

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ.....	iii
LISTE DES ABRÉVIATIONS	viii
LISTE DES FIGURES	xi
LISTE DES TABLEAUX	xvi
REMERCIEMENTS	xvii
1. INTRODUCTION.....	1
1.1 Cellules solaires organiques.....	1
1.2 Méthodes de synthèse de polymères π -conjugués.....	2
1.2.1 Polymérisation par couplage croisé de Stille et de Suzuki-Miyaura.....	2
1.2.2 Polymérisation par (hétéro)arylation directe	3
1.3 Caractéristiques requises des polymères	5
1.4 Modification des propriétés physiques et optoélectroniques.....	8
1.5 Incorporation d'atomes de fluor	9
1.5.1 Influence sur la polymérisation par (hétéro)arylation directe	10
1.5.2 Stabilisation des orbitales moléculaires	11
1.5.3 Organisation des polymères à l'état solide.....	12
1.5.4 Problématique quant à la synthèse de monomères fluorés	14
1.5.5 Agent de fluoration.....	15
1.6 Projet de maîtrise.....	16
2. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES.....	19
2.1 Résonance magnétique nucléaire en solution	19
2.2 Diffraction des rayons X de poudre des polymères.....	19
2.3 Diffraction des rayons X de monocristaux	19
2.4 Chromatographie d'exclusion stérique	20
2.5 Analyse thermogravimétrique	20
2.6 Calorimétrie différentielle à balayage	20
2.7 Spectrométrie d'absorption UV-visible.....	21
2.8 Spectrométrie de masse à haute résolution.....	21
2.9 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	21
2.10 Température de point de fusion	21
2.11 Calculs théoriques.....	21

2.12	Spectroscopie photoélectronique UV (UPS) et spectroscopie photoélectronique inverse (IPES).....	22
3.	SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE MONOMÈRES DE DTBT FLUORÉS.	23
3.1	Synthèse du 4,7-bis(3,4-difluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (M2).....	24
3.1.1	Synthèse du 5-bromo-3,4-difluoro-2-triméthylsilylthiophène	24
3.1.2	Synthèse du monomère M2 par couplage croisé de Suzuki-Miyaura	26
3.1.3	Analyse par DRX du monomère M2.....	26
3.2	Synthèse du 4,7-bis(3-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (M3)	27
3.2.1	Synthèse du 4-fluoro-3-(diméthyl- <i>n</i> -octylsilyl)thiophène.....	28
3.2.2	Synthèse du précurseur 5-bromo-4-fluoro-3-(diméthyl- <i>n</i> -octylsilyl)thiophène.....	39
3.2.3	Synthèse du monomère M3 par couplage croisé de Suzuki-Miyaura	42
3.2.4	Analyse par DRX et par RMN du monomère M3.....	43
3.2.5	Analyse conformationnelle (DFT) du monomère M3.....	46
3.3	Synthèse du 4,7-bis(4-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (M4)	48
3.3.1	Synthèse du précurseur 2-bromo-4-fluoro-3-(diméthyl- <i>n</i> -octylsilyl)thiophène.....	49
3.3.2	Synthèse du monomère M4 par couplage croisé de Suzuki-Miyaura	51
3.3.3	Analyse par DRX du monomère M4.....	53
3.3.4	Analyse conformationnelle (DFT) du monomère M4.....	54
4.	SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POLYMÈRES.....	56
4.1	Synthèse des polymères	56
4.1.1	Synthèse du PCDT4fBT	56
4.1.2	Synthèse des PPDTBT	57
4.2	Caractérisation des polymères	58
4.2.1	Chromatographie d'exclusion stérique.....	59
4.2.2	Calculs théoriques de l'énergie d'activation des liaisons C-H.....	59
4.2.3	Analyses thermiques	61
4.2.4	Diffraction des rayons X de poudres.....	63
4.2.5	Spectroscopie RMN	65
4.2.6	Spectroscopie d'absorption UV-visible.....	66
4.2.7	Analyse par UPS/IPES	67
5.	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	70
5.1	Conclusions	70
5.2	Perspectives	72
	BIBLIOGRAPHIE	73

Annexe 1 : Matériel	77
Annexe 2 : Protocoles expérimentaux	78
A2.1 Synthèse du 3-bromo-2,5-bis(triméthylsilyl)thiophène.	78
A2.2 Synthèse du 3-fluoro-2,5-bis(triméthylsilyl)thiophène.	80
A2.3 Synthèse du 4-bromo-3-(diméthyl- <i>n</i> -octylsilyl)thiophène.	82
A2.4 Synthèse du 2,4,5-tribromo-3-(diméthyl- <i>n</i> -octylsilyl)thiophène.	84
A2.5 Synthèse du 4-fluoro-3-(diméthyl- <i>n</i> -octylsilyl)thiophène.	86
A2.6 Synthèse du 5-bromo-4-fluoro-3-(diméthyl- <i>n</i> -octylsilyl)thiophène.	90
A2.7 Synthèse du 2,5-dibromo-4-fluoro-3-(diméthyl- <i>n</i> -octylsilyl)thiophène.	92
A2.8 Synthèse du 2-bromo-4-fluoro-3-(diméthyl- <i>n</i> -octylsilyl)thiophène.	94
A2.9 Synthèse du 4,7-bis(4-(diméthyl- <i>n</i> -octylsilyl)-3-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole.	96
A2.10 Synthèse du 4,7-bis(3-(diméthyl- <i>n</i> -octylsilyl)-4-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole.	98
A2.11 Synthèse du 4,7-bis(3-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (M3).	100
A2.12 Synthèse du 4,7-bis(4-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (M4).	102
A2.13 Synthèse du 1,4-dibromo-2,5-bis(2-octyldodécyl)phénylène (M5).	104
Annexe 3 : Procédure générale pour la synthèse de P1-P4 par PHAD	105
A3.1 Synthèse de P1.	105
A3.2 Synthèse de P2.	105
A3.3 Synthèse de P3.	105
A3.4 Synthèse de P4.	105
Annexe 4 : Données cristallographiques	107
A4.1 Angles de torsion déterminés par diffraction de rayons X pour M2 (Numéro de dépôt du CCDC : 1547238).....	107
A4.2 Angles de torsion déterminés par diffraction de rayons X pour M3 (Numéro de dépôt du CCDC : 1547237).....	109
A4.3 Angles de torsion déterminés par diffraction de rayons X pour M4 (Numéro de dépôt du CCDC : 1547239).....	111
Annexe 5: Données computationnelles	113
A5.1 Coordonnées cartésiennes pour les espèces calculées.....	113
A5.2 État de transition pour l'activation des protons en α par CMD.....	119
A5.3 État de transition pour l'activation des protons en β par CMD.....	127
A5.4 État de transition pour l'activation des protons en γ par CMD	132

A5.5	État de transition pour l'activation des protons phényliques sur le DTBT non-fluoré par CMD.....	136
------	--	-----

LISTE DES ABRÉVIATIONS

AE	Affinité électronique
CCM	Chromatographie sur couche mince
CMD	Mécanisme concerté de métallation et de déprotonation
d	Doublet (RMN)
<i>d</i>	Distance interlamellaire (DRX de poudre)
dd	Doublet de doublet (RMN)
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
DMF	<i>N,N</i> -diméthylformamide
DMMN	Diméthylmalononitrile
DMOS	(Diméthyl- <i>n</i> -octyl)silyl
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DRX	Diffraction de rayons X
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
DTBT	4,7-bis(thiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole
EI	Énergie d'ionisation
E_g	Largeur de bande interdite
$E_{g\text{ opt}}$	Largeur de bande interdite optique
$E_{g\text{ PES}}$	Largeur de bande interdite calculée pour le transport électronique
eV	Électronvolts
FF	Facteur de forme
HOMO	Orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie

I_p	Indice de polymolécularité
IPES	Spectroscopie photoélectronique inverse
ITO	Oxyde d'indium dopé à l'étain
J	Constante de couplage (RMN)
J_{sc}	Courant en court-circuit
kDa	Kilodalton
LUMO	Orbitale moléculaire inoccupée de plus faible énergie
m	Multiplet (RMN)
mmol	Millimole
M_n	Masse molaire moyenne en nombre
M_w	Masse molaire moyenne en poids
NBS	<i>N</i> -bromosuccinimide
NFSI	<i>N</i> -fluorobenzènesulfonimide
o-DCB	o-dichlorobenzène
PC ₆₁ BM	[6,6]-phényl-C ₆₁ -butanoate de méthyle
PC ₇₁ BM	[6,6]-phényl-C ₇₁ -butanoate de méthyle
PCBM	Abréviation faisant référence au PC ₆₁ BM ainsi qu'au PC ₇₁ BM
PCDTBT	Poly[<i>N</i> -9'-heptadécanyl-2,7-carbazole- <i>alt</i> -5,5-(4',7'-bis(thiophène-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole)]
PCDT4fBT	Poly[<i>N</i> -9'-heptadécanyl-2,7-carbazole- <i>alt</i> -5,5-(4',7'-bis(3,4-difluorothiophène-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole)]
PEDOT	Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)
PHAD	Polymérisation par (hétéro)arylation directe
PPDTBT	Poly[(2,5-bis(alkoxy)phénylène)- <i>alt</i> -(4,7-bis(thiophène-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole)]

PSS	Poly(styrène sulfonate) de sodium
RMN	Résonance magnétique nucléaire
ppm	Partie par million
s	Singulet (RMN)
SMHR	Spectrométrie de masse à haute résolution
t	Triplet (RMN)
T _c	Température de cristallisation
TCB	1,2,4-trichlorobenzène
TCE- <i>d</i> ₂	1,1,2,2-tétrachloroéthane deutéré
T _d	Température de dégradation
T _f	Température de fusion
TGA	Analyse thermogravimétrique
TIPS	Triisopropylsilyl
TMS	Triméthylsilyl
TFDTBT	4,7-bis(3,4-difluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole
THF	Tétrahydrofurane
UPS	Spectroscopie photoélectronique UV
UV	Ultraviolet
V _{oc}	Voltage en circuit ouvert
$\Delta H_{\text{cristallisation}}$	Enthalpie de cristallisation
λ_{max}	Longueur d'onde d'absorption maximale

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Représentation de la structure générale d'une cellule solaire organique	2
Figure 2 : Couplage croisé de Stille ¹ et de Suzuki-Miyaura ²	3
Figure 3 : Schéma général pour la réaction d'arylation directe ³	3
Figure 4 : Mécanisme d'arylation directe du benzène catalysée au palladium (figure adaptée de la référence 8)	5
Figure 5 : Spectre d'émission d'un simulateur solaire AM 1.5G (figure adaptée de la référence 15)	7
Figure 6 : Critères relevant des niveaux énergétiques d'un polymère semi-conducteur en fonction d'un accepteur de PCBM pour des applications en cellule solaire	7
Figure 7 : Représentation schématique de l'hybridation des orbitales moléculaires frontière pour un copolymère de type donneur-accepteur.....	9
Figure 8 : Structure du PTB7, du PTB7-Th, du PPDT2FBT et du PffBT4T-2OD	10
Figure 9 : Structures du DTBT et du TFDTBT. Liaisons C-H à activer durant la PHAD (bleu), liaisons C-H ne devant pas réagir durant la PHAD (rouge) et liaisons C-F permettant d'empêcher la réaction aux positions β et γ durant la PHAD (vert).....	11
Figure 10 : Conformation de plus faibles énergies calculées par DFT avec la méthode B3LYP/6.31G(d,p). (a) et (c) correspondent à P3MT. (b) et (d) correspondent à F-P3MT. ⁴⁴	14
Figure 11 : Représentation schématique de la synthèse du TFDTBT par couplage croisé ..	15
Figure 12 : Structure du N-fluorobenzènesulfonimide (NFSI)	16
Figure 13 : Structure des dérivés de thiophène fluorés synthétisés dans le cadre de ce projet où « X » constitue un groupement fonctionnel quelconque	17
Figure 14 : Structure des isomères de DTBT fluorés	17
Figure 15 : Structure du PPDTBT	18
Figure 16 : Schéma synthétique des différents isomères de DTBT	23
Figure 17 : Synthèse du 3,4-dibromo-2,5-bis(triméthylsilyl)thiophène	24
Figure 18 : Synthèse de 3,4-difluoro-2,5-bis(triméthylsilyl)thiophène	25
Figure 19 : Synthèse du 5-bromo-3,4-difluoro-2-triméthylsilylthiophène.....	26
Figure 20 : Synthèse du 4,7-bis(3,4-difluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (M2)	26
Figure 21 : Structure DRX du monomère M2	27
Figure 22 : Rétrosynthèse montrant le précurseur requis pour la préparation du 4,7-bis(3-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole	28
Figure 23 : Réaction de protection des positions 2 et 5 du 2,3,5-tribromothiophène.....	28
Figure 24 : Produit d'ouverture de cycle possiblement obtenu lors de la réaction de fluoration	30
Figure 25 : Réaction de fluoration du 3-bromo-2,5-bis(triméthylsilyl)thiophène.....	30
Figure 26 : Réaction de bromation du 3-fluoro-2,5-bis(triméthylsilyl)thiophène.....	31

Figure 27 : Tentative de synthèse du 4-bromo-3-(diméthyl-n-octylsilyl)-2,5-bis(triméthylsilyl)thiophène.....	32
Figure 28 : Chemin de synthèse du 4-fluoro-3-alkyl-2,5-bis(triméthylsilyl)thiophène rapporté dans la littérature ⁴⁴	33
Figure 29 : Synthèse du 3-(diméthyl-n-octylsilyl)thiophène.....	33
Figure 30 : Tentative de bromation du 3-(diméthyl-n-octylsilyl)thiophène.....	34
Figure 31 : Synthèse du 4-bromo-3-(diméthyl-n-octylsilyl)thiophène.....	34
Figure 32 : Synthèse du 2,4,5-tribromo-3-(diméthyl-n-octylsilyl)thiophène	35
Figure 33 : Deuxième tentative de synthèse du 4-bromo-3-(diméthyl-n-octylsilyl)-2,5-bis(triméthylsilyl)thiophène.....	35
Figure 34 : Synthèse du 4-fluoro-3-(diméthyl-n-octylsilyl)thiophène	37
Figure 35 : RMN ¹ H (400 MHz) dans l'acétone deutérée du produit brut résultant de la synthèse du 4-fluoro-3-(diméthyl-n-octylsilyl)thiophène après filtration sur silice.....	38
Figure 36 : Réaction de bromation favorisée pour la position 2 du 3-alkylthiophène	40
Figure 37 : Hypothèse pour la réaction de bromation avec NBS	40
Figure 38 : Synthèse du 5-bromo-4-fluoro-3-(diméthyl-n-octylsilyl)thiophène	41
Figure 39 : Hypothèse basée sur la littérature et la compréhension de la réaction afin d'expliquer la sélectivité observée ^{78,79,80,81,82}	41
Figure 40 : Synthèse du 4,7-bis(4-(diméthyl-n-octylsilyl)-3-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole par couplage croisé de Suzuki-Miyaura.....	42
Figure 41 : Réaction de protodésilylation du 4,7-bis(4-(diméthyl-n-octylsilyl)-3-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole	43
Figure 42 : RMN ¹ H dans le chloroforme deutéré du monomère M3 avant (spectre du haut) et après (spectre du bas) la réaction de protodésilylation.....	44
Figure 43 : Structure DRX du 4,7-bis(3-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole... 46	
Figure 44 : Analyse conformationnelle (DFT) du 4,7-bis(3-fluorothiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole effectuée par le groupe de recherche du professeur Alán Aspuru-Guzik à Havard University avec la méthode B97D/6-31G(d,p)-IEFPCM(ε=4). Il est à noter que les distances affichées sur les structures sont des valeurs en Angström.....	48
Figure 45 : Schéma de rétrosynthèse du 4,7-bis(4-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (M4)	48
Figure 46 : Réaction de débromation avec le chlorure d'isopropyl magnésium tirée de la littérature ⁸⁴	49
Figure 47 : Réaction de débromation sélective d'un dérivé thiophène fluoré en utilisant le chlorure d'isopropyl magnésium ⁴⁴	50
Figure 48 : Réactions de dibromation et de débromation sélective de la position adjacente au fluor menant à l'obtention du 2-bromo-4-fluoro-3-(diméthyl-n-octylsilyl)thiophène	51
Figure 49 : Synthèse du 4,7-bis(3-(diméthyl-n-octylsilyl)-4-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole par couplage croisé de Suzuki-Miyaura.....	52
Figure 50 : Réaction de déprotection menant à l'obtention du 4,7-bis(4-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (M4)	53

Figure 51 : Structure DRX du 4,7-bis(4-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (M4).....	53
Figure 52 : Analyse conformationnelle (DFT) du 4,7-bis(4-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole effectuée par le groupe de recherche du professeur Alán Aspuru-Guzik à Havard University avec la méthode B97D/6-31G(d,p)-IEFPCM($\epsilon=4$). Il est à noter que les distances affichées sur les structures sont des valeurs en Angström.....	54
Figure 53 : Synthèse du PCDT4fBT par PHAD	56
Figure 54 : Synthèse des polymères P1 à P4 par (hétéro)arylation directe.....	57
Figure 55 : Énergies libres de Gibbs calculées par DFT pour l'état de transition concerté (CMD) associé à l'activation des différentes liaisons C-H lors de la PHAD. Les calculs ont été effectués par Marc-André Légaré de Julius-Maximilians Universität Würzburg en utilisant la suite de programmes Gaussian 09. ⁶⁶ La fonctionnelle B3LYP ^{67,68} a été utilisée en combinaison avec l'ensemble de bases TZVP ⁶⁹ pour tous les atomes à l'exception du Pd (DZVP). ⁷⁰	60
Figure 56 : Chromatogrammes obtenus par DSC pour le chauffage et le refroidissement de P1-P4 sous atmosphère d'azote à une vitesse de balayage de 10 °C/min. Les transitions endothermiques pointent vers le bas et les transitions exothermiques vers le haut.....	62
Figure 57 : Diffractogrammes de poudre des polymères P1 à P4	64
Figure 58 : Spectres RMN ¹ H et ¹⁹ F de P1 à P4 dans le TCE-d ₂ à 90 °C	65
Figure 59 : Spectres d'absorption UV-visible des polymères P1 à P4 en solution (lignes pleines) et sous forme de film (lignes pointillées).....	67
Figure 60 : Spectres UPS (énergie de liaison positive) et IPES (énergie de liaison négative) obtenus pour les polymères P1 à P4 où les intensités des spectres sont mesurées en compte par électron incident. Les lignes verticales sur les images du bas démarquent le début des électrons secondaires (E _{onset}), le maximum de la bande de valence (E _{MBV}) et le minimum de la bande de conduction (E _{MBC}) respectivement.	69
Figure 61 : Structure des polymères P1 à P4 où R = 2-octyldodécyle.....	72
Figure 62 : Spectre RMN ¹ H du 3-bromo-2,5-bis(triméthylsilyl)thiophène	78
Figure 63 : Spectre RMN ¹³ C du 3-bromo-2,5-bis(triméthylsilyl)thiophène	79
Figure 64 : Spectre RMN ¹ H du 3-fluoro-2,5-bis(triméthylsilyl)thiophène.....	80
Figure 65 : Spectre RMN ¹⁹ F du 3-fluoro-2,5-bis(triméthylsilyl)thiophène	81
Figure 66 : Spectre RMN ¹³ C du 3-fluoro-2,5-bis(triméthylsilyl)thiophène.....	81
Figure 67 : Spectre RMN ¹ H du 4-bromo-3-(diméthyl-n-octylsilyl)thiophène.....	82
Figure 68 : Spectre RMN ¹³ C du 4-bromo-3-(diméthyl-n-octylsilyl)thiophène	83
Figure 69 : Spectre RMN ¹ H du 2,4,5-tribromo-3-(diméthyl-n-octylsilyl)thiophène	84
Figure 70 : Spectre RMN ¹³ C du 2,4,5-tribromo-3-(diméthyl-n-octylsilyl)thiophène	85
Figure 71 : Spectre RMN ¹ H du 4-fluoro-3-(diméthyl-n-octylsilyl)thiophène	87
Figure 72 : Spectre RMN ¹⁹ F du 4-fluoro-3-(diméthyl-n-octylsilyl)thiophène.....	87
Figure 73 : Spectre RMN ¹ H du 4-fluoro-3-(diméthyl-n-octylsilyl)thiophène ayant été obtenu suite à la débromation du 5-bromo-4-fluoro-3-(diméthyl-n-octylsilyl)thiophène....	88
Figure 74 : Spectre RMN ¹⁹ F du 4-fluoro-3-(diméthyl-n-octylsilyl)thiophène ayant été obtenu suite à la débromation du 5-bromo-4-fluoro-3-(diméthyl-n-octylsilyl)thiophène....	88

Figure 75 : Spectre RMN ^{13}C du 4-fluoro-3-(diméthyl-n-octylsilyl)thiophène ayant été obtenu suite à la débromation du 5-bromo-4-fluoro-3-(diméthyl-n-octylsilyl)thiophène....	89
Figure 76 : Spectre RMN ^1H du 5-bromo-4-fluoro-3-(diméthyl-n-octylsilyl)thiophène	90
Figure 77 : Spectre RMN ^{19}F du 5-bromo-4-fluoro-3-(diméthyl-n-octylsilyl)thiophène	91
Figure 78 : Spectre RMN ^{13}C du 5-bromo-4-fluoro-3-(diméthyl-n-octylsilyl)thiophène	91
Figure 79 : Spectre RMN ^1H du 2,5-dibromo-4-fluoro-3-(diméthyl-n-octylsilyl)thiophène	92
Figure 80 : Spectre RMN ^{19}F du 2,5-dibromo-4-fluoro-3-(diméthyl-n-octylsilyl)thiophène	93
Figure 81 : Spectre RMN ^{13}C du 2,5-dibromo-4-fluoro-3-(diméthyl-n-octylsilyl)thiophène	93
Figure 82 : Spectre RMN ^1H du 2-bromo-4-fluoro-3-(diméthyl-n-octylsilyl)thiophène	94
Figure 83 : Spectre RMN ^{19}F du 2-bromo-4-fluoro-3-(diméthyl-n-octylsilyl)thiophène	95
Figure 84 : Spectre RMN ^{13}C du 2-bromo-4-fluoro-3-(diméthyl-n-octylsilyl)thiophène	95
Figure 85 : Spectre RMN ^1H du 4,7-bis(4-(diméthyl-n-octylsilyl)-3-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole	96
Figure 86 : Spectre RMN ^{19}F du 4,7-bis(4-(diméthyl-n-octylsilyl)-3-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole	97
Figure 87 : Spectre RMN ^{13}C du 4,7-bis(4-(diméthyl-n-octylsilyl)-3-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole	97
Figure 88 : Spectre RMN ^1H du 4,7-bis(3-(diméthyl-n-octylsilyl)-4-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole	98
Figure 89 : Spectre RMN ^{19}F du 4,7-bis(3-(diméthyl-n-octylsilyl)-4-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole	99
Figure 90 : Spectre RMN ^{13}C du 4,7-bis(3-(diméthyl-n-octylsilyl)-4-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole	99
Figure 91 : Spectre RMN ^1H du 4,7-bis(3-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (M3).....	100
Figure 92 : Spectre RMN ^{19}F du 4,7-bis(3-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (M3).....	101
Figure 93 : Spectre RMN ^{13}C du 4,7-bis(3-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (M3).....	101
Figure 94 : Spectre RMN ^1H du 4,7-bis(4-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (M4).....	102
Figure 95 : Spectre RMN ^{19}F du 4,7-bis(4-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (M4).....	103
Figure 96 : Spectre RMN ^{13}C du 4,7-bis(4-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (M4).....	103
Figure 97 : Spectres RMN ^1H et ^{19}F de P1 à P4 dans le TCE- d_2 à 90 °C	106
Figure 98 : Structure DRX du monomère M2	107
Figure 99 : Structure DRX du 4,7-bis(3-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (M3).....	109

Figure 100 : Structure DRX du 4,7-bis(4-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole
(M4)..... 111

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Masses molaires obtenues pour les polymères P1 à P4	59
Tableau 2 : Masses molaires et propriétés thermiques des polymères P1 à P4	63
Tableau 3 : Propriétés optiques des polymères P1 à P4	67
Tableau 4 : Propriétés optiques et électroniques des polymères P1 à P4	69
Tableau 5 : Angles de torsion pour le monomère M2	108
Tableau 6 : Angles de torsion pour le monomère M3	110
Tableau 7 : Angles de torsion pour le monomère M4	112

REMERCIEMENTS

Pour commencer, je tiens à remercier mon directeur de recherche le Pr Mario Leclerc pour m'avoir accepté dans son groupe en tant qu'étudiant à la maîtrise. Cette expérience dans votre groupe de recherche m'aura permis d'apprendre énormément en plus de vivre une très belle expérience au sein d'un groupe dynamique. Merci pour votre écoute et pour m'avoir fait confiance.

J'aimerais aussi remercier le Dr Thomas Bura pour avoir consacré beaucoup de temps à ma formation. Je suis content d'avoir eu la chance de travailler avec toi et je te remercie aussi pour tes nombreux conseils.

J'aimerais également remercier le Dr Serge Beaupré pour ses conseils concernant mon projet de maîtrise. Quant au reste du groupe, merci à Jean-Rémi, Philippe, François, Pierre-Olivier, Terence, Maxime, Nicolas, Amélie, Karine, Mathieu, Julien, Josyane et Catherine pour votre aide et pour l'ambiance que vous avez créée au laboratoire durant ma maîtrise.

Pour terminer, j'aimerais remercier mon père Claude et ma mère Francine qui m'ont toujours supporté et encouragé dans mes études ainsi que ma conjointe Marie-Ève pour son support au quotidien.

1. INTRODUCTION

1.1 Cellules solaires organiques

La demande énergétique mondiale ne cessant de croître, la recherche sur l'exploitation de l'énergie solaire constitue un domaine très actif de la recherche académique et industrielle. En raison de leur meilleure efficacité de conversion de la lumière en courant électrique, les dispositifs photovoltaïques les plus répandus sont ceux à base de silicium. Toutefois, leurs coûts plus élevés, leurs poids et leurs fragilités limitent leur utilisation. En contrepartie, les cellules solaires organiques à base de polymères semi-conducteurs, soit des polymères π -conjugués, ont l'avantage de pouvoir être produites à moindre coût en plus d'être flexibles, légères et de pouvoir mettre en œuvre le matériau actif sous forme d'encre. De plus, un autre grand avantage provient du fait que leur matériau actif est un composé organique et peut donc être modifié de façon à correspondre aux critères recherchés qui seront décrits plus en détail dans les prochains paragraphes.

En effet, entre les deux électrodes du dispositif photovoltaïque se trouve la couche active ayant pour rôle d'absorber des photons et d'initier la séparation des charges vers les électrodes. Cette couche active est un mélange à hétérojonction entre deux matériaux semi-conducteurs, soit un matériau accepteur d'électrons et un matériau donneur d'électrons comme illustré à la Figure 1. Pour ce projet, le matériau accepteur d'électrons choisi est un dérivé à base de fullerène fonctionnalisé, soit le [6,6]-phényl- C_{61} -butanoate de méthyle ($PC_{61}BM$) qui est un accepteur d'électrons très répandu. Quant au donneur d'électrons qui a aussi pour rôle de transporter les trous d'électrons dans la couche active, les polymères π -conjugués constituent une option très intéressante en raison des nombreuses possibilités de modulation de leurs propriétés optiques et électroniques. En ce sens, les travaux présentés dans ce mémoire porteront sur le développement et l'étude des propriétés de nouveaux monomères et de nouveaux polymères π -conjugués en vue d'une application en cellule solaire organique.

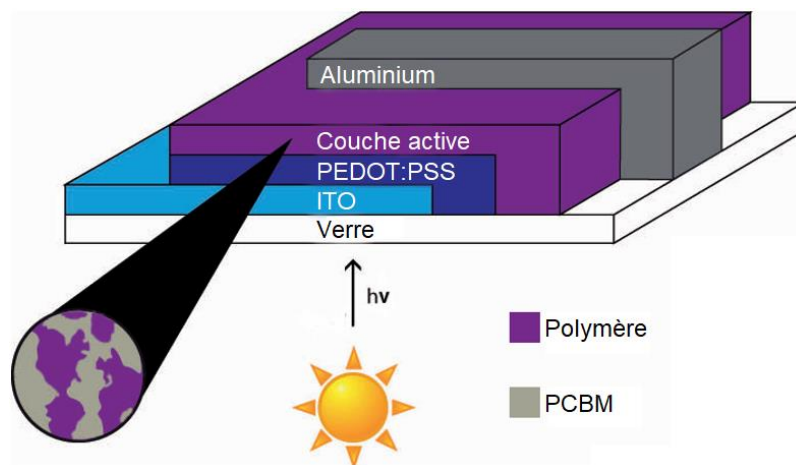


Figure 1 : Représentation de la structure générale d'une cellule solaire organique

1.2 Méthodes de synthèse de polymères π -conjugués

1.2.1 Polymérisation par couplage croisé de Stille et de Suzuki-Miyaura

Pour la préparation de polymères π -conjugués, les méthodes de couplage croisé de Stille¹ et de Suzuki-Miyaura² constituent les méthodes de référence en raison de leur grande efficacité. Effectivement, il s'agit de méthodes de couplage croisé catalysées au palladium bien connues pour permettre l'obtention de polymères ayant une excellente régiorégularité. En ce sens, la Figure 2 illustre la formation d'une liaison carbone-carbone entre deux aryles via les couplages de Stille et de Suzuki-Miyaura. Pour ces deux méthodes de couplage, il est donc nécessaire de préparer deux aryles fonctionnalisés, soit avec un groupement organoétain (Stille) ou un groupement ester boronique (Suzuki-Miyaura). Ces aryles fonctionnalisés pourront ensuite être utilisés conjointement à un halogénure d'aryle afin d'obtenir le composé désiré.

Malgré l'efficacité de ces méthodes de couplage croisé, leur utilisation demeure difficile à plusieurs niveaux. Premièrement, la préparation des dérivés aryles comportant un groupement organoétain ou ester boronique augmente le nombre d'étapes de synthèse avant d'obtenir le produit final en plus d'augmenter les coûts de synthèse. Deuxièmement, ces deux groupements (organoétain et ester boronique) sont relativement instables ce qui complexifie la purification des composés synthétisés et peut aussi affecter l'efficacité du couplage. Finalement, les organoétains présents dans un couplage de Stille ainsi que les sous-produits

d'étain formés sont toxiques pour l'humain et pour l'environnement. Il s'agit donc de composés à manipuler avec précaution en plus de nécessiter des mesures particulières afin d'éviter les risques de contamination.

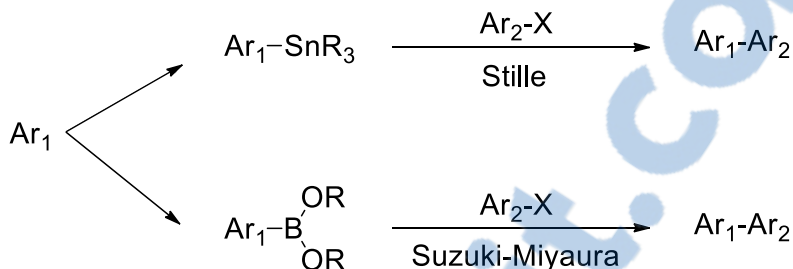


Figure 2 : Couplage croisé de Stille¹ et de Suzuki-Miyaura²

1.2.2 Polymérisation par (hétéro)arylation directe

Parmi les méthodes permettant la formation de liaisons carbone-carbone entre un (hétéro)aryle et un halogénure d'aryle, l'(hétéro)arylation directe se voit attribué un intérêt grandissant. Comparativement aux méthodes classiques de polymérisation comme Stille et Suzuki-Miyaura qui nécessitent respectivement l'utilisation de dérivés organoétains et de dérivés ester boroniques comme illustré à la Figure 3, l'arylation directe peut être effectuée directement sur l'(hétéro)aryle non-fonctionnalisé. En ce sens, cette méthode de polymérisation nécessite moins d'étapes synthétiques afin d'obtenir les monomères désirés, ce qui résulte globalement en une économie d'atomes et de coûts en plus de ne pas générer de sous-produits organométalliques.

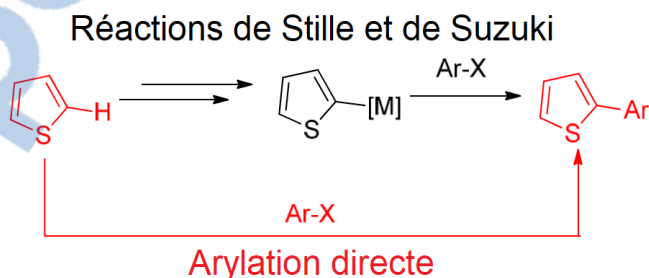


Figure 3 : Schéma général pour la réaction d'arylation directe³

Effectivement, l'activation de liaisons C-H comporte de nombreux avantages comparativement aux méthodes de Stille et de Suzuki-Miyaura. Toutefois, l'arylation directe présente une faiblesse au niveau de la sélectivité de la réaction. En effet, il est très courant

d'utiliser des monomères ayant plusieurs liaisons C-H pouvant être activées ce qui peut mener à des problèmes de sélectivité et ainsi à des défauts structuraux. Heureusement, il existe diverses solutions afin de surmonter ce problème, soit l'optimisation du système catalytique, le recours à des monomères substitués aux positions où l'activation de liaisons C-H est non-désirée (avec des groupements méthyle par exemple) ou encore le recours à des atomes de fluor afin de bloquer ces positions.^{4,5,6}

Afin d'illustrer l'avantage d'utiliser des atomes de fluor sur nos monomères, il est important de présenter le cycle catalytique de la PHAD illustré à la Figure 4. Pour commencer, un catalyseur de Pd⁰ est utilisé. Le cycle catalytique commence donc avec l'addition oxydante du bromoaryle sur le catalyseur de palladium suivi de l'échange d'une phosphine pour une molécule de pivalate présente dans le milieu réactionnel. Suite à cela vient l'étape importante du cycle catalytique, soit celle impliquant la liaison C-H à fonctionnaliser via un mécanisme concerté de métallation et de déprotonation (CMD). À cette étape, le bicarbonate agit comme base afin de permettre le bris de la liaison C-H. En effet, il y a simultanément distorsion et élongation de la liaison C-H qui permettent une meilleure interaction de l'atome d'hydrogène avec l'atome d'oxygène du bicarbonate en plus de permettre à l'atome de carbone de l'aryle d'interagir avec le centre métallique de palladium. Ainsi, la présence d'un groupement électroattracteur (exemple un atome de fluor) à proximité de la liaison C-H peut avoir un impact sur l'acidité du proton en question et donc sur l'énergie d'activation de cette étape du cycle catalytique.⁷ Finalement, le cycle catalytique de la PHAD se termine par l'étape d'élimination réductrice menant à la formation d'une liaison carbone-carbone entre les deux aryles.

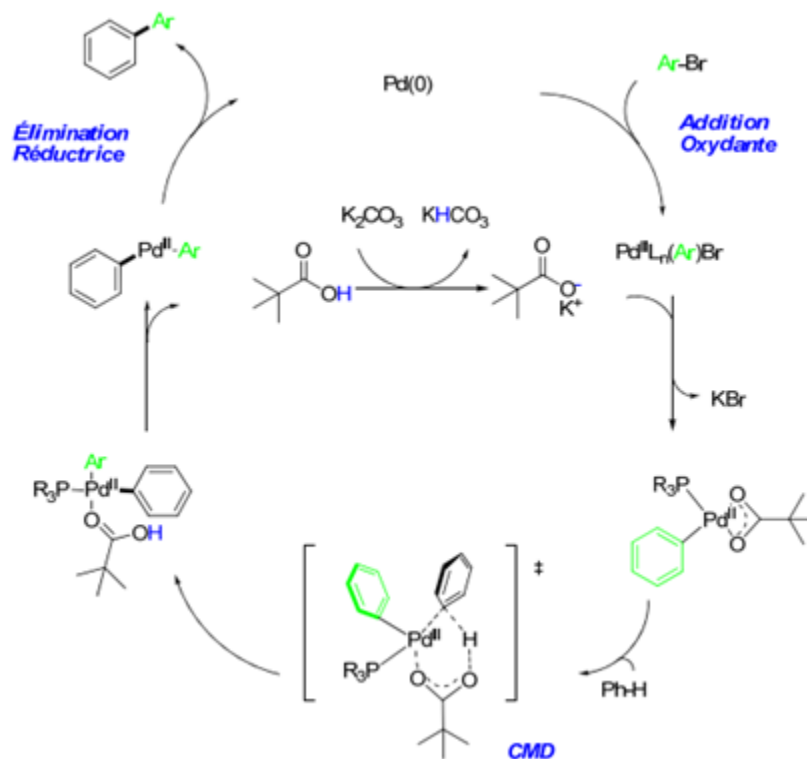


Figure 4 : Mécanisme d'arylation directe du benzène catalysée au palladium (figure adaptée de la référence 8)

1.3 Caractéristiques requises des polymères

Pour commencer, l'efficacité de conversion de la lumière en courant électrique (PCE) est calculée de la façon suivante : $PCE = (P_{max} / P_{in}) = (V_{oc} \times J_{sc} \times FF / P_{in})$ où V_{oc} est le potentiel à circuit ouvert, J_{sc} est la densité de courant en court-circuit, FF est le facteur de forme et P_{in} est la puissance incidente. Dans un premier temps, la valeur théorique maximale pouvant atteindre le J_{sc} dépend de la quantité d'excitons formés durant l'exposition de la cellule solaire à la lumière du soleil.⁹ Afin de maximiser la quantité d'excitons formés, il va de soi que le polymère doit posséder un spectre d'absorption qui correspond au spectre d'émission du soleil où approximativement 70% de son énergie est distribuée dans la région de 380 à 900 nm comme illustré à la Figure 5.¹⁰ En ce sens, un polymère idéal posséderait une largeur de bande interdite (E_g) entre 1,2 et 1,9 eV. Pour ce qui est du potentiel à circuit ouvert (V_{oc}), celui-ci correspond approximativement à la différence énergétique entre l'orbitale moléculaire inoccupée de plus faible énergie (LUMO) du PCBM et l'orbitale

moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO) du polymère ($V_{oc} = E_{LUMO\text{ PCBM}} - E_{HOMO\text{ polymère}}$) (Figure 6).¹¹ En ce sens, un polymère ayant une orbitale moléculaire HOMO de plus faible énergie devrait produire un V_{oc} plus important. Néanmoins, il a été démontré que le volume des chaînes alkyle sur le polymère, les distances interchaînes ainsi que la morphologie de la couche active ont aussi leur impact sur le V_{oc} .¹² Pour le facteur de forme, ce dernier reflète la résistance de la couche active au transport de charges. Ainsi, une bonne morphologie de la couche active devrait se traduire par un facteur de forme élevé. Par ailleurs, les chaînes alkyle sur le polymère, les interactions non-covalentes ainsi que la solubilité du polymère sont aussi des paramètres qui vont avoir un impact sur l'efficacité d'une cellule solaire puisqu'ils affecteront l'organisation des chaînes polymères à l'état solide.

Néanmoins, il est important de mentionner que certains paramètres sont primordiaux afin de permettre l'utilisation d'un polymère semi-conducteur en cellule solaire tel que résumé à la Figure 6. En effet, la HOMO du polymère doit être inférieure à -5,2 eV afin d'assurer une bonne stabilité du matériau puisque cette valeur correspond au seuil d'oxydation à l'air. De plus, la différence d'énergie entre la LUMO du polymère et la LUMO du PCBM doit être d'au moins 0,3 eV puisqu'il s'agit de l'énergie requise pour effectuer le transfert d'un électron du polymère au PCBM. En ce sens, la LUMO du polymère ne peut être inférieure à une valeur de -4,0 eV puisque la LUMO du PC₆₁BM est de -4,3 eV.

En vue de satisfaire aux exigences énumérées, il a été démontré que les propriétés optoélectroniques des polymères étaient très dépendantes de différents paramètres chimiques et structuraux. En effet, ces paramètres incluent la nature et la position des chaînes alkyle, la coplanarité entre les unités constituant les chaînes polymères, l'organisation à l'état solide ainsi que le degré de polymérisation.^{13,14} De plus, la sélectivité lors de la polymérisation est tout aussi importante dans la mesure où la présence de défaut dans la chaîne polymère aura pour effet d'affecter la coplanarité entre les unités, mais aussi l'organisation à l'état solide du polymère.

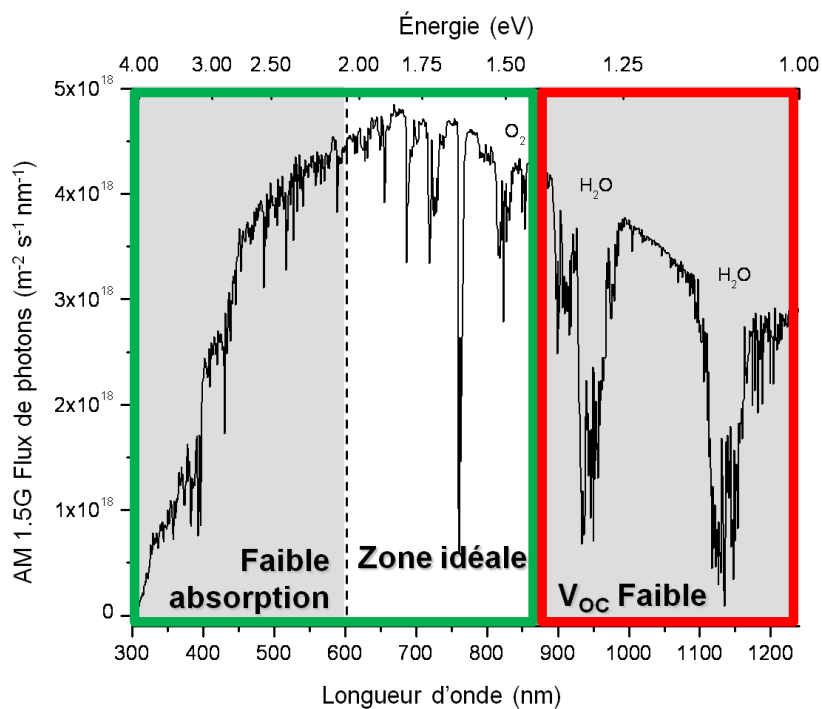


Figure 5 : Spectre d'émission d'un simulateur solaire AM 1.5G (figure adaptée de la référence 15)

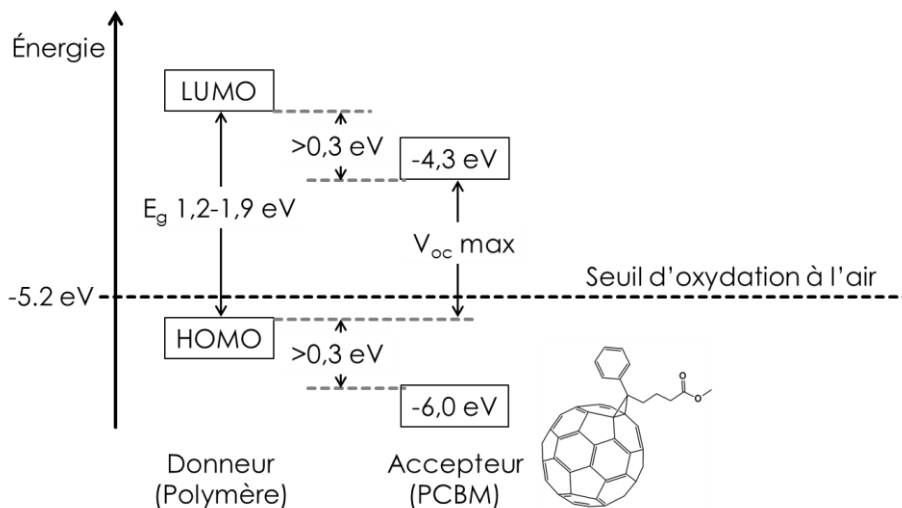


Figure 6 : Critères relevant des niveaux énergétiques d'un polymère semi-conducteur en fonction d'un accepteur de PCBM pour des applications en cellule solaire

1.4 Modification des propriétés physiques et optoélectroniques

En comparaison aux matériaux inorganiques, les matériaux organiques ont l'avantage de pouvoir être modifiés et adaptés d'une multitude de façons. Pour commencer, le simple choix des monomères permet de générer un grand éventail de polymères aux propriétés modulables. Par exemple, la copolymérisation d'un monomère riche en électrons et d'un monomère pauvre en électrons permet l'obtention de polymères de type donneur-accepteur (D-A). Cette dernière stratégie s'est avérée très efficace afin de produire des polymères semi-conducteurs à faible E_g suite à l'hybridation des orbitales moléculaires de ces deux unités tel qu'illustré à la Figure 7. Dans façon générale, ce phénomène de réduction de la largeur bande interdite est observé puisque la LUMO du polymère résultant sera davantage influencée (à la baisse) par le monomère pauvre en électrons tandis que la HOMO du polymère sera plutôt influencée (à la hausse) par le monomère riche en électrons.^{16,17,18,19,20}

Ainsi, lorsqu'un polymère aux propriétés intéressantes est obtenu, il est possible d'effectuer une optimisation plus minutieuse par modification chimique des monomères. On compte parmi ces modifications, le choix des chaînes alkyle qui influence grandement l'organisation du polymère à l'état solide. Par exemple, des chaînes alkyle linéaires vont permettre une meilleure cristallinité en raison d'un meilleur empilement des chaînes polymères tandis que des chaînes alkyle ramifiées vont plutôt produire des polymères ayant une meilleure solubilité. Toutefois, un type de modification de plus en plus répandu et procurant une multitude d'avantages consiste en l'incorporation d'atomes de fluor au sein des polymères. En ce sens, les prochaines sections porteront sur les avantages en question notamment en ce qui a trait à l'organisation et à la modulation des niveaux énergétiques des polymères ainsi que sur les défis entourant ce type de modification.

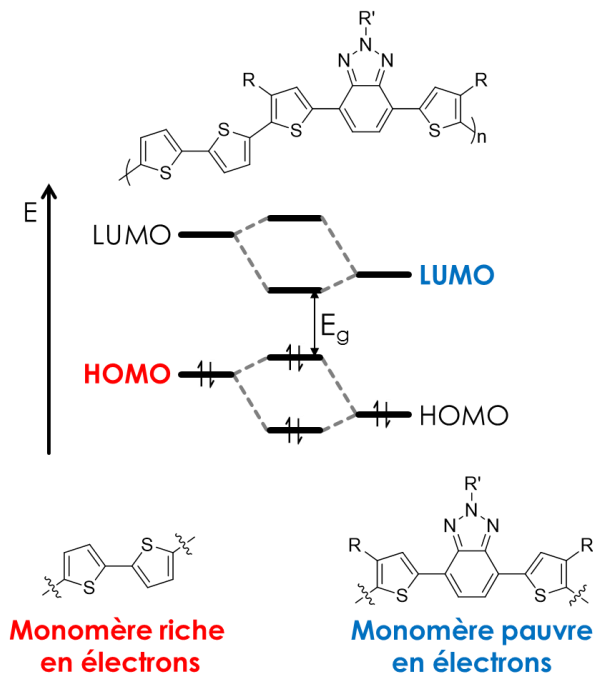


Figure 7 : Représentation schématique de l'hybridation des orbitales moléculaires frontière pour un copolymère de type donneur-accepteur

1.5 Incorporation d'atomes de fluor

L'incorporation d'atomes de fluor au sein du squelette conjugué des polymères s'est avéré une façon très efficace d'augmenter les performances de ces derniers en cellule solaire au cours des dernières années.¹³ En effet, parmi les polymères de type D-A les plus performants en cellule solaire, l'on compte des polymères comportant une portion fluorée comme le PTB7, le PTB7-Th, le PPDT2FBT et le PffBT4T-2OD qui sont présentés à la Figure 8.^{21,22,23,24}

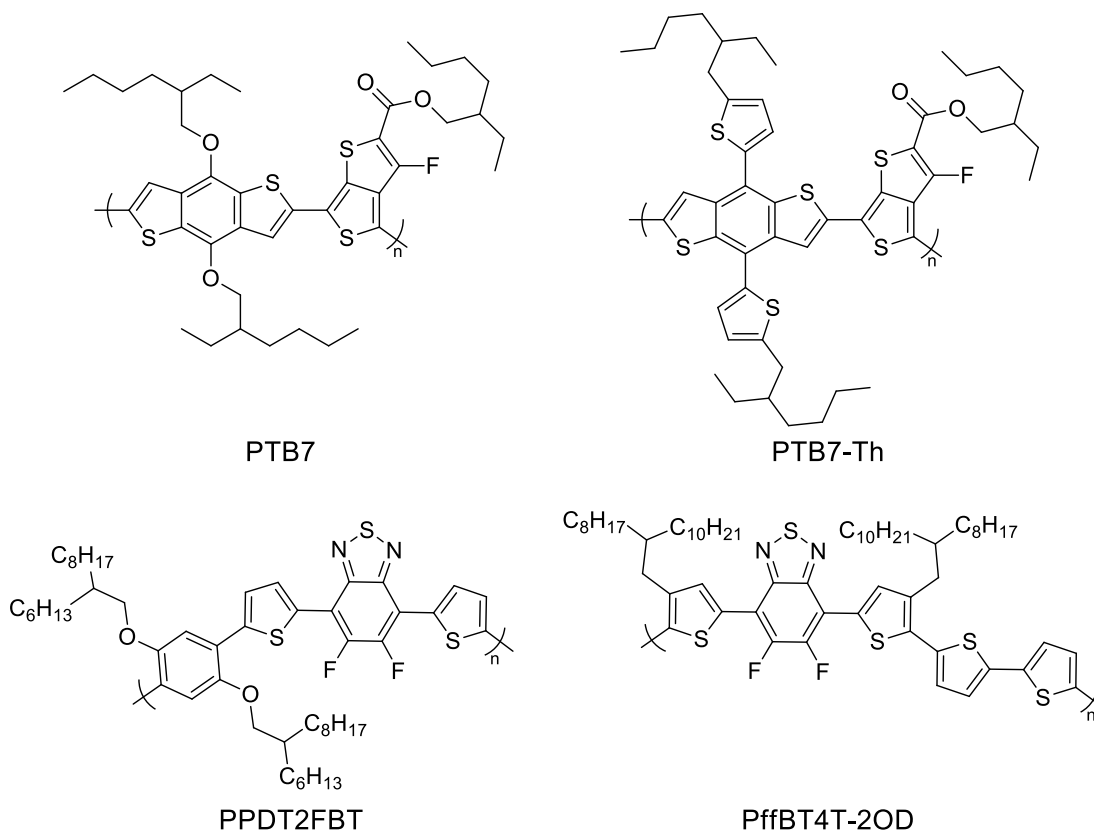


Figure 8 : Structure du PTB7, du PTB7-Th, du PPDT2FBT et du PffBT4T-2OD

1.5.1 Influence sur la polymérisation par (hétéro)arylation directe

En ce qui a trait à la méthode de polymérisation, les monomères fluorés comme le TFDTBT présenté à la Figure 9 sont très bien adaptés à la polymérisation par (hétéro)arylation directe (PHAD). Cette caractéristique constitue un net avantage considérant que la PHAD est une méthode de polymérisation d'un grand intérêt puisqu'elle est beaucoup plus économique et moins dommageable pour l'environnement que les méthodes traditionnelles (Stille, Suzuki-Miyaura) présentées précédemment à la section 1.2.^{4,5} Plus précisément, deux raisons font des monomères fluorés comme le TFDTBT, des candidats idéaux pour la PHAD. La première raison répond à un problème de la PHAD, soit le manque de sélectivité découlant des différents liens C-H pouvant réagir. Ce manque de sélectivité peut donc mener à la formation de défauts structuraux tels que le branchement en β du site réactionnel désiré ce qui nuit aux propriétés semi-conductrices des polymères résultants.^{25,26,27,28,29} En ce sens, le remplacement stratégique d'atomes d'hydrogène

susceptibles de réagir durant la DHAP par des atomes de fluor tel qu'illustré à la Figure 9 permet de bloquer ces positions et d'assurer la formation de polymères exempts de défauts et de ramifications en raison de la grande stabilité de la liaison C-F. Toutefois, il est à noter que l'activation de la liaison C-H en position γ est très peu probable en raison de son énergie d'activation plus élevée comparativement à la position, α mais aussi en raison de l'encombrement stérique à cette position qui est causée par la portion 2,1,3-benzothiadiazole.

