux thermoélectriques

La capacité d'un matériau à générer une différence de potentiel en fonction d'un gradient thermique donné est définie par son coefficient Seebeck (noté *S*, parfois α) :

$$S = -\frac{\Delta V}{\Delta T}$$

Equation 1.

Avec ΔV la différence de potentiel électrique et ΔT la différence de température. Par convention, les matériaux qui présentent des coefficients Seebeck positifs sont qualifiés de type p , tandis que ceux présentant des coefficients Seebeck négatifs sont de type n . On définit la performance d'un matériau thermoélectrique par son facteur de mérite $(zT)^6$:

$$zT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T$$

Equation 2.

Avec σ la conductivité électrique et κ la conductivité thermique du matériau. Si l'on se réfère à cette équation, alors un bon générateur thermoélectrique devrait posséder un coefficient Seebeck et une conductivité électrique élevés (afin de maximiser la différence de potentiel et diminuer les pertes par effet Joule) tout en gardant une conductivité thermique la plus faible possible (afin d'optimiser la différence de température en la zone froide et la zone chaude).

La conductivité électrique d'un matériau est définie comme le produit de la charge élémentaire ($e \approx 1,602 \cdot 10^{-19}$ C), de la mobilité des charges (μ) et la concentration en porteurs de charges (n) qui peut être modulée par le contrôle du taux de dopage⁶ :

$$\sigma = n\mu e$$

Equation 3.

La conductivité thermique globale d'un matériau est définie comme la somme des contributions des conductivités thermiques phonique (κ_L), et électronique (κ_E)^{6,7} :

$$\kappa = \kappa_L + \kappa_E$$

Equation 4.

La conductivité thermique phonique provient de la vibration du réseau. Celle-ci augmente avec la cristallinité du matériau. La contribution électronique est due au mouvement des électrons, elle est définie, d'après la loi de Wiedemann-Franz, comme le produit de la conductivité électrique, du facteur de Lorentz ($L = 2,4 \cdot 10^{-8}$ J².K⁻².C⁻² pour les électrons libres) et de la température^{6,8} :

$$\kappa_E = L\sigma T$$

Equation 5.

La détermination de la conductivité thermique d'un matériau (en particulier en couche mince) représente un challenge pour beaucoup d'équipes de recherche. Ainsi, en lieu et place du facteur de mérite (zT), il est souvent rencontré dans la littérature la notion de facteur de puissance (PF) :

$$PF = S^2\sigma$$

Equation 6.

Il permet, en première approximation, d'estimer la capacité d'un matériau à convertir la chaleur en électricité. D'après l'équation 3, la conductivité électrique dépend du nombre de porteurs de charges. Il est donc tentant, en première approximation, de maximiser le nombre de porteurs de charges afin d'optimiser la performance du dispositif. Mais l'équation 4 nous dit que la conductivité thermique d'un matériau augmente parallèlement à l'augmentation de sa conductivité électrique. Pour augmenter la performance (zT) il faut donc trouver un compromis entre conductivité électrique et thermique. C'est ce qu'ont montré Snyder *et al.* en modélisant la variation des paramètres thermoélectriques en fonction de la concentration en porteurs de charges (Figure 2)⁶. Dans cet exemple, on constate que l'efficacité optimale est atteinte pour une concentration en porteur de charges comprise entre 10^{19} et 10^{20} cm^{-3} , soit légèrement en deçà de celle permettant d'optimiser le facteur de puissance ($\approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$).

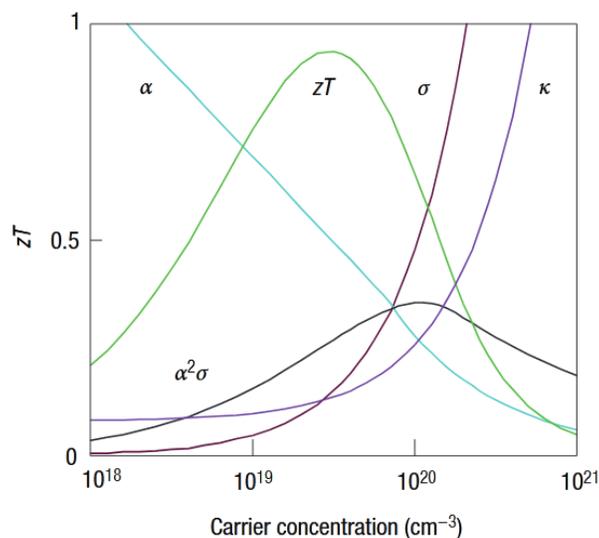


Figure 2. Variation du coefficient Seebeck (α), du facteur de puissance ($\alpha^2\sigma$), de la conductivité électrique (σ) thermique (κ) et de la figure de mérite (zT) en fonction de la concentration en porteurs de charges (n). Reproduit de Snyder *et al.* 2008.

Un générateur thermoélectrique peut être vu comme une machine thermique (obéissant au cycle de Carnot) dont le fluide caloporteur est remplacé par des électrons. La figure 3 permet de comparer l'efficacité de conversion énergétique des générateurs thermoélectriques en fonction de leur figure de mérite et du différentiel de température. Les générateurs thermoélectriques commerciaux (à base Bi_2Te_3) ont un facteur de mérite compris entre 0,5 et 1. Cela correspond à un rendement de conversion énergétique inférieur à 10 % pour une température de fonctionnement de 300 °C, soit bien en deçà de l'efficacité optimale théorique répondant au cycle de Carnot⁹. C'est principalement la raison pour laquelle les générateurs thermoélectriques ne sont utilisés que de manière sporadique (dans les satellites par exemple) où la fiabilité de ces systèmes est indispensable et l'emporte sur l'efficacité de conversion. Pour le moment, un déploiement à grande échelle des générateurs thermoélectriques (par exemple sur ligne d'échappement des véhicules de tourisme) n'est pas envisageable en raison du coût de production de ses générateurs (1200 \$ pour un générateur de 100 W)¹⁰. La recherche sur les générateurs thermoélectriques s'oriente donc vers la découverte de matériaux possédant des facteurs de mérite plus élevés, plus stables à haute température et dont les matières premières permettent une diminution des coûts de productions.

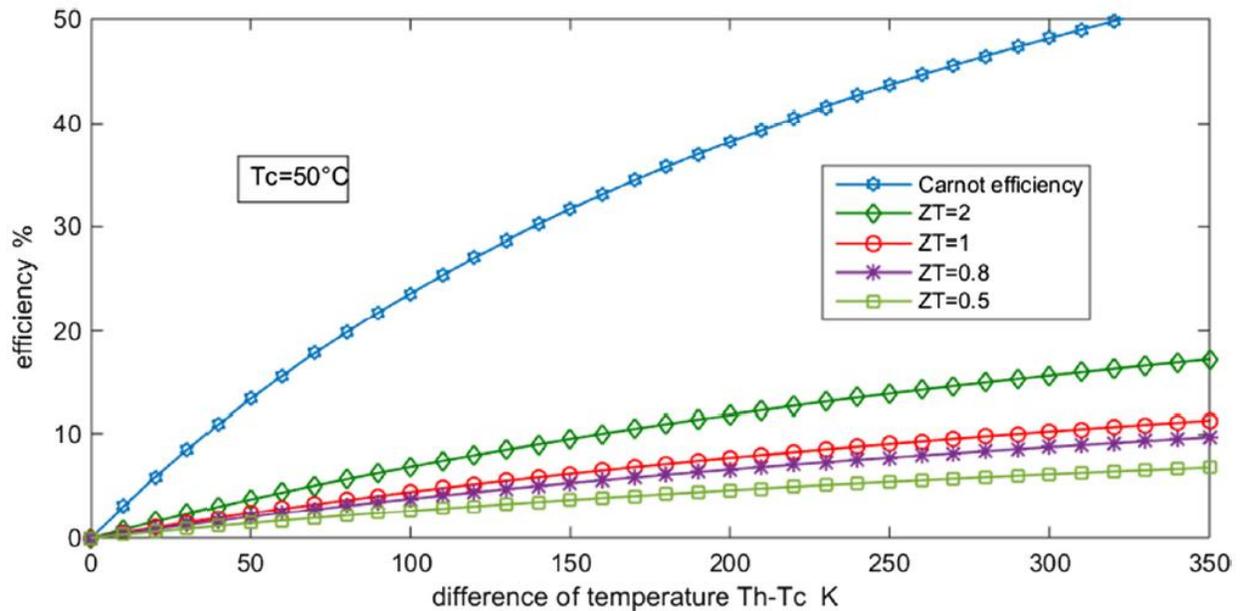


Figure 3. Rendement de conversion énergétique en fonction du facteur de mérite. Reproduit de D. Champlier, 2017.

Il faut garder à l'esprit que le facteur de mérite d'un matériau dépend de sa température d'utilisation. Ainsi, au moment de la fabrication d'un générateur thermoélectrique, il faut prendre en compte ses conditions d'utilisation future afin de définir à l'avance les matériaux en fonction de leur plage de température optimale d'utilisation. Par exemple en figure 4, on constate que le tellure de bismuth (Bi_2Te_3), semi-conducteur de type n , présente un zT optimal dans l'intervalle 0-200 °C. Sur ce même intervalle de température, en matériau de type p , c'est le tellure d'antimoine (Sb_2Te_3) qui présente un zT optimal, raison pour laquelle ce couple est couramment utilisé dans les générateurs thermoélectriques et modules Peltier fonctionnant à basse température.

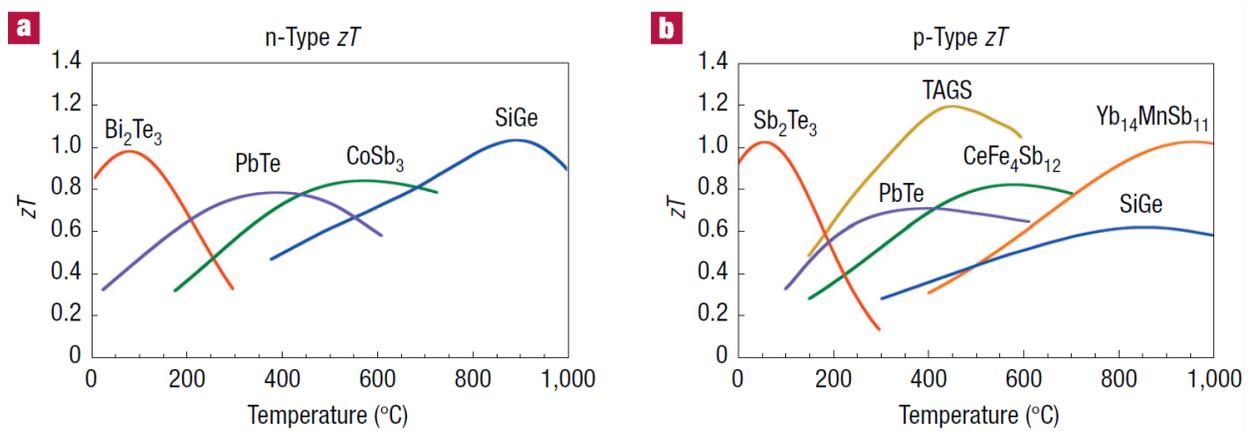


Figure 4. Evolution du facteur de mérite des principaux alliages utilisés dans les systèmes de conversion thermoélectriques. Reproduit de Snyder *et al.* 2008.

Matériaux pour la thermoélectricité

Historiquement, les premiers matériaux utilisés dans les générateurs thermoélectriques étaient des semi-conducteurs composés de métaux et métalloïdes (Bi, Te, Se, Sn, Cd), très stables vis-à-vis de la température¹¹⁻¹³. Cependant, dans la vie courante, la grande majorité des déperditions thermiques ont lieu à des températures proches de l'ambiante (par exemple les pertes dues aux défauts d'isolation des bâtiments). Dans l'optique d'un déploiement à large échelle des générateurs thermoélectriques, l'utilisation des semi-conducteurs organiques, considérés stables jusqu'à 200°C et composés d'éléments abondants (C, N, S, O) apparaît comme une

alternative viable et peu coûteuse aux matériaux inorganiques dont la fabrication plus coûteuse dépend de la capacité d'approvisionnement limitée des sites de production⁷. Les matériaux organiques présentent par ailleurs quelques avantages pratiques sur leurs homologues inorganiques, comme la flexibilité (pour les polymères) permettant d'optimiser la géométrie des dispositifs, leur solubilité permettant la fabrication de dispositifs par impression, leur légèreté et leur faible toxicité. En outre, les semi-conducteurs organiques possèdent naturellement une faible conductivité thermique.

Semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont des matériaux possédant des propriétés électroniques à mi-chemin entre les isolants et les conducteurs. En l'absence d'excitation extérieure, ces matériaux se comportent comme des isolants. En revanche, l'application de stimulus externes comme : une élévation de température¹⁴, l'action d'un rayonnement lumineux (effet photoélectrique)¹⁵, une compression mécanique (effet piézoélectrique)¹⁶ ou l'application d'un champ électrique (transistor à effet de champs)¹⁷ permet de rendre ses matériaux conducteurs. Le dopage chimique des matériaux semi-conducteurs permet d'augmenter la conductivité électrique en l'absence de stimulation externe et peut être considéré comme un stimulus interne¹⁸. Ces effets électroniques peuvent être expliqués par la théorie des bandes, qui veut que dans un solide, les électrons ne peuvent acquérir que certaines valeurs d'énergie comprises dans des intervalles autorisés. On dit que ces matériaux sont structurés en bandes. La bande de valence est le dernier intervalle saturé d'électrons, ceux-ci sont liés aux noyaux atomiques, ils participent à la création de liaisons fortes et ne peuvent pas migrer dans le matériau. L'intervalle suivant est appelé bande de conduction, celle-ci est vide à l'état fondamental et les électrons qui s'y trouvent à l'état excité sont libres de migrer dans le matériau. Ces deux intervalles sont séparés par une bande interdite ou *gap*, qui constitue une barrière énergétique entre la bande de valence et la bande de conduction. On distingue alors plusieurs cas de figure. Lorsque la bande interdite est large, la migration des électrons de la bande de valence à la bande de conduction est en pratique impossible (elle nécessite trop d'énergie) et le matériau est considéré comme isolant. Lorsque cette bande interdite est suffisamment fine, la migration des électrons est rendue possible par un apport d'énergie, c'est le cas des semi-conducteurs. Un troisième cas, intervient lorsque cette

bande interdite est inexistante, les bandes de valence et de conduction se chevauchent, ce qui permet le transfert des électrons sans apport d'énergie supplémentaire, ces matériaux sont dits conducteurs. Il n'y a pas de consensus strict sur la valeur de la bande interdite qui permettrait de distinguer clairement un isolant d'un semi-conducteur, tout dépend des conditions d'utilisations du matériau. Le nitrure de gallium qui possède une bande interdite de 3,43 eV est considéré comme un semi-conducteur à large bande. Mais c'est également le cas, certes plus extrême, du diamant, qui possède une bande interdite de 5,4 eV. En dessous d'une certaine valeur ($\approx 0,1$ eV), l'énergie nécessaire au franchissement de la bande interdite est apporté par l'agitation thermique, de sorte que le matériau devient naturellement conducteur (Figure 5).

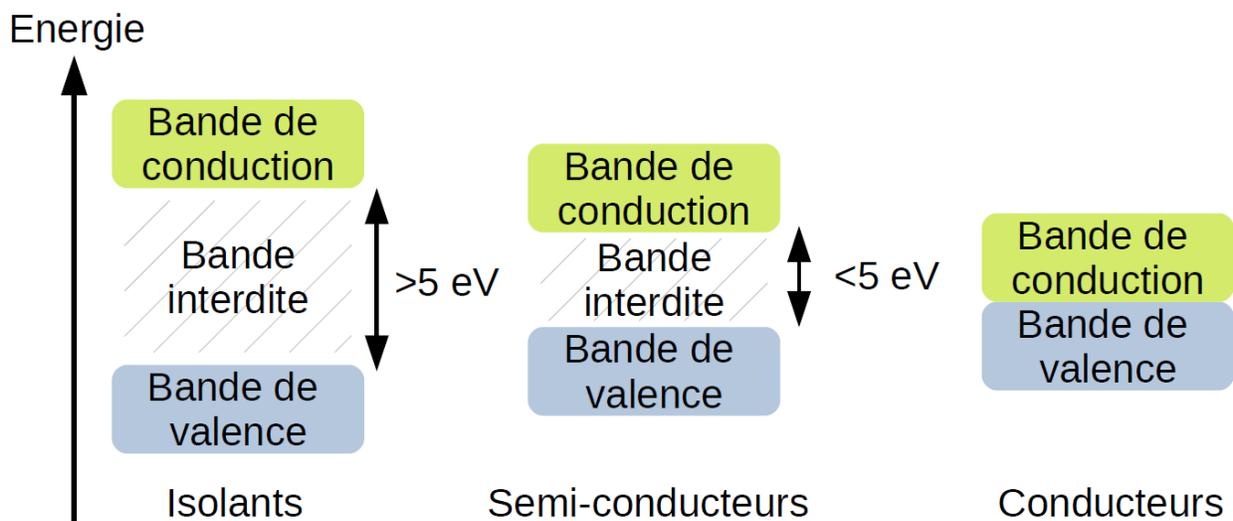


Figure 5. Diagramme énergétique illustrant les trois cas de figure de la théorie des bandes, les valeurs des bandes interdites sont à titre indicatifs.

Semi-conducteurs organiques

Tous les semi-conducteurs organiques sont constitués d'un squelette carboné (lié par des liaisons covalentes) constitué d'insaturations et pouvant présenter des hétéroatomes. On appelle cela le système π -conjugué. Les électrons appariés participants à la formation des liaisons covalentes (liaisons σ) sont liés aux atomes et ne peuvent pas migrer dans le matériau. A l'inverse, les électrons participant aux liaisons π forment un système délocalisé. Le mouvement concerté de ces électrons le long d'une structure π -conjuguée peut être représenté par des formes mésomères. A l'état neutre, il existe deux types de système délocalisé que l'on retrouve

fréquemment dans les matériaux π -conjugués. Le premier est constitué d'une alternance de liaisons doubles ou triples et de liaisons simples (π - σ - π) (Figure 6).

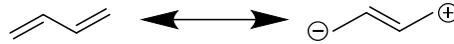


Figure 6. Formes mésomères du butadiène

Le deuxième est constitué d'un hétéroatome portant au moins un doublet non-liant, d'une liaison simple puis d'une liaison double ou triple (π - σ - n) (Figure 7).



Figure 7. Formes mésomères de la méthyl vinyl éther

La chimie quantique, par combinaison linéaire d'orbitales atomiques (CLOA), prédit que les électrons participant à la formation des liaisons covalentes sont très stables et peuplent les orbitales moléculaires des niveaux d'énergies profonds. Au contraire, les électrons du système π , sont moins stabilisés, ils peuplent l'orbitale moléculaire liante de plus haut niveau d'énergie, la HOMO (*highest occupied molecular orbital*). L'énergie minimale nécessaire pour arracher un électron à cette molécule est appelée énergie d'ionisation ou potentiel d'ionisation ($PI = -HOMO$).

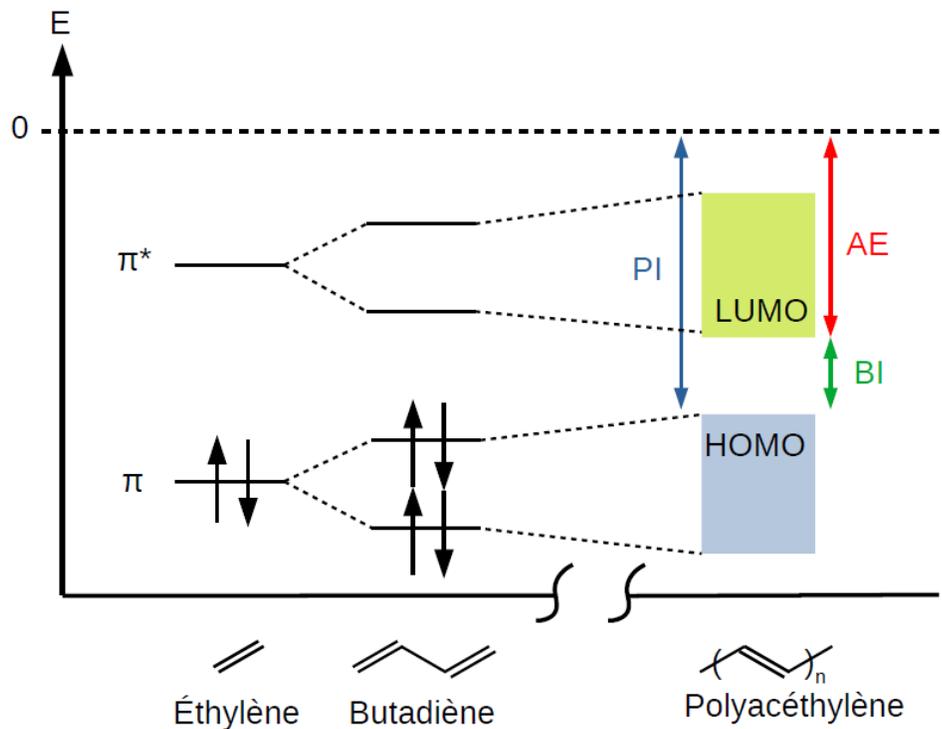


Figure 8. Diagramme d'énergie du butadiène et du polyacétylène déduit à partir des orbitales frontières de l'éthylène.

Pour chaque orbitale liante, il existe son orbitale anti-liante, qui, à l'état fondamentale, n'est pas peuplée d'électrons. La LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) est l'orbitale moléculaire non peuplée de plus basse énergie. L'énergie dégagée par cette molécule au moment de la capture d'un électron est appelée affinité électronique ($AE = -LUMO$). Alors que les petites molécules conjuguées possèdent des niveaux d'énergies discrets (butadiène par exemple, figure 8), l'augmentation de la longueur de conjugaison, du fait de la démultiplication des niveaux d'énergie à chaque itérations supplémentaires conduit peu à peu à l'apparition de bandes d'énergie continues, comme c'est la cas avec le polyacétylène (Figure 8). HOMO et LUMO sont appelées orbitales frontières. Dans le cas des semi-conducteurs organiques, elles peuvent être assimilées aux bandes de valence et de conduction. La barrière énergétique qui sépare les orbitales frontières constitue donc la bande interdite (BI) (Figure 8).

Le contrôle des niveaux d'énergies (HOMO et LUMO) est crucial car il détermine les propriétés et donc l'usage dont il sera fait du semi-conducteur. Les chimistes ont à leurs dispositions plusieurs outils pour contrôler ces niveaux d'énergies. La présence d'hétéroatomes ou de fonction électro-déficientes greffées sur le squelette conjugués (par exemple : carbonyle, cyano, nitro, fluor) aura pour effet d'abaisser les niveaux d'énergies des orbitales frontières. Une LUMO profonde permettra au matériau d'accepter et de stabiliser la présence d'électrons supplémentaires, donnant un caractère dit type *n* au semi-conducteur. Au contraire, la présence de fonctions riches en électrons (par exemple : alkoxy, alkyle, alkylamine) aura pour effet d'élever les niveaux d'énergies des orbitales frontières, facilitant l'extraction des électrons, donnant des semi-conducteurs de type *p*. L'utilisation de structures aromatiques planes et très délocalisées permet une augmentation de la longueur de conjugaison. Celle-ci entraîne un abaissement de la LUMO et une élévation de la HOMO aboutissant à une contraction de la bande interdite (Figure 8). Cet effet peut être amplifié par la conjugaison alternée de motifs riches et pauvres en électrons, concept appelé *push-pull* et qui est à la base de nombreux polymères utilisés en photovoltaïque. A l'inverse, les distorsions structurelles engendrent une diminution de la longueur de conjugaison permettant d'accroître l'épaisseur de la bande interdite.

Dopage

Du fait de l'absence de charges électriques et de l'appariement des électrons, les semi-conducteurs organiques possèdent à l'état natif une conductivité électrique négligeable. En l'absence d'excitation (par exemple par absorption de rayonnements lumineux) ils sont donc considérés comme des isolants. Pour les rendre conducteurs, en l'absence de d'excitation extérieure, il faut donc générer des porteurs de charges libres, par oxydo-réduction ou réaction acido-basique.

Dopage acido-basique

Il s'agit de générer des charges dans le semi-conducteur par protonation (pour le dopage de type p) ou transfert d'hydrures (pour le type n). Cette méthode de dopage est particulièrement adaptée au cas des semi-conducteurs qui possèdent des atomes d'azotes basiques et donc protonables, tel que de la polyaniline (PANI)¹⁹. Mais cette méthode a également fait ces preuves avec des polymères de type polythiophènes, ou la protonation s'effectue sur l'atome de soufre^{20,21}. Pour le dopage de type p , on utilise des acides organiques forts tels que EBSA ou CSA (Figure 11). Pour le dopage de type n , le N-DMBI est couramment utilisé comme donneur d'hydrure (Figure 12) sur des polymères type n tel que le N2200²².

Dopage oxydoréductif

Il s'agit d'un transfert d'électrons. Le dopage de type p consistant à générer un trou dans la HOMO du semi-conducteur, par oxydation, tandis que le dopage de type n consiste à introduire un électron dans la LUMO par réduction. On obtient donc un radical, cation ou anion, appelé polaron. L'électroneutralité du semi-conducteur est assurée par la présence d'un contre-ion de charge opposée (Figure 9).

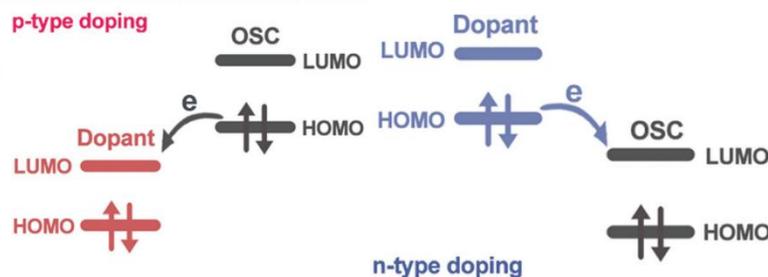


Figure 9. Diagramme énergétique illustrant le dopage type p et type n. Reproduit de Zhu *et al.* 2020.

Plusieurs solutions ont été étudiées pour effectuer ce dopage. Une première méthode, qu'on peut qualifier d'électrochimique, consiste à appliquer une différence de potentielle sur un semi-conducteur plongé dans une solution électrolytique^{23,24}. Dans le cas d'un dopage de type p , le polymère est déposé sur l'électrode positive (l'anode) et la différence de potentielle entre le polymère et l'électrode permet d'arracher les électrons du matériau. Dans le cas d'un dopage de type n , c'est l'inverse, le matériau est réduit par l'électrode négative (la cathode). Le champ électrique présent entre les deux électrodes force les ions de l'électrolyte à pénétrer à l'intérieur du matériau, ce qui permet de conserver l'électroneutralité du système (Figure 10).

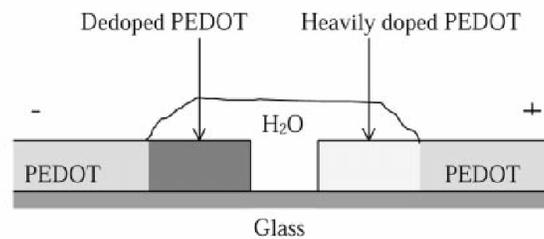


Figure 10. Schéma d'une expérience de dopage électrochimique du PEDOT. L'application d'une différence de potentiel entre deux films de PEDOT: Tos séparé par une pellicule d'eau conduit au dopage du film au potentiel positif et au dédopage du film au potentiel négatif. Reproduit de Ferrer *et al.* 2000.

Une autre méthode consiste à utiliser des petites molécules possédant des affinités électroniques fortes (pour le dopage de type p) ou des potentiels d'ionisation faibles (pour le dopage de type n). Par exemple, les polythiophènes, tel que le PBTTT ou le P3HT sont couramment dopés par le F_4TCNQ ou le F_6TCNNQ . Ces dopants sont de petites molécules très électro-déficientes qui présentent l'avantage d'être stables à l'air. En revanche cette méthode de dopage est mal adaptée pour les matériaux type n en raison de l'instabilité des dopants riches en électrons vis-à-vis de l'oxygène. Le TDAE a par exemple a été utilisé pour doper des matériaux type n , mais on lui préfère généralement le N-DMBI, donneur d'hydrure, beaucoup plus stable à l'air. Les figures 11 et 22 donnent un aperçu des résultats marquants du domaine dans le champ des matériaux de type p et n respectivement. Les données de conductivité thermique étant rarement disponibles, le facteur de puissance tient lieu d'indicateur de performance. On constate que des facteurs de puissance très élevés étaient déjà obtenus dès 1990 grâce au polyacétylène dopé par le diiode²⁵. Dans cet exemple, l'échantillon de polyacétylène est préalablement étiré

mécaniquement afin d'aligner les chaînes de polymères, ce qui permet d'atteindre de très hautes conductivités.

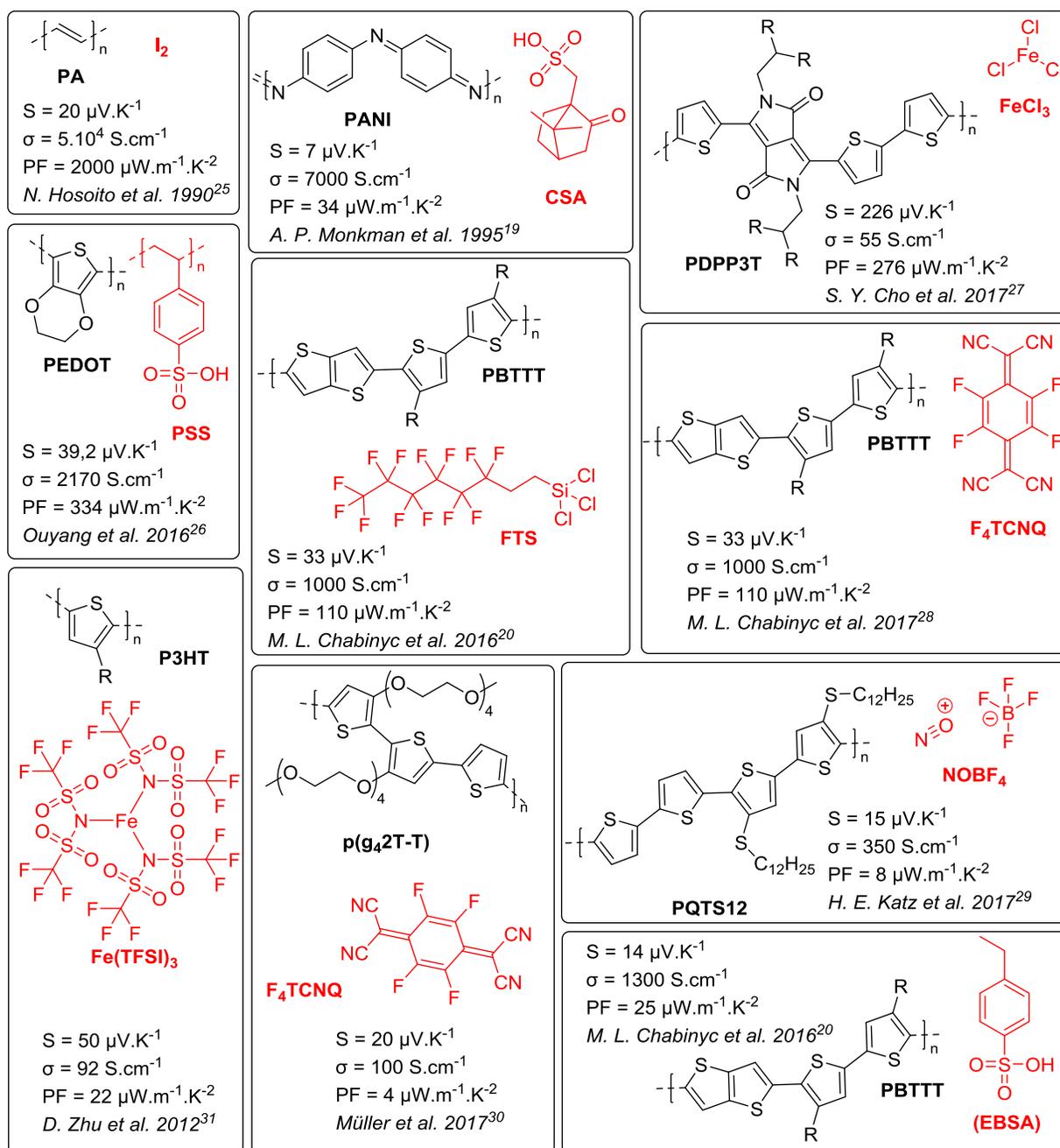


Figure 11. Quelques couples polymères-dopants de type p.

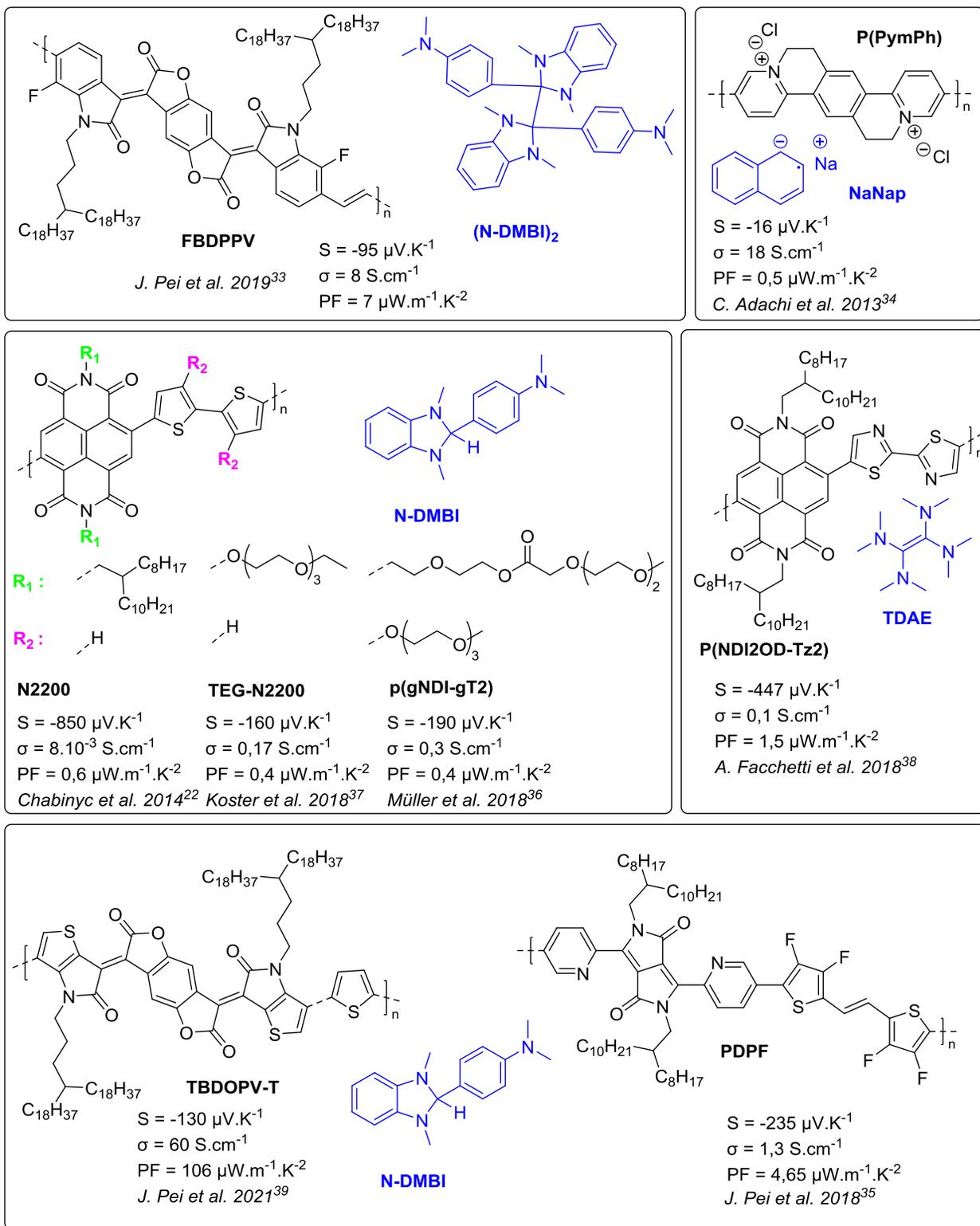


Figure 12. Quelques couples polymères-dopants de type *n*.

Cependant, l'instabilité du dopage au diiode a motivé la recherche sur d'autres systèmes. Ainsi, quelques études concernant des polymères non alignés ont donné des résultats plus modestes (facteur de puissance jusqu'à $334 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ avec le PEDOT:PSS). Plus récemment Brinkmann *et al.*, avec le système PBTTT:FeCl₃, ont obtenu des conductivités et facteurs de puissance comparables à ceux du PA:I₂. Cette fois ci en utilisant une technique d'alignement des chaînes de polymère par brossage mécanique. Nous aurons l'occasion d'y revenir dans le prochain chapitre.

Les matériaux type *n* étudiés pour leurs propriétés thermoélectriques donnent des résultats plus modestes que leurs homologues type *p* car ils possèdent une plus faible conductivité électrique. Aujourd'hui un gros défi pour les chercheurs consiste à augmenter la conductivité électrique et la stabilité des matériaux type *n*.

Mon travail de thèse s'inscrit dans ce champ thématique de la thermoélectricité organique. Plus précisément, mon doctorat a été financé dans le cadre du projet ANR ANISOTHERM (avec l'accompagnement par une demi-bourse de thèse région Grand Est). Ce projet, coordonné par le Dr. Martin Brinkmann de l'ICS, regroupe trois autres équipes, dont deux provenant de l'université de Tours, impliquées en synthèse de matériaux et en physique du dispositif, ainsi que mon équipe d'accueil, impliquée sur la synthèse de matériaux semi-conducteurs organiques. Ce projet s'est appuyé sur des résultats forts, obtenus en amont par les acteurs du consortium. L'approche du consortium est originale à ce titre qu'elle repose sur l'idée que des matériaux polymères anisotropes orientés, en couche mince, présentent une amélioration significative de la conductivité électrique comme nous allons le voir dans le prochain chapitre. Mon sujet de thèse principal qui fait l'objet de ce prochain chapitre, a consisté à développer et étudier de nouveaux matériaux polymères, basés sur le squelette conjugué du PBTTT et conçus pour répondre plus spécifiquement aux enjeux de la thématique thermoélectricité. Ils ont ainsi pour vocation de remplacer les polymères conventionnels usuellement retenus et provenant de travaux de recherche antérieurs réalisés par d'autres équipes de recherche et pour d'autres applications. Un second chapitre regroupe un ensemble moins spécifique de travaux autour du développement de semi-conducteurs organiques. Certains de ces travaux concernent la synthèse d'un nouveau dopant présentant un motif voisin du F₄TCNQ. D'autres travaux concernent la modification

chimique du squelette conjugué du PBTTT, afin d'augmenter son affinité électronique et de tendre vers le caractère type n , notamment grâce à l'utilisation du thiazole. La chimie du thiazole a également été mise à profit pour la modification chimique du squelette conjugué du PF2, polymère donneur d'électrons très étudié par les équipes Strasbourgeoises dans le domaine du photovoltaïque organique. Enfin, deux PBTTT, l'un possédant des chaînes latérales de type siloxanes et l'autre des chaînes aromatiques ont également été développés dans le cadre de ce travail de thèse.

Références bibliographiques

- (1) Peltier *et al.* "Nouvelles Expériences sur la Caloricité des Courants Electriques", *Annales de Chimie et de Physique*, **1834**, 56, 371–386.
- (2) Yuan *et al.* "Temperature Control for PCR Thermocyclers Based on Peltier-Effect Thermoelectric" *Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society. IEEE Engineering in Medicine and Biology Society. Conference* **2005**, 7, 7509–7512.
- (3) Seebeck *et al.* "Ueber den Magnetismus der galvanischen Kette" *Annalen der Physik und Chemie*, **1822**, 6, 1-20, 133-160, 253-286.
- (4) Bell *et al.* "Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems" *Science*, **2008**, 321 (5895), 1457–1461.
- (5) Abelson *et al.* "Thermoelectrics Handbook" **2006**, 56.
- (6) Toberer *et al.* "Complex Thermoelectric Materials" *Materials for Sustainable Energy*, **2010**, 101-110.
- (7) Segalman *et al.* "Organic Thermoelectric Materials for Energy Harvesting and Temperature Control" *Nature Reviews Materials*, **2016**, 1 (10), 16050.
- (8) Snyder *et al.* "Characterization of Lorenz Number with Seebeck Coefficient Measurement" *APL Materials* **2015**, 3 (4), 041506.
- (9) Champier *et al.* "Thermoelectric Generators: A Review of Applications" *Energy Conversion and Management*, **2017**, 140, 167–181.
- (10) Thermoelectric-generator TEG modules 100W wood stove generator <https://thermoelectric-generator.com> (2021-09-26).
- (11) Goldsmid *et al.* "The Electrical Conductivity and Thermoelectric Power of Bismuth Telluride" *Proceedings of the Physical Society*, **1958**, 71 (4), 633-646.
- (12) Bube *et al.* "Thermoelectric and Photothermoelectric Effects in Semiconductors: Cadmium Sulfide Films" *Journal of Applied Physics*, **1974**, 45 (2), 648–660.
- (13) Talapin *et al.* "Thermoelectric Tin Selenide: The Beauty of Simplicity" *Angewandte Chemie International Edition*, **2014**, 53 (35), 9126–9127.

- (14) Blackburn *et al.* "Temperature Measurements of Semiconductor Devices - a Review" In *Twentieth Annual IEEE Semiconductor Thermal Measurement and Management Symposium*, **2004**, 70-80.
- (15) Klassen *et al.* "The Photoelectric Effect: Reconstructing the Story for the Physics Classroom" *Science & Education*, **2011**, 20 (7), 719–731.
- (16) Sodano *et al.* "A Review of Power Harvesting Using Piezoelectric Materials (2003–2006)" *Smart Materials and Structures*. **2007**, 16 (3), 1–21.
- (17) Palazzo *et al.* "Organic Field-Effect Transistor Sensors: A Tutorial Review" *Chemical Society Reviews*. **2013**, 42 (22), 8612–8628.
- (18) Alivisatos *et al.* "Controlled Chemical Doping of Semiconductor Nanocrystals Using Redox Buffers" *Journal of the American Chemical Society*, **2012**, 134 (32), 13200–13203.
- (19) Monkman *et al.* "Thermoelectric Power Measurements in Highly Conductive Stretch-Oriented Polyaniline Films" *Synthetic Metals*, **1995**, 74 (1), 75–79.
- (20) Chabinyk *et al.* "Increasing the Thermoelectric Power Factor of a Semiconducting Polymer by Doping from the Vapor Phase" *ACS Macro Letters*. **2016**, 5 (3), 268–272.
- (21) Kim *et al.* "Doping Effect of Organosulfonic Acid in Poly(3-Hexylthiophene) Films for Organic Field-Effect Transistors" *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2012**, 4 (3), 1281–1288.
- (22) Chabinyk *et al.* "Solubility-Limited Extrinsic *n*-Type Doping of a High Electron Mobility Polymer for Thermoelectric Applications" *Advanced Materials*, **2014**, 26 (18), 2825–2830.
- (23) Salmon *et al.* "ESR Study of Electrochemical Doping in the Conducting Polymer Polypyrrole" *Physical Reviews Letters*, **1985**, 55 (1), 118–121.
- (24) Ferrer *et al.* "Structural Aspects of Electrochemical Doping and Dedoping of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene)" *Synthetic Metals*, **2000**, 113 (1), 93–97.
- (25) Hosoito *et al.* "On the Metallic States in Highly Conducting Iodine-Doped Polyacetylene. *Solid State Communications*, **1990**, 76 (5), 583–586.
- (26) Ouyang *et al.* "Significantly Enhanced Thermoelectric Properties of PEDOT:PSS Films through Sequential Post-Treatments with Common Acids and Bases" *Advanced Energy Materials*, **2017**, 7 (8), 1602116.
- (27) Cho *et al.* "High Thermoelectric Power Factor of a Diketopyrrolopyrrole-Based Low Bandgap Polymer via Finely Tuned Doping Engineering" *Scientific Reports* **2017**, 7 (1), 44704.
- (28) Chabinyk *et al.* "Morphology Controls the Thermoelectric Power Factor of a Doped Semiconducting Polymer" *Science Advances*, **2017**, 3 (6), 1700434.
- (29) Katz *et al.* "Modification of the Poly(Bisdodecylquaterthiophene) Structure for High and Predominantly Nonionic Conductivity with Matched Dopants" *Journal of the American Chemical Society*, **2017**, 139 (32), 11149–11157.
- (30) Müller *et al.* "Polar Side Chains Enhance Processability, Electrical Conductivity, and Thermal Stability of a Molecularly p-Doped Polythiophene" *Advanced Materials*, **2017**, 29 (24), 1700930.
- (31) Zhu *et al.* "Thermoelectric Energy from Flexible P3HT Films Doped with a Ferric Salt of Triflimide Anions" *Energy & Environmental Science*, **2012**, 5 (11), 9639–9644.

- (32) Brinkmann *et al.* "Bringing Conducting Polymers to High Order: Toward Conductivities beyond 10^5 S.cm^{-1} and Thermoelectric Power Factors of $2 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$ " *Advanced Energy Material*, **2019**, 9 (24), 1900266.
- (33) Pei *et al.* "Understanding the Effects of Molecular Dopant on *n*-Type Organic Thermoelectric Properties" *Advanced Energy Materials*, **2019**, 9 (24), 1900817.
- (34) Adachi *et al.* "Solution-Processed Organic Thermoelectric Materials Exhibiting Doping-Concentration-Dependent Polarity" *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2016**, 18 (42), 29199–29207.
- (35) Pei *et al.* "Enhancing the *n*-Type Conductivity and Thermoelectric Performance of Donor–Acceptor Copolymers through Donor Engineering. *Advanced Materials* **2018**, 30 (43), 1802850.
- (36) Müller *et al.* "Enhanced N-Doping Efficiency of a Naphthalenediimide-Based Copolymer through Polar Side Chains for Organic Thermoelectrics" *ACS Energy Letters*. **2018**, 3 (2), 278–285.
- (37) Koster *et al.* "Enhancing Molecular *n*-Type Doping of Donor-Acceptor Copolymers by Tailoring Side Chains" *Advanced Materials*, **2018**, 30 (7), 1704630.
- (38) Facchetti *et al.* "A Chemically Doped Naphthalenediimide-Bithiazole Polymer for *n*-Type Organic Thermoelectrics" *Advanced Materials*, **2018**, 30 (31), 1801898.
- (39) Pei *et al.* "Persistent Conjugated Backbone and Disordered Lamellar Packing Impart Polymers with Efficient N-Doping and High Conductivities" *Advanced Materials*. **2021**, 33 (2), 2005946.

Chapitre 1

PBTTT à chaînes éthers

La genèse

Une alternance de simples et doubles liaisons

L'histoire du PBTTT a commencé en 2006 lorsque McCulloch *et al.* ont publié un article dans lequel ils décrivent sa synthèse et ses remarquables propriétés de transport de charges¹. Mais afin de comprendre comment ce polymère est né et pourquoi il est depuis devenu une référence incontournable, nous allons remonter en 1977, lorsque Heeger *et al.* publient leurs travaux sur l'étude des propriétés de conductivité électrique des deux premiers et plus simples polymères semi-conducteurs de type *p*, les polyacétylènes *cis* et *trans* (Figure 1). Ils constatent qu'après exposition à des vapeurs d'halogènes (Cl_2 , Br_2 , I_2) leurs conductivités électriques sont améliorées de plusieurs ordres de grandeur (de $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ à 38 S.cm^{-1} pour le *trans*-polyacétylène dopé par le diiode)².

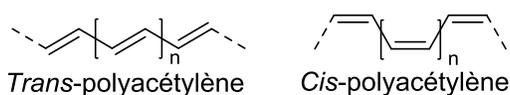


Figure 1. Structure des polyacétylènes *cis* et *trans*.

Apparition des unités aromatiques

Cette découverte va encourager la recherche dans ce domaine et rapidement des polymères possédant une structure plus complexe vont apparaître. Notamment l'introduction de motifs aromatiques et hétéroaromatiques, tels que le benzène³, le pyrrole⁴, le furane⁵ ou le thiophène^{6,7}, va permettre d'élargir les propriétés optoélectroniques de cette famille de matériaux (Figure 2). Le recouvrement des orbitales frontières entre les différentes chaînes macromoléculaires, appelé π -stacking, est favorisé par la présence d'unités aromatiques planes. La présence d'hétéroatomes, tels que le soufre ou l'azote, a un effet bénéfique sur le transfert de charges intermoléculaire, se traduisant à l'échelle macroscopique par une augmentation considérable de la conductivité électrique de ces matériaux (500 S.cm^{-1} pour le polypyrrole⁸, 200

S.cm⁻¹ pour le polythiophène⁹). L'inconvénient majeur à tous ces matériaux est leur difficulté de mise en solution due au fort π -stacking^{7,8,10}.

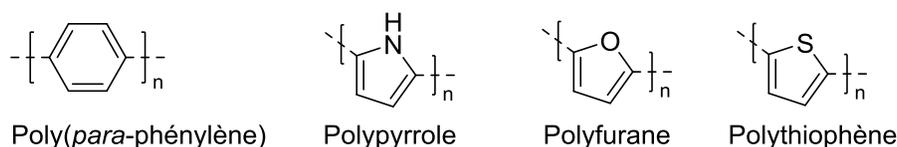


Figure 2. Polymères semi-conducteurs présentant une unité de répétition aromatique.

Utilisation des chaînes solubilisantes

C'est l'introduction de chaînes latérales alkyles solubilisantes, dont le rôle est de générer de l'encombrement dans l'environnement du squelette conjugué, qui va permettre de contourner cette difficulté. Sans le savoir, les premiers à réaliser cette modification sont Kanazawa *et al.* en 1979¹¹. En effet, en polymérisant du pyrrole en proportion variable avec du N-méthylpyrrole, ils constatent que la conductivité électrique de ces copolymères statistiques chute drastiquement à mesure que la proportion d'unité N-méthylée augmente (de 100 S.cm⁻¹ pour le polypyrrole nu à 10⁻³ Ω⁻¹.cm⁻¹ pour le poly(N-méthylepyrrole). Il n'en ait pas fait mention dans l'article mais, rétrospectivement, il est fort probable que cette chaîne solubilisante, réduite à sa plus simple expression, n'ait pas vraiment été en mesure d'améliorer la solubilité du polymère. En dépit de ces résultats peu convaincants, d'autres tentatives plus fructueuses vont voir le jour. Notamment en 1986, Elsenbaumer *et al.* publient une étude sur une série de poly(3-alkylthiophène), dit P3AT, possédant des chaînes alkyles solubilisantes de différentes longueurs (méthyle, éthyle et butyle) (Figure 3). Cette fois ci, c'est un succès. Ils obtiennent pour le poly(3-butylthiophène) ou P3BT, un polymère d'une excellente solubilité dans des solvants courants (THF, CH₂Cl₂), et qui, une fois dopé en solution par le diiode, possède une conductivité électrique convenable (\approx 1-5 S.cm⁻¹)¹². Cette série de polymères sera ensuite reprise et enrichie en 1987 par Heeger *et al.*, notamment avec le désormais incontournable poly(3-hexylthiophène) ou P3HT, qui présente pour l'époque, d'excellentes conductivités pour un polymère soluble (\approx 30-100 S.cm⁻¹ dépendamment de la méthode de dopage)^{10,13,14}.

Importance de la régiosélectivité

Jusqu'alors, excepté les travaux de Shirakawa *et al.* sur la synthèse hautement régiosélective des polyacétylènes *cis* et *trans*, très peu d'études avaient été effectuées sur les relations entre propriétés et structure des polymères en général^{2,15,16}. Une des raisons est qu'à cette époque, les méthodes de polymérisation couramment utilisées, notamment pour la synthèse des poly-3-alkylthiophènes, incluant la polymérisation électrochimique¹⁷, la polymérisation oxydante par FeCl₃¹⁸ des 3-alkylthiophènes, ainsi que les polymérisations déhalogénantes des 2,5-dibromo-3-alkylthiophènes, par couplage de type Kumada^{12,19} ou Yamamoto²⁰, ne permettaient pas le contrôle de la régiosélectivité, donnant lieu à des copolymères statistiques présentant des dimères dit *head-to-tail*, *head-to-head* ou *tail-to-tail* (Figure 3)^{21,22}.

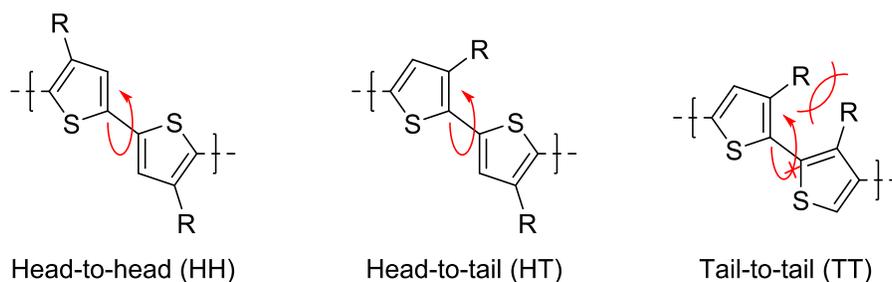


Figure 3. Arrangements de dimères de 3-alkylthiophènes, les arrangements HH et HT permettent la libre rotation des thiophènes tandis que l'arrangement TT ne permet pas cette libre rotation.

Il a fallu attendre les travaux de Rieke *et al.* en 1993²¹, pour voir arriver une méthode permettant d'obtenir des P3AT de haute régiorégularité, présentant exclusivement des couplages head-to-tail, dit *rr*-P3AT. La méthode proposée consiste alors à faire réagir du 2,5-dibromo-3-alkylthiophène sur du zinc finement divisé dit « de Rieke » dont l'insertion se fait exclusivement en position 5, puis de faire réagir cet organozincique sur lui-même par des catalyseurs au nickel ou au palladium (couplage de type Negishi²³). Le degré de régiorégularité des P3AT obtenus (de 99 % régiorégulier pour les *rr*-P3AT à totalement régioirrégulier pour les *ir*-P3AT) pouvant être modulé au moment de l'homocouplage par le choix judicieux du catalyseur. De grandes différences sont observées entre les *rr*-P3AT et *ir*-P3AT. Les *rr*-P3AT présentent des structures lamellaires (formées de l'empilement parallèle de squelettes conjugués séparés par des couches de chaînes alkyles) de type semi-cristalline (cristaux enveloppés dans une matrice amorphe)²⁴⁻²⁷. Ils présentent une couleur bronze avec des reflets métalliques, une HOMO à -4,8 eV et une bande

interdite de 1,9 eV. Les *ir*-P3AT sont totalement amorphes, de couleur orange avec un bande interdite pouvant aller jusqu'à 2,1 eV. La conductivité électrique des *rr*-P3AT est systématiquement supérieure de plusieurs ordres de grandeurs à celle des *ir*-P3AT^{21,26,28}. Ces différences de propriétés s'expliquent en partie par le fait que la conformation *tail-to-tail* ne permet pas la libre rotation de la liaison thiophène-thiophène du fait de la gêne stérique induite par les deux chaînes alkyles (Figure 3). Ceci entraîne des défauts structuraux, comme des torsions de chaîne, responsables d'une plus faible planéité du squelette conjugué et donc d'une plus faible délocalisation électronique ainsi que d'une moins bonne cristallinité²⁹. Ces études qui démontrent l'importance du contrôle précis de la structuration intra et intermoléculaire sont une des raisons qui vont inciter les chimistes à explorer de nouvelles structures.

Introduction des espaceurs

L'introduction dans le squelette conjugué, de petites unités ne possédant pas de chaînes alkyles, souvent appelé abusivement « espaceurs » va bientôt apparaître dans le but de moduler les propriétés optoélectroniques et d'auto-assemblage des polythiophènes. Deux études indépendantes réalisées en 2004 et 2005 par Ong *et al.* et McCulloch *et al.*^{30,31}, pointent du doigt une diminution rapide des performances de transistors réalisés à partir de *rr*-P3HT. Ils observent une augmentation de la conductivité intrinsèque des transistors (c'est-à-dire en l'absence de champ électrique) lorsque ceux-ci ne sont pas protégés de l'atmosphère. Cette instabilité est due au potentiel d'ionisation trop faible du *rr*-P3HT (HOMO \approx -4,8 eV), le rendant facilement dopable par l'oxygène de l'air³². La stratégie adoptée conjointement est d'augmenter le potentiel d'ionisation par l'ajout d'unités de type thiophène non substituées. En diminuant la proportion d'unités thiophène alkylés dans la chaîne, on supprime une partie des effets électroniques de type inductif donneur (apportés par les substituants alkyles) qui sont responsables d'une diminution du potentiel d'ionisation³³.

La stratégie employée par McCulloch *et al.* consiste alors à copolymériser un motif bithiophène porteur de chaînes solubilisantes, séparé par un motif thiophène non substitué (donnant un polyterthiophène ou PTT)³¹. Lorsque l'unité 4,4'-di-*n*-octyl-2,2'-bithiophène est utilisée (avec un arrangement *head-to-head*), pour donner le HH-PTT (Figure 4), on observe un abaissement de la HOMO de 0,2 eV par rapport au *rr*-P3HT (HOMO = -5,0 eV), ce qui est suffisant pour permettre la

stabilité vis-à-vis de l'oxygène. Les auteurs indiquent également une légère augmentation de la mobilité de charges par rapport au *rr*-P3HT ($2.10^{-2} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour le *rr*-P3HT contre $3.10^{-2} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour le HH-PTT). Lorsque le 3,3'-di-*n*-octyl-2,2'-bithiophène est utilisé (arrangement *tail-to-tail*), on obtient le TT-PTT (Figure 4), on observe cette fois ci un fort abaissement de la HOMO (-0,8 eV) par rapport au *rr*-P3HT (HOMO = -5,6 eV) avec une très forte diminution de la mobilité de charges ($10^{-5} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour le TT-PTT contre $3.10^{-2} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour le HH-PTT) due à la rupture de conjugaison apportée par l'arrangement *tail-to-tail*.

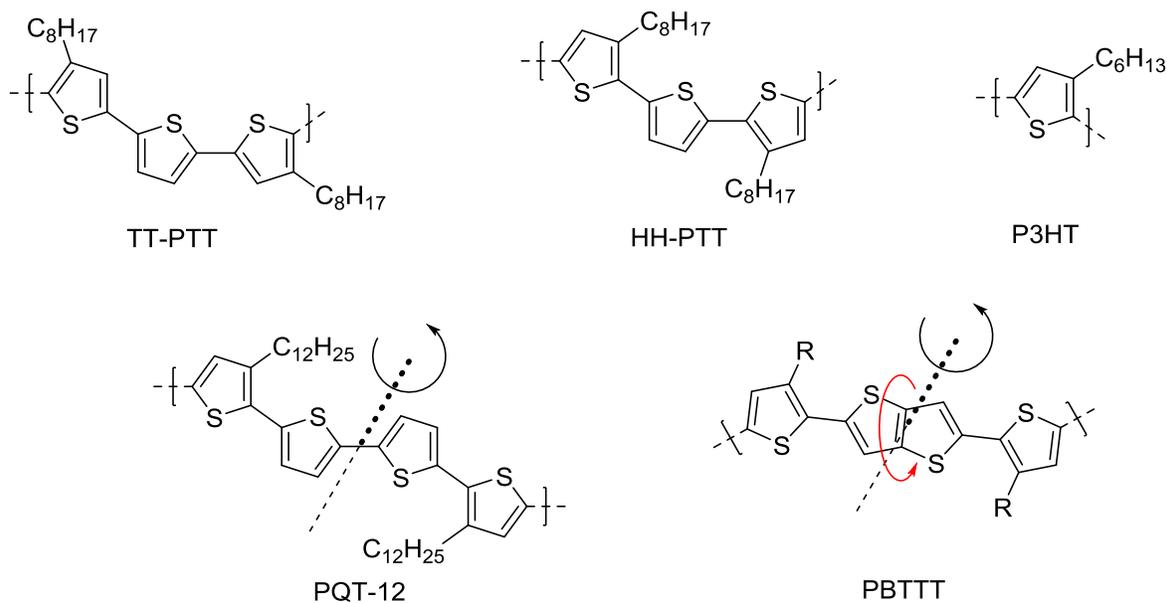


Figure 4. Différents polythiophènes, le PQT-12 et le PBTTT possède une unité de répétition centro-symétrique, l'espaceur thiéno[3,2-b]thiophène peut tourner librement sans entrainer de distorsion du squelette conjugué.

Cette étude confirme l'effet positif de l'introduction d'unités non substituées et l'impact négatif de l'arrangement *tail-to-tail* sur la structure et les propriétés électroniques des polythiophènes. Ong *et al.* utilisent la même stratégie du copolymère alterné 4,4'-dialkyl-2,2'-bithiophène / espaceur, mais cette fois ci, en remplaçant le thiophène par un bithiophène, donnant un polyquaterthiophène ou PQT-12 (Figure 4). Ils observent un abaissement de la HOMO de 0,1 eV par rapport au *rr*-P3HT (HOMO = 4,9 eV). Afin de compenser la présence d'unités nues, les chaînes solubilisantes sont rallongées (*n*-dodecyl, $C_{12}H_{25}$). L'unité de répétition centrosymétrique permet une très bonne structuration à longue distance.

L'espace entre deux chaînes alkyles voisines, généré par l'utilisation de l'espaceur permet l'interdigitation des chaînes solubilisantes de deux lamelles (formées de l'empilement des squelettes conjugués) adjacentes et donc la formation de cristaux tridimensionnels issus de l'empilement de plusieurs lamelles. Cet arrangement est responsable d'une très nette augmentation de la mobilité de charges ($0,14 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le PQT-12 contre $0,03 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le HH-PTT). Cette structuration tridimensionnelle n'est pas observée pour les PTT de McCulloch *et al.* en raison de l'asymétrie de l'unité de répétition, responsable d'une irrégularité de la distance inter-chaîne et d'un squelette conjugué moins linéaire. En revanche, un an plus tard McCulloch *et al.* dévoilent la synthèse du polymère type *p* qui restera pour longtemps une référence. Ils repartent du motif 4,4'-dialkyl-2,2'-bithiophène précédant. L'innovation réside dans l'utilisation d'un espaceur thiéno[3,2-*b*]thiophène linéaire (qui possède un angle de liaisons de 180°) et qui peut donc tourner librement sur lui-même sans entraîner de distorsions structurales (invariant rotationnel). Ce qui n'était pas le cas avec l'utilisation du thiophène qui présente un angle de liaisons différent de 180° . Tout comme le PQT-12, l'unité de répétition est centrosymétrique et l'espace vide créé par le thiéno[3,2-*b*]thiophène est suffisant pour permettre l'interdigitation des chaînes alkyles et donc la formation d'arrangements tridimensionnels³⁶. Toutes ces caractéristiques font du PBTTT un polymère extrêmement structuré (domaines cristallins supérieurs à 200 nm contre seulement 15 nm pour le PQT-12) et qui possède d'excellentes mobilités de charges ($0,63\text{-}1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ contre $0,14 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le PQT-12) (Tableau 1)³⁷.

	HOMO (eV)	μ_h ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
<i>rr</i> -P3HT	-4,8	0,02-0,1 ^{31,34}
PBTTT	-5,05	0,63-1,0 ^{33,35}
PQT-12	-4,9	0,14 ³⁰
HH-PTT	-5,0	0,03 ³¹
TT-PTT	-5,6	10^{-5} ³¹

Tableau 1. Potentiel d'ionisation de différents polythiophènes et leur mobilités de charges en transistor.

Le PBTTT

Comme nous venons de le voir, le PBTTT possède une structure semi-cristalline formée de cristaux tridimensionnels, pris dans une phase amorphe. Cette phase amorphe peut constituer, pour les échantillons les plus structurés, seulement 7% du volume totale³⁸. La taille, la forme et l'orientation de ces cristaux ont une forte influence sur les propriétés physiques de ces polymères (température de transition de phase, mobilité des charges dans le plan et hors du plan) et il est nécessaire d'en comprendre les tenants et les aboutissants. Ces différences morphologiques dépendent de paramètres tels que la masse molaire du polymère, la longueur des chaînes solubilisantes, le solvant utilisé pour le dépôt, la nature du substrat, la technique de dépôt ou la température de recuit. Nous allons donc aborder ici quelques-unes des principales notions.

Structure cristalline

Cho *et al.* en 2012³⁹ ont déterminé un modèle de structure cristalline (Figure 5) ainsi que les paramètres de maille d'une série de PBTTT-C_x (Table 2) possédant des chaînes alkyles de différentes longueurs (C₁₂, C₁₄, C₁₆). Il faut retenir de cette étude que, dans les conditions de dépôt classiques (*o*-DCB, *spin coating*, substrat traité à l'OTS), le PBTTT s'oriente préférentiellement en position *edge-on*, c'est-à-dire avec les chaînes latérales pointant dans la direction orthogonale au substrat.

	PBTTT-C ₁₂	PBTTT-C ₁₄	PBTTT-C ₁₆
lattice parameters			
<i>a</i> (Å)	19.6	21.5	23.5
<i>b</i> (Å)	5.4	5.4	5.4
<i>c</i> (Å)	13.5	13.5	13.5
α (°)	137	137	137
β (°)	85	86	87
γ (°)	86	89	92
lamellar spacing (Å)	19.1	21.3	23.5
π -stacking distance (Å)	3.54	3.58	3.62
backbone tilt angle (°)	16	14	10
side-chain tilt angle (°)	25	26	27

Tableau 2. Paramètres de mailles des PBTTT-C₁₂, PBTTT-C₁₄, PBTTT-C₁₆ en bas. Reproduit de Cho *et al.* 2012.

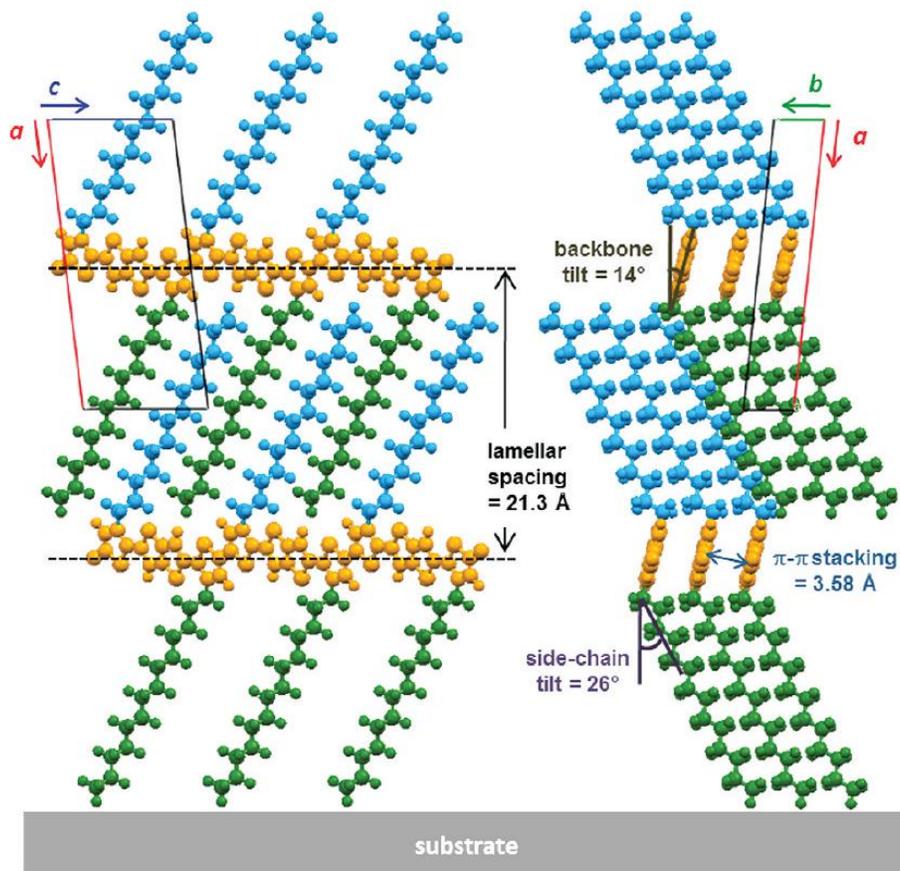


Figure 5. Structure cristalline du PBTTT-C₁₄ orienté *edge-on*. Reproduit de Cho *et al.* 2012.

Le π -stacking s'effectue donc dans la direction du plan du substrat. Les plans de squelettes conjugués ne sont pas parfaitement orthogonaux au substrat et ils ont estimé un angle de 14° par rapport à la normale au substrat. Les chaînes latérales ne sont pas dans le plan du squelette conjugué et forment un angle par rapport à la normale au substrat de 26°. La distance interlamellaire est de 21,3 Å pour le PBTTT-C₁₄ ce qui correspond à une interdigitation totale des chaînes latérales.

