

# THÈSE

*Présentée à*

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX-1**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

*Par* **Anne de CUENDIAS**

*Pour obtenir le grade de*

**DOCTEUR**

*Spécialité :* **POLYMÈRES**

\*\*\*\*\*

**Copolymères à blocs constitués d'un bloc rigide conjugué:  
synthèse et auto-assemblage en solution**

\*\*\*\*\*

*Soutenue le 05 Janvier 2007*

*Après avis de:*

<b>M. A.-J. ATTIAS</b>	Professeur, Université Pierre et Marie Curie - Paris	<i>Rapporteur</i>
<b>M. G. HADZHOANNOU</b>	Professeur, Université Louis Pasteur - Strasbourg	<i>Rapporteur</i>

*Devant la commission d'examen formée par:*

<b>M. A.-J. ATTIAS</b>	Professeur, Université Pierre et Marie Curie - Paris	<i>Rapporteur</i>
<b>M. C. CHEVROT</b>	Professeur, Université Cergy-Pontoise	<i>Examineur</i>
<b>M. E. CLOUTET</b>	Chargé de Recherche, CNRS, LCPO	
<b>M. H. CRAMAIL</b>	Professeur, Université Bordeaux-1	
<b>M. Y. GNANOU</b>	Directeur de Recherche, CNRS, LCPO	<i>Président</i>
<b>M. G. HADZHOANNOU</b>	Professeur, Université Louis Pasteur - Strasbourg	<i>Rapporteur</i>
<b>M. S. LECOMMANDOUX</b>	Professeur, ENSCPB	
<b>M. G. WANTZ</b>	Maître de conférences, ENSCPB	

*À mes grands-parents*

## Remerciements

*Ce manuscrit est l'aboutissement de trois ans de recherches menées au Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO). Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Yves Guanou, pour m'avoir fait l'honneur de bien vouloir présider mon jury de thèse et pour m'avoir accueillie dans son laboratoire, dans lequel j'ai pu bénéficier d'excellentes conditions de travail.*

*Je souhaite remercier Monsieur André-Jean Attias, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie et Monsieur Georges Hadziioannou, Professeur à l'Université Louis Pasteur, pour avoir accepté la charge de rapporteur et pour l'intérêt qu'ils ont manifesté pour ce travail. Mes remerciements vont également à Monsieur Claude Chevrot, Professeur à l'Université Cergy-Pontoise, d'avoir eu l'amabilité d'examiner et de juger ce travail de thèse.*

*Je tiens à adresser mes remerciements à Monsieur Henri Cramail, Professeur à l'Université Bordeaux-1 pour avoir dirigé mes recherches tout en m'accordant une grande autonomie, pour son savoir scientifique, son bon sens, sa gentillesse et l'aide qu'il m'a apportée pour la rédaction de ce manuscrit.*

*Je souhaite remercier tout particulièrement Monsieur Eric Cloutet, Chargé de recherche au LCPO et Monsieur Sébastien Lecommandoux, Professeur à l'ENS CPB, pour m'avoir co-encadré durant ces trois années, pour leurs précieux conseils, leur aide au quotidien et leur bonne humeur.*

*Qu'ils trouvent ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.*

*Je n'oublie pas de remercier les personnes qui ont collaboré de près ou de loin à ce travail. Monsieur Guillaume Wantz, Maître de conférences à l'ENS CPB et Mathieu Urien (en 2<sup>e</sup> année de thèse), pour la collaboration scientifique et amicale qui s'est amorcée avec le PIOM-MMS. Monsieur Emmanuel Harboure, Ingénieur d'études au LCPO et Monsieur Jean-Luc Putaux, Chargé de recherche au CERMAM, pour*

leurs compétences sans qui ce travail ne serait pas ce qu'il est. Je voudrais aussi adresser mes remerciements à Monsieur Michel Schappacher, Ingénieur de recherche au LCPO, pour m'avoir donné de judicieux conseils en chimie qui se sont avérés déterminants.

Un grand merci à ceux qui ont contribué à rendre ce travail plus agréable au quotidien:

- Les anciens: Pierre, Claire (ma 1<sup>ère</sup> collègue de bureau), Thomas, Amélie, Rachid (le spécialiste de la vaisselle le vendredi), Jérôme (le chasseur de caribou),...

- Ma promo: Maude ("à quand la petite boulangerie sur la côte landaise ou basque?"), David, Sébastien, Christelle,...

- Les 3<sup>e</sup> a.: Géraldine ("à fond la forme!"), Olivier (le "délicat magnaniment chevaleresque"...), Benjamin (l'adepte du "easy way of life"), Clément, Romain, Virginie, Amélie,...

- Les 2<sup>e</sup> a.: Frédéric (alias Flu, "à quand le Nature?"), Julien, Cédric (;-)), Antoine, Muhammad, Willy,...

- Les permanents: Nicolas (the fashion victim), Juan, Mimi et tout spécialement Catherine et Corinne, pour leur gentillesse et leur professionnalisme.

Enfin, je voudrais également remercier ma famille et mes proches pour m'avoir soutenue tout au long de ces années. Merci à mes parents d'avoir cru en moi et de m'avoir donné tous les moyens pour réussir.

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1: Etude Bibliographique</b>	<b>5</b>
<b><i>I. Les polymères conjugués semi-conducteurs</i></b>	<b>6</b>
I.1. Généralités	6
I.2. Applications des polymères semi-conducteurs	13
I.3. Les différentes voies de synthèse chimique	23
<b><i>II. Les copolymères à blocs "rigide-flexible" conjugués</i></b>	<b>44</b>
II.1. Généralités sur l'auto-assemblage en masse des copolymères à blocs "rigide-flexible"	44
II.2. Généralités sur l'auto-assemblage en solution	48
II.3. Synthèse et auto-assemblage	49
<b><i>III. Conclusion</i></b>	<b>64</b>
<b>CHAPITRE 2: Synthèse et auto-assemblage en solution de copolymères à blocs constitués de poly(hexylthiophène)</b>	<b>71</b>
<b><i>I. Polymérisation radicalaire par transfert d'atome</i></b>	<b>72</b>
<b><i>II. Copolymères diblocs poly(hexylthiophène)-b-poly(acrylate de tert-butyle) (PHT-b-PtBuA)</i></b>	<b>73</b>
II.1. Synthèse des copolymères PHT-b-PtBuA	73
II.2. Etude électrochimique	82
II.3. Etude de l'auto-organisation des copolymères "rigide-flexible" OHT-b-PtBuA	84
<b><i>III. Copolymères triblocs poly(acrylate de n-butyle)-b-poly(hexylthiophène)-b-poly(acrylate de n-butyle) (PnBuA-b-PHT-b-PnBuA)</i></b>	<b>91</b>
III.1. Synthèse des copolymères PnBuA-b-PHT-b-PnBuA	91
III.2. Etude de l'auto-organisation des copolymères triblocs PnBuA-b-OHT-b-PnBuA en solution	97
III.3. Etude des propriétés optiques des copolymères triblocs PnBuA-b-OHT-b-PnBuA	98
<b><i>IV. Conclusion</i></b>	<b>100</b>
<b>CHAPITRE 3: Synthèse et auto-assemblage en phase aqueuse de macromonomères amphiphiles: vers la synthèse de latex de particules semi-conductrices</b>	<b>103</b>
<b><i>I. Synthèse et auto-assemblage de poly(acide acrylique)s-<math>\alpha</math>(2-thiényle)</i></b>	<b>104</b>
I.1. Synthèse de poly(acide acrylique)s- $\alpha$ (2-thiényle)	104

I.2. Auto-assemblage des PAA- $\alpha$ (2-thiényne) en solution aqueuse	106
I.3. Synthèse de particules semi-conductrices dispersables dans l'eau	111
<b>II. Synthèse et auto-assemblage de poly(oxyde d'éthylène)-<math>\alpha</math>(EDOT)</b>	<b>115</b>
II.1. Synthèse du polymère PEO- $\alpha$ (EDOT)	115
II.2. Etude de l'auto-organisation des PEO- $\alpha$ (EDOT) dans l'eau	119
II.3. Synthèse de particules semi-conductrices par polymérisation en dispersion	123
<b>III. Conclusion</b>	<b>125</b>
<b>CHAPITRE 4: Synthèse et auto-assemblage dans l'eau de copolymères triblocs à base d'EDOT et de dihexylfluorène</b>	<b>127</b>
<b>I. Synthèse et étude des propriétés optiques des différents blocs conjugués</b>	<b>128</b>
I.1. Synthèse des différents blocs conjugués	128
I.2. Etude comparative sur les propriétés optiques des différents blocs conjugués	136
<b>II. Synthèse des copolymères à blocs</b>	<b>145</b>
II.1. Synthèse du copolymère PEO-(BEDOT-HF)-PEO par voie anionique ( <i>copolymère 1</i> )	145
II.2. Synthèse de copolymères issus d'un couplage imine avec des segments flexibles PEO ou P(EO- <i>r</i> -PO) ( <i>copolymères 2 et 3</i> )	151
II.3. Synthèse du copolymère PEO-OOC-CH=CH-(BEDOT-HF)-CH=CH-COO-PEO ( <i>copolymère 4</i> )	161
<b>III. Auto-assemblage dans l'eau des copolymères triblocs</b>	<b>166</b>
III.1 Etude en diffusion de la lumière	166
III.2. Analyses en AFM	172
III.3. Analyse en cryo-TEM	176
<b>IV. Conséquences de l'auto-assemblage sur les propriétés optiques</b>	<b>177</b>
IV.1. Analyses en spectroscopie UV-visible	177
IV.2. Analyses en spectroscopie de fluorescence	180
<b>V. Conclusion</b>	<b>181</b>
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>183</b>
<b>PARTIE EXPERIMENTALE – ANNEXE</b>	<b>187</b>
<b>I. Synthèse</b>	<b>188</b>
<b>II. Techniques d'analyse et de caractérisation</b>	<b>200</b>
<b>III. Introduction aux phénomènes de diffusion</b>	<b>207</b>

## Liste des abréviations

- A<sub>2</sub>** : second coefficient de Viriel  
**AE** : affinité électronique  
**AFM** : microscopie à force atomique  
**ATRP** : *Atom Transfer Radical Polymerization* (PRTA)  
**BC** : bande de conduction  
**BEDOT-HF** : bis(3,4-éthylènedioxythiophène)-9,9-di-*n*-hexylfluorène  
**BRP-H** : bis(2,2'-bipyridine)ruthénium(II)-bis(pyrazolyle)  
**BuEH-PPV** : poly[2-butoxy-5(2'éthyl-hexyloxy)-1,4-phénylènevinylène]  
**BV** : bande de valence  
 $\chi_{AB}$  : paramètre d'interaction de Flory-Huggins  
**CHD** : cyclohexadiène  
**CS<sub>2</sub>** : sulfure de carbone  
**CuBr** : bromure de cuivre (I)  
**CuCl<sub>2</sub>** : chlorure de cuivre (II)  
**DDQ** : 1,2-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone  
**DiPC** : diisopropyl-1,3-carbodiimide  
**DLS** : *Dynamic Light Scattering*  
**DMAC** : diméthylacétamide  
**DMAP** : 4-(diméthylamino)pyridine  
**DMF** : diméthylformamide  
 $\overline{DP}_n$  : degré de polymérisation  
**DPMK** : diphenylméthylpotassium  
**DPTS** : 4-(diméthylamino)pyridinium-*p*-toluène sulfonate  
**DSC** : *Differential Scanning Calorimetry* (AED)  
**Eg** : *Energetic Gap*  
**FeCl<sub>3</sub>** : chlorure de fer (III)  
**HOMO** : *Highest Occupied Molecular Orbital*  
**HOPG** : *Highly Ordered Pyrolytic Graphite*  
**HT** : 3-hexylthiophène  
**Ip** : indice de polymolécularité  
**Ir(HFP)<sub>3</sub>** : tris[2,5-bis(9,9-dihexylfluorène-2-yl)pyridine-*k*<sup>2</sup>NC<sub>3</sub>] d'iridium(III)  
**ITO** : *Indium Tin Oxide*  
**L** : épaisseur de la couronne  
**LDA** : lithium diisopropyl amide  
**LiAlH<sub>4</sub>** : hydrure d'aluminium et de lithium (ou tétrahydroaluminat de lithium)  
**LUMO** : *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*  
**MEH-PPV** : poly[2-méthoxy-5(2'éthyl-hexyloxy)-1,4-phénylènevinylène]  
**MgBr<sub>2</sub>.OEt<sub>2</sub>** : diéthyléther de bromure de magnésium  
**MM** : mécanisme moléculaire  
 $\overline{M}_n$  : masse molaire moyenne en nombre  
 $\overline{M}_w$  : masse molaire moyenne en masse  
**N** : degré de polymérisation total

**NaBH<sub>4</sub>** : borohydrure de sodium (ou tétrahydroborate de sodium)  
***n*-BuLi** : *n*-butyllithium  
**Ni(dppe)Cl<sub>2</sub>** : chlorure de 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane nickel  
**Ni(dppf)Cl<sub>2</sub>** : chlorure de (diphénylphosphinoférocène) nickel  
**Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>** : chlorure de (1,3-diphénylphosphinopropane) nickel  
**OFET**: *Organic Field Effect Transistor*  
**OLED** : *Organic Light Emitting Diode*  
**OHT** : oligo(3-hexylthiophène)  
**OTf** : triflate ou trifluoromethanesulfonate (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)  
**PA** : polyacétylène  
**PAA** : poly(acide acrylique)  
**PAANa** : poly(acrylate de sodium)  
**PAT** : poly(alkylthiophène)  
**PBTB**: poly[4,7-bis(2-thiényle)-2,1,3-benzothiadiazole]  
**PB3TB** : poly[4,7-bis(3-octyle-2-thiényle)-2,1,3-benzothiadiazole]  
**PB4TB** : poly[4,7-bis(4-octyle-2-thiényle)-2,1,3- benzothiadiazole]  
**PCBM** : 1-(3-methoxy-carbonyl)propyl-1,1-phényl-(6,6)C<sub>61</sub>  
**PCHD** : poly(1,3-cyclohexadiène)  
**PDMS** :poly(diméthylsiloxane)  
**Pd(*t*BuP)<sub>2</sub>** : bis(*tert*-butylphenol)palladium(0)  
**Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>** : tétrakis(triphénylphosphine)palladium(0)  
**PEDOT** : poly(3,4-éthylène dioxythiophène)  
**PEDOT-PSS** : poly(3,4-éthylène dioxythiophène) dopé polystyrène sulfonate  
**PEO** : poly(oxyde d'éthylène)  
**PHT** : poly(3-hexylthiophène)  
**PI** : potentiel d'ionisation  
**PI** : polyisoprène  
**PLED** : *Polymeric Light Emitting Diode*  
**PMDETA** : (*N,N,N',N'',N'''*-pentaméthyl-diéthylènetriamine)  
**PMMA** : poly(méthacrylate de méthyle)  
**PnBuA** : poly(acrylate de *n*-butyle)  
**POPT** : poly(3(4-octylphényl)thiophène)  
**PPh<sub>3</sub>** : triphénylphosphine  
**PPP** : poly(*para* phénylène)  
**PPV** : poly(*para*-phénylènevinylène)  
**PPy** : polypyrrole  
**PRC** : polymérisation radicalaire contrôlée  
**PT** : polythiophène  
**PtBuA** : poly(acrylate de *tert*-butyle)  
**PVK** : poly(9-vinylcarbazole)  
**P2VP** : poly(2-vinylpyridine)  
**Rc** : rayon du coeur  
**Rg** : rayon de giration  
**R<sub>H</sub>** : rayon hydrodynamique  
**RI** : *Refractive Index*  
**RMN <sup>1</sup>H** : résonance magnétique nucléaire du proton



**SANS** : *Small Angle Neutron Scattering*  
**SAXS** : *Small Angle X-ray Scattering*  
**SCFT** : théorie générale des champs auto-cohérents  
**SEC** : *Size Exclusion Chromatography* (CES)  
**SLS** : *Static Light Scattering*  
**STABASE** : 1-propyl-2,2,5,5-tétraméthyl-1-aza-2,5-disilacyclopentane  
**TBA<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>** : hexafluorophosphate de tétrabutylammonium  
**TEA** : triéthylamine  
**TEM** : *Transmission Electron Microscopy*  
**TFA** : acide trifluoroacétique  
**THP** : tétrahydropyrane  
**TMEDA** : *N,N,N',N'*-tétraméthyléthylène diamine  
**TPD** : *N,N'*-diphényl-*N,N'*-bis(3-méthylphényl)-1,1-biphényl-4,4'-diamine  
**TPT** : triphényltriazine  
**TQ** : tête-à-queue  
**Zn\*** : zinc activé

---

---

***INTRODUCTION***  
***GENERALE***

---

---

Matériaux aux propriétés mécaniques modulables et très diverses, souvent faciles à mettre en forme et de coût de revient généralement peu élevé, les polymères ont connu un développement fulgurant au cours du  $\text{XX}^{\text{e}}$  siècle, pour des applications de commodité. De nos jours, un grand nombre de systèmes polymères, présentant des propriétés et des fonctions spécifiques sont développés pour la conception de matériaux de spécialité à plus haute valeur ajoutée. Les polymères semi-conducteurs font partie de cette catégorie. En 1977, A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid et H. Shirakawa<sup>1,2</sup> ont montré que le polyacétylène dopé pouvait atteindre des conductivités électriques très élevées, recherche couronnée par le prix Nobel de chimie en 2000. Ces découvertes scientifiques ont déclenché un vaste effort de recherche visant à optimiser la synthèse de ces matériaux et à améliorer leurs propriétés de conduction.

Ces recherches académiques ont irrigué de nombreux domaines d'application. En effet, les composés organiques  $\pi$ -conjugués sont apparus comme une classe de matériaux prometteurs dans le domaine de l'opto-électronique, en raison de leurs propriétés optiques non linéaires (ONL) et de leurs propriétés semi-conductrices. Des applications dans les diodes électroluminescentes (OLED ou PLED), les cellules photovoltaïques, voire dans les transistors à effet de champ (OFET ou PFET) ont ainsi vu le jour. Les propriétés de ces matériaux semi-conducteurs trouvent leur origine dans la délocalisation des électrons  $\pi$  (déplacement de charges sous l'effet d'un champ électrique, défaut de charge généré par oxydo-réduction) qui entraîne une modification de la conformation des chaînes sur une partie plus ou moins étendue de la structure, relaxant les contraintes ainsi créées.<sup>3</sup>

Les polymères et les oligomères conjugués se caractérisent par une grande rigidité et une faible solubilité en milieu organique, liées à leur structure délocalisée et à leur aptitude à s'agréger tant à l'état solide qu'en solution, par le biais d'interactions  $\pi$  interchaînes. Beaucoup d'études ont été dédiées à la compréhension et au contrôle de l'agrégation de ces systèmes.<sup>4,5</sup> Différentes solutions ont été proposées pour limiter ces agrégations par exemple en apportant des ramifications encombrantes de type dendritique au squelette conjugué<sup>6,7</sup> ou en copolymérisant des monomères conjugués.<sup>8-10</sup> Les interactions de nature  $\pi$  peuvent être aussi contrôlées via des liaisons hydrogène entre les différents groupements latéraux du

squelette conjugué.<sup>11-14</sup> Une autre alternative est de lier de façon covalente ces chaînes conjuguées à des chaînes polymères linéaires plus souples et d'étudier leur auto-organisation, souvent génératrice d'une grande variété de morphologies supramoléculaires. L'auto-assemblage des systèmes "rigide-flexible" est déterminé par la microséparation de phases des différents blocs et par les interactions intermoléculaires entre les segments "rigides" qui ont tendance à former des microdomaines orientés, ordonnés voire cristallins.<sup>15</sup> La compétition entre ces deux processus peut être à l'origine de morphologies très distinctes de celles obtenues pour les copolymères à blocs plus classiques "flexible-flexible". Par ailleurs, l'asymétrie de rigidité entre les blocs conduit à une augmentation du paramètre  $\chi$  de Flory-Huggins et autorise des séparations de phases à de faibles degrés de polymérisation pour lesquels les copolymères "flexible-flexible" sont encore miscibles.<sup>16</sup> L'auto-assemblage de polymères incluant une séquence  $\pi$ -conjuguée constitue une stratégie très prometteuse pour la construction d'objets de taille nanométrique bien définie et stable, ayant des propriétés chimiques et physiques potentiellement exploitables dans les nanotechnologies. Les propriétés de ces systèmes peuvent être modulées sous l'influence de stimuli externes tels la température ou la lumière.<sup>17-19</sup> Les copolymères "rigide-flexible" luminescents ont été particulièrement étudiés depuis que des travaux ont montré comment les propriétés du segment conjugué pouvaient être modulées en faisant varier la longueur du bloc "flexible".<sup>20</sup> De manière générale, ces propriétés sont liées à la capacité de ces copolymères à former des morphologies par ségrégation de phases. De nombreux groupes ont contribué à l'avancée de ce domaine en mettant en évidence des morphologies originales sous forme de champignons,<sup>21</sup> de membranes poreuses ou d'agrégats sphériques,<sup>22-25</sup> vésiculaires,<sup>26,27</sup> cylindriques et lamellaires.<sup>28-30</sup>

C'est dans cette thématique en plein essor que se situe ce travail de thèse. Notre démarche a consisté à synthétiser des copolymères diblocs et triblocs "rigide-flexible" constitué d'un bloc rigide semi-conducteur puis à étudier leur auto-assemblage en solution.

Le premier chapitre de ce mémoire fait le point sur les principaux polymères semi-conducteurs, leur mode de synthèse ainsi que leurs principales applications en diode électroluminescente, cellule photovoltaïque et transistor à effet de champ. Un bilan y est aussi présenté sur les travaux réalisés jusqu'à ce jour sur l'auto-assemblage des copolymères à blocs "rigide-flexible", que ce soit d'un point de vue théorique qu'expérimental.

Le deuxième chapitre est dédié à la synthèse et à l'auto-assemblage en solution de copolymères diblocs ou triblocs constitués d'un bloc oligo(hexylthiophène) et de parties poly(acrylate de butyle). Cette synthèse a été réalisée *via* la combinaison des polymérisations radicalaire par transfert d'atome et par couplage oxydant. L'aptitude de ces copolymères à s'auto-organiser dans un solvant sélectif du bloc "flexible", comme le cyclohexane, a été plus particulièrement étudiée par diffusion de la lumière.

Partant du constat que quelques unités hexylthiophène liées à un bloc poly(acrylate de butyle), suffisent à générer une micellisation dans un solvant organique, nous avons, dans le troisième chapitre, étudié la capacité de systèmes constitués d'une chaîne hydrophile [(poly(acide acrylique) ou poly(oxyde d'éthylène)] porteuse d'une seule unité terminale conjuguée (thiophène ou 3,4-éthylènedioxythiophène), à s'auto-assembler en milieu aqueux. L'idée est, ici, d'utiliser cette auto-association comme point de nucléation pour l'élaboration de particules conductrices à base de poly(3,4-éthylène dioxythiophène).

Le quatrième chapitre concerne la synthèse de copolymères triblocs composés d'un bloc central associant une molécule de fluorène avec deux d'EDOT, couplé à des blocs souples de poly(oxyde d'éthylène) ou de poly(oxyde d'éthylène)-*alt*-poly(oxyde de propylène). Des études préalables sur les propriétés d'électroluminescence des briques conjuguées (bloc central des copolymères) ont été menées et nous ont encouragées à étudier ces systèmes en solution dans l'eau. Différentes analyses complémentaires en diffusion de rayonnement (lumière, neutrons aux petits angles) et microscopie électronique en transmission ont donc été réalisées afin d'évaluer la propension de ces systèmes à s'auto-organiser dans l'eau à l'échelle nanométrique. L'étape ultime de ces recherches a consisté à analyser en spectroscopie UV-visible et de fluorescence, l'influence de l'auto-assemblage sur les propriétés d'absorbance et d'émission.

Enfin, après avoir tiré les conclusions de cette étude, un dernier chapitre est présenté, dédié aux modes opératoires des différentes synthèses et aux techniques d'analyse utilisées pour les caractérisations chimiques et physico-chimiques des polymères préparés.

**Références:**

- (1) Ito, T.; Shirakawa, H.; Ikeda, S. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1974**, 12, 11.
- (2) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. *J. Chem Commun.* **1977**, 578.
- (3) Brédas, J. L. *Science* **1994**, 263, 487.
- (4) Hadziioannou, G.; van Hutten, P. F. *Weiheim: Wiley-VCH* **2000**.
- (5) Müllen, K.; Wegner, G. *Weiheim: Wiley-VCH* **1998**.
- (6) Miller, L. L.; Zinger, B.; Schlechte, J. S. *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2313.
- (7) Washio, I.; Shibasaki, Y.; Ueda, M. *Macromolecules* **2005**, 38, 2237.
- (8) Klärner, G.; Davey, M. H.; Chen, W.-D.; Scott, J. C.; Miller, R. D. *Adv. Mater.* **1998**, 10, 993.
- (9) Ego, C.; Marsitzky, D.; Becker, S.; Zhang, J.; Grimsdale, A. C.; Mullen, K.; MacKenzie, J. D.; Silva, C.; Friend, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 437.
- (10) Donley, C. L.; Zaumseil, J.; Andreasen, J. W.; Nielsen, M. M.; Sirringhaus, H.; Friend, R. H.; Kim, J.-S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 12890.
- (11) Hirschberg, J. H. K. K.; Brunsveld, L.; Ramzi, A.; Vekemans, J. A. J. M.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W. **2000**, 407, 167.
- (12) Schenning, A. P. H. J.; Jonkheijm, P.; Peeters, E.; Meijer, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 409.
- (13) Jonkheijm, P.; Hoeben, F. J. M.; Kleppinger, R.; van Herrikhuyzen, J.; Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15941.
- (14) Gesquiere, A.; Jonkheijm, P.; Hoeben, F. J. M.; Schenning, A. P. H. J.; De Feyter, S.; De Schryver, F. C.; Meijer, E. W. *Nano Lett.* **2004**, 4, 1175.
- (15) Klok, H.-A.; Lecommandoux, S. *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1217.
- (16) Borsali, R.; Lecommandoux, S.; Pecora, R.; Benoît, H. *Macromolecules* **2001**, 34, 4229.
- (17) Mikroyannidis, J. A.; Spiliopoulos, I. K.; Kasimis, T. S.; Kulkarni, A. P.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **2003**, 36, 9295.
- (18) Olsen, B. D.; Segalman, R. A. *Macromolecules* **2005**, 38, 10127.
- (19) Cui, J.; Zhu, J.; Ma, Z.; Jiang, W. *Chem. Phys.* **2006**, 321, 1.
- (20) Malliaras, G. G.; Hadziioannou, G.; Herrema, J. K.; Wildeman, J.; Wieringa, R. H.; Gill, R. E.; Lampoura, S. S. *Adv. Mater.* **1993**, 5, 721.
- (21) Stupp, S. I.; LeBonheur, V.; Walker, K.; Li, L. S.; Huggins, K. E.; Keser, M.; Amstutz, A. *Science* **1997**, 276, 384.
- (22) François, B.; Widawski, G.; Rawiso, M.; Cesar, B. *Synth. Met.* **1995**, 69, 463.
- (23) Jenekhe, S. A.; Chen, X. L. *Science* **1999**, 283, 372.
- (24) Widawski, G.; Rawiso, M.; François, B. *Nature* **1994**, 369, 387.
- (25) Stalmach, U.; de Boer, B.; Videlot, C.; van Hutten, P. F.; Hadziioannou, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5464.
- (26) Chen, X. L.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **2000**, 33, 4610.
- (27) Shklyarevskiy, I. O.; Jonkheijm, P.; Christianen, P. C. M.; Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W.; Henze, O.; Kilbinger, A. F. M.; Feast, W. J.; Del Guerzo, A.; Desvergne, J.-P.; Maan, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 1112.
- (28) Mori, T.; Watanabe, T.; Minagawa, K.; Tanaka, M. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, 43, 1569.
- (29) Yu, L.; Li, W.; Wang, H.; Morkved, T. L.; Jaeger, H. M. *Macromolecules* **1999**, 32, 3034.
- (30) Wang, H.; You, W.; Jiang, P.; Yu, L.; Wang, H. H. *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 986.

---

---

# Chapitre I :

## *Etude bibliographique*

---

---





**SOMMAIRE**

<b>I. Les polymères conjugués semi-conducteurs</b>	<b>6</b>
<b>I.1. Généralités</b>	<b>6</b>
I.1.1. Les grandes familles de polymères conjugués	6
I.1.2. La structure électronique	7
I.1.3. Le dopage: obtention de polymères conducteurs	9
I.1.4. Amélioration de la mise en forme de ces systèmes	12
<b>I.2. Applications des polymères semi-conducteurs</b>	<b>13</b>
I.2.1. Diodes électroluminescentes organiques (OLEDs)	13
I.2.1.1. Structure et mécanisme	14
I.2.1.2. La mise en forme	16
I.2.1.3. Les matériaux organiques	16
I.2.1.4. Applications et innovations	18
I.2.2. Cellules photovoltaïques	20
I.2.3. Transistors organiques à effet de champ (OFETs)	22
<b>I.3. Les différentes voies de synthèse chimique</b>	<b>23</b>
I.3.1. La régiorégularité des poly(alkylthiophène)s	24
I.3.2. Polymérisation par couplage oxydant	26
I.3.2.1. Le mécanisme réactionnel	26
I.3.2.2. Synthèse des poly(thiophène)s et ses dérivés	27
I.3.2.3. Synthèse des poly( <i>para</i> -phénylène)s et ses dérivés	28
I.3.3. Couplage <i>via</i> des organomagnésiens	30
I.3.3.1. Généralités	30
I.3.3.2. Synthèse de petites molécules ou monomères conjugués	31
I.3.3.3. Polymères synthétisés <i>via</i> cette méthode	31
I.3.4. Couplages <i>via</i> des organozinciques	33
I.3.4.1. Le couplage de Rieke	33
I.3.4.2. Le couplage de Negishi	34
I.3.5. Couplages <i>via</i> des organostanniques (réactions de Stille)	36
I.3.5.1. Généralités	36
I.3.5.2. Formation des dérivés organoétain	36
I.3.5.3. Polymères synthétisés par couplage de Stille	37
I.3.6. Couplages <i>via</i> des organoboriques (réactions de Suzuki)	39
I.3.6.1. Généralités	39
I.3.6.2. Formation des dérivés borés	40
I.3.6.3. Polymères synthétisés par couplage de Suzuki	41
I.3.7. Voie anionique: synthèse de poly( <i>p</i> -phénylène)	42
<b>II. Les copolymères à blocs "rigide-flexible" conjugués</b>	<b>44</b>
<b>II.1. Généralités sur l'auto-assemblage en masse des copolymères à blocs "rigide-flexible"</b>	<b>44</b>
<b>II.2. Généralités sur l'auto-assemblage en solution</b>	<b>48</b>
<b>II.3. Synthèse et auto-assemblage</b>	<b>49</b>
II.3.1. Copolymères à base de poly( <i>p</i> -phénylène)s	50
II.3.2. Copolymères à base de poly( <i>p</i> -phénylène éthynylène)s	52
II.3.3. Copolymères à base de poly( <i>p</i> -phénylène vinylène)s	53
II.3.4. Copolymères à base de poly(thiophène)s	57
II.3.5. Copolymères à base de poly(fluorène)s	60
<b>III. Conclusion</b>	<b>64</b>

## I. Les polymères conjugués semi-conducteurs

### I.1. Généralités

#### I.1.1. Les grandes familles de polymères conjugués

L'obtention en 1977,<sup>1</sup> de polyacétylène présentant une conductivité de l'ordre de  $10^3$  S/cm, par dopage (au  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$  ou  $\text{AsF}_5$ ), a déclenché un véritable engouement pour ce matériau. Cependant, ce dernier présente une faible stabilité environnementale et thermique limitant son utilisation technique. A la suite de ces observations, de nombreux polymères conjugués aromatiques ont été étudiés tels le poly(*para*-phénylène) (PPP),<sup>2</sup> le polythiophène (PT),<sup>3</sup> le polypyrrole<sup>4</sup>... (Figure I-1). Actuellement, de nombreux polymères conjugués issus de ces structures parentales sont synthétisés, tel le poly(3,4-éthylènedioxythiophène)<sup>5-8</sup> (PEDOT) commercialisé par la société Bayer depuis les années 80. Ce polymère montre une haute conductivité (300 S/cm), une quasi-transparence sous la forme de film et une très grande stabilité à l'état oxydé.<sup>6-9</sup> Il se caractérise par une couleur bleu foncée à l'état neutre et une couleur bleu ciel à l'état oxydé, ce qui en fait un matériau de choix pour des dispositifs électrochromes.

Un autre développement capital dans la recherche des polymères conjugués fut la découverte en 1990, par Friend et ses associés, des propriétés d'électroluminescence du poly(*p*-phénylènevinylène) (PPV) à l'état non-dopé.<sup>10</sup> Les diodes électroluminescentes réalisées à partir de ce polymère, présentent une émission dans le vert. Cette avancée a été suivie en 1991, par la fabrication des premières PLED bleues, constituées de poly(9,9'-di-*n*-hexylfluorène).<sup>11</sup>

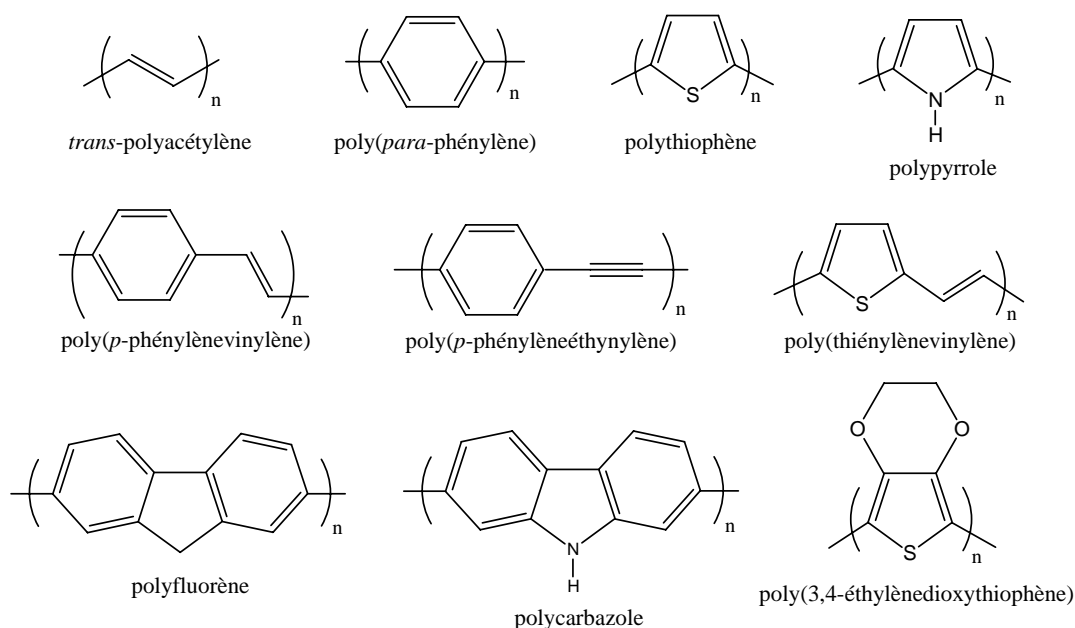


Figure I-1: Structures chimiques des principales familles de polymères conjugués.

### I.1.2. La structure électronique

La grande majorité des polymères conjugués sont constitués d'une alternance régulière de simples et doubles liaisons permettant une délocalisation des électrons le long du squelette. Le recouvrement des orbitales  $\pi$  conduisant à la délocalisation électronique, est largement influencé par la géométrie du système. Ce recouvrement est maximal lorsque le système  $\pi$ -conjugué est plan et tout écart de planéité entraîne une diminution de la conjugaison.

La structure électronique de ces systèmes dépend des différents niveaux de leurs orbitales moléculaires et particulièrement de la valeur de leur HOMO et LUMO. La HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) représente l'ensemble des niveaux de plus haute énergie occupés et la LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) celui des niveaux de plus basse énergie inoccupés. Leur différence énergétique correspond à une transition  $\pi$ - $\pi^*$  dans les molécules simples et à une bande interdite dans les polymères. Les niveaux HOMO et LUMO d'un polymère conjugué dépendent de son degré de conjugaison, c'est-à-dire du nombre d'unités monomères (Figure I-2). Lorsque le nombre d'unités répétitives devient important, on passe d'une suite discrète de niveaux à une situation où les niveaux d'énergie sont regroupés en deux bandes, la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC), au sein desquelles ils forment un quasi-continuum. La BV regroupe les états HOMO, alors que la BC

réunit les états LUMO et la zone énergétique comprise entre ces deux niveaux est appelée bande interdite. Elle est caractérisée par sa valeur  $E_g$  (gap énergétique) qui va déterminer les propriétés opto-électroniques des polymères conjugués. Ce "gap" peut être aussi décrit comme la différence entre le potentiel d'ionisation (PI: énergie nécessaire pour céder un électron du plus haut état HOMO) et l'affinité électronique (AE: énergie nécessaire pour l'injection d'un électron dans le plus bas état LUMO).

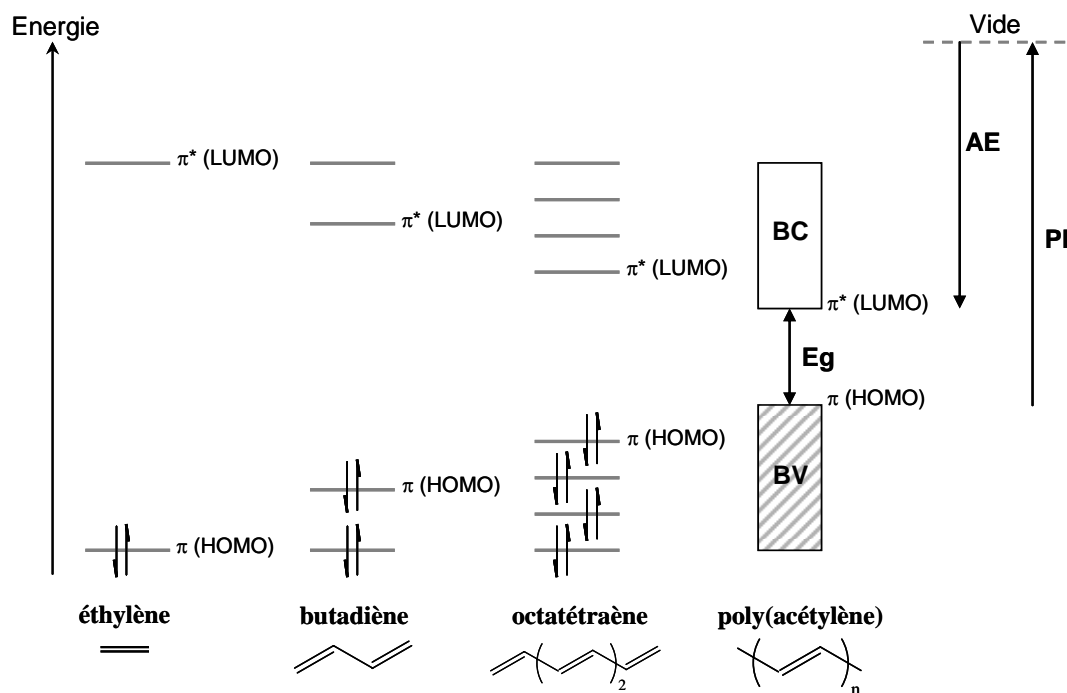


Figure I-2: Diagramme des orbitales moléculaires (niveaux  $\pi$ ) en fonction du nombre d'unités monomères.

D'après ce modèle dit "de bandes", il est donc possible de mettre en évidence la structure électronique d'un matériau et ainsi, de faire une distinction qualitative entre les isolants et les semi-conducteurs.

- Les **semi-conducteurs** intrinsèques ont une bande interdite comprise entre 0 et environ 2 à 3 eV. Lorsque les porteurs de charge ne sont soumis à aucune excitation thermique ( $T = 0^\circ\text{C}$ ), optique ou électrique, leur bande de valence est complètement remplie et leur bande de conduction est vide.

- Les **isolants** possèdent une structure de bandes similaire à celle des semi-conducteurs mais la largeur de la bande interdite est trop importante (supérieure à 4 eV) pour permettre le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction.

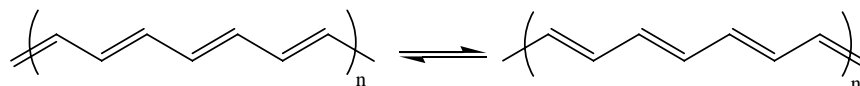
La plupart de polymères conjugués se situent à la frontière entre les isolants et les semi-conducteurs (Tableau I-1).

Polymères conjugués	Bande interdite (eV)
<i>trans</i> -polyacétylène (PA)	1,4-1,5 <sup>12,13</sup>
polythiophène (PT)	2,0-2,1 <sup>14,15</sup>
poly( <i>p</i> -phénylène) (PPP)	2,7 <sup>16</sup>
poly( <i>p</i> -phénylènevinylène) (PPV)	2,5 <sup>17</sup>
polypyrrole (PPy)	3,2 <sup>18</sup>
poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT)	1,6 <sup>19,20</sup>

**Tableau I-1: Valeurs des bandes interdites de certains polymères conjugués.**

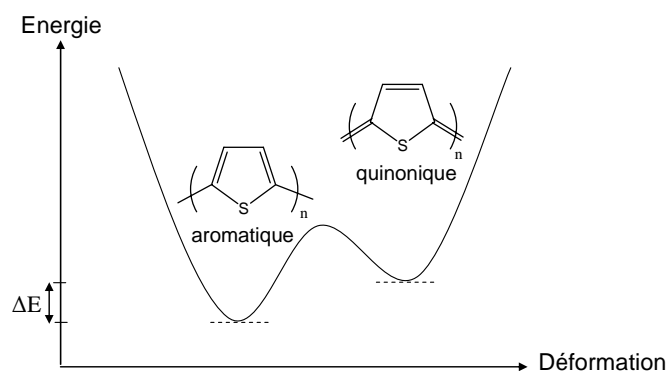
La conjugaison entraîne également l'existence de deux formules mésomères extrêmes:

i. qui peuvent être équivalentes d'un point de vue stabilité thermodynamique et ce système est alors dit dégénéré. C'est le cas du *trans*-polyacétylène (Figure I-3).



**Figure I-3: Formes mésomères du polyacétylène.**

ii. d'énergies différentes et ce système est alors dit non-dégénéré. La plupart des polymères conjugués présentent en effet deux formes résonantes; la forme fondamentale aromatique et la forme quinonique qui est la moins stable énergétiquement (Figure I-4).



**Figure I-4: Formes mésomères du polythiophène.**

### I.1.3. Le dopage: obtention de polymères conducteurs

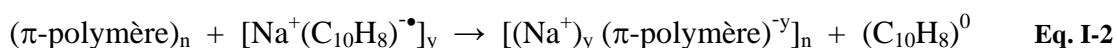
Pour allier les propriétés mécaniques des polymères aux propriétés conductrices des métaux, on peut introduire une charge dans la structure du polymère semi-conducteur par un processus dit de dopage.

Ce processus consiste en une réaction d'oxydo-réduction par l'introduction d'impuretés donneuses (dopage de type n) ou accepteuses (dopage de type p) dans le matériau et est principalement réalisé par voie chimique ou par voie électrochimique. Il est cependant important de noter que contrairement aux polymères conducteurs, les semi-conducteurs ne présentent pas toujours un dopage réversible et facilement contrôlable. Dans le cas d'un dopage chimique par exemple, pour un dopage de type p (ou de type n), le polymère conjugué neutre est transformé en un poly(cation) (ou poly(anion)) par action d'un oxydant (ou réducteur) chimique. Dans le même temps, un contre-ion lui est associé de façon à maintenir l'électro-neutralité globale du système, comme illustré dans les exemples suivants.<sup>21</sup>

▪ *Dopage de type p:*



▪ *Dopage de type n:*



L'introduction de charges lors du processus de dopage, modifie localement l'alternance des simples et doubles liaisons, positionnant ainsi les porteurs de charges sur la chaîne. Il apparaît dans la bande interdite de nouveaux états électroniques localisés avec des trous (cations radicaux) ou des électrons. Les quasi-particules ainsi formées peuvent se classer en deux catégories selon que l'état fondamental de la chaîne polymère soit dégénéré ou non:

i. Les **solitons**. Cette espèce dite soliton chargé apparaît lors du dopage des systèmes à l'état fondamental dégénéré (Schéma I-1).

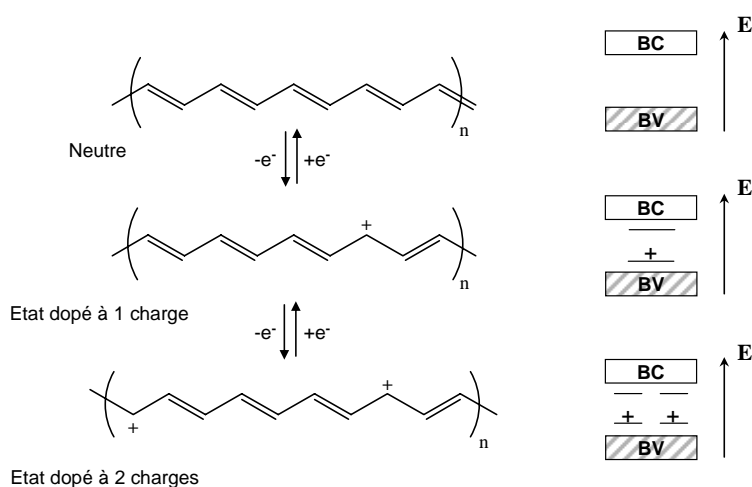


Schéma I-1: Dopage du polyacétylène.

Le soliton se présente comme un défaut séparant deux parties de la chaîne présentant une phase inverse de l'alternance des simples et doubles liaisons. Le soliton chargé possède une charge  $\pm e$  avec un spin nul alors que le soliton neutre ( $q = 0$ ) possède un spin  $S = \frac{1}{2}$ . Les solitons assurant le transport électronique peuvent former à fort taux de dopage une bande de solitons.

ii. Les **polarons** et **bipolarons**. Le **polaron** (ou ion radical) est une charge positive ou négative, unique associée à une déformation locale de la chaîne polymère qui passe de la forme aromatique à la forme quinonique. Le polaron est localisé sur un nombre fini d'unités de répétition. Il présente une relation spin-charge différente de celle du soliton; il est à la fois un porteur de charge (valeur  $\pm e$ ) et un porteur de spin (valeur  $\frac{1}{2}$ ). Le déplacement (cohérent ou par sauts) des polarons le long du squelette de la chaîne (contribution intramoléculaire) ou entre chaînes (contribution intermoléculaire) contribue au transport électronique dans le matériau. En enlevant (ou rajoutant) un électron supplémentaire au polaron existant, une nouvelle espèce peut se créer, le **bipolaron** dans lequel deux charges sont accommodées dans la même déformation locale de la chaîne. Le bipolaron est un dication (ou dianion) et possède un spin nul. Un exemple de dopage p du polythiophène est représenté dans le Schéma I-2.

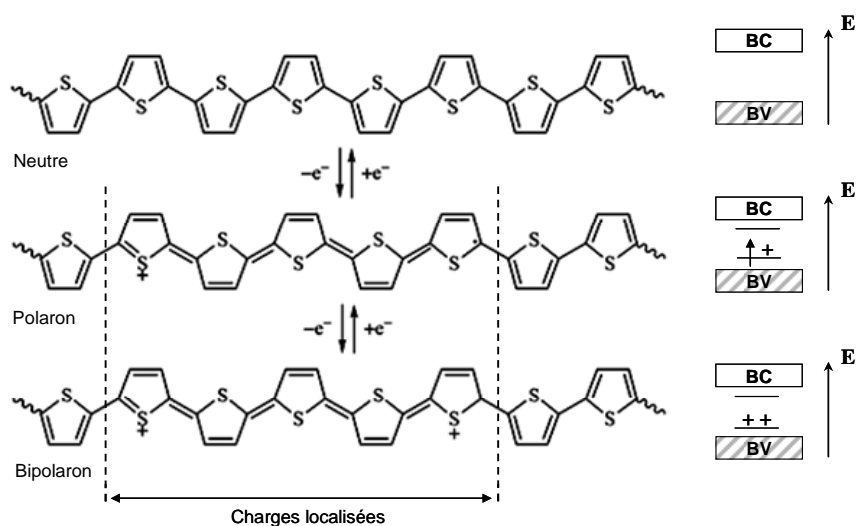


Schéma I-2: Dopage p du polythiophène.

Finalement, les porteurs de charges permettent le transport électronique au sein de ces matériaux. A fort taux de dopage, il existe un recouvrement des états polaroniques et/ou bipolaroniques, si bien que les défauts chargés peuvent se déplacer le long des chaînes polymères. Par conséquent, en fonction de la nature et du taux de dopage, il est possible

d'observer des transitions isolant-conducteur voire dans certains cas isolant-métal. Les conductivités des principaux polymères conjugués à l'état neutre et à différents taux de dopage sont données dans la Figure I-5 et comparées à celles des matériaux références.

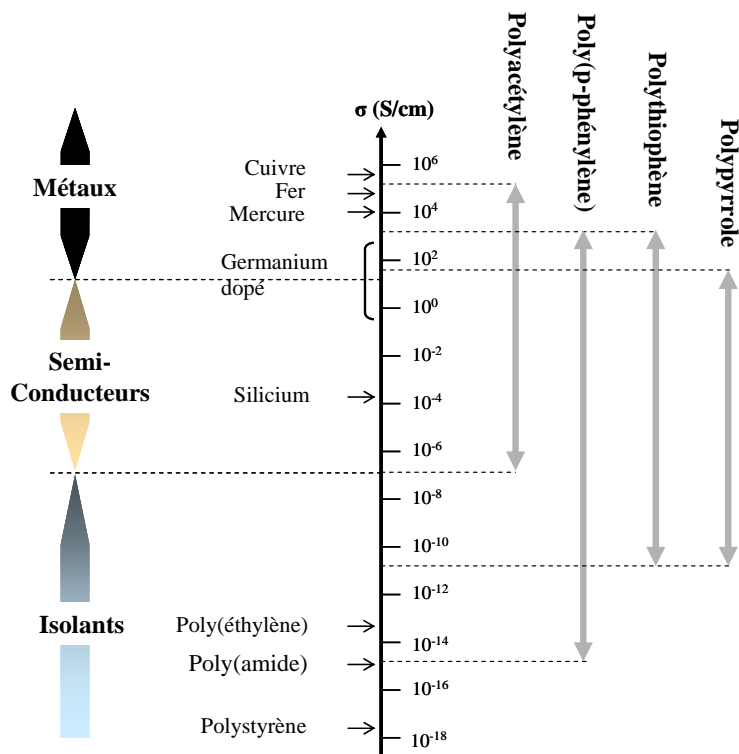


Figure I-5: Conductivités électroniques de polymères conjugués à des divers taux de dopage.

#### I.1.4. Amélioration de la mise en forme de ces systèmes

En raison de leurs caractéristiques moléculaires, la plupart de ces matériaux sont infusibles et pratiquement insolubles dans les solvants organiques usuels. Cette insolubilité a longtemps été un obstacle important à la bonne caractérisation de ces polymères ainsi qu'à l'établissement des relations entre leur structure et leurs propriétés. Toutefois, l'introduction de groupements latéraux flexibles, telles que des chaînes alkyle<sup>22-24</sup> et poly(oxyde d'éthylène)<sup>25</sup> ou encore l'incorporation de fonctions polaires comme les sulfonates<sup>26,27</sup> ou les ammoniums quaternaires,<sup>28</sup> ont permis de contrer ce problème en améliorant les interactions polymère-solvant, rendant ainsi ces polymères solubles et facilitant par la même occasion leur mise en forme (Figure I-6).



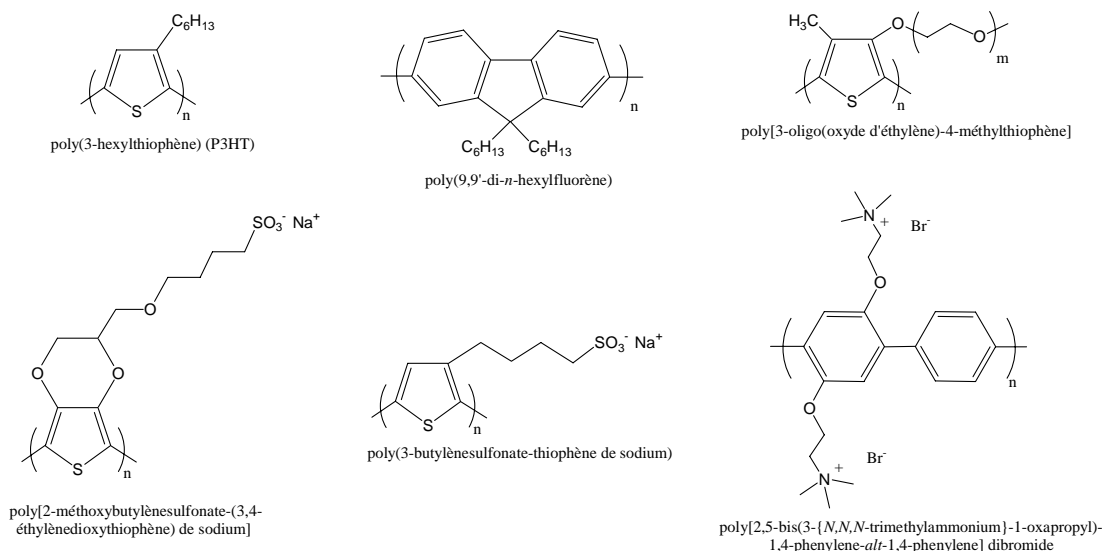


Figure I-6: Structures chimiques de polymères conjugués substitués.

D'autre part, en vue de développements à plus grande échelle, la synthèse de copolymères à blocs contenant au moins un segment conjugué et une ou plusieurs séquences de chaînes polymères "flexibles" à base de polystyrène,<sup>29-31</sup> polyisoprène,<sup>32</sup> polyacrylate<sup>30</sup> ou poly(oxyde éthylène)<sup>31</sup> a été une voie aussi explorée ces dernières années. De tels copolymères de type "rigide-flexible" (Figure I-7) sont connus pour leur propension à s'auto-organiser en masse et en solution, générant des morphologies originales (micelles, vésicules, lamelles,...). Cet aspect d'auto-organisation des copolymères conjugués diblocs et triblocs sera plus amplement détaillé dans le paragraphe II de ce chapitre.



Figure I-7: Représentation schématique des copolymères diblocs et triblocs de type "rigide-flexible".

## I.2. Applications des polymères semi-conducteurs

### I.2.1. Diodes électroluminescentes organiques (OLEDs)

La découverte de l'électroluminescence, conversion non thermique d'électricité en lumière, remonte à 1936 mais restera confinée dans les laboratoires jusque dans les années soixante. Holonyak et Bevaqua<sup>33</sup> ont été les premiers, en 1962, à décrire la fabrication de

diodes électroluminescentes inorganiques basées sur des éléments comme l'arsenic, le gallium et le phosphore et émettant dans le rouge. Des avancées probantes ont été réalisées dans ce domaine et ces diodes sont actuellement employées couramment dans les affichages, les signalisations et les communications. Elles ont l'avantage de fonctionner sous basse tension et de présenter des durées de vie très grandes ( $10^5$  heures). L'avènement des diodes électroluminescentes organiques (OLEDs pour *Organic Light Emitting Diodes*) est survenue, dès 1963, avec les travaux de Pope *et al.*<sup>34</sup> portant sur des couches épaisses (de 10  $\mu\text{m}$  à 10 nm) de cristaux de molécules aromatiques conjuguées (anthracène) émettant de la lumière sous de très fortes tensions (100 V). En 1990, l'électroluminescence du poly(*p*-phénylène vinylène) a été mise en évidence par Friend *et al.*<sup>10</sup> et a ainsi donné naissance à une autre famille, les diodes électroluminescentes polymères appelées PLEDs (pour *Polymer Light Emitting Diodes*)<sup>35-37</sup> laissant entrevoir des possibilités d'applications exceptionnelles dans le domaine de l'affichage multicolore. Les diodes "blanches" sont ainsi particulièrement recherchées, d'une part pour des applications dans le domaine de l'éclairage et, d'autre part, parce qu'elles permettent par le biais de filtres optiques, d'obtenir des émissions à la fois dans le rouge, le vert et le bleu (système RVB).<sup>38</sup>

#### 1.2.1.1. Structure et mécanisme

La structure simplifiée d'une diode électroluminescente organique est constituée d'un film de matériau luminescent d'environ 100 nm inséré entre deux électrodes sur un substrat transparent tel que le verre (Figure I-8-b). L'anode est généralement en ITO (*Indium Tin Oxide*, alliage d'oxydes d'indium et d'étain,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ ) qui a l'avantage d'être un matériau semi-conducteur et transparent, laissant donc passer la lumière émise. Les matériaux de cathode les plus utilisés sont l'aluminium, le calcium, les alliages magnésium-argent, lithium-aluminium ou des structures multicouches (Al/LiF, Al/CsF,...).<sup>39</sup>

L'électroluminescence résulte de différents processus. Tout d'abord, l'injection de charges dans le polymère conjugué à l'état neutre conduit à la formation de polarons. Ces polarons sont négatifs du côté de la cathode, car ils correspondent à l'injection d'électrons. Ils sont positifs du côté de l'anode, car ils correspondent à l'injection de trous. Il est cependant peu probable que des bipolarons soient créés à cet instant, car ceux-ci s'observent principalement dans le polymère conducteur pour de très forts taux de dopage. Le transport de charges peut

être ainsi décrit par un modèle "simple" de sauts intra- et/ou inter-chaînes des porteurs. La recombinaison des polarons de signes opposés produit un exciton, état singulet qui retombe à l'état fondamental en émettant de la lumière.

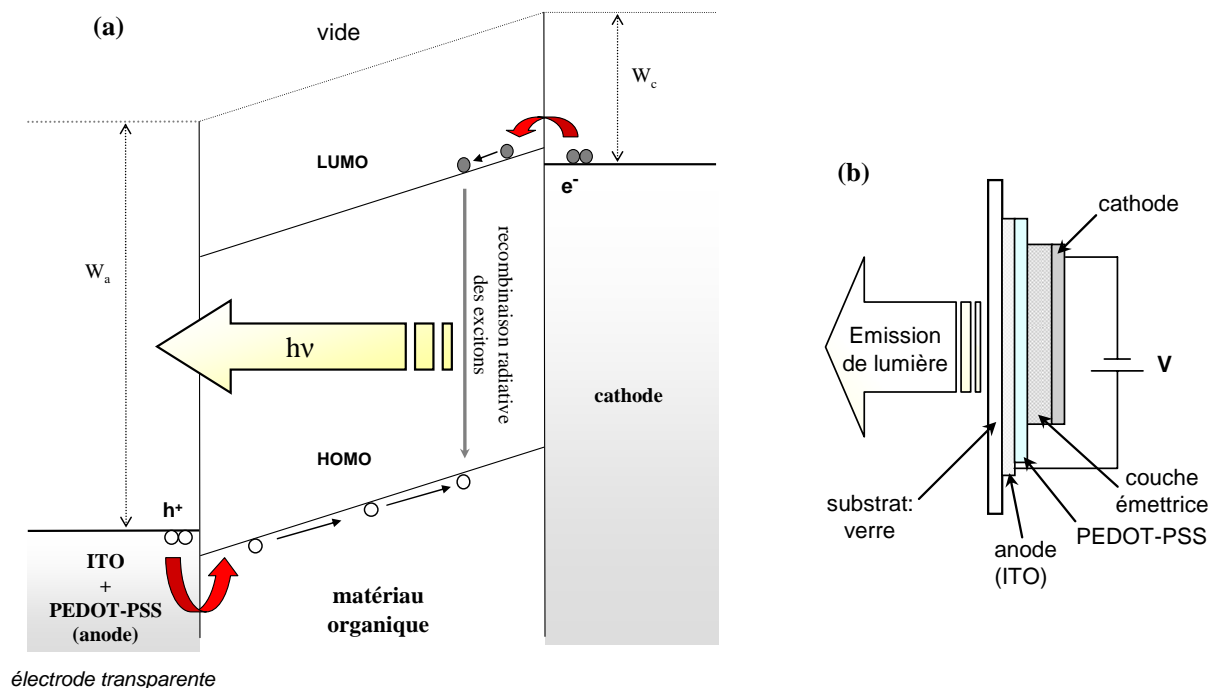


Figure I-8: Représentations schématiques (a) du fonctionnement et (b) de la structure d'une OLED.

Le fonctionnement d'une diode électroluminescente multicouche peut être décrit, en première approximation, par un diagramme énergétique simplifié (Figure I-8-a). L'injection des charges dans la structure nécessite le franchissement d'une barrière de potentiel aux interfaces électrode/matériau organique (contact non-ohmique). De manière générale, cette barrière énergétique dépend de la position relative des niveaux de la HOMO et de la LUMO du matériau et des travaux d'extraction des électrodes. Le travail d'extraction ou travail de sortie d'un métal ( $W_m$ ) correspond à l'énergie nécessaire pour lui arracher un électron, i.e. l'écart entre son niveau de Fermi et le niveau du vide. L'ITO possède un travail de sortie d'environ 4,7 eV à 4,9 eV<sup>34,40</sup> compatible avec le rôle d'injecteur de trous. Cette structure particulière peut comporter également une couche complémentaire de PEDOT dopé au polystyrène sulfonate (PEDOT-PSS) afin de faciliter l'injection des trous à l'interface anode/matériau émissif par une diminution de la barrière énergétique. Le potentiel d'ionisation de l'ITO/PEDOT-PSS a été estimé par Brown *et al.*<sup>41</sup> à 5,2 eV. La conception d'une structure électroluminescente, consiste donc à adapter la nature des électrodes aux matériaux émetteurs, afin d'optimiser les injections des charges.<sup>42</sup>

### 1.2.1.2. La mise en forme

La fabrication des diodes électroluminescentes organiques repose sur deux techniques de dépôt différentes suivant la nature des matériaux organiques employés. Quelle que soit la méthode utilisée, le dépôt s'effectue directement sur un substrat verre/ITO. La réalisation des composants débute habituellement par un nettoyage du substrat, précédé éventuellement d'une photogravure de la couche d'ITO. Un traitement par plasma d'oxygène permet d'éliminer les contaminations organiques à la surface et d'améliorer les propriétés d'injection de l'ITO par une augmentation de son travail de sortie.

La simplicité de mise en forme des polymères électroluminescents explique la préférence des industriels pour ces matériaux. Le procédé consiste à rechercher un solvant approprié et à déposer la solution de polymère par centrifugation (ou "à la tournette"). Il est possible d'atteindre par cette technique des épaisseurs de manière plus ou moins contrôlée. Il convient de réaliser le dépôt dans une atmosphère inerte et exempte de poussières (boîte à gants). De plus, la nécessité d'utiliser des structures multicouches impose, d'un point de vue pratique, la recherche de solvants qui ne dissolvent pas les couches précédemment déposées. Enfin, les techniques de dépôt utilisées conduisent généralement au recouvrement de la totalité du substrat. Seule la technique du "jet d'encre",<sup>43</sup> développée pour la fabrication d'écrans plats, permet la réalisation de motifs (pixels) adressables individuellement.

L'évaporation sous vide, appliquée aux matériaux de faible masse molaire, ne présente pas les inconvénients mentionnés ci-avant. D'une part, cette méthode assure la réalisation de structures multicouches en évitant toute contamination par des poussières ou des impuretés. D'autre part, l'épaisseur des couches peut être contrôlée *in situ* au moyen d'une balance à quartz piézoélectrique.

### 1.2.1.3. Les matériaux organiques

Depuis que Tang et Van Slyke<sup>44</sup> ont, en 1987, réalisé la première OLED efficace, à base de 4-tris(8-hydroxyquinolate) d'aluminium ( $\text{Alq}_3$ ), ce dernier continue d'être le matériau émissif le plus utilisé (Figure I-9). L' $\text{Alq}_3$ , avec un gap de 2,6 eV peut couvrir des domaines d'émission allant du vert au rouge. Différentes couleurs d'électroluminescence peuvent être

obtenues selon son dopage avec des molécules de plus faible gap. Geffroy *et al.*,<sup>38</sup> ont dernièrement publié une revue sur les différentes caractéristiques d'électroluminescence des OLEDs dans laquelle ils ont répertorié les matériaux fluorescents selon leur domaine spectral d'émission (rouge, vert, bleu ou blanc) en indiquant, pour chacun des dispositifs, leurs propriétés d'électroluminescence.

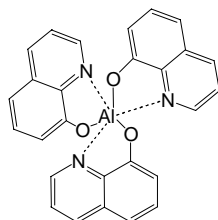


Figure I-9: Structure chimique de la molécule Alq<sub>3</sub>.

Le PPV qui est le précurseur des PLEDs, produit une luminescence dans le jaune-vert.<sup>10</sup> Cependant, il est difficile à mettre en œuvre car il est insoluble dans la plupart des solvants organiques. Parmi ces nombreux dérivés, le MEH-PPV (poly[2-méthoxy-5(2'éthylhexyloxy)-1,4-phénylènevinylène]) présentant une meilleure solubilité, s'est avéré un candidat de choix pour les diodes électroluminescentes émettant dans l'orange-rouge.

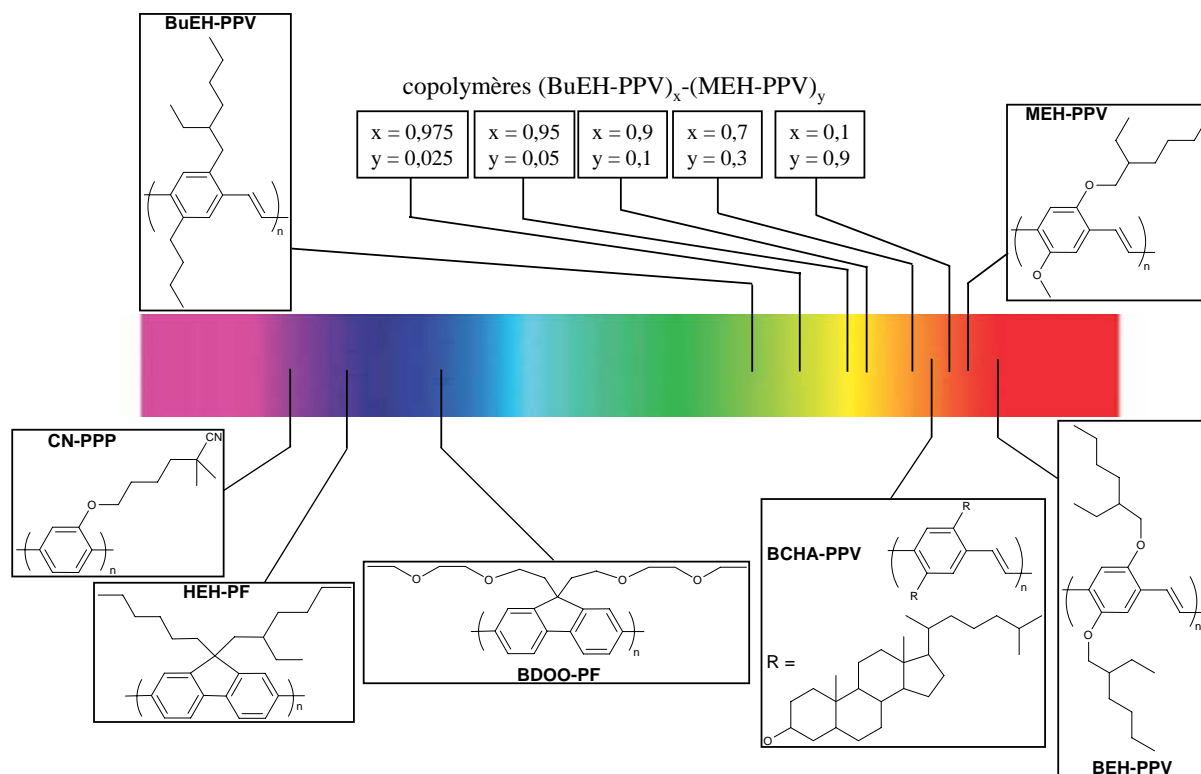


Figure I-10: Couleurs d'émission de différents (co)polymères conjugués.

Les copolymères ont été aussi largement étudiés car ils permettent de moduler les couleurs des dispositifs et d'améliorer les luminescences. Un exemple de l'influence de la composition d'un copolymère  $(\text{BuEH-PPV})_x\text{-(MEH-PPV)}_y$  sur ses propriétés émissives est représenté dans la Figure I-10. Becker *et al.*<sup>45</sup> ont notamment obtenu de bonnes efficacités d'électroluminescence en utilisant des copolymères à base de PPV substitués avec des groupements phényle. Par ailleurs, des dérivés cyano du PPV ont montré leur aptitude à accroître l'affinité électronique du matériau et sont souvent utilisés comme transporteur d'électrons.<sup>46</sup> Plus récemment, Advincula *et al.*<sup>47</sup> ont préparé plusieurs copolymères à base de cyanofluorène et de groupements phényle substitués en position *ortho*, *mé*ta et *para* (Figure I-11). Ils ont obtenu des dispositifs PLEDs de différentes couleurs (bleue ou verte selon le gap énergétique) avec des luminances de  $3000 \text{ cd/m}^2$  et des efficacités atteignant les  $2,7 \text{ cd/m}^2$  pour des tensions de 5 V. Heeger *et al.*<sup>48</sup> ont fabriqué, quant à eux, des diodes blanches à partir de mélange de poly(9,9-dioctylfluorène-*co*-fluorénone) avec 1% de fluorénone (PFO-F(1%)) et de  $\text{Ir}(\text{HFP})_3$ , et obtenu des luminances de  $6100 \text{ cd/m}^2$  avec des efficacités lumineuses de  $3 \text{ cd/A}$  (Figure I-11).

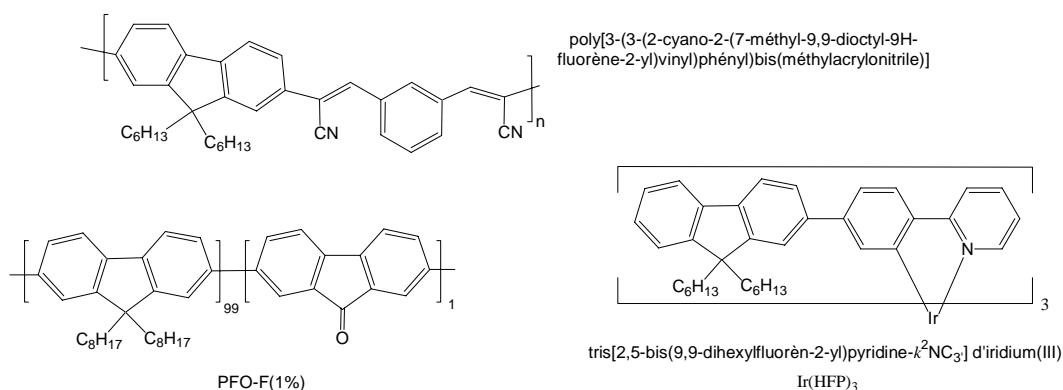


Figure I-11: Structures chimiques de quelques polymères utilisés dans les PLEDs.

#### I.2.1.4. Applications et innovations

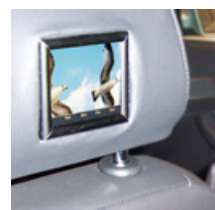
Découvertes à la fin des années 80, les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) ont aujourd'hui une durée de vie suffisante pour être commercialisées pour des applications en durabilité non exigeante (~10 000 h) comme les dispositifs nomades (téléphones mobiles, caméras numériques,...). Après la réalisation d'afficheurs électroluminescents à base de polymères ou de "petites molécules" organiques, les industriels visent désormais la production d'écrans plats susceptibles de concurrencer la technologie à cristaux liquides (LCD)

actuellement leaders du marché et les dispositifs à plasma présentant de bonnes performances mais un coût énergétique trop élevé en raison de leur durabilité moyenne. Pour de telles applications, les dispositifs doivent remplir certaines conditions comme:

- une luminance minimum de  $100 \text{ cd/m}^2$
- une tension de fonctionnement relativement faible  $< 10 \text{ V}$
- un rendement énergétique supérieur à la dizaine de  $\text{Lm/W}$
- une bonne stabilité thermique ( $T_g$  élevée)
- une bonne stabilité vis-à-vis de l'oxygène et de l'eau

En 1997, Pioneer a été le premier industriel à intégrer les afficheurs OLED monochromes dans des autoradios en utilisant des matériaux de Kodak. Différents fabricants ont ensuite produit des petits afficheurs à matrice passive, utilisés dans des objets divers tels que les téléphones mobiles et les afficheurs automobiles. Aujourd'hui, ces industriels fabriquent aussi des petits écrans couleurs. En 2003, Kodak a commercialisé le premier appareil photo numérique utilisant un écran couleur OLED ( $2,16''$ ,  $512 \times 218$  pixels,  $120 \text{ cd/m}^2$ ).

La production industrielle d'écrans plats organiques de grandes dimensions à base de petites molécules n'a pas débuté, les industriels s'attachant encore à améliorer les dispositifs et les techniques de production. On notera cependant que de nombreux prototypes ont été présentés, le plus grand d'entre eux étant un écran couleur  $20''$  ( $1280 \times 768$  pixels, consommation  $25\text{W}@300 \text{ cd/m}^2$ ) produit en 2003 par International Displays Technology. Kodak a mis au point des écrans plats OLED qui peuvent s'insérer dans les appuis têtes de voiture et qui offrent des angles de vue jusqu'à  $170^\circ$ . Seiko Epson détient aujourd'hui un réel savoir-faire dans la réalisation d'écrans plats en polymère par jet d'encre. Cette société a présenté un écran de  $40''$ ,  $1280 \times 768$  pixels, 260 000 couleurs, au SID 2004 à Seattle (USA) et pense pouvoir le commercialiser dès 2007 après avoir augmenté les cycles de vie des OLEDs.



La filiale de Philips, Polymer Vision spécialisée dans le développement d'écrans électroniques nouvelle génération complètement souples a mis au point un assistant électronique principalement dédié à la lecture de documents divers et variés, le "Radius". Il devrait permettre de mettre en avant les possibilités offertes par les écrans souples. Ce n'est pour l'instant qu'un



prototype pour illustrer un simple concept et il ne sera certainement pas commercialisé. Le RADIUS exploite un écran souple PV-QML5 offrant une résolution 320x240 qui mesure 100 µm d'épaisseur et offre une diagonale maximale de 5 pouces. Il est cependant limité à un affichage monochrome (4 niveaux de gris) et un taux de contraste de 10:1. Lorsqu'il n'est pas exploité, cet écran peut être "enroulé" et prend ainsi la forme d'un tube de 7,5 mm de rayon. Les écrans souples pourraient également servir de base pour les journaux du futur. Entièrement souples, ces journaux électroniques pourraient télécharger leurs contenus quotidiens mis à jour à partir d'une connexion WiFi par exemple.

### I.2.2. Cellules photovoltaïques

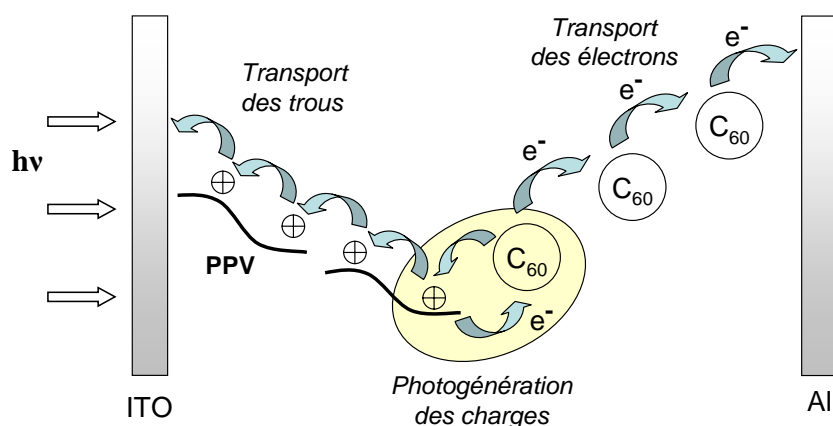
Découvert par Becquerel<sup>49</sup> en 1839, l'effet photovoltaïque à l'inverse des diodes électroluminescentes transforme l'énergie lumineuse en électricité. L'intérêt de cette forme d'énergie réside dans le fait qu'elle est non polluante, renouvelable, produite et utilisée localement. Une étude de l'Agence Internationale de l'Energie (IEA) a montré qu'en intégrant des panneaux photovoltaïques à 40% de la surface des toitures et à 15% de celle des façades, des pays comme l'Australie, l'Espagne ou les Etats-Unis pourraient produire de 50 à 60% de leur électricité.<sup>50</sup>

Les premières cellules solaires fabriquées en 1954 par Pearson *et al.*<sup>51</sup> étaient à base de silicium. Cependant, la quantité d'énergie nécessaire à leur fabrication dépassait celle qui pouvait être générée pendant toute leur durée de vie (15 ans). Malgré certaines améliorations dans le procédé de mise en forme, le prix de revient des modules photovoltaïques reste aujourd'hui élevé. L'utilisation de cellules photovoltaïques organiques a semblé être une bonne alternative. Apparues depuis plus de 30 ans, les cellules solaires photovoltaïques organiques ont vu leur taux de conversion amélioré de 1%<sup>52</sup> à 5%<sup>53</sup> en 15 ans.

Les cellules photovoltaïques sont constituées d'un système de donneurs et d'accepteurs d'électrons pris en sandwich entre deux électrodes (anode et cathode). L'absorption de photons génère des excitons (paires électron-trou) qui diffusent aux interfaces donneur/accepteur ("bulk heterojunction").<sup>54-57</sup> Les excitons se dissocient ensuite pour reformer des électrons et des trous qui sont collectés aux électrodes (respectivement à la



cathode et à l'anode) (Schéma I-3). Ainsi apparaît une différence de potentiel entre les bornes de la cellule générant un courant électrique continu.



**Schéma I-3: Représentation schématique du processus de photogénération de charges au sein d'une cellule solaire.**

Les systèmes les plus étudiés sont composés de donneurs de type PA, PPP, PPV et PT qui sont associés à des matériaux moléculaires accepteurs d'électrons à base de dérivés du fullerène (par exemple le PCBM: 1-(3-methoxy-carbonyl)propyl-1,1-phényl-(6,6) $C_{60}$ ).

Avec un contrôle rigoureux de la morphologie du mélange,<sup>58</sup> il est possible d'obtenir un réseau interpénétré des deux composants et augmenter ainsi le taux de dissociation des excitons créés. Plusieurs groupes<sup>59-63</sup> ont notamment pensé à associer de façon covalente le système donneur et le système accepteur afin de contrôler à l'échelle nanométrique la ségrégation de phase et ainsi favoriser le transfert des charges entre les deux phases. De plus, cette voie permet d'améliorer la solubilité des fullerènes qui se retrouvent incorporés dans le polymère et donc de faciliter leur mise en forme. Sur cette même idée, Jenekhe et Chen<sup>64,65</sup> ont solubilisé et encapsulé des fullerènes  $C_{60}$  ou  $C_{70}$  à l'intérieur de micelles creuses formées par des copolymères diblocs "rigide-flexible" poly(phénylquinoline)-*b*-polystyrène (PPQ-PS) dans des solvants binaires. Si le rendement quantique de séparation des charges photo-induites des systèmes est proche de l'unité, l'enjeu est désormais de limiter les phénomènes de recombinaison et de piégeage qui limitent le transport et la collection des charges aux électrodes, afin d'augmenter l'efficacité globale des dispositifs.

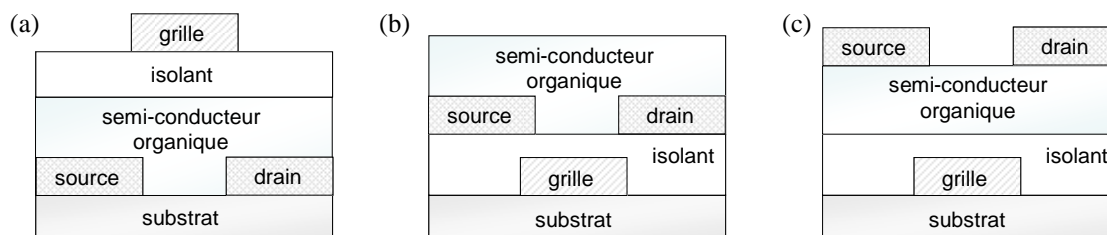
Des efforts de recherche importants sont actuellement menés sur chacun des aspects des cellules photovoltaïques organiques. Cependant, la compréhension du fonctionnement de ces

composants est loin d'atteindre celle des cellules solaires inorganiques présentes sur le marché. Face à la suprématie du silicium, le photovoltaïque organique vise à cohabiter avec le photovoltaïque inorganique essentiellement dans le domaine des dispositifs flexibles pour des applications à faibles éclairagements (textiles, équipements). Les meilleurs rendements enregistrés à l'heure actuelle pour la filière organique, sont de 5,7 % pour les cellules à base de molécules de faibles masses molaires<sup>66</sup> et de 4,9 % pour celles à base de polymères.<sup>67,68</sup>

### I.2.3. Transistors organiques à effet de champ (OFETs)

Le développement des OFETs dès les années 80,<sup>69</sup> et plus généralement de l'électronique plastique présente potentiellement un grand intérêt dans un certain nombre d'applications: circuits de commande pour l'affichage (écrans plats et flexibles), étiquettes intelligentes, papier électronique, etc. Il ne s'agit pas de concurrencer la technologie silicium pour faire des microprocesseurs puissants, mais de développer une électronique simple qui puisse être produite en grande quantité, et donc avoir un coût de production très faible.

Un transistor organique à effet de champ se constitue grossièrement de plusieurs couches déposées sur un substrat, par des techniques similaires à celles utilisées pour les OLEDs et PLEDs. Le système pouvant être agencé selon différentes configurations, est constitué de 3 électrodes (le drain, la source et la grille qui peuvent être soit en métal ou à base de polymère conducteur) et de matériaux semi-conducteur et isolant (Schéma I-4).



**Schéma I-4: Représentation schématique des configurations possibles pour l'élaboration d'un transistor organique: (a) dispositif "top gate", (b) dispositif coplanaire inversé "bottom contact" (c) dispositif empilé inversé "top contact".**

Lorsqu'une tension négative est appliquée sur la grille, une polarisation se crée à l'interface isolant semi-conducteur et génère des charges positives (trous) qui vont se déplacer sous l'action de champ entre la source et le drain. Ce processus s'appelle l'effet de champ. C'est la

tension de la grille qui module ou amplifie par son action le courant du transistor qui circule entre le drain et la source.

Le pentacène, le polythiophène et ses dérivés<sup>70-72</sup> sont les matériaux organiques les plus utilisées dans ce type d'application car ils présentent de bonnes mobilités électroniques (Figure I-11). La mobilité qui est un paramètre clé pour la performance des transistors, détermine la vitesse des charges sous l'influence d'un champ électrique donné. Les valeurs obtenues actuellement autour de 1 à 10 cm<sup>2</sup>/V.s situent les composants organiques au seuil de l'intérêt technique et industriel.

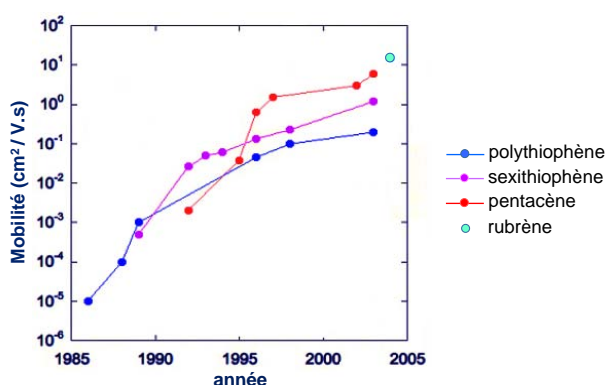


Figure I-12: Mobilités électroniques de quelques matériaux utilisés dans les transistors organiques.

L'année 1998 a marqué un tournant dans le domaine des dispositifs opto-électroniques organiques. Les groupes de Friend<sup>73</sup> et Rogers<sup>74</sup> ont réussi à intégrer des transistors à effet de champ à base de poly(3-hexylthiophène) au sein de systèmes OLEDs afin de mettre au point des pixels organiques et ont pu atteindre des luminances de 2300 cd/m<sup>2</sup>.<sup>74</sup> Ces performances atteintes sont en effet très prometteuses pour l'avenir de l'électronique organique "souple".

### I.3. Les différentes voies de synthèse chimique

De nombreuses voies de synthèse ont été utilisées afin d'obtenir la très grande diversité d'oligomères et de polymères  $\pi$ -conjugués décrite dans la littérature. Il s'agit de réactions donnant lieu à des liaisons carbone-carbone qui peuvent être simples comme multiples. Mais ces méthodes de synthèse doivent être judicieusement choisies car elles influent sur les propriétés optique ou conductrice du matériau en permettant le contrôle de la taille des séquences conjuguées et la régularité de l'enchaînement des unités constitutives. Elles

peuvent être classées en deux catégories, celle conduisant au matériau sous sa forme oxydée (électro-oxydation ou oxydation chimique par des sels) et celle passant par un dérivé organométallique conduisant au matériau neutre.<sup>75</sup> La synthèse électrochimique anodique qui ne sera que brièvement abordée, a l'avantage de conduire à des polymères conducteurs dopés, directement greffés sur la surface de l'électrode et pouvant être caractérisés par des analyses électrochimiques. Cependant, cette méthode présente l'inconvénient de produire de petites quantités et les matériaux obtenus présentent une faible régiorégularité. Cette méthode ne permet pas non plus de faire du "design moléculaire", ce qui restreint le nombre de ses applications.