Quant à la deuxième raison faisant des monomères fluorés des candidats idéaux pour la PHAD, il s'agit de l'influence des atomes de fluor sur la réactivité des monomères via cette méthode de polymérisation. En effet, l'atome de fluor étant très électronégatif, sa présence à la position adjacente au lien C-H devant être activé (Figure 9) aura pour effet d'augmenter l'acidité de ce dernier et donc d'augmenter sa réactivité via la réduction de l'énergie d'activation nécessaire à cette étape du cycle catalytique.^{25,30,31,32}

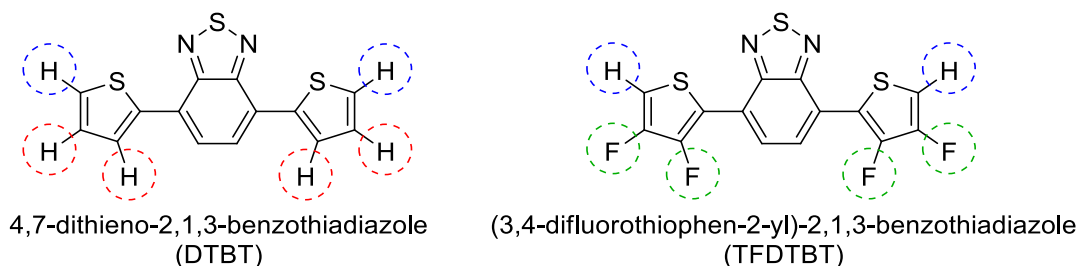


Figure 9 : Structures du DTBT et du TFDTBT. Liaisons C-H à activer durant la PHAD (bleu), liaisons C-H ne devant pas réagir durant la PHAD (rouge) et liaisons C-F permettant d'empêcher la réaction aux positions β et γ durant la PHAD (vert).

En somme, l'utilisation de monomères fluorés pour la PHAD est très prometteuse et présente de nombreux avantages. Ainsi, le TFDTBT n'ayant jamais été polymérisé par PHAD ni réutilisé pour d'autres polymères de type D-A depuis sa découverte, cela en fait un point de départ idéal afin d'obtenir un polymère sans défauts structuraux et d'étudier l'influence de la présence d'atomes de fluor sur cette méthode de polymérisation.

1.5.2 Stabilisation des orbitales moléculaires

Étant l'élément le plus électronégatif du tableau périodique avec une électronégativité de 4,0 selon l'échelle de Pauling, l'atome de fluor incorporé à la structure d'un polymère

conjugué a pour effet de stabiliser électroniquement ses orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO).¹³ De façon générale, la HOMO et la LUMO du polymère seront affectées par les atomes de fluor de façon légèrement différente ce qui aura pour effet de modifier légèrement la largeur de bande interdite. Néanmoins, l'un des effets bénéfiques provenant de cette stabilisation des orbitales frontières est la diminution en énergie de la HOMO qui a pour effet d'améliorer les performances en cellule solaire via l'augmentation du V_{oc} .^{33,34} En ce sens, plusieurs publications ont rapporté au cours des dernières années une augmentation des performances en cellule solaire à l'aide de polymères fluorés.^{35,36,37,38,39} De plus, comparativement à d'autres groupements électroattracteurs, l'atome de fluor a pour avantage d'avoir un faible rayon de van der Waals ($r = 1,35 \text{ \AA}$) ce qui permet de minimiser l'encombrement stérique ainsi que la perturbation de la coplanarité entre les unités de la chaîne polymère.^{40,41}

Pour certains polymères, l'incorporation d'un élément électroattracteur a pour objectif de compenser l'enrichissement électronique que cause la présence de motifs thiophène. En effet, l'unité thiophène est souvent intégrée à la structure des polymères afin de prévenir les problèmes d'encombrement stérique que causerait la liaison chimique de deux cycles benzéniques côte à côte. L'unité thiophène étant naturellement riche en électrons, cette dernière aura pour effet indésirable d'augmenter l'énergie des orbitales frontières du polymère et donc de diminuer le V_{oc} . L'incorporation d'atomes de fluor comme substituant électroattracteur est donc une bonne façon de compenser leur richesse en électrons et c'est ce que présentent Heeney *et al.* en rapportant la synthèse d'un nouveau monomère fluoré (4,7-bis(3,4-difluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (TFDTBT)) comme unité pauvre en électrons.⁴⁰ Dans cette publication, l'incorporation des thiophènes fluorés comme séparateur aura eu pour effet global de stabiliser les orbitales HOMO et LUMO. De plus, tel qu'il sera présenté dans les prochains paragraphes, une plus forte tendance à l'agrégation a été observée avec cette nouvelle unité fluorée.

1.5.3 Organisation des polymères à l'état solide

Outre l'influence au niveau électronique, l'incorporation d'atomes de fluor s'est aussi avérée bénéfique au niveau de l'organisation à l'état solide des polymères fluorés. Cette meilleure organisation provient des interactions non-covalentes (ex : $C-F \cdots H$, $C-F \cdots S$ et $C-$

F...F) produites par les atomes de fluor.^{42,43} Parmi ces interactions, l'on compte les interactions intr chaîne et les interactions inter chaînes. D'une part, les interactions intr chaîne vont avoir pour effet d'augmenter la coplanarité entre les unités composant la chaîne polymère via des interactions non-covalentes avec les unités adjacentes tel qu'illustré à la Figure 10.⁴⁴ Ce dernier exemple montre la différence de coplanarité entre un polymère fluoré et son analogue non fluoré. En effet, les structures à la Figure 10 (a) et (c) montrent un angle dièdre de 14° comparativement à un angle de 0° pour le polymère fluoré présenté à la Figure 10 (b) et (d) en raison des interactions stabilisantes C-F...S. Par conséquent, ce type d'interaction permet d'améliorer la conjugaison au sein de la chaîne polymère via l'adoption d'une conformation coplanaire. D'autre part, les interactions inter chaînes vont également améliorer l'organisation des chaînes polymères à l'état solide via un empilement plus compact en raison de ces interactions. Ainsi, ces différentes interactions non-covalentes ayant un effet notable sur l'organisation à l'état solide vont aussi permettre de favoriser le transport de charge entre les chaînes polymères en raison de cette proximité accrue.⁴⁰ Néanmoins, la coplanarité accrue ainsi que ces interactions non-covalentes additionnelles possèdent un revers important, soit une diminution de la solubilité du polymère.¹³ En effet, il est rapporté dans la littérature que les polymères fluorés ont tendance à posséder de plus faibles masses molaires que leur analogue non-fluoré.^{13,45,46,47} Ces plus faibles masses molaires sont effectivement le résultat de leur plus faible solubilité. Ainsi, la gélification plus rapide des polymères fluorés durant la polymérisation a pour effet de stopper plus rapidement la réaction expliquant ces observations. Néanmoins, un choix réfléchi quant au nombre et à la position des atomes de fluor peut permettre d'obtenir le meilleur équilibre entre les bénéfices qu'apporte la fluoration en fonction de la diminution de la solubilité du polymère qui en résulte.

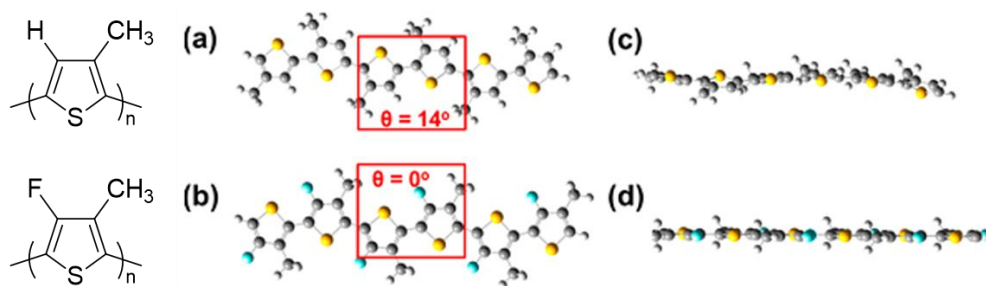


Figure 10 : Conformation de plus faibles énergies calculées par DFT avec la méthode B3LYP/6.31G(d,p). (a) et (c) correspondent à P3MT. (b) et (d) correspondent à F-P3MT.⁴⁴

1.5.4 Problématique quant à la synthèse de monomères fluorés

En vue d'étudier l'influence de la position et du nombre d'atomes de fluor sur la PHAD et sur les performances en cellule solaire des polymères résultants, la synthèse de différents isomères fluorés s'impose. Cependant, la synthèse de monomères fluorés présente certaines difficultés. Ces difficultés proviennent en partie de la réaction de fluoration qui mène à la formation de sous-produits non-fluorés très difficiles à séparer du produit désiré.⁴⁴ D'autre part, les atomes de fluor influencent grandement la réactivité du composé sur lequel ils sont substitués. Cette grande influence provient de leur fort effet inductif, mais aussi de leur effet mésomère donneur lorsque lié chimiquement à un atome de carbone. L'influence au niveau électronique des atomes de fluor rend donc plus complexe la synthèse de monomères à partir de sous-unités fluorées.

Ainsi, la difficulté de fluoration et de purification du produit obtenu pose un réel problème puisque sans cette contrainte, il serait plus simple d'introduire les atomes de fluor en fin de synthèse des monomères. Néanmoins, le nombre élevé de positions à fluorer sur certains monomères a pour effet d'augmenter considérablement les probabilités de former différents isomères fluorés/non-fluorés. Par conséquent, dans la mesure où la purification du monomère final ne peut être parfaitement effectuée, cette option est à écarter puisque la présence d'impuretés pourra grandement affecter le polymère résultant par l'introduction de défauts structuraux où simplement par la formation de polymères irréguliers.

Face à ce problème, la possibilité la plus logique consiste à faire face à l'influence des atomes de fluor sur la réactivité du composé sur lequel ils sont substitués et faire la

fluoration en début de synthèse. En d'autres mots, la méthode la plus efficace est de synthétiser de petites molécules fluorées en vue de former les monomères désirés par couplage croisé tel qu'illustré à la Figure 11. De plus, le thiophène constitue un excellent candidat pour porter les atomes de fluor puisqu'il s'agit d'une unité très répandue en électronique organique ce qui ouvrirait la porte à de nombreux nouveaux monomères fluorés.

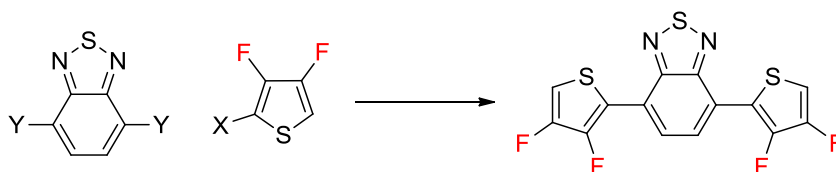


Figure 11 : Représentation schématique de la synthèse du TFDTBT par couplage croisé

Comme mentionné précédemment, les atomes de fluor affectent grandement la réactivité de la molécule sur laquelle ils sont substitués. Pour le cas du TFDTBT représenté à la Figure 11, cette influence ne pose pas de problème important dans la mesure où le 3,4-difluorothiophène est une molécule symétrique. En ce sens, les positions 2 et 5 où doit être fonctionnalisé le thiophène afin de permettre la conjugaison dans la chaîne polymère auront une réactivité similaire même si celle-ci peut différer de son analogue non-fluoré. Par contre, l'influence d'un atome de fluor peut affecter la réactivité de façon problématique lorsque la molécule n'est plus symétrique, par exemple dans le cas du 3-fluorothiophène. Dans ce dernier cas, les positions 2 et 5 du thiophène n'auront plus la même réactivité ce qui peut compliquer le chemin synthétique afin de parvenir à fonctionnaliser de façon sélective l'une ou l'autre des positions 2 et 5 du thiophène.

1.5.5 Agent de fluoration

Dans le cadre de ce projet, la fluoration des différents dérivés thiophène a été effectuée à l'aide d'une source de fluor électrophile. Pour ce type d'agent de fluoration, deux mécanismes sont proposés dans la littérature. Le premier consiste en un mécanisme radicalaire impliquant un transfert à un électron. Quant au deuxième mécanisme, celui-ci suppose que les agents de fluoration se comportent comme des sources de cation fluoronium ("F⁺") même si la liaison N-F est polarisée vers l'atome de fluor avec une charge partielle négative sur ce dernier. En ce sens, les sources de fluor électrophiles permettent la fluoration



de carbanions nucléophiles via un mécanisme de type S_N2 par l'attaque du nucléophile sur l'atome de fluor.^{48,49}

Plus précisément, le *N*-fluorobenzènesulfonimide (NFSI) illustré à la Figure 12 a été utilisé puisqu'il s'agit d'une source de fluor électrophile très répandue en raison de sa grande stabilité à l'air libre, de sa sélectivité et de sa tolérance aux groupements fonctionnels.⁴⁸ De plus, le NFSI est soluble dans une grande variété de solvants organiques comme le tétrahydrofurane, le dichlorométhane, l'acétonitrile, le toluène et l'éther diéthylique.⁵⁰ Ainsi, avant d'utiliser le NFSI, ce dernier est systématiquement recristallisé dans l'éther diéthylique à chaud en accord avec un protocole précédemment rapporté afin d'assurer son haut degré de pureté.^{51,52}

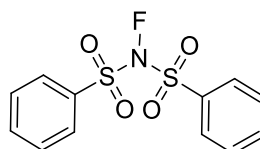


Figure 12 : Structure du *N*-fluorobenzènesulfonimide (NFSI)

1.6 Projet de maîtrise

Le projet de maîtrise présenté dans ce mémoire porte sur la synthèse de nouveaux monomères fluorés pauvres en électrons en vue d'étudier l'influence du nombre et de la position des atomes de fluor sur les propriétés physiques et optoélectroniques de polymères de type D-A. Ainsi, l'effet recherché lors de l'incorporation d'atomes de fluor au sein d'un polymère est une modulation de ses propriétés en vue d'améliorer ses performances en cellule solaire. De plus, comme il a été décrit précédemment, la préparation de monomères fluorés est très intéressante en raison de leur convenance pour la PHAD. Ce projet a donc aussi eu pour objectif d'exposer les avantages des monomères fluorés pour la PHAD au moyen des nouveaux monomères synthétisés.

Pour effectuer cette étude, la synthèse de nouveaux dérivés de thiophène fluorés nous a paru idéale puisque le thiophène constitue un fragment très répandu en électronique organique pour la synthèse de polymères semi-conducteurs. Ainsi, la synthèse de nouveaux dérivés thiophène monofluorés permettrait d'accéder à de nouveaux monomères et par le fait

même à de nouveaux polymères fluorés en vue de moduler leurs propriétés opto-électroniques.

Ainsi, les trois isomères de thiophène fluorés présentés à la Figure 13 ont été ciblés afin de conduire cette étude. Toutefois, le 3,4-difluorothiophène étant le seul isomère dont la synthèse était déjà rapportée dans la littérature,^{40,51} un chemin de synthèse a dû être développé afin de parvenir à obtenir les deux autres isomères. Il est à noter que le 3-fluorothiophène est déjà rapporté dans la littérature, mais la voie de synthèse en question n'a pas été envisagée en raison du nombre élevé d'étapes synthétiques et du très faible rendement global obtenu.⁵³

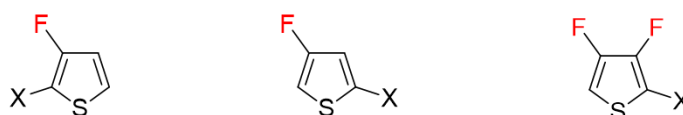


Figure 13 : Structure des dérivés de thiophène fluorés synthétisés dans le cadre de ce projet où « X » constitue un groupement fonctionnel quelconque

Après avoir synthétisé les différents isomères de thiophène fluorés, la prochaine étape consistait à effectuer la synthèse de monomères prêts à polymériser. Pour ce faire, une classe de monomère bien connue dans le domaine de l'électronique organique a été ciblée. En effet, celle-ci consiste en des dérivés fluorés de 4,7-bis(thiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (DTBT) complémentaires à ceux déjà rapportés dans la littérature comme le 5,6-difluoro-4,7-bis(thiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (DT2fBT) ou encore le 4,7-bis(3,4-difluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (TfDTBT).^{23,40,54} Ainsi, la préparation des monomères permettra de transformer des fragments asymétriques (thiophènes monofluorés) en des monomères symétriques, ce qui constitue un élément important du contrôle de la régiorégularité du polymère résultant puisque l'orientation des monomères n'aura plus d'importance.¹³ En ce sens, la Figure 14 présente les différents isomères de DTBT fluorés d'intérêt qui seront présentés dans ce mémoire.

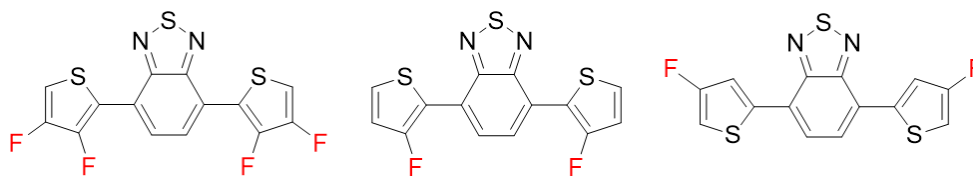


Figure 14 : Structure des isomères de DTBT fluorés

Suite à la synthèse des monomères de DTBT fluorés, l'objectif consistait à synthétiser différents analogues fluorés du poly[*N*-9'-heptadécanyl-2,7-carbazole-*alt*-5,5-(4',7'-bis(thiophèn-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazole)] (PCDTBT) qui est un polymère ayant démontré d'excellentes propriétés en cellule solaire.⁵⁵ Néanmoins, la préparation d'un dérivé tétrafluoré du PCDTBT a permis de constater que la faible solubilité de ce dernier avait pour effet d'entraîner la précipitation du polymère et de stopper la polymérisation lorsque celui-ci atteignait une quinzaine d'unités de répétition sans compter les très faibles rendements obtenus. Par conséquent, le choix du polymère a été réorienté vers le poly[(2,5-bis(2-hexyldécyloxy)phénylène)-*alt*-(4,7-bis(thiophèn-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazole)] (PPDTBT) pour lequel il a été rapporté que l'incorporation d'atomes de fluor sur la portion benzothiadiazole du DTBT (Figure 15) permettait l'amélioration des performances en cellule solaire.²³ De plus, ce couple de monomères (DTBT et 2,5-bis(alkoxy)phénylène) a été étudié dans plusieurs publications ce qui constitue une ressource non négligeable pour la préparation de nouveaux polymères.^{56,57,58,59,60}

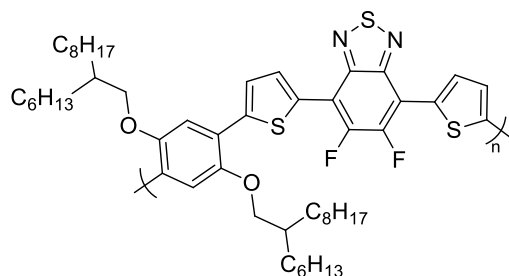


Figure 15 : Structure du PPDTBT

Ainsi, un chapitre de ce mémoire portera sur la caractérisation complète des polymères résultant de la copolymérisation des unités de DTBT fluorées avec le 1,4-dibromo-2,5-bis(alkoxy)phénylène. Ce dernier permettra donc de mettre en évidence les résultats obtenus quant à l'étude de l'influence du nombre et de la position des atomes de fluor sur les propriétés physiques et optoélectroniques des polymères synthétisés ainsi que sur la polymérisation par (hétéro)arylation directe (PHAD).

2. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

2.1 Résonance magnétique nucléaire en solution

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) ^1H , ^{19}F et ^{13}C en solution ont été enregistrés sur un spectromètre Varian AS400 ou un spectromètre Agilent DD2 (500 MHz) à température ambiante à l'exception des RMN de polymères qui ont été effectuées à 90 °C. Les déplacements chimiques sont rapportés en valeurs de δ (ppm) relativement au signal résiduel du solvant protique. Tous les spectres RMN ont été mesurés dans le chloroforme ou l'acétone deutérée à l'exception des RMN de polymères qui ont été effectués dans le 1,1,2,2-tétrachloroéthane deutéré.

2.2 Diffraction des rayons X de poudre des polymères

La diffraction des rayons X de poudre aux grands-angles a été effectuée sur un diffractomètre à rayons X Siemens/Bruker avec un générateur Kristalloflex 760 (40 kV, 30 mA), un goniomètre et un détecteur bidimensionnel Hi-Star. Un tube scellé émettant à la longueur d'onde de la radiation $K\alpha$ du cuivre (1,5418 Å) filtrée au nickel a été utilisé comme source de rayons X. Le programme GADDS a quant à lui été utilisé pour contrôler l'appareil.

2.3 Diffraction des rayons X de monocristaux

Les mesures de diffraction des rayons X de monocristaux ont été effectuées à l'Université de Montréal avec un diffractomètre Bruker Venture Metaljet sur un support Mitegen Cryoloop. Durant la collecte des données, le cristal a été maintenu à une température de 150 K (**M2**), 100 K (**M3**) et 125 K (**M4**) selon l'échantillon analysé. En utilisant Olex2,⁶¹ la structure a été résolue avec le programme de résolution de structure XT.⁶² La structure a par la suite été raffinée avec le paquet logiciel de raffinement ShelXL⁶³ (**M2**) et XL⁶⁴ (**M3** et **M4**) en utilisant la méthode de minimisation des moindres carrés. Pour l'échantillon **M4**, deux différents conformères ont été identifiés par la procédure TWINROTMAT de la suite de logiciels PLATON.⁶⁵

2.4 Chromatographie d'exclusion stérique

Les masses molaires moyennes en nombre (\overline{M}_n) et les masses molaires moyennes en poids (\overline{M}_w) ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) sur un Varian Polymer Laboratories GPC220 équipé d'un détecteur à indice de réfraction et d'un viscosimètre PL BV400 HT. L'assemblage de colonnes utilisées consiste en deux colonnes PL gel Mixed C (300 x 7,5 mm) et une colonne de garde PL gel Mixed C. Le débit d'élution a été fixé à 1 mL/min en utilisant le 1,2,4-trichlorobenzène (TCB) (avec 0,0125% m/v de BHT) comme éluant. La température du système a été programmée à 110 °C. Tous les échantillons ont été préparés à des concentrations de 1,0 mg/mL dans le TCB. La dissolution des échantillons a été effectuée en utilisant le système de préparation d'échantillons Varian Polymer Laboratories PL-SP 260VC. Les échantillons ont été chauffés et maintenus à 110°C sous agitation pendant une heure afin d'assurer leur dissolution complète. Les solutions ont ensuite été filtrées avec un filtre poreux de 2 µm en acier inoxydable combiné à un filtre de 0,40 µm en fibre de verre. La méthode de calibration utilisée pour générer les données rapportées est la méthode standard au polystyrène impliquant des étalons de polystyrène Easi-Vials PS-M de la compagnie Varian Polymer Laboratories dissouts dans le TCB.

2.5 Analyse thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques (TGA) ont été effectuées à l'aide d'un appareil Mettler Toledo TGA SDTA 851e à un taux de chauffe de 20 °C/min sous atmosphère d'azote de 50 à 600 °C. La température de dégradation (T_d) ainsi obtenue correspond donc à la température à laquelle une perte de masse de 5 % est observée.

2.6 Calorimétrie différentielle à balayage

Les analyses par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été effectuées sur un appareil Perkin-Elmer DSC-7 calibré avec de l'indium ultrapure à une vitesse de balayage de 10 °C/min sous atmosphère d'azote.

2.7 Spectrométrie d'absorption UV-visible

Les spectres d'absorption UV-visible ont été mesurés sur un spectrophotomètre à barrettes de diodes Hewlett Packard 8452A en utilisant une cellule de quartz de 1 cm de largeur. Pour les mesures à l'état solide, les solutions de polymère dans le chlorobenzène ont été chauffées pendant 30 minutes à 100 °C sous agitation afin d'assurer la solubilité du polymère avant d'être déposées à la tournette à 1500 rpm sur des lamelles de verre préalablement chauffées au pistolet thermique. Finalement, les largeurs de bande interdite ont pour leur part été calculées à partir de la longueur d'onde d'absorption maximale obtenue.

2.8 Spectrométrie de masse à haute résolution

La spectrométrie de masse haute résolution (HRMS) a été effectuée sur un appareil Agilent 6210 Time-of-Flight (TOF) LC-MS équipé d'une source à ion APPI en utilisant l'isopropanol comme éluant à un débit de 0,2 mL/min. Les échantillons ont quant à eux été préparés dans le toluène.

2.9 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les spectres infrarouges ont été mesurés sur un spectromètre FT-IR Nicolet iS50 avec un ATR Germanium en utilisant la méthode Silver Gate. Le logiciel OMNIC a quant à lui été utilisé pour contrôler le spectromètre lors des expériences.

2.10 Température de point de fusion

Les points de fusion ont été mesurés avec un appareil Stanford Research Systems Optimelt Automated Melting Point System à un taux de chauffe de 2 °C/min.

2.11 Calculs théoriques

L'analyse conformationnelle des monomères présentée a été effectuée par le groupe de recherche du professeur Alán Aspuru-Guzik à Harvard University avec la méthode B97D/6-31G(d,p)-IEFPCM($\epsilon=4$).

Les calculs d'énergie d'activation ont quant à eux été effectués par Marc-André Légaré de Julius-Maximilians Universität Würzburg. Les calculs ont été effectués en utilisant la suite de programmes Gaussian 09.⁶⁶ La fonctionnelle B3LYP^{67,68} a été utilisée en combinaison avec l'ensemble de bases TZVP⁶⁹ pour tous les atomes à l'exception du Pd (DZVP).⁷⁰ Cette méthode a précédemment été appliquée par Gorelsky pour étudier la sélectivité de l'arylation directe catalysée au palladium.⁷ Les états de transition ont été identifiés et confirmés par calculs de fréquences (fréquence imaginaire unique). Les points stationnaires ont été caractérisés comme des minima par calcul complet des fréquences vibrationnelles (pas de fréquence imaginaire). Toutes les optimisations de géométrie ont été effectuées sans contraintes de symétrie.

2.12 Spectroscopie photoélectronique UV (UPS) et spectroscopie photoélectronique inverse (IPES)

Les présentes analyses ainsi que la préparation des échantillons nécessaires à celles-ci ont été effectuées par le groupe de recherche du professeur Ian G. Hill à Dalhousie University. En effet, les énergies d'ionisations ainsi que les affinités électroniques ont été mesurées par spectroscopie photoélectronique UV (UPS) et par spectroscopie photoélectronique inverse (IPES). Les substrats ont été préparés par déposition à la tournette à 4000 rpm de minces films de polymères à partir de solutions concentrées à 2 mg/mL dans le chlorobenzène sur des substrats d'oxyde d'indium et d'étain (ITO). La chambre d'analyse était équipée d'un analyseur énergétique hémisphérique (Specs Phoibos 150) pour l'étude UPS. Les mesures UPS ont été effectuées en utilisant une source de radiation He-I ($h\nu = 21,22$ eV). Les mesures IPES ont été effectuées en mode « isochromat » sur un spectromètre fabriqué par leur groupe de recherche situé dans la chambre d'analyse, avec une résolution approximative de 0,6 eV tel que déterminée par la largeur des bords des niveaux de Fermi de l'argent polycristallin pur. Finalement, la position des bords des niveaux de Fermi a été utilisée pour aligner les échelles énergétiques de l'UPS et de l'IPES.

3. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE MONOMÈRES DE DTBT FLUORÉS

Dans ce chapitre seront présentées les synthèses de différents monomères de DTBT comportant des atomes de fluor sur les unités thiophène ainsi que les voies de synthèse des précurseurs thiophènes fluorés correspondants (Figure 16). En effet, outre le DTBT non-fluoré, trois isomères fluorés ont été ciblés dont un premier comportant quatre atomes de fluor et deux autres isomères comportant deux atomes de fluor. De plus, cette même figure présente la méthode de synthèse envisagée afin d'obtenir les monomères désirés, soit par couplage croisé de Suzuki-Miyaura qui est inspiré de la synthèse du TFDTBT déjà rapportée dans la littérature.^{40,71}

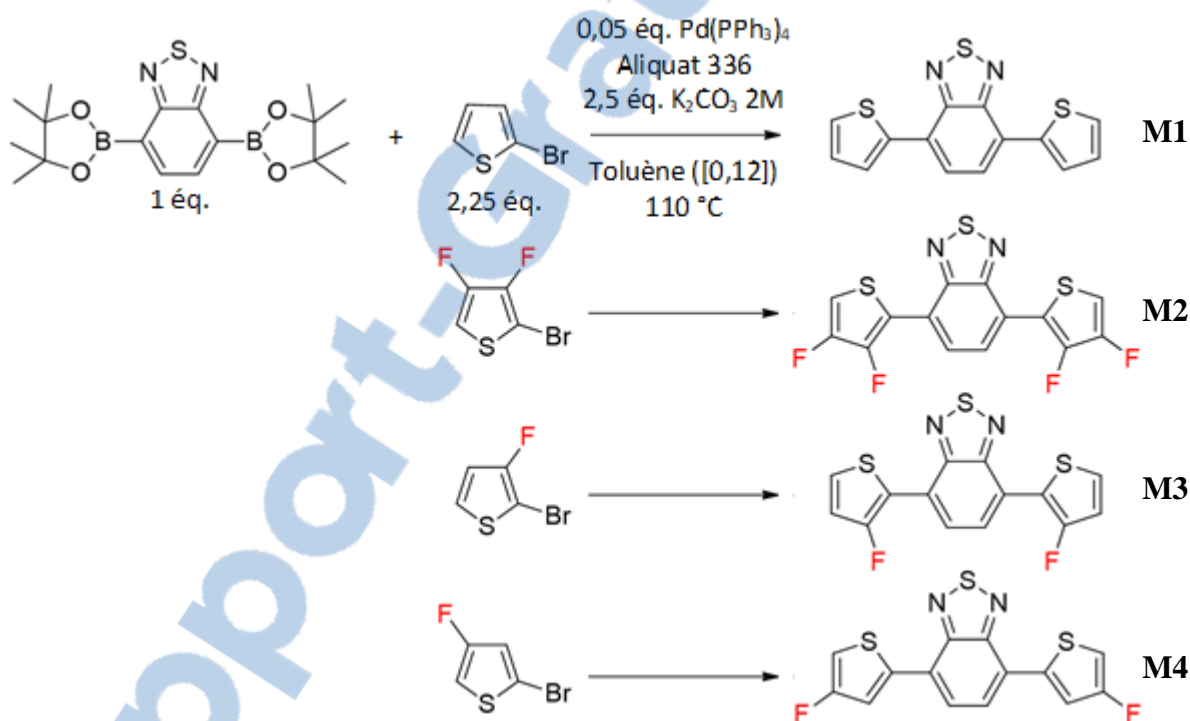


Figure 16 : Schéma synthétique des différents isomères de DTBT

3.1 Synthèse du 4,7-bis(3,4-difluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (M2)

3.1.1 Synthèse du 5-bromo-3,4-difluoro-2-triméthylsilylthiophène

Avant même d'entreprendre le développement d'une voie de synthèse de dérivés thiophènes monofluorés, la synthèse du 5-bromo-3,4-difluoro-2-triméthylsilylthiophène a d'abord été étudiée.⁵¹ Il s'agit en effet d'une synthèse déjà rapportée dans la littérature par Suzuki *et al.*⁵¹ tout comme celle du 4,7-bis(3,4-difluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole.⁴⁰ Ainsi, la reproduction de cette synthèse avait pour objectif de comprendre les subtilités de celle-ci afin de s'en inspirer et de parvenir à synthétiser de nouveaux dérivés thiophènes fluorés. De plus, l'isomère tétrafluoré de DTBT (M2) est aussi d'un grand intérêt pour des fins de comparaison avec les autres dérivés de DTBT fluorés.

Tel qu'illustré à la Figure 17, la première étape consistait à effectuer la protection des positions 2 et 5 du 2,3,4,5-tétabromothiophène. Dans le cas présent, la réaction de protection des positions 2 et 5 est nécessaire afin de pouvoir, à une étape subséquente, substituer les positions 3 et 4 de l'unité thiophène via la formation d'un lithien. En effet, il est connu et rapporté dans la littérature que les dérivés 3-lithiothiophènes ont tendance à se réarranger de façon à former le produit le plus thermodynamiquement stable, soit lorsque le lithien se trouve en position 2 ou 5 du thiophène.⁴⁴ Pour ce faire, la réaction de protection a été faite par substitution nucléophile en utilisant deux équivalents de *n*-butyllithium afin de générer successivement un carbanion aux positions 2 et 5 du thiophène qui réagira ensuite avec du chlorure de triméthylsilane (TMS-Cl) pour former le 3,4-dibromo-2,5-bis(triméthylsilyl)thiophène. Lors de cette réaction, la température est maintenue à -78 °C à l'aide d'un bain acétone/glace sèche jusqu'à l'ajout du chlorure de triméthylsilane afin de stabiliser le carbanion formé lors de la réaction. En accord avec la littérature, le rendement obtenu pour cette réaction est de 79 %.⁷²

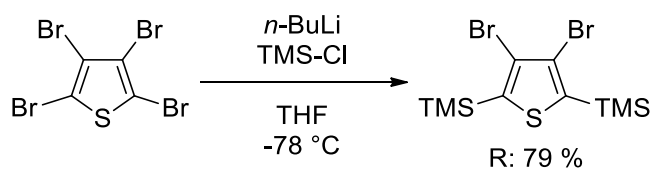


Figure 17 : Synthèse du 3,4-dibromo-2,5-bis(triméthylsilyl)thiophène

Par la suite, la deuxième étape vers l'obtention du 5-bromo-3,4-difluoro-2-triméthylsilylthiophène consistait en la fluoration des positions 3 et 4 du thiophène tel qu'illustré à la Figure 18. La méthode de fluoration utilisée est une substitution nucléophile faisant intervenir du *n*-butyllithium ainsi que du *N*-fluorobenzènesulfonimide (NFSI) comme source de fluor. Tel que discuté précédemment, le NFSI a été choisi comme un agent de fluoration électrophile en raison de sa grande stabilité à l'air libre, de sa sélectivité et de sa tolérance aux groupements fonctionnels.⁴⁸ Pour cette réaction, la température est maintenue à -78 °C et le solvant utilisé est le tétrahydrofurane (THF) puisque ce dernier permet une bonne solubilité du NFSI à cette température contrairement à l'éther diéthylique. Ainsi, le 3,4-difluoro-2,5-bis(triméthylsilyl)thiophène a été obtenu avec un rendement de 72 %, ce qui est en accord avec ce qui est rapporté dans la littérature.⁵¹ Toutefois, cette réaction a aussi mené à la formation d'un sous-produit réactionnel résultant de la débromation d'une position, soit le 3-fluoro-2,5-bis(triméthylsilyl)thiophène. Le problème associé à la formation de ce sous-produit réactionnel est la difficulté de le séparer du produit désiré. Néanmoins, il est possible d'arriver à purifier le 3,4-difluoro-2,5-bis(triméthylsilyl)thiophène en effectuant quelques distillations sous pression réduite en sacrifiant une partie de bon produit à chaque fois en raison des températures d'ébullition très similaires de ces deux molécules. Il est à noter que la purification par chromatographie sur colonne a été tentée, mais sans succès.

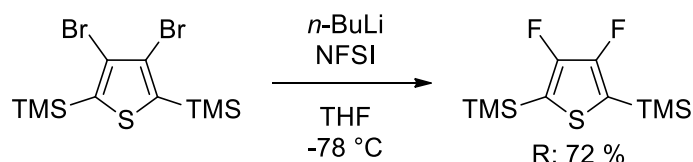


Figure 18 : Synthèse de 3,4-difluoro-2,5-bis(triméthylsilyl)thiophène

Enfin, la dernière étape synthétique à effectuer avant la préparation du monomère final est présentée à la Figure 19, soit la monobromation en position 2 du dérivé thiophène. Il s'agit ici d'une réaction de substitution électrophile faisant intervenir le *N*-bromosuccinimide comme agent de bromation en milieu polaire, soit dans l'acide acétique.



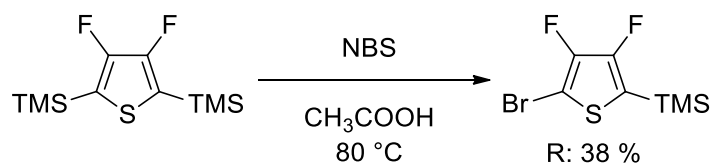


Figure 19 : Synthèse du 5-bromo-3,4-difluoro-2-triméthylsilylthiophène

3.1.2 Synthèse du monomère M2 par couplage croisé de Suzuki-Miyaura

La synthèse du DTBT tétrafluoré est faite par couplage croisé de Suzuki-Miyaura tel que rapporté dans la littérature pour ce monomère.⁴⁰ Il s'agit d'une méthode très répandue et qui permet de faire un couplage efficace entre une molécule comportant un atome de brome et une molécule comportant une fonction ester boronique tel qu'illustré à la Figure 20. Dans le cas présent, la molécule comportant l'atome de brome est le thiophène puisque le 4,7-bis(4,4,5,5-tetraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole est un produit commercial. De plus, il est préférable d'utiliser un dérivé bromé du thiophène afin de réduire au maximum le nombre d'étapes de synthèse effectuées sur le thiophène fluoré en raison de sa préparation déjà difficile. Ainsi, le monomère **M2** a été obtenu avec un rendement de 56% après purification par chromatographie sur colonne. Il est à noter que lors de cette synthèse, il y a déprotection du thiophène durant de la réaction en raison des conditions basiques.

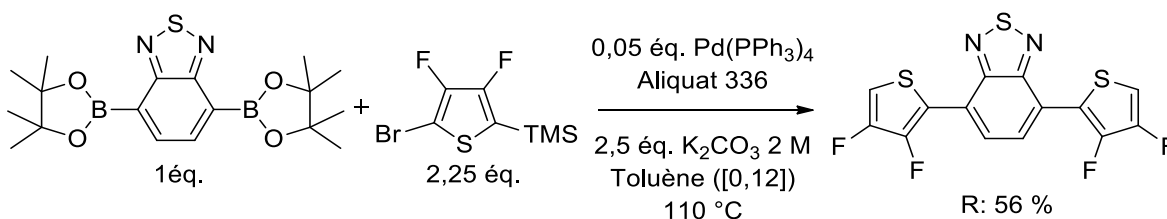


Figure 20 : Synthèse du 4,7-bis(3,4-difluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (**M2**)

3.1.3 Analyse par DRX du monomère M2

Pour le monomère **M2** qui était déjà rapporté dans la littérature, un monocristal a été analysé par diffraction de rayons X (DRX) puisque cette caractérisation n'avait jamais été rapportée. Néanmoins, cette analyse a principalement été effectuée pour des fins de comparaison avec les monomères **M3** et **M4** qui seront présentés plus loin. L'intérêt derrière cette caractérisation, outre la confirmation de la structure de la molécule, est de connaître la

conformation adoptée par la molécule à l'état solide. Cette conformation pourrait donc nous renseigner quant à l'influence de la position et du nombre d'atomes de fluor sur la coplanarité entre la portion benzothiadiazole et les portions thiophènes des monomères. Dans ce cas-ci, la conformation est presque parfaitement coplanaire avec un angle dièdre C3-C2-C7-C8 de -0,2° où les atomes en question sont identifiés à la Figure 21. Ainsi, il serait possible que les atomes de fluor (F1 et F2) aient une influence positive sur la coplanarité du monomère possiblement via des interactions non-covalentes avec les atomes d'hydrogène présents sur les atomes de carbone C3 et C4. Par conséquent, ces résultats seront comparés dans les prochaines sections de ce mémoire aux résultats des analyses DRX obtenus pour les monomères **M3** et **M4**.

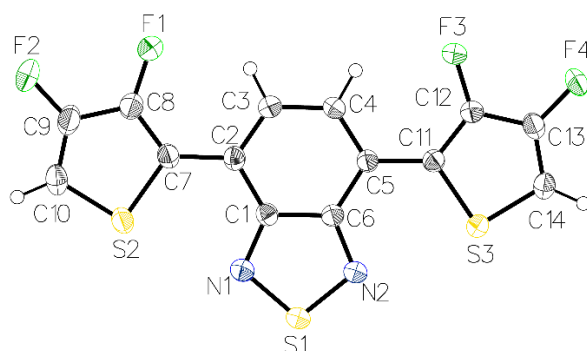


Figure 21 : Structure DRX du monomère **M2**

3.2 Synthèse du 4,7-bis(3-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (**M3**)

Pour arriver à synthétiser le monomère **M3** par couplage croisé de Suzuki-Miyaura, un dérivé de 2-bromo-3-fluorothiophène devait être synthétisé tel qu'illustré par la rétrosynthèse à la Figure 22. En ce sens, le parcours ayant mené à la synthèse d'un précurseur thiophène monofluoré, soit le 4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène, sera d'abord présentée dans la prochaine section.

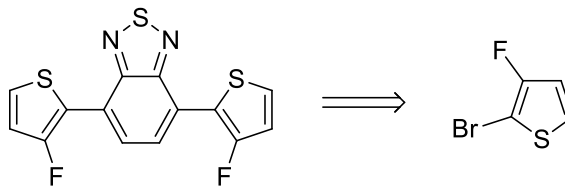


Figure 22 : Rétrosynthèse montrant le précurseur requis pour la préparation du 4,7-bis(3-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole

3.2.1 Synthèse du 4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène

À l'exception d'un article scientifique proposant un chemin synthétique en six étapes résultant un faible rendement global,⁵³ il n'existe pas de voie de synthèse efficace rapportée pour la préparation de dérivés du 3-fluorothiophène dans la littérature sans que la position adjacente au fluor (position 4 du thiophène) ne soit occupée par un groupement alkyle. Par conséquent, la synthèse développée ici est dans un premier temps inspirée de la synthèse se rapprochant le plus du composé désiré, soit la synthèse de dérivés de 3,4-difluorothiophène qui a déjà été fidèlement reproduite et présentée à la section 3.1.

Ainsi, le chemin réactionnel envisagé a débuté avec l'utilisation du 2,3,5-tribromothiophène disponible commercialement sur lequel des groupements TMS ont été substitués aux positions 2 et 5 en utilisant du *n*-butyllithium et du chlorure de triméthylsilane tel qu'illustré à la Figure 23. Ces positions ont encore une fois été protégées afin de permettre la fluoration de la position 3 du thiophène sans risque de générer des produits secondaires fluorés aux positions 2 ou 5 du thiophène. Ainsi, le produit désiré a facilement pu être obtenu avec un rendement de 71 %.

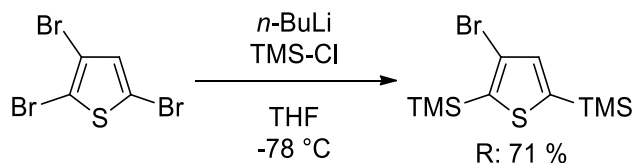


Figure 23 : Réaction de protection des positions 2 et 5 du 2,3,5-tribromothiophène

Ainsi, la prochaine étape consistait à faire la fluoration du 3-bromo-2,5-bis(triméthylsilyl)thiophène. Toutefois, en utilisant les mêmes conditions réactionnelles que pour le thiophène difluoré présenté à la section 3.1, le 3-fluoro-2,5-

bis(triméthylsilyl)thiophène n'a pas été obtenu. En effet, l'analyse par RMN ^1H a permis de constater l'absence de signaux dans la zone aromatique tandis que plusieurs signaux étaient visibles à plus hauts champs. En ce sens, ces résultats semblent indiquer la présence de sous-produits réactionnels π -conjugués de nature non-aromatique. Suite à cette observation, une recherche littéraire a permis de clarifier la situation grâce à quatre publications très intéressantes rapportant des cas similaires.^{44,73,74,75} En effet, la première publication rapporte qu'à $-20\text{ }^\circ\text{C}$, il est possible de synthétiser le 2,3,5-tris(triméthylsilyl)thiophène à partir du 2,4-bis(triméthylsilyl)thiophène par l'intermédiaire d'un lithien provenant du *n*-butyllithium dans le THF. Toutefois, ces derniers mentionnent qu'il n'est pas possible d'obtenir le même produit à partir du 3-bromo-2,5-bis(triméthylsilyl)thiophène qui mènerait plutôt au bris du lien carbone-soufre qui est beaucoup plus favorisé à $-20\text{ }^\circ\text{C}$ que la réaction de substitution en position 3 du thiophène.⁷³ Quant à la seconde publication, celle-ci rapporte aussi un produit d'ouverture de cycle provenant d'un 3-lithiothiophène, mais qui se réarrange en thiolate acétylénique lorsque la lithiation est effectuée à $0\text{ }^\circ\text{C}$.⁷⁴ Néanmoins, une troisième publication a fait ombrage à cette hypothèse d'ouverture de cycle puisque cette dernière rapporte la fluoration du 3-bromo-4-alkyl-2,5-bis(triméthylsilyl)thiophène en utilisant les mêmes conditions réactionnelles (*n*-butyllithium et NFSI dans le THF à $-78\text{ }^\circ\text{C}$) sans toutefois observer d'ouverture de cycle.⁴⁴ Heureusement, une dernière publication rapporte quant à elle un produit légèrement différent, mais qui appuie l'hypothèse d'une instabilité à $-78\text{ }^\circ\text{C}$. En effet, ceux-ci démontrent qu'à $-78\text{ }^\circ\text{C}$, certains dérivés de thiophène ont une propension à subir une addition du butyle provenant du *n*-butyllithium sur le soufre du thiophène menant ensuite au bris du lien carbone-soufre du thiophène et donc à l'ouverture du cycle aromatique.⁷⁵ Par conséquent, une hypothèse ayant été proposée quant aux problèmes rencontrés pour cette réaction est illustrée à la Figure 24. L'hypothèse en question serait donc que la réaction effectuée à $-78\text{ }^\circ\text{C}$ entraîne l'ouverture du cycle aromatique en raison d'une instabilité du lithien à cette température tel qu'appuyé par les publications présentées plus haut.

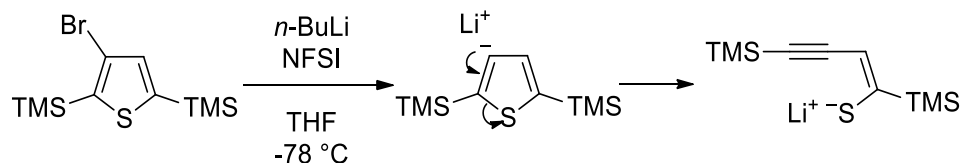


Figure 24 : Produit d'ouverture de cycle possiblement obtenu lors de la réaction de fluoration

Ainsi, après avoir compris qu'il s'agissait fort probablement d'un problème d'instabilité du thiophène sous forme anionique à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, la solution envisagée a été de faire la réaction dans les mêmes conditions, mais à une température inférieure à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, soit à $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pour y parvenir, l'utilisation d'un bain refroidissant à base d'éther diéthylique et d'azote liquide a permis d'atteindre une telle température. Par conséquent, la réaction a été effectuée en refroidissant le THF ainsi que le produit de départ à $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 30 minutes avant l'ajouter du *n*-butyllithium. La température a ensuite été maintenue constante jusqu'à l'ajout du réactif final, soit le NFSI recristallisé. Cette plus basse température a donc permis de rendre l'intermédiaire réactionnel anionique suffisamment stable pour qu'il puisse ensuite réagir avec le NFSI afin de générer le produit de fluoration désiré. Cependant, tout comme la réaction de fluoration menant à la formation du 3,4-difluoro-2,5-bis(triméthylsilyl)thiophène, un sous-produit réactionnel correspondant au produit de débromation est aussi observé tel qu'illustré sur la Figure 25. Le principal problème avec ce sous-produit réactionnel est qu'il est excessivement difficile à séparer du produit désiré en raison de leur faible différence de résolution frontale par chromatographie sur colonne (silice phase normale et silice phase inverse) ainsi que leurs températures d'ébullition très similaires. Néanmoins, il a été possible d'isoler le produit désiré suite à deux très longues colonnes chromatographiques sur silice phase normale avec un rendement de 58 %.

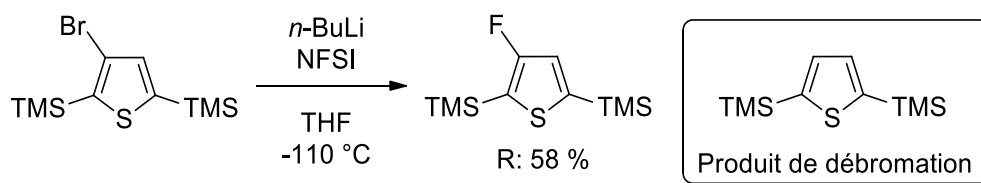


Figure 25 : Réaction de fluoration du 3-bromo-2,5-bis(triméthylsilyl)thiophène

Après avoir purifié le 3-fluoro-2,5-bis(triméthylsilyl)thiophène, la prochaine étape consistait à effectuer la bromation de façon sélective en position 2 ou 5 du thiophène puisque

les deux isomères constituaient des composés d'intérêt. Toutefois, les conditions réactionnelles testées ont mené à la formation d'un mélange de composés (identifiés par RMN ^1H) tel qu'illustré à la Figure 26 et malheureusement, la purification s'est avérée problématique. Effectivement, la très faible différence de résolution frontale sur colonne chromatographique phase normale ou inverse d'autant plus que la température d'ébullition très similaire entre ces deux composés n'a pas permis leur séparation. Par conséquent, le produit synthétisé n'a pas pu être utilisé pour la préparation du monomère final puisque la présence de deux composés différents et donc le manque de contrôle sur la structure et la pureté du monomère final posait un sérieux problème quant à l'objectif principal de ce projet qui était d'étudier l'influence du nombre et de la position des atomes de fluor.

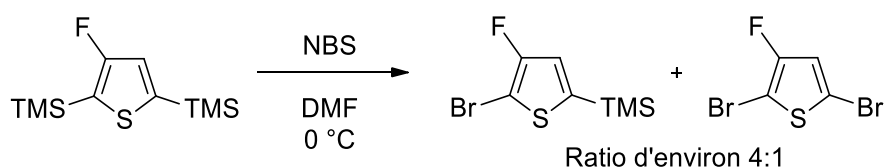


Figure 26 : Réaction de bromation du 3-fluoro-2,5-bis(triméthylsilyl)thiophène

En parallèle au chemin de synthèse présenté plus haut, une voie de synthèse alternative a été étudiée et nous a rapidement semblé très prometteuse. Ainsi, la voie de synthèse précédente a momentanément été délaissée au profit de cette nouvelle voie synthétique. En effet, cette nouvelle approche consistait à introduire un groupement protecteur robuste et relativement encombré stériquement à la position adjacente au fluor, soit en position 4 du thiophène. De plus, le groupement protecteur pourrait facilement être retiré une fois le monomère final obtenu, ce qui constitue un élément primordial considérant le volume occupé par ce dernier et les répercussions qu'il pourrait avoir sur la coplanarité des monomères dans la chaîne polymère. Pour ce faire, le diméthyl-*n*-octylsilane (DMOS) nous a semblé être le groupement protecteur idéal afin d'atteindre nos objectifs. Dans un premier temps, l'objectif était d'augmenter considérablement la différence de réactivité entre les positions 2 et 5 de l'unité thiophène de façon à permettre la bromation d'une des positions de façon sélective et ainsi empêcher la formation de différents isomères bromés. Dans un deuxième temps, l'introduction du DMOS avait pour objectif de faciliter la manipulation du composé désiré en augmentant sa température d'ébullition puisque le 3-fluoro-2,5-bis(triméthylsilyl)thiophène pouvait s'évaporer légèrement lors de manipulations sous

pression réduite par exemple lors du séchage des produits sous vide en raison de la grande puissance des pompes. Dans un troisième temps, la présence d'un groupement protecteur à la position adjacente au fluor allait aussi permettre de bloquer cette position et ainsi empêcher une éventuelle réaction à cet endroit malgré la faible probabilité.

En vue d'introduire le DMOS sur un dérivé thiophène avant l'étape de fluoration, la première voie synthétique envisagée a été d'utiliser le 3,4-dibromo-2,5-bis(triméthylsilyl)thiophène qui avait déjà été synthétisé tel que présenté à la Figure 17. Celle-ci consistait à effectuer la substitution d'un des deux atomes de brome en position 3 ou 4 du thiophène par le groupement protecteur via une réaction de lithiation à l'aide du *n*-butyllithium à -78 °C dans le THF. Toutefois, cette réaction illustrée par la Figure 27 n'a pas permis d'obtenir le produit désiré, mais a plutôt entraîné la formation de différents produits de dégradation dont aucun ne comportait simultanément le DMOS ainsi que les deux groupements TMS initialement présents sur le thiophène.

