

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Frères Mentouri Constantine 1
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

N° D'ordre :21/Ch/2018
Série :168/DS/2018

THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Présentée par

KHELIFA BAGHDOUCHE Ammar

Option : Chimie Analytique et Physique

Synthèse et étude électrochimiques de nouveaux polymères organiques conducteurs conjugués dérivés de cyanovinylène fluorène

Soutenue le 09/10/2018 devant le jury :

Mr. Ali BELFAITAH	Professeur Univ. Frères Mentouri	Président
Mme. Leïla BENCHARIF	Professeur Univ. Frères Mentouri	Directrice
Mr. Mustapha BENCHARIF	Professeur Univ. Constantine 3	Rapporteur
Mr. Nacer-Eddine CHELALI	Professeur Univ. Bordj Bou Arréridj	Examineur
Mr. Abdelali FIALA	MCA Univ. Frères Mentouri	Examineur
Mr. Lotfi BENMEKHBI	MCA Univ. Constantine 3	Examineur

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au Laboratoire de Chimie des Matériaux Constantine (LCMC) à l'Université Frères Mentouri – Constantine 1, sous la direction de Madame Leïla BENCHARIF.

J'aimerais tout d'abord lui exprimer ma profonde gratitude pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. Elle a su me faire confiance pour gérer ce sujet de recherche. Je lui témoigne toute ma reconnaissance pour m'avoir guidé et prodigué des conseils aussi bien sur le plan scientifique que sur le plan humain.

J'exprime mes plus sincères remerciements à Monsieur le professeur Mustapha BENCHARIF pour ses nombreux conseils et ses encouragements, également pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à remercier aussi Monsieur Ali BELFAITAH, professeur à l'Université Frères Mentouri – Constantine 1, Monsieur Nacer-Eddine CHELALI, professeur à l'Université de Bordj Bou Arréridj, Monsieur Abdelali FIALA, maître de conférence à l'Université Frères Mentouri – Constantine 1, Monsieur Lotfi BENMEKHBI, maître de conférence à l'Université Constantine 3, pour m'avoir fait l'honneur d'être membres du jury.

Je remercie Monsieur le professeur Mustapha MAJDOUB, directeur du Laboratoire des Interfaces et Matériaux Avancés (LIMA), Faculté des Sciences de Monastir, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire lors de mon stage.

Un grand merci à l'ensemble des membres de l'équipe de notre laboratoire LCMC.

Un merci particulier à toute ma famille pour leur soutien inconditionnel et leurs encouragements.

Enfin, merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à ce travail.

KHELIFA BAGHDOUCHE Ammar

Je dédie cette thèse:

A mes Parents

A ma Femme

A mes Frères et Sœurs

A ma Famille

A tous mes Amis

Table des matières

Introduction générale	11
Chapitre I. Rappels bibliographiques	
I.1. Introduction	15
I.2. Les polymères organiques conducteurs conjugués	16
I.2.1. Les polyacétylènes	16
I.2.2. Les polymères polyhétérocycliques	17
I.3. Propriétés des polymères organiques conducteurs	17
I.3.1. Théorie de la conduction dans les polymères conducteurs	17
I.3.2. Structure des bandes des polymères organiques conducteurs	20
I.4. Types de polymérisations	21
I.4.1. Polymérisation chimique	21
I.4.2. Polymérisation électrochimique	22
I.4.2.1. Par voie anodique	22
I.4.2.2. Par voie cathodique	23
I.5. Dopage des polymères organiques conducteurs	24
I.5.1. Dopage chimiques	24
I.5.2. Dopage électrochimique	24
I.6. Les polyfluorènes	25
I.6.1. Introduction	25
I.6.2. Propriétés et caractéristiques des polyfluorènes	26
I.6.2.1. Solubilité du polymère	26
I.6.2.2. Les propriétés d'émission	26
I.6.2.3. Les propriétés de conduction	29
I.6.3. Synthèse des polymères	29
I.6.3.1. Synthèse chimique	30
I.6.3.2. Synthèse électrochimique	30
I.7. Applications potentielles des polymères organiques conducteurs	30
I.7.1. Diodes électroluminescentes	31
I.7.2. Cellules photovoltaïques	32
Chapitre II. Partie Expérimentale	
II. Techniques expérimentales utilisées	35
II.1. Techniques électrochimiques	35