Influence de la masse moléculaire

Plusieurs études ont montré l'influence de la masse molaire et de la polydispersité sur la microstructure et les propriétés physiques des films minces de polymères^{31,40}. Par exemple, pour le PBTTT-C₁₂ des échantillons de différentes masses molaires ont été observés par microscopie à force atomique (AFM). Les échantillons de petite masse ($M_n = 8$ kDa) présentent une microstructure très cristalline en bâtonnets, formée d'empilements linéaires de chaînes de polymère (Figure 6a).

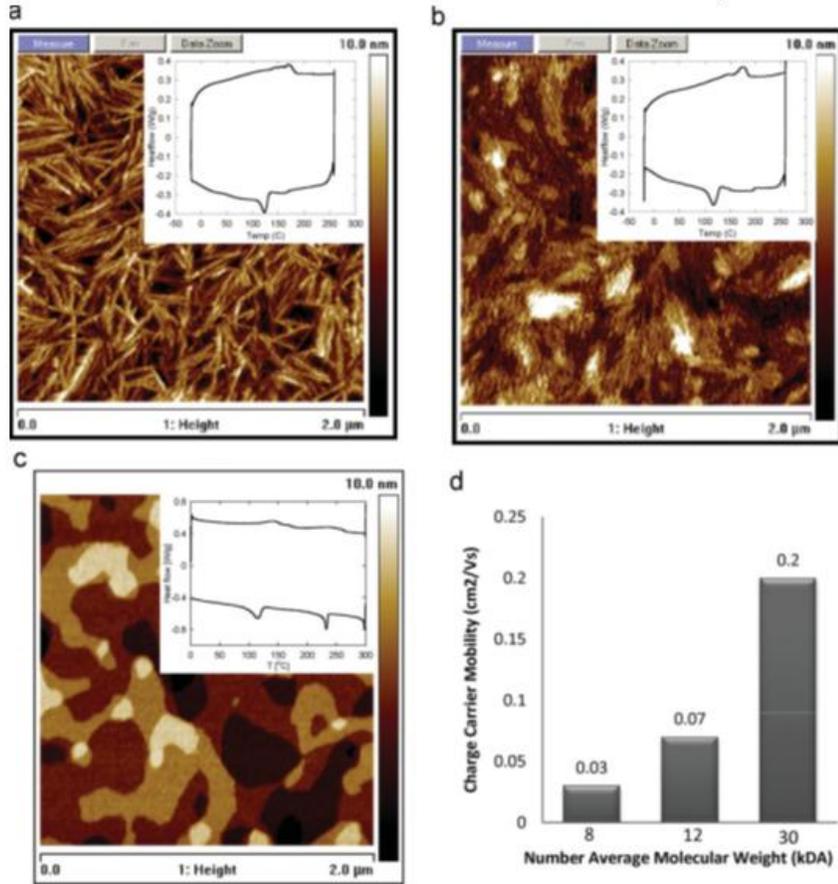


Figure 6. Images AFM de films de PBTTC de différentes masses molaires a) 8 kDa, b) 12 kDa, c) 30 kDa. Mobilité de charges en fonction de la masse molaire d). Reproduit de McCulloch *et al.* 2009.

La largeur des bâtonnets correspondant à la longueur des chaînes de polymères tandis que la longueur du bâtonnet correspond à l'épaisseur de l'empilement. On observe en DSC une seule transition à 170 °C. Pour des échantillons de masse plus élevée ($M_n = 12$ kDa), les domaines cristallins s'élargissent et s'interconnectent, la température de fusion augmente légèrement (185 °C), correspondant à une fusion du squelette conjugué. Pour des échantillons de masse encore plus élevée ($M_n = 30$ kDa), les auteurs observent une microstructure tridimensionnelle avec des domaines cristallins beaucoup plus large et mieux définis. En AFM on observe la formation de terrasses, la hauteur de ces terrasses correspond la distance interlamellaire mesurée par DRX (2,1 nm pour le PBTTC- C_{14}) (Figure 6c)^{36,41,42}. Il y a deux transitions de phase en DSC qui indiquent la présence d'une mésophase de type smectique entre une transition à 150 °C, correspondant à la fusion des chaînes latérales, et une à 230 °C, correspondant à la fusion des lamelles formées de l'empilement des squelettes conjugués⁴¹. On observe également de grandes

différences en mobilité de charges, une décade entre l'échantillon de 8 kDa et celui de 30 kDa, qui s'explique par un meilleur alignement des domaines cristallins les uns par rapport aux autres et une interconnexion entre les différents domaines par des ponts constitués de squelettes conjugués qui permettent la percolation des charges au travers des zones amorphes. En revanche pour les échantillons de masse supérieure à 50 kDa, on observe une augmentation du désordre cristallin, en cause une diminution de la diffusivité des macromolécules au moment du dépôt du polymère (due à leur plus grande taille) conjointement à une augmentation de la viscosité de la solution^{33, 35, 41}.

Influence du recuit thermique

Un problème inhérent à l'utilisation de polymères semi-conducteurs est que leur microstructure se forme dynamiquement au moment de l'évaporation du solvant. La mauvaise diffusivité des chaînes macromoléculaires induit une microstructure figée cinétiquement et donc par nature imparfaite et difficilement reproductible d'un échantillon à l'autre. Nous venons de voir que le PBTTT (de masse molaire comprise entre 30 et 50 kDa) présente une mésophase entre ≈ 150 °C (variable suivant la taille des chaînes latérales) et ≈ 230 °C. Il a été montré que l'application d'un recuit thermique jusqu'à la température de formation de la mésophase permet une amélioration de la microstructure et des propriétés de transport de charges⁴⁴. Lorsque l'on analyse des échantillons de PBTTT par DSC, il est courant d'observer des thermogrammes différents lors du 1^{er} cycle et lors du 2nd cycle.

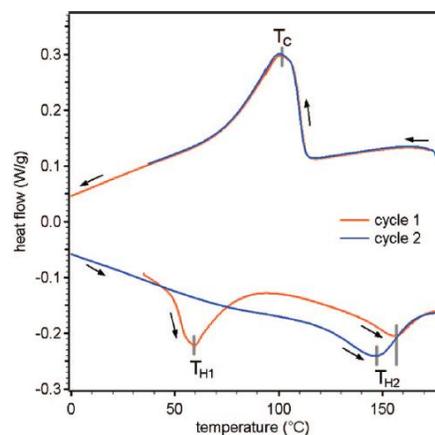


Figure 7. DCS du PBTTT-C₁₄. Reproduit de Chabinyč *et al.* 2008.

Par exemple sur la **Figure** Figure 7, on observe lors du 1^{er} cycle un endotherme à 58 °C (T_{H1}) que l'on ne retrouve pas lors du 2nd cycle, ce qui suggère la présence d'un état métastable (natif de la phase lyotrope issue de la solubilisation du polymère) qui disparaît lors de la première chauffe. De plus, entre le premier et le second cycle, on observe un décalage de l'endotherme T_{H2} (≈ 150 °C), ce qui suggère que la présence de cet état métastable (T_{H1}) a une influence sur la température de transition T_{H2} . Chabinyc *et al.* ont tenté de comprendre la nature de cet état métastable par des analyses combinées de DRX spéculaire et de FT-IR en température⁴⁵. En DRX tout d'abord, ils ont suivi l'intensité du pic de diffraction 200, qui correspond à la diffraction du réseau formé par l'empilement des lamelles, en fonction de la température. De 25 °C à 100 °C, gamme de température qui correspond à T_{H1} , ils constatent une augmentation de l'intensité du pic 200 d'un facteur 3. Entre 140°C et 170°C, ils constatent une augmentation de l'intensité de ce même pic d'un facteur 20. Puis lors de la redescente en température ($T_c \approx 120$ °C), l'intensité du pic augmente encore sensiblement (Figure 8a).

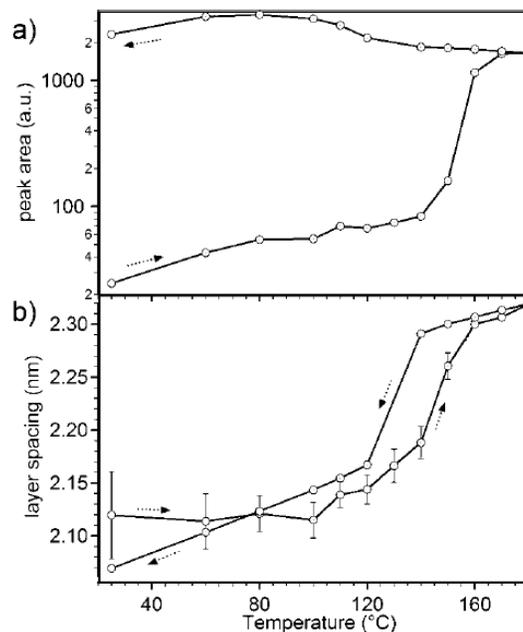


Figure 8. a) Aire du pic de diffraction X 200. b) Distance interlamellaire en fonction de la température. Chabinyc *et al.* 2008.

De plus en utilisant la relation de Scherrer (qui permet d'extraire la taille des domaines cristallins dans la direction orthogonale au substrat à partir de l'intensité du pic de Bragg⁴⁶), ils ont constaté une augmentation de la taille des domaines (dans la direction de l'épaisseur du film) de 11 nm à 26 nm lors de l'augmentation de la température (jusqu'à 160 °C). Cette taille de domaine est globalement conservée lors du refroidissement (24 nm). Cette première étude montre que l'entrée dans la mésophase permet la croissance des domaines cristallins et que cette microstructure est conservée lors du refroidissement. Cependant, elle ne permet pas encore de comprendre les raisons de ces changements structuraux. Étant donné que la température de formation de la mésophase (T_{H2}) dépend de la taille des chaînes latérales, ils ont suggéré que cette transition était liée à l'apparition de défauts de conformation dans ces chaînes latérales dus à l'agitation thermique.

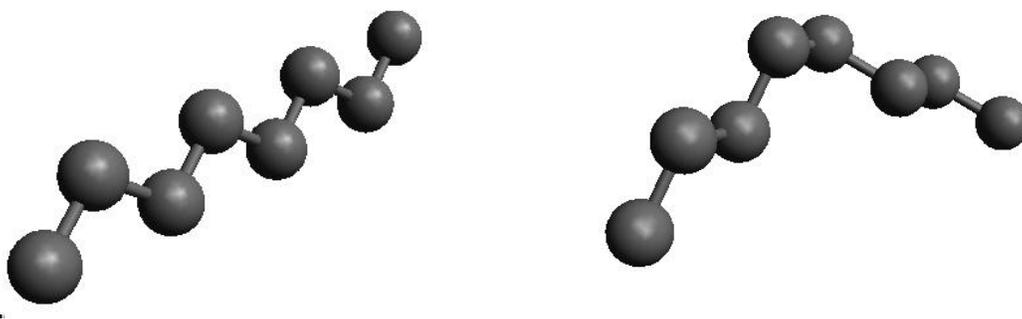


Figure 10. *n*-octane linéaire dans sa conformation de plus basse énergie (gauche) et présentant un « défaut » de conformation de type synclinal entre C₄ et C₅ (droite). Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour raisons de clarté.

Sachant que dans les cristaux de PBTTT, à température ambiante, l'interdigitation totale des chaînes latérales permet un empilement de ces chaînes quasi-compact, se rapprochant de la structure des cristaux de polyéthylène³⁶. Elles sont donc « droites » ce qui signifie qu'elles présentent un enchaînement de conformations de type antipériplanaires, c'est-à-dire avec un angle dièdre de 180°. A l'inverse, la conformation synclinale, également appelé « gauche », présente un angle dièdre de $\approx 70^\circ$ et donne à la chaîne un aspect tordu qui ne permet pas un empilement compact (Figure 10). Pour confirmer l'hypothèse des défauts de conformation dans les chaînes latérales, ils ont, par spectroscopie FT-IR, suivi la variation de l'énergie de vibration antisymétrique du groupement méthylène (ν_{CH_2a}) en fonction de la température (Figure 9).

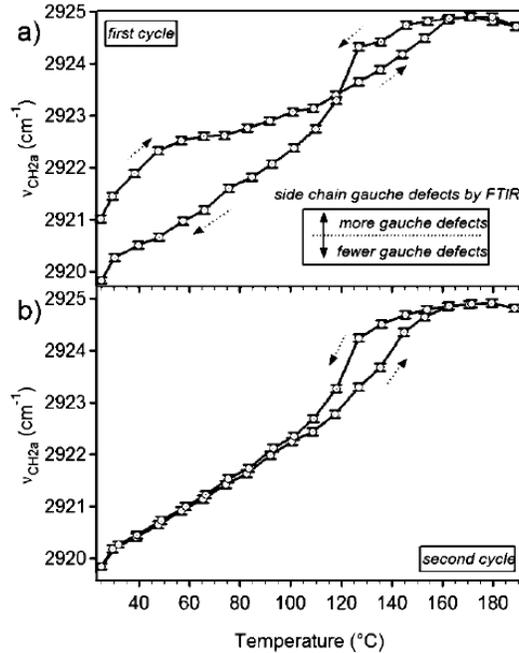


Figure 9. Spectroscopie FT-IR en température permettant de suivre l'énergie de vibration du groupement méthylène. a) premier cycle, b) deuxième cycle. Reproduit de Chabinyk *et al.* 2008.

Sachant que cette énergie de vibration varie de $\approx 2928 \text{ cm}^{-1}$ pour les alcanes liquides (donc présentant beaucoup de défauts de conformation de type « gauche ») à 2918 cm^{-1} pour les alcanes entièrement cristallins. On constate pour le 1^{er} cycle de chauffe (Figure 9a), une augmentation abrupte de l'énergie de vibration $\nu_{\text{CH}_2\text{a}}$ entre $40 \text{ }^\circ\text{C}$ et $60 \text{ }^\circ\text{C}$ (T_{H_1}), en revanche, on ne retrouve pas cette signature sur le 2nd cycle (Figure 9b), ce qui indique bien que la fusion de l'état métastable est corrélée à la fusion des chaînes latérales. Cette énergie de vibration croît de façon monotone jusqu'à T_{H_2} où on constate une légère accélération, puis un plateau à $160 \text{ }^\circ\text{C}$, signe que la fusion complète des chaînes est atteinte. Au refroidissement on constate une chute brutale à partir de $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\approx T_{\text{c}}$) qui indique la recristallisation des chaînes. A la fin du cycle, l'énergie de vibration est inférieure à celle de l'état initial (2920 cm^{-1} contre 2921 cm^{-1}), les chaînes présentent moins de défauts de type « gauche » et sont donc plus cristallisées. On observe une tendance similaire si l'on regarde la distance interlamellaire, celle-ci augmente brutalement à partir de $120 \text{ }^\circ\text{C}$ et jusqu'à $160 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figure 8b). La raison est que le désordre provoqué par les défauts de conformations de type « gauche » diminue le degré d'interdigitation des chaînes solubilisantes. Par ellipsométrie UV-Vis en température, ils ont constaté que la fusion puis la recristallisation des chaînes latérales était accompagnée d'une augmentation de

l'alignement des squelettes conjugués dans le plan du substrat et d'un décalage bathochrome du pic d'absorbance λ_{\max} (554 nm vers 571 nm), qui correspond à une augmentation de la longueur de conjugaison. Par NEFAXS en température ils observent une augmentation de la proportion de l'orientation *edge-on* au moment du refroidissement (de T_c vers T_a) favorable au transport de charges dans le plan. Cette étude soutient l'hypothèse qu'une fusion des chaînes alkyles permet aux squelettes conjugués et aux lamelles de glisser les uns sur les autres librement de manière à se réarranger et à former des domaines cristallins de plus grande taille. Au refroidissement, les chaînes alkyles s'interdigitent et cristallisent entre elles, verrouillant ainsi la microstructure acquise dans la mésophase. Dans cette étude le recuit thermique permet un gain en mobilité de charges dans le plan d'un facteur 3 (de $0,11 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à $0,37 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

Influence de la nature du substrat

Kline *et al.*⁴² ont montré l'importance de la nature chimique de la surface du substrat sur l'orientation de l'empilement du PBTTT. Des films minces de PBTTT-C₁₄ ont été déposés soit sur substrat brut composé de dioxyde de silicium, soit sur substrat hydrophobe traité par l'OTS. Les mesures AFM montrent un accroissement significatif de la taille des domaines cristallins (en terrasses) pour les films déposés sur substrat hydrophobes. De plus, les mesures NEFAXS montrent que le ratio d'empilement *edge-on/face-on* est également plus important pour les films déposés sur substrats traités. En conséquence les mobilités de charges mesurées en OFET, c'est-à-dire dans le plan du film, sont bien supérieures pour les substrats traités à l'OTS. ($0,27 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ contre $0,03 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ sur substrat brut).

Le PBTTT en thermoélectricité

Comme nous venons de le voir, le PBTTT est un polymère qui, grâce à sa remarquable structuration, possède d'excellentes mobilités de charges en OFET. Et bien que les mobilités en OFET et en système fortement dopé soient différentes (notamment car les mobilités des porteurs de charges dépendent des niveaux d'énergie qu'ils occupent), on peut néanmoins s'attendre à ce que la mobilité soit également très bonne après dopage. C'est donc naturellement que le PBTTT a été étudié dans des systèmes fortement dopés, notamment pour la thermoélectricité.

Influence des méthodes de dopage sur la microstructure

Dans la suite de ce chapitre nous discuterons exclusivement du dopage chimique de type oxydoréductif. Pour un polymère comme le PBTTT, cela consiste donc en une réaction d'oxydoréduction entre un réducteur (le PBTTT) et un oxydant (le dopant). On obtient alors un radical cation délocalisé sur le squelette conjugué du polymère, appelé polaron, et un radical anion localisé sur le dopant. Pour permettre un bon transfert de charges, on considère généralement que l'affinité électronique du dopant doit être supérieure ou égale à l'énergie d'ionisation du polymère, bien que ce principe ait été remis en question par les travaux de Chabinyc *et al.*, qui ont montré que dans certaines conditions, le PBTTT pouvait être dopé efficacement par un oxydant dont l'affinité électronique est inférieure à son potentiel d'ionisation⁴⁷. Historiquement le dopage de type *p* était obtenu au moyen d'oxydants inorganiques forts tels que les halogènes (Br_2 , I_2) ou des acides de Lewis (FeCl_3)⁴⁸. Ces dopants ont globalement été abandonnés aux profits de petites molécules organiques qui possèdent des affinités électroniques certes un peu plus faibles mais qui permettent d'obtenir un dopage plus stable dans le temps. A quelques exceptions près ($\text{C}_{60}\text{F}_{36}$)⁴⁹, ces molécules organiques sont planes et abondamment garnies de motifs électroattracteurs (CN_6Cp , F_4TCNQ , F_6TCNNQ)⁵⁰⁻⁵². Le F_4TCNQ est aujourd'hui une référence pour le dopage des PBTTT, car son affinité électronique est suffisante pour permettre un bon transfert de charges ($\text{PI}_{\text{PBTTT}} = 5,10 \text{ eV}$, $\text{AE}_{\text{F}_4\text{TCNQ}} = 5,24 \text{ eV}$), de plus il est commercialement disponible. Afin d'obtenir un dopage optimal, il est nécessaire que le dopant soit intimement mélangé dans la matrice du polymère, ce qui pose alors la question de la localisation du dopant au sein du polymère et de son impact sur les propriétés thermoélectriques. On distingue alors deux cas, soit le dopant est situé dans les empilements de squelettes conjugués, il y a alors hybridation des orbitales frontières (HOMO du polymère et LUMO du dopant) et transfert de charges partiel du polymère vers le dopant. On appelle cet état un complexe à transfert de charges ou CTC pour *charge transfer complex*. Deuxième possibilité, le dopant se situe dans les chaînes latérales solubilisantes, il n'y a alors pas de recouvrement entre les orbitales frontières du squelette conjugué et du dopant, le transfert de charges est alors total, c'est un dopage de type ICT pour *integer charge transfer*. La spectroscopie UV-Vis-NIR permet de faire la différence entre ces deux types de dopage. L'ICT se caractérise par la présence

de bandes d'absorptions correspondant à l'excitation du radical anion isolé. Par exemple pour le PBTTT dopé par F₄TCNQ on observe trois bandes à 873 nm, 768 nm et 694 nm, caractéristiques du radical anion du F₄TCNQ et deux bandes polaroniques, nommées P1 et P2, voir, dans les systèmes très fortement dopés d'une bande bipolaronique (BP), toutes caractéristiques de la présence de charges délocalisées dans le polymère⁵³. Dans le cas d'un dopage de type CTC, l'hybridation moléculaire donne lieu à la formation d'un nouveau gap optique, dont l'énergie peut être calculée d'après le model de Hückel par l'équation suivante :

$$E_{\text{gap}}^{\text{CTC}} = \frac{IP_{\text{H}} + EA_{\text{D}}}{2} \pm \sqrt{(IP_{\text{H}} - EA_{\text{D}})^2 + 4\beta^2}$$

Equation 7.

Où IP_H et EA_D sont respectivement l'énergie d'ionisation du polymère et affinité électronique du dopant et où β est une intégrale de résonance qui dépend de la distance et de l'orientation entre le dopant et le polymère⁵⁴⁻⁵⁹. On comprend aisément que ces deux types de dopages sont liés à la microstructure et impactent les propriétés thermoélectriques. Il est donc important de comprendre les paramètres qui régissent leur apparition. La manière dont on procède au dopage a une forte influence sur l'apparition du CTC ou de l'ICT. En ce sens, on peut distinguer deux approches différentes pour effectuer le dopage.

Le dopage en solution ou *coprocess*

Une solution de dopant et une solution de polymère sont mélangées puis déposées sur un substrat. Le principal avantage de cette méthode est qu'elle permet de contrôler avec précision le ratio polymère/dopant. En revanche, un inconvénient majeur est que le polymère et le dopant, après transfert de charges, du fait des interactions électrostatiques, tendent à former des agrégats peu solubles. Les solutions de polymères dopés sont donc visqueuses (difficiles à mettre en œuvre) et doivent être conservées à haute température. La préparation de films de PBTTT dopé par F₄TCNQ à partir de telles solutions est délicate, difficilement reproductible et les conductivités électriques obtenues sont médiocres (σ ≈ 1-4 S.cm⁻¹). Cochran *et al.*⁶⁰ ont mis en évidence que les films préparés de cette façon présentent majoritairement un dopage de type CTC dû à la formation de paires ioniques en solution.

Le dopage séquentiel

Il consiste à préparer des films de PBTTT par les méthodes de dépôt classique (*spin coating* ou *blade coating*) puis à exposer ces films soit à des vapeurs de dopant (dopage par sublimation) soit à des solutions de dopants dilués dans des solvants orthogonaux (qui ne dissolvent pas le PBTTT). Comme l'ont démontré Kang *et al.*⁶¹ sur des films de PBTTT dopé par sublimation de F₄TCNQ, il est possible de préserver la microstructure initial du film par un dopage séquentiel. Le F₄TCNQ migre dans l'épaisseur du film en traversant les couches de chaînes alkyles et les zones amorphes sans déstructurer les lamelles (empilements des squelettes conjugués). On obtient alors majoritairement un dopage de type ICT et une très bonne conductivité électrique $\sigma = 250 \text{ S.cm}^{-1}$. Il est intéressant de noter Campoy-Quiles *et al.*⁶² ont mis en évidence que lors d'un dopage par sublimation de F₄TCNQ, la température du film pendant le dopage avait une importance sur

T_{sub}/t_d	χ_{CTC}	χ_{ICT}	electrical conductivity [S cm ⁻¹]	Seebeck coefficient [$\mu\text{V K}^{-1}$]
nonheated/ 10 min	(low)		92	60 ± 3
130 °C/ 10 min	(moderate) 0.34	0.66	85	62 ± 4
130 °C/ 60 min	(high) 0.54	0.46	9	121 ± 14
130 °C/ 90 min	(maximum)		3	175 ± 31

Tableau 3. Propriétés thermoélectriques de films de PBTTT suivant la proportion de dopage ICT/CTC. Reproduit de Campoy-Quiles *et al.* 2020.

l'incorporation du dopant dans la matrice de polymère. Ils ont ainsi remarqué qu'une augmentation de la température du film au moment du dopage avait pour effet d'augmenter la proportion de dopage type CTC, et que dans le même temps la conductivité du film diminuait (Tableau 3). D'autres études comparatives entre le *coprocess* et le dopage séquentiel à partir de solutions de F₄TCNQ dans l'acétonitrile sur des films de P3HT, montrent également que le dopage séquentiel permet de conserver la microstructure initiale du film et d'obtenir de meilleures conductivités^{63,64}. D'après ces études il apparaît important d'éviter la formation du CTC et de maximiser la formation de l'ICT, plus efficace. Le dopage séquentiel à température ambiante, en phase vapeur ou à partir de solutions, apparaît donc comme la méthode de choix pour maximiser les propriétés thermoélectriques.

Influence de la microstructure sur la conductivité électrique et le coefficient de Seebeck

Des études ont montré l'importance du contrôle de la structure des polymères sur les propriétés thermoélectriques. Pour Zhang *et al.*⁶⁵, l'amélioration de la microstructure des films de PBTTT par application d'un recuit thermique jusqu'à la température de transition mésophase (150 °C pendant 20 minutes suivi d'un refroidissement lent) permet, une fois le film dopé séquentiellement par une solution de NOPF₆ dans l'acétonitrile, un gain simultané de conductivité, de coefficient Seebeck et donc de facteur de puissance (PF = 1.032 μW.m⁻¹.K⁻² avec recuit, PF = 0.332 μW.m⁻¹.K⁻² sans recuit). En 2017, Chabinye *et al.*⁴⁷ ont tenté d'établir une corrélation entre microstructure, mobilité de charge, conductivité électrique, coefficient de Seebeck et facteur de puissance sur des films de PBTTT-C₁₄. Ils ont préparé des films de PBTTT-C₁₄ dopés jusqu'à saturation par F₄TCNQ, tout en faisant varier différents paramètres (nature du substrat, méthode de dopage, traitement thermique). Ils ont utilisé deux méthodes de dopage, en séquentiel par sublimation ou en *coprocess*. Ils ont également fait varier la nature du substrat, de l'oxyde de silicium brut ou ayant subi un traitement hydrophobe à l'OTS. Suivant les méthodes de préparation ils observent de grandes différences de conductivité.

Table 1. Summary of electronic conductivity (σ), Seebeck coefficient (α), and PF of doped PBTTT films. For the sample on an OTS-treated substrate, $\sigma = 670 \pm 4$ S/cm, $\alpha = 42 \pm 6$ μ V/K, and PF = 120 ± 30 μ W m⁻¹ K⁻². All other samples reported in this table are on untreated quartz substrates.

Dopant	Condition	σ (S/cm)	α (μ V/K)	PF (μ W m ⁻¹ K ⁻²)
F ₄ TCNQ	Solution— as-cast	2.08 ± 0.01	45 ± 4	0.42 ± 0.09
	Solution— annealed	3.51 ± 0.05	60 ± 9	1.3 ± 0.4
	Vapor— as-cast	114.1 ± 0.5	32 ± 4	12 ± 3
	Vapor— annealed	220.00 ± 0.02	39 ± 5	32 ± 9
F ₂ TCNQ	Solution— as-cast	0.41 ± 0.02	111.7 ± 0.1	0.52 ± 0.03
	Solution— annealed	$2 \times 10^{-3} \pm$ 2×10^{-4}	755 ± 100	0.11 ± 0.03
	Vapor— as-cast	13.7 ± 0.2	130 ± 20	23 ± 6
	Vapor— annealed	36 ± 3	140 ± 20	70 ± 20

Tableau 4. Propriétés thermoélectriques de films de PBTTT dopés dans différentes conditions. Reproduit de Chabinye *et al.* 2017.

Par exemple, pour les films recuit à 150 °C et dopés en séquentiel par F₄TCNQ ils mesurent une conductivité de 220 S.cm⁻¹ ($\mu_h = 2,5 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$) sur substrat brut. Tandis que pour les films sur substrat traité à l'OTS ils observent une conductivité trois fois supérieure ($\sigma = 670 \text{ S.cm}^{-1}$, $\mu_h = 7,6 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$) (Tableau 4). Les spectres UV-Vis-NIR sont comparables dans ces systèmes, et donc le taux de dopage et la densité de porteurs de charges est considérée identique (ratio molaire d'environ un F₄TCNQ par unité de répétition)⁶⁰. Cet écart de conductivité ne peut donc provenir que de la mobilité des porteurs de charges (d'après l'équation 3). Afin de comprendre l'origine de ces variations de mobilité, ils ont utilisé la technique RSoXS (*resonant soft X-ray scattering*), pour mesurer ce qu'ils appellent la longueur de corrélation d'orientation des différents films, définie comme étant la longueur moyenne d'alignement des chaînes conjuguées les unes par rapport aux autres (Figure 11)⁶⁶. Pour les exemples précédents, les deux films dopés séquentiellement présentent des longueurs de corrélation de 380 nm et 220 nm pour les substrats traités à l'OTS et brut respectivement. En faisant varier les différents paramètres, ils ont ainsi constaté que la conductivité dépendait principalement de la longueur de corrélation (Figure 11A). En extrapolant, ils ont déduit que dans le cas d'un système parfaitement corrélé (longueur de corrélation infinie) et dopé par F₄TCNQ, une conductivité de 1300 S.cm⁻¹ pourrait théoriquement être atteinte. Ils ont effectué la même étude sur le coefficient Seebeck et ont constaté que la longueur de corrélation n'a pas ou peu d'influence sur celui-ci (Figure 11B). Les facteurs de puissance sont donc également améliorés par l'augmentation de la longueur de corrélation (Figure 11C).

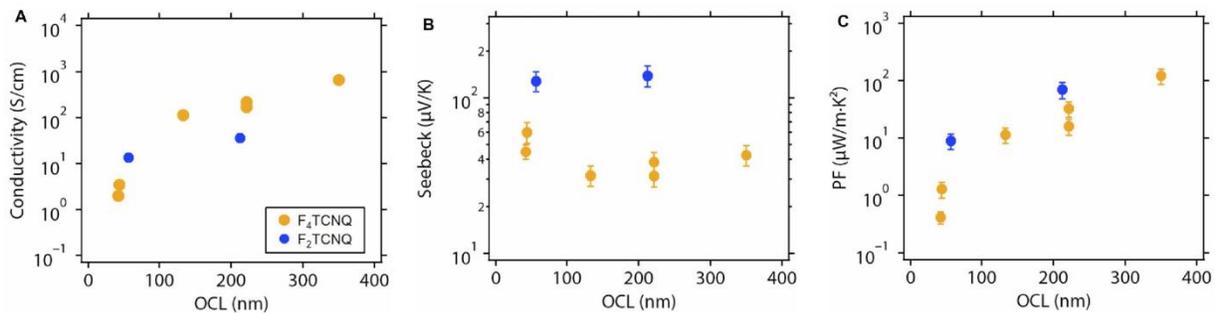


Figure 11. Conductivité électrique, coefficient Seebeck et facteur de puissance en fonction de la longueur de corrélation. Reproduit de Chabinyč *et al.* 2017.⁶⁵

Influence de la microstructure sur la conductivité thermique

Nous venons de voir que l'amélioration de la structure a un impact positif sur le facteur de puissance, mais pour évaluer la performance de ces matériaux dans des systèmes de conversion d'énergie, il est important de prendre en considération la figure de mérite (zT) et donc l'impact de la structuration sur la conductivité thermique des films minces de PBTTT. Intuitivement, il est aisé de comprendre que l'amélioration de la microstructure a un impact sur la contribution phonique de la conductivité thermique (κ_L) et que le dopage (par l'augmentation de la densité de porteurs de charges) a un impact sur la contribution électronique de la conductivité thermique (κ_e). Cependant, pour des raisons pratiques, la mesure de la conductivité thermique des films minces reste un défi pour de nombreuses équipes de recherche et les données accessibles dans la littérature sont encore rares et doivent donc être considérées avec précaution. Ushirokita *et al.*⁶⁷, ont déterminé la conductivité thermique de films de PBTTT-C₁₄ (non dopés, non recuits et déposés par *spin coating* sur SiO₂) dans la direction orthogonale au plan du substrat par la méthode 3ω ($\kappa_{\perp} = 0,23 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) et, par la méthode *membrane based ac calorimetry*, celle dans le plan du substrat ($\kappa_{\parallel} = 0,39 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

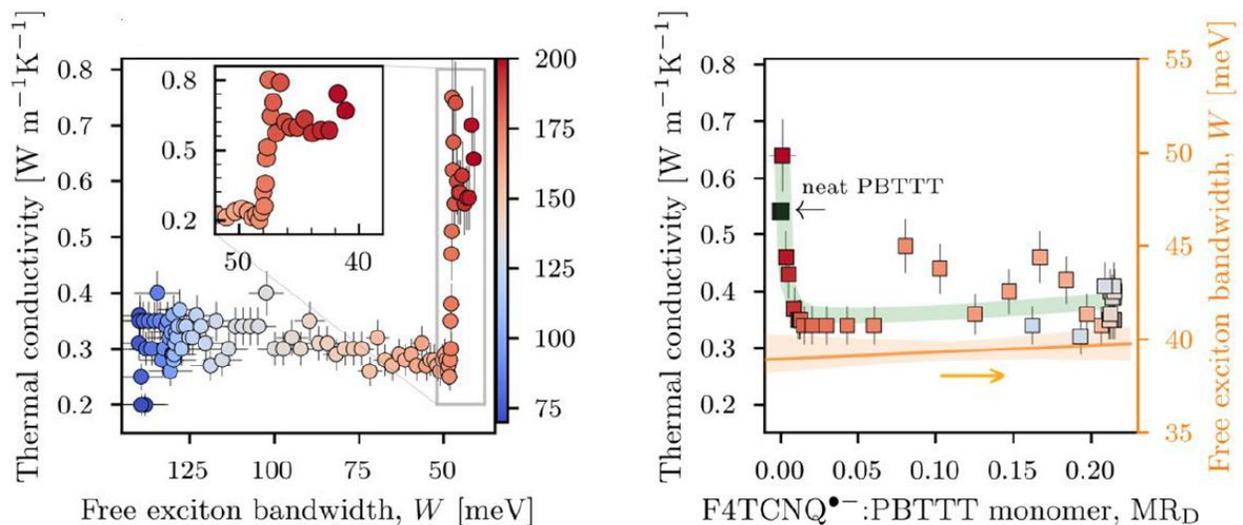


Figure 12. Gauche : Conductivité thermique en fonction de la température de recuit. Droite : Conductivité thermique en fonction du taux de dopage. Reproduit de Campoy-Quiles *et al.* 2020.

Campoy-Quiles *et al.*⁶⁸ ont déterminé la conductivité thermique de films de PBTTT, recuits à différentes températures (de 75°C à 200°C), dans la direction du plan par la méthode *frequency-domain thermoreflectance*, proposée par Schmidt *et al.*⁶⁹. On constate (Figure 12) que la conductivité thermique des films est globalement stable ($\approx 0,3-0,4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) sur une large gamme de température de recuit puis qu'elle augmente brutalement jusqu'à $0,8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à partir de 170°C (température considérée ici comme la température de transition vers la mésophase), ce qui indique que la croissance cristalline est favorable à la diffusion thermique. Ils ont ensuite dopé par sublimation de F₄TCNQ et jusqu'à saturation des films de PBTTT préalablement recuits à 180°C. Ces films ont ensuite été partiellement dédopés par sublimation sur banc Kofler de manière à faire varier de taux de dopage (ratio molaire F₄TCNQ/monomère compris entre 0,01 et 0,23). On constate que la conductivité thermique des films diminue rapidement avec l'augmentation du taux de dopage puis se stabilise aux alentours de $0,3-0,4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour des ratios molaires compris entre 0,01 et 0,08 (Figure 12). On constate d'importantes variations de conductivité thermique pour des ratios molaire supérieurs à 0,08, qui d'après les auteurs serait dû à la présence de dopant cristallisé en surface du film qui viendrait fausser les mesures. En revanche, on constate que la tendance est claire à fort taux de dopage (ratio molaire supérieur à 0,2) où la conductivité thermique se situe aux alentours de $0,3-0,4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Cette étude suggère que la contribution électronique de la conductivité thermique (κ_e) devient rapidement négligeable sur une large gamme de taux de dopage par F₄TCNQ et donc sur une large gamme de conductivités électriques ($\approx 0-100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Il faut préciser ici que les auteurs ont pris le parti d'utiliser la spectroscopie RAMAN pour évaluer la conductivité électrique de manière non destructive. En revanche l'introduction du dopant (même à très faible ratio molaire) dans le réseau cristallin diminue de moitié la contribution phonique de la conductivité thermique (κ_L), probablement par diffusion de phonons. Cet effet serait comparable à celui observé dans le cas des alliages inorganiques où la conductivité thermique est inférieure à celle des composants pur pris séparément, due à la diminution de la cristallinité⁷⁰⁻⁷². D'autres études sur des systèmes plus conducteurs, par exemple à base de PEDOT, ont montré que la contribution électronique de la conductivité thermique devenait prépondérante au delà d'un certain seuil ($\sigma \approx 10^4-10^5 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) (Figure 13)⁷³.

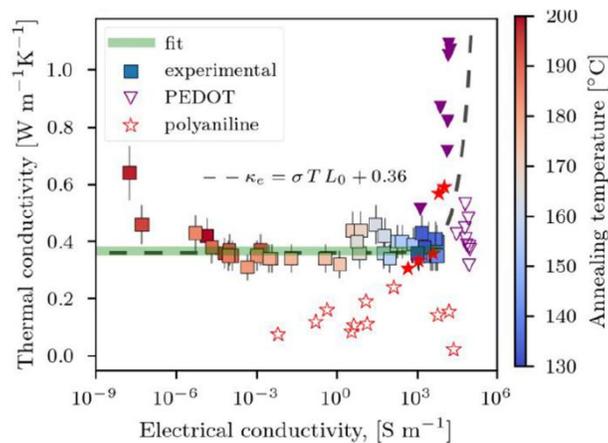


Figure 13. Conductivité thermique en fonction de la conductivité électrique. Reproduit de Campoy-Quiles *et al.* 2020.

Le broissage du PBTTT : une spécificité strasbourgeoise

En 2013, l'équipe de Martin Brinkmann, par une technique de broissage mécanique à haute température, est parvenu à aligner des films minces de PBTTT-C₁₂⁷⁴. La technique consiste à déposer un film de PBTTT par *blade coating* sur une lame de verre préalablement recouverte d'une sous-couche de NaPSS. Grâce à une machine de broissage spécifique, développée à l'ICS ce film est chauffé à une température précise, puis un rouleau recouvert de tissu microfibre est appliqué avec une certaine pression sur la lame de verre puis mis en rotation. Ce traitement soumet le film à des forces de cisaillements responsables de l'alignement des chaînes dans la direction du broissage. Cette lame de verre est ensuite coupée en trois morceaux dont un sera utilisé pour les analyses UV-Vis-NIR. Les deux autres morceaux sont ensuite « flottés » afin d'être redéposés sur une grille de TEM et sur un dispositif comportant des contacts en or afin d'effectuer les mesures des propriétés thermoélectriques (Figure 14).

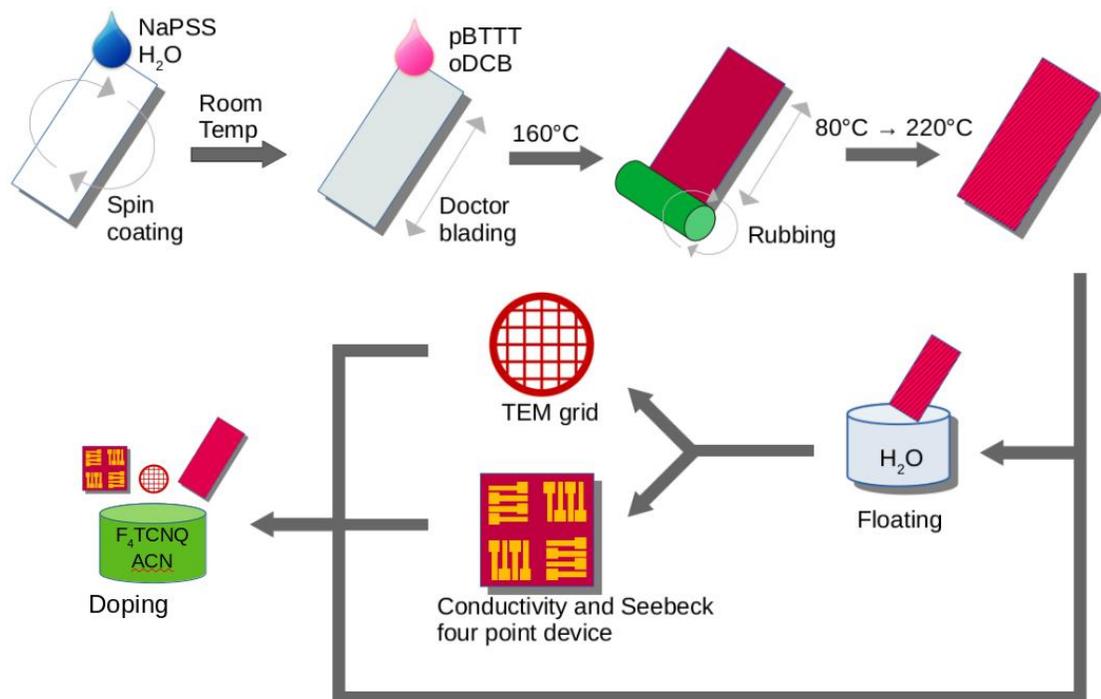


Figure 14. Processus de préparation de films de PBTTT alignés par broissage haute température puis dopés séquentiellement. 1) Dépôt d'une sous couche sacrificielle de NaPSS par spin-coating sur une lame de verre. 2) Dépôt d'une solution de PBTTT dans l'o-DCB par *blade-coating*. 3) Broissage mécanique haute température. 4) Flottage par dissolution de la sous-couche de NaPSS puis récupération sur dispositifs de mesure 4 points ou grilles de TEM. L'analyse UV-Vis-NIR s'effectue directement sur la lame ayant servi à la préparation du film. 5) Dopage séquentiel en boite à gants.

Par spectroscopie UV-Vis-NIR polarisée, il est possible de suivre la qualité de l'alignement du film. En effet le moment dipolaire de transition du PBTTT est colinéaire à l'axe du squelette conjugué. Ainsi, lorsque le film est correctement aligné, son absorption est maximale lorsque le faisceau incident est polarisé dans la direction de l'alignement et minimale dans la direction perpendiculaire au broissage (Figure 15). Il a été mis en évidence que la température du film pendant le broissage a une forte influence sur la qualité de l'alignement, celui-ci étant évalué par le calcul du rapport dichroïque des absorbances maximales dans les deux directions d'après la formule :

$$DR = \frac{A_{//}}{A_{\perp}}$$

Equation 8.

$A_{//}$ et A_{\perp} étant respectivement l'absorbance maximale dans la direction parallèle et perpendiculaire au broissage (à 545 nm pour le PBTTT). Le rapport dichroïque du PBTTT- C_{12} est optimal ($DR = 10$) lorsque la température de broissage est de 125°C. Lorsque l'on observe des films en microscopie électronique à transmission, avant broissage ou pour un broissage à température ambiante, le système est quasiment isotrope (il n'y a pas d'alignement).

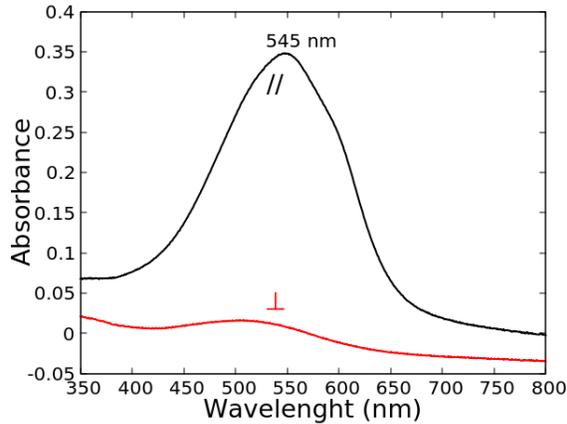


Figure 15. Spectres UV-Vis-NIR d'un film de PBTTT- C_{12} polarisés dans les directions parallèle et perpendiculaire au sens de l'alignement. Brinkmann *et al.* 2013.

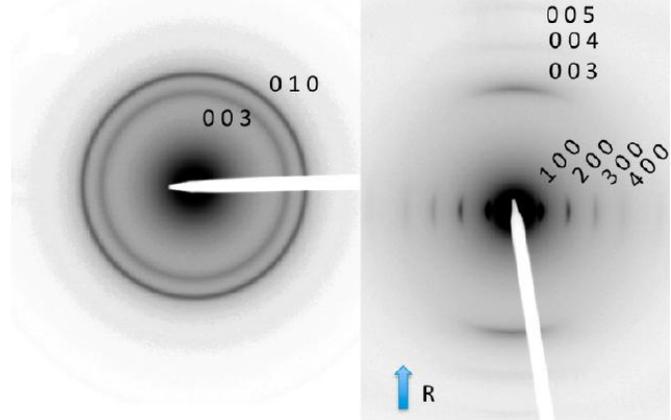


Figure 16. Figure de diffraction électronique d'un film de PBTTT- C_{12} non aligné (gauche) et broisé à 125°C (droite). Brinkmann *et al.* 2013.

On observe deux disques de Scherrer 010 ($d_{010} = 0,365$ nm lié au π -stacking) et 003 ($d_{003} = 0,442$ nm caractéristique de l'unité de répétition du PBTTT). L'absence de réflexions h00 est caractéristique d'une orientation purement *edge-on* (Figure 16). A mesure que la température de broissage augmente, on observe l'apparition d'une série de réflexions méridionales 00l ($l = 3-5$) dans la direction du broissage et d'une série de réflexions équatoriales h00 ($h = 1-4$) dans la direction perpendiculaire au broissage (caractéristique de l'empilement des lamelles) (Figure 16). Ceci confirme que le broissage induit un alignement des chaînes dans la direction du broissage mais aussi une réorientation des plans de polymères en position *face-on*. Ils ont également constaté qu'un recuit thermique à 200°C permettait de rebasculer vers une orientation *edge-on* tout en conservant l'alignement des chaînes dans le plan (Figure 17).

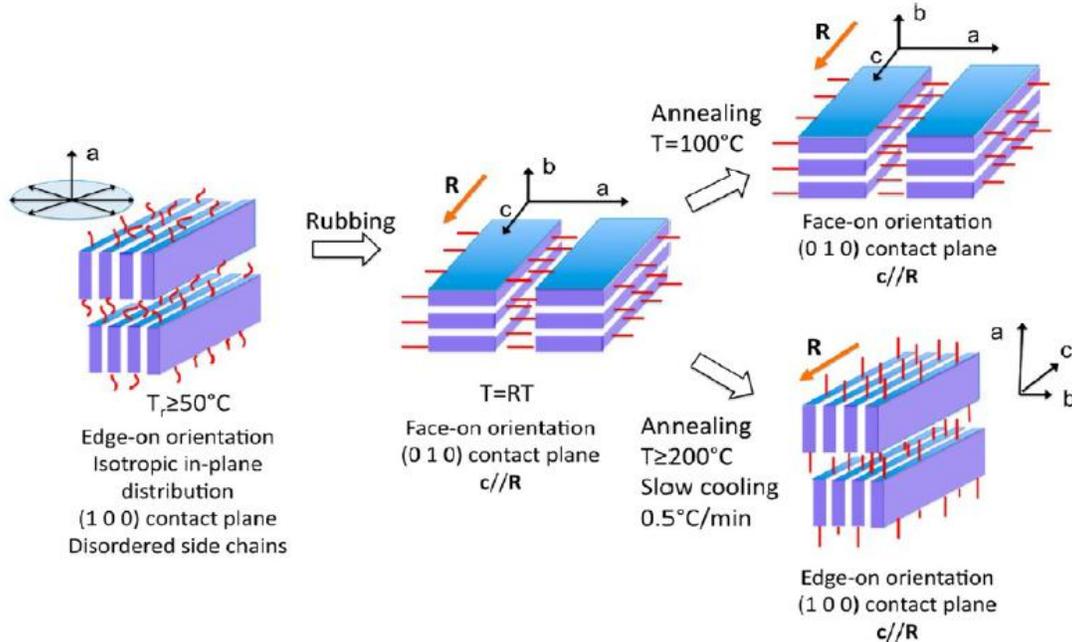


Figure 17. Représentation schématique de l'orientation des plans de polymère à l'issue des différents traitements (brossage et recuit). Brinkmann *et al.* 2013.

Ces films de PBTTT brossés présentent des anisotropies de transport de charges en OFET. Par exemple pour un brossage à 100 °C ($\mu_{h//} = 4,10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $\mu_{h\perp} = 6,10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Bien que les mobilités de charges soient supérieures dans la direction parallèle au brossage, celles-ci restent inférieures à l'état de l'art sur des films non alignés. Ceci s'explique entre autres par la dégradation observée des films minces, en raison des contraintes mécaniques.

En 2017, l'équipe décide de doper fortement ces films de PBTTT brossés⁷⁵. La méthode d'alignement des films n'a pas changée. On dépose simplement une solution de F₄TCNQ dans l'acétonitrile par *spin coating* sur le film. De façon similaire à l'anisotropie de mobilités observée précédemment en OFET, une anisotropie de conductivité électrique est mise en évidence. Cependant, pour les mêmes raisons, les conductivités restent très modestes en comparaison avec l'état de l'art sur des films non alignés ($\sigma_{//} \approx 22 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, $\sigma_{\perp} \approx 2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$). Une anisotropie du coefficient de Seebeck ($S_{//} = 60 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, $S_{\perp} = 20 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$) est également observée ce qui amène donc à une anisotropie du facteur de puissance ($\text{PF}_{//} = 8,5 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, $\text{PF}_{\perp} = 1.2 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$).

En 2019, l'équipe publie une étude sur l'influence de la longueur des chaînes solubilisantes sur les propriétés thermoélectriques de films de PBTTT-C_{8/12/14/18} brossés puis dopés séquentiellement par F₄TCNQ dans l'acétonitrile⁷⁶. Un premier constat est que le dopage

séquentiel des films minces n'est pas instantané et qu'il est nécessaire de prolonger le temps de contact entre le film et la solution dopante plusieurs minutes afin de permettre au dopant de migrer dans l'épaisseur du film. Ainsi, contrairement à l'étude précédente où la solution de dopant était déposée par *spin coating* sur le film, dans cette étude les films sont directement plongés dans la solution de dopant. Les films de PBTTT brossés puis dopés séquentiellement par F₄TCNQ ont été caractérisés en spectroscopie UV-Vis-NIR polarisée. Lorsque le faisceau incident est polarisé dans la direction du brossage on constate une diminution de la bande à 545 nm (PBTTT neutre) à mesure que le temps de trempage des films dans la solution de dopant augmente (Figure 18). Conjointement, on observe l'apparition de deux bandes polaroniques P1 et P2 à 2500 nm et 850 nm respectivement, signe que le polymère est progressivement dopé.

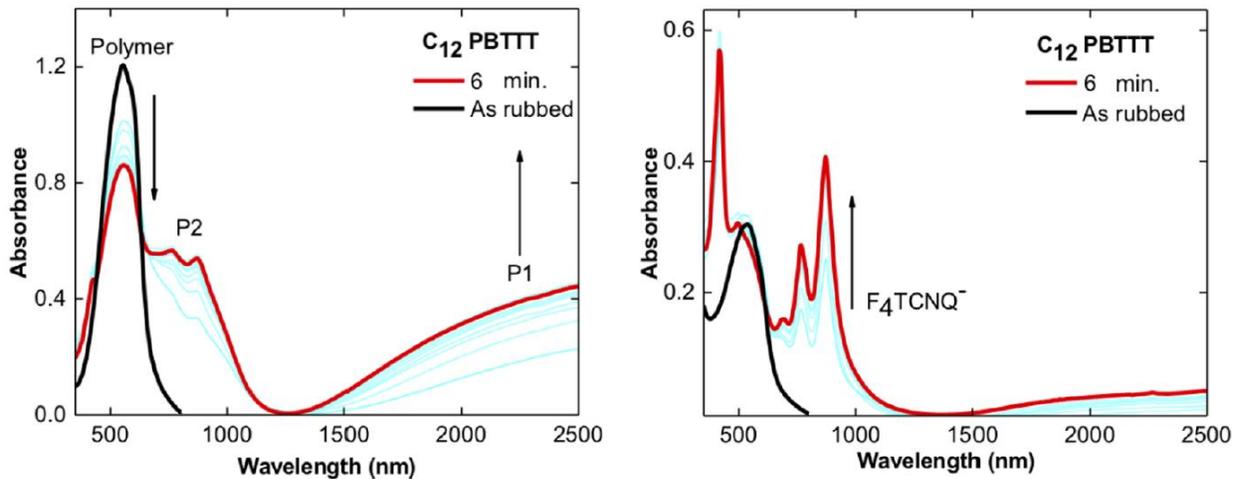


Figure 18. Spectres UV-Vis-NIR d'un film de PBTTT brossé puis dopé séquentiellement par F₄TCNQ (à durée de dopage croissante) polarisés dans la direction parallèle (gauche) et perpendiculaire (droite) au sens du brossage. Brinkmann *et al.* 2019.

Lorsque le faisceau est polarisé dans la direction perpendiculaire au brossage, on observe l'apparition progressive de trois bandes vibroniques notées 0-0, 0-1 et 0-2 à $\lambda_{0-0} = 873$ nm, $\lambda_{0-1} = 768$ nm, $\lambda_{0-2} = 694$ nm, caractéristiques du radical anion du F₄TCNQ. En revanche, on n'observe pas la contribution des bandes P1 et P2. On peut déduire plusieurs choses de cette expérience. Tout d'abord, que le dopage séquentiel permet de conserver l'alignement des chaînes de polymère (mis en évidence par la présence de bandes polaroniques dans la direction du brossage et par l'absence de celles-ci dans la direction perpendiculaire). Mais également, étant donné que le moment dipolaire de transition du radical anion du F₄TCNQ est colinéaire à son grand axe, on

peut en déduire que le dopant est orienté perpendiculairement aux squelettes conjugués (Figure 19A). Dans cette étude il est mis en évidence que la longueur des chaînes solubilisantes a un fort impact sur les performances thermoélectriques. Ces quatre PBTTT-C_{8/12/14/18} sont dopés avec F₄TCNQ dans les mêmes conditions et globalement le PBTTT-C₁₂ ressort comme le meilleur candidat de la série, avec une conductivité électrique et un facteur de puissance bien supérieurs aux trois autres ($\sigma_{//} = 190 \text{ S.cm}^{-1}$, $PF_{//} = 100 \mu\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$) (Figure 19B). On commence ici à entrevoir tout le potentiel offert par le broissage en thermoélectricité, car bien que les conductivités restent comparables à celle de Chabiny *et al.* sur des films non alignés, il apparaît que les coefficients de Seebeck sont améliorés par le broissage. Et donc dans des conditions de dopage similaires (F₄TCNQ en séquentiel) on constate un gain de facteur de puissance de 300 %. ($\sigma_{//} = 190 \text{ S.cm}^{-1}$, $S_{//} = 77 \mu\text{V.K}^{-1}$, $PF_{//} = 100 \mu\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ contre $\sigma = 220 \text{ S.cm}^{-1}$, $S = 39 \mu\text{V.K}^{-1}$, $PF = 32 \mu\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ chez Chabiny *et al.*⁴⁷).

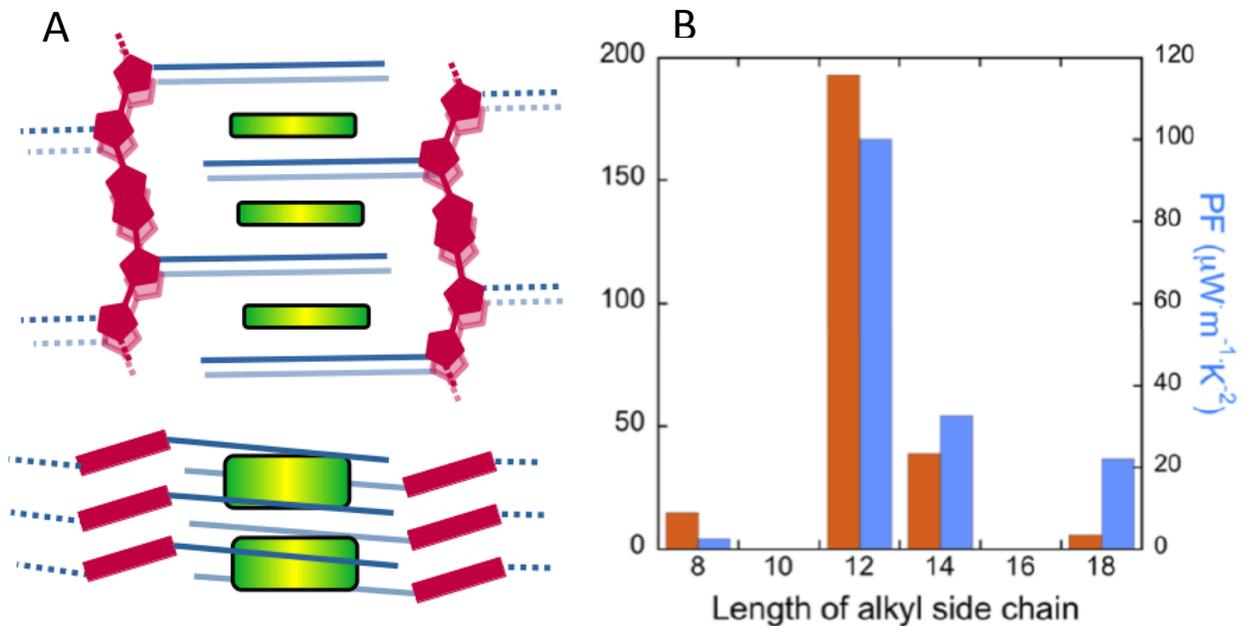


Figure 19. A) Représentation schématique de l'intercalation du F₄TCNQ dans cristal de PBTTT. B) Propriétés thermoélectriques de films de PBTTT dopés par F₄TCNQ en fonction de la longueur des chaînes solubilisantes. Brinkmann *et al.* 2019.

Une autre étude de la même équipe publiée en 2019, réutilise des films de PBTTT-C₁₂ alignés par broissage et dopés cette fois-ci par une solution d'oxydant fort (FeCl₃ dans le nitrométhane)⁷⁷. Le FeCl₃ possède une affinité électronique bien plus élevée que le F₄TCNQ. Et alors que le PBTTT-C₁₂ dopé par F₄TCNQ (à concentration maximale) présente encore la signature spectrale du polymère neutre (certainement la phase amorphe car celle-ci possède un potentiel d'ionisation plus élevée

en raison de moins bonnes délocalisations électroniques intra et intermoléculaires), les spectres UV-Vis-NIR du PBTTT-C₁₂ dopé par FeCl₃ ne présentent plus de bande à 545 nm, signe que le film est entièrement oxydé (Figure 20).

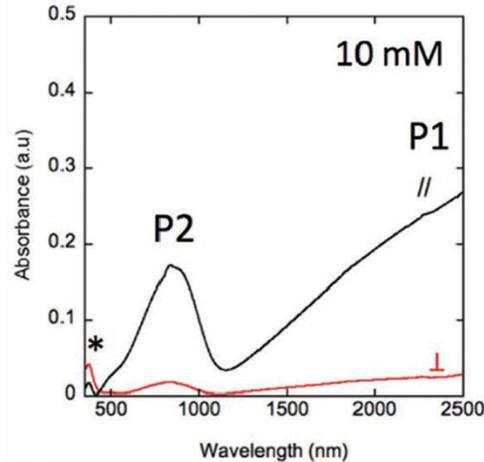


Figure 20. Spectres UV-Vis-NIR polarisés d'un film de PBTTT-C₁₂ dopé par FeCl₃. Brinkmann *et al.* 2019.

Les conductivités dans la direction du broissage obtenues dans ces conditions sont exceptionnelles ($\sigma_{//} = 10^5 \text{ S.cm}^{-1}$) tout comme les facteurs de puissances ($PF_{//} = 2000 \mu\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), bien au delà des valeurs de la littérature sur des systèmes non alignés et fortement dopés. Par exemple, Kao *et al.* avaient obtenu en 2009 une conductivité $\sigma = 1100 \text{ S.cm}^{-1}$ en dopant des films de PBTTT-C₁₄ non alignés avec des fluoroalkyltrichlorosilane (FTS)⁷⁸. Malgré ces excellents résultats, les systèmes dopés par des oxydants inorganiques fort souffrent d'un problème de stabilité dans le temps et cette étude n'y fait pas exception. Afin de pallier à ce problème, il est nécessaire de trouver des dopants plus puissants que F₄TCNQ et plus stables que FeCl₃. Ainsi, une autre étude de notre groupe parut en 2020, compare cette fois-ci les propriétés thermoélectriques de films de PBTTT-C₁₂ dopés par F₄TCNQ ou F₆TCNNQ, un dopant qui possède une affinité électronique un peu supérieure ($AE_{F_4TCNQ} = 5,24 \text{ eV}$, $AE_{F_6TCNNQ} = 5,37 \text{ eV}$). Du fait de l'augmentation de l'affinité électronique on observe un taux de dopage plus élevé et une nette augmentation de la conductivité électrique et du facteur de puissance en faveur de l'utilisation du F₆TCNNQ⁷⁹. Mais également, cette étude met en avant une nouvelle méthode de dopage, qui consiste à exposer les films à des solutions de dopants de concentrations croissantes, permettant d'augmenter le

taux de dopage final progressivement, sans déstructurer le polymère, et donc d'augmenter la conductivité électrique et le facteur de puissance.

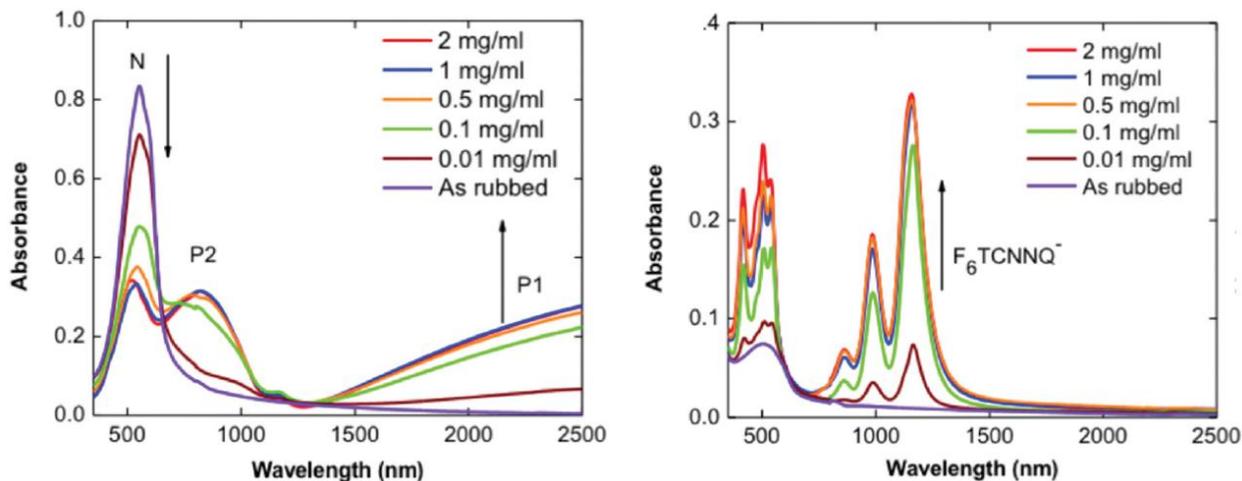


Figure 21. Spectres UV-Vis-NIR d'un film de PBTTT-C₁₂ dopé à concentration croissante dans la direction parallèle (gauche) et perpendiculaire (droite) au sens du brossage. Brinkmann *et al.* 2020.

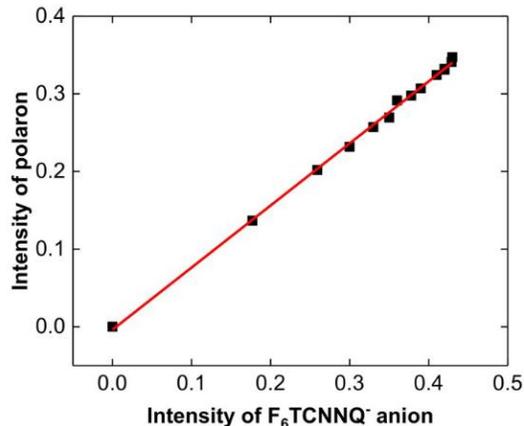


Figure 22. Intensité de la bande P1 (2500 nm) en fonction de l'intensité de celle du radical anion (1158 nm). Brinkmann *et al.* 2020.

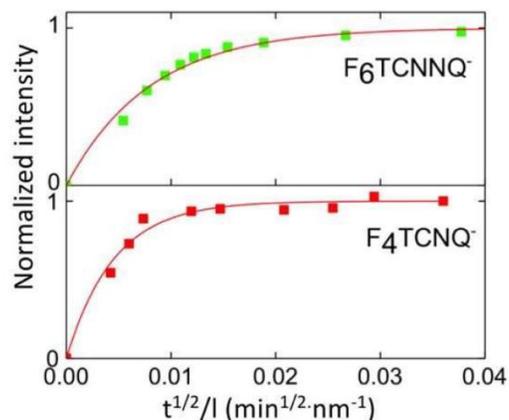


Figure 23. Intensité de la bande principale du radical anion (1158nm) en fonction de $t^{1/2}/l$. Brinkmann *et al.* 2020.

La signature UV-Vis-NIR du radical anion du F₆TCNNQ est très semblable à celle du F₄TCNQ mais décalée vers les grandes longueurs d'onde (Figure 21). Elle consiste en trois bandes polaroniques 0-0, 0-1 et 0-2 à $\lambda_{0-0} = 1158$ nm, $\lambda_{0-1} = 985$ nm et $\lambda_{0-2} = 880$ nm. Ainsi, par spectroscopie UV-Vis-NIR polarisée, le PBTTT-C₁₂ brossé puis dopé par F₆TCNNQ présente deux bandes P1 et P2 et une bande résiduelle du polymère neutre dans la direction parallèle au brossage et trois bandes

correspondant au radical anion du F₆TCNNQ dans la direction perpendiculaire au broissage. Si on trace l'intensité de l'absorbance de P1 (à 2500 nm) en fonction de celle du radical anion (à 1158 nm), on constate qu'il existe une relation de proportionnalité entre les deux grandeurs, et nous verrons plus tard que ce détail a une importance (Figure 22). Comme mentionné précédemment, le dopage séquentiel n'est pas un processus instantané car il est nécessaire que les espèces dopantes migrent dans l'épaisseur du film. Pour quantifier cette vitesse de diffusion, nous avons dopés des films de PBTTT-C₁₂ avec des solution de F₄TCNQ et de F₆TCNNQ (à 1 mg.mL⁻¹) en augmentant progressivement le temps de trempage du film dans la solution. Pour des temps de dopage courts, l'intensité de l'absorption du polaron (2500 nm) et du radical anion (1158 nm) suivent une fonction en t^{1/2}, caractéristique du processus de diffusion. Pour les temps de dopage longs, on observe un phénomène de saturation, signe que le dopant a diffusé dans toute l'épaisseur du film. Il est possible de caractériser la vitesse de diffusion des dopants dans le film. Pour cela il faut tracer le graphique de l'intensité de l'absorbance du radical anion ou du polaron en fonction de t^{1/2}/l (Figure 23) et d'effectuer une régression grâce à l'équation de diffusion ci-dessous :

$$A_{\lambda}(t) = A_{sat} \left(1 - \exp\left(-\frac{\sqrt{Dt}}{l}\right) \right)$$

Equation 9.

Où A_λ(t) est l'intensité de l'absorbance (du polaron ou du radical anion) en fonction du temps de trempage, A_{sat} est l'intensité de l'absorbance à saturation, D la constante de diffusion et l l'épaisseur du film. Avec cette méthode, les constantes de diffusion des dopants dans des films de PBTTT-C₁₂ broissés ont été évaluées à 9.10⁻¹² cm².s⁻¹ pour le F₄TCNQ et à 2.10⁻¹² cm².s⁻¹ pour le F₆TCNNQ. Le F₆TCNNQ diffuse donc plus lentement que le F₄TCNQ dans les films en raison de sa plus grande taille, qui nécessite une restructuration plus importante des couches de chaînes alkyles pour permettre sa diffusion. Comme nous venons de le voir, la spectroscopie UV-Vis-NIR nous permet d'affirmer que le dopage séquentiel permet de conserver la qualité de l'alignement des chaînes de polymère, l'observation des clichés de diffraction électronique de films dopés le confirme également (Figure 24).