### I.3.1. La régiorégularité des poly(alkylthiophène)s

Avant d'exposer la synthèse de ces matériaux, il est important de discuter de l'incidence de la régiorégularité des polymères conjugués sur leurs propriétés conductrice et optique. Le degré de régiorégularité dépend essentiellement de la méthode de synthèse employée. Les poly(thiophène)s et dérivés seront le plus souvent cités en exemple dans ce manuscrit car ils restent aujourd'hui parmi les systèmes les plus étudiés en raison de leur très bonne conductivité électrique, comme en témoignent les nombreuses revues qui leur sont consacrés.<sup>76-83</sup>

L'asymétrie des thiophènes substitués en position 3 peut conduire à trois types de couplage lorsque les unités monomères sont liées en positions 2 et 5 (Figure I-13):

- 2,5', un couplage tête-à-queue (TQ)
- 2,2', un couplage tête-à-tête (TT)
- 5,5', un couplage queue-à-queue (QQ)

Ces trois diades peuvent se combiner entre quatre triades bien distinctes, comme représentées dans la Figure I-13. Barbarella *et al.*<sup>84</sup> ont synthétisé les quatre modèles de triades configurationnelles du polymère par couplage de dérivés stannés et borés de l'hexylthiophène (cf. couplage de Stille § I-3-5). La régiochimie d'un poly(3-hexylthiophène) (P3HT) a pu être ensuite évaluée en RMN du proton par comparaison des déplacements chimiques de ces différentes triades avec ceux du polymère. Ces études ont aussi montré que la régiorégularité du P3HT a une grande influence sur sa conformation. Des enchaînements TQ offriront plus de

liberté rotationnelle entre les noyaux aromatiques, alors que la présence d'enchaînements TT va entraîner un nombre de conformations plus restreint, des angles de distorsion plus larges et donc des interruptions de la conjugaison. Par ailleurs, la présence de segments avec des enchaînements TQ/TT adjacents apporte une certaine stabilisation conformationnelle en raison des interactions entre les chaînes alkyle.

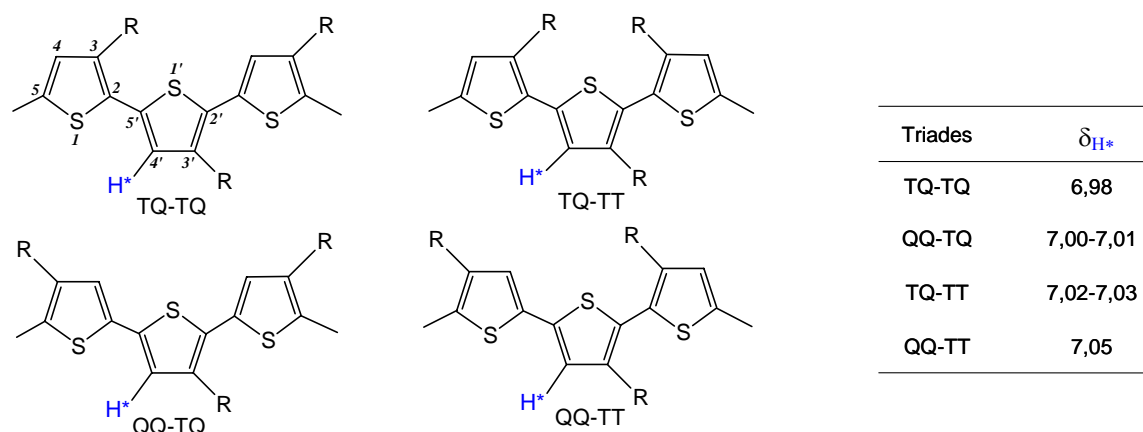


Figure I-13: Représentation des quatre triades constituées de 3-alkylthiophène et données RMN  $^1\text{H}$ .<sup>84</sup>

Elsenbaumer *et al.*<sup>85</sup> ont décrit les effets de la régiorégularité sur les propriétés des polythiophènes. Un copolymère régioaléatoire constitué de 3-methylthiophène et de 3-butylthiophène a montré une conductivité de 50 S/cm, alors qu'un copolymère régiorégulier avec une proportion (2/1) de couplage TQ/TT a présenté une plus haute conductivité (140 S/cm). Des films de poly(3(4-octylphényl)thiophène)s (POPTs) régioréguliers avec un pourcentage d'enchaînement TQ supérieur à 94% ont révélé des conductivités de 4 S/cm, comparé à 0,4 S/cm pour un POPT régioirrégulier.<sup>86</sup> Il a été aussi observé que les poly(alkylthiophène)s (PATs) régioréguliers montraient d'importants effets thermochromiques, tandis que les spectres d'absorbances des PATs régioirréguliers ne changeaient pas de façon significative à des températures élevées,<sup>87</sup> phénomène expliqué par la formation de défauts conformationnels localisés.<sup>88</sup> Xu et Holdcroft ont aussi démontré que le maximum d'absorption et d'émission de fluorescence des P3HTs survient à de plus faibles longueurs d'onde (plus hautes énergies) lorsque le taux de diades TT augmente. La différence entre les maxima d'absorption et d'émission (déplacement de Stokes) augmente avec la teneur en diades TT, ce qu'ils attribuent à la diminution des tensions conformationnelles à l'état excité.<sup>89</sup>

### I.3.2. Polymérisation par couplage oxydant

L'avantage de cette voie de synthèse est qu'elle est assez facile à mettre en œuvre et a permis de polymériser de nombreux monomères tels le pyrrole, le fluorène, le *p*-phénylène, le thiophène et ses dérivés. Cette polymérisation se réalise en présence d'un oxydant chimique comme les sels ferriques<sup>90,91</sup> ou cuivriques<sup>92</sup> ou d'un oxydant organique comme la chloraline ( $C_6Cl_4(=O)_2$ ) ou la 1,2-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ),<sup>93</sup> en phase aqueuse ou organique (acétonitrile, méthanol, chloroforme, ...). L'équation générale dans le cas d'une oxydation au chlorure de fer du pyrrole est présentée ci-dessous.

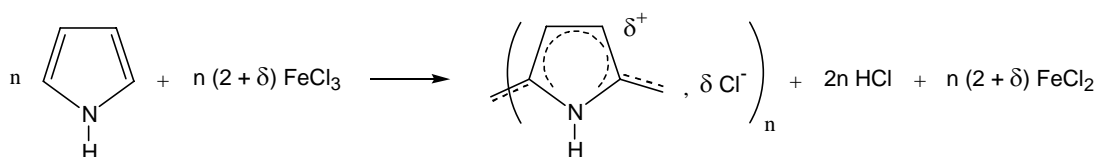


Schéma I-5: Equation générale de la polymérisation oxydante du pyrrole.

Les polymères obtenus *via* cette synthèse présentent des masses molaires élevées ( $\overline{M}_n = 30$  à 300 kg/mol) avec peu de défauts de couplage. Cependant, cette méthode requiert une grande quantité d'agent oxydant par monomère (supérieure à 3 eq) et nécessite de nombreuses purifications (précipitation et extraction au soxhlet) pour retirer le maximum d'agent oxydant piégé dans le polymère. La présence résiduelle d'agent oxydant comme le chlorure de fer ( $FeCl_3$ ) qui est aussi un dopant, fait que les polymères sont directement obtenus sous leur forme dopée.<sup>94</sup>

#### I.3.2.1. Le mécanisme réactionnel

Sugimoto *et al.*,<sup>95</sup> ont rapporté en 1986, une méthode très simple pour préparer des poly(3-alkylthiophène)s (PATs). Le 3-alkylthiophène est dissous dans le chloroforme et polymérisé par oxydation avec  $FeCl_3$ ,<sup>95</sup>  $MoCl_5$  ou  $RuCl_3$ .<sup>96</sup> Le mécanisme réactionnel de la polymérisation oxydante par le chlorure fer a été longtemps controversé. Plusieurs mécanismes ont été évoqués, faisant intervenir soit uniquement des radicaux ou des carbocations,<sup>97,98</sup> soit des radicaux-cations. Mais le mécanisme radical-cationique est celui qui, à l'heure actuelle, semble le plus admis (Schéma I-6).<sup>99,100</sup>

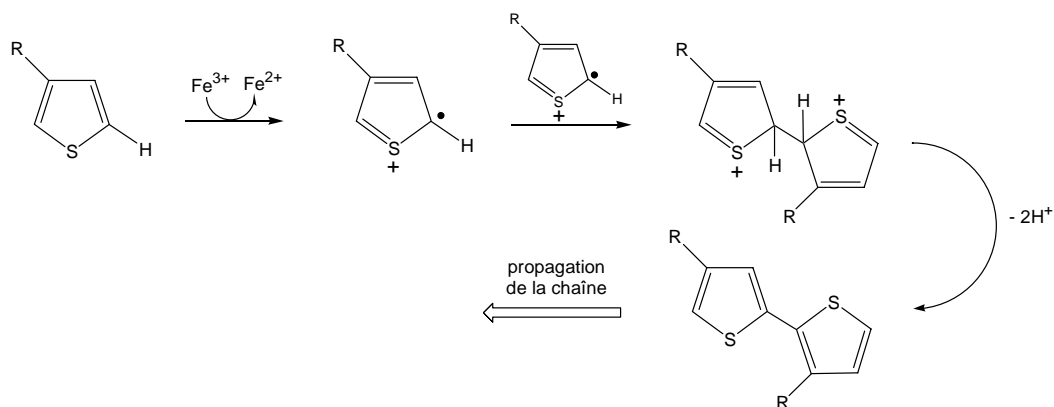


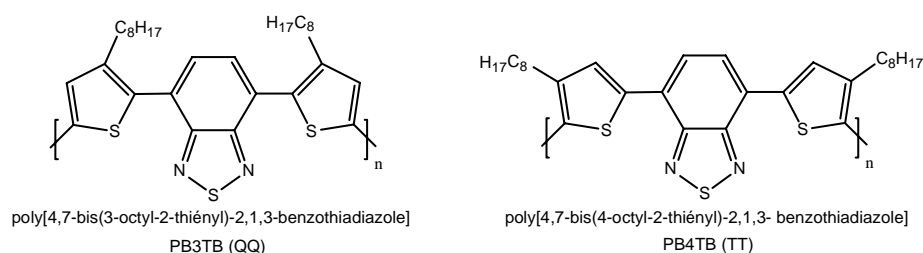
Schéma I-6: Mécanisme radical-cationique proposé pour la polymérisation par couplage oxydant.

### 1.3.2.2. Synthèse des poly(thiophène)s et ses dérivés

Leclerc *et al.*<sup>101</sup> ont synthétisé toute une série de PATs par polymérisation oxydante, en présence de chlorure de fer. De nombreuses étapes de purification ont été réalisées par précipitation et par extraction au soxhlet afin d'obtenir un polymère dédopé contenant moins de 0,1% de fer. Avec des rendements d'environ 80%, des masses molaires moyennes de 50 kg/mol ont été obtenues avec des indices de polymolécularité de 5 et des régiorégularités de 70 à 80% d'enchaînements TQ. Par ailleurs, les PATs synthétisés *via* cette méthode se sont avérés être plus cristallins et plus réguliers que ceux préparés électrochimiquement.

Un des problèmes majeurs de cette synthèse est la variabilité des résultats et la présence d'impuretés résiduelles dans le polymère, telles que le fer et le chlore.<sup>102</sup> La reproductibilité de la réaction a été examinée par Pomerantz *et al.*,<sup>103</sup> en polymérisant plusieurs fois du 3-octylthiophène dans des conditions réactionnelles identiques. Des valeurs de  $\overline{M}_n$  comprises entre 54 et 122 kg/mol ( $1,6 \leq I_p \leq 2,7$ ) ont été alors obtenues. Il a été aussi observé que la teneur en impuretés métalliques pouvait varier d'un échantillon à l'autre de 0,15 à 9,6 % molaire.<sup>104</sup> Or la présence de ces impuretés peut avoir une influence néfaste sur les performances des dispositifs à base de polythiophènes tels que les diodes<sup>105</sup> et les transistors à effet de champ.<sup>104</sup> Des efforts ont donc été réalisés pour optimiser les conditions de réactions et améliorer la méthode de façon générale.<sup>106</sup> Asai *et al.*<sup>107</sup> ont plus récemment démontré que des conditions de polymérisation à de basses températures et à de faibles concentrations favorisaient les couplages tête-à-queue. Ainsi, ils ont préparé des poly(hexylthiophène)s avec 88% d'enchaînements TQ et ont pu augmenter cette régiorégularité jusqu'à 91%.

En dépit des inconvénients et des limites de cette méthode de synthèse, elle reste encore une des plus employées pour la préparation de polymères<sup>108-110</sup> ou copolymères<sup>111</sup> à base de dérivés du thiophène. Elle a été notamment mise à profit pour la polymérisation de molécules plus complexes.<sup>112-114</sup> Par exemple, Janssen *et al.*<sup>115</sup> ont polymérisé une série de monomères hétérocycliques de type donneur-accepteur pour obtenir des polymères solubles régioréguliers TT et QQ (Figure I-14) afin d'étudier l'influence des chaînes alkyle sur leurs propriétés opto-électroniques. Des monomères constitués de 3-octylthiophène (système donneur) et de 2,1,3-benzothiadiazole (système accepteur) ont été synthétisés par couplage de Suzuki (cf. § I-3-6). En comparaison avec leurs homologues PB3TB dont les chaînes octyle sont plus proches de l'unité benzothiadiazole, les polymères PB4TB possèdent une structure beaucoup plus plane et leurs spectres optiques sont déplacés vers de plus grandes longueurs d'onde (plus basses énergies). Cependant, les gaps optiques du PB3TB ( $E_g = 2,01$  eV) et du PB4TB ( $E_g = 1,96$  eV) restent plus élevés que celui obtenu pour le polymère non-substitué PBTB ( $E_g = 1,1-1,2$  eV).



**Figure I-14: Structures chimiques de PB3TB et de PB4TB.**<sup>115</sup>

### I.3.2.3. Synthèse des poly(*para*-phénylène)s et ses dérivés

Dans les années 60, Kovacic *et al.*<sup>116-118</sup> ont décrit la synthèse du poly(*p*-phénylène) par polymérisation oxydante du benzène, en utilisant un chlorure d'aluminium(III) comme catalyseur acide de Lewis et du chlorure de cuivre(II) en tant qu'oxydant. Le matériau obtenu se présente sous forme de matériau noir dont une large partie est insoluble et contient de nombreux défauts issus de la formation de liaisons ortho et méta et de couplages intermoléculaires entre les chaînes de polyphénylène. Le schéma général de la réaction de synthèse est le suivant:



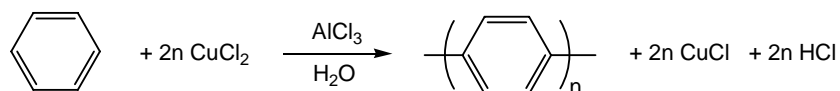


Schéma I-7: Polymérisation du benzène par couplage oxydant.

Le mécanisme le plus admis fait appel à une suite de réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation (Schéma I-8).

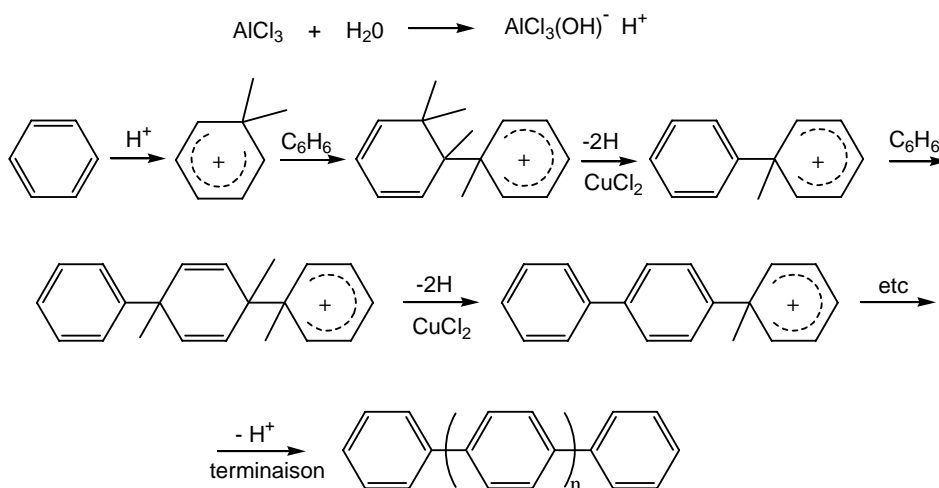


Schéma I-8: Mécanisme réactionnel de la polymérisation par couplage oxydant du benzène.

Devant les limites de cette synthèse donnant de faibles masses molaires et des irrégularités d'enchaînement, d'autres voies ont été explorées. Par exemple, Ueda *et al.*<sup>119</sup> ont préparé des poly(1,4-dibutoxybenzène)s par couplage oxydant, en présence de  $\text{FeCl}_3$  agissant à la fois comme oxydant et acide de lewis. Les polymères obtenus présentent des masses molaires moyennes de 50 kg/mol ( $I_p = 5,5$ ), une bonne solubilité dans les solvants organiques usuels mais avec une proportion égale d'enchaînements 1,4 et 1,3. Ce même groupe a développé subséquemment une procédure plus efficace pour obtenir des poly(2,5-dibutoxyphénylène)s, en choisissant une catalyse à l'oxovanadium (Schéma I-9).<sup>120</sup> Via cette méthode, ils ont pu obtenir des masses molaires moyennes jusqu'à 12 kg/mol avec des indices de polymolécularité autour de 2 et des régiorégularités satisfaisantes avec quasiment que des enchaînements 1,4.

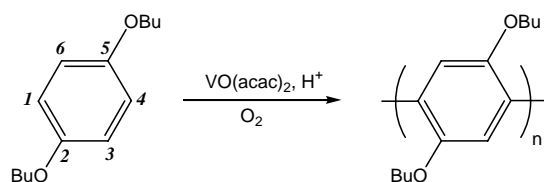


Schéma I-9: Polymérisation par couplage oxydant du 2,5-dibutoxyphénylène.<sup>120</sup>

### I.3.3. Couplage *via* des organomagnésiens

#### I.3.3.1. Généralités

La formation de liaisons aryle-aryle catalysée par du nickel ou du palladium a été étudiée par Kumada et Corriu et leurs collaborateurs en 1972.<sup>121,122</sup> Cette réaction consiste en une (poly)condensation par déshalogénéation, et s'applique à la préparation de nombreux oligomères (par couplage pas à pas) ou polymères (*via* le couplage de monomères bifonctionnalisés)  $\pi$ -conjugués (Schéma I-10).

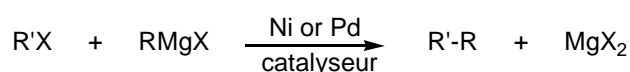


Schéma I-10: Equation générale d'un couplage *via* des organomagnésiens.

La réactivité de l'électrophile ( $\text{R}'\text{X}$ ) dépend essentiellement du groupement X et varie de la façon suivante lorsqu'un catalyseur au nickel est utilisé:  $\text{R}'\text{Cl} > \text{R}'\text{I} > \text{R}'\text{Br}$  et de la façon suivante lorsqu'un catalyseur au palladium est utilisé:  $\text{R}'\text{I} > \text{R}'\text{Br} > \text{R}'\text{Cl}$ .<sup>123</sup> Le réactif de Grignard ( $\text{RMgX}$ ) est formé par réaction entre un halogénure d'alkyle ou d'aryle avec du magnésium. Les bromures sont les halogénures les plus utilisés car ils présentent une bonne réactivité et sont disponibles en plus grand nombre.

Comme pour toutes les réactions de couplage des organométalliques, le cycle catalytique du couplage de Kumada implique plusieurs étapes: une addition oxydante, une transmétallation, une isomérisation trans-cis et une élimination réductrice (Schéma I-11).

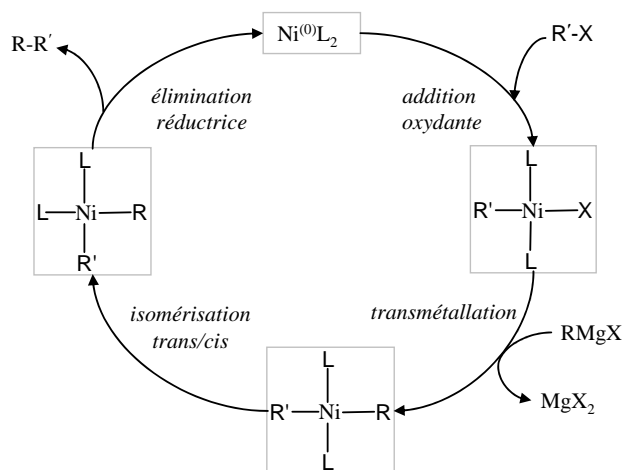


Schéma I-11: Cycle catalytique du couplage de Kumada.

## I.3.3.2. Synthèse de petites molécules ou monomères conjugués

Cette méthode est un outil très approprié pour la synthèse de molécules conjuguées. Murahashi *et al.*<sup>124</sup> ont inventorié quelques composés obtenus par des couplages catalysés au palladium entre des composés halogénés organiques et des réactifs de Grignard. Les premières études réalisées en 1975, sur les catalyses au palladium<sup>125,126</sup> ont montré que le tétrakis(triphénylphosphine)palladium(0) ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ) était un catalyseur très efficace pour le couplage stéréosélectif entre des halogénures de vinyle et des réactifs de Grignard (Schéma I-12).

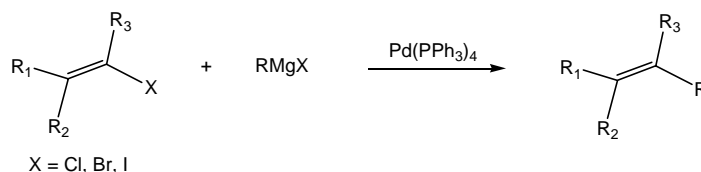


Schéma I-12: Réaction de couplage entre des halogénures de vinyle et des réactifs de Grignard.

Le  $\text{NiCl}_2(1,3\text{-diphénylphosphinopropane})$  ( $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ ) est un autre catalyseur couramment employé et qui a été notamment utilisé par Lai et coll.<sup>127,128</sup> pour préparer toute une série de monomères, en faisant réagir du 2-magnésio-bromo-3-alkylthiophène avec du 1,3-dibromoazulène. Chacun des monomères a été ensuite polymérisé par voie oxydante afin d'élaborer des copolymères solubles aux propriétés électroniques uniques (Schéma I-13). Cette association azulène–thiophène a donné de bonnes conductivités atteignant les  $50 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  après dopage ou par protonation à l'acide trifluoroacétique, en raison d'une grande stabilisation des radicaux cations et des dications au sein du squelette conjugué.

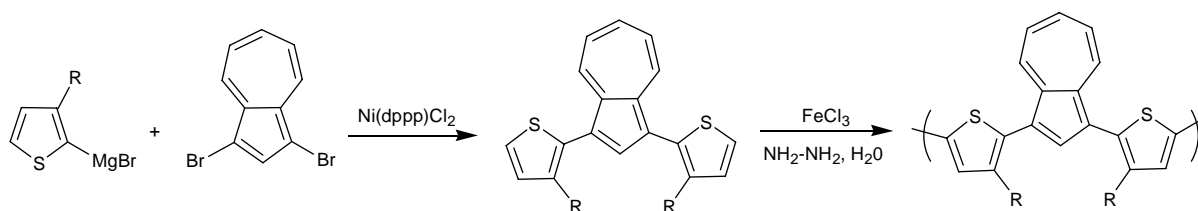


Schéma I-13: Synthèse de copolymères azulène-thiophène par couplage de Grignard et polymérisation oxydante.

## I.3.3.3. Polymères synthétisés via cette méthode

De nombreux exemples dans la chimie des dérivés du thiophène illustrent cette méthodologie. En 1980, Yamamoto *et al.*<sup>129</sup> ont ainsi synthétisé des poly(thiophène)s

parfaitement régioréguliers en réalisant la polycondensation du 2,5-dibromothiophène dans le THF, en présence de magnésium, catalysée par du NiCl<sub>2</sub>(2,2'-bipyridine). Seuls des polythiophènes de faibles masses molaires ont été obtenus car la précipitation des chaînes polymères en croissance limite la formation de grandes masses molaires.

A partir de 3-alkylthiophènes halogénés non symétriques, McCullough et Lowe<sup>130,131</sup> ont préparé des polymères solubles avec 98-99% d'enchaînements TQ réguliers. Cette synthèse nécessite la préparation du 2-bromo-3-alkyl-5-bromomagnésiothiophène, l'homocouplage étant ensuite réalisé *in situ*, catalysé au Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> (Schéma I-14). La particularité de cette synthèse est la métallation sélective du bromothiophène avec du lithium diisopropyl-amide (LDA) pour générer un intermédiaire organolithien stable. La faible réactivité de cet intermédiaire lithien ne peut pas entraîner de réactions d'échange métal-halogène avec les 2-bromo-3-alkylthiophènes mais va lui être suffisante pour réagir avec du MgBr<sub>2</sub>.OEt<sub>2</sub> et donner le 2-bromo-3-alkyl-5-bromomagnésiothiophène. Les polymères ainsi obtenus ont dû être tout de même purifiés par précipitation et par extraction au soxhlet.

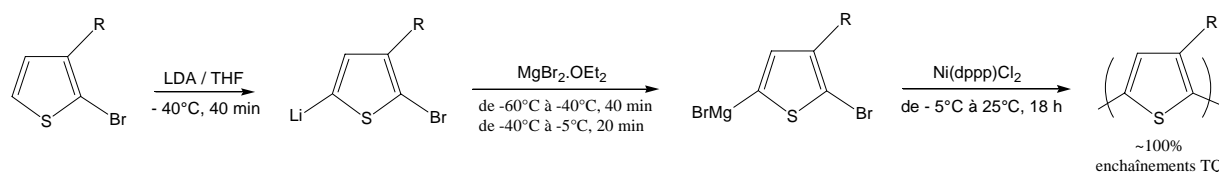


Schéma I-14: Synthèse de poly(3-alkylthiophène)s par la méthode de McCullough.

Récemment, McCullough *et al.*<sup>132</sup> ont mis en évidence le caractère "quasi-vivant" de la réaction de métathèse de Grignard (ou méthode de GRIM) en synthétisant des P3ATs. La polymérisation découlant de cette méthode procède selon un mécanisme "vivant" par croissance de chaînes (Schéma I-15). Les études cinétiques de la polymérisation du 2,5-dibromothiophène ont montré que les masses molaires des P3ATs dépendent du rapport molaire entre le monomère et le nickel, et que l'unité nickel est incorporée au sein du polymère comme une fonction terminale.

La polymérisation par métathèse de Grignard a permis d'obtenir des PATs TQ de masses molaires comprises entre 2 et 14 kg/mol avec des indices de polymolécularité assez faibles (1,2-1,5). *Via* cette méthode, des copolymères à blocs constitués de polythiophène et de poly(3-dodecylthiophène) ont pu être préparés par addition séquentielle de différents monomères alkylthiophène. Cette voie de synthèse permet la fonctionnalisation *in situ* de polythiophènes régioréguliers, générant ainsi une variété de polymères avec des fonctions

terminales (-OH, -CHO, -NH<sub>2</sub>)<sup>133</sup> qui peuvent être utilisées pour la synthèse de copolymères multiblocs. Les PATS porteurs de groupements terminaux sont capables après quelques modifications chimiques d'amorcer la polymérisation de monomères comme le styrène ou l'acrylate de méthyle. Des copolymères triblocs constitués de polyuréthane, polystyrène ou poly(acrylate de méthyle) ont été préparés et ont montré une certaine aptitude à s'auto-organiser sous la forme de nanofils.<sup>134</sup>

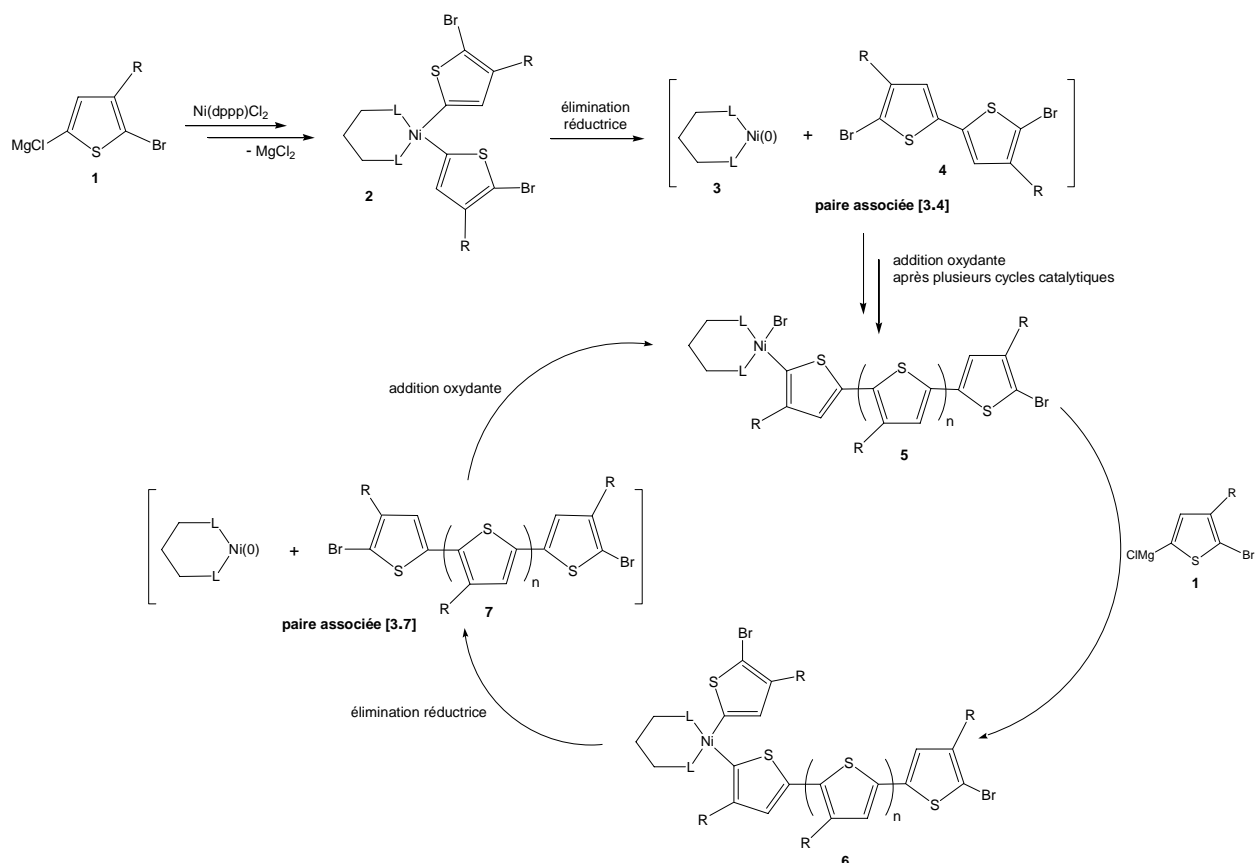


Schéma I-15: Mécanisme de la métathèse de Grignard pour la synthèse de poly(3-alkylthiophène)s.

### I.3.4. Couplages *via* des organozinciques

#### I.3.4.1. Le couplage de Rieke

Rieke et Chen<sup>87,135</sup> ont développé une méthode similaire à celle décrite par McCullough en ajoutant du zinc activé (Zn\*) à du 2,5-dibromo-3-hexylthiophène. Zn\* est préparé par addition d'une solution de chlorure de zinc (ZnCl<sub>2</sub>/THF) sur un mélange de lithium et d'une quantité catalytique de naphthalène. Ce métal réagit avec du 2,5-dibromo-3-hexylthiophène de

façon quantitative pour conduire au 2-bromo-5-(bromozincio)-3-hexylthiophène avec une régiosélectivité comprise entre 90% et 98% (Schéma I-16). Par ailleurs, contrairement à son homologue bromé, le 2-bromo-5-iodo-3-alkylthiophène en présence de zinc ne forme que du 2-bromo-5-(iodozincio) 3-hexylthiophène.

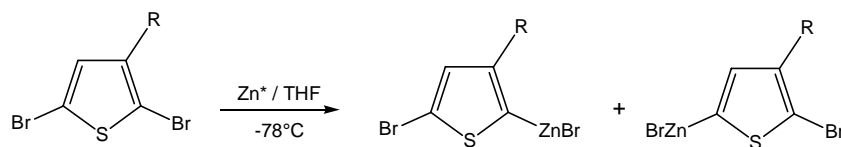


Schéma I-16: Synthèse du dérivé zincique (3-alkylthiophène).

Ces espèces donnent un polymère régiorégulier ou régioaléatoire selon le type de catalyseur utilisé. L'addition de catalyseur Ni(dppe)Cl<sub>2</sub> (dppe: 1,2-bis[diphénylphosphino]éthane) permet d'obtenir un polymère régiorégulier TQ alors que l'addition de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> conduit à un PAT entièrement régioaléatoire.

#### 1.3.4.2. Le couplage de Negishi

En 1977, Negishi fut le premier à décrire la synthèse de biaryles asymétriques par couplage d'organozinciques par catalyse au nickel et au palladium.<sup>136</sup> La catalyse au palladium conduit à une meilleure stéréospécificité en comparaison de celle au nickel (Pd ≥ 98%, Ni ≥ 90%)<sup>137</sup> et la triphénylphosphine (PPh<sub>3</sub>) est le ligand qui lui est le plus souvent associé. Le couplage de Negishi présente un mécanisme catalytique similaire à celui du couplage de Kumada. La réaction peut être schématisée de la manière suivante:

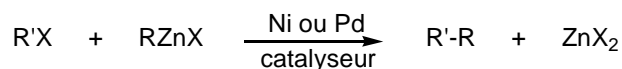


Schéma I-17: Equation générale du couplage de Negishi.

Une revue sur la préparation de réactifs organozinciques (RZnX) a été publiée par Knochel<sup>138</sup> en 1993. Plus récemment, des avancées ont été accomplies dans ce domaine, notamment des travaux effectués par Huo<sup>139</sup> présentent une alternative aux précédentes méthodes publiées par Knochel sur les bromoalcane. Les auteurs décrivent une activation efficace du zinc en utilisant de l'iode dans du diméthylacétamide (DMAC). Dans le cas des

aryles halogénés, Knochel<sup>140</sup> a présenté une autre voie pour générer des réactifs arylzinciques par un intermédiaire de Grignard avec la préservation de groupes fonctionnels.

McCullough *et al.*<sup>134,141,142</sup> ont synthétisé des poly(3-hexylthiophène)s TQ *via* une procédure "vivante" identique à celle du couplage avec les organomagnésiens, en utilisant  $ZnCl_2$  pour l'étape de transmétallation. Le composé organozincique obtenu est polymérisé à l'aide de  $Ni(dppp)Cl_2$  pour donner un polymère présentant plus de 98% de régiorégularité. La transmétallation avec du chlorure de zinc est plus facile à mettre en œuvre à de basses températures que celle avec  $MgBr_2 \cdot Et_2O$  car  $ZnCl_2$  est beaucoup plus soluble dans le THF à des conditions de températures requises ( $-76^\circ C$ ) pour minimiser des échanges métal-halogène non souhaitées. Les polythiophènes possédant des bromes terminaux peuvent être ensuite fonctionnalisés par couplage avec des composés thiénylzinciques porteurs de groupes hydroxyle (THP: groupe tétrahydropyranyle) ou amine (STABASE : 1-propyl-2,2,5,5-tétraméthyl-1-aza-2,5-disilacyclopentane) protégés. Après déprotection de ces groupes, les P3HTs se retrouvent avec des fonctions terminales hydroxyle ou amine capables après quelques modifications chimiques d'amorcer la polymérisation de monomères comme le styrène ou l'acrylate de méthyle et donner lieu à des copolymères à blocs.

Ces différentes méthodes de couplage sont souvent utilisées de façon complémentaire. Par exemple, Janssen *et al.*<sup>143</sup> ont préparé plusieurs polythiophènes substitués régioréguliers en synthétisant dans un premier temps des bithiophènes porteurs en position 3 de groupements dodécyle, phényle ou cyano par couplage de Negishi, puis ces bithiophènes une fois bromés ont été polymérisés *via* la méthode de McCullough ( $LDA/ MgBr_2 \cdot Et_2O$ ) (Schéma I-18). Ces polymères ont été obtenus avec des indices de polymolécularité assez faibles (1,3-1,6) et ont montré des gaps quasiment identiques pour des masses molaires moyennes, pouvant atteindre 23 kg/mol, et des potentiels d'oxydation différents.

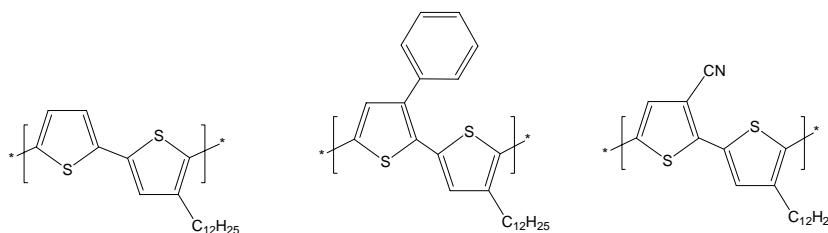


Schéma I-18: Synthèse de polythiophènes régioréguliers substitués.

### I.3.5. Couplages *via* des organostanniques (réactions de Stille)

#### I.3.5.1. Généralités

Le couplage de Stille est une réaction catalytique abondamment employée en chimie organique pour former des liaisons carbone-carbone.<sup>144,145</sup> Il est schématiquement représenté selon l'équation suivante:

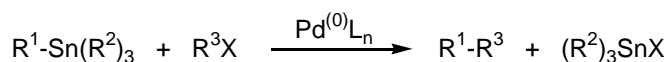


Schéma I-19: Equation générale du couplage de Stille.

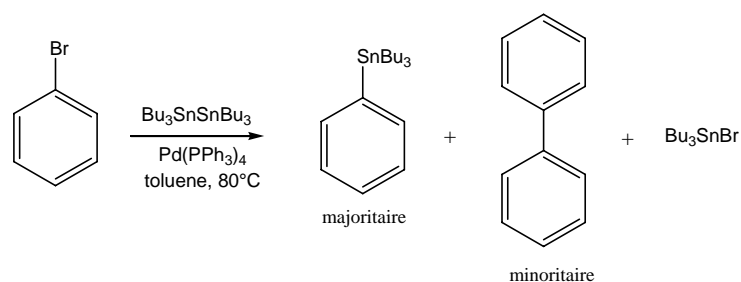
La facilité selon laquelle le ligand  $R^1$  est échangé s'effectue selon l'ordre suivant:  $PhC\equiv C > RC\equiv C > PhCH=CH > RC=CH > aryl > RCH=CHCH_2$ ,  $aryl-CH_2 > CH_3OCH_2 > Me > Bu$  (où  $R$  est non aromatique).<sup>146</sup>  $R^2$  est un ligand non-transférable qui est souvent constitué d'un groupement méthyle ou butyle et  $R^3$ , quant à lui, peut être aliphatique ou aromatique et porter plusieurs types de fonctions chimiques. La réactivité de l'électrophile ( $R^3X$ ) dépend essentiellement du groupement  $X$  et varie de la façon suivante:  $RI > R$ -triflate,  $RBr \gg RCl$ . Il est donc préférable de coupler un monomère stannylé riche en électrons à un halogénure (ou triflate) appauvri en électrons.<sup>62,147</sup>

Le choix du catalyseur est primordial. Des catalyseurs de type  $Pd^{(0)}$  et  $Pd^{(III)}$  peuvent être utilisés, mais ce dernier a l'avantage de présenter une meilleure stabilité à l'air. Toutefois, il doit subir une réaction de réduction avant d'intervenir dans le cycle catalytique. Cette réduction est habituellement réalisée *in situ* par la réaction d'homocouplage par une faible proportion de deux dérivés organoétain ou encore à l'aide d'un réducteur. La réactivité du catalyseur peut être améliorée en utilisant des ligands faiblement coordonnés au métal comme les phosphines ( $PPh_3$ ) ou encore les arsines ( $AsPh_3$ ) et ainsi faciliter leur dissociation avec le métal ou bien en utilisant des ligands encombrants tel que le tri(*o*-tolyl)phosphine.<sup>148</sup>

#### I.3.5.2. Formation des dérivés organoétain

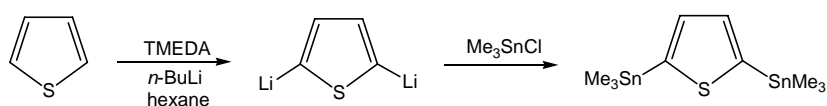


Deux méthodes sont généralement utilisées pour synthétiser des dérivés organoétains. Tout d'abord, celle développée par Kosugi *et al.*<sup>149</sup> qui implique la présence d'un dérivé binucléaire de l'étain, en l'occurrence  $\text{Bu}_3\text{SnSnBu}_3$ . Cette réaction donne majoritairement l'organoétain désiré mais forme également un produit de couplage entre l'halogénure de départ et l'organoétain nouvellement formé, étant donné que les conditions réactionnelles sont sensiblement les mêmes que lors du couplage de Stille (Schéma I-20).



**Schéma I-20: Synthèse d'un dérivé arylétain via la méthode de Kosugi.**

La deuxième voie de synthèse s'applique plus généralement aux dérivés du thiophène et du furane. Dans le cas du thiophène par exemple, il est possible de substituer les positions 2 et 5 par des groupements  $\text{SnMe}_3$  ou  $\text{SnBu}_3$ .<sup>150</sup> Dans un premier temps, il est nécessaire de faire le dilithien en présence de *n*-butyllithium. Le pouvoir nucléophile des atomes de carbone en position 2 et 5 peut être augmenté en complexant les atomes de lithium avec du *N,N,N',N'*-tétraméthyléthylène diamine (TMEDA). Ainsi, la substitution électrophile sur le chlorure de triméthylétain donnera le 2,5-bis(triméthylstannyl) thiophène (Schéma I-21).



**Schéma I-21: Synthèse du 2,5-bis(triméthylstannyl) thiophène.**

### I.3.5.3. Polymères synthétisés par couplage de Stille

Malgré la grande toxicité des dérivés organoétains,<sup>151</sup> le couplage de Stille a l'avantage de pouvoir être réalisé dans des conditions assez douces. Cette réaction catalytique a permis, entre autres, la synthèse de nombreux polymères à base de thiophène. Yu *et al.*<sup>152-154</sup> ont étudié la possibilité de réaliser des couplages de Stille pour préparer des copolymères

phénylène-*co*-thiénylène solubles dans les solvants organiques et émettant dans le vert (Schéma I-22).

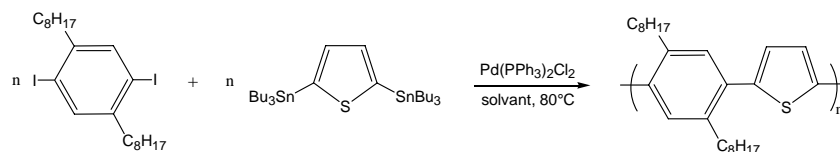


Schéma I-22: Synthèse de poly(dioctylphénylène-*co*-thiénylène)s.

Le couplage de Stille s'est de plus révélé particulièrement efficace pour l'homopolymérisation régiorégulière de thiophènes fonctionnalisés. McCullough a ainsi préparé des polythiophènes régioréguliers (~100% d'enchaînements TQ), solubles dans l'eau, avec des conductivités électriques élevées et de faibles gaps,<sup>155</sup> selon le mécanisme réactionnel suivant:

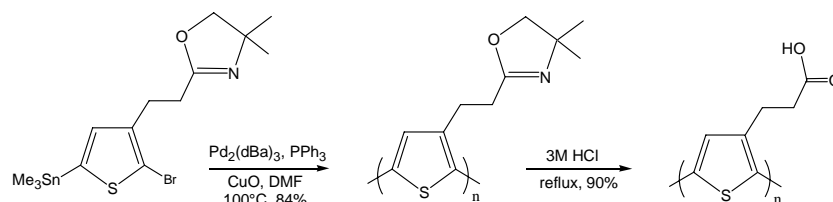


Schéma I-23: Synthèse de poly(thiophène)s régioréguliers solubles dans l'eau.

Dans une autre approche, Zotti *et al.* ont récemment synthétisé de nouveaux trimères  $\pi$ -conjugués hétérocycliques *via* ce type de couplage, à base d'EDOTs (système électro-donneur) et de cyclopentadithiophènes porteurs de groupes cyano (système électro-attracteur) (Schéma I-24).<sup>156</sup> Après électropolymérisation, les polymères résultants ont présenté un gap optique de 0,95 eV et un gap électrochimique de 0,8 eV. Ce sont les valeurs les plus faibles jamais obtenues.

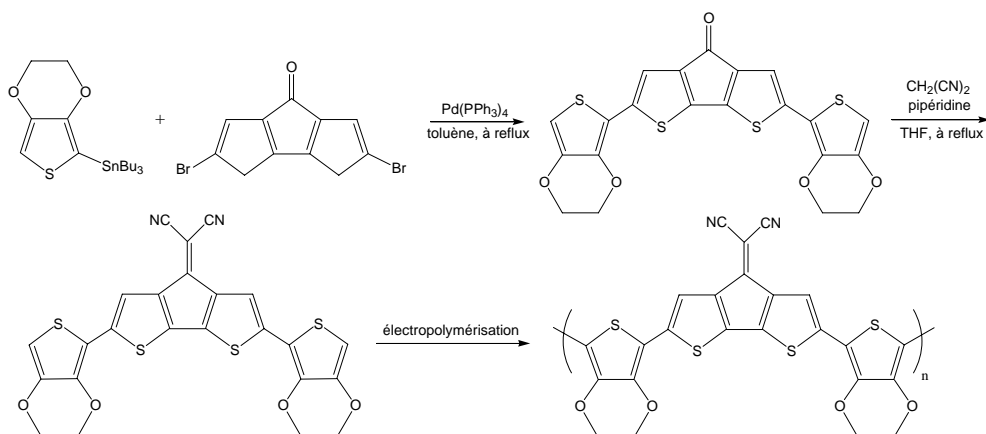


Schéma I-24: Synthèse de poly(bis-éthylènedioxythiophène dicyanométhylène-cyclopentadithiophène)s.

### I.3.6. Couplages *via* des organoboriques (réactions de Suzuki)

#### I.3.6.1. Généralités

Le couplage de Suzuki est une réaction catalysée au palladium, impliquant un halogénure ou un triflate aromatique ou aliphatique et un dérivé boré. Cette voie de synthèse est parfois préférée au couplage de Stille, car les dérivés du bore s'avèrent moins toxiques que ceux de l'étain. L'équation générale est présentée ci-dessous:

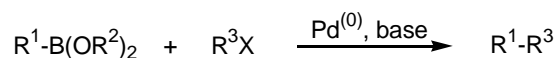


Schéma I-25: Equation générale du couplage de Suzuki.

Les groupements  $\text{R}^1$  et  $\text{R}^3$  peuvent porter de nombreuses fonctions chimiques. La réactivité du groupement X décroît de la manière suivante:  $\text{I} > \text{OTf} > \text{Br} \gg \text{Cl}$  et celle des halogénures et des triflates d'alkyle, ayant des groupements  $\text{R}^3$  électroattracteurs, s'avère supérieure.<sup>157</sup> Le groupement  $\text{R}^2$  peut être soit un proton, soit un groupement alkyle et il sera alors question d'acide boronique ou d'ester boronique. Les esters boroniques sont plus largement employés que les acides puisqu'ils ont l'avantage d'être moins hygroscopiques.<sup>158</sup> De plus, ces fonctions esters peuvent être utilisées sans déprotection préalable, puisque le milieu basique du couplage assurera l'hydrolyse de cette fonction lors du processus de transmétallation.

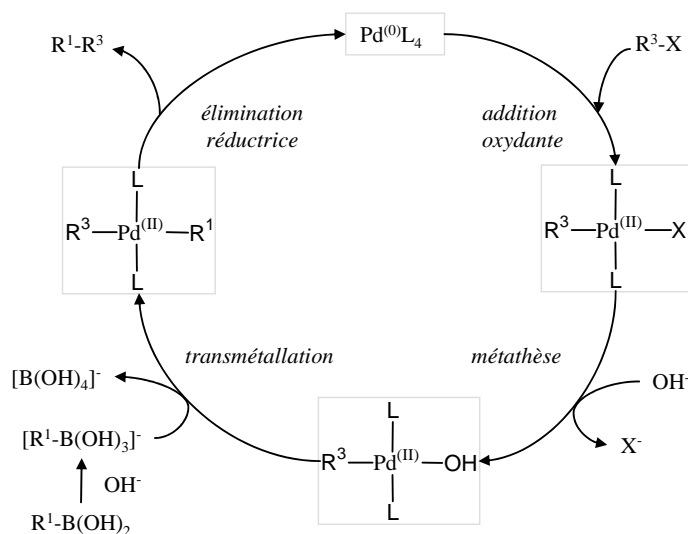


Schéma I-26: Cycle catalytique du couplage de Suzuki.

Le cycle catalytique du couplage de Suzuki est présenté Schéma I-26. Contrairement, au couplage de Stille, le couplage de Suzuki nécessite la présence d'une base qui intervient après l'addition oxydante du groupement  $R^3X$ . Elle facilite le départ du groupement X par une réaction de métathèse avec le complexe organométallique, formant une espèce  $Pd^{(II)}$  encore mal connue. Le palladium tétrakis-triphénylphosphine ( $Pd(PPh_3)_4$ ) est le plus utilisé des complexes de palladium (0) pour le couplage de Suzuki. Cependant, d'autres catalyseurs de type  $Pd^{(II)}$  peuvent être utilisés en combinaison avec des ligands phosphines ou arsines. De la même manière que pour le couplage de Stille, un catalyseur de type  $Pd^{(II)}$  sera préalablement réduit *in situ*, afin de former l'espèce organométallique active  $Pd^{(0)}$ .

### I.3.6.2. Formation des dérivés borés

Les dérivés du bore peuvent être synthétisés selon diverses méthodes.<sup>157-159</sup> Tout d'abord, il est possible de former la fonction acide boronique par hydrolyse de la fonction dialkylborate à l'aide d'un acide. Cette dernière est obtenue par réaction d'un organométallique lithien<sup>158</sup> ou magnésien,<sup>160</sup> avec du trialkylborate ( $BOMe_3$ ). Le diester boronique cyclique est, quant à lui, obtenu par réaction de l'acide boronique avec un diol (Schéma I-27).

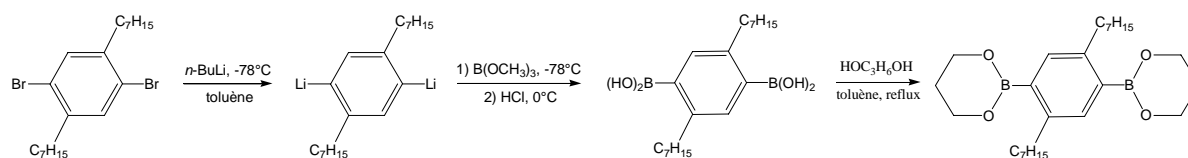


Schéma I-27: Synthèse d'un dérivé aryle boré.

Il est aussi possible d'obtenir de façon directe le diester boronique cyclique sans passer par l'intermédiaire acide. Pour ce faire, un composé organométallique, doit réagir avec un électrophile à base de pinacolborane afin de former l'ester désiré (Schéma I-28).<sup>161,162</sup>

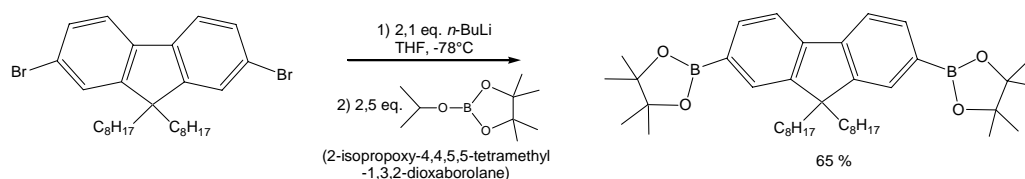


Schéma I-28: Synthèse d'un dérivé fluorène boré.

## I.3.6.3. Polymères synthétisés par couplage de Suzuki

Le couplage de Suzuki est particulièrement utilisé pour la synthèse d'oligomères aromatiques et de polyarylènes. Il permet la préparation de polymères régiospécifiques de masses molaires élevées et il est compatible avec de nombreux groupes fonctionnels.

Wegner *et al.*<sup>163</sup> ont synthétisé des poly(2,5-dialkoxy-*p*-phénylène)s solubles avec un degré de polymérisation de 30, par polycondensation de l'acide 2,5-dialkoxy-4-bromophénylboronique. Bidan *et al.*<sup>164</sup> ont quant à eux réalisé la synthèse (pas à pas) d'oligo(3-octylthiophène)s régioréguliers par l'utilisation répétitive du couplage de Suzuki (Schéma I-29).

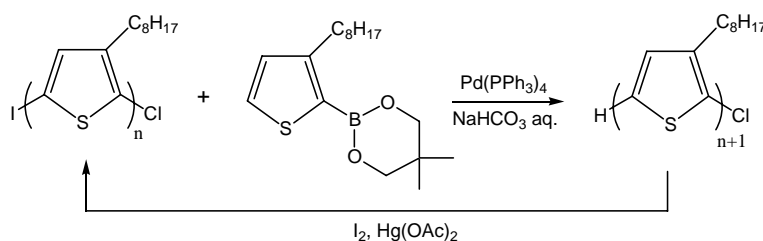


Schéma I-29: Synthèse d'un poly(octylthiophène) via le couplage de Suzuki.

L'atome de chlore a été introduit pour protéger une des deux positions réactives du thiophène (en position 2 ou 5). Cette méthodologie a été réalisée jusqu'à l'obtention d'un hexamère avec des rendements proches de 80%. Cependant, la formation de produits issus d'homocouplage complique la purification. Guillerez et Bidan<sup>165</sup> ont par la suite préparé un précurseur polymérisable porteur d'un atome d'iode et d'un ester boronique afin d'obtenir un poly(3-octylthiophène) régiorégulier. Ce polymère a été obtenu avec 97% d'enchaînements TQ avec une masse molaire moyenne de 27 kg/mol.

Le couplage de Suzuki a également permis d'effectuer la synthèse de plusieurs polymères<sup>162</sup> ou copolymères<sup>112,166</sup> à base de fluorène en couplant une unité dibromée avec un fluorène porteur de deux fonctions pinacolboranes (Schéma I-30). L'incorporation d'unités thiophène ou phénylène au sein d'un poly(fluorène) a permis l'obtention de matériaux aux propriétés modulables, faciles à mettre en forme et émettant dans le bleu. Aussi, la combinaison dans un copolymère d'un bon transporteur de charges et d'une entité ayant de

hauts rendements quantiques de fluorescence peut conduire au développement de dispositifs émetteurs de lumière performants.

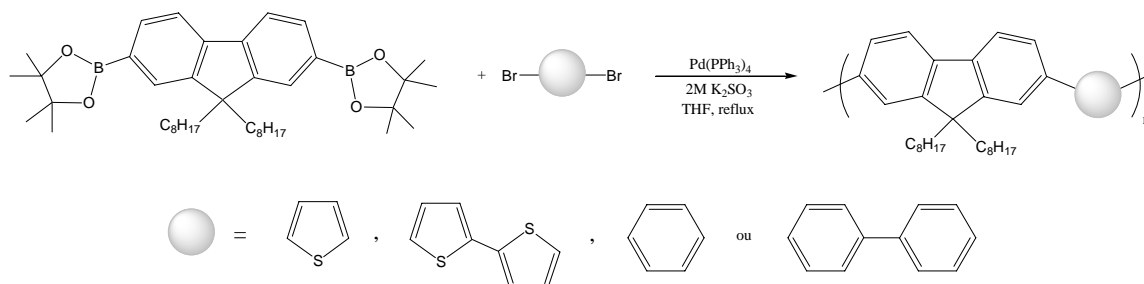


Schéma I-30: Synthèse de copolymères à base de fluorène *via* le couplage de Suzuki.

### I.3.7. Voie anionique: synthèse de poly(*p*-phénylène)

Le poly(1,3-cyclohexadiène) (PCHD) a été reconnu dès les années 50 comme un précurseur très intéressant pour la synthèse d'une nouvelle classe de polymères hydrocarbonés de hautes capacités. La déshydrogénation du PCHD, initiée par Marvel,<sup>167</sup> a été notamment très étudiée<sup>168-170</sup> car elle peut conduire à la formation du poly(*para*-phénylène) (PPP) (Schéma I-31).

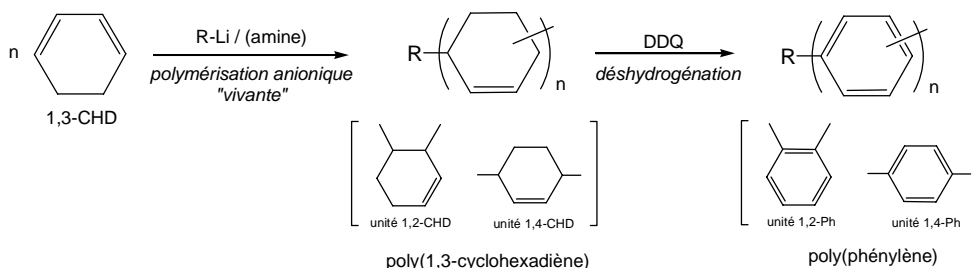


Schéma I-31: Synthèse d'un PPP par polymérisation anionique du 1,3-CHD et déshydrogénation.

Contrairement aux diènes conventionnels tels que le butadiène et l'isoprène, la polymérisation du 1,3-cyclohexadiène (1,3-CHD) que se soit par polymérisation ionique, radicalaire ou par coordination, s'est avérée être plus difficile à réaliser. Sous ces conditions, les polymères obtenus ont de faibles masses molaires avec une microstructure non contrôlée contenant des motifs 1,2 et 1,4.

Natori *et al.*<sup>171</sup> ont décrit, en 1997, le premier exemple de polymérisation anionique du 1,3-cyclohexadiène. Le caractère "vivant" de la polymérisation du 1,3-CHD a été par la suite

plus largement étudié<sup>172-175</sup> et certains groupes sont même parvenus à contrôler le rapport molaire entre les unités CHD 1,2 et les unités CHD 1,4,<sup>176</sup> en faisant varier la nature et la quantité de l'additif amine et de l'amorceur alkyllithium (*s*-BuLi ou *n*-BuLi). Un des facteurs limitant de cette synthèse est l'insolubilité des PPPs qui entraîne la précipitation du polymère partiellement formé. Il a été notamment observé que la réactivité des PCHDs pour la déshydrogénation est favorisée lorsqu'on se trouve en présence de longues séquences CHD 1,4. La déshydrogénation consiste en une aromatisation et peut être réalisée par divers réactifs comme la chloraline ou la DDQ, dans le 1,2-dichloro-benzène (Schéma I-32).

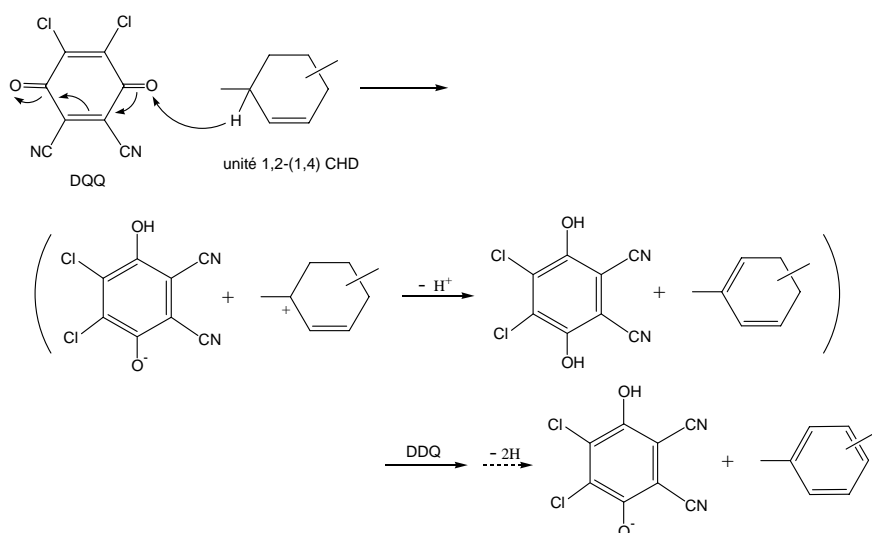


Schéma I-32: Déshydrogénation d'un PCHD en présence de DDQ.

Cette méthode a été aussi développée pour la synthèse de copolymères à blocs. Afin d'accroître la solubilité des PPP dans les solvants organiques usuels, sa copolymérisation par voie anionique avec le styrène,<sup>29,177</sup> le méthacrylate de méthyle<sup>30</sup> ou l'oxyde d'éthylène<sup>178</sup> a été envisagée par différents groupes. Suivant cette même méthodologie, François *et al.*<sup>61</sup> ont synthétisé des copolymères en étoile à base de fullerène (C<sub>60</sub>), de PPP et de PS. Les études en fluorescence ont montré un phénomène d'extinction (quenching) de l'émission confirmant le bon transfert de charges entre le segment PPP (reconnu comme étant un donneur d'électrons) et le C<sub>60</sub> (reconnu comme étant un bon accepteur d'électrons). De plus, les propriétés de photoconductivité de ces systèmes C<sub>60</sub>(*st*-PPP-PS)<sub>6</sub> laissent entrevoir de bonnes perspectives dans le design de dispositifs photovoltaïques. Ces systèmes ont montré des auto-organisations particulières qui seront abordées ultérieurement.

Il existe bien d'autres voies de synthèse permettant d'obtenir des polymères semi-conducteurs ou de coupler des molécules conjuguées entre elles, notamment les réactions de couplage de Wittig<sup>179,180</sup> et de Heck<sup>181,182</sup> faisant intervenir respectivement des ylures de phosphore avec des aldéhydes ou des cétones et des alcènes avec des halogénures. La polymérisation par déshalogénéation principalement catalysée au nickel est aussi une méthode de synthèse très utilisée.<sup>183-185</sup> Ne faisant intervenir que des dérivés halogénés, elle est assez facile à mettre en œuvre, mais elle ne permet cependant pas de contrôler la croissance des chaînes polymères. Enfin, la réaction de Knoevenagel,<sup>186-188</sup> impliquant la condensation d'aldéhyde ou de cétone avec des composés méthylènes actifs de type R-CH<sub>2</sub>-R ou R'-CH<sub>2</sub>-CN, a l'avantage de générer des doubles liaisons.

## II. Les copolymères à blocs "rigide-flexible" conjugués

### II.1. Généralités sur l'auto-assemblage en masse des copolymères à blocs "rigide-flexible"

Les copolymères à blocs sont constitués de chaînes à base d'unités monomères A et B, de natures chimiques différentes et incompatibles, reliées entre elles par liaison covalente. Ces blocs A et B tendent à minimiser leur surface de contact mais, à l'inverse de simples mélanges, ils ne peuvent pas se séparer sur une échelle macroscopique et sont donc contraints de s'organiser en domaines de taille plus réduits, qualifiés de mésoscopiques. La transition d'un ensemble homogène vers un système ordonné en phases, tout comme la taille et l'organisation de ces dernières, peuvent être expliquées à travers la prise en compte de deux éléments qui sont le produit  $\chi_{AB}N$  ( $N$  = degré de polymérisation total) et la dissymétrie de taille des deux blocs (fraction volumique). Le paramètre d'interaction de Flory-Huggins  $\chi_{AB}$  représente l'incompatibilité entre les deux blocs et une valeur positive de ce terme indique une répulsion entre les chaînes alors qu'une valeur négative signifie une compatibilité entre les blocs. Ainsi, le terme  $\chi_{AB}N$ , aussi appelé paramètre réduit, possède une valeur critique pour laquelle la force de ségrégation est assez forte pour créer une microséparation de phases entre les deux blocs. Selon le régime de ségrégation, plusieurs phases peuvent être obtenues. On peut distinguer trois régimes selon la valeur de  $\chi N$  : un domaine de faible agrégation ( $\chi N \approx 10$ ), un domaine de forte ségrégation ( $\chi N > 100$ ), ainsi qu'un domaine intermédiaire. Une



modélisation des diagrammes de phase des copolymères<sup>189,190</sup> a pu être envisagée suite au développement de la théorie générale des champs auto-cohérents (SCFT pour *self-consistent field theory*) par Helfand et Tagami.<sup>191</sup>

Ce phénomène de microséparation de phases a été largement décrit aussi bien théoriquement qu'expérimentalement depuis plus de 20 ans.<sup>192</sup> La majorité des recherches, initiées par les études théoriques de Meier en 1969,<sup>193</sup> a concerné des copolymères à blocs linéaires "flexible-flexible" dont les diverses géométries des microdomaines et les microséparations de phases sont maintenant bien admises. Dans les années quatre-vingt dix, Matsen et Bates<sup>194</sup> ont proposé un diagramme de phase théorique pour ces systèmes, en fonction de la fraction volumique  $f$  d'un des composants et du produit  $\chi N$ . Dans ce modèle, pour une fraction volumique de 0,5, le paramètre réduit critique  $(\chi N)_c$  est égal à 10,5 et en dessous de cette valeur, le système est dans une phase totalement désordonnée. Différentes microstructures stables thermodynamiquement ont pu être prédites: des lamelles (Lam), des cylindres organisés dans une arrangement hexagonal (Hex), des phases cubiques centrées ( $Q_{Im\bar{3}m}$ ), cubiques faces centrées (CPS) et bicontinues avec une symétrie  $Ia\bar{3}d$  ( $Q_{Ia\bar{3}d}$ ), aussi appelée gyroïde (Figure I-15).

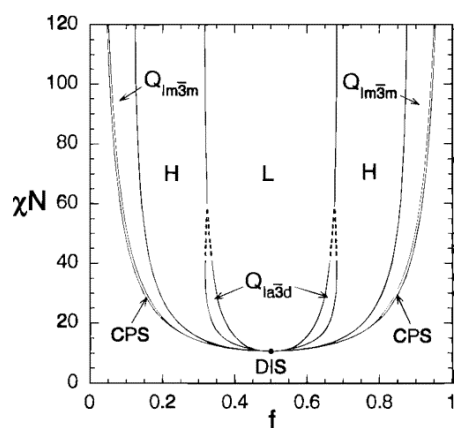
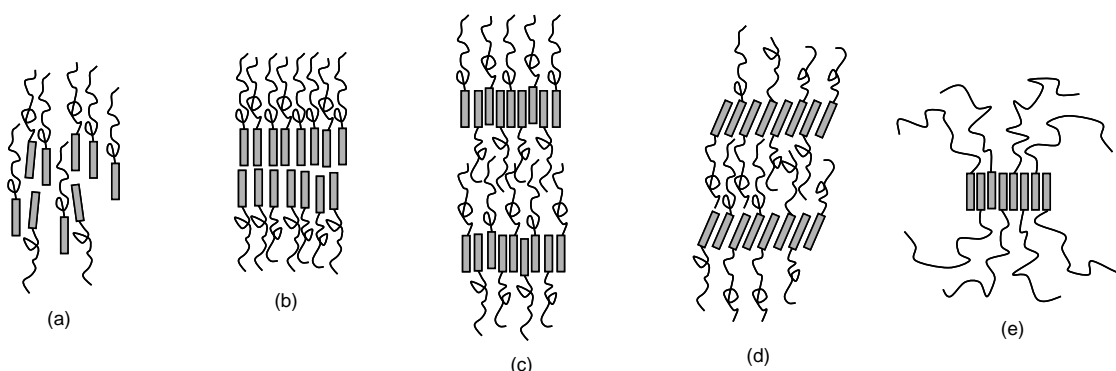


Figure I-15: Diagramme de phase théorique d'un copolymère dibloc "flexible-flexible".

Semenov et Valencino<sup>195</sup> sont eux, à l'origine des études théoriques sur le comportement en masse des copolymères à blocs "rigide-flexible" (1986), système auquel nous nous intéressons dans cette étude. Pour cela, ils ont considéré plusieurs paramètres tels que les interactions stériques au sein des blocs rigides, l'étirement des parties flexibles et les interactions non favorables entre les parties flexibles. Ainsi, ils ont proposé deux phases, une phase nématique et une phase smectique-A où les parties rigides s'orientent de façon

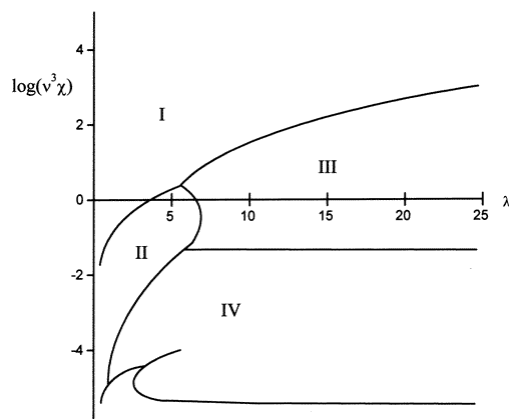
perpendiculaire à un assemblage lamellaire qui peut être soit de type monocouche ou bicouche. Au cours de développements ultérieurs,<sup>196,197</sup> ils ont introduit la phase smectique-C, dans laquelle les blocs rigides ont la particularité de s'incliner pour former un angle  $\theta$  avec la direction normale à la phase lamellaire. Enfin, ils ont établi un diagramme de phase théorique, en décrivant des transitions du second ordre entre la phase nématique et la phase smectique-A et entre la phase smectique-A et la phase smectique-C (Schéma I-33).

Suite à ces études, Williams et Fredrickson ont observé en 1992 des structures non lamellaires, dans lesquelles les segments rigides s'organisent en disques cylindriques de taille finie enveloppés par une couronne formée par les parties flexibles.<sup>198</sup> Cette structure semblable à des "palets de hockey" (Schéma I-33), a été obtenue pour des copolymères "rigide-flexible" avec des fractions volumiques en bloc "flexible" importantes ( $f > 0,9$ ). Cette formation de type micellaire a pour principal avantage de minimiser les contraintes d'étirements des chaînes "flexibles".



**Schéma I-33: Auto-assemblage de copolymères: (a) nématique, (b) smectique-A bicouche, (c) smectique-A monocouche, (d) smectique-C monocouche, (e) "palet de hockey".**

Williams et Fredrickson ont pu ainsi compléter le diagramme préalablement établi, en y introduisant la phase micellaire organisée en "palets de hockey" (Figure I-16). Ce diagramme de phase a été schématisé en fonction de paramètres tels que la fraction volumique du bloc "flexible" ( $\phi$ ,  $\lambda = \phi/(1-\phi)$ ), le terme de Flory-Huggins ( $\chi$ ) et le rapport dimensionnel du bloc "flexible" avec le bloc "rigide" ( $v$ ).

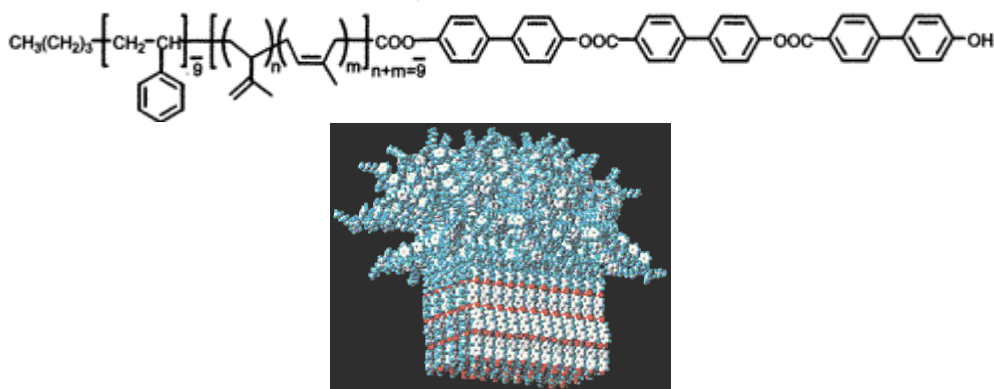


**Figure I-16: Diagramme de phase d'un copolymère dibloc "rigide-flexible".<sup>198</sup> Les phases sont: (I) lamellaire bicouche, (II) lamellaire monocouche, (III) bicouche de "palets de hockey" et (IV) monocouche de "palets de hockey".**

Williams et Halperin<sup>199</sup> ont ensuite observé des structures microségrégées lamellaires, cylindriques et sphériques dans le régime de forte ségrégation. Plus tard, Matsen,<sup>200</sup> en modélisant le segment rigide par une chaîne de type "worm-like" et en utilisant la théorie SCFT dans le régime de faible ségrégation, a étudié l'influence de la rigidité sur les phases lamellaires. Il a pu ainsi déterminer la valeur du paramètre réduit critique  $(\chi N)_c$  pour les copolymères "rigide-flexible" à 6,1. Plus récemment, Borsali *et al.*<sup>201</sup> ont réévalué cette valeur à 8,5. Müller et Schik<sup>202</sup> ont associé ces deux domaines de ségrégation en combinant l'approche SCFT et la théorie de forte ségrégation de Semenov.<sup>203</sup> Ils ont démontré que seules les morphologies pour lesquelles les segments flexibles se situent du côté convexe de l'interface sont thermodynamiquement stables. De plus, ils ont observé que le domaine de faible agrégation est essentiellement constitué de phases hexagonales. Plusieurs recherches<sup>204-206</sup> ont permis de mieux comprendre le diagramme de phase des copolymères "rigide-flexible" et d'autres à mettre en évidence des morphologies plus complexes.<sup>192,207,208</sup>

Des travaux particulièrement intéressants ont été notamment effectués par le groupe de Stupp sur des copolymères triblocs de type "rigide-flexible" avec des parties "flexibles" composées d'oligostyrène-*b*-oligoisoprène et un segment "rigide" constitué d'unités biphényle jointes entre elles par des liens esters.<sup>209</sup> Le bloc "flexible" fonctionnalisé acide carboxylique a été préparé par polymérisation anionique "vivante" séquentielle du styrène et de l'isoprène, suivie par un couplage au CO<sub>2</sub>. Les unités biphényle ont été ensuite connectées au bloc "flexible" *via* des étapes d'estérification et de déprotection de groupes terminaux silylés. Des analyses de microscopie électronique à transmission et de diffraction d'électrons aux petits angles ont montré que ces systèmes s'auto-assemblent en agrégats discrets de taille bien

définie, dans une structure de type lamellaire. Ils ont réellement pu mettre en évidence ces structures en remplaçant le bloc oligoisoprène par un bloc oligobutadiène, afin que les doubles liaisons de ce dernier génèrent une réticulation du copolymère à des températures élevées et figent l'organisation.<sup>210</sup> Sur la base de ces résultats, les auteurs ont suggéré un arrangement étonnant de ces copolymères triblocs sous la forme de nano-champignons non-centrosymétriques (Figure I-17).



**Figure I-17: Structure chimique du copolymère tribloc et représentation de la nanostructure de type champignon constituée de 100 molécules triblocs.**

Ces organisations issues de l'empilement parallèle des copolymères triblocs sont de nature polaire et l'incorporation d'un groupe terminal hydrophobe ( $\text{CF}_3$ ) leur a permis d'obtenir de forts moments dipolaires avec des propriétés optiques non-linéaires intéressantes.<sup>210,211</sup> De plus, ces mêmes auteurs ont montré que l'arrangement original de tels systèmes polaires constitués de blocs rigides à base d'oligo(phénylène vinylène)s pouvait induire des propriétés électroniques et photoniques.<sup>212</sup>

## II.2. Généralités sur l'auto-assemblage en solution

Les copolymères à blocs peuvent en milieu dilué, s'auto-organiser lorsqu'ils sont solubilisés dans un solvant sélectif de l'un des blocs. Ce phénomène d'auto-assemblage dans des solvants organiques<sup>213,214</sup> ou dans un milieu aqueux<sup>215-217</sup> a été largement décrit et a conduit à la formation de structures de type micellaire. Tout comme la microséparation de phases en masse, la micellisation dépend de paramètres thermodynamiques. En effet, le processus d'auto-assemblage en solution survient lorsque l'entropie qui favorise la solubilité des blocs (le désordre) ne parvient pas à contrebalancer le coût énergétique des contacts

répulsifs entre les blocs insolubles et le solvant. Ainsi, les blocs insolubles tendent à s'agréger pour minimiser les contacts répulsifs avec les molécules de solvant.

De manière générale, la micellisation résulte de la présence de deux forces opposées; une force attractive entre les blocs insolubles qui conduit à l'agrégation et une force répulsive entre les blocs solubles qui empêche une croissance illimitée de la micelle. L'équilibre thermodynamique est lié aux interactions entre les chaînes constituant le cœur de la micelle, aux tensions de surface à l'interface entre le cœur et le solvant et aux interactions entre les chaînes formant la couronne. Selon la nature chimique, la taille des blocs et la concentration (la température et le pH) de la solution, différentes morphologies peuvent être obtenues allant de la sphère pleine ou creuse, en passant par le cylindre ("worm-like") jusqu'à des structures plus complexes telles que des vésicules (Schéma I-34).<sup>218</sup>

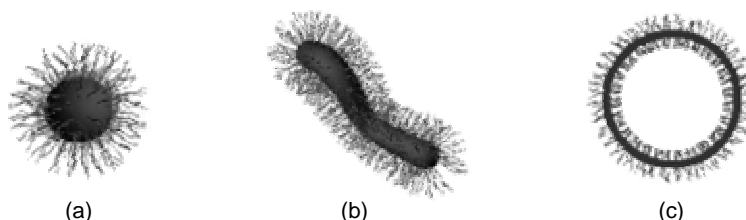


Schéma I-34: Représentation schématique (a) d'une micelle sphérique (b) d'un cylindre et (c) d'une vésicule.

Les systèmes micellaires sont habituellement définis par différents paramètres.<sup>217</sup>

- ✘ La concentration et la température micellaire critique ( $cmc$  et  $cmt$ ) qui sont la concentration et la température pour lesquelles le copolymère s'agrège.
- ✘ La morphologie, la taille.
- ✘ La masse molaire de la micelle ( $M^m$ ) et le nombre d'agrégation ( $Z$ ) qui correspond au nombre moyen de chaînes polymères dans la micelle.  $Z = M^m/M^n$ ,  $M^n$  étant la masse molaire du copolymère.
- ✘ Le rayon de giration ( $R_g$ ) et le rayon hydrodynamique ( $R_H$ ). Le rapport  $R_g/R_H$  donne une information sur la morphologie de la micelle.
- ✘ Le rayon du cœur ( $R_c$ ) et l'épaisseur de la couronne ( $L$ ).

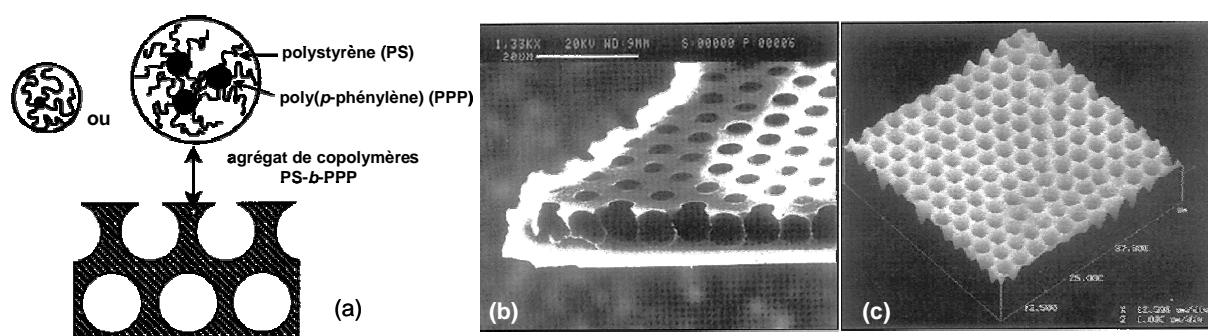
### II.3. Synthèse et auto-assemblage

La littérature dédiée à la synthèse de copolymères entièrement ou partiellement conjugués est actuellement en émergence. A titre d'exemple, Meijer *et al.*<sup>219</sup> ont récemment écrit une revue générale sur l'assemblage supramoléculaire de systèmes  $\pi$ -conjugués. Lee *et al.*<sup>220</sup> se sont plutôt intéressés aux structures supramoléculaires de copolymères à blocs "rigide-flexible" dont ceux constitués d'un bloc conjugué.

Les stratégies de synthèse des copolymères "rigide-flexible" impliquent soit des polymérisations nécessitant la présence d'un macro-amorceur ou des réactions de couplage entre un bloc conjugué et un bloc "flexible" préalablement formés.

### II.3.1. Copolymères à base de poly(*p*-phénylène)s

François et ses collaborateurs<sup>29,30,221</sup> ont synthétisé des copolymères polystyrène-*b*-poly(1,3-cyclohexadiène) en utilisant un macro-amorceur PS préparé par polymérisation anionique "vivante" du styrène et capable d'amorcer la polymérisation du cyclohexadiène (cf. §I.3.7). Le copolymère dibloc polystyrène-*b*-poly(*p*-phénylène) a pu être ensuite obtenu après déshydrogénation avec de la chloraline. Malgré une aromatisation incomplète du bloc 1,3 CHD, les auteurs ont observé un arrangement hexagonal de pores monodisperses similaire à une morphologie en nid d'abeille, après évaporation de solutions dans le CS<sub>2</sub> en atmosphère humide. Ces nouvelles morphologies sont issues de la formation de micelles comme le montre la Figure I-18.

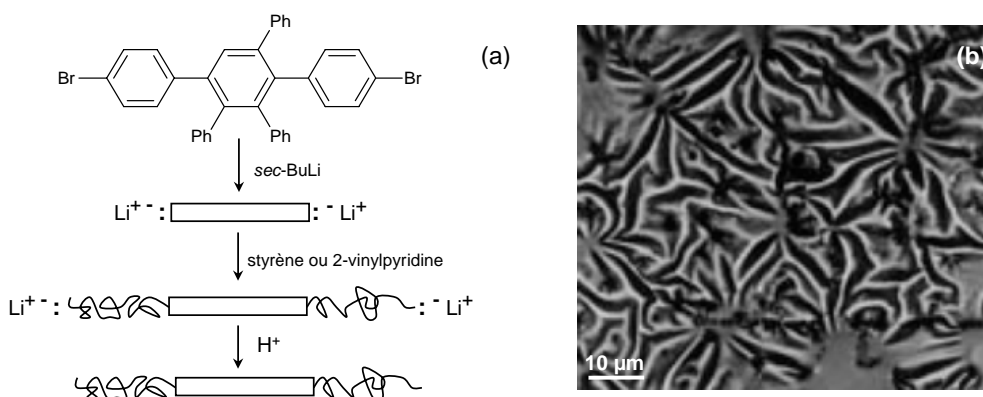


Les auteurs ont noté que la nanostructuration des polymères semi-conducteurs engendrait de nouvelles propriétés optiques par un confinement des charges. Des films de copolymères PS-*b*-PPP issus de solutions dans le chloroforme, présentent des intensités en photoluminescence plus importantes et des émissions déplacées vers le bleu par rapport aux films de PPP pur.<sup>222</sup>

Ces modifications des propriétés optiques peuvent être très intéressantes pour des dispositifs émettant de la lumière.

François *et al.* ont synthétisé d'autres copolymères diblocs par polymérisation anionique du 1,3-cyclohexadiène mais avec des séquences solubles à base de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA)<sup>30,223</sup> ou de poly(oxyde d'éthylène) (PEO).<sup>178</sup> Ces systèmes "rigide-flexible" possédant des proportions massiques faibles en polymères conjugués s'organisent sous la forme de rubans où les segments conjugués sont empilés les uns sur les autres selon un arrangement tête-à-queue, entourés des chaînes souples (voir Figure I-21-c).

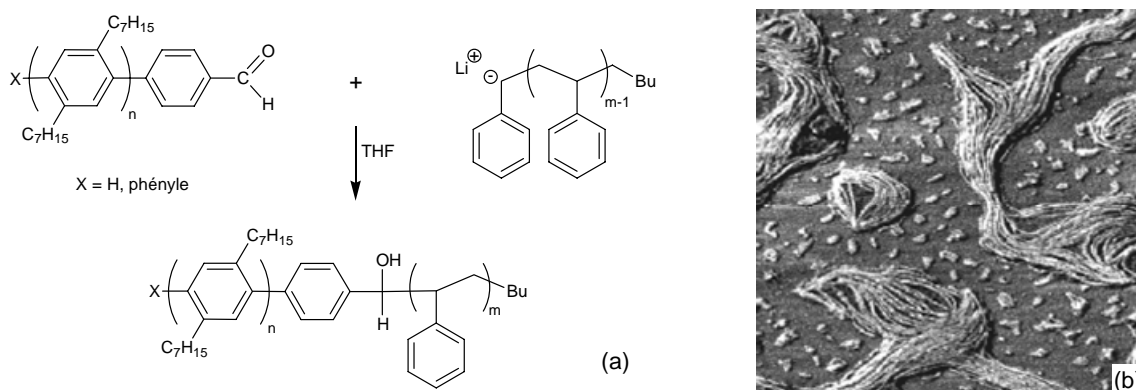
Kallitsis *et al.*<sup>224</sup> ont synthétisé des copolymères triblocs "flexible-rigide-flexible" par une procédure en deux étapes. Un oligophénylène  $\alpha,\omega$ -bromofonctionnalisé a été transformé en amorceur anionique difonctionnel par traitement au *sec*-BuLi, pour faire croître à chaque extrémité des chaînes de polystyrène ou poly(2-vinylpyridine) (P2VP) (Figure I-19-a). Des analyses en microscopie optique polarisée après une chauffe à 110°C (10°C/min) sur les copolymères triblocs à base de P2VP, ont révélé des structures cristal-liquide thermochromes (Figure I-19-b).



**Figure I-19: (a) Synthèse des copolymères "PS-rigide-PS" et "P2VP-rigide-P2VP". (b) Image en microscopie optique polarisée d'un film de "P2VP-rigide-P2VP" à 110°C.**

Lazzaroni et ses collaborateurs<sup>225</sup> ont étudié, l'organisation microscopique sous la forme de films de copolymères à blocs constitués d'un segment rigide oligo(*p*-phénylène) et d'une séquence oligostyrène. La synthèse de ce composé est basée sur la condensation d'un bloc PPP obtenu par couplage de Suzuki et porteur d'une fonction aldéhyde, avec une chaîne PS "vivante" (Figure I-20-a).<sup>31</sup> Le dépôt d'une solution du copolymère dans le toluène (0,1 mg/mL) sur une plaque de mica a permis d'obtenir des morphologies de type fibrillaires en AFM (Figure I-20-b). Comme pour les exemples cités précédemment, une structure de

type ruban est observée, résultant d'une microséparation de phases et des interactions  $\pi$  entre les différents squelettes conjugués.