II.1.1. La voltamétrie cyclique (V.C)	35
• Principe de la méthode	35
• Montage électrochimique	38
II.1.2. Détermination du niveau énergétique HOMO et LUMO	39
II.1.3. Chronocoulométrie	40
II.1.4. Spectroscopie d'impédance	40
II.2. Techniques spectroscopiques et thermiques	42
II.2.1. Spectroscopie infrarouge (FTIR)	42
II.2.2. Spectroscopie UV-visible	43
II.2.3. La résonance magnétique nucléaire (RMN)	44
II.2.4. Analyse enthalpie différentielle	45
II.3. Synthèse des différents monomères étudiés	45
 Chapitre III. Electropolymérisation du 2,7-bis[(thien-2-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène	
III.1. Introduction	49
III.2. Etude électrochimique	50
III.2.1. Comportement électrochimique du FPT	50
III.2.2. Electropolymérisation du FPT par voltamétrie cyclique	51
III.2.3. Caractérisation électrochimique du PFPT préparé par voltamétrie cyclique	52
III.2.3.1. Etude anodique	52
III.2.3.2. Etude cathodique	53
III.2.4. Variation du courant avec la vitesse de balayage	54
III.2.5. Calcul du taux de dopage du PFPT	55
III.2.6. Détermination du gap électrochimique ($E_g^{él}$)	57
III.2.7. Spectroscopie d'impédance électrochimique du PFPT	58
III.3. Préparation du PFPT	59
III.3.1. Préparation de films de PFPT sur plaques d'ITO par chronoampérométrie	59
III.3.2. Préparation du PFPT par macroélectrolyse	59
III.4. Caractérisation physico-chimique du PFPT	60
III.4.1. Spectroscopie infrarouge (FTIR)	60
III.4.2. Propriétés optiques	61
III.4.3. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	63
III.4.4. Caractérisation électrique	64
Conclusion	66

Chapitre IV. Electropolymérisation de FPBT, FPE et FPF

IV.1. Introduction	68
IV.2. Propriétés électrochimiques.....	68
IV.2.1. Etude du comportement électrochimique de FPBT, FPE et FPF	68
IV.2.2. Electropolymérisation des monomères FPBT, FPE et FPF	70
IV.2.3. Comportement électrochimique des polymères PFBT, PFPE et PFPP	72
IV.2.4. Effet de la vitesse de balayage du potentiel.....	75
IV.2.5. Estimation du taux de dopage lors de l'électropolymérisation	77
IV.2.5.1. Calcul du taux du dopage du PFPPBT	77
IV.2.5.2. Calcul du taux du dopage du PFPE.....	78
IV.2.5.3. Calcul du taux du dopage du PFPP	78
IV.2.6. Caractérisation de polymères par spectroscopie d'impédance électrochimique	79
IV.3. Etude des propriétés physico-chimiques des monomères et des polymères	80
IV.3.1. Analyse structurale par spectroscopie infrarouge	80
IV.3.2. Propriétés optiques	82
IV.3.3. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	85
Conclusion	86
Références bibliographiques.....	87
Conclusion générale	92
Annexe expérimentale	95