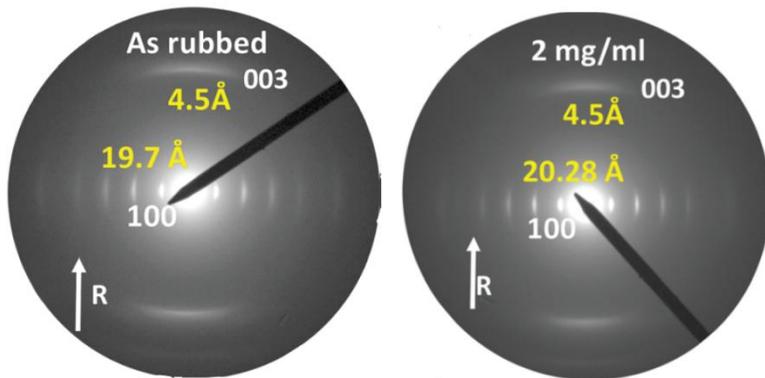


Figure 24. Clichés de TEM de PBTTT-C₁₂ brossé (gauche) puis dopé par F₆TCNNQ (droite). Brinkmann *et al.* 2020.

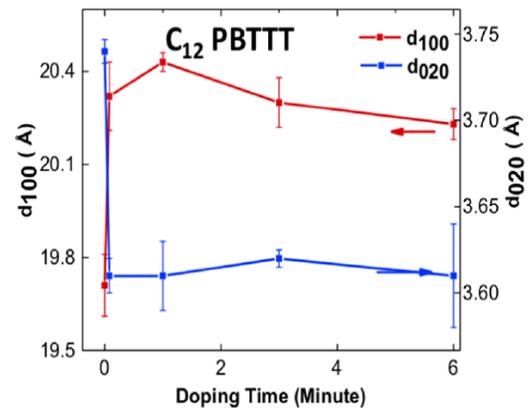


Figure 25. Variation des paramètres de maille du PBTTT-C₁₂ en fonction du temps de dopage par F₄TCNQ. Brinkmann *et al.* 2019.

Si l'on regarde attentivement, la diffraction électronique nous permet également de comprendre que l'introduction de molécules de dopant volumineuses dans les couches de chaînes alkyles n'est pas sans conséquence sur la microstructure des PBTTT et notamment sur les paramètres de maille. Par exemple, lorsque l'on dope du PBTTT-C₁₂ avec FeCl₃ on constate une augmentation de la distance interlamellaire (d_{100} : de 19,7 Å à 23,6 Å) conjointement à une contraction du π -stacking (d_{020} : de 3,7 Å à 3,5 Å). On observe une tendance similaire lorsque l'on dope avec F₄TCNQ, la distance interlamellaire augmente (d_{100} : de 19,7 Å à 20,2 Å) et le π -stacking diminue (d_{020} : de 3,75 Å à 3,6 Å) (Figure 25). Idem lorsque l'on dope avec F₆TCNNQ (d_{100} : de 19,7 Å à 20,28 Å). Il semble évident que la dilatation de la distance interlamellaire est due à l'augmentation de la densité d'atomes dans les chaînes alkyles induite par l'incorporation du dopant. En revanche la contraction du π -stacking n'est pour le moment pas encore totalement rationalisée, une hypothèse est que la formation des polarons induit l'apparition d'une structure quinoïdale plus rigide et donc un empilement plus compact (Figure 26)⁸⁰.

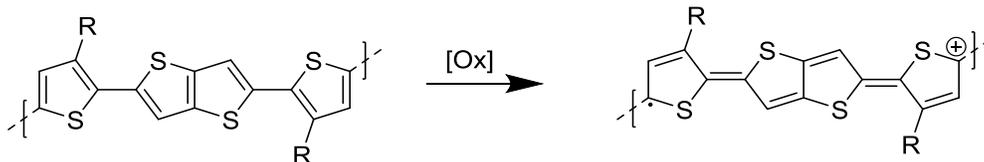


Figure 26. Forme quinoïdale associée à la génération d'un polaron.

Vers des chaînes polaires

Nous avons vu précédemment que les films fabriqués par *coprocess*, en raison notamment de la formation de CTC, présentent des conductivités électriques trop faibles pour pouvoir être utilisés dans des systèmes de conversion thermoélectrique. Cependant, le *coprocess* présente malgré tout un avantage majeur sur le dopage séquentiel dans le domaine de la thermoélectricité. En effet, la fabrication de dispositifs thermoélectriques dans un but applicatif, si l'on fait abstraction des techniques de repliement de films minces, requiert la fabrication de semi-conducteurs dopés aux proportions volumiques. A ce titre le dopage séquentiel peut sembler peu compétitif car il n'a pour le moment pas été mis en évidence qu'il soit possible de doper de façon efficace des films d'une épaisseur supérieure à quelques centaines de μm ^{81,82}.

Chaînes latérales oligoéthylène glycol

En 2017, Müller *et al.*⁸³ ont répondu à cette problématique en dopant par *coprocess* avec F₄TCNQ un polyterthiophène, le p(g₄2T-T), que l'on peut assimiler au TT-PTT de McCulloch *et al.*, présentant des chaînes solubilisantes de type tétraéthylène glycol méthyl éther (Figure 27). Partant du constat que le *coprocess* conduit, de par les interactions électrostatiques qui existent entre les polarons et radicaux anions, à une préagrégation en solution et donc à un dopage de type CTC néfastes pour la conductivité électrique. Ils ont eu l'idée substituer aux chaînes solubilisantes classiques de type *n*-alkyles (qui présentent un moment dipolaire nul et une faible constante diélectrique), des chaînes de type oligoéthylène glycol (qui présentent des moments dipolaires forts et une forte constante diélectrique). Leur permettant d'utiliser des solvants plus polaires pour la dissolution du polymère (acétonitrile, DMF) et donc plus dissociant des paires anions-polarons. Une fois le solvant évaporé, l'affinité accrue du radical anion (fortement polaire) pour les chaînes solubilisantes permet d'éviter la formation du CTC au profit de l'ICT. La stratégie est payante puisque les auteurs annoncent une conductivité record pour un polythiophène dopé par F₄TCNQ en *coprocess* ($\sigma = 100 \text{ S.cm}^{-1}$). De plus comme l'ont montré Campoy-Quiles *et al.*, en soumettant de manière prolongée un film de PBTTT classique dopé par F₄TCNQ à une source de chaleur, il est possible de dédoper ce film, ce qui pose la question de la stabilité de ces systèmes dont la vocation primaire est d'être soumis à des gradients thermiques. Or Müller *et al.* montrent

que l'utilisation de chaînes latérales solubilisantes de type oligoéthylène glycol permet d'obtenir des systèmes dopés stables jusqu'à 150°C.

En 2019, ils reprennent le concept des chaînes éthylène glycol du p(g₄2T-T) cette fois ci en remplaçant l'espaceur thiophène par un thiéno[3,2-*b*]thiophène (dont nous avons déjà vanté les mérites plus haut)⁸⁴. Les auteurs obtiennent donc un dérivé du PBTTT dont les chaînes latérales oligoéthylène glycol présentent un arrangement *tail-to-tail*, le p(g₄2T-TT). Dans cette publication, l'accent est mis sur le concept du double dopage (double transfert électronique par molécule de dopant), permet par la diminution de l'énergie d'ionisation du squelette conjugué grâce à l'effet mésomère donneur de la fonction éther présente sur le squelette conjugué. En revanche, aucune amélioration de la conductivité électrique n'est observée. Il est légitime de penser que l'utilisation de l'espaceur thiéno[3,2-*b*]thiophène si profitable au PBTTT en 2006 n'ait pas eu l'effet escompté dans cette étude. Cependant, comme nous l'avons vu précédemment, l'arrangement *tail-to-tail* du bithiophène est catastrophique pour l'empilement, pour la structuration à longue distance et donc pour le transport de charges. Une hypothèse est que dans le cas du p(g₄2T-T), le facteur limitant ne soit pas l'espaceur thiophène mais la présence d'un arrangement *tail-to-tail* (Figure 27).

Une autre étude conduite par Thelakkat *et al.* portant sur une série de polythiophènes dérivés du P3HT a montré que la diminution de cristallinité induite par le segment diéthylène glycol pouvait être atténué par la présence d'un espaceur *n*-alkyle entre le squelette conjugué et le segment diéthylène glycol⁸⁶.

Une dernière étude conduite par Finn *et al.*, portant sur des dérivés du P3HT possédant des chaînes de type éthylène glycol en proportion variable pointent du doigt cette fois une diminution de la cristallinité associé à une diminution de la conductivité⁸⁵. De plus les auteurs ne remarquent aucune augmentation de la stabilité thermique du dopage comme présentée dans les deux études précédentes.

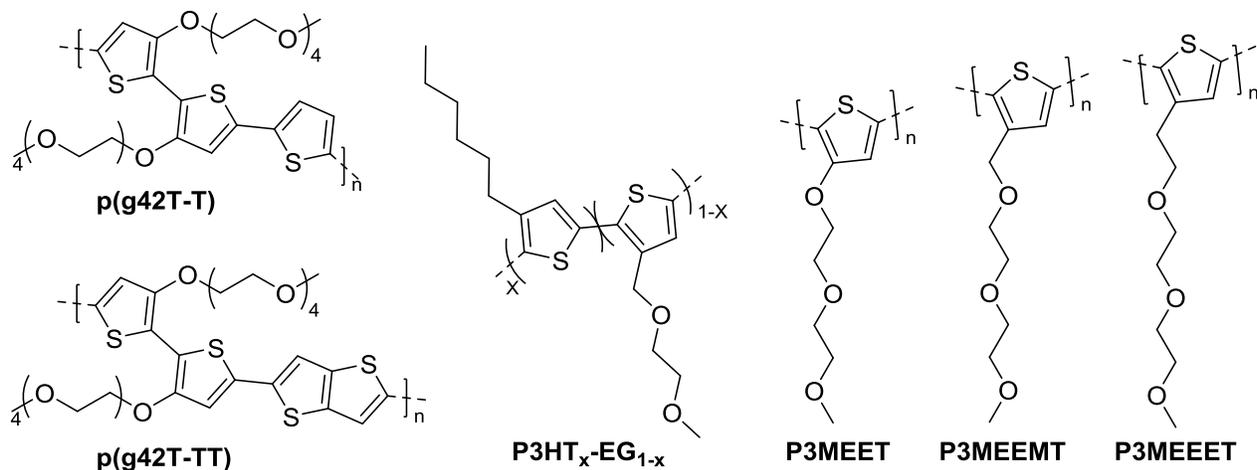


Figure 27. Quelques polythiophènes présentant des chaînes solubilisantes de type éthylène glycol. A gauche le p(g42T-T) et le p(g42T-TT) de Müller *et al.* Au milieu, les dérivés du P3HT de Finn *et al.* A droite les polythiophènes (P3MEET, P3MEEMT, P3MEEET) de Thelakkat *et al.*

A ce titre Watts *et al.*⁸⁷ ont apporté une contribution fondamentale à la compréhension de l'instabilité des polythiophènes dopés par F₄TCNQ et ses dérivés. Il ne s'agit en réalité pas d'un dédopage par sublimation comme il a été souvent suggéré^{62,68}, mais d'une réaction parasite d'abstraction du proton en position benzylique conduite par le radical anion du F₄TCNQ. La présence d'un oxygène sur cette position pour les polymères p(g₄2T-T) et p(g₄2T-TT) explique cette augmentation de la stabilité par rapport aux polythiophènes classiques ou aux dérivés des P3HT à chaînes polaires de Finn *et al.*

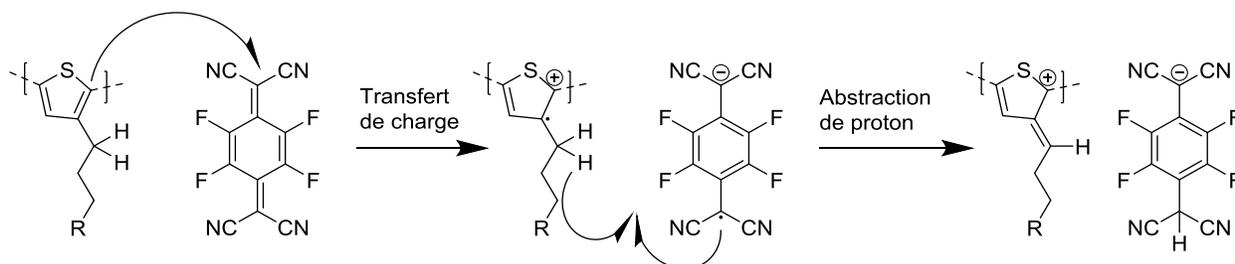


Figure 28. Mécanisme radicalaire d'abstraction de proton en position benzylique conduisant à la désactivation du polaron tel que décrit par Watts *et al.*

Chaînes latérales éthers : le bon compromis

Le point de départ de ce projet est le PBTTT-C₁₂. En effet, le consortium réuni dans le cadre du projet ANR ANISOTHERM possède une forte expertise sur ce polymère et peut s'appuyer sur des résultats très prometteurs comme présentés ci-dessus. Interpellés par les résultats publiés sur

les polymères possédant des chaînes polaires, nous avons souhaité réviser la chimie du PBTTT en y greffant des chaînes latérales polaires de manière à augmenter l'affinité entre les couches de chaînes latérales et les dopants. Une première possibilité aurait été de substituer directement les chaînes *n*-dodécyle par des chaînes de type oligoéthylène glycol. Mais comme l'ont montré Finn *et al.*, nous étions conscients que cela induirait une diminution importante de la structuration à l'état solide. Nous avons donc opté pour une première solution qui consiste en la fonctionnalisation par des chaînes latérales de type hybride alkyles-éthylène glycol de manière à moduler les propriétés entre polarité et cristallinité. Puis de fil en aiguille, nous est également venu à l'idée de diminuer jusqu'à sa plus simple expression la chaîne oligoéthylène glycol, à savoir la fonction éther, et ce pour plusieurs raisons. Premièrement, nous dopons nos systèmes par une méthode séquentielle, donc nous ne sommes pas confrontés aux problèmes de préagrégation en solution des paires anions-polarons. Au contraire, une trop grande solubilité du polymère dans les solvants polaires risquerait de nuire à la conservation de la structure initiale du film mince lors du dopage séquentiel. Deuxièmement, l'intérêt du brossage réside dans l'amélioration de la microstructure du film et donc la plus faible cristallinité inhérente à l'utilisation des chaînes oligoéthylène glycol risque de nous faire perdre ce bénéfice. Troisièmement, on peut aisément moduler la position de la fonction éther le long de la chaîne solubilisante, et il nous a semblé intéressant de tenter d'en mesurer l'impact sur la microstructure avant et après dopage, et notamment de voir s'il est possible de réorienter ou de modifier la position du dopant dans les chaînes alkyles. Le projet consiste donc à synthétiser une série de polymères possédant le squelette conjugué du PBTTT (alternance de motifs bithiophènes dialkylés en position 4,4' et de thiéno[3,2-*b*]thiophènes) et munis de chaînes latérales solubilisantes linéaires de type hybride alkyles-éthylène glycol mais également de type éther d'une longueur équivalente à une chaîne *n*-dodécyle. Le premier PBTTT de la série sera donc muni d'une chaîne 7-(2-méthoxyethoxy)heptyl, nous appelons ce polymère le PBTTT-EG (Figure 29). Pour les PBTTT à chaînes éthers, se pose maintenant la question de la position de cette fonction polaire dans la chaîne latérale. Premièrement, nous voulions vérifier les effets induits par la substitution du premier atome de carbone par l'atome d'oxygène sur les niveaux d'énergies et la stabilité du polymère. En effet, l'atome d'oxygène est connu pour ses effets mésomères donneur et donc

pour diminuer l'énergie d'ionisation du squelette conjugué, facilitant ainsi le dopage de type *p*. Nous appellerons ce premier polymère le PBTTT-¹O, pour indiquer que l'oxygène est placé en première position dans la chaîne latérale. De manière à avoir une vue générale des effets induits par la substitution, nous avons ensuite décidé de fonctionnaliser la chaîne latérale en quatre positions différentes réparties sur toute la longueur de la chaîne y compris en position terminale avec le PBTTT-¹¹O. Notre choix c'est donc ensuite porté arbitrairement sur le PBTTT-³O, le PBTTT-⁵O et le PBTTT-⁸O (Figure 29).

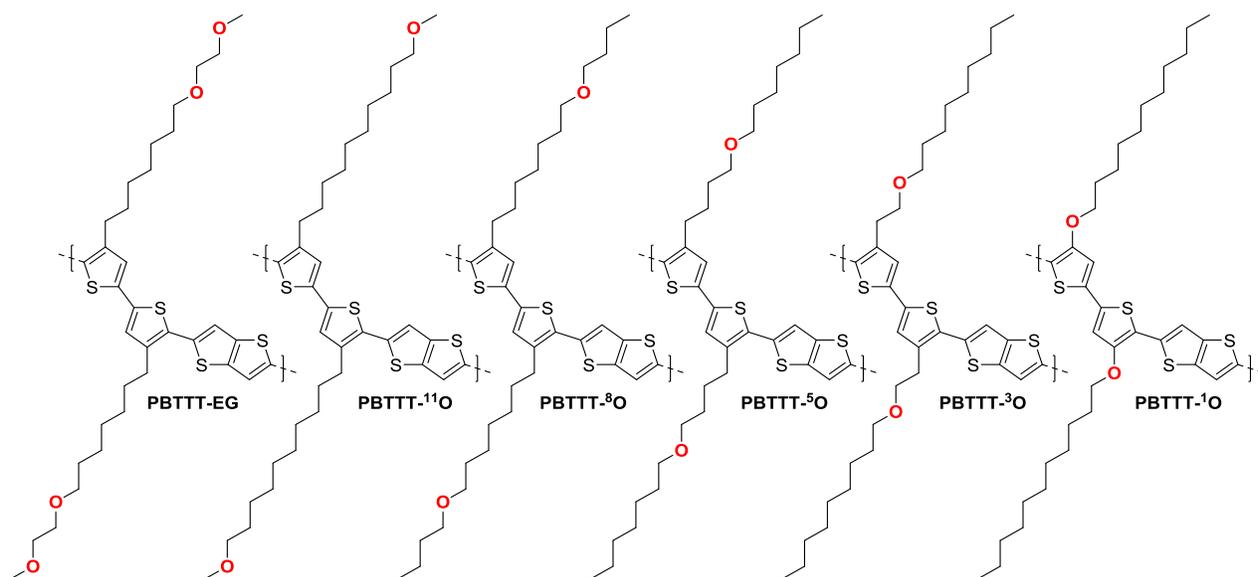


Figure 29. Structure des PBTTT à chaînes polaires que nous visions au commencement du projet.

Stratégie de synthèse

PBTTT-C₁₂

La stratégie de synthèse du PBTTT employée par McCulloch *et al.* en 2006, consiste à copolymériser par couplage de Stille, le 2,5-bis-triméthylstannyl-thiéno[3,2-*b*]thiophène (**6**, Figure 30) et le 5,5'-dibromo-4,4'-bis(alkyl)-2,2'-bithiophène (**3**). La synthèse du 5,5'-dibromo-4,4'-bis(alkyl)-2,2'-bithiophène (**3**) démarre par un couplage de type Kumada entre le 3-bromothiophène et le réactif de Grignard du 1-bromoalkane pour former le 3-alkylthiophène (**1**). Le 4,4'-bis(alkyl)-2,2'-bithiophène (**2**) est ensuite formé par déprotonation du 3-alkylthiophène

(1) en position 5 par le *n*-BuLi, suivi d'un couplage oxydant par CuCl₂. La régiosélectivité de cette déprotonation tient au fait que dans le thiophène, le soufre stabilise les carbanions en position α . De plus, la présence d'un substituant alkyle en position 3 a pour effet : d'enrichir et donc de diminuer l'acidité du proton en position 2 (par effet inductif donneur) et d'encombrer par effet stérique l'environnement de ce proton en position 2⁸⁸. Cependant cette étape n'est pas parfaitement régiosélective et 10% de 3,3'-dialkyl-2,2'-bithiophène (avec un arrangement *tail-to-tail*) sont présents à l'issue de la purification par chromatographie et doivent être éliminés par recristallisation⁴⁸. L'étape suivante est une bromation électrophile des positions 5 et 5' du bithiophène par un agent de bromation doux, le NBS. Deux étapes de purification successives, par chromatographie sur silice suivie d'une recristallisation, permettent d'obtenir un monomère suffisamment pur pour l'étape de polymérisation.

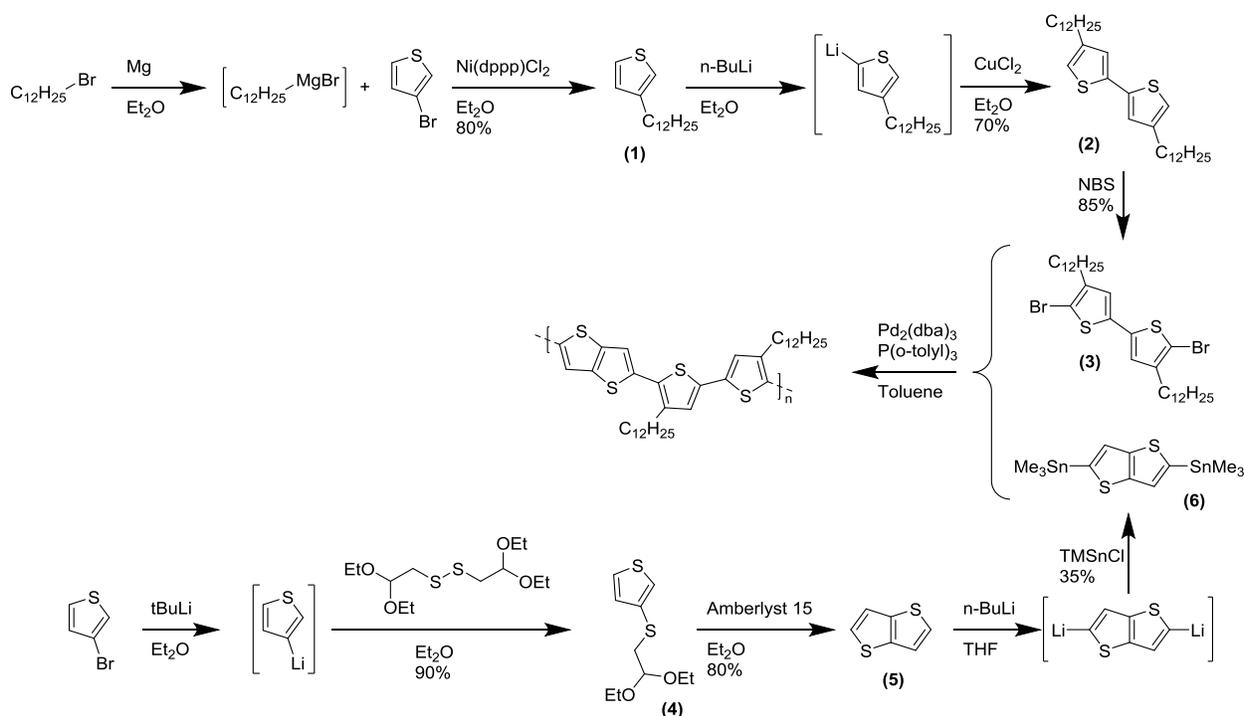


Figure 30. Stratégie de synthèse du PBTTC-C₁₂ employée classiquement à l'ICPEES.

De nombreuses voies de synthèses ont été mises au point pour la préparation du thiéno[3,2-*b*]thiophène (5)^{89,90}. Cependant elles ne constituent pas le cœur de ce travail et donc seule la synthèse utilisée par notre équipe sera détaillé ici⁹¹. La synthèse démarre par un échange halogène-métal entre le *t*-BuLi et le 3-bromothiophène. Le carbanion ainsi formé réagit in situ

sur le 1,2-bis(2,2-diéthoxyéthyl)disulfide pour former le 3-(2,2-diéthoxy-éthylsulfanyl)thiophène (**4**). La fermeture du cycle, par réaction de Friedel-Craft, s'effectue sur résine échangeuse d'ion acide (Amberlyst 15H). Le rendement total de la synthèse thiéno[3,2-*b*]thiophène (**5**) dépasse 70%. Cependant, l'étape de stannylation, notamment à cause de la purification, n'est que de 35%. La synthèse du 2,5-bis-triméthylstannyl-thiéno[3,2-*b*]thiophène (**6**) s'effectue par déprotonation du thiéno[3,2-*b*]thiophène (**5**) par le *n*-BuLi aux positions 2 et 5 (toujours guidée par la présence des soufres), suivi d'une double transmétallation par le chlorure de triméthylétain. Le produit est purifié par recristallisation. La purification sur colonne chromatographique classique n'est pas possible car les fonctions triméthylétain ne sont pas stables sur silice standard.

La stratégie commune à la synthèse de ces six PBTTT à chaînes polaires est donc fortement inspirée de la synthèse du PBTTT-C₁₂, à savoir la copolymérisation par couplage de Stille entre le 2,5-bis-triméthylstannyl-thiéno[3,2-*b*]thiophène (**6**) et les 4,4'-bis(alkyle)-5,5'-dibromo-2,2'-bithiophènes possédant les chaînes latérales polaires correspondantes.

PBTTT-EG

Il s'agit du premier polymère de la série que nous avons tenté de synthétiser. Notre première stratégie de synthèse consistait à reproduire la synthèse de PBTTT-C₁₂ classique en remplaçant le 3-dodecylthiophène (**1**) par le 7-(2-méthoxyéthoxy)heptylthiophène (**10**, Figure 31). Celui-ci pouvant être synthétisé par réaction de Williamson entre le 3-(7-bromoheptyl)thiophène (**9**) et le 2-méthoxyéthanol commercial. Cette stratégie nous est apparue alléchante car une fois que la synthèse du 3-(7-bromoheptyl)thiophène (**9**) allait être maîtrisée, nous pouvions aisément la transposer à toute une série de 3-(bromoalkyle)thiophènes nécessaires pour synthétiser les PBTTT à chaînes éther, les alcools correspondants étant tous disponibles commercialement. La première tentative de synthèse du 3-(7-bromoheptyl)thiophène (**9**) a consisté à effectuer un échange halogène-lithium sur le 3-bromothiophène puis à faire attaquer ce carbanion sur le 1,7-dibromoheptane. En dépit de son apparente simplicité cette réaction est difficile à optimiser et aboutie à un mélange de différents sous-produits (incluant le 1,7-dibromoheptane et le 1,7-dithiénylheptane) possédants des points d'ébullitions et des polarités équivalentes, rendant la purification trop fastidieuse pour une première étape de synthèse. Une deuxième stratégie a

donc consisté à effectuer une étape de protection sur une des extrémités du 1,7-dibromoheptane de manière à pouvoir effectuer un couplage de Kumada sur le 3-bromothiophène. Le choix du groupement protecteur s'est porté sur le 4-méthoxyphénol car il apporte suffisamment de polarité au système pour permettre une séparation entre d'inévitables produits secondaires, par exemple issus de la di-substitution. Cette étape s'effectue donc entre le 1,7-dibromoheptane et le 4-méthoxyphénol en présence d'une base, ici K_2CO_3 , pour donner le 1-((7-bromoheptyl)oxy)-4-méthoxybenzène (**7**). La suite est un couplage de Kumada entre le 3-bromothiophène et le réactif de grignard préparé à partir du 1-bromo-7-(4-méthoxyphenoxy)heptane (**7**) pour donner le 1-(4-méthoxyphénoxy)-7-thiénylheptane (**8**), ce dernier est facilement recristallisable dans l'éther de pétrole. La déprotection s'effectue en présence de BBr_3 et donne le 1-bromo-7-thiénylheptane (**9**) avec d'excellents rendements. Le greffage du segment éthylène glycol sur la chaîne s'est ensuite déroulé par simple substitution nucléophile avec le 2-méthoxyéthanol en présence de NaH pour donner le 7-(2-méthoxyéthoxy)heptylthiophène (**10**). L'étape suivante est donc directement calquée sur la synthèse classique des bithiophènes et consiste à déprotomer la position 5 du thiophène par le *t*-BuLi, suivi d'un homocouplage oxydant en présence de $CuCl_2$. Cette étape ne pose à priori aucun problème lorsqu'elle est effectuée sur des 3-alkylthiophènes (**1**) classiques. Cependant, et nous aurions pu l'anticiper, la substitution d'une chaîne alkyle par une chaîne éthylène glycol diminue la cristallinité du bithiophène au point que celui-ci reste huileux à température ambiante. Or, comme nous l'avons vu plus haut, cette étape de synthèse nécessite la recristallisation du produit final afin d'éliminer toutes les traces d'isomères non souhaités (avec l'arrangement *head-to-tail* et *tail-to-tail* notamment), présents en proportion significative et qui ne peuvent pas être éliminés par chromatographie, car possédant des polarités équivalentes. En effet, l'isomérisation de ces différents bithiophènes se situe sur la partie aromatique, c'est à dire dans une zone de la molécule dénuée de polarité (du point de vue chromatographique), celle-ci étant localisée sur les segments éthylène glycol en bout de chaîne. Nous n'avons donc pas pu purifier ce produit mais néanmoins nous avons poursuivi la synthèse par la bromation de ce mélange afin de vérifier si les dérivés dibromés pouvaient être recristallisables ou purifiables par chromatographie. Malheureusement, la diminution de cristallinité apportée par les chaînes éthylène glycol nous a également empêchée d'effectuer une

recristallisation sur le dérivé dibromé. De plus, la présence ou l'absence des bromes sur le cœur aromatique n'a eu aucune influence sur la polarité générale de la molécule ce qui nous a empêché de poursuivre cette voie de synthèse par l'étape de polymérisation. Nous avons donc à ce stade abandonné la synthèse du PBTTT-EG pour nous concentrer sur la série des éthers qui présenteront des différences de polarité moins marquées entre le cœur aromatique et les chaînes solubilisantes.

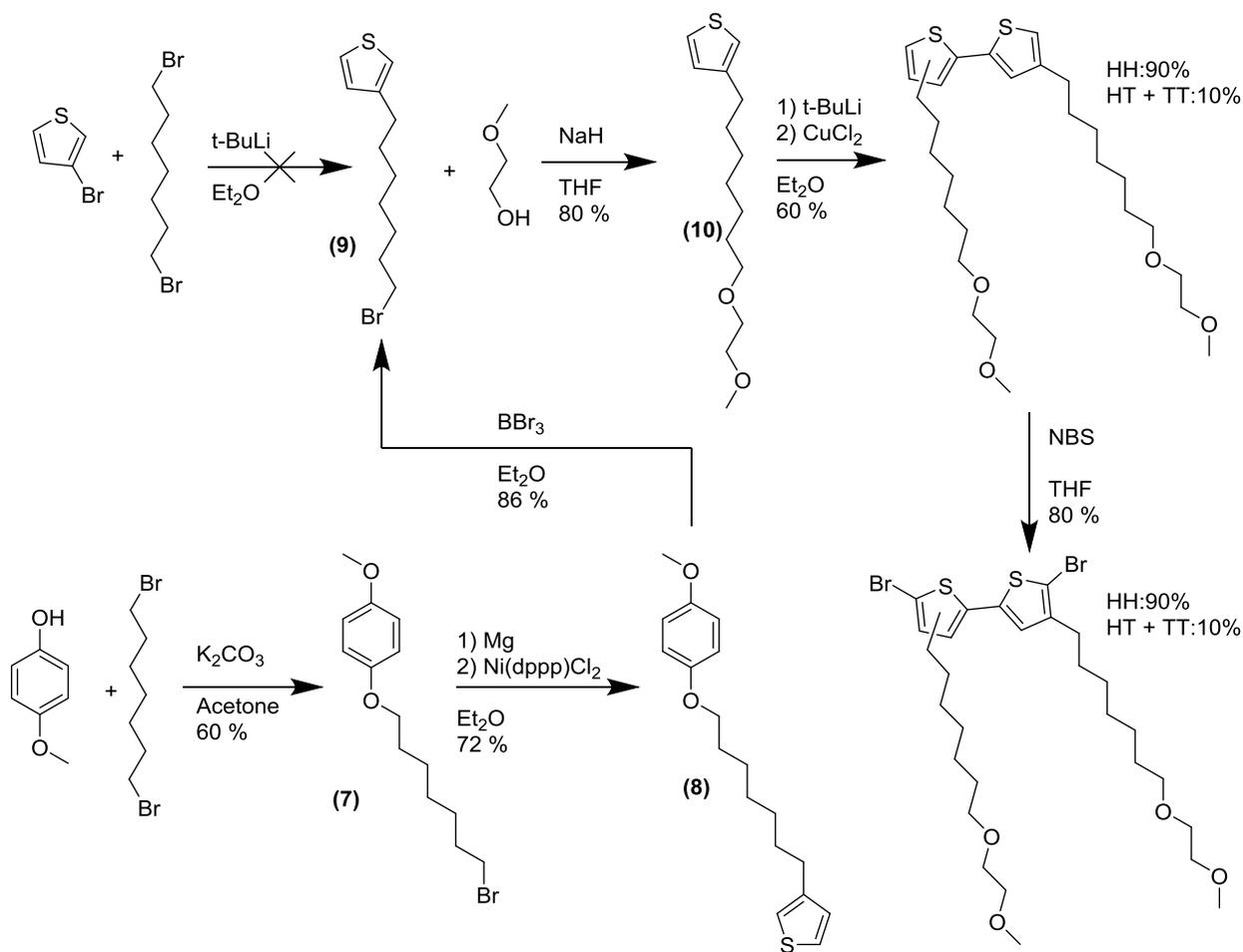


Figure 31. Stratégie de synthèse du PBTTT-EG.

PBTTT-⁵O

L'objectif pour atteindre ce premier PBTTT éther repose sur la synthèse du 5,5'-dibromo-4,4'-bis(4-(heptyloxy)butyl)-2,2'-bithiophène (**21c**, Figure 32). En dépit de l'échec du PBTTT-EG, nous

avions néanmoins compris que si ce bithiophène n'était pas recristallisable, il nous faudrait alors une voie de synthèse hautement régiosélective de manière à éviter à tout prix la formation d'isomères *head-to-tail* et *tail-to-tail*. De plus, nous espérions que la polarité apportée par les fonctions éthers soit suffisamment faible pour nous permettre de séparer les dérivés mono-bromés ou tri-bromés. Ne connaissant pas à l'avance les propriétés physico-chimiques de ce bithiophène nous avons donc envisagé, afin de gagner du temps, une stratégie la plus directe possible, à savoir, le couplage de type Kumada entre le 3,3'-dibromo-2,2'-bithiophène (**12**, Figure 32) commercial et une chaîne éther bromée, la 1-(4-bromobutoxy)heptane (**11**), facilement synthétisable à partir du 1,4-dibromobutane et de l'heptan-1-ol en présence d'une base.

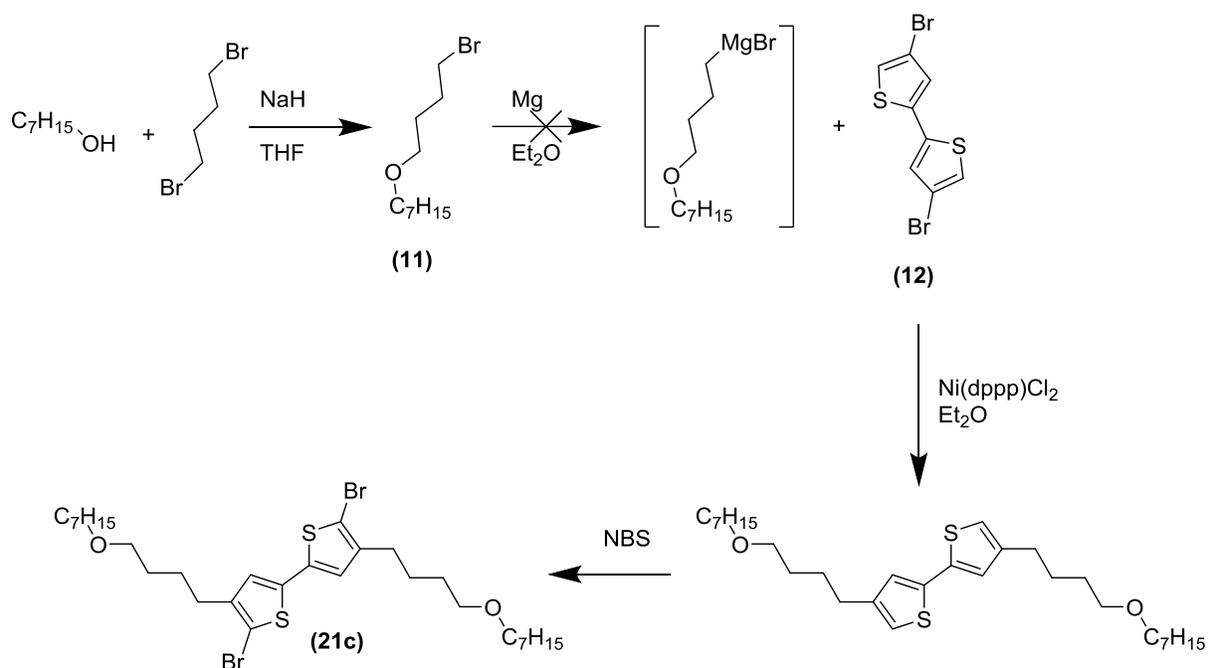


Figure 32. Première stratégie de synthèse envisagée pour la préparation du 5,5'-dibromo-4,4'-bis(4-(heptyloxy)butyl)-2,2'-bithiophène

Bien que la préparation d'un réactif de Grignard à partir d'une chaîne 1-bromododécane ne présente pas de difficultés majeures, la préparation du réactif de Grignard à partir du 1-(4-bromobutoxy)heptane (**11**) s'est avérée problématique. Une première tentative durant laquelle le 1-(4-bromobutoxy)heptane (**11**) a été ajouté goutte à goutte sur une suspension dans l'éther diéthylique de copeaux de magnésium préalablement décapés, n'a pas donné les résultats attendus. Alors que les premières gouttes semblent réagir normalement, la poursuite de cette addition conduit à la formation d'un liquide huileux dans le fond du ballon (non miscible avec

l'éther), celui-ci recouvre progressivement les copeaux de magnésium et semble arrêter la formation du réactif de Grignard. Afin de résoudre ce problème de miscibilité, une source de chaleur a été utilisée afin d'engager un reflux, celui-ci n'ayant pas permis de rendre ces deux phases miscibles ni de relancer la réaction. Afin de vérifier la réactivité de ce liquide huileux, il a été ajouté sur le 3,3'-dibromo-2,2'-bithiophène (**12**) en présence du catalyseur au nickel, sans réaction apparente. La composition de cette phase huileuse a été déterminée par RMN comme étant majoritairement du 1-(4-bromobutoxy)heptane (**11**) n'ayant donc pas réagi ainsi que d'autres produits secondaires non identifiables. Il vient immédiatement à l'esprit que le 1-(4-bromobutoxy)heptane (**11**) puisse ne pas être miscible dans l'éther diéthylique, cependant des tests de miscibilités effectués a posteriori ont prouvé le contraire. Après plusieurs essais et des résultats similaires, il semble donc que la présence de la fonction éther dans la chaîne soit responsable de cette grande différence de comportement. Il faut savoir que les réactifs de Grignard nécessitent la présence d'un solvant coordinant de type éther (diéthylique ou tétrahydrofurane), celui-ci venant se complexer sur le cation magnésium afin de stabiliser et solubiliser l'organomagnésien. La structure des réactifs de Grignard est bien plus complexe que la représentation simpliste RMgBr , et l'on considère généralement l'équilibre de Schlenk suivant :



De plus, il a été mis en évidence que les réactifs de Grignard tendent à former des structures oligomériques voire polymériques (linéaires ou cycliques) dépendamment de la concentration ou de la polarité du solvant (Figure 33). La formation de ce type de structure étant favorisée dans les solvants peu polaires tels que l'éther diéthylique et à forte concentration. Dans ce cas, l'atome de brome d'un organomagnésien vient se complexer sur le magnésium d'un organomagnésien adjacent au détriment d'une molécule de solvant⁹²⁻⁹⁴.

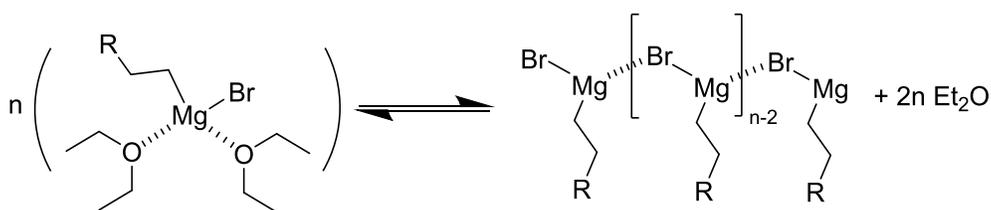


Figure 33. Exemple de formation d'une structure oligomérique tel que décrite par Walker *et al.* 1968.

La présence d'une fonction éther dans la chaîne peut donc venir rajouter une concurrence vis-à-vis des molécules de solvant (par complexation intramoléculaire par exemple) et déplacer l'équilibre vers la formation de structures polymériques, qui au-delà d'un certain seuil, ne sont plus solubles dans l'éther et se déposent en surface des copeaux de magnésium, arrêtant la réaction. Rétrospectivement, il est fort possible que l'utilisation d'un solvant plus coordonnant, tel que le THF, aurait pu permettre d'augmenter la solubilité du réactif de Grignard par dislocation des oligomères. Il aurait également été possible de réutiliser la stratégie de protection/déprotection que nous avons développé pour la synthèse du PBTBT-EG. Néanmoins, cette difficulté, associée au fait que dans le même temps nous avons découvert les travaux de Tamaoki *et al.* concernant une méthode de synthèse douce et hautement régiosélective du 5,5-dibromo-4,4'-bis(hydroxybutyl)-2,2'-bithiophène (**17**, Figure 34), nous a fait changer une dernière fois de stratégie de synthèse⁹⁵.

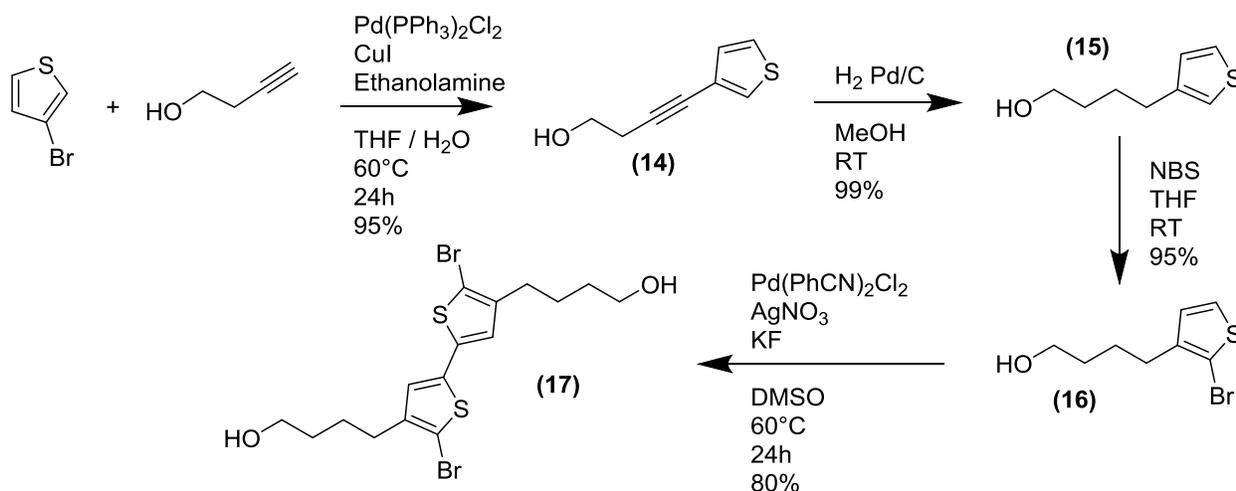


Figure 34. Stratégie de synthèse 5,5-dibromo-4,4'-bis(hydroxybutyl)-2,2'-bithiophène (**17**) décrite par Tamaoki *et al.* 2006.

Brièvement, la synthèse démarre par un couplage de type Sonogashira entre le 3-bromothiophène et la 3-butyn-1-ol pour donner le 4-(thiophèn-3-yl)but-3-yn-1-ol (**14**, Figure 34). La triple liaison est ensuite réduite par le dihydrogène à pression atmosphérique en présence de palladium sur charbon pour donner le 4-(thiophèn-3-yl)butan-1-ol (**15**). Puis le thiophène est bromé sélectivement en position 2 par le NBS pour donner le 4-(2-bromothiophèn-3-yl)butan-1-ol (**16**). L'homocouplage sur la position 5 se déroule par C-H activation en présence d'un catalyseur au palladium. Le 5,5-dibromo-4,4'-bis(hydroxybutyl)-2,2'-bithiophène (**17**) est obtenu

avec un très bon degré de pureté après recristallisation dans le dichlorométhane. Le rendement total de synthèse dépasse les 70%. De plus, les *work up* de ces réactions sont minimalistes : les seconde et troisième étapes ne nécessitent qu'une simple filtration, tandis que les produits des première et quatrième étapes sont purifiés sur colonne de silice classique, de façon rapide, par l'utilisation d'une chromatographie flash. Il ne reste qu'à compléter les bouts de chaînes par réaction de Williamson avec le 1-bromoheptane en présence d'une base.

Durée Température	<i>n</i> -HeptBr	Base	Solvant	Catalyseur	Remarques
10 min 150 °C	24 eq.	KOH (40 eq.) + K ₂ CO ₃ (40 eq)		TBAB	Impuretés
48 h 25 °C	4 eq.	NaH (4 eq.)	DMF		Impuretés
24 h 65 °C	10 eq.	KOH (100 eq.)	H ₂ O + THF	TBAB	Impuretés
48 h 25 °C	4 eq.	NaH (3 eq.)	THF	15-crown-5	Incomplète et impuretés
12 h 85 °C	10 eq.	tBuOK (4 eq.)	<i>t</i> -BuOH		Incomplète et impuretés
12 h 25 °C	50 eq.	tBuOK (2 e.q)	THF	18-crown-6	Impuretés
48 h 25 °C	10 eq.	NaH (5 eq.)	THF	15-crown-5	Incomplète et impuretés
12 h 25 °C	10 eq.	KH (10 eq.)	THF	18-crown-6	Débromation
12 h 0 °C	20 eq.	KH (4 eq.)	THF	18-crown-6	Propre et complète

Tableau 5. Récapitulatif des conditions réactionnelles employées pour l'alkylation des bouts de chaînes.

De nombreux essais ont été menés avant de trouver les conditions réactionnelles adéquates. Car il faut noter ici que la présence d'une simple fonction éther au milieu de la chaîne est suffisante pour rendre le 5,5'-dibromo-4,4'-bis(4-(heptyloxy)butyl)-2,2'-bithiophène (**21c**, Figure 35) liquide à température ambiante, ajoutant une difficulté supplémentaire à l'étape de purification. Ainsi, soit la présence d'impuretés de même polarité que le produit (par exemple issues de la débromation du bithiophène)⁹⁶, soit des cinétiques de réaction très lentes menant à des réactions incomplètes nous ont tenu en haleine pendant un certain temps. Finalement, une tentative dans le THF, avec de l'hydrure de potassium et l'éther couronne 18-crown-6 en quantité

catalytique nous a donné un seul produit issu de la double alkylation des bouts de chaînes mais présentant en RMN la signature d'un bithiophène non bromé. Suspectant que KH soit responsable de cette débromation nous avons réduit son nombre d'équivalents ainsi que la température de réaction initiale afin de limiter cette réaction parasite, avec succès cette fois ci. Nous avons donc enfin obtenu après purification sur colonne chromatographique le 5,5'-dibromo-4,4'-bis(4-(heptyloxy)butyl)-2,2'-bithiophène (**21c**) avec un rendement supérieur à 80%. Les conditions réactionnelles que nous avons tentées sont résumées dans le tableau 5. Ce bithiophène (**21c**) a ensuite été couplé avec succès au 2,5-bis-triméthylstannyl-thiéno[3,2-*b*]thiophène (**6**) dans les conditions classiques de polymérisation utilisées au laboratoire, pour donner le premier polymère de la série des éthers, le PBTTT-⁵O.

PBTTT-³O, PBTTT-⁸O, PBTTT-¹¹O

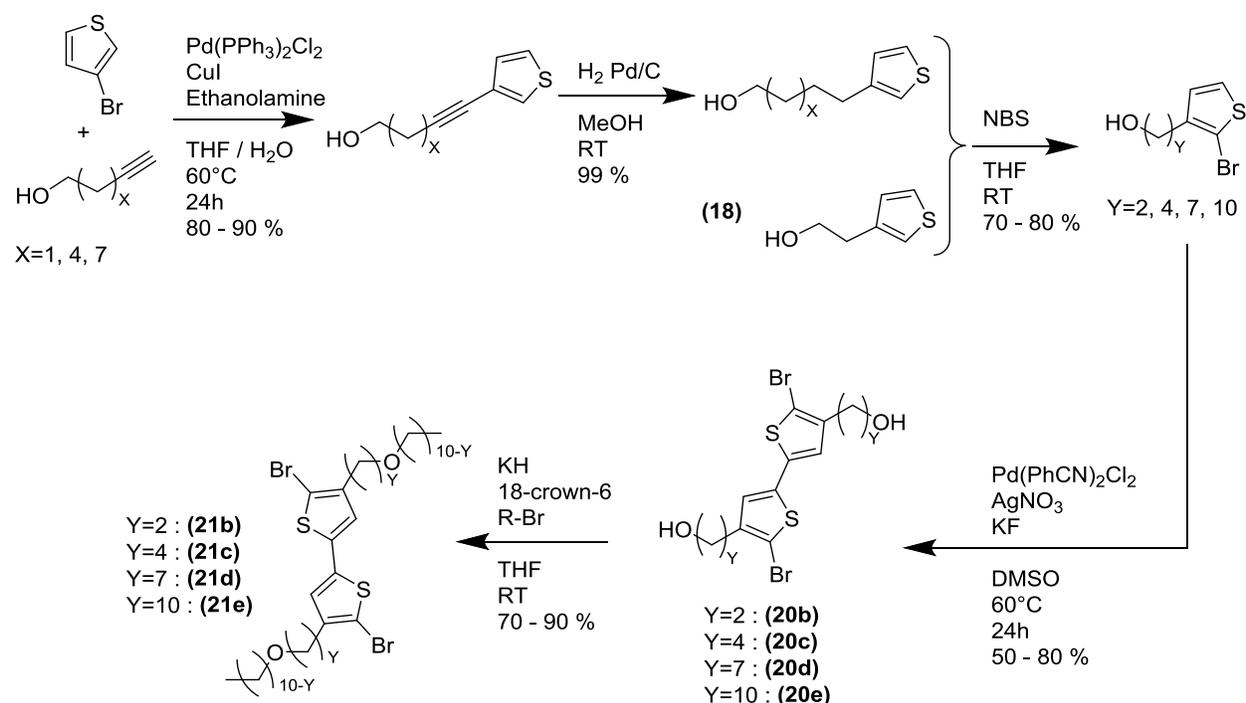


Figure 35. Schéma de synthèse récapitulatif des 5,5'-dibromo-4,4'-bis(alkoxyalkyle)-2,2'-bithiophène.

Nous avons ensuite terminé la série des PBTTT éther en recourant à la méthode précédemment décrite pour le PBTTT-⁵O. Sachant que le 2-(3-thienyl)éthan-1-ol (**18**, Figure 35) est commercial ce qui nous a permis de sauter les deux première étapes de la synthèse du PBTTT-³O. Tous les dérivés 3,3'-dibromo-4,4'-bis(hydroxyalkyle)-2,2'-bithiophène (**20b**, **20c**, **20d**, **20e**) sont des

solides recristallisable (dans le DCM ou dans CHCl_3 pour le **20b**), ce qui permet d'obtenir avec un très haut degré de pureté les isomères *head-to-head* dibromés requis pour la synthèse des PBTTT. Il me semble important de mentionner ici que les bithiophènes **21a**, **21b** et **21e** sont solides et cristallins à température ambiante tandis que les bithiophènes **21c** et **21d** sont des liquides huileux (Figure 35). Il semble donc que la fonction éther lorsqu'elle est située en milieu de chaîne et non aux extrémités, soit responsable d'une diminution de la température de fusion. Nous verrons plus loin que ce détail à une importance pour la compréhension de certains phénomènes observés sur les polymères.

PBTTT-¹O

Pour synthétiser le 5,5'-dibromo-3,3'-bis(undécyloxy)-2,2'-bithiophène (**21a**, Figure 36), nous avons réutilisé l'homocouplage par C-H activation au palladium qui avait fonctionné précédemment. Il nous a alors fallu synthétiser le 3-undécyloxy-thiophène (**19**) dont la synthèse avait déjà été publiée par Guo *et al.*⁹⁷. Cette voie de synthèse démarre par la transestherification du 3-méthoxythiophène par l'alcool undécanoïque en présence d'un acide, pour donner le 3-undécyloxy-thiophène (**19**). L'étape suivante est la bromation en position 2 par le NBS, dirigée par la présence de la fonction alkoxyde suivie de l'homocouplage par C-H activation pour donner le 5,5'-dibromo-3,3'-bis(undécyloxy)-2,2'-bithiophène (**21a**).

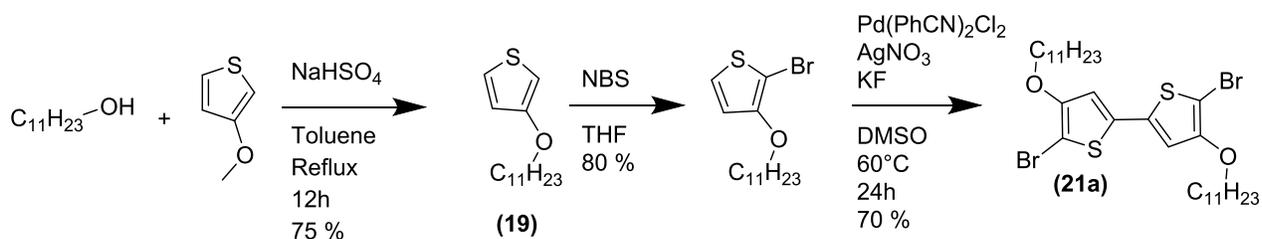


Figure 36. Schéma de synthèse du 5,5'-dibromo-4,4'-bis(undécyloxy)-2,2'-bithiophène.

Ce bithiophène a d'abord été purifié par colonne de silice puis recristallisé dans le cyclohexane. Il faut noter ici que contrairement aux bithiophènes éthers précédents, celui-ci présente une forte instabilité en solution et en présence de lumière (noircissement rapide). Cette dégradation est très probablement une oxydation à l'air, due à la diminution du potentiel d'ionisation induit par l'effet mésomère donneur de la fonction alkoxyde, ce qui tout de même jette le doute sur la stabilité des dérivés oligoéthylène glycol rapportés dans la littérature. Ce bithiophène (**21a**) a

ensuite été copolymérisé avec le 2,5-bis-triméthylstannyl-thiéno[3,2-*b*]thiophène (**6**) dans les conditions classiques de Stille.

Pour conclure, à l'exception du PBTTT-EG (qui fera peut-être l'objet d'un futur travail de recherche), tous les PBTTT que nous avons en projet ont donc été préparés, leurs structures sont rappelées en figure 37.

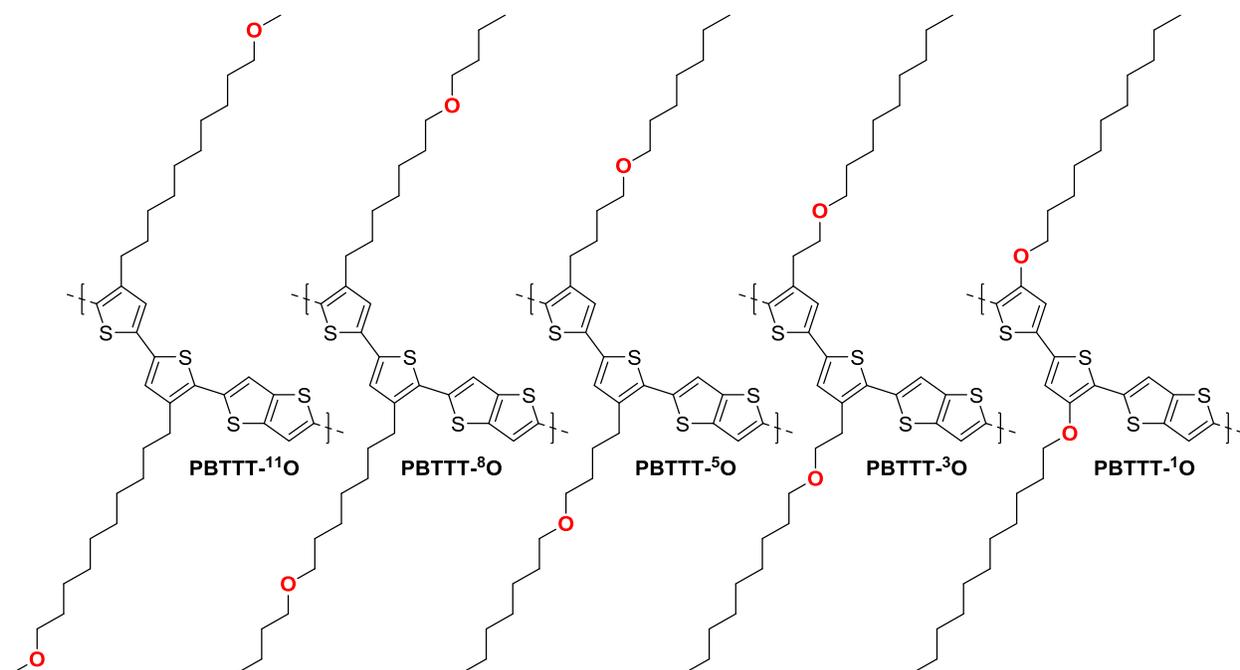


Figure 37. Structures des PBTTT- X O préparés durant cette thèse.

Propriétés physiques

A ce stade nous avons donc une série complète de PBTTT dont l'unique paramètre variable est la position de la fonction éther dans la chaîne latérale. Pour étudier l'influence de ce paramètre sur les propriétés physiques de cette série, nous avons de manière systématique, comparé les propriétés de la série avec celles du PBTTT-C₁₂ de référence, publiées dans de précédentes études⁷⁹.

Considérations théoriques

Il semble judicieux d'introduire ici quelques notions théoriques sur les différences qu'il peut exister entre une chaîne purement aliphatique et une chaîne fonctionnalisée par un éther. Tout d'abord, de manière évidente, du fait d'une forte différence d'électronégativité entre l'atome de

carbone ($\chi_c=2,55$) et celui d'oxygène ($\chi_o=3,44$) la fonction éther présente un moment dipolaire qui n'est pas présent sur la chaîne aliphatique pure. De plus, la présence de deux doublets d'électrons non-liants sur l'atome d'oxygène, capables de former des liaisons faibles (liaison hydrogène, liaison halogène) fait qu'on l'on considère généralement la fonction éther comme modérément polaire, contrairement aux alcanes qui sont strictement apolaires. La présence de ses deux doublets d'électrons non-liants lorsqu'ils sont conjugués avec un système π délocalisé ont tendance à l'enrichir en électrons. C'est le cas du PBTTT-¹O.

Il existe également des différences énergétiques entre les conformations des chaînes aliphatiques pures ou fonctionnalisées par des éthers. Comme nous l'avons mentionné en introduction, les alcanes linéaires, dans leur conformation la plus stable, adoptent naturellement une géométrie de type antipériplanaire (les angles dièdres des liaisons RCH_2-CH_2R sont tous de 180°). A longue distance la chaîne présente donc un aspect rectiligne. Comme l'ont montré McCulloch *et al.*, la libre rotation de cette liaison est toujours possible et intervient d'autant plus fréquemment que la température augmente. Le profil énergétique de rotation de l'angle dièdre d'une liaison CH_2-CH_2 n'est pas identique en toute circonstance. En effet, la présence de substituants et notamment d'atomes fortement électronégatifs en position β , par un effet nommé hyperconjugaison, tend à favoriser la conformation synclinale de la liaison CH_2-CH_2 adjacente (avec un angle dièdre préférentiel de 70°). La présence de la fonction éther dans la chaîne favorise donc la conformation synclinale de la liaison entre les carbones α et β par rapport à la fonction éther, mais également entre les carbones α' et β' symétriques de α et β par rapport à l'oxygène. La présence en milieu de chaîne d'une liaison en conformation synclinale donne donc à la chaîne un aspect tordu (Figure 38).

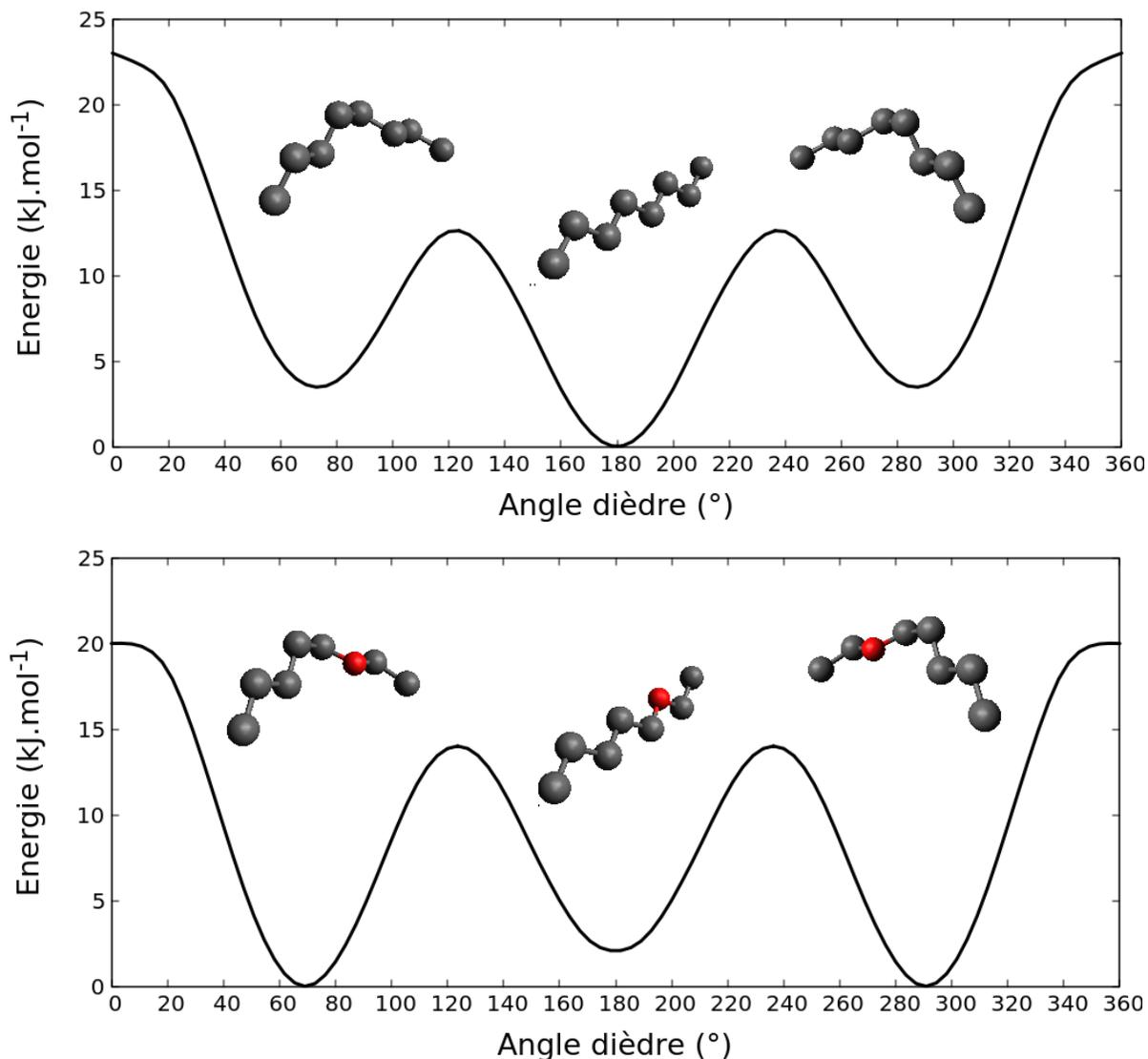


Figure 38. Profils énergétiques de conformations issues de la rotation de la liaison C₄-C₅, pour un alcane (haut) et un éther (bas), calculés par DFT.

Caractérisations de bases

Masses molaires

Conscients que la masse molaire des polymères à une forte influence sur leurs propriétés physiques nous avons préalablement analysé la série par chromatographie d'exclusion stérique à 150°C dans le TCB. A l'exception du PBTTT-¹O, tous les polymères analysés présentent des masses molaires comprises entre 30 kDa et 50 kDa, considérées comme la gamme optimale de

masses molaires vis-à-vis des propriétés de transport de charges.³³ L'analyse chromatographique du PBTTT-¹O n'a donné aucun résultat net. Une des raisons probables tient au fait que les polymères sont préalablement solubilisés à chaud dans le TCB puis filtrés avant d'être injectés dans la colonne de SEC. Or, le PBTTT-¹O présente une solubilité inférieure, probablement due, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, à un potentiel d'ionisation suffisamment faible pour être oxydé par l'oxygène de l'air, il est donc probable que la pré-agrégation en solution de la forme oxydée du PBTTT-¹O ait empêché l'injection du polymère dans la colonne puisque qu'il reste retenu lors de l'étape de filtration.

Niveaux d'énergies

Le potentiel d'ionisation (PI) de ces PBTTT a été déterminé par PESA. C'est une technique qui consiste à bombarder un échantillon de matière avec un faisceau de rayonnement ionisant (UV) dont l'énergie est incrémentée graduellement. Les photons sont absorbés par la matière, dans notre cas il s'agit du squelette conjugué du polymère. Si l'énergie du photon incident est suffisante (c'est-à-dire supérieure au potentiel d'ionisation), alors un électron (appelé photoélectron) est émis du premier niveau occupé (HOMO) vers le continuum avec une énergie cinétique égale à la différence entre l'énergie du photon incident et le travail de sortie. Ces électrons sont ensuite détectés grâce à un capteur ce qui permet de déterminer avec précision le potentiel d'ionisation (Figure 39). Le PBTTT-C₁₂ et tous les PBTTT-^XO à l'exception du PBTTT-¹O, présentent un potentiel d'ionisation de 4,8 eV. Le potentiel d'ionisation du PBTTT-¹O a subi de fortes variations au cours de la mesure, passant de 4,6 eV à 4,8 eV, ce qui vient confirmer deux

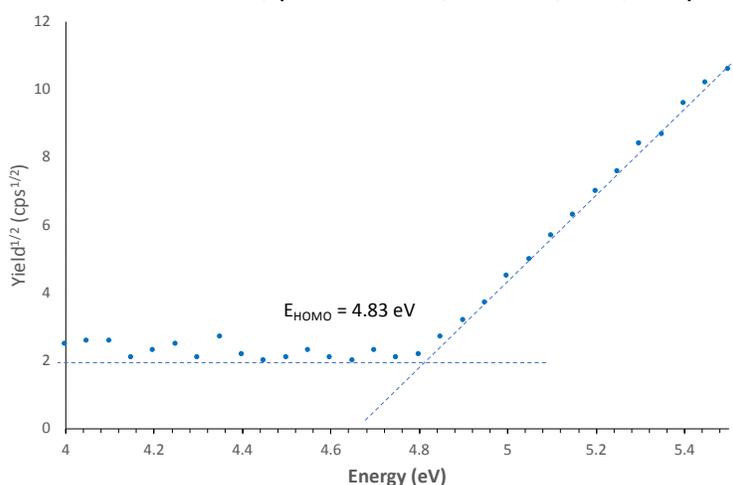


Figure 39. Diagramme obtenu en PESA du PBTTT-⁸O en film mince permettant de déterminer le niveau HOMO du polymère.

données préalablement discutées, à savoir le potentiel d'ionisation intrinsèquement plus faible de ce polymère (autour de 4,6 eV) et une instabilité vis-à-vis de l'oxygène de l'air et du rayonnement UV qui trouble la mesure. Ce type d'instabilité avait déjà été observée sur d'autres polythiophènes fonctionnalisés par des chaînes alkoxydes⁹⁸. Pour tous les autres PBTTT, la fonctionnalisation de la chaîne latérale par la fonction éther n'introduit pas de variations des niveaux d'énergie du squelette conjugué par rapport au PBTTT-C₁₂.

Nous avons également mesuré les potentiels d'ionisations par CV. Un film de polymère a été déposé par *drop casting* sur une électrode de travail en platine. Les mesures ont été effectuées dans l'acétonitrile en présence d'hexafluorophosphate de tetrabutylammonium à 0,1 M (sel de fond), les potentiels ont été déterminés à l'aide d'une électrode au calomel saturée (SCE) et le couple ferrocène/ferrocénium (Fc/Fc⁺) a été utilisé comme référence interne.