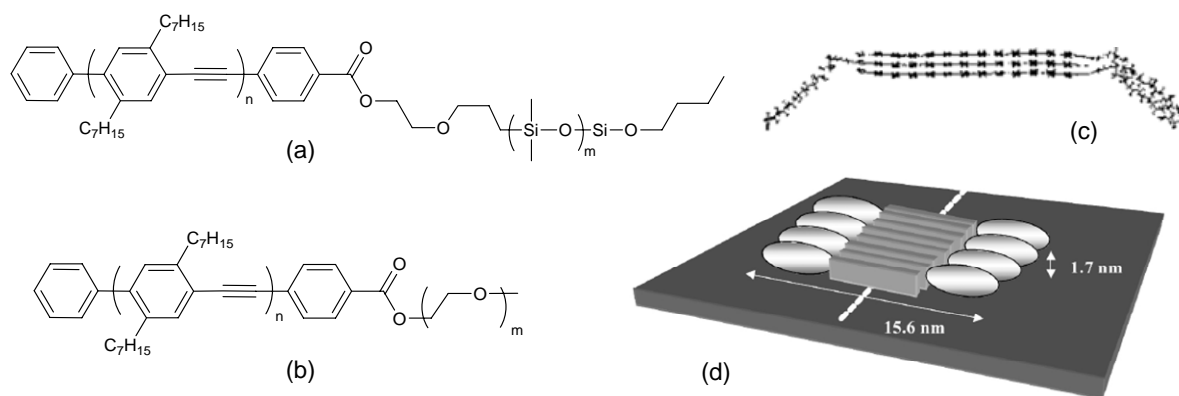
**Figure I-20: (a) Synthèse des copolymères  $(PP)_n-b-(S)_m$  et (b) images AFM ( $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ ) d'un film fin de  $(PP)_5-b-(S)_{10}$  déposé sur une plaque de mica.**

Les propriétés optiques et électroniques de ces nanostructures fibrillaires, en raison de leur nature quasi mono-dimensionnelle, sont attendues comme hautement anisotropiques. La lumière émise par de tels objets peut être fortement polarisée le long des axes moléculaires, c'est à dire perpendiculairement à l'axe du ruban.

### II.3.2. Copolymères à base de poly(*p*-phénylène éthynylène)s

Müllen et Lazonni se sont aussi intéressés à la synthèse de copolymères diblocs comprenant un segment "rigide" poly(phénylène éthynylène) (PPE) et une séquence "flexible" PEO ou poly(diméthylsiloxane) (PDMS)<sup>219,225-227</sup> par condensation de PPE porteurs d'une fonction acide carboxylique et de PEO ou PDMS hydroxyle (Figure I-21-a et b). Des solutions de copolymères  $(PE)_{12}-b-(DMS)_{15}$  à 1 mg/mL dans le toluène ont donné en imagerie AFM des structures stables de type ruban et sur la base de simulations théoriques, les auteurs ont pu proposer un modèle d'assemblage. L'empilement  $\pi$  d'un nombre conséquent de blocs conjugués conduit à des objets allongés et ces fibres régulières semblent s'organiser selon un empilement TQ, comme ont pu le confirmer des calculs théoriques basés sur des mécanismes moléculaires (MM) (Figure I-21-c). L'hypothèse d'un arrangement TT est peu probable car engendrerait des objets incurvés, en particulier à cause des gênes stériques entre les différents blocs flexibles. D'après d'autres estimations théoriques, l'épaisseur et la largeur du ruban ont été évalués à 1,7 nm et 15,6 nm, respectivement (Figure I-21-d).





**Figure I-21: Structures chimiques (a) du PPE-*b*-PDMS et (b) du PPE-*b*-PEO. (c) Modèle de l'empilement  $\pi$  TQ réalisé par une approche théorique MM. (d) Modèle d'empilement proposé pour un  $(PE)_{12}$ -*b*- $(DMS)_{15}$  où la brique grise correspond au bloc conjugué et l'ellipsoïde au bloc flexible.**

Kallitsis *et al.*<sup>228</sup> ont préparé des oligo(phénylène éthynylène)s dihalogénés capables d'amorcer la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atomes (ATRP) du styrène, motivés par l'idée d'obtenir des matériaux fluorescents. Plusieurs copolymères ont été ainsi préparés avec des indices de polymolécularité plus ou moins importants (de 1,2 à 1,7) selon l'amorceur et le système catalytique utilisé. Le couple métal-ligand PMDETA/CuBr a permis d'obtenir de plus grandes masses molaires que le couple bipyridine/CuBr. Les analyses en fluorescence dans le chloroforme ont confirmé l'augmentation de la longueur de conjugaison au sein du matériau, par un déplacement d'émission vers le rouge. Les premières analyses en photoluminescence à l'état solide ont cependant montré un déplacement vers le bleu après copolymérisation, mettant en évidence une diminution des interactions intermoléculaires entre les chromophores et donc des phénomènes d'agrégation.

### II.3.3. Copolymères à base de poly(*p*-phénylène vinylène)s

Hadziioannou *et al.*<sup>63,229,230</sup> ont préparé des copolymères diblocs "rigide-flexible" donneur-accepteur, en ayant comme objectif d'accroître l'efficacité photovoltaïque de système PPV- $C_{60}$ . L'idée étant d'introduire ces deux composés dans une architecture moléculaire qui s'auto-assemble par microséparation de phases. Des copolymères diblocs ont été préparés en utilisant un poly(2,5-dioctyloxy-1,4-phénylènevinylène) monofonctionnalisés en bout de chaîne comme amorceur, pour obtenir *via* la polymérisation radicalaire contrôlée par voie nitroxyde, un bloc flexible poly(styrène-*stat*-chlorométhylstyrène). Des groupements

$C_{60}$  ont été ensuite greffés à ce dernier par addition radicalaire par transfert d'atomes (Figure I-22-a).

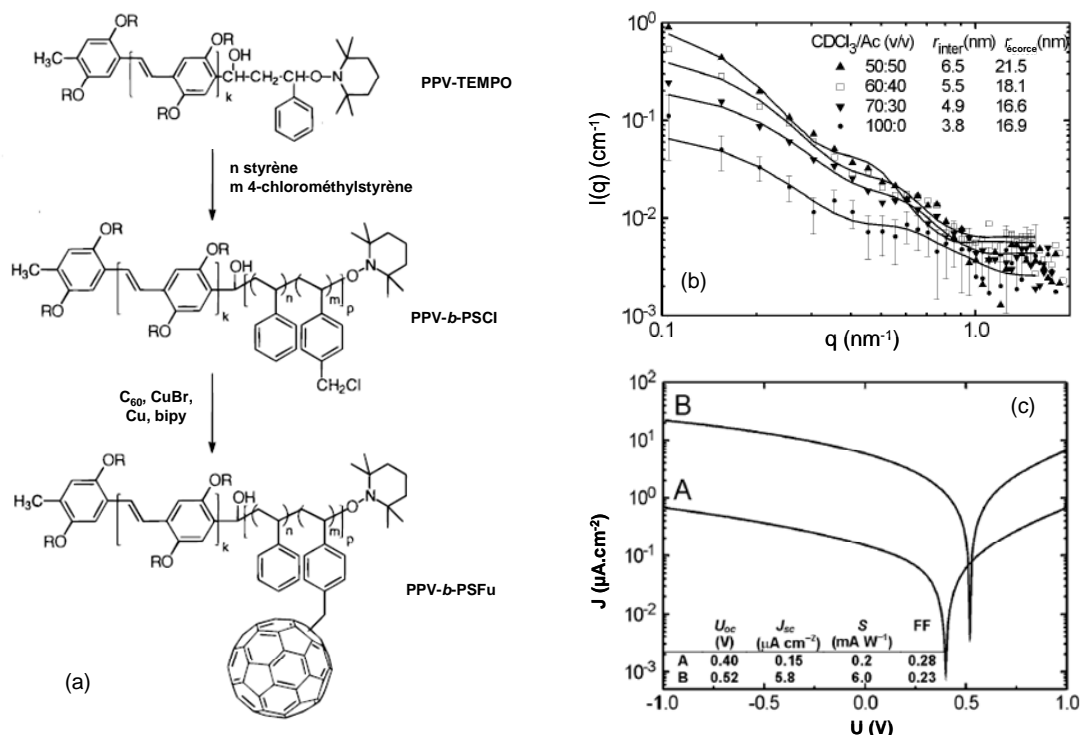


Figure I-22: (a) Synthèse des copolymères PPV-*b*-(PS-fullerène). (b) Données SANS (log-log) d'un copolymère PPV-*b*-PS (symboles = échantillons, lignes = modèles ajustés)<sup>229</sup> et (c) courbes de réponse photovoltaïque sous illumination monochromatique à 458 nm (A = mélange, B = copolymère).<sup>230</sup>  $U_{oc}$ : tension de court circuit,  $J_{sc}$ : densité de courant de court circuit, S: réponse photovoltaïque et FF:facteur de forme.

Des études préliminaires en spectroscopie (UV-visible, photoluminescence) et en diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) ont été entreprises afin d'évaluer l'aptitude du système PPV-*b*-PS à s'auto-assembler en solution. Dans un premier temps, les analyses en spectroscopie ont été réalisées sur le PPV-*b*-PS dans des proportions chloroforme/acétone diverses, l'acétone étant un non-solvant du bloc PPV et le chloroforme, un bon solvant des deux blocs. Des déplacements vers le bleu pour les maxima d'absorption en UV-visible et des variations dans l'allure des spectres en photoluminescence ont été observés lorsque la solubilité de l'ensemble du système était réduite. Ces phénomènes sont caractéristiques de la formation d'agrégats de type H<sup>231,232</sup> qui correspondent à une superposition parallèle des copolymères entre eux, par le biais d'interactions  $\pi$  au niveau du segment conjugué. Un modèle de particules sphériques cœur-écorce a été ajusté sur les données SANS obtenues pour ces différents mélanges, en considérant que le cœur est constitué de PPV et l'écorce de chaînes PS gonflées par le solvant. Les auteurs ont remarqué un accroissement de la taille des micelles lorsque la teneur en acétone augmentait (Figure I-22-b) et le rayon du cœur dense

( $r_{\text{coeur}}$ ) a été estimé à 2,5 nm. Les films des copolymères PPV-*b*-PS-fullerène obtenus par évaporation de solutions de CS<sub>2</sub> ont révélé des structures en nid d'abeille à l'échelle micrométrique.<sup>229</sup> Les analyses de ces copolymères sous la forme de films, préalablement mis en solution dans le dichlorobenzène, ont montré la présence de microdomaines orientés et une nette diminution de la luminescence du bloc PPV, indiquant un transfert d'électrons efficace jusqu'aux groupements C<sub>60</sub>. De même, les réponses photovoltaïques obtenues avec le copolymère ont été nettement améliorées. En effet, les courbes tension-courant (*I-V*) indiquent des densités de courant de court-circuit égale à 5,8  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour le copolymère au lieu de 0,15  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour le mélange. De plus la réponse photovoltaïque ( $\text{mA}\cdot\text{W}^{-1}$ ) pour ce dernier est nettement supérieure (Figure I-22-c).<sup>230</sup>

Yu *et al.* ont décrit la synthèse de copolymères à blocs "rigide-flexible" à base d'oligo(phénylène vinylène)s couplés avec des polyisoprènes (PI),<sup>233</sup> des poly(oxyde éthylène)s<sup>234</sup> ou des poly(oxyde de propylène)s<sup>235</sup> (PPO) (Figure I-23-a). Le premier a été obtenu en faisant réagir une espèce PI lithiée "vivante" sur un oligo(phénylène vinylène) (OPV) porteur d'un groupe aldéhyde. Plusieurs copolymères constitués de la même séquence conjuguée mais avec des fractions volumiques en PI différentes ont été étudiés.

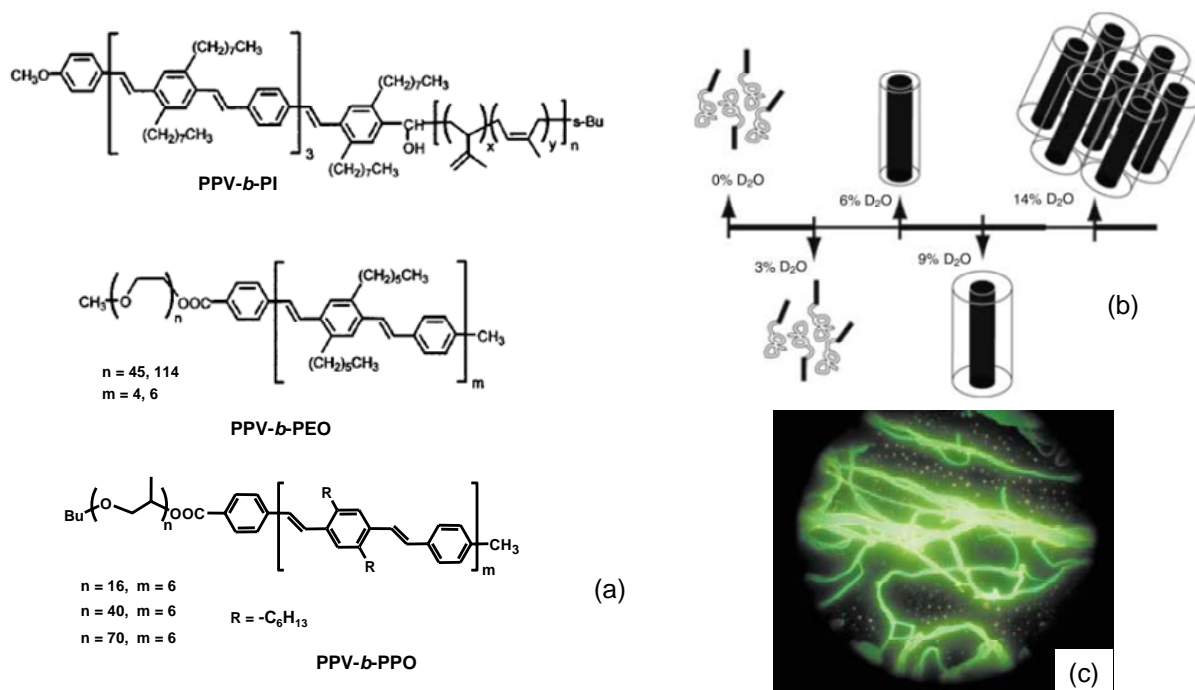


Figure I-23: (a) Structures des copolymères diblocs PPV-*b*-PI, PPV-*b*-PEO et PPV-*b*-PPO. (b) Représentation schématique de l'auto-assemblage des copolymères à blocs dans des solutions aqueuses et (c) micrographie de fluorescence du PPV<sub>6</sub>-*b*-PPO<sub>70</sub> en solution.

Des morphologies de type lamellaire organisées en bicouches ont été confirmées par TEM et par diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS). Par ailleurs, une augmentation de la longueur de conjugaison du bloc rigide a mené systématiquement à des problèmes de solubilité et donc une mise en forme difficile. Pour y remédier, les auteurs ont remplacé la partie souple en couplant par estérification un bloc PEO ou PPO avec un bloc OPV porteur d'un brome, capable de réagir avec un autre segment OPV porteur d'un groupe vinyle et ainsi faire croître la longueur de conjugaison. Des analyses en SANS ont révélé que ces copolymères s'auto-assemblent dans un mélange de solvants THF/eau, sous la forme de micelles cylindriques d'une longueur supérieure à 1  $\mu\text{m}$  et avec un diamètre d'environ 8-10 nm. De plus, l'augmentation de la proportion en eau a conduit dans un premier temps à une augmentation du diamètre du cylindre jusqu'à ce que les micelles préfèrent s'aligner entre elles dans une structure compacte parallèle comme représenté dans la Figure I-23-b. L'imagerie en microscopie de fluorescence a permis de mettre en évidence ces structures fibreuses qui peuvent s'agréger à d'importantes teneurs en eau ( $\geq 14\%$ ) (Figure I-23-c). Il peut être aussi souligné que les copolymères PPV-*b*-PPO possédant 13 unités phényle ou plus, présentent des transitions de phases de type cristal-liquide confirmant leur forte propension à s'organiser.

Le groupe de Wu s'est également intéressé à l'auto-assemblage et la micellisation d'oligomères à blocs "rigide-flexible" constitués de seulement deux unités phénylène vinylène et d'une chaîne souple PEO. Leurs récentes investigations se sont plus particulièrement dirigées vers la compréhension de la genèse de morphologies à l'interface mica-eau. Pour cela, ils ont étudié en AFM l'influence de l'évaporation des solvants et de l'humidité atmosphérique sur les morphologies microscopiques de films fins de copolymères.<sup>236</sup> Ces copolymères, en solution dans l'eau, interagissent avec le substrat hydrophile et sont adsorbés à sa surface. Pour des conditions d'évaporation de solvant rapide et en atmosphère sèche, les copolymères ont plutôt tendance à s'organiser en petits îlots selon un arrangement polaire tête-à-queue, orienté de façon perpendiculaire à la surface du mica (Figure I-24-b). Alors que pour des conditions d'évaporation plus lentes dans une atmosphère humide, favorables à la formation d'auto-assemblages bien définis, les copolymères adoptent une structure en ruban incurvé ou en spirale selon un arrangement bicouche (Figure I-24-c et d). Par ailleurs, des copolymères PEO<sub>16</sub>-*b*-OPV ont aussi montré des structures cylindriques micellaires alignées les unes aux autres (Figure I-24-a).<sup>237</sup> Dans ce cas précis, le substrat a été immergé dans une cellule contenant la solution micellaire et celle-ci a été ensuite retirée par des lavages à l'eau.

Cette méthode "douce" de préparation a permis de conserver les morphologies obtenues en solution, en minimisant les interactions des chaînes PEO avec le substrat.

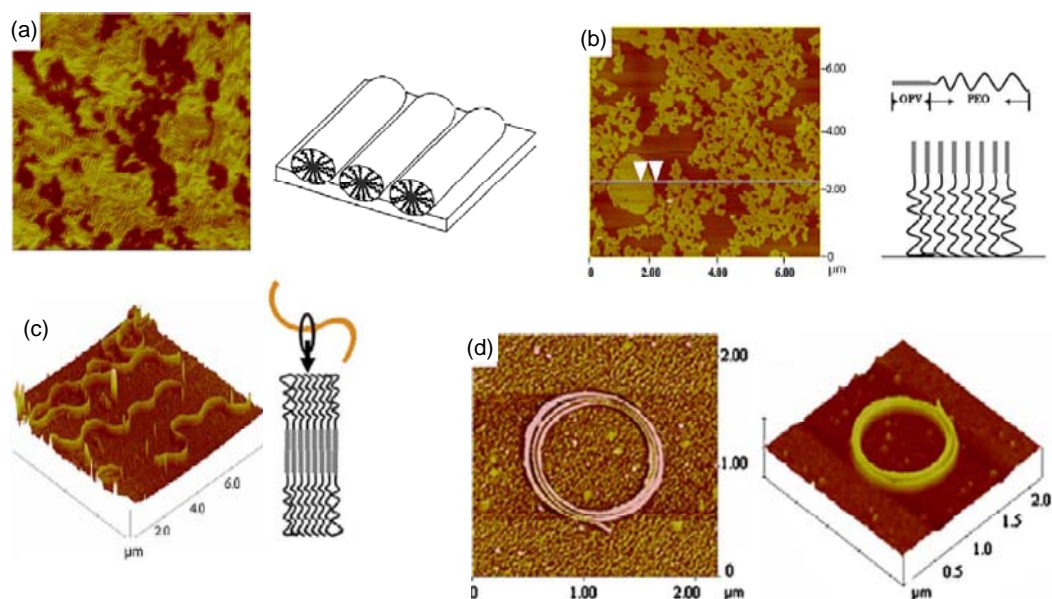


Figure I-24: Images AFM de (a) (EO)<sub>16</sub>-OPV (1 × 1 µm),<sup>237</sup> (b) (EO)<sub>3</sub>-OPV; évaporation rapide du solvant en atmosphère sèche, (c) (EO)<sub>16</sub>-OPV; évaporation lente du solvant en atmosphère humide et (d) (EO)<sub>16</sub>-OPV dans les mêmes conditions que précédemment.<sup>236</sup>

Stupp *et al.*<sup>238</sup> ont publié des travaux sur ce même type de molécules OPV-*b*-PEO, mais en décrivant plus particulièrement leurs propriétés de luminescence. Ils ont montré l'influence de la longueur du bloc poly(oxyde d'éthylène) sur les propriétés optiques du matériau. Ces structures amphiphiles induisent des auto-organisations avec des phases lamellaires cristalline sensible à la température (thermotropes) et à la concentration (lyotropes) qui exaltent les propriétés de photoluminescence. De plus, ces molécules ont la particularité de former des gels fluorescents que ce soit dans l'eau ou dans des solvants organiques polaires. Il a été ainsi démontré qu'un contrôle de l'agrégation à l'échelle nanométrique pouvait améliorer de manière significative les performances de matériaux à base d'OPV dans des dispositifs opto-électroniques.

### II.3.4. Copolymères à base de poly(thiophène)s

McCullough *et coll.*<sup>134</sup> sont parvenus à auto-assembler des poly(3-hexylthiophène)s régioréguliers copolymérisés avec du polystyrène, poly(acrylate de méthyle) (PMA) ou polyuréthane dans des morphologies cylindriques. Les macro-amorceurs P3HTs mono et

difonctionnels, dont la synthèse a été abordée dans le paragraphe I.3.3.3, ont permis de faire croître des chaînes PS et PMA de masses molaires élevées avec des indices de polymolécularité assez faibles (1,3 en moyenne) par polymérisation radicalaire contrôlée (ATRP) (Schéma I-35). Des morphologies en nanofils ont été obtenues à partir de solutions de copolymères diblocs et triblocs dans le toluène et par une évaporation lente du solvant. Après avoir été exposés à des vapeurs de I<sub>2</sub>, ces films ont montré des conductivités (jusqu'à 5,3 S.cm<sup>-1</sup>) corrélées au rapport entre les différents blocs conjugués et non-conjugués des copolymères. Il est aussi intéressant de noter que les films, préparés à partir de solutions dans le chloroforme, ont présenté des morphologies totalement différentes avec des arrangements de plus courtes portées induisant une chute de la conductivité.

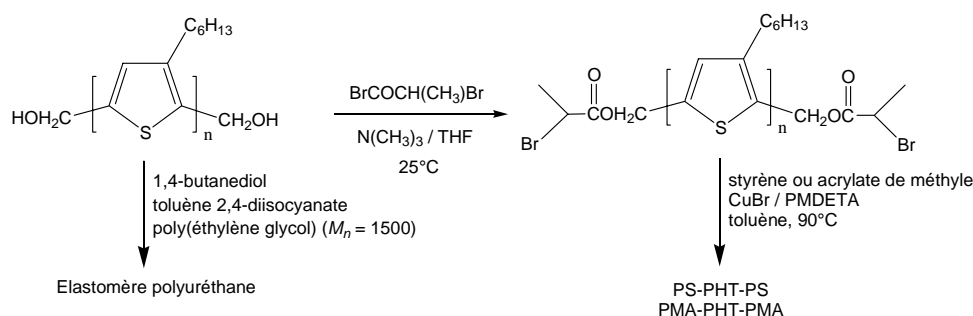


Schéma I-35: Synthèse de copolymères triblocs et d'élastomère polyuréthane.

Hempenius *et al.*<sup>239</sup> ont décrit la synthèse de copolymères triblocs "flexible-rigide-flexible" polystyrène-oligothiophène-polystyrène. Pour cela, il ont fait réagir un polystyrène possédant une fonction phénol avec une unité  $\alpha$ -terthiophène. Après une réaction de couplage dite de Stetter, le produit a été traité avec un réactif de Lawesson pour donner le copolymère souhaité (Schéma I-36).

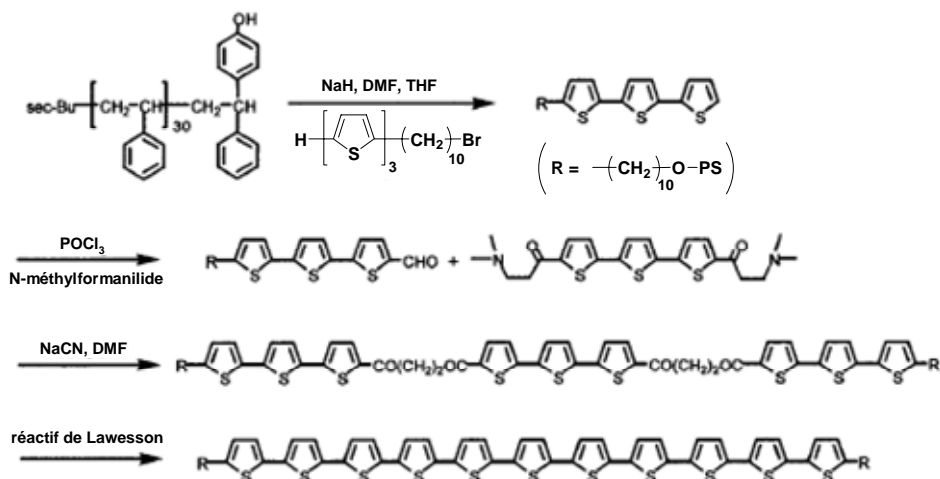
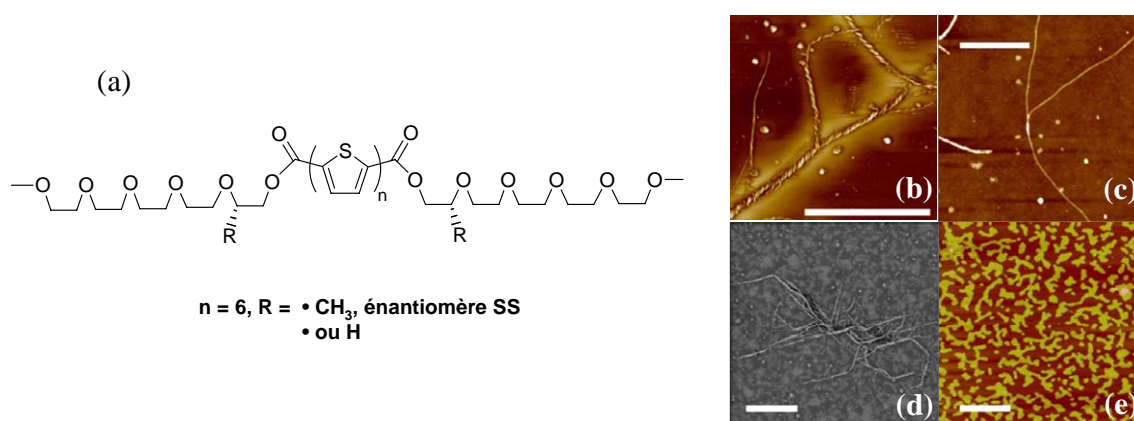


Schéma I-36: Synthèse des copolymères triblocs PS-oligothiophène-PS.

Des analyses en chromatographie d'exclusion stérique et en AFM ont révélé la génération de micelles non-sphériques (en forme d'œuf) caractérisées par des axes d'environ 10 et 14 nm et regroupant en moyenne 60 copolymères par agrégat. Le comportement solvatochromique des PS-T<sub>11</sub>-PS a été évalué dans un mélange de solvant constitué d'*o*-dichlorobenzène et de méthanol. L'addition de méthanol qui est un non-solvant du système conduit à un déplacement du maximum d'absorption vers le bleu et à une diminution de l'intensité de fluorescence confirmant la formation d'agrégats de type H.

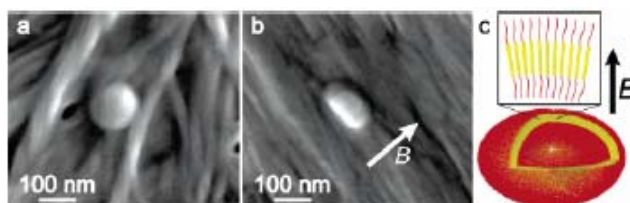
La synthèse et l'auto-assemblage de copolymères diblocs ou triblocs constitués d'oligothiophènes et de poly(oxyde d'éthylène)s ont été largement étudiés par Meijer et ses collaborateurs.<sup>240-243</sup> Ils ont notamment synthétisé des oligomères chiraux où le centre stéréoactif se situe à l'interface de façon symétrique entre l'oligothiophène et l'oligo(oxyde d'éthylène)<sup>244</sup> (Figure I-25-a) et ont analysé leurs morphologies sur différents substrats en AFM.



**Figure I-25: (a) Structures chimiques de l'oligomère chiral et achiral. Images AFM de l'oligomère (b) chiral et (c) achiral déposés sur un support en silicium (Si/SiO<sub>x</sub>) à partir de solutions de toluène. Images AFM de l'oligomère chiral sur un support (d) en graphite et (e) en mica. La barre d'échelle correspond à 1,0  $\mu$ m.**

Sur des surfaces en silicium (wafer), les oligomères chiraux forment des structures en fibres hélicoïdales gauches contrairement à leurs homologues achiraux (Figure I-25-b et c). Afin de mieux comprendre l'influence de l'hydrophobicité des substrats sur l'assemblage moléculaire, des dépôts ont été réalisés sur des surfaces apolaires en graphite (HOPG) ou fortement polaire, en mica muscovite.<sup>242,245</sup> Sur des substrats en graphite les oligomères chiraux tendent à s'organiser en fibrilles mais en s'alignant selon une symétrie en 3 pliures (Figure I-25-d) alors que sur des substrats en mica, ils forment des monocouches où les segments conjugués s'assemblent de façon perpendiculaire à la surface (Figure I-25-e).

Par ailleurs, Schenning *et al.*<sup>246</sup> ont utilisé ces molécules chirales pour exploiter leur propension à s'auto-assembler dans du 2-propanol sous la forme de nanocapsules sphériques. Grâce à leurs séquences sexithiophènes, ces systèmes présentent une forte anisotropie diamagnétique. Ainsi, sous l'effet d'un champ magnétique externe, les sphères creuses se déforment en sphéroïdes oblates et ce changement de morphologie conduit à une diminution de l'énergie magnétique du système. Cette déformation élastique est un processus réversible qui implique un retour aux morphologies de départ dès l'arrêt de l'application du champ. L'utilisation d'un agent capable de gélifier les alcools *via* la formation de fibres, le 2,3-bis-*n*-decyloxyanthracène (DDOA), a permis de figer ces structures sphéroïdes et de les observer en MEB (Figure I-26). Cette méthode de gélification permettant d'isoler ces objets laisse entrevoir des applications potentielles dans de nombreux dispositifs photoniques.



**Figure I-26: Images SEM des nanocapsules sphériques (a: 0 tesla) et déformé (b: 20 teslas) dans un organogel de DDOA. (c) Représentation schématique des nanocapsules déformées magnétiquement.**

Nolte *et al.*<sup>247</sup> sont parvenus à préparer de manière originale des vésicules stables préformées par des copolymères diblocs "rigide-flexible" polystyrène-*b*-poly(isocyno-L-alanyl-amino-éthyl)-thiophène (PS<sub>40</sub>-*b*-PIAT<sub>50</sub>). Le procédé consiste à stabiliser ces vésicules dans un mélange eau/THF (1/5 v/v), en polymérisant par couplage oxydant les fonctions thiophènes localisées à la surface de la membrane des agrégats. Le complexe [bis(2,2'-bipyridine)ruthénium(II)-bis(pyrazoly)] (BRP-H) s'est avéré être un agent oxydant beaucoup plus efficace que le chlorure de fer dans ces conditions de réaction. Ces vésicules perméables aux substrats moléculaires ont montré leur aptitude à encapsuler des enzymes.

### II.3.5. Copolymères à base de poly(fluorène)s

Müllen et ses collaborateurs<sup>242,248</sup> ont synthétisé des poly(dioctylfluorène)s porteurs d'une fonction alcool benzylique capable d'amorcer la polymérisation anionique de l'oxyde d'éthylène (Schéma I-37). Cette réaction a été réalisée dans le THF en présence de



naphthalène de potassium. Des précipitations au méthanol ont permis de séparer le copolymère souhaité des homopolymères PEO présents en faible quantité.

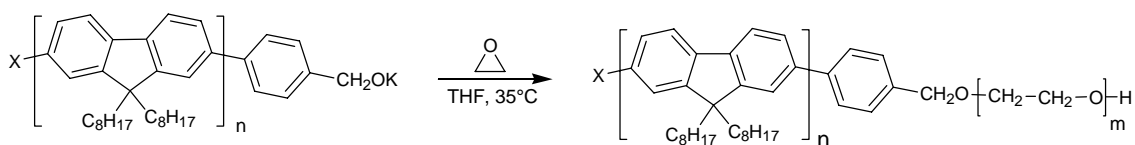


Schéma I-37: Synthèse du poly(2,7-(di-*n*-octylfluorène))-*b*-poly(oxyde d'éthylène).

Les mesures d'absorption et d'émission de ces copolymères ont montré l'influence du bloc "flexible" sur les propriétés opto-électroniques du segment "rigide". Les spectres des copolymères ont montré des structures vibrationnelles mieux définies que ceux de l'homopolymère poly(octylfluorène), caractéristiques d'une organisation moléculaire. Des analyses ont montré que dans le cas d'un F<sub>8</sub>-*b*-EO<sub>8</sub>, la largeur de la structure fibrillaire obtenue en AFM (Figure I-27-a) est d'environ 11 nm avec une hauteur de 2 nm.

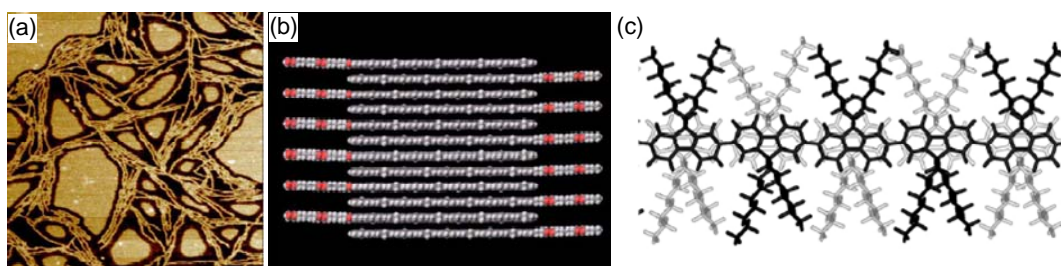


Figure I-27: (a) Image AFM (1,5x1,5 µm) d'un film de F<sub>8</sub>-*b*-EO<sub>8</sub> sur un substrat en mica.  
 (b) Modèle moléculaire de l'organisation supramoléculaire au sein du nanoruban.  
 (c) Assemblage de chaînes poly(dioctylfluorène).

Sur la base de ces données, les auteurs ont suggéré que ces fibres correspondaient plus à des rubans qu'à des cylindres. Parmi les différentes configurations possibles, la plus stable est la configuration TQ, où les segments fluorènes empilés les uns sur les autres forment le cœur du ruban (Figure I-27-b). Des calculs en modélisation moléculaire d'agrégats oligomères ont montré la tendance de ces molécules à former des empilements réguliers où les parties conjuguées sont planes et parallèles entre elles, avec une distance entre les molécules de 4,5 à 5 Å et avec les substituants octyle positionnés de façon perpendiculaire à la direction de l'empilement (Figure I-27-c).<sup>227</sup>

De nombreux copolymères diblocs ou triblocs constitués d'un bloc polyfluorène avec différentes longueurs de blocs "flexibles" PEO ou PS ont pu être aussi synthétisés par des réactions d'estérification.<sup>242,249</sup> Il a été notamment observé que pour des fractions volumiques

en PEO trop importantes ( $f_{EO} > 0,4$ ), les agencements organisés disparaissaient pour donner des agrégats déstructurés.

Jenekhe *et al.*<sup>250</sup> ont été les premiers à décrire la synthèse de copolymères hybrides constitués d'un bloc conjugué et d'une séquence polypeptidique. Les copolymères triblocs ont été obtenus *via* la polymérisation par ouverture de cycle du  $\gamma$ -benzyl-L-glutamate *N*-carboxyanhydride (BLG) en utilisant un macro-amorceur poly(hexylfluorène) (PHF)  $\alpha,\omega$ -diamine (Figure I-28-a).

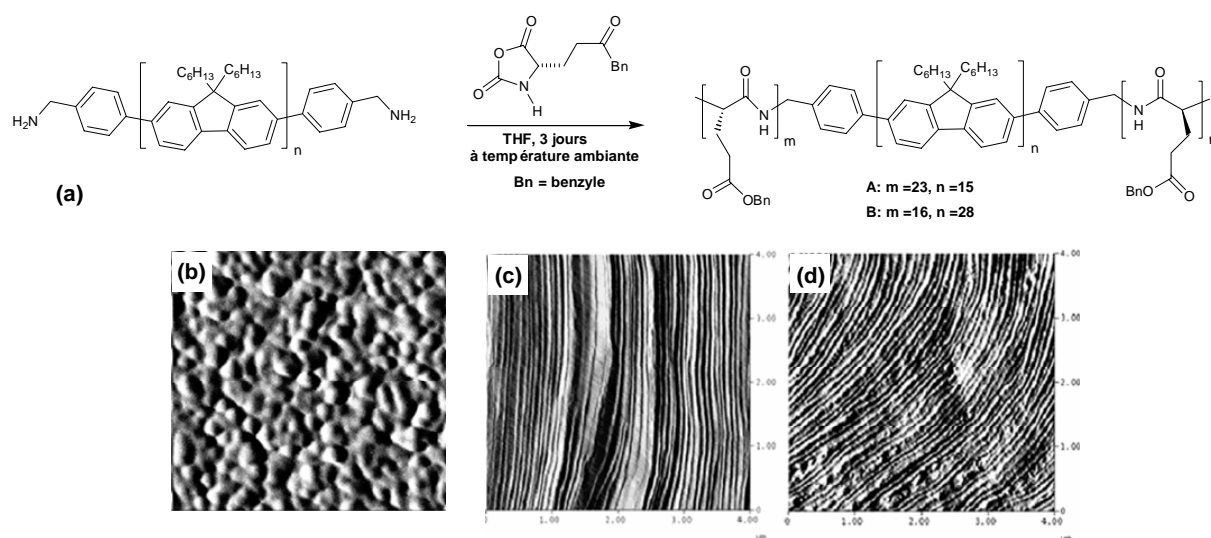


Figure I-28: (a) Synthèse de copolymères PBLG-PHF-PBLG. Images AFM des films (b) du copolymère A en solution dans TFA/CHCl<sub>3</sub> (30/70), (c) du copolymère A et (d) du copolymère B en solution dans TFA/CHCl<sub>3</sub> (3/97).

Divers assemblages nanostructurés ont été observés selon la composition du copolymère et la structure secondaire (en hélice ou en pelote) du bloc peptidique. Dans les solvants organiques tel le chloroforme, le PBLG adopte une conformation rigide hélicoïdale  $\alpha$  et l'addition significative (25-30 % v/v) d'acide trifluoroacétique (TFA) conduit à une transition hélice-pelote. La conformation des blocs PBLG est donc étroitement liée à l'acidité du milieu. Des analyses AFM ont montré que des films de copolymères issus de solutions avec 30% de TFA présentent des morphologies sphériques ou globulaires (Figure I-28-b), alors que des films issus de solutions avec seulement 3% de TFA révèlent des textures fibrillaires parallèles (Figure I-28-c et d). De même que pour des blocs PBLG petits (< 20 unités), deux conformations (hélicoïdale  $\alpha$  et feuillet  $\beta$ ) coexistent, conduisant à des structures fibrillaires différentes de celles obtenues avec des copolymères constitués de blocs PBLG plus importants. L'étude menée par ce groupe tend à réduire les interactions entre des blocs

électro-actifs ou photo-actifs avec des biomolécules tout en générant des auto-assemblages avec de nouvelles propriétés. De tels matériaux hybrides peuvent trouver des applications en tant que biocapteurs ou briques pour l'ingénierie tissulaire.

Récemment, Lin *et al.*<sup>251</sup> ont synthétisé de nouvelles briques conjuguées constituées d'un centre diéthylfluorène lié de façon symétrique à un thiophène et à un groupe biphenyle, *via* des réactions de couplage de Suzuki. Cette molécule a été ensuite utilisée en tant que bloc rigide dans l'élaboration de "copolymères" amphiphiles (Figure I-29-a). Des chaînes PEO de tailles variables ont été greffées au segment conjugué et les copolymères résultant de cette association ont montré des phases nématiques, colonnaires et smectiques. Des analyses en diffraction des rayons X et en microscopie optique polarisée ont pu mettre en évidence ces structures cristal-liquide (Figure I-28-b). Bien que tous ces matériaux luminescents présentent quasiment les mêmes maxima d'absorption et les mêmes émissions en photoluminescence, les rendements quantiques des différents films ont pu être ajustés avec la longueur des chaînes PEO. Des PLEDs avec une configuration poly(9-vinylcarbazole) (PVK): émetteur / tris(1-phényl-1H-benzimidazole) (TPBI) /MgAg /Ag ont présenté des tensions de seuil de 8 à 10 V avec des luminances de 1045 à 2871 cd/m<sup>2</sup>.

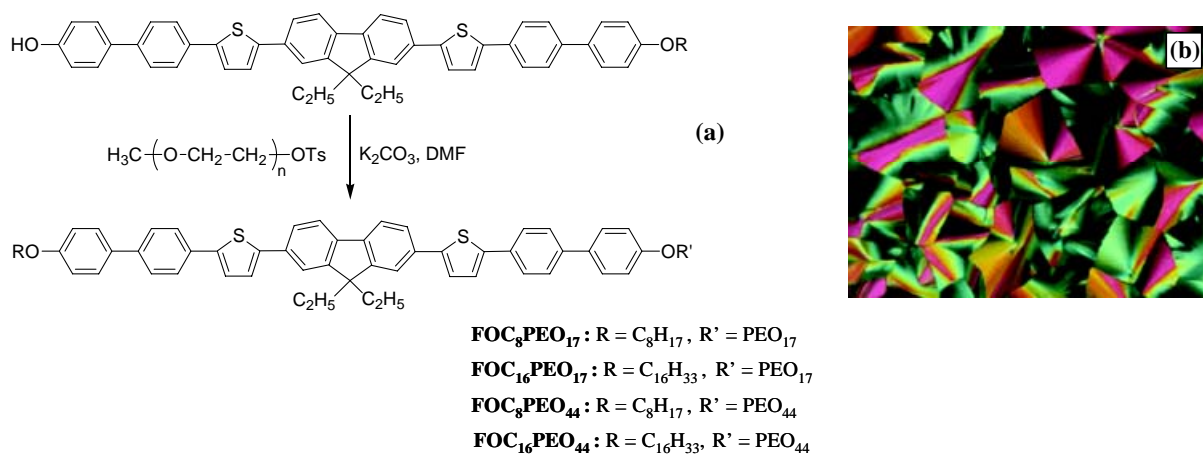


Figure I-29: (a) Synthèse des "copolymères" amphiphiles. (b) Images en microscopie optique polarisée de la phase colonnaire hexagonale du FOC<sub>8</sub>PEO<sub>44</sub> à 115°C (en refroidissant après une chauffe > 200°).

### III. Conclusion

Cette étude bibliographique avait pour objectifs de recenser les grands polymères semi-conducteurs, en mettant l'accent sur les principales voies de synthèse et les applications nouvelles pour ces matériaux en opto-électronique. Il ressort de cette étude que les propriétés de conduction sont intimement liées à la structure moléculaire des chaînes. L'obtention de polymères conjugués de masses molaires élevées et de faibles indices de polymolécularité reste encore un défi. La polymérisation des dérivés du thiophène par métathèse de Grignard, décrite par McCullough, semble toutefois répondre en partie à cette difficulté.

En raison de leurs propriétés optiques et semi-conductrices, ces composés organiques  $\pi$  conjugués se révèlent exploitables dans des dispositifs de diodes électroluminescentes et de cellules photovoltaïques. Ces matériaux organiques sont encore en retard par rapport aux matériaux minéraux dans ces domaines d'application. Cependant, les possibilités infinies qu'offre la chimie en termes d'ingénierie (macro)moléculaire laissent entrevoir le développement croissant de matériaux organiques polymères aux propriétés toujours améliorées (conduction, flexibilité, etc.). En ce sens, la recherche de copolymères à blocs "rigide (conducteur) - flexible" semble être une voie prometteuse.

En effet, l'auto-assemblage en masse et en solution de copolymères à blocs pour des systèmes conjugués est un outil extrêmement intéressant qui permet d'améliorer, d'une part leur mise en forme et, d'autre part, d'élaborer des nano-matériaux fonctionnels de structure complexe. Comme il a été décrit, le processus de microséparation de phases, entre le bloc "rigide" conjugué et le (ou les) bloc(s) "flexible(s)" (polystyrène, poly(oxyde d'éthylène), etc.), peut être affecté par des facteurs tels que la proportion volumique des différents blocs, la composition chimique, le choix du solvant et le procédé de mise en forme. Ainsi, en jouant sur ces paramètres, il est possible d'obtenir diverses nano-morphologies et ainsi de moduler les propriétés optiques et semi-conductrices de ces matériaux organiques polymères.

**Références:**

- (1) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *Chem Commun.* **1977**, 578.
- (2) Ivory, D. M.; Miller, G. G.; Sowa, J. M.; Shacklette, L. W.; Chance, R. R.; Baughman, R. H. *J. Chem. Phys.* **1979**, 71, 1506.
- (3) Tourillon, G.; Garnier, F. *Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem.* **1982**, 135, 173.
- (4) Diaz, A. F.; Kanazawa, K. K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 635.
- (5) Bayer AG. *Eur. Patent 339 340*, **1988**.
- (6) Jonas, F.; Schrader, L. *Synth. Metal.* **1991**, 831, 41.
- (7) Heywang, G.; Jonas, F. *Adv. Mater.* **1992**, 4, 116.
- (8) Winter, C.; Reece, C.; Hormes, J.; Heywang, G.; Jonas, F. *Chem. Phys.* **1995**, 194, 207.
- (9) Dietrich, M.; Heinze, J.; Heywang, G.; Jonas, F. *J. Electroanal. Chem. Phys.* **1994**, 369, 87.
- (10) Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burn, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, 347, 539.
- (11) Ohmori, Y.; Uchida, M.; Muro, K.; Yoshino, K. *Jpn J. Appl. Phys.* **1991**, 30(12B), L1941.
- (12) Burroughes, J. H.; Friend, R. H., The semiconductor device physics of polyacetylene. In *Conjugated Polym.*, Eds. Silbey, R., Ed. Kluwer Academic Press, Dordrecht: **1991**; p 555.
- (13) Greenham, N. C.; Moratti, S. C.; Bradley, D. D. C.; Friend, R. H.; Holmes, A. B. *Nature* **1993**, 365, 628.
- (14) Chung, T. C.; Kaufman, J. H.; Heeger, A. J.; et al. *Physical Review B Condensed Matter* **1984**, 30, 702.
- (15) Sato, M.; Tanaka, S.; Kaeriyama, K. *Synth. Metal.* **1986**, 14, 279.
- (16) Grem, G.; Leditzky, G.; Ullrich, B.; Leising, G. *Synth. Metal.* **1992**, 51, 383.
- (17) Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J. H.; Marks, R. N.; Taliani, C.; Bradley, D. D. C.; Dos Santos, D. A.; Brédas, J. L.; Löglund, M.; Salanek, W. R. *Nature* **1999**, 397, 121.
- (18) Brédas, J. L., In *Handbook of Conducting Polymers*, Eds. Dekker, M., Ed. New York, **1986**; Vol. 2, p 859.
- (19) Q. Pei; Zuccarello, G.; Ahlskog, M.; Inganäs, O. *Polymer* **1994**, 35, 1347.
- (20) Akoudad, S.; Roncali, J. *Synth. Met.* **1998**, 93, 111-114.
- (21) Heeger, A. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2591.
- (22) Hotta, S.; Rughooputh, S. D. D. V.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Macromolecules* **1987**, 20, 212.
- (23) Elsenbaumer, R. L.; Jen, K. Y.; Oboodi, R. *Synth. Metal.* **1986**, 15, 169.
- (24) Fukuda, M.; Sawada, K.; Yoshino, K. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1993**, 31, 2465.
- (25) Levesque, I.; Leclerc, M. *Chem. Mater* **1996**, 8, 2843.
- (26) Patil, A. O.; Ikenoue, Y.; Wudl, F.; Heeger, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1858.
- (27) Stéphan, O.; Schottland, P.; Le Gall, P.-Y.; Chevrot, C. *J. Chim. Phys.* **1998**, 95, 1168.
- (28) Balanda, P. B.; Ramey, M. B.; Reynolds, J. R. *macromolecules* **1999**, 32, 3970.
- (29) François, B.; Zhong, X. F. *Synth. Met.* **1991**, 41, 955.
- (30) François, B.; Widawski, G.; Rawiso, M.; Cesar, B. *Synth. Met.* **1995**, 69, 463.
- (31) Marsitzky, D.; Brand, T.; Geerts, Y.; M. Klapper; Müllen, K. *Macromol. Rapid. Commun.* **1998**, 19, 385.
- (32) Radzilowski, L. H.; Stupp, S. I. *Macromolecules* **1994**, 27, 7747.
- (33) Holonyak Jr, N.; Bevaqua, S. F. *Appl. Phys. Lett.* **1962**, 1, 82.
- (34) Pope, M.; Kallmann, H.; Magnante, P. *J. Chem. Phys.* **1963**, 51, 2042.
- (35) Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J. H.; Marks, R. N.; Taliani, C.; Bradley, D. D. C.; Santos, D. A. D.; Brédas, J. L.; Lögdllund, M.; Salanek, W. R. *Nature* **1999**, 397, 121.
- (36) Shim, H.-K.; Jin, J.-I. *Adv. Polym. Sci.* **2002**, 158, 193-257.
- (37) Akcelrud, L. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 875.
- (38) Geffroy, B.; Roy, P. I.; Prat, C. *Polym. Int.* **2006**, 55, 572.
- (39) Brown, T. M.; Friend, R. H.; Millard, I. S.; Lacey, D. J.; Burroughes, J. H.; Cacialli, F. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 174.
- (40) Parker, I. D. *J. Appl. Phys.* **1994**, 75, 1656.
- (41) Brown, T. M.; Kim, J. S.; Friend, R. H.; Cacialli, F.; Daik, R.; Feast, W. J. *Synth. Metal.* **2000**, 111-112, 285.
- (42) Sze, S. M., Metal-Semiconductor contacts section. In *Semiconductor devices, 2nd edition*, Wiley Interscience: **1981**; p 250.
- (43) Shibusawa, M.; Kobayashi, M.; Hanari, J.; Sunohara, K.; Ibaraki, N. *IEICE Transactions on Electronics* **2003**, E86, 2269.
- (44) Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51, 913.
- (45) Spreitzer, H.; Becker, H.; Kluge, E.; Kreuder, W.; Schenk, H.; Demandt, R.; Schoo, H. *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1340.
- (46) Bradley, D. D. C.; Friend, R. H.; Holmes, A. B. *Science* **1993**, 365, 628.

- (47) Taranekar, P.; Abdulbaki, M.; Krishnamoorti, R.; Phanichphant, S.; Waenkaew, P.; Patton, D.; Fulghum, T.; Advincula, R. *Macromolecules* **2006**, 39, 3848.
- (48) Gong, X.; Moses, D.; Heeger, A. J.; Xiao, S. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 8601.
- (49) Becquerel, A. E. *C. R. Acad. Sci.* **1839**, 9, 561.
- (50) Report IEA - PVPS T7-4, **2002**. *Potential for building integrated photovoltaics, Figure 12*  
[http://www.oja-services.nl/iea-pvps/products/download/rep7\\_04.pdf](http://www.oja-services.nl/iea-pvps/products/download/rep7_04.pdf).
- (51) Chapin, D. M.; Fuller, C. S.; Pearson, G. L. *J. Appl. Phys.* **1954**, 25, 676.
- (52) Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, 183.
- (53) Schön, J. H.; Kloc, C.; Batlogg, B. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77, 2473.
- (54) Moses, D.; Dogariu, A.; Heeger, A. J. **2000**, 316, 356.
- (55) Brabec, C. J.; Zerza, G.; Cerullo, G.; Silvestri, S. D.; Luzzati, S.; Hummelen, J. C.; Sariciftci, S. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 340, 232.
- (56) Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. *Science* **1995**, 270, 1789.
- (57) Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A.; Wudl, F. *Science* **1992**, 258, 1474.
- (58) Chirvase, D.; Parisi, J.; Hummelen, J. C.; Dyakonov, V. *Nanotechnology* **2004**, 15, 1317.
- (59) Peeters, E.; van Hal, P. A.; Knol, J.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C.; Janssen, R. A. J. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 10174.
- (60) Ramos, A. M.; Rispens, M. T.; van Duren, J. K. J.; Hummelen, J. C.; Janssen, R. A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6714.
- (61) Mignard, E.; Hiorns, R. C.; François, B. *Macromolecules* **2002**, 35, 6132.
- (62) Angara, G. J.; Bovonsombat, P.; McNelis, E. *Tetrahedron Letters* **1992**, 33, 2285.
- (63) van der Veen, M. H.; de Boer, B.; Stalmach, U.; van de Wetering, K. I.; Hadziioannou, G. *Macromolecules* **2004**, 37, 3673.
- (64) Chen, X. L.; Jenekhe, S. A. *Langmuir* **1999**, 15, 8007.
- (65) Jenekhe, S. A.; Chen, X. L. *Science* **1998**, 279.
- (66) Xue, J.; Uchida, S.; Rand, B. P.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, 5757.
- (67) Padinger, F.; Rittberger, R. S.; Sariciftci, N. S. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13, 85.
- (68) Reyes-Reyes, M.; Kim, K.; Carroll, D. L. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 083506.
- (69) Tsumara, A.; Koezuka, H.; Ando, T. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 49, 1210.
- (70) Bao, Z.; Feng, Y.; Dodabalapur, A.; Raju, V. R.; Lovinger, A. J. *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1299.
- (71) Siringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; de Leeuw, D. M. *Nature* **1999**, 401, 685.
- (72) Bjornholm, T.; Greve, D. R.; Reitzel, N.; Hassenkam, T.; Kjaer, K.; Howes, P. B.; Larsen, N. B.; Bogelund, J.; Jayaraman, M.; Ewbank, P. C.; McCullough, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7643.
- (73) Siringhaus, H.; Tessler, N.; Friend, R. H. *Science* **1998**, 280, 1741.
- (74) Dodabalapur, A.; Bao, Z.; Makhija, A.; Laquindanum, J. G.; Raju, V. R.; Feng, Y.; Katz, H. E.; Rogers, J. J. *Appl. Phys.* **1998**, 73, 142.
- (75) Hassan, J.; Sévignon, M.; Gozzi, C.; Schulz, E.; Lemaire, M. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1359.
- (76) Street, G. B.; Clarke, T. C. *IBM J. Res. Dev.* **1981**, 25, 51.
- (77) Roncali, J. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 711.
- (78) Roncali, J. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 173.
- (79) Schopf, G.; Koßmehl, G. *Adv. Polym. Sci.* **1997**, 129, 1.
- (80) Kaeriyama, K. *Handbook of organic conductive molecules and polymers: Vol. 2* **1997**, 271-308.
- (81) McCullough, R. D. *Adv. Mater.* **1998**, 10, (2), 93-116.
- (82) Reddinger, J. L.; Reynolds, J. R. *Adv. Polym. Sci.* **1999**, 145, 57.
- (83) McQuade, D. T.; Pullen, A. E.; Swager, T. M. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 2537.
- (84) Barbarella, G.; Bongini, A.; Zambianchi, M. *Macromolecules* **1994**, 27, 3039-3045.
- (85) Elsenbaumer, R. L.; Jen, K.-Y.; Miller, G. G.; Eckhardt, H.; Shacklette, L. W.; Jow, R., "Poly(alkyl thiophenes) and Poly(substituted heteroaromatic vinylenes): Versatile, Highly Conductive, Processible Polymers with Tunable Properties. In *Electronic Properties of Conjugated Polymers*, Eds. Kuzmany, H. M., M.; Roth, S., Ed. Springer, Berlin, **1987**.
- (86) Andersson, M. R.; Selse, D.; Berggren, M.; Jaervinen, H.; Hjertberg, T.; Inganaes, O.; Wennerstroem, O.; Oesterholm, J.-E. *Macromolecules* **1994**, 27, 6503.
- (87) Chen, T. A.; Wu, X.; Rieke, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 233-244.
- (88) Faied, K.; Frechette, M.; Ranger, M.; Mazerolle, L.; Levesque, I.; Leclerc, M.; Chen, T.-A.; Rieke, R. D. *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1390.
- (89) Xu, B.; Holdcroft, S. *Macromolecules* **1993**, 26, 4457.
- (90) Walker, J.; Warren, L.; Witucki, E. *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.* **1988**, 26, 1285.
- (91) Machida, S.; Miyata, S.; Techagumpuch, A. *Synth. Metal.* **1989**, 31, 311.
- (92) Chao, T. H.; March, J. *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.* **1988**, 26, 743.

- (93) Kang, E.; Neoh, K.; Tan, K. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, 173, 141.
- (94) Mermilliod-thevenin, N.; Bidan, G. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, 118, 227.
- (95) Sugimoto, R.; Taketa, S.; Gu, H. B.; Yoshino, K. *Chem. Express* **1986**, 1, 635.
- (96) Yoshino, K.; Hayashi, S.; Sugimoto, R. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1984**, 23, L899.
- (97) Olinga, T.; François, B. *Synth. Met.* **1995**, 69, 297.
- (98) Andersson, M. R.; Selse, D.; Berggren, M.; Järvinen, H.; Hjertberg, T.; Inganäs, O.; Wennerström, O.; Österholm, J. E. *Macromolecules* **1994**, 27, 6503.
- (99) M.Niemi, V.; Knuutila, P.; Österholm, J. E. *Polymer* **1992**, 33, 1559.
- (100) Barbarella, G.; Zambianchi, M.; DiToro, R.; Colonna, M.; Larossi, D.; Goldoni, F.; Bongini, A. *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 8285.
- (101) Leclerc, M.; Diaz, F. M.; Wegner, G. *Makromol. Chem.* **1989**, 190, 3105-3116.
- (102) McCarley, T. D.; Noble, C. O.; Dubois, C. J.; McCarley, R. L. *Macromolecules* **2001**, 34, 7999-8004.
- (103) M. Pomerantz; Tseng, J. J.; Zhu, H.; Sproull, S. J.; Reynolds, J. R.; Uitz, R.; Arnott, H. J.; Haider, M. I. *Synth. Met.* **1991**, 41, 825.
- (104) Abdou, M. S. A.; Lu, X.; Xie, Z. W.; Orfino, F.; Deen, M. J.; Holdcroft, S. *Chem. Mater.* **1995**, 7, 631.
- (105) Chen, F.; Mehta, P. G.; Takiff, L.; McCullough, R. D. *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 1763.
- (106) Järvinen, H.; Lahtinen, L.; Näsman, J.; Hormi, O.; Tammi, A.-L. *Synth. Met.* **1995**, 69, 299.
- (107) Amou, S.; Haba, O.; Shirato, K.; Hayakawa, T.; Ueda, M.; Takeuchi, K.; Asai, M. *J. Polym. Sc. Part A: Polym. Chem.* **1999**, 37, 1943-1948.
- (108) Liu, Y.; Xu, Y.; Zhu, D. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 1010-1015.
- (109) Ahn, S.-H.; Czae, M.; Kim, E.-R.; Lee, H.; Han, S.-H.; Noh, J.; Hara, M. *Macromolecules* **2001**, 34, 2522.
- (110) Nilsson, K. P. R.; Olsson, J. D. M.; Konradsson, P.; Inganäs, O. *Macromolecules* **2004**, 37, (17), 6316-6321.
- (111) Greenwald, Y.; Cohen, G.; Poplawski, J.; Ehrenfreund, E.; Speiser, S.; Davidov, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2980.
- (112) Liu, B.; Yu, W.-L.; Lai, Y.-H.; Huang, W. *Macromolecules* **2000**, 33, 8945.
- (113) Zhang, X.; Kohler, M.; Matzger, A. J. *Macromolecules* **2004**, 37, 6306-6315.
- (114) Crouch, D. J.; Skabara, P. J.; Lohr, J. E.; McDouall, J. J. W.; Heeney, M.; McCulloch, I.; Sparrowe, D.; Shkunov, M.; Coles, S. J.; Horton, P. N.; Hursthouse, M. B. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 6567.
- (115) Jayakannan, M.; van Hal, P. A.; Janssen, R. A. J. *J. Polym. Sc. Part A: Polym. Chem.* **2002**, 40, 251.
- (116) Kovacic, P.; Kyriakis, A. *Tetrahedron Lett.* **1962**, 467.
- (117) Kovacic, P.; Oziomek, J. *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 100.
- (118) Kovacic, P.; Jones, M. B. *Chem. Rev.* **1987**, 87, 357.
- (119) Ueda, M.; Abe, T.; Awano, H. *Macromolecules* **1992**, 25, 5125.
- (120) Okada, T.; Ogata, T.; Ueda, M. *Macromolecules* **1996**, 29, 7645.
- (121) Tamao, K.; Sumitani, K.; Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4374.
- (122) Corriu, K. J. P.; Masse, J. P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 144.
- (123) Tamao, K.; Sumitano, K.; Kiso, Y.; Zemayashi, M.; Fujioka, A.; Komada, S.-I.; Nakajima, I.; Minato, A.; Kumada, M. *Bull. Soc. Chim. Jap.* **1976**, 49, 1958.
- (124) Murahashi, S.-I. *J. Org. Chem.* **2002**, 653, 27.
- (125) Yamamura, M.; Moritani, I.; Murahashi, S.-I. *J. Organomet. Chem.* **1975**, 91, C39.
- (126) Cassar, L. *J. Organomet. Chem.* **1975**, 93, 253.
- (127) Wang, F.; Lai, Y.-H. *Macromolecules* **2003**, 36, 536.
- (128) Wang, F.; Lai, Y.-H.; Han, M.-Y. *Macromolecules* **2004**, 37, 3222.
- (129) Yamamoto, T.; Sanechika, K.; Yamamoto, A. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1980**, 18, 9.
- (130) McCullough, R. D.; Lowe, R. D. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 70.
- (131) McCullough, R. D.; Lowe, R. D.; Jayaraman, M.; Anderson, D. L. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 904-912.
- (132) Iovu, M. C.; Sheina, E. E.; Gil, R. R.; McCullough, R. D. *Macromolecules* **2005**, 38, 8649.
- (133) Jeffries-El, M.; Sauvée, G.; McCullough, R. D. *Macromolecules* **2005**, 38, 10346.
- (134) Liu, J.; Sheina, E.; Kowalewski, T.; McCullough, R. D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, (2), 329.
- (135) Chen, T. A.; Rieke, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10087.
- (136) Negishi, E. *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 1821.
- (137) Baba, S.; Negishi, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 6729.
- (138) Knochel, P. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2117.
- (139) Huo, S. Q. *Org. Lett.* **2003**, 5, 423.
- (140) Giovannini, R.; Knochel, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11186.
- (141) Liu, J.; McCullough, R. D. *Macromolecules* **2002**, 35, 9882-9889.
- (142) Sheina, E. E.; Liu, J.; Iovu, C. M.; Laird, D. W.; McCullough, R. D. *Macromolecules* **2004**, 37, 3526-3528.
- (143) Greve, D. R.; Apperloo, J. J.; Janssen, R. A. J. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2001, 3437-3443.

- (144) Stille, J. K.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3636.
- (145) Stille, J. K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 508.
- (146) Logue, M. W.; Teng, K. *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 2549.
- (147) Fauvarque, J.-F.; Pflüger, F.; Troupel, M. *J. Organomet. Chem.* **1981**, 208, 419.
- (148) Farina, V.; Krishnan, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9585.
- (149) Kosugi, M.; Shimuni, K.; Ohtani, A.; Migita, T. *Chem. Lett.* **1981**, 829.
- (150) Seitz, D. E.; Lee, S. H.; Hanson, R. N.; Bottaro, J. C. *Synth. Commun.* **1983**, 13, 121.
- (151) Farina, V.; Krishnamurthy, V.; Scott, W. J., *The Stille Reaction. John Wiley & Sons Inc.: New-York, 1998*; p 1.
- (152) Bao, Z.; Waikin, C.; Yu, L. *Chem. Mater.* **1993**, 5, 2.
- (153) Bao, Z.; Waikin, C.; Yu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12426.
- (154) Saadeh, H.; Goodson, T.; Yu, L. *Macromolecules* **1997**, 30, 4608.
- (155) McCullough, R. D.; Ewbank, P. C.; Loewe, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 633.
- (156) Berlin, A.; Zotti, G.; Zecchin, S.; Schiavon, G.; Vercelli, B.; Zanelli, A. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 3667.
- (157) Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457-2483.
- (158) Tanigaki, N.; Masuda, W.; Kaeriyama, K. *Polymer* **1997**, 38, 1221.
- (159) Murata, M.; Watanabe, S.; Masuda, Y. *J. Org. Chem.* **1997**, 63, 6458.
- (160) Bidan, G.; De Nicola, A.; Enée, V.; Guillerez, S. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1052.
- (161) Parakka, J. P.; Jeevarajan, J. A.; Jeevarajan, A. S.; Kispert, L. D.; Cava, M. P. *Adv. Mater.* **1996**, 8, 54.
- (162) Ranger, M.; Rondeau, D.; Leclerc, M. *Macromolecules* **1997**, 30, 7686-7691.
- (163) Vahlenkamp, T.; Wegner, G. *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, 195, 1933.
- (164) Bidan, G.; De Nicola, A.; Enée, V.; Guillerez, S. *Chem. Mater* **1998**, 10, 1052.
- (165) Guillerez, S.; Bidan, G. *Synth. Met.* **1998**, 93, 123.
- (166) Ranger, M.; Leclerc, M. *Can. J. Chem.* **1998**.
- (167) Marvel, C. S.; Hartzell, G. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 448.
- (168) Lefebvre, G.; Dawans, F. *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.* **1964**, 2, 3277.
- (169) Cassity, P. E.; Marvel, C. S. *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.* **1965**, 3, 1533.
- (170) Zhong, X. F.; François, B. *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* **1988**, 9, 411.
- (171) Natori, I. *Macromolecules* **1997**, 30, 3696.
- (172) Natori, I.; Inoue, S. *Macromolecules* **1998**, 31, 4687.
- (173) Si-Ahmed, L.; Nüesch, F.; Zuppiroli, L.; François, B. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 625.
- (174) Williamson, D. T.; Glass, T. E.; Long, T. E. *Macromolecules* **2001**, 34, 6144.
- (175) Quirk, R. P.; You, F.; Wesdemiotis, C.; Arnould, M. A. *Macromolecules* **2004**, 37, 1234.
- (176) Natori, I.; Natori, S.; Sato, H. *Macromolecules* **2006**, 39, 3168.
- (177) Natori, I.; Sato, H. *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.* **2006**, 44, 3526.
- (178) Bianchi, C.; Cecchetto, E.; François, B. *Synth. Met.* **1999**, 102, 916.
- (179) Härtel, V. M.; Kossmehl, G.; Manecke, G. *Angew. Makromol. Chem.* **1973**, 29, 307.
- (180) Kossmehl, G.; Samandari, M. *Macromol. Chem.* **1983**, 182, 2437.
- (181) Suzuki, M.; Lim, J. C.; Saegusa, T. *Macromolecules* **1990**, 23, 1574.
- (182) Heitz, W.; Brugging, W.; Freund, L.; Gailberger, M.; Greiner, A.; Jung, H.; Kampschulte, U.; Niebner, N.; Osan, F. *Makromol. Chem.* **1991**, 192, 967.
- (183) Beouch, L.; Tran-Van, F.; Stephan, O.; Vial, J. C.; Chevrot, C. *Synth. Met.* **2001**, 122, 351-358.
- (184) Stéphane, O.; Tran-Van, F.; Chevrot, C. *Synth. Met.* **2002**, 131, 31-40.
- (185) Yamamoto, T.; Shiraiishi, K.; Aba, M.; Yamaguchi, I.; Groenendaal, L. *Polymer* **2002**, 43, (3), 711-719.
- (186) Tietze, L. F.; Ott, C.; Haunert, F. *Can. J. Chem.* **2001**, 79, 1511.
- (187) Sammelson, R. E.; Kurth, M. J. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 137.
- (188) Kim, D.-J.; Kim, S.-H.; Zyung, T.; Kim, J.-J.; Cho, I.; Choi, S. K. *Macromolecules* **1996**, 29, 3657.
- (189) Helfand, E. *Macromolecules* **1975**, 8, 552.
- (190) Helfand, E.; Wasserman, Z. R. *Macromolecules* **1976**, 9, 879.
- (191) Helfand, E.; Tagami, Y. *J. Chem. Phys.* **1971**, 56, 3592.
- (192) Klok, H.-A.; Lecommandoux, S. *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1217.
- (193) Meier, D. J. *J. Polym. Sci. B* **1969**, 34, 1821.
- (194) Matsen, M. W.; Bates, F. S. *Macromolecules* **1996**, 29, 1091.
- (195) Semenov, A. N.; Vasilenko, S. V. *Sov. Phys. JETP A. V.* **1986**, 63, 70.
- (196) Semenov, A. N. *Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, 209, 191.
- (197) Semenov, A. N.; Subbotin, A. V. *Sov. Phys. JETP A. V.* **1992**, 74, 690.
- (198) Williams, D. R. M.; Fredrickson, G. H. *Macromolecules* **1992**, 25, 3561.
- (199) Williams, D. R. M.; Halperin, A. *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 71, 1557.
- (200) Matsen, M. W. *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 7758.
- (201) Borsali, R.; Lecommandoux, S.; Pecora, R.; Benoît, H. *Macromolecules* **2001**, 34, 4229.



- (202) Müller, M.; Schick, M. *Macromolecules* **1996**, 29, 8900.
- (203) Semenov, A. N. *Sov. Phys. JETP A. V.* **1985**, 61, 733.
- (204) Matsen, M. W.; Barrett, C. J. *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 4108.
- (205) Lee, M.; Cho, B.-K.; Kim, H.; Yoon, J.-Y.; Zin, W.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9168.
- (206) Pryamitsyn, V.; Ganesan, V. *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 5824.
- (207) Li, W.; Gersappe, D. *Macromolecules* **2001**, 34, 6783.
- (208) Lecommandoux, S.; Achard, M.-F.; Langenwalter, J. F.; Klok, H.-A. *Macromolecules* **2001**, 34, 9100.
- (209) Stupp, S. I.; LeBonheur, V.; Walker, K.; Li, L. S.; Huggins, K. E.; Keser, M.; Amstutz, A. *Science* **1997**, 276, 384.
- (210) Zubarev, E. R.; Pralle, M. U.; Li, L.; Stupp, S. I. *Science* **1999**, 283, 523.
- (211) Li, L.; Zubarev, E. R.; Acker, B. A.; Stupp, S. I. *Macromolecules* **2002**, 35, 2560.
- (212) Tew, G. N.; Pralle, M. U.; Stupp, S. I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 517.
- (213) Tuzar, Z.; Kratochvil, P. *Surface and Colloid Science. Matijevic, E. Ed.; Plenum Press: New York* **1993**, 15, 1.
- (214) Liu, T.; Liu, L. I.; Chu, B. *Amphiphilic block copolymers: self-assembly and applications*, **2000**, Elsevier, Amsterdam.
- (215) Alexandridis, P. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1996**, 1, 490.
- (216) Chu, B. *Langmuir* **1995**, 11, 414.
- (217) Riess, G. *Prog. Polym. Sci* **2003**, 28, 1107.
- (218) Rodríguez-Hernández, J.; Chécot, F.; Gnanou, Y.; Lecommandoux, S. *Progress in Polymer Science* **2005**, 30, 691.
- (219) Hoeben, F. J. M.; Jonkheijm, P.; Meijer, E. W.; Schenning, A. P. H. J. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1491.
- (220) Lee, M.; Cho, B.-K.; Zin, W.-C. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3869.
- (221) Widawski, G.; Rawiso, M.; François, B. *Nature* **1994**, 369, 387.
- (222) Romero, D. B.; Schaer, M.; Staehli, J. L.; Zuppiroli, L.; Widawski, G.; Rawiso, M.; François, B. *Solid State Commun.* **1995**, 95, 185.
- (223) Leclere, P.; Parente, V.; Bredas, J. L.; Francois, B.; Lazzaroni, R. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 4010.
- (224) Tsitsilianis, C.; Voyiatzis, G. A.; Kallitsis, J. K. *Macromol. Rapid. Commun.* **2000**, 21, 1130.
- (225) Leclère, P.; Calderone, A.; Marsitzky, D.; Francke, V.; Geerts, Y.; Müllen, K.; Brédas, J. L.; Lazzaroni, R. *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1042.
- (226) Francke, V.; Räder, H. J.; Geerts, Y.; Müllen, K. *Macromol. Rapid. Commun.* **1998**, 19, 275.
- (227) Leclère, P.; Hennebicq, E.; Calderone, A.; Brocorens, P.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K.; Brédas, J. L.; Lazzaroni, R. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 55.
- (228) Tsolakis, P. K.; Kallitsis, J. K.; Godt, A. *Macromolecules* **2002**, 35, 5758.
- (229) Stalmach, U.; de Boer, B.; Videlot, C.; van Hutten, P. F.; Hadziioannou, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5464.
- (230) de Boer, B.; Stalmach, U.; Hutten, P. F. v.; Melzer, C.; Krasnikov, V. V.; Hadziioannou, G. *Polymer* **2001**, 42, 9097.
- (231) Kasha, M.; Rawls, H. R.; Ashraf El-Bayoumi, M. *Pure Appl. Chem.* **1965**, 11, 371.
- (232) Peyratout, C.; Donath, E.; Daehne, L. *J. Photochem. Photobiol., A.* **2001**, 142, 51.
- (233) Yu, L.; Li, W.; Wang, H.; Morkved, T. L.; Jaeger, H. M. *Macromolecules* **1999**, 32, 3034.
- (234) Wang, H.; Wang, H. H.; Urban, V. S.; Littrell, K. C.; Thiyagarajan, P.; Yu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6855.
- (235) Wang, H.; You, W.; Jiang, P.; Yu, L.; Wang, H. H. *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 986.
- (236) Li, H.; Song, B.; Qin, L.; Liu, Q.; Wu, L.; Shen, J. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 273, 557.
- (237) Li, H.; Liu, Q.; Qin, L.; Xu, M.; Lin, X.; Yin, S.; Wu, L.; Su, Z.; Shen, J. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 289, 488.
- (238) Hulvat, J. F.; Sofos, M.; Tajima, K.; Stupp, S. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 366.
- (239) Hempenius, M. A.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Haare, J. A. E. H. v.; Janssen, R. A. J.; Sheiko, S. S.; Spatz, J. P.; Moller, M.; Meijer, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2798.
- (240) Schenning, A. P. H. J.; Kilbinger, A. F. M.; Biscarini, F.; Cavallini, M.; Cooper, H. J.; Derrick, P. J.; Feast, W. J.; Lazzaroni, R.; Leclère, P.; McDonell, L. A.; Meijer, E. W.; Meskers, S. C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1269.
- (241) Surin, M.; Lazzaroni, R.; Feast, W. J.; Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W.; Leclère, P. *Synth. Met.* **2004**, 147, 67.
- (242) Leclère, P.; Surin, M.; Jonkheijm, P.; Henze, O.; Schenning, A. P. H. J.; Biscarini, F.; Grimsdale, A. C.; Feast, W. J.; Meijer, E. W.; Müllen, K.; Brédas, J. L.; Lazzaroni, R. *Eur. Polym. J.* **2004**, 40, 885.
- (243) Leclère, P.; Surin, M.; Viville, P.; Lazzaroni, R.; Kilbinger, A. F. M.; Henze, O.; Feast, W. J.; Cavallini, M.; Biscarini, F.; Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4452.

- (244) Kilbinger, A. F. M.; Schenning, A. P. H. J.; Goldoni, F.; Feast, W. J.; Meijer, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1820.
- (245) Surin, M.; Leclere, P.; De Feyter, S.; Abdel-Mottaleb, M. M. S.; De Schryver, F. C.; Henze, O.; Feast, W. J.; Lazzaroni, R. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 7898.
- (246) Shklyarevskiy, I. O.; Jonkheijm, P.; Christianen, P. C. M.; Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W.; Henze, O.; Kilbinger, A. F. M.; Feast, W. J.; Del Guerzo, A.; Desvergne, J.-P.; Maan, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 1112.
- (247) Vriezema, D. M.; Hoogboom, J.; Velonia, K.; Takazawa, K.; Christianen, P. C. M.; Maan, J. C.; Rowan, A. E.; Nolte, R. J. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 772.
- (248) Marsitzky, D.; Klapper, M.; Mullen, K. *Macromolecules* **1999**, 32, 8685.
- (249) Surin, M.; Marsitzky, D.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K.; Lazzaroni, R.; Leclère, P. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 14, 708.
- (250) Kong, X.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **2004**, 37, 8180.
- (251) Lin, H.-C.; Lee, K.-W.; Tsai, C.-M.; Wei, K.-H. *Macromolecules* **2006**, 39, 3808.

---

---

## **Chapitre II :**

*Synthèse et auto-assemblage en solution de  
copolymères à blocs constitués de  
poly(hexylthiophène)*

---

---



## SOMMAIRE

<b>I. Polymérisation radicalaire par transfert d'atome</b>	<b>72</b>
<b>II. Copolymères diblocs poly(hexylthiophène)-b-poly(acrylate de tert-butyle) (PHT-b-PtBuA)</b>	<b>73</b>
<b>II.1. Synthèse des copolymères PHT-b-PtBuA</b>	<b>73</b>
II.1.1. Synthèse d'amorceurs d'ATRP porteurs d'une fonction thiényle	74
II.1.1.1. Préparation de l'amorceur $A_1$	74
II.1.1.2. Préparation de l'amorceur $A_2$	75
II.1.2. Poly(acrylate de <i>t</i> -butyle)s- $\alpha$ (2-thiényl)	76
II.1.3. Formation du bloc poly(3-hexylthiophène)	79
<b>II.2. Etude électrochimique</b>	<b>82</b>
II.2.1. Principe et descriptif expérimental	82
II.2.2. Analyses des voltamogrammes	83
<b>II.3. Etude de l'auto-organisation des copolymères "rigide-flexible" OHT-b-PtBuA</b>	<b>84</b>
II.3.1. Spectroscopie UV-visible	84
II.3.2. Etude en diffusion de la lumière	85
II.3.2.1. Système OHT <sub>4</sub> -b-PtBuA <sub>35</sub>	86
II.3.2.2. Système OHT <sub>20</sub> -b-PtBuA <sub>35</sub>	89
II.3.3. Etude en microscopie électronique à transmission	90
<b>III. Copolymères triblocs poly(acrylate de <i>n</i>-butyle)-b-poly(hexylthiophène)-b-poly(acrylate de <i>n</i>-butyle) (PnBuA-b-PHT-b-PnBuA)</b>	<b>91</b>
<b>III.1. Synthèse des copolymères PnBuA-b-PHT-b-PnBuA</b>	<b>91</b>
III.1.1. Synthèse de macro-amorceurs d'ATRP poly(3-hexylthiophène) $\alpha,\omega$ -difonctionnels	92
III.1.2. Formation des blocs poly(acrylate de <i>n</i> -butyle) (PnBuA)	94
<b>III.2. Etude de l'auto-organisation des copolymères triblocs PnBuA-b-OHT-b-PnBuA en solution</b>	<b>97</b>
<b>III.3. Etude des propriétés optiques des copolymères triblocs PnBuA-b-OHT-b-PnBuA</b>	<b>98</b>
III.3.1. Spectroscopie UV-visible	98
III.3.2. Spectroscopie de fluorescence	99
III.3.3. Elaboration de PLEDs	99
<b>IV. Conclusion</b>	<b>100</b>

Dans cette première étude, nous avons synthétisé des copolymères diblocs et triblocs de type "rigide-flexible" à base de poly(3-hexylthiophène) (PHT) et de poly(acrylate de butyle), afin d'étudier leur propension à s'auto-organiser dans un solvant sélectif du bloc acrylate (Schéma II-1). Pour ce faire, nous avons développé une méthodologie de synthèse originale et *a priori* assez simple à établir, fondée sur la combinaison de la polymérisation par couplage oxydant et de la polymérisation radicalaire par transfert d'atome.



Schéma II-1: Représentation schématique des copolymères diblocs et triblocs visés.

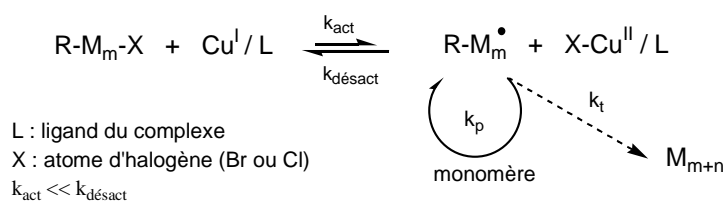
Avant de décrire en détail les différentes étapes de la synthèse menant à ces copolymères, des rappels sur le principe de la polymérisation radicalaire par transfert d'atome seront présentés succinctement. Au vu du caractère plutôt tolérant des processus radicalaires vis-à-vis des impuretés et des groupements fonctionnels, cette méthode de polymérisation contrôlée nous a semblé parfaitement adaptée à notre système.

## I. Polymérisation radicalaire par transfert d'atome

Dans une polymérisation radicalaire conventionnelle, les étapes d'amorçage, de croissance et de terminaison des chaînes interviennent de façon concomitante empêchant le contrôle de la croissance des chaînes. L'augmentation de la durée de vie des radicaux propageants a néanmoins permis de réduire les probabilités de terminaisons irréversibles et d'obtenir des polymères mieux définis.<sup>1</sup> Le principe des méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) est fondé sur une désactivation temporelle des macro-radicaux en croissance, de manière à former des chaînes "dormantes" en équilibre avec des chaînes actives. Alors que dans le cas d'une polymérisation radicalaire conventionnelle, le temps de vie d'une chaîne en croissance peut être inférieur à la seconde, il peut atteindre plusieurs heures en PRC.

La polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP) reposant sur le mécanisme d'addition de Karasch,<sup>2</sup> a été proposée simultanément par Matyjaszewski<sup>3</sup> et Sawamoto<sup>4</sup> en 1995. Cette méthode procède par transfert d'un halogène (*e.g.* Br ou Cl) porté par un

amorceur halogéné (RX) à un métal de transition (*e.g.* le cuivre) complexé par un ligand généralement de type polyamine. Ce complexe va alternativement capter et libérer l'atome d'halogène conduisant à un équilibre d'oxydo-réduction entre les espèces métalliques (*e.g.* Cu<sup>I</sup> et Cu<sup>II</sup>). Durant cet échange, le radical R<sup>•</sup> ainsi formé, réagit avec le monomère M pour donner l'espèce active radicalaire RM<sup>•</sup> qui retourne momentanément à sa forme "dormante" halogénée (R-M-X). La croissance intervient donc entre chaque cycle de réduction/oxydation que subissent les extrémités de chaînes. Le ligand du complexe métal/ligand joue un rôle essentiel, car il permet la solubilisation du complexe et rend le métal plus facilement oxydable par son caractère donneur (Schéma II-2).<sup>5</sup>



**Schéma II-2: Mécanisme de croissance des chaînes dans une polymérisation radicalaire procédant par transfert d'atome.**

Les polymères préparés dans ces conditions possèdent à 100% de conversion, des masses molaires bien définies ( $DP_n = [M]_0/[A]_0$ ) avec des distributions étroites ( $1 < I_p < 1,3$ ). Des études approfondies ont montré que les différents constituants du système à savoir le monomère, l'amorceur, le métal, le ligand, le solvant et les additifs sont autant de paramètres qui influencent le contrôle de cette polymérisation.<sup>6,7</sup>

## II. Copolymères diblocs poly(hexylthiophène)-*b*-poly(acrylate de *tert*-butyle) (PHT-*b*-PtBuA)

### II.1. Synthèse des copolymères PHT-*b*-PtBuA

La stratégie de synthèse que nous avons retenue requiert dans un premier temps l'élaboration d'un composé ω-halogéné capable d'amorcer la polymérisation radicalaire par transfert d'atome de l'acrylate de *tert*-butyle et porteur d'un groupement α-thiényle substitué en position 2, permettant par la suite, la polymérisation par couplage oxydant d'unités 3-hexylthiophène en bout de chaîne (Schéma II-3). L'obtention de copolymères

poly(hexylthiophène)-*b*-poly(acide acrylique) via le clivage des groupes *tert*-butyle par hydrolyse a été aussi envisagée dans l'objectif d'étudier ces systèmes en milieu aqueux.

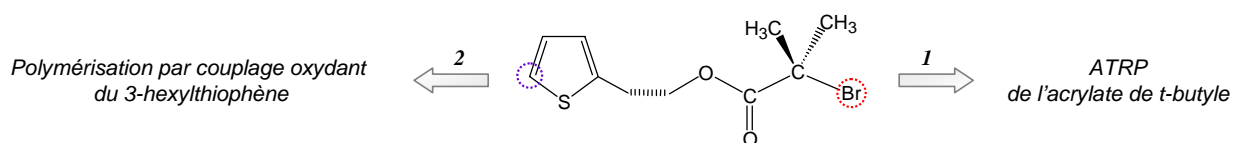


Schéma II-3: Méthodologie de synthèse pour l'élaboration de copolymères diblocs PHT-*b*-PtBuA.