Liste des figures

Figure 1: Échelle de conductivité électrique des matériaux.	15
Figure 2: Quelques exemples de polymères conjugués.	16
Figure 3: Le polyacétylène.	17
Figure 4: Schéma de bande de valence et de conduction pour un isolant, un semi-conducteur et un métal.	18
Figure 5: Représentation des différents porteurs de charge dans les polythiophènes.	20
Figure 6: Diagramme des orbitales moléculaires du polyacétylène et de ses composés modèles.	21
Figure 7: Mécanisme de l'électropolymérisation par voie anodique.	22
Figure 8: Mécanisme de l'électropolymérisation par voie cathodique.	23
Figure 9: Processus de dopage d'un polymère conducteur (a) polymère conjugué non dopé; (b) polymère conjugué dopé.	24
Figure 10: 9H-fluorène.	25
Figure 11: Première diode polymère réalisée à partir d'un polyfluorène.	26
Figure 12: Structure d'un polyfluorène en phase α	27
Figure 13: Spectres d'émission et d'absorption en solution du polyfluorène en phase α	27
Figure 14: Structuration de la bande d'émission du polyfluorène en phase α	28
Figure 15: Phase β d'un polyfluorène.	28
Figure 16: Spectres d'absorption et d'émission en film mince d'un polyfluorène comportant une fraction de macromolécules en phase β	29
Figure 17: Structure d'une diode électroluminescente de type « simple couche ».	31
Figure 18: Phénomènes mis en jeu dans le processus de l'électroluminescence à base de matériau fluorescent.	32
Figure 19: Structure d'une cellule photovoltaïque.	33
Figure 20: La courbe du potentiel en fonction du temps.	35
Figure 21: Allure générale de la courbe voltamétrique et ses grandeurs caractéristiques. ...	36
Figure 22: Schéma de la cellule de mesure.	38

Figure 23: Montage expérimental : 1) la cellule électrochimique, 2) le Voltalab 40, 3) PC .	39
Figure 24: Exemple de voltamogramme.....	40
Figure 25: Circuit électrique équivalent de Randles	41
Figure 26: Diagramme de Nyquist pour une cellule de Randles	42
Figure 27: Détermination de λ_{seuil} pour le calcul du band gap	44
Figure 28: La structure générale des monomères et polymères étudiés	45
Figure 29: Synthèse des monomères étudiés	47
Figure 30: 2,7-bis[(thièn-2-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène (FPT).....	49
Figure 31: Voltamogramme d'oxydation d'une solution de FPT à $5 \times 10^{-3} M$ sur disque de Pt dans Bu_4NBF_4 (0.1 M)/ CH_3CN , $\nu = 100$ mV/s.	50
Figure 32: Voltamogrammes d'oxydation du FPT à $5 \times 10^{-3} M$ sur disque de Pt dans Bu_4NBF_4 (0.1 M)/ CH_3CN , $\nu = 100$ mV/s, 5 cycles.	51
(a) balayage entre 0 et 1.64 V.	51
(b) balayage entre 0 et 1.48 V.	51
Figure 33: Voltamogrammes d'oxydation d'une solution de FPT à $5 \times 10^{-3} M$ sur disque de Pt dans Bu_4NBF_4 (0.1 M)/ CH_3CN , $\nu = 100$ mV/s, 25 cycles.	52
Figure 34: Etude anodique du PFPT/Pt enregistrée dans Bu_4NBF_4 (0.1 M)/ CH_3CN , $\nu = 100$ mV/s, 3 cycles.	52
Figure 35: Etude cathodique du PFPT/Pt enregistrée dans Bu_4NBF_4 (0.1 M)/ CH_3CN , $\nu = 100$ mV/s.	53
Figure 36: Electroactivité du PFPT/Pt enregistrée dans Bu_4NBF_4 (0.1 M)/ CH_3CN , vitesses de balayage entre 20 et 200 mV/s.....	54
Figure 37: Variation de l'intensité de courant des pics anodiques et cathodiques en fonction de la vitesse de balayage.	55
Figure 38: Calculs de la quantité de charge d'un cycle à partir de la variation de l'intensité de courant en fonction du temps.....	56
Figure 39: Voltamogrammes du FPT et PFPT enregistrés dans Bu_4NBF_4 (0.1 M)/ CH_3CN , $\nu = 100$ mV/s.	57
Figure 40: Diagramme de Nyquist du PFPT/Pt enregistré dans Bu_4NBF_4 (0.1 M)/ CH_3CN ..	58
Figure 41: Spectres IR du FPT et du PFPT.	60
Figure 42: Spectres d'absorption UV-visible enregistrés dans le DMSO.	62