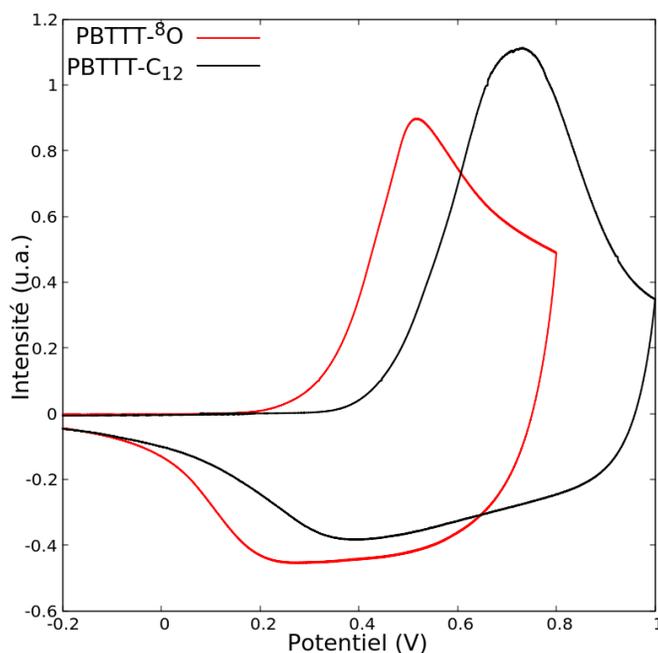


Figure 40. Voltammogrammes des PBTTT-C₁₂ et PBTTT-⁸O.

Sans surprise le PBTTT-¹O présente un potentiel d'ionisation inférieur au PBTTT-C₁₂ de référence ($\Delta E \approx 0,3$ eV, PI = 4,79 eV pour le PBTTT-¹O contre PI = 5,1 eV pour le PBTTT-C₁₂), toujours en raison de l'effet mésomère donneur de la fonction éther. Contrairement à la PESA, on observe cette fois ci quelques différences de niveaux d'énergie dans la série des PBTTT-^{3/5/8/11}O. Les PBTTT-⁵O et PBTTT-⁸O présentent un potentiel d'ionisation de 4,96 eV (0,14 eV inférieur au

PBTTT-C₁₂). Les potentiels d'ionisation des PBTTT-³O et PBTTT-¹¹O sont respectivement de 5,00 eV et 5,05 eV (c'est-à-dire 0,10 eV et 0,05 eV inférieurs au PBTTT-C₁₂). Cette différence de résultats entre CV et PESA s'explique par la différence des mécanismes impliqués dans l'extraction des électrons. En CV sur films mince, les électrons sont arrachés du polymère par application d'un potentiel négatif à l'électrode de travail. Cela crée une zone de déplétion dans le polymère (chargé positivement) au niveau de l'interface électrode/polymère. Lorsque la densité de charges positives dans la zone de déplétion est égale à la densité de charges négatives à l'électrode, le système est à l'équilibre et la réaction d'oxydation s'arrête. Pour permettre à cette réaction d'oxydation de continuer, il y a deux options : la première consiste à diminuer le potentiel de l'électrode de travail, ce qui augmente la densité de charges négative à l'interface électrode/polymère. C'est ce que l'on fait classiquement en CV lorsque l'on balaye sur un intervalle de potentiel donné, ce qui explique que la vitesse de balayage peut avoir une influence sur les niveaux d'énergie mesurés. La deuxième option, consiste à contrebalancer l'apparition des charges positives dans le polymère par l'inclusion d'ion, ici PF₆⁻ chargés négativement, issus du sel de fond, qui rétablissent l'électroneutralité au sein du polymère. C'est le principe du dopage de type électrochimique et c'est sur ce paramètre que les chaînes éthers peuvent avoir un impact⁹⁹. La fonction éther présente un moment dipolaire fort favorable à la diffusion des ions polaires au travers des couches de chaînes solubilisantes, ce qui facilite l'oxydation du polymère. Cet effet a déjà été mis en évidence par Müller *et al.* sur des polythiophènes munis de chaînes alkoxyde et tétraéthylène glycol⁸⁴.

Propriétés d'absorptions

Nous avons mesuré les propriétés d'absorption (en solution dans l'*o*-DCB à température ambiante et en film mince déposé par *drop casting*) de tous nos PBTTT éthers afin de les comparer au PBTTT-C₁₂ de référence. A l'exception du PBTTT-¹O, tous nos PBTTT présentent la même signature spectrale que celle du PBTTT-C₁₂, à la fois en film mince et en solution (Figure 41). Chez les PBTTT-^{3/5/8/11}O comme chez le PBTTT-C₁₂ on observe systématiquement un décalage bathochrome d'environ 65 nm entre les spectres en solution ($\lambda_{\max} = 470$ nm) et en film mince ($\lambda_{\max} = 535$ nm).

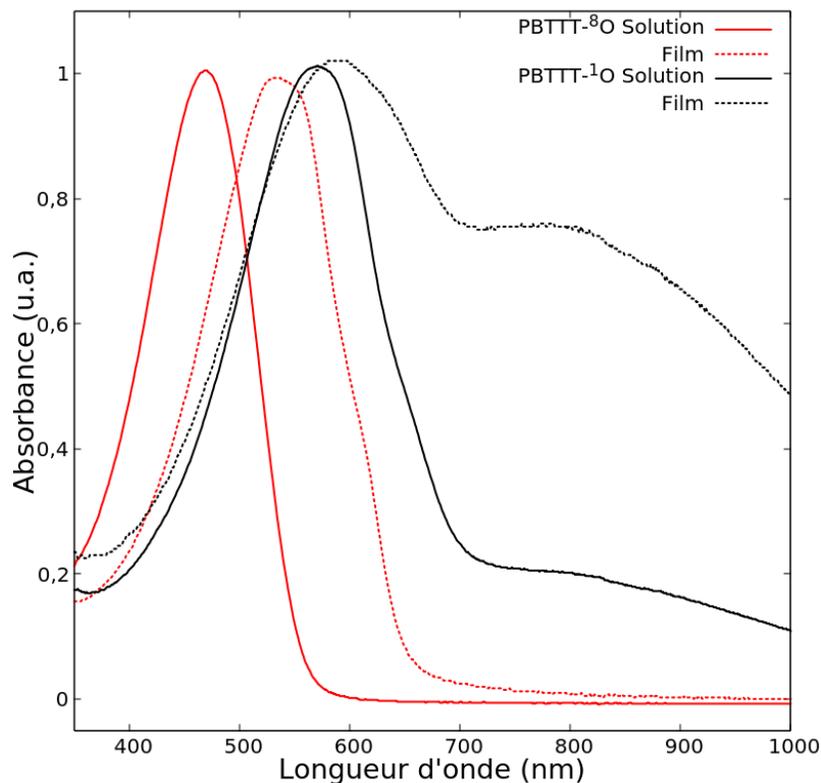


Figure 41. Spectres UV-Vis-NIR des PBTTT-⁸O et PBTTT-¹O en films minces et en solution dans l'*o*-DCB. Par soucis de clarté les spectres des PBTTT-³O, PBTTT-⁵O, PBTTT-¹¹O et PBTTT-C₁₂ ne sont pas représentés car ils se confondent avec ceux du PBTTT-⁸O.

Ce décalage est dû à l'augmentation de la conjugaison inter et intramoléculaire permit par la planéité des chaînes de polymère à l'état solide, contrairement à la pelote aléatoire formée en solution. Ce décalage traduit donc la bonne solubilité de ces PBTTT dans l'*o*-DCB à température ambiante. Le PBTTT-¹O fait exception à la série, il y a un léger décalage bathochrome (20 nm) entre le spectre en solution ($\lambda_{\text{max}} = 570 \text{ nm}$) et en film mince ($\lambda_{\text{max}} = 590 \text{ nm}$) traduisant une moins bonne solubilité dans l'*o*-DCB que les PBTTT précédents. On constate également la présence d'une bande large au-delà de 700 nm, celle-ci est présente en solution mais son intensité est décuplée en film mince. D'après notre expérience, nous savons que cette bande se situe dans la zone P2 que l'on retrouve systématiquement lorsque l'on dope les PBTTT (Figures 20 et 23). Il s'agit donc probablement d'une bande polaronique issue du dopage du polymère par le dioxygène de l'air.

	Mn (kDa)	Mw (kDa)	PDI	Potentiel d'ionisation (eV)		Bande interdite (eV)	
				PESA	CV	Solution	Film mince
PBTTT- ¹ O	-	-	-	4,6-4,8	4,79	1,75	1,55
PBTTT- ³ O	50	71	1,42	4,8	5,00	2,2	1,9
PBTTT- ⁵ O	38	64	1,68	4,8	4,96	2,2	1,9
PBTTT- ⁸ O	30	54	1,8	4,8	4,96	2,2	1,9
PBTTT- ¹¹ O	30	53	1,76	4,8	5,05	2,2	1,9
PBTTT-C ₁₂	29,6		1,82	4,8	5,10	2,2	1,9

Tableau 6. Tableau récapitulatif des propriétés physico-chimiques de notre série de PBTTT.

Propriétés thermiques et structurales

Stabilité thermique

Afin d'évaluer l'impact de la fonctionnalisation des PBTTT par des chaînes de type éther sur la stabilité thermique, nous avons effectué des analyses thermogravimétriques sous flux d'azote sur l'intégralité de la série (Figure 42).

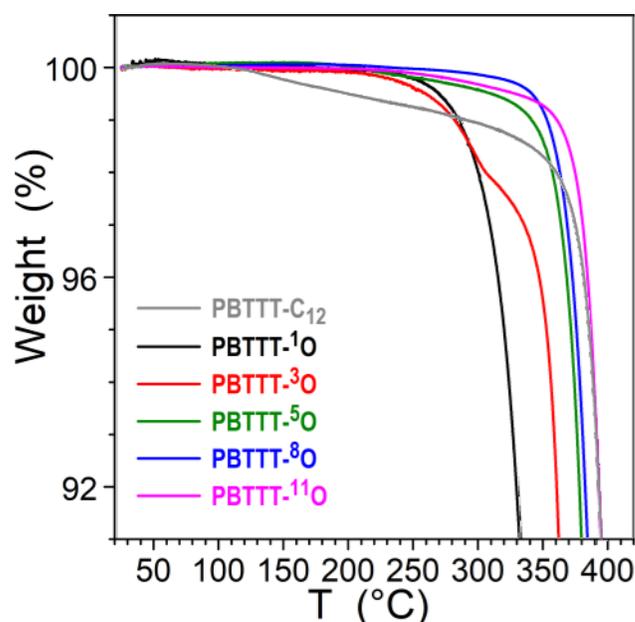


Figure 42. Thermogrammes ATG de la série des PBTTT.

Le PBTTT-C₁₂ présente une température de dégradation (c'est-à-dire une perte de masse supérieure à 5 %) de 386 °C. Le PBTTT-¹O présente une température de dégradation bien inférieure de (320 °C), peut être en raison d'une instabilité liée à l'effet mésomère donneur des oxygènes. En revanche, de manière assez surprenante, il semble que la température de dégradation dépende de la position de la fonction éther même lorsque celle-ci n'est pas conjuguée avec le squelette principal. Il apparaît que la température de dégradation augmente

à mesure que cette fonction s'éloigne du squelette conjugué. En effet le PBTTT-³O possède une température de dégradation de 353 °C, le PBTTT-⁵O de 371 °C, le PBTTT-⁸O de 376 °C et le PBTTT-¹¹O de 387 °C.

Transitions de phases

Les températures de transitions de phases représentent une information importante car elles nous permettent entre autres de rationaliser le comportement de nos polymères lors du broissage mécanique à chaud. Nous avons donc confié cette série de polymères au Dr. Benoit Heinrich (de l'IPCMS) qui s'est chargé de l'analyser par DSC (Figure 43), par SWAXS en température (Figure 44) et par microscopie optique polarisée. Comme nous l'avons déjà dit en introduction, le PBTTT-C₁₂ présente un pic endothermique dû à la fusion des chaînes latérales (pour notre échantillon $T_{\max} = 139$ °C) qui correspond à la température d'entrée dans la mésophase (phase lamellaire fluide ou cristal liquide). Cette fusion est réversible et s'accompagne au refroidissement d'une recristallisation des chaînes latérales ($T_{\max} = 112$ °C). De la série de des PBTTT-^XO, seul le PBTTT-¹¹O présente un comportement similaire avec un pic de fusion des chaînes latérales ($T_{\max} = 139$ °C). Cette fusion est également réversible et les chaînes recristallisent au refroidissement ($T_{\max} = 96$ °C). Cette recristallisation des chaînes pour les PBTTT-C₁₂ et PBTTT-¹¹O est confirmée en SWAXS par le l'affinement du pic de diffraction h_{CH} ($\approx 1,4$ Å⁻¹) entre 180 °C et 20 °C. Les autres PBTTT-^XO ne présentent pas de pic de fusion ou de cristallisation des chaînes latérales en DSC, ni de rétrécissement du pic de diffraction h_{CH} en SWAXS ce qui indique que les chaînes latérales ne cristallisent pas. En revanche, grâce aux analyses POM en température on constate que les PBTTT-^{1/3/5/8}O présentent une température de transition vitreuse ($T \approx 80$ °C) qui sépare une phase lamellaire figée (chaînes latérales amorphes) d'une phase lamellaire fluide. Cela suggère que la fonction éther, lorsqu'elle n'est pas présente en bout de chaîne (donc exception faite au PBTTT-¹¹O), gêne la cristallisation des chaînes latérales. Pour rappel, une diminution de la cristallinité avait été observée sur les monomères (5,5'-dibromo-4,4'-di(alkoxyalkyl)-2,2'-bithiophène) des PBTTT-^{5/8}O (**21c**, **21d**) qui restent liquides à température ambiante. Pour le PBTTT-C₁₂ on observe en DSC un pic large dû à la fusion des lamelles.

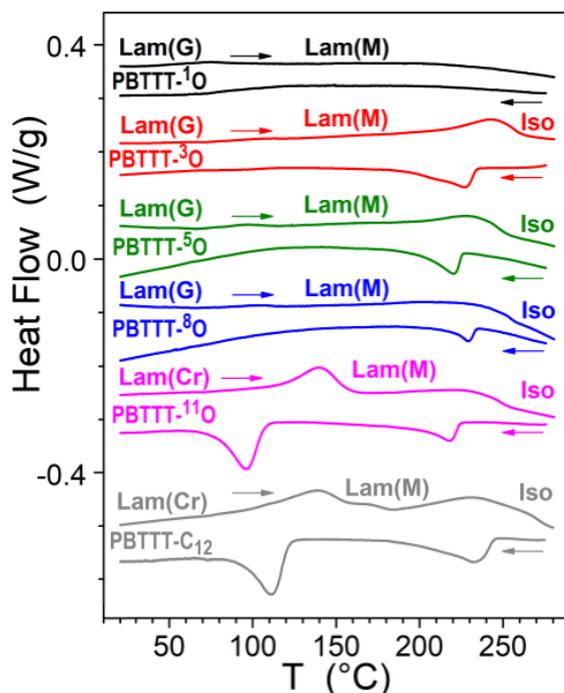


Figure 43. Thermogrammes DSC de la série des PBTTT.

Celle-ci intervient progressivement à partir de $T_{\text{onset}} = 190 \text{ °C}$ jusqu'à $T_{\text{max}} = 234 \text{ °C}$ et correspond à l'entrée dans la phase isotrope. Cette transition est réversible, au refroidissement les squelettes conjugués recristallisent pour reformer de nouvelles lamelles ($T_{\text{max}} = 232 \text{ °C}$). A l'exception du PBTTT-¹O, tous les PBTTT présentent le même comportement dans la même gamme de température et la position de la fonction éther ne semble pas avoir d'influence sur ce paramètre (Figure 43). Pour le PBTTT-¹O, la phase lamellaire se poursuit jusqu'à une température supérieure à 300 °C , c'est-à-dire jusqu'à la dégradation thermique du polymère. Cette augmentation de la température de transition isotrope par rapport aux autres PBTTT peut être due à une augmentation des forces de cohésion intervenant dans le π -stacking. Plusieurs explications sont envisageables. On sait que la formation de verrous conformationnels issus des interactions S-O sont responsables d'un aplanissement du squelette conjugué et donc d'un meilleur recouvrement des orbitales intervenant dans le π -stacking. Cela pourrait expliquer une augmentation des forces de cohésions¹⁰⁰. Mais aussi, la présence de moments dipolaires au sein des squelettes conjugués induite par la forte électronégativité de l'atome d'oxygène peut également contribuer à augmenter les interactions dipolaires. Une dernière explication tient au fait que, comme nous l'avons vu précédemment ce polymère s'oxyde naturellement à l'air,

conduisant à l'apparition de charges pouvant faire apparaître des interactions de types électrostatiques.

Comme nous l'avons montré en introduction avec les travaux de McCulloch *et al.* sur le PBTTT-C₁₂, l'augmentation de la température du polymère se traduit par une augmentation de la distance interlamellaire due à l'apparition progressive de désordre dans les chaînes solubilisantes. Nous avons effectué des analyses SWAXS en température sur toute la série des PBTTT et avons observé des comportements similaires, à savoir une augmentation systématique de la distance interlamellaire entre les échantillons observés à 20 °C et à 180 °C ($\Delta d_{\text{lam}} \approx 1-2 \text{ \AA}$). Il est délicat d'effectuer des comparaisons directes entre les distances interlamellaires de la série des PBTTT-^XO avec celle du PBTTT-C₁₂ dans la mesure où les angles de conformations et les distances des liaisons carbone-carbone et carbone-oxygène sont différents ($d_{\text{C-C}} = 1,53 \text{ \AA}$ et $d_{\text{C-O}} = 1,43 \text{ \AA}$ respectivement)^{101,102,103}. En revanche si l'on regarde uniquement la série des PBTTT-^XO, qui sont tous des isomères de position de la fonction éther, on constate que la distance interlamellaire est minimale pour le PBTTT-¹¹O ($d_{\text{lam}} = 18,39 \text{ \AA}$) et que celle-ci augmente au fur et à mesure que la position de la fonction éther se rapproche du squelette conjugué : PBTTT-⁸O ($d_{\text{lam}} = 18,95 \text{ \AA}$), PBTTT-⁵O ($d_{\text{lam}} = 19,18 \text{ \AA}$), PBTTT-³O ($d_{\text{lam}} = 19,66 \text{ \AA}$), et PBTTT-¹O ($d_{\text{lam}} = 20,34 \text{ \AA}$). Nous venons de voir que le PBTTT-¹¹O est le seul de la série des PBTTT-^XO qui présente en DSC et en SWAXS la signature d'une recristallisation des chaînes latérales, or c'est également ce polymère qui présente la plus faible distance interlamellaire de la série des PBTTT-^XO. D'après les analyses DSC et SWAXS les chaînes latérales des PBTTT-^{1/3/5/8}O ne recristallisent pas. Mais ces analyses ne donnent aucune information quantitative sur le taux de désordre (ou taux de conformation synclinale). En revanche, si l'on considère, d'après les travaux de McCulloch *et al.*, que la variation de la distance interlamellaire est une mesure indirecte du taux de désordre, alors au sein de cette série d'isomères on peut émettre l'hypothèse que la position de cette fonction à une influence sur le taux de désordre des chaînes latérales. Avec, dans ce cas, un désordre dans les chaînes solubilisantes qui augmente au fur et à mesure que l'oxygène se rapproche du squelette conjugué. Des analyses IR complémentaire pourraient permettre de confirmer cette hypothèse.

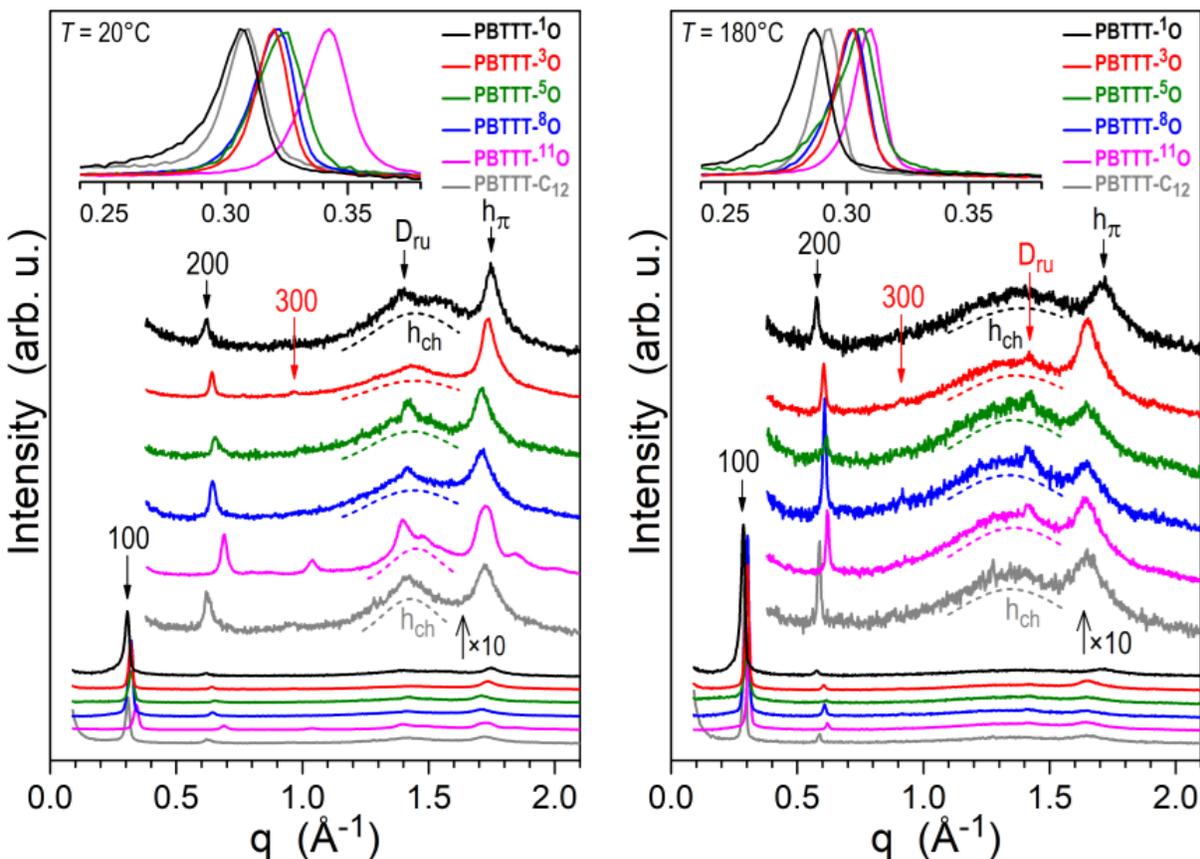


Figure 44. Diffractogrammes SWAXS sur poudre à 20 °C (gauche) et 180 °C (droite) de la série des PBTTT.

Transport de charges

Des mesures de transport de charges de cette série de PBTTT- x O ont été effectuées par le Dr. Sadiara Fall (de l'ICUBE). Des transistors traités à l'OTS en configuration *bottom gate/bottom contact* ont permis d'obtenir les mobilités de trous dans la direction du plan. Globalement, tous ces polymères, à l'exception du PBTTT- 8 O présentent des mobilités de trous légèrement inférieures au PBTTT-C $_{12}$ (Tableau 7). Seul le PBTTT- 8 O pour une raison que nous ignorons présente une mobilité légèrement supérieure après recuit ($1,6 \cdot 10^{-2}$ contre $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le PBTTT-C $_{12}$). Il est possible que les chaînes latérales éther induisent une réorientation du plan de contact des polymères, rappelons que le PBTTT-C $_{12}$ présente une orientation purement *edge-on* favorable au transport de charges dans le plan, comme c'est le cas ici en transistor. Des mesures de transport de charges hors du plan avec des dispositifs SCLC pourrait permettre d'éclaircir ce point.

	μ_h (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹) brut	μ_h (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹) recuit (150 °C/10 min)
PBTTT- ¹¹ O	2,3±0,1.10 ⁻³	6,6±0,2.10 ⁻³
PBTTT- ⁸ O	1,8±0,2.10 ⁻³	1,6±0,4.10 ⁻²
PBTTT- ⁵ O	1,25±0,3.10 ⁻³	2,3±0,3.10 ⁻³
PBTTT- ³ O	5,7±0,2.10 ⁻⁵	1,3±0,1.10 ⁻³
PBTTT-C ₁₂	1,6±0,4.10 ⁻²	1,2±0,1.10 ⁻²

Tableau 7. Mobilités de trous mesurées en OFET.

Etude par spectroscopie UV-Vis-NIR

Dans notre étude, la préparation des films orientés s'effectue par *blade coating* à 160°C à partir d'une solution de polymère dans l'*o*-DCB, sans protection particulière contre l'oxygène atmosphérique. Nous venons de voir que le PBTTT-¹O présente une instabilité vis-à-vis de l'air et une solubilité très nettement inférieure aux autres polymères de la série. N'ayant pas réussi à fabriquer des films d'une qualité suffisante, ce polymère a donc été écarté de la suite de l'étude pour des raisons pratiques.

Brossage : rapport dichroïque

Afin de déterminer les conditions d'alignement optimales pour chacun des PBTTT-^{3/5/8/11}O et PBTTT-C₁₂, nous avons brossé des films à différentes températures (de 80 °C à 240 °C par palier de 20 °C) et effectué des mesures d'absorbance UV-Vis polarisée dans les directions parallèle et perpendiculaire au brossage. Cette expérience nous a permis de tracer l'évolution du rapport dichroïque en fonction de la température de brossage (Figure 45). Globalement, on constate que le PBTTT-³O présente un rapport dichroïque maximal le plus faible de la série des PBTTT-^XO (≈ 15) tandis que le PBTTT-¹¹O présente le rapport dichroïque le plus élevé (≈ 19). Le PBTTT-⁵O et le PBTTT-⁸O quant à eux présentent des rapports dichroïques intermédiaires (≈ 17-18). Concernant les températures optimales de brossage, il semble aussi se dégager une certaine tendance. Ainsi, le PBTTT-³O et le PBTTT-⁵O présentent un plateau de températures optimales beaucoup plus large que le PBTTT-⁸O et le PBTTT-¹¹O. En effet pour le PBTTT-³O, on constate que dans l'intervalle de température 120-220 °C, le rapport dichroïque n'évolue que très peu (≈ 13-15).

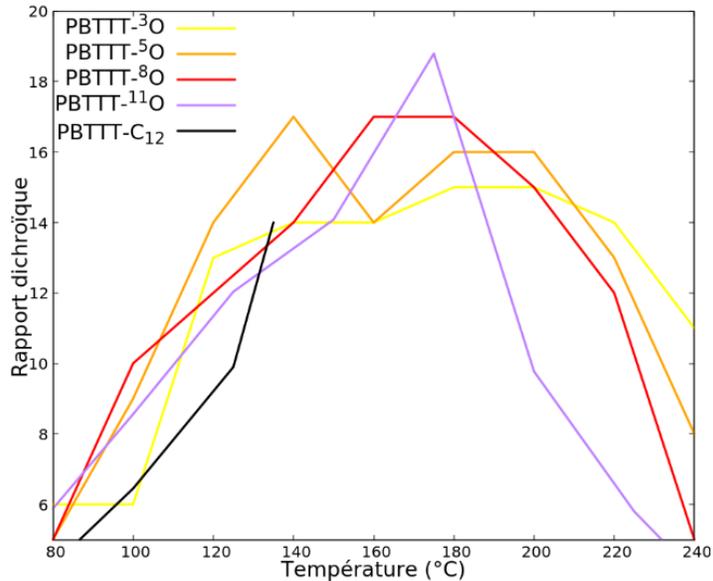


Figure 45. Evolution du rapport dichroïque à 535 nm en fonction de la température de broyage.

On observe également un plateau pour le PBTTT-5O mais compris dans une gamme de température un peu plus faible (entre 140 °C et 200 °C). En revanche le PBTTT-8O présente un maximum entre 160 °C et 180 °C tandis que le PBTTT-11O présente lui un maximum à 180 °C. Il est ici intéressant de noter que le PBTTT-C12 présente un rapport dichroïque maximal à 135 °C, c'est-à-dire juste en dessous de sa température de transition mésophase. Au-delà de 135 °C, il n'est plus possible d'aligner les films de PBTTT-C12 car ceux-ci sont fortement endommagés par les contraintes mécaniques, probablement en raison d'un manque de cohésion entre les chaînes de polymères. En outre, le rapport dichroïque du PBTTT-C12 est systématiquement inférieur aux rapports dichroïques des PBTTT-XO, ce qui veut dire que malgré le désordre des chaînes latérales (non cristallisées pour les PBTTT-3O/5O/8O), les PBTTT éthers présentent un alignement plus élevé au sein des squelettes conjugués. En revanche, pour tous les polymères de la série des éthers la température de broyage optimale est systématiquement très supérieure à la température de transition mésophase ($T_g = 80$ °C pour les PBTTT-3/5/8O et $T_c = 139$ °C pour le PBTTT-11O) et les films ne présentent pas de défaut macroscopique jusqu'à une température de broyage de 240 °C, température de fusion complète des polymères. La première chose que l'on peut conclure de cette étude est que la présence de la fonction éther dans la chaîne améliore les propriétés mécaniques des polymères vis-à-vis du processus de broyage, possiblement par la présence

d'interactions dipolaires entre les fonctions éthers permettant d'augmenter les forces de cohésion entre les chaînes latérales et permettant donc un broissage à plus haute température. La deuxième conclusion que l'on peut tirer est qu'à mesure que l'on éloigne la fonction éther du squelette conjugué (donc du PBTTC-³O vers le PBTTC-¹¹O), on observe deux choses : une augmentation du rapport dichroïque maximal et donc une augmentation de la qualité de l'alignement, mais aussi un rétrécissement de la fenêtre de températures optimales de broissage. Il faut mentionner ici que, par coïncidence, les masses molaires des PBTTC-^XO diminuent à mesure que la fonction éther se rapproche du squelette conjugué (Tableau 6). Or il est connu que la masse molaire des polymères peut avoir une influence sur leurs propriétés mécaniques vis-à-vis du processus de broissage¹⁰⁴. Pour confirmer cette étude il est donc intéressant de la répéter avec des échantillons de masses différentes.

Films dopés : taux de dopage, agrégation, orientation

Nous avons vu précédemment que la spectroscopie UV-Vis-NIR polarisée nous permet d'obtenir de précieuses informations sur la structure des films de PBTTC broissés et dopés. Pour rappel, le PBTTC-_{C12} broissé puis dopé par F₆TCNNQ présente des spectres radicalement différents suivant l'angle de polarisation du faisceau incident par rapport à la direction du broissage.

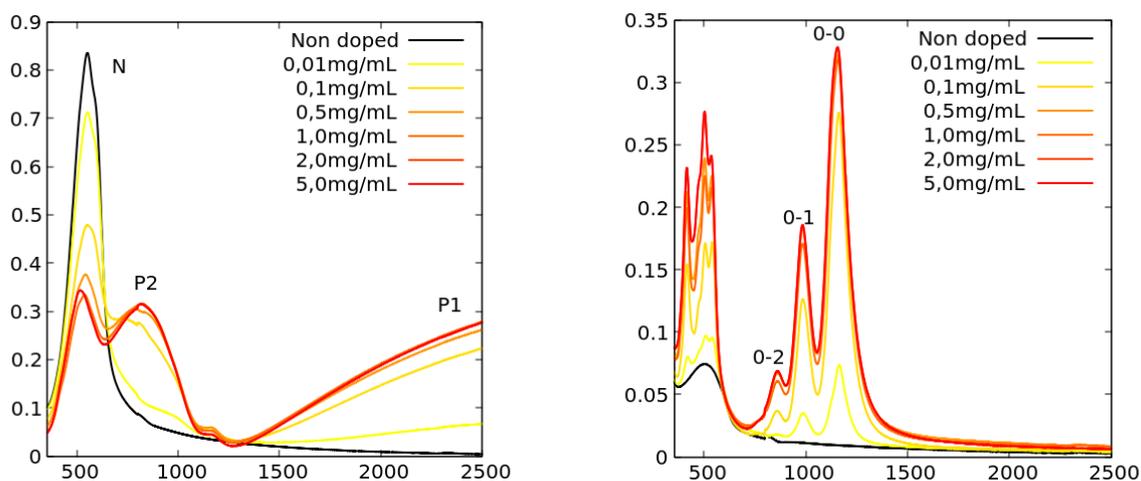


Figure 46. Spectres d'absorption du PBTTC-_{C12} dopé par F₆TCNNQ, polarisés dans la direction parallèle (gauche) et perpendiculaire (droite) au sens du broissage.

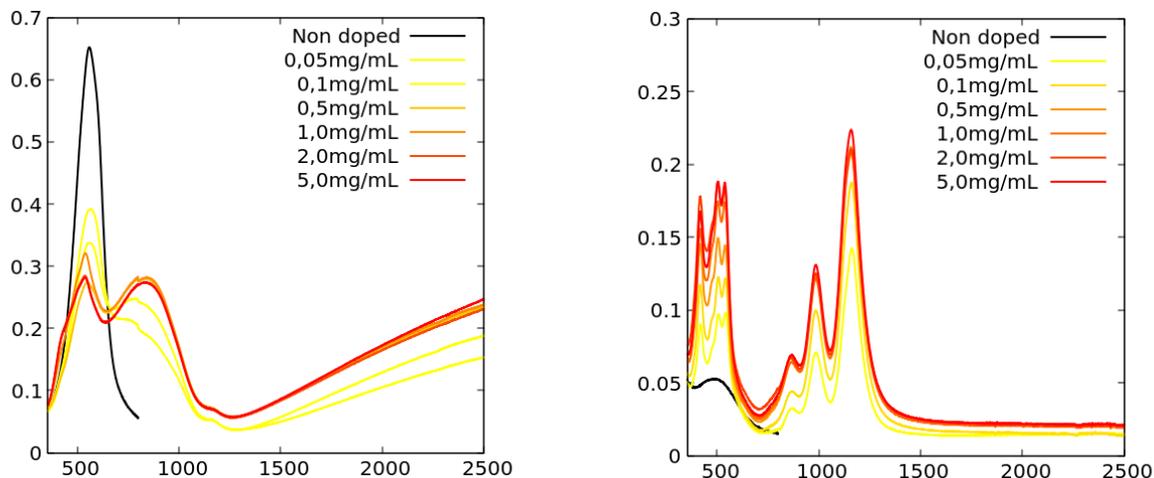


Figure 47. Spectres d'absorption du PBTBT-¹¹O dopé par F₆TCNNQ, polarisés dans la direction parallèle (gauche) et perpendiculaire (droite) au sens du broissage.

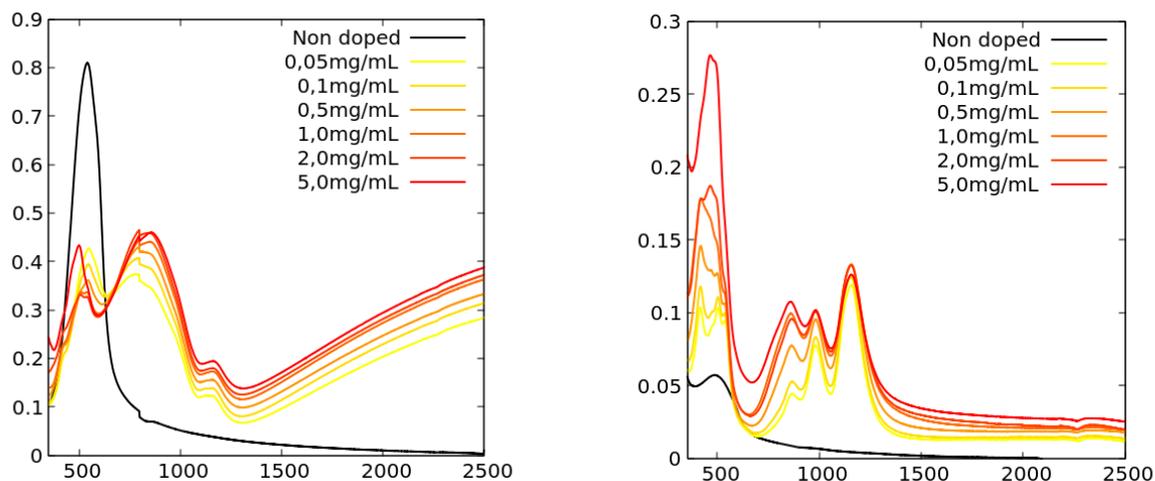


Figure 48. Spectres d'absorption du PBTBT-⁸O dopé par F₆TCNNQ, polarisés dans la direction parallèle (gauche) et perpendiculaire (droite) au sens du broissage.

Lorsque le faisceau incident est polarisé dans la direction parallèle au broissage, à mesure que la concentration en dopant augmente, on observe la disparition de la bande du polymère neutre à $\lambda_N = 545$ nm et l'apparition des bandes polaroniques P1 et P2 à $\lambda_{P1} \approx 2500$ nm et $\lambda_{P2} \approx 820$ nm respectivement. Dans la direction perpendiculaire au broissage on observe l'apparition de trois bandes vibroniques notées respectivement 0-0, 0-1 et 0-2 à $\lambda_{0-0} = 1160$ nm, $\lambda_{0-1} = 980$ nm et $\lambda_{0-2} = 855$ nm et qui sont caractéristiques de la présence du radical anion du F₆TCNNQ (Figure 46). Comme présenté précédemment, cette observation nous permet d'affirmer que le moment dipolaire de transition du radical anion est orienté perpendiculairement à celui des squelettes conjugués du polymère.

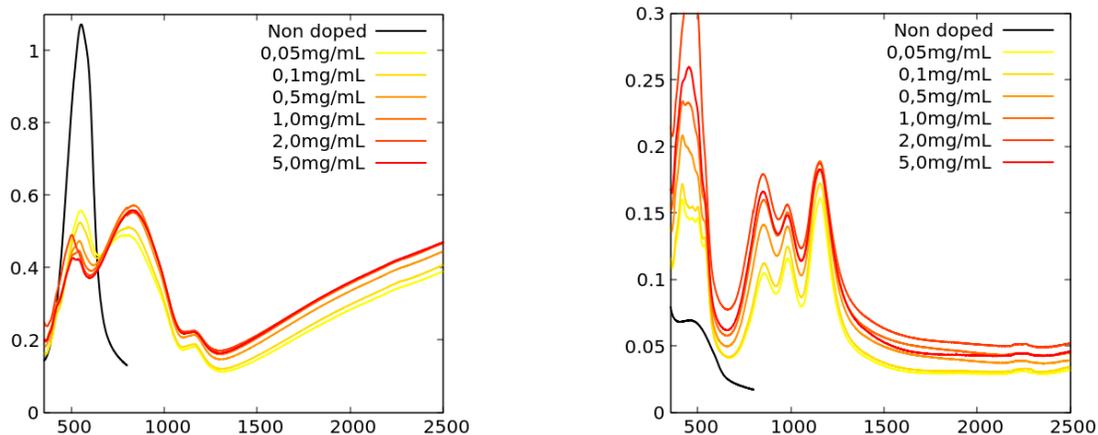


Figure 49. Spectres d'absorption du PBTTT-5O dopé par F₆TCNNQ, polarisés dans la direction parallèle (gauche) et perpendiculaire (droite) au sens du broissage

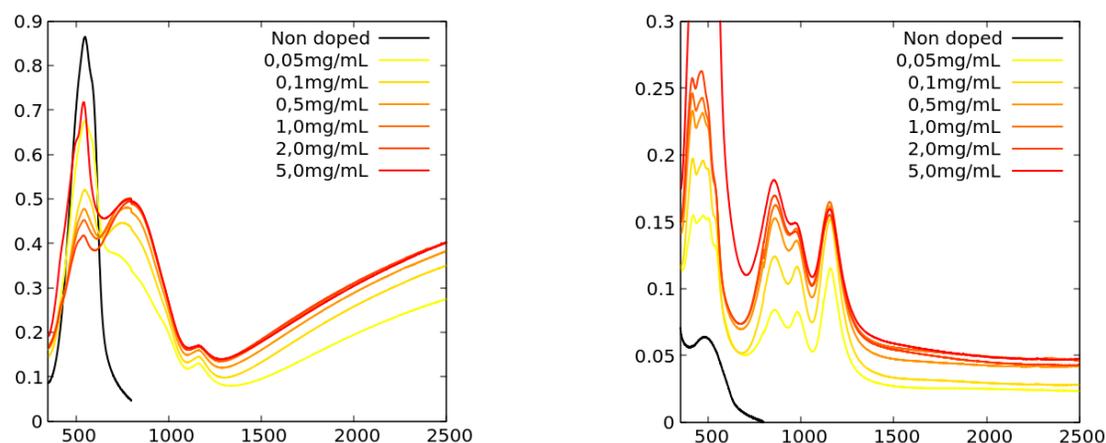


Figure 50. Spectres d'absorption du PBTTT-3O dopé par F₆TCNNQ, polarisés dans la direction parallèle (gauche) et perpendiculaire (droite) au sens du broissage

Nous avons répété cette expérience sur les PBTTT-^{3/5/8/11}O. Les films de PBTTT ont été broissés à leurs températures d'alignement optimal puis dopés par des solutions de concentrations croissantes de F₆TCNNQ dans l'acétonitrile. Pour tous les PBTTT, les signatures spectrales des bandes polaroniques P1 et P2 sont visibles uniquement dans la direction parallèle au broissage. Ce qui montre que la polarité apportée par les chaînes éther est suffisamment faible pour ne pas entraîner de perte d'alignement lors du dopage séquentiel par redissolution du polymère par la solution dopante. En observant la diminution d'intensité de la bande du polymère neutre après dopage, on peut conclure qualitativement que tous les PBTTT sont dopés efficacement. Cependant, afin de comparer plus quantitativement le taux de dopage de nos films, nous avons calculé le rapport de l'intensité de la bande P2 à concentration de dopant maximale (c'est-à-dire à saturation) sur la bande du polymère neutre avant dopage (dans la direction parallèle au

brossage), ceci afin de normaliser l'absorbance de P2 par rapport à l'épaisseur du film (qui varie d'un échantillon à l'autre). Ce rapport est de $\approx 0,39$ pour le PBTTT-C₁₂, $\approx 0,43$ pour le PBTTT-¹¹O, $\approx 0,57$ pour le PBTTT-⁸O, $\approx 0,53$ pour le PBTTT-⁵O et $\approx 0,57$ pour le PBTTT-³O. Ce qui signifie que les PBTTT-C₁₂ et le PBTTT-¹¹O sont globalement les moins dopés de la série tandis que les PBTTT-^{3/5/8}O présentent les plus hauts taux de dopage. Ce résultat est intéressant car les PBTTT-C₁₂ et PBTTT-¹¹O présentent des chaînes latérales cristallisées, susceptibles de gêner la libre circulation des dopants dans l'épaisseur, tandis que les PBTTT-^{3/5/8}O présentent des chaînes amorphes, plus perméables aux espèces dopantes. Pour rappel on avait trouvé une tendance similaire dans les niveaux HOMO déterminés par cyclovoltammétrie. La signature spectrale du radical anion est observable pour tous les PBTTT lorsque le faisceau est polarisé perpendiculairement à la direction du brossage. Cependant, on constate que les spectres d'absorption UV-Vis-NIR dans la direction perpendiculaire au brossage ne sont pas identiques pour tous les PBTTT. En effet, si l'on regarde le rapport des intensités des bandes 0-0 et 0-2 on se rend compte que celui-ci varie en fonction du polymère considéré (Figures 46-50). Pour le PBTTT-C₁₂, le spectre d'absorption UV-Vis-NIR polarisé dans la direction perpendiculaire au brossage est très semblable à la signature spectrale du F₆TCNNQ^{•-} en solution (Figures 46 et 51).

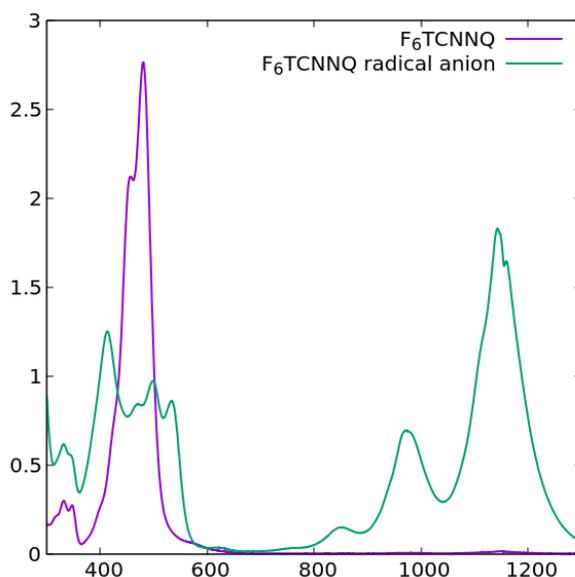


Figure 51. Spectres d'absorptions dans le DCM du F₆TCNNQ et de son radical anion, formé par réduction au ferrocène (C = 9,39.10⁻⁵ mol.L⁻¹).

Il en va de même pour le PBT^{TT}-¹¹O (Figure 47). En revanche, pour les PBT^{TT}-^{3/5/8}O, la bande minoritaire 0-2 prend de l'ampleur tandis que la bande principale 0-0 perd en intensité. Un comportement similaire avait déjà été observé sur un dérivé structurellement proche du F₆TCNNQ, le TCNQ, dont le radical anion tend à dimériser en solution lorsque sa concentration augmente ($2 \text{ TCNQ}^{\bullet-} \rightleftharpoons \text{TCNQ}^{2-2}$) faisant apparaître une bande dans la partie gauche de la signature spectrale (Figure 52)¹⁰⁵.

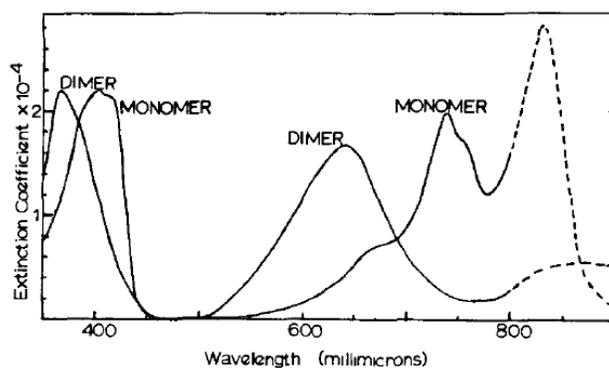


Figure 52. Spectres d'absorption du radical anion du TCNQ, sous forme monomérique et dimérique. Boyd *et al.* 1965.

Dans la suite de cette analyse nous allons donc faire l'hypothèse que l'augmentation apparente de la bande 0-2 conjointement à la diminution de la bande 0-0 résulte de la formation d'un agrégat (probablement d'un dimère) du F₆TCNNQ^{•-}, assimilable à un agrégat de type H. Les agrégats de type H étant caractérisés de manière générale par l'apparition d'une bande décalée vers les hautes énergies¹⁰⁶. En calculant le ratio $A_{855\text{nm}}/A_{1160\text{nm}}$ il nous est alors possible d'évaluer qualitativement la proportion de radicaux anions isolés et de dimères. En solution très diluée, le radical anion du F₆TCNNQ présente un ratio $A_{855\text{nm}}/A_{1160\text{nm}} = 0,08$ qui peut donc être considéré comme une référence du radical anion à l'état isolé (Figure 51). Nous avons, pour chaque PBT^{TT} dopé par F₆TCNNQ, calculé pour différentes concentrations le rapport $A_{855\text{nm}}/A_{1160\text{nm}}$ (Figure 53). Pour le PBT^{TT}-C₁₂ ce rapport est de $\approx 0,1-0,2$ tandis que pour le PBT^{TT}-¹¹O il est de $\approx 0,25-0,3$.

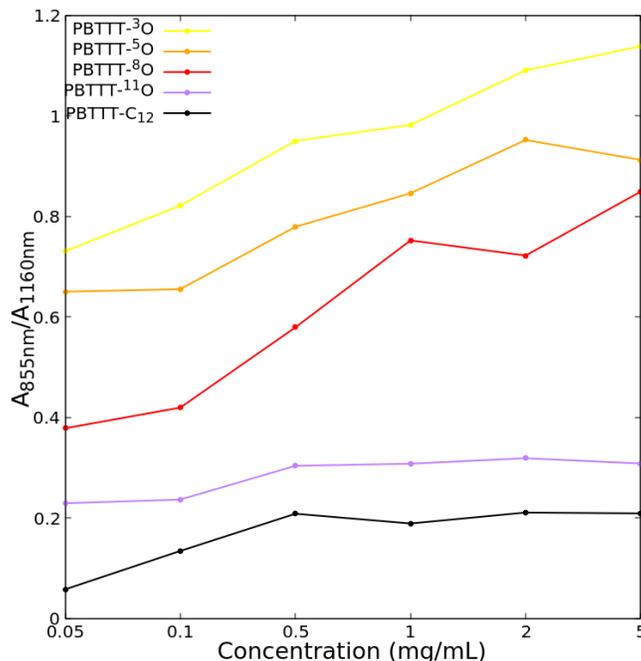


Figure 53. Évolution du rapport des intensités des absorbances à 855 nm et 1160 nm pour chaque PBTTT en fonction de la concentration de la solution de F_6TCNNQ .

Dans ces deux systèmes la concentration en dopant n'a que peu d'influence sur la proportion de dimères, on peut donc considérer que ces deux systèmes sont globalement très structurés et que les radicaux anions sont isolés les uns des autres, certainement par une intercalation régulière entre les chaînes solubilisantes. Encore une fois rappelons ici que ce sont les deux polymères de la série qui présentent des chaînes latérales cristallisées à température ambiante. En revanche, pour les PBTTT-^{3/5/8}O on constate que le rapport A_{855nm}/A_{1160nm} augmente parallèlement avec l'augmentation de la concentration en dopant. Cette dépendance vis-à-vis de la concentration (également observée par Boyd *et al.* sur des solutions de $TCNQ^{\cdot-}$ dans l'acétonitrile) suggère que ces systèmes sont désordonnés (comme en solution) ce qui permet aux radicaux anions d'entrer en contact les uns avec les autres. Cette analyse est en accord avec le fait que ces trois polymères présentent des chaînes latérales amorphes à température ambiante. Si l'on poursuit l'observation, on constate que le rapport A_{855nm}/A_{1160nm} dépend également de la position de la fonction éther dans la chaîne solubilisante, ce rapport étant maximal pour le PBTTT-³O et décroît à mesure que la fonction éther s'éloigne du squelette conjugué (du PBTTT-³O vers le PBTTT-¹¹O et de surcroît le PBTTT-C₁₂). On peut donc en déduire que la position de la fonction éther dans la chaîne latérale a une influence sur le taux de dimérisation du $F_6TCNNQ^{\cdot-}$. Si l'on considère qu'une

bonne structuration des chaînes latérale empêche la dimérisation du $F_6TCNNQ^{\bullet-}$ et donc qu'au contraire le désordre dans les chaînes latérales est indispensable à l'apparition de ces dimères. Alors nous pouvons émettre l'idée qu'au sein de la série des $PBTTT^{-3/5/8/11}O$, la position de la fonction éther influe directement sur la structuration présente au sein des chaînes latérales. Cette structuration est optimale pour le $PBTTT^{-11}O$ et diminue à mesure que la fonction éther se rapproche du squelette conjugué. Cette hypothèse est renforcée par la variation des distances interlamellaires que nous avons observées précédemment en SWAXS.

Une perte de l'anisotropie des $F_6TCNNQ^{\bullet-}$

Nous venons de voir que la position de la fonction éther dans la chaîne latérale a une influence sur l'état d'agrégation des $F_6TCNNQ^{\bullet-}$. En revanche nous ne savons pas si la présence de la fonction éther induit une réorientation de ces derniers. Pour répondre à cette question, nous avons effectué des mesures d'absorption en faisant varier l'angle de polarisation du faisceau incident dans le plan du film entre 0° (direction parallèle au broissage) et 90° (direction perpendiculaire), par pas de 15° . Sur le $PBTTT-C_{12}$ on constate que la bande principale 0-0 du $F_6TCNNQ^{\bullet-}$ est maximale à 90° ($\approx 0,4$) et quelle diminue (effet hypochrome) à mesure que l'angle de polarisation se rapproche de 0° ($\approx 0,12$) (Figure 54).

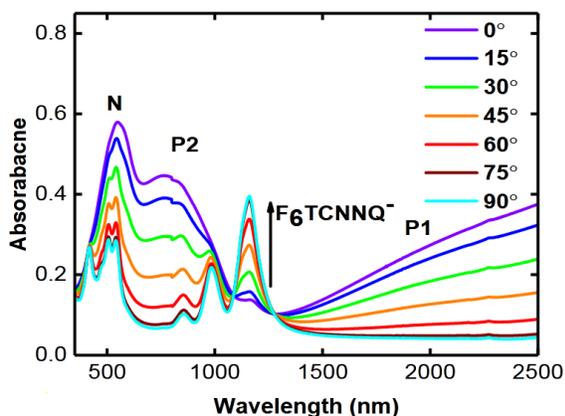


Figure 54. Spectres d'absorption polarisés à différents angles du $PBTTT-C_{12}$ broissé à $120^\circ C$ et dopé par F_6TCNNQ (1 mg.mL^{-1}). Brinkmann *et al.* 2020.

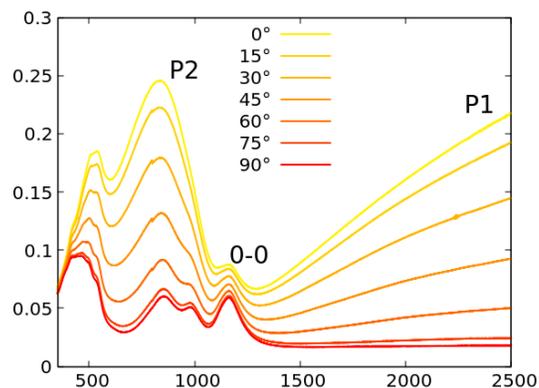


Figure 55. Spectres d'absorption polarisés à différents angles de films de $PBTTT^{-8}O$ broissé à $170^\circ C$ et dopé par F_6TCNNQ (1 mg.mL^{-1}).

Ce phénomène indique que le moment dipolaire de transition du $F_6TCNNQ^{\bullet-}$ est majoritairement orienté perpendiculairement au sens du broissage et donc à la direction du squelette conjugué.

Nous avons ensuite effectué la même étude sur le PBTTT-⁸O, on constate un comportement différent, la bande 0-0 est maximale pour un angle de polarisation de 0° ($\approx 0,085$) et diminue à mesure que l'angle de polarisation se rapproche de 90° ($\approx 0,06$) (Figure 55). Cependant la variation de l'intensité de la bande 0-0 entre les angles de polarisation 0° et 90° dans le cas du PBTTT-C₁₂ est bien plus importante ($\Delta_{0-0} = 0,25$) que dans le cas du PBTTT-⁸O dont la variation est environ 10 fois plus faible ($\Delta_{0-0} = 0,03$). La très faible intensité de la bande 0-0 dans le cas du PBTTT-⁸O, associée à la présence des bandes polaroniques P1 et P2 complique l'analyse. Néanmoins, à ce stade nous pouvons dire que l'absence d'une bande intense (semblable à celle rencontrée pour le PBTTT-C₁₂) semble indiquer que le F₆TCNNQ^{•-} n'adopte pas d'orientation préférentielle marquée dans le plan du substrat. La présence de la fonction éther semble donc induire une perte d'orientation des dopants dans le plan du film, ce phénomène est certainement attribuable au caractère amorphe des chaînes latérales du PBTTT-⁸O. Faute de temps nous n'avons pas effectué cette étude sur les autres PBTTT-^xO.

Nous avons ensuite voulu savoir si le F₆TCNNQ^{•-} adopte une orientation préférentielle dans la direction du π -stacking, c'est-à-dire avec leurs grands axes dans la direction orthogonale au plan du film, si l'on considère des polymères avec une orientation purement *face-on*. La spectroscopie UV-Vis-NIR ne permet de sonder les propriétés d'absorbance des films qu'avec des angles incidents orthogonaux au plan du substrat. Nous avons donc dû exploiter notre capacité à réorienter le plan de contact du polymère sur le substrat, en jouant la température de broissage. En effet, comme mentionné en introduction sur le PBTTT-C₁₂, la température de mise en œuvre a une forte influence sur l'orientation du polymère (*edge-on* ou *face-on*), et l'analyse des clichés de diffraction électronique sur des films de PBTTT-⁸O broissés à différentes températures (de 80 °C à 240 °C) nous permet de conclure qu'il y a une réorientation *edge-on* (mis en évidence par l'augmentation de la réflexion 020) lorsque l'on augmente la température de broissage jusqu'à 240 °C (Figure 56).

De cette façon, si le dopant adopte une orientation préférentielle vis-à-vis du polymère alors nous devrions observer en spectroscopie UV-Vis-NIR une variation de l'intensité de la signature

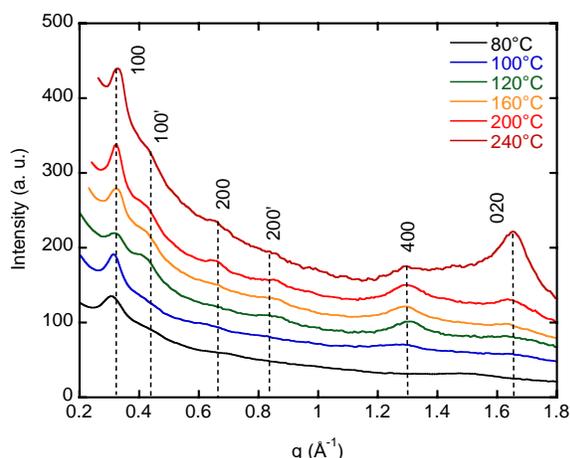


Figure 56. Profil de section équatorial de TEM de films de PBTTT-⁸O brossés à différentes températures. La réflexion 100 est caractéristique de l'orientation *face-on*, celle-ci est prépondérante jusqu'à 200 °C. La réflexion 020 est caractéristique de l'orientation *edge-on*, elle survient majoritairement à 240 °C.

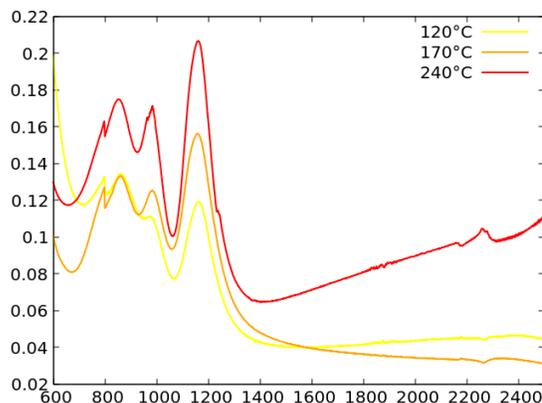


Figure 57. Spectres d'absorption polarisés dans la direction perpendiculaire au brossage et normalisés par rapport à l'épaisseur, de films de PBTTT-⁸O brossés à différentes températures et dopés par F₆TCNNQ (5 mg.mL⁻¹).

spectrale du F₆TCNNQ^{•-} en fonction de la température de brossage du film (Figure 58). Nous avons donc enregistré les spectres d'absorptions dans la direction perpendiculaire au sens du brossage de trois films de PBTTT-⁸O brossés à 120 °C, 170 °C et 240 °C puis dopés avec F₆TCNNQ (5 mg.mL⁻¹). L'intensité de ces spectres a été normalisée par rapport à l'épaisseur du film, calculée en mesurant l'absorbance à 545 nm du polymère avant dopage (Figure 57). On constate que l'intensité de la bande 0-0 à 1160 nm (dans la direction perpendiculaire) augmente conjointement avec la température de brossage. On est donc tenté de croire à une possible réorientation du F₆TCNNQ^{•-} dans la direction du π -stacking. Cependant, encore une fois il faut rester prudent car la variation de l'intensité de cette bande s'observe entre 120 °C et 170 °C tout autant qu'entre 170 °C et 240 °C, or d'après les profils de TEM le basculement de l'orientation *face-on* vers l'orientation *edge-on* s'opère majoritairement entre 200 °C et 240 °C. De plus, la variation de l'intensité de cette bande reste relativement faible ($\Delta_{0-0} \approx 0,1$) comparativement aux variations que l'on observe sur le PBTTT-C₁₂ ($\Delta_{0-0} \approx 0,25$). Des analyses complémentaires sont donc nécessaires pour élucider cette question.

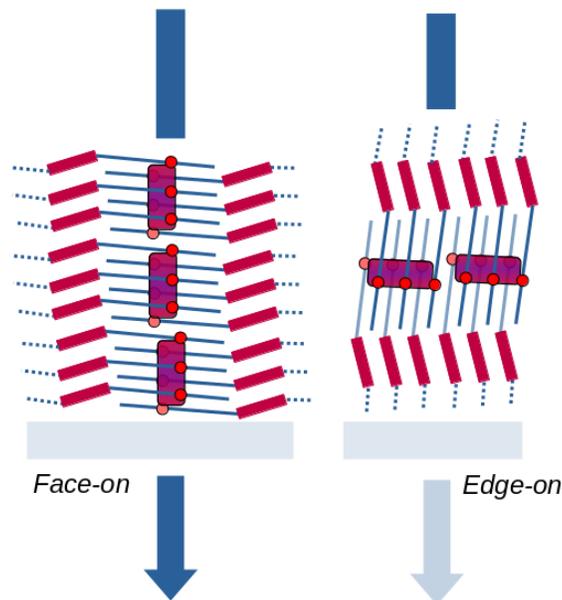


Figure 58. Schéma de l'expérience permettant de vérifier l'hypothèse d'une réorientation du dopant dans la direction du π -stacking. A gauche : PBTBT-⁸O orienté *face-on* (brossage à 120 °C), si le dopant se réoriente, alors son moment dipolaire de transition est parallèle au faisceau incident et ne l'absorbe pas. A droite : PBTBT-⁸O orienté *edge-on* (brossage à 240 °C), dans ce cas le dopant absorbe le rayonnement incident.

Cinétique de dopage

Comme nous l'avons vu précédemment, le dopage est un processus complexe qui fait intervenir un transfert d'électron entre le PBTBT et le F₆TCNNQ pour aboutir à la formation d'un polaron et d'un radical anion (F₆TCNNQ^{•-}). Pour qu'il y ait transfert d'électron, les deux espèces doivent d'une manière ou d'une autre se rapprocher. Lors d'un dopage en solution cette problématique est rapidement résolue dans la mesure où les deux espèces sont libres de se déplacer. En revanche, lors d'un dopage séquentiel, la matrice du polymère constitue un obstacle à la libre circulation des dopants dans l'épaisseur du film. A ce titre, plusieurs hypothèses sont discutées actuellement concernant le mécanisme impliqué lors d'un dopage séquentiel. La première considère que le transfert d'électron s'effectue immédiatement en surface du film, générant un polaron libre de se déplacer et un anion qui migre dans l'épaisseur du film de manière à conserver l'électroneutralité du système. Une autre hypothèse considère que les polarons formés en surface du film sont piégés par la présence des anions et que pour poursuivre le dopage du polymère dans l'épaisseur, les molécules de dopants neutres doivent migrer au travers de cette première couche ionisée de manière à atteindre les zones non dopées⁷⁹. Une dernière hypothèse considère que le dopage aboutit à la formation d'un équilibre dynamique entre dopant neutre et dopant

ionisé (très favorable à la formation de l'espèce ionisée) mais que ces derniers, du fait de la présence d'interactions électrostatiques, diffusent beaucoup moins vite dans le film que les dopants neutres, et donc que le processus de diffusion serait gouverné par la présence très minoritaire mais non nulle de dopants neutres¹⁰⁷. Dans tout les cas, on comprend qu'un des paramètres clefs dans le processus de dopage va être la migration des dopants (neutres ou ionisés) dans l'épaisseur du film. Afin d'évaluer l'apport des chaînes éthers sur ce paramètre, nous avons dopé des films non alignés de PBTTT-C₁₂ et de PBTTT-⁸O avec des solution de F₆TCNNQ dans l'acétonitrile (1 mg.mL⁻¹) en faisant varier le temps de trempage du film dans la solution. Pour le PBTTT-C₁₂, à mesure que l'on augmente le temps de trempage, on observe une diminution progressive de la bande correspondant au polymère neutre ($\lambda_N = 545$ nm) concomitante à une augmentation progressive des bandes P1 ($\lambda_{P1} \approx 2500$ nm) et P2 ($\lambda_{P2} \approx 850$ nm). On constate que le système évolue encore un peu après 16 min de temps de trempage, ce qui suggère que la saturation n'est pas encore atteinte (Figure 59). Pour le PBTTT-⁸O, la situation est radicalement différente, car déjà à faible temps de trempage (≈ 5 s), la bande correspondant au polymère neutre et les bandes P1 et P2 subissent une très forte variation par rapport au film non dopé. Cette variation n'évolue pratiquement plus après des temps de trempages additionnels, signe que le film est déjà saturé.

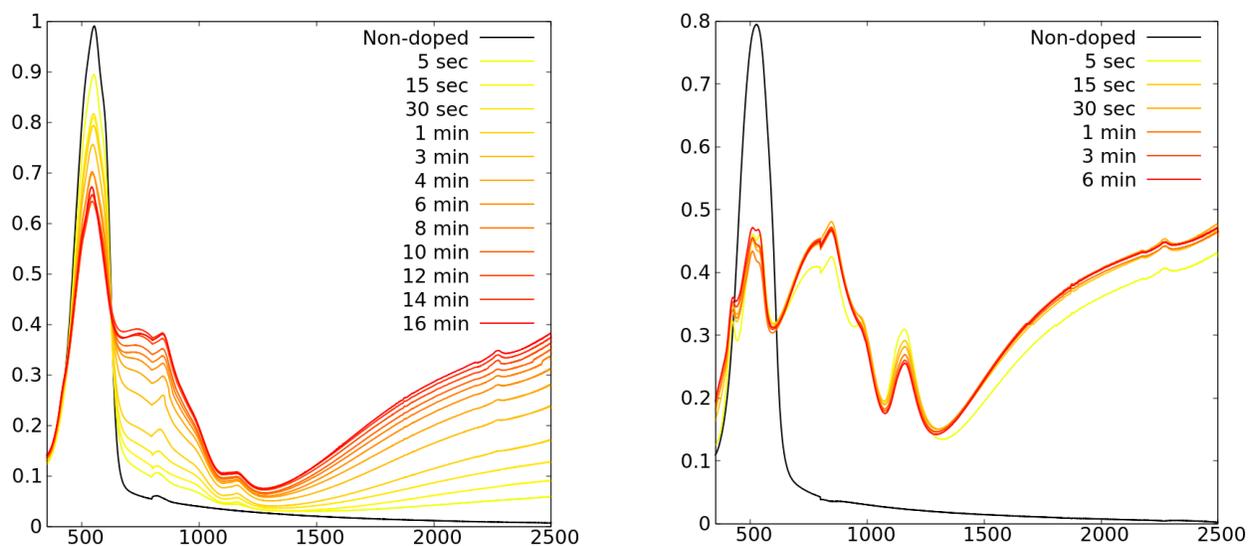


Figure 59. Spectres d'absorptions de films de PBTTT-C₁₂ (gauche) et PBTTT-⁸O (droite) non brossés et dopé séquentiellement par des solutions de F₆TCNNQ (1mg.mL⁻¹). Le temps de trempage du film dans la solution est incrémenté graduellement.

Cette expérience met en évidence que la cinétique de dopage du PBTTT-⁸O est très supérieure à celle du PBTTT-C₁₂. Une analyse plus quantitative peut être obtenue en traçant le graphique de l'intensité de l'absorbance de P1 en fonction de $t^{1/2}/l$ (Figure 60).

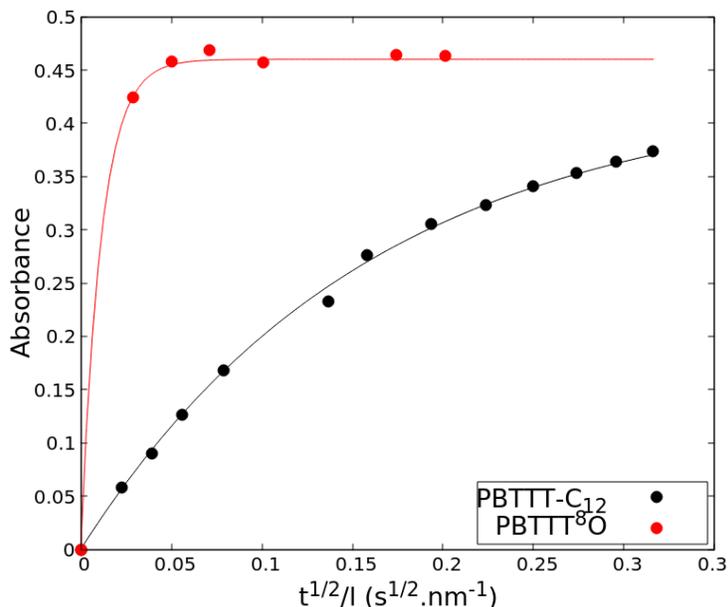


Figure 60. Intensité des bandes P1 des PBTTT-C₁₂ et PBTTT-⁸O en fonction de $t^{1/2}/l$.