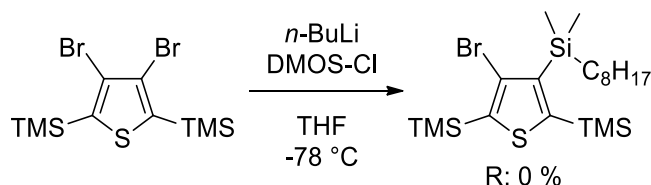


Figure 27 : Tentative de synthèse du 4-bromo-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)-2,5-bis(triméthylsilyl)thiophène

Afin de trouver une alternative, nous avons comparé les résultats obtenus à ce qui s'en rapprochait le plus dans la littérature, soit une publication présentée précédemment dans cette section.⁷³ Brièvement, celle-ci expliquait qu'à -20 °C, le 2,3,5-tris(triméthylsilyl)thiophène peut être obtenu via la formation d'un lithien sur le 2,4-bis(triméthylsilyl)thiophène auquel est ensuite ajouté du TMS-Cl. Toutefois, il est impossible d'obtenir le 2,3,5-tris(triméthylsilyl)thiophène via les mêmes conditions réactionnelles lorsque le 3-bromo-2,5-bis(triméthylsilyl)thiophène est utilisé. En ce sens, cet article a permis de soulever la question suivante : serait-il possible d'éviter cette dégradation en effectuant plutôt la synthèse du 4-bromo-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène suivi de la protection des positions 2 et 5 du thiophène avec les TMS? Ainsi, un chemin réactionnel similaire a pu être trouvé dans la littérature tel qu'illustré à la Figure 28. Il s'agit du même

composé final à l'exception du fait qu'il comporte une chaîne alkyle à la position adjacente au fluor plutôt qu'un groupement protecteur comme dans notre cas.

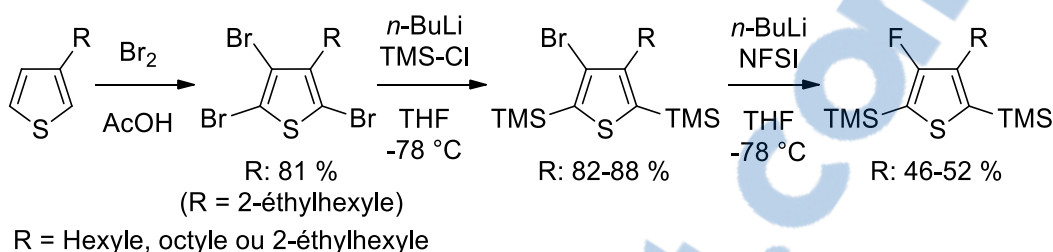


Figure 28 : Chemin de synthèse du 4-fluoro-3-alkyl-2,5-bis(triméthylsilyl)thiophène rapporté dans la littérature⁴⁴

En vue de pouvoir s'inspirer de cette dernière publication, nous avons donc synthétisé le 3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène tel qu'illustré à la Figure 29. En effet, celui-ci a pu être obtenu avec un rendement de 86 % selon un protocole rapporté dans la littérature à partir du 3-bromothiophène sur lequel le groupement protecteur désiré, soit le diméthyl-*n*-octylsilane, est substitué à la position 3 du thiophène par l'intermédiaire d'un lithien et du chlorure de diméthyl-*n*-octylsilane.⁷⁶

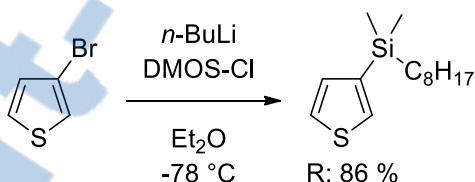


Figure 29 : Synthèse du 3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène

Suite à cela, la prochaine étape consistait à effectuer la bromation des trois autres positions du thiophène. Pour les positions 2 et 5 du thiophène, ces dernières peuvent facilement être bromées avec des conditions réactionnelles relativement douces en utilisant par exemple du *N*-bromosuccinimide dans le *N,N*-diméthylformamide à température ambiante. Cependant, la position 4 du thiophène quant à elle est beaucoup plus difficile à bromer et nécessite des agents de bromation plus agressifs comme Br₂. Malheureusement, nous avons rapidement constaté que le groupement protecteur, soit le DMOS, n'était pas compatible avec les conditions réactionnelles permettant la bromation de la position 4 du thiophène.

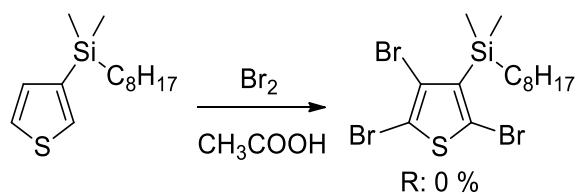


Figure 30 : Tentative de bromation du 3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène

L'alternative envisagée afin de remédier à ce problème a donc été de plutôt utiliser le 3,4-dibromothiophène comme réactif de départ. Ainsi, un seul des deux atomes de brome a pu être substitué par le DMOS en faisant réagir le 3,4-dibromothiophène avec un équivalent de *n*-butyllithium et ensuite un équivalent de chlorure de diméthyl-*n*-octylsilane tel qu'illustré à la Figure 31. Par ailleurs, une faible quantité de produit doublement substitué, soit le 3,4-bis(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène, a été observée. Cependant, le produit désiré a facilement pu être purifié par chromatographie sur colonne phase inverse puisque la différence de résolution frontale entre les deux produits était suffisante pour permettre une bonne séparation.

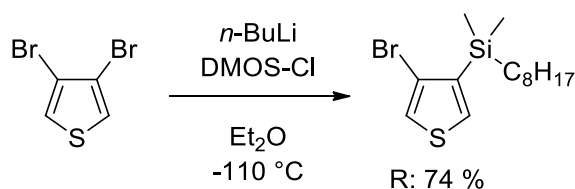


Figure 31 : Synthèse du 4-bromo-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène

Par la suite, la prochaine réaction a consisté à faire la bromation des positions 2 et 5 du 4-bromo-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène tel qu'illustré à la Figure 32 en utilisant le *N*-bromosuccinimide (NBS) comme agent de bromation. Dans ce cas, il s'agit d'une réaction de substitution électrophile où les électrons de la double liaison du thiophène attaquent le brome du NBS. Ainsi, le carbocation généré sur le thiophène sera beaucoup plus stable aux positions 3 et 4 du thiophène qui sont plus riches en électrons que les positions 2 et 5. En ce sens, cela explique que la bromation avec NBS soit sélective pour les positions 2 et 5 du thiophène par rapport aux positions 3 et 4. La réaction a donc été effectuée en refroidissant à 0 °C le milieu réactionnel contenant le 4-bromo-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène dans le DMF, avant d'ajouter le NBS. Le refroidissement à 0 °C sert ici à permettre l'ajout du NBS

plus rapidement et ainsi éviter que la température du milieu réactionnel n'augmente trop ce qui pourrait causer diverses réactions secondaires non désirées. Par la suite, le milieu réactionnel est laissé à température ambiante pour le reste de la réaction une fois tous les réactifs ajoutés. Le milieu réactionnel est également maintenu à l'abri de la lumière puisque celle-ci peut engendrer la formation de radicaux et donc favoriser diverses sous-réactions. Cependant, pour cette réaction, le rendement obtenu n'est que de 38 % ce qui est plutôt faible.

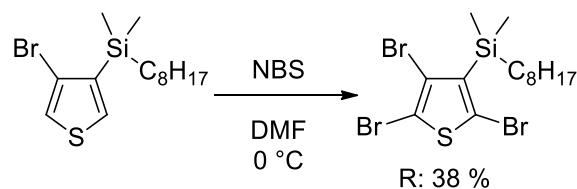


Figure 32 : Synthèse du 2,4,5-tribromo-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène

Malgré le faible rendement obtenu, le produit a tout de même pu être utilisé afin d'essayer de protéger les positions 2 et 5 du thiophène avec des groupements TMS tel qu'illustré à la Figure 33. Malheureusement, la réaction n'a pas du tout fonctionné puisqu'aucun produit détecté ne comportait simultanément le DMOS ainsi que les deux groupements TMS. Une hypothèse afin d'expliquer ces résultats pourrait être que ceux-ci sont causés par le trop grand encombrement stérique que génèrerait la présence simultanée du TMS et du DMOS sur les carbones 2 et 3 du thiophène respectivement. Néanmoins, ces résultats constituent la deuxième voie de synthèse qui échoue afin d'obtenir le 4-bromo-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)-2,5-bis(triméthylsilyl)thiophène.

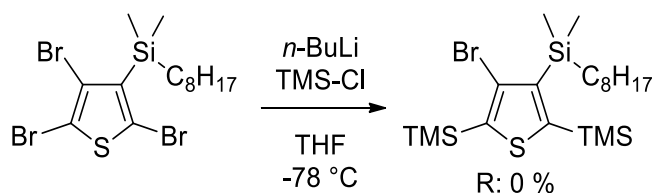


Figure 33 : Deuxième tentative de synthèse du 4-bromo-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)-2,5-bis(triméthylsilyl)thiophène

À ce stade, le chemin réactionnel envisagé ne semblait plus plausible. De plus, un exemple de la littérature rapportait déjà avoir essayé sans succès d'effectuer la fluoration du 3-bromo-4-hexylthiophène sans protéger les positions 2 et 5 du thiophène.⁷⁷ En effet, ceux-



ci mentionnent la faible stabilité de l'anion en position 3 du thiophène à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ menant donc à la migration du dit anion aux positions 2 et 5 du thiophène et à la fluoration de ces dernières. Néanmoins, ayant déjà synthétisé le 4-bromo-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène avec un excellent rendement de 74 %, nous nous sommes questionnés à savoir si les conditions réactionnelles optimisées afin de faire la fluoration du thiophène ne pouvaient pas permettre d'effectuer la fluoration sans devoir protéger les positions 2 et 5 du thiophène avec des TMS. De plus, advenant une faible proportion de produits secondaires provenant d'une fluoration en position 2 ou 5 du thiophène, il serait peut-être possible d'arriver à séparer le produit final de ces impuretés.

Ainsi, le 4-bromo-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène a été fluoré en utilisant une méthode de fluoration légèrement modifiée de celles précédemment utilisées. Dans un premier temps, le thiophène et le THF anhydre ont été refroidis à $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ afin de prévenir les réactions d'ouverture de cycle précédemment observées. Ensuite, le *n*-butyllithium a été ajouté goutte à goutte afin d'éviter de réchauffer le milieu réactionnel puisqu'il s'agit d'une réaction exothermique. Par la suite, le NFSI qui était auparavant ajouté sous forme solide a plutôt été solubilisé dans le THF anhydre sous atmosphère d'argon dans un ballon distinct avant d'être canulé goutte à goutte dans le milieu réactionnel. Dans le cas présent, le faible débit utilisé pour canuler la solution de NFSI avait pour objectif de limiter l'augmentation de température du milieu réactionnel puisque la solution de NFSI se trouvait à température ambiante. Lors de la réaction, le milieu réactionnel demeure translucide tant et aussi longtemps que la température est maintenue à $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$. Durant le retour à température ambiante, l'augmentation de température entraîne rapidement la formation d'un important précipité résultant de la réaction du *n*-butyllithium et du NFSI avec le dérivé thiophène.

En vue d'optimiser les conditions réactionnelles, il a été essayé de refroidir la solution de NFSI afin de permettre un ajout plus rapide en plus de limiter l'augmentation de température du milieu réactionnel. Toutefois, le refroidissement de la solution a rapidement entraîné la précipitation du NFSI empêchant ainsi son transfert à l'aide d'une canule. La précipitation du NFSI peut être évitée en réduisant la concentration du NFSI dans le THF. Toutefois, dans le cadre des expériences effectuées, la solution de NFSI a été ajoutée à

température ambiante à un très faible débit dans le milieu réactionnel qui lui se trouvait à -110 °C.

Ces conditions réactionnelles ont donc permis d'obtenir le produit désiré tel qu'illustré à la Figure 34. Toutefois, un sous-produit réactionnel est systématiquement obtenu et représente en moyenne 15 % par rapport au produit désiré (déterminé par RMN ^1H tel qu'illustré à la Figure 35). Ce sous-produit correspond au produit de débromation du thiophène et ne peut être séparé du produit désiré par les techniques usuelles de purification, soit par chromatographie sur colonne phase normale et phase inverse ni par distillation en raison de la grande similitude entre les deux molécules en termes d'interaction avec la silice et de température d'ébullition. Malgré nos efforts afin d'identifier la cause de cette débromation, il semblerait que celle-ci soit inhérente aux réactifs utilisés. En effet, différentes tentatives ont été explorées notamment afin d'assurer l'absence d'humidité, la pureté et la qualité des réactifs d'autant plus que le bon contrôle de la température. Néanmoins, aucune d'elles ne s'est avérée efficace puisque 15 % de produit de débromation était toujours systématiquement obtenu. Une hypothèse afin d'expliquer cette débromation systématique serait que celle-ci soit causée par un autre mécanisme réactionnel, soit un mécanisme radicalaire de transfert à un électron qui donnerait lieu à la protonation du lithien formé *in situ* en raison de la présence de THF qui pourrait dans ce cas servir de source d'hydrogène.⁴⁸

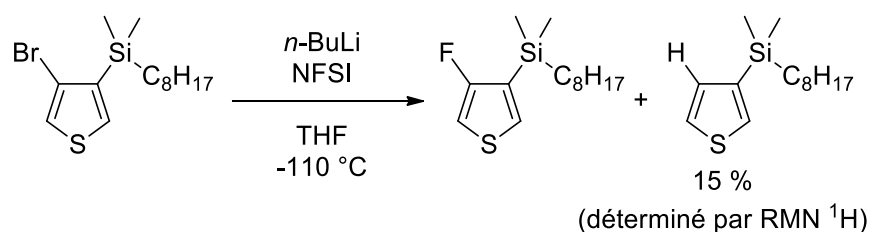


Figure 34 : Synthèse du 4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène

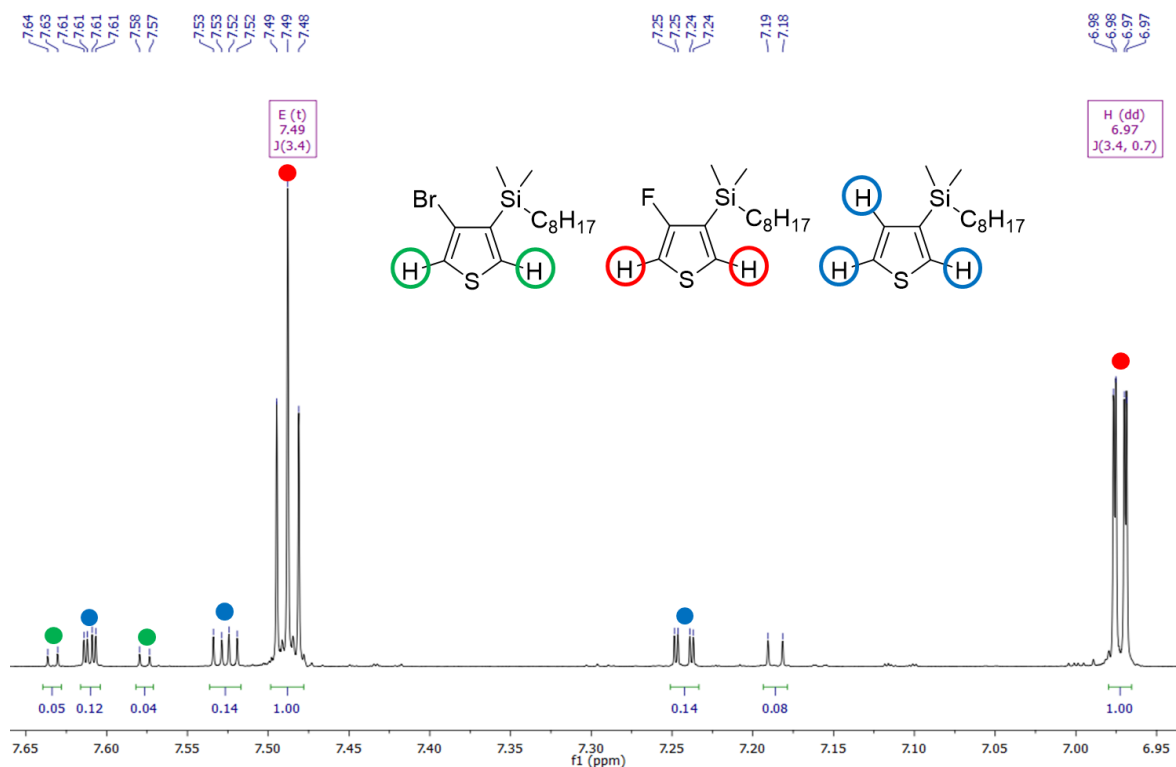


Figure 35 : RMN ^1H (400 MHz) dans l'acétone deutérée du produit brut résultant de la synthèse du 4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène après filtration sur silice

Le spectre RMN ^1H dans l'acétone deutéré présenté à la Figure 35 montre donc le produit obtenu suite à une filtration sur silice dans l'hexanes du produit de la synthèse du 4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène (Figure 34). Les protons du produit désiré sont identifiés en rouge et forment deux doublets de doublet en raison du couplage entre l'hydrogène et le fluor. Toutefois, deux autres composés ont pu être identifiés, soit le produit de départ (identifié en vert) et le produit résultant de la débromation du produit de départ (identifié en bleu). De façon générale, 15% de produit de débromation est obtenu et quelques traces de produit de départ sont présentes après la réaction.

En raison des difficultés de purification mentionnées précédemment, les réactions impliquant le 4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène qui seront présentées ont été effectuées sur le produit brut contenant 15 % de produit de débromation et quelques traces de produit de départ. Le produit utilisé est seulement filtré sur colonne chromatographique phase normale en utilisant l'hexanes comme solvant. En effet, cette purification permet de séparer du produit désiré les sels générés lors de cette réaction qui sont insolubles dans

l'hexanes. Le produit synthétisé portant quant à lui un groupement protecteur très apolaire aura donc une très grande affinité pour l'hexanes et éluera conjointement avec le front de solvant dans la colonne chromatographique. Quant aux traces de produit de départ, elles peuvent facilement être éliminées par distillation ou chromatographie sur colonne phase inverse. Toutefois, cette purification n'est pas effectuée puisqu'après la prochaine réaction, le produit obtenu pourra facilement être purifié et séparé de ces différents sous-produits.

3.2.2 Synthèse du précurseur 5-bromo-4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène

Ainsi, la prochaine étape synthétique vers l'obtention du monomère **M3**, soit le 4,7-bis(3-fluorothiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazole était l'étape de bromation du thiophène monofluoré. Pour cette réaction, deux éléments particulièrement importants devaient être réunis afin que celle-ci soit un succès. Dans un premier temps, la bromation devait être sélective pour l'une ou l'autre des positions 2 et 5 du thiophène. Dans un deuxième temps, le produit de la réaction devait impérativement pouvoir être purifié. Il est à noter que les différentes explications présentées dans les deux prochains paragraphes sont des hypothèses ayant été évoquées au moment du développement du chemin réactionnel et que certaines d'entre-elles n'ont pas fourni les résultats escomptés tels qu'il sera aussi décrit en détail plus loin.

Pour commencer, tel qu'illustré à la Figure 36, il est connu que la réaction de bromation avec le *N*-bromosuccinimide d'un 3-alkylthiophène est très favorisée pour la position 2 du thiophène. En effet, cette plus grande facilité à bromer la position 2 provient de la chaîne alkyle en position 3 du thiophène qui permet l'obtention d'un carbocation tertiaire comme intermédiaire réactionnel qui est plus stable que le carbocation secondaire obtenu dans le cas d'une bromation en position 5. Ainsi, le réactif de départ pour notre réaction étant le 4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène, nous avons pensé que le DMOS présent à la position 3 du thiophène pourrait agir de la même façon qu'une chaîne alkyle et donc stabiliser l'intermédiaire réactionnel cationique par effet électrodonneur. Par conséquent, nous pensions que cette hypothèse permettrait l'obtention de façon sélective du 2-bromo-4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène.

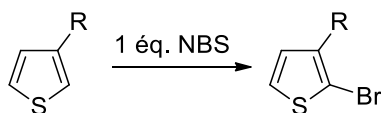


Figure 36 : Réaction de bromation favorisée pour la position 2 du 3-alkylthiophène

Quant à la purification, notre hypothèse consistait à effectuer la réaction de bromation en utilisant un léger excès de NBS, soit environ 1,2 équivalent. Tel qu'illustré à la Figure 37, le 0,2 équivalent supplémentaire de NBS avait pour objectif de dibromer, soit aux positions 2 et 5, l'impureté présente dans le produit brut qui était le 3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène. À ce moment, nous pensions que la présence de l'atome de fluor en position 4 du 4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène allait avoir pour effet de déstabiliser l'intermédiaire réactionnel cationique formé lors de la bromation avec NBS en position 5. En ce sens, il aurait été plus facile de dibromer le 3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène que le 4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène ce qui aurait pu permettre la purification du produit final. Toutefois, ce ne sont pas les résultats qui ont été obtenus comme il sera discuté dans les prochains paragraphes.

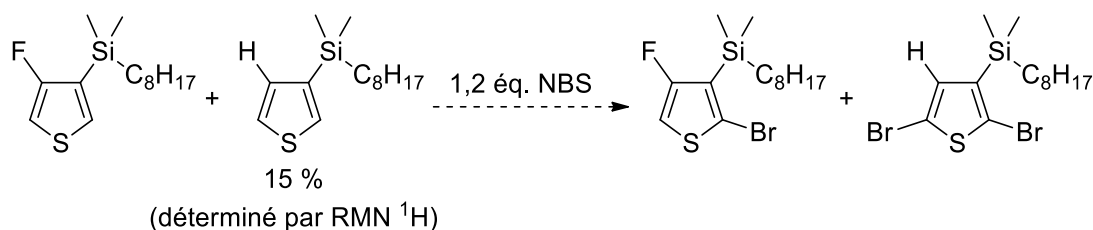


Figure 37 : Hypothèse pour la réaction de bromation avec NBS

Effectivement, les résultats obtenus se sont révélés très différents des hypothèses proposées précédemment. Pour commencer, la réaction de bromation a plutôt été sélective pour la position adjacente à celle de l'atome fluor tel qu'illustré à la Figure 38. Ainsi, l'hypothèse apportée afin d'expliquer ces résultats provient d'un effet de l'atome de fluor qui avait été omis dans l'hypothèse précédente. En effet, l'atome de fluor est très électro-négatif, mais celui-ci peut également avoir un effet mésomère donneur lorsqu'il est lié chimiquement à un atome de carbone.^{78,79,80,81,82} Cette possibilité de recouvrement entre les orbitales p de l'atome de fluor et les orbitales p de l'atome de carbone provient de la petite taille de l'atome de fluor qui possède une configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^5$. En ce sens, les autres atomes de la même famille comme le chlore ou le brome peuvent quant à eux difficilement avoir cet

effet mésomère donneur puisque le recouvrement entre les orbitales 3p et 4p pour l'atome de chlore et l'atome de brome respectivement est très difficile avec les orbitales 2p de l'atome de carbone. Par conséquent, la présence d'un atome de fluor aura pour effet de rendre la réaction de bromation avec NBS dans le DMF à 0 °C sélective pour la position 5 du thiophène, soit la position adjacente au carbone qui porte l'atome de fluor. La Figure 39 illustre donc cette stabilisation qu'apporte l'atome de fluor par effet mésomère donneur au carbocation généré en alpha de celui-ci pendant la réaction de bromation.

Le 5-bromo-4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène a donc été obtenu tel qu'illustré à la Figure 38 avec un rendement de 65 % après purification. Un élément particulièrement important de la réaction de bromation est qu'il est possible de purifier efficacement le produit final par chromatographie sur colonne phase inverse dans l'éthanol 95 % et d'obtenir un produit pur malgré l'impureté présente dans le produit de départ. Il est à noter que le rendement de 65 % obtenu correspond au rendement calculé en supposant que le produit de départ soit pur, ce qui n'est pas le cas puisque 15 % de celui-ci est une impureté qui est retirée lors de la purification après la réaction. Le rendement de 65 % obtenu est donc excellent.

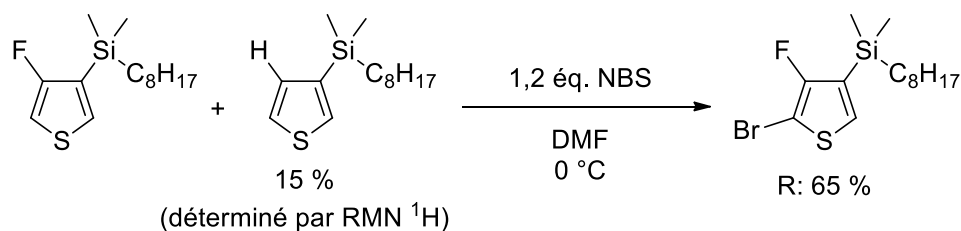


Figure 38 : Synthèse du 5-bromo-4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène

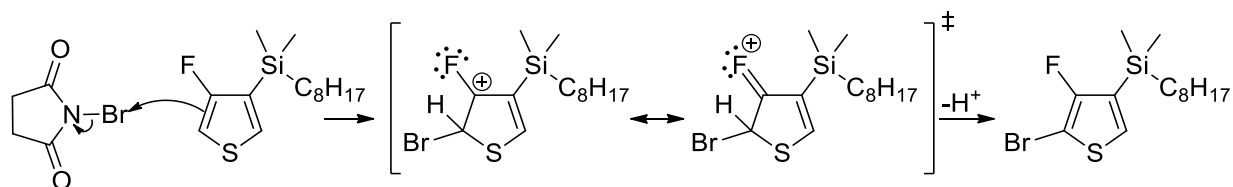


Figure 39 : Hypothèse basée sur la littérature et la compréhension de la réaction afin d'expliquer la sélectivité observée^{78,79,80,81,82}

3.2.3 Synthèse du monomère M3 par couplage croisé de Suzuki-Miyaura

De la même façon que pour la synthèse du 4,7-bis(3,4-difluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole présentée à la section 3.1.2, la synthèse du 4,7-bis(4-(diméthyl-*n*-octylsilyl)-3-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole a été effectuée par couplage croisé de Suzuki-Miyaura selon les mêmes conditions réactionnelles.⁴⁰ Le composé désiré a donc été obtenu avec un rendement de 56 % après purification par chromatographie sur colonne phase normale. Il est à noter que le composé obtenu comportait toujours les groupements protecteurs aux positions 4 des thiophènes tel qu'illustré à la Figure 40. Par conséquent, la présence des groupements protecteurs a permis d'expliquer la forme sous laquelle se trouve la molécule, soit sous forme d'huile orange très visqueuse plutôt que sous forme solide.

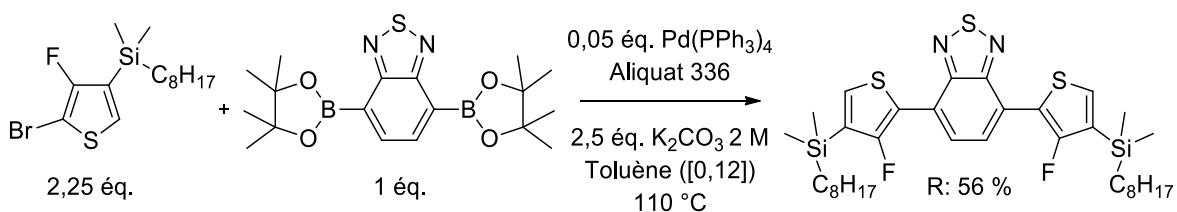


Figure 40 : Synthèse du 4,7-bis(4-(diméthyl-*n*-octylsilyl)-3-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole par couplage croisé de Suzuki-Miyaura

Suite à la synthèse du 4,7-bis(4-(diméthyl-*n*-octylsilyl)-3-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole, la dernière étape vers l'obtention du monomère **M3** consistait à effectuer une réaction de désilylation. Pour y parvenir, la méthode utilisée a été inspirée d'une publication faisant la déprotection de polythiophènes sur lesquels se trouvait le même groupement protecteur, soit le DMOS.⁷⁶ La protodésilylation a donc été effectuée avec un rendement de 96 % avant recristallisation en utilisant l'acide trichloroacétique dans le toluène tel qu'illustré à la Figure 41. Le produit ainsi obtenu est un solide orange qui semblait à première vue s'organiser très facilement. En effet, celui-ci a préalablement été purifié par chromatographie sur colonne phase normale et a ensuite été purifié par recristallisation. La méthode de recristallisation qui a donné les meilleurs résultats a été en utilisant un mélange d'éther diéthylique et de méthanol. L'éther diéthylique est utilisé puisque le monomère est très soluble dans ce solvant, mais aussi parce qu'il s'agit d'un solvant très volatil. Quant au

méthanol, celui-ci est utilisé puisque le monomère n'est pas soluble dans ce solvant. Ainsi, l'éther diéthylique va graduellement s'évaporer ce qui mènera à la précipitation lente du monomère et à la formation de cristaux. Le rendement obtenu pour cette réaction est de 69 % après recristallisation ce qui est excellent. De plus, les cristaux obtenus ont permis d'effectuer une analyse par diffraction des rayons X sur monocristal tel qu'il sera présenté à la prochaine section.

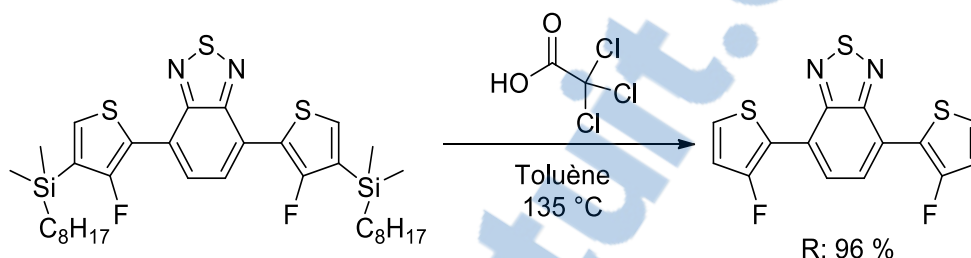


Figure 41 : Réaction de protodésilylation du 4,7-bis(4-(diméthyl-*n*-octylsilyl)-3-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole

3.2.4 Analyse par DRX et par RMN du monomère M3

La présente section porte sur la caractérisation du monomère **M3** par diffraction des rayons X sur monocristal. Toutefois, l'analyse par RMN ^1H et RMN ^{19}F sera d'abord présentée puisque certaines caractéristiques très particulières ont été observées et ont eu pour effet de semer un doute considérable quant à la position des atomes de fluor sur le composé obtenu.

Pour commencer, la Figure 42 montre la région aromatique des spectres RMN ^1H obtenus dans le chloroforme deutéré pour le monomère **M3** avant (spectre du haut) et après (spectre du bas) la réaction de protodésilylation. Sur le spectre RMN du haut, le signal identifié en rouge correspond à l'atome d'hydrogène sur le thiophène et se présente sous la forme d'un doublet avec une constante de couplage en $^4J_{\text{H5-F}}$ de 4,1 Hz. Suite à la protodésilylation, le signal représenté en rouge sur le spectre du bas est maintenant un doublet de doublet puisqu'il y a un atome d'hydrogène qui a pris la place du groupement protecteur sur la molécule. Ce signal présente donc deux constantes de couplage, soit celui correspondant au couplage en $^4J_{\text{H5-F}}$ de 4,0 Hz et un couplage en $^3J_{\text{H5-H4}}$ de 5,6 Hz. De la même façon, l'atome d'hydrogène identifié en bleu présente aussi une constante de couplage

en $^3J_{H4-H5}$ de 5,6 Hz. Toutefois, ce dernier a une multiplicité de doublet et non de doublet de doublet tel qu'attendu. En effet, il aurait semblé logique que l'atome d'hydrogène se trouvant plus près de l'atome de fluor ait une constante de couplage plus élevée puisqu'il s'agirait ici d'un couplage en $^3J_{H4-F}$. Néanmoins, il semble n'y avoir aucun couplage entre l'atome d'hydrogène en bleu et l'atome de fluor. Cette observation est aussi visible sur les spectres RMN ^{19}F où le signal obtenu pour l'atome de fluor avant (Figure 86 en annexe) et après (Figure 92 en annexe) la protodésilylation ne change pas de multiplicité, soit en restant un simple doublet. En ce sens, les résultats obtenus jusqu'à ce moment laissent croire que le fluor n'était peut-être pas à la position espérée.

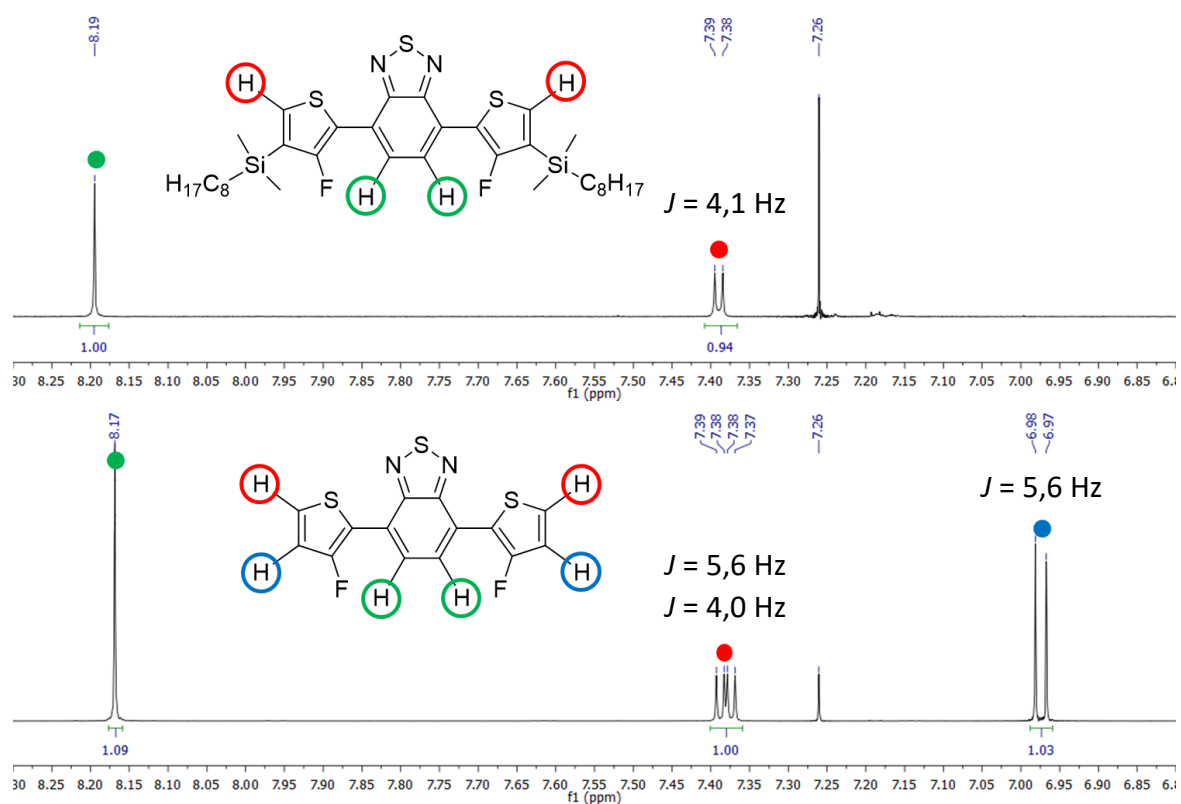


Figure 42 : RMN ^1H dans le chloroforme deutéré du monomère **M3** avant (spectre du haut) et après (spectre du bas) la réaction de protodésilylation

Ayant parvenu à obtenir des cristaux du monomère **M3**, nous avons donc fait analyser ses derniers par diffraction de rayons X sur monocristal à l'Université de Montréal au laboratoire de cristallographie afin de confirmer la structure du composé synthétisé. Par conséquent, la structure du 4,7-bis(3-fluorothiophèn-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazole a été

confirmée et nous avons pu rechercher une explication afin d'expliquer les observations faites par RMN ^1H et ^{19}F . Malheureusement, après plusieurs recherches dans la littérature, aucune explication claire n'a été trouvée. Toutefois, une publication rapportant quelques dérivés du 3,3'-difluoro-2,2'-bithiophene présente des spectres RMN ayant les mêmes caractéristiques.⁸³ En effet, c'est le cas du 5,5'-dibromo-3,3'-difluoro-2,2'-bithiophène où le spectre RMN ^1H n'est pas découplé en fluor et pour lequel un signal RMN ayant une multiplicité de singulet est rapporté. De plus, la même observation peut être faite pour le spectre RMN ^{19}F où le signal rapporté a aussi une multiplicité de singulet. Il semblerait donc que cette particularité du couplage proton-fluor ne soit pas totalement méconnue de la littérature même si aucune explication n'a pu être trouvée afin de l'expliquer.

Mise à part la confirmation de la structure du monomère **M3**, la structure DRX de ce dernier avait une autre rôle important à jouer, soit nous renseigner quant à la conformation adoptée par le monomère à l'état solide en vue d'étudier l'influence de la présence des atomes de fluor. La structure DRX obtenue pour **M3** est donc présentée à la Figure 43. Cette dernière est en effet très coplanaire avec un angle dièdre C3-C2-C7-C8 de $2,9^\circ$ tout comme la structure du monomère **M2** présentée précédemment (Figure 21) où l'angle dièdre C3-C2-C7-C8 était de $-0,2^\circ$. En comparaison, la structure cristallographique rapportée dans la littérature pour l'isomère non-fluoré (**M1**) est elle aussi très coplanaire.⁴¹ En ce sens, il n'est pas possible d'associer la coplanarité des monomères **M2** et **M3** à la présence des atomes de fluor. En effet, cette coplanarité résulte plutôt de l'absence d'interactions défavorables puisque la conjugaison au sein de la molécule agit déjà à titre de force motrice vers l'obtention d'une structure coplanaire. Toutefois, dans le cas de l'isomère non-fluoré, la molécule présente une préférence pour la conformation trans-cis entre les thiophènes et l'unité benzothiadiazole.⁴¹ Néanmoins, dans le cas présent avec les atomes de fluor (**M2** et **M3**), il n'y a qu'une seule conformation observée par DRX et celle-ci correspond à la conformation où les atomes de fluor sur les thiophènes sont orientés dans la même direction que les atomes d'hydrogène sur le benzothiadiazole. Cette conformation est la plus favorisée principalement en raison des répulsions électroniques défavorables qu'impliquerait d'avoir l'atome de fluor à proximité de l'atome d'azote du benzothiadiazole. De plus, une conformation coplanaire est aussi adoptée puisqu'il s'agit de la conformation la plus stable au niveau électronique puisque celle-ci procure la meilleure conjugaison entre les unités thiophènes et benzothiadiazole. Une

conformation non-coplanaire provoquerait donc un bris de la conjugaison ce qui n'est pas favorisé, d'autant plus qu'une conformation coplanaire permet de maximiser les interactions entre les différentes molécules dans la maille cristalline ce qui a aussi un effet stabilisant.

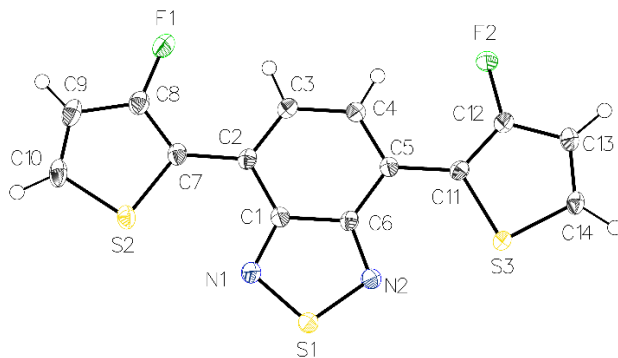


Figure 43 : Structure DRX du 4,7-bis(3-fluorothiophène-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole

3.2.5 Analyse conformationnelle (DFT) du monomère M3

Suite à la synthèse des monomères de DTBT fluorés, l'analyse conformationnelle de ces derniers a été effectuée par notre collaborateur à Harvard University, soit le groupe de recherche du professeur Alán Aspuru-Guzik. Pour ce faire, la méthode B97D/6-31G(d,p)-IEFPCM($\epsilon=4$) a été utilisée.

Pour commencer, l'analyse conformationnelle permet de déterminer les conformations pour lesquelles un minimum local d'énergie est observé. Contrairement à l'analyse DRX sur monocristal, l'analyse conformationnelle fournit des résultats pour une molécule à l'état gazeux en faisant abstraction du solvant utilisé et des interactions intermoléculaires. Les mesures sont effectuées en calculant l'énergie libre pour différentes conformations avec un certain incrément quant à la différence d'angle dièdre entre chaque conformation. L'incrément peut ensuite être réduit lorsqu'une région présentant un minimum d'énergie est obtenue afin d'obtenir une valeur plus précise de l'angle dièdre correspondant à ce minimum local d'énergie.

Les résultats obtenus pour l'analyse conformationnelle du 4,7-bis(3-fluorothiophène-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (**M3**) sont donc présentés à la Figure 44. Il est à noter que les angles dièdres identifiés sur les structures n'ont pas de conformation de référence. En effet,

ceux-ci représentent plutôt une valeur absolue de la plus petite différence d'angle dièdre entre la conformation présentée et la plus proche conformation où l'unité thiophène et l'unité benzothiadiazole sont coplanaires. De plus, les valeurs d'énergie libre de Gibbs sont des valeurs d'énergie relative par rapport à la conformation la plus basse en énergie.

Les résultats obtenus montrent donc que la conformation la plus stable est parfaitement coplanaire entre les unités thiophènes et l'unité centrale benzothiadiazole avec des angles dièdres de 0° . Tel que mentionné précédemment, en l'absence d'interactions défavorables, une conformation coplanaire sera nécessairement adoptée afin d'augmenter la conjugaison du système ce qui apporte une importante stabilisation. Néanmoins, les atomes de fluor sur le conformère de gauche peuvent aussi interagir de façon non-covalente avec les atomes d'hydrogène sur le benzothiadiazole. En effet, les rayons de van der Waals pour les atomes d'hydrogène et de fluor sont respectivement de $1,20 \text{ \AA}$ et $1,47 \text{ \AA}$. En ce sens, cela signifie que la distance de $2,19 \text{ \AA}$ indiquée sur le conformère de gauche de la Figure 44 est suffisamment faible pour qu'il y ait interaction entre les densités électroniques de l'atome d'hydrogène et de l'atome de fluor. Il pourrait donc en effet s'agir d'une interaction stabilisante entre ces deux atomes ce qui aurait pour effet de favoriser d'avantage cette conformation coplanaire.

Quant aux deux autres conformères présentés à la Figure 44, ceux-ci présentent des conformations où l'atome d'azote et l'atome de fluor sont à proximité. Dans le cas d'une telle conformation, les répulsions électroniques générées par la proximité des atomes de fluor et d'azote ont pour effet de forcer un bris de la coplanarité résultant un angle dièdre de 39° . En effet, pour ces deux dernières conformations (conformères du centre et de droite sur la Figure 44), un angle dièdre de 0° est fortement déstabilisé par les répulsions électroniques entre l'atome d'azote et l'atome de fluor. D'autre part, un angle dièdre de 90° est aussi très défavorisé puisqu'une telle conformation aurait pour effet d'empêcher complètement le recouvrement orbitaire entre les thiophènes et le benzothiadiazole résultant un bris du système π -conjugué. Par conséquent, cela explique que ces conformations possèdent une énergie libre de Gibbs supérieure à celle du conformère de gauche et qu'une seule conformation ne puisse être adoptée pour **M3** tout comme **M2** présenté précédemment.

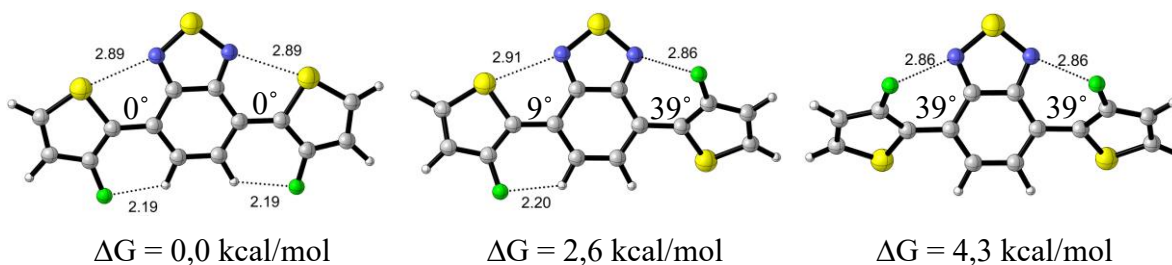


Figure 44 : Analyse conformationnelle (DFT) du 4,7-bis(3-fluorothiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole effectuée par le groupe de recherche du professeur Alán Aspuru-Guzik à Havard University avec la méthode B97D/6-31G(d,p)-IEFPCM($\epsilon=4$). Il est à noter que les distances affichées sur les structures sont des valeurs en Angström.

3.3 Synthèse du 4,7-bis(4-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (**M4**)

Dans cette section sera présentée la synthèse du dernier dérivé de DTBT fluoré (**M4**). Pour ce faire, un dérivé du 2-bromo-4-fluorothiophène devait être synthétisé tel qu'illustré à la Figure 45 afin de parvenir à synthétiser **M4** par couplage croisé de Suzuki-Miyaura de la même façon que **M2** et **M3** présentés précédemment. Dans le cas présent, le 2-bromo-4-fluorothiophène constituait la structure générale du dérivé à synthétiser pour parvenir à nos fins. Toutefois, la synthèse de ce dérivé sera faite en reprenant le 4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène synthétisé précédemment et comportant malheureusement environ 15 % d'impureté (3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène) tel que déterminé par RMN ^1H . En ce sens, le composé d'intérêt pour la synthèse de **M4** était plus précisément le 2-bromo-4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène.

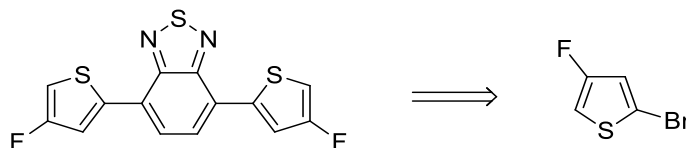


Figure 45 : Schéma de rétrosynthèse du 4,7-bis(4-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (**M4**)

3.3.1 Synthèse du précurseur 2-bromo-4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène

Ayant constaté lors de la synthèse du 5-bromo-4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène que la réaction de bromation avec NBS était sélective pour la position 5 du thiophène, l'objectif était donc de développer une voie de synthèse qui permettrait d'obtenir le 2-bromo-4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène de façon tout aussi sélective. Pour ce faire, la voie de synthèse envisagée consistait à synthétiser le 2,5-dibromo-4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène puis de débromer de façon sélective la position 5 du thiophène. Ainsi, l'utilisation d'un réactif de Grignard encombré stériquement afin d'effectuer la réaction de débromation nous a semblé être une méthode très intéressante au vu des résultats présentés dans une publication.⁸⁴ En effet, tel qu'illustré à la Figure 46, le réactif de Grignard en question est le chlorure d'isopropyl magnésium. Cette publication démontre qu'en utilisant différents substituant à la position 3 du thiophène, il est possible d'obtenir différents ratios entre les deux isomères. Néanmoins, le produit majoritaire observé correspond toujours au cas où le réactif de Grignard a réagi à la position la moins encombrée stériquement. Toutefois, la réaction de débromation se devait d'être sélective afin d'éviter tout problème relié à la purification de différents isomères. En ce sens, une deuxième publication a permis de confirmer que l'utilisation du chlorure d'isopropyl magnésium était parfaite pour notre situation. En effet, il a été démontré dans cette deuxième publication qu'en utilisant un dérivé thiophène fluoré tel qu'illustré à la Figure 47, le réactif de Grignard était parfaitement sélectif pour la position adjacente au fluor comparativement à l'analogue non-fluoré. De plus, ils ont aussi démontré par GCMS qu'aucun produit résultant de la débromation des deux positions, soit les positions 2 et 5 du thiophène, n'était formé en utilisant moins d'un équivalent de chlorure d'isopropyl magnésium.⁴⁴

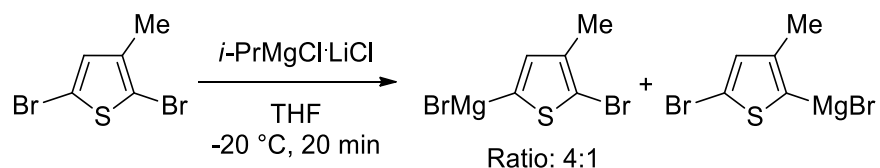


Figure 46 : Réaction de débromation avec le chlorure d'isopropyl magnésium tirée de la littérature⁸⁴

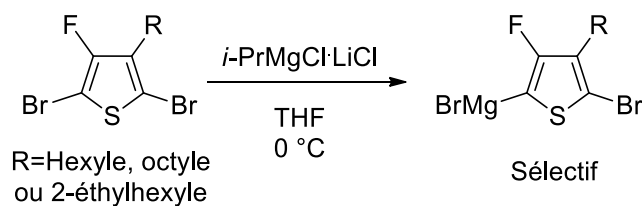


Figure 47 : Réaction de débromation sélective d'un dérivé thiophène fluoré en utilisant le chlorure d'isopropyl magnésium⁴⁴

Dans notre cas, le dérivé thiophène fluoré utilisé n'allait pas comporter de chaîne alkyle à la position adjacente au fluor, mais bien un groupement diméthyl-*n*-octylsilyl (DMOS). En ce sens, l'idée était que le DMOS puisse générer suffisamment d'encombrement stérique pour permettre en synergie à l'influence électronique de l'atome de fluor d'effectuer la débromation de façon sélective de la position 5 du thiophène en utilisant le chlorure d'isopropyl magnésium. Pour ce faire, la réaction de dibromation présentée à la Figure 48 a été effectuée avec deux équivalents de NBS dans le DMF à 0 °C de la même façon que pour l'isomère monobromé. Finalement, le produit obtenu a lui aussi pu être purifié et séparé de l'isomère non-fluoré (impureté présente dans le produit de départ) par chromatographie sur colonne phase inverse avec un rendement de 66 %. Encore une fois, ce rendement est excellent considérant que le produit de départ comportait environ 15 % de 3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène tel que déterminé par RMN ¹H et que le rendement rapporté est calculé en supposant que le produit de départ était pur.

Suite à la synthèse du 2,5-dibromo-4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène, la réaction de débromation avec le chlorure d'isopropyl magnésium a pu être effectuée afin de former sélectivement le réactif de Grignard à la position adjacente au fluor. Ainsi, la réaction a ensuite pu être stoppée par l'ajout d'une source de protons, dans ce cas-ci du méthanol, afin de protonner la position où s'est formé le réactif de Grignard tel qu'illustré à la Figure 48. Le produit désiré a donc été obtenu avec un rendement de 85 % après purification par chromatographie sur colonne phase inverse.

Pour faire suite à une observation faite précédemment pour le monomère **M3** et pour laquelle nous n'avons pas trouver d'explication, une observation contre-intuitive a aussi pu être faite sur le spectre RMN ¹H du 2-bromo-4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène. En effet, une constante de couplage de 2,0 Hz en ³J_{H5-F} a été observée par RMN ¹H pour le 2-

bromo-4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène ce qui est nettement plus faible que la constante de couplage de 4,6 Hz en $^4J_{H2-F}$ observée pour le 5-bromo-4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène malgré la plus grande distance séparant l'atome d'hydrogène de l'atome de fluor. En ce sens, il s'agit là de résultats très intéressants qui ont rendu nécessaire l'utilisation de caractérisations supplémentaires afin de confirmer la structure du composé obtenu. Dans notre cas, l'analyse RMN ^{13}C a permis de déterminer avec une grande confiance la position de l'atome de brome, d'autant plus que la comparaison des spectres RMN obtenus pour les deux isomères a permis de conclure que deux isomères différents avaient bel et bien été synthétisés. Néanmoins, c'est l'analyse du monomère **M4** par diffraction de rayons X, tel qu'il sera présenté plus loin dans cette section qui nous a permis de pouvoir affirmer avec certitude la structure du composé synthétisé.

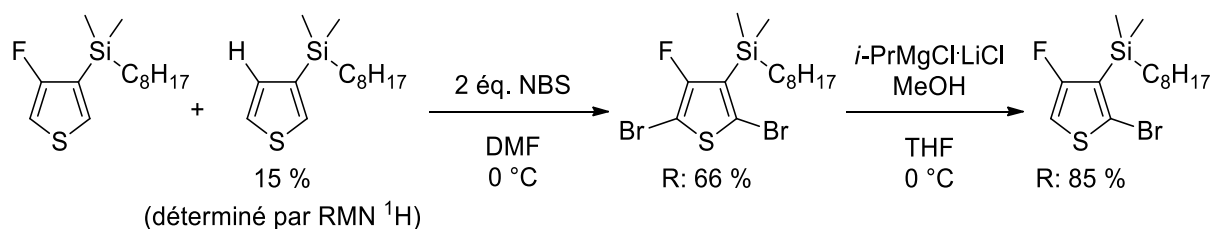


Figure 48 : Réactions de dibromation et de débromation sélective de la position adjacente au fluor menant à l'obtention du 2-bromo-4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène

3.3.2 Synthèse du monomère **M4** par couplage croisé de Suzuki-Miyaura

Ayant synthétisé le 2-bromo-4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène, le dernier monomère de DTBT fluoré a pu être synthétisé de la même façon que les autres isomères présentés précédemment, soit par couplage croisé de Suzuki-Miyaura tel qu'illustré à la Figure 49. Le produit désiré a donc été obtenu sous forme d'huile orange très visqueuse avec un rendement de 63 % après purification sur colonne chromatographique phase normale.