Figure 43: Spectres d'absorption UV-visible et de PL d'un film de PFPT.....	63
Figure 44: Thermogramme DSC du PFPT.	63
Figure 45: Diode monocouche de structure ITO/PFPT/Al.	64
(a) Schéma de la structure.....	64
(b) Diagramme d'énergie.	64
Figure 46: Caractéristique électrique I-V de la diode ITO/PFPT/Al.	65
Figure 47: Structure des monomères étudiés par l'électropolymérisation.	68
Figure 48: Voltamogrammes d'oxydation du 9,9-dipentylfluorène, FPBT, FPE et FPF sur disque de Pt dans Bu_4NBF_4 (0.1 M)/ CH_3CN , $v = 100$ mV/s.	69
Figure 49: Voltamogrammes des monomères FPBT, FPE et FPF à 5×10^{-3} M sur disque de Pt dans Bu_4NBF_4 (0.1 M)/ CH_3CN , $v = 100$ mV/s, 25 cycles.	71
Figure 50: Voltamogrammes du PFPBT, PFPE et PFPF enregistrés dans Bu_4NBF_4 (0.1 M)/ CH_3CN , $v = 100$ mV/s.....	73
Figure 51: Niveaux d'énergie des HOMO et LUMO des polymères.	75
Figure 52: Voltamogrammes des polymères à différentes vitesse de balayage (a) et la variation de l'intensité de courant des pics anodiques et cathodiques en fonction de la vitesse de balayage (b).	76
Figure 53: Diagrammes de Nyquist du PFPBT et du PFPE enregistrés dans Bu_4NBF_4 (0.1 M)/ CH_3CN	79
Figure 54: Spectres IR des monomères et des polymères.	81
Figure 55: Spectres d'absorption UV-visible des monomères et des polymères enregistrés dans le DMSO.....	83
Figure 56: Spectres de photoluminescence de PFPBT et PFPF à l'état de films.	84
Figure 57: Thermogrammes DSC du PFPBT et du PFPE.....	85
Figure 58: Spectre IR du 9,9-dipentylfluorène (1).	96
Figure 59: Spectre RMN 1H du 9,9-dipentylfluorène (1).	97
Figure 60: Spectre RMN ^{13}C du 9,9-dipentylfluorène (1).	97
Figure 61: Spectre IR du 2,7-bis(chlorométhyl)-9,9-dipentylfluorène (2).	98
Figure 62: Spectre RMN 1H du 2,7-bis(chlorométhyl)-9,9-dipentylfluorène (2).	99
Figure 63: Spectre RMN ^{13}C du 2,7-bis(chlorométhyl)-9,9-dipentylfluorène (2).	99

Figure 64: Spectre IR du 2,7-bis(cyanométhyl)-9,9-dipentylfluorène (3).	100
Figure 65: Spectre RMN ^1H du 2,7-bis(cyanométhyl)-9,9-dipentylfluorène (3).	101
Figure 66: Spectre RMN ^{13}C du 2,7-bis(cyanométhyl)-9,9-dipentylfluorène (3).	101
Figure 67: Spectre IR du 2,7-bis[(thiën-2-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène (FPT).	102
Figure 68: Spectre RMN ^1H du 2,7-bis[(thiën-2-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène (FPT).103	
Figure 69: Spectre RMN ^{13}C du 2,7-bis[(thiën-2-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène (FPT).103	
Figure 70: Spectre IR du 2,7-bis[(3,5-dithiën-2-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène (FPBT).104	
Figure 71: Spectre RMN ^1H du 2,7-bis[(3,5-dithiën-2-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène (FPBT).	105
Figure 72: Spectre RMN ^{13}C du 2,7-bis[(3,5-dithiën-2-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène (FPBT).	105
Figure 73: Spectre IR du 2,7-bis[(2,3-dihydrothiéno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène (FPE).	106
Figure 74: Spectre RMN ^1H du 2,7-bis[(2,3-dihydrothiéno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène (FPE).	107
Figure 75: Spectre RMN ^{13}C du 2,7-bis[(2,3-dihydrothiéno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène (FPE).	107
Figure 76: Spectre IR du 2,7-bis[(furan-2-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène (FPF).	108
Figure 77: Spectre RMN ^1H du 2,7-bis[(furan-2-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène (FPF).109	
Figure 78: Spectre RMN ^{13}C du 2,7-bis[(furan-2-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène (FPF).109	