En effet en se basant sur les études précédentes concernant la cinétique de diffusion du dopant dans les films minces de PBTTT-C_x on sait que cette absorbance suit une courbe de type \sqrt{t} pour les temps de dopage court et qu'elle tend vers une valeur plafond correspondant à la saturation du film. D'après l'équation 9, il est possible d'extraire la constante de diffusion du dopant dans le films pour chacun des polymères. Par régression, la constante de diffusion du F₆TCNNQ dans le film de PBTTT-C₁₂ non brossé est évaluée à $3,91.10^{-13} \text{ cm}^2.s^{-1}$. Il est intéressant de noter que cette valeur est inférieure à la constante de diffusion du F₆TCNNQ dans les films de PBTTT-C₁₂ brossés, déterminé précédemment ($2.10^{-12} \text{ cm}^2.s^{-1}$)⁷⁹. Ceci peut s'expliquer de différentes façons. Les films brossés présentent une surface rugueuse et donc un rapport interface/volume beaucoup plus important que les films non brossés, permettant une meilleure pénétration des dopants. De plus, les films de PBTTT-C₁₂ brossés présentent une orientation *face-on* alors que les films non brossés sont majoritairement *edge-on*. Si l'on considère que les dopants migrent principalement au travers des couches de chaînes alkyles et qu'ils ne peuvent pas traverser les

lamelles (à cause du π -stacking), alors le trajet moyen qu'un dopant doit parcourir pour atteindre la profondeur du film sera supérieur pour un film non orienté dans lesquels les polymères sont principalement *edge-on* (les lamelles orientées dans le plan faisant obstacle) que pour un film orienté de polymères *face-on* (lamelles orthogonales au plan du film). Pour le film de PBTTT-⁸O, le phénomène de saturation quasi-instantanée nous empêche d'extraire avec précision une valeur de constante de diffusion. Cependant on peut tout de même en estimer une valeur approximative aux alentours de $8.10^{-11} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. Cette expérience a été réitérée sur tous les polymères de la série des PBTTT-^XO et il n'a pas été possible d'observer de différences entre eux. On peut donc conclure que la présence de la fonction éther dans la chaîne a un impact très positif sur la vitesse de diffusion des dopants dans les films et que dans notre cas, la position de la fonction éther n'a pas d'influence sur cette vitesse de diffusion.

Etude par diffraction électronique

Afin de comprendre les effets de la position de la fonction éther sur la structure des polymères après brossage, nous avons observé en microscopie électronique des films de PBTTT-^XO et PBTTT-C₁₂. Pour rappel, les clichés de TEM du PBTTT-C₁₂ brossé présentent une série de réflexions équatoriales h00 (avec h = 1-4), orientées perpendiculairement au sens brossage et relatives au réseau formé par l'empilement des lamelles (Figure 61).

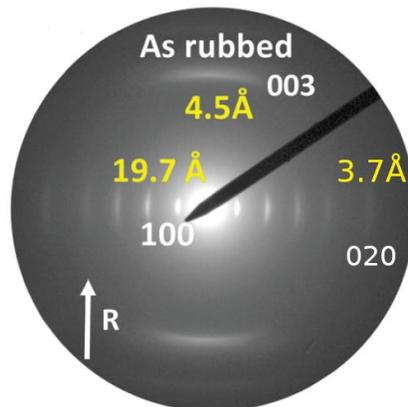


Figure 61. Cliché de diffraction électronique du PBTTT-C₁₂ brossé à 120°C. Reproduit de Brinkmann *et al.*

Ces réflexions sont donc caractéristiques de l'orientation *face-on*. On observe également une réflexion 020 très minoritaire, due au réseau formé par l'empilement des squelettes conjugués (π -stacking) et donc caractéristique d'une orientation *edge-on*. Cette réflexion est faible car, brossé à 120 °C, le PBTTT-C₁₂ présente une orientation *face-on* majoritaire. Comme nous l'avons mentionné en introduction, cette réflexion 020 réapparaît lorsque l'orientation rebascule *edge-on*, après recuit des films à 200 °C par exemple. Il y a également une réflexion méridionale (dans la direction du brossage) 003 est formée par le réseau caractéristique de l'unité de répétition (Figure 61).

Le PBTTT-³O présente un cliché de diffraction diffus et peu structuré, la réflexion 003 est quasiment absente et les réflexions équatoriales h00 ne sont visibles que pour h = 1 et 2. En revanche la réflexion 020 est beaucoup plus marquée que pour le PBTTT-C₁₂, ce qui indique une proportion d'orientation *edge-on* plus importante (Figure 62). Pour les PBTTT-^{5/8/11}O, on peut voir la présence de réflexions mixtes (autour de la réflexion 003) que l'on ne retrouve pas pour le PBTTT-³O ou le PBTTT-C₁₂ (flèches rouges sur la figure 62). Elles sont dues à la diffraction du réseau formé par les chaînes latérales, et indiquent que ces dernières sont orientées suivant des angles différents de 90° par rapport à la direction du brossage. Le PBTTT-⁸O quant à lui présente un cliché de diffraction remarquablement riche et inhabituel, de nombreuses réflexions mixtes sont présentes et attestent d'une structure particulière. L'absence de réflexions h00 (à l'exception de la 100) indique une diminution de la régularité dans l'empilement des lamelles. En revanche on constate une réflexion 100' qui correspond à une distance interlamellaire de 15,0 Å. Nous avons constaté l'apparition de cette réflexion 100' sur les clichés de PBTTT-⁸O lorsque ceux-ci sont brossés entre 120 °C et 200 °C. Après recuit (5 min à 200 °C), cette structuration inhabituelle disparaît (réflexions mixtes et la réflexion 100') pour laisser place à une structure plus classique. Il semble donc qu'il s'agisse d'un état polymorphique métastable induit par les forces de cisaillement au moment du brossage et stabilisé par la présence de la fonction éther. La structure de cet état n'a pas été clairement identifiée, on peut cependant émettre une hypothèse : Pour les PBTTT, une distance interlamellaire de 15,0 Å correspond à une chaîne solubilisante de type *n*-octyl (PBTTT-C₈)⁷⁶, or pour le PBTTT-⁸O la fonction éther est en huitième position, il est donc vraisemblable qu'un repliement de chaîne au niveau de la fonction éther

(stabilisée par la conformation synclinale) soit responsable d'une diminution de la distance interlamellaire et de l'apparition de ces réflexions mixtes particulières. Ce type de polymorphisme par repliement de chaîne, a déjà été observé sur des oligothiophènes mais jamais sur des dérivés du PBTTT¹⁰⁸.

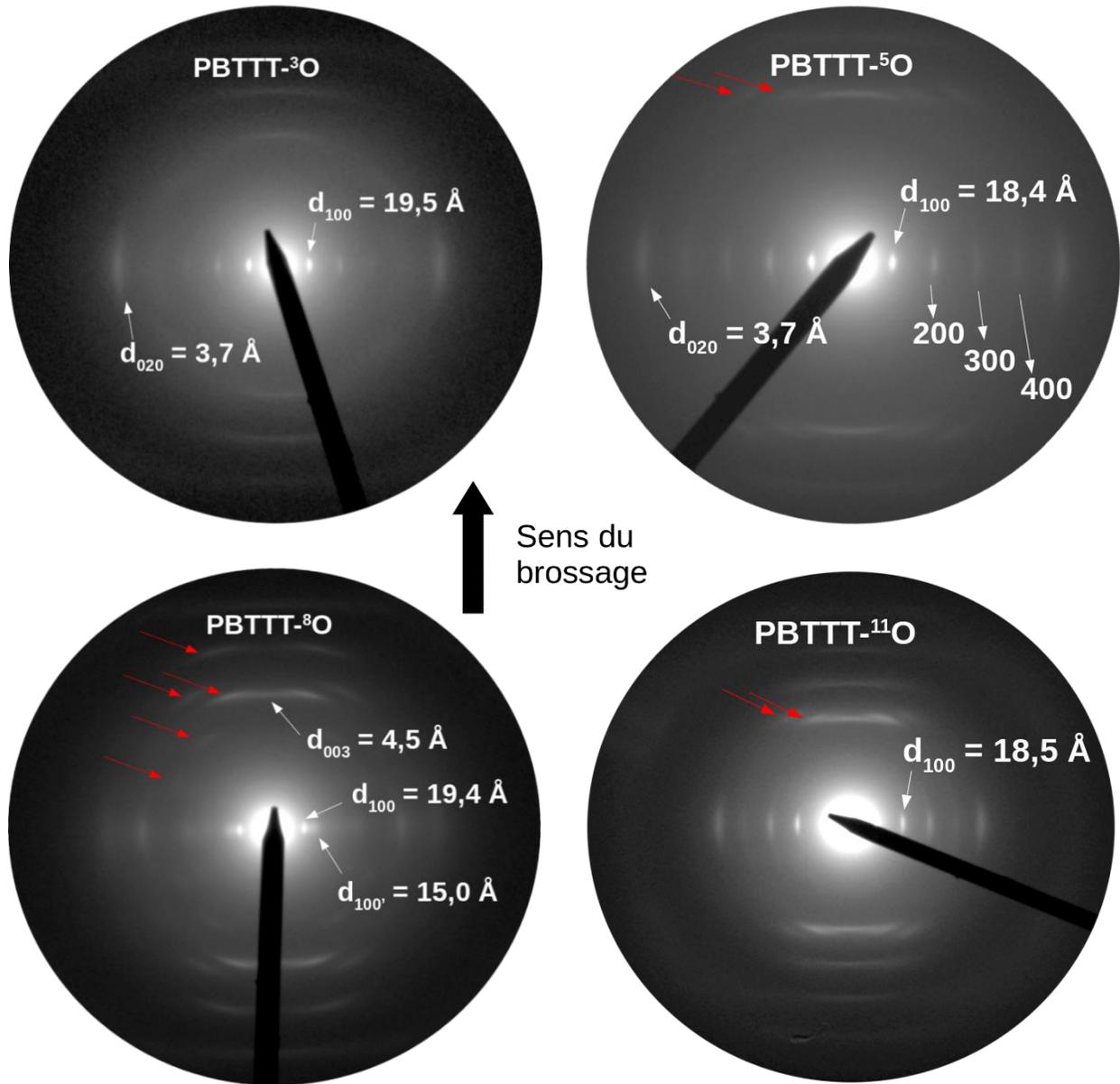


Figure 62. Figures de diffraction électronique des PBTTT-XO brossés à 170 °C. Quelques réflexions mixtes sont indiquées par des flèches rouges.

Ces films ont ensuite été dopés par F₆TCNNQ à différentes concentrations afin de quantifier la variation des paramètres de maille en fonction du taux de dopage. Pour rappel, lorsque l'on dope les films de PBTTT-C₁₂, on observe systématiquement une expansion de la distance interlamellaire (d_{100}) due à l'incorporation du dopant dans les chaînes alkyles simultanément à une contraction du π -stacking (d_{020}). Pour les PBTTT-^{3/11}O on constate une tendance similaire. Ainsi, la variation de distance interlamellaire est positive entre les films bruts et dopés à 2 mg.mL⁻¹ ($\Delta d_{100} = 2 \text{ \AA}$ pour le PBTTT-³O, $\Delta d_{100} = 1,4 \text{ \AA}$ pour le PBTTT-¹¹O) (Figure 63). Dans le même temps la distance de π -stacking diminue ($\Delta d_{020} = -0,2 \text{ \AA}$ pour le PBTTT-³O et le PBTTT-¹¹O).

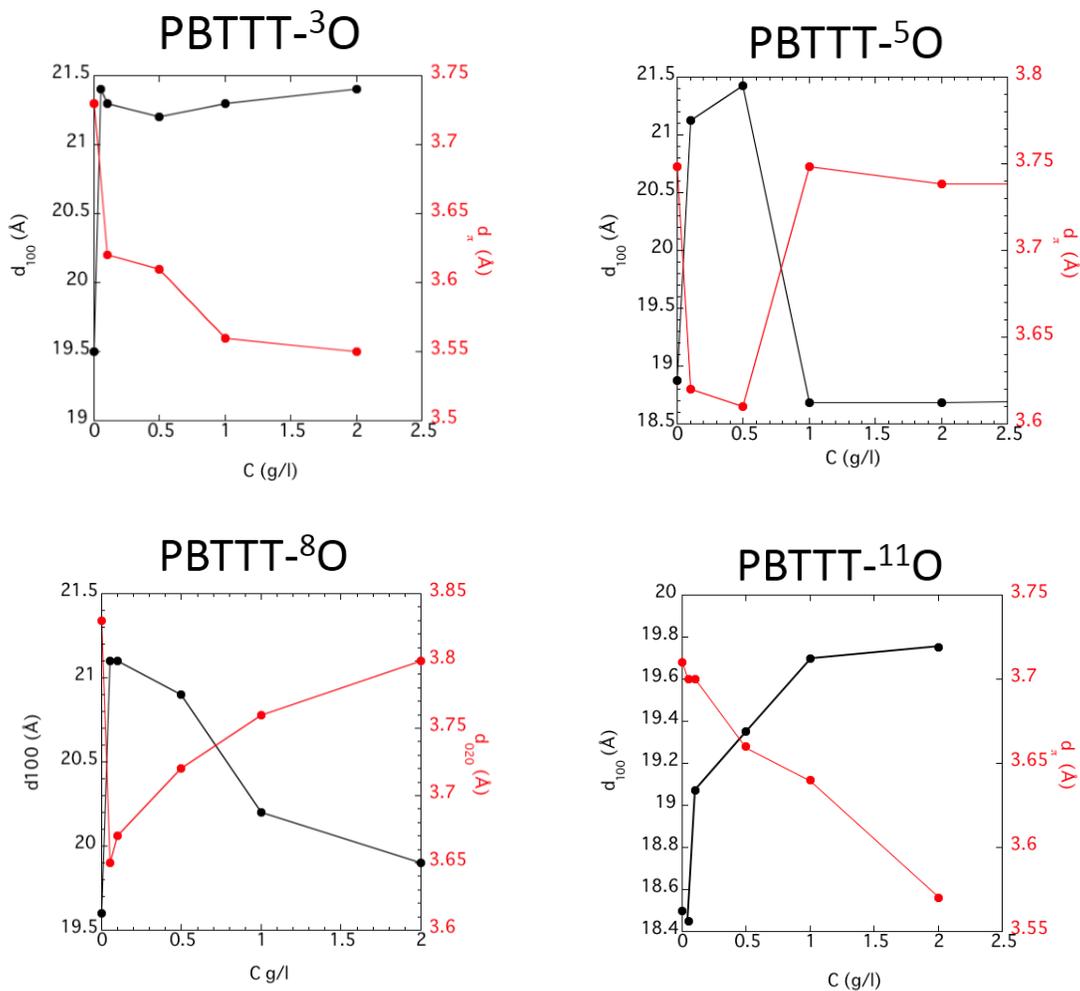


Figure 63. Evolution des paramètres de mailles des PBTTT-^XO (distances interlamellaires et distances de π -stacking) déterminées par diffraction électronique.

Pour les PBTTT-^{5/8}O, la situation est radicalement différente. A faible taux de dopage (inférieur à 0,5 mg.mL⁻¹) on observe d'abord une expansion de la d_{100} ($\Delta d_{100} = 2 \text{ \AA}$ pour le PBTTT-⁵O, $\Delta d_{100} = 1,5 \text{ \AA}$ pour le PBTTT-⁸O) accompagnée d'une contraction du π -stacking ($\Delta d_{020} = -0,15 \text{ \AA}$ pour le

PBTTT-⁵O et le PBTTT-⁸O). En revanche, pour des taux de dopage plus importants (supérieurs à 0,5 mg.mL⁻¹), on observe ensuite une recontraction de la d_{100} ainsi qu'une dilation de la d_{020} , qui à taux de dopage maximal, retrouvent des valeurs proches de celles mesurées avant dopage. Ce phénomène est parfaitement inhabituel et surprenant car il semble que l'introduction d'une grande quantité de dopant soit possible sans influence sur la structure initiale. Il est intéressant de noter que ce phénomène intervient uniquement lorsque la fonction éther est présente au milieu de la chaîne latérale (en position 5 et 8), et non aux extrémités (en positions 3 et 11). Cette observation nous permet d'en comprendre un peu plus sur le mécanisme qui influence l'évolution du π -stacking. L'hypothèse admise jusqu'à présent, afin d'expliquer ce comportement de contraction du π -stacking après dopage du PBTTT-C₁₂, reposait principalement sur un aplanissement du squelette conjugué induit par la forme pro-quinoidale des polarons, favorable à un meilleur empilement.

Cette hypothèse est donc invalidée par la redilatation du π -stacking à fort taux de dopage pour les PBTTT-^{5/8}O. En revanche il y a bien une corrélation entre les paramètres d_{100} et d_{020} et ce pour tous les PBTTT. Il paraît donc évident que la contraction du π -stacking soit liée de manière directe à l'expansion de la distance interlamellaire. Nous pensons donc que l'insertion du dopant dans l'espace interlamellaire est responsable d'un accroissement de la densité d'atomes, celle-ci exerçant une pression contre les lamelles. Cette augmentation de pression a pour effet de repousser les lamelles de part et d'autre de l'espace interlamellaire (d'où l'augmentation de la d_{100}). Cette dilatation transversale est importante ($\Delta d_{100} = 2 \text{ \AA}$ pour le PBTTT-C₁₂, soit environ 10 %), il est donc fort probable qu'elle soit en partie absorbée par les zones amorphes (dont la densité initiale est plus faible que les zones cristallines), sans quoi notre film, qui mesure environ 20 mm de largeur, se délaminerait du substrat. La contraction apparente du π -stacking peut être imaginée comme un mécanisme supplémentaire permettant d'absorber cette dilatation transversale. En effet, les pressions, s'exerçant de part et d'autre de la lamelle, induisent une rotation partielle des squelettes conjugués autour de l'axe longitudinal permettant d'augmenter sensiblement la place disponible dans l'espace interlamellaire (Figure 64). La compacité de l'empilement des chaînes solubilisantes dans le PBTTT-C₁₂ n'est pas optimale^{76,109,110}, il existe donc un certain volume disponible pour accueillir les dopants.

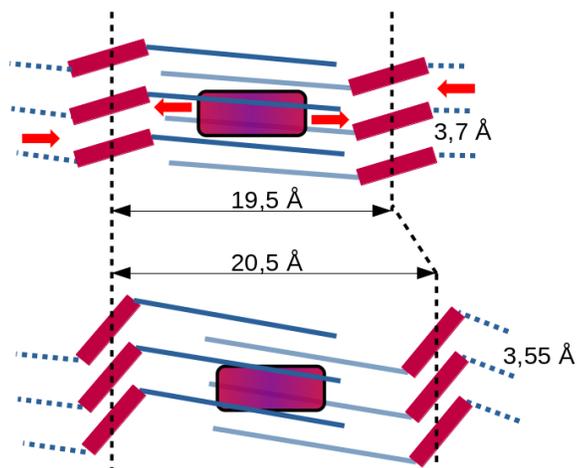


Figure 64. Schéma illustrant le mécanisme intervenant dans la contraction du π -stacking après dopage du PBTTT-C₁₂.

En revanche, la dilatation de la d_{100} semblait initialement indiquer (pour le PBTTT-C₁₂) que ce volume n'est pas suffisant pour héberger tous les dopants, ou bien que la géométrie de ce volume libre est inadaptée à celle des dopants. La recontraction de la distance interlamellaire (d_{100}) à fort taux de dopage pour les PBTTT-^{5/8}O nous indique que l'espace inoccupé par les chaînes latérales de ces deux PBTTT-^{5/8}O est en réalité suffisant pour accueillir les dopants à taux de dopage maximal (soit environ un dopant par unité de répétition du PBTTT). La recontraction de la d_{100} à fort taux de dopage pour les PBTTT-^{5/8}O vient donc d'une capacité à adapter la morphologie de ce volume libre, qui permet l'insertion des dopants sans distorsion de la maille. Cette recontraction intervient au-delà d'un certain seuil ($> 0,05 \text{ mg.mL}^{-1}$), c'est à dire lorsque les contraintes stériques deviennent importantes, forçant le système à se restructurer vers une forme plus compacte.

Le fait que ce phénomène apparaisse uniquement lorsque la fonction éther est présente en milieu de chaîne latérale suggère une possible interaction entre les fonctions éthers et les dopants (par exemple par alignement des moments dipolaires) permettant de stabiliser cette structure compacte. Il faut encore une fois rappeler ici que les monomères ayant servi à la préparation des PBTTT-^{5/8}O (**21c**, **21d**) sont liquides à température ambiante tandis que ceux ayant servi à la préparation des PBTTT-^{3/11}O (**21b**, **21e**) mais aussi du PBTTT-C₁₂ (**3**) sont des solides cristallins. L'introduction d'une fonction éther, en milieu de chaîne, semble donc agir comme un fluidifiant, probablement en permettant l'articulation (par effet de conformation

synclinale) de la chaîne aliphatique « rigide » en deux tronçons mobiles l'un par rapport à l'autre. Il est donc vraisemblable (bien que l'assemblage supramoléculaire diffère entre un monomère et un polymère), que cet effet se retrouve également présent dans les polymères concernés, et qu'il puisse être la raison de la recontraction de l'espace interlamellaire, en apportant la fluidité nécessaire à la restructuration du système.

Propriétés thermoélectriques.

Nous avons ensuite voulu comprendre l'impact des chaînes éther sur les propriétés thermoélectriques de notre série de PBTTT-^XO. La fonctionnalisation des PBTTT par des chaînes éther n'entraîne pas de différence de propriétés physico-chimiques majeures (solubilité, hygroscopie, stabilité à l'air). Ainsi le protocole développé dans les études précédentes (dépôt par *blade coating*, brossage mécanique, dopage en solution, mesure quatre pointes) a été conservé à l'identique, ce qui nous permet d'établir des comparaisons directes. De plus les propriétés d'absorption sont très similaires (pour ne pas dire identiques) et donc nous partons du postulat que les coefficients d'extinctions molaires de nos films PBTTT-^XO sont identiques à celui du PBTTT-C₁₂, ce qui nous permet de déterminer l'épaisseur de nos films de PBTTT-^XO en nous basant sur l'intensité des bandes d'absorption. La calibration ayant été effectuée dans de précédentes études sur des films de PBTTT-C₁₂ dont l'épaisseur a été déterminée par AFM (0,22 d'absorbance équivaut à 20 nm d'épaisseur). Les propriétés thermoélectriques (conductivités et coefficients de Seebeck) ont été déterminées à la fois sur des films non alignés mais aussi sur des films brossés à leur température d'alignement optimales (dans les directions parallèles et perpendiculaires au sens du brossage). Le F₆TCNNQ a été utilisé pour doper les films car il présente une stabilité supérieure au FeCl₃ et une affinité électronique supérieure au F₄TCNQ. La mesure quatre pointes nous donne accès à la résistance du dispositif. Pour remonter à la conductivité électrique, il faut prendre en compte la géométrie du dispositif ainsi que l'épaisseur du film. Il a été déterminé, lors de précédentes études^{76,77}, que la conductivité électrique peut être calculée au moyen de la formule suivante :

$$\sigma = \frac{1}{KRt}$$

Equation 10.

Avec R la résistance du dispositif, t l'épaisseur du film et K un facteur correctif qui dépend de la géométrie du dispositif (dans notre cas $K = 1,81$).

Conductivité électrique

Concernant la conductivité électrique, dans la direction du broyage, à concentration maximale de dopant (5 mg.mL^{-1}), la valeur mesurée sur le PBTTT-⁸O est très nettement supérieure à toutes les autres ($\sigma_{//} \approx 5.10^4 \text{ S.cm}^{-1}$), suivie de celle du PBTTT-⁵O ($\sigma_{//} \approx 2,2.10^4 \text{ S.cm}^{-1}$), puis de celle du PBTTT-³O ($\sigma_{//} \approx 10^4 \text{ S.cm}^{-1}$) et enfin de celle du PBTTT-¹¹O ($\sigma_{//} \approx 5000 \text{ S.cm}^{-1}$). A titre de comparaison, la conductivité du PBTTT-C₁₂, dopé dans les mêmes conditions s'élève à $\sigma_{//} \approx 2400 \text{ S.cm}^{-1}$ (Figure 65). Dans la direction perpendiculaire au broyage on retrouve globalement la même tendance avec par ordre décroissant, le PBTTT-⁸O ($\sigma_{\perp} \approx 1300 \text{ S.cm}^{-1}$), le PBTTT-⁵O ($\sigma_{\perp} \approx 700 \text{ S.cm}^{-1}$), puis les PBTTT-³O et PBTTT-¹¹O ($\sigma_{\perp} \approx 400 \text{ S.cm}^{-1}$) et enfin le PBTTT-C₁₂ ($\sigma_{\perp} \approx 200 \text{ S.cm}^{-1}$). Les conductivités électriques en perpendiculaire des films de PBTTT-⁸O et PBTTT-C₁₂ sont comparables à celles que l'on observe sur des films non alignés (Figure 68). Le broyage améliore donc la conductivité électrique des films dans la direction parallèle tandis qu'il n'a que peu d'influence dans la direction perpendiculaire. On constate donc une forte anisotropie de conductivité suivant que la mesure est faite dans la direction parallèle ou perpendiculaire au sens du broyage (≈ 50 pour le PBTTT-⁸O, ≈ 30 pour le PBTTT-⁵O, ≈ 30 pour le PBTTT-³O contre seulement ≈ 10 pour le PBTTT-C₁₂). Cette augmentation de l'anisotropie par rapport au PBTTT-C₁₂ peut s'expliquer par un meilleur alignement (rapport dichroïque supérieur) permettant un meilleur transport de charges dans la direction du broyage. En revanche le PBTTT-¹¹O présente une conductivité maximale ($\sigma_{//} = 5000 \text{ S.cm}^{-1}$) ainsi qu'une anisotropie de conductivité beaucoup plus faible (≈ 13) que les autres PBTTT-^XO en dépit du fait qu'il présente le meilleur alignement (rapport dichroïque ≈ 19 contre ≈ 17 pour les PBTTT-⁵O et PBTTT-⁸O). La qualité de l'alignement n'est donc pas le seul paramètre permettant d'expliquer la très haute conductivité et la forte anisotropie de conductivité des PBTTT-⁵O et PBTTT-⁸O.

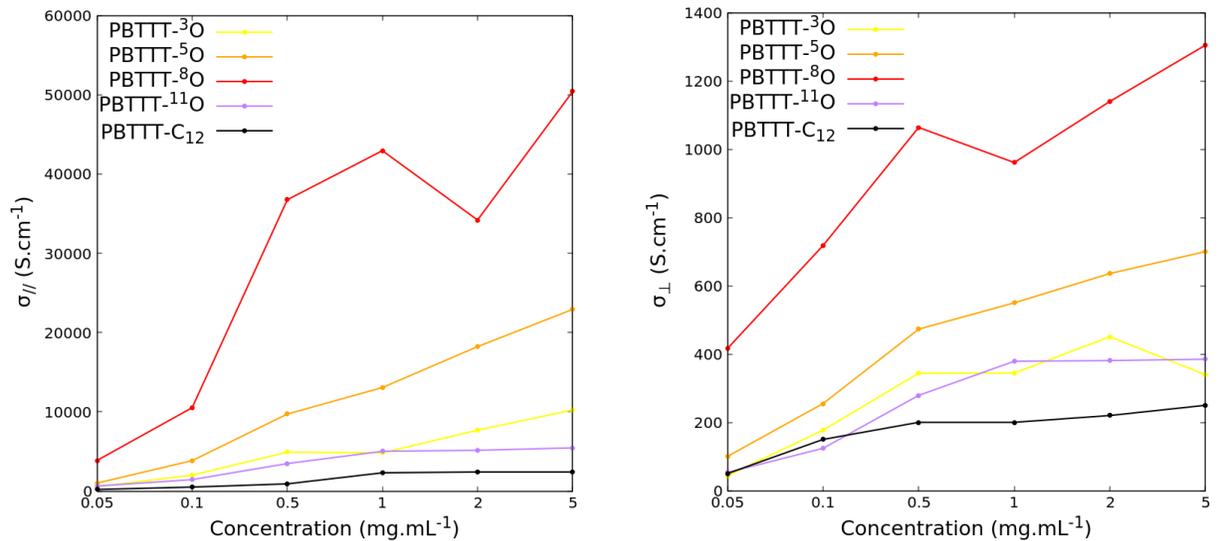


Figure 65. Conductivités électriques de films dopés par F₆TCNNQ dans la direction parallèle (gauche) et perpendiculaire (droite) au brossage.

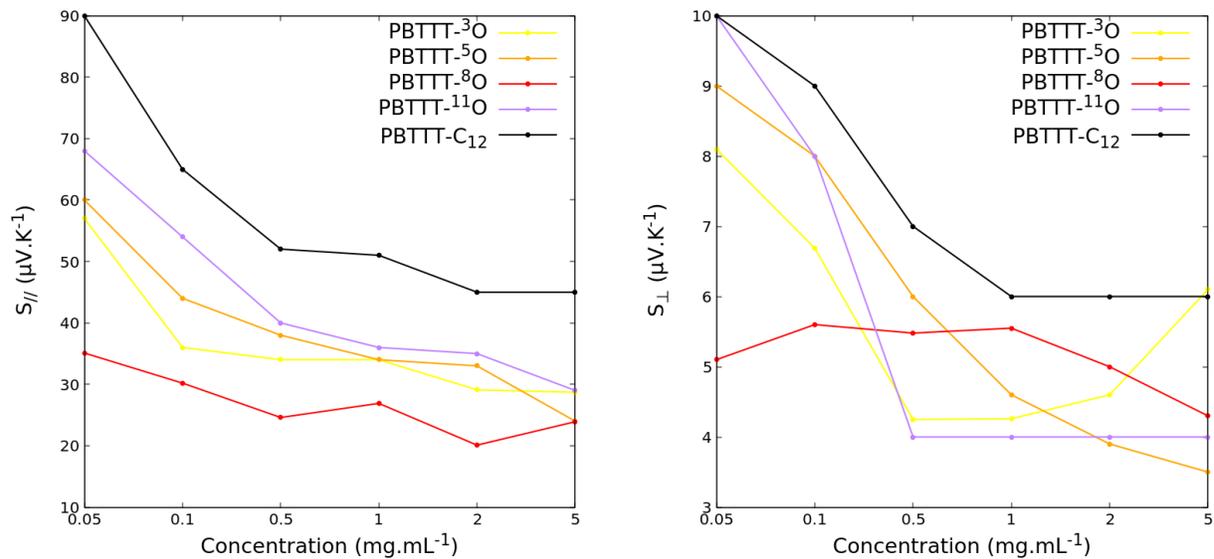


Figure 66. Coefficients de Seebeck dans la direction parallèle (gauche) et perpendiculaire (droite) au brossage.

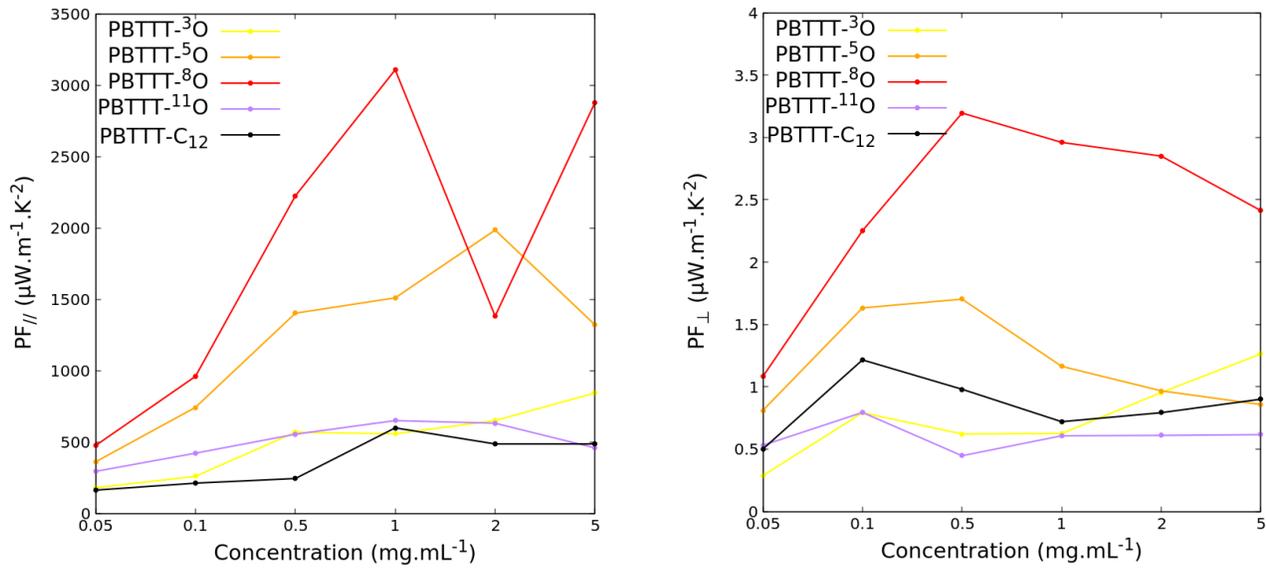


Figure 67. Facteurs de puissance dans les directions parallèle (gauche) et perpendiculaire (droite) au sens du broissage.

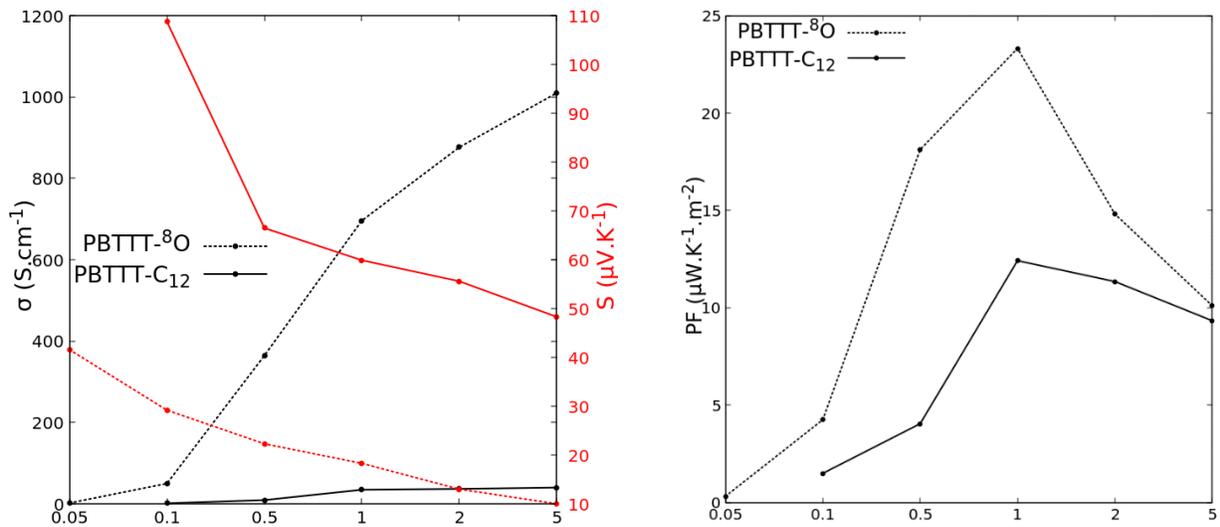


Figure 68. Conductivités électriques, coefficients de Seebeck (gauche) et facteurs de puissance (droite) des PBTTT-8O et PBTTT-C12 sur des films non alignés et dopés par F₆TCNQ.

Coefficients de Seebeck

Les coefficients de Seebeck des PBTTT-C12 et PBTTT-8O mesurés dans la direction parallèle (Figure 66) sont comparables à ceux mesurés sur les films non alignés (Figure 68), tandis que ceux mesurés dans la direction perpendiculaire sont systématiquement inférieurs (d'environ une

décade). Le broissage n'a donc que peu d'influence sur les coefficients de Seebeck dans la direction parallèle tandis que son effet est néfaste dans la direction perpendiculaire. Dans les directions parallèle et perpendiculaire les PBTTT-^XO présentent des coefficients de Seebeck systématiquement plus faibles que le PBTTT-C₁₂. Le PBTTT-⁸O présente quant à lui les coefficients de Seebeck les plus faibles de toute la série, ceci est due à l'augmentation de sa conductivité électrique. A ce titre, de précédentes études, concernant des polythiophènes orientés ont tenté d'établir une corrélation entre conductivité électrique et coefficient de Seebeck. Une loi de proportionnalité a été proposée par Chabinyc *et al.* dans la direction parallèle au broissage^{83,111} : $S_{//} \propto \sigma_{//}^{-1/4}$. Celle-ci est globalement vérifiée sur l'ensemble de la série (Figure 69). Une autre relation a été proposée dans la direction perpendiculaire⁷⁷ : $S_{\perp} \propto -\ln(\sigma_{\perp})$ et semble peut-être moins pertinente à première vue, dans notre cas de figure.

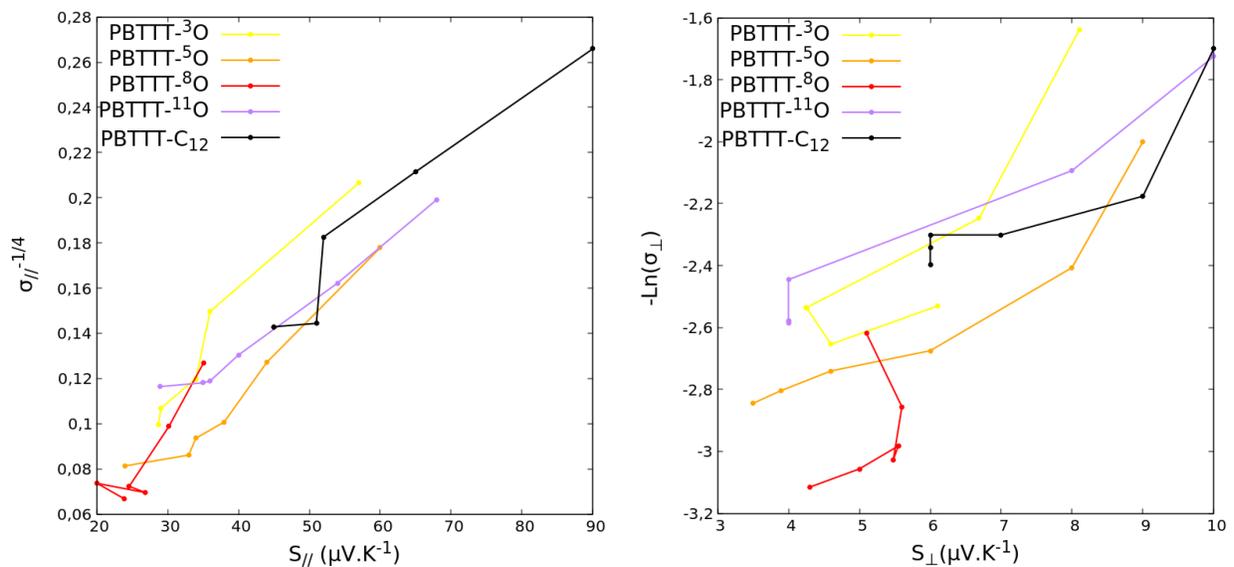


Figure 69. Graphiques permettant de vérifier les lois de proportionnalité qui existent entre conductivité électrique et coefficient de Seebeck en parallèle (gauche) et en perpendiculaire (droite).

Facteurs de puissances

Dans la direction parallèle au broissage, la forte augmentation de la conductivité associée au fait que les coefficients de Seebeck restent relativement peu affectés, donnent des facteurs de puissance très élevés. L'exemple le plus parlant est celui du PBTTT-⁸O, avec en parallèle : $PF_{//} \approx 3000 \mu W.m^{-1}.K^{-2}$ (Figure 67) contre $PF \approx 22 \mu W.m^{-1}.K^{-2}$ sur films non alignés (Figure 68). Ce facteur

de puissance en parallèle est aujourd'hui considéré comme un nouveau record dans le domaine. Il est effectivement supérieure à celui mesurée précédemment sur le PBTTT-C₁₂ ($PF_{//} \approx 500 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$), mais également supérieur au précédent record obtenu lors du dopage au FeCl₃ du PBTTT-C₁₂ ($PF_{//} = 1900 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$)⁷⁷. Les anisotropies mesurées sur les facteurs de puissance sont considérables (supérieure à 1000 pour le PBTTT-⁸O), et les valeurs obtenues dans la direction perpendiculaire sont faibles et comparables à celles rencontrées sur les systèmes non alignés.

En résumé, il est important de noter que la présence de la fonction éther dans la chaîne latérale, quelle que soit sa position, est responsable d'une très nette augmentation de la conductivité électrique dans les directions parallèle et perpendiculaire au broyage, mais aussi sur des films non alignés. Et bien que l'augmentation du rapport dichroïque soit liée à l'augmentation de la conductivité électrique, ce dernier paramètre n'est pas suffisant pour expliquer les valeurs obtenues sur les PBTTT-^{5/8}O, auquel cas le PBTTT-¹¹O (qui présente un rapport dichroïque supérieur) présenterait des conductivités électriques au moins comparables voire supérieures. Le taux de dopage inférieur du PBTTT-¹¹O peut donc permettre d'expliquer la plus faible conductivité électrique de ce dernier (Figures 47-50). En revanche, le PBTTT-³O qui présente un taux de dopage équivalent au PBTTT-^{5/8}O, présente également une conductivité bien inférieure. Il semble donc dans ce cas que la proximité de la fonction éther avec le squelette conjugué impacte négativement la structuration (Figure 62) et soit responsable de diminution de la conductivité. La conductivité électrique est donc optimale lorsque la fonction éther est positionnée en milieu de chaîne. Le coefficient de Seebeck est globalement peu affecté par la présence ou non de la fonction éther dans les chaînes latérales et semble plutôt suivre une relation de proportionnalité en rapport direct avec la conductivité électrique. Celui-ci est maximal dans la direction parallèle au broyage et beaucoup plus faible dans la direction perpendiculaire ou sur des films non alignés. Par l'intermédiaire de la conductivité électrique, la présence de la fonction éther dans la chaîne latérale a donc un fort impact sur l'amélioration du facteur de puissance. Cet effet est maximal pour le PBTTT-⁸O mais est aussi valable pour le PBTTT-⁵O.

Etude par spectroscopie IR

Afin de rationaliser l'augmentation des performances thermoélectriques et en particulier de la conductivité électrique, observées entre le PBTTT-C₁₂ et le PBTTT-⁸O, nous avons effectué des

analyses par spectroscopie infrarouge. En effet, il a été démontré que le maximum d'absorption des bandes polaroniques P1 (observé dans l'infrarouge) et P2 (dans le visible) tend à se décaler vers les grandes longueurs d'onde (effet bathochrome), conjointement avec l'augmentation de la longueur de délocalisation des polarons¹¹²⁻¹¹⁴. Sur la figure 70, on constate un décalage bathochrome des deux bandes P1 ($\approx 0,7$ eV) et P2 ($\approx 0,5$ eV) du PBTTT-⁸O dopé, traduisant une meilleure délocalisation polaronique dans ce matériau comparativement au PBTTT-C₁₂, permettant d'expliquer en partie la meilleure conductivité électrique.

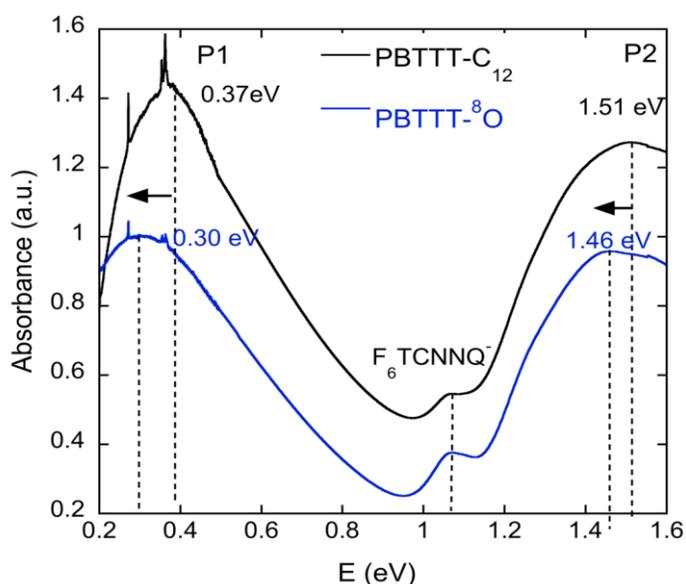


Figure 70. Spectres IR de films de PBTTT-C₁₂ et PBTTT-⁸O dopés par F₆TCNNQ.

Les raisons qui gouvernent ce décalage sont probablement multiples. Comme représenté sur la figure 71, Il est possible que le meilleur alignement des chaînes polymères soit un élément clé de cette délocalisation supérieure des polarons. Une autre cause probable repose sur les interactions électrostatiques qui existent entre les radicaux anions et les polarons et qui sont préjudiciables à la bonne délocalisation polaronique (par effets de pièges). Or nous avons vu que dans le cas du PBTTT-C₁₂ dopé par F₆TCNNQ, les radicaux anions sont orientés perpendiculairement aux squelettes conjugués des polymères, c'est-à-dire avec les groupement dicyanométhylènes proches des squelettes conjugués. Ces groupements dicyanométhylènes portent la majorité de la charge négative et dans ce cas la distance entre les deux charges de

signes opposés (positive sur le polymère et négative sur le dopant) est minimale. Nous avons vu dans le cas du PBTTC-⁸O, que les radicaux anions s'orientent de manière plus aléatoire dans les chaînes latérales, augmentant statistiquement la distance entre les groupements dicyanométhylène et les polarons. L'expression de la force électrostatique qui s'applique entre deux particules chargées est donnée par l'équation :

$$|F| = \frac{k|q_1q_2|}{r^2}$$

Equation 11.

Où k est une constante, q₁ et q₂ les charges portées par les particules et r la distance qui sépare les deux particules. Dans cette équation on constate que « r » est porté au carré, la distance entre les deux particules à donc beaucoup d'influence sur l'expression de la force électrostatique. Il est donc vraisemblable qu'une variation infime de cette distance, comme c'est le cas dans notre exemple puisse avoir des répercussions sensibles sur ces interactions.

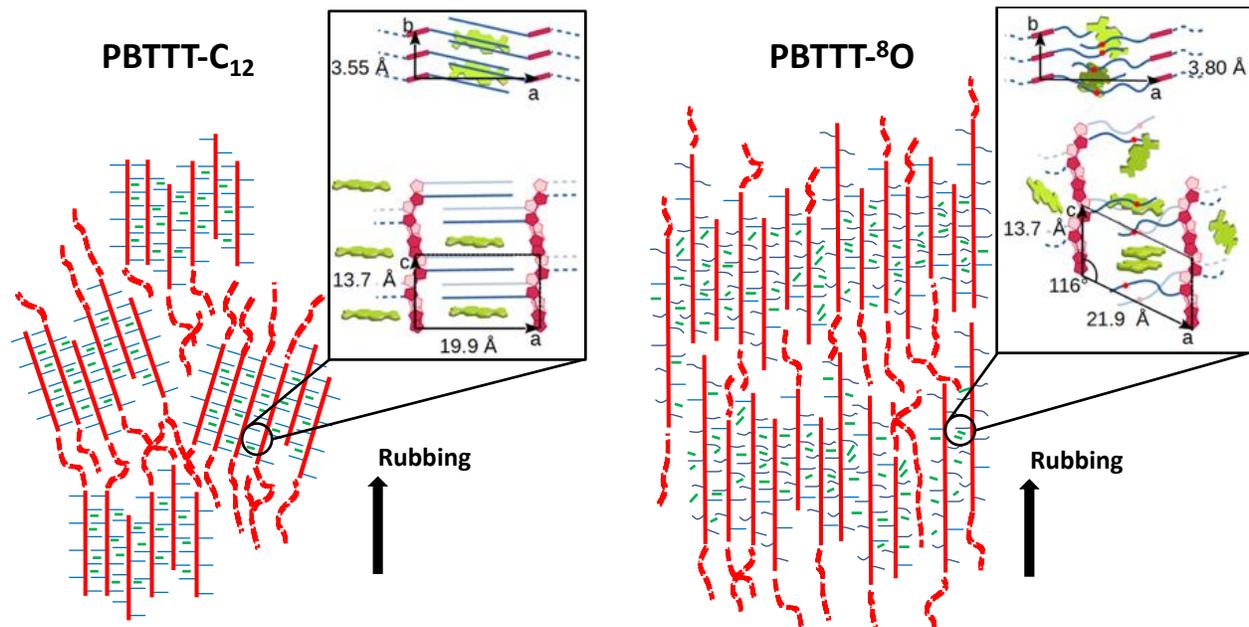


Figure 71. Schéma récapitulatif des structures des PBTTC-⁸O et PBTTC-C₁₂ brossés et dopés par F₆TCNNQ, qui permettent d'expliquer en partie les différences de performances de ces deux systèmes.

Stabilité dans le temps

Finalement, la stabilité dans le temps des propriétés thermoélectriques du système PBTTT-C₁₂/FeCl₃ étant désastreuse, nous avons voulu vérifier que le nouveau système PBTTT-⁸O / F₆TCNNQ apportait un avantage sur ce point. Les mesures de conductivités électriques dans la direction parallèle au broissage ont donc été poursuivies sur plusieurs jours (Figure 72). Pour le système PBTTT-C₁₂ / FeCl₃ on constate une chute brutale de la conductivité (90 % de perte) après seulement quelques heures en boîte à gants. Pour le système PBTTT-⁸O / F₆TCNNQ la conductivité décroît de manière homogène et les films stockés cinq jours en boîte à gants présentent encore une conductivité électrique convenable (3.10⁴ S.cm⁻¹). Ce résultat, bien que satisfaisant, n'est pas suffisant en soi, mais il constitue un premier pas dans la bonne direction, en faveur du développement de systèmes purement organiques performants.

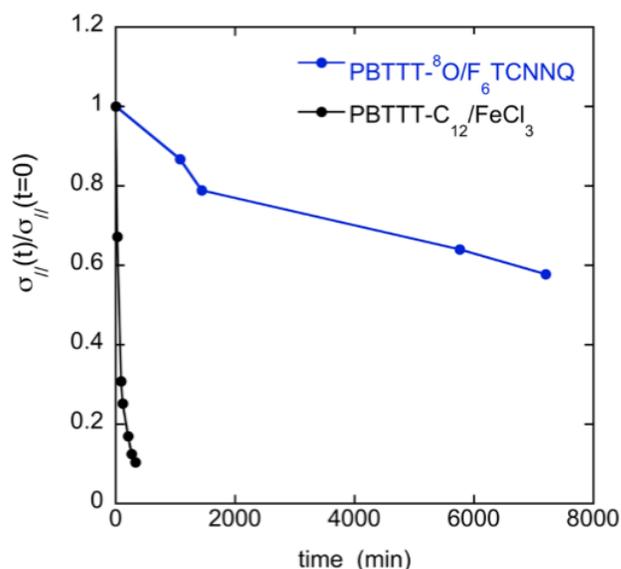


Figure 72. Rapport conductivité / conductivité initiale (en parallèle) pour les systèmes PBTTT-C₁₂ / FeCl₃ et PBTTT-⁸O / F₆TCNNQ en fonction du temps.

Conclusion

La première synthèse et étude du PBTTT remonte à 2006. En 15 ans, de nombreuses équipes de recherche se sont appropriées ce polymère et en ont étudié ses propriétés (la publication originale de Iain McCulloch cumule aujourd'hui plus de 2200 citations). Ce polymère a été

réutilisé dans différents contextes, par exemple dans des composants électroniques de type photodétecteurs¹¹⁵, photodiodes¹¹⁶, photovoltaïques¹¹⁷, condensateurs¹¹⁸, transistors à effet de champ (OFET)¹¹⁹, transistors électrochimiques (OECT)¹²⁰ et en thermoélectricité. La simplicité de la structure chimique ainsi que les performances de ce matériau sont en grande partie responsables de sa popularité. De prime abord, on peut donc s'interroger sur la pertinence d'entamer une énième étude sur ce matériau. Et de fait, la crainte de tomber dans la redondance et l'absence d'originalité scientifique, autant que la recherche de performances, ont incité de nombreux chimistes à explorer des structures originales et souvent beaucoup plus complexes. Pourtant, nous venons de voir qu'une simple modification chimique, à savoir l'introduction d'une fonction éther au sein de la chaîne latérale, permettait d'améliorer considérablement les performances d'un polymère connu vis-à-vis d'une problématique spécifique, la thermoélectricité. Et bien que la fonctionnalisation des polymères semi-conducteurs par des chaînes latérales de type oligoéthylène glycol soit courante, il semble que la fonctionnalisation par une simple fonction éther soit restée marginale, pour ne pas dire inexistante. Nous avons montré dans cette étude que la polarité apportée par une simple fonction éther était propice à la migration des dopants au sein du matériau et permettait une augmentation de la cinétique de diffusion de plusieurs ordres de grandeurs. Les matériaux présentés dans ce chapitre font d'ailleurs actuellement l'objet d'une collaboration avec l'équipe du Pr. Natalie Banerji, de l'université de Bern, qui travaille sur la problématique des transistors électrochimiques (OECT), dans lesquels l'optimisation de la vitesse de migration des espèces ioniques est cruciale pour les performances des dispositifs. Les premiers résultats de cette étude sont très encourageants et montrent d'ores et déjà que la fonctionnalisation par des chaînes éther est en mesure de répondre à une problématique bien plus vaste que la thermoélectricité. Nous avons également montré, vis-à-vis du processus d'alignement par brossage à haute température, que les propriétés thermiques et mécaniques des polymères étaient influencées favorablement par la fonction éther, notamment en permettant une mise en œuvre à plus haute température et ainsi en améliorant la qualité de l'alignement. Enfin, nous avons montré l'importance du contrôle de la position de cette fonction éther dans la chaîne latérale, car cette position a une influence sur la structure et les propriétés du matériau. Pour nous, il semble évident que, par un effet de

conformation synclinal, cette fonction éther induit une distorsion des chaînes latérales, diminuant leur cristallinité. Lorsque cette fonction est située en bout de chaîne, ses effets sur la cristallinité restent modestes et permettent d'obtenir, après broyage mécanique, d'excellents rapports dichroïques (≈ 20 pour le PBTTC-¹¹O). En revanche, le fait de rapprocher cette fonction éther du squelette conjugué permet d'induire une diminution contrôlée du « taux de cristallinité » des chaînes latérales. Cet effet est maximal pour le PBTTC-³O et semble responsable d'une légère diminution du rapport dichroïque (DR ≈ 15), ainsi que d'une diminution de la qualité de la structuration du polymère. Et bien que cet effet « fluidifiant » entraîne également une légère diminution du rapport dichroïque après broyage pour les PBTTC-⁵O et PBTTC-⁸O (DR ≈ 17), celui-ci est favorable à l'insertion des dopants entre les chaînes et permet des augmentations de conductivité électrique et de facteur de puissance considérables ($\sigma \approx 5 \cdot 10^4 \text{ S.cm}^{-1}$ et PF $\approx 3000 \mu\text{W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ pour le PBTTC-⁸O dopé par F₆TCNNQ). Nous avons ainsi battu notre précédent record ($\sigma \approx 10^5 \text{ S.cm}^{-1}$ et PF $\approx 2000 \mu\text{W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$) obtenu en dopant le PBTTC-C₁₂ par l'oxydant fort FeCl₃, système qui présentait alors de sérieux problèmes de stabilité dans le temps. A ce stade, nous sommes convaincu que la fonctionnalisation des semi-conducteurs organiques par des chaînes latérales de type éther, moins polaires que les chaînes oligoéthylène glycol et permettant un contrôle plus fin des propriétés physico-chimiques, est une stratégie prometteuse pour nombre de systèmes nécessitant à la fois une perméabilité ionique et une bonne structuration à l'état solide.

Références bibliographiques

- (1) McCulloch *et al.* "Liquid-Crystalline Semiconducting Polymers with High Charge-Carrier Mobility" *Nature Mater*, **2006**, 5 (4), 328–333.
- (2) Heeger *et al.* "Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x" *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1977**, 0 (16), 578–580.
- (3) Leising *et al.* "Realization of a Blue-Light-Emitting Device Using Poly(p-Phenylene)" *Advanced Materials*, **1992**, 4 (1), 36-37
- (4) Lee *et al.* "Electrochemistry of Conducting Polypyrrole Films" *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **1981**, 129 (1), 115–132.
- (5) Pagani *et al.* "Electrochemical Synthesis and Characterization of Polyconjugated Polyfuran. *Synthetic Metals*, **1990**, 36 (3), 337–351.

- (6) Ando *et al.* "Field-Effect Transistor with Polythiophene Thin Film" *Synthetic Metals*, **1987**, 18 (1), 699–704.
- (7) Yamamoto *et al.* "Preparation of Thermostable and Electric-Conducting Poly(2,5-Thienylene)" *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, **1980**, 18 (1), 9–12.
- (8) Yoshino *et al.* "Dependences of Electrical and Mechanical Properties of Conducting Polypyrrole Films on Conditions of Electrochemical Polymerization in an Aqueous Medium" *Synthetic Metals*, **1986**, 14 (4), 289–296.
- (9) Soma *et al.* "Correlation between Vibrational Spectra and Electrical Conductivity of Polythiophene" *Synthetic Metals*, **1986**, 15 (4), 353–360.
- (10) Wudl *et al.* "Spectroscopic Studies of Soluble Poly(3-Alkylthienylenes)" *Macromolecules*, **1987**, 20 (1), 212–215.
- (11) Kanazawa *et al.* "'Organic Metals': Polypyrrole, a Stable Synthetic 'Metallic' Polymer" *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1979**, 19, 854–855.
- (12) Elsenbaumer *et al.* "Processible and Environmentally Stable Conducting Polymers" *Synthetic Metals*, **1986**, 15 (2–3), 169–174.
- (13) Wudl *et al.* "Soluble Conducting Polymers: The Poly(3-Alkylthienylenes)" *Synthetic Metals*, **1987**, 21 (1), 41–50.
- (14) Heeger *et al.* "Polarons and Bipolarons on a Conducting Polymer in Solution" *Macromolecules*, **1987**, 20 (5), 965–968.
- (15) Ikeda *et al.* "Simultaneous Polymerization and Formation of Polyacetylene Film on the Surface of Concentrated Soluble Ziegler-Type Catalyst Solution" *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, **1974**, 12 (1), 11–20.
- (16) Ikeda *et al.* "Thermal cis-trans Isomerization and Decomposition of Polyacetylene" *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, **1975**, 13 (8), 1943–1950.
- (17) Kaeriyama *et al.* "Soluble Conducting Polythiophenes" *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1986**, No. 11, 873–874.
- (18) Sugimoto *et al.* "Electrical and Optical Properties of Poly(3-Alkylthiophene)" *Synthetic Metals*, **1989**, 28 (1), 349–357.
- (19) Elsenbaumer *et al.* "Highly Conducting, Soluble, and Environmentally-Stable Poly(3-Alkylthiophenes)" *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1986**, 0 (17), 1346–1347.
- (20) Kubota *et al.* "Preparation of π -conjugated poly(thiophene-2,5-diyl), poly(p-phenylene), and related polymers using zerovalent nickel complexes. Linear structure and properties of the π -conjugated polymers" *Macromolecules*, **1992**, 25, 4, 1214–1223
- (21) Rieke *et al.* "Regiocontrolled Synthesis of Poly(3-Alkylthiophenes) Mediated by Rieke Zinc: Their Characterization and Solid-State Properties" *Journal of the American Chemical Society*, **1995**, 117 (1), 233–244.
- (22) McCullough *et al.* "The Chemistry of Conducting Polythiophenes", *Advanced Materials*, **1998**, 10(2), 93–116.
- (23) Okukado *et al.* "Selective carbon-carbon bond formation via transition metal catalysis. 3. A highly selective synthesis of unsymmetrical biaryls and diarylmethanes by the nickel- or palladium-catalyzed reaction of aryl- and benzylzinc derivatives with aryl halides" *The Journal of Organic Chemistry*, **1977**, 42, 10, 1821–1823.

- (24) Yoshino *et al.* "Structure and Thermo-chromic Solid-State Phase Transition of Poly (3-Alkylthiophene)" *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **1991**, 29 (10), 1223–1233.
- (25) Heeger *et al.* "X-ray structural studies of poly(3-alkylthiophenes): an example of an inverse comb" *Macromolecules*, **1992**, 25, 17, 4364–4372.
- (26) McCullough *et al.* "Evidence of a Novel Side Chain Structure in Regioregular Poly(3-Alkylthiophenes)" *Macromolecules*, **1996**, 29 (10), 3654–3656.
- (27) Leeuw *et al.* "Two-Dimensional Charge Transport in Self-Organized, High-Mobility Conjugated Polymers" *Nature*, **1999**, 401 (6754), 685–688.
- (28) Rieke *et al.* "Polyalkylthiophenes with the Smallest Bandgap and the Highest Intrinsic Conductivity." *Synthetic Metals*, **1993**, 60 (2), 175–177.
- (29) Ree *et al.* "A Strong Regioregularity Effect in Self-Organizing Conjugated Polymer Films and High-Efficiency Polythiophene:Fullerene Solar Cells" *Nature Mater*, **2006**, 5 (3), 197–203.
- (30) Ong *et al.* "High-Performance Semiconducting Polythiophenes for Organic Thin-Film Transistors" *Journal of the American Chemical Society*, **2004**, 126 (11), 3378–3379.
- (31) McCulloch *et al.* "Influence of Molecular Design on the Field-Effect Transistor Characteristics of Terthiophene Polymers" *Chemistry of Materials*, **2005**, 17 (6), 1381–1385.
- (32) Einerhand *et al.* "Stability of n-Type Doped Conducting Polymers and Consequences for Polymeric Microelectronic Devices" *Synthetic Metals*, **1997**, 87 (1), 53–59.
- (33) McCulloch *et al.* "Semiconducting Thienothiophene Copolymers: Design, Synthesis, Morphology, and Performance in Thin-Film Organic Transistors" *Advanced Materials*, **2009**, 21 (10–11), 1091–1109.
- (34) McCulloch *et al.* "Molecular-Weight Dependence of Interchain Polaron Delocalization and Exciton Bandwidth in High-Mobility Conjugated Polymers" *Physical Review B*, **2006**, 74, 115318.
- (35) Sirringhaus *et al.* "25th Anniversary Article: Organic Field-Effect Transistors: The Path Beyond Amorphous Silicon" *Advanced Materials*, **2014**, 26 (9), 1319–1335.
- (36) McCulloch *et al.* "Critical Role of Side-Chain Attachment Density on the Order and Device Performance of Polythiophenes" *Macromolecules*, **2007**, 40 (22), 7960–7965.
- (37) Heeney *et al.* "Undoped Polythiophene Field-Effect Transistors with Mobility of $1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ " *Applied Physical Letters*, **2007**, 91 (24), 243512.
- (38) Northrup *et al.* "High Carrier Mobility Polythiophene Thin Films: Structure Determination by Experiment and Theory" *Advanced Materials*, **2007**, 19, 833–837.
- (39) Cho *et al.* "Three-Dimensional Packing Structure and Electronic Properties of Biaxially Oriented Poly(2,5-bis(3-alkylthiophene-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene) Films" *Journal of the American Chemical Society*, **2012**, 134, 14, 6177–6190.
- (40) Zagórska *et al.* "Efficient Photo and Electroluminescence of Regioregular Poly(Alkylthiophene)s" *Journal of Applied Physics*, **1998**, 84 (11), 6279–6284.
- (41) DeLongchamp *et al.* "High Carrier Mobility Polythiophene Thin Films: Structure Determination by Experiment and Theory" *Advanced Materials*, **2007**, 19 (6), 833–837.

- (42) Kline *et al.* "Significant Dependence of Morphology and Charge Carrier Mobility on Substrate Surface Chemistry in High Performance Polythiophene Semiconductor Films" *Applied Physical Letters*, **2007**, 90 (6), 062117.
- (43) Kline *et al.* "Dependence of Regioregular Poly(3-Hexylthiophene) Film Morphology and Field-Effect Mobility on Molecular Weight" *Macromolecules*, **2005**, 38, 8, 3312–3319.
- (44) McCulloch *et al.* "Liquid-Crystalline Semiconducting Polymers with High Charge-Carrier Mobility" *Nature Mater*, **2006**, 5 (4), 328–333.
- (45) DeLongchamp *et al.* "Molecular Basis of Mesophase Ordering in a Thiophene-Based Copolymer" **2008**, 41 (15), 7.
- (46) Winokur *et al.* "Diffraction Line-Shape Analysis of Poly(3-Dodecylthiophene): A Study of Layer Disorder through the Liquid Crystalline Polymer Transition" *Macromolecules*, **1999**, 32 (12), 4000–4009.
- (47) Chabinyč *et al.* "Morphology Controls the Thermoelectric Power Factor of a Doped Semiconducting Polymer" *Science Advances*, **2017**, 3 (6), e1700434.
- (48) Krische *et al.* "Chemical Synthesis and Characterization of Soluble Poly(4,4'-Dialkyl-2,2'-Bithiophenes)" *Polymer*, **1990**, 31 (7), 1379–1383.
- (49) Leo *et al.* "Investigation of C₆₀F₃₆ as Low-Volatility p-Dopant in Organic Optoelectronic Devices" *Journal of Applied Physics*, **2011**, 109 (10), 103102.
- (50) Kiriy *et al.* "Sequentially Processed P3HT/CN₆CP⁻NBu₄⁺ Films: Interfacial or Bulk Doping?" *Advanced Electronic Materials*, **2020**, 6 (5), 1901346.
- (51) Mascal *et al.* "Freely Soluble, High Electron Affinity Molecular Dopant for Solution Processing of Organic Semiconductors" *Chemistry of Materials*, **2019**, 31 (5), 1500–1506.
- (52) Kiriy *et al.* "Molecular Doping of a High Mobility Diketopyrrolopyrrole–Dithienylthieno[3,2-b]Thiophene Donor–Acceptor Copolymer with F₆TCNQ" *Macromolecules*, **2017**, 50 (3), 914–926.
- (53) Furukawa *et al.* "Doping-Level Dependent Mobilities of Positive Polarons and Bipolarons in Poly(2,5-Bis(3-Hexadecylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]Thiophene) (PBTTC-C₁₆) Based on an Ionic-Liquid-Gated Transistor Configuration" *Organic Electronics*, **2019**, 68, 28–34.
- (54) Salzman *et al.* "Charge-transfer crystallites as molecular electrical dopants" *Nature Communications*, **2015**, 6, 8560.
- (55) Brédas *et al.* "Charge Transport in Organic Semiconductors" *Chemical Reviews*, 2007, 107, 4, 926–952.
- (56) Kloc *et al.* "Impact of C–H···X (X = F, N) and π – π Interactions on Tuning the Degree of Charge Transfer in F₆TNAP-Based Organic Binary Compound Single Crystals" *Crystal Growth & Design* **2018**, 18 (3), 1776–1785.
- (57) Brédas *et al.* "Charge Transfer in Molecular Complexes with 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F₄-TCNQ): A Density Functional Theory Study", *Chemistry of Materials*, **2011**, 23, 23, 5149–5159
- (58) Moulé *et al.* "Polymorphism Controls the Degree of Charge Transfer in a Molecularly Doped Semiconducting Polymer" *Materials Horizon*, **2018**, 5 (4), 655–660.
- (59) Cocchi *et al.* "Electronic and Optical Properties of Oligothiophene-F₄TCNQ Charge-Transfer Complexes: The Role of the Donor Conjugation Length" *The Journal of Physical Chemistry C*, **2019**, 123, 14, 9617–9623

- (60) Cochran *et al.* "Molecular Interactions and Ordering in Electrically Doped Polymers: Blends of PBTTT and F₄TCNQ" *Macromolecules*, **2014**, 47, 19, 6836–6846
- (61) Kang *et al.* "2D Coherent Charge Transport in Highly Ordered Conducting Polymers Doped by Solid State Diffusion" *Nature Mater*, **2016**, 15 (8), 896–902.
- (62) Campoy-Quiles *et al.* "Closing the Stability–Performance Gap in Organic Thermoelectrics by Adjusting the Partial to Integer Charge Transfer Ratio" *Macromolecules* **2020**, 53 (2), 609–620.
- (63) Moulé *et al.* "Comparison of Solution-Mixed and Sequentially Processed P3HT:F4TCNQ Films: Effect of Doping-Induced Aggregation on Film Morphology" *Journal of Materials Chemistry C*, **2016**, 4 (16), 3454–3466.
- (64) Scholes *et al.* "Overcoming Film Quality Issues for Conjugated Polymers Doped with F₄TCNQ by Solution Sequential Processing: Hall Effect, Structural, and Optical Measurements" *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **2015**, 6 (23), 4786–4793.
- (65) Zhu *et al.* "Effects of Structural Order in the Pristine State on the Thermoelectric Power-Factor of Doped PBTTT Films" *Synthetic Metals*, **2012**, 162 (9–10), 788–793.
- (66) Ade *et al.* "Polarized X-Ray Scattering Reveals Non-Crystalline Orientational Ordering in Organic Films" *Nature Materials*, **2012**, 11 (6), 536–543.
- (67) Ushirokita *et al.* "In-Plane Thermal Conductivity Measurement of Conjugated Polymer Films by Membrane-Based AC Calorimetry" *Chemical Letters*, **2016**, 45, 735–737.
- (68) Campoy-Quiles *et al.* "Reduction of the Lattice Thermal Conductivity of Polymer Semiconductors by Molecular Doping" *ACS Energy Letters*, **2020**, 5 (9), 2972–2978
- (69) Chiesa *et al.* "Frequency-Domain Thermoreflectance Method for the Characterization of Thermal Properties" *Review of Scientific Instruments*, **2009**, 80 (9), 094901.
- (70) Hwang *et al.* "What Is the Thermal Conductivity Limit of Silicon Germanium Alloys?" *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2016**, 18 (29), 19544–19548.
- (71) Cahill *et al.* "Suppression of Thermal Conductivity in In_xGa_{1-x}N Alloys by Nanometer-Scale Disorder" *Applied Physics Letters*. **2013**, 102 (12), 121906.
- (72) Zhu *et al.* "The Intrinsic Disorder Related Alloy Scattering in ZrNiSn Half-Heusler Thermoelectric Materials" *Scientific Reports*, **2014**, 4 (1), 6888.
- (73) Shi *et al.* "Significant Electronic Thermal Transport in the Conducting Polymer Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene)" *Advanced Materials*, **2015**, 27 (12), 2101–2106.
- (74) Brinkmann *et al.* "Large Scale Alignment and Charge Transport Anisotropy of PBTTT Films Oriented by High Temperature Rubbing" *Macromolecules*, **2013**, 46 (10), 4014–4023.
- (75) Brinkmann *et al.* "Versatile Method to Fabricate Highly In-Plane Aligned Conducting Polymer Films with Anisotropic Charge Transport and Thermoelectric Properties: The Key Role of Alkyl Side Chain Layers on the Doping Mechanism" *Advanced Function Materials*, **2017**, 27 (25), 1700173.
- (76) Brinkmann *et al.* "Impact of Alkyl Side Chain Length on Doping Kinetics, Thermopower and Charge Transport Properties in Highly Oriented F4TCNQ-Doped PBTTT Films" *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2019**, 11, 5, 4942–4953.