### II.1.1. Synthèse d'amorceurs d'ATRP porteurs d'une fonction thiényle

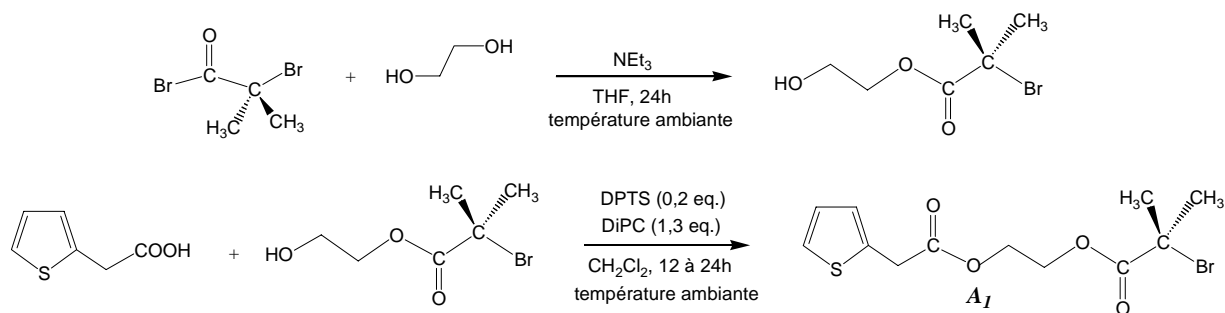
Deux amorceurs d'ATRP de l'acrylate de *tert*-butyle ont été élaborés, l'un comportant une fonction  $-\text{CH}_2\text{-COO}\dots$  en position 2 du groupement thiényle, noté  $A_1$ , et l'autre comportant une fonction  $-(\text{CH}_2)_n\text{-OCO}\dots$ , noté  $A_2$ . L'idée est de pouvoir comparer l'effet des différents substituants sur la réactivité des différents macromonomères PtBuA obtenus pour la polymérisation oxydante de l'hexylthiophène. En effet, les groupements envisagés en position 2 du thiophène peuvent avoir une influence sur les potentiels d'oxydation des macromonomères.

#### II.1.1.1. Préparation de l'amorceur $A_1$

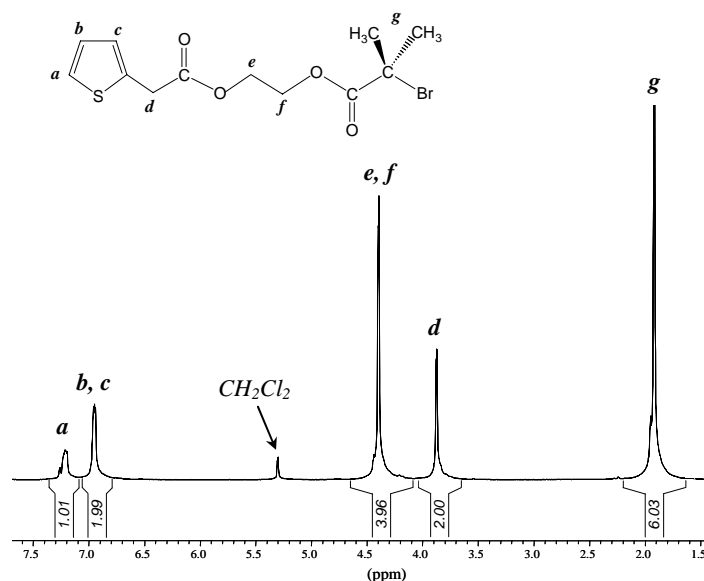
La synthèse de ces amorceurs repose sur une réaction d'estérification entre l'acide 2-thiophène acétique et le 2-bromo-2-méthyl-propanoate de 2-hydroxyéthyle dont la fonction halogénée servira ultérieurement de site d'amorçage pour l'ATRP de l'acrylate de *t*-butyle. Ce dérivé bromé est préalablement synthétisé par condensation entre le bromure de 2-bromoisobutyryle et l'éthylène glycol en présence de triéthylamine ( $\text{NEt}_3$ )<sup>8</sup> (Schéma II-4).

Stupp *et al.*<sup>9</sup> ont montré que l'utilisation du complexe 4-(diméthylamino)pyridinium-*p*-toluène sulfonate (DPTS), formé par la combinaison équimolaire de diméthylamino pyridine (DMAP) et d'acide *p*-toluène sulfonique (APTS), permettait d'optimiser les réactions de condensation dans des conditions douces. Ils ont effectué des réactions d'estérification à température ambiante en utilisant 1,3 eq. de diisopropylcarboxydiimide (DiPC), en présence du complexe DPTS, méthode qui s'est révélée très efficace pour la catalyse de ce type de condensation, même avec des quantités n'excédant pas 0,2 eq.



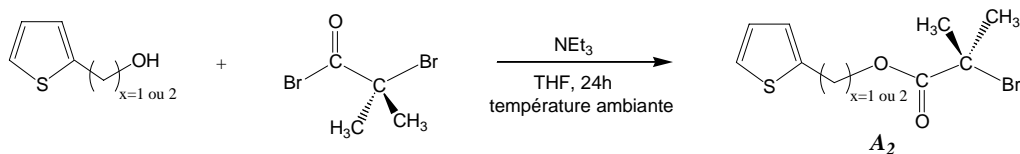

 Schéma II-4: Synthèse de l'amorceur  $A_1$ .

Sur la base de ces résultats, nous avons synthétisé l'amorceur  $A_1$  en présence de DPTS et de DiPC, avec des rendements supérieurs à 80% après purification par chromatographie sur colonne de silice (Schéma II-4). La structure de  $A_1$  a été confirmée par RMN du proton (Figure II-1):  $\delta$  (ppm) = 7,21 ( $H_a$  aromatique en  $\alpha$  du soufre); 6,95 ( $H_b$  et  $H_c$  aromatiques en  $\beta$  du soufre); 4,39 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O, 4H); 3,87 (Th-CH<sub>2</sub>-CO-O, 2H), 1,91 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CBr-CO-O, 6H).

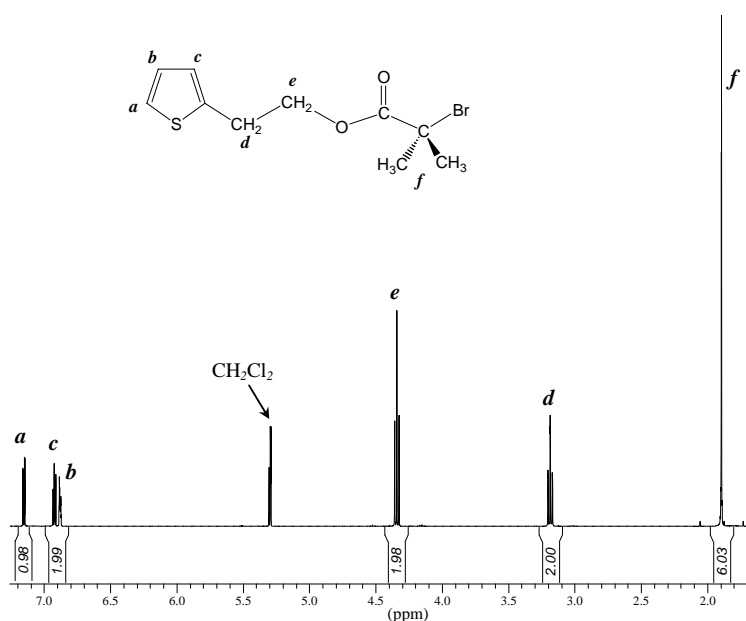

 Figure II-1: Spectre RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) de l'amorceur  $A_1$ .

### II.1.1.2. Préparation de l'amorceur $A_2$

La synthèse des amorceurs  $A_2$  n'a nécessité qu'une étape d'estérification directe du 2-thiophène méthanol ou éthanol avec le bromure de 2-bromoisobutyryle, réaction effectuée dans les mêmes conditions que précédemment, avec des rendements atteignant 90% après purification (Schéma II-5).

Schéma II-5: Synthèse de l'amorceur  $A_{2(x=1 \text{ ou } 2)}$ .

Les structures de  $A_{2(x=1)}$  et  $A_{2(x=2)}$  ont été confirmées par RMN  $^1\text{H}$ , le spectre de  $A_{2(x=2)}$  étant représenté Figure II-2:  $\delta$  (ppm) = 7,16-7,15 ( $\mathbf{H}_a$  aromatique en  $\alpha$  du soufre); 6,94-6,91 ( $\mathbf{H}_b$  en  $\beta$  du soufre); 6,89-6,88 ( $\mathbf{H}_c$  aromatique en  $\beta$  du soufre); 4,34 (Th- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -O, 2H); 3,18 (Th- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -O, 2H), 1,89 ( $(\text{CH}_3)_2\text{-CBr-CO-O}$ , 6H).

Figure II-2: Spectre RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) de l'amorceur  $A_{2(x=2)}$ .

### II.1.2. Poly(acrylate de *t*-butyle)s- $\alpha$ (2-thiényle)

Une série de polymérisations radicalaires contrôlées de l'acrylate de *tert*-butyle et amorcées par l'un des trois amorceurs synthétisés ( $A_1$ ,  $A_{2(x=1)}$  et  $A_{2(x=2)}$ ), ont été réalisées en utilisant le système catalytique  $\text{Cu}^I/\text{PMDETA}$  (*N,N,N',N',N'*-pentaméthyl-diéthylène-triamine) (1/1) (Schéma II-6). Le ligand PMDETA a été préféré à la 2,2'-bipyridine (bipy) car les polymérisations en présence de ligands polyamine offrent des vitesses de réaction plus élevées et nécessitent des températures plus basses.<sup>10</sup> En effet, les complexes de coordination entre le cuivre et les amines présentent des potentiels d'oxydation

plus faibles que ceux des complexes cuivre/bipyridine, conduisant à des vitesses d'activation de l'halogénure "dormant" plus élevées. De plus, les mélanges réactionnels sont aussi moins colorés, ce qui facilite l'observation de la polymérisation au cours du temps.

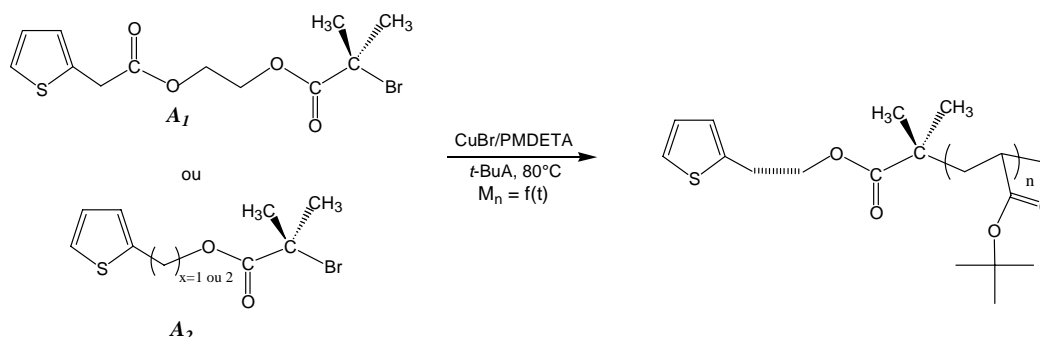


Schéma II-6: Synthèse du bloc poly(acrylate de *tert*-butyle) par ATRP.

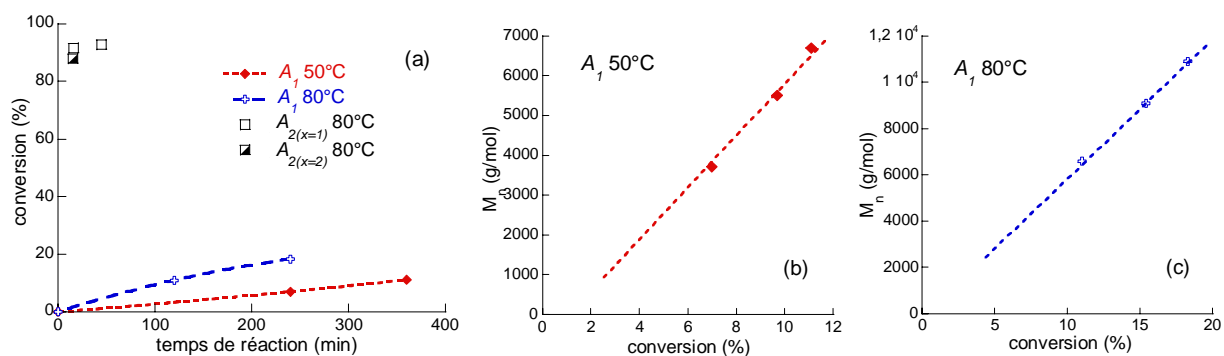
Les polymérisations ont été effectuées en masse sous atmosphère inerte, à 50 ou 80°C pendant des temps variables. En effet, la température comme le temps de polymérisation sont des paramètres qui ont été ajustés en fonction des masses molaires visées. A la fin de la polymérisation, les polymères sont purifiés sur colonne d'alumine neutre ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et précipités à froid dans un mélange méthanol/eau (70/30) afin d'éliminer, d'une part le complexe métal-ligand et, d'autre part, les molécules de monomère résiduel. Quelques résultats de synthèse obtenus selon différentes conditions expérimentales (amorçage, température et temps de réaction) ont été regroupés dans le Tableau II-1.

Amorceur	T (°C)	$M_n^{c=100\%}$ (g/mol)	Tps de réaction (min)	Taux de conversion (%) <sup>(a)</sup>	$M_n^{SEC}$ (g/mol) <sup>(b)</sup>	$I_p^{(b)}$	$M_n^{RMN}$ (g/mol) <sup>(c)</sup>	Composition <sup>(b)</sup>
$A_1$	50	30 000	240	7	3 700	1,2	4 200	PtBuA <sub>26</sub> - $\alpha$ Th
	50	30 000	360	11,1	6 700	1,1	8 300	PtBuA <sub>49</sub> - $\alpha$ Th
	80	30 000	120	11	6 600	1,2	8 400	PtBuA <sub>49</sub> - $\alpha$ Th
	80	30 000	240	18,3	10 900	1,1	12 700	PtBuA <sub>82</sub> - $\alpha$ Th
$A_{2(x=1)}$	80	5 000	16	93,4	4 900	1,1	5 400	PtBuA <sub>36</sub> - $\alpha$ Th
	80	5 000	45	96,9	5 400	1,1	4 200	PtBuA <sub>40</sub> - $\alpha$ Th
$A_{2(x=2)}$	80	5 000	15	88	5 300	1,1	5 500	PtBuA <sub>38</sub> - $\alpha$ Th
	80	2500	14,5	98	2 900	1,2	2 700	PtBuA <sub>20</sub> - $\alpha$ Th

Tableau II-1: Polymérisation de l'acrylate de *t*-butyle réalisées dans différentes conditions (amorçage, température et temps de réaction). (a) Calculés par gravimétrie, (b) SEC: THF / étalonnage PS et (c) RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz) dans le  $\text{CDCl}_3$ .

Les données du Tableau II-1 mettent en évidence l'effet de la structure de l'amorceur ( $A_1$  vs  $A_2$ ) sur la polymérisation de l'acrylate de *t*-butyle. Dans le cas de  $A_1$ , les rendements en PtBuA sont faibles et peuvent être légèrement améliorés par l'élévation de la température. En effet, la température de polymérisation de 80°C permet d'obtenir de meilleurs taux de conversion en des temps beaucoup plus courts (Figure II-3-a). En revanche, il est important de noter que les amorceurs de type  $A_2$  permettent l'accès à des PtBuA avec d'excellents rendements (> 88%) en moins d'une heure. De plus, il est observé que la nature des amorceurs de type  $A_{2(x=1)}$  ou  $A_{2(x=2)}$  n'a pas de réel effet sur la cinétique de polymérisation.

Par ailleurs, des suivis par SEC (Figure II-3-b et c) attestent du caractère contrôlé de la polymérisation. En effet, les masses molaires moyennes augmentent linéairement avec la conversion que ce soit à 50 ou à 80°C et les indices de polymolécularité restent faibles ( $1,1 < I_p < 1,2$ ).



**Figure II-3: (a) Evolution du taux de conversion en fonction du temps de réaction de la polymérisation de l'acrylate de *t*-butyle. Evolution des masses molaires des chaînes *t*BuA en fonction de la conversion avec un amorçage par  $A_1$  à (b) 50°C ou à (c) 80°C.**

Les poly(acrylate de *t*-butyle)- $\alpha$ (2-thiényle) synthétisés ont été caractérisés par RMN  $^1\text{H}$  (Figure II-4). A titre d'illustration, les groupements méthylène *d* et *e* de l'amorceur  $A_{2(x=2)}$  présentent des déplacements chimiques respectivement à 3,18 et 4,34 ppm (Figure II-2), alors qu'après polymérisation, les valeurs évoluent à 3,16 et 4,25 ppm. De plus, la présence des signaux de 6,8 à 7,2 ppm correspondants aux protons du thiophène, nous ont permis de confirmer l'efficacité quasi-totale de l'amorceur  $A_{2(x=2)}$  (fonctionnalité thiényle des macromonomères proche de 100%).

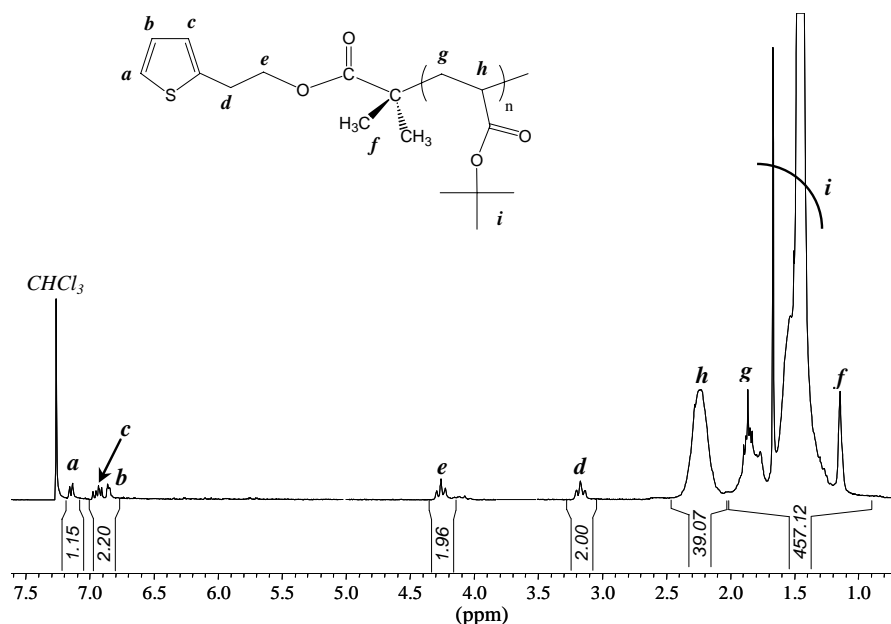


Figure II-4: Spectre RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) d'un macromonomère  $\text{PtBuA}_{38}\text{-}\alpha\text{Th}$  issu d'un amorçage par  $\text{A}_{2(x=2)}$ .

Les masses molaires moyennes des  $\text{PtBuA-}\alpha\text{Th}$  ont été aussi déterminées par RMN  $^1\text{H}$ , elles diffèrent légèrement de celles obtenues par SEC (Tableau II-1). Dans la suite de notre étude, nous avons considéré, celles déterminées par SEC.

Cette étape dans le processus global de synthèse des copolymères  $\text{PHT-}b\text{-PtBuA}$ , nous a ainsi permis d'obtenir des chaînes de poly(acrylate de *t*-butyle) porteuses d'une unité thiophène, nécessaire à la croissance d'un bloc poly(3-hexylthiophène) par couplage oxydant.

### II.1.3. Formation du bloc poly(3-hexylthiophène)

Comme il a été rappelé dans la partie bibliographique de ce manuscrit, la méthode la plus souvent utilisée pour la préparation de poly(3-alkylthiophène)s est la polymérisation par couplage oxydant.<sup>11-15</sup> En nous inspirant de chacune des procédures décrites dans la littérature, nous avons entrepris d'utiliser cette méthode pour la copolymérisation du 3-hexylthiophène avec des macromonomères poly(acrylate de *t*-butyle)s- $\alpha$ (2-thiényle) (Schéma II-7). Etant conscients que le monomère hexylthiophène réagira plus facilement avec lui-même qu'avec le groupement thiényle du macromonomère, notre objectif est de coupler un nombre suffisant d'unités HT en bout de chaîne des  $\text{PtBuA-}\alpha\text{Th}$  et de limiter la formation d'homopolymères PHT.

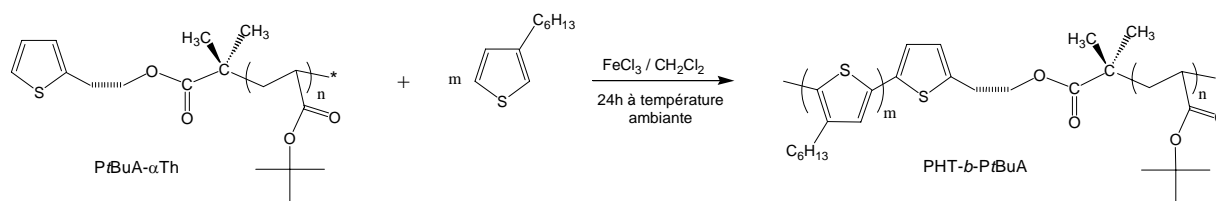


Schéma II-7: Formation du bloc poly(3-hexylthiophène) *via* la polymérisation par couplage oxydant.

La réaction consiste à faire réagir le chlorure de fer ( $[\text{FeCl}_3]/[\text{HT}]=3$  ou  $4$ ) en suspension dans du dichlorométhane, avec 1 eq. de PtBuA- $\alpha$ (2-thiényle) et 2 à 20 eq. d'hexylthiophène. Elle est ensuite arrêtée par addition d'une solution d'ammoniaque qui permet de neutraliser le  $\text{FeCl}_3$  en excès.<sup>15,16</sup> Le traitement de la réaction a été effectué par des lavages à l'eau, suivi par des purifications par précipitation dans le pentane. Un aspect important de cette synthèse est la libération de gaz acide (HCl) au cours de la réaction de polymérisation qui peut entraîner l'hydrolyse des chaînes acrylates et en conséquence générer des chaînes hydrophiles poly(acide acrylique). Il est donc nécessaire de travailler sous un léger courant d'azote afin de retirer cette acidité du mélange réactionnel. L'addition dans le mélange réactionnel de la 2,6-di-tert-butylpyridine ou de la triéthylamine pour piéger  $\text{H}^+$  a été aussi envisagée mais n'a semblé avoir aucune incidence sur les rendements.

Les conditions de polymérisation comme les caractéristiques structurales des polymères formés ont été regroupées dans le Tableau II-2.

Macromonomère		Copolymère dibloc OHT- <i>b</i> -PtBuA					Composition
Composition	$M_n^{SEC}$ (g/mol) <sup>(a)</sup>	$[\text{HT}]/[\text{M}]^{(b)}$	$M_n^{SEC}$ (g/mol) <sup>(a)</sup>	$I_p^{(a)}$	$M_n^{RMN}$ (g/mol) <sup>(c)</sup>	HT (% mol.) <sup>(c)</sup>	
PtBuA <sub>36</sub> - $\alpha$ Th (A <sub>1</sub> )	5000	20	5200	1,2	5300	8	OHT <sub>3</sub> - <i>b</i> -PtBuA <sub>36</sub>
PtBuA <sub>35</sub> - $\alpha$ Th (A <sub>2(x=1)</sub> )	4800	2	5000	1,2	5300	10	OHT <sub>4</sub> - <i>b</i> -PtBuA <sub>35</sub>
	4700	20	5100	1,2	7800	32	OHT <sub>20</sub> - <i>b</i> -PtBuA <sub>35</sub>
PtBuA <sub>38</sub> - $\alpha$ Th (A <sub>2(x=2)</sub> )	5100	2	5300	1,3	5700	14	OHT <sub>6</sub> - <i>b</i> -PtBuA <sub>38</sub>

Tableau II-2: Polymérisation de l'hexylthiophène avec différents macromonomères. (a) SEC: THF / étalonnage PS, (b)  $r = [\text{hexylthiophène}]/[\text{macromonomère}]$  et (c) RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz) dans le  $\text{CDCl}_3$ .

Les analyses SEC avant et après la synthèse du bloc PHT n'ont pas montré d'évolution des masses molaires moyennes apparentes, comme peuvent en témoigner les valeurs des  $\overline{M}_n$  obtenues. A ce stade de l'analyse, on peut donc supposer que seules quelques unités

hexylthiophène se sont couplées et que nous avons probablement obtenu des oligo(3-hexylthiophène)-*b*-poly(acrylate de *t*-butyle) (OHT-*b*-PtBuA).

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  ont permis quant à eux de confirmer la formation de quelques enchaînements 3-hexylthiophène liés au bloc poly(acrylate de *t*-butyle) (Figure II-5).

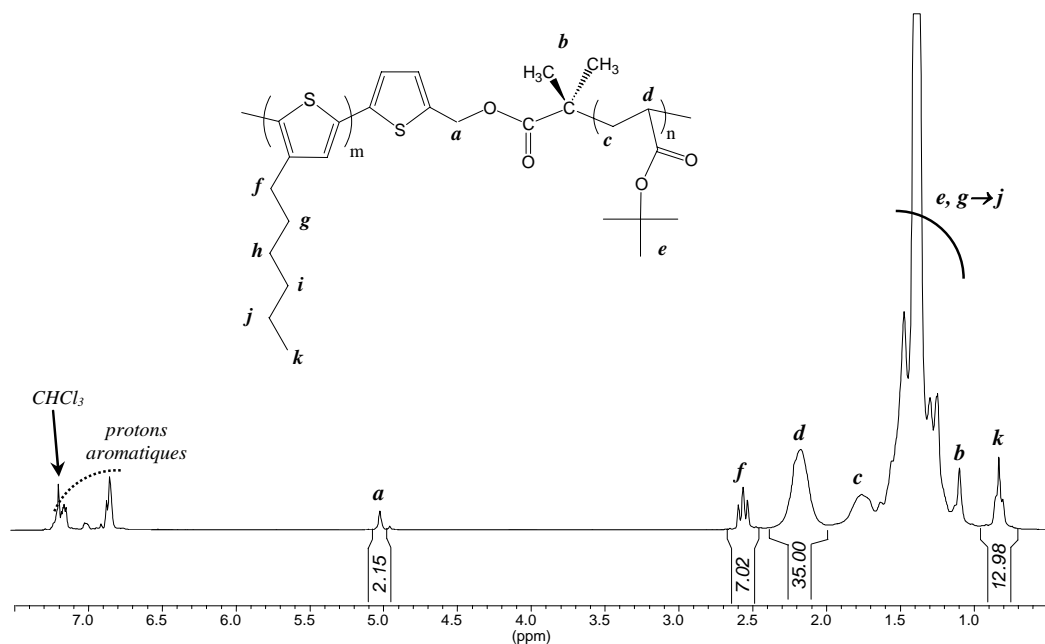


Figure II-5: Spectre RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) d'un OHT<sub>4</sub>-*b*-PtBuA<sub>35</sub>.

Le nombre d'unités hexylthiophène a été évalué par comparaison des intégrations des signaux correspondant aux  $\text{CH}_3$  de la chaîne hexyle des thiophènes ( $\delta=0,81$  ppm) et aux CH du bloc acrylate de *t*-butyle ( $\delta=2,17$  ppm). Les  $\overline{\text{DP}}_n$  faibles des blocs oligo(3-hexylthiophène) obtenus témoignent clairement de la faible réactivité du groupement thiényle des macromonomères PtBuA- $\alpha$ Th et de la formation d'homopolymères PHT isolés, non couplés aux blocs PtBuA. La régiorégularité de la chaîne OHT des copolymères a pu notamment être estimée en moyenne à 68% d'enchaînements tête à queue ( $\delta=6,85$  ppm), alors que les travaux de Levesque *et al.*<sup>17,18</sup> ont montré que ces taux peuvent dépasser les 95%.

Des analyses de voltampérométrie cyclique ont ensuite été menées afin de déterminer les propriétés électrochimiques des copolymères synthétisés et de mettre en évidence la formation du bloc conjugué OHT.

## II.2. Etude électrochimique

### II.2.1. Principe et descriptif expérimental

L'analyse par voltampérométrie cyclique permet d'évaluer les potentiels d'oxydo-réduction d'un composé et d'estimer les positions des niveaux HOMO et LUMO, ainsi que la valeur du gap énergétique ( $E_{g_{CV}}$ ), données essentielles pour la caractérisation des matériaux semi-conducteurs utilisables pour la fabrication de diodes électroluminescentes. Ce sont les valeurs des potentiels des "onset" d'oxydation ( $\Phi_p$ ) et de réduction ( $\Phi_n$ ) qui sont utilisées pour calculer les niveaux d'énergie des HOMO et des LUMO des molécules. Plus précisément, les niveaux d'énergie (en eV) correspondent aux potentiels électrochimiques vs l'électrode au calomel saturée (ESC = 4,4 eV). Aussi, lorsqu'on travaille avec une électrode de référence en argent, le potentiel de l'électrode doit être calibré avec le système redox standard ferrocène/ferricinium (couple  $Fc^+/Fc$ ). Le potentiel du couple  $Fc^+/Fc$  déterminé ( $E_{(Fc^+/Fc)} = 0,38$  V/ECS), le potentiel de l'électrode d'argent peut être déduit ( $E_{(Ag^+/Ag)} = -0,07$  V/ECS).<sup>19</sup> Toutes ces considérations conduisent aux expressions suivantes des niveaux d'énergie:

$$\begin{aligned} E_{LUMO} &= -(\Phi_n + 4,33) \\ E_{HOMO} &= -(\Phi_p + 4,33) \end{aligned} \quad \text{Eq. II-1}$$

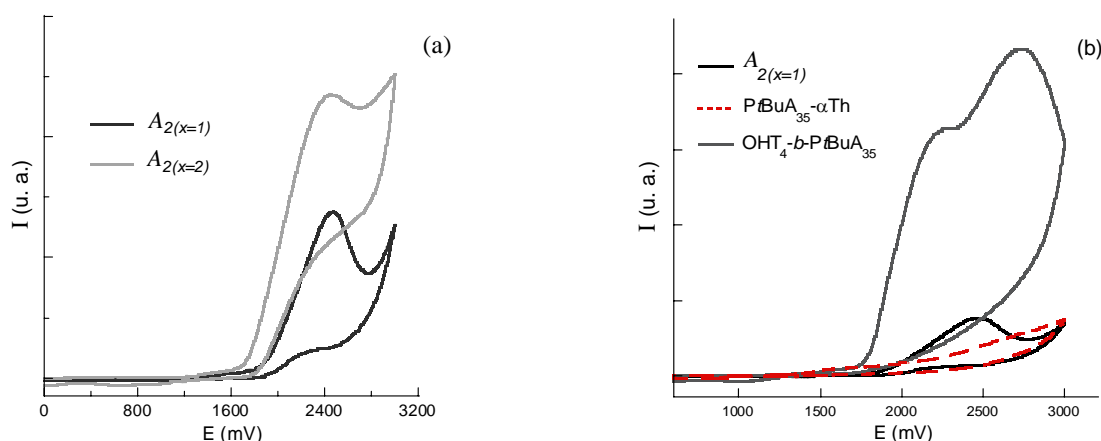
Le principe général de la voltampérométrie est l'obtention d'une variation de courant (réponse du système étudié) en fonction d'un potentiel appliqué aux bornes d'une cellule d'électrolyse comportant trois électrodes. Les différentes analyses ont été réalisées dans le dichlorométhane avec une électrode de travail en platine, une contre-électrode également en platine et une électrode de référence en argent plongée dans une solution à 0,1 M d'électrolyte support, l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium ( $TBA^+PF_6^-$ ).

La lecture des potentiels se fait graphiquement, l'évaluation se fait ainsi avec une certaine incertitude quantifiée par les positions majorées et minorées des potentiels d'apparition des réactions électrochimiques. Les marges d'erreur dépendent donc de la qualité du voltamogramme.



## II.2.2. Analyses des voltamogrammes

Lors de cette étude, nous nous sommes principalement intéressés au comportement électrochimique des amorceurs  $A_2$  qui se sont montrés plus efficaces lors de la polymérisation par couplage oxydant de l'hexylthiophène. L'étude électrochimique des amorceurs  $A_2$  a révélé l'effet sensible de la distance entre la fonction carbonyle et le groupement thiényle sur le potentiel d'oxydation (Figure II-6-a).



**Figure II-6: Voltamogrammes cycliques (a) des amorceurs  $A_{2(x=1)}$  et  $A_{2(x=2)}$ , (b) du copolymère  $OHT_4-b-PtBuA_{35}$  et du macromonomère  $PtBuA_{35}-\alpha Th$  dont il est issu, dans 0,1 M  $nBu_4NPF_6/CH_2Cl_2$ . Vitesse de balayage: 100 mV/s.**

En effet, la première vague de potentiel que l'on peut observer sur les voltamogrammes correspond à la formation d'un polaron au niveau du thiophène qui montre un maximum d'oxydation à 2,5 V (*vs* Ag) pour les deux amorceurs  $A_2$ . Cependant  $A_{2(x=2)}$  présente un "onset" d'oxydation ( $1,74 \pm 0,05$  V/Ag) avec un potentiel plus faible que  $A_{2(x=1)}$  ( $1,91 \pm 0,05$  V/Ag). Il semble donc que dans le cas de  $A_{2(x=1)}$ , le caractère électro-attracteur de la fonction carbonyle appauvrit davantage le groupement thiényle en électrons car plus proche de lui, il rend son oxydation plus difficile. Cette première étude suggère qu'en comparaison avec l'amorceur  $A_{2(x=1)}$ ,  $A_{2(x=2)}$  réagirait plus facilement par couplage oxydant avec une unité hexylthiophène, ce qui est en adéquation avec les résultats obtenus (Tableau II-2).

Enfin, une étude comparative entre le copolymère  $OHT_4-b-PtBuA_{35}$ , le macromonomère  $PtBuA_{35}-\alpha Th$  et l'amorceur  $A_{2(x=1)}$  dont il est issu, a été entreprise (Figure II-6-b). L'incorporation de la chaîne poly(acrylate de *t*-butyle) conduit, d'une part à une nette diminution de l'activité électrochimique et, d'autre part, à l'abaissement du potentiel d'oxydation ( $1,29 \pm 0,08$  V/Ag). Ces deux effets *a priori* antagonistes peuvent néanmoins

s'expliquer. La diminution de l'activité électrochimique du système peut résulter de l'encombrement stérique des sites électro-actifs par les chaînes acrylates. De plus, ces chaînes PtBuA doivent avoir un effet électro-donneur *via* les groupements méthyle adjacents à la fonction carbonyle qui minimisent le caractère électro-attracteur de cette dernière vis-à-vis du thiophène. Les voltamogrammes des copolymères diblocs ont, quant à eux, montré deux pics d'oxydation, comme peut le montrer l'exemple du OHT<sub>4</sub>-*b*-PtBuA<sub>35</sub> à 2,03 V (*vs* Ag) et 2,55 V (*vs* Ag) attribués respectivement à la formation d'un polaron et d'un bipolaron. L'"onset" d'oxydation déterminé à  $1,77 \pm 0,05$  V (*vs* Ag) correspond à une HOMO de très haute énergie ( $-6,07 \pm 0,05$  eV) qui prédit une efficacité limitée en diode sachant que le niveau d'énergie de l'ITO est de -4,9 eV et qu'elle peut être abaissée jusqu'à -5,2 eV par l'addition d'une couche PEDOT-PSS. L'injection de trous dans le matériau pourra difficilement être réalisable. Cependant, l'augmentation très importante de l'activité électrochimique confirme définitivement que la copolymérisation entre l'hexylthiophène et le macromonomère PtBuA- $\alpha$ Th a bien eu lieu et l'étude de l'auto-organisation de ces systèmes diblocs "rigide-flexible" a donc pu être envisagée.

### **II.3. Etude de l'auto-organisation des copolymères "rigide-flexible" OHT-*b*-PtBuA**

Le comportement auto-associatif des copolymères OHT-*b*-PtBuA a été étudié en solution diluée. Dans un premier temps, nous avons vérifié par spectroscopie UV-visible la formation d'agrégats dans un solvant sélectif du bloc acrylate de *t*-butyle, pour ensuite déterminer la morphologie adoptée par les copolymères par diffusion dynamique (DLS) et statique (SLS) de la lumière. Nous nous sommes principalement intéressés au comportement dans le cyclohexane de deux copolymères de composition bien distincte, le OHT<sub>4</sub>-*b*-PtBuA<sub>35</sub> et le OHT<sub>20</sub>-*b*-PtBuA<sub>35</sub> issus d'un amorçage avec  $A_{2(x=1)}$ , afin d'établir une relation entre le rapport (massique) du bloc conjugué / bloc flexible et les propriétés d'auto-assemblage.

#### **II.3.1. Spectroscopie UV-visible**

Les copolymères OHT<sub>4</sub>-*b*-PtBuA<sub>35</sub> et OHT<sub>20</sub>-*b*-PtBuA<sub>35</sub> ont montré un comportement assez similaire en absorbance. A savoir qu'ils ont été étudiés en solution à 4 g/L dans le

cyclohexane et dans le diméthylformamide (DMF), ce dernier étant un bon solvant des deux segments. Le spectre d'absorption du OHT<sub>4</sub>-*b*-PtBuA<sub>35</sub> présente un maximum d'absorption à 370 nm dans le DMF et à 424 nm dans le cyclohexane (Figure II-7). Ces pics d'absorption pour des systèmes conjugués proviennent d'une transition optique  $\pi$ - $\pi^*$ .

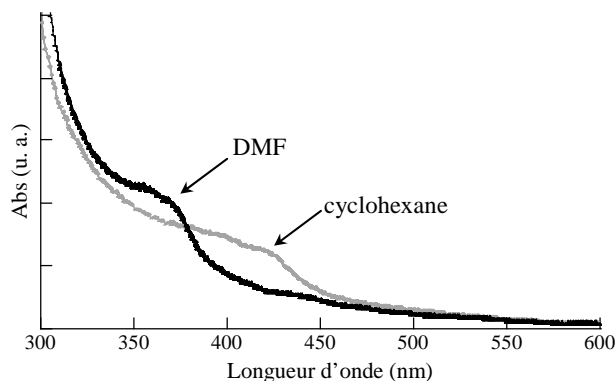


Figure II-7: Spectre d'absorption du OHT<sub>4</sub>-*b*-PtBuA<sub>35</sub> dans le DMF et le cyclohexane.

Ce déplacement vers les plus grandes longueurs d'onde dans le cyclohexane (effet bathochrome) est caractéristique de l'obtention d'un état moléculaire plus ordonné où le bloc PHT adopte une conformation plus planaire, favorable à une augmentation de la conjugaison.<sup>16,20,21</sup> Ainsi dans le cyclohexane, les chaînes conjuguées auront plus facilement tendance à interagir entre elles *via* des empilements  $\pi$  et donner lieu à des organisations supramoléculaires. Ces premières observations nous ont permis d'entreprendre des analyses par diffusion de la lumière afin d'évaluer plus précisément la propension de ces systèmes à s'auto-assembler dans le cyclohexane et de déterminer la nature des objets formés.

### II.3.2. Etude en diffusion de la lumière

La diffusion de la lumière est une technique expérimentale basée sur des interactions entre la matière et le rayonnement permettant d'obtenir des informations structurales. Le principe de cette méthodologie sera plus amplement détaillé dans la partie annexe du manuscrit. Il est néanmoins essentiel de rappeler que selon le traitement de l'intensité diffusée par le matériau, on distingue deux types d'analyse: la diffusion élastique ou statique (SLS) et la diffusion quasi-élastique ou dynamique (DLS).

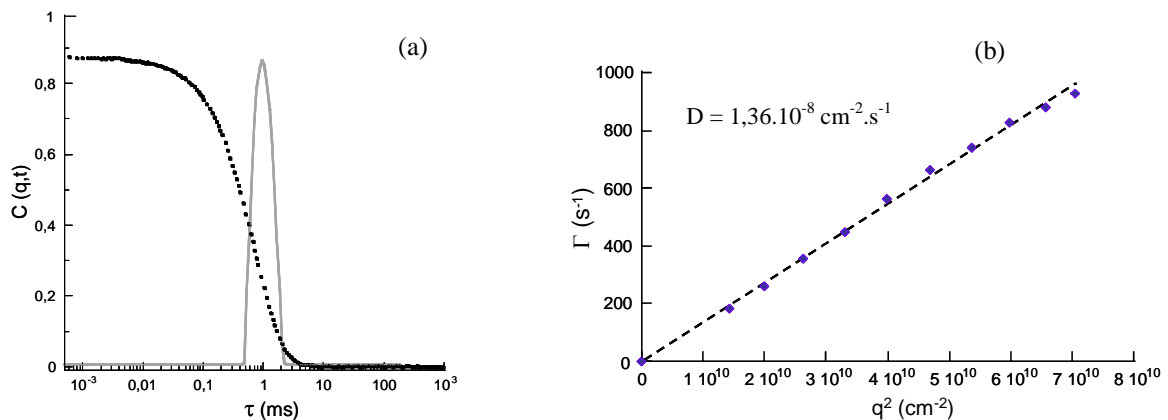
✘ La SLS mesure une intensité moyenne diffusée en négligeant les fluctuations temporelles et repose uniquement sur l'analyse des fluctuations spatiales. Elle permet d'accéder aux facteurs de structure et de forme des objets en solution et donc à leur masse, leur forme et leur taille ainsi qu'au second coefficient de Viriel qui renseigne sur les interactions intermoléculaires. Ce coefficient est positif en bon solvant, négatif en mauvais solvant et nul en solvant thêta.

✘ La DLS prend en compte les fluctuations dans le temps de la lumière diffusée par la matière et de ce fait, donne accès à la dynamique des systèmes étudiés au temps de relaxation des particules diffusantes et à leur coefficient de diffusion.

### II.3.2.1. Système $OHT_4-b-PtBuA_{35}$

Les analyses en DLS sur le copolymère  $OHT_4-b-PtBuA_{35}$  ont tout d'abord été menées afin de déterminer le rayon hydrodynamique ( $R_H$ ) des structures supramoléculaires supposées formées. Les mesures ont été réalisées avec des solutions de concentrations en copolymère comprises entre 1 et 10 g/L à plusieurs angles de diffusion  $\theta$  (de  $50^\circ$  à  $140^\circ$ ) à la température de  $25^\circ\text{C}$ .

La Figure II-8-a représente la fonction d'auto-corrélation  $C(q,t)$  et la distribution des temps de relaxation  $G(t)$  correspondante (obtenue par la méthode CONTIN), mesurées à une concentration de 10 g/L à  $90^\circ$ .



**Figure II-8:** (a) Fonction d'auto-corrélation  $C(q,t)$  et distribution des temps de relaxation  $G(t)$  (Contin) à  $90^\circ$ , (b) Fréquences de relaxation en fonction de  $q^2$  pour une solution de  $OHT_4-b-PtBuA_{35}$  ( $C = 10$  g/L).

La présence d'une distribution assez étroite des temps de relaxation indique qu'il n'existe qu'une seule population de particules assez homogènes en taille. Un comportement similaire a été également observé à 1, 2,5 et 5 g/L.

Pour chaque concentration en copolymère, les fréquences de relaxation  $\Gamma$  ( $1/\tau$ ) ont été déterminées par la méthode CONTIN à plusieurs angles de diffusion. L'évolution de  $\Gamma$  en fonction du vecteur d'onde au carré ( $q^2$ ) pour la même solution à 10 g/L est représentée Figure II-8-b. La qualité de l'ajustement linéaire passant par l'origine garantit la présence d'objets homogènes de nature sphérique.<sup>22</sup> A partir de la pente de cette droite, le coefficient de diffusion ( $D=\Gamma/q^2$ ) a pu être évalué et converti en rayon hydrodynamique apparent par l'intermédiaire de la relation de Stokes-Einstein:

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 D} \quad \text{Eq. II-2}$$

avec  $k_B T$  le facteur d'énergie de Boltzman et  $\eta_0$  la viscosité du solvant.

En traçant les valeurs de  $R_H$  en fonction de la concentration en copolymère et en extrapolant linéairement à concentration nulle, le rayon hydrodynamique réel ( $R_H^0$ ) a pu être estimé à 156 nm (Figure II-9). A ce stade de l'analyse, une organisation de type micellaire semble *a priori* peu probable étant donné la faible masse molaire moyenne du système et la valeur élevée du rayon calculé qui suggérerait davantage une structure avec un cœur creux.

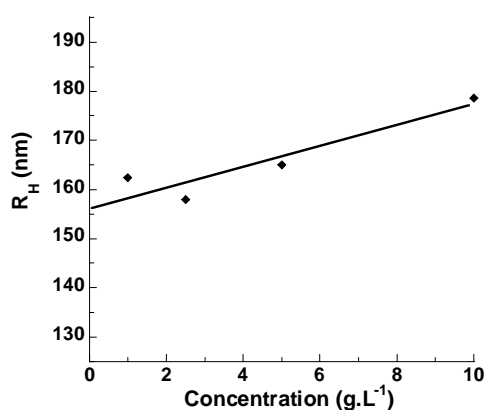


Figure II-9: Evolution du rayon hydrodynamique apparent en fonction de la concentration en OHT<sub>4</sub>-b-PtBuA<sub>35</sub> et extrapolation à concentration nulle.

De manière à déterminer les caractéristiques précises des morphologies obtenues, des expériences de diffusion statique de la lumière ont été effectuées. Pour l'exploitation des résultats de SLS, les diagrammes de Zimm, de Berry et de Guinier sont habituellement utilisés. Toutefois, le diagramme de Berry a semblé plus adapté à l'étude du copolymère OHT<sub>4</sub>-b-PtBuA<sub>35</sub> car il s'ajuste mieux aux systèmes composés d'agrégats de tailles

importantes.<sup>23-25</sup> Il permet de représenter sur le même graphique, la racine carrée du produit  $KC/R_0$  en fonction des deux variables  $C$  et  $q$ :

$$\left(\frac{KC}{R_0}\right)^{0,5} = \left(\frac{1}{M_w}\right)^{0,5} \left(1 + \frac{1}{6}q^2R_{g,0}^2\right)(1 + A_2M_w C) \quad \text{Eq. II-3}$$

$R_0$ : facteur de Rayleigh.  
 $K$ : constante de diffusion.

Cette méthode permet à travers une double extrapolation (à  $C=0$  et  $q=0$ ), d'obtenir simultanément la masse molaire moyenne en masse ( $M_w$ ), le rayon de giration ( $R_g$ ) et le second coefficient de Viriel ( $A_2$ ). Les pentes des courbes obtenues par extrapolation à angle nul et à concentration nulle sont respectivement égales à  $2A_2$  et  $\langle Rg^2 \rangle / 3M_w$ . Dans les deux cas, l'ordonnée à l'origine conduit au  $M_w^{-1}$ . De manière rigoureuse, il est nécessaire de connaître l'incrément de l'indice de réfraction avec la concentration ( $dn/dc$ ) qui intervient dans l'expression de la constante de diffusion ( $K$ ), afin de pouvoir remonter aux bonnes valeurs de  $A_2$  et de  $M_w$ . Or, le paramètre qui nous intéresse essentiellement dans cette étude est le rayon de giration et il peut être obtenu sans avoir connaissance du  $dn/dc$ . En effet, l'évaluation du  $R_g$  est fondamentale car *via* le rapport  $R_g/R_H^0$ , plusieurs structures diffusantes peuvent être mises en évidence. Le rapport de ces deux rayons est égal à 0,774 pour une sphère uniforme, 1 pour une structure creuse de type vésiculaire, 1,5 pour une conformation de type pelote statistique et supérieur à 1,8 pour une structure de type bâtonnet.<sup>26,27</sup>

Une valeur de 147 nm du rayon de giration a pu être extraite du diagramme de Berry et comparée à celle du rayon hydrodynamique (Figure II-10).

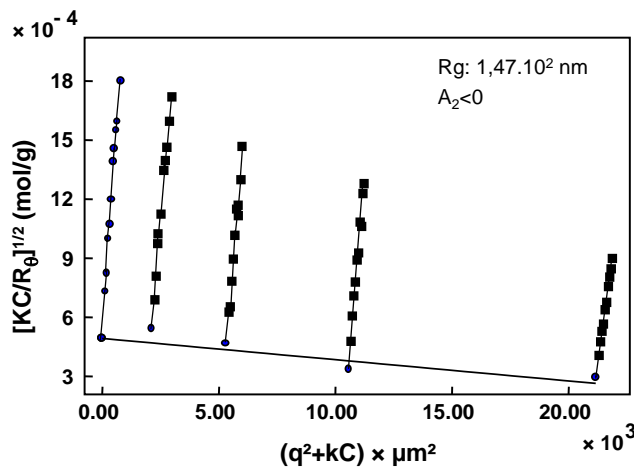


Figure II-10: Diagramme de Berry du copolymère OHT<sub>4</sub>-b-PfBuA<sub>35</sub>.

Un rapport  $R_g/R_H^0$  de 0,94 (proche de 1) a été ainsi déterminé, confirmant une morphologie de type vésiculaire (Figure II-11).

Il a été notamment observé que le second coefficient de Viriel du copolymère OHT<sub>4</sub>-*b*-PtBuA<sub>35</sub> en solution prenait une valeur négative soulignant la présence de fortes interactions défavorables entre le cyclohexane et le système copolymère. Sur la base de ces observations, on peut supposer que la membrane est constituée d'une bicouche, dans laquelle les segments conjugués sont situés au centre de la membrane et les chaînes acrylate dirigées vers le solvant, comme schématisé dans la Figure II-11.

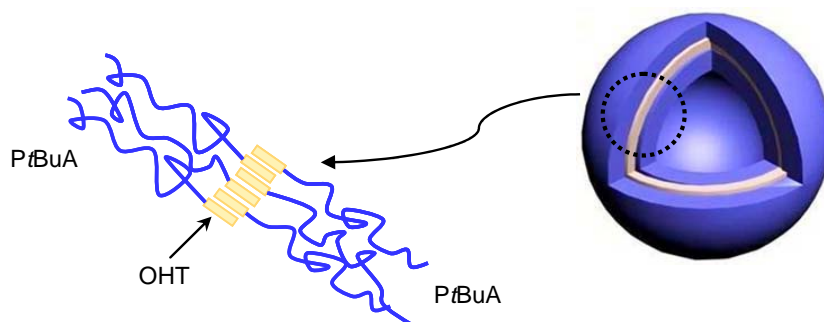


Figure II-11: Représentation schématique de l'auto-assemblage du copolymère OHT<sub>4</sub>-*b*-PtBuA<sub>35</sub>.

#### II.3.2.2. Système OHT<sub>20</sub>-*b*-PtBuA<sub>35</sub>

Le copolymère OHT<sub>20</sub>-*b*-PtBuA<sub>35</sub> a été également étudié en diffusion dynamique de la lumière dans le cyclohexane aux mêmes concentrations que précédemment (de 1 à 10 g.L<sup>-1</sup>). A température ambiante (*i.e* 25°C) et pour chaque concentration, les solutions ont montré une population majoritaire vers 180 nm et de gros agrégats à environ 900 nm. Les solutions ont été alors sonifiées pendant 15 min et filtrées à 500 nm mais, pendant l'analyse, des agrégats de taille supérieure à 500 nm se sont reformés, témoignant de la grande instabilité thermodynamique du système et des conditions de mauvais solvant. Nous avons donc envisagé de chauffer ces mêmes échantillons jusqu'à 60°C et d'étudier les distributions des populations en fonction de la température (Figure II-12). A 40°C, la population à 900 nm a complètement disparu mais parallèlement, la population principale s'est élargie. Ne pouvant chauffer davantage car limité par la température d'ébullition du cyclohexane qui se situe à 81°C, nous n'avons pas pu poursuivre cette étude. On peut néanmoins justifier ces phénomènes d'agrégaions par une plus grande proportion du bloc "rigide" conjugué pour le copolymère OHT<sub>20</sub>-*b*-PtBuA<sub>35</sub> que pour le OHT<sub>4</sub>-*b*-PtBuA<sub>35</sub>, qui engendre irrémédiablement

une compétition entre la microséparation de phases et les interactions favorisant les empilements  $\pi$ , ces dernières étant dans ce cas prédominantes.

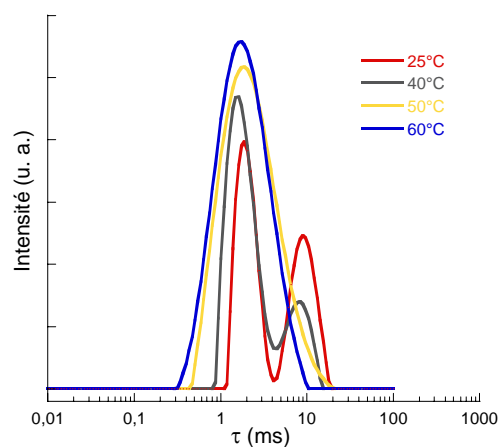


Figure II-12: Evolution des temps de relaxation du copolymère OHT<sub>20</sub>-*b*-PtBuA<sub>35</sub> à 2,5 g.L<sup>-1</sup> en fonction de la température.

### II.3.3. Etude en microscopie électronique à transmission

Des analyses supplémentaires en TEM ont été réalisées sur les copolymères OHT<sub>4</sub>-*b*-PtBuA<sub>35</sub> afin d'authentifier les résultats obtenus en diffusion de la lumière. Pour cela, plusieurs échantillons ont été préparés sur des grilles en cuivre par simple dépôt d'une goutte de la solution ou par microspray. Cependant nous ne sommes pas parvenus à retrouver des morphologies de type vésiculaire. La Figure II-13 montre un exemple de clichés obtenus par TEM, où il est possible toutefois d'observer la présence d'objets sphériques déformés. Les vésicules sont connues pour se déstructurer au contact d'une surface durant l'évaporation du solvant. Une alternative aurait été de faire de la cryoTEM pour figer les objets, mais cette méthode est peu adaptée aux systèmes dans des solvants organiques.

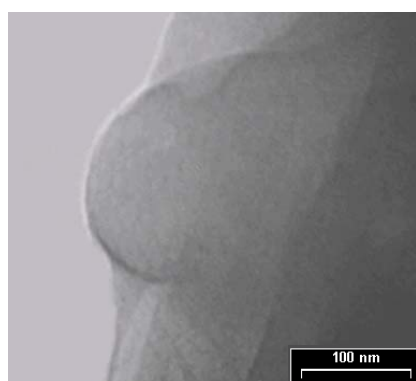


Figure II-13: Cliché de microscopie électronique à transmission du système OHT<sub>4</sub>-*b*-PtBuA<sub>35</sub>.



Dans cette première partie, la synthèse de copolymères diblocs "rigide-flexible" OHT-*b*-PtBuA a été réalisée *via* la copolymérisation par couplage oxydant du 3-hexylthiophène avec le macromonomère PtBuA- $\alpha$ (2-thiényne). Cette voie de synthèse ne permet pas d'accéder à de longs segments conjugués avec des propriétés opto-électroniques intéressantes. De plus, le choix du monomère acrylate de *t*-butyle, sensible aux dégagements d'HCl, s'est avéré peu adapté aux conditions de réaction.

L'étude qui suit, a donc consisté à apporter quelques modifications tant sur la composition que sur le procédé de synthèse. Tout d'abord, la nature du bloc flexible précédemment en PtBuA a été changée en PnBuA. Puis, l'idée étant d'augmenter la longueur du bloc rigide semi-conducteur, la première étape a été de polymériser par couplage oxydant du 3-hexylthiophène en présence d'un excès d'amorceur  $A_{2(x=2)}$ . Ainsi, un nombre plus conséquent d'unités 3-hexylthiophène peuvent se coupler entre elles avant de réagir avec la fonction thiényne d'une molécule  $A_{2(x=2)}$  et conduire à un macro-amorceur dibromé capable de faire croître des chaînes acrylates de part et d'autre du bloc PHT.

### **III. Copolymères triblocs poly(acrylate de *n*-butyle)-*b*-poly(hexylthiophène)-*b*-poly(acrylate de *n*-butyle) (PnBuA-*b*-PHT-*b*-PnBuA)**

#### **III.1. Synthèse des copolymères PnBuA-*b*-PHT-*b*-PnBuA**

Cette nouvelle stratégie de synthèse consiste à polymériser par couplage oxydant le 3-hexylthiophène en présence d'un excès de  $A_{2(x=2)}$  afin de limiter la croissance du segment poly(3-hexylthiophène) et de conserver deux fonctions brome tertiaire à chaque extrémité. Ces dernières vont ainsi permettre l'amorçage de la polymérisation radicalaire par transfert d'atome de l'acrylate de *n*-butyle et conduire à des copolymères triblocs poly(acrylate de *n*-butyle)-*b*-poly(3-hexylthiophène)-*b*-poly(acrylate de *n*-butyle). Comme pour les systèmes PHT-*b*-PtBuA, la propension de ces copolymères triblocs à s'auto-organiser en solution, a ensuite été évaluée dans le cyclohexane.

### III.1.1. Synthèse de macro-amorceurs d'ATRP poly(3-hexylthiophène) $\alpha,\omega$ -difonctionnels

La synthèse par couplage oxydant des macro-amorceurs  $\alpha,\omega$ -dibromé a été réalisée en présence de 3-hexylthiophène et d'un grand excès de  $A_{2(x=2)}$  qui *via* son unité thiényle peut réagir avec les bouts de chaînes PHT en croissance (Schéma II-8). La procédure consiste à additionner une solution de 3-hexylthiophène avec une quantité variable de  $A_{2(x=2)}$  (de 1,3 à 3 eq.) dans le chloroforme sur 3,5 ou 8 eq. de chlorure de fer en suspension dans le même solvant. Des purifications par précipitation dans le pentane et par chromatographie sur colonne de silice avec un mélange d'éluants constitué de pentane et de dichlorométhane, ont été nécessaires pour retirer du mélange l'excès de  $A_{2(x=2)}$  et de l'homopolymère poly(hexylthiophène). Finalement, nous avons obtenu le PHT difonctionnel attendu avec 20% de rendement.

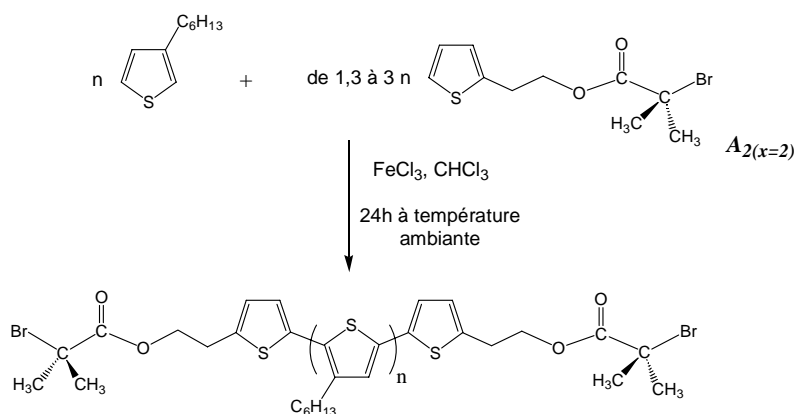


Schéma II-8: Synthèse du macro-amorceur PHT  $\alpha,\omega$ -dibromé.

Des analyses en SEC ont permis de déterminer les masses molaires moyennes apparentes des macro-amorceurs difonctionnels et ont donné des valeurs n'excédant pas les 5400 g/mol (avant purification), nous situant là encore dans le domaine des oligomères. Les conditions de polymérisation comme les caractéristiques structurales des différents macro-amorceurs synthétisés sont regroupées dans le Tableau II-3. Bien qu'il soit à première vue difficile de dégager une tendance de ces résultats, on peut toutefois constater une diminution des masses molaires moyennes des polymères bruts et de l'indice de polymolécularité qui leur est associé, avec l'augmentation du taux de  $A_{2(x=2)}$ . En effet, la quantité d' $A_{2(x=2)}$  semble bien avoir une incidence sur la croissance des chaînes poly(3-hexylthiophène). Après purification sur colonne de silice, la fraction obtenue en plus grande quantité et/ou présentant une pureté

supérieure en spectroscopie RMN  $^1\text{H}$ , a été conservée et analysée en SEC. Les indices de polymolécularité des polymères purifiés sont certes plus satisfaisants mais restent néanmoins assez élevés ( $1,3 \leq I_p \leq 1,6$ ).

Composition <sup>(a)</sup>	[hexylthiophène]	[FeCl <sub>3</sub> ]	$M_n^{SEC}$	$I_p^{(b)}$	$M_n^{SEC}$	$I_p^{(b)}$
	[A <sub>2(x=2)</sub> ]	[hexylthiophène]	(g/mol) <sup>(b)</sup>		(g/mol) <sup>(b)</sup>	
			produit brut		produit purifié	
OHT <sub>12</sub> $\alpha,\omega$ -dibromé	1/1,3	8 eq.	5400	3,8	2000	1,5
OHT <sub>13</sub> $\alpha,\omega$ -dibromé	1/1,3	8 eq.	5300	2,7	2400	1,6
PHT <sub>32</sub> $\alpha,\omega$ -dibromé	1/2	3,5 eq.	3400	2,3	5500	1,4
OHT <sub>6</sub> $\alpha,\omega$ -dibromé	1/3	3,5 eq.	2200	2,1	1200	1,5
OHT <sub>11</sub> $\alpha,\omega$ -dibromé	1/3	3,5 eq.	2900	1,9	2100	1,3

Tableau II-3: Synthèse des macro-amorceurs PHT  $\alpha,\omega$ -dibromé. (a) RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz) dans le CDCl<sub>3</sub> (b) SEC: THF / étalonnage PS.

A titre d'illustration, le spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'oligomère OHT<sub>6</sub>  $\alpha,\omega$ -dibromé est représenté sur la Figure II-14.

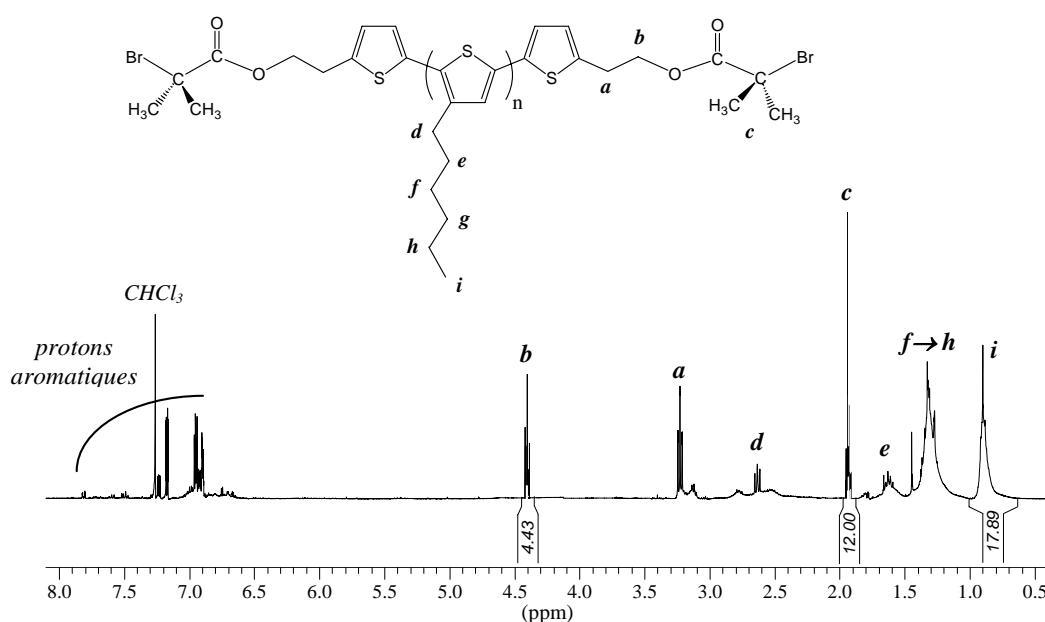


Figure II-14: Spectre RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) d'un OHT<sub>6</sub>  $\alpha,\omega$ -dibromé.

Les groupements méthylène *a* et *b* de l'amorceur A<sub>2(x=2)</sub> présentent des déplacements chimiques respectivement à 3,18 et 4,34 ppm, alors qu'après couplage avec le bloc oligo(3-hexylthiophène), les valeurs évoluent à 3,22 et 4,40 ppm (Figure II-3). Ces variations sont le signe que le couplage de A<sub>2(x=2)</sub> s'est bien effectué de part et d'autre du bloc PHT et qu'en

conséquence ce dernier est constitué de deux atomes de brome tertiaire. Une régiorégularité moyenne des chaînes oligo(3-hexylthiophène) proche de 72 % a pu être déterminée d'après les valeurs des déplacements chimiques des protons aromatiques du thiophène.

Finalement, malgré un contrôle médiocre de cette technique de polymérisation, nous sommes parvenus à préparer, par le biais de nombreuses étapes de purification, plusieurs macro-amorceurs OHT  $\alpha,\omega$ -dibromé.

### III.1.2. Formation des blocs poly(acrylate de *n*-butyle) (P*n*BuA)

Une série de copolymères triblocs P*n*BuA-*b*-OHT-*b*-P*n*BuA ont donc été préparés à partir des précurseurs difonctionnels OHT  $\alpha,\omega$ -dibromé par ATRP de l'acrylate de *n*-butyle, en présence du système catalytique CuBr/PMDETA (Schéma II-9).

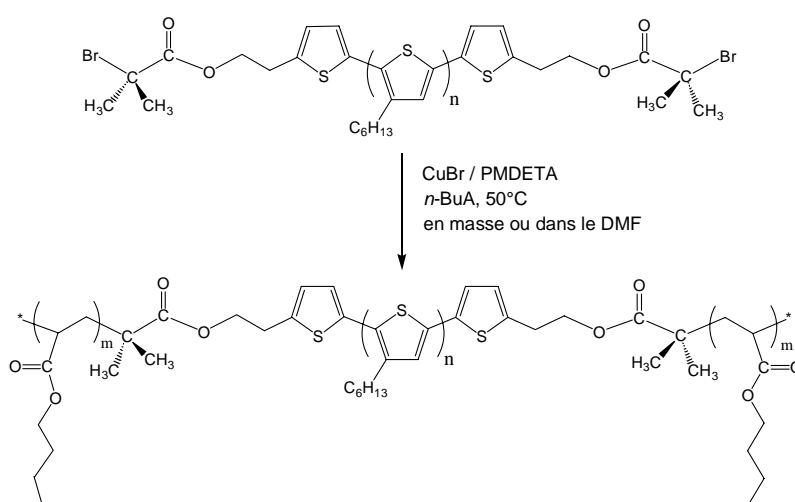
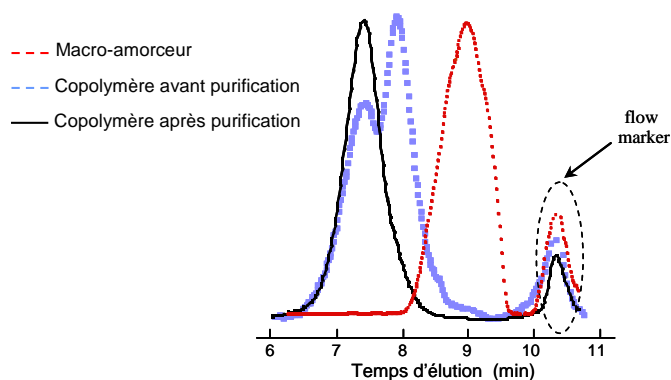


Schéma II-9: Synthèse des copolymères triblocs P*n*BuA-*b*-OHT-*b*-P*n*BuA.

Les réactions ont été effectuées en masse ou en solution dans le DMF sous atmosphère inerte, à 50°C et pendant des temps variables. En effet, pour le macro-amorceur possédant un degré de polymérisation moyen ( $\overline{DP}_n$ ) de 32, l'excès de PMDETA habituellement suffisant pour solubiliser les polymères ( $\overline{DP}_n \leq 13$ ) lors des polymérisations en masse, s'est avéré peu efficace. En conséquence, la polymérisation du *n*-BuA a été réalisée dans le DMF. A la fin de la polymérisation, les polymères ont été purifiés sur colonne d'alumine neutre et précipités à froid dans un mélange méthanol/eau (70/30) afin d'éliminer le complexe métal-ligand et le

monomère résiduel. Une ultime étape de purification a consisté à passer les différents copolymères sur une colonne styragel<sup>28-30</sup> (poly(styrène-*co*-divinylbenzène)) avec un éluant composé de toluène et d'acétate d'éthyle (70/30, v/v).

Les masses molaires moyennes des copolymères ont été ensuite déterminées par SEC et RMN <sup>1</sup>H. Les chromatogrammes SEC (Figure II-15), montrent un déplacement des pics après polymérisation vers le domaine des masses molaires élevées, témoignant de la participation des macro-amorceurs à la croissance des blocs PnBuA. L'analyse des copolymères avant purification sur colonne styragel a révélé des populations bimodales, indiquant la présence d'un mélange probablement composé de copolymères diblocs et triblocs. La dernière étape de purification sur colonne styragel a permis de séparer ces deux populations et d'isoler les copolymères de masses molaires les plus élevées *a priori* de type triblocs.



**Figure II-15: Chromatogrammes SEC (détection RI) du copolymère PnBuA<sub>62</sub>-OHT<sub>12</sub>-PnBuA<sub>62</sub> avant et après purification sur colonne styragel.**

Les conditions de polymérisation, ainsi que les caractéristiques structurales des copolymères sont rapportées dans le Tableau II-4. Quelques paramètres comme la quantité de monomère acrylate et la durée de polymérisation ont été ajustés afin d'obtenir une plus large gamme de copolymères avec différents teneurs en bloc PHT (de 9 à 47 % molaire). Cependant, malgré les procédures de purification mises en place, les copolymères obtenus présentent des distributions de masses molaires relativement élevées ( $1,5 \leq I_p \leq 2,6$ ).

Macro-amorceur	$\overline{DP}_n$ visé	Tps de réaction	$M_n^{SEC}$ (g/mol) <sup>(a)</sup>	$I_p$ <sup>(a)</sup>	$M_n^{RMN}$ (g/mol) <sup>(b)</sup>	Thiophène (% mol) <sup>(b)</sup>	Composition
Br-OHT <sub>6</sub> -Br	22	1h	11000	2,6	11300	6	PnBuA <sub>38</sub> -OHT <sub>6</sub> -PnBuA <sub>38</sub>
Br-OHT <sub>11</sub> -Br	22	3h30	15200	2,6	15500	12	PnBuA <sub>51</sub> -OHT <sub>11</sub> -PnBuA <sub>51</sub>
Br-OHT <sub>12</sub> -Br	78	3h30	17800	1,5	17400	9	PnBuA <sub>62</sub> -OHT <sub>12</sub> -PnBuA <sub>62</sub>
Br-OHT <sub>13</sub> -Br	8	1h30	7100	1,6	7300	28	PnBuA <sub>18</sub> -OHT <sub>13</sub> -PnBuA <sub>18</sub>
Br-PHT <sub>32</sub> -Br	22	3h dans le DMF	10000	2,3	10400	47	PnBuA <sub>18</sub> -PHT <sub>32</sub> -PnBuA <sub>18</sub>

Tableau II-4: Synthèse des copolymères PnBuA-*b*-PHT-*b*-PnBuA. (a) SEC: THF / étalonnage PS et (b) RMN <sup>1</sup>H (400 MHz) dans le CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Les spectres RMN <sup>1</sup>H (Figure II-16) ont permis de juger de la pureté des copolymères et d'estimer le nombre d'unités acrylate polymérisées. On peut remarquer que les protons des thiophènes sont difficilement observables dû certainement à la faible proportion en bloc PHT dans le copolymère. Il est aussi possible que dans un solvant tel que le dichlorométhane, les copolymères adoptent une certaine organisation limitant l'observation des chaînes conjuguées.

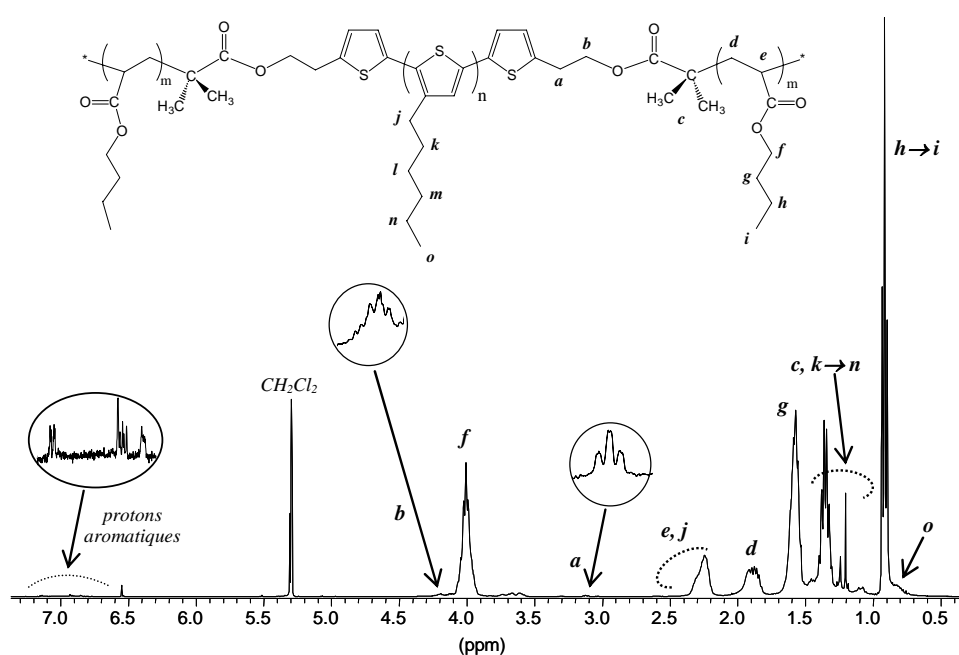
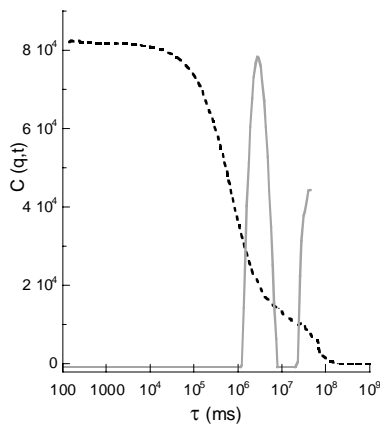


Figure II-16: Spectre RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) du copolymère PnBuA<sub>38</sub>-OHT<sub>6</sub>-PnBuA<sub>38</sub>.

De façon similaire aux copolymères diblocs OHT-*b*-PnBuA décrits précédemment, l'étude de l'auto-assemblage des copolymères triblocs dans le cyclohexane a été menée en diffusion de la lumière.

### III.2. Etude de l'auto-organisation des copolymères triblocs $PnBuA$ - $b$ - $OHT$ - $b$ - $PnBuA$ en solution

Aucune organisation particulière n'a pu être observée en diffusion de la lumière. Les trois premiers copolymères répertoriés dans le Tableau II-4 ( $PnBuA_{38}$ - $OHT_6$ - $PnBuA_{38}$ ,  $PnBuA_{51}$ - $OHT_{11}$ - $PnBuA_{51}$  et  $PnBuA_{62}$ - $OHT_{12}$ - $PnBuA_{62}$ ), ont montré un caractère très peu diffusif caractéristique de la présence prédominante de chaînes libres. De manière opposée, le copolymère  $PnBuA_{18}$ - $OHT_{32}$ - $PnBuA_{18}$  s'est avéré totalement insoluble dans le cyclohexane. Par ailleurs, le copolymère  $PnBuA_{18}$ - $OHT_{13}$ - $PnBuA_{18}$  a montré un "commencement d'organisation"; des rayons hydrodynamiques proches de 202 nm ont été mesurés pour des concentrations inférieures à 2,5 g/L (Figure II-17).



**Figure II-17: Fonction d'auto-corrélation  $C(q,t)$  et distribution des temps de relaxation  $G(t)$  (Contin) à  $60^\circ$ , d'une solution de  $PnBuA_{18}$ - $OHT_{13}$ - $PnBuA_{18}$  ( $C = 1$  g/L).**

Cette population très instable accompagnée de gros agrégats a été néanmoins étudiée en diffusion statique de la lumière. Des premières expériences en focalisant l'analyse sur les plus petits angles indiquent un rayon de giration assez important, de l'ordre de 210 nm qui laisserait présager une morphologie de type vésiculaire.

Il semblerait donc que ces copolymères tendent à s'auto-assembler pour un certain rapport critique entre les blocs flexibles et rigides. Nous ne sommes pas parvenus à atteindre ce bon équilibre *via* cette voie de polymérisation. Cependant, nous nous sommes intéressés aux propriétés optiques de ces matériaux, étude décrite dans le prochain paragraphe.

### III.3. Etude des propriétés optiques des copolymères triblocs *PnBuA-b-OHT-b-PnBuA*

#### III.3.1. Spectroscopie UV-visible

Les copolymères (excepté le  $PnBuA_{18}$ -PHT $_{32}$ - $PnBuA_{18}$ ) et les macro-amorceurs dont ils sont issus, ont été étudiés en solution respectivement à 4 g/L dans le cyclohexane et à 0,5 g/L dans le chloroforme, ces derniers étant *a priori* des bons solvants des deux systèmes. Tous les copolymères ont présenté un comportement similaire en spectroscopie UV-visible. Par exemple, le spectre d'absorption du copolymère  $PnBuA_{38}$ -OHT $_6$ - $PnBuA_{38}$  montre une absorbance principale vers 379 nm caractéristique d'une transition  $\pi$ - $\pi^*$ , identique à celle des macro-amorceurs et une autre absorbance à 275 nm qui peut être attribuée soit aux chaînes polyacrylate soit à la présence d'agrégats de type H (Figure II-18). Aucun déplacement du maximum d'absorbance n'a été observé confirmant l'absence d'organisation des copolymères triblocs en solution dans le cyclohexane.

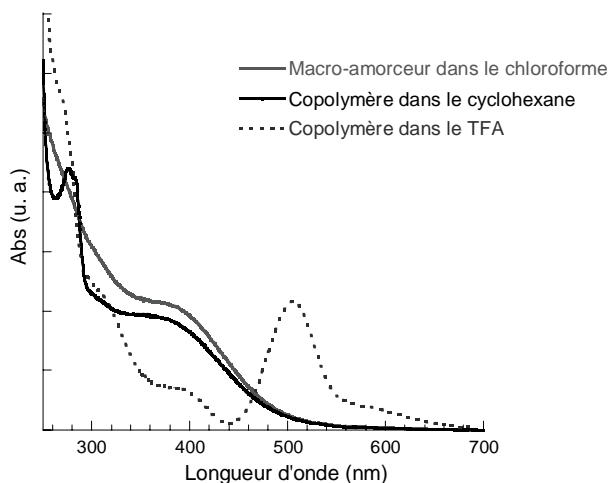


Figure II-18: Spectre d'absorption du copolymère  $PnBuA_{38}$ -OHT $_6$ - $PnBuA_{38}$  dans le cyclohexane et dans le TFA.

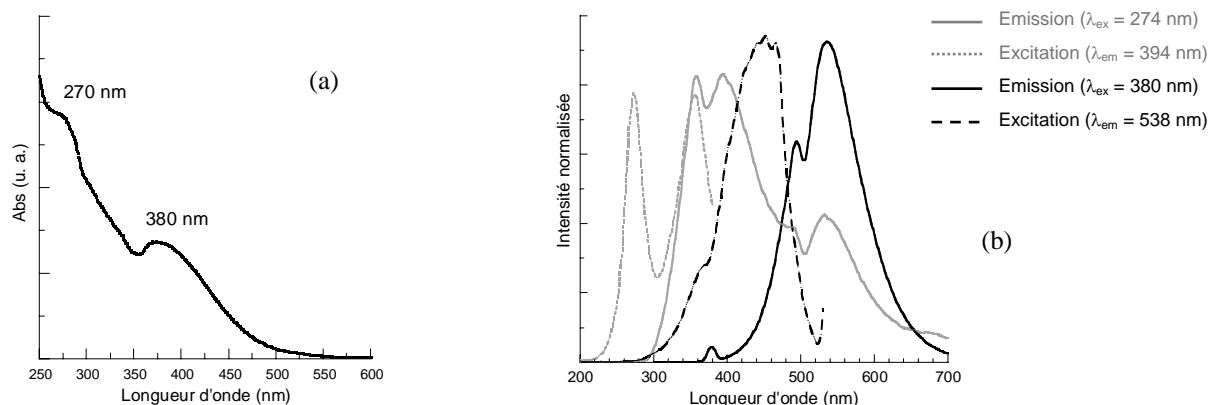
Cependant, les spectres des copolymères mis en solution (0,5 g/L) dans l'acide trifluoroacétique ont montré des changements notables. Tout d'abord, l'absorbance caractéristique de la transition  $\pi$ - $\pi^*$  a diminué en intensité et s'est déplacée vers les plus grandes longueurs d'onde à 394 nm et une forte absorbance est apparue centrée à 504 nm. Le TFA, qui est un acide fort, a dû hydrolyser des fonctions ester et entraîner de ce fait l'agrégation des blocs OHT. Ces derniers se réorganisant ont en conséquence vu augmenter



leur longueur de conjugaison. Ces phénomènes témoignent du bon greffage des chaînes acrylates sur le segment conjugué.

### III.3.2. Spectroscopie de fluorescence

Des analyses en fluorescence ont été réalisées afin de définir le domaine d'émission des copolymères en solution dans le cyclohexane. Les copolymères ont été excités aux longueurs d'onde correspondant aux maxima d'absorbance, soit pour le  $PnBuA_{62}\text{-OHT}_{12}\text{-}PnBuA_{62}$  à 270 nm et 380 nm (Figure II-19-a). Ensuite les spectres résultant de chacune des excitations ont permis d'évaluer des maxima d'émission, respectivement à 394 et 538 nm (Figure II-19-b), indiquant que le matériau émet dans le domaine du vert. Concernant la première absorbance à 270 nm, elle semblerait représenter deux "populations", une totalement indépendante du bloc conjugué qui correspondrait aux chaînes poly(acrylate) et une autre qui serait due à la formation d'agrégats de nature H.



**Figure II-19: Spectres d'absorption (a) et de fluorescence (b) du copolymère  $PnBuA_{62}\text{-OHT}_{12}\text{-}PnBuA_{62}$  en solution dans le cyclohexane.**

Dans une dernière étape, en dépit de l'absence d'organisations supramoléculaires, nous avons souhaité tester ces systèmes en diodes électroluminescentes.

### III.3.3. Elaboration de PLEDs

Ces expériences ont été réalisées avec un micromanipulateur sous pointes (Karl Suss) au laboratoire de Physique des Interactions Onde-Matière (PIOM) avec la collaboration du Dr.

Guillaume Wantz. Les substrats d'ITO commerciaux (*Merck Display*) déposés sur des lames de verre sont gravés sur une partie pour éviter de créer des courts-circuits. Un film de PEDOT-PSS (*Baytron, H.C. Starck Bayer*) est ensuite déposé par la technique d'enduction centrifuge, aussi appelé tournette (spin-coating). Les copolymères ont été déposés eux aussi à la tournette, après avoir été solubilisés dans du dichlorobenzène. Enfin, la cathode à base de calcium est déposée par sublimation thermique du métal sous vide. Les détails sur l'élaboration des dispositifs seront donnés en annexe.

Les dispositifs réalisés avec les différents copolymères n'ont malheureusement montré qu'une très faible activité d'électroluminescence, difficilement quantifiable. Des analyses supplémentaires restent encore à être effectuées sur ces copolymères triblocs et sur les copolymères diblocs cités précédemment, afin d'évaluer le gap optique de chacun des systèmes et d'ajuster la structure des OLEDs en fonction des niveaux d'énergie des HOMO et LUMO.

## IV. Conclusion

Dans ce premier chapitre, la synthèse de copolymères diblocs OHT-*b*-P*t*BuA et triblocs P*n*BuA-*b*-OHT-*b*-P*n*BuA a été réalisée *via* la combinaison des polymérisations radicalaire par transfert d'atome et par couplage oxydant. Cette démarche a nécessité dans un premier temps l'élaboration de macromonomères de type P*t*BuA- $\alpha$ Th ou de macro-amorceurs de type OHT  $\alpha,\omega$ -dibromé pour ensuite conduire à la génération de chaînes oligo(3-hexylthiophène) ou P*n*BuA respectivement. La préparation de segments conjugués de tailles distinctes a permis d'évaluer la capacité de ces copolymères à s'auto-organiser dans un solvant sélectif du bloc acrylate.

Les études menées sur les copolymères triblocs "flexible-rigide-flexible" ont mis en évidence le rôle déterminant de la fraction volumique de chacun des blocs sur la création d'une microséparation de phases. Les copolymères avec une proportion majoritaire en chaîne acrylate ont présenté une trop grande solubilité dans le cyclohexane et ceux avec un taux en PHT plus important se sont montrés totalement insolubles. Pour l'instant, le rapport critique entre les blocs n'a pas été déterminé car comme il a pu être observé, un contrôle de la

croissance des chaînes est difficilement réalisable *via* cette méthode de polymérisation par couplage oxydant.

Seuls les copolymères diblocs "rigide-flexible" comportant une faible proportion en unité thiophène ont montré une certaine propension à s'auto-assembler sous la forme de vésicules. Ainsi, il semble qu'un faible nombre d'unités thiophène suffise à créer une microséparation de phases et à générer des organisations supramoléculaires dans un solvant sélectif de la partie flexible. Ces travaux ont notamment fait l'objet d'une publication.<sup>31</sup>

De cette observation et en nous inspirant des travaux effectués par Nolte et Rowan,<sup>32,33</sup> nous avons pensé utiliser des macromonomères de type PAA- $\alpha$ (2-thiényne) ou PEO- $\alpha$ (EDOT), afin d'exploiter leur propriétés d'auto-organisation dans l'eau, pour envisager d'introduire puis de polymériser différents monomères (thiophène, hexylthiophène, EDOT,...) au sein de la structure. Les particules semi-conductrices résultantes, en dispersion dans l'eau, seront donc constituées d'une écorce hydrophile qui jouera le rôle de stabilisant.