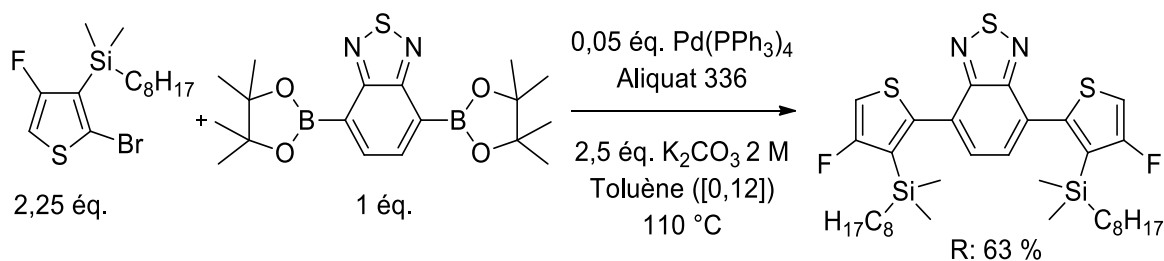


Figure 49 : Synthèse du 4,7-bis(3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)-4-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole par couplage croisé de Suzuki-Miyaura

Par la suite, l'étape de déprotection nécessaire à l'obtention du monomère **M4** a dans un premier temps été tentée de la même façon que pour l'obtention du monomère **M3** qui avait été inspirée de la littérature.⁷⁶ En effet, cette méthode avait très bien fonctionné afin d'obtenir le monomère **M3** et consistait à utiliser l'acide trichloroacétique dans le toluène à chaud. Toutefois, cette méthode n'a pas eu l'effet escompté puisqu'elle a plutôt entraîné la dégradation du monomère et qu'aucun produit de déprotection n'a pu être observé par chromatographie sur couche mince (CCM) ou encore par RMN suite à la réaction.

Ainsi, la déprotection a pu être effectuée en utilisant une méthode de déprotection différente, soit en milieu basique dans un solvant polaire. Dans ce cas, la base utilisée est le carbonate de potassium tel qu'illustré à la Figure 50. L'espèce effectuant la déprotection n'est toutefois pas le carbonate, mais bien l'anion hydroxy qui est plus dur et plus nucléophile. En ce sens, il est nécessaire d'utiliser un milieu réactionnel contenant au minimum des traces d'eau afin de permettre la formation des anions hydroxy.

Le monomère **M4** ainsi obtenu a donc pu facilement être purifié par chromatographie sur colonne phase normale. Par la suite, celui-ci a pu être recristallisé dans un mélange de solvant éther diéthylique/méthanol afin d'obtenir un produit d'une grande pureté sous forme de cristaux de couleur rouge. Par conséquent, l'analyse par diffraction de rayons X sur monocristal du monomère **M4** a pu être effectuée ce qui a permis de confirmer la structure du monomère obtenu et donc la position des atomes de fluor sur ce dernier tel qu'il sera présenté plus en détail dans les prochains paragraphes.

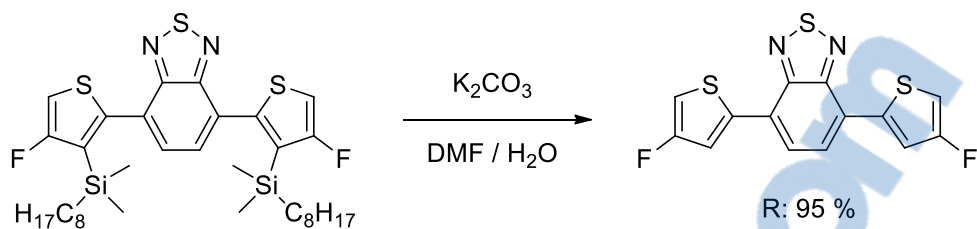


Figure 50 : Réaction de déprotection menant à l'obtention du 4,7-bis(4-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (**M4**)

3.3.3 Analyse par DRX du monomère **M4**

Tout comme pour les monomères **M2** et **M3**, le principal attrait de l'analyse par diffraction de rayons X sur monocristal était de confirmer la structure de l'isomère obtenu, mais aussi de nous renseigner quant à la conformation de ce dernier à l'état solide dans la maille cristalline. En ce sens, la Figure 51 montre la structure DRX obtenue pour **M4**.

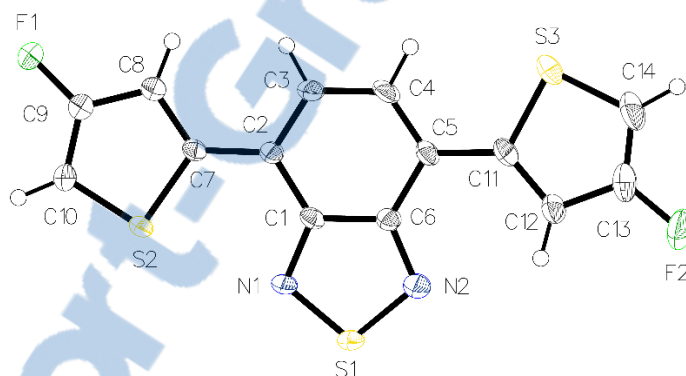


Figure 51 : Structure DRX du 4,7-bis(4-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (**M4**)

En effet, les résultats obtenus ont dans un premier temps permis de confirmer la structure du monomère **M4** qui avait déjà été préalablement déterminée par RMN. Dans un deuxième temps, l'analyse par DRX du monomère **M4** a permis de faire quelques constatations très intéressantes en ce qui a trait à la conformation adoptée par ce dernier. Effectivement, le fait que les atomes de fluor soient positionnés en position 4 des thiophènes semble favoriser un comportement similaire au DTBT non-fluoré (**M1**) comparativement aux monomères **M2** et **M3**. Cette similitude entre **M4** et **M1** est tirée d'une publication

rapportant que le DTBT non-fluoré possède une préférence pour une conformation *trans-cis* à l'état solide⁴¹ ce qui semble aussi être le cas de **M4**. L'adoption de ces deux conformations n'est effectivement pas favorisée dans cas de **M2** et **M3** en raison de la présence d'un atome de fluor en position 3 du thiophène comme il a été expliqué précédemment. Néanmoins, les deux conformations observées pour **M4** sont aussi relativement coplanaires avec des angles dièdres C3-C2-C7-C8 de 9,5° et C4-C5-C11-C12 de 178,2°.

3.3.4 Analyse conformationnelle (DFT) du monomère **M4**

Dans le même sens que les résultats obtenus suite à l'analyse par DRX du monomère **M4**, les différentes conformations présentées à la Figure 52 montrent des structures relativement coplanaires, mais qui possèdent aussi une très faible différence d'énergie de 0,6 kcal/mol entre les deux conformères les plus différents.

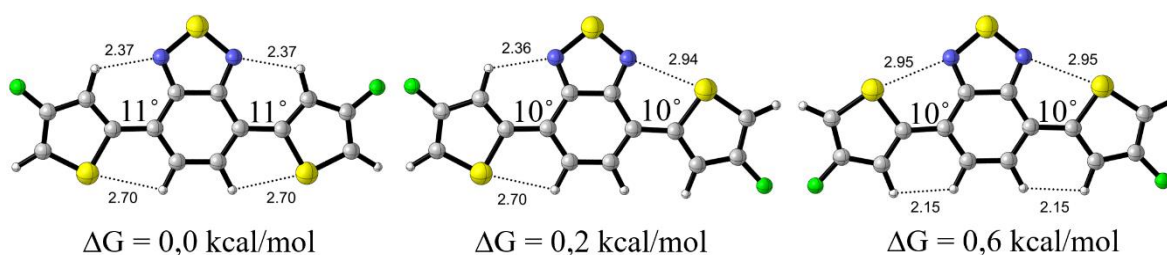


Figure 52 : Analyse conformationnelle (DFT) du 4,7-bis(4-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole effectuée par le groupe de recherche du professeur Alán Aspuru-Guzik à Harvard University avec la méthode B97D/6-31G(d,p)-IEFPCM($\epsilon=4$). Il est à noter que les distances affichées sur les structures sont des valeurs en Angström.

La position de l'atome de fluor ne semble donc pas avoir d'impact considérable sur la conformation adoptée par **M4** comparativement à **M3** où un conformère était nettement plus favorisé avec une différence d'énergie libre de Gibbs minimale de 2,6 kcal/mol entre deux conformères. En effet, les deux conformations pouvant être adoptées par les thiophènes du monomère **M4** présentent des angles dièdres très similaires de 10° et 11° comparativement à **M3** où les deux angles dièdres observés pour les deux conformations de plus basse énergie étaient de 0° et 39°. Finalement, l'on constate en comparant les résultats de l'analyse conformationnelle aux résultats obtenus par DRX que le conformère le plus stable selon l'analyse DFT ne correspond pas au conformère identifié lors de l'analyse DRX. Comme il

a été mentionné précédemment, cette observation peut s'expliquer par le fait que l'analyse DFT ne prend pas en compte les interactions intermoléculaires qui ont un impact considérable sur la conformation de la molécule à l'état solide. Néanmoins, la très faible différence d'énergie calculée entre les différents conformères permet de comprendre que ces différentes conformations peuvent facilement être adoptées dans le cas où une interaction stabilisante suffisamment forte entre en jeu.

4. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POLYMÈRES

4.1 Synthèse des polymères

4.1.1 Synthèse du PCDT4fBT

Suite à la synthèse du monomère **M2** présentée à la section 3.1, le premier polymère synthétisé a été le poly[*N*-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-*alt*-5,5-(4',7'-bis(3,4-difluorothien-2-yl)-2',1',3'-benzothiadiazole)] (PCDT4fBT) présenté à la Figure 53. En effet, différentes publications ont rapporté au cours des dernières années des polymères ayant de meilleures performances en cellules solaires suite à l'incorporation d'atomes de fluor au sein du système conjugué. En ce sens, le monomère **M2** a été polymérisé avec du carbazole par (hétéro)arylation directe dans l'objectif d'augmenter davantage les performances en cellule solaire de son analogue non-fluoré, le PCDTBT, ayant déjà donné d'excellents résultats.⁵⁵ Quant aux conditions réactionnelles, celles-ci ont été reproduites selon la littérature pour la polymérisation par PHAD du PCDTBT non-fluoré.⁸⁵

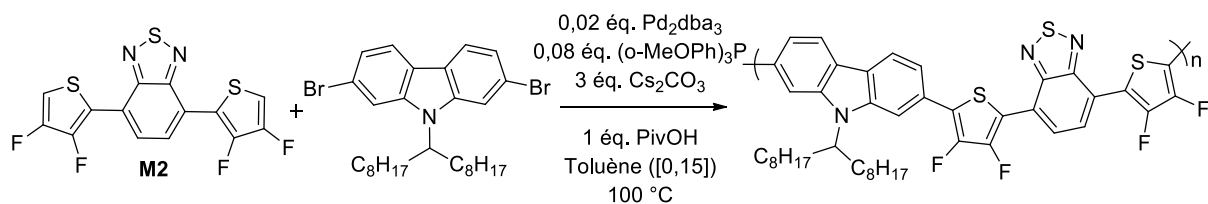


Figure 53 : Synthèse du PCDT4fBT par PHAD

Malheureusement, le PCDTBT non-fluoré souffre déjà d'une faible solubilité dans les solvants usuels et l'incorporation d'atomes de fluor aura eu pour effet de réduire davantage cette solubilité. En ce sens, la purification par Soxhlet aura nécessité l'utilisation d'*o*-dichlorobenzène comme solvant d'extraction afin d'obtenir une fraction soluble du polymère. Toutefois, la fraction de polymère ayant pu être extraite ne correspondait qu'à un rendement de 16 % ce qui est très faible en plus de présenter des masses molaires en nombre de l'ordre de 11 kDa. Ainsi, la majorité du polymère résultant de la réaction n'a pu être extrait en raison de sa faible solubilité. Par conséquent, deux principales conclusions ont pu être tirées, soit que le carbazole comme comonomère n'apportait pas suffisamment de solubilité

au polymère résultant et que l'utilisation d'un monomère tétrafluoré était peut-être excessive afin de tirer avantage de l'incorporation d'atomes de fluor.

4.1.2 Synthèse des PPDTBT

Afin de trouver une alternative au carbazole et ainsi augmenter la solubilité du polymère résultant, le 2,5-bis(alkoxy)phénylène comme comonomère nous a semblé être un excellent candidat. En effet, celui-ci a déjà été copolymérisé avec un dérivé difluoré du DTBT par Woo *et al.* résultant un polymère meilleur que son analogue non-fluoré et surtout d'une solubilité adéquate dans le dichlorobenzène.²³

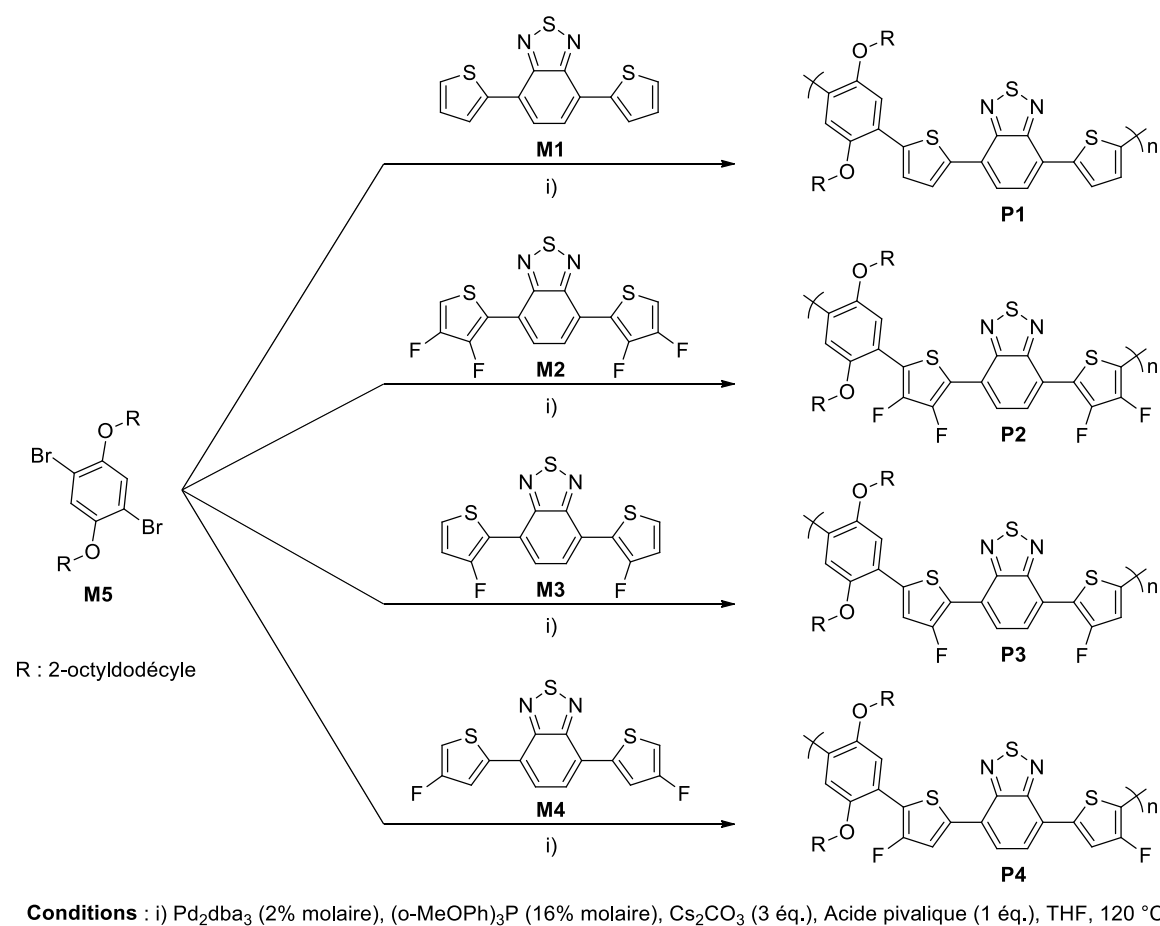


Figure 54 : Synthèse des polymères **P1** à **P4** par (hétéro)arylation directe

La polymérisation du monomère **M5** avec les monomères **M1** à **M4** tel que présenté à la Figure 54 a donc été effectuée par polymérisation par (hétéro)arylation directe (PHAD). Les conditions de polymérisation utilisées sont celles rapportées pour un polymère d'une

structure similaire et qui sont bien connues pour menées à la formation de polymères conjugués bien définis⁸⁵ : quantité équimolaire de monomères à une concentration de 0,15 mol/L, Pd₂dba₃ (2% molaire), (o-MeOPh)₃P (16% molaire), Cs₂CO₃ (3 éq.), acide pivalique (1 éq.) dans le THF anhydre à 120 °C. Les réactions ont toutes été stoppées suite à la gélification du milieu réactionnel. Suite à cela, le milieu réactionnel a été resolubilisé à chaud dans environ 1 mL d'*o*-dichlorobenzène avant d'être précipité toujours à chaud dans le méthanol auquel a été ajoutée une faible quantité de HCl 1 M afin de neutraliser le milieu basique dans lequel a lieu la réaction de polymérisation. Finalement, les polymères ont été purifiés par extractions successives au soxhlet en utilisant l'acétone, l'hexanes, le dichlorométhane et finalement le chlorobenzène comme solvant.

4.2 Caractérisation des polymères

Pour commencer, la synthèse des polymères **P1** à **P4** a été effectuée pour deux différentes chaînes alkyle (R) sur le monomère **M5**, soit une chaîne 2-octyldodécyle et une chaîne 2-hexyldécyle. Toutefois, la purification par Soxhlet des polymères nous a rapidement permis de constater que l'utilisation de la chaîne alkyle 2-hexyldécyle conduisait à des polymères insolubles dans le chlorobenzène. Heureusement, ce n'est pas le cas des polymères avec la chaîne alkyle 2-octyldodécyle qui eux ont montré une solubilité satisfaisante tel qu'il sera discuté prochainement. En ce sens, lorsqu'il sera question du monomère **M5** ainsi que des polymères **P1** à **P4** dans les prochains paragraphes, il sera en tout temps question de la chaîne alkyle (R) 2-octyldodécyle.

Avant d'entamer la caractérisation des polymères, il est important de mentionner que la position des atomes de fluor sur les thiophènes influence de façon flagrante la réactivité de la PHAD. En effet, les monomères comportant un atome de fluor en position 4 du thiophène ont mené à une gélification du polymère beaucoup plus rapide, soit après 9 minutes et 40 minutes de réaction pour les polymères **P2** et **P4** respectivement. En contrepartie, la polymérisation de **P1** et **P3** a été beaucoup plus lente et a nécessité plus de 24 heures de réaction. Une autre observation importante est que les polymères **P2** et **P4** ne sont solubles que dans le chlorobenzène à chaud tandis que **P1** est soluble dans le dichlorométhane et **P3** est soluble dans l'hexanes.

4.2.1 Chromatographie d'exclusion stérique

Comme rapporté dans le Tableau 1, de hautes masses molaires ont été obtenues pour la majorité des polymères. En effet, avec des masses molaires moyennes en nombre (\overline{M}_n) de 52 kDa et un indice de polymolécularité (I_p) de 2,2, **P1** présente des masses molaires plus élevées que son analogue aussi synthétisé par PHAD comportant des chaînes alkyles 2-hexyldécyle rapporté dans la littérature ($\overline{M}_n = 15$ kDa, $I_p = 2,1$). De plus, **P1** présente des masses molaires similaires aux plus hautes masses molaires rapportées pour son analogue comportant des chaînes alkyles 2-hexyldécyle synthétisé par polymérisation de Stille ($\overline{M}_n = 59$ kDa, $I_p = 3,3$).⁸⁶ Par ailleurs, la polymérisation de **P2** et **P4** a été très rapide et a menée à des masses molaires plus élevées que celles obtenues pour **P1** qui a nécessité 66 heures de réaction. Toutefois, malgré le long temps de polymérisation, c'est **P3** qui présente les plus faibles masses molaires.

Tableau 1 : Masses molaires obtenues pour les polymères **P1** à **P4**

Polymère	\overline{M}_n (kDa)	\overline{M}_w (kDa)	I_p	Temps de réaction	Rendement (%)
P1	52	114	2,2	66 h	96
P2	85	183	2,1	11 min	93
P3	25	50	2,0	46 h	90
P4	97	296	3,1	40 min	94

4.2.2 Calculs théoriques de l'énergie d'activation des liaisons C-H

Afin d'expliquer pourquoi la polymérisation impliquant les monomères **M1**, **M2** et **M4** semble avoir très bien fonctionné comparativement au monomère **M3**, l'analyse DFT des monomères a été effectuée afin d'estimer l'énergie d'activation des liaisons C-H susceptibles de réagir lors de la PHAD (Figure 55). En effet, ces calculs peuvent s'avérer très utiles afin de déceler certains problèmes structuraux découlant des diverses liaisons C-H pouvant être activées durant la PHAD. De plus, il a récemment été démontré que ces calculs peuvent aussi servir à comprendre et à prédire la régiosélectivité de la PHAD.⁴

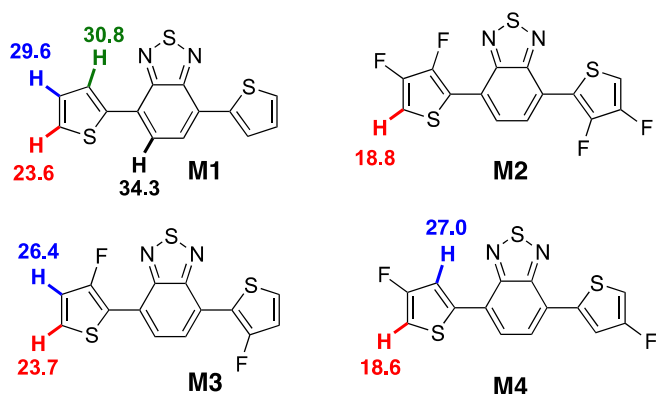


Figure 55 : Énergies libres de Gibbs calculées par DFT pour l'état de transition concerté (CMD) associé à l'activation des différentes liaisons C-H lors de la PHAD. Les calculs ont été effectués par Marc-André Légaré de Julius-Maximilians Universität Würzburg en utilisant la suite de programmes Gaussian 09.⁶⁶ La fonctionnelle B3LYP^{67,68} a été utilisée en combinaison avec l'ensemble de bases TZVP⁶⁹ pour tous les atomes à l'exception du Pd (DZVP).⁷⁰

Comme on peut le voir sur la Figure 55 pour le monomère **M1**, la différence d'énergie d'activation (ΔE_a) entre H_α (23,6 kcal/mol) et H_β (29,6 kcal/mol) se trouve à être de 6 kcal/mol. En utilisant la loi d'Arrhenius, il est donc possible d'estimer un rapport de sélectivité pour l'activation de la position α par rapport à une autre position à 120 °C (température de polymérisation). Pour les conditions réactionnelles décrites plus haut, un ratio de 2000/1 favorisant l'activation de H_α peut être calculé pour l'unité **M1**. De plus, la différence d'énergie d'activation entre H_α et H_γ pour **M1** est de 7,2 kcal/mol (23,6 kcal/mol contre 30,8 kcal/mol) procurant une sélectivité aussi en faveur de H_α de 10000/1. Quant aux liaisons C-H présentes sur la portion benzothiadiazole des monomères, il a été démontré dans certaines publications que ces protons étaient inactifs lors de la PHAD.^{87,88} Pour le 4,7-bis(3,4-difluorothièn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (**M2**), il n'y a donc qu'une seule liaison C-H pouvant être activée durant l'étape de déprotonation concertée de la PHAD avec une énergie d'activation calculée de 18,8 kcal/mol. L'on constate donc que cette énergie d'activation est inférieure à celle calculée pour H_α de **M1** (23,6 kcal/mol), ce qui démontre l'influence des atomes de fluor électroattracteurs sur les liaisons C-H adjacentes. Pour le 4,7-bis(3-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (**M3**), la différence d'énergie d'activation entre H_α (23,7 kcal/mol) et H_β (26,4 kcal/mol) est de 2,7 kcal/mol. En effet, les

calculs théoriques montrent par les valeurs obtenues qu'encore une fois, les atomes de fluor influencent grandement l'énergie d'activation des liaisons C-H adjacentes. Par conséquent, alors que l'énergie d'activation de H_α pour **M3** est de 23,7 kcal/mol, l'énergie d'activation de H_β est diminuée à 26,4 kcal/mol comparativement à 29,6 kcal/mol pour **M1** menant donc à une sélectivité réduite en faveur de H_α (20/1) comparativement à **M1** (2000/1). Cette plus faible sélectivité estimée pour **M3** laisse donc croire qu'il pourrait y avoir du branchement à la position β durant la polymérisation ce qui serait en accord avec les plus faibles masses molaires et la plus faible cristallinité observée pour **M3**. Finalement, pour le 4,7-bis(4-fluorothièn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (**M4**), une énergie d'activation de 18,6 kcal/mol pour H_α et 27,0 kcal/mol pour H_γ ont été calculées. Dans ce dernier cas, la position de l'atome de fluor a pour effet d'affecter H_α ainsi que H_γ. En effet, lorsque l'on compare les résultats avec ceux de **M1**, les énergies d'activations de ces deux liaisons C-H sont effectivement réduites (H_α = 18,6 vs 23,6 kcal/mol; H_γ = 27,0 vs 30,8 kcal/mol). Toutefois, même si l'énergie d'activation de H_γ est réduite de 3,8 kcal/mol comparativement à **M1**, une sélectivité de 45000/1 en faveur de H_α par rapport à H_γ a été calculée ce qui signifie que la polymérisation va préférentiellement avoir lieu à la position α menant ainsi à un copolymère bien défini.

4.2.3 Analyses thermiques

Les propriétés thermiques des polymères présentées au Tableau 2 ont été déterminées par analyse thermogravimétrique (TGA) et par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Les polymères ont ainsi démontré une bonne stabilité thermique avec une perte de masse de 5 % à des températures supérieures à 390 °C. L'analyse DSC a quant à elle montré pour **P1**, **P2** et **P4** des enthalpies de fusions et de cristallisation très étroites comparativement à **P3** où les transitions thermiques observées étaient très larges et peu intenses (Figure 56). Ce dernier résultat concernant **P3** pourrait être un signe de plus faible organisation entre les chaînes polymères en raison de défauts structuraux comparativement à **P1**, **P2** et **P4**. Quant aux températures de fusion et de cristallisation observées pour **P1**, celles-ci sont plus faibles que celles rapportées pour son analogue comportant des chaînes alkyle plus courtes (2-hexyldécyle) sur la portion phénylène (PPDTBT_y par couplage croisé de Stille : $\overline{M}_n = 59$ kDa; I_p = 3,3; T_f = 265 °C; T_c = 247 °C. PPDTBT par PHAD : $\overline{M}_n = 15$ KDa; I_p = 2,1; T_f

= 223 °C; $T_c = 207$ °C).⁸⁶ Ces résultats mettent donc en évidence l'influence des plus grandes chaînes alkyles utilisées dans le cadre de ce projet sur les interactions entre les chaînes polymères. De plus, ils ont aussi démontré l'influence de plus faibles masses molaires sur les propriétés thermiques du PPDTBT. En effet, ces ce que montre les résultats présentés dans cette publication : PPDTBT_x ($\overline{M}_n = 16$ kDa, $I_p = 2,1$) où $T_f = 236$ °C et $T_c = 220$ °C comparativement à $T_f = 265$ °C et $T_c = 247$ °C avec PPDTBT_y ($\overline{M}_n = 59$ kDa, $I_p = 3,3$).⁸⁶

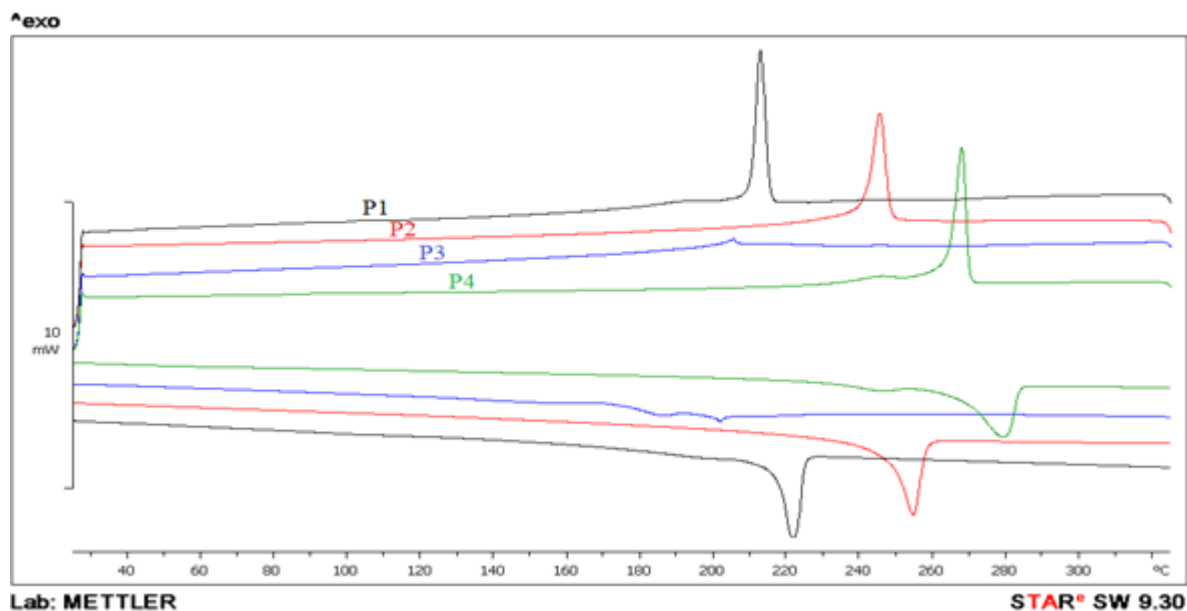


Figure 56 : Chromatogrammes obtenus par DSC pour le chauffage et le refroidissement de **P1-P4** sous atmosphère d'azote à une vitesse de balayage de 10 °C/min. Les transitions endothermiques pointent vers le bas et les transitions exothermiques vers le haut.

Puisque les masses molaires de **P2** sont plus élevées que **P1**, il est donc difficile d'observer l'influence de la fluoration des thiophènes sur les propriétés thermiques. En ce sens, la température de fusion plus élevée dans le cas de **P2** (254 °C) comparativement à **P1** (221 °C) n'a pas pu être attribuée à la fluoration plutôt qu'aux masses molaires plus élevées. Toutefois, **P2** et **P4** ont des masses molaires similaires ce qui nous permet d'assumer que la température de fusion ainsi que l'enthalpie de cristallisation plus élevée dans le cas de **P4** ($T_f = 279$ °C et 25 J/g) comparativement à **P2** ($T_f = 254$ °C et 13 J/g) est principalement due à de meilleures interactions entre les chaînes polymères. Par ailleurs, la plus faible température de fusion et la plus faible enthalpie de cristallisation observée pour **P3** comparativement aux

autres polymères sont aussi en accord avec les tendances discutées précédemment puisque **P3** a aussi les plus faibles masses molaires.

Tableau 2 : Masses molaires et propriétés thermiques des polymères **P1** à **P4**.

Polymère	\overline{M}_n (kDa)	\overline{M}_w (kDa)	I_p	Temps de réaction	Rendement (%)	T_f (°C)	T_c (°C)	$\Delta H_{\text{cristallisation}}$ (J/g)	T_d (°C)
P1	52	114	2,2	66 h	96	221	214	13	404
P2	85	183	2,1	11 min	93	254	246	13	394
P3	25	50	2,0	46 h	90	202	206	6	405
P4	97	296	3,1	40 min	94	279	268	25	396

La température de fusion (T_f), la température de cristallisation (T_c) et l'enthalpie de cristallisation ($\Delta H_{\text{cristallisation}}$) ont été déterminées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sous azote à une vitesse de balayage de 10°C/min. La température de dégradation (T_d) a été déterminée par analyse thermogravimétrique (TGA) à 5% de perte de masse.

4.2.4 Diffraction des rayons X de poudres

Afin d'étudier davantage l'organisation structurale des polymères synthétisés et ainsi donner suite aux observations faites grâce aux résultats obtenus par DSC, l'analyse par diffraction des rayons X de poudres a été effectuée (Figure 57). En effet, **P1**, **P2**, **P3** et **P4** ont montré des signaux de diffraction à $2\theta = 4,3$ (**P1**), $4,5$ (**P2**), $3,7$ (**P3**) et $4,0$ (**P4**) correspondant à des distances interlamellaires d_l de 20,6, 19,6, 23,9 et 22,1 Å respectivement. Dans le cas présent, il ne semble pas y avoir de corrélation claire entre les distances interlamellaires obtenues et les résultats des autres caractérisations quant à l'organisation à l'état solide. En effet, la tendance observée n'est pas exactement celle attendue. Toutefois, il est possible d'expliquer cette absence de corrélation au moyen des différents facteurs influençant l'empilement des chaînes polymères. Dans un premier temps, les polymères **P1** à **P4** possèdent tous les mêmes chaînes alkyle 2-octyldodécyle ce qui pourrait en partie expliquer les distances interlamellaires similaires puisque les valeurs de d_l correspondent à la séparation entre deux plans par les chaînes alkyle. Pour le polymère **P3**, ce dernier possède la distance d_l la plus élevée ce qui signifie qu'il a l'empilement le moins serré entre les chaînes polymère. Étonnamment, la valeur de d_l pour **P3** (23,9 Å) n'est pas très différente de celle de **P4** (22,1 Å). Toutefois, ce faible écart entre les valeurs de d_l pourrait simplement être dû aux très faibles masses molaires de **P3** comparativement à **P4** qui a une masse molaire

quasiment quatre fois plus élevée. En ce sens, les plus courtes chaînes polymères dans le cas de **P3** pourraient faciliter un meilleur empilement et ainsi minimiser l'impact attendu des défauts structuraux sur les résultats observés. Quant à la comparaison entre les résultats de **P1**, **P2** et **P4**, l'on constate que le polymère non-fluoré (**P1**) possède une valeur à mi-chemin entre **P2** et **P4** alors qu'on s'attendrait plutôt à observer les plus faibles valeurs de d_l pour **P2** et **P4** en raison de l'influence des atomes de fluor sur l'organisation à l'état solide. Néanmoins, ce dernier résultat pourrait encore une fois s'expliquer par le fait que le polymère de référence (**P1**) possède une masse molaire représentant quasiment la moitié de celle de **P4** ce qui pourrait permettre aux chaînes polymères de s'empiler plus facilement et d'expliquer les résultats obtenus. Finalement, dans tous les cas, un pic peu intense et large est observé aux environs de $2\Theta = 20$ correspondant à une distance interlamellaire d'environ 4,4 Å et pourrait correspondre à l'empilement des plans π .

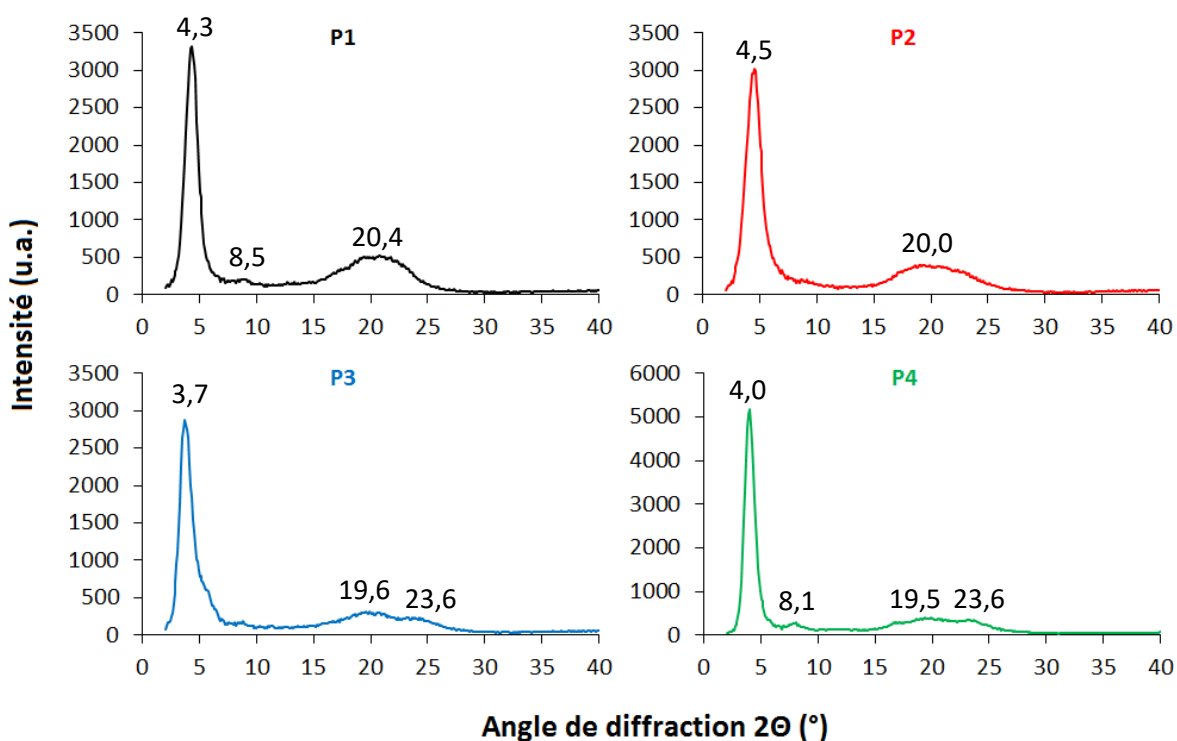


Figure 57 : Diffractogrammes de poudre des polymères **P1** à **P4**

4.2.5 Spectroscopie RMN

La régiorégularité des polymères synthétisés a été étudiée par spectroscopie RMN dans le 1,1,2-tétrachloroéthane (TCE) deutéré à 90°C afin d'assurer la solubilité de ces derniers durant l'acquisition des spectres. Les spectres RMN ^1H et ^{19}F obtenus pour les polymères **P1** à **P4** sont donc présentés à la Figure 58 en mettant l'emphase sur la région aromatique d'intérêt. Pour le polymère **P1**, les signaux principaux 1, 2, 3 et 4 (voir annotation sur la Figure 58) correspondent aux protons de la chaîne principale. Pour **P2**, il n'y a que deux signaux qui sont observés et proviennent du phénylène (7,67 ppm) et du benzothiadiazole (8,33 ppm). Le spectre RMN ^{19}F a lui aussi montré deux signaux à -132,3 ppm et -134,1 ppm correspondant aux deux atomes de fluor présent sur les thiophènes. Pour **P3** et **P4**, les protons correspondants aux thiophènes sont présents à 7,42 ppm et 7,98 ppm respectivement. Par ailleurs, les spectres RMN ^{19}F de ces deux polymères montrent des signaux correspondant aux atomes de fluor à -122,3 ppm pour **P3** et -123,6 ppm pour **P4**. Pour ces deux polymères, un signal résiduel est présent sur le spectre RMN ^{19}F et pourrait provenir des atomes de fluor présents aux extrémités des chaînes polymère.

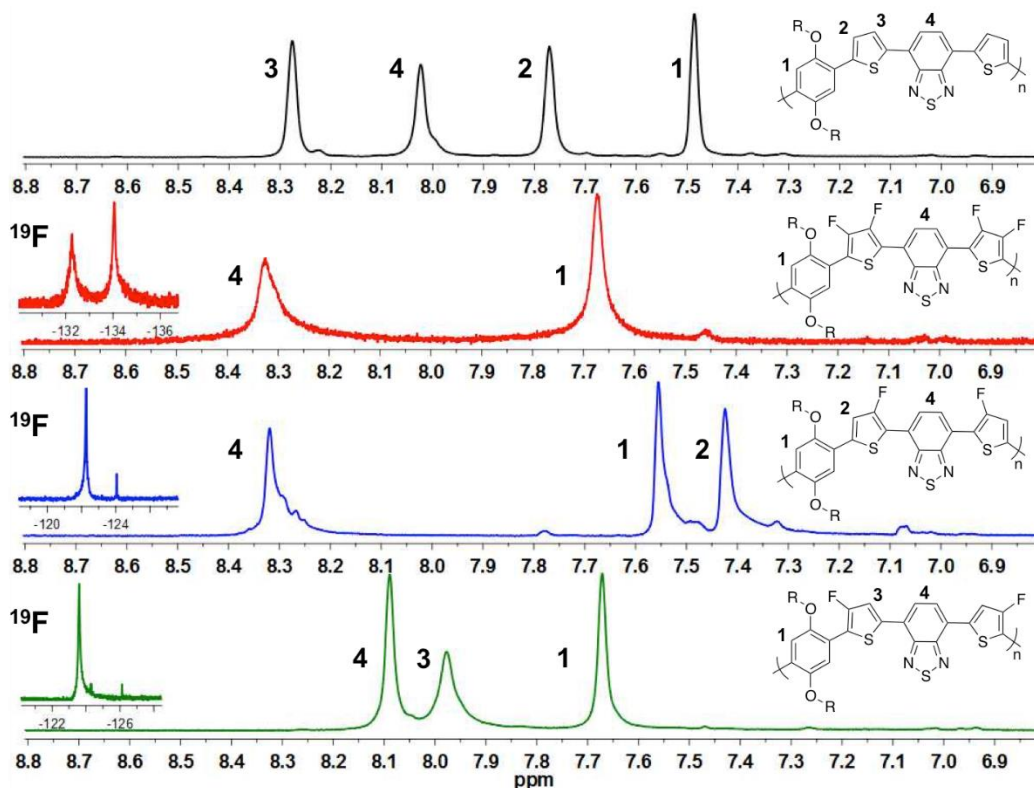


Figure 58 : Spectres RMN ^1H et ^{19}F de **P1** à **P4** dans le TCE- d_2 à 90 °C

4.2.6 Spectroscopie d'absorption UV-visible

L'analyse des propriétés optiques des polymères a été effectuée par spectroscopie d'absorption UV-visible et avait pour objectif de fournir de l'information quant à la largeur de bande interdite et la longueur d'onde d'absorption maximale des polymères. Pour chaque polymère, les spectres d'absorption ont été mesurés à l'état solide sous forme de film ainsi qu'en solution dans le chlorobenzène tel qu'illustré à la Figure 59 et résumé dans le Tableau 3. Les valeurs de largeur de bande interdite ont quant à elles été calculées à partir de la longueur d'onde d'absorption maximale des polymères qui a été déterminée en traçant la tangente de la portion de plus faible énergie du spectre d'absorption. Pour commencer, le spectre d'absorption du polymère **P1** à l'état solide présente un important déplacement bathochromique de 64 nm par rapport au spectre d'absorption mesuré en solution ce qui indique un fort empilement intermoléculaire à l'état solide. Par ailleurs, **P1** a une longueur d'onde d'absorption maximale de 646 nm à l'état solide ce qui est plus faible que son analogue comportant de plus courtes chaînes alkyle (2-hexyldécyle) sur l'unité phénylène, soit 659 nm (par Stille) et 657 nm (par PHAD).⁸⁶ Pour le polymère comportant le plus d'atomes de fluor par unité de répétition, soit **P2**, ce dernier a une plus faible longueur d'onde d'absorption maximale (628 nm) et une plus grande largeur de bande interdite (1,77 eV) que le polymère non-fluoré **P1**. Ce déplacement hypsochromique du spectre d'absorption par rapport à l'analogue non-fluoré avait aussi été observé par Heeney *et al.* pour un copolymère de dithienogermole et de DTBT hautement fluoré.⁴⁰ Pour le polymère **P3**, celui-ci présente une longueur d'onde d'absorption maximale à 592 nm et un épaulement clair à 640 nm. La plus faible valeur de longueur d'onde d'absorption maximale obtenue pour **P3** comparativement aux autres polymères peut toutefois s'expliquer par les plus faibles masses molaires de **P3**. Finalement, le polymère **P4** où les atomes de fluor font face à la portion phénylène présente pour sa part une longueur d'onde d'absorption maximale de 656 nm, soit un déplacement bathochromique du spectre d'absorption de 64 nm comparativement au polymère **P3**. Avec une largeur de bande interdite optique ($E_{g\text{ opt}}$) de 1,65 eV et un large spectre d'absorption, le polymère **P4** de largeur de bande interdite médium présente des propriétés optiques prometteuses pour des applications comme matériau donneur d'électrons en cellule solaire à base de polymères.

Tableau 3 : Propriétés optiques des polymères **P1** à **P4**

Polymère	λ_{max}		$E_{g, \text{opt.}}$ (eV)
	Solution (nm)	Film (nm)	
P1	582	646	1,73
P2	624	628	1,77
P3	576	592	1,71
P4	652	656	1,65

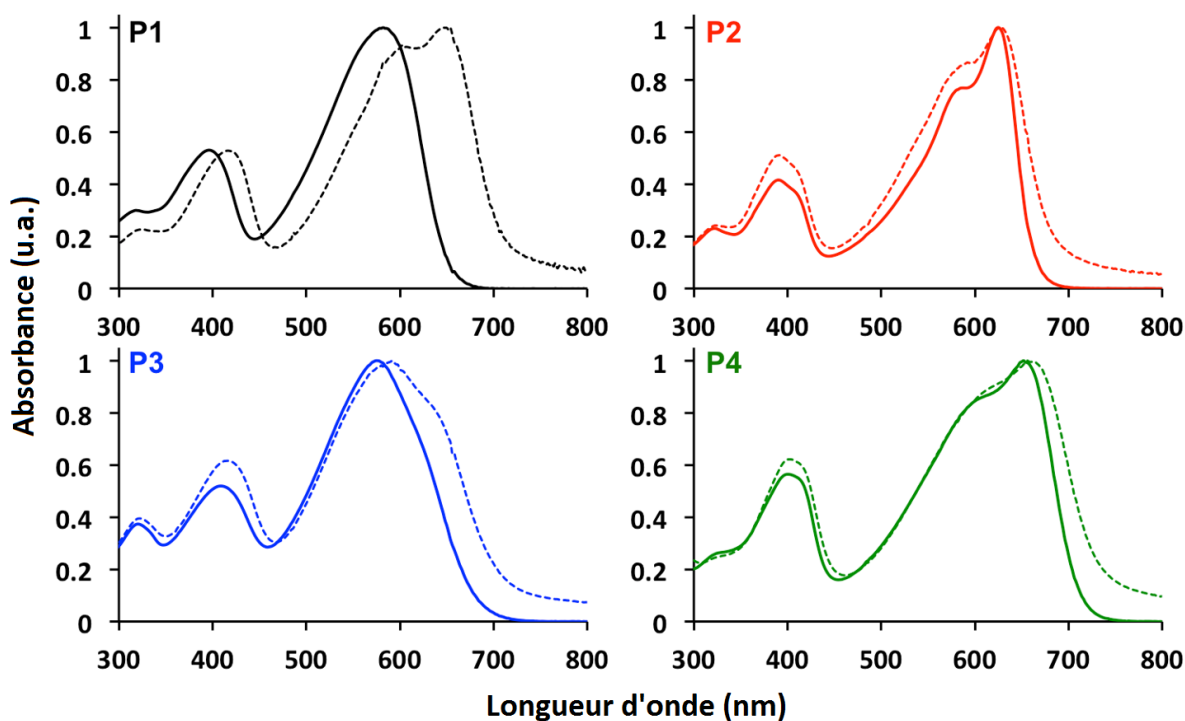


Figure 59 : Spectres d'absorption UV-visible des polymères **P1** à **P4** en solution (lignes pleines) et sous forme de film (lignes pointillées)

4.2.7 Analyse par UPS/IPES

Pour terminer cette section sur la caractérisation des polymères synthétisés, ces derniers ont été analysés sous forme de couches minces par spectroscopie photoélectronique UV (UPS) et par spectroscopie photoélectronique inverse (IPES) afin de mesurer leur énergie d'ionisation (EI) ainsi que leur affinité électronique (AE). Tel que présenté à la Figure 60, les résultats obtenus ont permis de voir l'influence de la fluoration sur les propriétés

électroniques des polymères **P1** à **P4** en comparant les valeurs d'EI et d'AE calculées (Tableau 4). En effet, **P1** comportant des thiophènes non-fluorés présente la plus faible EI (4,96 eV), tandis que **P2** avec les thiophènes difluorés présente pour sa part la plus grande EI (5,33 eV). Quant à **P3** et **P4** comportant des thiophènes monofluorés, ces derniers présentent des EI à mi-chemin entre **P1** et **P2** de 5,07 et 5,20 eV respectivement. Les AE quant à elles suivent une tendance légèrement différente. En effet, **P1** présente la valeur d'AE la plus faible (2,6 eV), tandis que **P4** présente pour sa part la valeur la plus élevée (3,0 eV). De plus, la tendance se distingue aussi de celle observée pour l'EI avec **P2** et **P3** qui présentent des valeurs d'AE de 2,7 et 2,8 eV respectivement. Il est cependant à noter que l'IPES possède une résolution inférieure à l'UPS ce qui mène à une plus grande incertitude quant à la position absolue du minimum de la bande de conduction (E_{MBC}) et donc à la valeur de l'AE. Quant à la largeur de bande interdite calculée pour le transport électronique ($E_{g\text{ PES}} = EI - AE$), cette dernière suit la même tendance que pour la largeur de bande interdite optique ($E_{g\text{ opt}}$) présentée précédemment. En effet, **P4** présente le plus faible $E_{g\text{ PES}}$ (2,2 eV) comparativement à **P2** qui lui présente le plus large $E_{g\text{ PES}}$ (2,6 eV). Pour leur part, **P1** et **P3** ont des valeurs intermédiaires d' $E_{g\text{ PES}}$ de 2,4 et 2,3 eV respectivement. Quant aux valeurs plus élevées d' $E_{g\text{ PES}}$ comparativement à l' $E_{g\text{ opt}}$, cette tendance est normale et résulte de l'énergie de liaison des excitons qui affecte l'EI et l'AE mesurées par UPS et IPES et donc par le fait même affecte l' $E_{g\text{ PES}}$. En somme, il serait logique de penser à la suite des résultats obtenus que la stabilisation de la HOMO (plus faible EI) résultant de la fluoration des unités thiophène pourrait avoir pour effet bénéfique de mener à de meilleures performances en cellules solaires via de plus hauts V_{oc} et J_{sc} en comparaison à leur analogue non-fluoré. Toutefois, ces hypothèses restent à confirmer via la fabrication et la caractérisation de cellules solaires qui n'ont pas été effectuées dans le cadre de ce projet de maîtrise.

Tableau 4 : Propriétés optiques et électroniques des polymères **P1** à **P4**

Polymère	λ_{\max}		$E_{g \text{ opt}}$ (eV)	EI ^a ($\pm 0,05$ eV)	AE ^b ($\pm 0,3$ eV)	E_g PES ($\pm 0,3$ eV)
	Solution (nm)	Film (nm)				
P1	582	646	1,73	4,96	2,6	2,4
P2	624	628	1,77	5,33	2,7	2,6
P3	576	592	1,71	5,07	2,8	2,3
P4	652	656	1,65	5,20	3,0	2,2

^a $EI = h\nu - (E_{\text{onset}} - E_{\text{MBV}})$ où MBV signifie le maximum de la bande de valence

^b $AE = h\nu - (E_{\text{onset}} - E_{\text{MBC}})$ où MBC signifie le minimum de la bande de conduction

$h\nu = 21,22$ eV

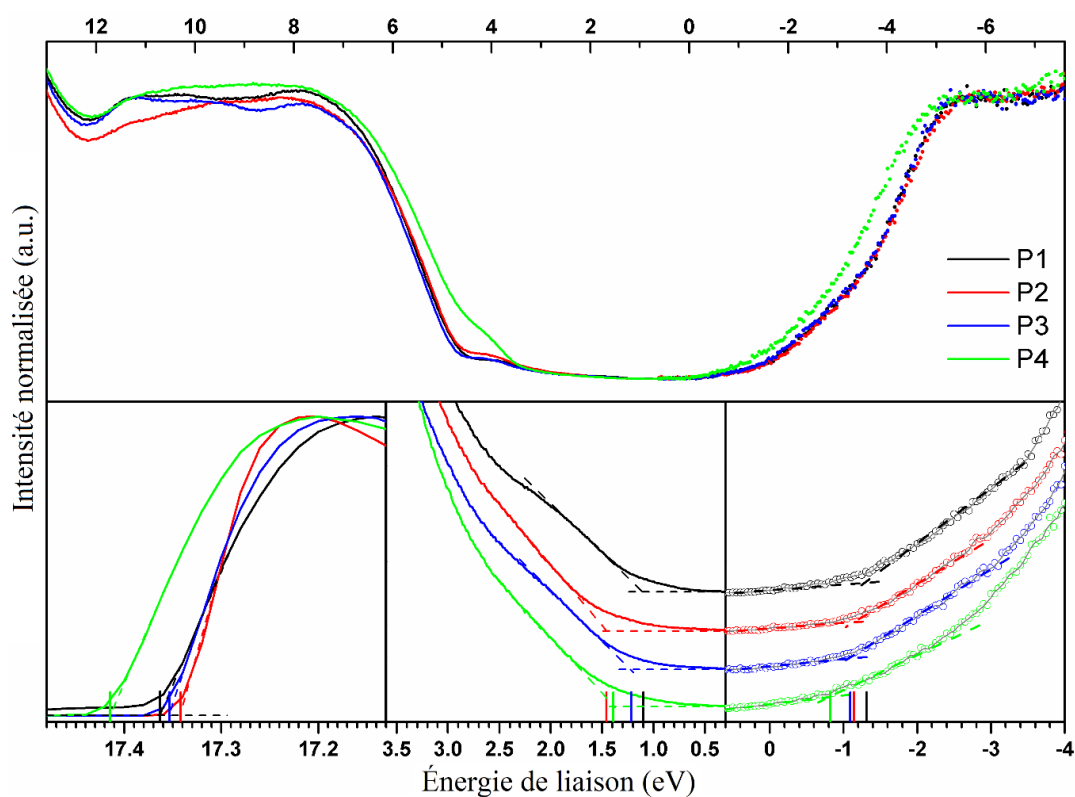


Figure 60 : Spectres UPS (énergie de liaison positive) et IPES (énergie de liaison négative) obtenus pour les polymères **P1** à **P4** où les intensités des spectres sont mesurées en compte par électron incident. Les lignes verticales sur les images du bas démarquent le début des électrons secondaires (E_{onset}), le maximum de la bande de valence (E_{MBV}) et le minimum de la bande de conduction (E_{MBC}) respectivement.