- (77) Brinkmann *et al.* "Bringing Conducting Polymers to High Order: Toward Conductivities beyond 10^5 S Cm^{-1} and Thermoelectric Power Factors of $2 \text{ MW m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ " *Advanced Energy Materials*, **2019**, 9 (24), 1900266.
- (78) Podzorov *et al.* "Doping of Conjugated Polythiophenes with Alkyl Silanes" *Advanced Functional Materials*, **2009**, 19 (12), 1906–1911.
- (79) Brinkmann *et al.* "Influence of dopant size and doping method on the structure and thermoelectric properties of PBTTT films doped with F6TCNNQ and F4TCNQ" *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, **8**, 16470–16482.
- (80) Brédas *et al.* "Oligothiophene Radical Cations: Polaron Structure in Hybrid DFT and MP2 Calculations" *International Journal of Quantum Chemistry*, **2003**, 91 (3), 350–354.
- (81) Schwartz *et al.* "Evaporation vs Solution Sequential Doping of Conjugated Polymers: F4TCNQ Doping of Micrometer-Thick P3HT Films for Thermoelectrics" *Journal of Physical Chemistry C*, **2019**, 123 (37), 22711–22724.
- (82) Müller *et al.* "Bulk Doping of Millimeter-Thick Conjugated Polymer Foams for Plastic Thermoelectrics" *Advanced Functional Materials*, **2017**, 27 (47), 1704183.
- (83) Müller *et al.* "Polar Side Chains Enhance Processability, Electrical Conductivity, and Thermal Stability of a Molecularly p-Doped Polythiophene" *Advanced Materials*, **2017**, 29 (24), 1700930.
- (84) Müller *et al.* "Double Doping of Conjugated Polymers with Monomer Molecular Dopants" *Nature Materials*, **2019**, 18 (2), 149–155.
- (85) Nielsen *et al.* "Effect of Polar Side Chains on Neutral and P-Doped Polythiophene" *Journal of Materials Chemistry C*, **2020**, 8 (45), 16216–16223.
- (86) Thelakkat *et al.* "Polymer Thermoelectrics: Opportunities and Challenges" *Macromolecules*, **2020**, 53, 10, 3632–3642.
- (87) Pemberton *et al.* "Thermally Induced Formation of HF_4TCNQ^- in F_4TCNQ^- Doped Regioregular P3HT" *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **2020**, 11 (16), 6586–6592.
- (88) Janssen *et al.* "The Synthesis, Oxidation, and Electronic Spectra of Four Dithienothiophenes" *The Journal of Organic Chemistry*, **1971**, 36, 12, 1645–1648.
- (89) Smith *et al.* "Thienothiophenes. Part 2. 1 Synthesis, Metallation and Bromine→lithium Exchange Reactions of Thieno[3,2- b]Thiophene and Its Polybromo Derivatives" *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, **1997**, 0 (22), 3465–3470.
- (90) Goto *et al.* "Optical Activity of Heteroaromatic Conjugated Polymer Films Prepared by Asymmetric Electrochemical Polymerization in Cholesteric Liquid Crystals: Structural Function for Chiral Induction" *Macromolecules*, **2013**, 46 (6), 2078–2091.
- (91) Matzger *et al.* "Facile and Scalable Synthesis of the Fused-Ring Heterocycles Thieno[3,2-b]Thiophene and Thieno[3,2-b]Furan" *Organic Letters*, **2009**, 11 (14), 3144–3147.
- (92) Seyferth *et al.* "The Grignard Reagents" *Organometallics*, **2009**, 28 (6), 1598–1605.
- (93) Walker *et al.* "Composition of Grignard compounds. VI. Nature of association in tetrahydrofuran and diethyl ether solutions" *Journal of the American Chemical Society*, **1969**, 91, 14, 3845–3850.
- (94) Westerhausen *et al.* "1,4-Dioxane Adducts of Grignard Reagents: Synthesis, Ether Fragmentation Reactions, and Structural Diversity of Grignard Reagent/1,4-Dioxane Complexes" *Organometallics*, **2009**, 28 (19), 5814–5820.

- (95) Tamaoki *et al.* "Palladium-Catalyzed C–H Homocoupling of Bromothiophene Derivatives and Synthetic Application to Well-Defined Oligothiophenes" *Journal of the American Chemical Society*, **2006**, *128* (33), 10930–10933.
- (96) Cramer *et al.* "Dehalogenation of Aromatics by Nucleophilic Aromatic Substitution" *Environmental Science and Technology*, **2014**, *48* (18), 10904–10911.
- (97) Guo *et al.* "Materials Design via Optimized Intramolecular Noncovalent Interactions for High-Performance Organic Semiconductors" *Chemistry of Materials*, **2016**, *28* (7), 2449–2460.
- (98) Miller *et al.* "Polymerized 3-Methoxythiophene. A Processable Material for the Controlled Release of Anions" *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. **1985**, *2*, 90–92.
- (99) Yoon *et al.* "Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers" *Polymers*, **2017**, *9* (12), 150.
- (100) Gierschner *et al.* "EDOT-Type Materials: Planar but Not Rigid" *The Journal of Physical Chemistry A*, **2008**, *112* (51), 13282–13286.
- (101) Mathisen *et al.* "The crystal structure of lower n-paraffins. I. n-Octane" *Acta Chemica Scandinavica*, **1961**, *15*, 1747–1754.
- (102) Kirby *et al.* "Bond length and reactivity. Variable length of the carbon-oxygen single bond" *Journal of the American Chemical Society*, **1984**, *106* (21), 6197–6200.
- (103) Craig *et al.* "Eclipsed Exocyclic Carbon-Oxygen Bonds in the Hexamethyl Ether of Scyllo-Inositol. X-Ray Crystallographic and NMR Studies" *Carbohydrate Research*, **1995**, *272* (2), 141–148.
- (104) Brinkmann *et al.* "High-Temperature Rubbing: A Versatile Method to Align π -Conjugated Polymers without Alignment Substrate" *Macromolecules*, **2014**, *47* (12), 3871–3879.
- (105) Phillips *et al.* "Solution Dimerization of the Tetracyanoquinodimethane Ion Radical" *Journal of Chemical Physics*. **1965**, *43* (9), 2927–2929.
- (106) Spano *et al.* "Expanded Theory of H- and J-Molecular Aggregates: The Effects of Vibronic Coupling and Intermolecular Charge Transfer" *Chemical Reviews*, **2018**, *118* (15), 7069–7163.
- (107) Moulé *et al.* "Quantitative Measurements of the Temperature-Dependent Microscopic and Macroscopic Dynamics of a Molecular Dopant in a Conjugated Polymer" *Macromolecules*, **2017**, *50* (14), 5476–5489.
- (108) Xu *et al.* "Unique Polymorphism of Oligothiophenes" *Advanced Materials*, **2007**, *19*, 3240–3243
- (109) McGehee *et al.* "Use of X-Ray Diffraction, Molecular Simulations, and Spectroscopy to Determine the Molecular Packing in a Polymer-Fullerene Bimolecular Crystal" *Advanced Materials*, **2012**, *24* (45), 6071–6079.
- (110) Brinkmann *et al.* "Structural Model of Regioregular Poly(3-Hexylthiophene) Obtained by Electron Diffraction Analysis" *Macromolecules*, **2010**, *43* (11), 4961–4967.
- (111) Chabinyč *et al.* "Impact of the Doping Method on Conductivity and Thermopower in Semiconducting Polythiophenes" *Advanced Energy Materials*, **2015**, *5* (4), 1401072.
- (112) Spano *et al.* "Polaron Delocalization in Conjugated Polymer Films" *Journal of Physical Chemistry C*, **2016**, *120* (21), 11394–11406.
- (113) Spano *et al.* "Spectral Signatures and Spatial Coherence of Bound and Unbound Polarons in P3HT Films: Theory Versus Experiment" *Journal of Physical Chemistry C*, **2018**, *122* (31), 18048–18060.

- (114) Schwartz *et al.* "Dodecaborane-Based Dopants Designed to Shield Anion Electrostatics Lead to Increased Carrier Mobility in a Doped Conjugated Polymer" *Advanced Materials*, **2019**, 31 (11), 1805647.
- (115) Vandewal *et al.* "Polymer:Fullerene Bimolecular Crystals for Near-Infrared Spectroscopic Photodetectors" *Advanced Materials*, **2017**, 29 (33), 1702184.
- (116) Sirringhaus *et al.* "Photoconductivity anisotropy study in uniaxially aligned polymer based planar photodiodes" *Organic Electronics*, **2012**, 13, 36-42
- (117) Gomez *et al.* "Direct Measurements of Exciton Diffusion Length Limitations on Organic Solar Cell Performance" *Chemical Communications*,. **2012**, 48 (47), 5859–5861.
- (118) Chakrabarti *et al.* "Green Light Sensitive Au/PBTTT-C14/OTS/SiO₂/Si/Ag MOS Capacitor" *IEEE Photonics Technology Letters*, **2020**, 32 (17), 1045–1048.
- (119) Takashima *et al.* "Solvent driven performance in thin floating-films of PBTTT for organic field effect transistor: Role of macroscopic orientation" *Organic Electronics*, **2017**, 43, 240-246.
- (120) Grell *et al.* "Electrochemical Gating of a Hydrophobic Organic Semiconductor with Aqueous Media" *Thin Solid Films*, **2019**, 669, 665–669.

Projets annexes

A côté de cette étude principale sur la série des PBTTT à chaîne éther, j'ai été amené à toucher à de nombreux autres projets. Certains sont directement liés à la thématique de la thermoélectricité telle qu'on la travaille au sein du consortium. C'est le cas par exemple des tentatives de synthèse du F_8TCNAQ , ou de nouveaux dérivés de la série des PBTTT. Pour d'autres il s'est agi de s'impliquer dans des projets différents développés au laboratoire. C'est ainsi que j'ai pratiqué un peu la chimie du thiazole. Ce second chapitre a pour objectif de présenter brièvement ces différents développements, qui ne sont pas dénués d'intérêt et devraient donner dans un avenir proche des résultats valorisables.

F_8TCNAQ

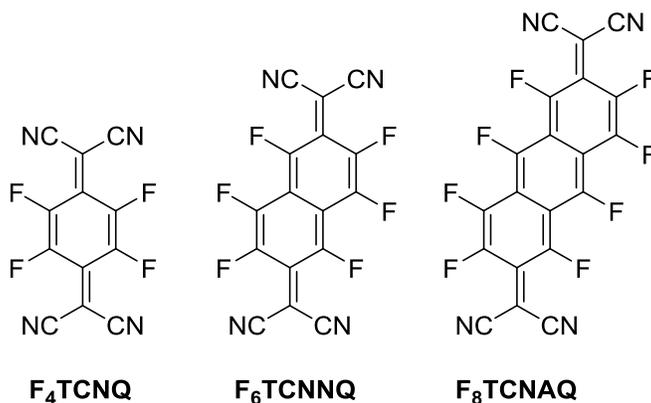


Figure 1. Structures du F_4TCNQ , F_6TCNNQ et F_8TCNAQ .

Notre étude sur la comparaison entre les dopants F_4TCNQ et F_6TCNNQ ayant montré un net avantage en faveur du F_6TCNNQ , probablement en raison d'une affinité électronique plus élevée¹. Nous avons souhaité poursuivre cette étude par l'utilisation de son homologue de taille supérieure, possédant donc un cœur anthracène, le F_8TCNAQ . Nous avons commencé par effectuer des calculs DFT (sur le F_4TCNQ , F_6TCNNQ et F_8TCNAQ) afin d'en estimer les niveaux d'énergies. Nous pensons que l'augmentation de la délocalisation apportée par le cœur anthracène nous aurait permis d'augmenter encore l'affinité électronique, comme c'est le cas

entre le F₄TCNQ et le F₆TCNNQ. Mais les calculs ont donné une autre tendance : $AE_{F_4TCNQ} = 5,33$ eV < $AE_{F_8TCNAQ} = 5,34$ eV < $AE_{F_6TCNNQ} = 5,39$ eV. Il semble donc que l'augmentation de la délocalisation électronique ne permette pas de compenser la « dilution » des effets électroattracteurs des groupements dicyanométhylène présents à chaque extrémité. Les calculs DFT ne sont pas infailibles (particulièrement lorsqu'ils sont réalisés par des non-experts), cependant il est fort probable que cette molécule ne présente pas un caractère électroattracteur plus marqué que le F₆TCNNQ. Néanmoins il peut s'avérer utile pour notre étude de posséder une banque de dopants qui possèdent des affinités électroniques comparables mais dont les dimensions diffèrent. Ainsi, nous pourrions comparer l'orientation préférentielle des radicaux anions, la possible influence de la taille du dopant sur la délocalisation électronique du polaron (comme suggéré par d'autres études²), la cinétique de diffusion, le taux d'agrégation... La synthèse de cette molécule n'ayant à notre connaissance jamais été réalisée, il nous a d'abord fallu mettre au point une stratégie de synthèse. Notre première idée a été de reprendre la stratégie de synthèse du F₆TCNNQ publiée par Koech *et al.* que nous maîtrisons parfaitement (Figure 2)³, le F₆TCNNQ utilisé dans le chapitre précédent étant par ailleurs synthétisé dans notre laboratoire.

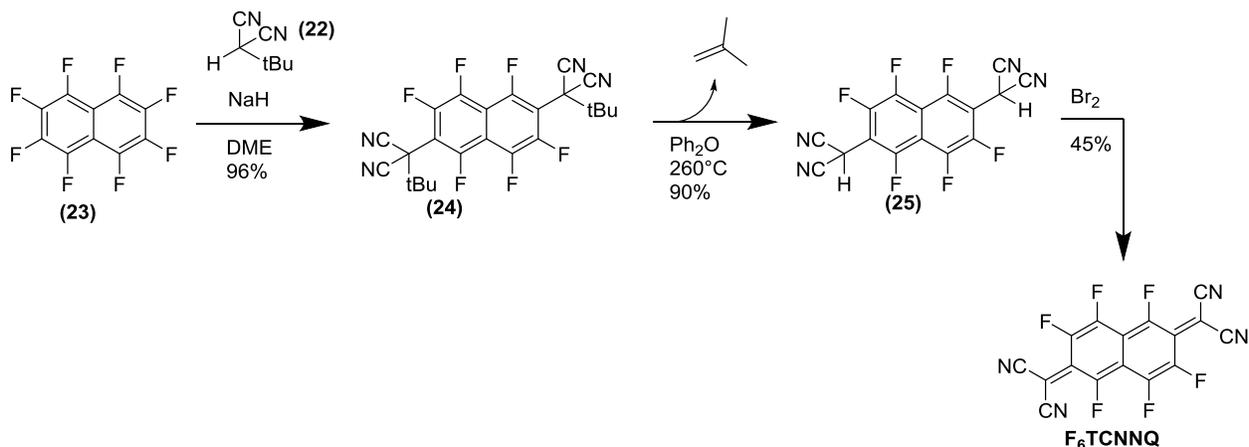


Figure 2. Schéma de synthèse du F₆TCNNQ publié par Koech *et al.* 2010.

Celle-ci commence par la double réaction de substitution nucléophile aromatique (S_NAr) entre l'anion du *tert*-butylmalononitrile (formé par déprotonation entre le *tert*-butylmalononitrile (22) et NaH) et le perfluoronaphtalène (PFN) (23) pour donner le produit di-substitué (24) avec un

rendement de 96% (Figure 2). Les groupements *t*-butyle sont ensuite éliminés par décomposition thermique dans le diphényle éther à 260 °C pour donner le 2,6-dimalononitrile-perfluoronaphtalène (**25**). Ce produit est ensuite oxydé par le dibrome pour donner le F₆TCNNO. Cette réaction s'accompagne d'un changement de couleur (du blanc au rouge/violet), signe d'une augmentation de la longueur de délocalisation électronique jusqu'aux fonctions nitrile (-CN), ce qui confère à la molécule une structure quinoïdale responsable d'un abaissement significatif des niveaux d'énergie. Le rendement de la di-substitution est impressionnant si l'on considère le nombre de sites réactif possible sur le PFN (**23**). Cependant de précédentes études ont montré que les S_NAr avaient lieu majoritairement sur les positions équatoriales (en position 2, 3, 6, 7) et non sur les positions axiales (1, 4, 5, 8) du PFN⁴. En revanche, il n'y a aucune étude qui rationalise la position de la deuxième attaque nucléophile. Tout d'abord il est possible que la position 3 soit bloquée par l'encombrement stérique du groupement en position 2, mais il reste encore le choix entre les positions 6 et 7. Cette sélectivité peut s'expliquer par l'absence d'effets électroniques du groupement en position 2 et par le caractère mésomère donneur du fluor (+M) qui tend à enrichir et donc à désactiver la position 7 (Figure 3).

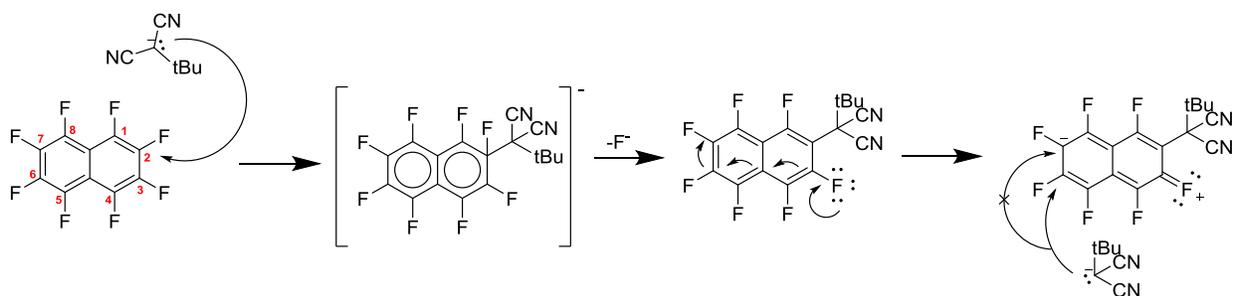


Figure 3. Mécanisme réactionnel permettant d'expliquer la haute régiosélectivité de la double substitution nucléophile aromatique.

Synthèse

A première vue, il nous suffit, pour synthétiser le F₈TCNAQ, de remplacer le PFN par du perfluoroanthracène (PFA) (**31**). Nous nous sommes assurés que ce dernier possède un comportement similaire vis-à-vis de la S_NAr, à savoir une substitution en position équatoriale, de précédentes études ont montré que c'était le cas⁵. La deuxième substitution sera donc très certainement gouvernée de la même façon que sur le PFN, par l'absence d'effet mésomère du groupement en position équatoriale. A priori, la seule difficulté pour nous est donc d'obtenir du

PFA. A l'inverse du PFN, celui-ci n'est pas commercial, il nous faut donc trouver une voie de synthèse. Lorsque nous avons débuté ce projet, la littérature sur le sujet du PFA n'était pas récente et la seule voie de synthèse proposée faisait intervenir des réactifs hautement toxiques (fluorure d'hydrogène anhydre et tétrafluorure de soufre), qui ne sont pas disponibles auprès des fournisseurs de réactifs classiques, mais aussi des conditions réactionnelles difficiles à mettre en œuvre au laboratoire (autoclave résistant à la corrosion à 160 °C et 700 bars) (Figure 4)⁶.

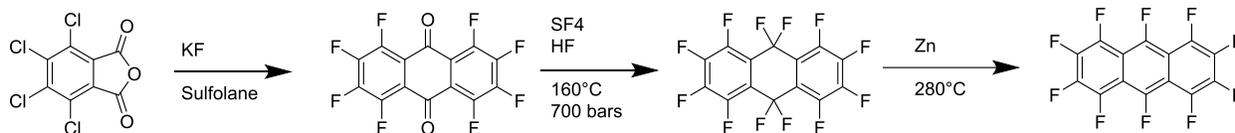


Figure 4. Synthèse du PFA proposée dans la littérature.

Nous avons donc cherché une voie de synthèse alternative. La synthèse d'un dérivé proche du PFA, le 9,10-dichlorooctafluoroanthracène (**30**) a été décrite par Tannaci *et al.*⁷. A partir de cet intermédiaire, il est probablement possible de substituer les deux atomes de chlore par des atomes de fluor, par S_NAr . Cette réaction est couramment nommée « procédé HALEX » pour *halogen exchange* dans l'industrie. Le principe est de faire réagir un aromatique chloré sur des fluorures inorganiques (KF, NaF) en présence d'un solvant polaire (DMSO, sulfolane) capable de dissocier les ions et de supporter de fortes températures (≈ 200 °C). La synthèse du 9,10-dichlorooctafluoroanthracène (**30**) démarre par la formation de l'anhydride tétrafluorophthalique (**27**) par déshydratation de l'acide tétrafluorophthalique (**26**) en présence de chlorure de thionyle (Figure 5). Celle-ci se poursuit par la condensation bimoléculaire de l'anhydride tétrafluorophthalique (**27**) pour donner l'octafluoroantraquinone (**28**). La chloration des fonctions carbonyles est effectuée en présence de pentachlorure de phosphore et de d'oxyde de dichlorophénylphosphine pour donner la 9,9,10,10-tétrachloro-9,10-dihydro-octafluoroanthracène (**29**). Celle-ci est ensuite réduite par la *n*-méthylpyrrolidone en milieu acide pour donner la 9,10-dichloro-octafluoroanthracène (**30**). La dernière étape est donc la substitution nucléophile des positions chlorées par des fluors. Notre première tentative a consisté à faire réagir du fluorure de potassium sur la 9,10-dichloro-octafluoroanthracène (**30**) dans le sulfolane à 200 °C. Après 2 heures, la réaction n'était pas complète et de nombreux produits secondaires non identifiés étaient présents. Nous avons donc fait une deuxième

tentative en rajoutant au mélange réactionnel un éther couronne (18-crown-6) capable de chélater les ions K^+ afin d'augmenter la nucléophilie des ions fluorures. Cette réaction nous a donné entière satisfaction, elle s'est complétée en 10 minutes avec un rendement supérieur à 80 % après purification sur colonne chromatographique.

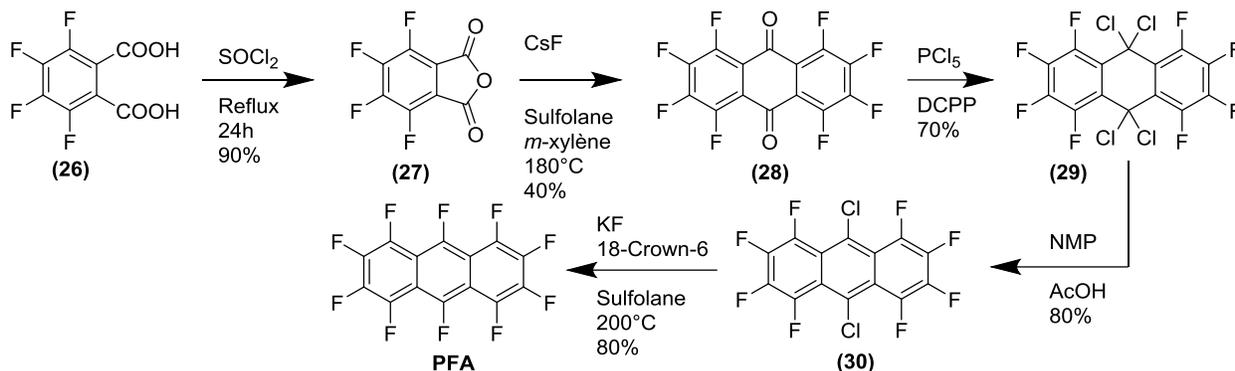


Figure 5. Voie de synthèse du PFA développée durant cette thèse.

Nous avons donc ensuite tenté de greffer les groupements *t*-butylmalononitrile dans les conditions élaborées pour la synthèse du F_6 TCNNQ. Malheureusement, la réactivité du PFA est différente de celle du PFN et nous n'avons obtenu que des produits secondaires dans ces conditions. Alors que l'ajout du PFN sur la solution d'anion du *t*-butylmalononitrile ne provoque aucun changement de couleur, l'addition du PFA sur cette même solution donne instantanément une couleur violette sombre. Celle-ci persiste jusqu'à la dilution du mélange réactionnel (dans l'eau par exemple). Il est fort probable que cette couleur soit la conséquence d'une réaction de transfert d'électron, de l'anion du *t*-butylmalononitrile vers la LUMO du PFA empêchant ainsi toute possibilité de S_NAr . En effet, nous avons calculé par DFT les niveaux d'énergies LUMO du PFA et du PFN qui sont respectivement de -2,8 eV et -2,1 eV. La différence d'affinité électronique entre ces deux molécules justifie cette différence de réactivité. Nous avons malgré tout tenté différentes conditions réactionnelles (solvants, bases) sans parvenir à des résultats concluants. Nous avons donc abandonné l'idée de synthétiser ce nouveau dopant.

Cependant, ce travail n'a pas été totalement vain, le PFA étant très mal décrit dans la littérature, il est par conséquent difficile de s'en procurer. Durant ce travail sur les polycycles aromatiques perfluorés, nous avons découvert quelques articles publiés par le groupe de Marder *et al.*, en Allemagne, qui travaille depuis plus de vingt ans sur la caractérisation de cocristaux de type

arène/perfluoroarène⁸⁻¹⁰. Récemment, ils ont découvert que ce type de cocristaux était susceptible de polymériser lorsque soumis à de très hautes pressions. C'est notamment le cas des cocristaux naphthalène/PFN¹¹. Nous avons donc pris contact avec ce groupe et proposé de leur fournir du PFA pour une nouvelle étude. Ils ont sauté sur l'occasion. Depuis, ils ont préparé et caractérisé par DRX des monocristaux de PFA. Et ils ont réussi à produire différents cocristaux tels que PFA/naphthalène, PFA/anthracène, PFA/pyrène ou encore PFA/triphénylène. Des polymérisations sous haute pression accompagnées de mesures de DRX au synchrotron ont été réalisées sur ces cocristaux et devraient aboutir prochainement à la publication d'un nouvel article.

Le thiazole

Notre groupe s'intéresse depuis quelques années à l'utilisation du thiazole pour des applications en matériaux semi-conducteurs organiques. Cette unité est intéressante puisqu'elle possède une géométrie très proche du thiophène, mais des propriétés différentes. Il a été montré que la présence d'un atome d'azote dans le cycle, du fait de son importante électronégativité, tend à augmenter conjointement l'affinité électronique et le potentiel d'ionisation des matériaux π -conjugués dans lesquels une unité thiophène a été remplacée par une unité thiazole^{12,13}. Certains des matériaux couramment utilisés par notre équipe de recherche, et qui ont permis l'obtention de bons résultats, possèdent des cycles thiophènes. La substitution des cycles thiophènes par des cycles thiazoles sur ces matériaux a donc tout naturellement constitué un objectif durant cette thèse. La chimie de ce motif, du fait de sa dissymétrie, est plus complexe que celle du thiophène et nécessite le développement de stratégies de synthèse particulières, que nous allons tenter de présenter ici.

PBTzTzTz

Nous avons vanté les mérites du PBTzTzTz dans tout le premier chapitre de cette thèse, en raison notamment de ces excellentes propriétés thermoélectriques dues en partie à sa très bonne structuration. Les résultats que nous avons obtenus sur le PBTzTzTz sont très encourageants. Néanmoins, la fabrication de dispositifs thermoélectriques fonctionnels requiert l'utilisation de semi-conducteurs de type *p* autant que de type *n*. Pour le moment, les performances

thermoélectriques des semi-conducteurs organiques de type *n* sont largement inférieures à celles mesurées sur les types *p*. Afin de s'attaquer à cette problématique nous avons eu l'idée de substituer les cycles aromatiques thiophènes du PBTTT par des unités thiazoles, dont l'affinité électronique plus élevée pourrait permettre d'obtenir un polymère type *n* présentant une structure proche du PBTTT. Il est intéressant de noter que beaucoup de matériaux de type *n*, et particulièrement parmi les polymères, sont constitués d'une alternance de motifs riches et pauvres en électrons. Il existe très peu d'homopolymères en raison notamment d'outils de synthèse inadaptés, comme nous aurons l'occasion d'en discuter plus loin. Si l'approche macromoléculaire consistant à alterner des motifs pauvres et riches en électrons est intéressante dans le domaine du photovoltaïque, puisqu'elle permet d'ajuster assez finement les propriétés optoélectroniques, il est probable qu'elle ne soit pas propice à la bonne délocalisation des polarons. Ceux-ci pouvant être « piégés » par la présence de sites électronégatifs le long de la chaîne conjuguée²⁵. Le polymère dérivé du PBTTT et composé uniquement de cycles thiazoles, peut être considéré comme un modèle d'homopolymère déficient en électrons, puisque les deux comonomères bithiazole et thiazolo[5,4-*d*]thiazole possèdent des affinités électroniques proches.

Synthèse

Ce polymère, que nous appelons PBTzTzTz n'a pour le moment jamais été synthétisé. Nous avons donc commencé par imaginer une stratégie de synthèse. Celle-ci est directement inspirée de la synthèse du PBTTT et consiste à copolymériser par couplage de Stille le 2,5-bis(trimethylstannyl)thiazolo[5,4-*d*]thiazole (**41**) et le 5,5'-dibromo-4,4'-dialkyl-2,2'-bithiazole (**35**). La synthèse de 5,5'-dibromo-4,4'-dialkyl-2,2'-bithiazole a déjà été reportée dans la littérature. Elle commence par la préparation d'une α -bromocétone, possédant une chaîne *n*-alkyle de longueur adéquate. Nous avons choisi de greffer des chaînes tétradecyle (donc en C₁₄) un peu plus longue que le PBTTT-C₁₂ de référence, car nous avons anticipé une diminution de la solubilité du polymère en raison de l'augmentation de la polarité du squelette conjugué (favorable au π -stacking). Nous avons préparé la 1-bromohexadécane-2-one (**33**) à partir de l'héxadécène (**32**) par une séquence de bromation-oxydation en *one-pot* par le NBS puis par CrO₃. La condensation de celle-ci sur le dithiooxamide donne le 4,4'-ditétradecyl-2,2'-bithiazole (**34**).

La dernière étape est une bromation des positions 5 et 5' par le dibrome pour donner le 5,5'-dibromo-4,4'-ditétradecyl-2,2'-bithiazole (**35**). La préparation du 2,5-bis(triméthylstannyl)thiazolo[5,4-*d*]thiazole (**41**) n'a pour le moment jamais été reportée dans la littérature. En revanche, la synthèse du motif 2,5-dibromothiazolo[5,4-*d*]thiazole (**40**) est documentée. A partir de ce synthon, nous pouvons envisager une réaction d'échange halogène-lithium par le *n*-BuLi suivie d'une transmétallation par le chlorure de triméthylétain. La préparation du 2,5-dibromothiazolo[5,4-*d*]thiazole (**40**) débute par la condensation entre le furfural (**36**) et le dithiooxamide qui permet de former le bicyclic thiazolo[5,4-*d*]thiazole flanqué des groupements furfuryl (**37**).

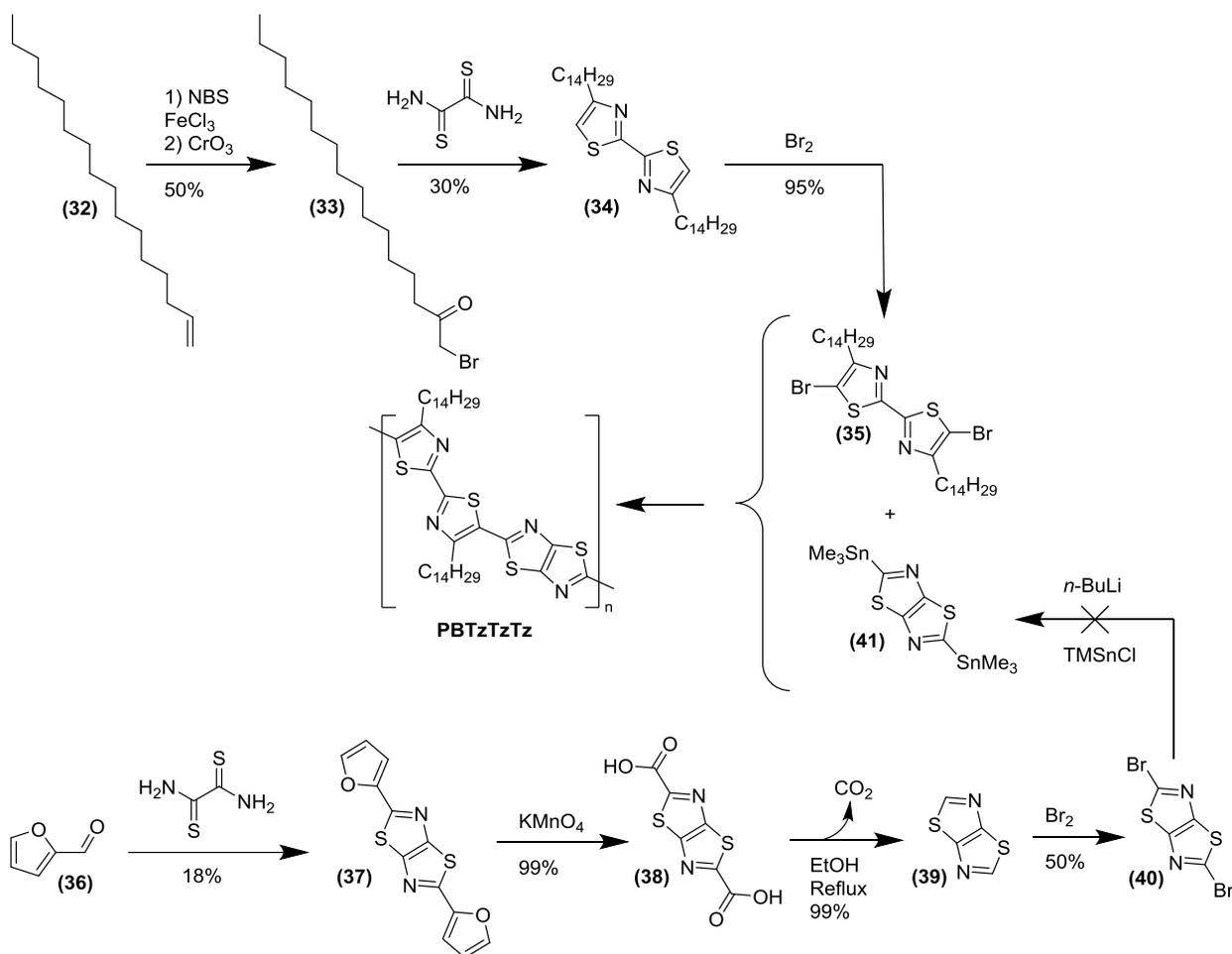


Figure 6. Stratégie de synthèse du PBTzTzTz calquée sur celle du PBTTT.

Les furanes sont ensuite ouverts par oxydation en présence de KMnO_4 pour former le diacide (**38**). Celui-ci est ensuite décarboxylé par un simple reflux dans l'éthanol. La décarboxylation de composés aromatiques nécessite généralement la présence de quinoline en quantité catalytique. Dans notre cas, l'instabilité des fonctions carboxyles est probablement due à la présence des azotes ainsi qu'au caractère électroattracteur du bicyclic thiazolo[5,4-*d*]thiazole. Le thiazolo[5,4-*d*]thiazole (**39**) est ensuite bromé par Br_2 pour former le 2,5-dibromothiazolo[5,4-*d*]thiazole (**40**). Nous avons donc ensuite tenté la stannylation de ce composé dans les conditions classiques (échange halogène-lithium par le *n*-BuLi à $-78\text{ }^\circ\text{C}$ dans l'éther puis ajout de chlorure de triméthylétain). L'ajout de *n*-BuLi provoque instantanément un changement de couleur de la solution (celle-ci devient bleu foncée). Ce changement de couleur n'est pas observé lors de la lithiation du thiéno[3,2-*b*]thiophène (**5**) et laisse présager d'une réaction parasite. S'agit-il encore une fois d'un transfert d'électrons ? Après l'ajout du chlorure de triméthylétain la solution est devenue marron foncée et nous n'avons pas réussi à isoler de traces de 2,5-bis(triméthylstannyl)thiazolo[5,4-*d*]thiazole (**41**). De nombreux essais ont été effectués, en variant certains paramètres comme la température ($-120\text{ }^\circ\text{C}$) ou le solvant (THF, mélange Trapp) sans plus de résultats. Il est documenté que les dérivés stannylés greffés sur des unités aromatiques déficientes en électrons possèdent une stabilité inférieure, ce qui peut expliquer en partie notre échec.

N'ayant pas accès au 2,5-bis(triméthylstannyl)thiazolo[5,4-*d*]thiazole (**41**), nous avons donc envisagé d'effectuer la polymérisation par couplage de Stille en inversant les fonctions réactives de nos monomères. Nous avons déjà en main le 2,5-dibromothiazolo[5,4-*d*]thiazole (**40**), il nous fallait donc réussir à stannyliser le 5,5'-dibromo-4,4'-ditétradécyl-2,2'-bithiazole (**35**). Généralement, la réaction d'échange halogène-lithium s'effectue en ajoutant goutte à goutte une solution de *n*-BuLi sur la solution du composé dilué dans un solvant étheré à $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Dans notre cas le 5,5'-dibromo-4,4'-ditétradécyl-2,2'-bithiazole (**35**) n'est pas suffisamment soluble et précipite hors de la solution. Nous avons donc procédé à l'envers, le *n*-BuLi a été dilué dans l'éther à $-78\text{ }^\circ\text{C}$ tandis que la solution de 5,5'-dibromo-4,4'-dialkyl-2,2'-bithiazole a été ajoutée goutte à goutte à température ambiante. Après l'ajout du chlorure de triméthylétain nous avons obtenu le 4,4'-ditétradécyl-5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiazole (**42a**). La purification de ce composé

est délicate (décomposition sur silice classique comme tous les dérivés stannylés) et des traces du dérivé mono-stannylé sont présentes dans le produit final à l'issue de multiples recristallisations. Sachant que les monomère mono-fonctionnalisés sont des agents de terminaisons des chaînes en croissance et peuvent donc faire chuter drastiquement les masses molaires, nous avons envisagé de les séparer par chromatographie d'exclusion stérique à recyclage. L'avantage de cette méthode est que la phase stationnaire de la colonne est inerte vis-à-vis des composés stannylés. En revanche, la différence de volume hydrodynamique entre les dérivés mono-fonctionnalisés et bi-fonctionnalisés (par les groupements triméthylstannyl) est trop faible pour pouvoir les séparer de cette manière. Nous avons donc fonctionnalisé notre 5,5'-dibromo-4,4'-dialkyl-2,2'-bithiazole (**35**) avec des groupements de type tributylstannyl beaucoup plus encombrants que les groupements triméthylstannyls et possédant une réactivité presque équivalente.

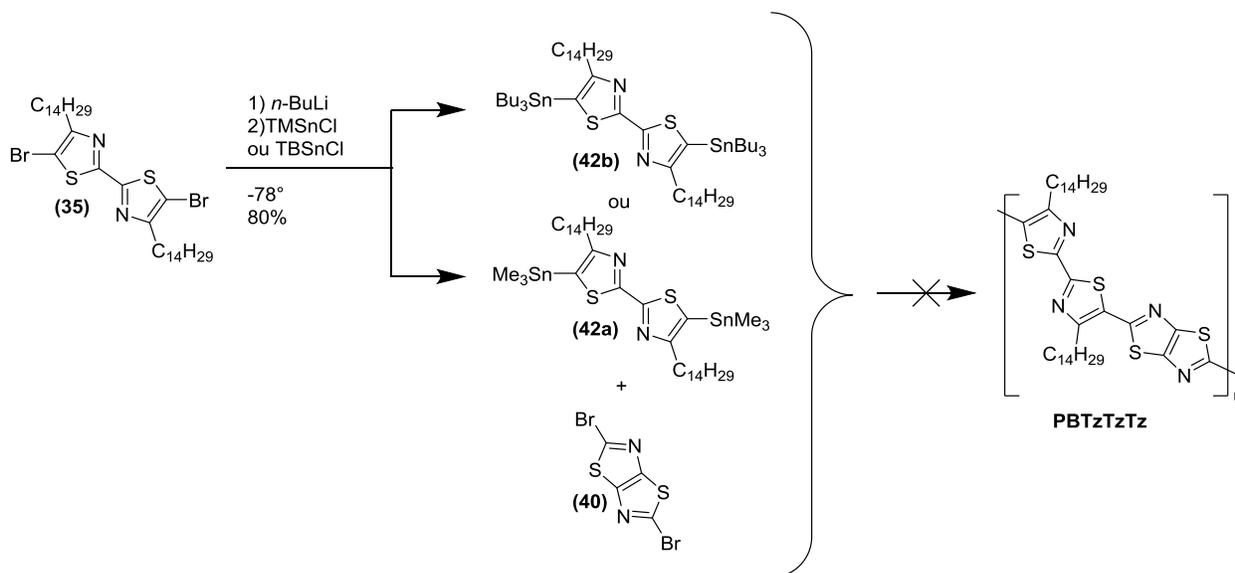


Figure 7. Stratégie de synthèse alternative du PBTzTzTz.

La purification par exclusion stérique nous a donné un monomère suffisamment pur pour l'étape de polymérisation. Malheureusement, le couplage entre le 4,4'-ditétradécyl-5,5'-bis(tributylstannyl)-2,2'-bithiazole (**42b**) et le 2,5-dibromothiazolo[5,4-*d*]thiazole (**40**), n'a pas fonctionné en dépit de l'excellente réputation de polyvalence du couplage de Stille. Nous avons également tenté le couplage avec le 4,4'-ditétradécyl-5,5'-bis(triméthylstannyl)-2,2'-bithiazole impur (**42a**) sans plus de résultats. Il est possible que cette absence de réactivité vienne du

caractère électro-déficient des monomères pouvant conduire à une baisse de la réactivité du catalyseur. En effet la réaction de Stille fait intervenir un cycle catalytique dont la dernière étape est une élimination réductrice lors de laquelle le palladium récupère deux électrons (Figure 7). La présence d'au moins un substituant capable de donner ces électrons est donc un prérequis. Il est donc possible dans notre cas que le motif thiazolo[5,4-*d*]thiazole tout comme le motif 2,2'-bithiazole ne soit pas suffisamment riche en électron pour permettre cette dernière étape. C'est une des limites à la polymérisation par couplage de Stille et celle-ci explique en grande partie la rareté des homopolymères de type *n*.

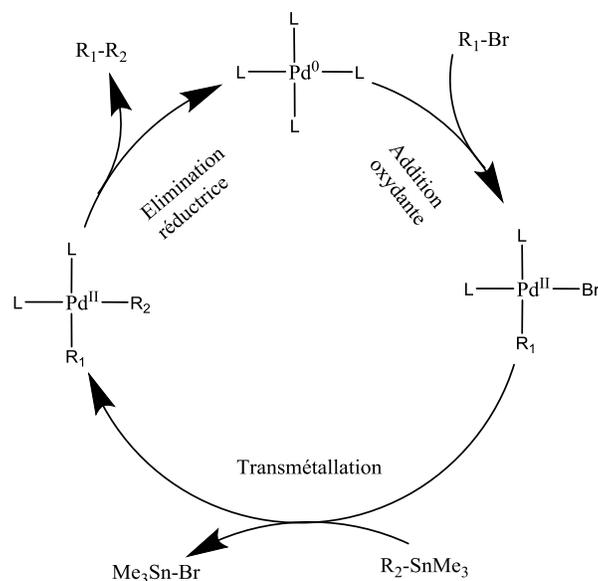


Figure 8. Cycle catalytique de la réaction de Stille.

Quelques études récentes ont montré que la DHAP (*direct hetero arylation polymerization*) pouvait être une solution et permettre la copolymérisation de monomères électrodéficients. Cette méthode consiste à polymériser un monomère dibromé avec un monomère non fonctionnalisé (par C-H activation)¹⁴. Un autre avantage de cette méthode est qu'elle ne nécessite pas la préparation de dérivés stannylés instables et toxiques. Cependant, elle est beaucoup moins polyvalente qu'un couplage de Stille ou même de Suzuki et nécessite une mise au point fine et laborieuse que nous n'avons pas encore eu le temps de réaliser. Une autre limitation à l'élaboration du PBTzTzTz est sa faible solubilité attendue, qui nécessitera l'utilisation de chaînes solubilisantes ramifiées plus encombrantes, rendant impossible l'interdigitation des chaînes latérales si profitable au PBTTT.

PBTzTT

Afin de valider l'hypothèse précédente concernant la faible réactivité des deux comonomères pauvres en électrons, nous avons tenté une polymérisation croisée entre le motif fusionné du PBTzTT, riche en électrons, (le 2,5-bis-triméthylstannyl-thiéno[3,2-*b*]thiophène (**6**)), et le bithiazole alkylé pauvre en électrons (5,5'-dibromo-4,4'-ditétradécyl-2,2'-bithiazole (**35**)). Cette polymérisation a parfaitement fonctionné et nous avons obtenu un polymère hybride de type donneur-accepteur, le PBTzTT-C₁₄ (Figure 7), jamais synthétisé jusqu'alors.

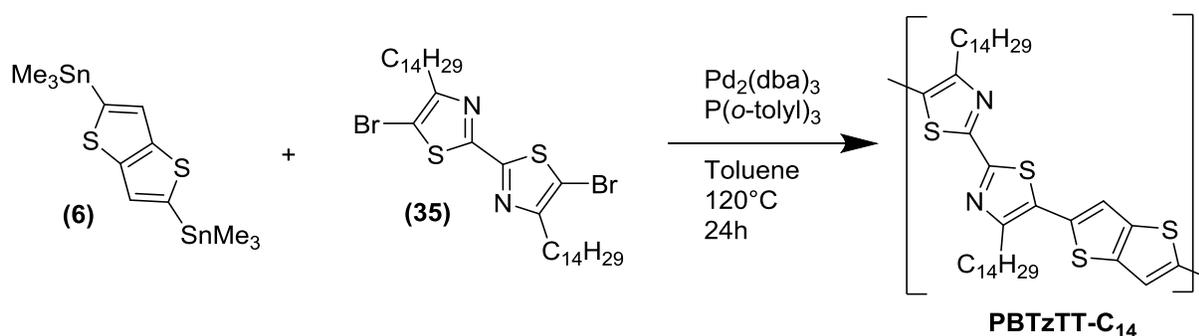


Figure 9. Schéma de synthèse du PBTzTT-C₁₄.

Ce PBTzTT présente une solubilité bien inférieure au PBTzTT, en raison de l'unité bithiazole qui génère un moment dipolaire fort, favorable au π -stacking.

Caractérisations

Etant donné la similarité structurale entre le PBTzTT et le PBTzTT, nous allons les comparer dans la suite de cette étude. Nous avons tout d'abord voulu connaître sa masse molaire, par SEC à 40 °C dans le TCB, celle-ci a été déterminée à 7000 kDa pour une polydispersité de 1,96. Cette masse est particulièrement élevée pour ce type de copolymère et est probablement le résultat d'une agrégation en solution qui reflète la faible solubilité du matériau. D'autres analyses à plus haute température (150 °C) devraient permettre d'obtenir des résultats plus cohérents.

La spectroscopie UV-Vis du PBTzTT-C₁₄ en film mince et en solution à température ambiante montre peu de différences en raison de la mauvaise solubilité du polymère (le polymère en solution est en réalité une suspension de particules agrégées) (Figure 10). Au contraire, le PBTzTT-C₁₂ présente un décalage bathochrome de 55 nm entre film mince et solution.

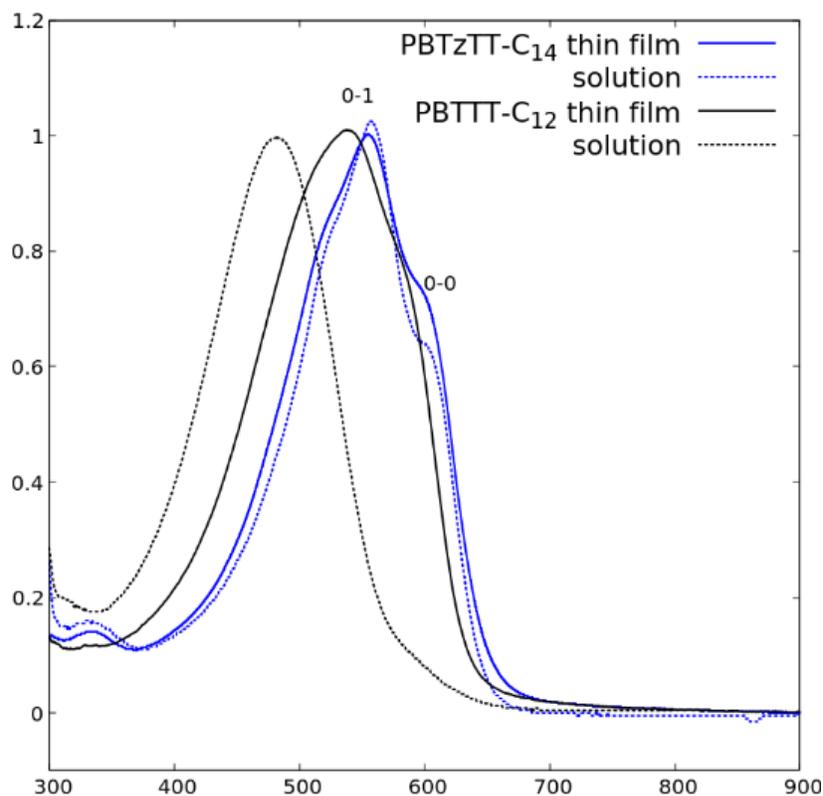


Figure 10. Spectres d'absorption du PBTzTT-C₁₄ et du PBTTT-C₁₂ en film mince et en solution dans l'*o*-DCB.

Les spectres du PBTzTT-C₁₄ présentent deux bandes vibroniques 0-0 et 0-1 à 600 nm et 560 nm, respectivement. On devine également un petit épaulement aux alentours de 520 nm. Ces bandes vibroniques sont le signe que le polymère s'auto-assemble de manière bien définie, chaque bande vibronique étant la marque d'un empilement supramoléculaire particulier. C'est le résultat de l'utilisation de l'unité bithiazole qui génère des moments dipolaires forts, favorables à l'auto-assemblage. A l'inverse du PBTTT-C₁₂ où l'allure des spectres est le résultat d'une distribution plus aléatoire des agencements supramoléculaires à l'état solide. Il nous est possible de déterminer la largeur de la bande interdite du PBTzTT-C₁₄ en considérant que le point d'intersection de la tangente du pied de bande avec l'axe des abscisses correspond au minimum énergétique requis pour atteindre le premier état excité. En film mince comme en solution celui-ci est de 650 nm soit 1,9 eV, donc quasi identique au PBTTT.

Nous avons effectué des mesures de potentiel redox par cyclovoltammétrie. La HOMO du PBTzTT-C₁₄ est de -5,43 eV soit 0,33 eV plus basse que celle du PBTTT-C₁₂ en raison du caractère électro-déficient des cycles thiazoles. En revanche il n'a pas été possible d'observer de vague de

réduction. En PESA, nous avons mesuré une HOMO à -5,26 eV, soit 0,43 eV inférieure au PBTTTC₁₂. A partir de la valeur de bande interdite mesurée optiquement, on peut extrapoler un niveau LUMO situé entre -3,35 et -3,5 eV. A ce stade, on ne peut pas franchement considérer ce nouveau PBTTT hybride comme un matériau de type *n*. Cependant, ce résultat valide le principe qui consiste à remplacer l'unité thiophène par une unité thiazole afin d'augmenter significativement l'affinité électronique d'un polymère.

Nous avons effectué des mesures de transport de charges en transistor sur ce polymère avec des dispositifs de type *bottom gate/bottom contact* dont la surface a préalablement été traitée à l'OTS afin de la rendre hydrophobe. Celui-ci présente un caractère ambipolaire avec des mobilités de trous comparables à celles du PBTTT-C₁₂ ($\mu_h = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ contre $\mu_h = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le PBTTT-C₁₂) et une mobilité d'électrons environ une décade inférieure à la mobilité des trous ($\mu_e = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

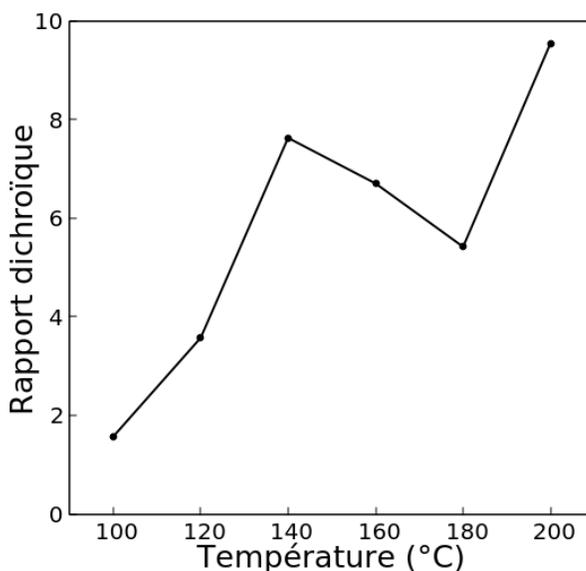


Figure 11. Rapport dichroïque du PBTTzTT obtenue en fonction de la température de broyage.

Nous avons effectué quelques études préliminaires de ce polymère avec le protocole de broyage et dopage séquentiel développé par l'équipe de Martin Brinkmann. Ce polymère présente une solubilité très nettement inférieure aux autres PBTTT. Cette différence de solubilité a entraîné

des difficultés pour le dépôt du polymère en film mince (par *blade coating*) et le film obtenu de cette façon n'était pas de bonne qualité. Nous avons néanmoins aligné ces films par broissage et obtenu des rapports dichroïques comparables avec ceux des PBTTT- C_x classiques (≈ 10) (Figure 11). Il est possible que des films d'une meilleure qualité nous permettent d'améliorer le processus d'alignement.

Nous avons également effectué des mesures de propriétés thermoélectriques après dopage (Figure 12). Il faut mentionner ici que l'augmentation du potentiel d'ionisation induit par l'utilisation du thiazole rend le dopage par F_6TCNNQ totalement inopérant. Nous avons donc utilisé un dopant possédant une affinité électronique beaucoup plus importante, il s'agit du Tris(4-bromophenyl)ammoniumyl hexachloroantimonate, plus communément appelé « Magic blue »¹⁵.

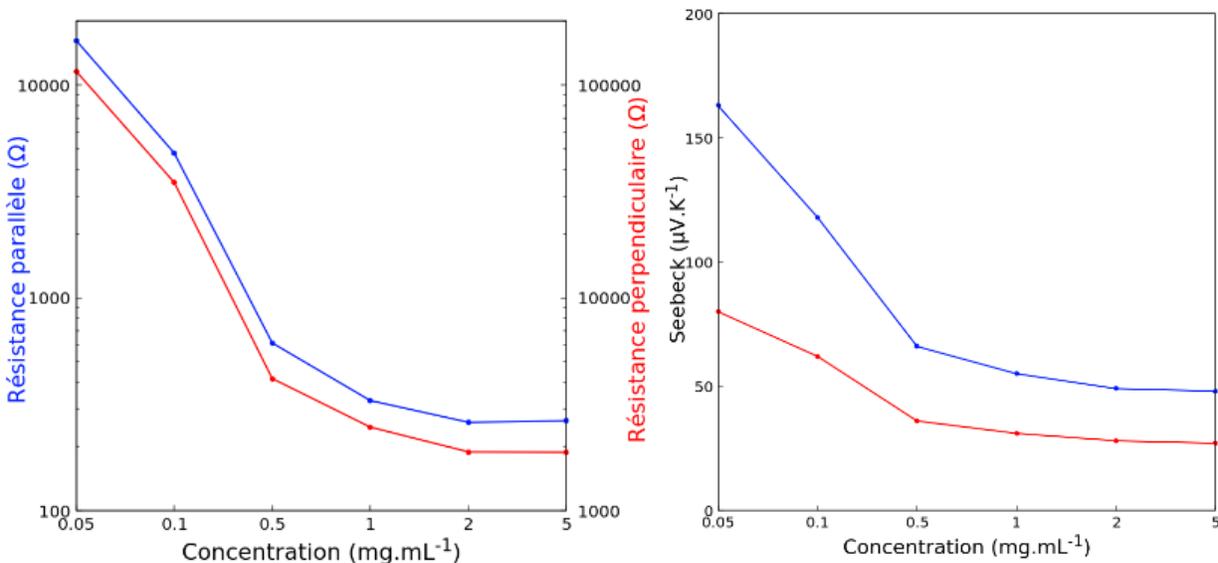


Figure 12. Résistances et coefficients de Seebeck obtenus sur un film de PBTzTT brossé (DR = 10) et dopé par Magic blue, dans la direction parallèle (bleu) et perpendiculaire (rouge).

L'épaisseur du film de PBTzTT utilisé dans cette étude préliminaire n'a pas encore été déterminée, nous ne pouvons donc pas remonter à la conductivité électrique ou au facteur de puissance. D'après notre expertise on peut néanmoins affirmer que le film utilisé présente une épaisseur comprise entre 50 et 100 nm. Ce qui nous permet de dire que la conductivité électrique du film en parallèle à taux de dopage maximale est comprise dans l'intervalle $\sigma_{//} \approx 300-600 \text{ S.cm}^{-1}$. Avec un coefficient de Seebeck de 50 μV.K^{-1} , cela correspond donc à un facteur de puissance

comprit entre $PF_{//} \approx 75\text{-}150 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$. Ces résultats sont très modestes en comparaison avec ceux obtenus sur les PBTtT, mais les films étudiés présentaient beaucoup de défauts macroscopiques et il est possible que l'utilisation d'une technique de dépôt plus adaptée permette l'obtention de meilleurs résultats. Cette faible conductivité électrique peut également être le reflet d'une moins bonne délocalisation des polarons attendue chez les copolymères de type donneur-accepteur alternés^{12,25}. Ce PBTzTT est toujours en cours d'étude au moment de la rédaction de ce manuscrit.

PF2-Tz

Notre équipe possède également une expertise dans le domaine du photovoltaïque organique. En particulier, ces dernières années, un polymère donneur d'électrons efficace, le PF2, a été étudié en profondeur^{16,17}. Ce polymère de type donneur-accepteur est constitué d'une alternance de motifs difluorobenzothiadiazole (électro-déficients) et de motifs alkylthiophène/thiéno[3,2-*b*]thiophène/alkylthiophène (riches en électrons) (Figure 13). Les chaînes solubilisantes de type octyldodécyle (en C₂₀ ramifiée) permettent de compenser la perte de solubilité induite par la présence de l'unité électro-déficente. Ce polymère a montré de très bonnes aptitudes à la conversion photovoltaïque (EQE = 10 % en combinaison avec l'accepteur Y6 ou le PC₇₁BM). La synthèse de ce polymère est classiquement effectuée par polymérisation de Stille entre le 2,5-bis-triméthylstannyl-thiéno[3,2-*b*]thiophène (**6**) et la triade thiophène/difluorobenzothiadiazole/thiophène dibromée (**48**). La préparation de celle-ci commence par l'alkylation du thiophène en position 3 par réaction de Kumada entre le 3-bromothiophène et le réactif de Grignard préparé à partir du 9-(bromométhyl)nonadécane (**43**). La fonctionnalisation de ce 3-alkylthiophène (**44**) par un groupement triméthylstannyl en position 5 permet par la suite un couplage sur le 4,7-dibromo-5,6-difluorobenzo[*c*][1,2,5]thiadiazole (**46**) afin de former la triade (**47**) qui est ensuite dibromée par le NBS.

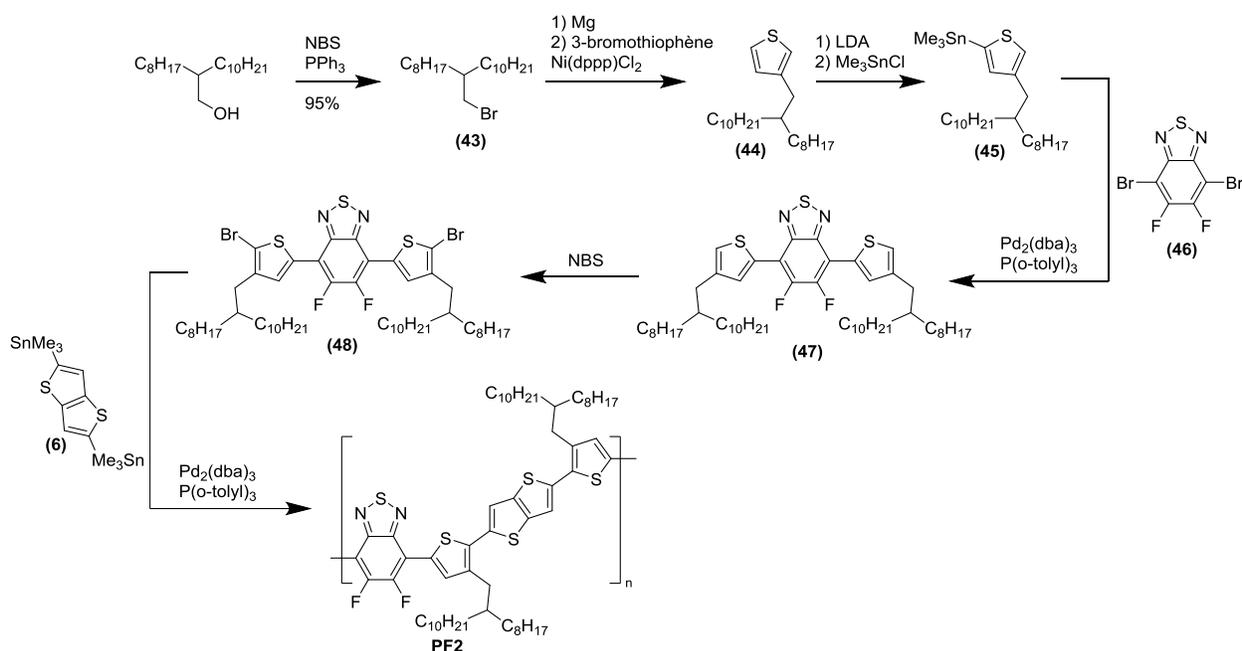


Figure 13. Schéma de synthèse du PF2.

Une manière d'augmenter la performance d'un dispositif photovoltaïque est d'augmenter sa tension en circuit ouvert (V_{oc}). Celle-ci est étroitement dépendante de la différence d'énergie entre la LUMO de l'accepteur et la HOMO du donneur.¹⁸ Il a été précédemment démontré par l'équipe que remplacer des thiophènes par des unités thiazoles dans une telle architecture permettait de diminuer simultanément les deux niveaux HOMO et LUMO d'un polymère d'environ 0,1 à 0,2 eV tout en conservant des propriétés optiques similaires¹³. Nous avons donc eu l'idée, une fois de plus, de remplacer l'unité 3-alkylthiophène du PF2, par l'unité 4-alkylthiazole, pour donner un nouveau polymère, le PF2-Tz (Figure 14).

Synthèse

La synthèse d'une telle unité n'est pas simple mais nos précédentes tentatives sur la synthèse du PBTzTz nous ont permis d'acquérir une certaine expérience dans la préparation de dérivés du thiazole. Nous avons donc développé une voie de synthèse pour ce nouveau polymère.

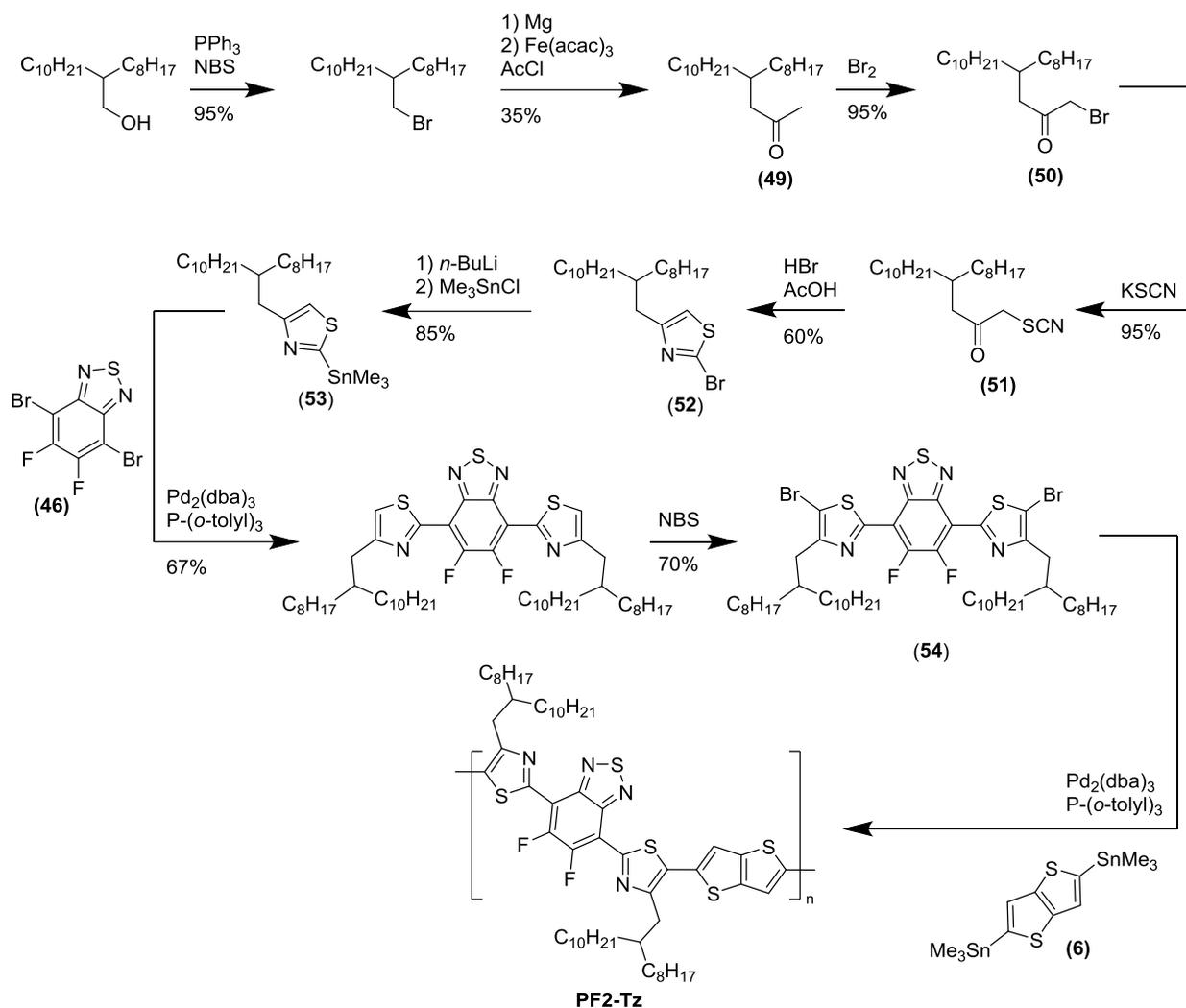


Figure 14. Schéma de synthèse du PF2-Tz.

Celle-ci est très largement inspirée de celle du PF2 que nous venons de présenter et passe donc par un motif 4-(2-octyl)-2-(triméthylstannyl)thiazole (**53**). Il faut donc au préalable préparer le 4-alkylthiazole. Alors que l'alkylation du thiophène en position 3 est généralement effectuée par réaction de Kumada, la préparation des thiazoles alkylés en position 4 passe par une pré-fonctionnalisation du bout de la chaîne latérale suivie par une cyclisation intramoléculaire, ceci pour des raisons économiques (3-bromothiophène : $\approx 250 \text{ €}/100 \text{ mL}$, 4-bromothiazole : $\approx 240 \text{ €}/5 \text{ g}$)¹⁹, autant que de différences de réactivité vis-à-vis de la lithiation. Cette synthèse démarre donc par la préparation de la 4-octyltetradécane-2-one (**49**) par réaction entre le réactif de Grignard du 9-(bromométhyl)nonadécane (**43**) et le chlorure d'acétyle. Cette méthylcétone (**49**) est ensuite bromée en position terminale (**50**), ce qui permet d'introduire le

groupement isothiocyanate (**51**) nécessaire à la cyclisation intramoléculaire. Cette étape de cyclisation est particulièrement élégante car elle forme le thiazole tout en bromant sélectivement la position 2 du cycle (**52**), permettant ensuite, par un échange brome-lithium de diriger la stannylation sur cette position (**53**). La suite est classique et consiste en une séquence couplage de Stille suivi d'une dibromation sélective pour donner la triade dibromée (**54**). Enfin, la copolymérisation entre le 2,5-bis-triméthyletain-thiéno[3,2-*b*]thiophène (**6**) et cette triade donne le PF2-Tz.