## Références:

- (1) Otsu, T.; Yashida, M. *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* **1982**, 3, 127.
- (2) Karasch, M. S.; Jensen, E. V.; Hurry, W. H. *Science* **1945**, 102, 128.
- (3) Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5614.
- (4) Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1995**, 28, 1721.
- (5) Xia, J.; Zhang, X.; Matyjaszewski, K. *ACS Symp. Ser.* **2000**, 760, 207.
- (6) Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2921.
- (7) Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3689.
- (8) Mecerreyes, D.; Pomposo, J. A.; Bengoetxea, M.; Grande, H. *Macromolecules* **2000**, 33, 5846.
- (9) Moore, J. S.; Stupp, S. I. *Macromolecules* **1990**, 23, 65.
- (10) Xia, J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1997**, 30, 7697.
- (11) M.Niemi, V.; Knuutila, P.; Österholm, J. E. *Polymer* **1992**, 33, 1559.
- (12) Leclerc, M.; Diaz, F. M.; Wegner, G. *Makromol. Chem.* **1989**, 190, 3105-3116.
- (13) Liu, Y.; Xu, Y.; Zhu, D. *Makromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 1010-1015.
- (14) Wang, Y.; Lucht, B. L.; Euler, W. B. *Polym. Prepr.* **2002**, 43, (2), 1160.
- (15) C. Liu; K. Oshima; M. Shimomura; Miyauchi, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 100, 1881.
- (16) Brustolin, F.; Goldoni, F.; Meijer, E. W.; Sommerdijk, N. A. J. M. *Macromolecules* **2002**, 35, 1054-1059.
- (17) Levesque, I.; Leclerc, M. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2843.
- (18) Levesque, I.; Bazinet, P.; Roovers, J. *Macromolecules* **2000**, 33, 2952.
- (19) Leeuw, D. M. d.; Simenon, M. M. J.; Brown, A. R.; Einerhand, R. E. F. *Synth. Met.* **1997**, 87, 53.
- (20) Yamamoto, T.; Komarudin, D.; Arai, M.; Lee, B.-L.; Suganuma, H.; Asakawa, N.; Inoue, Y.; Kubota, K.; Sasaki, S.; Fukuda, T.; Matsuda, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2047.
- (21) Langeveld-Voss, B. M. W. *Thesis: Chiral polythiophenes*. University of Eindhoven, **1999**.
- (22) Berne, B. J.; Pecora, R., *Dynamic Light Scattering with Applications to Chemistry, Biology and Physics*. Plenum Press ed.; New York, **1976**.
- (23) M. Andersson; B. Wittgren; Wahlund, K.-G. *Anal. Chem.* **2003**, 75, 4279.
- (24) Wang, C.; Ravi, P.; Tam, K. C.; Gan, L. H. *J. Phys. Chem. B.* **2004**, 108, 1621.
- (25) Rodriguez-Hernandez, J.; Lecommandoux, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2026.
- (26) Schuch, H.; Klingler, J.; Rossmannith, P.; Frechen, T.; Gerst, M.; Feldthusen, J.; Muller, A. H. E. *Macromolecules* **2000**, 33, 1734.
- (27) Burchard, W. *Adv. Polym.Sci.* **1983**, 48, 1.
- (28) Li, W.-H.; Stöver, H. D. H.; Hamielec, A. E. *J. Polym. Sc. Part A: Polym. Chem.* **1994**, 32, 2029.
- (29) Farcet, C.; Charleux, B.; Pirri, R. *Macromolecules* **2001**, 34, 3823.
- (30) Wang, Q. C.; Svec, F.; Frechet, J. M. J. *J. Chromatogr.* **1994**, 669, 230.
- (31) de Cuendias, A.; Le Hellaye, M.; Lecommandoux, S.; Cloutet, E.; Cramail, H. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 3264.
- (32) Vriezema, D. M.; Hoogboom, J.; Velonia, K.; Takazawa, K.; Christianen, P. C. M.; Maan, J. C.; Rowan, A. E.; Nolte, R. J. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 772.
- (33) Vriezema, D. M.; Kros, A.; de Gelder, R.; Cornelissen, J. J. L. M.; Rowan, A. E.; Nolte, R. J. M. *Macromolecules* **2004**, 37, 4736.

---

---

## Chapitre III :

*Synthèse et auto-assemblage  
en phase aqueuse de macromonomères  
amphiphiles: vers la synthèse de latex de  
particules semi-conductrices*

---

---



## SOMMAIRE

<b>I. Synthèse et auto-assemblage de poly(acide acrylique)s-<math>\alpha</math>(2-thiényle)</b>	<b>104</b>
<b>I.1. Synthèse de poly(acide acrylique)s-<math>\alpha</math>(2-thiényle)</b>	<b>104</b>
<b>I.2. Auto-assemblage des PAA-<math>\alpha</math>(2-thiényle) en solution aqueuse</b>	<b>106</b>
I.2.1. Mise en solution	107
I.2.2. Etude en diffusion de la lumière sur le système (PAANa)- $\alpha$ (2-thiényle)	108
I.2.3. Etude en diffusion des neutrons aux petits angles (SANS)	110
<b>I.3. Synthèse de particules semi-conductrices dispersables dans l'eau</b>	<b>111</b>
I.3.1. "Introduction de 3,4-éthylènedioxythiophène au sein des vésicules"	112
I.3.2. Polymérisation de la membrane des vésicules	113
<b>II. Synthèse et auto-assemblage de poly(oxyde d'éthylène)s-<math>\alpha</math>(EDOT)</b>	<b>115</b>
<b>II.1. Synthèse du polymère PEO-<math>\alpha</math>(EDOT)</b>	<b>115</b>
II.1.1. Polymérisation anionique	115
II.1.2. Synthèse de l'amorceur EDOT-CH <sub>2</sub> OH	116
II.1.3. Polymérisation de l'oxyde d'éthylène	117
<b>II.2. Etude de l'auto-organisation des PEO-<math>\alpha</math>(EDOT) dans l'eau</b>	<b>119</b>
II.2.1. Etude en diffusion dynamique de la lumière	119
II.2.2. Etude en diffusion des neutrons aux petits angles	121
II.2.3. Analyses en TEM	122
<b>II.3. Synthèse de particules semi-conductrices par polymérisation en dispersion</b>	<b>123</b>
<b>III. Conclusion</b>	<b>125</b>

L'objectif de ce deuxième axe de recherche a été d'élaborer des macromonomères amphiphiles constitués d'une chaîne hydrophile fonctionnalisée en bout de chaîne par une unité hydrophobe conjuguée. L'idée est de profiter de la balance hydrophile/lipophile qu'offre ces polymères et de leur propension à micelliser pour préparer des latex de particules semi-conductrices dispersables en solution aqueuse. Pour ce faire, nous avons synthétisé dans un premier temps des poly(acide acrylique)s- $\alpha$ (thiényl) et étudié leur comportement en solution aqueuse.

## I. Synthèse et auto-assemblage de poly(acide acrylique)s- $\alpha$ (2-thiényl)

Parmi les macromonomères utilisés précédemment pour la synthèse de copolymères diblocs OHT-*b*-PtBuA, nous avons choisi comme polymère de départ un PtBuA<sub>23</sub>- $\alpha$ (2-thiényl) issu de A<sub>2(x=2)</sub>. D'après les analyses effectuées en voltamétrie cyclique, l'amorceur A<sub>2(x=2)</sub> s'est avéré avoir le potentiel d'oxydation le plus faible et il permettra ainsi plus facilement la polymérisation par couplage oxydant d'autres unités thiophène.

### I.1. Synthèse de poly(acide acrylique)s- $\alpha$ (2-thiényl)

Le poly(acrylate de *t*-butyle) est connu pour donner facilement du poly(acide acrylique) par hydrolyse des fonctions ester par traitement avec l'acide trifluoroacétique (TFA, CF<sub>3</sub>COOH). Le clivage sélectif des groupes *t*-butyle conduit à la formation de fonctions carboxylates conférant un caractère hydrophile au matériau résultant.<sup>1</sup> Le polymère PtBuA- $\alpha$ (2-thiényl) a donc été solubilisé dans du dichlorométhane, puis cinq équivalents de TFA par groupement *t*-butyle ont été additionnés (Schéma III-1). Après 18 h de réaction, le PAA- $\alpha$ (2-thiényl) a été récupéré par précipitation dans le pentane et lyophilisation dans le dioxane.



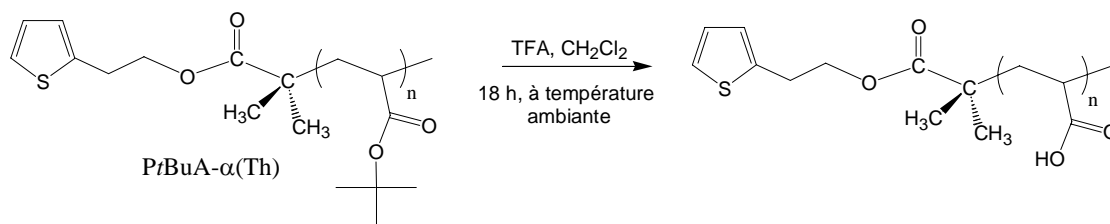


Schéma III-1: Synthèse du PAA- $\alpha$ (2-thiényle).

La Figure III-1 regroupe les spectres RMN  $^1\text{H}$  du polymère avant et après acidolyse. Nous pouvons constater la disparition totale du pic à 1,42 ppm attribué aux protons des groupements *t*-butyle et le déplacement des signaux correspondants aux protons des méthylènes de l'unité acrylate ( $-\text{CH}_{2(a)}-\text{CH}_{(b)}-\text{CO}-\text{O}$ ) ( $a = 1,84$  ppm,  $a' = 1,92$  ppm,  $b = 2,24$  ppm et  $b' = 2,38$  ppm). Le signal relatif à l'acide carboxylique ( $\text{COOH}$ ) attendu vers 11 ppm, n'a pas été détecté sa présence dépendant de la basicité du milieu.

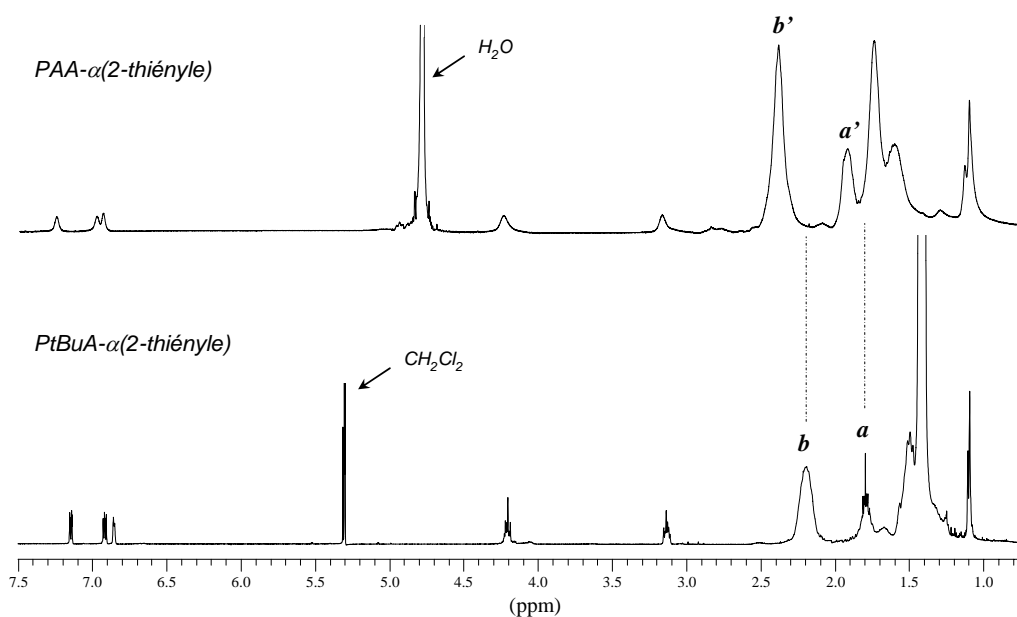


Figure III-1: Spectres RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ou  $\text{D}_2\text{O}$ ) du PAA- $\alpha$ (2-thiényle) et du polymère PtBuA- $\alpha$ (2-thiényle) dont il est issu.

Des analyses par spectroscopie dans le moyen infrarouge ( $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ) ont néanmoins permis de mettre en évidence les fonctions acide carboxylique. Des expériences en Réflexion Totale Atténuée (ATR) ont été réalisées, en déposant et en laissant sécher quelques gouttes des solutions de polymère sur un cristal de sélénure de zinc ( $\text{ZnSe}$ ). Les spectres IR des polymères avant et après acidolyse sont représentés sur la Figure III-2. Il a été tout d'abord noté une disparition des fréquences de déformation spécifiques des  $\text{CO}-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$  à 1392,

1366 et 752  $\text{cm}^{-1}$ , avec un déplacement de la fréquence caractéristique des C=O de 1723 à 1708  $\text{cm}^{-1}$ . De plus, l'apparition de larges bandes vers les 3500, 3200 et 2600  $\text{cm}^{-1}$  confirme la présence de groupements OH d'une fonction acide carboxylique.

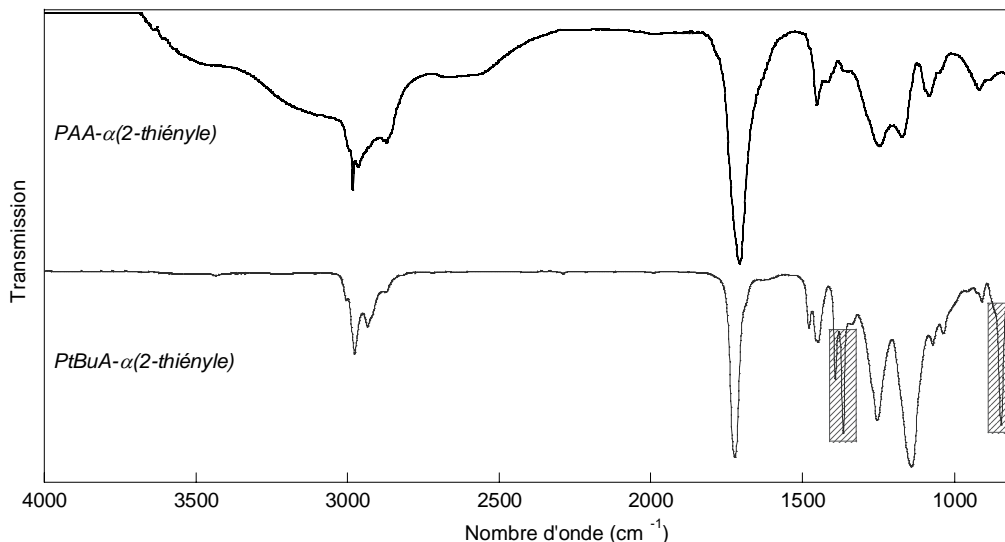


Figure III-2: Spectres IR (ATR) du PAA- $\alpha$ (2-thiényle) et du polymère PtBuA- $\alpha$ (2-thiényle) dont il est issu.

Ces résultats tant en RMN  $^1\text{H}$  qu'en IR témoignent du clivage quantitatif des groupements *t*-butyle. Les propriétés associatives en solution de ce polymère hydrophile ont pu être alors étudiées.

## I.2. Auto-assemblage des PAA- $\alpha$ (2-thiényle) en solution aqueuse

Dans cette partie, nous présenterons les propriétés d'association du PAA<sub>23</sub>- $\alpha$ (2-thiényle), en décrivant au préalable sa mise en solution dans de l'eau pure (système MilliQ Milipore, 18  $\text{M}\Omega\text{cm}^{-1}$ ). Des études préliminaires en DLS à 90° ont tout d'abord été effectuées sur des solutions de polymère dans l'eau à 10  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  et ont montré la présence d'une population mal définie ( $R_H$  d'environ 68 nm) et d'un mode de relaxation lent correspondant à la dynamique d'agrégats ou de "paquets de micelles". Des interactions électrostatiques répulsives entre les objets chargés peuvent être à l'origine de ces agrégats, la présence de ce mode lent étant d'autant plus marquée que les concentrations sont élevées.

### I.2.1. Mise en solution

Les polymères hydrophiles sous leur forme acide (COOH) ne sont pas directement solubles dans l'eau et il est donc nécessaire de les traiter à la soude pour qu'ils se mettent sous leur forme carboxylate. Un dosage du PAA- $\alpha$ (2-thiényle) dans de l'eau pure a été réalisé par conductimétrie et pH-métrie afin d'évaluer l'équivalence du système et de remonter au nombre d'unités acide acrylique (Figure III-3). Plusieurs mesures ont été effectuées et pour chacune d'entre elles, un volume  $V_{sup}$  a du être soustrait au volume déterminé à l'équivalence. Il correspond au volume de solution NaOH ayant neutralisé des traces d'acide fort (TFA) encore présent dans le milieu.

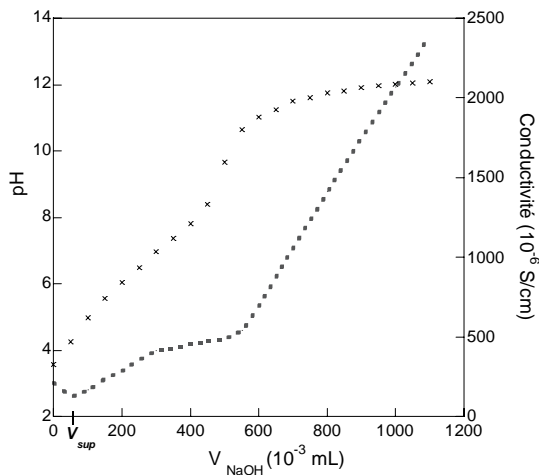


Figure III-3: Dosage du PAA- $\alpha$ (2-thiényle) avec une solution de NaOH, par pH-métrie (×) et conductimétrie (■).

Ces mesures se sont montrées peu reproductibles et le nombre d'unités acide acrylique dosé est inférieur (jusqu'à 40%) à celui déterminé par RMN  $^1H$ . Différents paramètres sont en effet à considérer. Tout d'abord, les PAA ont une forte propension à s'agréger dans l'eau due à la formation de nombreuses liaisons hydrogène. Les groupements carboxyliques seraient alors moins accessibles et ainsi plus difficiles à déprotonner. De plus, il faut aussi considérer la longueur de Bjerrum qui tient compte des interactions électrostatiques. Précisément, cette longueur représente la distance à laquelle l'énergie thermique  $kT$  est égale à l'énergie potentielle électrostatique de deux charges élémentaires  $e$ :

$$\ell_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 kT} \quad \text{Eq. III-1}$$

Dans l'eau ( $\epsilon \sim 80$ ), la longueur de Bjerrum est approximativement égale à 7 Å (298 K) et la distribution des charges le long de la chaîne PAA obéit probablement à cette loi.<sup>2,3</sup> Ainsi

toutes les unités carboxyliques ne doivent pas être déprotonnées à l'équivalence et pour nous assurer d'une dissociation totale des fonctions acide carboxylique, nous avons décidé de travailler à un pH de 11. Une solution de NaCl à 0,5 M a été ajoutée au milieu en faible quantité (0,12 eq.) pour faciliter l'écrantage des charges tout en évitant d'autres phénomènes d'agrégation que causerait un excès de sel.

### I.2.2. Etude en diffusion de la lumière sur le système (PAANa)- $\alpha$ (2-thiényle)

Plusieurs solutions de concentration de 0,9 à 3,8 g.L<sup>-1</sup> du polymère PAA- $\alpha$ (2-thiényle) dans l'eau pure ont été étudiées en présence de NaCl en diffusion de la lumière. Les mesures sur les solutions préalablement dosées et filtrées à 0,5  $\mu$ m, ont été réalisées à plusieurs angles de diffusion  $\theta$  (de 50° à 140°).

Le rayon hydrodynamique des agrégats auto-assemblés dans l'eau a été déterminé par DLS. Tout d'abord, les fonctions d'auto-corrélation  $C(q,t)$  et les distributions des temps de relaxation n'ont montré qu'une seule population assez étroite pour chaque concentration (Figure III-4-a).

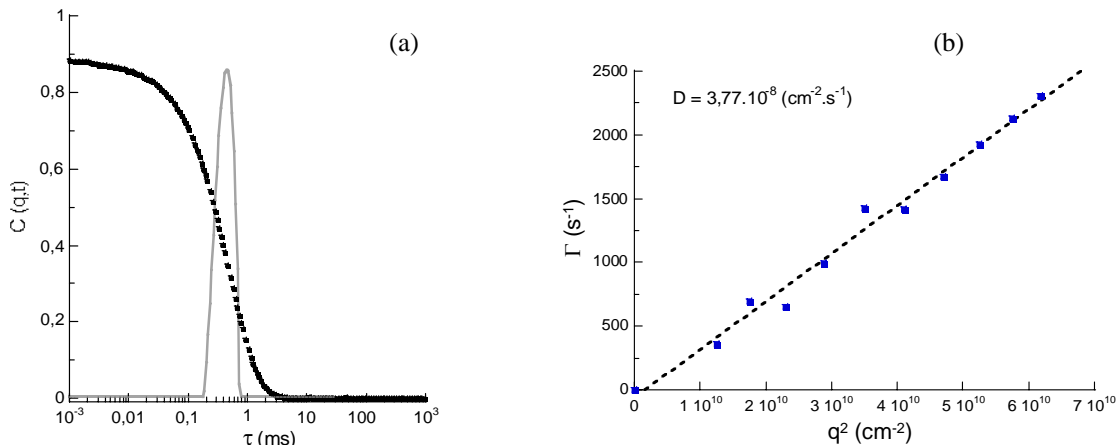


Figure III-4: (a) Fonction d'auto-corrélation  $C(q,t)$  et distribution des temps de relaxation  $G(t)$  (Contin) à 90°, (b) Fréquences de relaxation en fonction de  $q^2$  pour une solution de PAANa<sub>23</sub>- $\alpha$ (2-thiényle) ( $C = 1,6$  g/L).

Ces conditions de préparation (concentrations faibles, NaOH, NaCl) en limitant les interactions électrostatiques ont donc eu pour effet de faire disparaître le mode de relaxation lent précédemment observé et donc certainement lié à un effet d'agrégation électrostatique. Les fréquences de relaxation ont été ensuite mesurées pour différents angles et leur évolution

linéaire avec  $q^2$  (Figure III-4-b) confirme que les agrégats sont homogènes en taille et de nature sphérique (mouvement purement diffusif).

En traçant les valeurs de  $R_H$  déterminées par le coefficient de diffusion en fonction de la concentration en polymère fonctionnel et en extrapolant linéairement à concentration nulle, le rayon hydrodynamique réel ( $R_H^0$ ) a pu être estimé à 64 nm (Figure III-5).

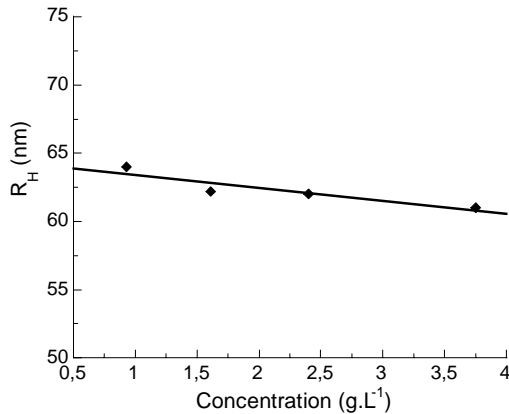


Figure III-5: Evolution du rayon hydrodynamique apparent en fonction de la concentration en PAANa<sub>23</sub>-α(2-thiényle) et extrapolation à concentration nulle.

De la même manière que pour les copolymères PHT-*b*-P*t*BuA, des analyses en SLS ont été menées sans avoir connaissance du  $dn/dc$  et le diagramme de Berry a semblé plus adapté à l'étude du polymère PAA-α(2-thiényle). Les mesures ont été réalisées avec des solutions de 0,9 à 5 g.L<sup>-1</sup> à plusieurs angles de diffusion (de 40° à 140°). Le rayon de giration a été évalué à 86 nm pour donner un  $R_g/R_H^0$  de 1,3 (entre 1 et 1,5) suggérant soit une morphologie de type vésiculaire soit une conformation de type pelote statistique ou en étoile (Figure III-6).

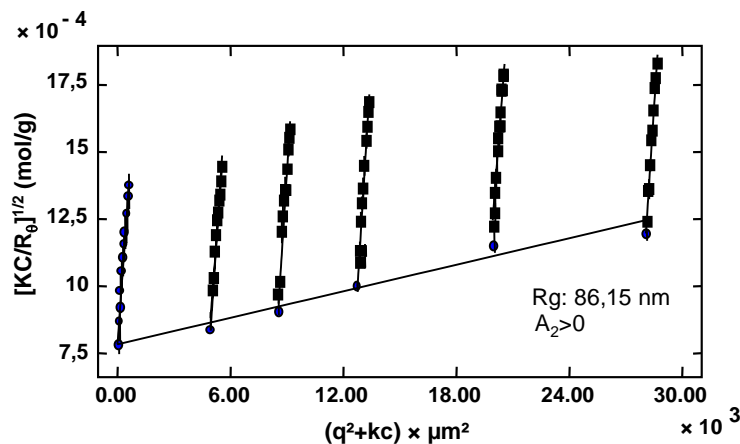


Figure III-6: Diagramme de Berry du copolymère PAANa<sub>23</sub>-α(2-thiényle).

Il semble néanmoins plus probable d'obtenir des morphologies de structure creuse au regard de la taille des agrégats. Il est aussi important de considérer que l'interprétation des expériences en SLS sur des systèmes à base de "polyélectrolyte écranté" est très complexe du fait des nombreuses espèces présentes en solution (polyions, contre-ions et co-ions). Cependant la présence d'un second coefficient de Viriel positif signifie que la faible quantité de sel ajouté n'influe pas sur les interactions favorables entre les blocs hydrosolubles et les molécules d'eau et que les interactions défavorables entre l'unité thiophène et le solvant sont restreintes.

### **I.2.3. Etude en diffusion des neutrons aux petits angles (SANS)**

La diffusion des neutrons aux petits angles constitue une analyse complémentaire à celle de la diffusion de la lumière. Elle permet d'informer sur la forme, la taille, la structure interne et l'organisation des particules dispersées dans un milieu homogène. En revanche, cette technique de diffusion dite particulière permet d'accéder à une échelle beaucoup plus petite que celles issues de la diffusion de la lumière et de détecter des variations de la densité de diffusion révélant la présence d'interfaces au sein de la structure. Ces phénomènes se manifestent par la décroissance de manière oscillante de l'intensité diffusée en  $q^{-1}$ ,  $q^{-2}$  et/ou  $q^{-4}$  caractéristiques de la morphologie de l'objet.<sup>4</sup> Le principe de cette méthodologie sera plus amplement détaillé dans la partie annexe du manuscrit.

Les expériences de SANS ont été réalisées sur un spectromètre D11 à l'Institut Laue Langevin (ILL à Grenoble, en collaboration avec I. Grillo), à plusieurs configurations de manière à obtenir des spectres sur une large gamme de vecteur de diffusion ( $0,002 < q < 0,6 \text{ \AA}^{-1}$ ). Les échantillons ont été préparés selon la même procédure de mise en solution que celle décrite précédemment, mais à des concentrations un peu plus élevées de  $8 \text{ g.L}^{-1}$ . L'eau pure ( $\text{H}_2\text{O}$ ) a été remplacée par de l'eau lourde ( $\text{D}_2\text{O}$ ) afin de diminuer le signal incohérent lié à la présence de protons et d'améliorer le contraste. Ce dernier a été notamment favorisé par l'addition d'un équivalent d'hydroxyde de tétraméthylammonium deutéré (TMA-OD) remplaçant ainsi NaOH.

La Figure III-7 représente le profil de l'intensité diffusée en SANS de la solution du polymère PAANa- $\alpha$ (2-thiényle). L'intensité diffusée a montré dans le domaine des faibles  $q$

une décroissance en  $q^{-2}$  caractéristique d'une interface lamellaire, puis une décroissance en  $q^{-4}$  pour des plus grandes valeurs de  $q$  spécifique d'un objet dense et d'une interface nette (loi de Porod). Par ailleurs, la détection de la diffusion des neutrons est devenue plus difficile dans le domaine des grands  $q$  ( $q > 0,7 \text{ \AA}^{-1}$ ) en raison du bruit de fond provenant de l'appareillage et de la diffusion incohérente. Il peut être néanmoins observé une certaine dépendance en  $q^{-1}$  attribuable à la présence de chaînes de polyélectrolytes chargées et étirées.

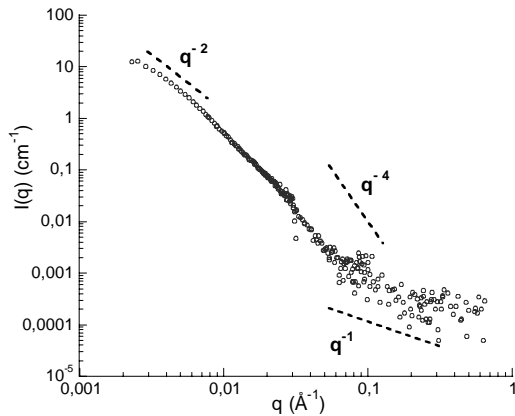


Figure III-7: Profil de l'intensité diffusée  $I(q)$  en SANS d'une solution à  $8 \text{ g.L}^{-1}$  du copolymère PAANa<sub>23</sub>- $\alpha$ (2-thiényle) dans le  $\text{D}_2\text{O}$  et en présence de NaOD, NaCl et TMA-OD.

Ces observations corroborent les résultats de diffusion de la lumière et confirment l'auto-assemblage des PAANa- $\alpha$ (2-thiényle) dans l'eau sous la forme de vésicules. Des analyses supplémentaires en TEM ont été réalisées afin de confirmer ces morphologies mais n'ont pas conduit à des résultats probants, certainement parce que ces structures sont assez fragiles. Les conditions de préparation des échantillons sont en effet déterminantes pour la conservation des morphologies.

### I.3. Synthèse de particules semi-conductrices dispersables dans l'eau

L'idée générale est de bénéficier de la morphologie creuse générée par les poly(acide acrylique)s- $\alpha$ (2-thiényle) dans l'eau et leur membrane hydrophobe pour y introduire des unités 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT). L'objectif étant ensuite de figer la structure et d'obtenir une membrane semi-conductrice en polymérisant l'ensemble par l'addition d'un agent oxydant tel le complexe [bis(2,2'-bipyridine)ruthénium(II)-(bis)pyrazolyle]<sup>5,6</sup> (BRP) (Schéma III-8). Dans l'eau, le groupe pyrazolyle se protonne et l'espèce résultante, le [(bpy)<sub>2</sub>Ru(pz)(pzH)]<sup>+</sup> (BRP-H) est ensuite capable de polymériser des groupements thiophène ou d'autres hétérocycles possédant des potentiels d'oxydation relativement faibles.

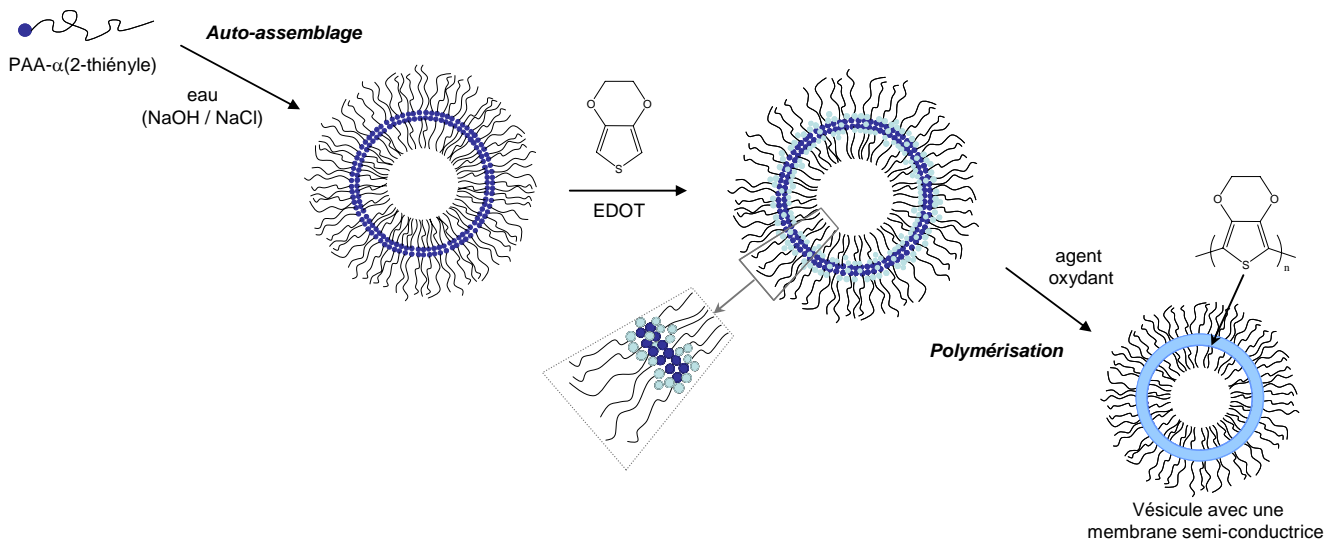


Schéma III-8: Représentation schématique des différentes étapes de la préparation de vésicules avec une membrane semi-conductrice.

### I.3.1. "Introduction de 3,4-éthylènedioxythiophène au sein des vésicules"

Une solution à  $1 \text{ g.L}^{-1}$  de PAA- $\alpha$ (2-thiényle) dans de l'eau pure a été préparée via la même procédure de mise en solution que précédemment. Un pourcent en volume d'EDOT a été ensuite ajouté entraînant instantanément une émulsion. Après quelques minutes, la solution laissée sous agitation à température ambiante est devenue trouble. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'EDOT insoluble dans l'eau a diffusé progressivement au travers de la couronne de PAANA pour pénétrer dans les vésicules et se localiser autour de la membrane hydrophobe. Le mélange n'a pas montré d'évolution visible au bout de 48 h.

Des premières analyses en diffusion de la lumière dynamique ont été réalisées sur un "Zetasizer" fonctionnant en rétrodiffusion selon un angle de  $173^\circ$ , à  $25^\circ\text{C}$  et sans opérer de filtration. Le mélange a été aussi étudié à  $70^\circ\text{C}$ , température choisie pour la polymérisation. La distribution des tailles pour chacune de ces températures est représentée dans la Figure III-9. A température ambiante, deux populations apparaissent dont une majoritaire avec un diamètre moyen de  $140 \text{ nm}$  ( $R_H = 70 \text{ nm}$ ) et une polydispersité de  $0,2$ . Il y a donc eu une augmentation de la taille des vésicules sachant qu'avant l'ajout d'EDOT, un rayon de  $64 \text{ nm}$  a été déterminé (Figure III-5). Il semble donc qu'une fraction de l'EDOT ajouté ait diffusé au travers de la couronne des vésicules entraînant une augmentation du diamètre moyen et qu'une autre fraction représentée par la petite population ( $R_H = 6 \text{ nm}$ ) reste plus ou moins



agrégée. A 70°C, les agrégats d'EDOT ne sont plus détectés et le diamètre des vésicules a diminué ( $R_H = 62$  nm), laissant supposer que l'élévation de température a favorisé la "solubilisation" des molécules EDOT en rompant les liaisons hydrogène entre le polymère polaire et le solvant. En effet, à 70°C toutes les chaînes PAA ont dû collapser, entraînant une compression de la couronne des vésicules.

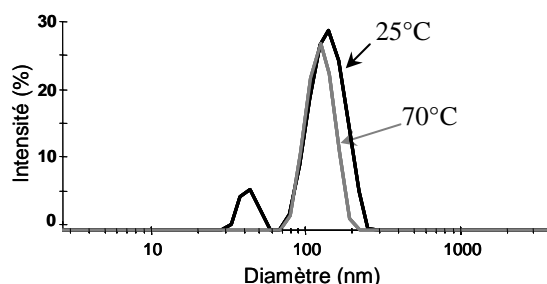
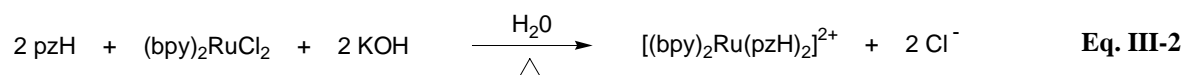


Figure III-9: Distribution de la taille en fonction de l'intensité sur la solution de PAA<sub>Na23</sub>-α(2-thiényle) en présence d'EDOT, à 25°C et à 70°C.

Ces résultats de DLS garantissant de la présence d'unités EDOT au sein des vésicules, nous avons donc envisagé de les polymériser, en utilisant le complexe BRP comme agent oxydant.

### I.3.2. Polymérisation de la membrane des vésicules

Cette dernière étape dans l'élaboration de particules semi-conductrices requiert tout d'abord la préparation du complexe [bis(2,2'-bipyridine)ruthénium(II)-(bis)pyrazolyle] (BRP-H). Il a été obtenu quantitativement, en faisant réagir à chaud du cis-bis(2,2'-bipyridine)dichlororuthénium(II) hydraté avec du pyrazole en présence d'une base forte (eq. III-2).<sup>6</sup>



Une expérience a été préalablement réalisée sur une solution de PAA-α(2-thiényle) à 1 g.L<sup>-1</sup> sans EDOT ajouté, avec 3 eq. de BRP-H, afin d'évaluer la réactivité de ces macromonomères vis-à-vis de l'agent oxydant. Après 3 jours de réaction à 70°C, l'eau a été retirée par lyophilisation et le produit résultant a été caractérisé par chromatographie d'exclusion stérique dans le THF. Ces analyses ont révélé une masse molaire moyenne égale à 3800 g/mol avec un indice de polymolécularité de 1,03. Ce  $\overline{M}_n$  correspond au double de celui du polymère PAA-α(2-thiényle) et suggère la formation de dimères. Ceci signifie que nous

sommes bien parvenus à coupler deux à deux, en position  $\alpha$  les unités thiophènes de la membrane. Enfin, une solution de BRP-H ( $3,3 \cdot 10^{-5}$  M) a été additionnée à celle de PAA- $\alpha$ (2-thiényl) ( $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) contenant 1% en volume d'EDOT et, le mélange a été chauffé à  $70^\circ\text{C}$  sous agitation pendant 3 jours.

La Figure III-10 représente les analyses en DLS effectuées sur le mélange PAA- $\alpha$ (2-thiényl) : EDOT en présence de BRP-H. A  $25^\circ\text{C}$  deux populations sont observées, une minoritaire avec un rayon hydrodynamique moyen de 6 nm attribué à des agrégats d'EDOT encore présents dans le milieu et une majoritaire avec un  $R_H$  moyen de 62 nm. La taille des vésicules a donc diminué si on se réfère au  $R_H$  de 70 nm obtenu en absence de BRP-H. Par ailleurs, à  $70^\circ\text{C}$ , les agrégats d'EDOT ne sont plus détectés et les vésicules mieux définies présentent un  $R_H$  moyen de 60 nm. Nous pouvons donc considérer que l'addition de l'agent oxydant a eu pour effet de comprimer la structure vésiculaire qui reste cependant sensible aux variations de température.

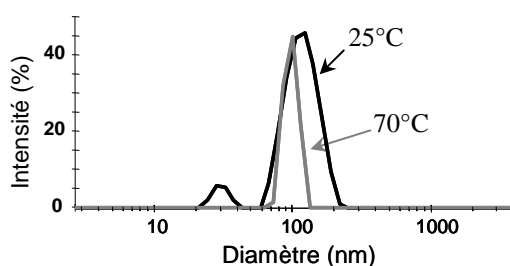


Figure III-10: Distribution de la taille en fonction de l'intensité sur le mélange PAANa<sub>23</sub>- $\alpha$ (2-thiényl) : EDOT en présence de BRP-H, à  $25^\circ\text{C}$  et à  $70^\circ\text{C}$ .

Des analyses en spectroscopie UV-visible ont été réalisées pour confirmer la présence d'EDOT polymérisé au sein de la vésicule. Cependant, la superposition des spectres de la solution de ruthénium avec celle étudiée, n'a montré que très peu d'évolution ne pouvant certifier de l'existence de PEDOT.

Ces études ne sont encore qu'une ébauche et mériteraient d'être plus amplement approfondies. L'influence de paramètres tels que la concentration en polymère, en EDOT ou en agent oxydant, la température, la durée de polymérisation, la salinité et la basicité du milieu doivent être davantage compris afin de maîtriser les différents mécanismes d'auto-assemblage. Il apparaît néanmoins qu'une seule unité thiophène en bout de chaîne de polymères hydrophiles, dans des conditions de solvant particulières, suffise à générer des microséparations de phases et créer des morphologies supramoléculaires.

Toutefois, devant la complexité du système PAA, nous avons décidé d'étudier d'autres polymères constitués d'une chaîne poly(oxyde d'éthylène) et d'une fonction EDOT terminale (PEO- $\alpha$ (EDOT)). Ces systèmes peuvent être analysés dans des conditions moins contraignantes puisqu'ils ne présentent pas d'interactions électrostatiques et qu'ils ne nécessitent pas de mise en solution particulière. Ce polymère de "nature amphiphile" a été notamment utilisé en tant que stabilisant réactif dans la polymérisation en dispersion du pyrrole ou de l'EDOT, pour l'élaboration de particules semi-conductrices dispersées en milieu aqueux. Ce travail fait l'objet de la thèse de Muhammad Mumtaz au sein de la même équipe de recherche au laboratoire.

## **II. Synthèse et auto-assemblage de poly(oxyde d'éthylène)s- $\alpha$ (EDOT)**

### **II.1. Synthèse du polymère PEO- $\alpha$ (EDOT)**

Dans cette nouvelle étude, nous avons envisagé la préparation de "tensio-actifs" PEO- $\alpha$ (EDOT), afin d'étudier leur propension à s'auto-organiser dans l'eau. La synthèse de ces polymères nécessite de synthétiser préalablement une molécule d'EDOT porteuse d'un groupement hydroxyle capable d'amorcer la polymérisation anionique de l'oxyde d'éthylène. Avant de décrire en détail les différentes étapes de la synthèse menant à ces polymères, des rappels sur le principe et le mécanisme de la polymérisation anionique seront présentés de façon sommaire.

#### **II.1.1. Polymérisation anionique**

Cette polymérisation qualifiée de "vivante" suite aux travaux effectués par Szwarc au milieu des années cinquante,<sup>7,8</sup> présente un système d'amorçage d'une efficacité totale. La durée de la création des chaînes est courte par rapport à celle de la propagation. Toutes les chaînes "naissent" et "croissent" simultanément et l'arrêt de leur croissance n'intervient que lorsque tout le monomère est consommé. Il en résulte des systèmes macromoléculaires sensiblement isométriques.

La grande réactivité des monomères hétérocycliques tel que l'oxyde d'éthylène permet d'utiliser lors de l'amorçage des bases de type KOH, moins fortes que les bases de Lewis habituellement choisies pour les monomères éthyléniques. La polymérisation anionique par ouverture de cycle des oxiranes (époxydes) est une réaction en chaîne qui fait intervenir un centre actif alcoolate selon un mécanisme de substitution nucléophile (Schéma III-9).

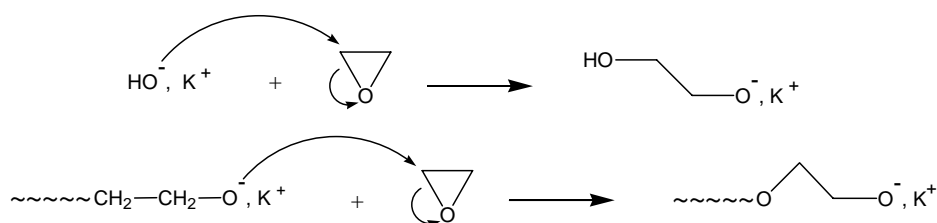


Schéma III-9: Représentation schématique de l'amorçage et de la croissance des chaînes lors de la polymérisation anionique de l'oxyde d'éthylène.

La densité électronique des centres actifs résultant de la structure des espèces propagatrices, la taille du contre-ion associé à l'espèce carbanionique, la nature du solvant et de celle d'éventuels additifs sont des paramètres déterminants dans la réactivité des centres actifs. Aussi, un même monomère peut générer des espèces propagatrices très diverses selon la nature de l'amorceur et celle du milieu environnant.

### II.1.2. Synthèse de l'amorceur EDOT- $\text{CH}_2\text{OH}$

La préparation d'amorceurs EDOT- $\text{CH}_2\text{OH}$  s'effectue en deux étapes. La formylation du 3,4-éthylènedioxythiophène nous a permis d'obtenir une fonction aldéhyde en position 2 qui a pu être ensuite réduite pour donner un alcool primaire ROH (Schéma III-10).

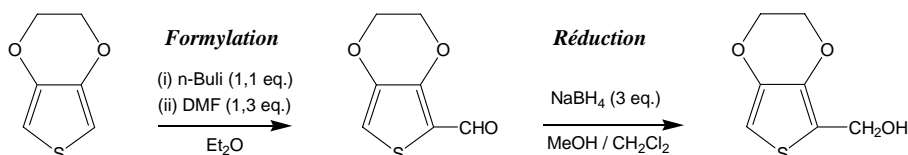


Schéma III-10: Synthèse de l'amorceur EDOT- $\text{CH}_2\text{OH}$ .

La formylation s'effectue en additionnant à froid l'EDOT traité avec du n-butyllithium (n-BuLi) dans l'éther diéthylique ( $\text{Et}_2\text{O}$ ), sur une solution de DMF. Après 20 h de réaction à température ambiante, le produit obtenu est hydrolysé et extrait à l'éther. L'EDOT-CHO a été

obtenu après une purification par chromatographie sur colonne de silice avec des rendements proches de 70%.

La réduction de la fonction aldéhyde en alcool primaire a été réalisée après un traitement de l'EDOT-CHO avec du borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) dans un mélange méthanol/dichlorométhane (50/50, v/v). Après hydrolyse et extraction au dichlorométhane, l'EDOT- $\text{CH}_2\text{OH}$  a été obtenu avec des rendements supérieurs à 80 %.

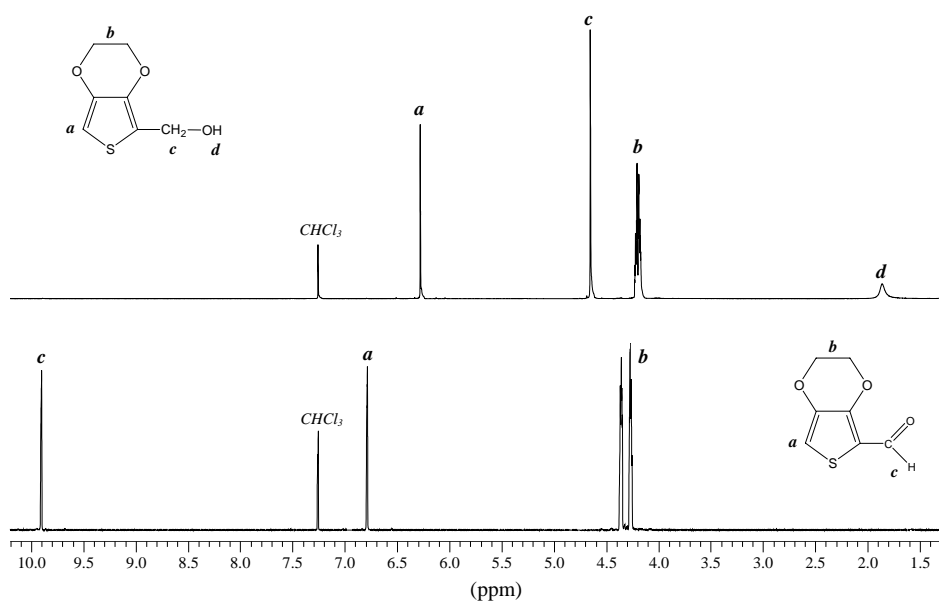


Figure III-11: Spectres RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de l'amorceur EDOT- $\text{CH}_2\text{OH}$  et de la molécule EDOT-CHO.

La structure de ces deux molécules EDOT-CHO et EDOT- $\text{CH}_2\text{OH}$  a été confirmée par RMN  $^1\text{H}$  (Figure III-11), notamment par la disparition totale du pic à 9,87 ppm relatif au proton de la fonction aldéhyde et l'apparition de pics à 4,6 et 1,86 ppm attribués respectivement à la résonance des protons des groupes  $\text{CH}_2\text{-O}$  et  $\text{OH}$ .

### II.1.3. Polymérisation de l'oxyde d'éthylène

Une série de macromonomères PEO- $\alpha$ (EDOT) de différentes masses molaires moyennes ont donc été préparés à partir de l'amorceur EDOT- $\text{CH}_2\text{OH}$  dans le THF, en présence de diphenylmethylpotassium DPMK (Schéma III-11).

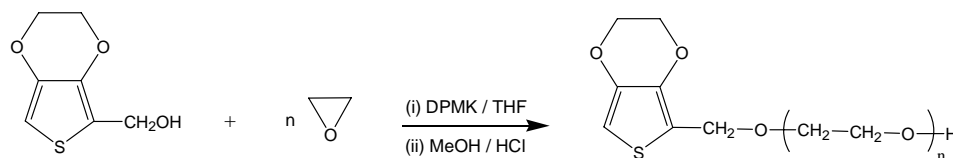


Schéma III-11: Synthèse de PEO- $\alpha$ (EDOT).

Afin de minimiser les phénomènes d'agrégation des fonctions alcoolates, les groupements hydroxyle de l'amorceur ont été partiellement (86 %) déprotonés par le DPMK. Ce défaut de DPMK n'est pas gênant car l'échange des protons entre les groupes alcoolates (espèces actives) et hydroxyle (espèces dormantes) est nettement plus rapide que la vitesse de propagation des chaînes,<sup>9,10</sup> ainsi cela n'altère en rien le mécanisme contrôlé et "vivant" de la polymérisation. Les réactions ont été laissées sous agitation pendant 72 h à 45°C, puis désactivées via l'addition d'un mélange MeOH/HCl. Les différents polymères sont ensuite purifiés par précipitation dans l'éther à froid et analysés par SEC et RMN <sup>1</sup>H.

Le Tableau III-1 rassemble les caractéristiques de quatre polymères obtenus qui ont fait l'objet d'études physico-chimiques supplémentaires.

Composition	$\frac{[\text{monomère}]}{[\text{amorceur}]}$	$\overline{M}_n$ (g/mol) à 100% de conversion	$\overline{M}_n^{SEC}$ * (g/mol)	$I_p$ *
PEO <sub>42</sub> - $\alpha$ (EDOT)	87	4 000	2 000	1,1
PEO <sub>107</sub> - $\alpha$ (EDOT)	132	6 000	4 900	1,2
PEO <sub>564</sub> - $\alpha$ (EDOT)	1 132	50 000	25 000	1,2
PEO <sub>1155</sub> - $\alpha$ (EDOT)	2 269	100 000	51 000	1,1

Tableau III-1: Polymérisation de l'oxyde d'éthylène selon différents taux de monomère ajouté, (\*) SEC: eau / étalonnage PEO.

L'efficacité de l'amorçage de la polymérisation anionique de l'oxyde d'éthylène par le précurseur EDOT-CH<sub>2</sub>OH ne semble pas totale. En effet les  $\overline{DP}_n$  expérimentaux évalués par SEC sont relativement éloignés des DP théoriques, avec des conversions en monomère comprises entre 48 à 81%. Ceci peut s'expliquer par une polymérisation lente causée par la présence d'alcoolates agrégés non réactifs. Néanmoins, au regard des indices de polymolécularité assez satisfaisants ( $\leq 1,2$ ), nous n'avons pas cherché à optimiser les conditions de polymérisation dans le cadre de cette étude.

La Figure III-12 représente le spectre RMN  $^1\text{H}$  du polymère  $\text{PEO}_{42}\text{-}\alpha(\text{EDOT})$  dans le DMSO. Les signaux localisés à 4,53 et 4,33 ppm correspondant respectivement aux protons  $\text{EDOT-CH}_2\text{-O}$  et à ceux du pont éther ( $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ) de l'EDOT, garantissent la fonctionnalité de la chaîne PEO. L'intégration relative des différents signaux permet de déterminer le degré de polymérisation de la chaîne PEO.

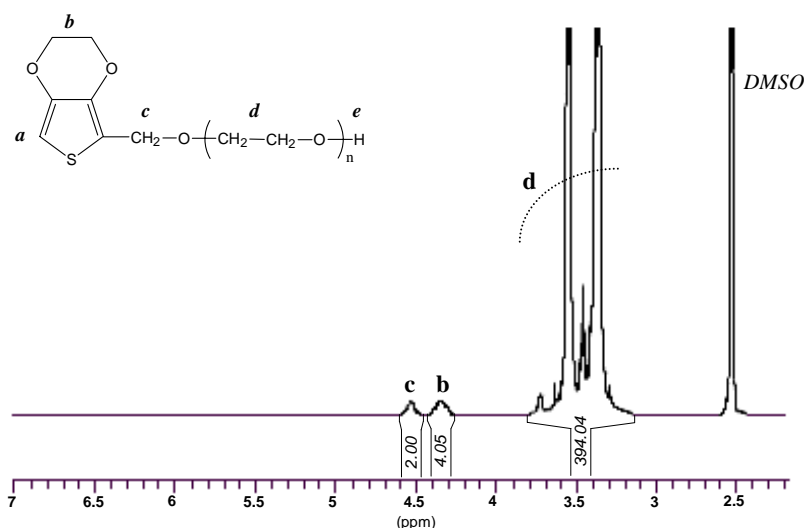


Figure III-12: Spectre RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) du polymère  $\text{PEO}_{42}\text{-}\alpha(\text{EDOT})$ .

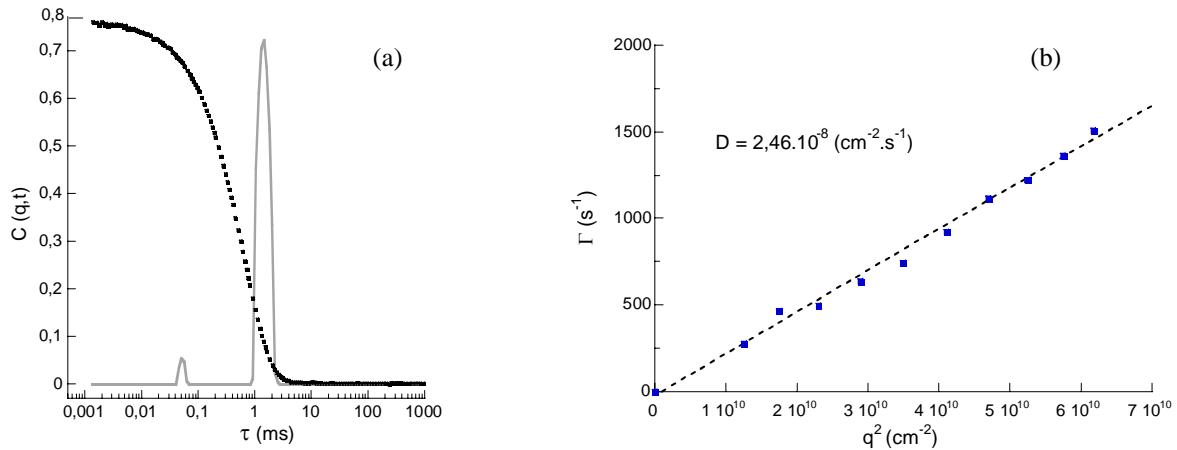
## II.2. Etude de l'auto-organisation des $\text{PEO-}\alpha(\text{EDOT})$ dans l'eau

Deux polymères  $\text{PEO-}\alpha(\text{EDOT})$  de degré de polymérisation différent ( $n = 107$  et  $564$ ) ont principalement été analysés car les systèmes avec des chaînes PEO de plus faibles masses molaires moyennes se sont révélés peu solubles dans l'eau. Toutes les solutions analysées en diffusion ont été laissées sous agitation pendant 48 h et filtrées à  $0,5 \mu\text{m}$ .

### II.2.1. Etude en diffusion dynamique de la lumière

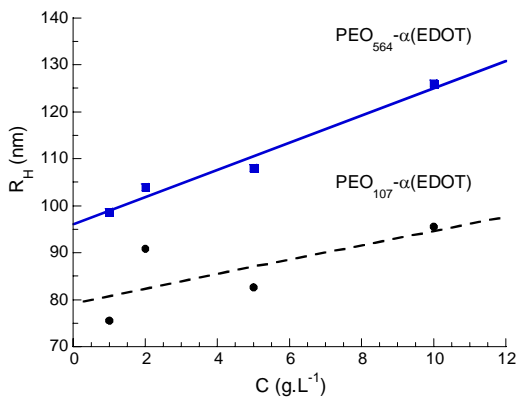
Les solutions issues de ces deux polymères ( $\text{PEO}_{107}\text{-}\alpha(\text{EDOT})$  et  $\text{PEO}_{564}\text{-}\alpha(\text{EDOT})$ ) ont été analysées en DLS et ont présenté un comportement similaire pour des concentrations comprises entre  $1$  et  $10 \text{ g.L}^{-1}$  et à plusieurs angles de diffusion  $\theta$  (de  $50$  à  $150^\circ$ ). La distribution des temps de relaxation d'une solution de  $\text{PEO}_{564}\text{-}\alpha(\text{EDOT})$  à  $1 \text{ g.L}^{-1}$  représentée sur la Figure III-13-a, montre deux populations. Celle de plus petite taille avec un rayon

hydrodynamique évalué à 4,5 nm est minoritaire et témoigne de la présence de chaînes libres. L'évolution des fréquences de relaxation en fonction de  $q^2$  sur la plus grande population a permis de déterminer les coefficients de diffusion apparents pour chaque concentration et la bonne qualité de l'ajustement linéaire indique la présence d'objets homogènes en taille (Figure III-13-b).



**Figure III-13: (a) Fonction d'auto-corrélation  $C(q,t)$  et distribution des temps de relaxation  $G(t)$  (Contin) à 90°, (b) Fréquences de relaxation en fonction de  $q^2$  pour une solution de PEO<sub>564</sub>- $\alpha$ (EDOT) ( $C = 1$  g/L).**

Les rayons hydrodynamiques après extrapolation à concentration nulle du PEO<sub>107</sub>- $\alpha$ (EDOT) et du PEO<sub>564</sub>- $\alpha$ (EDOT) dans l'eau ont été évalués respectivement à 79 nm et 96 nm (Figure III-14).



**Figure III-14: Evolution du rayon hydrodynamique apparent en fonction de la concentration en PEO- $\alpha$ (EDOT) et extrapolation à concentration nulle.**

Il semble donc que la longueur de la chaîne hydrophile ait une influence sur la taille des objets, une chaîne de PEO plus longue conduisant à des morphologies de dimension plus grande.

Des analyses en SLS restent encore à être effectuées pour déterminer le rayon de giration de chacun de ces systèmes et accéder au rapport  $R_g/R_H^0$ . Toutefois, une autre représentation



est communément adoptée dans la littérature afin de vérifier la morphologie des objets diffusants. Il s'agit de l'évolution de la fréquence de relaxation divisée par le vecteur d'onde au carré ( $\Gamma/q^2$ ) en fonction de  $q^2$ .<sup>11</sup> Cette représentation a donc été utilisée pour la solution de PEO<sub>564</sub>- $\alpha$ (EDOT) à 1 g/L (Figure III-15).

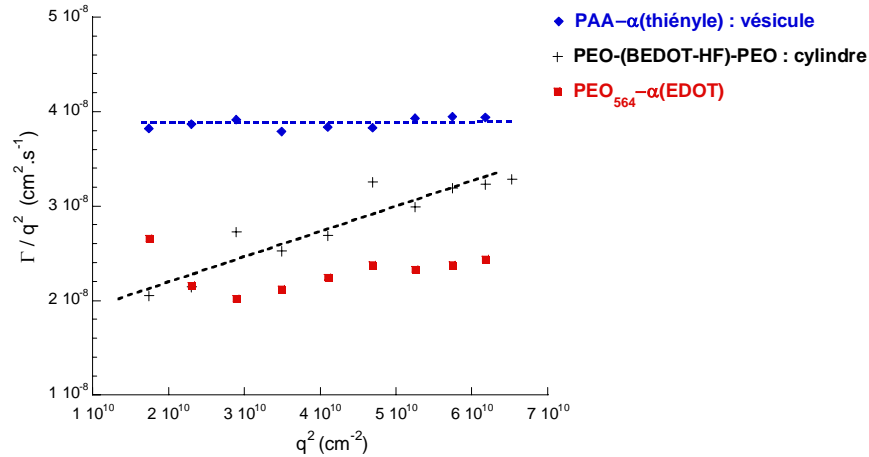


Figure III-15: Evolution de  $\Gamma/q^2$  en fonction de  $q^2$  pour le système PEO<sub>564</sub>- $\alpha$ (EDOT) (C = 1 g/L).

Elle permet simplement de montrer la dépendance du coefficient de diffusion apparent ( $D_{\text{app}} = \Gamma/q^2$ ) en fonction de l'angle. Si celui-ci ne présente aucune évolution nette en fonction de  $q^2$ , comme c'est le cas pour le PAA- $\alpha$ (2-thiényle) étudié précédemment, alors nous sommes en présence d'objets sphériques. *A contrario*, lorsque les systèmes adoptent des organisations anisotropes (de type cylindrique ou ovoïde),  $D_{\text{app}}$  varie en fonction de l'angle. Pour illustrer ce dernier cas, nous avons choisi un copolymère tribloc "flexible-rigide-flexible" constitué de chaînes PEO et d'un segment conjugué à base de fluorène et d'EDOT présentant des organisations de type cylindrique dans l'eau, cette étude faisant l'objet du prochain chapitre. Enfin, on peut supposer d'après ces deux situations que le PEO<sub>564</sub>- $\alpha$ (EDOT) en solution a un comportement qui correspondrait davantage à un auto-assemblage de nature sphérique.

### II.2.2. Etude en diffusion des neutrons aux petits angles

Des analyses ont été ensuite menées en SANS afin de mieux définir les agrégats formés par les systèmes PEO- $\alpha$ (EDOT) en solution dans l'eau. La Figure III-16 représente le profil de l'intensité diffusée en fonction de l'angle pour une solution du polymère PEO<sub>564</sub>- $\alpha$ (EDOT)

à 20 g/L. Bien que peu définie, l'évolution de l'intensité en  $q^{-2}$  et  $q^{-4}$  suggère une organisation de type vésiculaire. Les caractéristiques structurales des objets diffusants difficiles à déterminer *via* l'ajustement du spectre expérimental avec un facteur de forme théorique, d'autres études en microscopie électronique ont été réalisées.

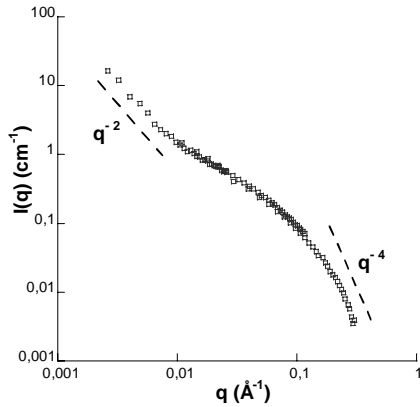


Figure III-16: Profil de l'intensité diffusée  $I(q)$  en SANS d'une solution à  $20 \text{ g.L}^{-1}$  du polymère  $\text{PEO}_{564}\text{-}\alpha(\text{EDOT})$  dans  $\text{D}_2\text{O}$ .

### II.2.3. Analyses en TEM

La préparation des échantillons consiste à déposer une goutte de la solution de polymère sur une grille en cuivre recouverte d'une membrane FORMVAR et à "pomper" l'excès de solvant à l'aide d'un papier absorbant.

Les analyses des solutions de polymères dans l'eau à 20 g/L ont révélé des morphologies sphériques en accord avec les précédentes études (Figure III-17-a et b). Ces objets montrent une distribution assez polymétrique, avec des rayons compris entre 44 nm et 84 nm. Il est aussi difficile, d'après ces images TEM présentant une densité électronique assez homogène, d'observer des structures vésiculaires. Néanmoins, il est important de noter que la largeur de la membrane vésiculaire constituée *a priori* de deux unités EDOT (Schéma III-8) ne peut apporter suffisamment de contraste. De plus la présence majoritaire d'objets avec des rayons de 80 nm corrobore les résultats obtenus en diffusion de la lumière.

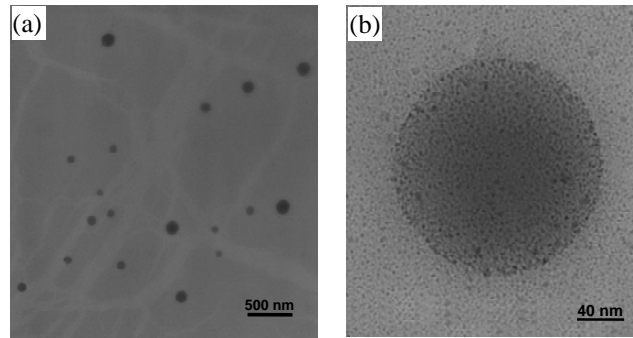
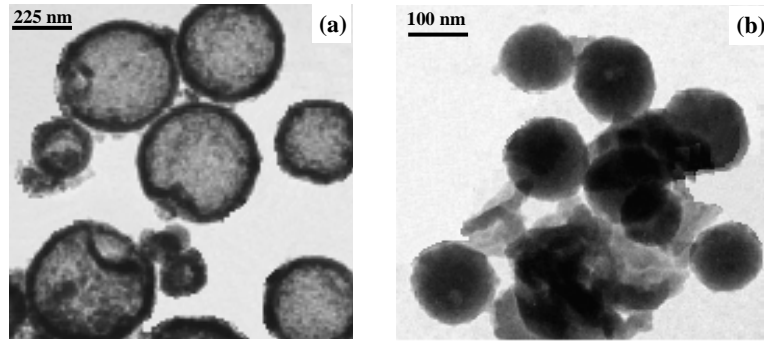


Figure III-17: Images TEM de solutions de PEO<sub>564</sub>- $\alpha$ (EDOT) dans l'eau à 20 g/L.

### II.3. Synthèse de particules semi-conductrices par polymérisation en dispersion

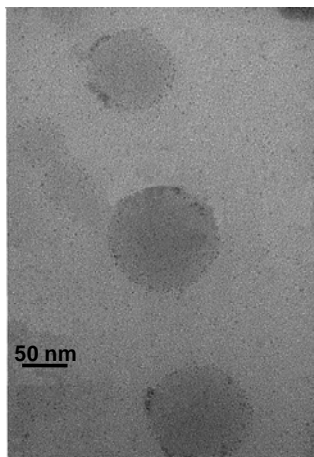
Les différents PEO- $\alpha$ (EDOT) synthétisés ont été utilisés comme stabilisants pour la préparation de particules de poly(3,4-éthylènedioxythiophène).<sup>12</sup> Cette nouvelle démarche a pour but de faciliter la mise en œuvre des polymères conjugués en les obtenant directement sous la forme de particules stabilisées. Plusieurs groupes se sont déjà intéressés à la synthèse de dispersions stables de PEDOT dans l'eau, en utilisant comme stabilisant soit le poly(acide *p*-sulfonique styrène)<sup>13</sup> soit du sulfonate de dodecylbenzène de sodium<sup>14</sup>. Contrairement à cette étude, et de façon similaire à des travaux de Armes<sup>15</sup> sur les polypyrrole, l'idée est ici de faire réagir le stabilisant lors de la polymérisation par le biais de son unité EDOT pour avoir un meilleur contrôle sur la taille des particules. Cette étude ne faisant pas totalement partie de mon travail de thèse, nous nous limiterons à décrire brièvement les principaux aspects de cette synthèse.

La polymérisation a été réalisée en additionnant un agent oxydant tels le persulfate d'ammonium ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) ou le *p*-toluènesulfonate de fer (Fe(III)(OTs)<sub>3</sub>), sur un mélange eau/méthanol (2/3) (v/v) qui a été choisi pour faciliter la mise en solution des stabilisants PEO- $\alpha$ (EDOT) avec le monomère EDOT. Le mélange réactionnel a été laissé sous agitation pendant 72 h à température ambiante. Les particules de PEDOT ont été ensuite lavées avec des mélanges eau/méthanol par des cycles de centrifugation et de re-dispersion afin d'éliminer toutes traces de matériaux inorganiques. Des particules, ainsi que des vésicules ont été ainsi obtenues avec des diamètres allant de 100 à 500 nm (Figure III-18) et pouvant atteindre des conductivités de  $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ .



**Figure III-18:** Images TEM de particules de PEDOT préparées avec le stabilisant (a) PEO<sub>564</sub>-α(EDOT) ou (b) PEO<sub>1155</sub>-α(EDOT), à température ambiante et en utilisant du (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> comme agent oxydant.

La formation de vésicules bien que surprenantes dans ces conditions de réaction "one-pot", peuvent résulter des fortes propriétés associatives des PEO-α(EDOT) et de la polymérisation de l'EDOT au niveau de la membrane qui a dû se faire dans un second temps. Des analyses en TEM ont donc été réalisées sur les systèmes PEO<sub>564</sub>-α(EDOT) en solution dans les mêmes conditions de solvant et de concentration qu'utilisées pour la polymérisation en dispersion (Figure III-19).



**Figure III-19:** Images TEM d'une solution de PEO<sub>564</sub>-α(EDOT) dans le mélange eau/méthanol (2/3) à 10 g/L.

Des morphologies de type sphériques similaires à celles observées dans l'eau ont été observées avec des rayons moyens de 60 nm. Des structures de type vésiculaire peuvent être là encore envisagées suggérant que les propriétés auto-associatives des PEO-α(EDOT) gouvernent en grande partie les processus de polymérisation des molécules EDOT.

### **III. Conclusion**

L'étude des polymères hydrophiles fonctionnels PAA- $\alpha$ (2-thiényle) et PEO- $\alpha$ (EDOT), de taille et de nature distinctes nous a permis d'évaluer la capacité de ces systèmes à s'auto-organiser en solution aqueuse et d'envisager de les utiliser comme stabilisants réactifs pour la conception de particules semi-conductrices.

Tout d'abord, la synthèse des polymères PAA- $\alpha$ (2-thiényle) a été réalisée par polymérisation radicalaire par transfert d'atome de l'acrylate de *t*-butyle suivie d'une étape d'hydrolyse. Ce système polyélectrolyte présente quelques inconvénients en raison de la présence d'interactions électrostatiques qui trouble les processus d'auto-assemblage dans l'eau. Cependant, l'ajout de soude et de chlorure de sodium a permis une meilleure solubilisation des PAA- $\alpha$ (2-thiényle) qui ont pu s'organiser sous la forme de vésicules. L'élaboration de vésicules semi-conductrices via l'addition et la polymérisation d'EDOT au sein de ces structures n'est encore qu'à son début et demande à être optimisée.

Parallèlement, la synthèse de polymères PEO- $\alpha$ (EDOT) par polymérisation anionique de l'oxyde d'éthylène a rendu plus accessible l'étude des propriétés associatives dans l'eau de ces systèmes amphiphiles. Des morphologies de nature vésiculaire sont à nouveau observées. Par ailleurs, la polymérisation en dispersion d'EDOT en présence de ces agents stabilisants en milieu alcoolique a permis d'obtenir des particules ou des vésicules assez bien définies présentant de bonnes conductivités électriques ( $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ ).

### Références:

- (1) Q. Ma; Wooley, K. L. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38, 4805.
- (2) Leisner, D.; Imae, T. *J. Phys. Chem. B.* **2003**, 107, 13158.
- (3) Groenewegen, W.; Egelhaaf, S. U.; Lapp, A.; van der Maarel, J. R. C. *Macromolecules* **2000**, 33, 3283.
- (4) Glatter, O., The inverse scattering problem in small angle scattering. In *Neutrons, X-rays and light: scattering methods applied to soft condensed matter*, Eds. Linder, P.; Zemb, T., Elsevier: North-Holland, **2002**; p 73.
- (5) Vriezema, D. M.; Hoogboom, J.; Velonia, K.; Takazawa, K.; Christianen, P. C. M.; Maan, J. C.; Rowan, A. E.; Nolte, R. J. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 772.
- (6) Sullivan, B. P.; Salmon, D. J.; Meyer, T. J.; Peedin, J. *Inorg. Chem.* **1979**, 18, (12), 3369.
- (7) Szwarc, M. *Nature* **1956**, 178, 1168.
- (8) Szwarc, M.; Levy, M.; Milkovich, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2656.
- (9) Flory, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 1561.
- (10) Feng, X.-S.; Taton, D.; Chaikof, E. L.; Gnanou, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10956.
- (11) Huang, H.; Hoogenboom, R.; Leenen, M. A. M.; Guillet, P.; Jonas, A. M.; Schubert, U. S.; Gohy, J.-F. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3784.
- (12) Mumtaz, M.; de Cuendias, A.; Putaux, J.-L.; Cloutet, E.; Cramail, H. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, 27, 1446.
- (13) F. Louwet; L. Groenendaal; J. Dhaen; J. Manca; J.V. Luppen; E. Verdonck; Leenders, L. *Synth. Met.* **2003**, 115, 135.
- (14) S.-G. Oh; S.-S. Im. *Curr. Appl. Phys.* **2002**, 2, 273.
- (15) Simmons, M. R.; Chaloner, P. A.; Armes, S. P.; Greaves, S. J.; Watts, J. F. *Langmuir* **1998**, 14, 611.

---

---

## **Chapitre IV :**

*Synthèse et auto-assemblage dans l'eau de  
copolymères triblocs à base  
d'EDOT et de dihexylfluorène*

---

---





## SOMMAIRE

<b>I. Synthèse et étude des propriétés optiques des différents blocs conjugués</b>	<b>128</b>
<b>I.1. Synthèse des différents blocs conjugués</b>	<b>128</b>
I.1.1. Synthèse du segment conjugué BEDOT-HF	128
I.1.1.1. Préparation du 9,9-di- <i>n</i> -hexylfluorène dibromé	129
I.1.1.2. Préparation du 3,4-éthylènedioxythiophène monostanné	129
I.1.1.3. Réaction de Stille	130
I.1.2. Synthèse du segment conjugué (BEDOT-HF)-dicarboxaldéhyde	132
I.1.3. Synthèse du segment conjugué (BEDOT-HF)-di(acrylate d'éthyle)	133
<b>I.2. Etude comparative sur les propriétés optiques des différents blocs conjugués</b>	<b>136</b>
I.2.1. Analyse des propriétés optiques	136
I.2.2. Analyse en voltampérométrie cyclique	138
I.2.3. Elaboration et caractérisation des OLEDs	141
<b>II. Synthèse des copolymères à blocs</b>	<b>145</b>
<b>II.1. Synthèse du copolymère PEO-(BEDOT-HF)-PEO par voie anionique (copolymère 1)</b>	<b>145</b>
II.1.1. Préparation de l'amorceur (BEDOT-HF)-dihydroxyle	146
II.1.2. Polymérisation anionique de l'oxyde d'éthylène	147
II.1.3. Analyse des propriétés d'absorbance et d'émission en solution	149
<b>II.2. Synthèse de copolymères issus d'un "couplage imine" avec des segments flexibles PEO ou P(EO-<i>r</i>-PO) (copolymères 2 et 3)</b>	<b>151</b>
II.2.1. Synthèse du copolymère 2; PEO <sub>12</sub> -NH-CH <sub>2</sub> -(BEDOT-HF)-CH <sub>2</sub> -NH-PEO <sub>12</sub>	151
II.2.1.1. Préparation du polymère PEO-NH <sub>2</sub>	151
II.2.1.2. Synthèse du copolymère 2	154
II.2.2. Synthèse du copolymère 3; P(EO- <i>r</i> -PO)-NH-CH <sub>2</sub> -(BEDOT-HF)-CH <sub>2</sub> -NH-P(EO- <i>r</i> -PO)	157
II.2.3. Analyse des propriétés d'absorbance et d'émission en solution	159
<b>II.3. Synthèse du copolymère PEO-OOC-CH=CH-(BEDOT-HF)-CH=CH-COO-PEO (copolymère 4)</b>	<b>161</b>
II.3.1. Synthèse du BEDOT-HF di(acide acrylique)	161
II.3.2. Synthèse du copolymère 4 par estérification	162
II.3.3. Analyse des propriétés d'absorbance et d'émission en solution	164
<b>III. Auto-assemblage dans l'eau des copolymères triblocs</b>	<b>166</b>
<b>III.1. Etude en diffusion de la lumière</b>	<b>166</b>
III.1.1. Mise en solution	167
III.1.2. Etude des différents systèmes en DLS	167
III.1.3. Etude des différents systèmes en SANS	169
<b>III.2. Analyse en AFM</b>	<b>172</b>
III.2.1. Copolymères 2 et 3	173
III.2.2. Copolymère 4	175
<b>III.3. Analyse en cryo-TEM</b>	<b>176</b>
<b>IV. Conséquences de l'auto-assemblage sur les propriétés optiques</b>	<b>177</b>
IV.1. Analyses en spectroscopie UV-visible	177
IV.2. Analyses en spectroscopie de fluorescence	180
<b>V. Conclusion</b>	<b>181</b>

De nouveaux copolymères triblocs "rigide-flexible" de structure bien définie et constitués d'un segment central rigide conjugué, ont été élaborés dans le but d'étudier leur propension à s'auto-organiser dans l'eau et d'améliorer les propriétés optiques des matériaux jusque-là obtenus. Il nous a paru attractif de construire un bloc central conjugué à partir de motifs EDOT et alkylfluorène. Ce type d'association a déjà été réalisé pour l'élaboration de matériaux à propriétés d'électroluminescences.<sup>1-6</sup> En effet, le PEDOT et ses dérivés sont des polymères de faible gap,<sup>7,8</sup> présentant d'excellentes propriétés d'électrochromisme<sup>9,10</sup> et de photoluminescence.<sup>11</sup> Par ailleurs, les poly(alkylfluorène)s connus pour émettre dans le bleu, permettent une meilleure mise en forme de ces segments  $\pi$ -conjugués et apportent aussi une plus grande mobilité des trous ainsi qu'une bonne stabilité thermique et photonique. Nous avons ainsi synthétisé la molécule bis(3,4-éthylènedioxythiophène)-9,9-di-*n*-hexylfluorène que l'on notera par commodité BEDOT-HF.

La molécule conjuguée BEDOT-HF a été synthétisée puis fonctionnalisée selon différentes voies afin d'utiliser ses fonctions terminales soit pour amorcer la polymérisation anionique par ouverture de cycle de l'oxyde d'éthylène soit pour réagir avec des chaînes réactives de PEO ou de poly(oxyde d'éthylène-*r*-oxyde de propylène) (P(EO-*r*-PO)) par réaction de couplage. Avant de discuter des voies de synthèse de chaque copolymère, nous décrirons la synthèse de la molécule bis(3,4-éthylènedioxythiophène)-9,9-di-*n*-hexylfluorène et des différents segments conjugués obtenus. L'influence de la fonctionnalisation de la molécule BEDOT-HF sur les propriétés optiques des segments rigides conjugués a préalablement été étudiée et nous a permis d'apprécier leurs performances en diodes électroluminescentes.

## **I. Synthèse et étude des propriétés optiques des différents blocs conjugués**

### **I.1. Synthèse des différents blocs conjugués**

#### **I.1.1. Synthèse du segment conjugué BEDOT-HF**

L'idée est de coupler deux molécules EDOT à une molécule de fluorène possédant deux chaînes hexyle en position 9 pour apporter de la solubilité. Ce couplage peut être réalisé par bien des méthodes qui ont été énumérées dans la partie bibliographique de ce manuscrit. La réaction de Stille s'est avérée plus facile à mettre en oeuvre et plus efficace en comparaison au couplage de Grignard catalysé au chlorure de nickel(II) qui a conduit à des rendements peu satisfaisants. Rappelons que le couplage de Stille est très utilisé pour le "design" de molécules, d'oligomères ou de polymères conjugués originaux présentant des propriétés opto-électroniques modulables.<sup>12-15</sup> Cette synthèse nous a demandé dans un premier temps de préparer les différents réactifs, c'est-à-dire le 9,9-di-*n*-hexylfluorène dibromé et l'EDOT monostanné.

#### 1.1.1.1. Préparation du 9,9-di-*n*-hexylfluorène dibromé

La préparation du 9,9-di-*n*-hexylfluorène dibromé a consisté à faire réagir un grand excès de 1-bromohexane sur du 2,7-dibromofluorène dans un mélange de toluène et d'une solution aqueuse de soude, en présence de chlorure de tétrabutylammonium qui agit ici en tant que catalyseur de transfert de phase (Schéma IV-1).<sup>16</sup> Des lavages à l'eau et des purifications par distillation et sur colonne chromatographique de gel de silice ont permis d'obtenir le produit souhaité de façon quantitative. La structure de la molécule a été ensuite confirmée par RMN <sup>1</sup>H (Figure IV-2).

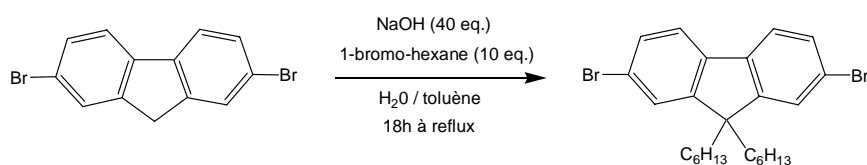


Schéma IV-1: Synthèse du 9,9-di-*n*-dihexylfluorène.

#### 1.1.1.2. Préparation du 3,4-éthylènedioxythiophène monostanné

Le 2-triméthylétain-3,4-éthylènedioxythiophène a été synthétisé par stannation de l'EDOT à l'équivalence avec du chlorure de triméthylétain en présence de *n*-BuLi dans le THF (Schéma IV-2). Le dérivé est obtenu avec des rendements de 71 % après cristallisation dans l'hexane. La structure de la molécule a été confirmée par RMN <sup>1</sup>H (Figure IV-2).

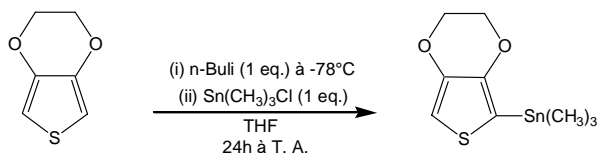


Schéma IV-2: Synthèse de l'EDOT-Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

Il est important de noter que l'addition de *n*-BuLi sur l'EDOT a été réalisée dans des conditions diluées ([EDOT] = 8,8.10<sup>-2</sup> M), de manière à éviter la formation de dérivé distanné, et à -78°C car les espèces lithiées sont peu stables dans les solvants polaires. Ces dernières peuvent conduire à des réactions de clivage avec les groupements éthers et ainsi à la formation d'alcène et d'alkoxyde de lithium, comme il est illustré pour le THF (Schéma IV-3).<sup>17</sup>

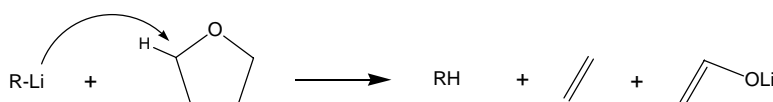


Schéma IV-3: Réactivité des espèces lithiées vis-à-vis du THF pour des températures supérieures à -60°C.

#### 1.1.1.3. Réaction de Stille

Le BEDOT-HF a été synthétisé en additionnant 2,2 eq. d'EDOT stanné sur le 9,9-di-*n*-hexylfluorène dibromé (1 eq.) en présence d'une quantité catalytique de tetrakis-(triphenylphosphine)-palladium(0) (Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) (Schéma IV-4).

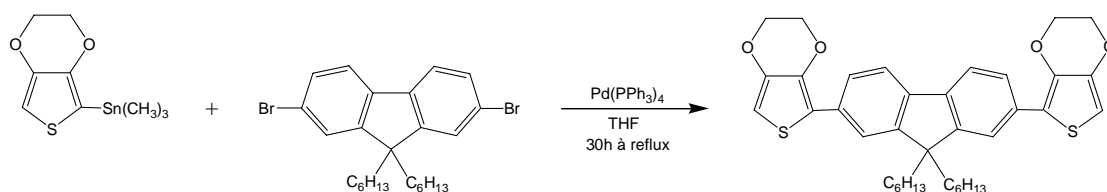


Schéma IV-4: Synthèse de la molécule BEDOT-HF.

Le produit a été purifié tout d'abord sur colonne chromatographique de gel de silice avec un éluant à base d'hexane et d'acétate d'éthyle (90/10) (v/v), puis cristallisé dans l'hexane sous la forme d'"oursins" jaunes (Figure IV-1). Le BEDOT-HF a été obtenu avec des rendements de 70% après purification.



Figure IV-1: Photo de "cristaux" de BEDOT-HF dans l'hexane.

La Figure IV-2 représente le spectre RMN  $^1\text{H}$  de la molécule BEDOT-HF ainsi que la superposition des spectres RMN  $^1\text{H}$  des molécules dont il est issu.

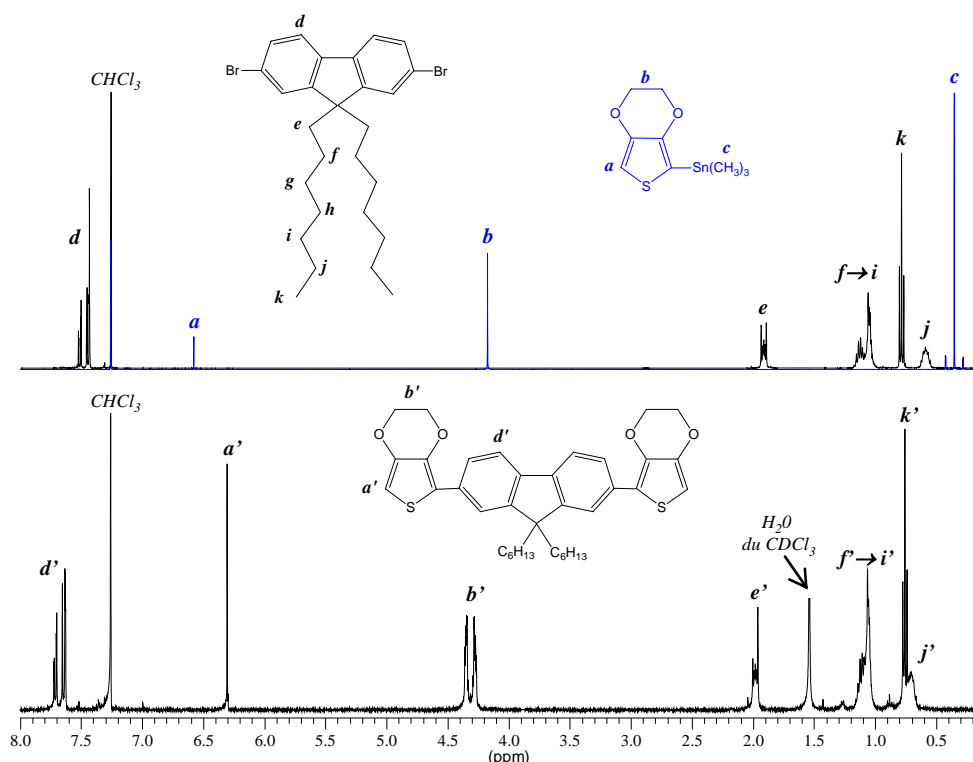


Figure IV-2: Spectres RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de la molécule BEDOT-HF et des composés dont elle est issue.