5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

5.1 Conclusions

Lors de ce projet de maîtrise, l'objectif principal était de développer de nouveaux dérivés de thiophène monofluorés afin de permettre la préparation de nouveaux monomères de DTBT pour des applications en électronique organique. Or, la synthèse de polymères à base de DTBT fluorés a ensuite été effectuée par PHAD afin d'étudier l'influence de la position et du nombre d'atomes de fluor sur la réactivité des monomères ainsi que sur les propriétés physiques et optoélectroniques des polymères résultants.

Pour commencer, la synthèse des dérivés de thiophène monofluorés s'est effectivement avérée un succès suite à l'étude de différentes approches synthétiques. En effet, ceux-ci ont pu être obtenus via la préparation du 4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène qui ne peut être séparé du sous-produit de débromation, soit le 3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène. En ce sens, celui-ci est utilisé tel quel afin d'effectuer la synthèse des deux isomères bromés, soit le 5-bromo-4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène et le 2-bromo-4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène (provenant de la débromation sélective de la position 5 du 2,5-dibromo-4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène). Ainsi, l'obtention d'un produit pure a été possible suite à ces différentes réactions de bromation qui ont entre autres permis l'élimination de l'impureté correspondant au 3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène par chromatographie sur colonne phase inverse (C₁₈).

Ainsi, l'obtention des dérivés bromés de thiophène monofluorés ont permis d'entreprendre la synthèse de nouveaux monomères de DTBT fluorés. En effet, tout comme le DTBT non-fluoré (**M1**), trois isomères de DTBT fluorés (**M2** à **M4**) ont été synthétisés par couplage-croisé de Suzuki-Miyaura. Lors de la caractérisation de ces derniers, l'analyse par diffraction de rayons X d'un monocristal s'est avérée un outil très efficace afin de confirmer la structure des monomères **M3** et **M4** en raison des particularités observées par RMN quant aux différents couplages ¹H-¹⁹F. De plus, l'analyse DRX et l'analyse conformationnelle ont aussi permis de démontrer que la présence d'atomes de fluor à la position 3 des thiophènes pour **M2** et **M3** avait pour effet de ne permettre qu'une seule

conformation coplanaire. Contrairement à ces derniers, le monomère **M4** comportant un atome de fluor en position 4 des thiophènes possède quant à lui deux conformations coplanaires possibles et se présente sous une conformation trans-cis par DRX tout comme l'isomère non-fluoré **M1**.⁴¹

Suite à la synthèse et à la purification des monomères de DTBT fluorés, ces derniers ont été copolymérisés avec l'unité 1,4-dibromo-2,5-bis(2-octyldodécyloxy)phénylène par (hétéro)arylation directe. En ce sens, les résultats obtenus ont révélé que le nombre et la position des atomes de fluor avaient tous deux une influence significative sur la réactivité du monomère lors de la PHAD. En effet, un nombre plus élevé d'atomes de fluor a permis d'augmenter la réactivité des monomères menant à des temps de polymérisation plus courts pour **P2** (11 minutes) qui comporte un monomère tétrafluoré comparativement à **P3** (46 heures) et **P4** (40 minutes) qui comportent un monomère difluoré. De plus, la position des atomes de fluor a aussi joué un rôle important à en juger par le temps de polymérisation de **P4** (40 minutes) où les atomes de fluor se trouvent sur l'atome de carbone en bêta du site de polymérisation comparativement à **P3** (46 heures) où les atomes de fluor se trouvent sur le carbone en gamma du site de polymérisation. Cette réactivité accrue découlant des atomes de fluor s'est aussi traduite par des masses molaires beaucoup plus importantes pour **P2** ($\overline{M}_n = 85$ kDa, $I_p = 2,1$) et **P4** ($\overline{M}_n = 97$ kDa, $I_p = 3,1$) comparativement à **P3** ($\overline{M}_n = 25$ kDa, $I_p = 2,0$). Finalement, la position des atomes de fluor a aussi joué un rôle important sur la structure des polymères résultants puisque la présence d'atomes de fluor sur le carbone en bêta du site de polymérisation du monomère comme dans le cas de **P2** et **P4** a permis d'obtenir des polymères plus régiorégulés. De plus, les résultats obtenus par UPS, IPES et spectrométrie d'absorption UV-visible ont aussi permis de confirmer l'effet de la fluoration des thiophènes sur les propriétés optoélectroniques des polymères résultants. Effectivement, l'effet le plus marqué a été observé avec le polymère **P4** où $AE = 3,0 \pm 0,3$ eV, $E_{g\text{ PEES}} = 2,2 \pm 0,3$ eV et $E_{g\text{ opt}} = 1,65$ eV. En somme, nous avons démontré par ces résultats que l'utilisation des nouveaux synthons de thiophène monofluorés constitue une opportunité très intéressante en vue de développer des polymères bien définis aux propriétés optoélectroniques améliorées pour des applications en électronique organique.

5.2 Perspectives

Au-delà des propriétés physiques et optoélectroniques des polymères **P1** à **P4** (Figure 61), l'application visée pour ces derniers était une application en cellules solaires organiques. Ayant déjà complété l'étude des propriétés physiques et optoélectroniques de ces polymères, la prochaine étape de cette étude consiste donc à confirmer leur efficacité de conversion énergétique en dispositif. En ce sens, des travaux sont en cours afin d'étudier l'efficacité de ces polymères avec le PCBM en cellule solaire. Ces résultats pourront donc être ajoutés à la présente étude afin de confirmer si les excellents résultats observés lors de la caractérisation des polymères se traduisent aussi par de meilleures performances en cellule solaire.

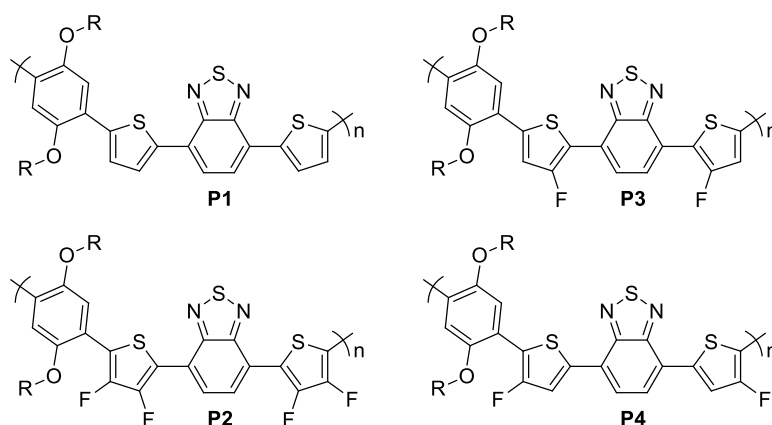


Figure 61 : Structure des polymères **P1** à **P4** où R = 2-octyldodécyle

Finalement, outre la complétion de cette étude, la synthèse de nouveaux synthons de thiophène monofluorés ouvre aussi la porte à d'autres travaux. Effectivement, les polymères conjugués à base de thiophènes sont très nombreux dans le domaine de l'électronique organique et la PHAD est une méthode de polymérisation très intéressante de par sa simplicité et son faible coût comparativement à Stille et Suzuki-Miyaura. En ce sens, ces nouveaux synthons pourraient permettre la synthèse d'autres monomères fluorés en vue de répondre aux problèmes de régiosélectivité de la PHAD tel qu'observé pour le polymère **P4** où un atome de fluor empêche l'activation de liaisons C-H non-désirées.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Milstein, D.; Stille, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3636.
- (2) Miyaura, N.; Suzuki, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, *0*, 866.
- (3) Nitti, A.; Po, R.; Bianchi, G.; Pasini, D. *Molecules* **2016**, *22*.
- (4) Bura, T.; Beaupré, S.; Légaré, M.-A.; Quinn, J.; Rochette, E.; Blaskovits, J. T.; Fontaine, F.-G.; Pron, A.; Li, Y.; Leclerc, M. *Chem. Sci.* **2017**.
- (5) Pouliot, J. R.; Grenier, F.; Blaskovits, J. T.; Beaupre, S.; Leclerc, M. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 14225.
- (6) Bura, T.; Blaskovits, J. T.; Leclerc, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10056.
- (7) Gorelsky, S. I.; Lapointe, D.; Fagnou, K. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 658.
- (8) Vallée, F. *Mémoire de maîtrise, Université de Montréal* **2010**, Repéré à https://papyrus.bib.umontreal.ca/xmlui/bitstream/handle/1866/4409/Vall%C3%A9e_Fr%C3%A9d%C3%A9ric_2010_m%C3%A9moire.pdf?sequence=2.
- (9) Zhou, H.; Yang, L.; You, W. *Macromolecules* **2012**, *45*, 607.
- (10) Moliton, A.; Nunzi, J.-M. *Polymer International* **2006**, *55*, 583.
- (11) Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789.
- (12) Yang, L.; Zhou, H.; You, W. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 16793.
- (13) Leclerc, N.; Chávez, P.; Ibraikulov, O.; Heiser, T.; Lévêque, P. *Polymers* **2016**, *8*, 11.
- (14) Henson, Z. B.; Mullen, K.; Bazan, G. C. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 699.
- (15) Kroon, R.; Lenes, M.; Hummelen, J. C.; Blom, P. W. M.; de Boer, B. *Polymer Reviews* **2008**, *48*, 531.
- (16) Brabec, C. J.; Gowrisanker, S.; Halls, J. J.; Laird, D.; Jia, S.; Williams, S. P. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3839.
- (17) Chocho, C. L.; Choulis, S. A. *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36*, 1326.
- (18) Havinga, E. E.; Hoeve, W. t.; Wynberg, H. *Synth. Met.* **1993**, *55*, 299.
- (19) Li, G.; Zhu, R.; Yang, Y. *Nat. Photonics* **2012**, *6*, 153.
- (20) Bronstein, H.; Frost, J. M.; Hadipour, A.; Kim, Y.; Nielsen, C. B.; Ashraf, R. S.; Rand, B. P.; Watkins, S.; McCulloch, I. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 277.
- (21) Liang, Y.; Xu, Z.; Xia, J.; Tsai, S. T.; Wu, Y.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E135.
- (22) Liao, S. H.; Jhuo, H. J.; Cheng, Y. S.; Chen, S. A. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 4766.
- (23) Nguyen, T. L.; Choi, H.; Ko, S. J.; Uddin, M. A.; Walker, B.; Yum, S.; Jeong, J. E.; Yun, M. H.; Shin, T. J.; Hwang, S.; Kim, J. Y.; Woo, H. Y. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 3040.
- (24) Liu, Y.; Zhao, J.; Li, Z.; Mu, C.; Ma, W.; Hu, H.; Jiang, K.; Lin, H.; Ade, H.; Yan, H. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5293.
- (25) Gao, Y.; Zhang, X.; Tian, H.; Zhang, J.; Yan, D.; Geng, Y.; Wang, F. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 6753.
- (26) Rudenko, A. E.; Wiley, C. A.; Stone, S. M.; Tannaci, J. F.; Thompson, B. C. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 3691.
- (27) Fujinami, Y.; Kuwabara, J.; Lu, W.; Hayashi, H.; Kanbara, T. *ACS Macro Letters* **2012**, *1*, 67.
- (28) Wang, X.; Wang, M. *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 5784.

- (29) Rudenko, A. E.; Thompson, B. C. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2015**, *53*, 135.
- (30) Morin, P.-O.; Bura, T.; Leclerc, M. *Mater. Horiz.* **2016**, *3*, 11.
- (31) Gorelsky, S. I.; Lapointe, D.; Fagnou, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10848.
- (32) Zhang, X.; Gao, Y.; Li, S.; Shi, X.; Geng, Y.; Wang, F. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2014**, *52*, 2367.
- (33) Umeyama, T.; Watanabe, Y.; Douvogianni, E.; Imahori, H. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 21148.
- (34) Zhou, H.; Yang, L.; Stuart, A. C.; Price, S. C.; Liu, S.; You, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2995.
- (35) Li, Z.; Lu, J.; Tse, S.-C.; Zhou, J.; Du, X.; Tao, Y.; Ding, J. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3226.
- (36) Zhang, Y.; Chien, S. C.; Chen, K. S.; Yip, H. L.; Sun, Y.; Davies, J. A.; Chen, F. C.; Jen, A. K. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11026.
- (37) Schroeder, B. C.; Huang, Z.; Ashraf, R. S.; Smith, J.; D'Angelo, P.; Watkins, S. E.; Anthopoulos, T. D.; Durrant, J. R.; McCulloch, I. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 1663.
- (38) Albrecht, S.; Janietz, S.; Schindler, W.; Frisch, J.; Kurpiers, J.; Kniepert, J.; Inal, S.; Pingel, P.; Fostiropoulos, K.; Koch, N.; Neher, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14932.
- (39) Zhang, Y.; Zou, J.; Cheuh, C.-C.; Yip, H.-L.; Jen, A. K. *Macromolecules* **2012**, *45*, 5427.
- (40) Fei, Z.; Shahid, M.; Yaacobi-Gross, N.; Rossbauer, S.; Zhong, H.; Watkins, S. E.; Anthopoulos, T. D.; Heeney, M. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11130.
- (41) Nielsen, C. B.; White, A. J.; McCulloch, I. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 5045.
- (42) Reichenbacher, K.; Suss, H. I.; Hulliger, J. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 22.
- (43) Wang, Y.; Parkin, S. R.; Gierschner, J.; Watson, M. D. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3307.
- (44) Fei, Z.; Boufflet, P.; Wood, S.; Wade, J.; Moriarty, J.; Gann, E.; Ratcliff, E. L.; McNeill, C. R.; Sirringhaus, H.; Kim, J. S.; Heeney, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6866.
- (45) Homyak, P.; Liu, Y.; Liu, F.; Russel, T. P.; Coughlin, E. B. *Macromolecules* **2015**, *48*, 6978.
- (46) Liu, D.; Zhao, W.; Zhang, S.; Ye, L.; Zheng, Z.; Cui, Y.; Chen, Y.; Hou, J. *Macromolecules* **2015**, *48*, 5172.
- (47) Mueller, C. J.; Gann, E.; McNeill, C. R.; Thelakkat, M. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 8916.
- (48) Campbell, M. G.; Ritter, T. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 612.
- (49) Nyffeler, P. T.; Duron, S. G.; Burkart, M. D.; Vincent, S. P.; Wong, C. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 192.
- (50) Differding, E.; Ofner, H. *Synlett* **1991**, 187.
- (51) Sakamoto, Y.; Komatsu, S.; Suzuki, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4643.
- (52) Blaskovits, J. T.; Bura, T.; Beaupré, S.; Lopez, S. A.; Roy, C.; de Goes Soares, J.; Oh, A.; Quinn, J.; Li, Y.; Aspuru-Guzik, A.; Leclerc, M. *Macromolecules* **2017**, *50*, 162.
- (53) El Kassmi, A.; Fache, F.; Lemaire, M. *Synth. Commun.* **1994**, *24*, 95.
- (54) Jheng, J. F.; Lai, Y. Y.; Wu, J. S.; Chao, Y. H.; Wang, C. L.; Hsu, C. S. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 2445.
- (55) Beaupré, S.; Leclerc, M. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 11097.

- (56) Jayakannan, M.; Van Hal, P. A.; Janssen, R. A. J. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 2360.
- (57) Liu, C.-L.; Tsai, J.-H.; Lee, W.-Y.; Chen, W.-C.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **2008**, *41*, 6952.
- (58) Eggert Carlé, J.; Wenzel Andreasen, J.; Jørgensen, M.; Christian Krebs, F. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 774.
- (59) Livi, F.; Zawacka, N. K.; Angmo, D.; Jørgensen, M.; Krebs, F. C.; Bundgaard, E. *Macromolecules* **2015**, *48*, 3481.
- (60) Heuvel, R.; van Franeker, J. J.; Janssen, R. A. J. *Macromol. Chem. Phys.* **2017**, *218*, 1600502.
- (61) Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. J. *Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 339.
- (62) Sheldrick, G. M. *Acta. Cryst.* **2015**, *A71*, 3.
- (63) Sheldrick, G. M. *Acta. Cryst.* **2015**, *C71*, 3.
- (64) Sheldrick, G. M. *Acta. Cryst.* **2008**, *A64*, 112.
- (65) Spek, A. L. *Acta. Cryst.* **2009**, *D65*, 148.
- (66) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Jr., J. A. M.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J., *Gaussian 09, revision C.01*, (Gaussian Wallingford, CT, 2009)
- (67) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- (68) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev.* **1988**, *B37*, 785.
- (69) Schafer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.
- (70) Godbout, N.; Salahub, D. R.; Andzelm, J.; Wimmer, E. *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 560.
- (71) Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- (72) Tũng, Đ. n. T.; Tuãn, Đ. n. T.; Rasool, N.; Villinger, A.; Reinke, H.; Fischer, C.; Langer, P. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1595.
- (73) O'Donovan, A. R. M.; Shepherd, M. K. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 4425.
- (74) Belley, M.; Douda, Z.; Mancuso, J.; De Vleeschauwer, M. *Synlett* **2005**, 247.
- (75) Hill, B.; De Vleeschauwer, M.; Houde, K.; Belley, M. *Synlett* **1998**, 1998, 407.
- (76) Bundgaard, E.; Hagemann, O.; Bjerring, M.; Nielsen, N. C.; Andreasen, J. W.; Andreasen, B.; Krebs, F. C. *Macromolecules* **2012**, *45*, 3644.
- (77) Gohier, F.; Frere, P.; Roncali, J. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 1497.
- (78) Clark, D. T.; Murrell, J. N.; Tedder, J. M. *J. Chem. Soc.* **1963**, 1250.
- (79) Banks, R. E.; Tatlow, J. C. *J. Fluorine Chem.* **1986**, *33*, 227.
- (80) Carroll, T. X.; Thomas, T. D.; Bergersen, H.; Børve, K. J.; Sæthre, L. J. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1961.

- (81) Blint, R. J.; McMahon, T. B.; Beauchamp, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1269.
- (82) Williamson, A. D.; LeBreton, P. R.; Beauchamp, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2705.
- (83) Kawashima, K.; Fukuhara, T.; Suda, Y.; Suzuki, Y.; Koganezawa, T.; Yoshida, H.; Ohkita, H.; Osaka, I.; Takimiya, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10265.
- (84) Samann, C.; Haag, B.; Knochel, P. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 16145.
- (85) Morin, P.-O.; Bura, T.; Sun, B.; Gorelsky, S. I.; Li, Y.; Leclerc, M. *ACS Macro Letters* **2015**, *4*, 21.
- (86) Livi, F.; Gobalasingham, N. S.; Thompson, B. C.; Bundgaard, E. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2016**, *54*, 2907.
- (87) Wang, X.; Wang, K.; Wang, M. *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 1846.
- (88) Matsidik, R.; Martin, J.; Schmidt, S.; Obermayer, J.; Lombeck, F.; Nubling, F.; Komber, H.; Fazzi, D.; Sommer, M. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 980.
- (89) Blouin, N.; Michaud, A.; Leclerc, M. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2295.
- (90) Jellison, J. L.; Lee, C. H.; Zhu, X.; Wood, J. D.; Plunkett, K. N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12321.

Annexe 1 : Matériel

Le 3,4-dibromothiophène a été acheté chez Combiblocks et le chloro(diméthyl-*n*-octyl)silane chez Geslest. Le 4,7-bis(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole a été acheté chez Aldrich. Le 4,7-bis(thiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (**M1**) et le 4,7-bis(3,4-difluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (**M2**) ont été préparés selon la littérature.^{89,40} Le *N*-fluorobenzènesulfonimide (NFSI) a été fraîchement recristallisé dans l'éther diéthylique avant chaque utilisation.⁵²

Annexe 2 : Protocoles expérimentaux

A2.1 Synthèse du 3-bromo-2,5-bis(triméthylsilyl)thiophène.

Dans un ballon muni d'un agitateur magnétique ayant été purgé par remplissage vide/argon (3x) a été ajouté le 2,3,5-tribromothiophène (18,16 g, 56,61 mmol, 1 éq.) et le THF anhydre (100 mL, [0,57]). Le mélange réactionnel a été refroidi à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ à l'aide d'un bain acétone/glace sèche sur une période de 30 minutes avant d'ajouter une solution de *n*-BuLi 2,5 M (48 mL, 120 mmol, 2,1 éq.) goutte à goutte. 30 minutes après avoir ajouté le *n*-BuLi, le chlorure de triméthylsilane (15,5 mL, 122 mmol, 2,15 éq.) a été ajouté et le mélange réactionnel a été laissé à réagir toute la nuit à température ambiante. Le mélange réactionnel a été versé dans l'eau puis extrait à l'éther diéthylique. Les phases organiques combinées ont été lavées au brine puis séchées au MgSO_4 anhydre. Après évaporation du solvant, le produit brut a été purifié par distillation ($T_{\text{eb.}} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ à 0,4 mm de Hg) ce qui a permis d'obtenir le produit désiré sous forme d'huile incolore (12,38 g, 71 %). RMN ^1H (400 MHz, Acétone- d_6) δ 7.30 (s, 1H), 0.40 (s, 9H), 0.32 (s, 9H). RMN ^{13}C (101 MHz, Acétone- d_6) δ 147.64, 140.27, 139.79, 118.74, -0.26, -0.66. SMHR calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{BrSSi}_2$ (M^{*+}) : 305,9924; trouvé : 305,9930 (différence : 2,03 ppm).

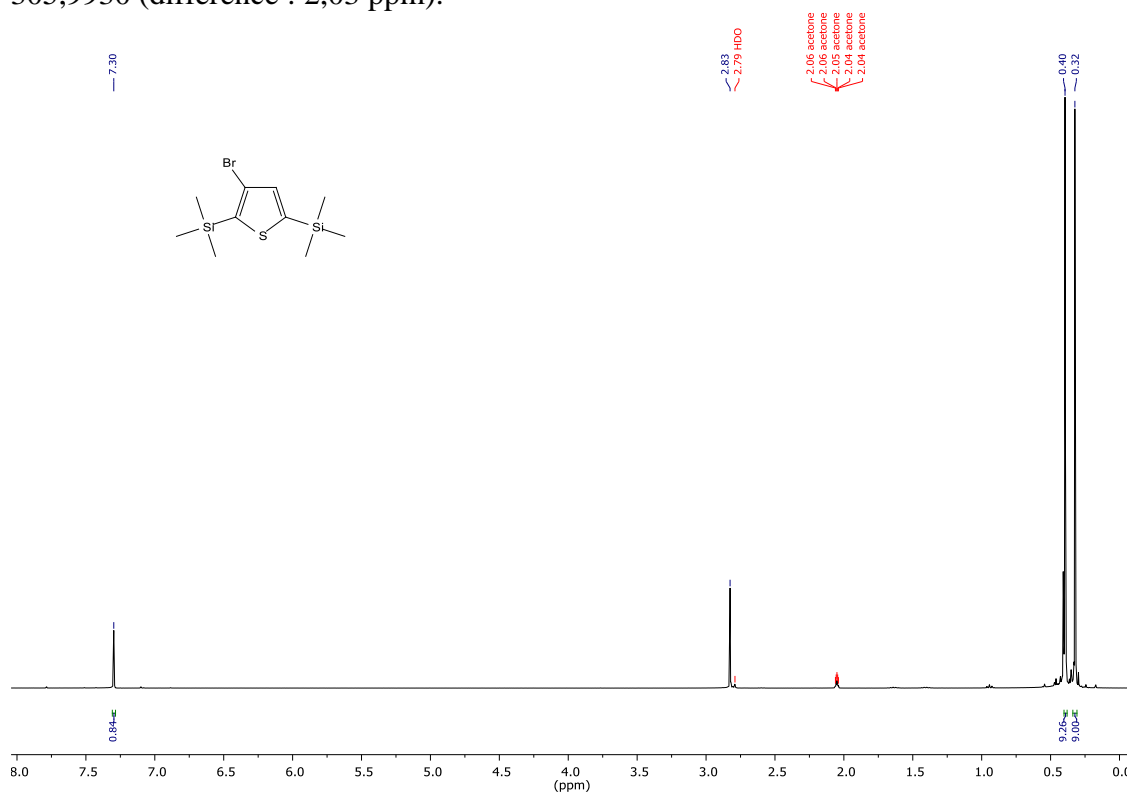


Figure 62 : Spectre RMN ^1H du 3-bromo-2,5-bis(triméthylsilyl)thiophène

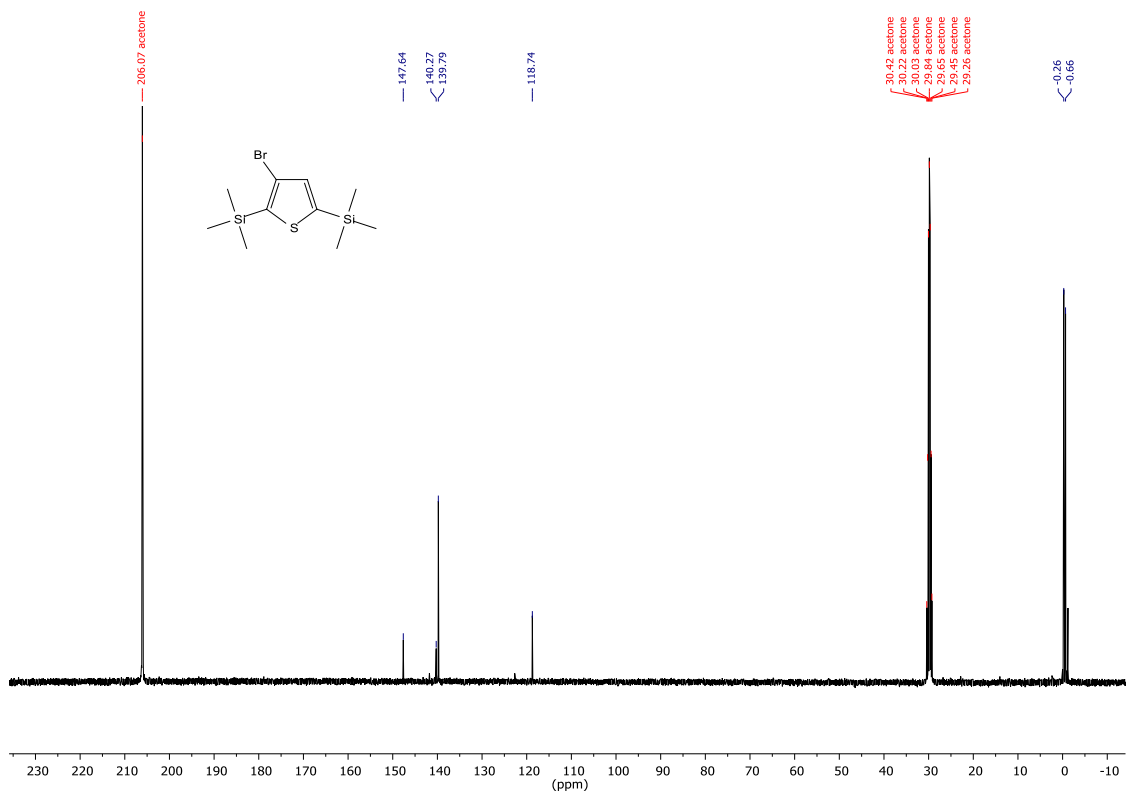


Figure 63 : Spectre RMN ^{13}C du 3-bromo-2,5-bis(triméthylsilyl)thiophène

A2.2 Synthèse du 3-fluoro-2,5-bis(triméthylsilyl)thiophène.

Dans un ballon muni d'un agitateur magnétique ayant été purgé par remplissage vide/argon (3x) a été ajouté le 3-bromo-2,5-bis(triméthylsilyl)thiophène (5,103 g, 16,60 mmol, 1 éq.) et le THF anhydre (66 mL, [0,25]). Le mélange réactionnel a été refroidi à -110 °C à l'aide d'un bain éther diéthylique/N₂ sur une période de 30 minutes avant d'ajouter une solution de *n*-BuLi 2,5 M (7,0 mL, 18 mmol, 1,05 éq.) goutte à goutte. 30 minutes après avoir ajouté le *n*-BuLi, le NFSI (6,186 g, 19,62 mmol, 1,15 éq.) a été solubilisé dans 38 mL de THF puis canulé lentement dans le milieu réactionnel. Le tout a ensuite été laissé à réagir toute la nuit à température ambiante. La réaction a été stoppée en versant le milieu réactionnel dans l'eau puis celui-ci a été extrait à l'éther diéthylique. Les phases organiques combinées ont été lavées au brine puis séchées au MgSO₄ anhydre. Après évaporation du solvant, le produit brut a été filtré sur gel de silice (éluant : hexanes) puis purifié par chromatographie sur colonne phase inverse (C₁₈) (éluant : éthanol 90 %) permettant d'obtenir le produit désiré sous forme d'huile incolore (2,358 g, 58 %). RMN ¹H (400 MHz, Acétone-*d*₆) δ 7.10 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 0.32 (d, *J* = 0.5 Hz, 9H), 0.30 (s, 9H). RMN ¹⁹F (376 MHz, Acétone-*d*₆) δ -123.76 (d, *J* = 1.8 Hz). RMN ¹³C (101 MHz, Acétone-*d*₆) δ 165.53 (d, *J* = 257.7 Hz), 146.73 (d, *J* = 4.4 Hz), 125.15 (d, *J* = 28.8 Hz), 121.19 (d, *J* = 30.7 Hz), -0.43. SMHR calculé pour C₁₀H₁₉FSSi₂ (M^{*+}) : 246,0725; trouvé : 246,0734 (différence : 3,9 ppm).

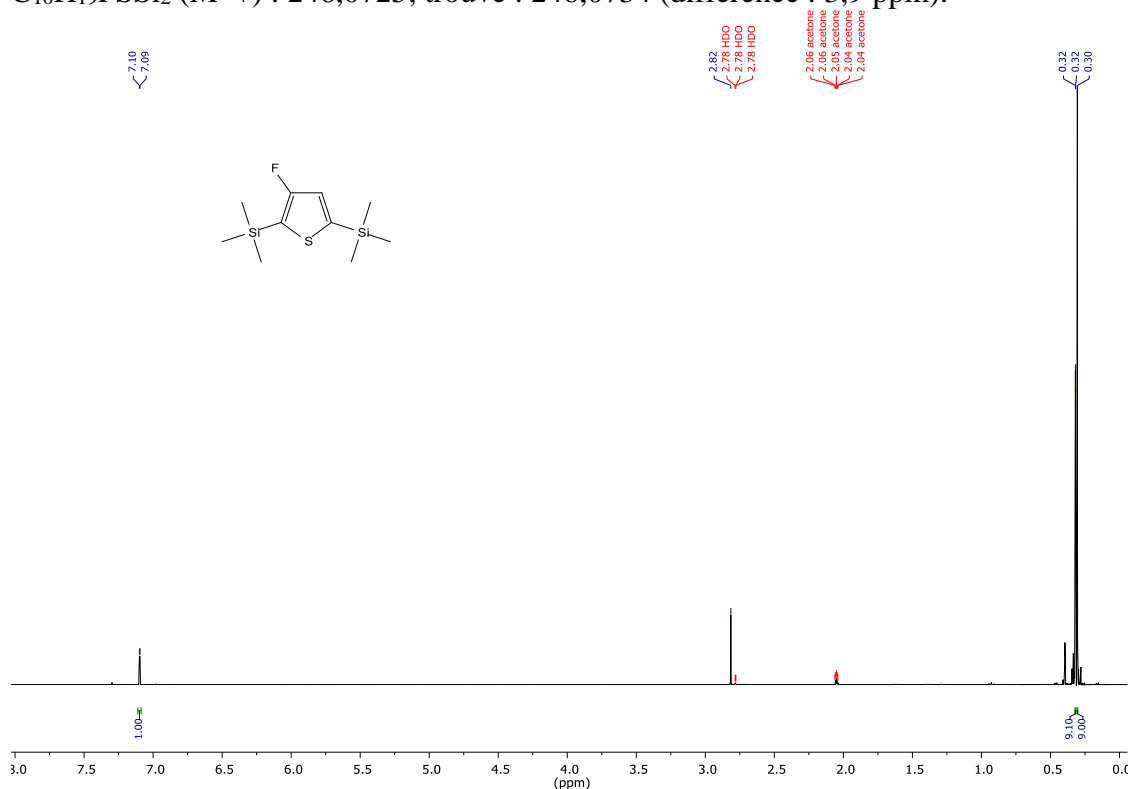


Figure 64 : Spectre RMN ¹H du 3-fluoro-2,5-bis(triméthylsilyl)thiophène

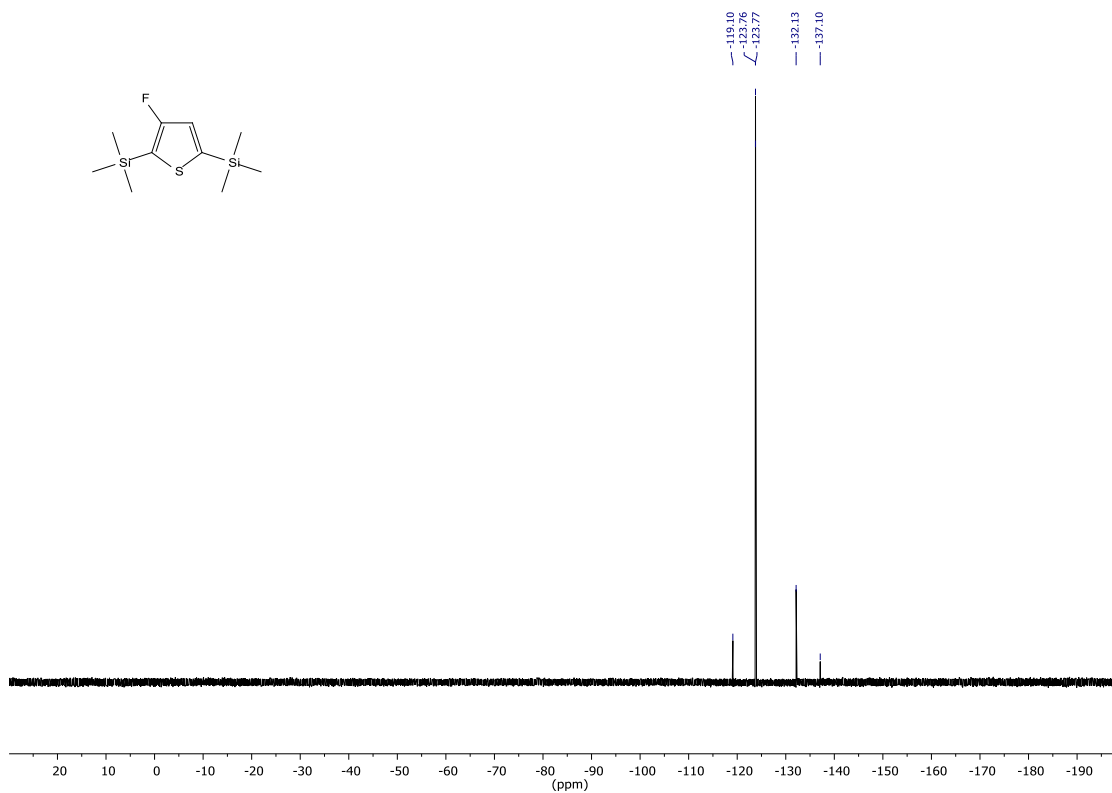


Figure 65 : Spectre RMN ^{19}F du 3-fluoro-2,5-bis(triméthylsilyl)thiophène

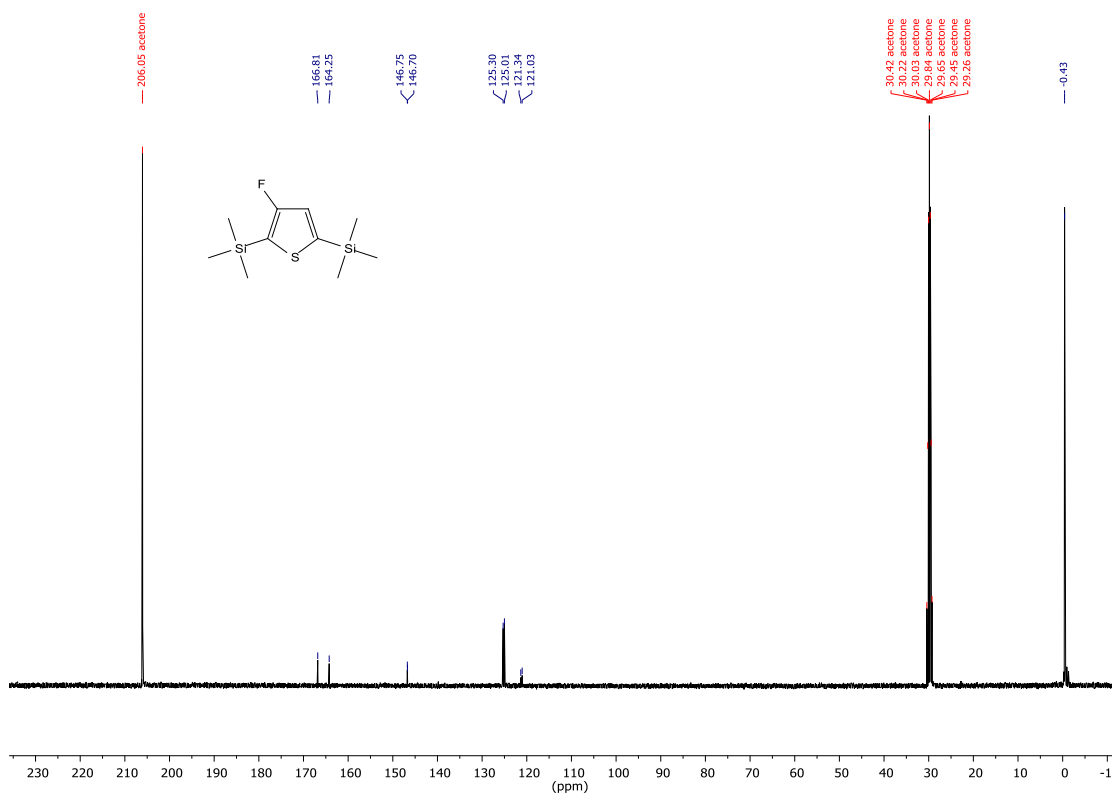


Figure 66 : Spectre RMN ^{13}C du 3-fluoro-2,5-bis(triméthylsilyl)thiophène

A2.3 Synthèse du 4-bromo-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène.

Dans un ballon de 100 mL purgé 2 fois par remplissage vide/argon dans lequel se trouve un agitateur magnétique, le 3,4-dibromothiophène (4,26 g, 17,6 mmol, 1 éq.) est ajouté dans le ballon réactionnel avant d'être purgé deux autres fois par remplissage vide/argon. L'éther diéthylique anhydre (25 mL) est ensuite ajouté avant de refroidir la solution à -110 °C pendant 30 minutes à l'aide d'un bain refroidissant Et₂O/N₂. Ensuite, une solution de *n*-BuLi d'une concentration de 2,5 M dans l'hexanes (7,4 ml, 19 mmol, 1,05 éq.) a été ajoutée goutte-à-goutte pour ensuite laisser réagir à -110 °C pendant 15 minutes. Suite à cela, le chloro(diméthyl-*n*-octyl)silane (4,6 mL, 19 mmol, 1,1 éq.) a été rapidement ajouté. Le bain refroidissant a par la suite été retiré afin de permettre au milieu réactionnel de revenir graduellement à température ambiante et a été laissé à cette température sous argon toute la nuit. Le mélange réactionnel a par la suite été versé dans l'eau DM puis extrait à l'éther diéthylique (3x). Les phases organiques combinées ont été lavées au brine puis séchées au MgSO₄ anhydre. Après évaporation du solvant, le produit obtenu a été purifié par distillation sous vide procurant ainsi le composé désiré sous forme d'huile incolore (4,33 g, 74 %). T_{éb.} : 130-135 °C (0,5 mm Hg). RMN ¹H (400 MHz, Acétone-*d*₆) δ 7.62 (d, *J* = 3.1 Hz, 1H), 7.56 (d, *J* = 3.0 Hz, 1H), 1.36 – 1.22 (m, 12H), 0.94 – 0.84 (m, 5H), 0.34 (s, 6H). RMN ¹³C (101 MHz, Acétone-*d*₆) δ 141.06, 135.56, 125.37, 115.81, 34.11, 32.63, 29.95, 29.94, 24.50, 23.32, 15.83, 14.38, -2.40. SMHR calculé pour C₁₄H₂₅BrSSi (M^{*+}) : 332,0624; trouvé : 332,0626 (différence : 0,44 ppm).

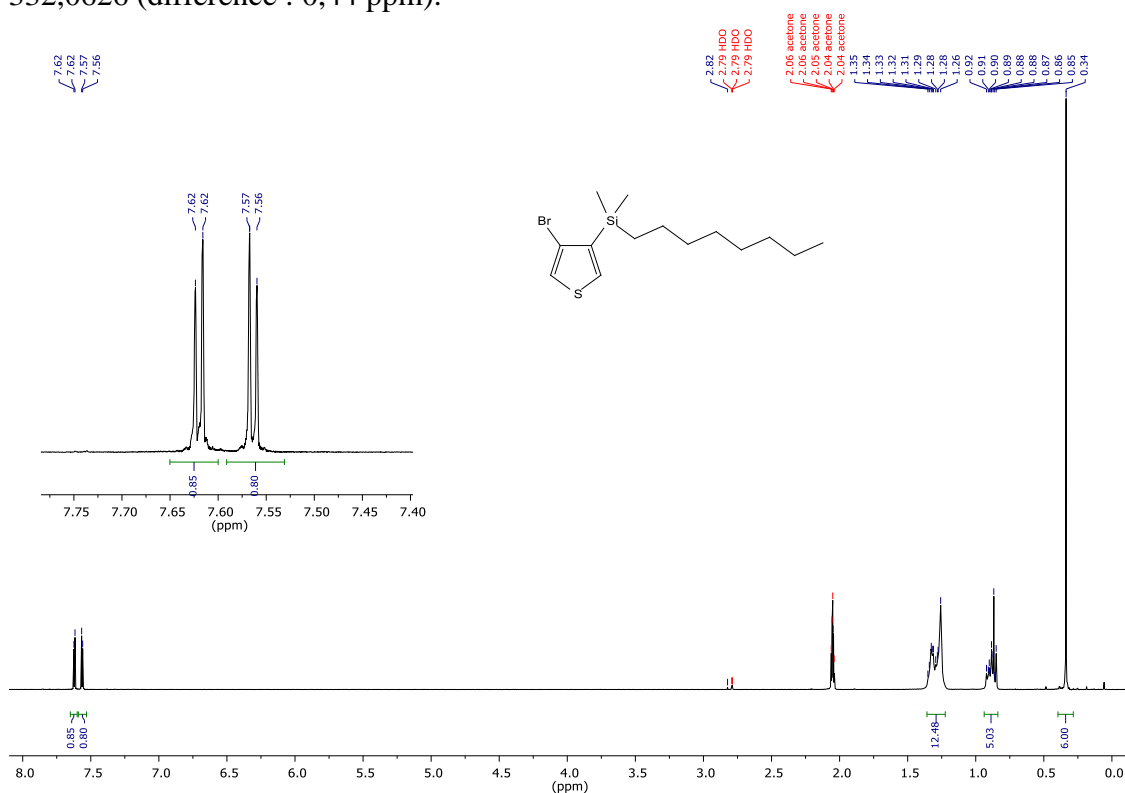


Figure 67 : Spectre RMN ¹H du 4-bromo-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène

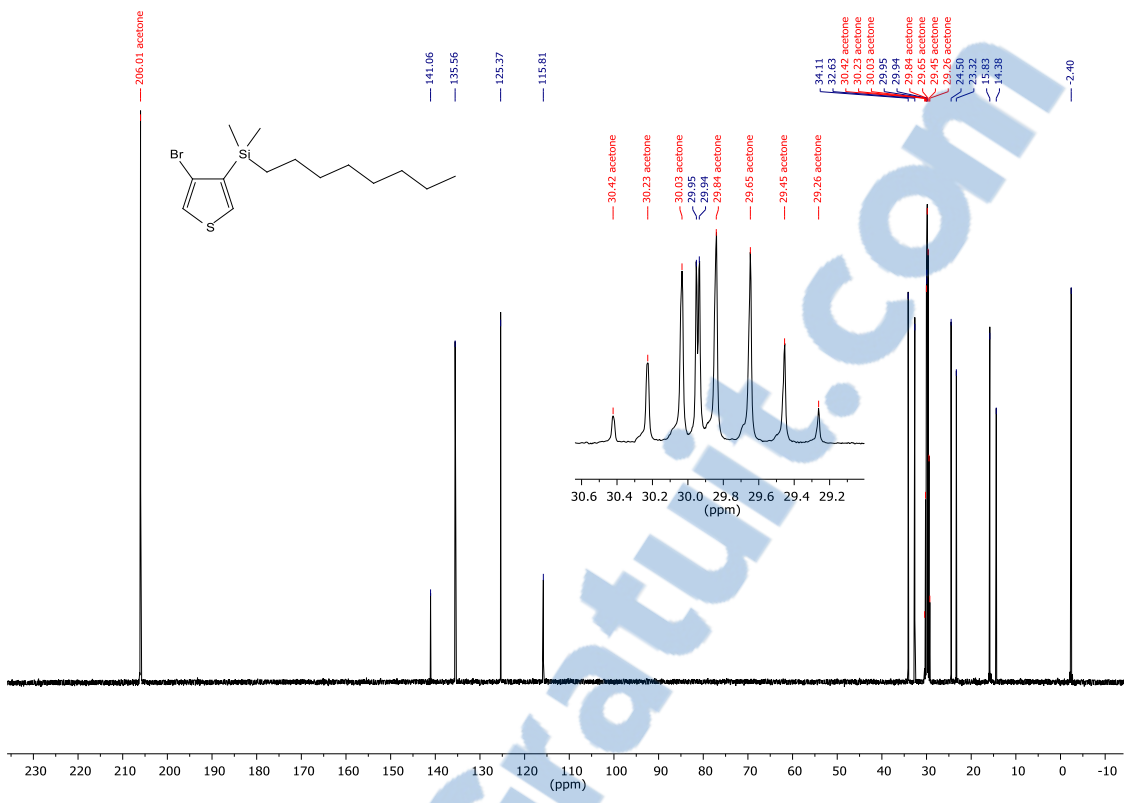


Figure 68 : Spectre RMN ^{13}C du 4-bromo-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène

A2.4 Synthèse du 2,4,5-tribromo-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène.

Dans un ballon muni d'un agitateur magnétique ayant été purgé par remplissage vide/argon (3x) a été ajouté le 4-bromo-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène (0,979 g, 2,94 mmol, 1 éq.) et 3 mL de DMF. Le mélange réactionnel a été chauffé à 60 °C puis le NBS (1,074 g, 6,033 mmol, 2,05 éq.) a été solubilisé dans 3 mL de DMF et ajouté au milieu réactionnel goutte à goutte. Après 5 heures de réaction, le milieu réactionnel a été versé dans l'eau et extrait à l'éther diéthylique. Les phases organiques combinées ont été lavées au brine et séchées au MgSO₄ anhydre. Après évaporation du solvant, le produit brut a été purifié par chromatographie sur colonne phase inverse (C₁₈) (éluant : méthanol) permettant ainsi d'obtenir le produit désiré sous forme d'huile incolore avec un rendement de 38 %. RMN ¹H (500 MHz, Chloroforme-*d*) δ 1.31 – 1.23 (m, 12H), 0.97 – 0.91 (m, 2H), 0.88 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H), 0.45 (s, 6H). RMN ¹³C (126 MHz, Chloroforme-*d*) δ 140.07, 119.02, 118.58, 111.61, 33.47, 32.06, 29.39, 29.37, 23.87, 22.84, 16.11, 14.29, -0.25. SMHR calculé pour C₁₄H₂₃Br₃SSi (M^{*+}) : 487,8834; trouvé : 487,8867 (différence : 6,7 ppm).

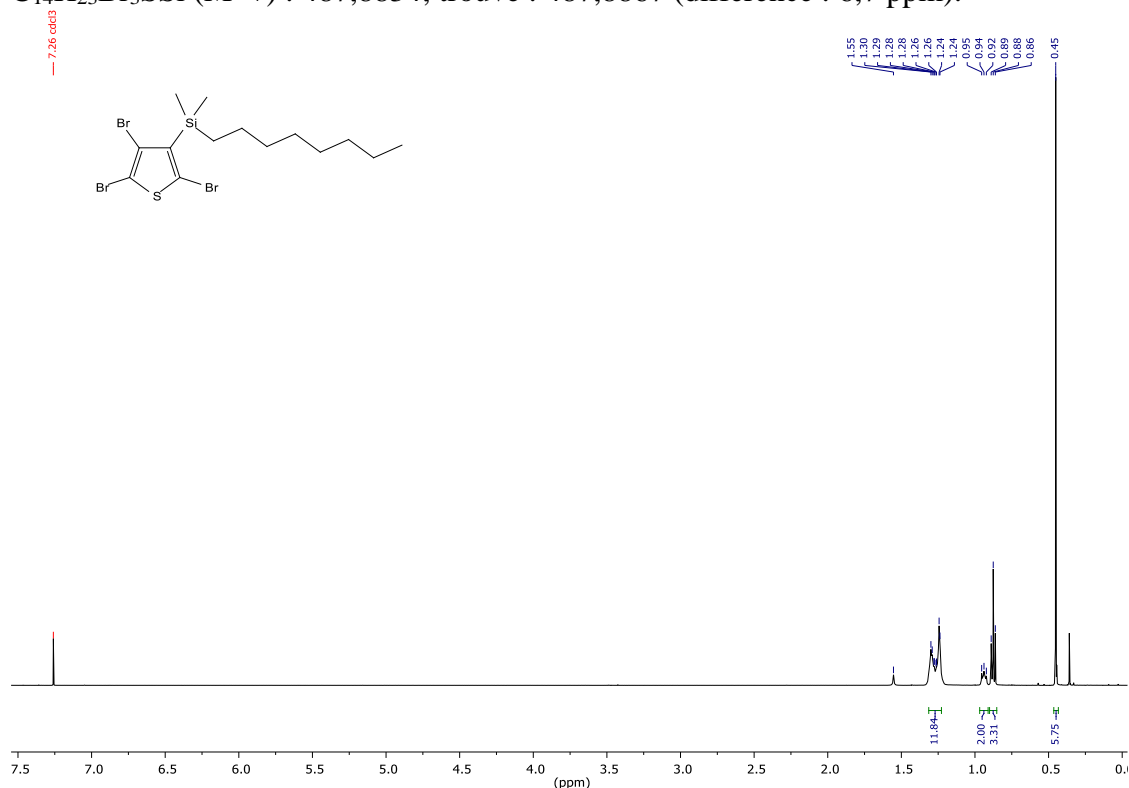


Figure 69 : Spectre RMN ¹H du 2,4,5-tribromo-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène

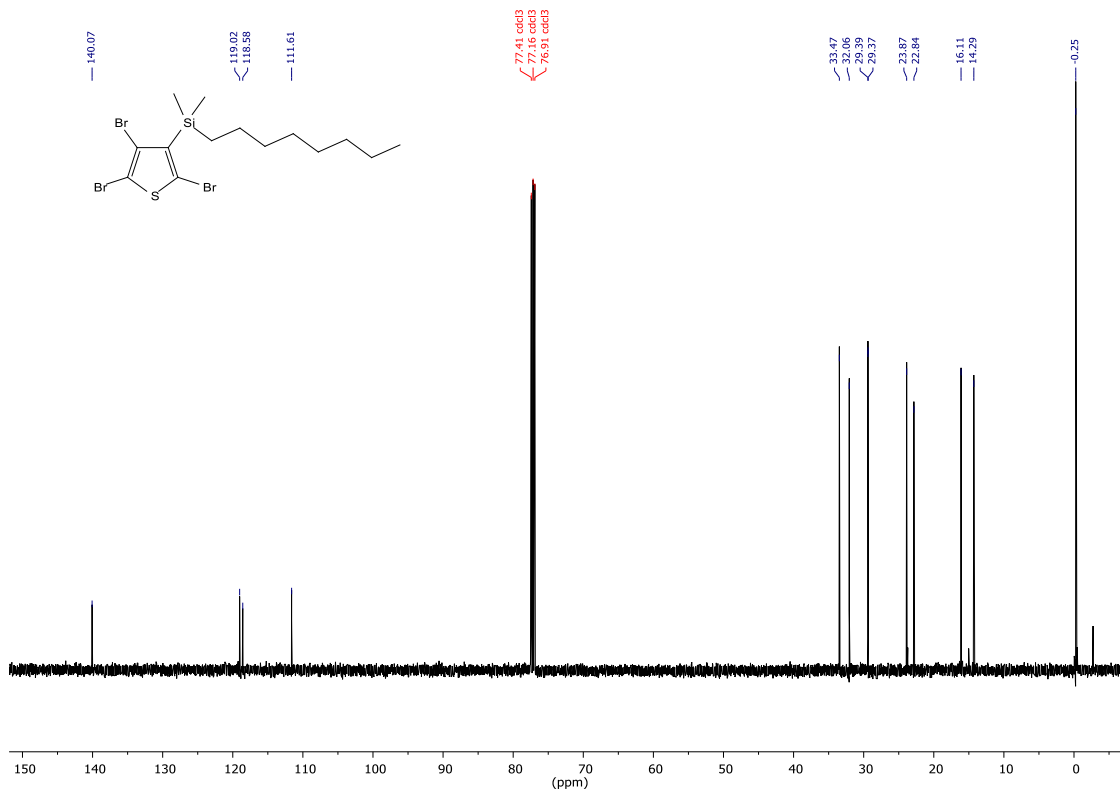


Figure 70 : Spectre RMN ¹³C du 2,4,5-tribromo-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène



A2.5 Synthèse du 4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène.