Caractérisations

Sa masse molaire a été déterminée par SEC à 150 °C dans le TCB, celle-ci est de 31 kDa pour une polydispersité de 1,9. Nous avons réalisé la mesure de son niveau HOMO par PESA sur film mince, celui-ci est abaissé de 0,5 eV par rapport au PF2 standard (PI = -5,65 eV pour le PF2-Tz contre -5,15 eV pour le PF2). Cette diminution du potentiel d'ionisation est bien supérieure aux 0,1-0,2 eV attendu d'après les travaux antérieurs réalisés sur le thiazole^{12,13}. Les spectres en solution dans l'*o*-DCB et en film mince ont été enregistrés et comparés au PF2 standard (Figure 15).

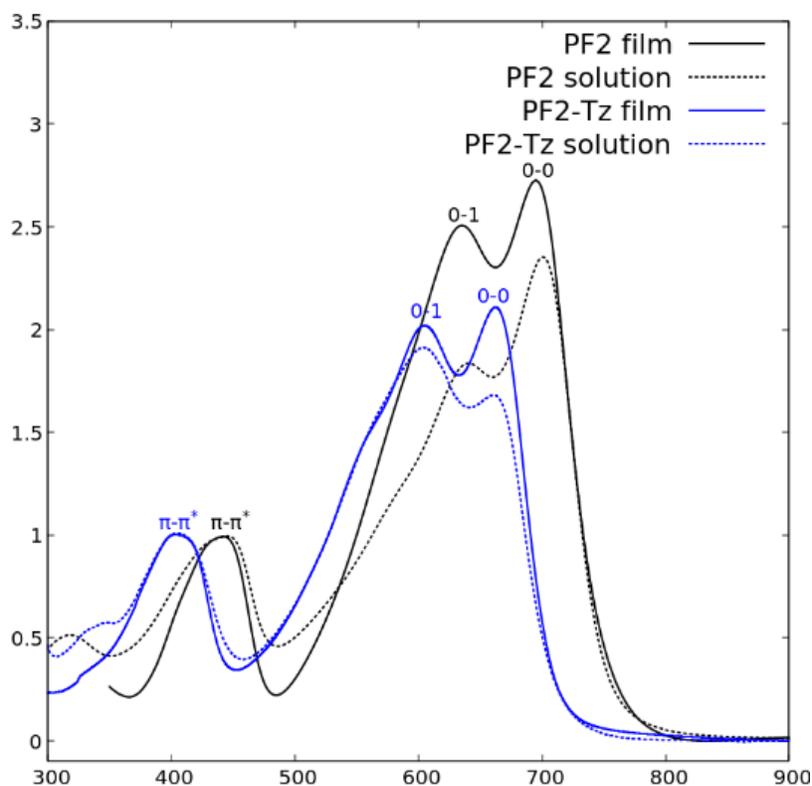


Figure 15. Spectres d'absorptions en films minces et en solutions du PF2 et PF2-Tz.

Là encore, un décalage hypsochrome (≈ 32 nm) bien plus important qu'attendu peut être observé. Le maximum d'absorption est ainsi décalé de 694 nm pour le PF2 à 662 nm pour PF2-Tz. Le décalage mesuré en pied de bande est de 40 nm avec des valeurs mesurées à 748 nm et 707 nm, pour le PF2 et le PF2-Tz respectivement. En conséquence le gap optique est calculé à 1,75 eV pour le PF2-Tz contre 1,65 eV pour le PF2. Cette augmentation de bande interdite est bien plus prononcée que ce que qui a été observée précédemment dans les études qui visaient à remplacer le thiophène par du thiazole. A partir de cette valeur de bande interdite mesurée optiquement, nous pouvons extrapoler un niveau LUMO en utilisant le niveau HOMO mesuré par PESA. On calcule ainsi un niveau LUMO de -3,92 eV, ce qui pose la question du caractère ambipolaire, voire de type n de ce nouveau PF2-Tz. Afin de répondre à cette interrogation, des études de transport de charges devraient être réalisées prochainement. Cependant, ce polymère souffre de difficultés de mise en solution qui rendent la fabrication de dispositifs photovoltaïques délicate. Notre équipe a depuis réalisé une nouvelle version en C₂₄ afin d'en améliorer la solubilité.

PBTTT-Si₃O₂

Durant cette thèse un autre PBTTT a été synthétisé. Il est issu d'un travail réalisé en commun avec l'équipe du Dr. Stéphane Méry de l'IPCMS, qui étudie la fonctionnalisation de copolymères semi-conducteurs par des chaînes latérales hybrides de type alkyle-siloxane linéaires. Ces chaînes présentent la particularité de rester fluides et non structurées à l'état solide. Les chaînes siloxanes sont connues pour leur fort pouvoir ségrégant, permettant d'améliorer la qualité de l'empilement des squelettes conjugués. Les polymères munis de chaînes siloxanes présentent généralement une distance de π -stacking réduite ainsi qu'une longueur de cohérence augmentée par rapport à leur homologue purement alkyle. Cependant, ces effets sont valables sur des polymères qui portent initialement des chaînes ramifiées, ce qui est le cas de la plupart des polymères de type donneur-accepteur développés ces dernières années. La raison est que, à longueur égale, le volume des chaînes hybrides alkyle-siloxanes linéaires est à peu près identique à celui des chaînes alkyles ramifiées et donc environ le double des chaînes alkyles linéaires (Figure 16). Or le PBTTT, du fait de l'interdigitation, se structure très bien avec des chaînes alkyles

linéaires. Nous avons donc souhaité fonctionnaliser le PBTTT par des chaînes hybrides alkyle-siloxanes afin d'en étudier l'influence sur la structure et les propriétés optoélectroniques.

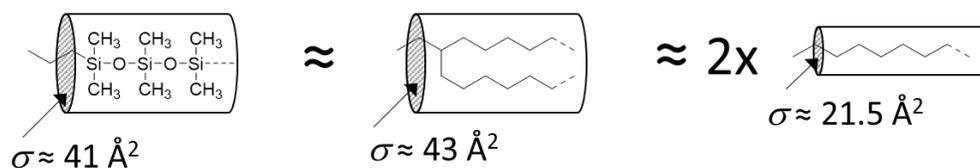


Figure 16. Comparaison des surfaces de sections transversales (σ) à température ambiante pour une chaîne linéaire d'oligo(diméthylsiloxane) avec celles de chaînes alkyles linéaires et ramifiées. Reproduit de Méry *et al.* 2021.

Nous avons préparé un dérivé du PBTTT qui possède des chaînes latérales présentant un espaceur alkyle (en C₅) puis un petit segment siloxane (Si₃O₂)²⁰. La longueur de cette chaîne hybride est comparable à celle d'un PBTTT-C₁₄.

Synthèse

Ce polymère a été préparé classiquement par copolymérisation de Stille entre le 2,5-bis-triméthylstannyl-thiéno[3,2-*b*]thiophène (**6**) et le dibromobithiophène (**57**) correspondant (Figure 17). La synthèse de ce bithiophène démarre par un double couplage de Kumada entre le 4,4'-dibromo-2,2'-bithiophène et le réactif de Grignard préparé à partir du 1-bromopent-4-ène. Cette première étape permet de greffer sur le noyau aromatique le premier segment de la chaîne latérale fonctionnalisé par un alcène (**55**). La fonctionnalisation par un alcène terminal permet dans une seconde étape de greffer par hydrosilylation le segment siloxane sur la chaîne latérale (**56**). Une dernière étape de dibromation permet d'obtenir le monomère voulu (**57**).

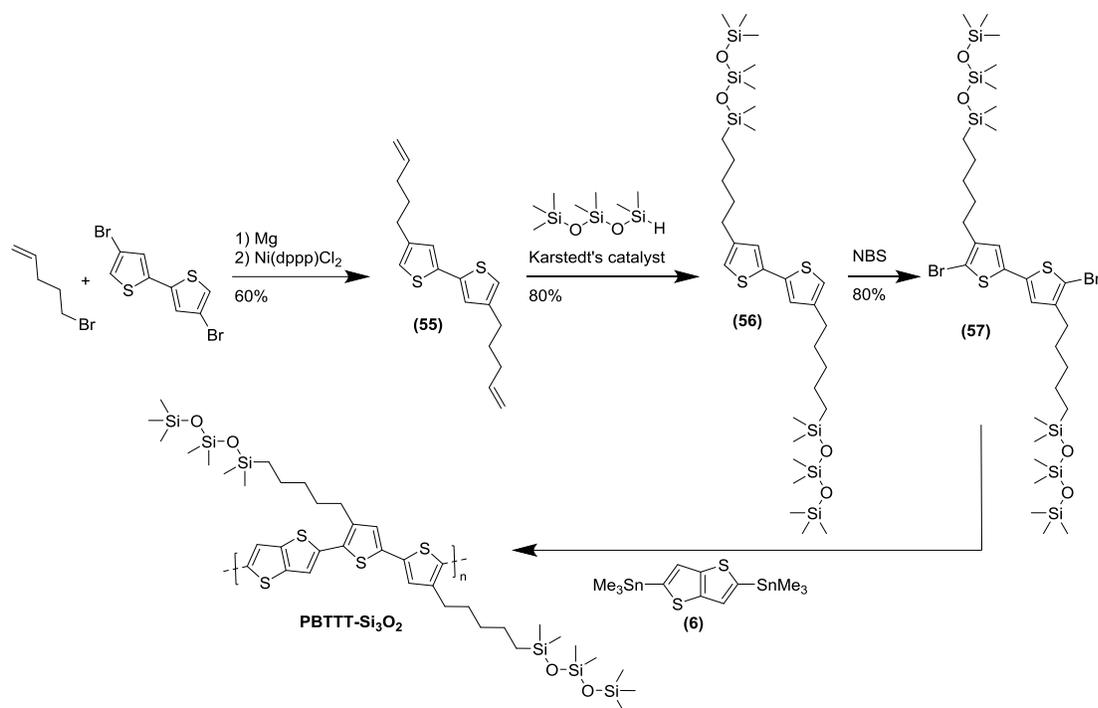


Figure 16. Schéma de synthèse du PBTTT-Si₃O₂.

Caractérisations

Ce PBTTT-Si₃O₂, grâce à ses chaînes solubilisantes de volume important, possède une très bonne solubilité dans les solvants organiques usuels. Sa masse molaire, caractérisée en SEC à haute température dans le TCB, a été mesurée à 37 kDa pour un indice de polydispersité de 1,6. Le potentiel d'ionisation déterminé par PESA (PI = 4,94 eV) est plus important que pour le PBTTT-C₁₄ (PI = 4,81 eV), attribuable au fait que les chaînes latérales siloxanes sont beaucoup plus encombrantes et peuvent générer des torsions de chaînes diminuant la délocalisation électronique et donc diminuant légèrement le niveau HOMO du polymère. En revanche son potentiel d'ionisation déterminé par cyclovoltammétrie est comparable au PBTTT-C₁₄ (PI = 5,1 eV). La perméabilité accrue des chaînes latérales siloxanes vis-à-vis des ions de l'électrolyte permet donc de compenser en partie, par diffusion plus rapide des espèces ioniques au sein du film, l'augmentation du potentiel d'ionisation observée en PESA, à l'instar de ce qui a été précédemment observé dans les PBTTT éthers. Enfin, le spectre UV-vis mesuré en film mince montre que le PBTTT-Si₃O₂ est plus désordonné que le PBTTT-C₁₄ (Figure 18).

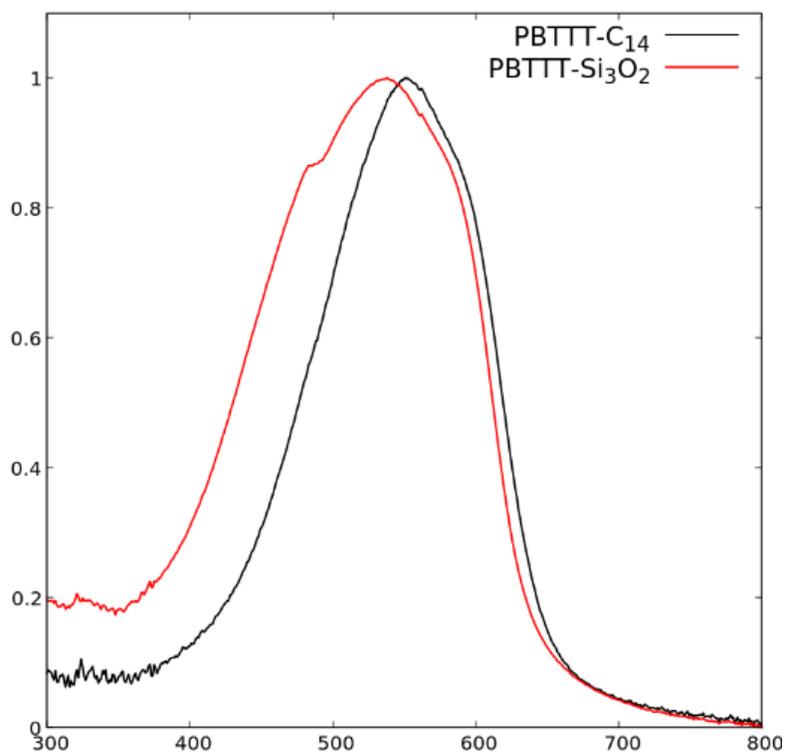


Figure 17. Spectres d'absorption en films minces des PBTTT-C₁₄ et PBTTT-Si₃O₂.

En effet, le PBTTT-Si₃O₂ présente un maximum d'absorption décalé vers le bleu d'environ 15 nm, mais également, un petit épaulement aux alentours de 480 nm absent sur le spectre du PBTTT-C₁₄, qui permet de confirmer une moins bonne délocalisation électronique. Nous avons analysé les transitions de phases de ce polymère par DSC. Tout comme le PBTTT-C₁₄, ce PBTTT-Si₃O₂ présente une phase lamellaire fluide (ou cristal-liquide) à haute température. En revanche, à température ambiante, les chaînes latérales ne recristallisent pas. Des analyses de DRX sur poudre ont confirmé que le PBTTT-Si₃O₂ était plus désordonné que le PBTTT-C₁₂. Du fait de l'encombrement, les chaînes hybrides siloxanes, sont responsables d'une augmentation de la distance interlamellaire de $\approx 20\%$, sa longueur de persistance est significativement diminuée et la distance de π -stacking augmentée de 5%. Par contre, de façon intéressante, ce nouveau PBTTT-Si₃O₂ présente après dépôt par *spin coating* une orientation mixte *edge-on/face-on* tandis que le PBTTT-C₁₄ est purement *edge-on* dans les mêmes conditions de dépôt.

Des mesures de mobilités de charges en OFET et SCLC confirment également que le PBTTT-Si₃O₂ est réorienté *face-on*, avec une mobilité de trous en OFET de seulement $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{Vs}^{-1}$, un

ordre de grandeur inférieure à celle mesurée sur le dérivé alkyle. En revanche en SCLC, des mobilités supérieures d'un ordre de grandeur au PBTTT-C₁₄ sont observées ($6,4 \times 10^{-3}$ contre $0,47 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{Vs}^{-1}$). Un test préliminaire en cellule solaire a d'ailleurs montré que ce nouveau PBTTT fonctionne bien mieux que son homologue alkylé. Cependant, son spectre d'absorption limité dans le visible n'en fait pas un candidat particulièrement prometteur pour autant. Toutes ces données ont été rassemblées dans un article publié conjointement avec l'équipe du Pr. Stéphane Méry²¹.

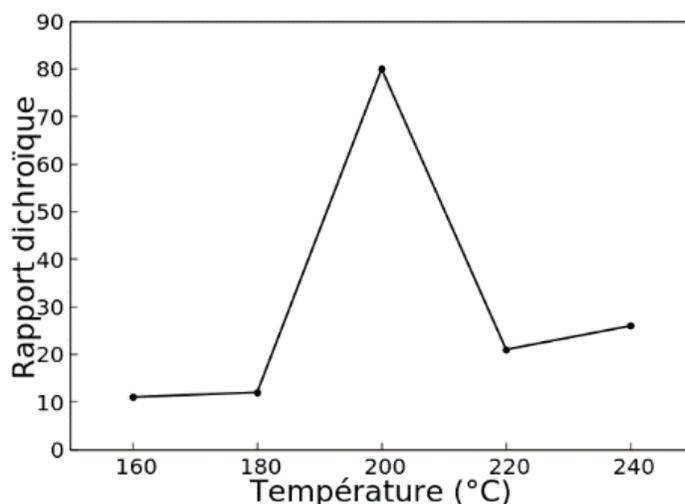


Figure 19. Rapport dichroïque du PBTTT-Si₃O₂ en fonction de la température de brosse.

Curieux de voir ce que ces chaînes hybrides pouvaient donner sous dopage, nous avons commencé par tester les propriétés d'alignement de ce PBTTT-Si₃O₂. Il a montré une excellente capacité d'alignement par la technique du brosse mécanique à chaud, avec un rapport dichroïque incroyablement élevé (DR \approx 80) pour une température de brosse de 200 °C (Figure 19). Pour rappel nous avons obtenu pour le PBTTT-C₁₂ un DR de 10 et pour le PBTTT-¹¹O un DR de 20. La fluidité ainsi que la capacité de ségrégation des chaînes latérales siloxanes permet sans doute d'expliquer l'excellente capacité d'alignement de ce polymère. Ce résultat très prometteur permet d'envisager des conductivités et des facteurs de puissances élevés sous dopage. Malheureusement, nous n'avons pas réussi à mesurer la conductivité des films de PBTTT-Si₃O₂ brossés en raison de leur extrême fragilité. Il s'agit d'un résultat préliminaire et à condition de ne

pas chercher à flotter ces films minces comme on le fait avec les autres matériaux, il est fort probable que l'on puisse doper efficacement ce polymère. Il faudrait pour cela simplement déposer et brosser le polymère sur des lames de verre préalablement fonctionnalisées avec des électrodes permettant de faire les mesures de conductivité.

PBTTT-RTR

Dans le cadre du projet thermoélectricité, un dernier dérivé du PBTTT a été synthétisé durant cette thèse. Il part du postulat que l'interaction coulombienne qui existe entre les polarons et les anions est néfaste au transport de charges. En effet la présence de charges localisées (portées par les radicaux anions) à proximité des polarons agit comme des pièges, limitant la bonne délocalisation électronique²²⁻²⁴. Notre étude sur le dopage des PBTTT- XO ayant mis en évidence la présence d'agrégats du F_6TCNNQ , il nous est venu à l'esprit d'utiliser des chaînes latérales aromatiques dans l'objectif de favoriser la formation d'empilements propices au transport de charges entre les dopants. En effet, si la présence de charges localisées sur les anions est néfaste à la délocalisation électronique des polarons, leur dilution hypothétique (permise par le transport de charge intermoléculaire entre dopants et noyaux aromatiques) pourrait permettre, par « lissage » du potentiel électrostatique, d'atténuer les interactions coulombiennes. La présence du soufre étant connue pour favoriser le transport de charge intermoléculaire. Nous avons donc synthétisé un PBTTT possédant des chaînes latérales de type alkyl-thiophène-alkyl de manière à avoir le noyau aromatique situé au milieu de l'espace interlamellaire.

Synthèse

La synthèse du monomère bithiophène démarre par une réaction de Friedel-Crafts entre le thiophène et l'anhydride butyrique (Figure 20). La cétone (**58**) formée est ensuite réduite par réaction de Wolff-Kishner pour donner le 2-butylthiophène (**59**). La position 5 du thiophène est bromée par le NBS ce qui permet un couplage de Sonogashira avec le 4-pentyn-1-ol. La triple liaison est ensuite réduite par le dihydrogène en présence de palladium sur charbon tandis que la fonction alcool subie une réaction d'Appel pour former le bromure d'alkyle (**60**). Ce dernier sert à la préparation du réactif de Grignard permettant, après un double couplage de Kumada sur le 4,4'-dibromo-2,2'-bithiophène suivi d'une dibromation par le NBS, d'obtenir le monomère

adéquate (**61**). Le polymère est obtenu classiquement, par réaction de Stille entre ce monomère (**61**) et le 2,5-bis-triméthylstannyl-thiéno[3,2-*b*]thiophène (**6**).

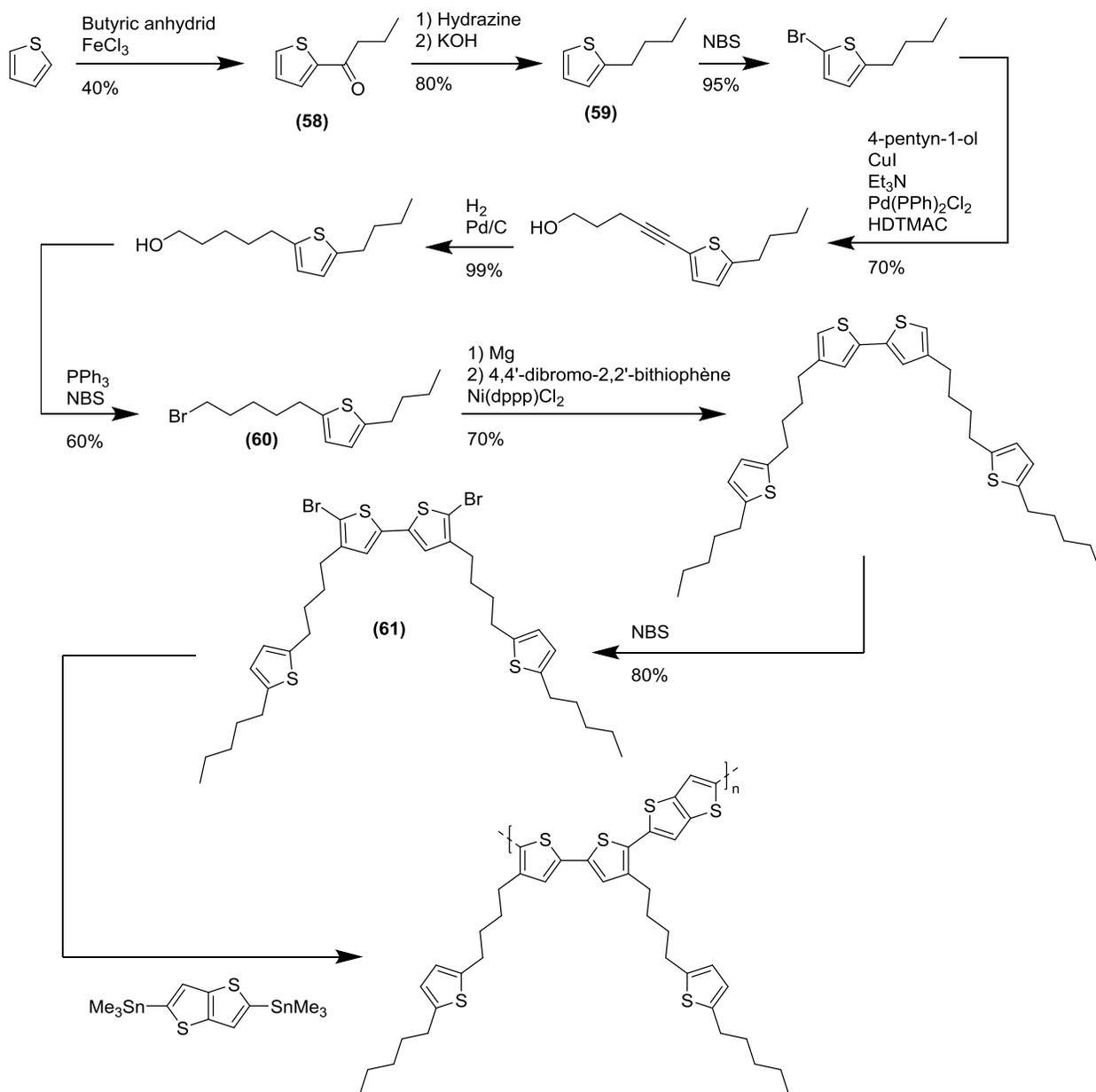


Figure 20. Schéma de synthèse du PBT-TT-RTR.

Caractérisations

Nous avons déterminé sa masse molaire en SEC dans le TCB à 150°C, celle-ci est de 59 kDa pour une polydispersité de 2,2. En cyclovoltammétrie son niveau HOMO est très légèrement plus bas (0,05 eV) que le PBT-TT-C₁₂ (PI = 5,15 eV contre PI = 5,1 eV). On retrouve cette tendance en PESA

($PI = 4,85$ eV contre $PI = 4,81$ eV pour le PBTTT- C_{12}). Le spectre d'absorption donne un maximum d'absorption identique au PBTTT- C_{12} (Figure 21), avec cependant un petit épaulement supplémentaire au niveau du pied de bande (≈ 620 nm).

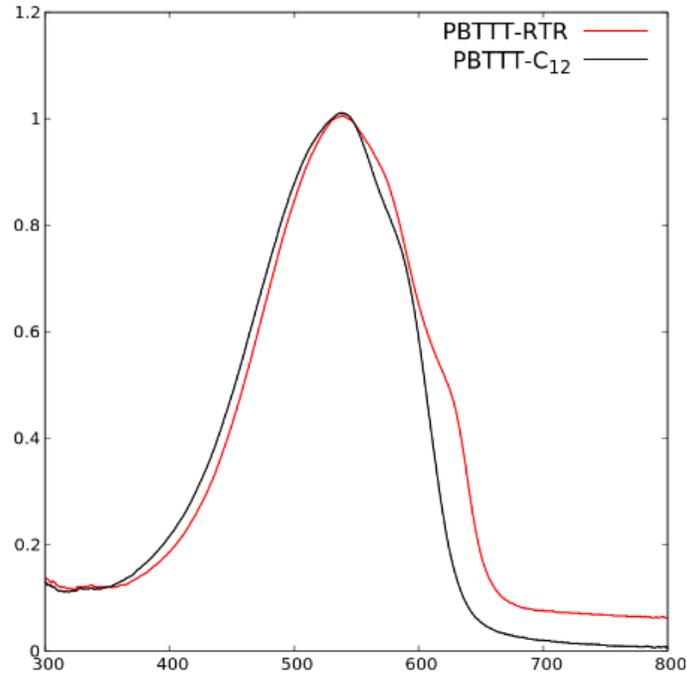


Figure 181. Spectres d'absorption du PBTTT-RTR et du PBTTT- C_{11} en films minces.

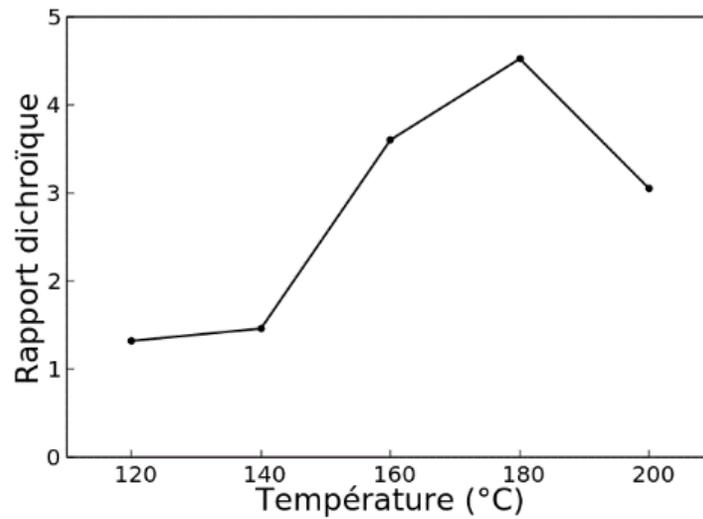


Figure 22. Rapport dichroïque du PBTTT-RTR en fonction de la température de broyage.

Nous avons étudié les propriétés de ce PBT TT-RTR vis-à-vis du broissage. Celui-ci ne s'aligne que très difficilement ($DR < 5$), peut être en raison d'interactions de type π -stacking entre les thiophènes des chaînes latérales et des squelettes conjugués, nuisibles au maintien de la structure supramoléculaire (Figure 22). Les propriétés thermoélectriques ont été déterminées sur des films broissés dans la direction parallèle au broissage (Figure 23). Celle-ci ne sont pas exceptionnelles est reflète la difficulté d'alignement des films ($\sigma_{\max} = 325 \text{ S.cm}^{-1}$ et $PF_{\max} = 12 \text{ } \mu\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$).

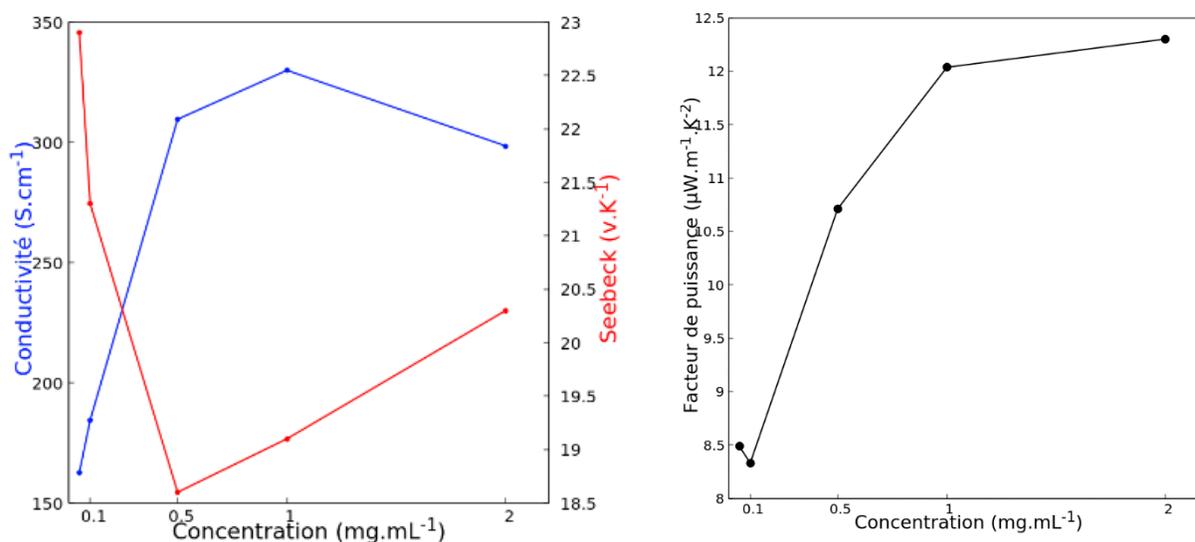


Figure 23. Propriétés thermoélectriques d'un film de PBT TT-RTR broissé ($DR = 5$) dope par F_6TCNNQ dans la direction parallèle au broissage.

Nous avons également étudié les propriétés d'absorption de films broissés et dopés par F_6TCNNQ (Figure 24). On constate tout d'abord la présence de bandes polaroniques P1 et P2 à la fois dans la direction parallèle mais aussi dans la direction perpendiculaire, ceci reflète encore une fois la difficulté à aligner par broissage le polymère. On constate également, comme c'était le cas pour les $PBT TT-XO$, la présence marquée d'une bande vibronique à 855 nm qui recouvre partiellement la bande P2. Celle-ci est particulièrement visible sur le spectre en perpendiculaire et il est fort probable qu'elle provienne également de l'agrégation des dopants. Les performances très modestes de ce matériau, autant en alignement qu'en propriétés électriques, nous ont conduit à abandonner cette étude.

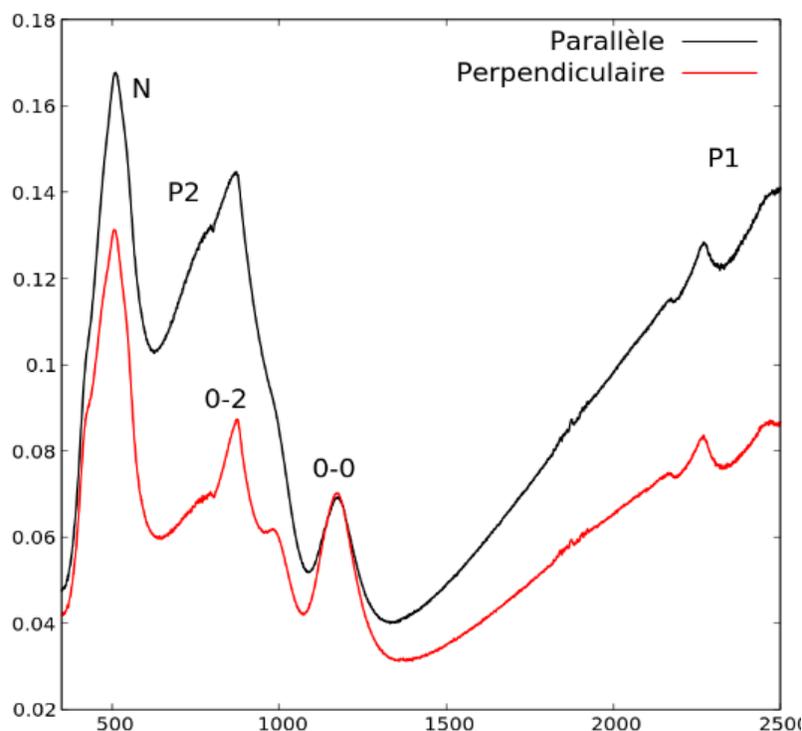


Figure 24. Spectres d'absorption d'un film de PBTTR-RTR brossé (DR = 5) et dopé par F₆TCNNQ (1 mg.mL⁻¹) dans la direction parallèle et perpendiculaire au sens du brossage.

Conclusion

Ces travaux, bien qu'ils ne constituent pas le cœur de ce travail de thèse, témoignent de ce que la chimie peut apporter au domaine de la thermoélectricité organique et plus largement à l'électronique organique. Ils sont aussi la démonstration que l'ensemble des fonctions chimiques d'un polymère organique semi-conducteur sont à considérer lorsqu'on souhaite ajuster les propriétés de celui-ci. En effet, on peut aussi bien jouer sur la nature des unités incluses directement dans le squelette conjugué, avec l'exemple du thiazole, que sur la nature des groupements solubilisant greffés sur ce squelette et qui n'ont pas à priori d'action électronique directe. Durant cette thèse nous avons réussi, totalement ou partiellement, à remplacer le motif thiophène par le thiazole sur les polymères les plus utilisés par notre équipe. Nous avons également appris à nos dépens que le remplacement du thiophène par le thiazole n'était pas sans conséquence sur la mise en œuvre des matériaux et qu'il était également nécessaire de sélectionner en conséquence les chaînes solubilisantes. Faute de temps, la plupart des matériaux

présentés dans ce chapitre sont encore en cours d'étude et il est fort probable que certains donnent lieu à des développements ultérieurs intéressants. Par exemple, étant donné sa bonne mobilité d'électrons, on peut envisager de doper *n* le PBTzTT avec des dopants donneurs d'hydrure tels que la classique N-DMBI ou le TAM, développé récemment par Pei *et al.*²¹. Le PBTTT-Si₃O₂ attire également l'attention car il semble que ce matériau puisse également amener à une diffusion rapide des ions, ses segments siloxanes souples permettent probablement une adaptabilité de la structure à l'insertion des dopants. La question de localisation des dopants et de l'efficacité du dopage dans de tels matériaux est totalement ouverte et mérite une étude approfondie.

Références bibliographiques

- (1) Brinkmann *et al.* "Influence of dopant size and doping method on the structure and thermoelectric properties of PBTTT films doped with F6TCNNQ and F4TCNQ" - *Journal of Materials Chemistry C*, **2020**, 8, 16470-16482.
- (2) Schwartz *et al.* "Dodecaborane-Based Dopants Designed to Shield Anion Electrostatics Lead to Increased Carrier Mobility in a Doped Conjugated Polymer" - *Advanced Materials*, **2019**, 31 (11), 1805647.
- (3) Koech *et al.* "Synthesis and Application of 1,3,4,5,7,8-Hexafluorotetracyanonaphthoquinodimethane (F6-TNAP): A Conductivity Dopant for Organic Light-Emitting Devices" *Chemistry of Materials*, **2010**, 22 (13), 3926–3932.
- (4) Muir *et al.* "A Simple Computational Model for Predicting the Site for Nucleophilic Substitution in Aromatic Perfluorocarbons" *Journal of Fluorine Chemistry*, **2005**, 5 (126), 727–738.
- (5) Burdon *et al.* "Nucleophilic Replacement in Decafluoroanthracene" *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1982**, 10, 534–535.
- (6) Yakobson *et al.* "Action of Electrophilic Agents on Polyfluoroaromatic Compounds V. Synthesis of Decafluoro- and 1,2,3,4,9,10-Hexafluoroanthracenes and a Study of Their Reaction with Nitrating Agents" *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, **1971**, 7, 745–751.
- (7) Tannaci *et al.* "9,10-Dichlorooctafluoroanthracene as a Building Block for n-Type Organic Semiconductors" *Journal of Organic Chemistry*, **2007**, 72 (15), 5567–5573.
- (8) Viney *et al.* "Control of Single Crystal Structure and Liquid Crystal Phase Behaviour via Arene–Perfluoroarene Interactions" *Chemical Communications*, **1999**, 24, 2493–2494.

- (9) Marder *et al.* "Structure and Phase Behavior of a 2:1 Complex between Arene- and Fluoroarene-Based Conjugated Rigid Rods" *Angewandte Chemie International Edition*, **2004**, 43 (23), 3061–3063.
- (10) Marder *et al.* "Arene–Perfluoroarene Interactions in Crystal Engineering 8: Structures of 1:1 Complexes of Hexafluorobenzene with Fused-Ring Polyaromatic Hydrocarbons" *New Journal of Chemistry*, **2002**, 26 (12), 1740–1746.
- (11) Marder *et al.* "Pressure-Induced Polymerization of Polycyclic Arene–Perfluoroarene Cocrystals: Single Crystal X-Ray Diffraction Studies, Reaction Kinetics, and Design of Columnar Hydrofluorocarbons" *Journal of the American Chemical Society*, **2020**, 142 (44), 18907–18923.
- (12) Leclerc *et al.* "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), 9938–9940.
- (13) Leclerc *et al.* "Thiazole-Based Scaffolding for High Performance Solar Cells" *Journal of Materials Chemistry C*, **2016**, 4 (19), 4296–4303.
- (14) Leclerc *et al.* "Direct (Hetero)Arylation Polymerization: Simplicity for Conjugated Polymer Synthesis" *Chemical Review*, **2016**, 116 (22), 14225–14274.
- (15) Müller *et al.* "Chemical Doping of Conjugated Polymers with the Strong Oxidant Magic Blue" *Advanced Electronic Materials*, **2020**, 6 (8), 2000249.
- (16) Heiser *et al.* "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), 12038–12045.
- (17) Lévêque *et al.* "ITO-Free Organic Photovoltaic Modules Based on Fluorinated Polymers Deposited from Non-Halogenated Solution: A Major Step Toward Large-Scale Module Production" *Solar RRL* **2019**, 3 (12), 1900273.
- (18) Luscombe *et al.* "The Future of Organic Photovoltaics" *Chemical Society Review*, **2014**, 44 (1), 78–90.
- (19) Skabara *et al.* "Thiazole-Induced Rigidification in Substituted Dithieno-Tetrathiafulvalene: The Effect of Planarisation on Charge Transport Properties" *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, **2015**, 11 (1), 1148–1154.
- (20) Méry *et al.* "On the Impact of Linear Siloxanated Side Chains on the Molecular Self-Assembling and Charge Transport Properties of Conjugated Polymers" *Advanced Functional Materials*, **2021**, 31 (6), 2007734.
- (21) Pei *et al.* "Thermally Activated and Highly Miscible Dopant for N-Type Organic Thermoelectrics." *Nature Communication*, **2020**, 11 (1), 3292.
- (22) Schwartz *et al.* "Ultrafast Transient Absorption Spectroscopy of Doped P3HT Films: Distinguishing Free and Trapped Polarons" *Faraday Discussions*, **2019**, 216, 339–362.
- (23) Spano *et al.* "Polaron Delocalization in Conjugated Polymer Films" *Journal of Physical Chemistry C*, **2016**, 120 (21), 11394–11406.

- (24) Spano *et al.* "Spectral Signatures and Spatial Coherence of Bound and Unbound Polarons in P3HT Films: Theory Versus Experiment" *Journal of Physical Chemistry C*, **2018**, 122 (31), 18048–18060.
- (25) Fabiano *et al.* "Thermoelectric Properties of Solution-Processed n-Doped Ladder-Type Conducting Polymers" *Advanced Materials*, **2016**, 28, 10764–10771.

Conclusion

Depuis le début de la révolution industrielle, c'est-à-dire du début du XIX^e siècle, jusqu'à aujourd'hui, la population mondiale est passée de 800 millions à plus de 8 milliards d'individus. Cette explosion démographique, en grande partie attribuable aux progrès de la science et de la technologie, s'accompagne de l'exploitation à un rythme effréné des ressources minières fossiles. En effet, ces ressources sont à la base de domaines aussi divers que l'énergie (avec l'exploitation du pétrole, du charbon, du gaz ou encore de l'uranium) dont dépendent entre autre les transports et l'agriculture. Mais aussi le secteur des télécommunications, avec les semi-conducteurs (assujettis à la production des gisements de coltan), ou encore les batteries (aujourd'hui principalement constituées de lithium). Ces ressources fossiles sont par définition limitées et donc épuisables. Le rôle stratégique du secteur pétrolier incite les pays producteurs à l'omerta sur le niveau des réserves, mais les experts s'accordent à dire que nous avons déjà atteint le pic de production, ce qui signifie que, à partir de maintenant, le débit de la production pétrolière va inévitablement décroître. Et ce phénomène ne se limite pas au secteur pétrolier, il est valable pour l'ensemble des ressources non renouvelables que nous venons de citer. Cette raréfaction des ressources, associée à la problématique du changement climatique induite par l'utilisation des combustibles carbonés, imposent dès à présent aux sociétés des défis majeurs. Pour de nombreux experts, il semble d'ailleurs illusoire, pour les sociétés occidentales, d'envisager le maintien de leurs niveaux de vie actuels à l'horizon 2100, et beaucoup prédisent un déclin démographique rapide d'ici là.

La recherche sur les semi-conducteurs organiques, pour la thermoélectricité ou le photovoltaïque, à laquelle j'ai pu m'initier au cours de ces trois années de thèse, s'inscrit dans cette thématique. Loin de prétendre pouvoir résoudre la problématique de l'énergie dans sa globalité, cette discipline tente d'apporter de nouvelles réponses permettant d'amortir la raréfaction énergétique de demain. Des résultats prometteurs sont obtenus régulièrement dans ces deux domaines. Par exemple, en photovoltaïque organique, le record de rendement de conversion dépasse aujourd'hui les 19 % à l'échelle du laboratoire, ce qui le rapproche de la

performance des panneaux commerciaux à base de silicium. La communauté scientifique a également beaucoup progressé en thermoélectricité ces dernières années, comme vous avez pu le constater en parcourant cette thèse. Cependant, ces résultats sont à considérer avec précaution dans la mesure où la montée en échelle et la stabilité des dispositifs organiques restent des obstacles majeurs au déploiement massif de ces technologies. A ces points limitants, s'ajoute la complexité moléculaire de certains matériaux, dont la fabrication peut nécessiter jusqu'à quinze étapes de synthèse, imposant de facto des coûts de production prohibitifs. En outre, ces structures complexes limitent grandement notre capacité à rationaliser les propriétés et les performances de ces systèmes. Et bien que ces matériaux représentent des sujets d'étude passionnants, il semble aujourd'hui nécessaire d'avoir une réflexion différente sur la façon de les concevoir.

C'est en parti ce que nous avons tenté de faire dans ce travail de thèse en partant de matériaux connus, robustes et bien maîtrisés et en nous limitant à ajuster leurs propriétés physicochimiques, structurelles et optoélectroniques par des modifications mineures et en suivant des schémas de synthèse peu complexes. De fait, nous avons mis en évidence que le PBTTT, polymère pourtant éculé, pouvait présenter, sous l'effet d'ajustements chimiques simples mais originaux, des propriétés extrêmement variées. Les perspectives de ce matériaux sont donc très diverses et ne se limitent pas au secteur de l'énergie. La médecine pourrait par exemple en bénéficier, avec le développement de la bioélectronique.

Cependant, pour rebondir sur le thème de cette conclusion, une perspective à ce travail pourrait résider dans la minimisation de la dépendance de cette science vis-à-vis du pétrole, que ce soit pour la synthèse des précurseurs autant que pour la production des solvants utilisés dans les étapes de synthèse et de purification. Et si nous envisageons d'utiliser ces matériaux comme substituts aux énergies fossiles, alors nous pouvons aussi commencer à réfléchir sur la manière de les obtenir à partir de la biomasse. Et bien que ce sujet soit déjà lancé dans différents groupes de recherche, il reste aujourd'hui marginal et constitue encore de nouveaux défis.

Experimental section

All starting materials used in these reactions were purchased from Tokyo Chemical Industry (TCI), Sigma-Aldrich or Acros Organic and used without further purification. All reactions were carried out under argon atmosphere. Tetrahydrofuran and diethyl ether were distilled over sodium prior to use. ^1H , ^{19}F , ^{13}C and ^{29}Si NMR spectra were recorded using a Bruker 400-MHz spectrometer in deuterated solvents (chloroform or acetone) at room temperature. ^1H and ^{13}C NMR spectra were calibrated using the residual solvent signal. ^{19}F and ^{29}Si were not calibrated.

General procedure 1: Sonogashira coupling

To a 2 L round bottom flask (RBF) equipped with a magnetic stirring bar were added the corresponding alkyne (100 mmol), 3-bromothiophene (14.1 mL, 150 mmol), hexadecyltrimethylammonium chloride (3.2 g, 10 mmol), ethanolamine (12 mL, 200 mmol), THF (500 mL) and water (400 mL). The mixture was degassed with 3 vacuum / argon cycle. Then were added $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (3.5 g, 5 mmol) and CuI (1.9 g, 10 mmol). The mixture was degassed again and stirred for 24 h at 60 °C. The mixture was extracted with EtOAc, washed with brine and solvent removed under vacuum. The oily residue was purified by flash chromatography twice (PE to PE:EtOAc 20 %) and (PE to DCM) to afford the product as a colorless oil. Yield = 80-90 %.

General procedure 2: Alkyne reduction

To a 250 mL RBF equipped with a magnetic stirring bar were added the product from the previous reaction (90 mmol), 10wt% Pd/C (2 g, 1.89 mmol) and MeOH (150 mL). The mixture was stirred at room temperature under hydrogen atmosphere. The extent of reaction was followed by ^1H NMR spectroscopy. At the end of the reaction the mixture was filtered on a fritted funnel and solvent removed under vacuum leaving a colorless oil which was used in the next step without further purification. Yield = 99 %.

General procedure 3: Bromination

An ice cooled 250 mL flask equipped with a magnetic stirring bar was filled with the product from the previous reaction (22.7 mmol) and THF (150 mL). The flask was cooled to 0°C, and NBS (4.24

g, 23.8 mmol) was slowly added. The reaction was stirred and allowed to reach room temperature overnight. The reaction was then extracted with EtOAc and washed with 3 M NaOH, water and brine and then concentrated under vacuum. The oily residue was purified twice by flash chromatography (PE to PE:EtOAc 20 %) and (PE to DCM) to give the product as a colorless oil. Yield = 70-80 %.

General procedure 4: Homocoupling

In a 250 mL flask equipped with a magnetic stir bar was added the product from procedure 3 (11.5 mmol), KF (1.34 g, 23 mmol), AgNO₃ (3.92 g, 23 mmol), PdCl₂(PhCN)₂ (44 mg, 0.12 mmol) and DMSO (80 mL). The mixture was stirred and degassed with 3 vacuum argon cycles and heated to 60 °C for 3 h. Then was added again KF (1.34 g, 23 mmol) and AgNO₃ (3.92 g, 23 mmol) and the reaction was continued overnight. Then was added H₂O (100 mL) and the mixture was extracted with Et₂O, washed with H₂O, brine and solvent removed under vacuum. The oily residue was purified by flash chromatography (PE to PE:EtOAc 40 %) to give a yellow solid. Two recrystallization in the appropriate solvent afforded the pure product as pale yellow solid. Yield = 50-80 %.

General procedure 5: Side chain termination

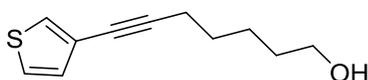
In a flame dried 25 mL flask equipped with a magnetic stir bar was added the product from procedure 4 (1 mmol), the appropriate n-alkyl bromide/iodide (20 mmol), 18-crown-6 (53 mg, 0.2 mmol), and dry THF (12 mL). The flask was capped with a septum and evacuated with argon. The mixture was stirred on ice bath then was added KH 30 % in mineral oil (0.53 g, 4 mmol) and allowed to reach room temperature. After completion (TLC check) the reaction was diluted in H₂O and extracted with Et₂O, washed with H₂O, brine and solvent removed under vacuum. The oily residue was purified twice by flash chromatography (PE to PE:EtOAc 5 %). Yield = 70-90 %.

General procedure 6: Polymerization

In a 100 mL Schlenk flask was added, monomer 1 (1 eq), monomer 2 (1 eq), P(*o*-tolyl)₃ (0.08 eq) and toluene (90 mL per 1 mmol). The solution was degassed with an argon stream and Pd₂(dba)₃ (0.02 eq) was added. The flask was then capped and the solution stirred at 120 °C for 24h.

Then the polymer chain were end capped. First, 2-bromothiophène (0.1 eq) was added and the solution was stirred at 120 °C. After 30 min, 2-(trimethylstannyl)thiophene (0.1 eq) was then added and the solution was stirred for another 30 min at 120 °C.

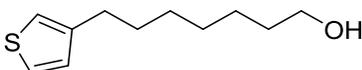
The reaction was then quenched by pouring the polymer solution into absolute ethanol. The polymer was filtered into a Soxhlet extraction cartridge. The polymer was purified by Soxhlet extraction with acetone, cyclohexane and chlorobenzene. Acetone and cyclohexane fraction were discarded and the chlorobenzene fraction treated with 100 mL of saturated diethyldithiocarbamate solution at 60 °C for 1 h. The organic layer was then washed several times with deionized water and the solvent were removed under vacuum. The polymer was taken off the flask using a spatula and EtOH, it was then filtered on a Teflon membrane and dried under vacuum.



7-(thiophen-3-yl)hept-6-yn-1-ol (1): General procedure 1 was applied with heptyn-1-ol.

^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ : 7.34 (dd, 1H, $J_1=3\text{Hz}$, $J_2=1.2\text{Hz}$), 7.23 (dd, 1H, $J_1=5\text{Hz}$, $J_2=3\text{Hz}$), 7.06 (dd, 1H, $J_1=5\text{Hz}$, $J_2=1.2\text{Hz}$), 3.67 (t, 2H, $J=6.4\text{Hz}$), 2.41 (t, 2H, $J=7\text{Hz}$), 1.65-1.5 (m, 8H), 1.35-1.20 (m, 2H)

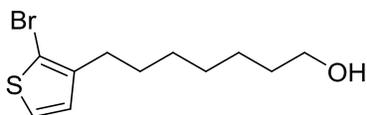
^{13}C NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ : 129.99, 127.57, 125.00, 122.90, 89.54, 75.76, 62.89, 32.30, 28.49, 25.09, 19.37



7-(thiophen-3-yl)heptan-1-ol (2): General procedure 2 was applied with (1).

^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ : 7.23 (dd, 1H, $J_1=4.9\text{Hz}$, $J_2=2.9\text{Hz}$), 6.92 (m, 2H), 3.60 (td, 2H, $J_1=6.7\text{Hz}$), 2.62 (t, 2H, $J=7.8\text{Hz}$), 1.67-1.51 (m, 4H), 1.39-1.29 (m, 6H)

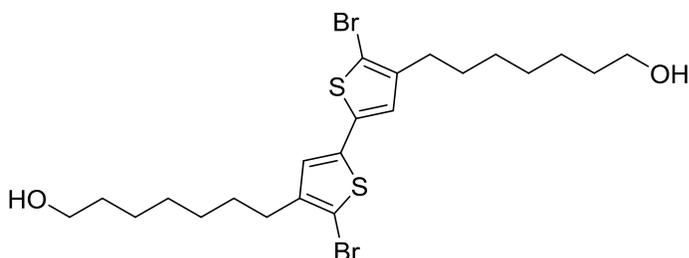
^{13}C NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ : 143.27, 128.40, 125.21, 119.94, 63.18, 32.90, 30.61, 30.38, 29.39, 29.37, 25.81



7-(2-bromothiophen-3-yl)heptan-1-ol (3): General procedure 3 was applied with (2).

^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ : 7.18 (d, 1H, $J=5.6\text{Hz}$), 6.79 (d, 1H, $J=5.6\text{Hz}$), 3.64 (t, 2H, $J=6.6\text{Hz}$), 2.56 (t, 2H, $J=7.6\text{Hz}$), 1.62-1.52 (m, 4H), 1.38-1.32 (m, 6H)

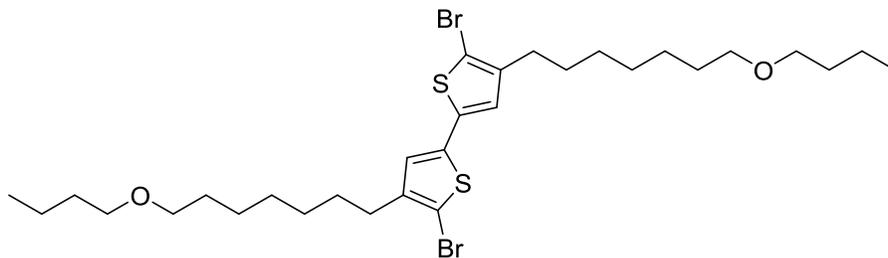
^{13}C NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ : 142.00, 128.36, 125.33, 108.99, 63.18, 32.89, 29.78, 29.48, 29.31, 29.26, 25.79



7,7'-(5,5'-dibromo-[2,2'-bithiophene]-4,4'-diyl)bis(heptan-1-ol) (4): General procedure 4 was applied with (3). Recrystallized twice in DCM.

^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ : 6.77 (s, 2H), 3.64 (t, 4H, $J=6.6\text{Hz}$), 2.52 (t, 4H, $J=7.7\text{Hz}$), 1.64-1.52 (m, 8H), 1.4-1.32 (m, 12H)

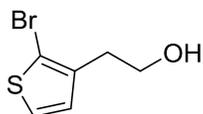
^{13}C NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ : 143.00, 136.32, 124.60, 108.09, 63.18, 32.89, 29.68, 29.65, 29.30, 29.25, 25.79



5,5'-dibromo-4,4'-bis(7-butoxyheptyl)-2,2'-bithiophene (5): General procedure 5 was applied with (4) and 1-bromobutane.

^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ : 6.76(s, 2H), 3.40 (t, 4H, $J=6.7\text{Hz}$), 3.39 (t, 4H, $J=6.7\text{Hz}$), 2.51 (t, 4H, $J=7.71\text{Hz}$), 1.65-1.50 (m, 12H), 1.42-1.30 (m, 16H), 0.92 (t, 6H, $J=7.4\text{Hz}$)

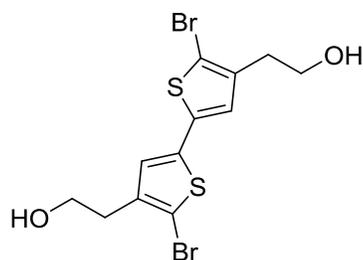
^{13}C NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ : 143.13, 136.40, 124.68, 108.13, 71.13, 70.90, 32.12, 29.99, 29.8, 29.76, 29.47, 29.36, 26.35, 19.62, 14.19



2-(2-bromothiophen-3-yl)ethan-1-ol (6): General procedure 2 was applied with 2-(thiophen-3-yl)ethan-1-ol.

^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ : 7.23 (d, 1H, $J=5.6\text{Hz}$), 6.87 (d, 1H, $J=5.6\text{Hz}$), 3.83 (t, 2H, $J=6.6\text{Hz}$), 2.86 (t, 2H, $J=6.6\text{Hz}$), 1.70 (bs, 1H)

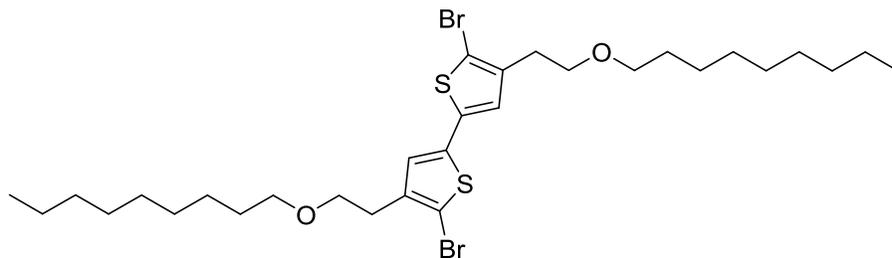
^{13}C NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ : 138.08, 128.67, 125.83, 110.48, 62.19, 32.91



2,2'-(5,5'-dibromo-[2,2'-bithiophene]-4,4'-diyl)bis(ethan-1-ol) (7): General procedure 4 was applied with (6).

^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ : 6.87 (s, 2H), 3.86 (t, 4H, $J=6.5\text{Hz}$), 2.83 (t, 4H, $J=6.5\text{Hz}$), 1.48 (bs, 2H)

^{13}C NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ : 141.65, 136.66, 126.56, 109.07, 61.63, 33.84



5,5'-dibromo-4,4'-bis(2-(nonyloxy)ethyl)-2,2'-bithiophene (8): General procedure 5 was applied with (7) and 1-bromononane.

^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ : 6.86 (s, 2H), 3.59 (t, 4H, $J=6.8\text{Hz}$), 3.44 (t, 4H, $J=6.6\text{Hz}$), 2.81 (t, 4H, $J=6.9\text{Hz}$), 1.56 (m, 4H), 1.38-1.21 (m, 20H), 0.88 (t, 6H, $J=6.9\text{Hz}$)

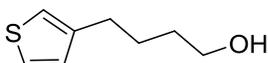
^{13}C NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ : 139.74, 136.28, 125.15, 109.03, 71.26, 69.63, 32.04, 30.29, 29.89, 29.74, 29.67, 29.45, 26.39, 22.83, 14.27



4-(thiophen-3-yl)but-3-yn-1-ol (9): General procedure 1 was applied with butyn-1-ol.

^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ : 7.38 (dd, 1H, $J_1=3.1\text{Hz}$, $J_2=1.2\text{Hz}$), 7.23 (dd, 1H, $J_1=5.0\text{Hz}$, $J_2=3.0\text{Hz}$), 7.08 (dd, 1H, $J_1=5.0\text{Hz}$, $J_2=1.2\text{Hz}$), 3.78 (t, 2H, $J=6.3\text{Hz}$), 2.65 (t, 2H, $J=6.3\text{Hz}$), 2.26 (bs, 1H)

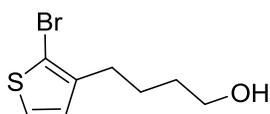
^{13}C NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ : 130.01, 128.33, 125.26, 122.37, 86.13, 77.52, 61.15, 23.82



4-(thiophen-3-yl)butan-1-ol (10): General procedure 2 was applied with (9).

^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ : 7.24 (m, 1H), 6.94 (m, 2H), 3.67 (td, 2H, $J_1=6.3\text{Hz}$, $J_2=6.3\text{Hz}$), 2.67 (t, 2H, $J=7.3\text{Hz}$), 1.71 (m, 2H), 1.62 (m, 2H), 1.23 (bs, 1H)

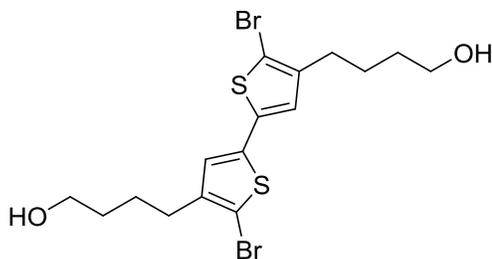
^{13}C NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ : 142.6, 128.1, 125.2, 120.0, 62.7, 32.3, 29.9, 26.7



4-(2-bromothiophen-3-yl)butan-1-ol (11): General procedure 3 was applied with (10).

^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ : 7.19 (d, 1H, $J=5.6\text{Hz}$), 6.80 (d, 1H, $J=5.6\text{Hz}$), 3.67 (t, 2H, $J=6.4\text{Hz}$), 2.61 (t, 2H, $J=7.4\text{Hz}$), 1.70-1.58 (m, 4H), 1.45 (bs, 1H)

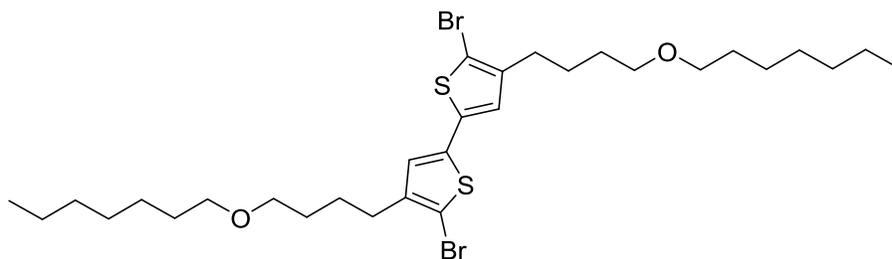
^{13}C NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ : 141.55, 128.29, 125.50, 109.23, 62.85, 32.31, 29.20, 26.06



4,4'-(5,5'-dibromo-[2,2'-bithiophene]-4,4'-diyl)bis(butan-1-ol) (12): General procedure 4 was applied with (11).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ : 6.78 (s, 2H), 3.68 (t, 4H, $J=5.9\text{Hz}$), 2.57 (t, 4H, $J=7.2\text{Hz}$), 1.72-1.56 (m, 8H), 1.31 (bs, 2H)

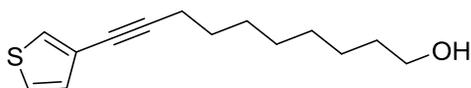
$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ : 142.58, 136.41, 124.57, 108.38, 62.80, 32.29, 25.99



5,5'-dibromo-4,4'-bis(4-(heptyloxy)butyl)-2,2'-bithiophene (13): General procedure 5 was applied with (12) and 1-bromoheptane.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ : 6.77 (s, 2H), 3.42 (t, 4H, $J=6.2\text{Hz}$), 3.38 (t, 4H, $J=6.2\text{Hz}$), 2.55 (t, 4H, $J=7.2\text{Hz}$), 1.70-1.51 (m, 10H), 1.36-1.20 (m, 18H)

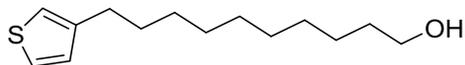
$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ : 142.69, 136.31, 124.53, 108.18, 71.19, 70.55, 31.95, 29.90, 29.42, 29.39, 29.30, 26.42, 26.30, 22.75, 14.22



10-(thiophen-3-yl)dec-9-yn-1-ol (13): General procedure 1 was applied with decyn-1-ol.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ : 7.32 (dd, 1H, $J_1=3.1\text{Hz}$, $J_2=1.2\text{Hz}$), 7.2 (dd, 1H, $J_1=5.0\text{Hz}$, $J_2=2.0\text{Hz}$), 7.05 (dd, 1H, $J_1=5.0\text{Hz}$, $J_2=1.2\text{Hz}$), 3.59 (t, 2H, $J=6.7\text{Hz}$), 2.36 (t, 2H, $J=7.1\text{Hz}$), 1.97 (bs, 1H), 1.62-1.49 (m, 4H), 1.48-1.36 (m, 2H), 1.36-1.25 (m, 6H)

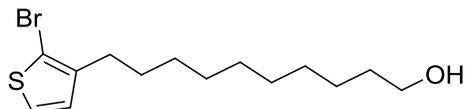
^{13}C NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ : 129.97, 127.47, 122.97, 89.87, 75.65, 62.76, 32.69, 29.30, 29.10, 28.85, 28.69, 25.72, 19.36



10-(thiophen-3-yl)decan-1-ol (14): General procedure 2 was applied with (13).

^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ : 7.23 (dd, 1H, $J_1=4.9\text{Hz}$, $J_2=2.9\text{Hz}$), 6.92 (m, 2H), 3.63 (t, 2H, $J=6.7\text{Hz}$), 2.62 (t, 2H, $J=7.3\text{Hz}$), 1.66-1.50 (m, 5H), 1.39-1.23 (m, 12H)

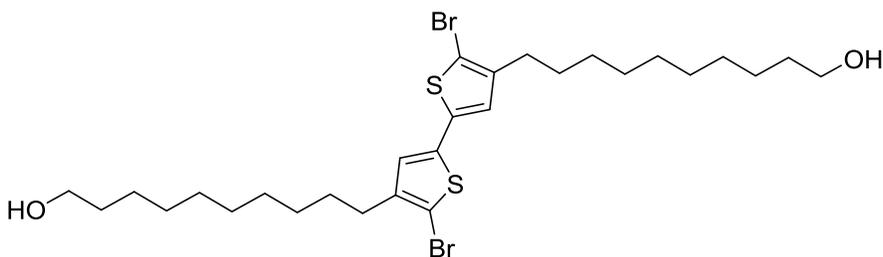
^{13}C NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ : 143.35, 128.40, 125.14, 119.87, 63.16, 32.90, 30.67, 30.39, 29.70, 29.62, 29.56, 29.53, 29.43, 25.85



10-(2-bromothiophen-3-yl)decan-1-ol (15): General procedure 3 was applied with (14).

^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ : 7.16 (d, 1H, $J=5.6\text{Hz}$), 6.78 (d, 1H, $J=5.6\text{Hz}$), 3.61 (t, 2H, $J=6.7\text{Hz}$), 2.55 (t, 2H, $J=7.6\text{Hz}$), 1.94 (bs, 1H), 1.60-1.49 (m, 4H), 1.37-1.23 (m, 12H)

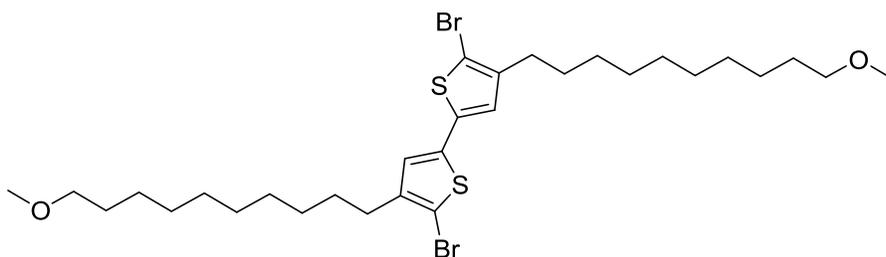
^{13}C NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ : 141.99, 128.28, 125.20, 108.83, 62.99, 32.82, 29.78, 29.64, 29.55, 29.49, 29.43, 29.25, 25.81



10,10'-(5,5'-dibromo-[2,2'-bithiophene]-4,4'-diyl)bis(decane-1-ol) (16): General procedure 4 was applied with (15).

^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ : 6.77 (s, 2H), 3.64 (t, 4H, $J=6.6\text{Hz}$), 2.51 (t, 4H, $J=7.6\text{Hz}$), 1.61-1.51 (m, 5H), 1.35-1.25 (m, 12H)

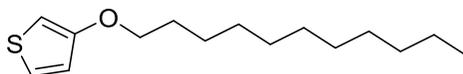
^{13}C NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ : 143.08, 136.29, 124.59, 108.01, 63.21, 32.94, 29.74, 29.70, 29.67, 29.59, 29.54, 29.49, 29.29, 25.86



5,5'-dibromo-4,4'-bis(10-methoxydecyl)-2,2'-bithiophene (17): General procedure 5 was applied with (16) and methyl iodide.

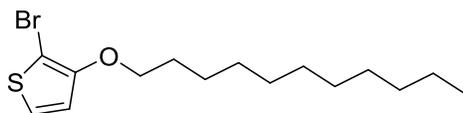
^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ : 6.77 (s, 2H), 3.36 (t, 4H, $J=6.7\text{Hz}$), 3.33 (s, 6H), 2.52 (t, 4H, $J=7.7\text{Hz}$), 1.59-1.53 (m, 8H), 1.33-1.27 (m, 24H)

^{13}C NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ : 143.11, 136.31, 124.61, 108.01, 73.12, 58.69, 29.81, 29.76, 29.70, 29.63, 29.61, 29.50, 29.33, 26.28



3-(undecyloxy)thiophene (18): In a 100mL RBF was added 3-methoxythiophene (2 g, 17.5 mmol), undecan-1-ol (10.9 mL, 52.6 mmol) NaHSO_4 (105 mg, 0.87 mmol) and toluene (15 mL). The solution was stirred under reflux overnight. After removing the solvent, the residue was purified by chromatography with PE as eluent, giving 4.44 g of white solid. Yield = 75 %.