La disparition totale du signal relatif aux groupes méthyle de l'étain ( $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ) à 0,35 ppm ainsi que le déplacement d'autres signaux, de 6,58 à 6,31 ppm pour le proton aromatique de l'EDOT et de 4,17 à 4,28-4,35 ppm pour les protons du pont éther ( $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ ), confirment l'obtention du segment BEDOT-HF.

Des analyses en spectroscopie de masse ont été réalisées au Centre d'Etude Structurale et d'Analyse des Molécules Organiques (CESAMO, Bordeaux) selon une technique d'ionisation par électrospray (ESI). Cette méthode permet d'analyser de façon qualitative et quantitative des mélanges ou des produits purs non thermolabiles et de masse inférieure à 650 g/mol. Cette étude a montré une population majoritaire avec une valeur de  $m/Z$  égale à 614,4 (Figure IV-3)

corroborant les résultats obtenus en RMN  $^1\text{H}$ , même si quelques impuretés semblent encore présentes dans le milieu.

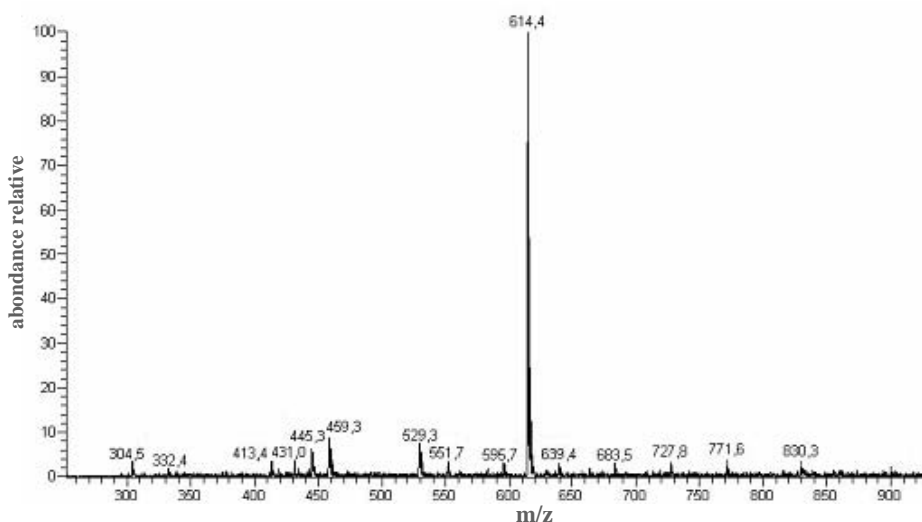


Figure IV-3: Spectre ESI de la molécule BEDOT-HF.

Cette première étape dans le processus global de synthèse des copolymères triblocs, nous a permis d'obtenir un segment conjugué constitué deux unités EDOT situées de part et d'autre du dihexylfluorène, susceptible d'être modifié chimiquement. La première fonctionnalisation a consisté à greffer deux groupes carboxaldéhyde de part et d'autre de la molécule BEDOT-HF pour former le BEDOT-HF dicarboxaldéhyde, appelé (BEDOT-HF)-diCHO pour plus de commodité.

### I.1.2. Synthèse du segment conjugué (BEDOT-HF)-dicarboxaldéhyde

L'étape de formylation a été réalisée en additionnant à  $-78^\circ\text{C}$  un excès de *n*-BuLi sur le BEDOT-HF en solution dans le THF, puis du DMF a été ajouté au bout d'une heure de réaction à cette même température (Schéma IV-5). Le (BEDOT-HF)-diCHO a été obtenu après une purification par chromatographie sur colonne de silice avec des rendements proches de 80%.

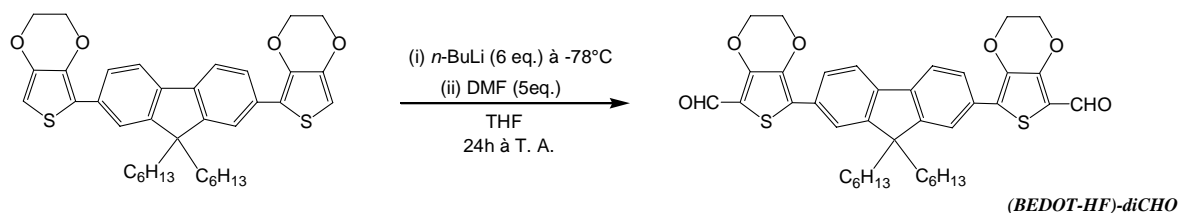


Schéma IV-5: Synthèse du composé BEDOT-HF dicarboxaldéhyde.

La structure du produit a été confirmée en RMN  $^1\text{H}$  (Figure IV-4) notamment par la disparition totale du signal à 6,31 ppm relatif au proton aromatique du groupe EDOT et l'apparition du signal à 9,95 ppm correspondant au proton des fonctions aldéhyde. De même le massif caractéristique des protons du pont éther ( $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ ) s'est déplacé de 4,28-4,35 ppm vers 4,42-4,47 ppm.

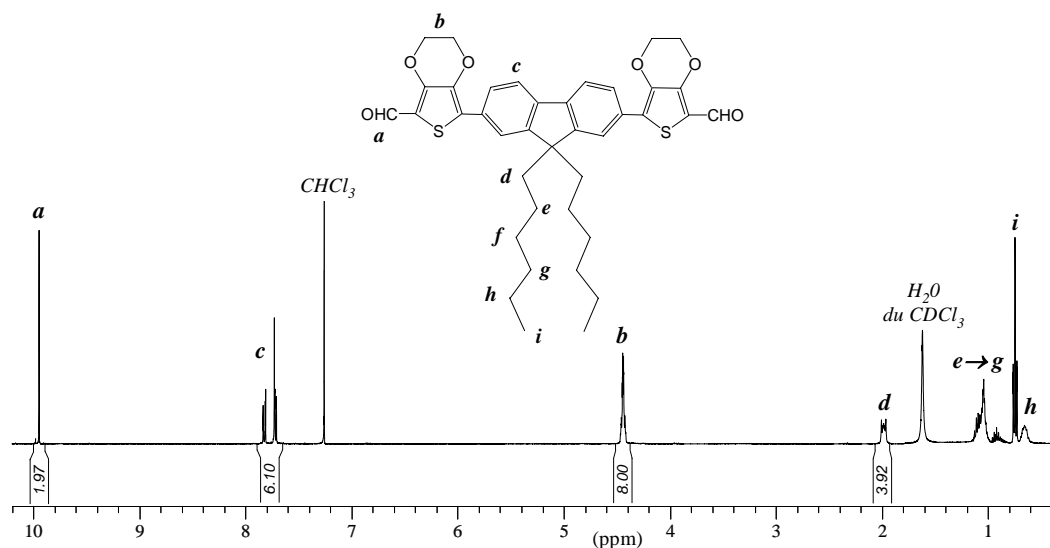


Figure IV-4: Spectres RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de la molécule BEDOT-HF dicarboxaldéhyde.

Afin d'évaluer l'importance que peut avoir la présence supplémentaire de deux doubles liaisons sur les propriétés optiques des matériaux, nous avons finalement envisagé de modifier légèrement la structure du bloc rigide.

### I.1.3. Synthèse du segment conjugué (BEDOT-HF)-di(acrylate d'éthyle)

Notre objectif a donc été de rajouter deux doubles liaisons sur la brique BEDOT-HF afin d'obtenir un bloc rigide avec une longueur de conjugaison plus importante. La réaction de

Wittig nous a alors semblée adaptée à cette démarche. En effet, plusieurs groupes ont déjà montré l'utilisation de cette méthode comme étant une voie de synthèse très efficace dans l'élaboration de systèmes conjugués bien définis.<sup>18-20</sup>

La réaction de Wittig est un cas particulier des additions nucléophiles. Précisément, il s'agit de l'addition d'un ylure de phosphore (phosphorane) sur un composé carbonylé (aldéhydes et cétones) pour conduire à des composés éthyléniques (Schéma IV-6). Cette voie de synthèse offre d'assez bons rendements qui s'expliquent thermodynamiquement par la formation de l'oxyde de triphénylphosphine possédant une liaison P=O de forte énergie (de l'ordre de 535 K.J<sup>-1</sup>). La première étape de la réaction consiste en l'addition nucléophile de l'ylure de phosphore sur la liaison C=O qui produit un composé appelé bétaine de phosphore. Cette dernière se cyclise alors pour donner un composé intermédiaire, l'oxaphosphéthane qui va à nouveau se réarranger pour former l'alcène et l'oxyde de triphénylphosphine.

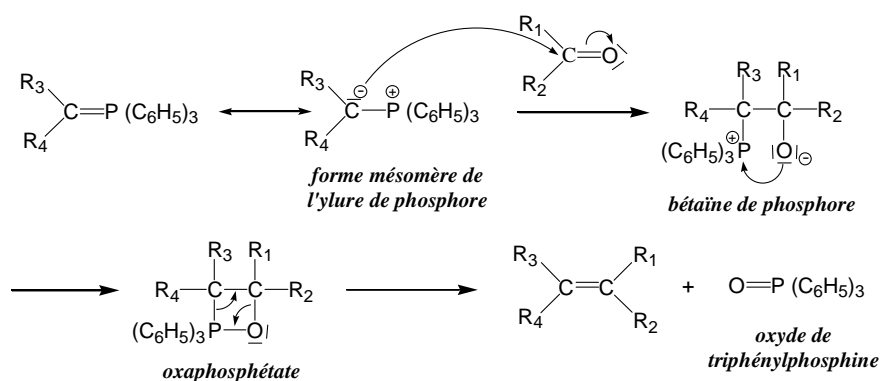


Schéma IV-6: Représentation schématique de la réaction de Wittig.

Ainsi, nous avons fait réagir la molécule (BEDOT-HF)-diCHO avec un excès de triphénylphosphorane de carbéthoxyméthylène ( $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCO}_2\text{Et}$ ) dans le xylène (Schéma IV-7). Le composé diacrylate d'éthyle a été ainsi obtenu avec 90% de rendement après avoir été purifié sur une colonne de gel de silice avec un mélange d'éluant à base de toluène et d'acétate d'éthyle.



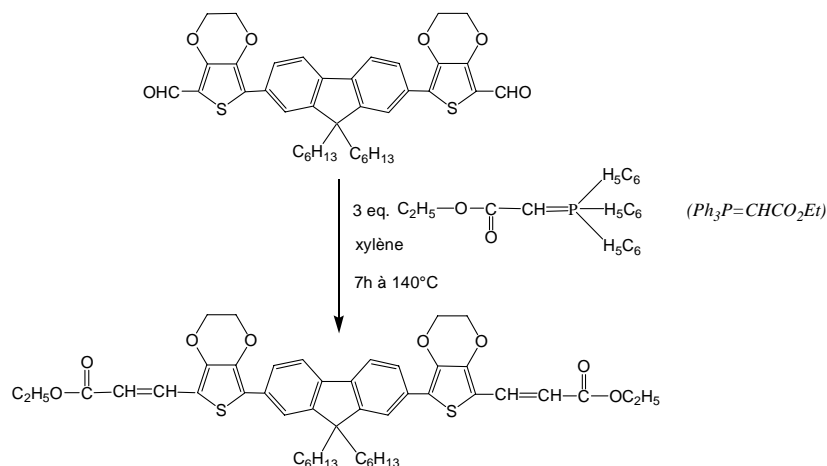


Schéma IV-7: Synthèse de la molécule (BEDOT-HF)-di(CH=CH-COOEt).

La nouvelle molécule (BEDOT-HF)-di(CH=CH-COOEt) a été analysée en RMN  $^1\text{H}$  afin de vérifier sa structure (Figure IV-5).

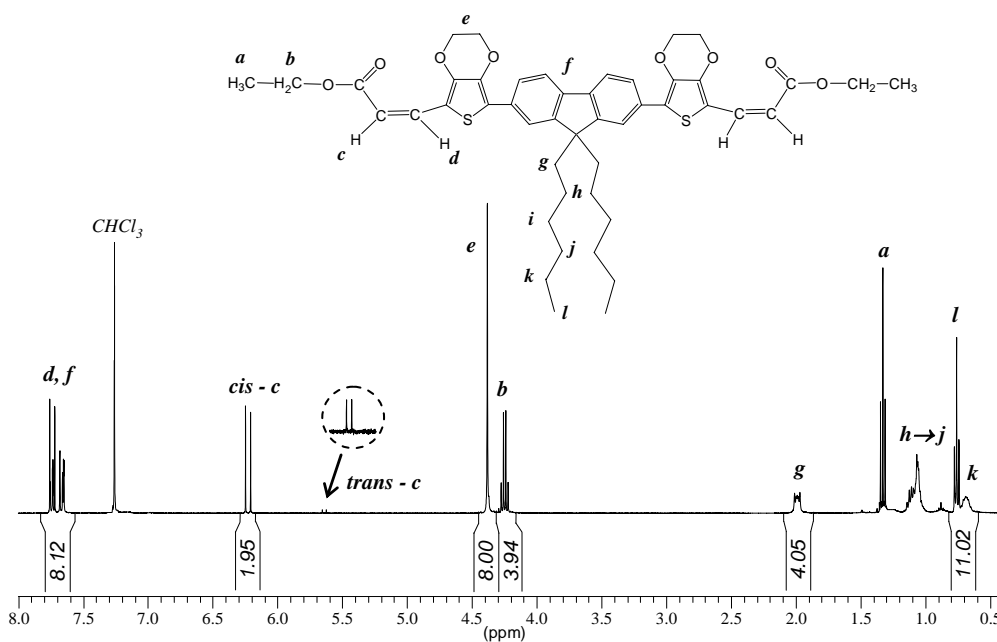


Figure IV-5: Spectres RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) du bloc conjugué après réaction de Wittig.

Tous les pics caractéristiques du produit attendu ont été distinctement observés. Les deux doublets localisés à 6,2 et 5,6 ppm sont relatifs au proton du groupe  $\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}$ . En comparant ces signaux obtenus à ceux évalués par un logiciel de simulation des déplacements chimiques (HNMR Predictor), il apparaît que c'est la forme cis qui est largement majoritaire.

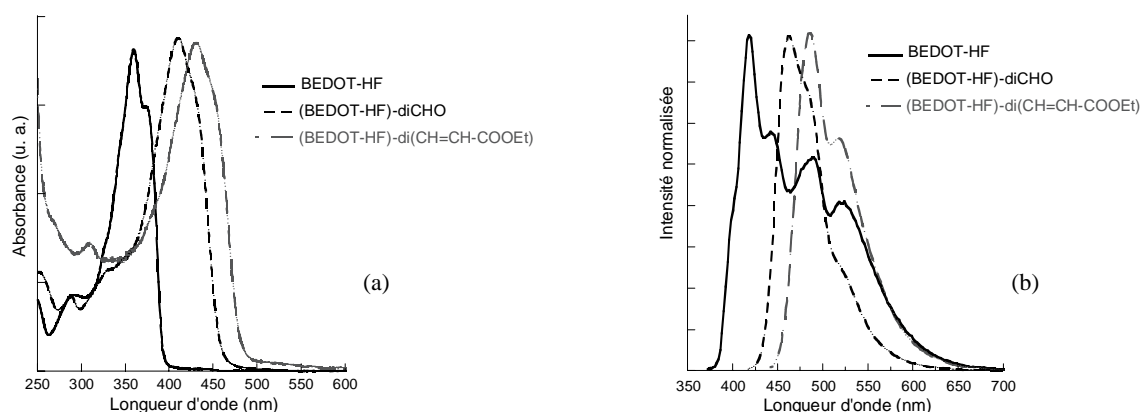
Les propriétés optiques de ces trois molécules ainsi obtenues, le BEDOT-HF, son dérivé dicarboxaldéhyde et di(acrylate d'éthyle), ont été par la suite étudiées.

## I.2. Etude comparative sur les propriétés optiques des différents blocs conjugués

Notre objectif a été d'évaluer l'influence de l'augmentation de la longueur de conjugaison sur les propriétés optiques du bloc conjugué initial BEDOT-HF. Ainsi, BEDOT-HF, (BEDOT-HF)-di(CH=CH-COOEt) et le composé intermédiaire (BEDOT-HF)-diCHO ont été analysés en spectroscopie UV-visible à l'état solide et en voltampérométrie cyclique afin de déterminer leur gap optique ou électrochimique et de comparer leurs propriétés d'électroluminescence pour des applications en OLED.

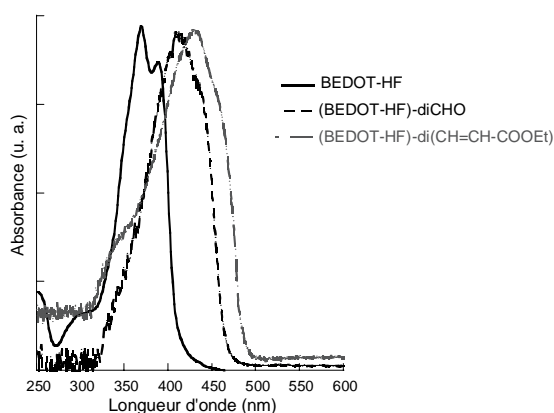
### I.2.1. Analyse des propriétés optiques

Les spectres d'absorption et d'émission des trois molécules en solution dans le chloroforme ( $10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>) sont rassemblés dans les Figures IV-6-a et IV-6-b. Les trois composés présentent des spectres similaires en UV-visible (Figure IV-6-a) avec cependant un déplacement du maximum d'absorption (transition  $\pi$ - $\pi^*$ ) vers les plus basses énergies (de 359 nm à 430 nm) après chaque étape de fonctionnalisation, en accord avec une augmentation de l'effet de conjugaison. Concernant les analyses en fluorescence (Figure IV-6-b), cette même évolution est respectée avec des maxima d'émission compris entre 429 et 486 nm présentant une structure vibrationnelle marquée. Par ailleurs, la structure spectrale de chacun des composés recouvrant une large gamme spectrale conduit à des émissions dans le vert pour les molécules dicarboxaldéhyde et di(acrylate d'éthyle). Toutefois, dans le cas de la molécule BEDOT-HF, les deux premières bandes du spectre à 418 nm et 440 nm correspondent également à des niveaux d'énergie vibrationnelle espacés de 0,15 eV. La première bande à 418 nm est caractéristique de la transition du niveau 0 de l'état excité au niveau 0 de l'état fondamental et la seconde à 440 nm, de la transition du niveau 1 de l'état excité au niveau 0 de l'état fondamental. Cependant, les deux autres bandes à 489 et 521 nm pourraient provenir d'une autre population due à la formation d'agrégats ou à une dégradation de la molécule. Les dérivés à base d'EDOT sont en effet connus pour leur grande instabilité à la lumière conduisant à des processus de photo-oxydation.<sup>21</sup> Cette instabilité sera notamment discutée ultérieurement. La large gamme spectrale provoquée par l'excitation de la molécule a conduit à une émission dans le bleu pâle.



**Figure IV-6: Spectres d'absorption (a) et de fluorescence (b) des molécules BEDOT-HF, (BEDOT-HF)-diCHO et (BEDOT-HF)-di(CH=CH-COOEt) en solution dans le chloroforme (C = 0,01 g/L).**

Des films des molécules d'environ 50 nm d'épaisseur, ont été ensuite préparés par évaporation thermique sous vide ( $10^{-6}$  bar) pour être analysés en UV-visible (Figure IV-7). Pour le composé BEDOT-HF, le pied du pic et le maximum d'absorption sont déplacés vers le rouge respectivement d'environ 21 nm et de 10 nm, en comparaison à celui obtenu en solution. Un tel effet bathochrome peut s'expliquer par une augmentation de l'effet de conjugaison du système lié la formation d'agrégats induite par l'empilement et l'étirement des squelettes conjugués *via* des interactions intermoléculaires favorisant une organisation coplanaire des cycles aromatiques. Curieusement pour la molécule (BEDOT-HF)-di(CHO) et (BEDOT-HF)-di(CH=CH-COOEt), les spectres d'absorption des films sont quasiment les mêmes que ceux obtenus en solution. Cela signifierait que la conformation adoptée par les molécules fonctionnalisées empêcherait la formation d'agrégats.



**Figure IV-7: Spectres d'absorption des films des molécules BEDOT-HF, (BEDOT-HF)-diCHO et (BEDOT-HF)-di(CH=CH-COOEt).**

Ces spectres nous ont permis d'évaluer le gap énergétique optique ( $E_{g_{opt.}}$ ) de chacune des molécules en déterminant graphiquement les longueurs d'onde au pied des absorptions et en utilisant l'équation IV-1 qui relie l'énergie d'une particule à sa fréquence.

$$E_{(eV)} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda_{(nm)}} \quad \text{Eq. IV-1}$$

constante de Planck :  $h = 6,62607 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$   
vitesse de la lumière :  $c = 299\,792\,458 \text{ m.s}^{-1}$   
1 joule =  $6,2415074 \cdot 10^{18} \text{ eV}$

Les valeurs des caractéristiques optiques des différents dérivés sont rapportées dans le Tableau IV-1 ci-dessous :

Composé	Absorption dans le $\text{CHCl}_3$ $\lambda_{\text{max}}$ (nm)	Emission dans le $\text{CHCl}_3$ $\lambda_{\text{max}}$ (nm)	Absorption des films $\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\lambda$ (nm) au pied du pic de l'absorption	$E_{g_{opt.}}$ (eV)
<b>BEDOT-HF</b>	359 374	418	369 387	409	3,03
<b>(BEDOT-HF)-di(CHO)</b>	410	462	411	466	2,66
<b>(BEDOT-HF)-di(CH=CH-COOEt)</b>	430	486	431	488	2,54

**Tableau IV-1: Propriétés optiques du BEDOT-HF, du (BEDOT-HF)-diCHO et du (BEDOT-HF)-di(CH=CH-COOEt).**

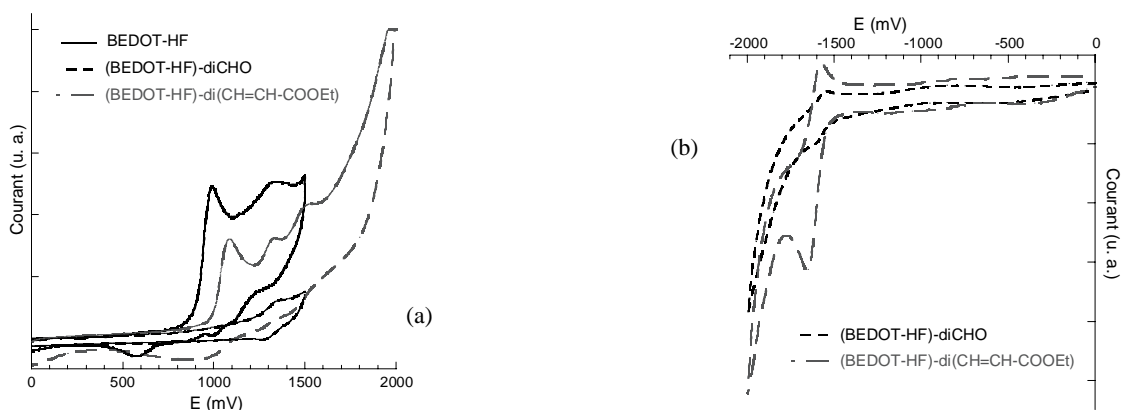
Ces données montrent des valeurs de gap optique ( $E_{g_{opt.}}$ ) entre 2,5 et 3 eV, à savoir que la valeur de gap la plus faible a été obtenue pour le composé (BEDOT-HF)-di(CH=CH-COOEt) qui présente un  $E_{g_{opt.}}$  de 2,54 eV.

### I.2.2. Analyse en voltampérométrie cyclique

Des analyses en voltampérométrie cyclique en solution nous ont permis de déterminer les potentiels d'oxydation et de réduction des composés afin d'accéder au diagramme de bandes (HOMO, LUMO et gap énergétique électrochimique ( $E_{g_{CV}}$ )), à prendre en compte en vue notamment d'applications opto-électroniques.

Les expériences ont été réalisées dans le dichlorométhane avec une électrode de travail en platine, une contre-électrode également en platine et une électrode de référence en argent plongée dans une solution à 0,1 M d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium

(TBA<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>). Les trois molécules ont montré des mécanismes d'oxydo-réduction non réversibles. Le BEDOT-HF présente un "onset" d'oxydation ( $\Phi_p$ ) à 0,81 V *vs* Ag avec un pic ( $E_p^a$ ) à 0,98 V (Figure IV-8-a). Les vagues d'oxydation sont successivement décalées vers les potentiels positifs pour (BEDOT-HF)-di(CH=CH-COOEt) ( $\Phi_p = 0,94$  V,  $E_p^a = 1,08$  V *vs* Ag) et pour le composé dicarboxaldéhyde ( $\Phi_p = 1,16$  V,  $E_p^a = 1,33$  V *vs* Ag), en raison de la présence de groupes électro-attracteurs acrylate d'éthyle et aldéhyde respectivement.



**Figure IV-8: Voltammogrammes cycliques (100 mV/s) (a) d'oxydation et (b) de réduction des molécules BEDOT-HF, (BEDOT-HF)-diCHO et (BEDOT-HF)-di(CH=CH-COOEt), dans une solution de dichlorométhane /TBA<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (0,1 M). Vitesse de balayage: 100 mV/s.**

Le voltammogramme de réduction de (BEDOT-HF)-di(CH=CH-COOEt) se caractérise par un "onset" de réduction ( $\Phi_n$ ) à -1,47 V ( $E_p^c = -1,65$  V *vs* Ag) et celui du (BEDOT-HF)-di(CHO) par un "onset" de réduction à -1,52 V ( $E_p^c = -1,58$  V *vs* Ag) (Figure IV-8-b). Ces différentes valeurs ont permis de calculer le  $E_{g_{CV}}$  du (BEDOT-HF)-di(CH=CH-COOEt) à 2,41 V et du (BEDOT-HF)-di(CHO) à 2,68 V. De plus, il peut être noté que la réduction de ces deux composés semble réversible. En revanche, nous n'avons pas pu observer dans ces conditions de solvant, le potentiel de réduction de la molécule BEDOT-HF, lequel s'effectue vers de plus bas potentiels. Ce phénomène est souvent observé pour des molécules conjuguées présentant une mobilité électronique importante.

Par ailleurs, après oxydation du BEDOT-HF, un film bleu foncé a été observé sur l'électrode indiquant la présence de polymère. Plusieurs oxydations successives ont été alors réalisées et ont conduit à un déplacement de l'oxydation vers les forts potentiels (Figure IV-9).

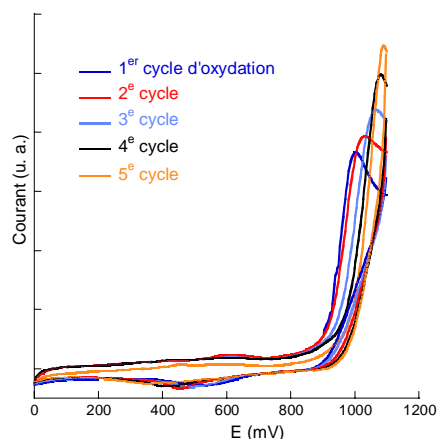


Figure IV-9: Voltammogrammes cycliques d'oxydation (100 mV/s) du BEDOT-HF dans une solution de dichlorométhane /TBA<sup>+</sup> PF6<sup>-</sup> (0,1 M).

Cette évolution décrite par Reynolds pour le même type de molécule,<sup>2</sup> montre la facilité avec laquelle cette molécule peut réagir à l'état oxydé et se polymériser. Cette observation coïncide avec les résultats obtenus en spectroscopie de fluorescence commentée au paragraphe I.2.3. Il semblerait donc que la molécule ait une forte tendance à se dégrader en présence d'oxygène ou sous l'effet d'un rayonnement particulier. De plus, cette dégradation a été notamment observée sur les films préparés sous vide qui sous l'excitation d'un rayonnement de 365 nm (à la lampe UV) sont passés en quelques jours d'une émission dans le bleu pâle à une émission dans le vert.

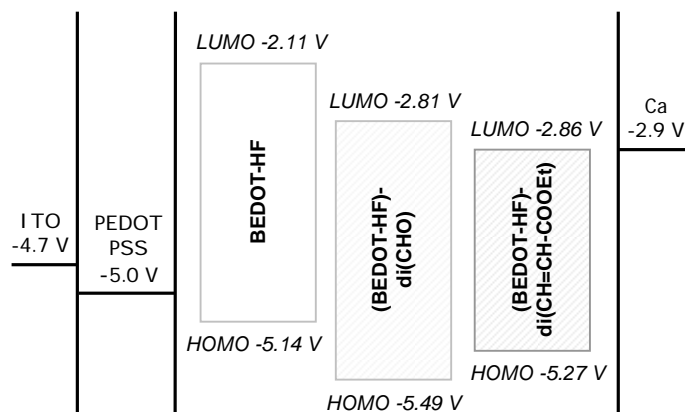
Ainsi d'après les données rédox, la fonctionnalisation de la molécule BEDOT-HF avec des groupements attracteurs d'électrons a pour effet, d'une part, de déplacer les potentiels de réduction et d'oxydation vers les valeurs positives et, d'autre part, de stabiliser la molécule vis-à-vis de l'oxygène.

Les différentes valeurs obtenues lors de cette étude électrochimique ont été répertoriées dans le Tableau IV-2 indiquant des gaps électrochimiques relativement proches de ceux déterminés à partir des spectres d'absorption des films.

Composé	$\Phi_p$ (V vs. Ag)	$\Phi_n$ (V vs. Ag)	Niveaux d'énergie (eV)		$E_{g_{cv}}$ (eV)	$E_{g_{opt.}}$ (eV)
			HOMO	LUMO		
<b>BEDOT-HF</b>	0,81	-	-5,14	-2,11*	-	3,03
<b>(BEDOT-HF)-di(CHO)</b>	1,16	-1,52	-5,49	-2,81	2,68	2,66
<b>(BEDOT-HF)- di(CH=CH-COOEt)</b>	0,94	-1,47	-5,27	-2,86	2,41	2,54

Tableau IV-2: Propriétés électrochimiques des molécules BEDOT-HF, (BEDOT-HF)-diCHO et (BEDOT-HF)-di(CH=CH-COOEt), (\*) estimé selon la valeur du gap optique.

Les niveaux d'énergie des trois composés ont été représentés de façon schématique dans la Figure IV-10 afin de pouvoir les comparer avec le travail de sortie des électrodes les plus couramment utilisées pour la fabrication de diodes électroluminescentes (Ca, ITO/PEDOT-PSS). Les performances de chacune des molécules pour un tel dispositif ont pu être ainsi estimées.



**Figure IV-10: Représentation schématique des niveaux énergétiques des trois molécules déterminés électrochimiquement par rapport aux électrodes de travail communément utilisées.**

Comme mentionné plus haut, la fonctionnalisation de la molécule BEDOT-HF avec des groupements électro-attracteurs a conduit à l'abaissement des niveaux HOMO et LUMO. Cet effet est d'autant plus marqué pour le composé (BEDOT-HF)-di(CH=CH-COOEt), lequel est le plus en adéquation avec les électrodes de travail. Le niveau LUMO à  $-2,86$  eV permet d'envisager une meilleure injection des électrons. De même, l'HOMO à  $-5,27$  eV de ce composé obtenu après réaction de Wittig est plus adapté pour l'injection des trous que le composé (BEDOT-HF)-di(CHO).

### I.2.3. Elaboration et caractérisation des OLEDs

Cette étude ayant pour but de comparer le comportement en électroluminescence des trois molécules conjuguées synthétisées plus haut, une simple structure monocouche a été adoptée pour le dispositif OLED, se composant des électrodes précédemment citées avec une couche protectrice d'aluminium (Figure IV-11) ; ITO/PEDOT-PSS (50 nm) / molécule conjuguée (50 nm) / Ca (100 nm) / Al(100 nm). Rappelons que l'électrode transparente ITO est souvent recouverte d'une couche de PEDOT dopé au poly(styrène sulfonate) (PEDOT/PSS) pour favoriser l'injection des trous dans le matériau.<sup>22</sup> Ces expériences ont été réalisées au

laboratoire de Physique des Interactions Ondes-Matières (PIOM) avec la collaboration de Guillaume Wantz et de Mathieu Urien, selon la même procédure que celle décrite dans le paragraphe III.3.3 du chapitre II.

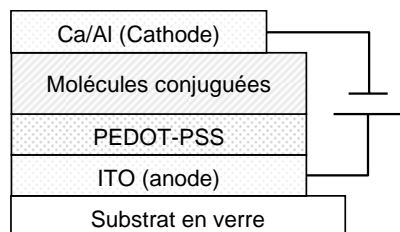


Figure IV-11: Structure des dispositifs électroluminescents réalisés pour la molécule BEDOT-HF et ses dérivés.

La Figure IV-12-b représente les courbes luminance-tension ( $L-V$ ) à température ambiante des diodes à base de chacune des molécules conjuguées.

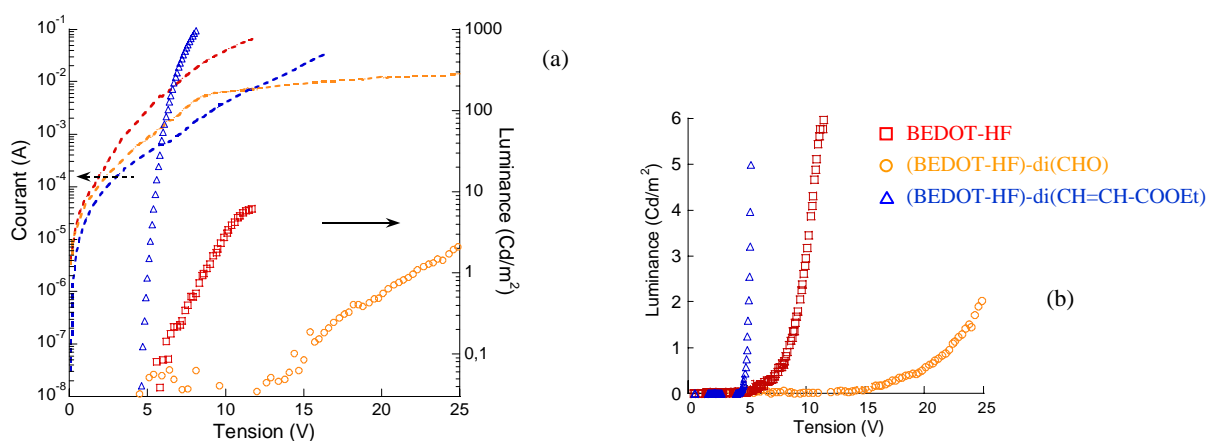


Figure IV-12: (a) Courbes  $I-V-L$  des OLEDs à base des trois molécules à l'échelle logarithmique et (b) Courbe  $L-V$  à l'échelle linéaire.

Sur ces courbes à l'échelle linéaire, il est parfois difficile de mettre en évidence les seuils de tension. C'est pourquoi, les caractéristiques courant-tension-luminance ( $I-V-L$ ) ont été données à l'échelle semi-logarithmique (Figure IV-12-a) sur lesquelles les tensions de seuil sont plus apparentes.

Les diodes à base de BEDOT-HF présentent une tension de seuil assez basse (6 V), signe d'une bonne injection de charges dans le matériau. Cependant de faibles luminances ont été observées, soit  $6 \text{ Cd/m}^2$  à 11,3 V. Selon le diagramme de bandes (Figure IV-10), les positions respectives des HOMO et LUMO du composé facilitent l'injection de trous *via* le PEDOT-PSS et rendent difficile celle d'électrons à l'interface du calcium. De plus, un comportement instable des dispositifs à base de BEDOT-HF a pu être mis en évidence. En effet, une



première expérience réalisée juste après l'élaboration de la diode a donné un spectre d'électroluminescence (EL) avec une émission dans le bleu pâle (Figure IV-13-a). Il est possible de quantifier la couleur de cette lumière par des coordonnées chromatiques ( $x, y$ ) en se référant aux conventions de la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE). Ces coordonnées dépendent des expressions suivantes:

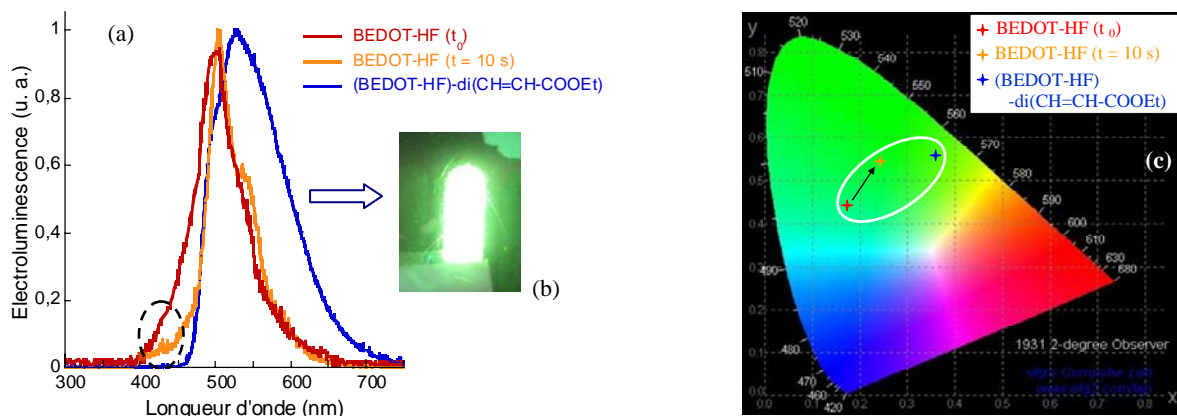
$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad \text{et} \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad \text{Eq. IV-2}$$

$$X = \int X_{10}(\lambda).EL(\lambda).d\lambda, \quad Y = \int Y_{10}(\lambda).EL(\lambda).d\lambda \quad \text{et} \quad Z = \int Z_{10}(\lambda).EL(\lambda).d\lambda$$

$X_{10}(\lambda)$ ,  $Y_{10}(\lambda)$  et  $Z_{10}(\lambda)$  : fonctions de référence tabulées par la CIE (Figure IV-27-c)

$EL(\lambda)$  : spectre d'électroluminescence à caractériser.

Ainsi, le spectre EL du composé BEDOT-HF a montré les coordonnées chromatiques (0,18 ; 0,45) qui ont permis de positionner l'émission lumineuse sur le diagramme chromatique (Figure IV-13-c). Le spectre EL montre un pic principal dans le vert avec une structure vibrationnelle marquée, ainsi qu'un léger épaulement dans le bleu à 426 nm. Une deuxième mesure effectuée sur le même dispositif après 10 s, a montré un déplacement de l'électroluminescence vers les plus basses énergies conduisant à une émission dans le vert avec un pic encore mieux structuré et caractérisée par les coordonnées ( $x = 0,24$  ;  $y = 0,53$ ). Ces résultats concordent avec les différentes observations faites sur l'instabilité de la molécule BEDOT-HF. On peut fortement envisager ici que c'est le courant appliqué qui a provoqué la polymérisation de la molécule *via* ses fonctions EDOT entraînant une augmentation de la longueur de conjugaison.



**Figure IV-13: (a) Spectres d'électroluminescence du BEDOT-HF et du (BEDOT-HF)-di(CH=CH-COOEt), (b) Photo de la diode (BEDOT-HF)-di(CH=CH-COOEt) et (c) Diagramme chromatique.**

Les diodes à base du composé dicarboxaldéhyde ont montré des luminances très faibles ( $2 \text{ Cd/m}^2$  à  $25 \text{ V}$ ) avec des tensions de seuil élevées ( $15 \text{ V}$ ) (Figure IV-12). Le spectre EL n'a pas été représenté en raison de la faiblesse du signal et de la dégradation rapide du dispositif (quelques secondes). L'effet électro-attracteur du groupement aldéhyde ainsi que le niveau très bas de sa HOMO limitant l'injection des trous, peuvent en grande partie expliquer les médiocres performances de l'OLED.

Les valeurs de luminance atteintes par le (BEDOT-HF)-di(CH=CH-COOEt) de l'ordre de  $1000 \text{ Cd/m}^2$  sont, quant à elles, bien plus satisfaisantes (Figure IV-12). En effet, quelques centaines de  $\text{Cd/m}^2$  suffisent pour une application en visualisation. De plus, ces luminances ont été observées pour des courants modérés et à de basses tensions (au dessous de  $10 \text{ V}$ ) avec des tensions de seuil de  $4,5 \text{ V}$ . Cependant, des rendements quantiques de  $0,3 \text{ Cd/A}$  (Figure IV-14-a) et des efficacités lumineuses de  $0,1 \text{ Lm/W}$  (Figure IV-14-b) ont été obtenues. Ces valeurs sont relativement faibles pour espérer une application de ce matériau avec un tel dispositif OLED, mais elles peuvent être largement améliorées si le composé est inséré dans un système multicouche adapté. Par ailleurs, le spectre EL a montré une émission de couleur verte avec les coordonnées chromatiques ( $x = 0,38 ; y = 0,55$ ) et une électroluminescence maximale à  $530 \text{ nm}$  (Figure IV-13-a et b). Contrairement aux OLEDs à base de BEDOT-HF et de (BEDOT-HF)-di(CHO), le spectre EL de celle-ci n'a montré aucune modification après plusieurs analyses successives indiquant une plus grande stabilité de la molécule (BEDOT-HF)-di(CH=CH-COOEt).

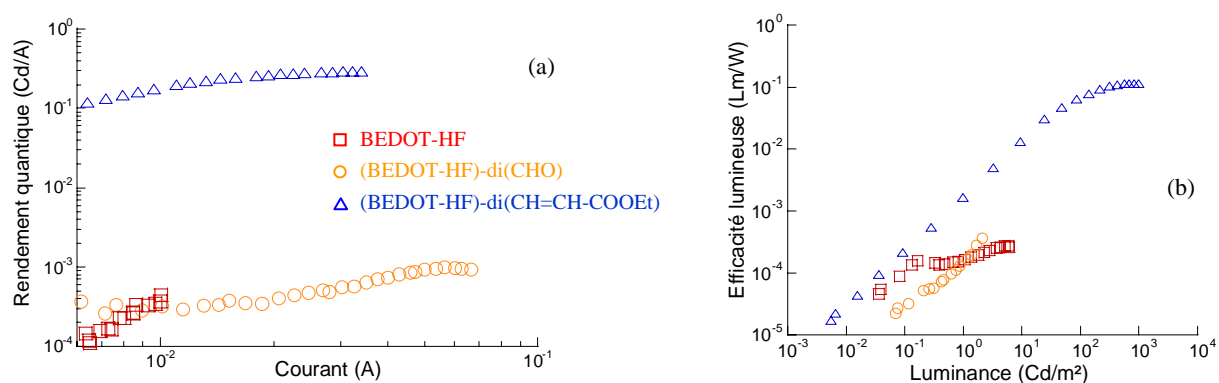


Figure IV-14: (a) Rendement quantique ( $\text{Cd/m}^2$ ) en fonction du courant et (b) Efficacité lumineuse ( $\text{Lm/W}$ ).

Les caractéristiques de chaque OLED ont été répertoriées dans le Tableau IV-3. Il semble donc que l'incorporation des groupes acrylate d'éthyle sur la brique de départ BEDOT-HF,

améliore nettement les performances des dispositifs OLED, avec une meilleure efficacité lumineuse et des tensions appliquées plus faibles. Il serait en conséquence intéressant de tester cette dernière molécule dans des dispositifs multicouches afin d'améliorer le transport des électrons et des trous au sein du matériau.

OLED	Luminance max (Cd/m <sup>2</sup> )	Rendement quantique max (Cd/A)	Efficacité lumineuse max (Lm/W)
BEDOT-HF	6,1	$9,7 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$
(BEDOT-HF)-di(CHO)	2,2	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$
(BEDOT-HF)-di(CH=CH-COOEt)	1013	0,3	0,1

Tableau IV-3: Caractéristiques des OLEDs à base de BEDOT-HF et de ses dérivés.

Néanmoins, renseignés sur les caractéristiques optiques et énergétiques de ces composés, nous avons pu entreprendre de les insérer en tant que bloc rigide dans des matériaux polymères triblocs et d'étudier leur comportement en solution. Les propriétés optiques des différents copolymères synthétisés ainsi que leur capacité à s'organiser dans l'eau seront étudiées dans les paragraphes suivants.

## II. Synthèse des copolymères à blocs

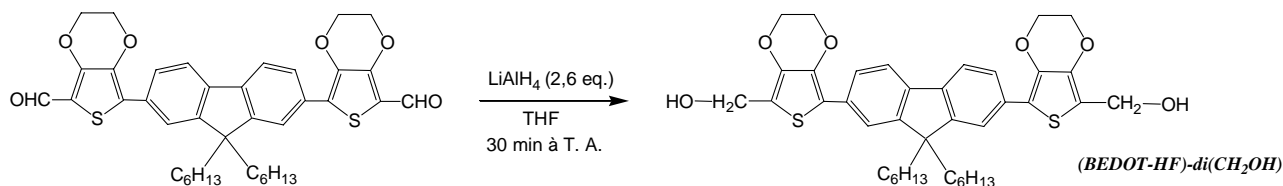
Dans cette étude, réalisée en fin de thèse, nous avons fait le choix de tester plusieurs structures plutôt que d'étudier un système en particulier. Quatre types de copolymères avec des longueurs et des natures de blocs "rigides" ou "flexibles" différentes ont ainsi été synthétisés.

### II.1. Synthèse du copolymère PEO-(BEDOT-HF)-PEO par voie anionique (*copolymère 1*)

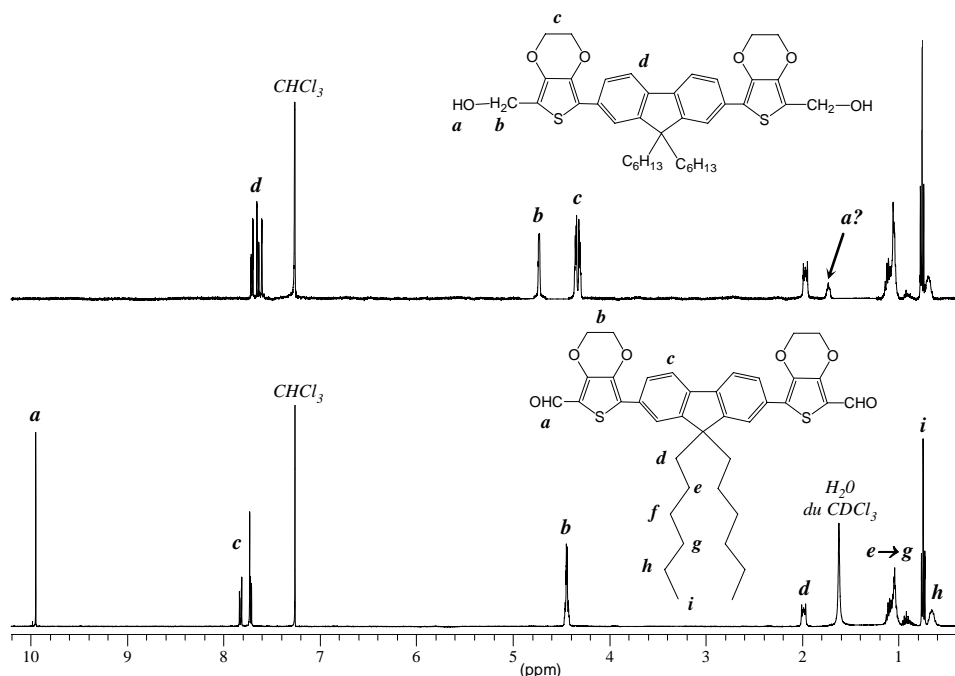
La synthèse du copolymère PEO-(BEDOT-HF)-PEO, appelé par commodité *copolymère 1*, a été réalisée par polymérisation anionique par ouverture de cycle de l'oxyde d'éthylène, amorcée par la molécule BEDOT-HF porteuse de deux groupements hydroxyle. Cette dernière a été obtenue par réduction du composé (BEDOT-HF)-diCHO.

### II.1.1. Préparation de l'amorceur (BEDOT-HF)-dihydroxyle

La réduction des fonctions aldéhyde en alcool primaire a été réalisée après un traitement du (BEDOT-HF)-diCHO avec de l'hydruure d'aluminium et de lithium ( $\text{LiAlH}_4$ ) dans le THF (Schéma IV-8). Le (bis(3,4-éthylènedioxythiophène)-9,9-di-*n*-hexylfluorène) -dihydroxyle a ainsi été obtenu quantitativement (rendement > 90%).



La structure du produit a été confirmée par RMN  $^1\text{H}$  (Figure IV-15) notamment par la disparition totale du signal à 9,95 ppm relatif au proton des fonctions aldéhyde et l'apparition d'un signal à 4,72 ppm correspondant aux protons du groupe méthylène porteur de la fonction alcool  $\text{CH}_2\text{-OH}$ .



Toutefois, la position du signal correspondant au proton des groupes hydroxyle reste difficile à déterminer. Une attribution à 1,73 ppm paraît plausible même si ce signal était attendu à des déplacements plus élevés sur la base d'une simulation de spectre (HNMR Predictor).

### II.1.2. Polymérisation anionique de l'oxyde d'éthylène

Le précurseur (BEDOT-HF)-di(CH<sub>2</sub>OH) pourvu de deux fonctions hydroxyle terminales a donc été utilisé pour amorcer la polymérisation anionique par ouverture de cycle de l'oxyde d'éthylène en présence de DPMK (Schéma IV-9). Diverses polymérisations ont été effectuées sous agitation pendant 72 h à 45°C, puis désactivées par l'addition d'un mélange MeOH/HCl. Par la suite, les polymères synthétisés ont été purifiés par précipitation dans l'éther à froid.

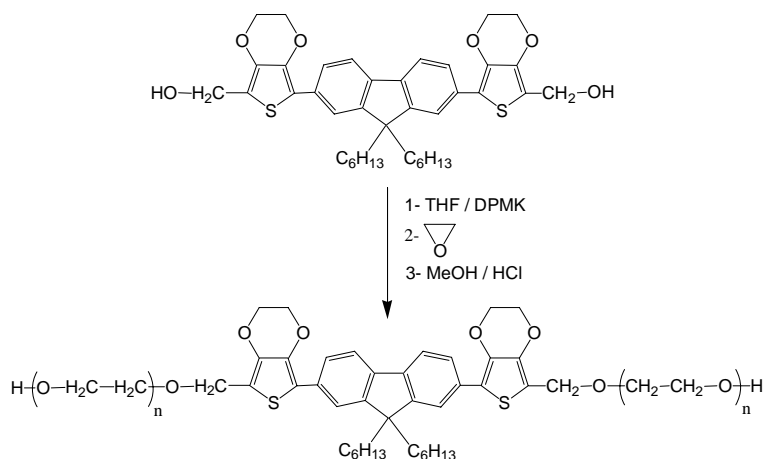
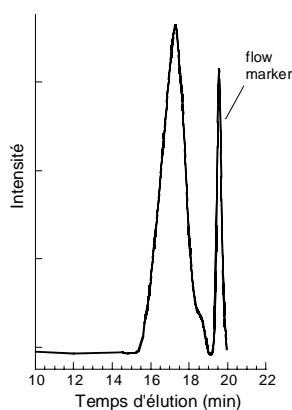


Schéma IV-9: Synthèse du copolymère I par polymérisation anionique de l'oxyde d'éthylène.

Un des problèmes majeurs de cette voie de synthèse, comme mentionné dans le chapitre III-2, est la formation d'agrégats alkoxydes sous certaines conditions de réaction. Afin de pallier cet inconvénient, des premiers essais de polymérisation ont été réalisés dans le diméthyle sulfoxyde (DMSO), connu pour être un solvant fortement dissociant. Cependant, aucune polymérisation n'a pu être observée dans ces conditions. Nous avons donc décidé de travailler dans le THF en ajustant la quantité de DPMK pour limiter le taux d'espèces propagatrices alkoxyde et ce, en ne déprotonnant que 30% des fonctions alcool.<sup>23</sup>

L'efficacité de l'amorçage de la polymérisation anionique de l'oxyde d'éthylène par le précurseur (BEDOT-HF)-di(CH<sub>2</sub>OH) a été vérifiée par SEC en détection réfractométrique

(Figure IV-16). La masse molaire moyenne obtenue ( $\overline{M}_n = 2950$  g/mol) est assez éloignée de celle visée (4670 g/mol). Ce qui revient à un  $\overline{DP}$  expérimental global moyen de 52 au lieu de 90. Nous faisons donc ici l'hypothèse que 26 unités d'oxyde d'éthylène sont réparties de chaque côté de la molécule conjuguée. Ce faible taux de conversion en monomère, ainsi que la valeur assez élevée de l'indice de polymolécularité (1,9) peuvent s'expliquer soit par un amorçage peu efficace soit par une polymérisation lente en raison de la présence d'alcoolates agrégés non réactifs. On peut toutefois supposer d'après l'allure quasi-monomodale du chromatogramme, que les deux groupements hydroxyle ont été capables d'amorcer la polymérisation de l'oxyde d'éthylène et que nous sommes bien parvenus à synthétiser, de façon plus ou moins symétrique, le copolymère tribloc PEO-(BEDOT-HF)-PEO attendu.



**Figure IV-16: Chromatogramme SEC (détecteur RI) du copolymère 1 issu de la polymérisation anionique de l'oxyde d'éthylène.**

La Figure IV-17 représente le spectre RMN  $^1\text{H}$  du copolymère dans le chloroforme deutéré. Tous les signaux attendus pour une telle structure chimique sont observés; les protons aromatiques et aliphatiques du segment rigide et les protons attribuables aux blocs PEO vers 3,6 ppm. En comparant les intégrations relatives de la brique rigide (protons du pont éther de l'EDOT, 8H, à 4,34-4,29 ppm) avec celles des protons du bloc PEO, le degré de polymérisation moyen de la chaîne hydrophile a pu être évalué à 51 correspondant à une masse molaire moyenne de 2916 g/mol. Ce résultat est en accord avec celui obtenu en SEC.

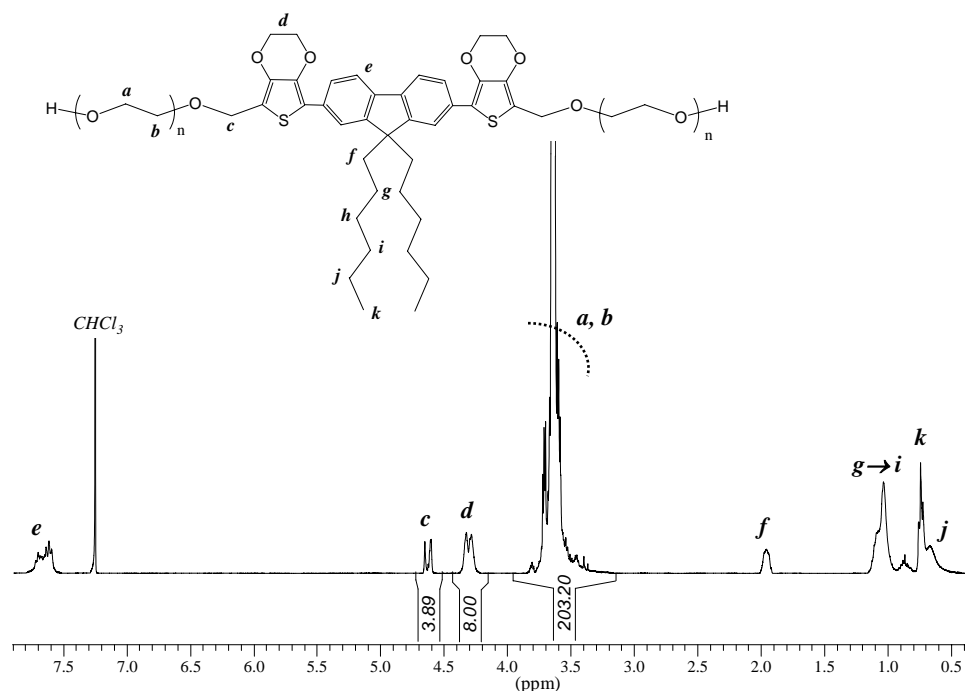


Figure IV-17: Spectres RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) du copolymère 1 issu de la polymérisation anionique de l'oxyde d'éthylène.

Il faut noter la présence de deux massifs très proches à 4,62 et 4,66 ppm, relatifs au  $\text{O-CH}_2$  en  $\alpha$  de l'EDOT. Rappelons qu'avant polymérisation le signal de ce groupe méthylène se présentait sous la forme d'un massif à 4,72 ppm. Des calculs de simulation (HNMR Predictor), montrent que la présence de seulement une voire deux unités oxyde d'éthylène conduit à des déplacements chimiques autour de 4,66 ppm. Ce résultat serait en accord avec la présence de segments oligo(oxyde d'éthylène) courts attachés à l'EDOT.

D'après ces analyses, il semblerait que l'efficacité de l'amorçage de la polymérisation ne soit pas totale. Les conditions de réaction doivent être optimisées afin d'obtenir au sein du copolymère tribloc, une meilleure équiproportionnalité entre les deux blocs hydrophiles. Les propriétés optiques de ces copolymères ont tout de même été étudiées pour évaluer l'influence d'un tel greffage sur les propriétés d'absorption et de fluorescence du bloc central conjugué.

### II.1.3. Analyse des propriétés d'absorbance et d'émission en solution

Dans un premier temps, nous avons entrepris de comparer le comportement en solution dans le chloroforme du copolymère 1 et du segment BEDOT-HF en spectroscopie UV-visible. Des maxima d'absorbance respectivement à 370 et 359 nm attribués aux transitions  $\pi\text{-}\pi^*$  ont

été observés (Figure IV-18-a). Ce déplacement vers le rouge après copolymérisation indique un accroissement de l'effet de conjugaison sans qu'il y ait une réelle augmentation de la longueur de conjugaison. On peut donc envisager que le fait de greffer des chaînes de part et d'autre du bloc rigide, contribue à ce que ce dernier adopte une conformation favorisant l'effet de conjugaison. Néanmoins le couplage a entraîné une diminution significative de l'intensité d'absorbance, ce qui s'explique par une proportion moins importante en espèces conjuguées.

Les analyses en fluorescence ont été également réalisées dans le chloroforme en excitant chacun des composés (BEDOT-HF et *copolymère 1*) aux longueurs d'onde correspondant aux maxima d'absorption (370 et 359 nm). Ces excitations ont conduit à de larges spectres d'émission de structure bien définie relativement similaires révélant des maxima respectivement à 429 et 418 nm, ainsi que trois épaulements à plus basses énergies (Figure IV-18-b). Concernant le *copolymère 1*, ces bandes d'émission successives représentent différents niveaux d'énergie vibrationnelle<sup>24</sup> dont la principale bande à 429 nm est caractéristique de la transition du niveau 0 de l'état excité au niveau 0 de l'état fondamental qui est ensuite déplacée de 0,14 eV à 451 nm (bande 0-1) puis à 480 nm (bande 0-2) et à 523 nm (bande 0-3). Les spectres d'émission obtenus pour chacune des molécules couvrent de larges gammes spectrales et ont conduit à des émissions allant du bleu pâle au vert.

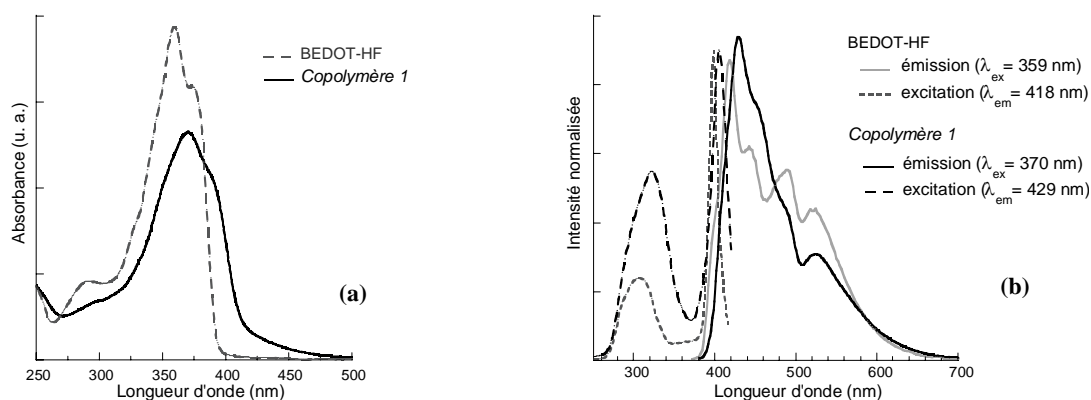


Figure IV-18: Spectres d'absorption (a) et de fluorescence (b) du *copolymère 1* et de la molécule BEDOT-HF dans le chloroforme (C = 0,01 g/L).



## II.2. Synthèse de copolymères issus d'un "couplage imine" avec des segments flexibles PEO ou P(EO-*r*-PO) (copolymères 2 et 3)

Afin d'atteindre nos objectifs avec plus de facilité, la synthèse de copolymères triblocs a été entreprise par réaction de Schiff avec des chaînes hydrophiles. Cette nouvelle stratégie a consisté à coupler la molécule (BEDOT-HF)-diCHO avec des blocs PEO (DP =12) porteurs d'un groupe amine primaire pour former des liaisons imine (azométhine). L'auto-assemblage de ces systèmes étant par la suite étudié dans l'eau, une réduction des imines a été nécessaire. En effet, ces réactions de Schiff sont connues pour être réversibles dans l'eau. Plus précisément, la réaction implique la formation d'un intermédiaire amine carbinole qui se déshydrate pour donner une imine (Schéma IV-10).<sup>25</sup> Sous des conditions de réaction faiblement acides (voire neutres), l'imine se protonne pour former un ion iminium, ce dernier peut être subséquemment réduit pour donner une amine alkylée.

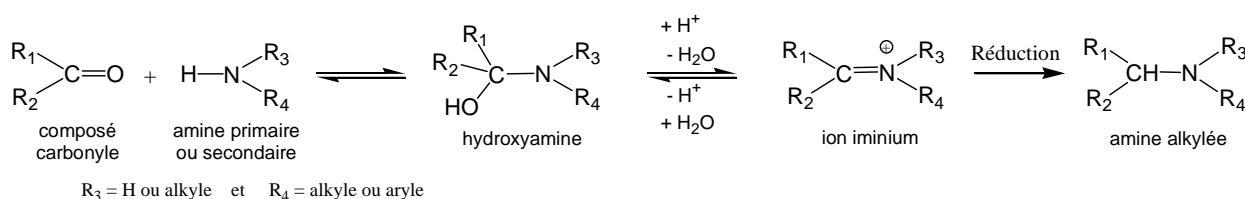


Schéma IV-10: Représentation schématique de l'amination réductive d'un aldéhyde ou d'une cétone.

Dans le cadre de cette étude, la réaction de Schiff et la réduction ont été réalisées séparément afin de mieux contrôler chaque étape de la synthèse.

### II.2.1. Synthèse du copolymère 2; PEO<sub>12</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-(BEDOT-HF)-CH<sub>2</sub>-NH-PEO<sub>12</sub>

#### II.2.1.1. Préparation du polymère PEO-NH<sub>2</sub>

Dans un premier temps, la fonction alcool d'un polymère poly(oxyde d'éthylène)  $\alpha$ -hydroxyle  $\omega$ -méthoxyle de masse 550 g/mol, a été dérivatisée en fonction amine primaire. Pour ce faire, nous avons suivi la procédure décrite par Wang *et al.*,<sup>26</sup> impliquant une réaction de chloration, de phthalimide et d'hydrazinolyse (Schéma IV-11) qui s'inspire des

améliorations apportées par Ing et Manske<sup>27</sup> dans la synthèse de Gabriel sur les amines primaires.<sup>28</sup>

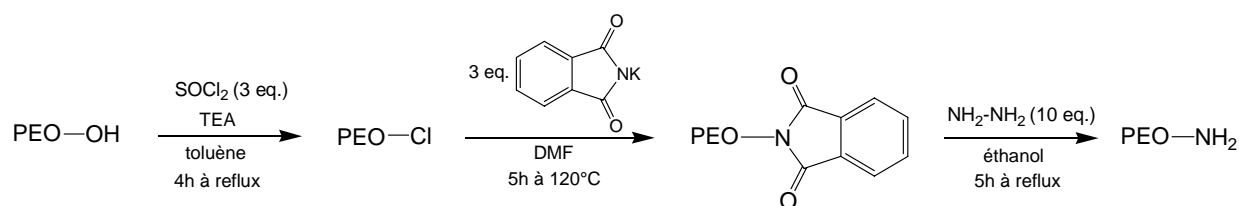


Schéma IV-11: Synthèse de PEO-NH<sub>2</sub>.

Tout d'abord, le chlorure de PEO a été préparé en traitant le PEO-OH avec un excès de chlorure de thionyle, en présence de triéthylamine pour neutraliser l'HCl formé au cours de la réaction. Le PEO phthalimide est ensuite obtenu par addition de phthalimide de potassium sur le PEO-Cl dans le DMF. Finalement, l'hydrazinolyse du groupe de terminaison phthalimide a été effectuée dans l'éthanol avec un grand excès d'hydrazine.<sup>29</sup> En dépit des nombreuses étapes de purification notamment par des précipitations à froid dans l'éther diéthylique, réalisées après chaque synthèse, le PEO-NH<sub>2</sub> a été obtenu avec de bons rendements.

La Figure IV-19 regroupe les spectres RMN <sup>1</sup>H des polymères PEO après chaque étape de fonctionnalisation. Le spectre du PEO-Cl (b) montre une disparition totale des protons hydroxyle du PEO à 2,62 ppm. Pour le PEO-phthalimide (c), on peut remarquer que les protons des méthylène en α du groupe phthalimide se sont déplacés du massif à 3,82-3,38 ppm pour se situer à 3,88 ppm. Finalement, pour le spectre du PEO-NH<sub>2</sub> (d), nous constatons la disparition totale du pic à 3,88 ppm et l'apparition de signaux à 3,37 ppm, 2,88 ppm et 1,91 ppm dus respectivement à la résonance des protons des groupements méthylène positionnés en α et β du groupe amino et à celle des protons de l'amine.

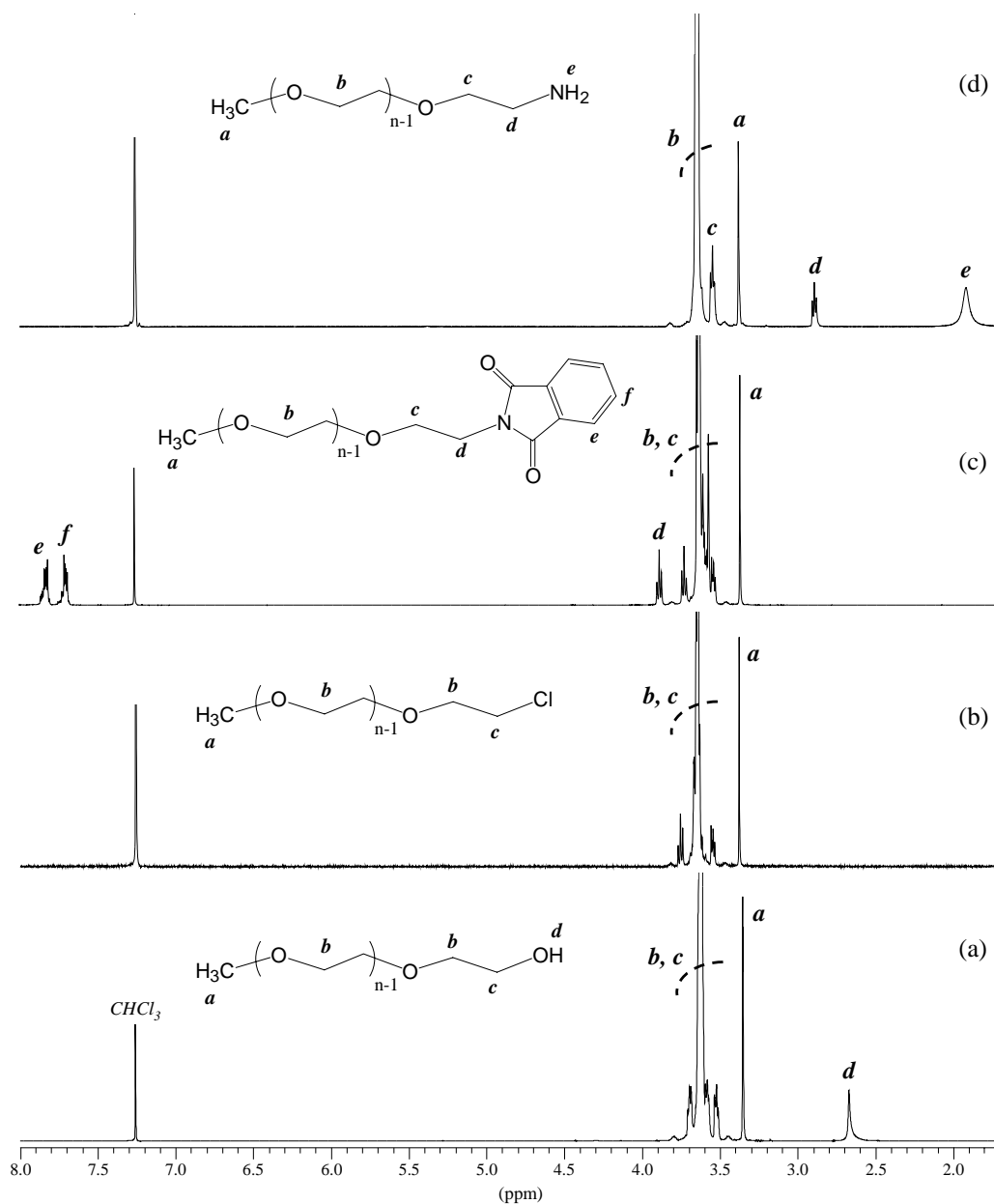


Figure IV-19: Spectres RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) du PEO- $\text{NH}_2$  et des différents produits de fonctionnalisation du PEO; (a) PEO-OH, (b) PEO-Cl, (c) PEO-phthalimide et (d) PEO- $\text{NH}_2$ .

La structure du produit final a été également confirmée par spectroscopie dans le moyen infrarouge en Réflexion Totale Atténuée (ATR). Les spectres IR des PEO obtenus après chaque étape de synthèse sont représentés dans la Figure IV-20.

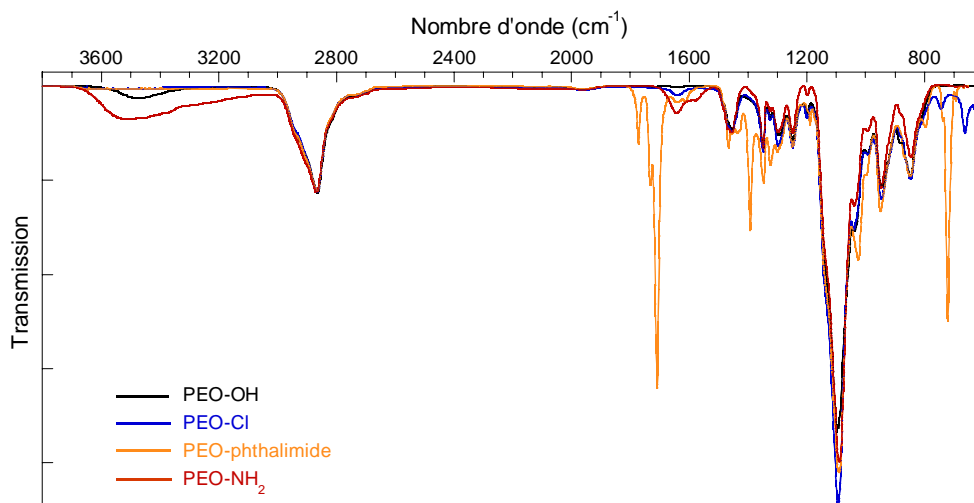


Figure IV-20: Spectres IR (ATR) du PEO-NH<sub>2</sub> et des produits intermédiaires dont il est issu.

L'analyse IR du PEO-Cl a révélé la présence d'un pic à 663 cm<sup>-1</sup> caractéristique des liaisons C-Cl et la disparition de la bande à 3250-3650 cm<sup>-1</sup> relative aux OH du PEO. Concernant le PEO-phthalimide, des pics caractéristiques apparaissent vers 1733, 1400, 800 et 721 cm<sup>-1</sup> dus à la présence du groupement phthalimide alors que le pic à 663 cm<sup>-1</sup> a totalement disparu. Enfin, le spectre du PEO-NH<sub>2</sub> révèle une large bande à 3100-3660 cm<sup>-1</sup> spécifique de la fonction amine et la disparition des pics à 1733 et à 721 cm<sup>-1</sup>. Les autres pics des produits intermédiaires et du produit final sont les mêmes que ceux du PEO, ce qui signifie que la structure de base n'a pas changé excepté pour les groupes terminaux.

#### II.2.1.2. Synthèse du copolymère 2

La synthèse du *copolymère 2* a été effectuée par réaction de couplage entre le bloc rigide porteur de deux groupes aldéhyde et deux chaînes PEO amine, puis par réduction des fonctions imine (Schéma IV-12).

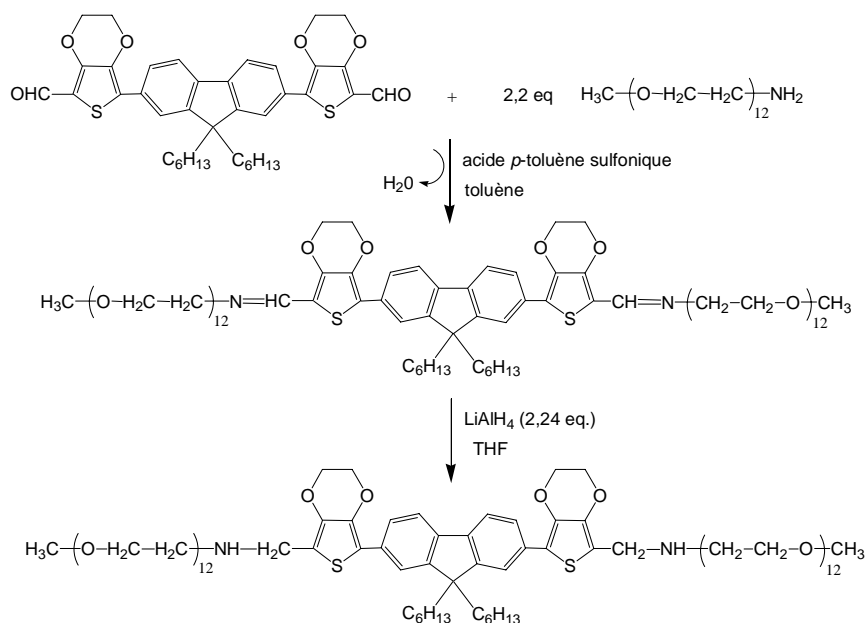


Schéma IV-12: Synthèse du copolymère 2 par couplage de Schiff.

La condensation, catalysée à l'acide *p*-toluène sulfonique, de la molécule BEDOT-HF dicarboxaldéhyde avec un faible excès de PEO-NH<sub>2</sub> a été réalisée dans le toluène à reflux pendant 17h. Le montage réactionnel a été équipé d'un Dean Stark pour retirer du mélange l'eau formée au cours de la réaction par entraînement hétéro-azéotropique avec le toluène. Le produit a été ensuite purifié par des précipitations dans l'éther diéthylique à froid pour éliminer l'excès de PEO-NH<sub>2</sub> introduit. Enfin, le produit lyophilisé a été traité avec de LiAlH<sub>4</sub> dans le THF, extrait puis précipité dans les mêmes conditions que précédemment.

L'efficacité du couplage a été vérifiée par SEC (RI) dans le THF (Figure IV-21). Le chromatogramme du produit de couplage a été superposé à celui d'un mélange à base de copolymère 2 et de PEO-NH<sub>2</sub>, afin de montrer le temps d'élution correspondant au PEO-NH<sub>2</sub> éventuellement résiduel.

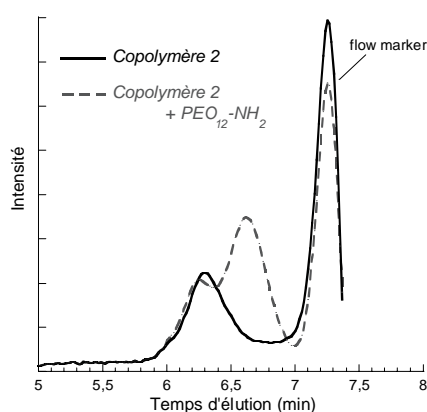


Figure IV-21: Chromatogramme SEC (détecteur RI / étalonnage PS) du copolymère 2 issu du couplage de Schiff et du bloc PEO-NH<sub>2</sub>.

Cette superposition montre bien que le couplage des blocs hydrophiles s'est fait quantitativement de part et d'autre de la brique conjuguée et qu'il ne reste *a priori* plus de chaînes PEO libres dans le milieu. La population monomodale obtenue a été évaluée avec une masse molaire moyenne de 1800 g/mol, proche de celle attendue (1730 g/mol) et avec une distribution assez étroite ( $I_p = 1,1$ ) attestant de l'obtention de la bonne composition du copolymère.

La structure du copolymère avant et après réduction des fonctions imine a été également vérifiée par RMN  $^1\text{H}$  (Figure IV-22).

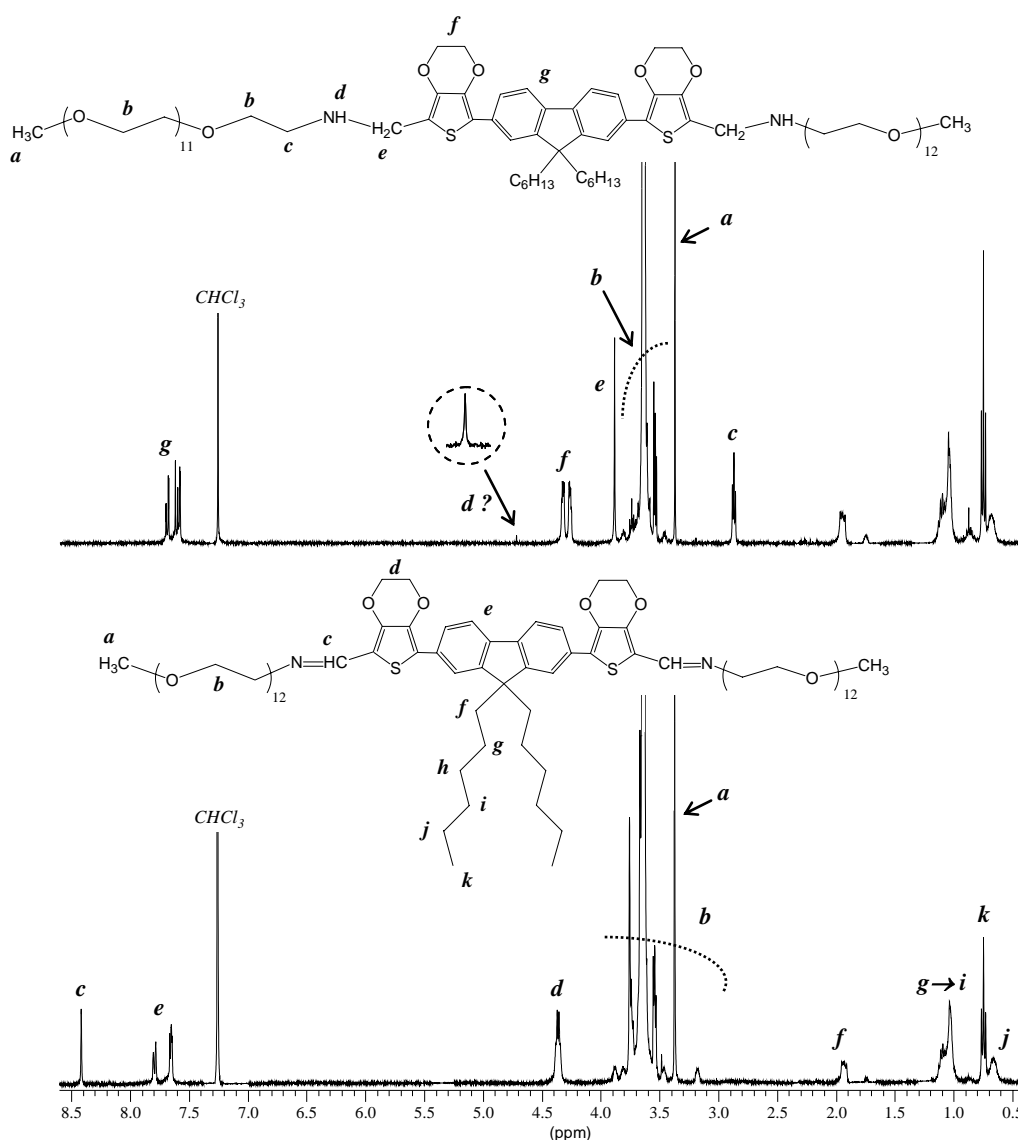


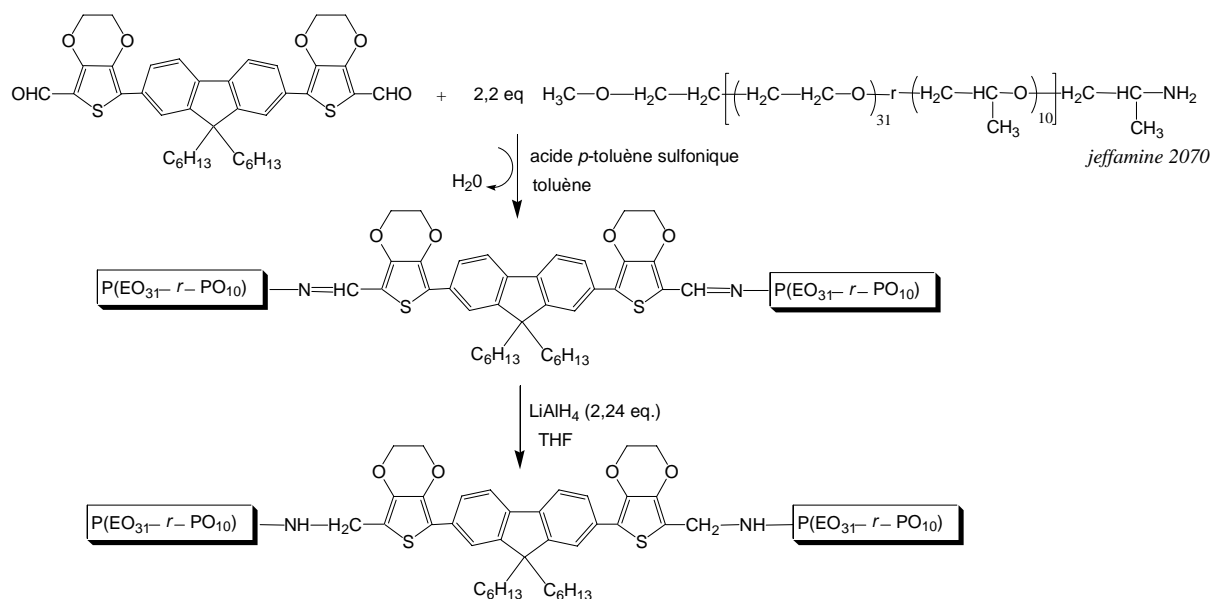
Figure IV-22: Spectres RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) du copolymère 2 avant et après réduction.

La disparition totale du pic à 8,42 ppm relatif au proton de la fonction imine (N=CH-) et l'apparition de pics à 3,89 et 2,87 ppm attribués respectivement aux groupes méthylène en  $\alpha$  de l'azote (CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>- et O-CH<sub>2</sub>-NH) témoignent de l'obtention du *copolymère 2* réduit.

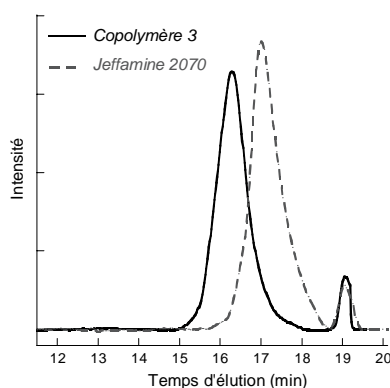
Via cette même méthodologie, des copolymères possédant des chaînes flexibles avec un caractère hydrophile moins prononcé que le poly(oxyde d'éthylène) a été envisagé afin d'étudier les conséquences d'une tel changement de structure sur les morphologies d'auto-assemblage. Ainsi une nouvelle synthèse de copolymères triblocs a été entreprise par réaction de Schiff avec des chaînes P(EO<sub>31-r</sub>-PO<sub>10</sub>) (Jeffamine 2070, Hunstmann) présentant une majorité d'unités oxyde d'éthylène. De plus, la présence de PPO connu pour être un polymère thermo-sensible nous laisse envisager de moduler les propriétés optiques avec la température, en modifiant le rapport PEO sur PPO dans le copolymère.

### II.2.2. Synthèse du *copolymère 3*; P(EO-*r*-PO)-NH-CH<sub>2</sub>-(BEDOT-HF)-CH<sub>2</sub>-NH-P(EO-*r*-PO)

Le couplage entre la molécule (BEDOT-HF)-diCHO et un faible excès de jeffamine (2070) porteuse d'une fonction amine a donc été effectué (Schéma IV-13). De façon similaire à la synthèse du *copolymère 2*, la réaction catalysée à l'acide *p*-toluène sulfonique a été réalisée dans le toluène au reflux pendant 17h. Le produit purifié *via* des précipitations dans l'éther diéthylique à froid a été successivement lyophilisé, traité avec de LiAlH<sub>4</sub>, puis reprecipité.