Dans un ballon de 500 mL purgé 2 fois par remplissage vide/argon dans lequel se trouve un agitateur magnétique, le 4-bromo-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène (7,01 g, 21,0 mmol, 1 éq.) ainsi que le tétrahydrofurane (THF) anhydre (84 mL, [0,25]) ont été ajoutés. Le milieu réactionnel est par la suite refroidi sous agitation en utilisant un bain Et₂O/N₂ à une température de -110 °C sur une période de 30 minutes. Suite à cela, une solution de *n*-BuLi 2,5 M dans l'hexanes (8,0 mL, 20 mmol, 0,95 éq.) est ajoutée goutte à goutte au milieu réactionnel puis maintenu à -110 °C pendant encore 15 minutes. Pendant ce temps, une solution de *N*-fluorobenzènesulfonimide (NFSI) fraîchement recristallisé est préparée en plaçant le NFSI (7,08 g, 22,5 mmol, 1,07 éq.) dans un ballon contenant un agitateur magnétique qui est ensuite purgé par remplissage vide/argon (2x) avant d'y ajouter le THF anhydre (45 mL). La solution de NFSI est ensuite agitée à température ambiante afin de solubiliser complètement le NFSI. La solution de NFSI est ensuite canulée dans le milieu réactionnel à un très faible débit afin de limiter le réchauffement du milieu réactionnel puisque la solution de NFSI se trouve à température ambiante. Par la suite, le milieu réactionnel est maintenu à -110 °C pendant encore 30 minutes avant de le laisser revenir à température ambiante et réagir durant la nuit. Le milieu réactionnel a ensuite été versé dans l'eau puis extrait à l'éther diéthylique (3x). Les phases organiques combinées ont été lavées au brines puis séchées au MgSO₄ anhydre. Après évaporation du solvant, le produit brut a été purifié par filtration sur silice dans l'hexanes procurant ainsi le produit désiré sous forme d'huile incolore. Il est à noter que le produit obtenu contient en moyenne 15 % de produit de débromation (3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène) tel que déterminé par RMN ¹H. Ce sous-produit réactionnel ne peut pas être séparé du composé désiré et donc pour les réactions suivantes, le mélange contenant 15 % de produit de débromation sera utilisé tel quel sans purifications additionnelles. RMN ¹H (400 MHz, Acétone-*d*₆) δ 7.47 (dd, *J* = 3.4 Hz, 1H), 6.95 (d, *J* = 3.3 Hz, 1H), 1.37 – 1.23 (m, 12H), 0.90 – 0.84 (m, 3H), 0.82 – 0.76 (m, 2H), 0.27 (s, 6H). RMN ¹⁹F (376 MHz, Acétone-*d*₆) δ (ppm): 126.31 (d, *J* = 3.4 Hz). RMN ¹³C (101 MHz, Acétone-*d*₆) δ 163.49 (d, *J* = 252.9 Hz), 132.88 (dd, *J* = 13.4, 4.6 Hz), 130.36 (d, *J* = 34.6 Hz), 104.55 (dd, *J* = 25.8, 2.3 Hz), 34.14, 32.64, 29.96, 24.42, 23.33, 16.13, 14.36, -2.73. SMHR calculé pour C₁₄H₂₅FSSi (M*+) : 272,1425; trouvé : 272,1441 (différence : 5,87 ppm).

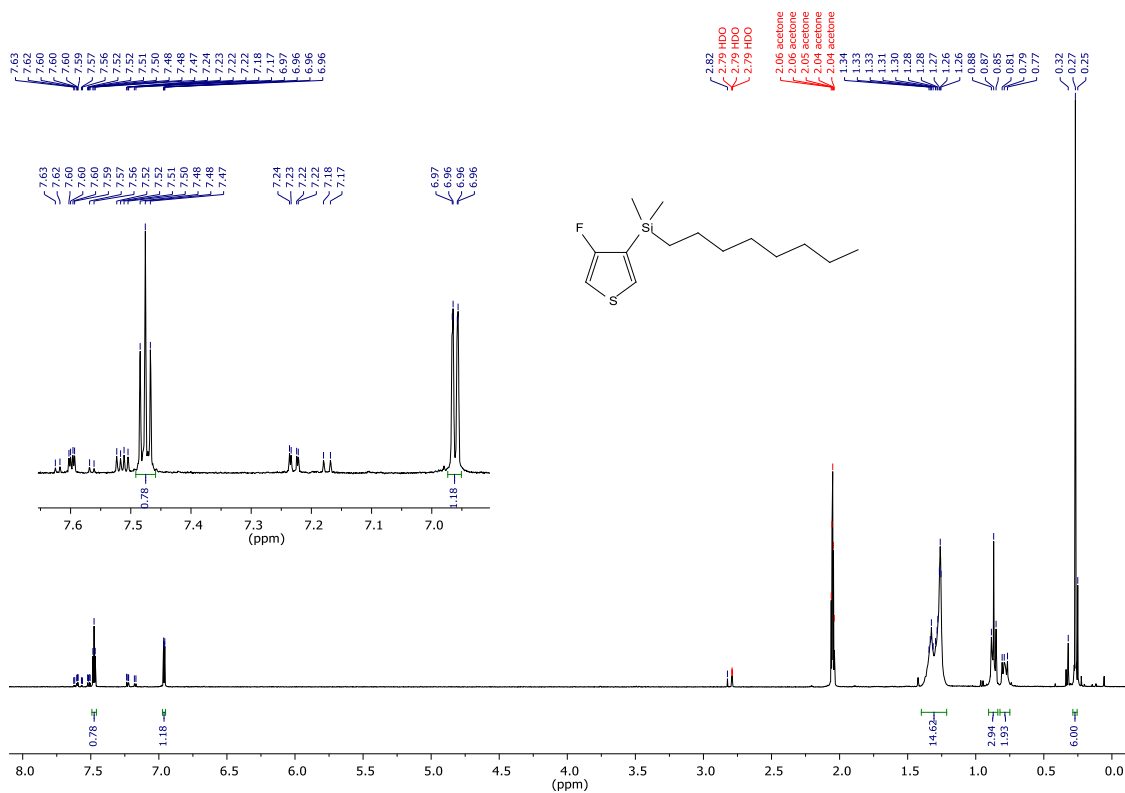


Figure 71 : Spectre RMN ¹H du 4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène

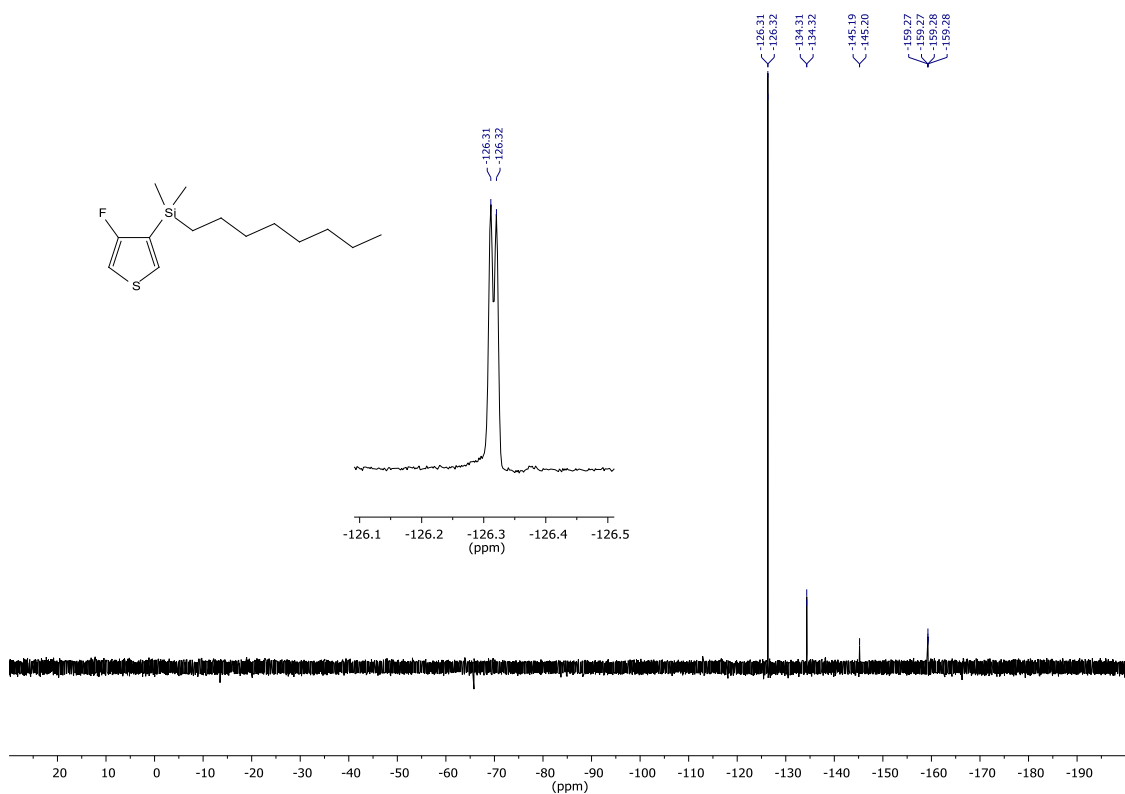


Figure 72 : Spectre RMN ¹⁹F du 4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène

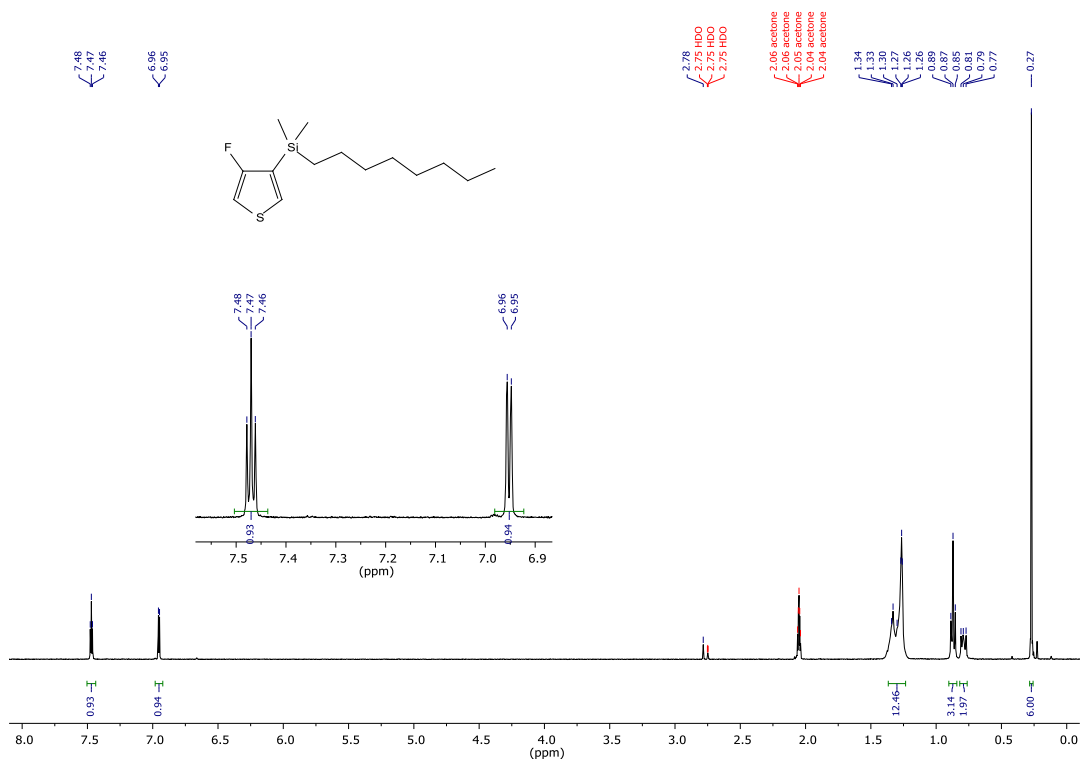


Figure 73 : Spectre RMN ^1H du 4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène ayant été obtenu suite à la débromation du 5-bromo-4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène

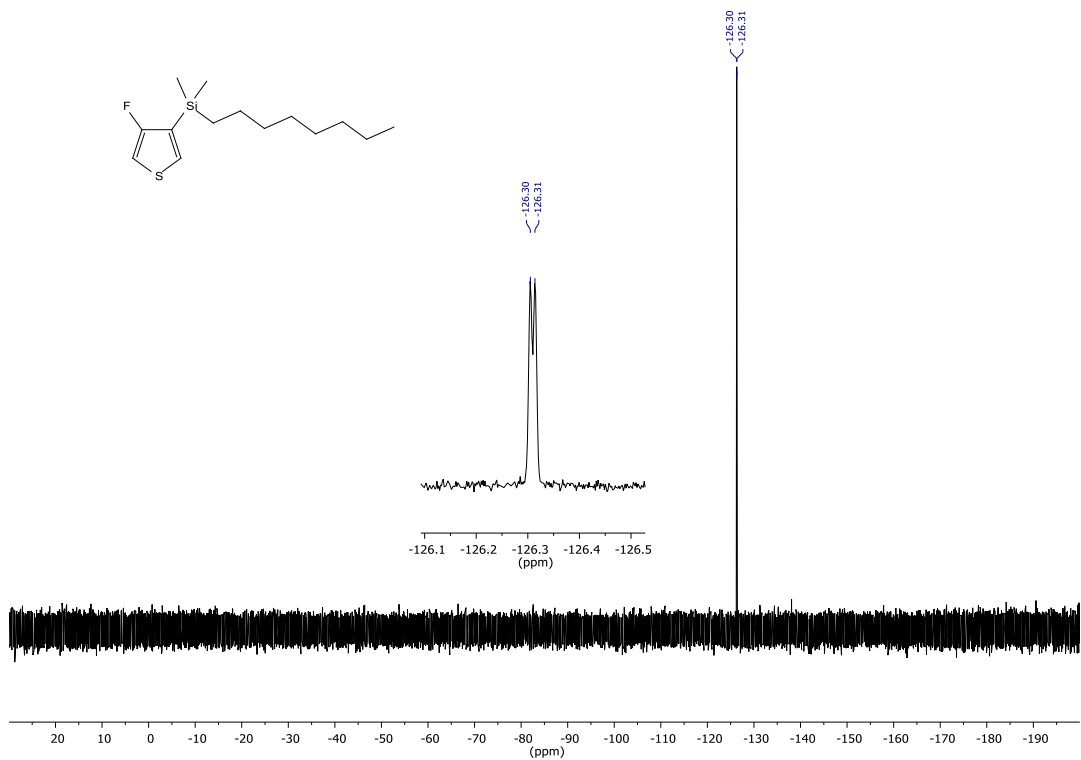


Figure 74 : Spectre RMN ^{19}F du 4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène ayant été obtenu suite à la débromation du 5-bromo-4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène

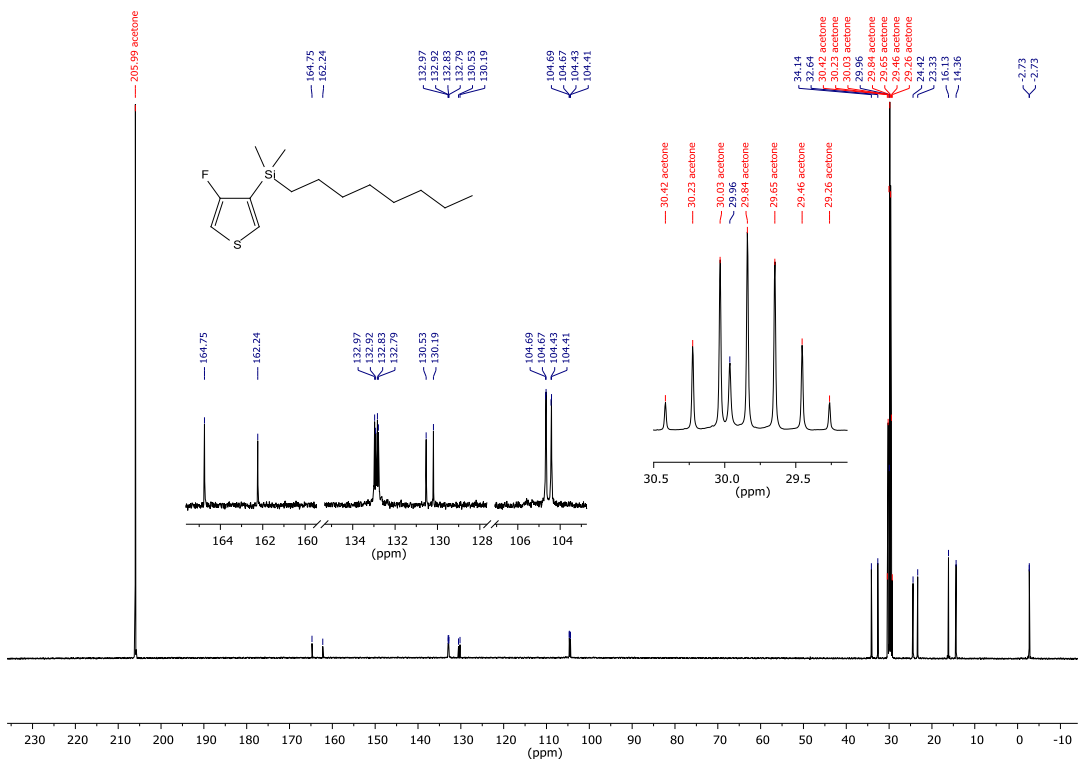


Figure 75 : Spectre RMN ¹³C du 4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène ayant été obtenu suite à la débromation du 5-bromo-4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène

A2.6 Synthèse du 5-bromo-4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène.

Dans un ballon contenant un agitateur magnétique a été ajouté le composé 4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène (2,68 g, 9,85 mmol, 1 éq.) ainsi que le *N,N*-diméthylformamide (DMF) (36 mL, [0,27]) avant d'être refroidi à 0 °C avec un bain de glace sur une période de 30 minutes. Dans un autre ballon, le *N*-bromosuccinimide (NBS) (2,11 g, 11,8 mmol, 1,2 éq.) a été solubilisé dans 30 mL de DMF puis ajouté au milieu réactionnel goutte à goutte à l'abri de la lumière. Le milieu réactionnel a ensuite réchauffé jusqu'à température ambiante et a été laissé à réagir toute la nuit. Le milieu réactionnel a été versé dans l'eau puis extrait à l'éther diéthylique (3x). Les phases organiques combinées ont été lavées au brine puis séchées au MgSO₄ anhydre. Après évaporation du solvant, le produit brut a été filtré sur silice dans l'hexanes puis purifié par chromatographie sur colonne phase inverse (C₁₈) dans l'éthanol 90 % permettant ainsi l'obtention du composé désiré sous forme d'huile incolore (2,18 g, 65 %). RMN ¹H (400 MHz, Acétone-*d*₆) δ 7.62 (d, *J* = 4.6 Hz, 1H), 1.37 – 1.24 (m, 12H), 0.90 – 0.84 (m, 3H), 0.83 – 0.76 (m, 2H), 0.28 (s, 6H). RMN ¹⁹F (376 MHz, Acétone-*d*₆) δ -124.46 (d, *J* = 4.5 Hz). RMN ¹³C (101 MHz, Acétone-*d*₆) δ 160.70 (d, *J* = 255.0 Hz), 132.84 (d, *J* = 12.9 Hz), 131.35 (d, *J* = 33.4 Hz), 91.86 (d, *J* = 26.6 Hz), 34.07, 32.62, 29.95, 29.92, 24.30, 23.32, 15.80, 14.37, -3.02 (d, *J* = 0.9 Hz). SMHR calculé pour C₁₄H₂₄BrFSSi (M*+) : 350,0530; trouvé : 350,0547 (différence : 4,83 ppm).

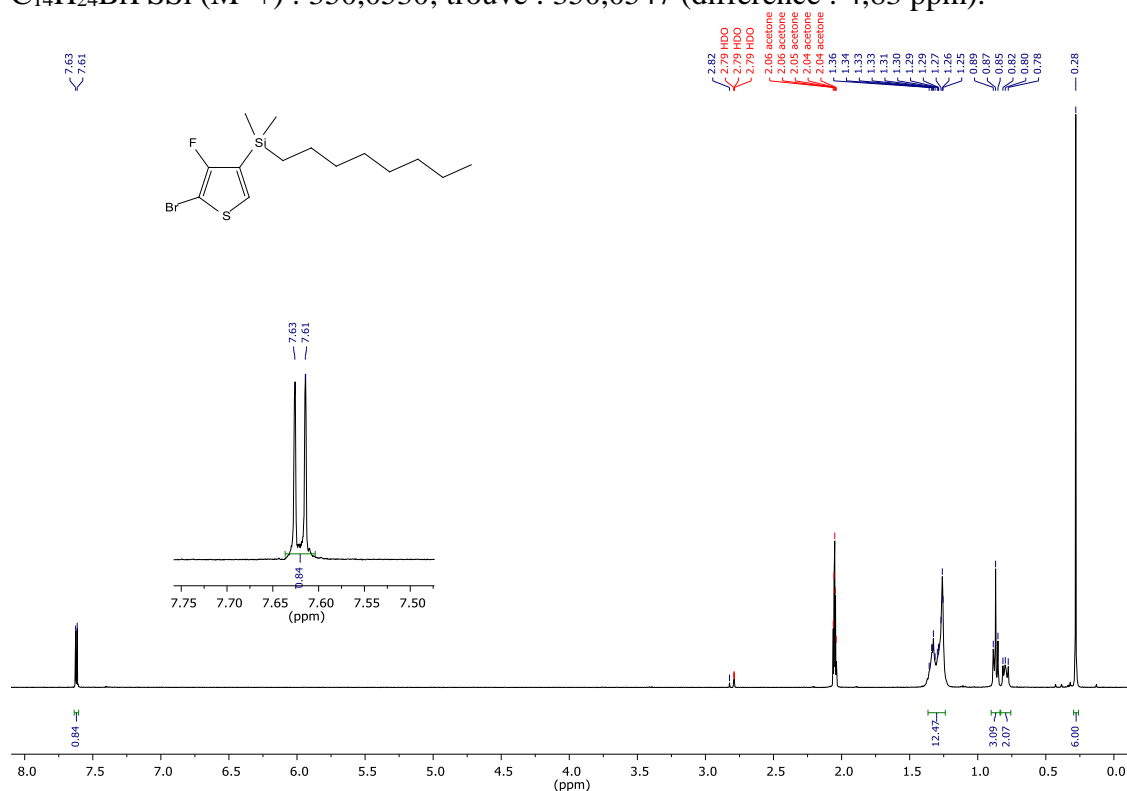


Figure 76 : Spectre RMN ¹H du 5-bromo-4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène

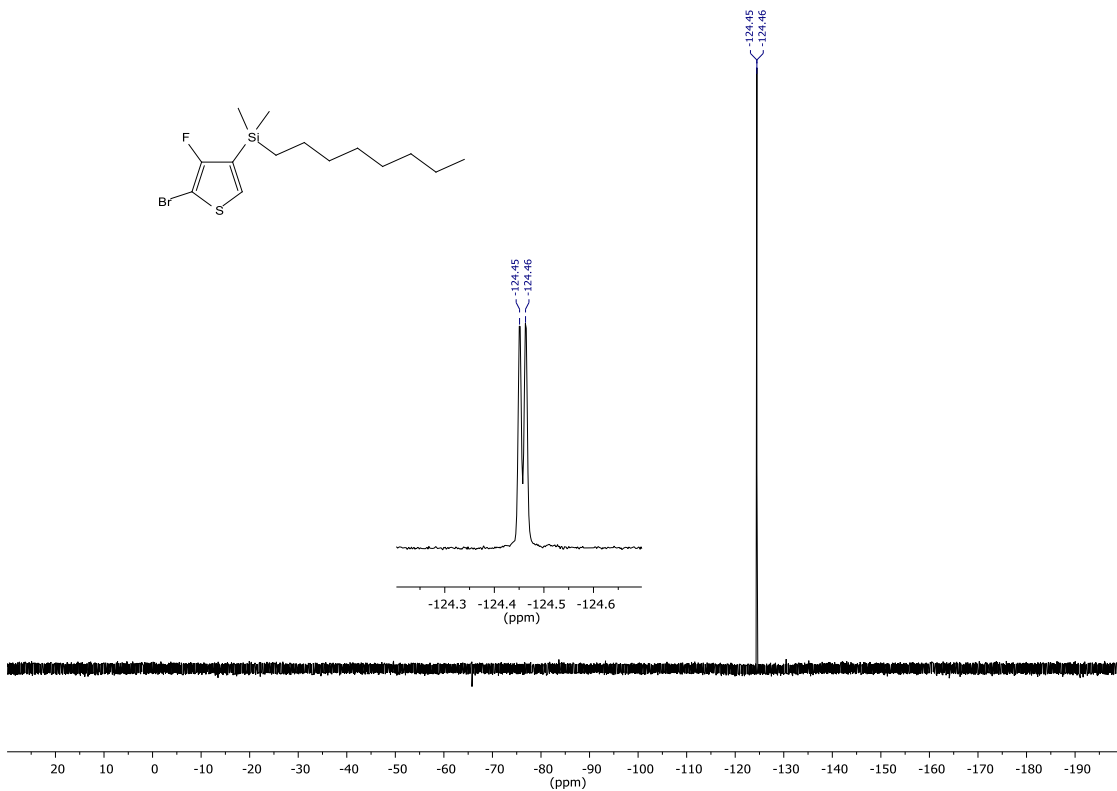


Figure 77 : Spectre RMN ^{19}F du 5-bromo-4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène

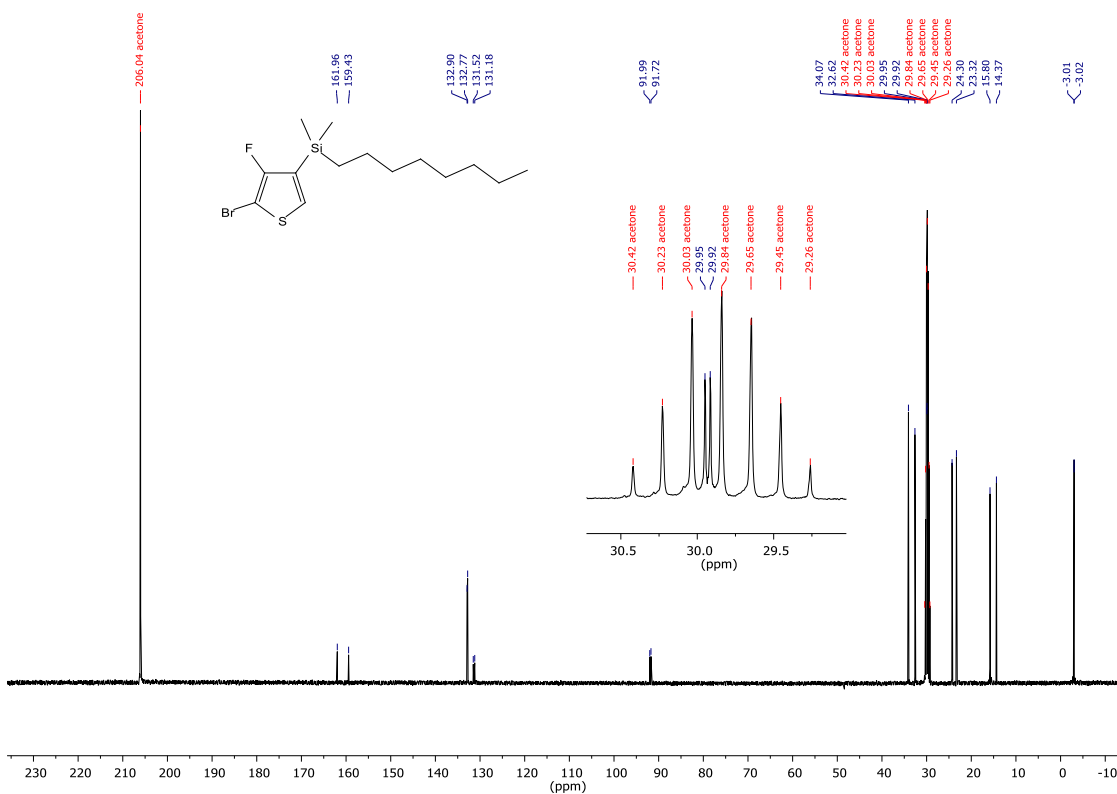


Figure 78 : Spectre RMN ^{13}C du 5-bromo-4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène

A2.7 Synthèse du 2,5-dibromo-4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène.

Celui-ci a été obtenu de la même façon que le 5-bromo-4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène en utilisant 6,34 g (23,3 mmol, 1 éq.) de 4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène dissout dans 90 mL ([0,15]) de DMF avec 10,0 g (56,2 mmol, 2,4 éq.) de NBS recristallisé. Le produit brut a été filtré sur silice dans l'hexanes puis purifié par chromatographie sur colonne phase inverse (C₁₈) dans l'éthanol 90 % permettant ainsi d'obtenir le produit désiré sous forme d'huile incolore (6,58 g, 66 %). RMN ¹H (400 MHz, Acétone-*d*₆) δ 1.37 – 1.25 (m, 12H), 0.94 – 0.84 (m, 5H), 0.39 (d, *J* = 1.6 Hz, 6H). RMN ¹⁹F (376 MHz, Acétone-*d*₆) δ -116.36. RMN ¹³C (101 MHz, Acétone-*d*₆) δ 159.18 (d, *J* = 260.1 Hz), 131.78 (d, *J* = 32.6 Hz), 117.68 (d, *J* = 15.7 Hz), 90.96 (d, *J* = 27.6 Hz), 33.98, 32.62, 29.94, 29.89, 24.25, 23.33, 15.87 (d, *J* = 1.4 Hz), 14.39, -2.12 (d, *J* = 2.9 Hz). SMHR calculé pour C₁₄H₂₃Br₂FSSi (M^{*+}) : 427,9635; trouvé : 427,9641 (différence : 1,3 ppm).

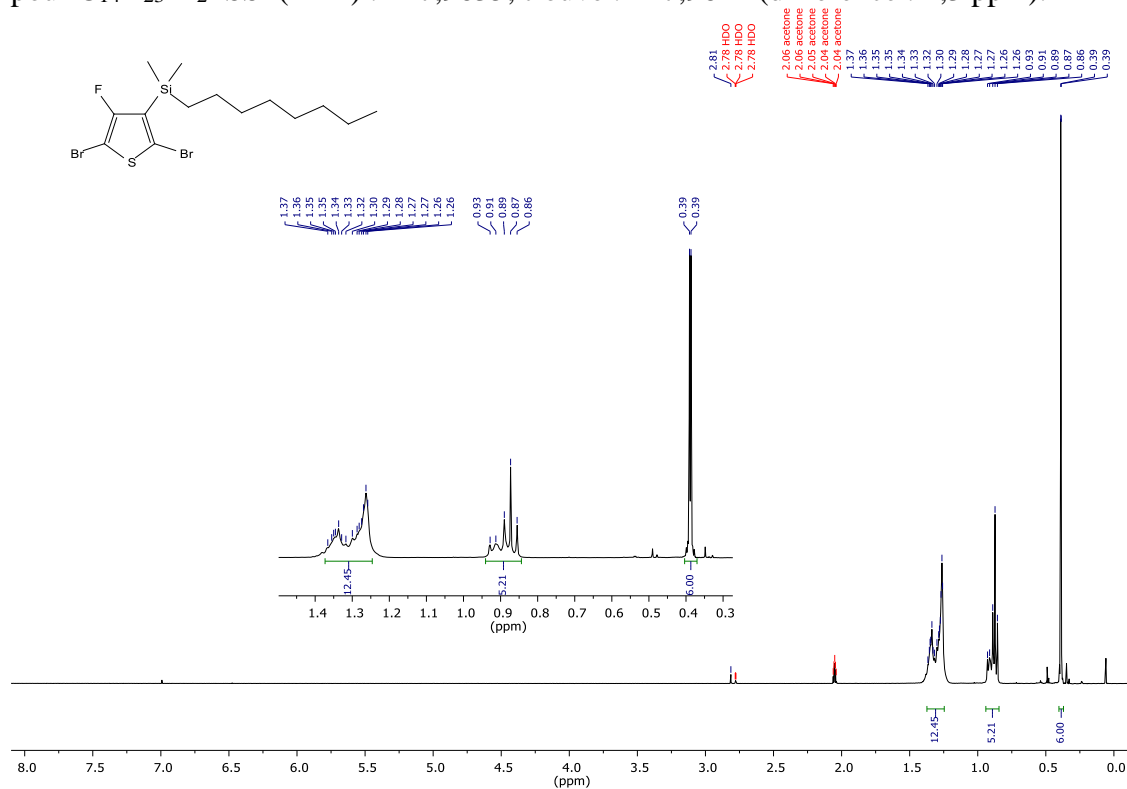


Figure 79 : Spectre RMN ¹H du 2,5-dibromo-4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène

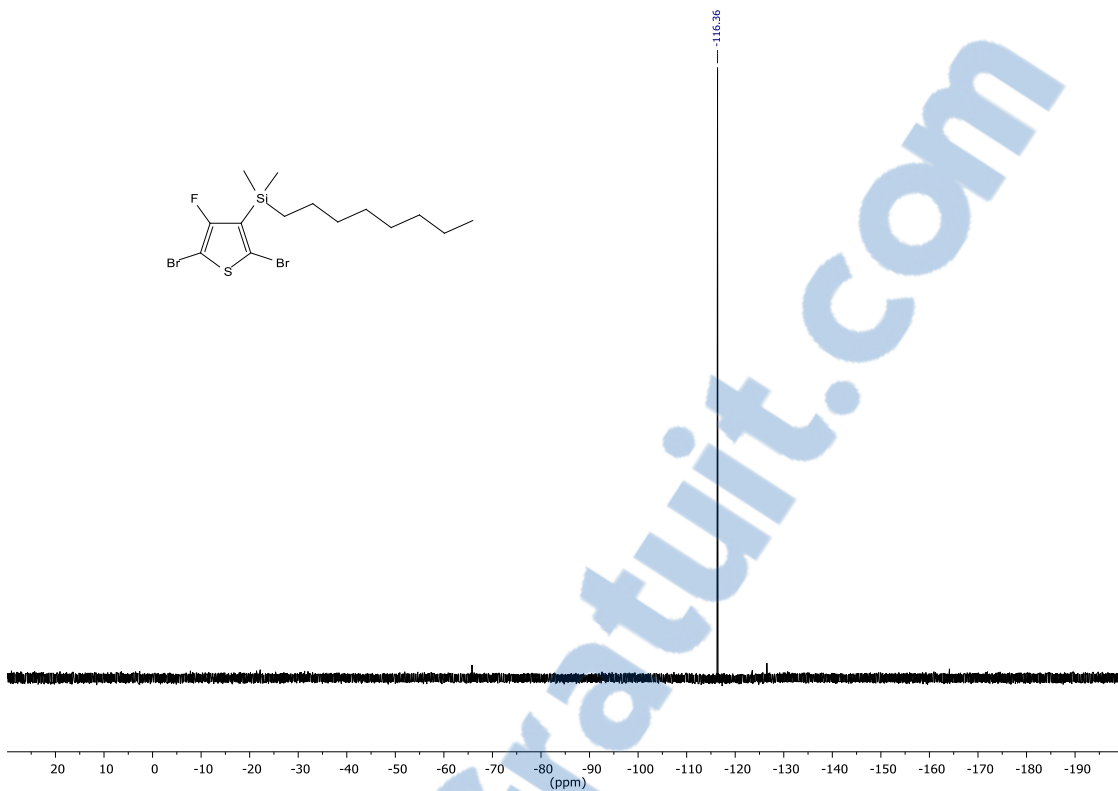


Figure 80 : Spectre RMN ^{19}F du 2,5-dibromo-4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène

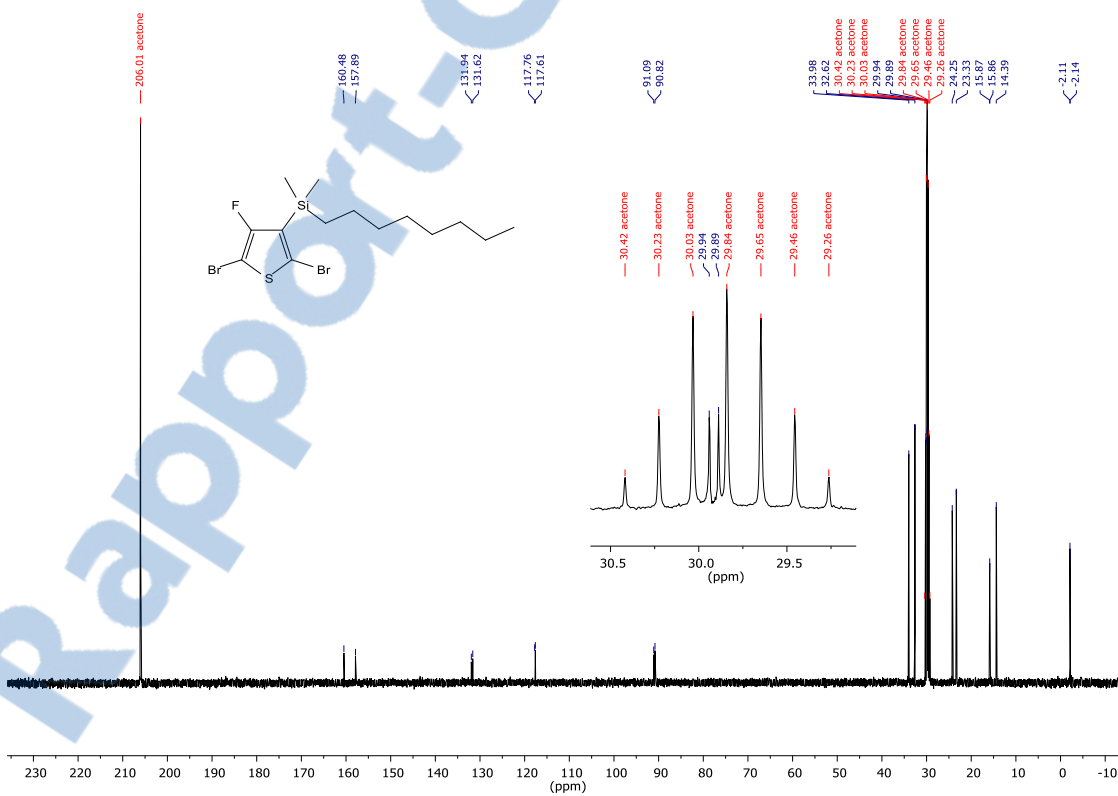
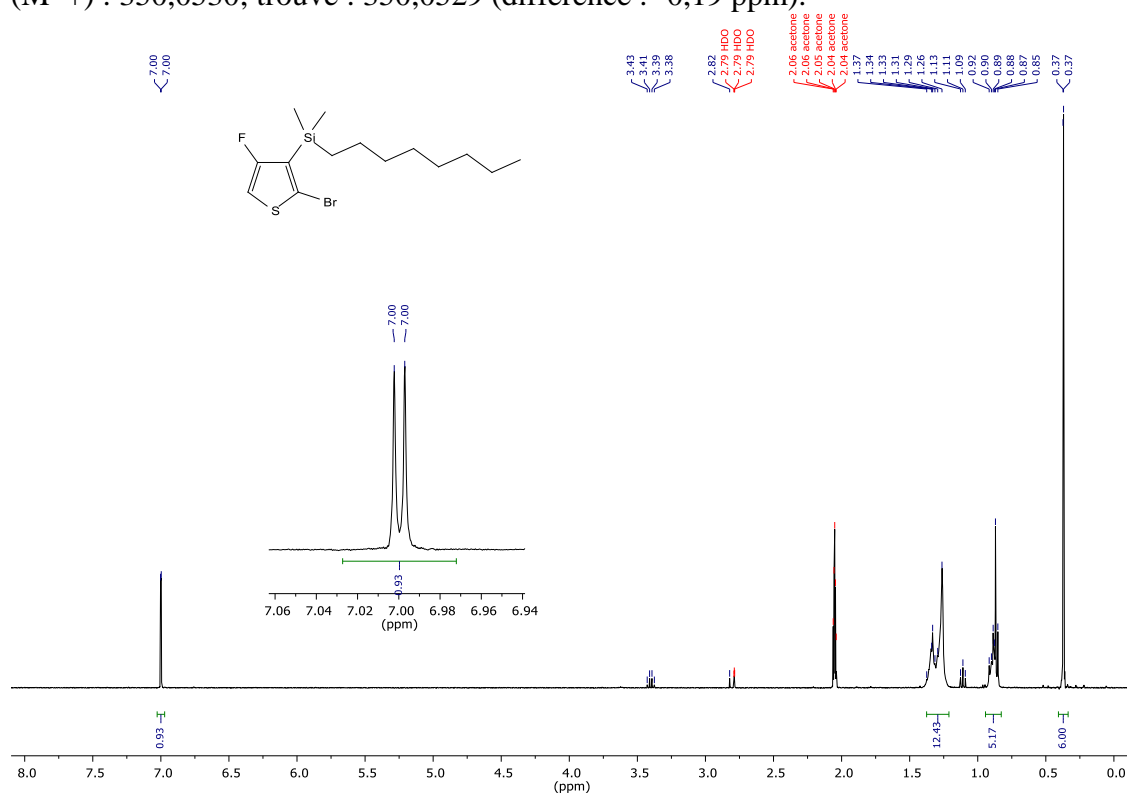


Figure 81 : Spectre RMN ^{13}C du 2,5-dibromo-4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène

A2.8 Synthèse du 2-bromo-4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène.

Le 2,5-dibromo-4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène (12,43 g, 28,90 mmol, 1 éq.) a été ajouté dans un ballon contenant un agitateur magnétique avant d'être purgé par remplissage vide/argon (3x). Le THF anhydre (115 mL, [0,25]) a par la suite été ajouté et le milieu réactionnel a été refroidi à 0 °C à l'aide d'un bain de glace pendant 30 minutes. Ensuite, une solution à 1,3 M dans le THF d'*i*-PrMgCl·LiCl (21,1 mL, 27,6 mmol, 0,95 éq.) a été ajoutée goutte à goutte avant de laisser le milieu réactionnel réchauffer jusqu'à température ambiante pour réagir à cette température pendant 45 minutes. Le réactif de Grignard ainsi formé a finalement été quenché avec du méthanol et la réaction a été laissée sous agitation pendant encore 10 minutes. Le milieu réactionnel a été dilué dans l'eau puis extrait à l'éther diéthylique (3x). Les phases organiques combinées ont été lavées au brine puis séchées au MgSO₄ anhydre. Après évaporation du solvant, le produit brut a été filtré sur silice dans l'hexanes puis purifié par chromatographie sur colonne phase inverse (C₁₈) dans l'éthanol 90 % permettant ainsi l'obtention du produit désiré sous forme d'huile incolore (8,58 g, 85 %). RMN ¹H (400 MHz, Acétone-*d*₆) δ 7.00 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 1.38 – 1.21 (m, 12H), 0.94 – 0.83 (m, 5H), 0.37 (d, *J* = 1.6 Hz, 6H). RMN ¹⁹F (376 MHz, Acétone-*d*₆) δ -117.34. RMN ¹³C (101 MHz, Acétone-*d*₆) δ 161.38 (d, *J* = 258.4 Hz), 130.26 (d, *J* = 33.4 Hz), 118.91 (d, *J* = 15.8 Hz), 106.40 (d, *J* = 26.5 Hz), 34.01, 32.61, 29.93, 29.91, 24.32, 23.32, 15.99 (d, *J* = 1.7 Hz), 14.36, -2.05 (d, *J* = 2.9 Hz). SMHR calculé pour C₁₄H₂₄BrFSSi (M*+) : 350,0530; trouvé : 350,0529 (différence : -0,19 ppm).



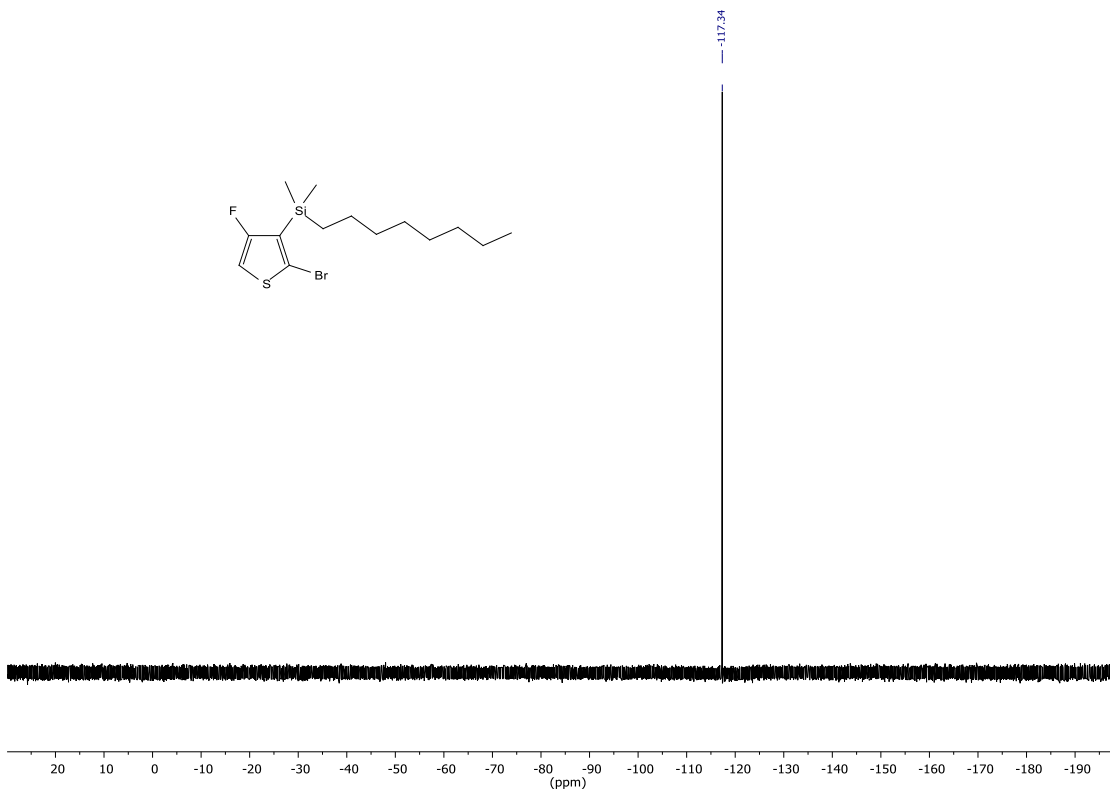


Figure 83 : Spectre RMN ^{19}F du 2-bromo-4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène

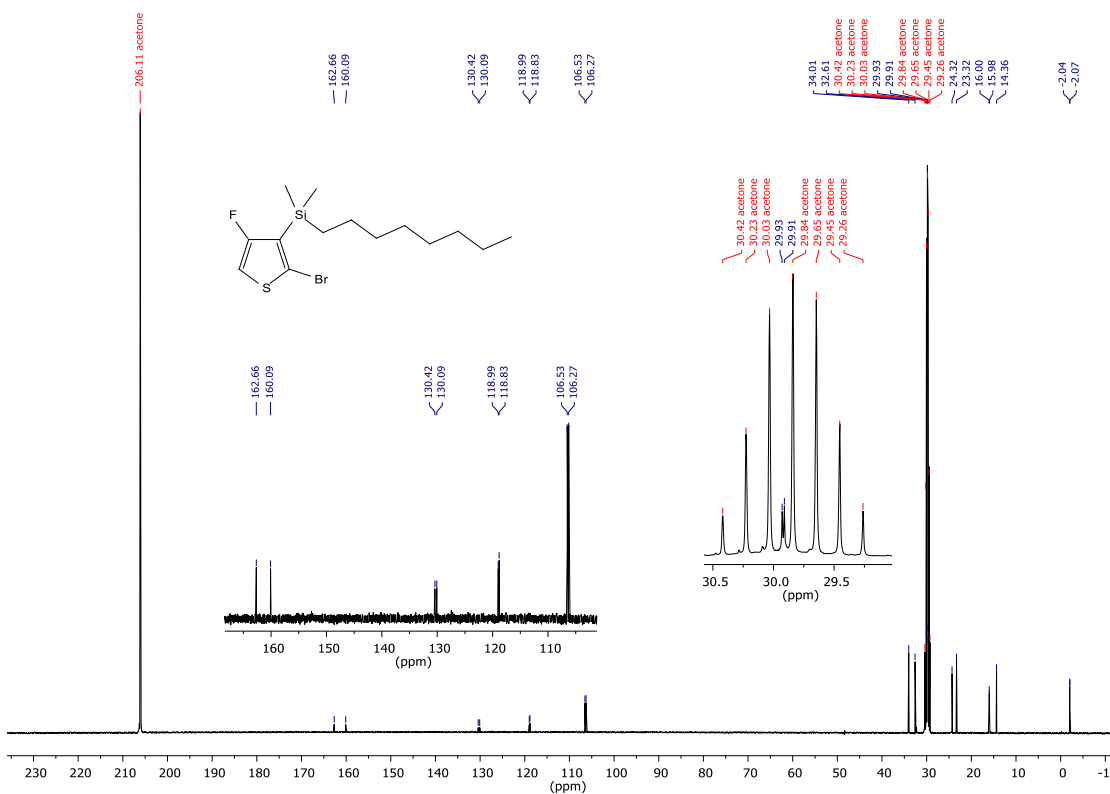


Figure 84 : Spectre RMN ^{13}C du 2-bromo-4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène

A2.9 Synthèse du 4,7-bis(4-(diméthyl-*n*-octylsilyl)-3-fluorothiophèn-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazole.