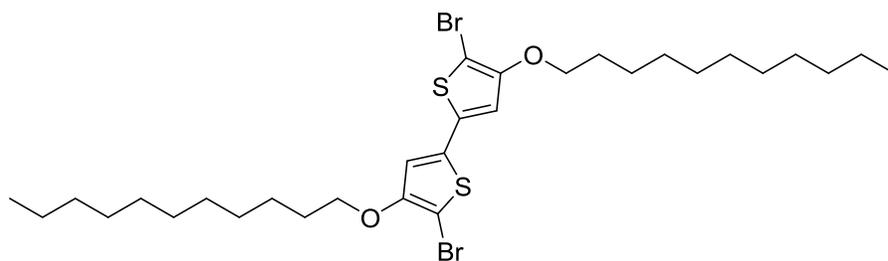
^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ : 7.16 (dd, 1H, $J_1 = 5.24\text{ Hz}$, $J_2 = 3.14\text{ Hz}$), 6.75 (dd, 1H, $J_1 = 5.22\text{ Hz}$, $J_2 = 1.54\text{ Hz}$), 6.22 (dd, 1H, $J_1 = 3.11\text{ Hz}$, $J_2 = 1.54\text{ Hz}$), 3.94 (t, 2H, $J = 6.56\text{ Hz}$), 1.77 (m, 2H), 1.44 (m, 2H), 1.38-1.23 (m, 14H), 0.89 (t, 3H, $J = 7.05\text{ Hz}$)



2-bromo-3-(undecyloxy)thiophene (19): General procedure 3 was applied with (18).

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.18 (d, 1H, $J = 5.95\text{ Hz}$), 6.74 (d, 1H, $J = 5.93\text{ Hz}$), 4.03 (t, 2H, $J = 6.6\text{ Hz}$), 1.75 (m, 2H), 1.44 (m, 2H), 1.4-1.2 (m, 14H), 0.87 (t, 3H, $J = 7.02\text{ Hz}$)

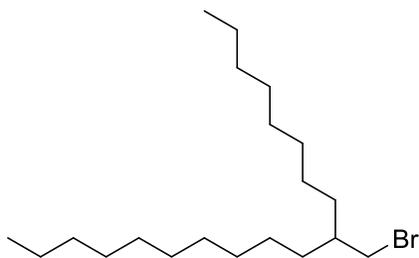
^{13}C NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 154.72, 124.26, 117.69, 91.76, 72.43, 32.06, 29.76, 29.74, 29.70, 29.63, 29.49, 29.49, 25.96, 22.84, 14.27



5,5'-dibromo-4,4'-bis(undecyloxy)-2,2'-bithiophene (20): General procedure 5 was applied with (19).

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 6.74 (s, 2H), 4.04 (t, 4H, $J = 6.57$ Hz), 1.76 (m, 4H), 1.45 (m, 4H), 1.4-1.2 (m, 28H), 0.89 (t, 6H, $J = 7.03$ Hz)

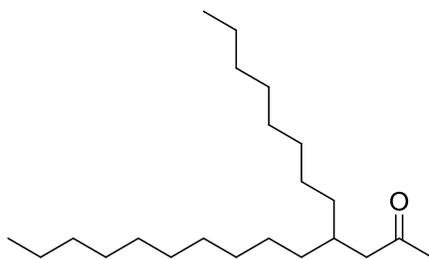
^{13}C NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 154.73, 135.03, 113.69, 91.10, 72.58, 32.06, 29.76, 29.73, 29.69, 29.57, 29.49, 29.46, 25.94, 22.84, 114.27



9-(bromomethyl)nonadecane (21): In a 1L RBF chilled to 0°C was added 2-octyldodecan-1-ol (75 g, 251 mmol), triphenylphosphine (99 g, 377 mmol) and 400 mL of DCM. Then NBS (67 g, 377 mmol) was added portion wise keeping the mixture temperature below 20°C . Then the mixture was diluted in 500 mL of PE and filtered on silica gel. The filtrate was then evaporated and the remaining residue was diluted in 200 mL PE and filtered on silica gel and the filtrate evaporated again giving 85 g of colorless oil. Yield = 95 %.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 3.45 (d, 2H, $J = 4.8$ Hz), 1.59 (m, 1H), 1.4-1.2 (m, 32H), 0.88 (t, 6H, $J = 7$ Hz)

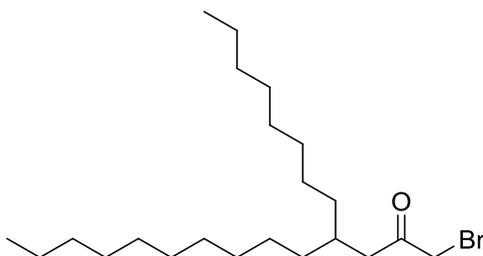
^{13}C NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 39.86, 39.66, 32.72, 32.07, 32.05, 29.94, 29.79, 29.75, 29.71, 29.50, 29.46, 27.07, 26.71, 22.85, 22.83, 14.26



4-octyltetradecan-2-one (22): The Grignard reagent prepared from 9-(bromomethyl)nonadecane (21) (20 g, 55 mmol) with Mg was drop wise added to a solution of ferric acetylacetonate (605 mg, 1.6 mmol) and anhydrous lithium chloride (2.34 g, 55.0 mmol) in 50 mL of anhydrous THF at -78 °C under argon. The mixture was stirred 30 min and acetyl chloride (4.26 g, 55.0 mmol) was added and stirred at -78 °C for 30 min. The solution became very thick so mechanical stirring is advised. The mixture slowly rised room temperature and was stirred 2 more hours. The reaction was then quenched with 100 mL aqueous ammonium chloride solution and extracted with EtOAc (3 x 50 mL). The organic layer was dried over Na₂SO₄ and evaporated. The oily residue was purified by silica gel chromatography (PE : EtOAc 5 %) to give 6.6 g of colorless oil. Yield = 35 %.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 2.14 (d, 2H, J = 6.64 Hz), 1.91 (s, 3H), 1.73 (m, 1H), 1.08 (m, 32H), 0.7 (t, 6H)

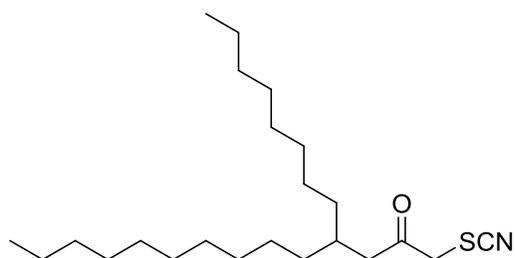
¹³C NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 207.7, 48.43, 33.86, 33.86, 33.62, 31.79, 31.77, 29.92, 29.78, 29.78, 29.53, 29.51, 29.51, 29.46, 29.23, 29.19, 26.47, 26.46, 22.52, 22.51, 13.85, 13.85



1-bromo-4-octyltetradecan-2-one (23): In a 100 mL RBF chilled to 0 °C was added 50 mL of MeOH, 4-octyltetradecan-2-one (22) (5.6 g, 17.3 mmol). Then Br₂ (2.75 g, 17.3 mmol) was added drop wise. The reaction was allowed to reach room temperature and was filtered on silica gel. The filtrate was evaporated to give 6.9g of colorless oil. Yield = 95 %.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 3.76 (s, 2H), 2.46 (d, 2H, J = 6.6 Hz), 1.84 (m, 1H), 1.17 (m, 32H), 0.79 (t, 6H)

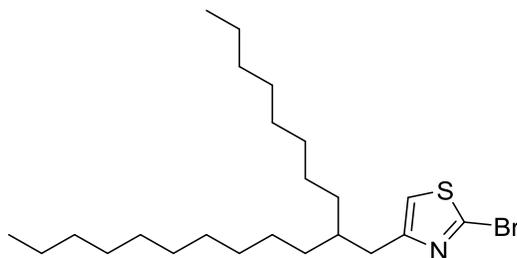
¹³C NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 201.29, 44.42, 34.53, 33.8, 33.74, 31.86, 31.83, 29.82, 29.6, 29.58, 29.56, 29.52, 29.51, 29.3, 29.26, 29.19, 26.53, 26.53, 22.62, 22.60, 13.98, 13.98



4-octyl-1-thiocyanatotetradecan-2-one (24): In a 100 mL RBF was added 1-bromo-4-octyltetradecan-2-one (23) (2 g, 5 mmol), KSCN (0.72 g, 7.5 mmol) and 50 mL of ACN. The mixture was stirred at room temperature for 24h then the solvent was eliminated. The residue was taken in PE and filtered. The filtrate was evaporated giving 1.85 g of colorless oil. Yield = 95 %.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 4.00 (s, 2H), 2.42 (d, 2H, $J = 6.6$ Hz), 1.84 (m, 1H), 1.17 (m, 32H), 0.79 (t, 6H)

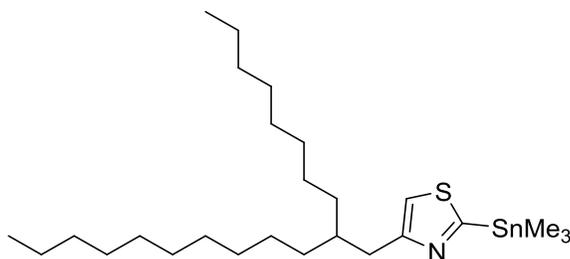
^{13}C NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 201.19, 111.32, 45.96, 44.24, 33.87, 33.66, 31.75, 31.72, 29.68, 29.68, 29.49, 29.47, 29.44, 29.39, 29.19, 29.14, 26.40, 26.40, 22.51, 22.50, 13.89, 13.89



2-bromo-4-(2-octyldodecyl)thiazole (25): In a 50 mL RBF was added 4-octyl-1-thiocyanatotetradecan-2-one (24) (1 g, 2.6 mmol) and 10 mL of 33 % HBr in AcOH. The solution was stirred at RT for 24h then poured into ice, neutralized with concentrated NaOH keeping the temperature below 10 °C and extracted with DCM. The combined organic layer were washed with brine and purified with silica gel chromatography (PE:DCM 10%) giving 0.7 g of yellowish oil. Yield = 60 %.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 6.76 (s, 1H), 2.63 (d, 2H, $J = 6.97$ Hz), 1.79 (m, 1H), 1.23 (m, 32H), 0.86 (t, 6H)

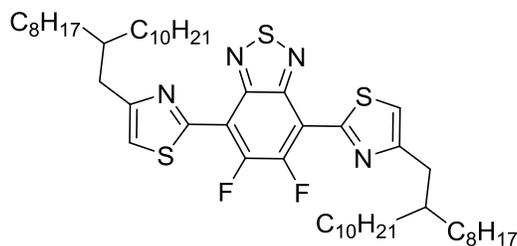
^{13}C NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 157.63, 134.52, 117.33, 44.24, 37.6, 36.45, 33.35, 32.04, 32.03, 30.09, 30.09, 29.77, 29.76, 29.74, 29.69, 29.48, 29.43, 26.50, 22.80, 22.80, 14.22, 14.22



4-(2-octyldodecyl)-2-(trimethylstannyl)thiazole (26): In a 100 mL RBF was added 2-bromo-4-(2-octyldodecyl)thiazole (25) and 20 mL of dry Et₂O. The solution was cooled to -78 °C then *n*-BuLi (0.9 mL, 2.5 M) was drop wise added. The reaction was stirred 10 min then TMSnCl (2.92 mL, 1 M) was added. The reaction was allowed to reach RT and was quenched with water, extracted with PE and washed with water and brine, dried over Na₂SO₄ and evaporated giving 1.0 g of yellowish oil. Yield = 85 %.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 6.99 (s, 1H), 2.83 (d, 2H, J = 6.90 Hz), 1.84 (m, 1H), 1.25 (m, 32H), 0.88 (t, 6H), 0.44 (s, 9H)

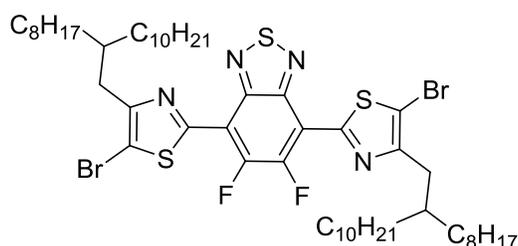
¹³C NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 172.67, 160.00, 116.07, 38.06, 35.92, 33.57, 32.06, 32.06, 32.03, 30.17, 30.17, 29.82, 29.79, 29.79, 29.74, 29.49, 29.47, 26.65, 22.81, 22.81, 14.21, 14.21, -7.98 (3C)



5,6-difluoro-4,7-bis(4-(2-octyldodecyl)thiazol-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (27): In a 100 mL Schlenk flask was added 4-(2-octyldodecyl)-2-(trimethylstannyl)thiazole (26) (0.8 g, 1.52 mmol), 4,7-dibromo-5,6-difluorobenzo[c][1,2,5]thiadiazole (0.2 g, 0.6 mmol), P(*o*-tolyl)₃ (15 mg, 0.049 mmol) and 30 mL of toluene. The solution was degassed with a stream of argon and Pd₂(dba)₃ (11 mg, 0.012 mmol) was added. The flask was capped and stirred for 24h at 120 °C. Then the solvent was removed under vacuum and the residue was purified by chromatography (PE to PE:EtOAc 5 %). The waxy residue was then recrystallized twice in hot acetone giving 910 mg of yellow waxy solid. Yield = 67%.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 7.23 (s, 2H), 2.89 (d, 4H, J = 6.83 Hz), 1.94 (m, 2H), 1.28 (m, 64H), 0.8 (t, 12H)

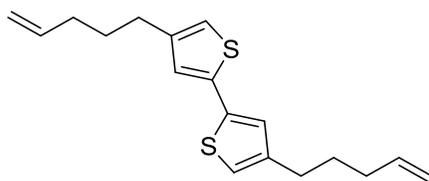
^{13}C NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 158.5, 154.93, 151.44 (dd, 2C, $J_1 = 270.70$ Hz, $J_2 = 19.81$ Hz), 148.42, 117.76, 112.97, 112.90, 38.05, 36.19, 33.56, 32.04, 32.04, 30.16, 30.16, 29.82, 29.80, 29.78, 29.78, 29.78, 29.76, 29.48, 29.48, 26.71, 22.80, 22.80, 14.22, 14.22



4,7-bis(5-bromo-4-(2-octyldodecyl)thiazol-2-yl)-5,6-difluorobenzo[c][1,2,5]thiadiazole (28): In a 100 mL RBF was added 5,6-difluoro-4,7-bis(4-(2-octyldodecyl)thiazol-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (27) (260 mg, 0.28 mmol), 30 mL of chloroform and 30 mL of acetic acid. Then NBS (113 mg, 0.64 mmol) was added and the solution was stirred overnight at 30 °C. Then the solution was diluted in 100 mL of water and extracted with chloroform, washed with water and neutralized with NaHCO_3 saturated solution. The solvent was removed and the residue was purified by chromatography (CH:Toluene 5 % to CH:Toluene 5%: DCM 10 %) giving 210 mg of yellow waxy solid. Yield = 70 %.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 2.83 (d, 4H, $J = 7.0$ Hz), 2.01 (m, 2H), 1.4-1.18 (m, 64H), 0.86 (td, 12H)

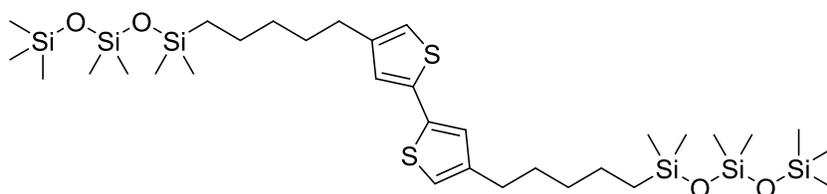
^{13}C NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 157.15, 154.99, 151.54 (dd, 2C, $J_1 = 273.10$ Hz, $J_2 = 19.69$ Hz), 148.10, 112.59, 112.54, 110.63, 110.61, 38.08, 34.18, 33.62, 33.62, 32.09, 32.09, 30.19, 30.18, 29.87, 29.84, 29.84, 29.80, 29.53, 29.53, 26.70, 26.70, 22.86, 22.86, 14.28, 14.28



4,4'-di(pent-4-en-1-yl)-2,2'-bithiophene (29): The Grignard reagent of 5-bromopent-1-en (1.17 g, 7.87 mmol) prepared using excess Mg turning and 20 mL of dry diethyl ether was drop wise added to a ice cooled solution of 4,4'-dibromo-2,2'-bithiophen (728 mg, 2.25 mmol), $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ (40 mg, 0.0738 mmol) and 10 mL of diethyl ether. The solution was stirred overnight to room temperature. The solvent was removed under vacuum and the residue was purified by chromatography with PE as eluent giving 400 mg of white powder. Yield = 60 %.

^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ : 6.99 (d, 2H, $J=1.44$ Hz), 6.79 (d, 2H, $J=1.3$ Hz), 5.84 (m, 2H), 5.01 (m, 4H), 2.60 (t, 2H, $J=7.8$ Hz), 2.12 (m, 2H), 1.74 (m, 2H)

^{13}C NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ : 143.47, 138.44, 137.44, 124.77, 118.98, 114.84, 33.26, 29.86, 29.52

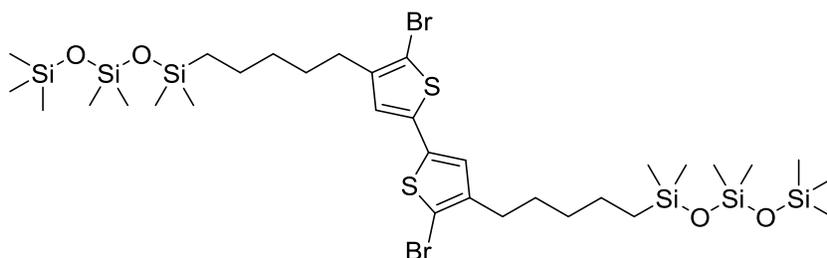


4,4'-bis(5-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxanyl)pentyl)-2,2'-bithiophene (30): In a 100 mL RBF was added 4,4'-di(pent-4-en-1-yl)-2,2'-bithiophene (29) (0.9 g, 2.98 mmol), 1,1,1,3,3,5,5-heptamethyltrisiloxane (2.6 g, 11.7 mmol), Karstedt's catalyst solution (0.25 mL, 0.01 M) and toluene 20 mL. The solution was degassed with argon stream and capped. The solution was stirred at 85 °C for 24h. Then the solvent was removed under vacuum and the residue was purified by chromatography with PE as eluent, giving 1.7 g of colorless oil. Yield = 80 %.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 6.98 (d, 2H, $J=1.43$ Hz), 6.77 (d, 2H, $J=1.28$ Hz), 2.56 (t, 4H, $J=7.9$ Hz), 1.62 (m, 4H), 1.37 (m, 8H), 0.55 (m, 4H), 0.09 (s, 18H), 0.06 (s, 12H), 0.02 (s, 12H)

^{13}C NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 144, 137.6, 124.9, 118.9, 33.23, 30.7, 30.3, 27.1, 23.24, 18.4, 1.98, 1.44, 0.36.

^{29}Si NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.37, 7.05, -21.02

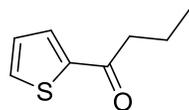


5,5'-((5,5'-dibromo-[2,2'-bithiophene]-4,4'-diyl))bis(pentane-5,1-diyl))bis(1,1,1,3,3,5,5-heptamethyltrisiloxane) (31): In a 100 mL RBF was added 4,4'-bis(5-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxanyl)pentyl)-2,2'-bithiophene (30) (0.84 g, 1.13 mmol), NBS (0.41g, 2.3mmol) and 20 mL EtOAc. The flask was poured in an ultrasonic bath at room temperature for 30 min, then the solvent was removed and the residue was purified by chromatography with PE as eluent giving 800 mg of colorless oil. Yield = 80 %.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 6.77 (s, 2H), 2.52 (t, 4H, $J=7.6$ Hz), 1.58 (tt, 4H, $J=6.5$ Hz), 1.37 (m, 8H), 0.54 (m, 4H), 0.09 (s, 18H), 0.06 (s, 12H), 0.02 (s, 12H)

^{13}C NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 143.1, 136.3, 124.6, 108, 33.1, 29.6, 29.5, 23.2, 18.3, 2, 1.5, 0.4

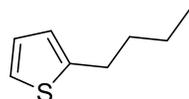
^{29}Si NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.35, 7.08, -20.97



1-(thiophen-2-yl)butan-1-one (32) : In an ice cooled 500 mL RBF was added butyric anhydride (100 mL, 0.6 mol) and anhydrous FeCl_3 (120 g, 0.74 mol). The mixture was vigorously stirred while thiophene (97 mL, 1.22 mol) was drop wise added. The mixture was stirred at RT for 5 h before 300 mL of water was added. The reaction was extracted with EtOAc, washed with water, NaHCO_3 solution, and dried over Na_2SO_4 . The solvent was removed under vacuum and the residue was purified by distillation (≈ 1 mBar, ≈ 100 °C) giving 37 g of colorless oil. Yield = 40 %.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.70 (dd, 1H, $J_1 = 3.75$ Hz, $J_2 = 1.2$ Hz), 7.61 (dd, 1H, $J_1 = 4.95$ Hz, $J_2 = 1.00$ Hz), 7.12 (dd, 1H, $J_1 = 4.97$ Hz, $J_2 = 3.80$ Hz), 2.88 (t, 2H, $J = 7.40$ Hz), 1.78 (m, 2H), 1.00 (t, 3H, $J = 7.4$ Hz)

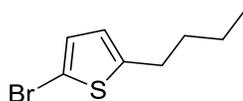
^{13}C NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 193.57, 144.69, 133.46, 131.81, 128.16, 41.43, 18.35, 14.00



2-butylthiophene (33): In a 1 L RBF was added 1-(thiophen-2-yl)butan-1-one (32) (37 g, 0.24 mol), hydrazine hydrate (30 mL, 85 %) and 200 mL diethylene glycol, the reaction was heated at 140 °C for 2 h. Then the reaction was cooled to 60 °C and KOH (35 g, 0.63 mol) was added. The reaction was then heated at around 150 °C for 4 h (large amount of gas evolved). The mixture was then extracted with PE, washed with diluted HCl, water, brine and dried with Na_2SO_4 . The solvent was removed under vacuum and the residue was purified by distillation to give 27 g of colorless oil. Yield = 80 %.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.11 (dd, 1H, $J_1 = 5.08$ Hz, $J_2 = 1.18$ Hz), 7.61 (dd, 1H, $J_1 = 5.12$ Hz, $J_2 = 3.41$ Hz), 7.12 (dd, 1H, $J_1 = 3.37$ Hz, $J_2 = 1.07$ Hz), 2.84 (t, 2H, $J = 7.65$ Hz), 1.67 (m, 2H), 1.41 (m, 2H), 0.95 (t, 3H, $J = 7.4$ Hz)

^{13}C NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 145.97, 126.76, 124.03, 122.84, 34.06, 29.75, 22.35, 13.96

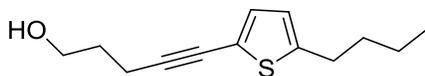


2-bromo-5-butylthiophene (34): In a 250 mL RBF was added 2-butylthiophene (33) (25.4 g, 0.18 mol), AcOH (60mL), DCM (60mL) and NBS (32.2g, 0.18 mol). The flask was covered with aluminum foil and stirred overnight at 40 °C. The reaction was then diluted with water and extracted with

EtOAc, washed with water, NaHCO₃ solution and dry over Na₂SO₄. The solvent was evaporated under vacuum giving 37 g of colorless oil. Yield = 95 %.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 6.84 (d, 1H, J = 3.64 Hz), 6.53 (d, 1H, J = 3.61 Hz), 2.75 (t, 2H, J = 7.23 Hz), 1.62 (m, 2H), 1.38 (m, 2H), 0.93 (t, 3H, J = 0.93 Hz)

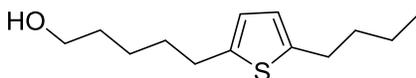
¹³C NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 147.74, 129.53, 124.47, 108.68, 33.68, 30.15, 22.20, 13.90



5-(5-butylthiophen-2-yl)pent-4-yn-1-ol (35): General procedure 1 was applied with pentyn-1-ol (4.55g, 54 mmol) and 2-bromo-5-butylthiophene (34) (17.8 g, 81 mmol). The product was purified twice by chromatography (CH to CH:EtOAc 15 %) and (CH to CH:CHCl₃ 55 %) to give 8.5 g of colorless oil. Yield = 70 %.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 6.93 (d, 1H, J = 3.59 Hz), 6.59 (d, 1H, J = 3.53 Hz), 3.8 (t, 2H, J = 6.14 Hz), 2.75 (t, 2H, J = 7.58 Hz), 2.54 (t, 2H, J = 6.95 Hz), 1.84 (m, 2H), 1.62 (m, 2H), 1.53 (bs, 1H), 1.38 (m, 2H), 0.92 (t, 3H, J = 7.36 Hz)

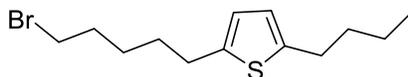
¹³C NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 147.12, 131.22, 123.95, 121.15, 92.58, 74.83, 61.90, 33.79, 31.41, 29.95, 22.23, 16.39, 13.90



5-(5-butylthiophen-2-yl)pentan-1-ol (36): General procedure 2 was applied with 5-(5-butylthiophen-2-yl)pent-4-yn-1-ol (35) (8.5 g, 38 mmol) to give 8.5 g of colorless oil. Yield = 99%.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 6.55 (s, 2H), 3.65 (t, 2H, J = 6.6 Hz), 2.76 (t, 2H, J = 7.9 Hz), 2.75 (t, 2H, J = 7.9 Hz), 1.72-1.57 (m, 6H), 1.47-1.35 (m, 6H), 0.93 (t, 3H, J = 7.37 Hz)

¹³C NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 143.52, 142.95, 123.57, 123.46, 63.02, 33.96, 32.64, 31.59, 30.22, 29.97, 25.36, 22.35, 13.97

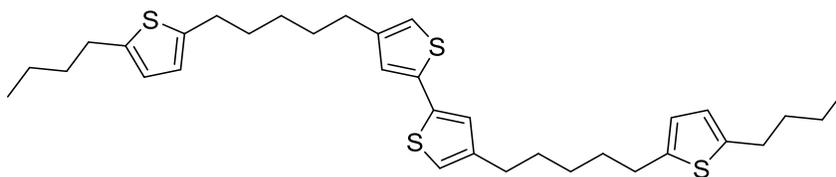


2-(5-bromopentyl)-5-butylthiophene (37): In an ice cooled 100 mL RBF was added 5-(5-butylthiophen-2-yl)pentan-1-ol (36) (1.6 g, 7 mmol), NBS (2.51 g, 14 mmol), PPh₃ (3.7 g, 14 mmol) and 50 mL DCM. The reaction was stirred overnight then diluted with PE, filtered on silica gel and

evaporated. The residue was purified by chromatography with PE as eluent to give 1.2 g of colorless oil. Yield = 60%.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 6.56 (s, 2H), 3.41 (t, 2H, $J = 6.85$ Hz), 2.77 (t, 2H, $J = 7.9$ Hz), 2.75 (t, 2H, $J = 7.9$ Hz), 1.89 (m, 2H), 1.64 (m, 4H), 1.51 (m, 2H), 1.38 (m, 2H), 0.93 (t, 3H, $J = 7.37$ Hz)

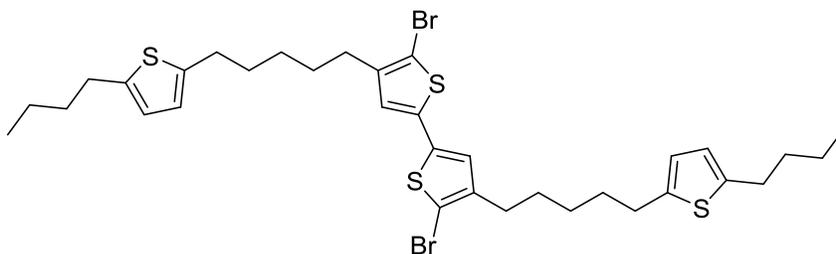
^{13}C NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 143.63, 142.65, 123.67, 123.49, 33.97, 33.8432.71, 30.97, 30.08, 29.98, 27.79, 22.36, 13.98



4,4'-bis(5-(5-butylthiophen-2-yl)pentyl)-2,2'-bithiophene (38): The Grignard reagent of 2-(5-bromopentyl)-5-butylthiophene (3 g, 10 mmol) was prepared in Et_2O and with excess magnesium turning. It was transferred to an ice cooled solution of 4,4'-dibromo-2,2'-bithiophene (0.96 g, 2.96 mmol), $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ (64 mg, 0.12 mmol) and 50 mL of Et_2O . The reaction was stirred overnight and then extracted with Et_2O , washed with water. The residue was recrystallized in PE to give 1.2 g of white crystals. Yield = 70%.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.01 (d, 2H, $J = 1.45$ Hz), 6.79 (d, 2H, $J = 1.3$ Hz), 6.59 (s, 4H), 2.78 (t, 4H, $J = 7.67$ Hz), 2.78 (t, 4H, $J = 7.58$ Hz), 2.61 (t, 4H), 1.64 (m, 12H), 1.46 (m, 8H), 0.93 (t, 6H, $J = 7.36$ Hz)

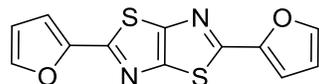
^{13}C NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 143.81, 143.41, 143.09, 137.53, 124.87, 123.49, 123.42, 118.94, 33.95, 31.61, 30.49, 30.22, 30.17, 29.96, 28.82, 22.34, 13.96



5,5'-dibromo-4,4'-bis(5-(5-butylthiophen-2-yl)pentyl)-2,2'-bithiophene (39): In an ice chilled 100 mL RFF was added 4,4'-bis(5-(5-butylthiophen-2-yl)pentyl)-2,2'-bithiophene (38) (912 mg, 1.56 mmol), NBS (557 mg, 3.13 mmol) and 20 mL of DCM. The product was purified by chromatography with PE as eluent to give 900 mg of colorless powder. Yield = 78 %.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 6.77 (s, 2H), 6.56 (s, 4H), 2.76 (t, 4H, $J = 7.6$ Hz), 2.75 (t, 4H, $J = 7.6$ Hz), 2.54 (t, 4H, $J = 7.7$ Hz), 1.74-1.58 (m, 12H), 1.47-1.34 (m, 8H), 0.94 (t, 6H, $J = 7.3$ Hz)

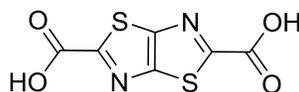
^{13}C NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 143.51, 143.02, 142.88, 136.34, 124.59, 123.56, 123.46, 108.15, 33.97, 31.58, 30.17, 29.99, 29.56, 29.47, 28.73, 22.37, 13.99



2,5-di(furan-2-yl)thiazolo[5,4-d]thiazole (40): In a 500 mL RBF equipped with stirring rod and reflux condenser was added dithiooxamide (17.2 g, 143 mmol), furaldehyde (180 g, 1.87 mol) and phenol (52 g, 0.55 mmol). The reaction was heated to 180 °C for 45 min. The flask was then cooled to RT overnight. The mixture was then filtered on Buchner funnel to give dark crystals which were washed with EtOH and once with Et₂O. The crystals were then recrystallized in CHCl₃, the mother liquor was concentrated to give another crop of crystals to give a total of 7.4 g of greenish crystals. Yield = 18 %.

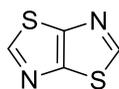
^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.56 (2H, dd, $J = 1.8$ Hz, 0.75 Hz), 7.09 (2H, dd, $J_1 = 3.53$ Hz, $J_2 = 0.74$ Hz), 6.59 (2H, dd, $J_1 = 3.51$ Hz, $J_2 = 1.78$ Hz)

^{13}C NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 158.75, 150.68, 148.8, 144.36, 112.8, 110.27



Thiazolo[5,4-d]thiazole-2,5-dicarboxylic acid (41): In a 500 mL RBF was added 2,5-di(furan-2-yl)thiazolo[5,4-d]thiazole (40) (7.3 g, 26.6 mmol) and 200 mL of pyridine. The flask was stirred and heated to 80 °C. Then 30 mL of water was added. The flask was cooled to 0°C and KMnO₄ (46 g, 293 mmol) was very carefully added while the reaction was vigorously stirred (exothermic reaction). 100 mL of water was then added. The mixture was stirred at RT for 24 h and was then filtered on a N°4 sintered funnel. The filtrate was acidified with concentrated HCl to give off white precipitate. The filter cake was then poured into boiling water and filtered again. The filtrate was acidified with concentrated HCl to give white precipitate. The boiling water extraction was repeated if necessary. The combined precipitate were filtered and washed with water and dried under vacuum to give 6.5 g of white powder. Yield = 99%.

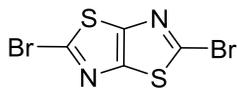
^{13}C NMR (D_2O , 400 MHz) δ : 169.27, 165.47, 160.56



Thiazolo[5,4-*d*]thiazole (42): In a 250 mL RBF was added thiazolo[5,4-*d*]thiazole-2,5-dicarboxylic acid (41) (1 g, 4.35 mmol) and EtOH. The solution was refluxed for few hours then the solvent was removed under vacuum to give 0.6 g of white crystals. Yield = 99%.

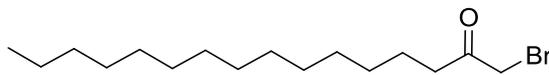
^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.94 (s, 2H)

^{13}C NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 155.45, 151.01



2,5-dibromothiazolo[5,4-*d*]thiazole (43): In a 100 mL RBF was added thiazolo[5,4-*d*]thiazole (42) (0.4 g, 2.81 mmol), bromine (4.5 g, 28.1 mmol), pyridine (0.445 g, 5.62 mmol) and 20mL of CCl_4 . The reaction was refluxed for 4h then dissolved in DCM, washed with NaHCO_3 solution and the organic layer was filtered on silica gel. The residue was purified by chromatography (PE:DCM 50 %) to give 440 mg of white crystals. Yield = 52%.

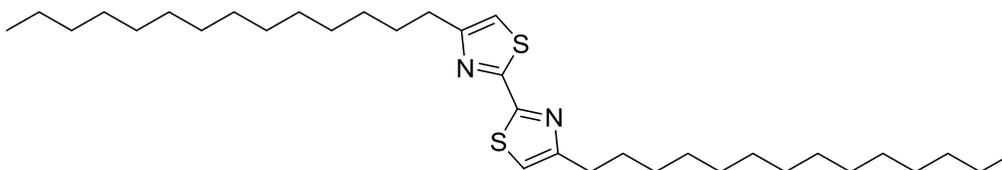
^{13}C NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 149.31, 137.82



1-bromohexadecan-2-one (44): In a 500 mL RBF was added hexadec-1-ene (19.5 g, 87 mmol), 260 mL of THF, 100 mL of water, NBS (18.57 g, 100 mmol) and FeCl_3 (2.62 g, 16.1 mmol). The mixture was stirred at RT for 30 min. Then to the ice cooled solution was slowly added the John reagent prepared with CrO_3 (26 g, 265 mmol), H_2SO_4 (26 mL, 95 %) and H_2O (200 mL). The reaction proceed overnight and was then extracted with EtOAc. After evaporation, the residue was purified by chromatography (PE to PE:DCM 5 %) to give 10 g of crystalline solid. Yield = 56 %.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 3.89 (s, 2H), 2.64 (t, 2H, $J = 7.4$ Hz), 1.60 (m, 2H), 1.26 (m, 18H), 0.88 (t, 3H, $J = 6.7$ Hz)

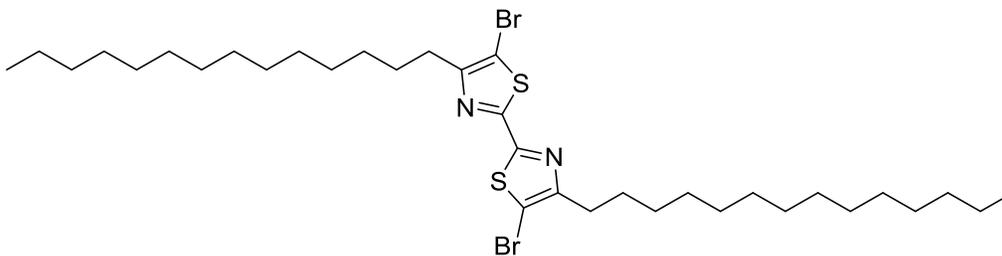
^{13}C NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 202.2, 39.9, 34.4, 32.0, 31.7, 29.8, 29.7, 29.6 (2C), 29.5, 29.2, 24.0, 22.9, 14.2



4,4'-ditetradecyl-2,2'-bithiazole (45): In a 500 mL RBF was added 1-bromohexadecan-2-one (44) (36 g, 113 mmol), dithiooxamide (5.4 g, 45 mmol) and EtOH (200 mL). The mixture was refluxed 24 h and then 200 mL EtOH was added. The crystals were filtered out and washed with EtOH. A second recrystallization with EtOH and a third with ACN were performed giving 6.6 g of yellow crystals. Yield = 35 %.

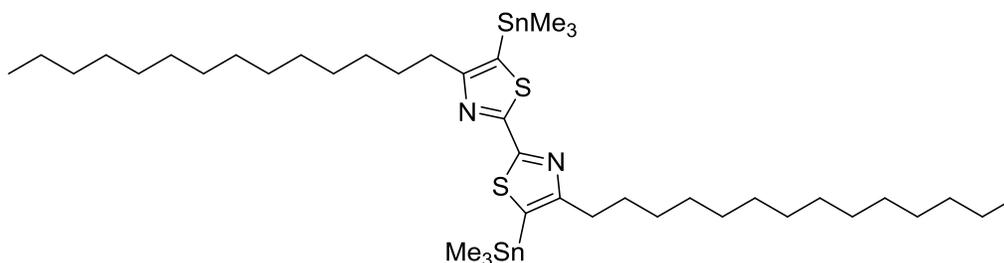
^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 6.94 (s, 2H), 2.81 (t, 4H, $J=7.7$ Hz), 1.73 (m, 4H), 1.43-1.20 (m, 44H), 0.88 (t, 6H, $J=6.6$ Hz)

^{13}C NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 160.98, 159.31, 114.72, 32.08, 31.69, 29.85, 29.83, 29.82, 29.80, 29.73, 29.57, 29.51, 29.42, 29.34, 22.84, 14.27



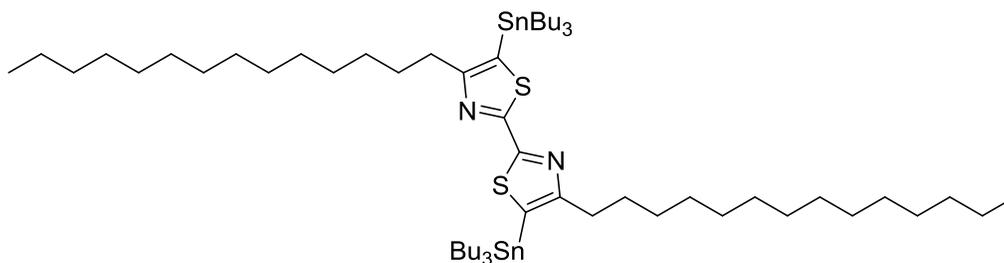
5,5'-dibromo-4,4'-ditetradecyl-2,2'-bithiazole (46): In a 250 mL RBF was added 4,4'-ditetradecyl-2,2'-bithiazole (45) (2.25 g, 4 mmol), CHCl_3 (110 mL) and bromine (1.6 g, 10 mmol). The reaction was refluxed for 2 h then the remaining bromine was neutralized with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ solution and then NaOH solution. The organic layer was filtered on silica gel and evaporated. The residue was recrystallized in hot toluene-DMSO solution to give 2.75 g of off white crystals. Yields = 95%.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 2.74 (t, 4H, $J = 7.7$ Hz), 1.70 (m, 4H), 1.39-1.2 (m, 4H), 0.87 (t, 6H, $J = 7.05$ Hz)



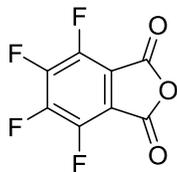
4,4'-ditetradecyl-5,5'-bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiazole (47): In a dry ice/acetone cooled 250 mL RBF was added 50 mL of dry THF and *t*-BuLi (4.2 mL, 1.9 M). To this solution was drop wise added a solution of 5,5'-dibromo-4,4'-ditetradecyl-2,2'-bithiazole (46) (1.43 g, 2 mmol) in THF (50 mL). After the addition was complete the solution was stirred 5 min and TMSnCl solution (4.2 mL, 1 M) was added in one portion. The reaction was allowed to reach RT overnight. The reaction was diluted in PE and washed with water and diluted KF solution and the solvent was removed under vacuum to give 1.4 g of white solid. Yield = 80%. Further attempt to recrystallize the crude product did not improved purity.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 2.68 (t, 4H, $J = 7.9$ Hz), 1.64 (m, 4H), 1.39-1.18 (m, 44H), 0.81 (t, 6H, $J = 7$ Hz), 0.35 (s, 18H)



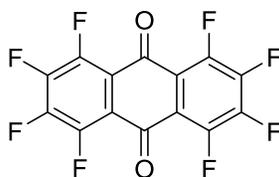
4,4'-ditetradecyl-5,5'-bis(tributylstannyl)-2,2'-bithiazole (48): In a dry ice/acetone cooled 250 mL RBF was added 50 mL of dry THF and *t*-BuLi (4.2 mL, 1.9 M). To this solution was drop wise added a solution of 5,5'-dibromo-4,4'-ditetradecyl-2,2'-bithiazole (46) (1.43 g, 2 mmol) in THF (50 mL). After the addition was complete the solution was stirred 5 min and TBSnCl (1.4 g, 96 %) was added in one portion. The reaction was allowed to reach RT overnight. The reaction was diluted in PE and washed with water and diluted KF solution and the solvent was removed under vacuum giving a colorless oil. The oil was purified by recycling exclusion chromatography to give 1.65 g of colorless oil. Yield = 75 %.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 2.73 (t, 4H, $J = 8$ Hz), 1.73 (m, 4H), 1.6-1.5 (m, 12H), 1.4-1.2 (m, 56H), 1.2-1.1 (m, 12H), 0.89 (t, 24H, $J = 7.2$ Hz)



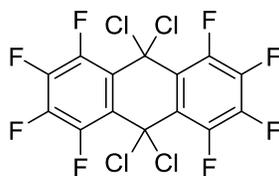
Tetrafluorophthalic anhydride (49): In a 100 mL RBF was added tetrafluorophthalic acid (5 g, 2.1 mmol) and thionyl chloride (6.5 mL, 3.4 mmol). The reaction was refluxed overnight then thionyl chloride was removed under vacuum leaving a brown solid which was sublimated under vacuum to give 4.1 g of white solid. Yield = 90 %.

^{19}F NMR (acetone- d_6 , 400 MHz) δ : -140.1 (d, 2F, J = 15 Hz), -153.07 (d, 2F, J = 15 Hz)



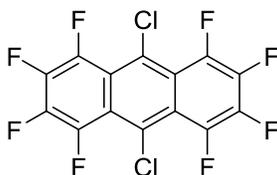
1,2,3,4,5,6,7,8-octafluoroanthracene-9,10-dione (50): In a dried 100 mL RBF equipped with an addition funnel and distillation apparatus was added dry CsF (5 g, 33 mmol), *m*-xylene (50 mL) and Tetrafluorophthalic anhydride (49) (5g, 23 mmol). The mixture was refluxed 30 min then dry sulfolane (30 mL) was dropwise added. The reaction was followed by monitoring the amount of gases (CO_2) evolved and was stopped after no more gases was produced (around 45 min). Then xylene was removed by vacuum distillation. The remaining red liquid was diluted with 50 mL of water and the orange precipitate was filtered out, washed with a 1:1 MeOH/water solution. The yellow powder was then recrystallized in toluene to give 1.5 g of pale yellow needles. Yield = 40 %.

^{19}F NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : -137.4 (d, 4F, J = 8.8 Hz), -143.3 (d, 4F, J = 8.8 Hz)



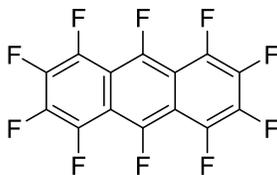
9,9,10,10-tetrachloro-1,2,3,4,5,6,7,8-octafluoro-9,10-dihydroanthracene (51): In a 100 mL Schlenk flask was added 1,2,3,4,5,6,7,8-octafluoroanthracene-9,10-dione (50) (2.8 g, 7.9 mmol), PCl_5 (5.96 g, 0.29 mmol) and diphenylphosphonic dichloride (15.5 g, 7.9 mmol). The reaction was kept at 170 °C for 24 h, then the mixture was diluted in toluene, washed with water until the organic layer appeared clear, washed with NaHCO_3 solution. The solvent was evaporated and the solid was washed with MeOH to give 2.5 g of yellow powder. Yield = 70 %.

^{19}F NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : -128.61 (d, 4F, $J = 12$ Hz), -150.11 (d, 4F, $J = 12$ Hz)



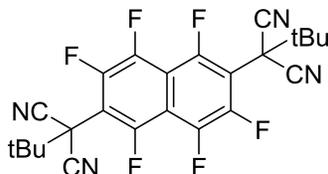
9,10-dichloro-1,2,3,4,5,6,7,8-octafluoroanthracene (52): In a 500 mL was added 9,9,10,10-tetrachloro-1,2,3,4,5,6,7,8-octafluoro-9,10-dihydroanthracene (51) (8.5 g, 18.4 mmol), NMP (150 mL) and AcOH (50 mL). The flask was heated under argon for 24 h. The mixture was extracted with toluene, washed with water and NaHCO_3 solution then brine. The solvent was evaporated leaving a black oil which was treated with MeOH to precipitate a white powder. The product was diluted in chloroform and filtered on silica gel, the cake was washed with PE and the solvent evaporated to give 6 g of white powder. Yield = 80 %.

^{19}F NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : -135.78 (d, 4F, $J = 12$ Hz), -151.05 (d, 4F, $J = 12$ Hz)



Perfluoroanthracene (53): In a 100 mL RBF equipped with a distillation apparatus and addition funnel was added sulfolane (20 mL) and KF (0.5 g, 8.7 mmol). The funnel was charged with 9,10-dichloro-1,2,3,4,5,6,7,8-octafluoroanthracene (52) (0.85 g, 2.17 mmol), 18-crown-6 (115 mg, 0.43 mmol), and toluene (50 mL). The flask was heated to 200°C while the funnel was opened at 1 drop per second. Toluene distilled out of the flask, at the end of the addition the reaction was monitored by TLC. When reaction was complete the mixture was diluted in toluene, washed with water and filtered on silica gel. The solvent was removed under vacuum to give 0.6 g of yellow powder. Yield = 80 %.

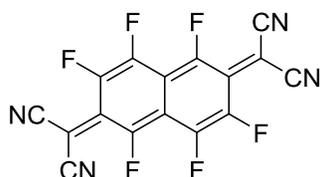
^{19}F NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : -122.1 (dd, 2F, $J = 68.8$ Hz), -144.3 (d, 4F, $J = 75.5$ Hz) , -152.3 (s, 4F)



2,2'-(perfluoronaphthalene-2,6-diyl)bis(2-(tert-butyl)malononitrile) (54): In a 100 mL RBF was added NaH (0.65 g, 60%), DME (20 mL) and *t*-butylmalononitrile (1.88 g, 15.4 mmol). Was the

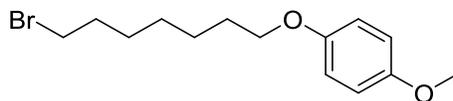
gases evolution ceased octafluoronaphthalene (2 g, 7.4 mmol) was added and the reaction was refluxed overnight. Then the flask was cooled to room temperature, 80 mL of water was added, a precipitate appeared and was filtered out, washed with Et₂O and dried to give 2.6 g of white crystals. Yield = 96 %.

¹⁹F NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: -113.19, -133.74, -147.18



2,2'-(perfluoronaphthalene-2,6-diyl)dimalononitrile (55): In a 250 mL RBF was added 80 mL of diphenyl ether. The flask was heated to reflux (≈260 °C) and 2,2'-(perfluoronaphthalene-2,6-diyl)bis(2-(tert-butyl)malononitrile) (54) (2.6 g, 7 mmol) was added in one portion. The reaction was kept at refluxing temperature for 5 min then the solution was allowed to cool to 40 °C. Then 80 mL of Et₂O was added and the organic phase was extracted with NaHCO₃ solution (100 mL, 4 % then 2 x 40 mL, 2 %). The aqueous layer was then acidified using diluted HCl and the precipitate was filtered out to give a white powder. This powder was then treated with bromine water (prepared with Br₂, KBr and H₂O) to give a purple powder. This powder was washed with Et₂O to give 1.3 g of purple solid. Yield = 48 %.

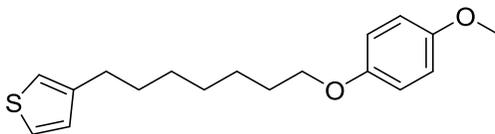
¹⁹F NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: -103.5, -137.2



1-((7-bromoheptyl)oxy)-4-methoxybenzene (56): In a 500 mL RBF was added 4-methoxyphenol (3.85 g, 31 mmol), 1,7-dibromoheptane (20 g, 77.5 mmol), K₂CO₃ (12.85 g, 93 mmol) and acetone 200 mL. The reaction was refluxed for 48 h, filtered over silica gel, then the solvent was removed under vacuum. The residue was purified by chromatography (PE:DCM 50%) to give 5.6 g of white crystals. Yield = 60 %.

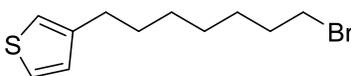
¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 6.83 (s, 4H), 3.90 (t, 2H, J=6.5 Hz), 3.77 (s, 3H), 3.41 (t, 2H, J=6.8 Hz), 1.72-1.91 (m, 4H), 1.33-1.52 (m, 6H).

¹³C NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 153.8, 153.4, 115.6, 114.8, 68.6, 55.9



3-(7-(4-methoxyphenoxy)heptyl)thiophene (57): The Grignard reagent prepared from 1-((7-bromoheptyl)oxy)-4-methoxybenzene (56) (4 g, 12 mmol) and excess Mg turning in Et₂O was drop wise added to a ice cooled solution of Ni(dppp)Cl₂ (65 mg, 0.12 mmol), 3-bromothiophene (2.21 g, 0.014 mmol) and Et₂O (50 mL). After overnight stirring the reaction was extracted with Et₂O, washed with water and brine. The solvent was removed under vacuum leaving a white solid which was recrystallized in cyclohexane to give 2.7 g of white crystals. Yield =72%.

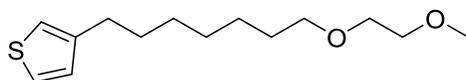
¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 7.24 (dd, 1H, J₁=4.9 Hz, J₂=2.9 Hz), 6.92 (m, 2H), 6.83 (s, 4H), 3.9 (t, 2H, J=6.5 Hz), 3.77 (s, 3H), 2.63 (t, 2H, J=7.3 Hz), 1.75 (tt, 2H, J=6.6 Hz), 1.63 (tt, 2H, J=7.4 Hz), 1.50-1.25 (m, 6H)



3-(7-bromoheptyl)thiophene (58): In a 100 mL RBF was added 3-(7-(4-methoxyphenoxy)heptyl)thiophene (57) (2.7 g, 8.9 mmol), DCM (30 mL) and BBr₃ solution in pentane (9.9 mL, 1M). The solution was heated at 40 °C for 3 h then overnight at RT. The solvent was removed under vacuum and the residue was diluted in PE, filtered over silica gel and evaporated to give 2.0 g of a yellow oil. Yield = 86 %.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 7.24 (dd, 1H, J₁=4.9 Hz, J₂=3 Hz), 6.93 (m, 2H), 3.41 (t, 2H, J=6.8 Hz), 2.63 (t, 2H, J=7.5 Hz).

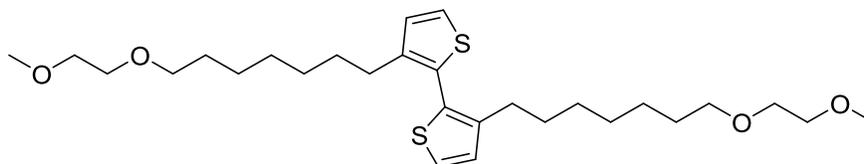
¹³C NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 143.2, 128.4, 125.3, 120.0, 34.1, 32.9, 30.6, 30.4, 29.2, 28.7, 28.2



3-(7-(2-methoxyethoxy)heptyl)thiophene (59): In a 100 mL RBF was added NaH (0.9 g, 60%), methoxyethanol (3.5 g, 46 mmol), THF (20 mL) and 3-(7-bromoheptyl)thiophene (58) (2 g, 7.65 mmol). The reaction was stirred overnight at 50 °C then the solvent was removed under vacuum. The residue was purified by chromatography (PE to PE:EtOAc 20 %) to give 1.7 g of colorless oil. Yield = 80 %.

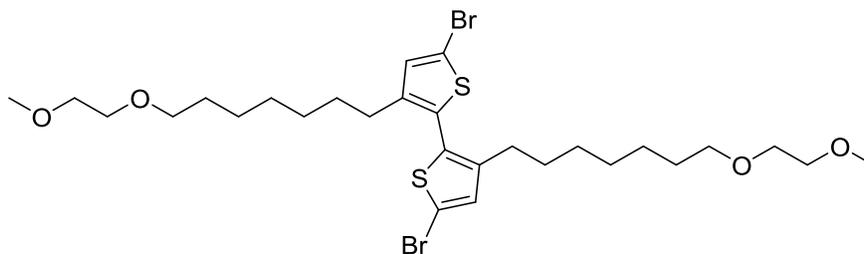
¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 7.23 (dd, 1H, J₁=4.9, J₂=2.9), 6.92 (m, 2H), 3.59-3.52 (m, 4H), 3.45 (t, 2H, J=6.8 Hz), 3.4 (s, 3H), 2.61 (t, 2H, J=7.5Hz), 1.63-1.55 (m, 4H), 1.36-1.31 (m, 6H)

^{13}C NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 143.3, 128.4, 125.2, 119.9, 72.2, 71.7, 70.14, 59.2, 30.6, 30.4, 29.7, 29.4, 29.4, 29.2



3,3'-bis(7-(2-methoxyethoxy)heptyl)-2,2'-bithiophene (60): In a dry 100 mL RBF was added 3-(7-(2-methoxyethoxy)heptyl)thiophene (59) (256 mg, 1 mmol) and THF (10 mL). The flask was cooled to $-78\text{ }^\circ\text{C}$ and *t*-BuLi (0.52 mL, 1.9 M) was drop wise added. After 2 h at $-78\text{ }^\circ\text{C}$, CuCl_2 (134 mg, 1 mmol) was added in one portion and the solution was warmed to RT and stirred overnight. The solvent was then removed and the residue was purified by chromatography (PE:EtOAc 25 %) to give 140 mg of colorless oil. Yield = 60 %.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 6.97 (d, 2H, $J=1.4$ Hz), 6.76 (d, 2H, $J=1.3$ Hz), 3.55 (m, 8H), 3.45 (t, 4H, $J=6.8$ Hz), 3.38 (s, 6H), 2.56 (t, 4H, $J = 7.5$ Hz), 1.6-1.5 (m, 8H), 1.4-1.3 (m, 12H)



5,5'-dibromo-3,3'-bis(7-(2-methoxyethoxy)heptyl)-2,2'-bithiophene (61): In a 100 mL RBF was added 3,3'-bis(7-(2-methoxyethoxy)heptyl)-2,2'-bithiophene (60) (210 mg, 0.4 mmol), EtOAc (40 mL) and NBS (146 mg, 0.8 mmol). The flask was stirred at RT overnight and the solvent was evaporated. The residue was purified by chromatography (PE:EtOAc 40 %) to give 220 mg of colorless oil. Yield = 80 %.

^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ : 6.76(s, 2H), 3.55 (m, 8H), 3.45 (t, 4H, $J = 6.7$ Hz), 3.38 (s, 6H), 2.51 (t, 4H, $J = 7.8\text{Hz}$), 1.6-1.5 (m, 8H), 1.4-1.3 (m, 12H)

^{13}C NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ : 143.1, 136.4, 124.7, 108.1, 72.2, 71.7, 70.2, 59.2, 30.6, 30.4, 29.6, 29.4, 29.4, 29.2

Organic field effect transistors devices preparation

Bottom gate / bottom contact organic field-effect transistors (OFET) were elaborated on commercially available pre-patterned test structures whose source and drain contacts were composed of a 30 nm thick gold layer on top of a 10 nm thick Indium Tin Oxide (ITO) layer. A 230 nm thick silicon oxide was used as gate dielectric and n -doped ($3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) silicon crystal as gate electrode. The channel length and channel width were 20 μm and 10 mm, respectively. The test structures were cleaned in acetone and isopropyl alcohol and subsequently for 30 minutes in an ultra-violet ozone system. Then OTS (octadecyltrichlorosilane) was spin-coated (500 rpm for 5 s and then 4000 rpm for 50 s) under nitrogen ambient followed by an annealing step at 130 °C for 10 minutes prior to the semiconducting polymer deposition. All polymers were deposited by spin-coating from warm (90°C) *o*-DCB solutions with concentrations ranging from 2 to 4 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ to complete the FET devices. The samples were then left overnight under vacuum ($< 10^{-6}$ mbar) to remove residual solvent traces. Both, the FET elaboration and characterizations were performed in nitrogen ambient. The transistor output and transfer characteristics were recorded using a Keithley 4200 semiconductor characterization system. The charge carrier mobility was extracted in the saturation regime using the usual formalism on FET as-cast devices as well on devices annealed at 150 °C for 15 minutes.

Space charge limited current device preparation

Hole-only SCLC devices was elaborated to investigate the out-of-plane mobility of PBTTT-Si₃O₂. The device structure was: Glass/ITO/PEDOT:PSS/PBTTT-Si₃O₂/PEDOT:PSS/MoO₃/Ag. The ITO layer was first cleaned sequentially by ultrasonic treatments in acetone, isopropyl alcohol and deionized water. After an additional 30 minutes exposure to ultra-violet generated ozone, a highly conductive PEDOT:PSS was spin coated (1500 rpm: 40 nm) from an aqueous solution and dried for 30 minutes at 120 °C in a nitrogen filled glove box. Then the semiconducting polymer was spin coated from a hot (90 °C) *o*-DCB solution (concentration from 5 to 12 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) on a pre-heated substrate. The devices were completed by thermal evaporation of a MoO₃ (7 nm) and Ag (120 nm) bilayer electrode with various surfaces. Device elaboration and characterization were done at room temperature in a nitrogen-filled glove box. The charge mobility was extracted using the standard expression for charge space limited current density following the Mott-Gurney law:

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_r \epsilon_0 \mu_{SCLC} \frac{V^2}{L^3}$$

Where ϵ_0 is the permittivity of free space, ϵ_r is the dielectric constant, μ_{SCLC} is the charge mobility, V is the voltage drop across the device and L is the film thickness measured by profilometry.

Cyclic voltammetry

Polymers were solubilized in *o*-DCB ($\approx 1 \text{ mg.mL}^{-1}$) and drop casted on platinum electrodes, the solvent was removed under vacuum. The electrolyte was composed of 20 mL of freshly distilled acetonitrile (dried over CaH_2) and 500 mg of Bu_4NPF_6 . A platinum wire was used as counter electrode electrode and a Ag/AgCl (0.1 M) electrode as reference. The electrolyte was degassed with a stream of argon prior measurement. At the end of analysis, ferrocene was added to the solution in order to calibrate the system.

DFT calculations

HOMO and LUMO molecular energy level were calculated after geometry optimization using the ORCA software with def2-TZVP as basis set, def2/J as auxiliary basis set and B3LYP as hybrid density functional. Conformational energy calculation were performed after geometry optimization with dihedral angle constrain.

Size exclusion chromatography

SEC measurements were performed with a Waters Alliance GPCV 2000 instrument that incorporates a differential refractive index and a viscometer. 1,2,4-trichlorobenzene was used as the mobile phase at a flow rate of 1 mL.min^{-1} at $40 \text{ }^\circ\text{C}$ or 150°C . The polymer was injected at a concentration of 1 mg.mL^{-1} . The separation was carried out on three Agilent columns (PLgel Olexis $7*300 \text{ mm}$) protected by a guard column (PLgel $5 \mu\text{m}$). The Empower software was used for data acquisition and analysis. The molar mass distributions were calculated with a calibration curve based on narrow polystyrene standards using the refractometer detector.

Thermal analysis

TGA were recorder on a Q50 apparatus from TA Instrument. The samples (1-3 mg) were heated to $700 \text{ }^\circ\text{C}$ at $50 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ under nitrogen atmosphere. DSC were recorded on a Q1000 apparatus

from TA Instrument. The samples (1-3 mg) were cycled twice under nitrogen to 300 °C at 5 °C.min⁻¹ on heating and cooling.

Absorption analysis

Solution spectra were recorded on a Shimadzu UV-2600 apparatus. The solution were prepared by dissolving the polymer into *o*-DCB (1 mg.mL⁻¹) and dissolved again. The solution were then analyzed in quartz cuvette. Non oriented film spectra were recorded on the same apparatus by drop casting of the previous solution onto quartz slide. Oriented films were analyzed with a Cary 5000 spectrometer with a goniometer controlled polarized incident beam.

Thermoelectric measurements

The films were prepared as follow. A microscope glass slide was cleaned with acetone, ethanol, Hellmanex, water, isopropanol, in an ultrasonic bath. Then a solution of NaPSS (10 mg.mL⁻¹) was spin coated (3000 rpm, 1 min) on the slide. Then a polymer solution (1 mg.mL⁻¹) was blade coated. The film was then mechanically rubbed with a microfiber tissue. The oriented film was then recovered from the glass slide by carefully dissolving the NaPSS into distilled water. The films was then deposited on the device which consist of four set of four gold contact patterned on the substrate. The film was then doped by dipping the device directly into a dopant solution. Four point probe measurements of electrical conductivity were performed using a Keithley 4200-SCS and a lab assistant semi probe station in glove box under nitrogen atmosphere.

Transmission electron microscopy

Samples for transmission electron microscopy were prepared according to the procedure described for thermoelectric measurement. The rubbed film was floated on distilled water and recovered en TEM copper grids. Doping was done by dipping the TEM grids in the dopant solution. The sample were then coated with a thin amorphous carbon layer using an auto 306 Edwards evaporator. TEM was performed in diffraction modes using a CM12 Philips microscope equipped with an MVIII (soft imaging system) charge coupled Device camera. Beam exposure was set to a minimum using the low dose system to avoid degradation of the sample observed for prolonged exposure.

Photoelectron spectroscopy analysis

PESA was carried out in a Riken Keiki AC-2 instrument by using spin coated sample on ITO glass substrate.

Small and wide angle X-ray scattering

The SWAXS patterns were obtained with a transmission Guinier-like geometry. A linear focalized monochromatic Cu K α 1 beam ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) was obtained using a sealed-tube generator (600 W) equipped with a bent quartz monochromator. The samples were filled in home-made sealed cells of adjustable path. The sample temperature was controlled within $\pm 0.01 \text{ }^\circ\text{C}$, and exposure times were varied from 3 to 12 h. The patterns were recorded with a curved Inel CPS120 counter gas-filled detector (periodicities up to 90 \AA) and on image plates scanned by Amersham Typhoon IP with $25 \text{ }\mu\text{m}$ resolution (periodicities up to 120 \AA).

Liste des abréviations

AE : Affinité électronique

AFM : *Atomic force microscopy*

ATG : Analyse thermogravimétrique

BI : Bande interdite

CTC : *Charge transfer complex*

CV : Cyclovoltammétrie

DR : *Dichroïc ratio*

DRX : Diffraction des rayons X

DSC : *Differential scanning calorimetry*

FT-IR : *Fourier-transform infrared spectroscopy*

HOMO : *Highest occupied molecular orbital*

ICPEES : Institut de chimie et procédés pour l'énergie, l'environnement et la santé

ICS : Institut Charles Sadron

ICT : *Integer charge transfer*

IPCMS : Institut de physique et de chimie des matériaux de Strasbourg

LUMO : *Lowest unoccupied molecular orbital*

NEXAFS : *Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure*

o-DCB : Ortho-dichlorobenzène

OFET : *Organic field-effect transistor*

OTS : *n*-octadecyltrichlorosilane

PESA : *Photoelectron spectroscopy in air*

PI : Potentiel d'ionisation

RSoXS : *Resonant Soft X-ray Scattering*

SCE : *Saturated calomel electrode*

SCLC : *Space-charge limited current*

SEC : *Size exclusion chromatography*

SWAXS : *Small and wide angle X-ray scattering*

TCB : 1,2,4-Trichlorobenzène

UV-Vis-NIR : Spectroscopie ultraviolet, visible et proche infrarouge

Liste des publications

Publiées

[1] "Influence of dopant size and doping method on the structure and thermoelectric properties of PBTTT films doped with F₆TCNNQ and F₄TCNQ", *J. Mater. Chem. C*, **2020**, 8, 16470-16482, Vishnu Vijayakumar, Pablo Durand, Huiyan Zeng, Viktoriia Untilova, Laurent Herrmann, Patrick Algayer, Nicolas Leclerc and Martin Brinkmann

[2] "Rubbing and Drawing: Generic Ways to Improve the Thermoelectric Power Factor of Organic Semiconductors?", *Adv. Electron. Mater.*, **2020**, 6, 2000218, Dorothea Scheunemann, Vishnu Vijayakumar, Huiyan Zeng, Pablo Durand, Nicolas Leclerc, Martin Brinkmann and Martijn Kemerink

[3] "Intercalation and Ordering of F₆TCNNQ and F₄TCNQ Dopants in Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Crystals: Impact on Anisotropic Thermoelectric Properties of Oriented Thin Films", *Macromolecules* **2021**, 54, 13, 6073–6084, Viktoriia Untilova, Huiyan Zeng, Pablo Durand, Laurent Herrmann, Nicolas Leclerc and Martin Brinkmann

[4] "Ultra-Narrow-Band NIR Photomultiplication Organic Photodetectors Based on Charge Injection Narrowing", *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, 12, 11, 2937–2943, Ming Liu, Jian Wang, Zijin Zhao, Kaixuan Yang, Pablo Durand, Fabien Ceugniet, Gilles Ulrich, Lianbin Niu, Yao Ma, Nicolas Leclerc, Xiaoling Ma, Liang Shenet and Fujun Zhang

[5] "On the Impact of Linear Siloxanated Side Chains on the Molecular Self-Assembling and Charge Transport Properties of Conjugated Polymers", *Adv. Function. Mater.*, **2021**, 31, 6, 2007734, Narayanaswamy Kamatham, Olzhas A. Ibraikulov, Pablo Durand, Jing Wang, Olivier Boyron, Benoît Heinrich, Thomas Heiser, Patrick Lévêque, Nicolas Leclerc and Stéphane Méry

[6] "Single ether-based side chains in conjugated polymers: Towards power factors of 2.9 mW/m.K²", *Adv. Energy Mater.*, **2022**, 12, 2, 2103049, Pablo Durand, Huiyan Zeng, Till Biskup, Vishnu Vijayakumar, Viktoriia Untilova, Céline Kiefer, Benoît Heinrich, Laurent Herrmann, Martin Brinkmann and Nicolas Leclerc

Synthèse de semi-conducteurs organiques pour des applications en thermoélectricité

Résumé

Le dopage des polymères semi-conducteurs repose sur l'introduction de quantités stœchiométriques de contre-ions dans le matériau. Récemment, l'utilisation de chaînes polaires de type OEG, en remplacement des chaînes alkyles, a permis une augmentation des taux de dopage et donc une amélioration des propriétés thermoélectriques des matériaux. Dans cette thèse, nous proposons l'utilisation de chaînes latérales de type éther, moins polaires que les chaînes OEG, mais plus stables et de structures mieux définies. Une série de PBTTT possédant des chaînes latérales de type éther a été synthétisée. En faisant varier la position de cette fonction, son influence sur les propriétés structurales a été évaluée par DRX, TEM et spectroscopie UV-Vis-NIR polarisée. Ces analyses ont permis d'expliquer en partie la nette amélioration des propriétés thermoélectriques observées sur ces matériaux.

Mots-clés : Thermoélectricité, semi-conducteurs organiques, dopage, chaînes latérales, PBTTT.

Abstract

The doping of semiconductor polymers is based on the introduction of stoichiometric quantities of counter ions in the material. Recently, the use of polar OEG chains, replacing alkyl chains, has allowed an increase in the doping rates and thus an improvement of the thermoelectric properties of the materials. In this thesis, we propose the use of ether type side chains, less polar than OEG chains, but more stable and with better defined structures. A series of PBTTTs with ether side chains have been synthesized. By varying the position of this function, its influence on the structural properties was evaluated by DRX, TEM and polarized UV-Vis-NIR spectroscopy. These analyses have helped to explain in part the clear improvement of the thermoelectric properties observed on these materials.

Keywords: Thermoelectricity, organic semiconductors, doping, side chains, PBTTT.