La superposition du chromatogramme SEC du *copolymère 3* après réduction des fonctions imine avec celui de la Jeffamine 2070 (Figure IV-23) atteste de l'efficacité du couplage. Ces analyses réalisées dans le THF avec un étalonnage PS révèlent des masses molaires moyennes apparentes de 3800 et 1400 g/mol inférieures aux valeurs théoriques (4480 et 2070 g/mol respectivement) avec un indice de polymolécularité de 1,3. Sachant que la Jeffamine seule s'agrège facilement en solution, il n'est pas surprenant d'obtenir cet écart entre les valeurs expérimentales et théoriques.



**Figure IV-23: Chromatogramme SEC (détecteur RI / étalonnage PS) du copolymère 3 issu du couplage de Schiff et de la Jeffamine 2070.**

La Figure IV-24 représente le spectre RMN  $^1\text{H}$  du copolymère avant et après réduction. Nous pouvons observer que le signal caractéristique du proton de la fonction imine ( $\text{N}=\text{CH}-$ ) à 8,43 ppm a disparu avec l'apparition d'un massif à 3,9 ppm attribué aux groupes méthylène



en  $\alpha$  de l'azote et de l'EDOT (C(CH<sub>3</sub>)-NH-CH<sub>2</sub>-). Ces changements témoignent de la réduction quantitative des liens imine.

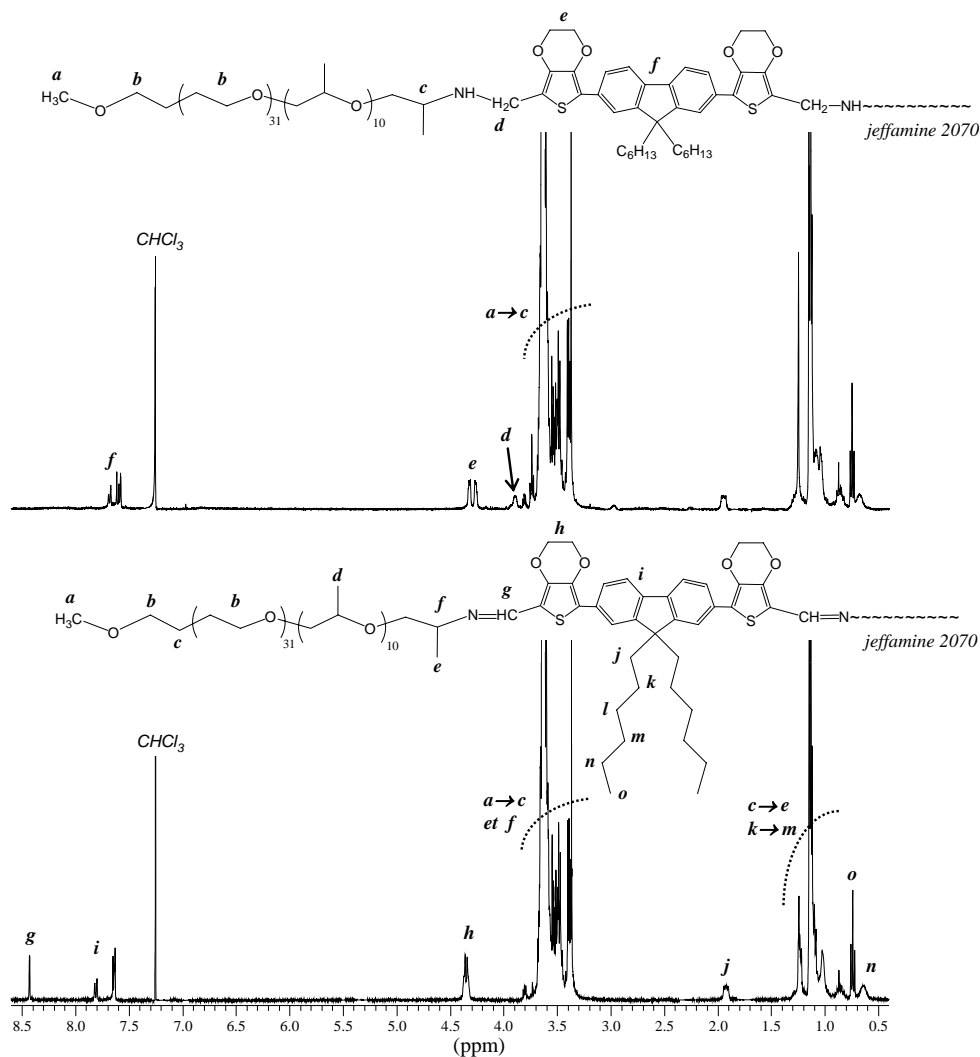


Figure IV-24: Spectres RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) du copolymère 3 avant et après réduction.

Enfin, les propriétés d'absorbance et d'émission en solution des copolymères 2 et 3 ont été étudiées.

### II.2.3. Analyse des propriétés d'absorbance et d'émission en solution

Des analyses en UV-visible et en fluorescence des copolymères 2 et 3 avant et après réduction ont été réalisées en solution dans le chloroforme à 0,2 g/L.

Avant de décrire en détail les résultats obtenus, il doit être noté que les *copolymères 2 et 3* présentent exactement le même comportement en absorbance et en fluorescence bien que la nature et la longueur des chaînes flexibles soient différentes. Les copolymères avant et après réduction présentent des maxima d'absorbance différents, respectivement à 404 et 372 nm (Figure IV-25-a). Ce déplacement vers le bleu indique une diminution de la longueur de conjugaison confirmant la perte de deux doubles liaisons après réduction des fonctions imine. En outre, la molécule de départ, le BEDOT-HF à 0,01g/L, se caractérise par un maximum d'absorbance à 359 nm, inférieur à celui du *copolymère 3* final. De la même manière que pour le *copolymère 1*, on peut envisager que le greffage des chaînes de part et d'autre du bloc rigide, force ce dernier à adopter une conformation telle que l'effet de conjugaison s'en trouve augmenté. Aussi, comme observé pour le *copolymère 1*, le couplage a entraîné une diminution de l'intensité d'absorbance

Les copolymères ont ensuite été excités aux longueurs d'onde correspondant aux maxima d'absorption (404 et 372 nm). Les spectres résultant de ces excitations ont permis de déterminer des maxima d'émission, respectivement à 448 et 471 nm pour le copolymère obtenu avant réduction et à 430 nm pour le copolymère obtenu après réduction (Figure IV-25-b), indiquant que les copolymères émettent dans le domaine du bleu avant réduction et dans le domaine du violet après réduction. Ces déplacements d'absorbance sur le spectre sont logiques car la réduction de l'imine entraîne une diminution de la longueur de conjugaison du système, lequel absorbe alors à de plus hautes énergies.

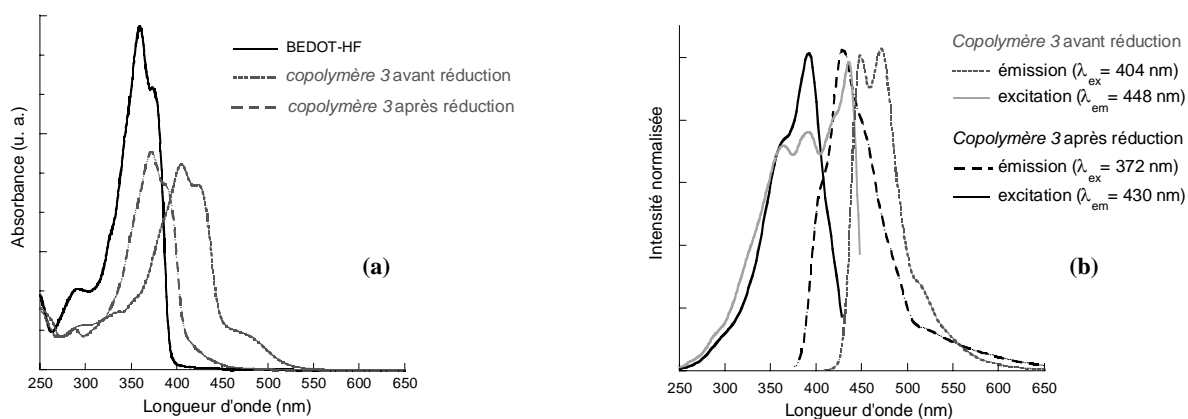


Figure IV-25: Spectres d'absorption (a) et de fluorescence (b) du *copolymère 3* avant et après réduction dans le chloroforme.

### II.3. Synthèse du copolymère PEO-OOC-CH=CH-(BEDOT-HF)- CH=CH-COO-PEO (copolymère 4)

Une autre voie d'obtention de copolymères "rigide-flexible" à base de PEO consiste à partir de la brique la plus conjuguée, à savoir le (BEDOT-HF)-di(CH=CH-COOEt), pour obtenir un nouveau type de copolymère de longueur de conjugaison plus importante. Une étape de saponification a tout d'abord été nécessaire pour former des fonctions acide acrylique, essentielles au greffage par estérification de blocs PEO porteurs de fonctions hydroxyle.

#### II.3.1. Synthèse du BEDOT-HF di(acide acrylique)

Cette étape consiste en l'hydrolyse des fonctions ester de la molécule précédemment synthétisée pour créer des fonctions terminales acide acrylique. Pour ce faire, une solution de d'alcoolate de sodium (méthoxyde ou éthyloxyde de sodium) est ajoutée sur une solution de (BEDOT-HF)-di(CH=CH-COOEt) dans le THF (Schéma IV-14).

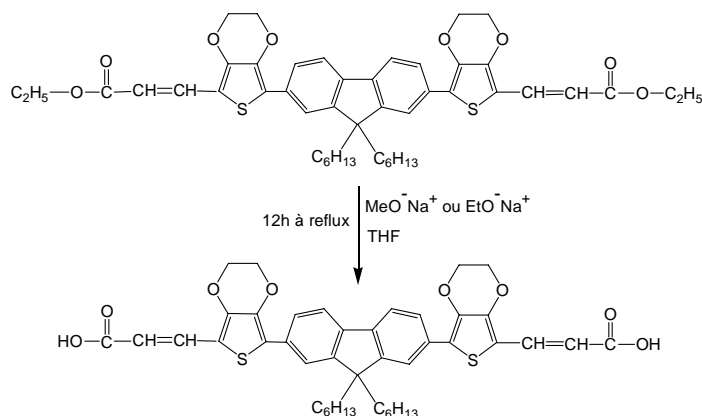


Schéma IV-14: Saponification des fonctions esters du bloc conjugué.

L'évolution de la réaction a été suivie par chromatographie sur couche mince de silice. Le mélange réactionnel a été ensuite concentré et dissous dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La phase organique a été traitée avec une solution de HCl jusqu'à l'obtention d'un  $\text{pH} < 7$  afin que la molécule se mette sous sa forme acide acrylique. La récupération du produit attendu s'est avérée difficile, ce dernier se localisant à l'interface eau/dichlorométhane. Un prélèvement délicat à la pipette

de la phase aqueuse a finalement permis de récupérer la phase organique puis le produit souhaité avec de bons rendements (> 70%) après lyophilisation.

La Figure IV-26 montre le spectre RMN  $^1\text{H}$  du (BEDOT-HF)-di(CH=CH-COOH), qui présente de changements significatifs en comparaison avec celui du produit obtenu avant saponification (Figure IV-5). Effectivement, les massifs dus à la résonance des protons des méthylène et méthyle de la fonction ester (C(O)-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) respectivement à 4,27-4,22 et à 1,32 ppm, ont totalement disparu, alors que le signal relatif au proton COOH de la fonction acide acrylique apparaît à 10,74 ppm. Ces changements témoignent de l'hydrolyse quantitative des fonctions ester.

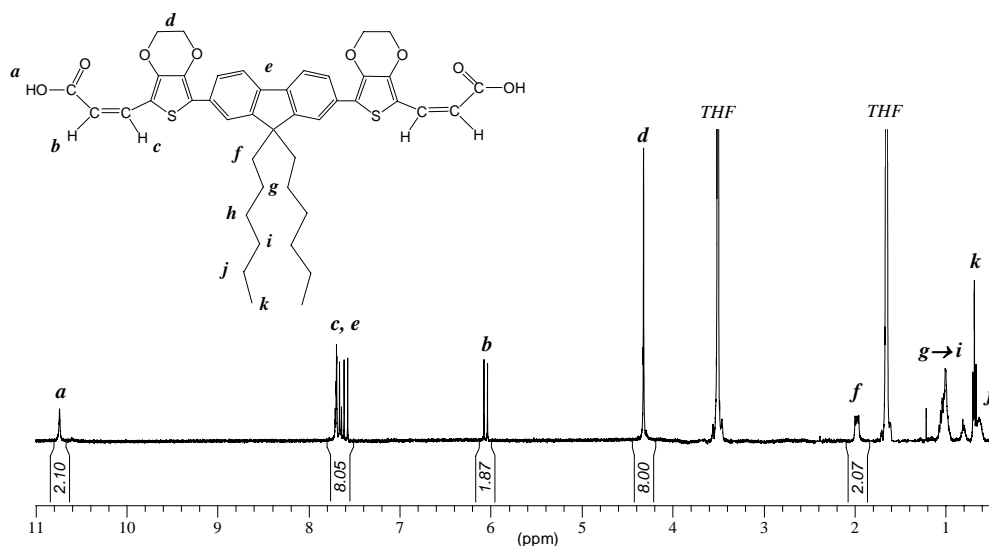


Figure IV-26: Spectres RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, THF<sub>d</sub>) du bloc conjuguée après saponification.

### II.3.2. Synthèse du copolymère 4 par estérification

La synthèse de la brique (BEDOT-HF)-di(CH=CH-COOH) nous offre donc la possibilité de coupler des chaînes PEO-OH ( $\overline{DP}_n=12$ ) par réaction d'estérification et de donner naissance à un autre type de copolymère avec un rapport massique entre le bloc conjugué et les blocs flexibles plus élevé.

La réaction d'estérification a consisté à faire réagir le composé diacide avec un très faible excès de chaînes PEO-OH, en présence de DPTS et de DiPC dans le DMF. Le copolymère

après des purifications par précipitation dans l'éther diéthylique à froid a été obtenu de façon quantitative.

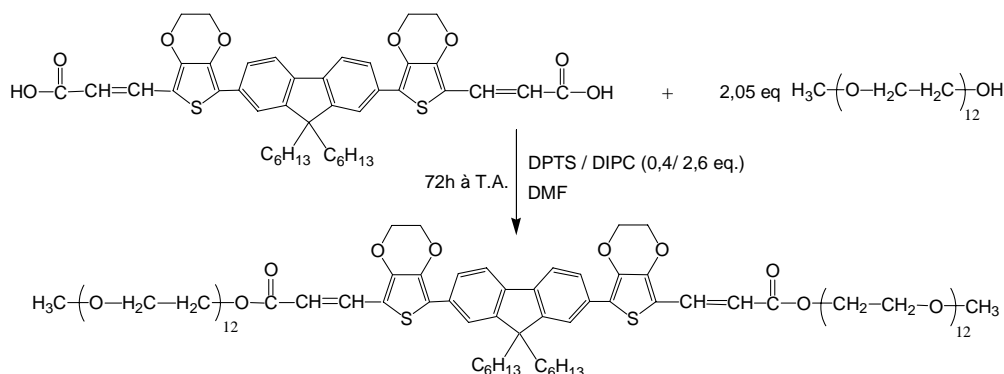


Schéma IV-15: Synthèse du *copolymère 4* par estérification.

L'efficacité du couplage a été vérifiée par SEC en détection RI dans le THF (Figure IV-27-a). Le chromatogramme du *copolymère 4* a été superposé à celui d'un mélange à base de ce dernier et de PEO-OH. Cette superposition montre un déplacement significatif du pic vers les plus grandes masses molaires, signe que le couplage des blocs hydrophiles aux extrémités de la brique conjuguée s'est en grande partie effectué. La présence d'un épaulement vers les plus faibles masses molaires indique la présence soit de copolymères diblocs soit de chaînes libres PEO-OH.

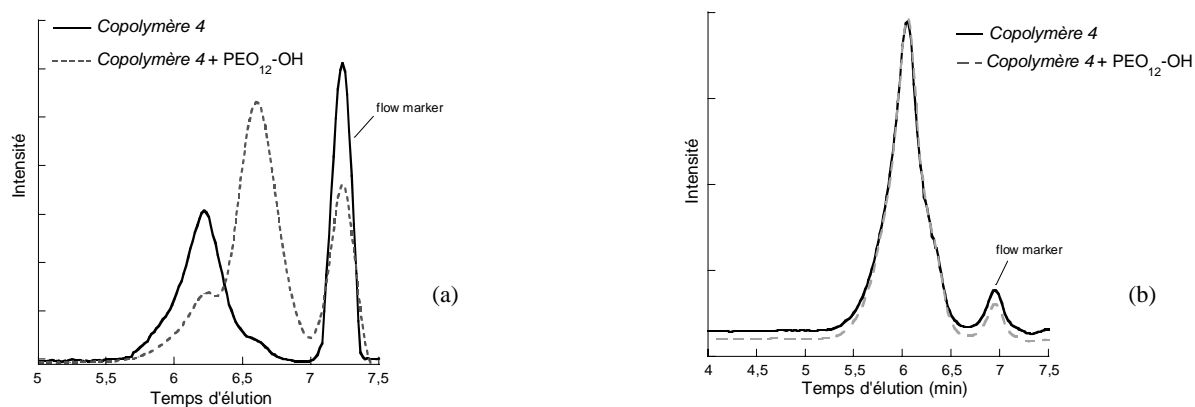


Figure IV-27: Chromatogramme SEC avec une détection RI (a) et UV (b) (étalonnage PS) du *copolymère 4* obtenu par estérification et du bloc PEO-OH.

Cet épaulement vers les plus faibles masses molaires est également observé en détection UV (Figure IV-27-b), indiquant la présence de copolymères diblocs dans le mélange. Comme attendu, l'addition de PEO-OH libres ne modifie pas l'allure du signal UV car seule la brique

conjuguée absorbe en UV. La masse molaire moyenne du *copolymère 4* a été évaluée en RI à 1900 g/mol ( $I_p = 1,3$ ) avec une masse au pic de 2260 g/mol, sachant que le  $\overline{M}_n$  du PEO-OH seul a été évalué à 900 g/mol.

Des analyses en RMN  $^1\text{H}$  ont également été réalisées (Figure IV-28). La disparition complète à 10,74 ppm du signal relatif au proton des OH, tout comme le déplacement du doublet caractéristique des protons du groupe O-C(O)-CH=CH initialement à 6,07/6,04 ppm, situés à 6,28/6,24 ppm après couplage, est en accord avec la structure tribloc du copolymère. Cependant, l'existence de faibles signaux vers les 4,34 ppm adjacents au pic attribué aux protons du pont éther de l'EDOT situé à 4,48 ppm, indique que quelques fonctions (< 5%) acide acrylique n'ont pas été estérifiées. Cette observation est en accord avec les analyses SEC.

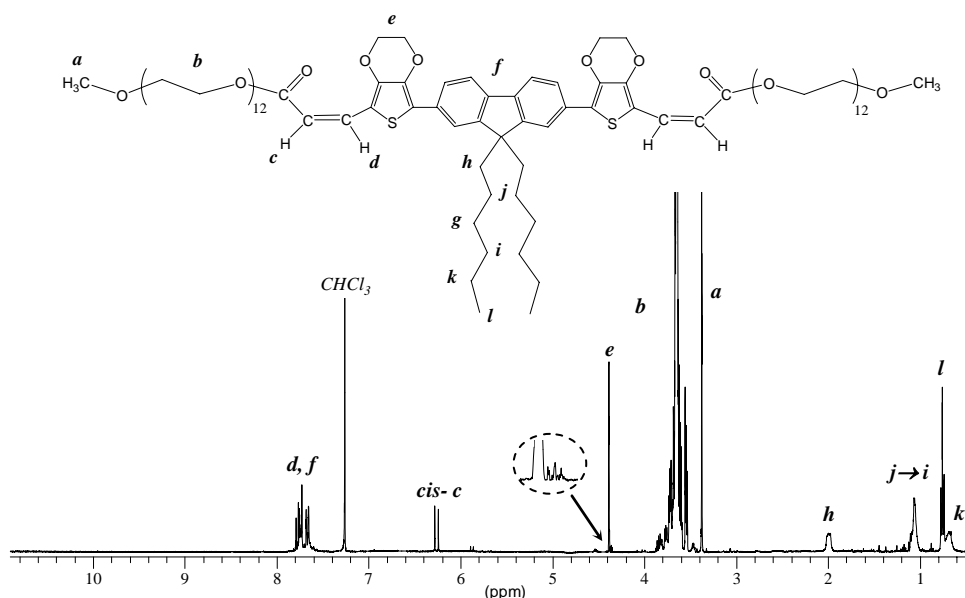


Figure IV-28: Spectres RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) du *copolymère 4*.

Les propriétés optiques du *copolymère 4* obtenu tel quel ont été ensuite étudiées en solution.

### II.3.3. Analyse des propriétés d'absorbance et d'émission en solution

La superposition des spectres d'absorption du *copolymère 4* dans le chloroforme et des composés dont il est issu ont permis de mettre en évidence certaines caractéristiques de ces

matériaux (Figure IV-29-a). Tout d'abord, le *copolymère 4* et la brique (BEDOT-HF)-di(CH=CH-COOEt) montrent des maxima d'absorbance quasiment identiques, soit respectivement à 432 et 429 nm. Comme attendu, le greffage des chaînes de PEO a conduit à une diminution de l'intensité d'absorbance. Néanmoins, on peut d'ores et déjà constater que le *copolymère 4* absorbe vers de plus grandes longueurs d'onde que les *copolymères 2* et *3* et présente un maximum d'absorption à 372 nm (Figure IV-25-a).

Par la suite, le *copolymère 4* et la molécule (BEDOT-HF)-di(CH=CH-COOEt) ont été excités aux longueurs d'onde correspondant à leur maximum d'absorption (432 et 429 nm). Les spectres résultant de ces excitations présentent des maxima d'émission et des structures assez similaires pour chacun des deux systèmes (Figure IV-29-b). Le spectre de fluorescence de la molécule conjuguée montre un maximum d'émission à 486 nm avec un épaulement vers les plus basses énergies (517 nm), ce dernier révélant une structure vibrationnelle bien définie. Le *copolymère 4*, présente le même maximum d'émission mais avec une deuxième émission à 522 nm, d'égale intensité. Le greffage des chaînes PEO a eu pour effet de déplacer légèrement le domaine d'émission du matériau dans le domaine du vert.

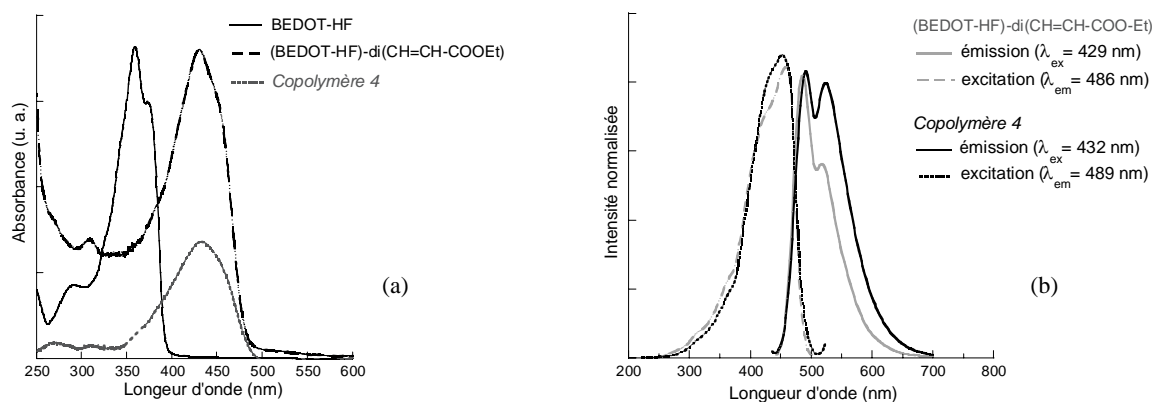
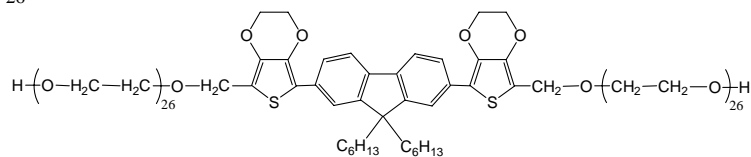


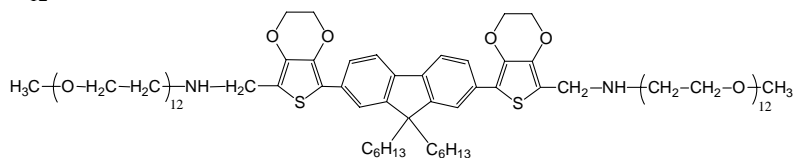
Figure IV-29: Spectres d'absorption (a) et de fluorescence (b) du *copolymère 4* et de la brique après le couplage de Wittig ( $C = 0,01$  g/L).

Ces diverses synthèses nous ont donc permis d'obtenir une série de copolymères triblocs amphiphiles de structures relativement bien définies, constitués d'un bloc rigide conjugué et de différents blocs hydrophiles PEO ou P(EO-*r*-PO) (Figure IV-30). L'étude des propriétés associatives en solution de ces matériaux a donc pu être entreprise et fait l'objet du paragraphe suivant.

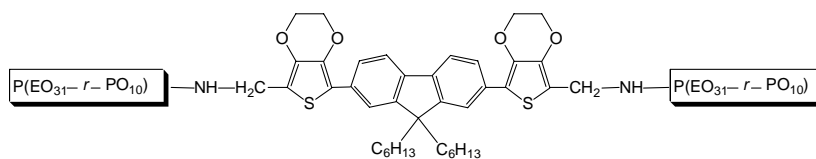
**Copolymère 1** : PEO<sub>26</sub>-A<sup>1</sup>-PEO<sub>26</sub>



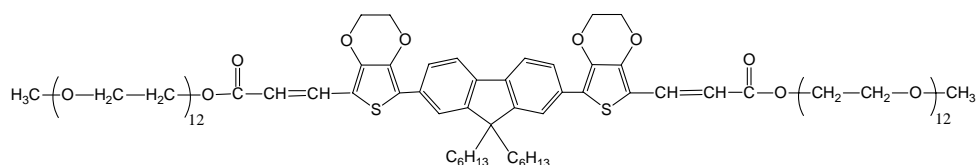
**Copolymère 2** : PEO<sub>12</sub>-A<sup>2</sup>-PEO<sub>12</sub>



**Copolymère 3** : P(EO<sub>31-r</sub>-PO<sub>10</sub>)-A<sup>2</sup>-P(EO<sub>31-r</sub>-PO<sub>10</sub>)



**Copolymère 4** : PEO<sub>12</sub>-A<sup>3</sup>-PEO<sub>12</sub>



**Figure IV-30: Structures des divers copolymères "flexible-rigide-flexible" synthétisés.**

### III. Auto-assemblage dans l'eau des copolymères triblocs

Le comportement auto-associatif des copolymères a été préalablement étudié en diffusion dynamique de la lumière (DLS) pour vérifier la formation d'agrégats en milieu aqueux. La structure interne des organisations a été ensuite examinée par diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) nous permettant d'extraire les paramètres structuraux tels le rayon du cœur (Rc) et l'épaisseur de la couronne (L). Dans un dernier temps, le type de morphologie obtenu a pu être confirmé en combinant les analyses de microscopie électronique en transmission (TEM) et de microscopie à force atomique (AFM). Enfin, nous avons étudié en spectroscopie UV-visible et de fluorescence, l'effet de l'auto-assemblage sur les propriétés optiques des matériaux.

#### III.1. Etude en diffusion de la lumière



### III.1.1. Mise en solution

La préparation des solutions a consisté à additionner simplement chaque copolymère dans de l'eau pure (système MilliQ Milipore,  $18 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$ ) filtrée à  $0,22 \mu\text{m}$ . Le *copolymère 2* à base de PEO et le *copolymère 3* à base de P(EO-*r*-PO) issus de la réaction de Schiff ont présenté une mise en solution immédiate contrairement aux deux autres copolymères. En effet, un passage de quelques minutes aux ultra-sons a été nécessaire pour le *copolymère 1* obtenu par voie anionique et pour le *copolymère 4* issu de la réaction d'estérification. Il est aussi important de noter que ce dernier a montré une plus forte tendance à s'agréger, en raison d'un rapport massique entre le bloc rigide et les blocs hydrophiles plus important. Par ailleurs, les solutions de copolymères ont toutes été analysées à des concentrations comprises entre 1 et 10 mg/mL après avoir été laissées sous agitation pendant 3 jours et filtrées à  $0,45 \mu\text{m}$ .

### III.1.2. Etude des différents systèmes en DLS

Pour chaque copolymère, les mesures ont été réalisées à des angles de diffusion compris entre  $50$  et  $150^\circ$ . La Figure IV-30-a représente les fonctions d'auto-corrélation  $C(q,t)$  normalisées des quatre copolymères à une concentration de 2 mg/mL et à un angle  $\theta$  de  $90^\circ$ . Concernant le *copolymère 4*, l'analyse CONTIN a montré une distribution des temps de relaxation  $G(t)$  monomodale indiquant l'existence d'une population bien définie. Les autres systèmes présentent une autre population minoritaire avec un mode de relaxation rapide, peu stable, attribué à la présence de chaînes libres.

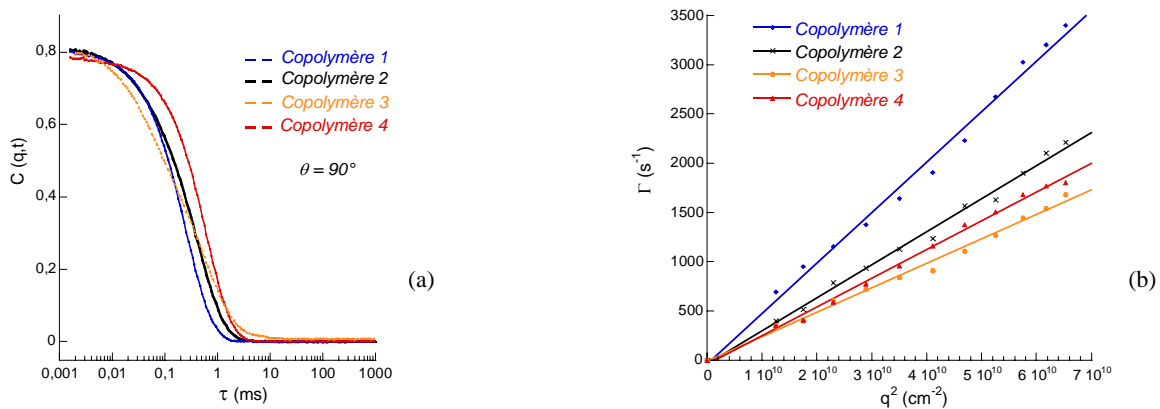


Figure IV-30: (a) Fonctions d'autocorrélations à  $90^\circ$  et (b) Fréquences de relaxation en fonction de  $q^2$  des copolymères dans l'eau à 2 mg/mL.

Pour chaque concentration en copolymère, les fréquences de relaxation  $\Gamma$  associées au mode lent ont été déterminées par la méthode CONTIN à différents angles de diffusion. L'évolution linéaire de  $\Gamma$  en fonction de  $q^2$  et la qualité de l'ajustement signifient que les objets diffusants sont homogènes en taille (Figure IV-30-b).

A partir de la pente de ces droites, les coefficients de diffusion apparents ont été obtenus à différentes concentrations, pour être ensuite convertis en rayon hydrodynamique par la relation de Stokes-Einstein. En extrapolant à concentration nulle, les valeurs des rayons hydrodynamiques  $R_H^0$  ont pu être déterminées pour chaque copolymère (Figure IV-31).

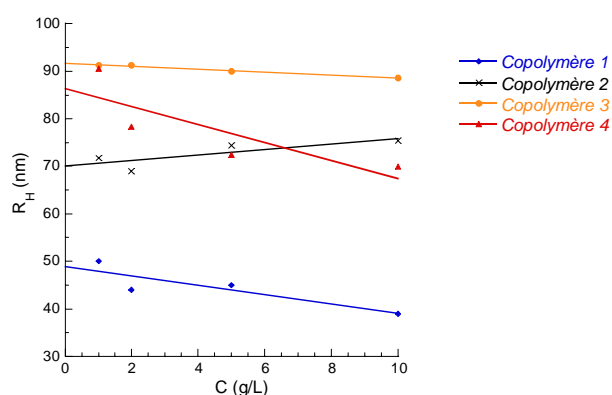


Figure IV-31: Evolution des rayons hydrodynamiques en fonction de la concentration et extrapolation à concentration nulle.

Les différentes valeurs  $R_H^0$  obtenues en DLS pour chaque système ont été répertoriées dans le Tableau IV-4. Les deux modes de relaxation  $\gamma$  sont indiqués quand ce cas de figure s'est présenté.

Système dans l'eau	Composition	% massique du bloc rigide dans le copolymère	$R_H^0$ (nm)	
			Mode de relaxation rapide	Mode de relaxation lent
Copolymère 1	PEO <sub>26</sub> -A <sup>1</sup> -PEO <sub>26</sub>	21	4,6	48,7
Copolymère 2	PEO <sub>12</sub> -A <sup>2</sup> -PEO <sub>12</sub>	23	4	70
Copolymère 3	P(PO <sub>10-r</sub> -EO <sub>31</sub> )-A <sup>2</sup> -P(PO <sub>10-r</sub> -EO <sub>31</sub> )	13	5,4	91,7
Copolymère 4	PEO <sub>12</sub> -A <sup>3</sup> -PEO <sub>12</sub>	37	-	86,3

Tableau IV-4 : Rayons hydrodynamiques des objets obtenus par l'auto-assemblage dans l'eau des différents copolymères "flexible-rigide-flexible".

Il semblerait d'après ces premiers résultats que la longueur et la nature de la chaîne hydrophile, comme celle du bloc conjugué aient une influence sur la taille des objets

diffusants. Par exemple, au regard des  $R_H^0$  obtenus pour les *copolymères 2* et *3* pourvus du même bloc conjugué, il s'avère qu'une chaîne souple plus longue constituée d'unités oxyde de propylène hydrophobes conduit à des morphologies de dimension plus grande. De plus, le *copolymère 2* possédant un bloc rigide avec une longueur de conjugaison moins importante que celle du *copolymère 4*, montre encore des organisations plus petites.

Des analyses en SLS restent encore à être effectuées pour déterminer le rayon de giration de chacun de ces systèmes et accéder au rapport  $R_g/R_H^0$ . Ce rapport permettrait de nous renseigner sur le type de morphologie (micellaire, vésiculaire, etc.) et d'interpréter avec plus de précision ces valeurs. Des expériences de diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) ont été entreprises afin de déterminer les paramètres structuraux de ces objets diffusants, par une analyse du facteur de forme.

### III.1.3. Etude des différents systèmes en SANS

Ces expériences ont été effectuées au Laboratoire de Léon de Brillouin (en collaboration avec Annie Brûlet, CEA, Saclay) sur le spectromètre PACE, à plusieurs configurations de manière à obtenir des spectres sur une gamme de vecteurs d'onde la plus large possible ( $0,002 \text{ \AA}^{-1} < q < 0,3 \text{ \AA}^{-1}$ ). Les échantillons ont été préparés selon la même procédure de mise en solution que celle décrite pour les analyses DLS, mais dans de l'eau lourde et à des concentrations supérieures pour trois des copolymères (20 g/L) afin d'augmenter le rapport signal/bruit. En effet, seul le *copolymère 4* présentant le pourcentage massique en bloc rigide le plus élevé (Tableau IV-4), a été étudié à une concentration moindre (1 g/L) pour s'exempter des phénomènes d'agrégation susceptibles de perturber l'analyse.

La figure IV-32 regroupe les profils de l'intensité diffusée en SANS par les objets résultants de l'auto-assemblage des copolymères dans l'eau. L'ajustement des spectres expérimentaux par des facteurs de forme théoriques de diverses morphologies a été également rapporté sur les graphiques. Ces ajustements ont été réalisés en utilisant un programme informatique qui tient compte à la fois de la polymétrie des particules et de la résolution expérimentale.

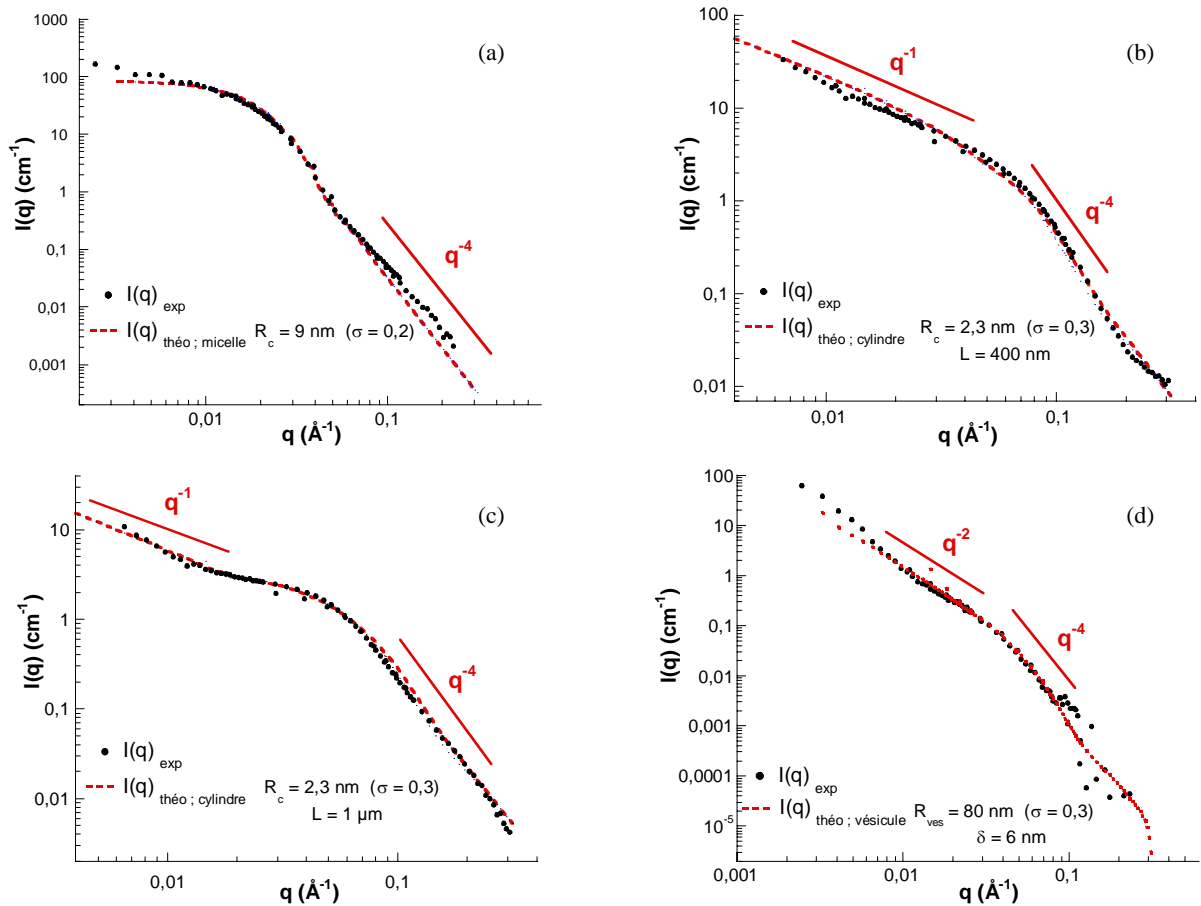
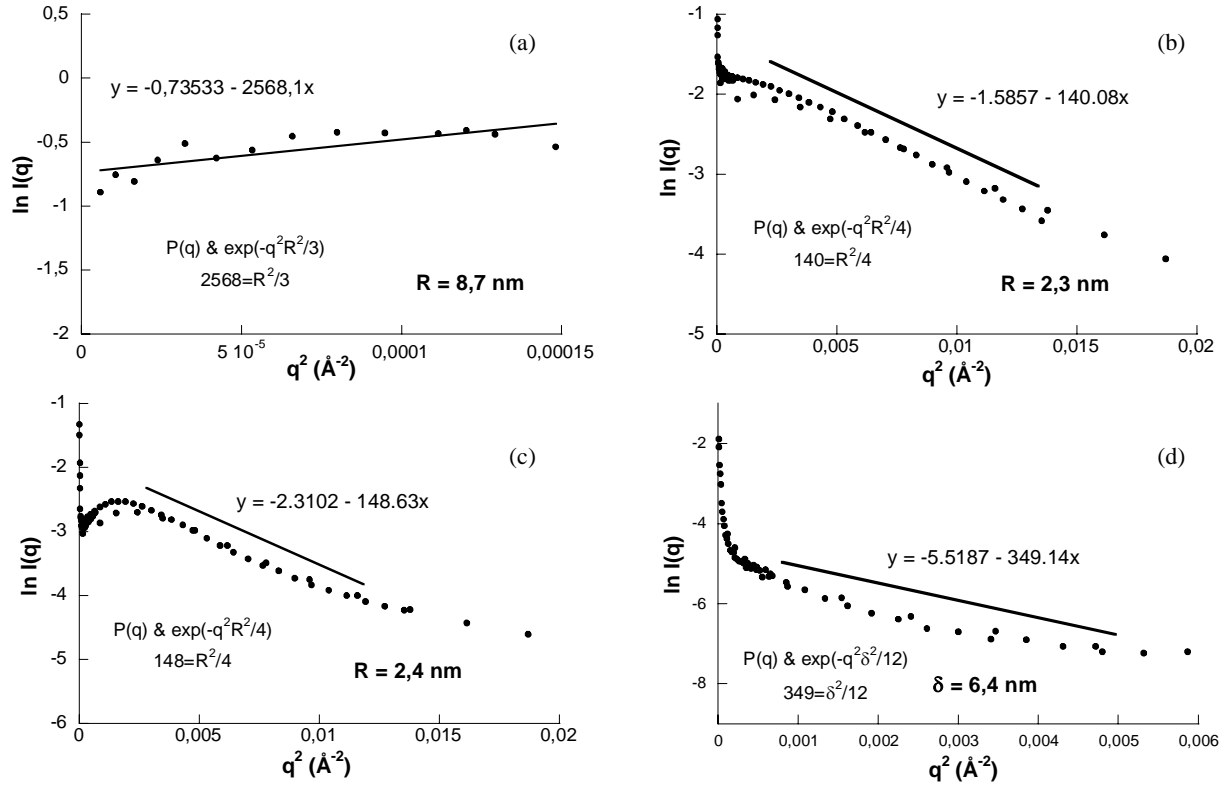


Figure IV-32: Profil de l'intensité diffusée en SANS des objets obtenus par l'auto-assemblage dans l'eau des différents copolymères: (a) Copolymère 1, (b) Copolymère 2, (c) Copolymère 3 à 20 g/L et (d) Copolymère 4 à 1 g/L; ajustement par des facteurs de forme théorique.

Tout d'abord, il faut noter une décroissance de l'intensité en  $q^{-4}$  dans le domaine des grands  $q$  ( $q > 0,03 \text{ \AA}^{-1}$ ) pour tous les copolymères, caractéristique d'un objet dense et d'une interface nette (loi de Porod). Les copolymères 2 et 3 montrent également une décroissance de l'intensité en  $q^{-1}$  dans le domaine des plus petits  $q$  ( $q < 0,03 \text{ \AA}^{-1}$ ), caractéristique de la présence de bâtonnets indiquant que ces deux systèmes s'organisent sous la forme de cylindres. Le copolymère 4 révèle, quant à lui, une décroissance en  $q^{-2}$  dans le même domaine de  $q$ , caractéristique d'une interface lamellaire et donc signe d'un auto-assemblage vésiculaire. D'autre part, pour le copolymère 1, présentant une organisation de type micellaire, le rayon obtenu à partir de ces ajustements ( $R_c = 9 \text{ nm}$ ) est nettement inférieur au rayon hydrodynamique déterminé par DLS ( $R_H^0 = 48,7 \text{ nm}$ ). Cette observation suggère que seul le cœur dense constitué de blocs conjugués contribue au signal SANS, alors que la couronne de PEO très étirée et gonflée est invisible. On peut donc envisager pour les copolymères 2 et 3 que seul le cœur des cylindres est observé. Concernant le copolymère 4, celui-ci révèle un rayon en SANS (80 nm) proche de celui obtenu en DLS (86,3 nm)

suggérant une structure creuse avec une membrane dense conjuguée évaluée avec une épaisseur de 6 nm. Néanmoins, la prise en compte de la résolution expérimentale dans l'ajustement, révèle des polydispersités réelles assez élevées ( $0,2 < \sigma < 0,3$ ).



**Figure IV-33: Profil de l'intensité diffusée en SANS des objets obtenus par l'auto-assemblage dans l'eau des différents copolymères: (a) Copolymère 1, (b) Copolymère 2, (c) Copolymère 3 à 20 g/L et (d) Copolymère 4 à 1 g/L; ajustement par des facteurs de forme théorique.**

Une autre représentation dite de Guinier est communément utilisée pour déterminer les grandeurs caractéristiques des agrégats. En effet, la pente  $p$  de  $\ln I(q)$  en fonction de  $q^2$  permet dans la limite de Guinier ( $qR_g < 1$ ) d'accéder à quelques paramètres structuraux des objets diffusants:

$$\begin{aligned} R_{\text{micelle}} &= (3 \times p)^{1/2} \\ R_{\text{cylindre}} &= (4 \times p)^{1/2} \\ \delta_{\text{vésicule}} &= (12 \times p)^{1/2} \end{aligned} \quad \text{Eq. IV-3}$$

Les valeurs obtenues par cette approximation (Figure IV-33) corroborent celles déterminées par l'ajustement complet du spectre de l'intensité diffusée. Par ailleurs, le rayon du cœur des micelles (*copolymère 1*) étant déterminé, une estimation de l'épaisseur de la couronne PEO a pu être faite *via* la relation suivante:

$$E = R_H^0 - R_c \quad \text{Eq. IV-4}$$

Les différentes données obtenues dans cette étude en SANS ont été répertoriées dans le Tableau IV-5. On peut notamment remarquer que la contribution dimensionnelle du cœur conjugué sur la taille est minoritaire et que ce sont les chaînes flexibles gonflées par l'eau qui occupent le plus d'espace.

Copolymère	Morphologie	$R_H^{0*}$ (nm)	$R_c$ (nm)	$R_{ves} / \delta_{ves}$ (nm)	$\sigma$	L ( $\mu$ m)	E (nm)
Copolymère 1	micelle	48,7	9	-	0,2	-	39,7
Copolymère 2	cylindre	70	2,3	-	0,3	0,4	-
Copolymère 3	cylindre	91,7	2,3	-	0,3	1	-
Copolymère 4	vésicule	86,3	-	80 / 6	0,3	-	-

**Tableau IV-5 : Récapitulatif des paramètres structuraux des objets obtenus par l'auto-assemblage dans l'eau des différents copolymères (à 20 g/L pour les copolymères 1 à 3 et à 1 g/L pour le copolymère 4). (\*: de 1 à 10 g/L,  $\delta$ : épaisseur de la membrane et  $\sigma$ : distribution des rayons pour une distribution log-normale).**

Afin de confirmer les morphologies proposées par ces études de diffusion, des analyses supplémentaires ont été menées par des techniques d'imagerie en microscopie à force atomique et en microscopie électronique à transmission.

### III.2. Analyse en AFM

Cette technique consiste à balayer la surface de l'échantillon avec une pointe dont les déplacements sont détectés par un laser. Les microscopes à force atomique fonctionnent selon deux modes de mesure: statique et dynamique. Dans cette étude, nous avons utilisé un mode dynamique dit "tapping" qui permet à la pointe d'osciller au voisinage de la surface de l'échantillon. Cette analyse donne accès à deux images; l'image "hauteur" ou "topographique" qui représente le relief de la surface et l'image de variation de phase qui renseigne sur l'élasticité du composé.

Les systèmes ont donc été caractérisés par AFM (en collaboration avec E. Ibarboure, LCPO) sous la forme de dépôt sec. Pour ce faire, des solutions très diluées de copolymères dans l'eau pure ont été préparées *via* la même procédure que pour les analyses précédentes, puis une à deux gouttes de solution ont été déposées sur un support hydrophile de mica

fraîchement clivé. Nous avons ensuite laissé l'eau s'évaporer lentement (24 h) à température ambiante et pression atmosphérique.

### III.2.1. Copolymères 2 et 3

La Figure IV-34 présente deux clichés AFM obtenus pour une solution du *copolymère 2* ( $10^{-3}$  g/L) à des degrés de "tapping" différents. Ce degré de "tapping" est lié à l'amplitude de la pointe. En mode classique, c'est à dire dans des conditions de "tapping" modéré. L'image obtenue révèle des objets sphériques de taille assez homogène de 40 nm, lesquels semblent s'agréger par des paquets de deux ou trois particules (Figure IV-34-a).

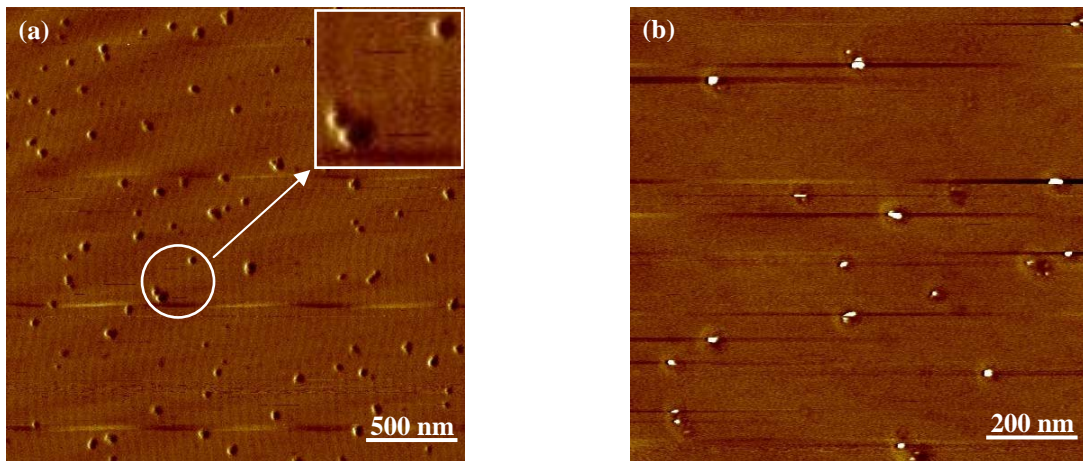


Figure IV-34: Image AFM en phase obtenue directement sur le film du *copolymère 2* (a) en mode "tapping" classique et (b) en mode "tapping" plus fort.

Dans ce domaine de concentration, nous n'obtenons pas de morphologie de type cylindrique comme pouvait l'indiquer les analyses en SANS à 23 g/mL. Cependant, on peut supposer que l'agrégation des particules à des concentrations plus élevées conduit à des organisations plus étirées. De plus, cette technique de préparation des échantillons avec une évaporation lente de l'eau a dû favoriser les interactions entre les blocs PEO et la surface de mica hydrophile, susceptible d'entraîner une déstructuration du système. Par ailleurs, un mode de "tapping" (Figure IV-34-b) plus fort pour lequel l'amplitude d'oscillation de la pointe a été diminuée a conduit à l'apparition de tâches blanches au coeur des particules indiquant que ce dernier est de nature plus dure que la couronne. Ces observations confirment la présence de structures cœur-écorce avec un cœur constitué de blocs conjugués rigides et une écorce souple en PEO.

La Figure IV-35 représente un cliché AFM obtenu pour une solution du *copolymère 3* à  $2.10^{-2}$  g/L. Des particules ovoïdes ou en forme de "grain de riz" sont clairement observables et sembleraient provenir de la "fusion" de particules agrégées. On peut en effet distinguer des particules sphériques de 50 nm, très homogènes en taille et des objets plus allongés autour de 80 nm. On est loin d'atteindre les grandeurs observées en SANS à 23 g/L, mais là encore on peut supposer que ce phénomène d'agrégation est plus prononcé dans le domaine des fortes concentrations et qu'il peut ainsi conduire à des morphologie de type "worm-like" de 1  $\mu$ m de longueur.

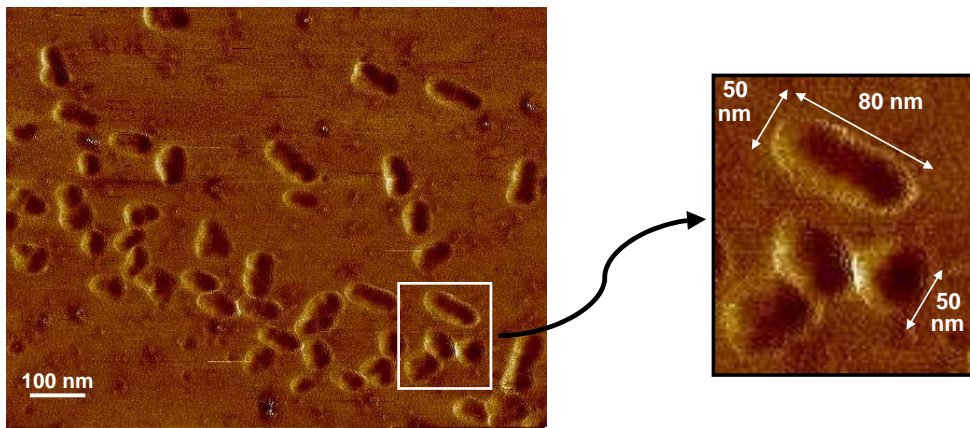


Figure IV-35: Image AFM en phase obtenue directement sur le film du *copolymère 3*.

De façon générale nous pouvons ainsi proposer que la morphologie des objets obtenus avec les systèmes à base des *copolymères 2* et *3* évolue en fonction de la concentration de la manière suivante:

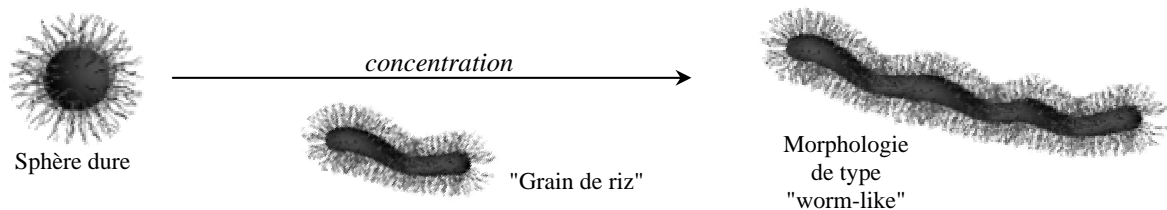


Figure IV-36: Evolution proposée des morphologies en fonction de la concentration pour les systèmes à base des *copolymères 2* et *3*.

Des analyses à des concentrations de 23 g/L ont été alors entreprises afin de confirmer ces hypothèses mais n'ont malheureusement pas donné de résultat. Dans ce cas particulier, la pointe AFM détecte difficilement une surface, probablement gênée par des interactions trop fortes générées par les blocs conjugués.



### III.2.2. Copolymère 4

La Figure IV-37 représente un cliché AFM obtenu pour une solution du *copolymère 4* à 0,1 g/L. Ces images montrent des objets sphériques légèrement déformés et très homogènes en taille, avec des rayons de l'ordre de 68 nm. Ces valeurs sont inférieures à celles déterminées par DLS ou SANS, en raison du collapse des chaînes PEO lors de l'évaporation du solvant. Les Figures IV-37-b et c semblent de plus indiquer la présence d'une certaine rigidité sur les contours des particules (zones blanches), ce qui serait en accord avec les précédentes analyses qui suggèrent des morphologies de type vésiculaire avec une membrane essentiellement constituée de blocs conjugués.

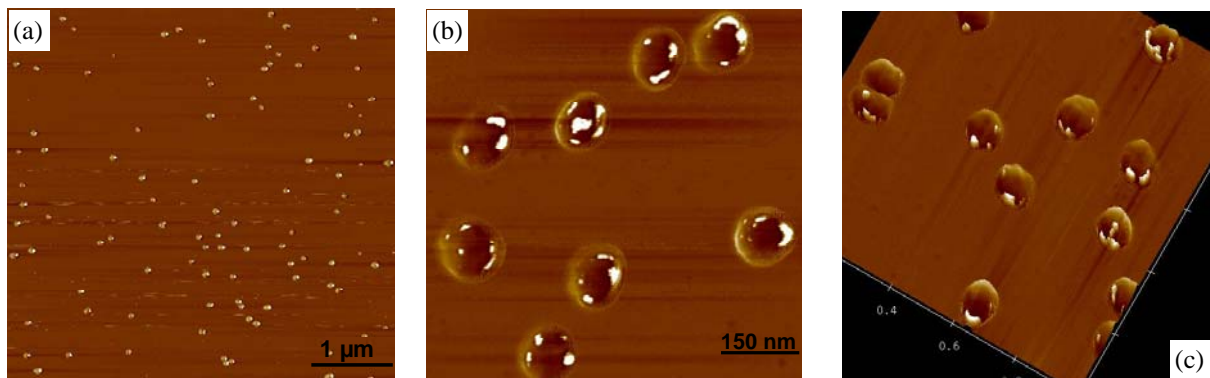


Figure IV-37: Images AFM en phase en 2D (a, b) et 3D (c), obtenues directement sur le film du *copolymère 4*.

Aussi d'autres analyses ont été menées afin de confirmer la structure creuse de ces morphologies. L'idée est de vérifier la structure des objets avant et après avoir placé l'échantillon sous vide secondaire, espérant que l'application d'un vide poussé conduise à leur déformation. Des particules avec des rayons de 68 nm sont obtenus à pression atmosphérique (Figure IV-38-a) alors qu'après un passage sous vide (à  $8.10^{-5}$  mbar), l'échantillon montre des objets totalement déstructurés avec des tailles qui ont en grande partie doublé, soit 320 nm de largeur en moyenne (Figure IV-38-b). De plus, la hauteur mesurée a diminué d'un facteur 4 et correspond à peu près à l'épaisseur de la membrane évaluée par SANS (6 nm). Cette déstructuration peut être interprétée comme le résultat d'une pression trop importante au sein du système entraînant l'éclatement des structures creuses. La présence de morphologies de type vésiculaire pourrait d'autant plus expliquer ce phénomène.

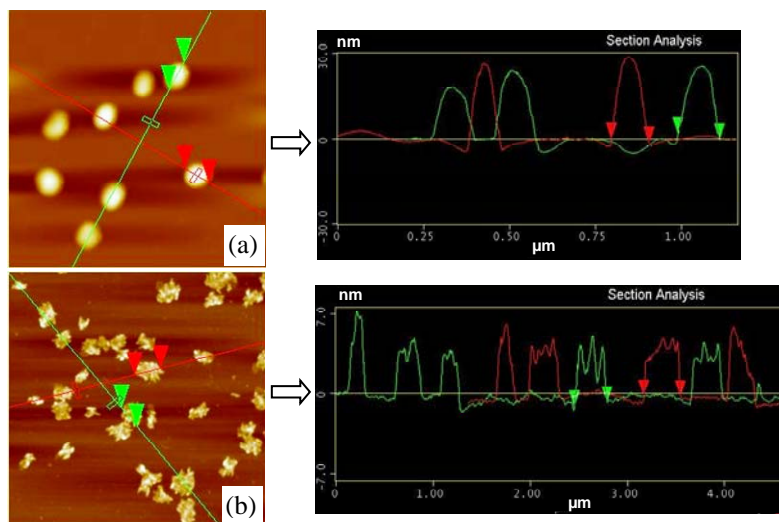


Figure IV-38: Images "hauteur" en AFM de films du *copolymère 4* obtenues (a) à pression atmosphérique et (b) après passage sous vide à  $8.10^{-5}$  mbar.

### III.3. Analyse en cryo-TEM

La caractérisation des objets résultant de l'auto-organisation du *copolymère 4* dans l'eau s'est avérée plus évidente par cryo-TEM car cette technique permet de mieux conserver la morphologie des objets. Cette méthode consiste, dans un premier temps, à immerger une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone à trous dans la solution. Le film liquide est ensuite congelé très rapidement dans de l'éthane liquide à  $-180^{\circ}\text{C}$  et étudié dans des conditions de faible illumination sur un microscope Phillips CM200 'Cryo' fonctionnant à une tension de 80 kV. Ces analyses ont été réalisées au CERMAV (Grenoble) en collaboration avec J.L. Putaux.

La Figure IV-39 illustre deux images enregistrées sur film photographique du *copolymère 4* dans l'eau à 1 g/L. On observe une répartition assez homogène de vésicules présentant des rayons compris entre 26 et 55 nm, inférieurs à ceux attendus ( $R_H^0 = 86$  nm). En effet, la méthode de préparation par cryo-TEM nécessite la formation d'un film d'eau d'épaisseur de l'ordre de 100 nm, pouvant expliquer un "tri" des vésicules les plus petites. De plus, l'épaisseur de membrane est estimée à 12 nm, deux fois plus importante que celle déterminée par SANS où était considéré uniquement le bloc rigide hydrophobe. Finalement, ces derniers résultats témoignent clairement de l'organisation du *copolymère 4* dans l'eau sous la forme de vésicules.

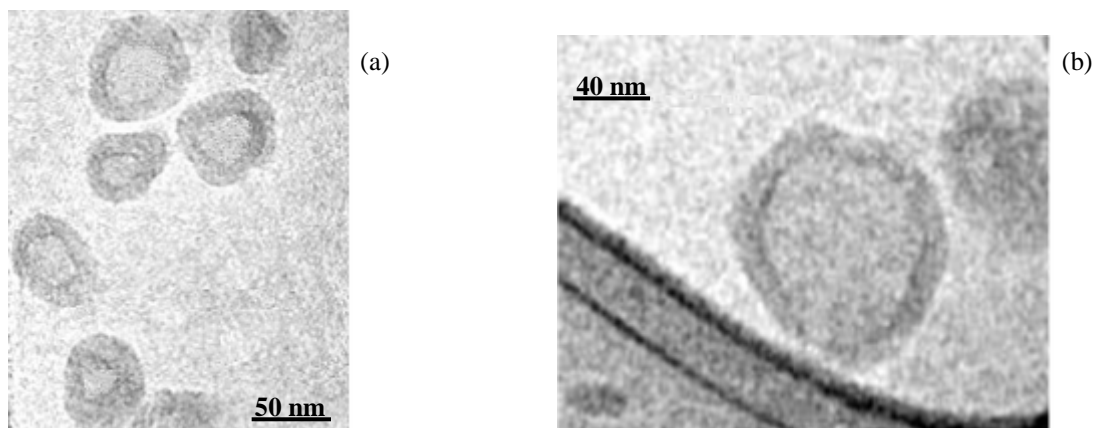


Figure IV-39: Images cryo-TEM d'un film issu d'une solution du copolymère 4 à 1 g/L.

Ces techniques d'imagerie, nous donnant une meilleure idée de la propension de ces systèmes à s'organiser dans l'eau, nous avons souhaité étudier l'influence de telles organisations sur les propriétés optiques.

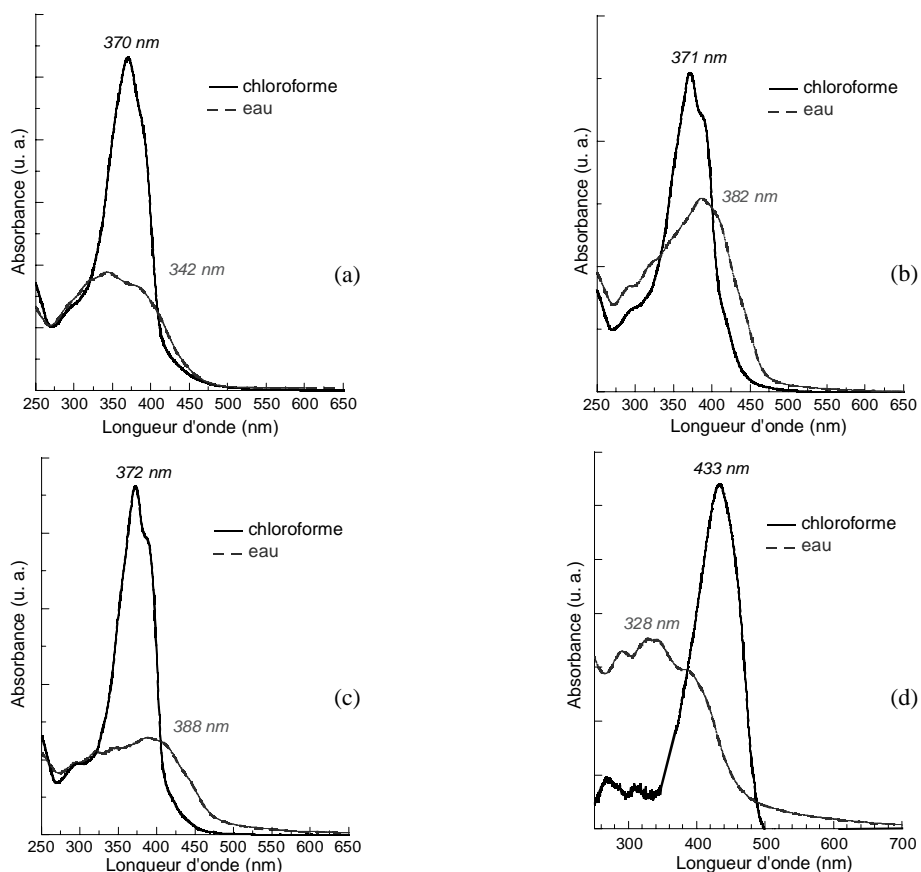
## IV. Conséquences de l'auto-assemblage sur les propriétés optiques

Après avoir caractérisé en détail le type d'organisation de chacun des systèmes copolymères, des analyses en UV-visible et en fluorescence ont été entreprises afin d'évaluer les conséquences de l'agencement de telles structures sur les propriétés d'absorbance et d'émission. Pour ce faire, un comparatif a été systématiquement réalisé entre les données obtenues pour un type de copolymère dans l'eau et dans le chloroforme. Rappelons que le chloroforme est considéré comme un bon solvant du système, dans lequel les chaînes copolymères n'interagissent *a priori* pas entre elles. *A contrario* dans l'eau, comme observé précédemment, les copolymères semblent s'organiser selon différents types d'assemblages supramoléculaires (micelles, cylindres et vésicules).

### IV.1. Analyses en spectroscopie UV-visible

Le spectre d'absorption des copolymères 1, 2 et 3 en solution dans le chloroforme à 0,2 g/L montre une transition  $\pi$ - $\pi^*$  intense avec un maximum d'absorption vers les 370 nm et une structure vibrationnelle bien définie (Figure IV-40). Le copolymère 4 se distingue des autres par une longueur de conjugaison intrinsèque plus importante et révèle de ce fait une

absorption maximale vers les plus basses énergies, à 433 nm (Figure IV-40-d). Dans l'eau, tous les systèmes adoptent un comportement bien distinct de celui observé en solution dans le chloroforme. D'une part, l'intensité de chacune des bandes d'absorption a diminué, ce qui est caractéristique de la présence d'organisations supramoléculaires.<sup>30,31</sup> D'autre part, les *copolymères 2* et *3*, issus de la "même chimie" mais constitués de blocs flexibles de nature et de taille différentes, respectivement à base de PEO<sub>12</sub> et de P(EO<sub>31</sub>-*r*-PO<sub>10</sub>), ont montré un comportement similaire avec déplacement du maximum d'absorption de plus de 10 nm vers le rouge (Figure IV-40-b et c). Cette variation dans ce domaine d'absorption peut être assimilée à la formation d'agrégats de type J pour lesquels les blocs rigides sont empilés les uns sur les autres de façon légèrement décalée, comme le représente la Figure IV-41. Ce type d'agrégat liée à l'adoption d'une configuration plus planaire des cycles aromatiques, conduit généralement à l'augmentation de l'effet de conjugaison au sein du système (par sauts de charges interchaînes).<sup>32,33</sup>



**Figure IV-40: Spectres d'absorption des solutions de copolymères dans le chloroforme et dans l'eau pour une même concentration: (a) Copolymère 1, (b) Copolymère 2, (c) Copolymère 3 et (d) Copolymère 4.**

Le *copolymère 4* présente quant à lui un déplacement très marqué de son maximum d'absorption vers le bleu d'environ 105 nm (Figure IV-40-d), signe de l'existence d'agrégats de type H qui s'organisent de telle manière que les blocs rigides sont alignés parallèlement les uns aux autres (Figure IV-41). Le *copolymère 1* montre un comportement similaire à celui du *copolymère 4* mais de façon nettement moins marquée ( $\Delta\lambda_{\max} = 28$  nm).

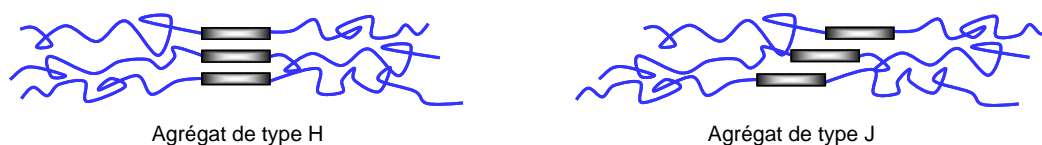


Figure IV-41: Représentation schématique des agrégats de type H et J.<sup>34</sup>

Les empilements de type H ou J observés par spectroscopie UV-visible sont à rapprocher des grandeurs caractéristiques déterminées par SANS et des longueurs théoriques des différentes molécules. Nous pouvons remarquer que les valeurs des rayons des cœurs durs évalués en SANS pour les copolymères 2 et 3 ne sont pas si incohérentes, sachant que le bloc conjugué représente à lui seul environ 1,8 nm de longueur (Figure IV-42-a) et un léger décalage dans l'empilement de ces blocs peut facilement conduire à des distances moyennes de 2,3 nm. Pour le *copolymère 4*, la longueur du bloc rigide avoisine les 3 nm (Figure IV-42-b) or la largeur de la membrane vésiculaire a été estimée à 6 nm d'après les analyses en SANS. Il est difficile d'imaginer que seule la formation d'agrégats de type H puisse conduire à des grandeurs deux fois plus élevées. On peut néanmoins concevoir que les gênes stériques induites par les chaînes hexyle du groupe central fluorène soient responsables de cette différence de taille.

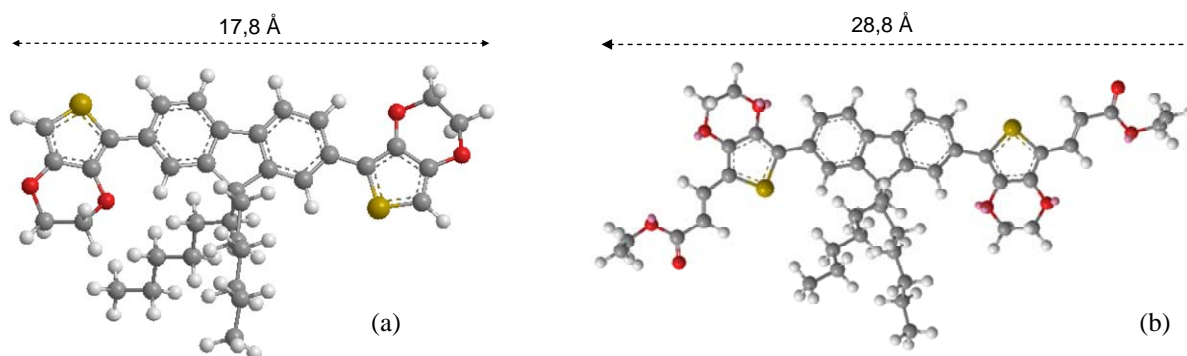


Figure IV-42: Estimation de la longueur du bloc conjugué par Chem3D ultra (calcul MM2) du bloc BEDOT-HF (a) et du bloc (BEDOT-HF)-di(acrylate d'éthyle).

## IV.2. Analyses en spectroscopie de fluorescence

Connaissant les maxima d'absorption de chacun des systèmes dans l'eau, des analyses en fluorescence ont pu être menées afin de déterminer les domaines d'émission et de pouvoir les comparer à ceux obtenus en solution dans le chloroforme (Figure IV-43). Mis à part le *copolymère 4*, les autres systèmes ont montré dans l'eau des pics d'émission fortement déplacés de 31 à 106 nm vers les plus grandes longueurs d'onde. De plus ces émissions dans le vert recouvrent des domaines spectraux plus larges que ceux obtenus dans le chloroforme.

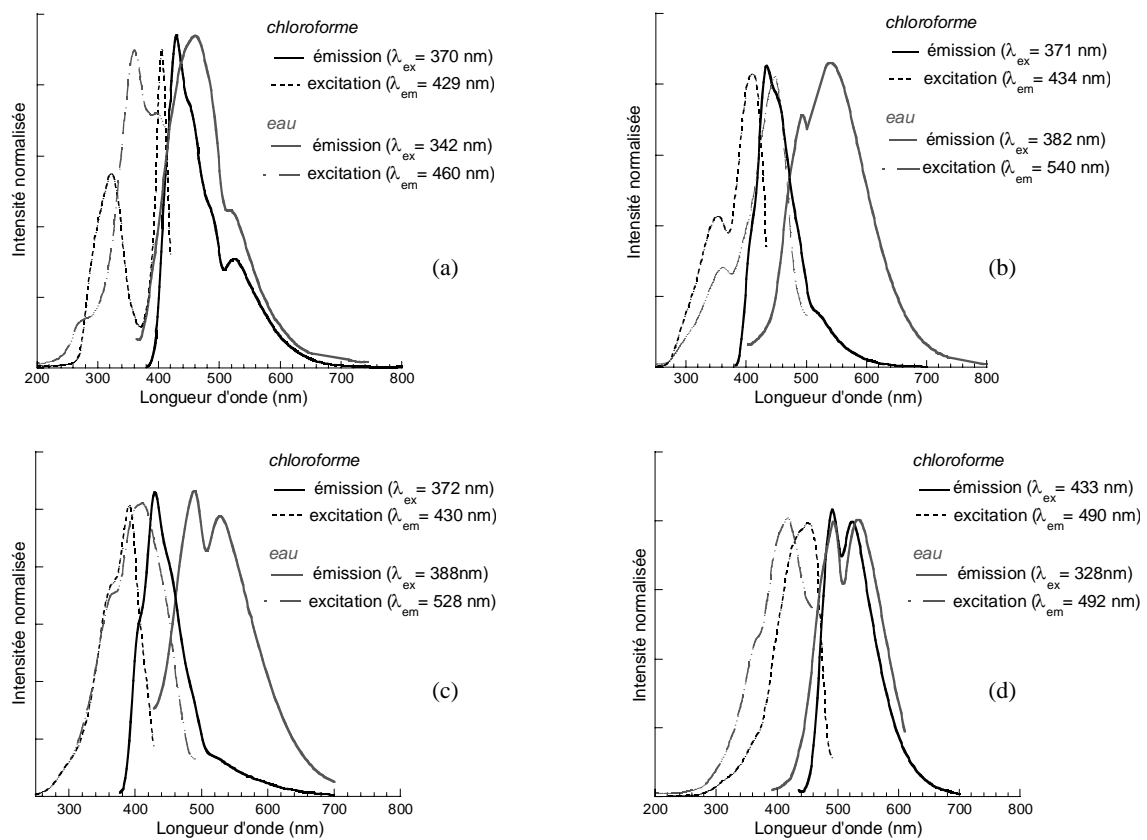


Figure IV-43: Spectres normalisés de fluorescence des solutions de copolymères dans le chloroforme et dans l'eau: (a) *Copolymère 1*, (b) *Copolymère 2*, (c) *Copolymère 3* et (d) *Copolymère 4*.

La formation de telles organisations supramoléculaires a montré qu'elle pouvait être responsable de changements significatifs tant au niveau des propriétés d'absorbance qu'au niveau des propriétés d'émission. Il serait à ce stade de l'étude intéressant d'examiner les performances de ces structures auto-assemblées en diodes afin d'évaluer l'importance du confinement des excitons sur les propriétés d'électroluminescence. De plus la présence d'espaceurs PEO connus pour présenter de bonnes conductivités ioniques peut aussi s'avérer très favorable pour des applications en diode électrochimique.<sup>20,35</sup>

## **V. Conclusion**

Dans ce dernier chapitre, nous décrivons la synthèse de copolymères triblocs "flexible-rigide-flexible" bien définis, constitués d'un bloc central conjugué composé d'unités EDOT et dihexylfluorène, flanqué de chaînes souples à base de PEO. Diverses voies de synthèse allant de la chimie de couplage à la polymérisation anionique par ouverture de cycle ont été utilisées pour préparer quatre copolymères se différenciant soit par la nature et la taille des blocs hydrophiles, soit par la longueur du bloc central conjugué hydrophobe. Les propriétés de conduction du bloc conjugué ont préalablement été étudiées. L'augmentation de la conjugaison par simple addition de deux doubles liaisons de part et d'autre de la séquence BEDOT-HF a nettement révélé une amélioration des performances d'électroluminescence.

Comme attendu, les quatre copolymères synthétisés ont montré une forte propension à s'auto-assembler dans l'eau. La nature tout comme la fraction volumique de chaque bloc se sont avérées déterminantes sur le type de morphologie adoptée par le système. Les copolymères constitués du bloc conjugué le plus petit, présentent des auto-assemblages sous la forme de micelles et de cylindres alors que le système constitué du bloc conjugué le plus long est plutôt enclin à générer des organisations supramoléculaires de type vésiculaire. Là encore, la présence de doubles liaisons supplémentaires suffit à modifier de façon sensible les interactions répulsives entre l'eau et le segment rigide.

Finalement, l'analyse comparative en UV-visible et en fluorescence de ces copolymères, d'une part dans le chloroforme qui est un bon solvant des deux blocs et, d'autre part, dans l'eau, solvant sélectif du bloc flexible, nous a permis de mettre en évidence des modifications des propriétés optiques liées aux différentes possibilités d'agencement de telles structures compactes organisées (agrégats de type H ou J).

### Références:

- (1) Larmat, F.; Reynolds, J. R.; Reinhardt, B. A.; Brott, L. L.; Clarson, S. J. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem* **1997**, 35, (17), 3627-3636.
- (2) Tsuie, B.; Reddinger, J. L.; Sotzing, G. A.; Soloduchko, J.; Katritzky, A. R.; Reynolds, J. R. *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 2189.
- (3) Blondin, P.; Bouchard, J.; Beaupre, S.; Belletete, M.; Durocher, G.; Leclerc, M. *Macromolecules* **2000**, 33, 5874-5879.
- (4) Donat-Bouillud, A.; Levesque, I.; Tao, Y.; D'Iorio, M.; Beaupre, S.; Blondin, P.; Ranger, M.; Bouchard, J.; Leclerc, M. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1931.
- (5) Stéphan, O.; Tran-Van, F.; Chevrot, C. *Synth. Met.* **2002**, 131, 31-40.
- (6) Aubert, P.-H.; Knipper, M.; Groenendaal, L.; Lutsen, L.; Manca, J.; Vanderzande, D. *Macromolecules* **2004**, 37, 4087.
- (7) Sotzing, G. A.; Thomas, C. A.; Reynolds, J. R. *Macromolecules* **1998**, 31, 3750-3752.
- (8) Fu, Y.; Cheng, H.; Elsenbaumer, R. L. *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1720.
- (9) Sotzing, G. A.; Reynolds, J. R.; Steel, P. J. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 882-889.
- (10) Pepitone, M. F.; Hardaker, S. S.; Gregory, R. V. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 557-563.
- (11) Heuer, H. W.; Wehrmann, R.; Kirchmeyer, S. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, 12, (2), 89-94.
- (12) Berlin, A.; Zotti, G.; Zecchin, S.; Schiavon, G.; Vercelli, B.; Zanelli, A. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 3667.
- (13) Goto, H.; Jeong, Y. S.; Akagi, K. *Macromol. Rapid. Commun.* **2005**, 26, 164.
- (14) Casado, J.; Ortiz, R. P.; Ruiz Delgado, M. C.; Hernandez, V.; Lopez Navarrete, J. T.; Raimundo, J.-M.; Blanchard, P.; Allain, M.; Roncali, J. *J. Phys. Chem. B.* **2005**, 109, 16616.
- (15) Ramey, M. B.; Hiller, J. A.; Rubner, M. F.; Tan, C.; Schanze, K. S.; Reynolds, J. R. *Macromolecules* **2005**, 38, 234.
- (16) Li, T.; Yamamoto, T.; Lan, H.-L.; Kido, J. *Polym. Adv. Technol.* **2004**, 15, 266-269.
- (17) Wakefield, B. J. *The Chemistry of Organolithium Compounds*; Pergamon Press: New York, **1974**.
- (18) Wang, H.; Wang, H. H.; Urban, V. S.; Littrell, K. C.; Thiyagarajan, P.; Yu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6855.
- (19) Schenning, A. P. H. J.; Jonkheijm, P.; Peeters, E.; Meijer, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 409.
- (20) Cacialli, F.; Friend, R. H.; Feast, W. J.; Wilfried, P. *Chem. Commun.* **2001**, 1778.
- (21) K. Jeuris; Groenendaal, L.; Verheyen, H.; Louwet, F.; Schryver, F. C. D. *Synth. Met.* **2003**, 132, 289.
- (22) van Dijken, A.; Perro, A.; Meulenkamp, E. A.; Brunner, K. *Org. Elec.* **2003**, 4, 131.
- (23) Feng, X.-S.; Taton, D.; Chaikof, E. L.; Gnanou, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10956.
- (24) Hung, M.-C.; Liao, J.-L.; Chen, S.-A.; Chen, S.-H.; Su, A.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14576.
- (25) Abdel-Magid, A. F.; Carson, K. G.; Harris, B. D.; Maryanoff, C. A.; Shah, R. D. *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 3849.
- (26) Wang, L.; Wang, S.; Bei, J. Z. *Polym. Adv. Technol.* **2004**, 15, 617.
- (27) Ing, H. R.; Manske, R. H. F. *J. Chem. Soc.* **1926**, 2349.
- (28) Gabriel, S. *Chem. Ber.* **1887**, 20, 2224.
- (29) Petrow, V.; Stephenson, O. *J. Pharm. Pharmacol.* **1953**, 5, 359.
- (30) Mori, T.; Watanabe, T.; Minagawa, K.; Tanaka, M. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, 43, 1569.
- (31) Messmore, B. W.; Hulvat, J. F.; Sone, E. D.; Stupp, S. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14452.
- (32) Da Como, E.; Loi, M. A.; Murgia, M.; Zamboni, R.; Muccini, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4277.
- (33) Oelkrug, D.; Tompert, A.; Gierschner, J.; Egelhaaf, H.-J.; Hanack, M.; Hohloch, M.; Steinhuber, E. *J. Phys. Chem. B.* **1998**, 102, 1902.
- (34) Peyratout, C.; Donath, E.; Daehne, L. *J. Photochem. Photobiol., A.* **2001**, 142, 51.
- (35) Benfaremo, N.; Sandman, D. J.; Tripathy, S.; Kumar, J.; Yang, K.; Rubner, M. F.; Lyons, C. *Macromolecules* **1998**, 31, 3595.



---

---

***CONCLUSION***

***GENERALE***

---

---



Les travaux présentés dans ce manuscrit avaient pour principal objectif d'explorer des voies facilitant la mise en forme des polymères semi-conducteurs rigides, condition nécessaire à la fabrication de matériaux originaux utilisables en opto-électronique, comme les diodes électroluminescentes ou les cellules photovoltaïques, par exemple. Pour ce faire, nous avons essentiellement privilégié la voie des copolymères à blocs connus pour s'auto-organiser en masse et en solution. En effet, l'obtention de morphologies spécifiques que ce type de copolymère contenant un bloc semi-conducteur peut adopter, doit entraîner une exaltation des propriétés de conduction.

Dans une première étape, nous avons élaboré des copolymères diblocs et triblocs constitués d'un bloc rigide oligo(3-hexylthiophène) (OHT) et de chaînes souples poly(acrylate de butyle). La méthode de synthèse choisie consiste à combiner la polymérisation radicalaire par transfert d'atome et celle par couplage oxydant. Des copolymères diblocs OHT-*b*-P*t*BuA et triblocs P*n*BuA-*b*-OHT-*b*-P*n*BuA, de taille et de composition moyennement contrôlées, ont ainsi été synthétisés à partir de P*t*BuA- $\alpha$ Th et de OHT- $\alpha,\omega$ -dibromé, respectivement. Dans tous les cas, seuls des blocs courts d'hexylthiophène, de  $\overline{DP}_n$  compris entre 3 et 32, ont pu être synthétisés. Les études en diffusion de la lumière sur le comportement auto-associatif de ces copolymères en solution dans le cyclohexane, solvant sélectif des blocs poly(acrylate de butyle), ont montré une micellisation pour les systèmes diblocs de plus faibles degrés de polymérisation ( $\overline{DP}_n < 20$ ). Des auto-assemblages sous la forme de vésicules ( $R_H^0 = 156$  nm) ont ainsi été observés, suggérant la formation d'une membrane issue de l'empilement de blocs OHT et de chaînes poly(acrylate de *t*-butyle) dirigées vers l'intérieur et l'extérieur de ces morphologies creuses. Par ailleurs, les copolymères triblocs avec une proportion massique trop importante en chaîne acrylate ou OHT, se révèlent respectivement totalement solubles ou insolubles dans le cyclohexane. Ce comportement en solution a pu mettre en évidence le rôle déterminant de la fraction volumique de chacun des blocs sur la genèse d'une nano-organisation.