Dans un vial à microonde de 20 mL muni d'un agitateur magnétique a été placé le 4,7-bis(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazole (0,345 g, 0,889 mmol, 1 éq.), le Pd(PPh₃)₄ (0,052 g, 0,045 mmol, 0,05 éq.) ainsi que l'aliquat 336 (2 gouttes). Le vial a ensuite été scellé puis purgé par remplissage vide/argon (3x). Le composé 5-bromo-4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène (0,698 g, 1,99 mmol, 2.25 éq.) a ensuite pu être ajouté de même que le toluène (7,4 mL, [0,12]) et une solution de K₂CO₃ 2 M (1,1 mL, 2,2 mmol, 2,5 éq.) qui ont été préalablement dégazées séparément. La réaction a par la suite été chauffée à 120 °C pendant 24 heures. Après avoir refroidi à température ambiante, de l'eau a été ajoutée et le mélange réactionnel a été extrait au chloroforme (3x). Les phases organiques combinées ont été lavées au brine puis séchées au MgSO₄ anhydre. Après évaporation du solvant, le produit brut a été purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : 30 % CHCl₃/70 % hexanes) ce qui a permis d'obtenir sous forme d'huile orange le composé désiré (0,334 g, 56 %). RMN ¹H (400 MHz, Chloroforme-*d*) δ 8.19 (s, 2H), 7.39 (d, *J* = 4.1 Hz, 2H), 1.39 – 1.23 (m, 24H), 0.91 – 0.78 (m, 10H), 0.33 (s, 12H). RMN ¹⁹F (376 MHz, Chloroforme-*d*) δ -118.11 (d, *J* = 4.2 Hz). RMN ¹³C (101 MHz, Chloroforme-*d*) δ 160.71 (d, *J* = 261.8 Hz), 152.55, 132.41 (d, *J* = 15.3 Hz), 130.76 (d, *J* = 35.6 Hz), 127.37 (d, *J* = 13.0 Hz), 123.23 (dd, *J* = 5.4, 1.9 Hz), 117.26 (d, *J* = 15.0 Hz), 33.64, 32.08, 29.42, 23.86, 22.83, 15.58, 14.27, -2.77. SMHR calculé pour C₃₄H₅₀S₃Si₂F₂N₂ ((M+H)⁺) : 677,2716; trouvé : 677,2701 (différence : -2,15 ppm).

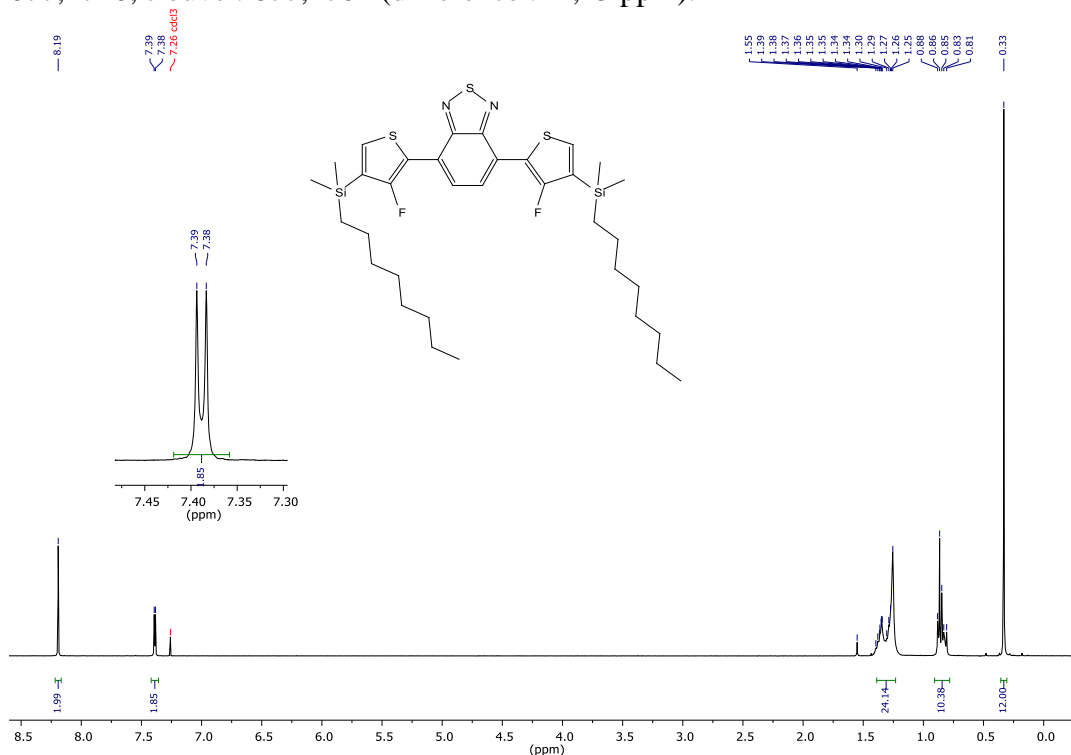


Figure 85 : Spectre RMN ¹H du 4,7-bis(4-(diméthyl-*n*-octylsilyl)-3-fluorothiophèn-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazole

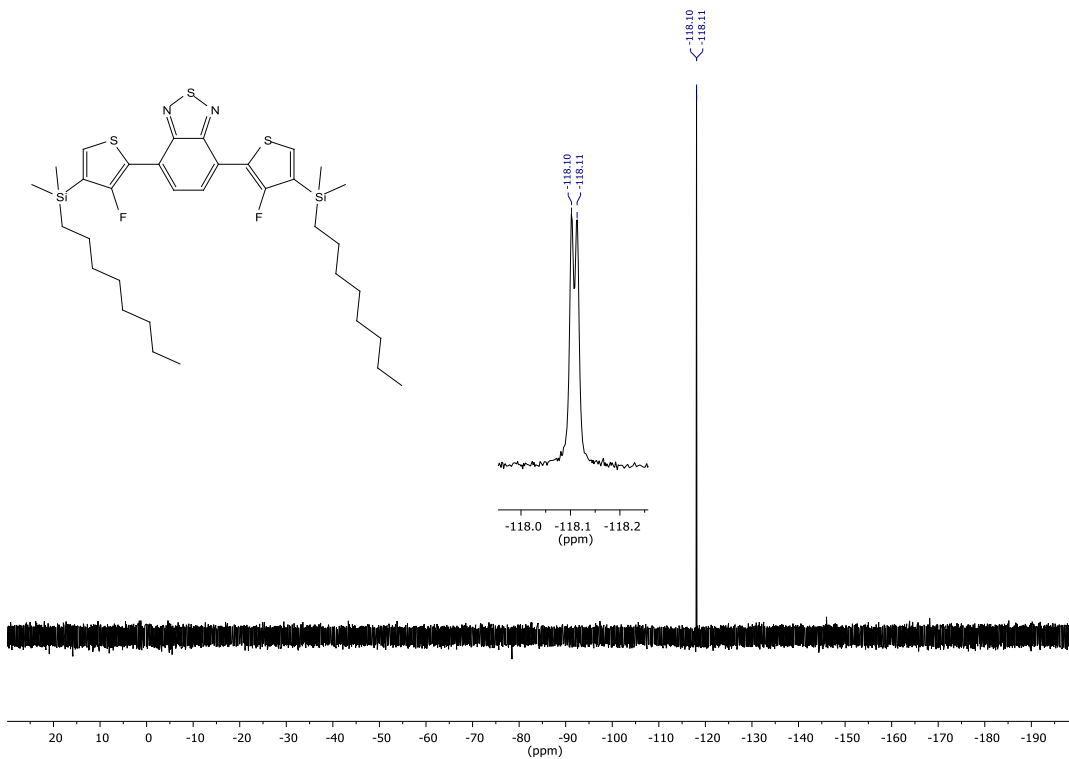


Figure 86 : Spectre RMN ^{19}F du 4,7-bis(4-(diméthyl-*n*-octylsilyl)-3-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole

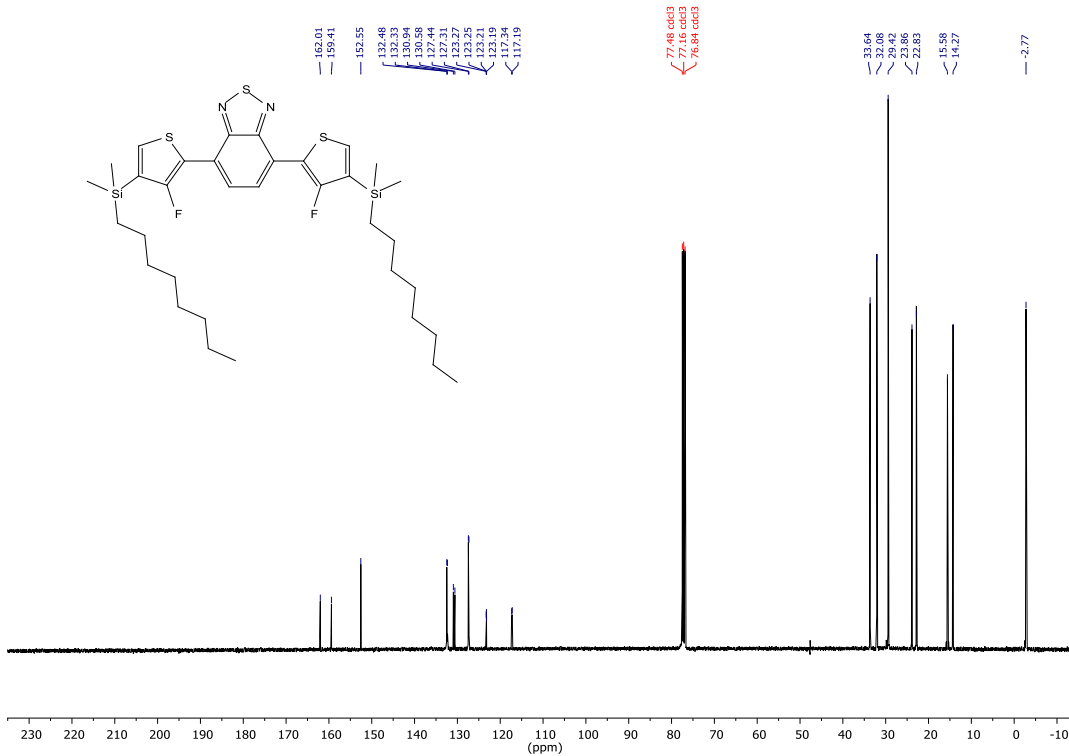


Figure 87 : Spectre RMN ^{13}C du 4,7-bis(4-(diméthyl-*n*-octylsilyl)-3-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole

A2.10 Synthèse du 4,7-bis(3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)-4-fluorothiophèn-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazole.

Ce dernier a été obtenu sous forme d'huile orange à 63 % de rendement après purification de la même façon que ce qui a été décrit précédemment pour le 4,7-bis(4-(diméthyl-*n*-octylsilyl)-3-fluorothiophèn-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazole, mais en utilisant plutôt le 2-bromo-4-fluoro-3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)thiophène. RMN ^1H (400 MHz, Chloroforme-*d*) δ 7.61 (s, 2H), 6.89 (d, $J = 1.2$ Hz, 2H), 1.29 – 1.15 (m, 24H), 0.87 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H), 0.63 – 0.55 (m, 4H), -0.06 (d, $J = 1.0$ Hz, 12H). RMN ^{19}F (376 MHz, Chloroforme-*d*) δ -118.03. RMN ^{13}C (101 MHz, Chloroforme-*d*) δ 162.48 (d, $J = 257.1$ Hz), 154.55, 142.82 (d, $J = 12.7$ Hz), 130.34 (d, $J = 1.6$ Hz), 130.18, 129.52 (d, $J = 32.1$ Hz), 104.59 (d, $J = 25.3$ Hz), 33.59, 32.06, 29.40, 29.38, 23.79, 22.82, 16.09 (d, $J = 1.7$ Hz), 14.27, -1.97 (d, $J = 2.0$ Hz). SMHR calculé pour $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{S}_3\text{Si}_2\text{F}_2\text{N}_2$ (M^{*+}) : 676,2637; trouvé : 676,2647 (différence : 1,43 ppm).

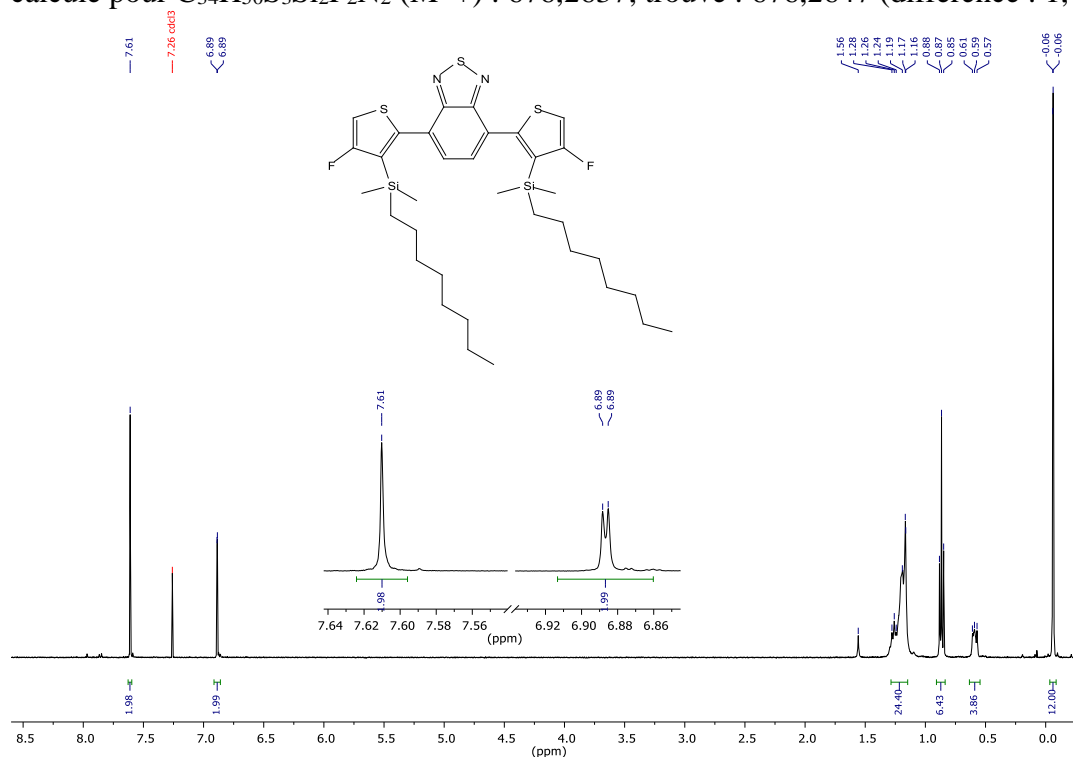


Figure 88 : Spectre RMN ^1H du 4,7-bis(3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)-4-fluorothiophèn-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazole

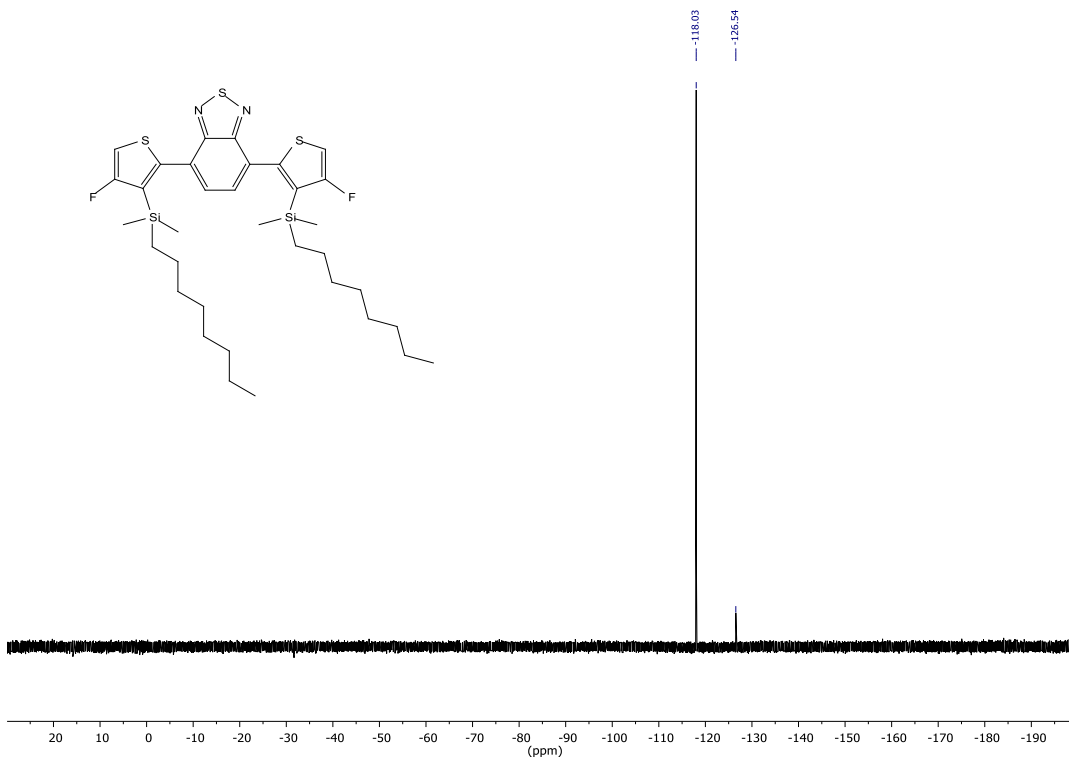


Figure 89 : Spectre RMN ^{19}F du 4,7-bis(3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)-4-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole

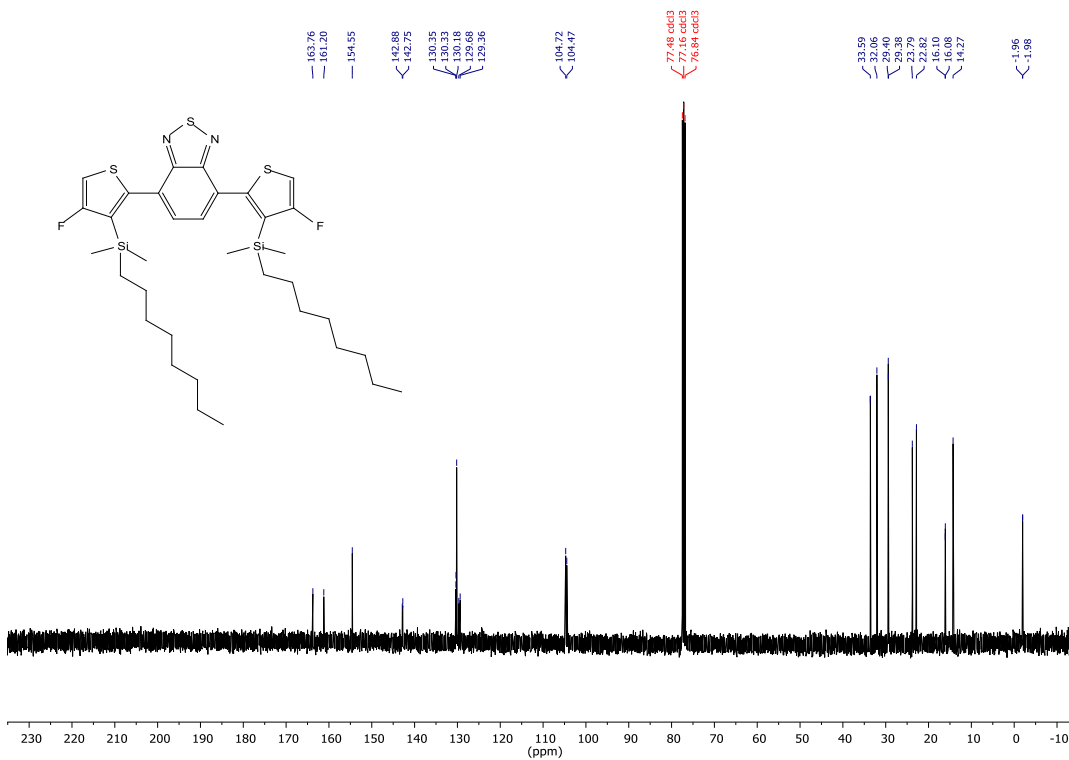


Figure 90 : Spectre RMN ^{13}C du 4,7-bis(3-(diméthyl-*n*-octylsilyl)-4-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole

A2.11 Synthèse du 4,7-bis(3-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (**M3**).

Dans un vial a microonde de 10 mL équipé d'un barreau magnétique a été ajouté l'acide trichloroacétique (0,713 g, 4,36 mmol, 11 eq.) avant d'être scellé puis mis sous atmosphère inerte par remplissage vide/argon. Le composé (**9**) (0,273 g, 0,403 mmol, 1 eq.) a été dilué dans le toluène (1,6 mL, [0,25]) puis ajouté au milieu réactionnel. Le mélange réactionnel a ensuite été chauffé à 135 °C jusqu'à ce qu'il ne reste plus de réactif de départ visible par CCM, soit après 3 heures. Après avoir refroidi à température ambiante, de l'eau a été ajoutée et le mélange réactionnel a été extrait à l'éther diéthylique (3x). Les phases organiques combinées ont été lavées au brine puis séchées au MgSO₄ anhydre. Après évaporation du solvant, le produit brut a été purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant: 30 % CHCl₃/70 % hexanes) puis recristallisé dans un mélange d'éther diéthylique, de chloroforme et de méthanol permettant ainsi d'obtenir le monomère **M3** sous forme de solide orange (0,130 g, 96 %). RMN ¹H (400 MHz, Chloroforme-*d*) δ 8.17 (s, 2H), 7.38 (dd, *J* = 5.6, 4.0 Hz, 2H), 6.97 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H). RMN ¹⁹F (376 MHz, Chloroforme-*d*) δ -124.35 (d, *J* = 4.0 Hz). RMN ¹³C (101 MHz, Chloroforme-*d*) δ 156.48 (d, *J* = 264.7 Hz), 152.35, 127.41 (d, *J* = 12.6 Hz), 126.06 (d, *J* = 10.7 Hz), 123.13 (dd, *J* = 5.2, 2.2 Hz), 117.85 (d, *J* = 27.3 Hz), 116.89 (d, *J* = 11.1 Hz). SMHR calculé pour C₁₄H₆F₂N₂S₃ (M^{*+}) : 335,9656; trouvé : 335,9661 (différence : 1,61 ppm). T_f : 182,2-183,5 °C.

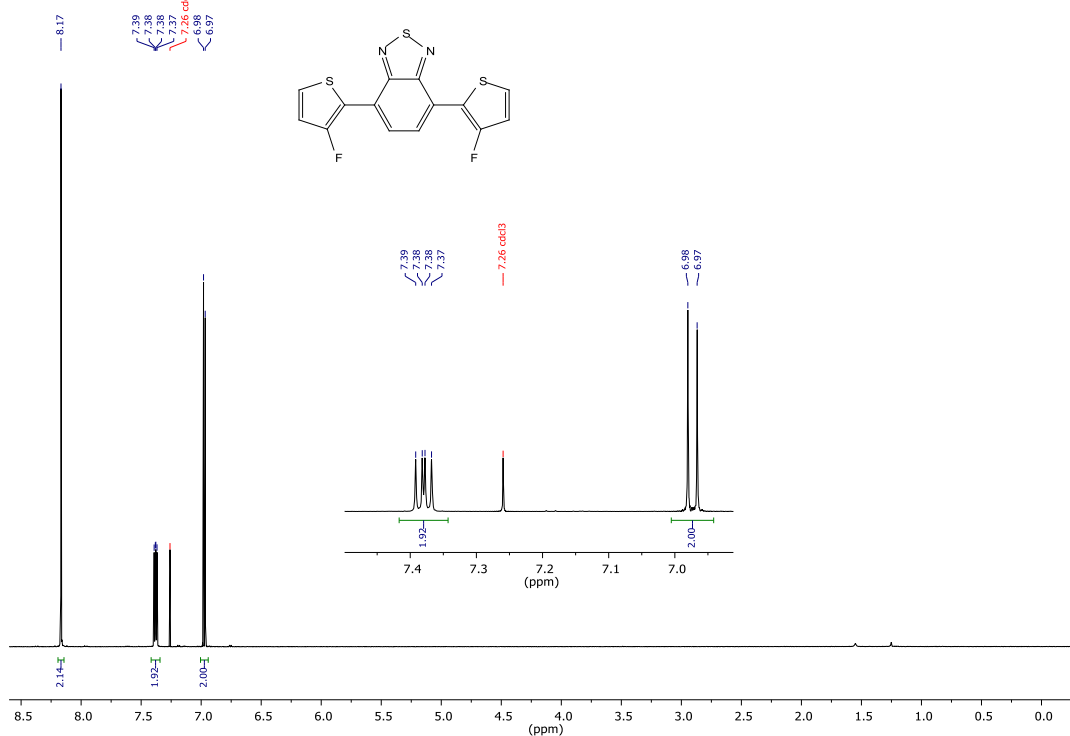


Figure 91 : Spectre RMN ¹H du 4,7-bis(3-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (**M3**)

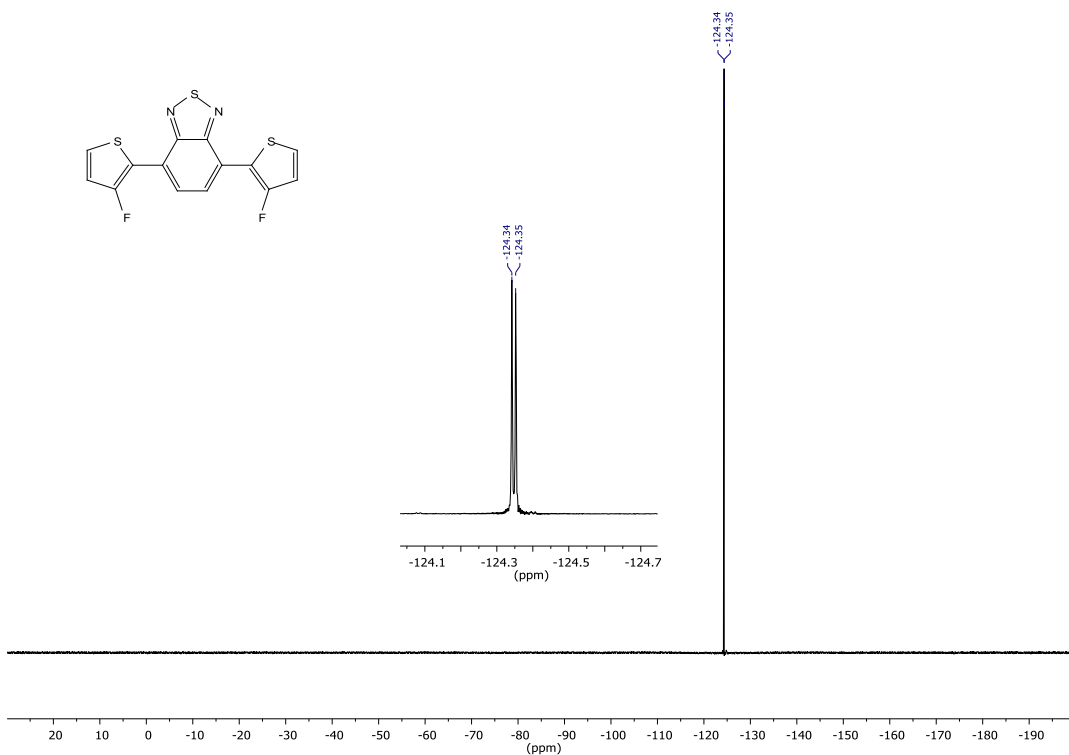


Figure 92 : Spectre RMN ^{19}F du 4,7-bis(3-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (M3)

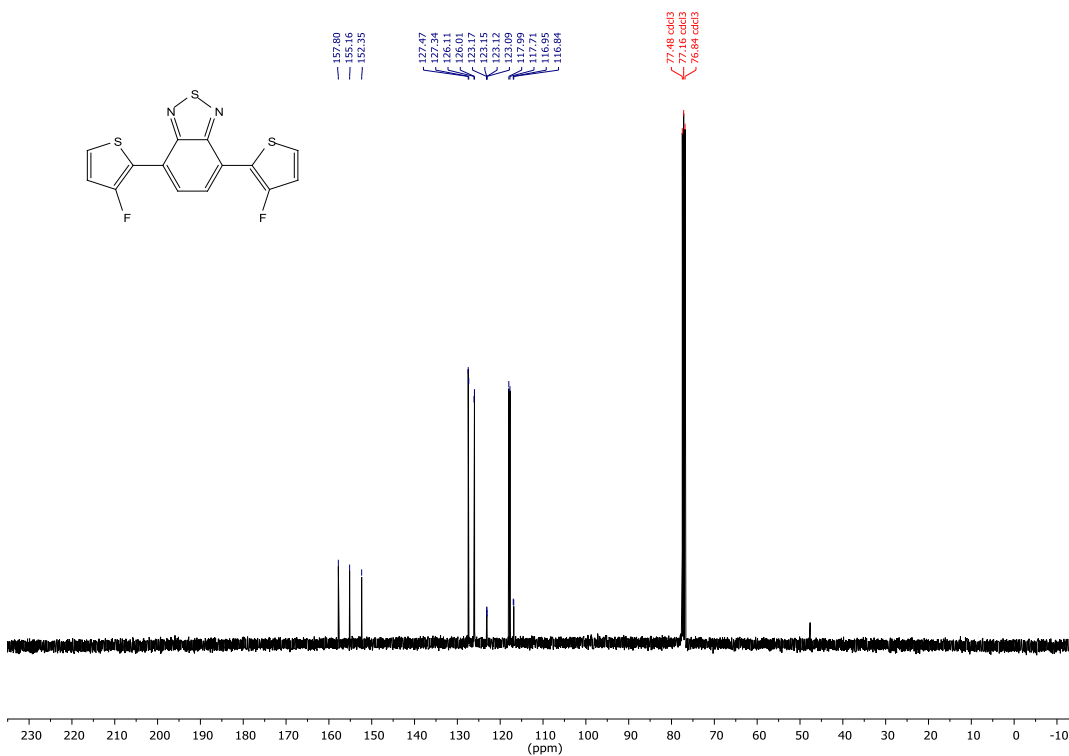


Figure 93 : Spectre RMN ^{13}C du 4,7-bis(3-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (M3)

A2.12 Synthèse du 4,7-bis(4-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (M4).

Dans un ballon muni d'un agitateur magnétique a été ajouté le composé (**10**) (0,091 g, 0,134 mmol, 1 équ.), le K_2CO_3 (0,117g, 0,845 mmol, 6 équ.) et le DMF (0,54 mL, [0,25]). Le mélange réactionnel a été laissé à température ambiante sous agitation jusqu'à ce qu'il ne reste plus de réactif de départ visible par CCM, soit après 48 heures. À la fin de la réaction, le milieu réactionnel a été dilué dans l'eau acidifiée à l'aide d'une solution d'HCl 1 M puis extrait à l'éther diéthylique (4x). Les phases organiques combinées ont ensuite été lavées au brine puis séchées au $MgSO_4$ anhydre. Après évaporation du solvant, le produit brut a été purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : 30 % chloroforme/70 % hexanes) puis recristallisé dans un mélange de solvant éther diéthylique/méthanol permettant ainsi d'obtenir le monomère **M4** sous forme de solide rouge (0,043 g, 95 %). RMN 1H (400 MHz, Chloroforme-*d*) δ 7.90 (d, $J = 1.7$ Hz, 2H), 7.81 (s, 2H), 6.83 (dd, $J = 1.5$ Hz, 2H). RMN ^{19}F (376 MHz, Chloroforme-*d*) δ -126.59 (d, $J = 0.9$ Hz). RMN ^{13}C (101 MHz, Chloroforme-*d*) δ 158.38 (d, $J = 258.6$ Hz), 152.35, 137.72 (d, $J = 8.8$ Hz), 125.93 (d, $J = 2.4$ Hz), 125.07, 117.67 (d, $J = 27.5$ Hz), 104.89 (d, $J = 20.4$ Hz). SMHR calculé pour $C_{14}H_6F_2N_2S_3$ (M^{*+}) : 335,9656; trouvé : 335,9660 (différence : 1,25 ppm). T_f : 119,0-120,0 °C.

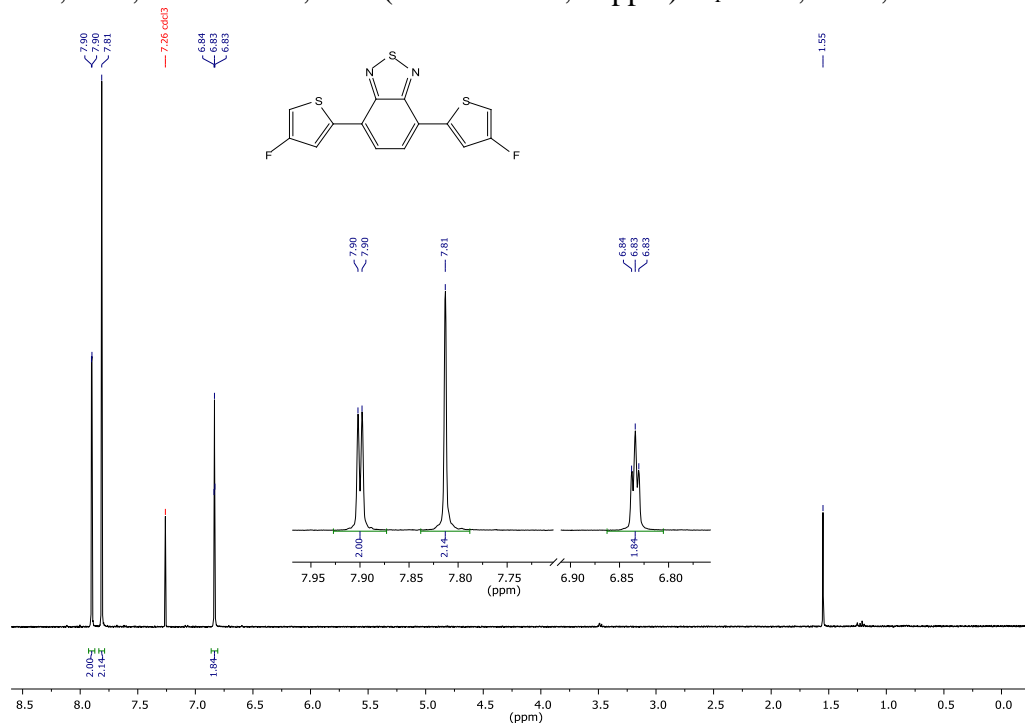


Figure 94 : Spectre RMN 1H du 4,7-bis(4-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (**M4**)

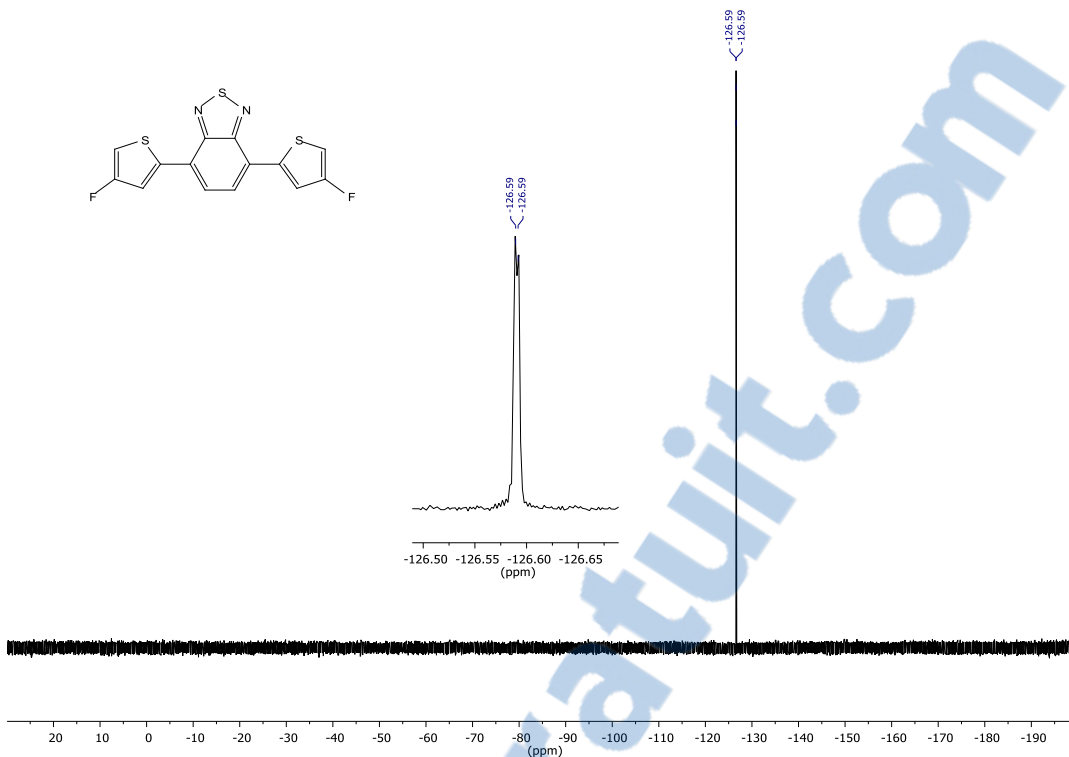


Figure 95 : Spectre RMN ^{19}F du 4,7-bis(4-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (M4)

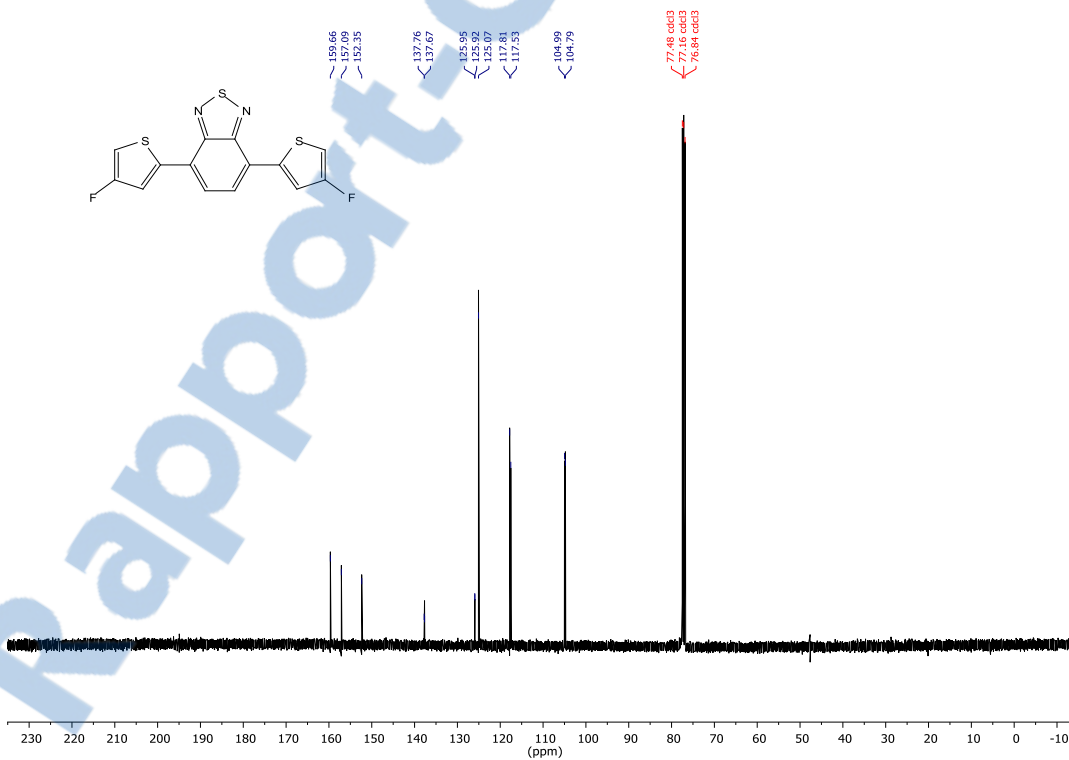


Figure 96 : Spectre RMN ^{13}C du 4,7-bis(4-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (M4)

A2.13 Synthèse du 1,4-dibromo-2,5-bis(2-octyldodécyloxy)phénylène (M5).

Dans un ballon équipé d'un agitateur magnétique et d'un réfrigérant a été ajouté le 2,5-dibromohydroquinone (12,3 g, 46,0 mmol, 1 éq.), le bromure de tétrabutylammonium (2,98 g, 9,24 mmol, 0,2 éq.), le toluène (184 mL, [0,25]) et une solution de KOH (50 % m/m, 11 mL, 180 mmol, 4 éq.) avant d'être chauffé à 110 °C sous agitation. Suite à cela, le 9-(bromométhyl)nonadécane (42,7 g, 115 mmol, 2,5 éq.) a été ajouté et la réaction a été laissée toute la nuit à cette température. Après être revenue à température ambiante, une solution de HCl 1 M a été ajoutée et le milieu réactionnel a été extrait à l'hexanes. Les phases organiques combinées ont été lavées à l'eau et au brine, puis séchées au MgSO₄ anhydre. Après évaporation du solvant, le produit brut a été purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : hexanes) permettant ainsi d'obtenir **M5** sous forme d'huile incolore à 70 % de rendement. Les spectres RMN ¹H et ¹³C obtenus étaient identiques à ceux précédemment rapportés pour ce composé.⁹⁰ SMHR calculé pour C₄₆H₈₄Br₂O₂ (M*+) : 826,4833; trouvé : 828,4833 (différence : 0,01 ppm).

Annexe 3 : Procédure générale pour la synthèse de P1-P4 par PHAD

A3.1 Synthèse de P1.

M5 (0,495 mmol, 1 éq.), **M1** (0,495 mmol, 1 éq.), Pd₂dba₃ (0,02 éq.), (o-OMePh)₃P (0,16 éq.), Cs₂CO₃ (3 éq.) et l'acide pivalique (1 éq.) ont été placés dans un vial à microonde avec un agitateur magnétique. Le vial a ensuite été scellé puis purgé par remplissage vide/argon (3x). Après cette purge, le THF anhydre préalablement dégazé (2 mL, [0,25]) a été ajouté et la réaction a été chauffée à 120 °C à l'aide d'un bain d'huile jusqu'à gélification du milieu réactionnel. La réaction a été retirée du bain chauffant et 2 mL de 1,2-dichlorobenzène ont été ajoutés avant de remettre le milieu réactionnel à chauffer à 120°C pendant 5 minutes afin de resolubiliser les chaînes polymères. Suite à cela, le milieu réactionnel a été versé dans un mélange de méthanol/eau acidifiée (HCl 1 M) (9:1), et le polymère solide a été récupéré par filtration en utilisant un filtre de nylon de 0,45 µm. La prochaine étape a été le lavage par soxhlet du polymère. La procédure générale pour le lavage par soxhlet consiste à utiliser successivement les solvants suivants : acétone, hexanes, dichlorométhane et finalement chlorobenzène. Cependant, le polymère **P1** a été entièrement solubilisé dans le dichlorométhane et donc le soxhlet au chlorobenzène n'a pas pu être effectué. La fraction dichlorométhane a été réduite par évaporation à un volume d'environ 5-10 mL puis précipitée dans le méthanol. Le polymère résultant a été récupéré par filtration en utilisant un filtre de nylon de 0,45 µm puis séché sous vide. Le polymère **P1** a donc été obtenu avec un rendement de 96 % (fraction dichlorométhane). RMN ¹H (500 MHz, 1,1,2,2-tétrachloroéthane-*d*₂ (TCE-*d*₂) à 90 °C) δ (ppm): 8.28 (br, s), 8.02 (br, s), 7.77 (br, s), 7.49 (br, s), 4.20 (br, s), 2.10 (br, s), 1.76 (br, s), 1.65 (br, s), 1.55 (br, s), 1.42-1.34 (br, m), 0.95 (br, s).

A3.2 Synthèse de P2.

Avec les monomères **M5** et **M2** à une concentration de 0,15 mol/L, le polymère **P2** a été obtenu de la même façon que **P1** avec un rendement de 93 % (fraction chlorobenzène). RMN ¹H (500 MHz, TCE-*d*₂ à 90 °C) δ (ppm): 8.33 (br, s), 7.67 (br, s), 4.20 (br, s), 2.13 (br, s), 1.77 (br, s), 1.68 (br, s), 1.53 (br, s), 1.32 (br, s), 0.95 (br, s). RMN ¹⁹F (470 MHz, TCE-*d*₂ à 90 °C) δ (ppm): -132.3 (br, s), -134.1 (br, s).

A3.3 Synthèse de P3.

Avec les monomères **M5** et **M3** à une concentration de 0,15 mol/L, le polymère **P3** a été obtenu de la même façon que **P1** avec un rendement de 90 % (fraction hexanes). RMN ¹H (500 MHz, TCE-*d*₂ à 90 °C) δ (ppm): 8.32 (br, s), 7.56 (br, s), 7.42 (br, s), 4.21 (br, s), 2.12 (br, s), 1.80-1.75 (br, m), 1.71-1.64 (br, m), 1.44-1.33 (br, m), 0.95 (br, s). RMN ¹⁹F (470 MHz, TCE-*d*₂ à 90 °C) δ (ppm): -122.3 (br, s), -124.1 (residual peak, s).

A3.4 Synthèse de P4.

Avec les monomères **M5** et **M4** à une concentration de 0,15 mol/L, le polymère **P4** a été obtenu de la même façon que **P1** avec un rendement de 94 % (fraction chlorobenzène). RMN ¹H (500 MHz, TCE-*d*₂ à 90 °C) δ (ppm): 8.09 (br, s), 7.98 (br, s), 7.67 (br, s), 4.17 (br, s), 2.08 (br, s), 1.74 (br, s), 1.63 (br, s), 1.52 (br, s), 1.32 (br, s), 0.94 (br, s). RMN ¹⁹F (470 MHz, TCE-*d*₂ à 90 °C) δ (ppm): -123.6 (br, s), -124.3 (residual peak, s), -126.1 (residual peak, s).