Cette première étude nous a alors conduits à étudier le comportement dans l'eau de macromonomères amphiphiles poly(acide acrylique)- $\alpha$ (2-thiényne) et poly(oxyde d'éthylène)- $\alpha$ (EDOT). L'objectif était d'exploiter les propriétés d'auto-organisation en milieu aqueux de

ces précurseurs pour polymériser différents monomères hydrophobes (3-hexylthiophène, EDOT,...) au sein de la structure organisée et ainsi générer des latex de particules semi-conductrices. Les polymères PAA- $\alpha$ (2-thiényle) de type polyélectrolyte s'auto-organisent dans l'eau sous la forme de vésicules ( $R_H^0 = 64$  nm). La diffusion de molécules d'EDOT au travers des membranes vésiculaires hydrophobes et la polymérisation de ce monomère ont été suivies par diffusion de la lumière. Des premiers résultats encourageants, qui valident le concept, ont été obtenus mais demandent néanmoins à être approfondis. La même étude à partir de PEO- $\alpha$ (EDOT) obtenu par polymérisation anionique de l'oxyde d'éthylène amorcée par EDOT-CH<sub>2</sub>OH a ensuite été réalisée. L'analyse dans l'eau de ces polymères fonctionnels ( $\overline{DP}_n$  de 107 et de 564) par diffusion de la lumière, SANS et TEM, ont révélé, là encore, des morphologies de nature vésiculaire ( $R_H^0 \sim 90$  nm). Finalement, la polymérisation en dispersion d'EDOT en présence de ce type d'agent stabilisant réactif en milieu alcoolique a permis d'obtenir des particules ou des vésicules assez bien définies avec de bonnes conductivités électriques ( $1,5 \cdot 10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup>). L'obtention de latex de particules PEDOT de nature vésiculaire met encore l'accent sur l'importance des propriétés auto-associatives des PEO- $\alpha$ (EDOT) qui gouvernent, en grande partie, les processus de polymérisation des molécules d'EDOT.

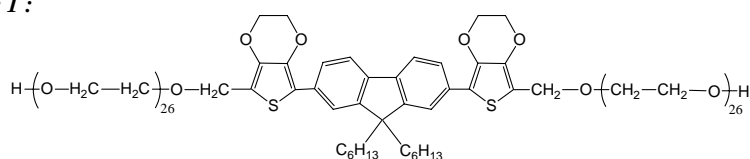
Dans une troisième approche, de nouveaux copolymères triblocs "flexible-rigide-flexible", constitués d'un segment central rigide conjugué bien défini, à base de deux motifs EDOT et d'un motif dihexylfluorène, ont été élaborés avec le même objectif. La molécule bis(3,4-éthylènedioxythiophène)-9,9-di-*n*-hexylfluorène (BEDOT-HF) a ainsi été synthétisée puis fonctionnalisée à ses extrémités EDOT, pour obtenir les dérivés dicarboxaldéhyde [(BEDOT-HF)-diCHO] et di(acrylate d'éthyle) [(BEDOT-HF)-di(CH=CH-COOEt)]. Les propriétés d'électroluminescence de ces trois molécules ont ensuite été étudiées, montrant bien l'effet de la conjugaison sur les propriétés de conduction. En effet, les diodes réalisées à partir du composé (BEDOT-HF)-di(CH=CH-COOEt) se sont montrées les plus performantes en termes d'efficacité lumineuse et de rendement quantique, révélant des valeurs de luminance de l'ordre de 1000 Cd/m<sup>2</sup>.

Quatre copolymères différents, constitués du bloc central conjugué BEDOT-HF lié à des chaînes souples à base de PEO, ont ensuite été synthétisés *via* diverses voies de synthèse allant de la chimie de couplage à la polymérisation anionique par ouverture de cycle. Se différenciant soit par la nature et la taille des blocs hydrophiles, soit par la longueur du bloc

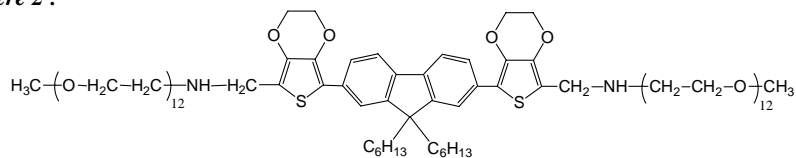
central conjugué hydrophobe, les copolymères adoptent dans l'eau différentes morphologies. Les copolymères constitués du bloc conjugué le plus petit, présentent des auto-assemblages sous la forme de micelles (*copolymère 1*) et de cylindres (*copolymères 2 et 3*) alors que le système constitué du bloc conjugué le plus long (*copolymère 4*) présente des organisations supramoléculaires de type vésiculaire. La formation de telles organisations supramoléculaires avec des agencements de structures compactes différentes, a montré qu'elle pouvait être à l'origine de changements significatifs tant au niveau des propriétés d'absorbance qu'au niveau des propriétés d'émission des matériaux.

Cette étude ouvre de nombreuses perspectives. Il serait par exemple intéressant d'examiner les performances de ces copolymères triblocs organisés pour des applications en diodes afin d'évaluer l'importance du confinement des excitons sur les propriétés d'électroluminescence. D'autres structures de copolymères à blocs bien définis pourraient également être synthétisées dans l'objectif d'optimiser les propriétés de ces matériaux.

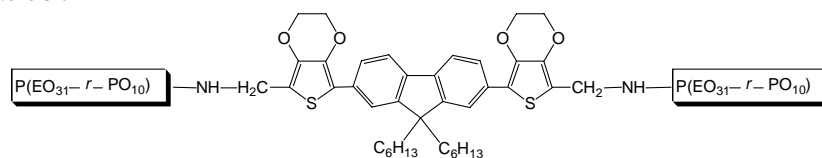
**Copolymère 1 :**



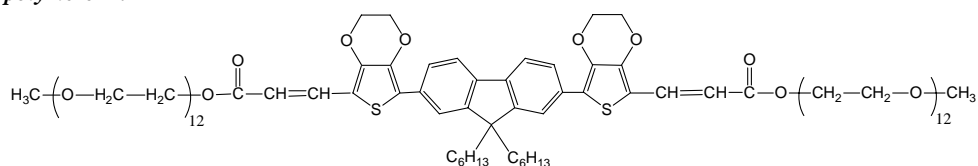
**Copolymère 2 :**



**Copolymère 3 :**



**Copolymère 4 :**





---

---

*Partie expérimentale*

—

*Annexe*

---

---





**SOMMAIRE**

<b>I. SYNTHÈSE</b>	<b>188</b>
I.1. Purification des solvants	188
I.2. Synthèse des copolymères diblocs OHT- <i>b</i> -PtBuA	189
I.3. Synthèse des copolymères triblocs P <i>n</i> BuA- <i>b</i> -OHT- <i>b</i> -P <i>n</i> BuA	191
I.4. Synthèse de poly(acide acrylique)- $\alpha$ (2-thiényle)	193
I.5. Synthèse du poly(oxyde d'éthylène)- $\alpha$ (EDOT)	193
I.6. Synthèse du segment conjugué BEDOT-HF	194
I.7. Synthèse du segment conjugué (BEDOT-HF)-di(carboxaldéhyde)	196
I.8. Synthèse du segment conjugué (BEDOT-HF)-di(acrylate d'éthyle)	196
I.9. Synthèse du copolymère 1	197
I.10. Synthèse des copolymères 2 et 3	198
I.11. Synthèse du copolymère 4	199
<b>II. TECHNIQUES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION</b>	<b>200</b>
II.1. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)	200
II.2. Analyses spectroscopiques	201
II.3. Voltampérométrie cyclique	202
II.4. Techniques de microscopie	202
II.5. Diffusion de rayonnements	203
II.6. Fabrication des dispositifs OLED et PLED <sup>4</sup>	205
<b>III. INTRODUCTION AUX PHENOMENES DE DIFFUSION<sup>7</sup></b>	<b>207</b>
III.1. La diffusion de la lumière	211
III.2. La diffusion des neutrons aux petits angles	215

Dans cette partie, nous décrivons les différentes techniques expérimentales et les modes opératoires utilisés durant cette étude. Dans un premier temps, nous considérerons les méthodes de synthèse mises en œuvre pour préparer les copolymères étudiés. Par la suite, le lecteur trouvera un ensemble d'informations pratiques relatives aux techniques d'analyse et de caractérisation. Enfin, nous avons souhaité introduire succinctement les différents phénomènes de diffusion du rayonnement

## I. SYNTHÈSE

### I.1. Purification des solvants

Les solvants ont été séchés selon les méthodes usuelles, stockés sous pression réduite sur le desséchant approprié et distillés ou cryo-distillés sous vide primaire avant utilisation.

- le dichlorométhane (Xilab, 99%) est séché et mis à reflux pendant 1h sur hydrure de calcium ( $\text{CaH}_2$ ), puis distillé.
- le chloroforme (JT Baker, 99%), le *N,N*-diméthylformamide (JT Baker, 99%), le benzène (JT Baker, 99,5%) et le dioxane (JT Baker, 99,5%) sont séchés et cryo-distillés sur  $\text{CaH}_2$ .
- le tétrahydrofurane (JT Baker, 99%) est séché et cryo-distillé respectivement sur  $\text{CaH}_2$  et sur sodium/benzophénone.
- l'éther diéthylique (JT Baker, 99%) et le toluène (Riedel-deHaën, 99,5%) sont séchés et cryo-distillés respectivement sur  $\text{CaH}_2$  et sur polystyrène-lithium.
- le méthanol (Xilab, 99%) est mis à reflux toute une nuit sur des tournures de magnésium et distillé.

Le pentane (JT Baker), le xylène (JT Baker), l'hexane (JT Baker, 95%) et l'acétate d'éthyle (JT Baker, 99,5%) sont utilisés sans purification préalable, mais ils sont toutefois dégazés avant utilisation.

Les différentes synthèses et polymérisations sont réalisées sous atmosphère inerte (azote, argon, vide) et la verrerie des montages est préalablement flammée sous vide avant chaque manipulation.

## I.2. Synthèse des copolymères diblocs OHT-*b*-PtBuA

### *Monomères et réactifs:*

L'acrylate de *t*-butyle (Aldrich, 99%) est séché et distillé sur CaH<sub>2</sub>. Le 3-hexylthiophène (Aldrich, >99%) est simplement dégazé avant utilisation. Le chlorure de fer anhydre (Aldrich, 98%) et l'acide *p*-toluène sulfonique (Aldrich, 98,5%) sont mis sous vide pendant 1h à 100°C. Les autres réactifs (Aldrich, sauf mentionné) sont utilisés sans purification particulière: la DMAP, l'éthylène glycol, la triéthylamine (AlfaAsear, 99%), le bromure de 2-bromoisobutyryle, la DiPC, le CuBr, la PMDETA.

### I.2.1. Synthèse des amorceurs d'ATRP A<sub>1</sub> et A<sub>2</sub>

#### I.2.1.1. Amorceur A<sub>1</sub>

##### - Synthèse du 4-(diméthylamino)pyridinium-*p*-toluène sulfonate (DPTS):

Dans un ballon bicol de 100 mL, 3,60 g de diméthylaminopyridine (1 eq.) (DMAP) sont dissous dans 40 mL de toluène, à 50°C. La solution ainsi obtenue est lentement transférée par canule dans un ballon tricol de 250 mL contenant 5,61 g d'acide *p*-toluène sulfonique (1 eq.), préalablement séchés sous vide pendant 1h à 100°C et ramenés à 50°C. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à 50°C, pendant 20h. Après retour à température ambiante, le produit est récupéré par filtration sur papier, lavé au toluène et cristallisé deux fois dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Le produit cristallisé (aiguilles blanches) est ensuite séché sous vide (6,5 g, 75%). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>ppm</sub> = 2,32 (s, 3H); 3,16 (s, 6H); 6,74 (d, 2H); 7,15 (d, 2H); 7,80 (d, 2H); 8,17 (d, 2H).

##### - Synthèse du bromo-2-méthyl-propanoate de 2-hydroxyéthyle:

60 mL d'éthylène glycol (30 eq.) sont introduits dans un ballon tricol de 250 mL équipé d'une ampoule à brome et solubilisé dans 50 mL de THF. 8 mL de triéthylamine (1,5 eq.) sont ensuite ajoutés au mélange à l'aide d'une seringue. Le ballon réactionnel est plongé dans un bain de glace et une solution de 5 mL de bromure de 2-bromoisobutyryle (1 eq.) avec 10 mL de THF est ensuite additionnée goutte à goutte *via* l'ampoule à brome. A la fin de l'addition, le mélange réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante pendant 24h. Après élimination des solvants à l'évaporateur rotatif, le produit est dissous dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et lavé à l'eau distillée par des extractions liquide/liquide. La phase organique est ensuite séchée sur

sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), puis concentrée après filtration. Le produit est finalement purifié sur colonne de gel de silice (éluant =  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), séché sous vide après évaporation du solvant des fractions recueillies et obtenu avec 52 % de rendement (4,4 g). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{ppm}}$  = 1,94 (s, 6H); 3,85 (t, 2H), 4,30 (t, 2H).

- Synthèse de l'amorceur  $A_1$  :

1,46 g de 2-bromo-2-méthyl-propanoate de 2-hydroxyéthyle (1 eq.) sont introduits dans un ballon tricol de 250 mL. L'acide 2-thiophène acétique (1 g, 1 eq.) est ensuite ajouté avec 0,41 g de DPTS (0,2 eq.). 50 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ainsi que 1,4 mL de diisopropyl-1,3-carbodiimide (DiPC) (1,3 eq.) sont enfin additionnés au mélange réactionnel, lequel est laissé sous vive agitation à température ambiante pendant 24h. Le mélange réactionnel de l'estérification est filtré et concentré. L'amorceur est ensuite purifié sur colonne de gel de silice (éluant =  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) et le solvant des fractions recueillies est évaporé à l'évaporateur rotatif.  $A_1$  est obtenu après séchage sous vide, avec 81% de rendement.

#### 1.2.1.2. Amorceurs $A_{2(x=1)}$ et $A_{2(x=2)}$

Dans un ballon tricol de 250 mL équipé d'une ampoule à brome, 3,66 mL de triéthylamine (1,5 eq.) sont ajoutés à une solution de 2-thiophène méthanol (ou éthanol) (2 g, 1eq.) dans 50 ml de THF. Le ballon est ensuite placé dans un bain de glace, puis une solution de bromure de 2-bromoisobutyryle (2,4 mL, 1,1 eq.) dans 15 mL de THF est additionnée goutte à goutte *via* l'ampoule à brome. Une fois l'addition terminée, le ballon est retiré du bain de glace et la solution est laissée sous agitation à température ambiante pendant 24h. A la fin de la réaction, le mélange réactionnel est filtré afin d'éliminer les sels d'ammonium et concentré. Le produit dissous dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est ensuite lavé trois fois à l'eau distillée par des extractions liquide/liquide, séché sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  puis concentré après filtration. Enfin, le produit final est purifié sur colonne de gel de silice (éluant =  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), concentré et séché sous vide. L'amorceur  $A_{2(x=1)}$  (ou  $A_{2(x=2)}$ ) est finalement obtenu avec 88% de rendement (3,8 g).

### 1.2.2. Synthèse des macromonomères PtBuA- $\alpha$ (Th)

Dans un appareillage de type Schlenk, sont introduits l'amorceur  $A_1$  (ou  $A_2$ ) et le système catalytique CuBr/PMDETA (1/1). Une quantité du monomère *t*BuA est ensuite additionnée selon la masse molaire visée. Le mélange réactionnel est alors dégazé par une série de trois

cycles vide dynamique/azote et de congélation/décongélation, afin d'éliminer l'oxygène piégé. Lorsque le mélange réactionnel est redevenu à température ambiante, il est laissé sous agitation à 50 ou 80°C, pendant des temps variables compris entre 15 min et 6h selon le type d'amorceur utilisé. Le produit est ensuite passé sur colonne d'alumine neutre ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (éluant = THF) pour éliminer le complexe métal-ligand. Repris dans un minimum de THF, le polymère est finalement précipité deux fois dans un mélange MeOH/H<sub>2</sub>O (70/30, v/v) et séché sous vide. Le macromonomère *PtBuA- $\alpha$ (Th)* est finalement obtenu avec 35% de rendement.

### I.2.3. Formation du bloc PHT

Le  $\text{FeCl}_3$  ( $[\text{FeCl}_3]/[\text{hexylthiophène}] = 3$  ou 4) est introduit dans un ballon tricol de 250 mL équipé d'un réfrigérant et "dissous" dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , les proportions les plus adaptées correspondant à un volume total de 50 mL de solvant pour 0,15 g de  $\text{FeCl}_3$ . Une solution du macromonomère *PtBuA- $\alpha$ (Th)* (1 eq.) et du 3-hexylthiophène (de 2 à 20 eq.) dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est ensuite additionnée goutte à goutte à la suspension de  $\text{FeCl}_3$ . La réaction s'effectue sous un léger courant d'azote afin d'éliminer les gaz acides (HCl) formés au cours du temps. Ce dégagement est vérifié tout au long de la réaction, en utilisant un papier pH légèrement humidifié et en le plaçant à la sortie du bulleur. Après 24h de réaction, le mélange est désactivé par l'addition d'une solution d'ammoniaque ( $\text{NH}_4\text{OH}$  aq.). La phase aqueuse est lavée au  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et l'ensemble des phases organiques sont regroupées et lavées à l'eau distillée pour enfin être séchées sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et filtrées. Après élimination du solvant à l'évaporateur rotatif, le copolymère est précipité à trois reprises dans le pentane à froid et séché sous vide.

## I.3. Synthèse des copolymères triblocs *PnBuA-b-OHT-b-PnBuA*

### *Monomères et réactifs:*

L'acrylate de *n*-butyle (Aldrich, 99%) est séché puis distillé sur  $\text{CaH}_2$  et le 3-hexylthiophène (Aldrich, >99%) est simplement dégazé sous vide avant utilisation. Le  $\text{FeCl}_3$  (Aldrich, 98%) est quant à lui mis sous vide pendant 1h à 100°C. Le CuBr et la PMDETA (Aldrich) sont utilisés sans purification particulière.

### I.3.1. Synthèse des macro-amorceurs OHT $\alpha,\omega$ -dibromé

Dans un ballon tricol de 250 mL équipé d'un réfrigérant et contenant une suspension de  $\text{FeCl}_3$  (3,5 ou 8 eq.) dans le  $\text{CHCl}_3$ , une solution de  $A_{2(x=2)}$  (de 1,3 à 3 eq.) et de 3-hexylthiophène dans le  $\text{CHCl}_3$  est additionnée goutte à goutte. Comme pour la synthèse précédemment décrite, un volume total de 50 mL de solvant est introduit pour 0,15 g de  $\text{FeCl}_3$ . La polymérisation est réalisée sous un léger courant d'azote et arrêtée au bout de 24h par l'addition d'une solution d'ammoniaque ( $\text{NH}_4\text{OH}$  aq.). La phase aqueuse est lavée au  $\text{CHCl}_3$  et l'ensemble des phases organiques sont regroupées et lavées à l'eau distillée pour enfin être séchées sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et filtrées. Après évaporation du solvant, le copolymère est précipité à trois reprises dans le pentane à froid. Des purifications supplémentaires par chromatographie sur colonne de gel de silice (éluant = pentane/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , (90/10)→(0/100), (v/v)) ont été effectuées pour retirer du mélange l'excès de  $A_{2(x=2)}$  et de l'homopolymère poly(hexylthiophène). Le macro-amorceur OHT est séché sous vide et finalement obtenu avec 20% de rendement.

### I.3.2. Formation des blocs PnBuA

Dans un appareillage de type Schlenk, sont introduits le macro-amorceur OHT  $\alpha,\omega$ -dibromé et le système catalytique  $\text{CuBr}/\text{PMDETA}$  (1/1 à 2). Une quantité du monomère *n*BuA est ensuite additionnée selon la masse molaire visée. Toutes les polymérisations s'effectuent en masse, exceptée celle faisant intervenir le macro-amorceur OHT<sub>32</sub>  $\alpha,\omega$ -dibromé qui est réalisée en solution dans le DMF, avec un rapport massique  $m_{\text{DMF}}/m_{(\text{macro-amorceur} + n\text{BuA})} = 2$ . Le mélange réactionnel est alors dégazé par une série de trois cycles vide dynamique/azote et de congélation/décongélation, afin d'éliminer l'oxygène piégé. Lorsque le mélange réactionnel est redevenu à température ambiante, il est laissé sous agitation à 50°C pendant 1h à 3h30. Le produit est ensuite passé sur colonne d'alumine neutre ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) pour éliminer le complexe métal-ligand. Solubilisé dans un minimum de THF, le polymère est précipité deux fois dans un mélange MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$  (70/30, v/v). Enfin, il est passé sur une colonne styragel (poly(styrène-co-divinylbenzène), 200-400 mesh, Aldrich) avec un éluant composé de toluène et d'acétate d'éthyle (70/30, v/v). Après séchage sous vide, le copolymère tribloc est obtenu avec des rendements proches de 70%.

#### I.4. Synthèse de poly(acide acrylique)s- $\alpha$ (2-thiényle)

Dans un appareillage de type Schlenk de 100 mL, le polymère PtBuA<sub>23</sub>- $\alpha$ (2-thiényle) (1,14 g, 1 eq.) est dissous dans 20 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. A cette solution, sont ensuite additionnés 3,1 mL d'acide trifluoroacétique (TFA) (Aldrich) (5 eq. par groupement *t*-butyle). Après 20 h de réaction à température ambiante, le mélange réactionnel devenu marron est concentré et précipité dans le pentane. Le précipité est ensuite lavé sur fritté au CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> jusqu'à l'obtention d'un produit totalement blanc. Après lyophilisation dans le dioxane, le PAA<sub>23</sub>- $\alpha$ (2-thiényle) est obtenu avec 82% de rendement (0,57 g).

#### I.5. Synthèse du poly(oxyde d'éthylène)- $\alpha$ (EDOT)

##### *Monomères et réactifs:*

Le 3,4-éthylènedioxythiophène (Aldrich) est séché et cryo-distillé respectivement sur CaH<sub>2</sub> et sur dibutylmagnésium (conservé à 5°C). L'oxyde d'éthylène (Fluka, 99,8%) est séché pendant 3h à -40°C sur sodium et cryo-distillé. Le *n*-Buli (Aldrich, 1,6 M dans l'hexane) est préalablement filtré sur fritté et titré avec du *N*-pivaloyl-*o*-toluidine dans le THF.<sup>1</sup> Le diphenylméthylpotassium (DPMK) est synthétisé et titré avec de l'acétanilide, selon des procédures déjà décrites dans la littérature.<sup>2</sup> Le NaBH<sub>4</sub> (Aldrich, 99%) est utilisé sans purification préalable.

##### I.5.1. Synthèse de l'amorceur EDOT-CHO

1,3 mL d'EDOT (1 eq.) sont introduits dans un ballon tricol de 500 mL et solubilisés dans 100 mL d'éther diéthylique. 9,1 mL de *n*-BuLi (1,5 M, 1,12 eq.) préalablement filtrés sont ensuite additionnés à -40°C à la solution d'EDOT. Le mélange laissé sous agitation à froid pendant 1h, est rapidement transféré par canule dans une ampoule à brome positionnée sur un ballon de 500 mL et contenant 1,2 mL de DMF (1,3 eq.) dans 20 mL d'éther diéthylique. A froid, l'EDOT traité est ensuite additionné goutte à goutte sur la solution de DMF. Après 20h de réaction à température ambiante, le mélange est hydrolysé à froid dans l'eau distillée. Le produit est ensuite extrait au CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et lavé à l'eau distillée par des extractions liquide/liquide jusqu'à l'obtention d'un pH neutre. La phase organique est séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrée, concentrée et passée sur une colonne de gel de silice (éluant = CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/pentane, (2/1), v/v).

Après passage à l'évaporateur rotatif, l'EDOT-CHO est séché sous vide et finalement obtenu avec 70% de rendement.

### I.5.2. Synthèse de l'amorceur EDOT-CH<sub>2</sub>OH

1,78 g d'EDOT-CHO (1 eq.) sont introduits dans un ballon tricol de 500 mL et solubilisés dans 90 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. 1,18 g de NaBH<sub>4</sub> (3 eq.) dans 90 mL de méthanol sont ensuite additionnés à la solution d'EDOT-CHO. Après 20h de réaction à température ambiante, le mélange est hydrolysé à 0°C dans la soude (150 mL, 1M) pour être ensuite extrait au CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et lavé à l'eau distillée par des extractions liquide/liquide jusqu'à l'obtention d'un pH neutre. La phase organique est concentrée, séché sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et filtrée. Après évaporation des solvants et séchage sous vide, l'EDOT-CH<sub>2</sub>OH est obtenu avec des rendements supérieurs à 80 % (1,46 g).

### I.5.3. Polymérisation anionique de l'oxyde d'éthylène

Dans un ballon tricol de 500 mL, 320 mg d'EDOT-CH<sub>2</sub>OH (1 eq.) préalablement lyophilisés dans le benzène, sont solubilisés dans 230 mL de THF. 2,2 mL de DPMK (1,74 M, 0,86 eq.) sont ensuite additionnés goutte à goutte et le mélange est laissé quelques minutes sous agitation. Le ballon réactionnel est placé dans un bain d'éthanol/azote liquide à -15°C et un volume de monomère oxyde d'éthylène dépendant du  $\overline{M}_n$  visé est ajouté. Après 72h de réaction à 45°C, le mélange réactionnel est désactivé par l'addition d'une solution de méthanol avec 10% d'HCl qui est préalablement dégazée sous vide. Finalement les solvants sont évaporés et le polymère est purifié par précipitation dans l'éther diéthylique à froid.

## I.6. Synthèse du segment conjugué BEDOT-HF

### *Réactifs:*

Le 3,4-éthylènedioxythiophène (Aldrich) est séché et cryo-distillé respectivement sur CaH<sub>2</sub> et sur dibutylmagnésium (conservé à 5°C). Le *n*-Buli (Aldrich, 1,6 M dans l'hexane) est préalablement filtré sur fritté et titré avec du *N*-pivaloyl-*o*-toluidine dans le THF.<sup>1</sup> Le chlorure de triméthylétain (Aldrich, 1 M dans l'hexane), le 1-bromohexane, le 2,7-dibromofluorène (97%), le chlorure de tétrabutylammonium et le catalyseur [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (conservé à 5°C en boîte-à-gants) sont utilisés sans purification préalable.



### I.6.1. Préparation du 3,4-éthylènedioxythiophène monostanné

Un ballon tricol de 500 mL contenant 2,25 mL d'EDOT (1 eq.) dissous dans 250 mL de THF, est placé dans un bain d'éthanol/azote liquide à -78°C. 13,2 mL de *n*-BuLi (1,6 M, 1 eq.) préalablement filtrés, sont ensuite additionnés goutte à goutte et le mélange est laissé sous agitation pendant 1h à cette même température. 21,1 mL de chlorure de triméthylétain (1 eq.) sont alors ajoutés au mélange, toujours à -78°C. Le mélange réactionnel jaune pâle est ensuite laissé sous agitation pendant 24h à température ambiante, pour être ensuite hydrolysé dans 100 mL d'eau distillée et devenir orange. Les phases organiques extraites au CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sont lavées à l'eau distillée par des extractions liquide/liquide et séchées sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrées puis concentrées, conduisant à un produit marron visqueux. Ce dernier est ensuite cristallisé dans l'hexane et séché sous vide dynamique à 40°C pendant 6h, pour donner un produit marron avec 71% de rendement (4.6 g).

### I.6.2. Synthèse du 9,9-di-*n*-hexylfluorène dibromé

Dans un ballon tricol de 250 ml équipé d'un réfrigérant, 13 mL de 1-bromohexane (10 eq.) et 3 g de 2,7-dibromofluorène (1 eq.) sont dissous dans 17 mL de toluène. Une solution de soude (14,81 g dans 31 mL d'eau distillée, 40 eq.) et 300 mg de chlorure de tétrabutylammonium sont ensuite ajoutés et la réaction est laissée sous agitation à reflux pendant 20h. Après être revenue à température ambiante, la phase organique violette du mélange réactionnel est extraite au toluène, lavée à l'eau distillée par des extractions liquide/liquide jusqu'à l'obtention d'un pH neutre et séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Le produit liquide jaune est ensuite filtré, concentré et purifié sur colonne de gel de silice (éluant = hexane). L'excès de bromohexane est distillé à 120°C sous vide dynamique et le produit est finalement obtenu avec 94% de rendement.

### I.6.3. Couplage de Stille

1.363 g d'EDOT-Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (1 eq.) et 1 g de dihexylfluorène dibromé (2,2 eq.) sont introduits dans un ballon tricol de 250 mL. Ils sont laissés sous vide dynamique pendant 1h et dissous dans 50 mL de toluène. Le catalyseur [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (0,1 g, 0,044 eq.) est dissous dans 10 mL de toluène et la suspension obtenue est transférée par canule sur les réactifs. Le mélange est ensuite laissé sous agitation pendant 30h à reflux. Après être revenu à

température ambiante, le mélange réactionnel est concentré et purifié sur colonne de gel de silice (éluant = hexane/acétate d'éthyle: 90/10, v/v). Le produit est finalement cristallisé dans l'hexane, séché sous vide dynamique pendant 5h et obtenu sous la forme d'une poudre jaune avec 70% de rendement.

### **I.7. Synthèse du segment conjugué (BEDOT-HF)-di(carboxaldéhyde)**

1,2 g de BEDOT-HF (1 eq.) introduits dans un ballon tricol de 100 mL, sont lyophilisés dans le benzène et dissous dans 40 mL de THF. 7,3 mL de *n*-BuLi (1,6 M, 6 eq.) préalablement filtrés sont additionnés goutte à goutte, à -78°C, à la solution du composé BEDOT-HF. Le mélange réactionnel marron-rouge est laissé sous agitation pendant 1h à cette même température et 0,74 mL de DMF (5 eq.) sont ensuite ajoutés. Après 24h de réaction à température ambiante, le mélange est hydrolysé dans 30 mL d'eau distillée. La phase organique jaune extraite à l'éther est lavée à l'eau distillée par des extractions liquide/liquide, séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et concentrée après filtration. Après une purification sur colonne de gel de silice (éluant = CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) et un séchage sous vide le produit souhaité jaune est obtenu avec 80% de rendement.

### **I.8. Synthèse du segment conjugué (BEDOT-HF)-di(acrylate d'éthyle)**

#### **Réactifs:**

Le triphénylphosphorane de carbéthoxyméthylène (Aldrich, 95%) conservé à 5°C est utilisé sans purification préalable.

1 g d'aldéhyde (BEDOT-HF)-diCHO (1 eq.) sont introduits dans un ballon tricol de 250 mL équipé d'un réfrigérant, est dissous dans 50 mL de xylène. 1,55 g de triphénylphosphorane de carbéthoxyméthylène (3 eq.) sont ensuite ajoutés et la réaction est laissée sous agitation pendant 7h à 140°C. Le xylène est retiré par cryodistillation du mélange réactionnel devenu orange foncé. Le produit est ensuite purifié sur colonne de gel de silice (éluant = toluène/ acétate d'éthyle: 50/50 (v/v)) et le solvant des fractions recueillies est évaporé à l'évaporateur rotatif. Le (BEDOT-HF)-di(CH=CH-COOEt) est obtenu après séchage sous vide avec 95% de rendement (1,15 g) sous la forme d'un solide jaune

## I.9. Synthèse du copolymère PEO<sub>26</sub>-(BEDOT-HF)-PEO<sub>26</sub> (copolymère 1)

### Monomères et réactifs:

L'oxyde d'éthylène (Fluka, 99,8%) est séché pendant 3h à -40°C sur sodium et cryo-distillé. Le diphénylméthylpotassium (DPMK) est synthétisé et titré avec de l'acétanilide, selon des procédures déjà décrites dans la littérature.<sup>2</sup> L'hydrure d'aluminium et de lithium (LiAlH<sub>4</sub>) (Aldrich, 1 M dans le THF) est utilisé sans purification préalable.

### I.9.1. Synthèse de l'amorceur BEDOT-HF dihydroxyle

Dans un appareillage de type Schlenk de 100 mL, 1 g de (BEDOT-HF)-diCHO (1 eq.) sont introduits, lyophilisés dans le benzène et dissous dans 30 mL de THF. 3,8 mL de LiAlH<sub>4</sub> (2,6 eq.) sont ensuite lentement additionnés à 0°C. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante pendant 30 min et à la fin de la réaction, de l'eau salée (NaCl) est ajoutée au milieu. La phase organique est extraite au CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et lavée à l'eau distillée par des extractions liquide/liquide jusqu'à l'obtention d'un pH neutre. Le produit est ensuite séché sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et concentré après filtration. Finalement, le (BEDOT-HF)-diCH<sub>2</sub>OH est obtenu avec 95% de rendement (0.95 g) sous la forme d'un solide jaune.

### I.9.2. Polymérisation anionique de l'oxyde d'éthylène

Dans un ballon tricol de 500 mL, 0,5 g de (BEDOT-HF)-diCH<sub>2</sub>OH (1 eq.) préalablement lyophilisés dans le benzène, sont solubilisés dans 200 mL de THF. 0,84 mL de DPMK (5,29 M, 0,3 eq. par fonction alcool) sont ensuite additionnés goutte à goutte et le mélange est laissé quelques minutes sous agitation. Le ballon réactionnel est placé dans un bain d'éthanol/azote liquide à -15°C et 2,96 mL d'oxyde d'éthylène ( $\overline{M}_n$  visée = 4670 g/mol) sont ajoutés. Après 72h de réaction à 45°C, le mélange réactionnel (rouge foncé) est désactivé par l'addition d'une solution de méthanol avec 10% d'HCl (50/5 mL) qui est préalablement dégazée sous vide, entraînant une décoloration du mélange réactionnel devenant orange. Finalement les solvants sont évaporés et le copolymère est purifié par précipitation dans l'éther diéthylique à froid. Le *copolymère 1* est ensuite séché sous vide et obtenu avec 50% de rendement sous la forme d'un produit visqueux orange foncé.

## I.10. Synthèse des *copolymères 2 et 3*

### *Réactifs:*

Le  $\text{LiAlH}_4$  (Aldrich, 1 M dans le THF) et l'acide *p*-toluène sulfonique (Aldrich, 98,5%) sont utilisés sans purification préalable. Le PEO-OH (550 g/mol) (Aldrich) et la Jeffamine 2070 ( $\text{PEO}_{31-r}\text{-PPO}_{10}$ , donnée généreusement par Hunstmann) sont dégazés sous vide pendant 1h. Les différentes étapes de fonctionnalisation du PEO-OH pour obtenir le PEO-NH<sub>2</sub> sont déjà décrites dans la littérature.<sup>3</sup>

### I.10.1. Synthèse du copolymère $\text{PEO}_{12}\text{-NH-CH}_2\text{-(BEDOT-HF)-CH}_2\text{-NH-PEO}_{12}$ (*copolymère 2*)

*Réaction de Schiff:* Dans un ballon tricol de 250 mL équipé d'un Dean Stark et d'un réfrigérant, sont introduits 0,3 g de (BEDOT-HF)-diCHO (1 eq.) et 543 mg de PEO-NH<sub>2</sub> (2,2 eq.). 40 mL de toluène sont ensuite ajoutés avec 3 mg d'acide *p*-toluène sulfonique et la réaction est laissée sous agitation à reflux pendant 17 h. Le mélange réactionnel devenu orange foncé est lavé à l'eau distillée par des extractions liquide/liquide, séché sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , puis concentré après filtration. Le produit brut est ensuite précipité dans l'éther diéthylique à froid pour retirer l'excès de PEO-NH<sub>2</sub>.

*Réduction des fonctions imines:* Dans un appareillage de type Schlenk de 100 mL, le produit issu du couplage de Schiff est lyophilisé dans le benzène et dissous dans 20 mL de THF. 1 mL de  $\text{LiAlH}_4$  (2,24 eq.) sont ensuite additionnés à 0°C et le mélange réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante. Après 24 h de réaction, 10 mL d'eau sont ajoutés à 0°C. La phase organique est ensuite extraite au  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et lavée plusieurs fois à l'eau distillée par extraction liquide/liquide jusqu'à l'obtention d'un pH neutre. Finalement, le produit est séché sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et concentré après filtration. Le *copolymère 2* est ainsi obtenu quantitativement, sous la forme d'un produit visqueux orange foncé.

### I.10.2. Synthèse du copolymère $\text{P(EO}_{31-r}\text{-PO}_{10})\text{-NH-CH}_2\text{-(BEDOT-HF)-CH}_2\text{-NH-P(EO}_{31-r}\text{-PO}_{10})$ (*copolymère 3*)

Cette synthèse issue de la réaction de couplage entre le (BEDOT-HF)-diCHO et la Jeffamine 2070, est réalisée de façon similaire à celle du *copolymère 2*. Le *copolymère 3* est ainsi obtenu quantitativement, sous la forme d'un produit visqueux orange clair.

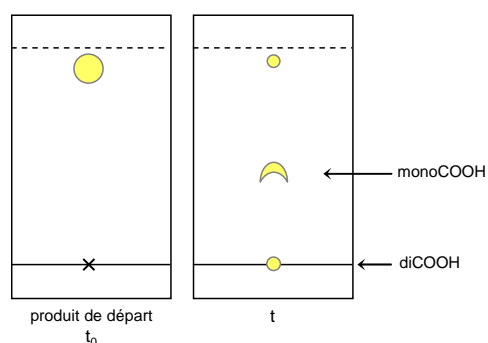
## I.11. Synthèse du copolymère PEO<sub>12</sub>-OOC-CH=CH-(BEDOT-HF)-CH=CH-COO-PEO<sub>12</sub> (copolymère 4)

### Réactifs:

Le PEO-OH (550 g/mol) (Aldrich) est dégazé sous vide pendant 1h. Le DPTS est synthétisé (procédure décrite précédemment, cf. §I.2.1.1) et la DiPC (Aldrich) est utilisée sans purification particulière.

### I.11.1. Réaction de saponification

Dans un appareillage de type Schlenk de 100 mL, 0,48 g de (BEDOT-HF)-di(CH=CH-COOEt) (1 eq.) sont dissous dans 25 mL de THF et traités avec une solution d'éthoxyde (ou méthoxyde) de sodium (0,94 g dans 25 mL d'éthanol, 20 eq. par fonction ester). Le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 15h à reflux. L'évolution de la réaction est suivie par chromatographie sur couche mince de silice:



Après élimination des solvants par cryo-distillation, le produit précipite et du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> est alors ajouté au mélange, sans réellement conduire à la solubilisation de ce dernier. Le mélange est ensuite traité avec une solution de HCl jusqu'à l'obtention d'un pH < 7, afin que la molécule se mette sous sa forme acide acrylique et qu'elle se solubilise plus facilement. Le mélange est ensuite lavé à l'eau pour revenir à un pH neutre. Cette étape est assez délicate due à la formation d'une grosse émulsion et à la présence du produit à l'interface eau/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Les lavages à l'eau et la récupération du produit s'effectuent par l'ajout de NaCl et des prélèvements délicats à la pipette de la phase aqueuse. Finalement la phase organique est récupérée et concentrée par cryo-distillation. Le (BEDOT-HF)-di(CH=CH-COOH) est ainsi obtenu avec d'assez bons rendements (72%, 0,32 g) après lyophilisation dans le dioxane.

### I.11.2. Réaction d'estérification

Dans un ballon tricol de 100 mL, 0,45 g de (BEDOT-HF)-di(CH=CH-COOH) (1 eq.) et 0,07 g de DPTS (0,2 eq. par fonction acide) sont dissous dans 30 mL de DMF. Une solution de 0,668 g de PEO-OH (2,05 eq.) dans 5 mL de DMF est ensuite additionnée (transfert par canule) avec 0,24 mL de DiPC (1,3 eq. par fonction acide), puis le mélange est laissé sous agitation pendant 72h à température ambiante. Après élimination du DMF par cryo-distillation, le produit de réaction est dissous dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et laissé sous agitation pendant 2h à température ambiante. Finalement, le mélange est filtré, concentré et précipité dans l'éther diéthylique à froid. Après évaporation des solvants à l'évaporateur rotatif, le *copolymère 4* est obtenu quantitativement sous la forme d'un produit visqueux jaune-orangé.

## II. TECHNIQUES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION

### II.1. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Les masses molaires moyennes relatives des polymères ou oligomères [PtBuA- $\alpha$ (Th), OHT  $\alpha,\omega$ -dibromé, PAA- $\alpha$ (2-thiényl)] et des copolymères (OHT-*b*-PtBuA, PnBuA-*b*-OHT-*b*-PnBuA, 1 à 4) ont été déterminées par SEC à température ambiante dans le THF. Le système d'analyse est muni d'une pompe WATERS de type 880-PU. Il comporte un jeu de trois colonnes TOSOHAAS TSK-gel (copolymère styrène-divinylbenzène) en série, un détecteur par réfractométrie différentielle (VARIAN RI-4) et un détecteur d'absorption UV (JASCO 875,  $\lambda=254$  nm). Les valeurs des masses molaires sont évaluées à partir d'un étalonnage établi avec des échantillons de polystyrène parfaitement définis.

Les masses molaires moyennes des macro-monomères PEO- $\alpha$ (EDOT) ont été déterminées par SEC dans un mélange méthanol/eau (80/20), à température ambiante et en présence de NaNO<sub>3</sub> (0,1 M). Le système d'analyse muni d'une pompe JASCO HPLC de type 9012 et équipé d'une colonne (PL aquagel-OH MIXED 8 mm) et d'un détecteur par réfractométrie différentielle VARIAN (RI-4). Les valeurs des masses molaires sont évaluées à partir d'un étalonnage établi avec des échantillons de PEO linéaires.

## II.2. Analyses spectroscopiques

### II.2.1. Spectroscopie RMN $^1\text{H}$

L'analyse des échantillons par résonance magnétique nucléaire du proton a été réalisée à température ambiante sur deux appareils Bruker AC200 et AC400, en utilisant des fréquences de résonance de 200 et 400 MHz respectivement et le tétraméthylsilane (TMS) comme référence. Tous les échantillons ont été analysés en solution dans le  $\text{CDCl}_3$  et le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , excepté le composé (BEDOT-HF)-di(CH=CH-COOH) qui a nécessité l'emploi de THF  $d^8$ .

### II.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres infrarouge ont été obtenus avec un spectromètre Bruker Tensor 27 présentant un faisceau de 0,6 mm de diamètre, une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$  et un domaine spectral compris entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$ . Les différents échantillons ont été analysés qualitativement après évaporation d'une goutte de solution à 1 g/L sur une cellule ATR. Les spectres obtenus ont tous été corrigés en retranchant le spectre de référence ("le blanc").

### II.2.3. Spectroscopie UV-visible

Les spectres d'absorption UV-vis des solutions ou des films ont été obtenus sur un spectromètre Varian Cary 3E UV-visible Spectrophotometer présentant un domaine spectral de 200 à 700 nm. Les spectres obtenus ont tous été corrigés en retranchant le spectre de référence ("le blanc"). Les films des molécules d'environ 50 nm d'épaisseur, ont été préparés par évaporation thermique sous vide ( $10^{-6}$  bar) sur une lame de verre. L'appareil utilisé est un évaporateur *Auto 306 de Boc Edwards*. Le principe consiste à faire chauffer l'échantillon dans un creuset (en molybdène, tungstène, etc.), par effet joule, dans une enceinte où règne un vide secondaire de l'ordre de  $10^{-7}$  à  $10^{-6}$  mbar. L'échantillon se sublime et s'évapore pour se déposer sur le substrat situé au dessus de la source (environ 20 cm). L'épaisseur des couches déposées est contrôlée, *in situ*, par une balance à quartz piézoélectrique située à proximité des échantillons, avec une précision de 0,1 nm.<sup>4</sup>

## **II.2.4. Spectroscopie de Fluorescence**

Les analyses de spectroscopie de fluorescence ont été réalisées avec un spectromètre SAFAS Spectrofluorometer FLX. Les solutions sont placées dans des cuves en quartz rectangulaires de 1 cm<sup>2</sup> et exposées à différentes longueurs d'onde comprises entre 200 nm et 750 nm.

## **II.3. Voltampérométrie cyclique**

Les mesures de voltampérométrie cyclique ont été effectuées sur un appareil Tacussel (PGSTAT10), à température ambiante et à une vitesse de balayage de 100 mV/s. L'analyse de chaque échantillon a été réalisée en solution dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> fraîchement distillé, contenant 0,1 M d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (TBA<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) comme électrolyte support. Une électrode de travail en platine, une contre-électrode également en platine et une électrode de référence en argent (Ag/AgNO<sub>3</sub>) ont été utilisées.

## **II.4. Techniques de microscopie**

### **II.4.1. Microscopie électronique en transmission (TEM)**

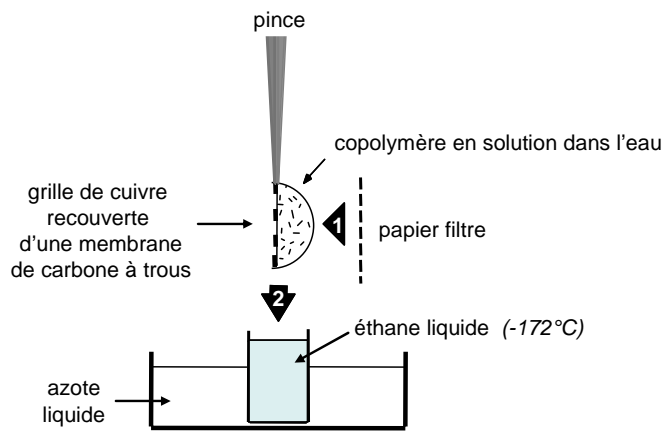
Les clichés de microscopie électronique en transmission ont été obtenus sur un microscope JEOL JEM100S opérant à 100kV (CREMEM, Université Bordeaux-1). Les échantillons sont préparés de la manière suivante : une goutte de solution (20 µL) de concentration 20 g/L est placée pendant 1 minutes sur une grille de microscopie électronique adaptée (400 mesh, grille en cuivre recouverte successivement de carbone et d'un film hydrophile de FORMVAR (polyvinylformal); Electron Microscopie Sciences). Ensuite l'excès de solution est enlevé à l'aide d'un papier absorbant.

### **II.4.2. Cryo-TEM**

Les analyses par cryo-TEM ont été réalisées par J.L. Putaux, au Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales (CNRS, Grenoble). Les échantillons ont été observés en conditions de faible illumination sur un microscope Phillips CM200 'Cryo' fonctionnant à une



tension de 80 kV. Cette technique consiste à congeler très rapidement dans l'éthane liquide un mince film de la solution à analyser, formé sur une membrane de carbone à trous. Le spécimen est alors transféré sur un porte-objet refroidi par de l'azote liquide et observé dans le microscope à basse température (-180°C). Les particules observées sont figées dans la glace vitreuse. D'une densité supérieure à celle de la glace, elles apparaissent généralement en sombre sur un fond clair.<sup>5,6</sup> Cependant, pour les particules peu denses ou très petites (quelques nm), la contribution du contraste "de phase" devient importante. L'image est enregistrée avec un léger défaut de mise au point, ce qui entraîne l'apparition de franges de Fresnel soulignant les interfaces objet/glace.



### II.4.3. Microscopie à Force Atomique

Les images de microscopie à force atomique ont été obtenues sur un microscope NanoScope IIIa Multimode de DIGITAL INSTRUMENTS en mode "tapping". Ces analyses ont été réalisées à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) par E. Ibarboure (LCPO).

## II.5. Diffusion de rayonnements

### II.5.1. Diffusion de la lumière

Les mesures de diffusion statique et dynamique de la lumière ont été effectuées avec le goniomètre ALV5000 Laser de ALV. La source du rayonnement est un laser hélium-néon (35 mW) dont la longueur d'onde est égale à 632,8 nm. Il est équipé d'un corrélateur ALV-

5000/EPP Multiple Tau Digital possédant un temps d'échantillonnage initial de 125 ns. Les mesures ont été réalisées à des températures comprises entre 25°C et 60°C à l'aide d'un bain thermostaté.

#### *II.5.1.1. Diffusion statique de la lumière*

L'intensité diffusée a été mesurée entre 50° et 150° par pas de 10°. Chaque mesure correspond à 3 accumulations de 5 secondes et chacune est répétée automatiquement si l'erreur entre les trois mesures est supérieure à 5%. Toutes les intensités diffusées ont été normalisées par le toluène, utilisé comme standard, et corrigées par l'intensité du solvant qui est soustraite du signal obtenu. Les diagrammes de Berry sont tracés à l'aide du logiciel ALV/Static and Dynamic FIT and PLOT.

#### *II.5.1.2. Diffusion dynamique de la lumière*

Les mesures ont été effectuées à différents angles ( $50^\circ \leq \theta \leq 150^\circ$ ) et sur une période de 300 secondes par angle. Les fonctions de corrélation ont été traitées soit par la méthode CONTIN soit par la méthode des cumulants. Le programme utilisé pour faire ces traitements est le logiciel d'acquisition et de contrôle de ALV : ALV-5000E.

### **II.5.2. Diffusion des Neutrons aux Petits Angles**

Les expériences de SANS ont été réalisées au Laboratoire Léon Brillouin (CEA) à Saclay sur le spectromètre PACE, avec la collaboration d'Annie Brûlet. Ce spectromètre est caractérisé par:

- un sélecteur mécanique de longueur d'onde ( $2\text{Å} < \lambda < 40\text{Å}$  ;  $\Delta\lambda/\lambda=10\%$ ).
- la taille du faisceau de neutrons sur l'échantillon :  $0,7*0,7 \text{ cm}^2$ .
- un détecteur multicanal au  $\text{BF}_3$  formé de 30 anneaux concentriques de 1 cm d'épaisseur ( $3 \text{ cm} < r < 30 \text{ cm}$ ) qui peut être déplacé à une distance de l'échantillon variant entre 1 et 5 m.

Trois configurations différentes ont été utilisées de manière à obtenir une gamme de vecteur de diffusion  $q$  la plus large possible:

- petits  $q$  :  $\lambda=17\text{Å}$ , distance=4,57m ; ( $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ Å}^{-1} < q < 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ Å}^{-1}$ ); temps d'acquisition 3h.

- moyens  $q$  :  $\lambda=6\text{\AA}$ , distance=2,87m ; ( $4,6.10^{-2} \text{\AA}^{-1} < q < 3,7.10^{-1} \text{\AA}^{-1}$ ); temps d'acquisition 20 min.
- grands  $q$  :  $\lambda=5\text{\AA}$ , distance=1,07m ; ( $1,4.10^{-2} \text{\AA}^{-1} < q < 1,2.10^{-1} \text{\AA}^{-1}$ ); temps d'acquisition 15 min.

Les échantillons sont placés dans des cellules de quartz (Hellma), de géométrie rectangulaire et d'épaisseur de 1mm, 2mm ou 5mm. Les mesures sont réalisées à température ambiante (25°C). Après acquisition, les spectres ont été traités grâce au programme PASIDUR (LLB) de façon à être normalisés et exprimés en unités absolues ( $\text{cm}^{-1}$ ). Afin d'éliminer les termes de diffusion autres que celui de l'échantillon, il est nécessaire d'effectuer plusieurs mesures de références pour chaque configuration:

- mesure avec une cellule vide.
- mesure avec une cellule remplie d'eau légère ( $\text{H}_2\text{O}$ ).
- mesure avec une cellule remplie de solvant ( $\text{D}_2\text{O}$ ).
- mesure de transmission de chaque échantillon.

## II.6. Fabrication des dispositifs OLED et PLED<sup>4</sup>

L'élaboration des OLEDs et des PLEDs (Figure II-1) ainsi que leurs caractérisations ont été réalisées au laboratoire de Physique des Interactions Ondes-Matière (PIOM-ENSCP), avec la collaboration de G. Wantz et de M. Urien. Dans cette dernière partie sont présentées les différentes étapes de la fabrication des OLEDs ou PLEDs et la technique de caractérisation des composants par spectroscopie d'électroluminescence.

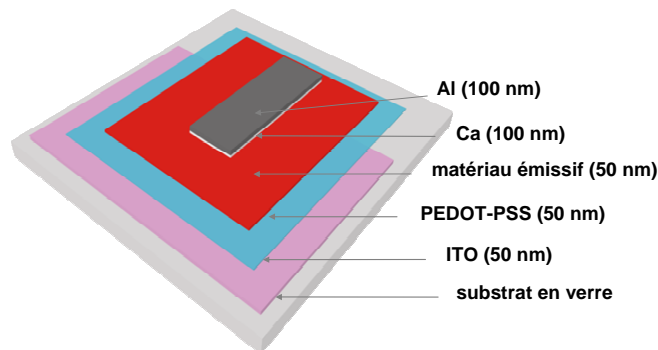


Figure II-1: Structure typique d'une diode électroluminescente.

### II.6.1. Préparation du substrat

Les substrats d'ITO commerciaux (*Merck display*) déposés par pulvérisation cathodique RF sur des lames de verre, sont découpés en lames de 15\*15 mm<sup>2</sup>. Un tiers de la lame est gravée pour enlever l'ITO sous la zone de prise de contact de la cathode. Cette gravure "humide" se réalise dans un bain acide d'eau régale (HNO<sub>3</sub>/HCl/H<sub>2</sub>O, 1/4/5) à 50°C. Pour protéger la zone d'ITO désirée, on appose préalablement un film plastique autocollant qui est décollé après gravure et d'abondants rinçages à l'eau désionisée sont ensuite effectués. Une suite de bains de solvants sous ultrasons est réalisée (trichloroéthylène, éthanol et eau distillée). Les lames sont ensuite séchées et soumises à un plasma UV-ozone, pour rendre la surface plus hydrophile et favoriser les propriétés de mouillage. Ceci est indispensable au dépôt sur l'ITO d'une couche de polymère conducteur PEDOT-PSS.

### II.6.2. Dépôt de la couche PEDOT-PSS

Le PEDOT-PSS, produit commercial (*Baytron, H. C. Starck Bayer*) en solution aqueuse, est déposé par la technique d'enduction centrifuge, aussi appelée tournette ou *spin coating* (appareil *Karl Suss RC8*). Des épaisseurs de film de 50 à 70 nm, contrôlées par profilométrie tactile, sont ainsi obtenues. Le film est ensuite séché sous vide, dans une étuve à 80°C, pour éliminer les traces d'eau.

### II.6.3. Dépôt du matériau électroluminescent

Les composés organiques [BEDOT-HF, (BEDOT-HF)-diCHO et (BEDOT-HF)-di(CH=CH-COOEt)] ont été déposés par sublimation thermique à l'aide d'un évaporateur *Auto 306 de Boc Edwards* (cf. §II.2.3). Les copolymères ont, quant à eux, été solubilisés dans le chlorobenzène et déposés à la tournette. Ce dépôt se déroule sous atmosphère saturée en solvant, ce qui permet une évaporation douce et l'obtention de films réguliers.

### II.6.4. Dépôt de la cathode

La cathode est déposée par sublimation thermique sous vide d'un métal au travers d'un masque qui détermine la forme de l'OLED (ou PLED) (cf. §II.2.3). L'aluminium et le

calcium sont évaporés à partir de filaments de tungstène et d'un creuset en molybdène, respectivement.

### II.6.5. Caractérisation de la diode

Après dépôt de chaque couche, la diode est placée et caractérisée sous atmosphère inerte (azote) en boîte-à-gants ( $O_2$  and  $H_2O < 1$  ppm). Un micromanipulateur sous pointes (*Karl Suss PM5*) a été utilisé pour prendre les contacts électriques (Figure II.2). La caractérisation de diodes électroluminescentes passe par l'obtention des courbes courant-tension ( $I-V$ ) et luminance-tension ( $L-V$ ). Une tension  $V$  est appliquée à l'aide d'un générateur *Keithley 4200 SCS* et le courant électrique résultant  $I$  est alors mesuré par ce même appareil. Simultanément, la luminance est évaluée à l'aide d'une photodiode (silicium) située sous le dispositif OLED ou PLED. La photodiode choisie est un composant incluant un amplificateur, de telle sorte que le signal de sortie soit un courant proportionnel à l'éclairement, mesurable avec un luminancemètre *Minolta LS-100*.

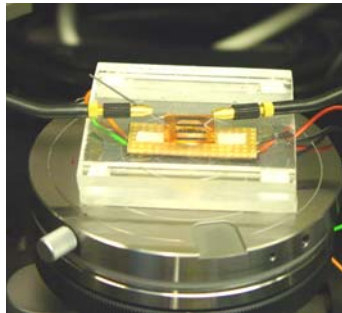


Figure II-2: Photographie d'un dispositif sous pointes.

Les spectres d'électroluminescences sont obtenus à l'aide d'un spectromètre miniature *Ocean Optics HR2000*. La lumière émise est captée par une fibre optique, conduite par un élément dispersif puis analysée instantanément par un capteur CCD.

## III. INTRODUCTION AUX PHENOMENES DE DIFFUSION<sup>7</sup>

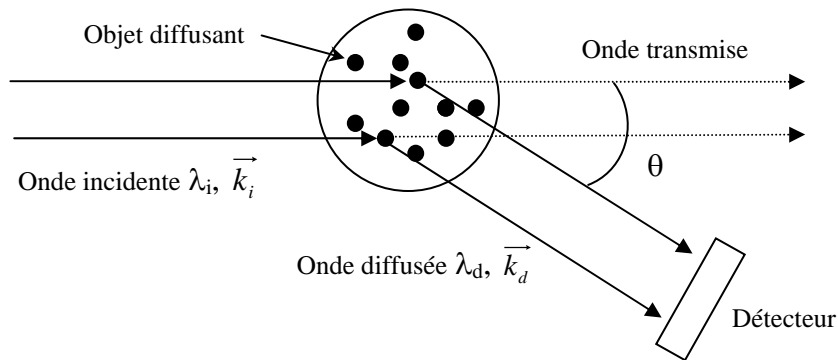
Les techniques expérimentales basées sur les phénomènes de diffusion du rayonnement permettent d'obtenir des informations sur la structure de la matière. La diffusion est l'une des conséquences des interactions entre la matière et le rayonnement. En effet, lorsqu'un milieu diffusant est traversé par un rayonnement incident, chaque élément de volume renvoie dans

toutes les directions de l'espace une partie du faisceau incident. Dans un milieu homogène, ces ondes se recombinent pour reconstruire le rayon incident. Ce n'est pas le cas dans un milieu inhomogène où l'intensité du faisceau diffusé dépend de la géométrie des éléments diffusants et des interactions entre ces éléments.

On distingue trois techniques principales de diffusion selon le rayonnement incident: la diffusion de la lumière, la diffusion des rayons X et la diffusion des neutrons. Les rayonnements électromagnétiques (lumière, rayons X) sont diffusés par les électrons présents dans le matériau alors que les neutrons sont diffusés par les noyaux des différents atomes constituant l'échantillon. Ces techniques diffèrent également par la longueur d'onde  $\lambda_i$  du faisceau incident:

- Diffusion de la lumière:  $4\ 000\ \text{Å} < \lambda_i < 7\ 000\ \text{Å}$
- Diffusion des neutrons:  $1\ \text{Å} < \lambda_i < 20\ \text{Å}$
- Diffusion des rayons X:  $0,2\ \text{Å} < \lambda_i < 2\ \text{Å}$

Une expérience typique de diffusion du rayonnement, consiste à envoyer un faisceau incident monochromatique de longueur d'onde  $\lambda_i$  et de vecteur d'onde  $\vec{k}_i$  sur l'échantillon à étudier et à analyser le rayonnement diffusé ( $\lambda_d$  et  $\vec{k}_d$ ) en fonction de l'angle d'observation  $\theta$ , comme le montre le Schéma III-1.



**Schéma III-1: Principe d'une expérience de diffusion du rayonnement.**

Les modules des vecteurs d'onde incident  $\vec{k}_i$  et diffusé  $\vec{k}_d$  sont définis par les relations suivantes:

$$|\vec{k}_i| = \frac{2\pi n}{\lambda_i} \qquad |\vec{k}_d| = \frac{2\pi n}{\lambda_d} \qquad \text{Eq. III.1}$$

avec  $\lambda_i$  et  $\lambda_d$ , respectivement, les longueurs d'onde incidente et diffusée dans le vide et  $n$  l'indice de réfraction du milieu. L'intensité diffusée dans une direction donnée est définie par le vecteur d'onde de transfert  $\vec{q}$  appelé également vecteur de diffusion:

$$\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_d \quad \text{Eq. III.2}$$

Dans le cas d'une diffusion élastique (c'est-à-dire sans transfert d'énergie), les longueurs d'onde incidente et diffusée sont égales, et les modules des vecteurs d'onde sont égaux:

$$|\vec{k}_i| = |\vec{k}_d| \quad \text{Eq. III.3}$$

Ainsi, nous pouvons écrire la norme de  $\vec{q}$  en fonction de l'angle de diffusion  $\theta$  qui détermine la direction d'observation:

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi n}{\lambda_i} \sin \frac{\theta}{2} \quad \text{Eq. III.4}$$

Cette relation montre que le vecteur d'onde de transfert  $\vec{q}$  est inversement proportionnel à  $\lambda_i$ . Or, nous venons de voir, que les longueurs d'onde incidentes diffèrent selon les techniques utilisées. Les domaines de  $q$  accessibles dépendent donc du type de rayonnement:

- Diffusion de la lumière:  $5 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}^{-1} < q < 3 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$
- Diffusion des neutrons et rayon X:  $2 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1} < q < 5 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$

Les trois techniques de diffusion sont donc complémentaires et leur combinaison donne accès à un domaine de vecteur d'onde de transfert  $q$  assez large, pour permettre de caractériser des échantillons polymères à différentes échelles spatiales. Par ailleurs, le contraste est un paramètre essentiel à prendre en compte lors d'expériences de diffusion du rayonnement, il va permettre de différencier l'intensité diffusée par l'échantillon de celle diffusée par l'environnement (par exemple le solvant). Le contraste trouve des origines différentes selon les techniques de diffusion (Tableau III-1).

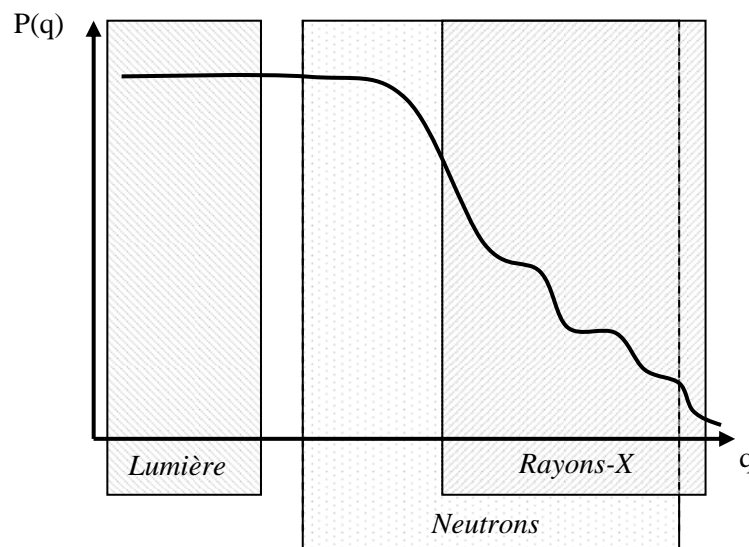
Technique de diffusion	Origine du Contraste
Lumière	Différence d'indice de réfraction
Rayon X	Différence de densité électronique
Neutrons	Différence de longueur de diffusion cohérente entre les atomes

**Tableau III-1: Origine du contraste en fonction des techniques de diffusion.**

L'intensité diffusée mesurée pour des expériences de diffusion peut être simplifiée à l'expression suivante:

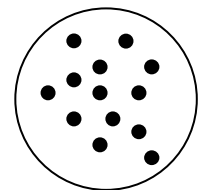
$$I_{théo}(q) = \text{Contraste} \times P(q) \times S(q) \quad \text{Eq. III.5}$$

avec  $P(q)$  le facteur de forme des particules et  $S(q)$  le facteur de structure. Dans le cas de systèmes dilués, le facteur de structure est égal à 1 et l'intensité diffusée est fonction uniquement du facteur de forme. Prenons le cas d'une solution diluée de micelles de copolymère, étudiée à différents domaines de  $q$ . Son facteur de forme ( $\approx$ intensité diffusée) en fonction de  $q$  est présenté schématiquement sur le Schéma III-2, ainsi que les domaines d'exploitations des trois techniques de diffusion (lumière, rayons-X et neutrons).

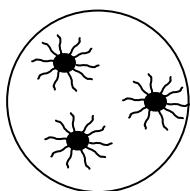


**Schéma III-2: Représentation schématique du facteur de forme de micelles en solution diluée avec les domaines d'exploitations des techniques de diffusion; lumière, neutrons et rayons-X.**

Aux faibles valeurs de  $q$ , l'échelle d'observation est large, le pouvoir séparateur est faible et les micelles sont assimilables à des points (Schéma III-3). Le nombre et la masse molaire des agrégats sont des grandeurs caractéristiques pouvant être extraites essentiellement par diffusion de la lumière.



**Schéma III-3**



**Schéma III-4**

Aux valeurs de  $q$  plus importantes, les micelles ne sont plus ponctuelles et leurs dimensions globales deviennent mesurables (Schéma III-4). Les grandeurs alors mesurées sont les rayons de giration ( $R_g$ ) et hydrodynamique ( $R_H$ ) par diffusion de la lumière, des rayons X, et des neutrons.



Aux grandes valeurs de  $q$ , la structure interne des micelles est maintenant observable (Schéma III-5) et les grandeurs accessibles expérimentalement sont le rayon du cœur ( $R_c$ ) et l'épaisseur de la couronne  $L$  (diffusion des neutrons et rayons X).

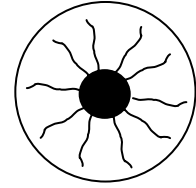
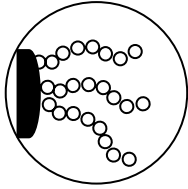


Schéma III-5



Finalement, aux très grandes valeurs de  $q$ , la conformation interne des chaînes polymères constituant les micelles peut être observée (Schéma III-6). Les distances caractéristiques mesurables sont de l'ordre de quelques unités monomères (diffusion des neutrons et rayons X).

Schéma III-6

Lors de notre étude, les techniques de diffusion utilisées ont été essentiellement la diffusion de la lumière (SLS et DLS) et des neutrons aux petits angles, phénomènes qui seront en conséquence davantage décrits dans cette dernière partie.

### III.1. La diffusion de la lumière

Le phénomène de diffusion de la lumière provient de l'interaction du champ électrique de l'onde lumineuse incidente avec les éléments constituant le matériau illuminé. Cette interaction induit localement une polarisation oscillante. Il se crée alors une multitude de sources lumineuses au sein du matériau qui vont réémettre avec une longueur d'onde proche de celle de l'éclairement incident. La diffusion de la lumière est une technique très utilisée pour étudier la dynamique et la structure des solutions macromoléculaires et colloïdales.<sup>8,9</sup>

Selon le traitement de l'intensité diffusée, on distingue deux types d'expériences: la diffusion élastique ou statique de la lumière (SLS) et la diffusion quasi-élastique ou dynamique (DLS).

#### III.1.1. La diffusion statique de la lumière (SLS)

La diffusion statique de la lumière est basée sur la mesure de l'intensité moyenne diffusée, elle néglige les fluctuations temporelles et repose uniquement sur l'analyse de fluctuations spatiales. Elle permet d'accéder aux facteurs de forme et de structure des objets en solution et donc à leur masse, leur morphologie et leur taille ainsi qu'au second coefficient du Viriel qui

renseigne sur les interactions inter-moléculaires. Dans le cas des macromolécules, des colloïdes ou des agrégats, la lumière diffusée par les différents dipôles d'une même particule donne lieu à des interférences constructives ou destructives non négligeables. Ainsi, l'intensité diffusée est fortement dépendante de la forme des particules et de l'angle de diffusion  $\theta$ . Pour une solution non idéale de concentration  $C$  où les objets ne sont pas en interactions, Debye a démontré la relation suivante:

$$\frac{KC}{\Delta R_{\theta}} = \frac{1}{M_w P(q)} + 2A_2 C \quad \text{Eq. III.6}$$

où  $M_w$  est la masse molaire moyenne en masse,  $A_2$  le second coefficient du Viriel,  $P(q)$  le facteur de forme de l'objet et  $K$  la constante de diffusion définie par:

$$K = \frac{4\pi^2 n^2}{\lambda_i^4 N_A} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 \quad \text{Eq. III.7}$$

avec  $n$  l'indice de réfraction du milieu,  $N_A$  le nombre d'Avogadro, et  $(dn/dc)$  l'incrément d'indice de réfraction avec la concentration. Expérimentalement, on obtient le facteur de Rayleigh  $\Delta R_{\theta}$  de façon indirecte par la relation suivante:

$$\Delta R_{\theta} = \frac{I - I_{\text{solvant}}}{I_{\text{standard}}} \left( \frac{n_{\text{solvant}}}{n_{\text{standard}}} \right)^2 R_{\text{standard}} \quad \text{Eq. III.8}$$

où  $I$ ,  $I_{\text{solvant}}$  et  $I_{\text{standard}}$  sont, respectivement, l'intensité mesurée pour l'échantillon, le solvant et le standard,  $n_{\text{solvant}}$  et  $n_{\text{standard}}$ , respectivement, les indices de réfraction du solvant et du standard, et  $R_{\text{standard}}$  le facteur de Rayleigh du standard. Dans notre cas, le composé standard utilisé est le toluène, dont le facteur de Rayleigh est connu ( $R_{\text{standard}}=1,3522 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$  à  $\lambda_i=632,8 \text{ nm}$ ). Dans le régime de Guinier défini pour  $qR_g \ll 1$ , le facteur de forme  $P(q)$  est relié au rayon de giration des particules  $R_g$  par la relation suivante:

$$P(q)_{q \rightarrow 0} \approx 1 - \frac{q^2}{3} \langle R_G^2 \rangle \quad \text{Eq. III.9}$$

Lors d'une expérience classique de diffusion statique de la lumière, on mesure l'intensité diffusée à différents angles  $\theta$  et à différentes concentrations. Pour l'exploitation des résultats on utilise habituellement le diagramme de Zimm<sup>10</sup> (Schéma III-7) qui permet de représenter sur le même graphique le produit  $KC/\Delta R_{\theta}$  en fonction des deux variables  $C$  et  $q$ .

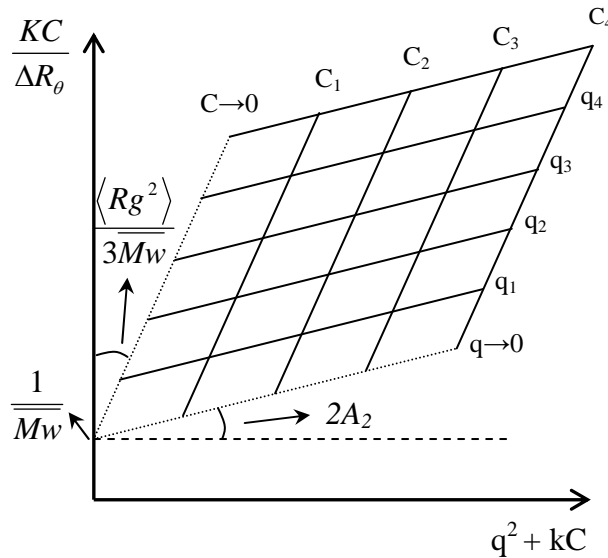


Schéma III-7: Représentation schématique d'un diagramme de Zimm.

Cette méthode, valable en régime dilué et pour des particules de tailles inférieures à 200 nm, permet à travers une double extrapolation (à  $C=0$  et  $q=0$ ), d'obtenir simultanément la masse molaire moyenne en masse  $M_w$ , le rayon de giration  $R_g$  et le second coefficient du Viriel  $A_2$ . Ce coefficient qui traduit les propriétés thermodynamiques de la solution est positif en bon solvant, négatif en mauvais solvant, et nul en solvant thêta. Les pentes des courbes obtenues par extrapolation à angle nul et à concentration nulle sont respectivement égales à  $2A_2$  et  $\langle R_g^2 \rangle / 3M_w$ . Dans les deux cas l'ordonnée à l'origine permet d'obtenir  $M_w^{-1}$ .

### III.1.2. La diffusion dynamique de la lumière (DLS)

La diffusion de la lumière ne se limite pas à des mesures statiques de l'intensité diffusée comme celles décrites dans le paragraphe précédent. On peut également s'intéresser à la fluctuation dans le temps de la lumière diffusée par la matière. En effet, ces fluctuations diffusantes, engendrées par le mouvement brownien des particules, sont susceptibles de provoquer un élargissement de la raie spectrale incidente. Cet élargissement est certes petit, mais détectable si la source lumineuse incidente est suffisamment monochromatique. L'étude de cet élargissement par analyse temporelle du signal diffusé permet d'avoir accès à la dynamique des systèmes étudiés et notamment aux temps de relaxation des particules et à leurs coefficients de diffusion.<sup>11</sup> Cependant, en diffusion dynamique de la lumière, les informations dynamiques ne sont pas mesurées directement. C'est la fonction d'auto-

corrélation temporelle normée de l'intensité diffusée  $g^2(q,t)$ , pour un angle d'observation donné, qui est accessible.

$$g^2(q,t) = \frac{\langle I(q,0)I(q,t) \rangle}{\langle I(q,0) \rangle^2} \quad \text{Eq. III.10}$$

Cette fonction d'auto-corrélation indique la manière dont sont dépendantes les valeurs de l'intensité diffusée à deux instants différents. Généralement,  $g^2(q,t)$  décroît lorsque  $t$  augmente. En effet, après un temps suffisamment long, la marche au hasard des particules induit une perte de mémoire du système et la corrélation avec l'instant zéro devient inexistante. Si le champ électrique obéit à une distribution gaussienne, on peut relier par la relation de Siegert les fonctions d'auto-corrélations temporelles normées du champ électrique diffusé,  $g^1(q,t)$ , et de l'intensité diffusée,  $g^2(q,t)$ :

$$g^2(q,t) = 1 + |g^1(q,t)|^2 \quad \text{Eq. III.11}$$

Cette fonction  $g^1(q,t)$  est l'inverse de la transformée de Laplace du spectre des temps de relaxation. En conséquence, connaissant  $g^2(q,t)$ , le ou les temps de relaxation peuvent être déterminés pour une valeur du vecteur d'onde de transfert  $q$ . Il existe plusieurs méthodes pour analyser les fonctions d'auto-corrélations. La plus simple pour le cas de particules monodisperses consiste à décrire la fonction d'auto-corrélation par une simple exponentielle:

$$g^1(q,t) = Ae^{-\Gamma t} \quad \text{Eq. III.12}$$

avec  $\Gamma$  la fréquence de relaxation de la fonction d'auto-corrélation temporelle normée des fluctuations de concentrations. Une autre méthode, couramment utilisée lorsqu'un seul temps caractéristique est présent, consiste à traiter l'écart à une mono-exponentielle en termes de cumulants.<sup>12</sup> On développe la fonction d'auto-corrélation en puissance de  $t$  en s'arrêtant généralement au terme quadratique.

$$\ln(g^1(q,t))_{t \rightarrow 0} \approx \Gamma_0 - \Gamma_1 t + \Gamma_2 \frac{t^2}{2!} + \dots \quad \text{Eq. III.13}$$

Les coefficients  $\Gamma_n$  sont appelés cumulants. Pour une solution idéale monodisperse, le développement s'arrête au terme linéaire du premier cumulant  $\Gamma_1$ . Pour une solution "polydispense", le premier cumulant  $\Gamma_1$  donne la valeur moyenne de la fréquence de relaxation tandis que le deuxième cumulant  $\Gamma_2$  donne l'écart type de la distribution des fréquences de relaxation. Le degré de dispersité est obtenu par le rapport  $\Gamma_2/\Gamma_1^2$ . Finalement, une approche plus complète pour déterminer les différents temps de relaxation est la méthode CONTIN développée par Provencher.<sup>13</sup> Elle présente l'avantage de ne pas imposer initialement de

contrainte sur la forme analytique de la solution éventuelle et permet d'évaluer la distribution des tailles hydrodynamiques. Ainsi, si le profil du spectre de diffusion de la lumière est décrit par une multi-lorentzienne, alors  $g^1(q,t)$  peut se mettre sous la forme:

$$g^1(q,t) = \int_0^{\infty} G(\Gamma)e^{-\Gamma t} d\Gamma \quad \text{Eq. III.14}$$

$G(\Gamma)$  représente la distribution des constantes de décroissance normalisées et  $\Gamma$  l'amplitude de la décroissance. Cette méthode est très bien appropriée dans le cas où l'on a un seul ou plusieurs types de particules de tailles très différentes. Dans le cas contraire, elle peut donner lieu à des difficultés (recouvrements de pics, épaulements). L'utilisation pour cette étude des deux dernières méthodes a permis d'obtenir des résultats très comparables.

La mesure de la fréquence de relaxation  $\Gamma$  n'est cependant pas une information dynamique en soi. Il faut la relier à un coefficient de diffusion d'objets. Ainsi pour un phénomène purement diffusif et à une concentration donnée en particules, chaque temps de relaxation  $\tau$  ( $1/\Gamma$ ) est associé à un coefficient de diffusion apparent  $D$  par la relation de Fick:

$$D = \frac{1}{\tau q^2} = \frac{\Gamma}{q^2} \quad \text{Eq. III.15}$$

La valeur du coefficient d'autodiffusion  $D_0$  est obtenue en prenant en compte la dépendance de  $D$  vis-à-vis de la concentration ( $c$ ) et du vecteur d'onde ( $q$ ) selon l'expression:

$$D = D_0(1 + Ac + \dots)(1 + Bq^2 + \dots) \quad \text{Eq. III.16}$$

où  $A$  et  $B$  sont des paramètres caractéristiques propres au système étudié. Le coefficient  $D_0$  est donc mesuré par extrapolation à angle nul puis à concentration nulle. C'est à partir de ce dernier que l'on peut calculer le rayon hydrodynamique réel des objets diffusants (assimilés à des sphères) en régime dilué en utilisant la relation de Stokes-Einstein:

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 D_0} \quad \text{Eq. III.17}$$

avec  $k_B T$  le facteur d'énergie de Boltzman et  $\eta_0$  la viscosité du solvant.

## III.2. La diffusion des neutrons aux petits angles

La diffusion des neutrons aux petits angles constitue une sonde très fine d'analyse de la matière solide ou liquide. Elle permet notamment d'observer la forme, la taille, la structure interne et l'organisation de particules dispersées dans un milieu homogène, comme par

exemple les polymères, les colloïdes, et les micelles en solution. Les objets doivent avoir des tailles caractéristiques comprises entre 5 et 500 Å pour pouvoir être étudiés grâce à cette technique.

Une expérience de diffusion de neutrons consiste à envoyer sur un échantillon un faisceau de neutrons, de longueur d'onde  $\lambda$ , de faible divergence angulaire, puis à mesurer la variation de l'intensité diffusée en fonction de vecteur d'onde  $\vec{q}$ . Cette intensité brute enregistrée par le détecteur, ne correspond pas uniquement à l'intensité diffusée par les objets, mais également à la contribution d'un certain nombre de termes de diffusion parasites (solvant, cellule, bruit de fond ...). L'intensité détectée s'écrit de la manière générale:

$$I_D(q) = C(\lambda)Te\sigma(q) + B_D + TB(\theta)C(\lambda) \quad \text{Eq. III.18}$$

où T et e sont la transmission et l'épaisseur de l'échantillon,  $\sigma(q)$  est la section efficace différentielle de diffusion par unité de volume (c'est le paramètre contenant les caractéristiques de l'échantillon),  $B_D$  est le bruit de fond du détecteur,  $B(\theta)$  la diffusion parasite par les cellules de mesure et  $C(\lambda)$  un paramètre du spectromètre s'exprimant par:

$$C(\lambda) = I_0 A \Delta \Omega \varepsilon \quad \text{Eq. III.19}$$

avec  $I_0$  le flux de neutron incident, A la surface de l'échantillon analysée,  $\Delta \Omega$  l'angle solide du détecteur et  $\varepsilon$  l'efficacité du détecteur. Afin d'extraire l'intensité diffusée par les particules en unité absolue ( $I(q)$ ), il donc nécessaire d'effectuer plusieurs mesures de références et d'appliquer la relation suivante:

$$I(q) = \frac{\frac{I_D(q)}{Te} - \frac{I_{tem}(q)}{T_{tem}e_{tem}}}{\frac{I_{eau}(q)}{T_{eau}e_{eau}} - \frac{I_{cv}(q)}{T_{cv}e_{cv}}} \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{eau} \quad \text{Eq. III.20}$$

$(d\sigma/d\Omega)_{eau}$  est la section efficace à la longueur d'onde considérée d'un échantillon référence d'eau légère.  $I_D$ ,  $I_{tem}$ ,  $I_{eau}$  et  $I_{cv}$  sont les intensités diffusées, respectivement, par l'échantillon, le témoin (solvant), l'eau légère et la cellule vide. T,  $T_{tem}$ ,  $T_{eau}$ ,  $T_{cv}$  et e,  $e_{tem}$ ,  $e_{eau}$ ,  $e_{cv}$  sont, respectivement, les transmissions et les épaisseurs correspondantes. Cette dernière équation (Eq. III.20) est résolue à l'aide du logiciel de traitement de donnée développé au LLB (PAsidur).

Théoriquement, l'intensité diffusée par une solution de particules diffusantes identiques de volume  $V_P$  et de fraction volumique  $\Phi$  peut être écrite en fonction du vecteur de diffusion  $q$ :

$$I_{théo}(q) = \Phi(\Delta\rho)^2 V_P P(q) S(q) \quad \text{Eq. III.21}$$

où  $P(q)$  est le facteur de forme de la particule,  $S(q)$  (facteur de structure) correspond aux interférences causées par les interactions entre objets diffusants et  $\Delta\rho$  est le facteur de contraste qui correspond à la différence entre la densité de longueur de diffusion de l'objet étudié et celle du reste de l'échantillon (en général le solvant). Dans le cas de particules sans interaction, le facteur de structure est égal à 1 sur tout le domaine de  $q$  et l'expression de l'intensité diffusée se simplifie:

$$I_{théo}(q) = \Phi(\Delta\rho)^2 V_p P(q) \quad \text{Eq. III.22}$$

Le facteur de forme  $P(q)$  joue donc un rôle très important puisqu'il contient l'essentiel des informations sur la géométrie des particules diffusantes. Sachant que  $P(q)$  correspond à la transformée de Fourier au carré de la forme de la particule, il est possible de calculer les facteurs de forme pour des géométries simples comme des sphères denses, des vésicules sphériques, des bâtonnets, etc.<sup>14</sup>

▪ Dans le cas de sphères homogènes monodisperses de rayon  $R$ , Rayleigh<sup>15</sup> a montré que le facteur de forme peut s'écrire:

$$P(q) = \left[ \frac{3 [\sin(qR) - qR \cos(qR)]}{(qR)^3} \right]^2 = [F_1(q, R)]^2 \quad \text{Eq. III.23}$$

▪ Pour des sphères creuses:

$$P(q) = \left[ \frac{V(R_e)F_1(q, R_e) - V(R_i)F_1(q, R_i)}{V(R_e) - V(R_i)} \right]^2 = [F_2(q, R)]^2 \quad \text{Eq. III.24}$$

où  $R_e$  et  $R_i$  sont les rayons externes et internes de la vésicule.

$$\text{avec } V(R_x) = \frac{4}{3} \pi R_x^3, \quad [V(R_e) - V(R_i)]^2 = V_{ves}^2 \quad \text{Eq. III.25}$$

où  $V_{ves}$  est le volume diffusant de la vésicule.

$$F_2(q, R) = \sin(qR)/(qR) \quad \text{pour } R \gg \delta \quad \text{Eq. III.26}$$

où  $\delta$  est l'épaisseur de la membrane vésiculaire.

▪ Pour des cylindres:

$$P(q) = \int_0^{\pi/2} \left[ \frac{2B_1(qR \sin \alpha)}{qR \sin \alpha} \frac{\sin((qL \cos \alpha)/2)}{(qL \cos \alpha)/2} \right]^2 \sin \alpha \cdot d\alpha \quad \text{Eq. III.27}$$

où  $R$  est le rayon et  $L$  la longueur du cylindre. L'angle  $\alpha$  correspond à l'orientation du cylindre par rapport au vecteur d'onde et  $B_1(x)$  représente la fonction de Bessel du premier ordre.

**Références:**

- (1) Suffert, J. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 509-510.
- (2) Francis, R.; Taton, D.; Logan, J. L.; Masse, P.; Gnanou, Y.; Duran, R. S. *Macromolecules* **2003**, 36, 8253-8259.
- (3) Wang, L.; Wang, S.; Bei, J. Z. *Polym. Adv. Technol.* **2004**, 15, 617.
- (4) Wantz, G. *Elaboration, caractérisation et optimisation de diodes électroluminescentes à base de polymères conjugués*. Thèse; N° d'ordre: 2906, Bordeaux-1, **2004**.
- (5) Dubochet, J.; Adrian, M.; Chang, J.-J.; Homo, J. C.; Lepault, J.; McDowell, A. W.; Schultz, P. *Quart. Rev. Biophys* **1988**, 21-2, 129.
- (6) Putaux, J.-L.; Borsali, R.; Buléon, A.; Chanzy, H. *Int. J. Biol. Macromol.* **1999**, 26, 145.
- (7) Babin, G. *Synthèse et auto-assemblage de copolymères amphiphiles en étoile de type "miktoarm"*. Thèse; N° d'ordre: 3132, Bordeaux-1, **2006**.
- (8) Borsali, R.; Lecommandoux, S.; Pecora, R.; Benoît, H. *Macromolecules* **2001**, 34, 4229.
- (9) Tuzar, Z.; Kratochvil, P. *Surface and Colloid Science. Matijevic, E. Ed.; Plenum Press: New York* **1993**, 15, 1.
- (10) Zimm, B. H. *J. Chem. Phys.* **1948**, 16, 1099.
- (11) Berne, B. J.; Pecora, R., *Dynamic Light Scattering with Applications to Chemistry, Biology and Physics*. Plenum Press ed.; New York, **1976**.
- (12) Koppel, D. E. *J. Chem. Phys.* **1972**, 57, 4814.
- (13) Provencher, S. W. *Comput. Phys. Commun.* **1982**, 27, 213.
- (14) Pedersen, J. S., *Neutrons, X-rays and Light*. **2002**.
- (15) Rayleigh, L. *Proc. R. Soc. London* **1911**, A84, 25.