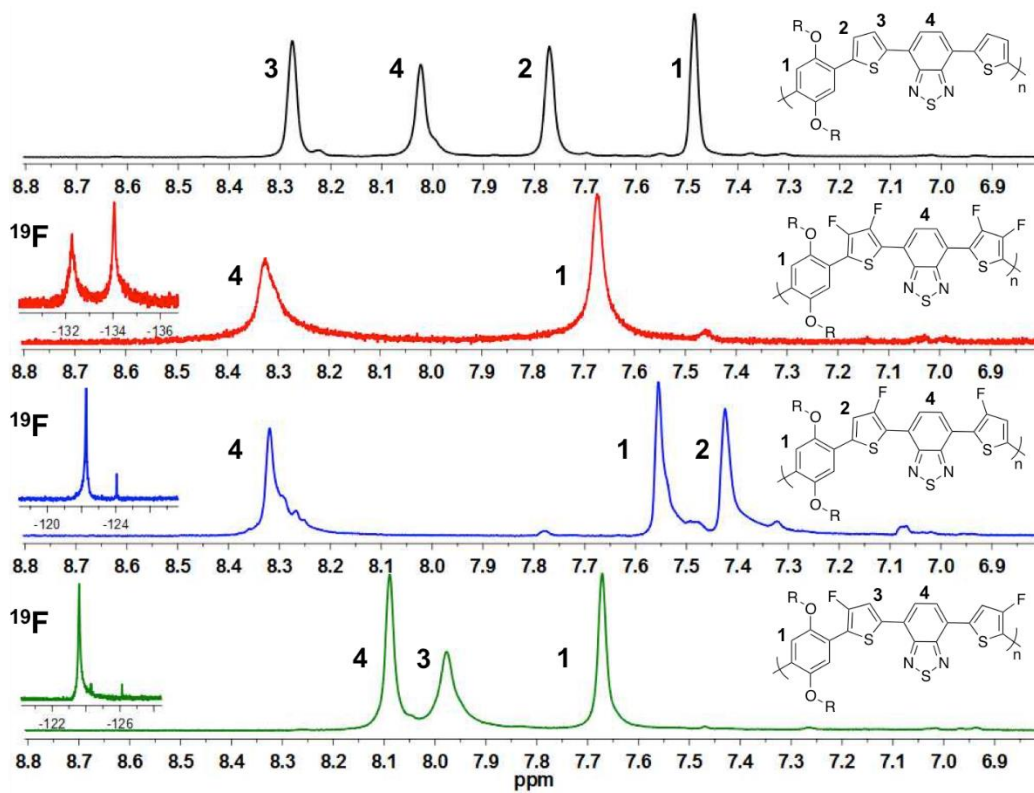


Figure 97 : Spectres RMN ^1H et ^{19}F de **P1** à **P4** dans le TCE- d_2 à 90 °C

Annexe 4 : Données cristallographiques

A4.1 Angles de torsion déterminés par diffraction de rayons X pour M2 (Numéro de dépôt du CCDC : 1547238)

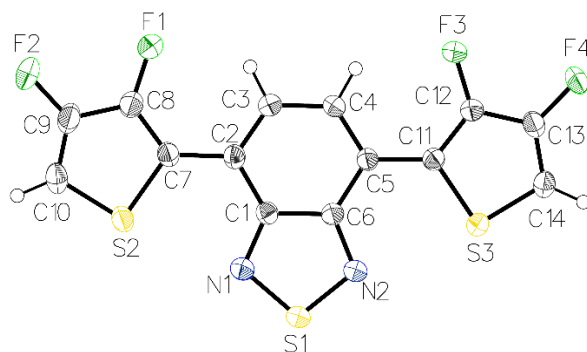


Figure 98 : Structure DRX du monomère **M2**

Tableau 5 : Angles de torsion pour le monomère M2

A	B	C	D	Angle/°	A	B	C	D	Angle/°
S2	C7	C8	F1	178.9(2)	F4	C13	C14	S3	179.1(2)
S2	C7	C8	C9	0.4(3)	C4	C5	C6	C1	-0.4(4)
C1	N1	S1	N2	-0.2(2)	C4	C5	C6	N2	-179.6(2)
C1	C2	C3	C4	0.4(4)	C4	C5	C11	S3	-176.5(2)
C1	C2	C7	S2	1.1(4)	C4	C5	C11	C12	1.5(4)
C1	C2	C7	C8	179.0(3)	C5	C11	C12	F3	2.0(4)
F1	C8	C9	F2	0.9(5)	C5	C11	C12	C13	-177.2(2)
F1	C8	C9	C10	-178.9(3)	C6	C1	N1	S1	0.2(3)
N1	C1	C2	C3	179.3(2)	C6	C1	C2	C3	-0.2(4)
N1	C1	C2	C7	0.0(4)	C6	C1	C2	C7	-179.5(2)
N1	C1	C6	N2	-0.1(3)	C6	N2	S1	N1	0.2(2)
N1	C1	C6	C5	-179.3(2)	C6	C5	C11	S3	2.1(4)
C2	C1	N1	S1	-179.4(2)	C6	C5	C11	C12	-179.9(3)
C2	C1	C6	N2	179.5(2)	C7	S2	C10	C9	0.2(3)
C2	C1	C6	C5	0.2(4)	C7	C2	C3	C4	179.7(3)
C2	C3	C4	C5	-0.7(4)	C7	C8	C9	F2	179.5(3)
C2	C7	C8	F1	0.7(5)	C7	C8	C9	C10	-0.3(4)
C2	C7	C8	C9	-177.7(3)	C8	C9	C10	S2	0.0(4)
S1	N2	C6	C1	-0.1(3)	C10	S2	C7	C2	177.9(2)
S1	N2	C6	C5	179.1(2)	C10	S2	C7	C8	-0.4(2)
F2	C9	C10	S2	-179.8(3)	C11	S3	C14	C13	1.0(2)
F3	C12	C13	F4	0.7(4)	C11	C5	C6	C1	-179.0(2)
F3	C12	C13	C14	-179.6(2)	C11	C5	C6	N2	1.8(4)
C3	C2	C7	S2	-178.2(2)	C11	C12	C13	F4	179.9(2)
C3	C2	C7	C8	-0.2(4)	C11	C12	C13	C14	-0.3(4)
C3	C4	C5	C6	0.6(4)	C12	C13	C14	S3	-0.6(3)
C3	C4	C5	C11	179.3(2)	C14	S3	C11	C5	177.2(2)
S3	C11	C12	F3	-179.7(2)	C14	S3	C11	C12	-1.2(2)
S3	C11	C12	C13	1.1(3)					

A4.2 Angles de torsion déterminés par diffraction de rayons X pour M3 (Numéro de dépôt du CCDC : 1547237)

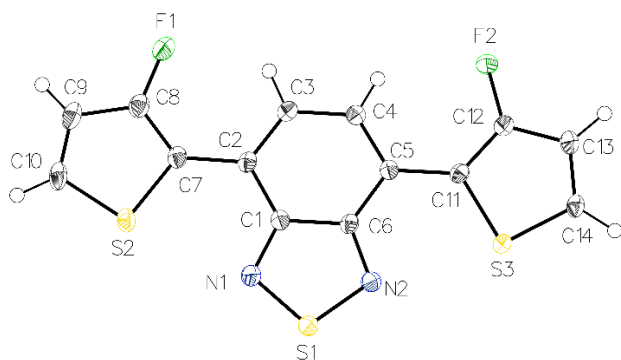


Figure 99 : Structure DRX du 4,7-bis(3-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (M3)

Tableau 6 : Angles de torsion pour le monomère **M3**

A	B	C	D	Angle/°	A	B	C	D	Angle/°
S1	N1	C1	C2	-179.01(13)	C3	C4	C5	C6	0.4(2)
S1	N1	C1	C6	0.21(17)	C3	C4	C5	C11	-179.55(15)
S1	N2	C6	C1	0.26(17)	C4	C5	C6	N2	-179.38(15)
S1	N2	C6	C5	179.97(13)	C4	C5	C6	C1	0.3(2)
S2	C7	C8	F1	-179.88(14)	C4	C5	C11	S3	-176.05(13)
S2	C7	C8	C9	-0.1(2)	C4	C5	C11	C12	3.3(3)
S3	C11	C12	F2	-179.32(13)	C5	C11	C12	F2	1.3(3)
S3	C11	C12	C13	-0.31(19)	C5	C11	C12	C13	-179.74(15)
F1	C8	C9	C10	179.89(16)	C6	C1	C2	C3	0.5(2)
F2	C12	C13	C14	179.07(15)	C6	C1	C2	C7	-178.94(14)
N1	S1	N2	C6	-0.13(13)	C6	C5	C11	S3	4.0(2)
N1	C1	C2	C3	179.64(16)	C6	C5	C11	C12	-176.69(16)
N1	C1	C2	C7	0.2(2)	C7	S2	C10	C9	0.00(15)
N1	C1	C6	N2	-0.3(2)	C7	C2	C3	C4	179.67(15)
N1	C1	C6	C5	179.96(14)	C7	C8	C9	C10	0.1(2)
N2	S1	N1	C1	-0.05(13)	C8	C9	C10	S2	-0.1(2)
C1	C2	C3	C4	0.3(2)	C10	S2	C7	C2	-178.94(14)
C1	C2	C7	S2	1.0(2)	C10	S2	C7	C8	0.06(13)
C1	C2	C7	C8	-177.75(17)	C11	S3	C14	C13	-0.39(14)
C2	C1	C6	N2	178.94(14)	C11	C5	C6	N2	0.6(2)
C2	C1	C6	C5	-0.8(2)	C11	C5	C6	C1	-179.71(14)
C2	C3	C4	C5	-0.8(3)	C11	C12	C13	C14	0.0(2)
C2	C7	C8	F1	-1.0(3)	C12	C13	C14	S3	0.27(19)
C2	C7	C8	C9	178.81(16)	C14	S3	C11	C5	179.84(14)
C3	C2	C7	S2	-178.35(13)	C14	S3	C11	C12	0.38(13)
C3	C2	C7	C8	2.9(3)					

A4.3 Angles de torsion déterminés par diffraction de rayons X pour M4 (Numéro de dépôt du CCDC : 1547239)

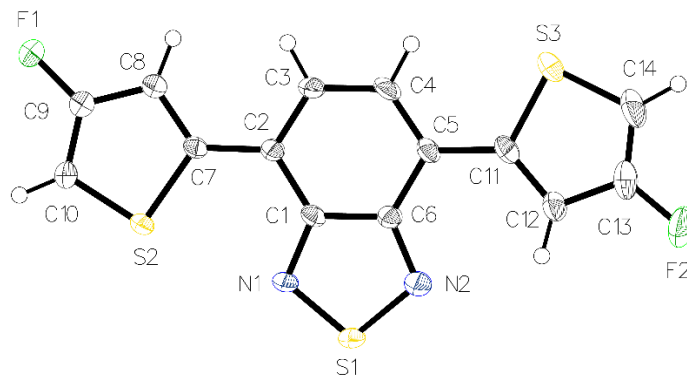


Figure 100 : Structure DRX du 4,7-bis(4-fluorothiophèn-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (M4)

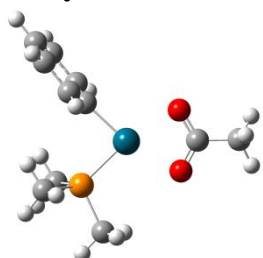
Tableau 7 : Angles de torsion pour le monomère **M4**

A	B	C	D	Angle/°	A	B	C	D	Angle/°
S1	N1	C1	C2	-180.0(2)	C4	C5	C6	N2	-178.9(3)
S1	N1	C1	C6	0.4(3)	C4	C5	C6	C1	1.8(4)
S1	N2	C6	C1	0.3(3)	C4	C5	C11	S3	-3.5(4)
S1	N2	C6	C5	-179.1(2)	C4	C5	C11	C12	178.2(3)
S2	C7	C8	C9	-0.2(3)	C5	C11	C12	C13	178.7(3)
S3	C11	C12	C13	0.3(3)	C6	C1	C2	C3	-0.9(4)
F1	C9	C10	S2	179.4(2)	C6	C1	C2	C7	179.1(2)
F2	C13	C14	S3	179.1(3)	C6	C5	C11	S3	176.2(2)
N1	S1	N2	C6	0.0(2)	C6	C5	C11	C12	-2.1(5)
N1	C1	C2	C3	179.5(3)	C7	S2	C10	C9	0.2(3)
N1	C1	C2	C7	-0.5(4)	C7	C2	C3	C4	-178.5(3)
N1	C1	C6	N2	-0.5(4)	C7	C8	C9	F1	-179.4(3)
N1	C1	C6	C5	178.9(2)	C7	C8	C9	C10	0.4(4)
N2	S1	N1	C1	-0.2(2)	C8	C9	C10	S2	-0.4(4)
C1	C2	C3	C4	1.5(4)	C10	S2	C7	C2	-180.0(2)
C1	C2	C7	S2	9.5(4)	C10	S2	C7	C8	0.0(2)
C1	C2	C7	C8	-170.5(3)	C11	S3	C14	C13	0.3(3)
C2	C1	C6	N2	179.9(2)	C11	C5	C6	N2	1.3(4)
C2	C1	C6	C5	-0.7(4)	C11	C5	C6	C1	-178.0(2)
C2	C3	C4	C5	-0.4(5)	C11	C12	C13	F2	-179.3(3)
C2	C7	C8	C9	179.8(3)	C11	C12	C13	C14	-0.1(4)
C3	C2	C7	S2	-170.5(2)	C12	C13	C14	S3	-0.2(4)
C3	C2	C7	C8	9.5(4)	C14	S3	C11	C5	-178.9(2)
C3	C4	C5	C6	-1.2(4)	C14	S3	C11	C12	-0.4(2)
C3	C4	C5	C11	178.5(3)					

Annexe 5: Données computationnelles

A5.1 Coordonnées cartésiennes pour les espèces calculées

Catalyseur modèle

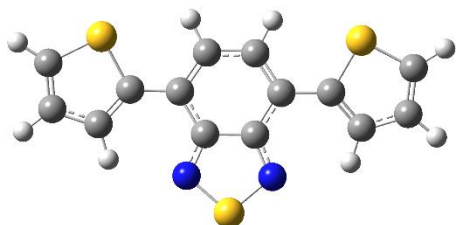


Pd	2.43414400	3.30462500	17.78838900
P	0.83172300	4.69522000	18.65852500
C	2.27207100	4.33427400	16.04987100
C	3.14732900	5.99637300	14.52211100
H	3.82868200	6.81650200	14.32555700
C	1.41936400	3.88190900	15.04248100
H	0.75003700	3.04828300	15.22213500
C	3.13120100	5.40071000	15.78328500
H	3.80827700	5.76401700	16.54794200
C	1.43675000	4.47918200	13.78192400
H	0.77733100	4.10933100	13.00483000
C	2.29806700	5.53952700	13.51927900
H	2.31116600	6.00241500	12.53996600
O	2.99815000	1.87017500	19.39475900
O	3.96313800	1.72794700	17.41625600
C	3.82307300	1.31128800	18.60467900
C	4.66124000	0.15509200	19.08795100
H	4.26164400	-0.24921800	20.01610700
H	4.70606100	-0.61899800	18.32186000
H	5.68122900	0.50541400	19.26284800
C	1.18202100	6.50502800	18.68740400
H	1.28140700	6.86965500	17.66606300
H	0.37881500	7.04480000	19.19282900
H	2.12095300	6.68379400	19.21140300
C	-0.84910000	4.59127800	17.90811800
H	-1.55152900	5.23570500	18.44034400
H	-0.79681800	4.89272700	16.86269300
H	-1.20055900	3.56052700	17.95451000
C	0.54980400	4.27281700	20.43224600
H	-0.22198300	4.90954000	20.86957300

H	0.25349300	3.22715600	20.50983800
H	1.48234200	4.39468200	20.98258600

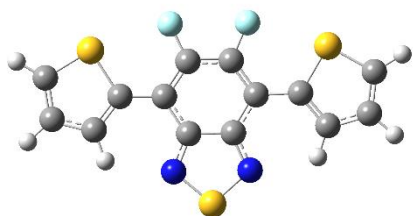
Monomères

DTBT-H



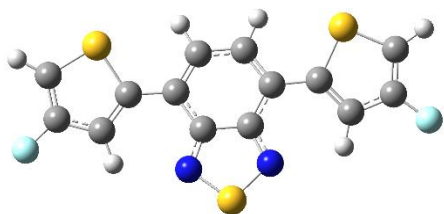
C	1.54354400	-0.26960400	1.55008300
C	2.92290800	0.05210900	1.46286700
C	0.99788600	-0.61754000	0.35123500
C	3.43964300	-0.05403600	0.19269800
S	2.16849500	-0.55716500	-0.92686800
H	3.52459400	0.35778900	2.30334300
C	4.79678400	0.17135300	-0.28310200
C	5.20994400	-0.19393800	-1.54889500
C	5.81187100	0.79093200	0.52785000
C	6.51391200	0.01540900	-2.04327800
C	7.16161700	1.00739700	0.01612100
C	7.52722600	0.60984700	-1.31802700
N	5.65007600	1.22585300	1.77502900
N	7.96601000	1.59735700	0.89688300
S	7.08901700	1.85710000	2.26549100
C	8.86154300	0.81739600	-1.86158100
C	10.02611700	1.17606200	-1.22394900
S	9.17153800	0.59481300	-3.58689300
C	11.14933000	1.26311500	-2.08684100
H	10.06331600	1.37407900	-0.16504200
C	10.85075900	0.97785700	-3.38511400
H	11.50681200	0.97308600	-4.24070800
H	6.71914800	-0.32876200	-3.04929700
H	4.50665600	-0.68413600	-2.21049400
H	-0.01895900	-0.90097500	0.13178000
H	12.14160600	1.52992700	-1.75080300
H	0.98056800	-0.24091400	2.47254800

DTBT-benzoF2



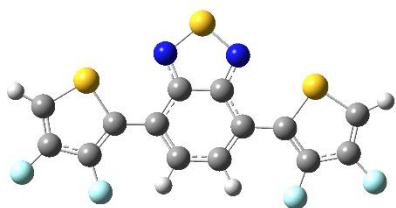
C	1.54360300	-0.18331200	1.58404000
C	2.91101700	0.14672000	1.43408500
C	0.98502600	-0.67056700	0.43927100
C	3.40876900	-0.08617800	0.16826300
S	2.12219900	-0.74032500	-0.85956500
H	3.52137700	0.54609200	2.22636900
C	4.76309000	0.13748500	-0.31486400
C	5.17869100	-0.13515300	-1.59706700
C	5.81477300	0.70057800	0.50113800
C	6.49226500	0.06364700	-2.08984600
C	7.17228100	0.89862400	-0.00521400
C	7.53851200	0.58963600	-1.36890800
N	5.67796600	1.06187800	1.77068300
N	7.99384100	1.41046200	0.90266400
S	7.13632800	1.61906100	2.29224500
C	8.87764700	0.78907600	-1.90247400
C	9.98336500	1.29455800	-1.24983200
S	9.30902800	0.39730500	-3.57577600
C	11.14345700	1.36787700	-2.05613900
H	9.95014300	1.60143500	-0.21813000
C	10.93645300	0.92217300	-3.32827400
H	11.64277500	0.86756800	-4.14154800
H	-0.03038000	-0.99539600	0.27574400
H	12.09450200	1.73844900	-1.70042900
H	0.99880400	-0.06180500	2.50964700
F	6.66603300	-0.28948200	-3.37463600
F	4.31891800	-0.65194100	-2.49120800

DTBT-3-F



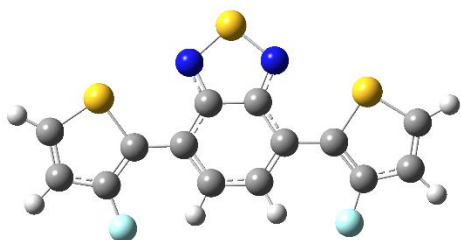
C	1.56744100	-0.28145300	1.52608000
C	2.94510000	0.02906600	1.47090000
C	0.98771700	-0.59296100	0.33819200
C	3.44319500	-0.04684300	0.19334100
S	2.16254500	-0.50134100	-0.93627300
H	3.53424000	0.30320400	2.33043100
C	4.80073500	0.17106000	-0.28350100
C	5.21551000	-0.21468200	-1.54235600
C	5.80869600	0.80641600	0.52208900
C	6.51955800	-0.00593500	-2.03670700
C	7.15648300	1.02186000	0.01124100
C	7.52464600	0.60698500	-1.31581400
N	5.64105100	1.25693300	1.76297300
N	7.95681000	1.62722900	0.88528900
S	7.07585200	1.90037000	2.24819100
C	8.85828300	0.81960200	-1.85799400
C	10.01946800	1.16047200	-1.20877100
S	9.16055900	0.62089100	-3.58781400
C	11.11901900	1.24810900	-2.09230900
H	10.08327800	1.34924700	-0.14986900
C	10.84642600	0.98744900	-3.39683700
H	11.51849600	1.00250500	-4.23803800
F	0.89070200	-0.26494400	2.68941900
F	12.34928400	1.57002500	-1.65117300
H	6.73215200	-0.36846200	-3.03479300
H	4.51666900	-0.72358700	-2.19459000
H	-0.03885500	-0.85107600	0.14051800

DTBT-3,4-F2



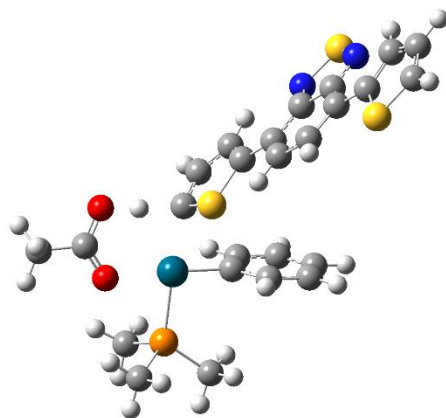
C	1.69296700	-1.65849300	0.90420300
C	3.01541800	-1.61197400	0.40678400
C	1.13397100	-0.43461300	1.06356800
C	3.50453000	-0.34816600	0.17512000
S	2.23931000	0.81686200	0.58722900
C	4.82862500	0.03368600	-0.29133300
C	5.86979600	-0.86906400	-0.41220200
C	5.15423400	1.38114800	-0.66302400
C	7.15998000	-0.52286000	-0.87236000
C	6.48132900	1.73751000	-1.13486200
C	7.52318000	0.75708800	-1.25163900
N	4.32087600	2.41520300	-0.61245700
N	6.60493400	3.02855100	-1.42505700
S	5.15184200	3.74278300	-1.12230200
C	8.85567600	1.08946200	-1.73189200
C	9.89441600	0.23599100	-2.02001000
S	9.40905700	2.74571800	-2.01394700
C	11.08817200	0.86751200	-2.43798500
C	10.99526500	2.21835300	-2.48398100
H	11.75358300	2.92536700	-2.77573300
H	0.14309800	-0.19899100	1.41382600
F	1.08853100	-2.82387700	1.17159700
F	3.69668700	-2.74934800	0.19286400
F	9.83477300	-1.10268200	-1.93121100
F	12.17952400	0.15747500	-2.75386700
H	5.71036500	-1.90074400	-0.13935400
H	7.88966700	-1.31630100	-0.91848100

DTBT-4-F



C	1.68997700	-1.68961200	0.91102500
C	3.00839000	-1.60729700	0.41851200
C	1.14271400	-0.45088400	1.05369200
C	3.50084700	-0.34406600	0.17476900
S	2.22642500	0.81313300	0.57567700
C	4.82512900	0.03968800	-0.29057900
C	5.88148600	-0.85030900	-0.36616500
C	5.13795700	1.37762800	-0.70726900
C	7.17232800	-0.50285800	-0.82376900
C	6.46678000	1.73546200	-1.17756100
C	7.52412600	0.76637500	-1.24700900
N	4.28993900	2.40116200	-0.70441700
N	6.57605900	3.01679400	-1.51359700
S	5.10954800	3.72078600	-1.25305800
C	8.85779000	1.09894300	-1.72483400
C	9.90187000	0.24971000	-2.01891900
S	9.42171800	2.75239600	-1.99413100
C	11.10968700	0.84879500	-2.43124400
C	10.99866900	2.20568100	-2.45773700
H	11.75021300	2.92604000	-2.73824400
H	0.15266500	-0.20023700	1.39925300
F	3.72191500	-2.73357400	0.20335200
F	9.80824300	-1.09481800	-1.93384800
H	5.73288700	-1.87289600	-0.05592700
H	7.91437700	-1.28600100	-0.83035600
H	1.19666000	-2.62428100	1.13314500
H	11.99279400	0.28494800	-2.69299900

A5.2 État de transition pour l'activation des protons en α par CMD



TS2CH-DTBT-H2

Pd	-1.06451900	-0.03172900	-0.33638500
C	-0.45380100	3.87570400	1.36776000
C	-0.83279700	2.55085300	1.15112800
C	-0.48102200	1.89251200	-0.02876700
C	0.25866000	2.58477600	-0.98735400
C	0.63568600	3.91046700	-0.77141200
C	0.27904100	4.56203800	0.40477300
O	-1.87676300	-2.10249300	-0.63933900
C	-1.29677900	-3.09666000	-0.14395300
P	-3.16521200	0.74018400	-1.11601200
O	-0.18430000	-3.04255600	0.48119600
H	-1.39575400	2.03426400	1.92069600
H	1.21546300	4.43087700	-1.52566400
H	0.57525900	5.59050400	0.57238300
H	-0.72982800	4.36732300	2.29411300
H	0.56142000	2.09361700	-1.90413400
C	-1.91333500	-4.46834900	-0.29011300
H	-2.93164000	-4.39609400	-0.66489900
H	-1.31106700	-5.05265900	-0.98910100
H	-1.89529700	-4.98765700	0.66804800
H	0.28252500	-1.91255600	0.43086600
C	-3.71372200	-0.18117200	-2.61880100
H	-4.74216400	0.07142800	-2.88498800
H	-3.05577800	0.06471500	-3.45265500
H	-3.63049700	-1.24841900	-2.41793000
C	-4.52160300	0.41481800	0.09622400

H	-5.49605000	0.68298500	-0.31769300
H	-4.51511400	-0.64350200	0.35582000
H	-4.34493100	0.99498900	1.00205400
C	-3.41776600	2.50787800	-1.57305400
H	-4.44514700	2.67965300	-1.89973300
H	-3.19247700	3.14095000	-0.71579600
H	-2.73122000	2.77616000	-2.37555500
C	1.54198600	-0.23228900	1.52246700
C	2.90302200	0.11493200	1.43904900
C	0.95457200	-0.68625200	0.35098700
C	3.44024400	-0.06019700	0.17648700
S	2.19250500	-0.67023600	-0.90099800
H	3.48751400	0.47903200	2.26863600
C	4.79909700	0.17089800	-0.28717000
C	5.21050900	-0.17356100	-1.56115500
C	5.82060500	0.77161400	0.53278500
C	6.51467300	0.03345900	-2.05209900
C	7.17121300	0.98982100	0.02159000
C	7.53280200	0.61094600	-1.31870200
N	5.66595100	1.18634700	1.78734700
N	7.98163500	1.56062300	0.90952200
S	7.10881300	1.80175700	2.28482500
H	0.98445200	-0.16248300	2.44825400
H	4.50008400	-0.64172100	-2.23055700
H	6.71684600	-0.29478400	-3.06418100
C	8.86695000	0.81983700	-1.86140600
C	10.03344000	1.16981900	-1.22218400
S	9.17472200	0.61317700	-3.58958700
C	11.15571300	1.26303200	-2.08575000
H	10.07183600	1.35704300	-0.16137300
C	10.85522700	0.99109200	-3.38643000
H	12.14899900	1.52435200	-1.74818900
H	11.51042200	0.99274300	-4.24269000

TS2CH-DTBT-benzoF2

Pd	-1.08795200	0.09544000	-0.15321200
C	-0.41513500	4.26856600	0.67089100
C	-0.80726300	2.93216100	0.74962000
C	-0.49943000	2.03812700	-0.27723500
C	0.20669700	2.50616200	-1.38541900
C	0.59694400	3.84328000	-1.46458100
C	0.28608700	4.72983900	-0.43870400

O	-1.90091200	-1.98876700	-0.01045200
C	-1.33273400	-2.84080100	0.71295800
P	-3.19850400	0.67767800	-1.05248900
O	-0.23382900	-2.63962300	1.33062700
H	-1.34624900	2.59424400	1.62784900
H	1.15035600	4.18805500	-2.33102400
H	0.59222400	5.76721000	-0.50015800
H	-0.65713500	4.94676500	1.48175400
H	0.47359300	1.83124900	-2.18976000
C	-1.95041500	-4.21002000	0.87508700
H	-2.95329900	-4.23358200	0.45537200
H	-1.32445200	-4.94261000	0.36136600
H	-1.97245200	-4.48384500	1.93006000
H	0.25033500	-1.55632600	1.00378100
C	-3.50804900	2.34922900	-1.76450700
H	-4.52815200	2.42280800	-2.14639000
H	-3.34616500	3.10783700	-0.99978500
H	-2.80137200	2.53573200	-2.57262300
C	-3.68381900	-0.47240000	-2.41262600
H	-4.71645000	-0.30182500	-2.72408000
H	-3.02183000	-0.32424000	-3.26610000
H	-3.56556500	-1.49521800	-2.05711800
C	-4.56387300	0.47344100	0.17560000
H	-5.53889700	0.64321000	-0.28606900
H	-4.52308700	-0.53786400	0.57902200
H	-4.42700500	1.17971500	0.99461600
C	1.59307800	0.29288900	1.62367300
C	2.95118800	0.57208100	1.40446500
C	0.95152600	-0.41470600	0.61712500
C	3.42819800	0.09162700	0.19420300
S	2.11652300	-0.72396200	-0.65293500
H	3.57877300	1.09725600	2.10499200
C	4.78239400	0.18971600	-0.32550000
C	5.13776900	-0.15001400	-1.61132900
C	5.90099700	0.68182500	0.44821300
C	6.44881400	-0.06939200	-2.14163700
C	7.25329000	0.76753100	-0.10185800
C	7.55373800	0.39212200	-1.46449800
N	5.83184400	1.07393300	1.71383700
N	8.13984900	1.23174900	0.76998100
S	7.34275500	1.52944300	2.18013100
H	1.08039800	0.59806000	2.52705800
C	8.88885400	0.46871600	-2.03860700

C	10.05703100	0.86042600	-1.41746500
S	9.23001300	0.05552900	-3.72770800
C	11.19358600	0.83350200	-2.25964800
H	10.08400700	1.15991100	-0.38335800
C	10.90674500	0.42393900	-3.52836800
H	12.18586900	1.10851900	-1.93073800
H	11.57963100	0.31142400	-4.36372500
F	4.21769300	-0.61672200	-2.47006500
F	6.55996900	-0.46722500	-3.42109300

TS2CH-DTBT-3-F

Pd	-1.08816800	0.05595500	-0.20971900
C	0.01460400	4.17978800	0.36307900
C	-0.45746900	2.88047100	0.55039800
C	-0.38824200	1.94476500	-0.48254700
C	0.16202200	2.33170200	-1.70493400
C	0.63226800	3.63189400	-1.89178900
C	0.55688900	4.56178300	-0.85989200
O	-2.02444700	-1.96044500	0.06082400
C	-1.41707600	-2.89944200	0.63032800
P	-3.22819300	0.72812000	-0.95352000
O	-0.21634400	-2.82967900	1.05262200
H	-0.86106600	2.60127100	1.51673500
H	1.06071500	3.91393300	-2.84722500
H	0.92365700	5.57081300	-1.00462800
H	-0.03930800	4.89109800	1.17974000
H	0.24070900	1.62169900	-2.51993500
C	-2.12594600	-4.21675100	0.84762100
H	-1.56168900	-5.01596200	0.36463500
H	-2.15297200	-4.43941200	1.91552500
H	-3.13740200	-4.18272100	0.44997400
H	0.28465700	-1.72190600	0.79310100
C	-3.55287900	2.44150400	-1.54754900
H	-4.59658200	2.55463700	-1.84683200
H	-3.31900500	3.15108700	-0.75472500
H	-2.90289700	2.66261200	-2.39340000
C	-3.82069100	-0.33886000	-2.33862200
H	-4.86272700	-0.12552600	-2.58597800
H	-3.20029200	-0.16863100	-3.21877200
H	-3.71750500	-1.38083800	-2.03786500
C	-4.50530900	0.46980800	0.35473400
H	-5.50940600	0.66022700	-0.03025800

H	-4.43551900	-0.55844000	0.70789500
H	-4.30838200	1.13870200	1.19262300
C	1.53866300	0.11446900	1.55233700
C	2.89693600	0.45233000	1.45520100
C	0.94360300	-0.55363300	0.50241500
C	3.43754900	0.04516500	0.25310100
S	2.20718600	-0.76925500	-0.70417300
H	3.45135600	0.96114400	2.22649800
C	4.79586900	0.20320100	-0.24009400
C	5.13020500	-0.03342800	-1.55958200
C	5.89041100	0.61104200	0.60112000
C	6.43631700	0.09359600	-2.07258900
C	7.24232600	0.73962900	0.07031200
C	7.52739200	0.46732000	-1.31286400
N	5.80990600	0.89408000	1.89858900
N	8.13153000	1.11683200	0.98587900
S	7.32174200	1.29609900	2.40809000
C	8.86753400	0.57427500	-1.86931400
C	9.99247300	1.14986600	-1.33112300
S	9.22356000	-0.07905500	-3.47290200
C	11.10331200	1.06683000	-2.20071000
H	10.02568400	1.60289600	-0.35408700
C	10.87538500	0.44899300	-3.38821600
H	11.56732000	0.26599200	-4.19271300
F	0.84497500	0.42986600	2.66622600
F	12.30253000	1.57387500	-1.85721300
H	4.35000900	-0.31961800	-2.25348800
H	6.57226500	-0.10351600	-3.12886500

TS2CH-DTBT-3,4-F2

Pd	-1.13092300	0.06271400	-0.15786600
C	-0.03284300	4.20993200	0.20534800
C	-0.50571500	2.92168200	0.45655000
C	-0.44841800	1.94065900	-0.53385600
C	0.08709400	2.26913300	-1.77933300
C	0.55699600	3.55878700	-2.02995200
C	0.49574700	4.53427900	-1.04005700
O	-2.04771800	-1.93956900	0.23865700
C	-1.42913000	-2.83467900	0.86473900
P	-3.28434100	0.69643700	-0.88179000
O	-0.22444400	-2.72999300	1.26804900
H	-0.89980400	2.68740300	1.43859400

H	0.97499800	3.79617200	-3.00190600
H	0.86326400	5.53461600	-1.23441000
H	-0.07523300	4.95742400	0.98958900
H	0.15728500	1.52188000	-2.56093900
C	-2.12731000	-4.13845200	1.17584900
H	-1.58618900	-4.95889600	0.70156900
H	-2.10322900	-4.31455300	2.25223200
H	-3.15573200	-4.12097300	0.82325000
H	0.27517100	-1.64870000	0.91090500
C	-3.63286800	2.38557000	-1.52809500
H	-4.68147900	2.47738800	-1.81730000
H	-3.39720600	3.12368000	-0.76241000
H	-2.99593500	2.58502300	-2.38907600
C	-3.88385200	-0.42344000	-2.22075400
H	-4.93065800	-0.22704700	-2.46186800
H	-3.27584000	-0.27927700	-3.11403800
H	-3.76844100	-1.45340200	-1.88507500
C	-4.53685800	0.46976700	0.45515300
H	-5.54904400	0.63204300	0.07867200
H	-4.44676100	-0.54354600	0.84488300
H	-4.33695100	1.17237600	1.26425100
C	1.58756000	0.24240300	1.44711500
C	2.91792000	0.58331300	1.16660400
C	0.94114600	-0.52024300	0.50528200
C	3.39800000	0.09285300	-0.03358600
S	2.09803600	-0.82552000	-0.78364500
C	4.71874400	0.28015100	-0.60923900
C	5.66807900	1.12021700	-0.05152900
C	5.14451500	-0.39757200	-1.80336500
C	6.96021300	1.31345000	-0.58692300
C	6.47192900	-0.18984800	-2.35917400
C	7.41876700	0.68843700	-1.73316600
N	4.40935600	-1.24811000	-2.51140900
N	6.69520000	-0.89324400	-3.46427100
S	5.32549300	-1.75317400	-3.78259800
C	8.75228300	0.90754900	-2.27186900
C	9.70927200	1.79802800	-1.84514000
S	9.42317400	-0.01425100	-3.62496700
C	10.93108200	1.74808500	-2.55441600
C	10.94323300	0.82202200	-3.54308100
H	11.74258700	0.59357500	-4.22777600
F	1.01626100	0.65176400	2.59249400
F	11.95058200	2.56195300	-2.24621200

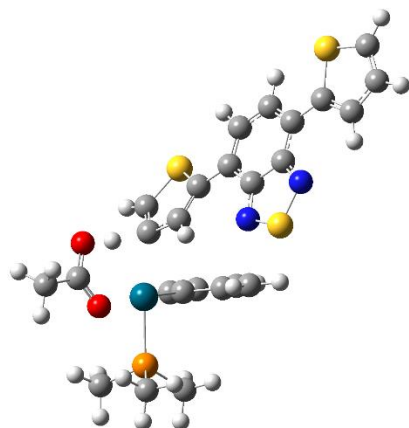
H	5.42544300	1.66889400	0.84486600
H	7.61166200	1.98982400	-0.05571000
F	9.55048000	2.67237700	-0.83767000
F	3.63667900	1.32170900	2.03349700

TS2CH-DTBT-4-F

Pd	-1.11245300	0.10979100	-0.12574900
C	-0.61600400	4.36783800	0.27233000
C	-0.96164000	3.03197000	0.47861600
C	-0.59601900	2.05153800	-0.44536000
C	0.11850400	2.43155000	-1.58124600
C	0.46178900	3.76787600	-1.78771700
C	0.09448700	4.74103400	-0.86408700
O	-1.84952100	-1.97269200	0.26139600
C	-1.23508000	-2.72630200	1.05259600
P	-3.24179600	0.53455600	-1.06419000
O	-0.12285300	-2.43187000	1.60733900
H	-1.50924400	2.76456100	1.37572900
H	1.02431400	4.04411600	-2.67260500
H	0.36541100	5.77762400	-1.02401400
H	-0.90098700	5.11436400	1.00537700
H	0.43076000	1.68949600	-2.30591300
C	-1.80556000	-4.08616900	1.37973100
H	-1.73833300	-4.27055800	2.45174200
H	-2.83669900	-4.16356800	1.04294100
H	-1.20478100	-4.84836300	0.87862700
H	0.31594700	-1.38085600	1.15668100
C	-3.56136700	2.06325400	-2.04286600
H	-4.58983800	2.07839700	-2.40873100
H	-3.37794200	2.93961700	-1.42271500
H	-2.87375100	2.10174000	-2.88717800
C	-3.73851500	-0.82632500	-2.20826500
H	-4.77478900	-0.71171700	-2.53288900
H	-3.08543500	-0.81949300	-3.08119700
H	-3.61124200	-1.77589900	-1.69025000
C	-4.59140700	0.54115200	0.19727600
H	-5.57228600	0.62883800	-0.27465500
H	-4.54418600	-0.38560600	0.76859900
H	-4.44612800	1.37802200	0.88051000
C	1.61270200	0.58663400	1.51352100
C	2.93088700	0.87877800	1.15455100
C	0.96773300	-0.26141300	0.62890600

C	3.39835800	0.29613800	-0.01314900
S	2.08140100	-0.66383400	-0.66835100
C	4.72453700	0.39583600	-0.59830100
C	5.80538200	0.93610600	0.07805800
C	5.01738000	-0.05310400	-1.93276700
C	7.10193600	1.04982500	-0.46971000
C	6.35724000	0.05275700	-2.49118000
C	7.44004200	0.62654800	-1.74288100
N	4.14331000	-0.59851300	-2.77212500
N	6.44784500	-0.41314500	-3.73257700
S	4.95044700	-0.95071100	-4.16405900
C	8.78627500	0.74237400	-2.28304100
C	9.94848300	1.09112900	-1.63062900
S	9.18659800	0.48448700	-3.98557900
C	11.11739600	1.16920500	-2.41513100
C	10.85363300	0.87219000	-3.71761300
H	11.54666400	0.84087300	-4.54292700
H	5.66828000	1.29509900	1.08604100
H	7.85877800	1.49572600	0.15673000
F	10.00541100	1.34728000	-0.30560200
F	3.69045500	1.69450800	1.92332500
H	12.08586900	1.42673000	-2.01251200
H	1.15707800	0.99283000	2.40642600

A5.3 État de transition pour l'activation des protons en β par CMD



TS3CH-DTBT-H

Pd	0.84059600	0.27011900	-0.28264200
C	2.16337900	3.77325600	-2.41328200
C	1.81333900	2.46905200	-2.06207800
C	1.33052300	2.18002000	-0.78427900
C	1.20431400	3.22099700	0.13577800
C	1.55827500	4.52403400	-0.21429800
C	2.04132800	4.80527700	-1.48846200
O	0.44776600	-1.88191700	0.21131400
C	-0.62064500	-2.40771800	-0.17788100
P	3.11456000	-0.17357900	0.20657000
O	-1.56397700	-1.76664100	-0.75411200
H	1.91225700	1.68206400	-2.80182500
H	1.44813000	5.32137200	0.51232800
H	2.31246500	5.81838400	-1.75997400
H	2.52974700	3.97928000	-3.41302300
H	0.81243300	3.02962600	1.12761200
C	-0.85174700	-3.88387600	0.04133400
H	-1.18631400	-4.34744100	-0.88706000
H	0.05320000	-4.36732400	0.40149100
H	-1.65031100	-4.01228600	0.77484900
H	-1.33155300	-0.56941200	-0.73171800
C	3.28587200	-1.16192300	1.75626100
H	4.31683100	-1.48896800	1.90536900
H	2.97450200	-0.55464600	2.60654200
H	2.62447200	-2.02453400	1.68991200
C	3.92928600	-1.23810600	-1.06560700

H	4.94294900	-1.51058000	-0.76401800
H	3.33599700	-2.14180000	-1.20318700
H	3.96943400	-0.70262100	-2.01425600
C	4.31748500	1.20439400	0.43968900
H	5.31013900	0.81550200	0.67505700
H	4.36355000	1.80681700	-0.46657200
H	3.97690800	1.84772500	1.25054900
C	-1.31008300	0.84034400	-0.59580100
C	-1.97426300	1.35823100	0.56733700
C	-1.72797800	1.52033300	-1.71496000
C	-2.85524100	2.38673200	0.34295400
S	-2.89316400	2.75951500	-1.38640000
H	-1.81466400	0.96822000	1.56088700
H	-1.41464400	1.37412800	-2.73782200
C	-3.70300100	3.11337500	1.27561400
C	-4.76811500	3.89072500	0.86504300
C	-3.49285700	3.08283100	2.70025800
C	-5.60134700	4.61236500	1.74529600
C	-4.36587000	3.81714100	3.61183300
C	-5.46030900	4.61059500	3.11847500
N	-2.52625500	2.41595400	3.32587700
N	-4.02847100	3.67137300	4.89083300
S	-2.70825600	2.68754800	4.93971300
H	-4.99346300	3.95497200	-0.19198800
H	-6.39530900	5.19890100	1.29960300
C	-6.35219900	5.35216200	3.99899500
C	-6.22779700	5.64283900	5.33717900
S	-7.85093800	6.05039000	3.37547100
C	-7.29802200	6.41584000	5.85897400
H	-5.38865200	5.30302400	5.92216400
C	-8.24623900	6.71576400	4.92819200
H	-7.35708300	6.73463500	6.89039200
H	-9.15617000	7.28061500	5.05224600

TS3CH-DTBT-benzoF2

Pd	0.83130000	0.27073500	-0.26869200
C	2.15356700	3.76813100	-2.40995200
C	1.80736900	2.46404100	-2.05453200
C	1.31861800	2.17912400	-0.77818200
C	1.18277000	3.22385400	0.13622100
C	1.53283100	4.52682100	-0.21805900
C	2.02153900	4.80404100	-1.49093300

O	0.44632300	-1.87823200	0.24234900
C	-0.61744600	-2.41439400	-0.14590600
P	3.10274000	-0.15872000	0.24223100
O	-1.56141600	-1.78501700	-0.73347700
H	1.91395800	1.67410600	-2.79004000
H	1.41560500	5.32722800	0.50408800
H	2.28932300	5.81704300	-1.76598800
H	2.52439500	3.97107400	-3.40862800
H	0.78757100	3.03490600	1.12724000
C	-0.84113600	-3.88934000	0.08834100
H	-1.16362900	-4.36551800	-0.83795900
H	0.06341800	-4.36277700	0.46246200
H	-1.64608900	-4.01488200	0.81530700
H	-1.33254100	-0.58634300	-0.73088100
C	3.26922500	-1.13993800	1.79688100
H	4.30043300	-1.46315600	1.95234200
H	2.95200900	-0.53014800	2.64318700
H	2.61081500	-2.00480900	1.73067600
C	3.92742800	-1.22521100	-1.02163400
H	4.94016800	-1.49367500	-0.71347400
H	3.33751900	-2.13107700	-1.15937100
H	3.97129300	-0.69282500	-1.97185600
C	4.29878100	1.22504200	0.47564300
H	5.29183600	0.84088600	0.71692600
H	4.34664100	1.82413700	-0.43270300
H	3.95222600	1.87006900	1.28260600
C	-1.31751500	0.82541500	-0.63232100
C	-2.00764500	1.36755100	0.49890700
C	-1.71515500	1.47999000	-1.77612400
C	-2.88974500	2.38971700	0.23062400
S	-2.90012200	2.70671600	-1.51318700
H	-1.86171400	1.00570600	1.50416500
H	-1.38103800	1.30569700	-2.78829300
C	-3.71653900	3.13143500	1.17019800
C	-4.79172800	3.90886100	0.80998200
C	-3.49282000	3.11627500	2.59787100
C	-5.61489100	4.62675400	1.71330300
C	-4.35315900	3.84346500	3.53052200
C	-5.47167400	4.63987600	3.08112300
N	-2.50873200	2.46168700	3.20150700
N	-3.98257800	3.70037000	4.79702800
S	-2.65217200	2.72929400	4.81977900
C	-6.33982700	5.38051300	3.98551400

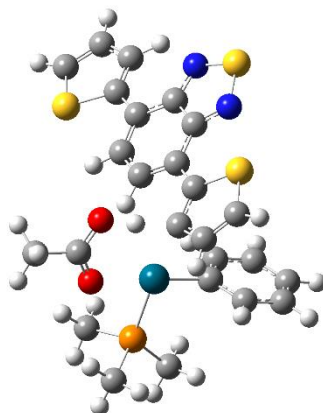
C	-6.22921100	5.50433500	5.35493200
S	-7.75949800	6.28042100	3.42554900
C	-7.24608600	6.29172100	5.94570600
H	-5.43620600	5.03373000	5.91119700
C	-8.14067300	6.77523900	5.03741400
H	-7.30631800	6.48924100	7.00677800
H	-9.00357000	7.39789100	5.21329800
F	-5.13624100	4.03565400	-0.48273700
F	-6.60910000	5.32079100	1.13296200

TS3CH-DTBT-4-F

Pd	0.83363100	0.09350400	-0.25594600
C	1.46814900	4.24382500	-1.22971500
C	1.28530900	2.86290600	-1.30505600
C	1.08280400	2.10917900	-0.14846400
C	1.06332300	2.76126700	1.08474800
C	1.24585300	4.14252300	1.15908700
C	1.45368500	4.88803300	0.00320200
O	0.74709100	-2.14114800	-0.34700100
C	-0.35646100	-2.73411600	-0.28959200
P	3.16853000	-0.19738200	-0.06484200
O	-1.48598700	-2.14266000	-0.24411600
H	1.29054700	2.38477900	-2.27790700
H	1.21945800	4.63397000	2.12524600
H	1.59287700	5.96074300	0.06167700
H	1.61680900	4.81452800	-2.13965300
H	0.88763000	2.20402100	1.99742100
C	-0.38933100	-4.24394100	-0.25656900
H	0.59822900	-4.65629800	-0.44917500
H	-0.73369100	-4.56815900	0.72771400
H	-1.10570400	-4.61513500	-0.98962700
H	-1.34569100	-0.92421300	-0.30093900
C	3.59598900	-1.29411700	1.35770000
H	4.66131000	-1.53411100	1.36598400
H	3.33207600	-0.79724300	2.29138200
H	3.01222400	-2.21024100	1.27477300
C	3.85751700	-1.10579000	-1.51720500
H	4.91000700	-1.35404500	-1.36516800
H	3.28079300	-2.01915300	-1.65900300
H	3.75922800	-0.49002000	-2.41132000
C	4.30601100	1.23848000	0.13292400
H	5.34241300	0.90243500	0.20061800

H	4.19204100	1.91220500	-0.71544800
H	4.03971900	1.79133700	1.03303700
C	-1.39133000	0.46899200	-0.42941400
C	-2.04592700	1.20437500	0.59372500
C	-1.87366700	0.91477800	-1.63959100
C	-2.96599800	2.16455000	0.23856900
S	-3.04684700	2.17816600	-1.53054900
H	-1.60641600	0.55310600	-2.62176600
C	-3.76078900	3.03305300	1.09299400
C	-3.82697300	2.88198000	2.46743300
C	-4.54451200	4.12169000	0.57534000
C	-4.57844700	3.72356600	3.31761300
C	-5.31500500	4.99074800	1.45265500
C	-5.33310000	4.79427600	2.87392500
N	-4.65226000	4.44795200	-0.70838100
N	-5.97828100	5.94064200	0.80079700
S	-5.65402000	5.75174400	-0.80453500
C	-6.08477500	5.65747800	3.77351300
C	-6.02593300	5.72748500	5.14738300
S	-7.31133200	6.80908300	3.23218600
C	-6.90687000	6.63255000	5.77503700
C	-7.67312800	7.28577300	4.85847700
H	-6.94583300	6.77740300	6.84459000
H	-8.42386600	8.03837100	5.03830600
H	-3.28038300	2.07840100	2.93477700
H	-4.55281400	3.49871000	4.37277800
F	-5.17447100	4.98622500	5.89068600
F	-1.74870800	0.94954200	1.89039900

A5.4 État de transition pour l'activation des protons en γ par CMD



TS4CH-DTBT-H

Pd	0.96632400	0.52989500	-0.33435800
C	2.44766700	4.03212900	-2.36761400
C	2.01767000	2.74035300	-2.06302100
C	1.55683100	2.42655600	-0.78408400
C	1.53705600	3.42949700	0.18569200
C	1.96936800	4.72042100	-0.11813700
C	2.42929500	5.02631800	-1.39485200
O	0.46125600	-1.60377400	0.16440100
C	-0.68543600	-2.05004400	-0.06592800
P	3.20401500	-0.05850900	0.18348300
O	-1.64116200	-1.35240100	-0.55133400
H	2.03212100	1.98639100	-2.84166100
H	1.93915900	5.48851900	0.64679100
H	2.76160900	6.02994200	-1.63130400
H	2.79348900	4.25833500	-3.37018100
H	1.16763500	3.22087900	1.18276000
C	-1.00496700	-3.49476100	0.23506100
H	-1.79192500	-3.53863900	0.98994400
H	-1.39148900	-3.97812000	-0.66320200
H	-0.12170400	-4.01871200	0.59200300
H	-1.30986900	-0.19426600	-0.65738600
C	3.85400500	-1.38530400	-0.92674000
H	4.83541600	-1.73303800	-0.59727200
H	3.15125000	-2.21803500	-0.92255000
H	3.93322500	-1.00212900	-1.94429300
C	4.55321900	1.19680700	0.18895700

H	5.50556800	0.73985900	0.46452000
H	4.63490100	1.64901100	-0.79871100
H	4.30781000	1.98831100	0.89631800
C	3.32193600	-0.82774300	1.85898200
H	4.32150100	-1.22760600	2.04208000
H	3.08957200	-0.08041600	2.61800700
H	2.58555900	-1.62788000	1.92449800
C	-1.13724800	1.21848800	-0.70152800
C	-1.70591600	1.86550200	0.44352600
C	-1.59715700	1.80448300	-1.88337000
C	-2.54407700	2.89739000	0.15699200
S	-2.70569500	3.13894500	-1.55052700
H	-1.49919200	1.55054300	1.45864600
H	-3.08845300	3.53166300	0.84019700
C	-1.29513700	1.38822500	-3.24700000
C	-0.47167600	0.30898000	-3.51306900
C	-1.81638800	2.03651100	-4.42131700
C	-0.16376300	-0.14668900	-4.80947800
H	-0.02499000	-0.21892800	-2.68205800
C	-1.50006900	1.56543400	-5.76580500
N	-2.61993800	3.09479700	-4.41613600
C	-0.64431200	0.42860600	-5.97066300
H	0.49933800	-1.00015700	-4.88398200
N	-2.07724000	2.28833800	-6.72296000
S	-2.95240000	3.47184900	-5.98263800
C	-0.31014700	-0.07751900	-7.29323100
C	-0.53030500	0.47942600	-8.53130900
S	0.51489000	-1.63008900	-7.47820600
C	-0.04529500	-0.30625700	-9.60938100
H	-1.03214700	1.42579500	-8.65214400
C	0.54311200	-1.46650200	-9.20541600
H	-0.13395400	-0.01586700	-10.64704500
H	0.98741000	-2.24143700	-9.80916000

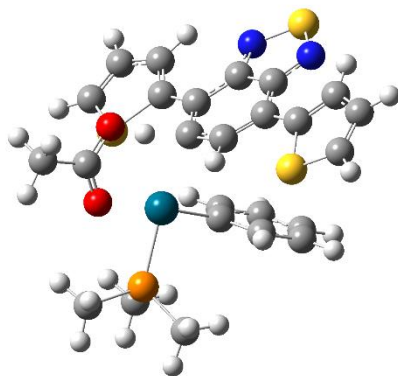
TS4CH-DTBT-3-F

Pd	0.99290900	0.56307900	-0.38021000
C	2.47623900	4.24746000	-2.05601800
C	2.04664500	2.93131200	-1.88418400
C	1.60435400	2.48626000	-0.63843600
C	1.60011300	3.37931000	0.43352100
C	2.03139400	4.69479100	0.26091100
C	2.47470200	5.13255200	-0.98287100

O	0.47553400	-1.59175000	-0.06065300
C	-0.70010800	-1.99843400	-0.22108500
P	3.20536100	-0.07067900	0.14189800
O	-1.66687400	-1.26030300	-0.60639900
H	2.04933100	2.26288700	-2.73762200
H	2.01480500	5.37766600	1.10307200
H	2.80789600	6.15465000	-1.11632700
H	2.80938000	4.57834300	-3.03342400
H	1.24671900	3.06438100	1.40854700
C	-1.03320100	-3.44397400	0.06247000
H	-1.63611600	-3.49282100	0.97177800
H	-1.63406800	-3.85402500	-0.74915800
H	-0.12714900	-4.02947200	0.19939600
H	-1.30921900	-0.08308700	-0.70291200
C	3.82278400	-1.40834000	-0.97177700
H	4.79031100	-1.78700000	-0.63559100
H	3.09400900	-2.21808400	-0.97834500
H	3.92296500	-1.02032500	-1.98567300
C	4.58335800	1.15184000	0.15846700
H	5.52160400	0.66905800	0.43836700
H	4.68323800	1.60335300	-0.82793000
H	4.35421200	1.94755900	0.86627500
C	3.28640800	-0.84525600	1.81567600
H	4.27974200	-1.25345500	2.01353200
H	3.04606600	-0.09873600	2.57278500
H	2.54368600	-1.64061700	1.86622700
C	-1.11669600	1.29073400	-0.78016900
C	-1.66359400	2.00827700	0.31615100
C	-1.55306100	1.87407400	-1.97250700
C	-2.45470200	3.07259000	0.03691300
S	-2.60164700	3.26445000	-1.67926700
H	-2.95373200	3.73804700	0.72234500
C	-1.25950300	1.41730800	-3.32357900
C	-0.40283400	0.35750800	-3.56317800
C	-1.83588300	1.99468000	-4.50882400
C	-0.11654300	-0.14680700	-4.84645200
C	-1.52696900	1.48567700	-5.83921000
N	-2.67512800	3.02463000	-4.52725100
C	-0.63736500	0.37153700	-6.01640400
N	-2.14529500	2.15129100	-6.81183000
S	-3.04907000	3.33024500	-6.10013000
C	-0.30304300	-0.16240700	-7.32733600
C	-0.89691200	0.07332200	-8.54301500

S	1.03102200	-1.30831200	-7.51210200
C	-0.28846400	-0.66067400	-9.58666600
H	-1.72553100	0.74746500	-8.68480300
C	0.75115100	-1.45321000	-9.22029800
H	1.36058100	-2.08914200	-9.83964300
H	0.08183900	-0.11953500	-2.72216800
H	0.54981200	-0.99936900	-4.90089700
F	-1.40259900	1.63165000	1.59154200
F	-0.72650200	-0.56838000	-10.85682400

A5.5 État de transition pour l'activation des protons phényles sur le DTBT non-fluoré par CMD



Pd	-1.27407700	-0.14243200	-0.02879700
C	-0.11862900	3.64798600	1.70541000
C	-0.67034200	2.38330400	1.49871300
C	-0.50892300	1.72879200	0.27714000
C	0.21111400	2.36615400	-0.73498200
C	0.76208100	3.63103500	-0.52819300
C	0.59582700	4.27822100	0.69183300
O	-2.19361600	-2.13074700	-0.46918600
C	-1.59196200	-3.18809700	-0.17732700
P	-3.22992900	0.93237300	-0.80061500
O	-0.43416300	-3.22786300	0.36398100
H	-1.20891500	1.90597100	2.30874800
H	1.32727800	4.10426100	-1.32320300
H	1.02589400	5.25923700	0.85393000
H	-0.24559600	4.13572800	2.66546500
H	0.36622700	1.87863800	-1.69043300
C	-2.24099000	-4.52254000	-0.45504300
H	-3.17184200	-4.39105700	-1.00117400
H	-1.55596000	-5.15439000	-1.02120500
H	-2.43868800	-5.02563500	0.49345500
C	0.77185300	-0.92307300	0.65361200
C	3.49259000	-0.18102100	0.85836800
H	-0.01371500	-2.10503800	0.52560500
C	2.65025300	-0.30706000	2.04320700
C	1.25793200	-0.68063800	1.93992200
C	-3.04635800	2.02165800	-2.27865600
H	-4.00916100	2.44886300	-2.56580300
H	-2.34437200	2.82229300	-2.05044600
H	-2.64809100	1.44001300	-3.11027400

C	-4.54768100	-0.25512700	-1.31078700
H	-5.43805400	0.27659100	-1.65232400
H	-4.16808400	-0.89426600	-2.10640400
H	-4.79892800	-0.89531600	-0.46638100
C	-4.09153900	2.01859400	0.41695700
H	-5.00320900	2.43559000	-0.01525400
H	-4.34588100	1.43706300	1.30324800
H	-3.42435800	2.82606800	0.71474800
C	1.64885300	-0.84739600	-0.47058400
C	2.97484400	-0.47833900	-0.44848000
H	1.22653300	-1.13260800	-1.42865100
N	3.29745900	-0.00816400	3.16812400
N	4.73614500	0.20220000	1.12997100
S	4.84112700	0.39541200	2.76425100
C	3.79149700	-0.40080000	-1.65321900
C	5.15463500	-0.29353900	-1.79038400
S	3.03633000	-0.45195700	-3.25070100
C	5.59719500	-0.26474500	-3.13972500
H	5.81252000	-0.23190200	-0.93865700
C	4.57858600	-0.34235300	-4.04018700
H	6.63733300	-0.18861800	-3.42523100
H	4.63063300	-0.34005300	-5.11709000
C	0.43697100	-0.82435000	3.13533600
C	0.80176300	-0.79791400	4.46458300
S	-1.30149000	-1.13238300	3.01430600
C	-0.26855400	-1.02112200	5.36657300
H	1.81831300	-0.62202200	4.77379900
C	-1.46245800	-1.21718700	4.73952900
H	-0.14968100	-1.03544200	6.44131900
H	-2.42888600	-1.40691000	5.17902300