Liste des tableaux

Tableau 1: Quantités de charge d'oxydation et de réduction mesurées lors de l'électropolymérisation du FPT.	56
Tableau 2: Niveaux d'énergie HOMO, LUMO et des gaps électrochimiques de FPT, PFPT.	58
Tableau 3: La résistance de l'électrolyte, la résistance de transfert de charge et la capacité du PFPT/Pt obtenues par spectroscopie d'impédance électrochimique.	59
Tableau 4: Caractéristiques d'absorption UV-visible du monomère et de son polymère.	62
Tableau 5: Propriétés électrochimiques des polymères.	74
Tableau 6: Propriétés électrochimiques des monomères.	74
Tableau 7: Quantités de charge d'oxydation et de réduction mesurées lors de l'électropolymérisation du FPBT.	77
Tableau 8: Quantités de charge d'oxydation et de réduction mesurées lors de l'électropolymérisation du FPE.	78
Tableau 9: Quantités de charge d'oxydation et de réduction mesurées lors de l'électropolymérisation du FPF.	78
Tableau 10: Fréquences expérimentales infrarouge des monomères et des polymères.	82
Tableau 11: Caractéristiques d'absorption UV-visible des monomères et des polymères.	84

Liste des abréviations et des symboles

Ac₂O : Anhydride acétique

Bu₄NBF₄ : Tétrabutylammonium tétrafluoroborate

CE : Contre électrode

DMF : Diméthylformamide

DMSO : Diméthylsulfoxyde

DSC : Analyse différentielle calorimétrique

ECS : Electrode au calomel saturé

ER : Electrode de référence

ET : Electrode de travail

HOMO : Orbitale moléculaire occupée la plus haute énergie

IRTF : Infrarouge à transformée de Fourier

ITO : Oxyde d'indium et d'étain

LUMO : Orbitale moléculaire inoccupée la plus basse énergie

OLED : Diode électroluminescente organique

PA : Polyacétylène

PANI : Polyaniline

PF : Polyfluorène

PL : Photoluminescence

PPV : Poly(*p*-phénylène-vinylène)

PPY : Polypyrrole

Pt : Platine

PTH : Polythiophène

RMN : Résonance magnétique nucléaire

UV : Ultraviolet

VC : Voltamétrie cyclique

E_g : Energie de la bande interdite (eV)

E_g^{él} : Gap électrochimique (eV)

E_g^{opt} : Gap optique (eV)

δ : Taux de dopage d'un polymère

T_g : Température de transition vitreuse (°C)

v : Vitesse de balayage (mV/s)

Q_s : Charge de synthèse (C)

Q_r : Charge rédox (C)

e⁻ : Electron

h⁺ : Trou

λ : Longueur d'onde (nm)

λ_{max} : Longueur d'onde d'absorption maximale (nm)

λ_{seuil} : Longueur d'onde au seuil d'absorption (nm)

J : Densité de courant (mA/cm²)

Introduction générale

L'histoire des polymères conjugués a commencé au début des années 1977 par Heeger, MacDiarmid et Shirakawa, cette découverte a été récompensée par le Prix Nobel de chimie en 2000 et elle a ouvert une nouvelle perspective aux polymères conducteurs. Ces polymères sont caractérisés par une structure conjuguée alternant simples et doubles liaisons. Grâce à cette structure les polymères conducteurs possèdent les propriétés électriques et optiques des métaux. Le polyacétylène est le premier membre de la famille des polymères conducteurs. Après le polyacétylène, plusieurs polymères conducteurs ont attiré l'attention des chercheurs. C'est ainsi que les polyhétérocycles (polyaniline, polypyrrole, PEDOT, polythiophène, etc.) ont été étudiés à partir des années 80. A l'état neutre, les polymères conjugués sont des matériaux isolants. Leur conductivité peut être augmentée de plusieurs ordres de grandeurs grâce au dopage. Ces matériaux sont encore aujourd'hui, l'objet de nombreuses recherches tant sur le plan fondamental qu'au niveau de leurs applications potentielles. Désormais, on trouve des dispositifs électroniques tels que les diodes électroluminescentes organiques (OLED) ou les transistors à effet de champ réalisés à base de polymères conducteurs. Des performances prometteuses ont aussi été enregistrées pour des cellules photovoltaïques organiques.

Ce travail de thèse consiste à développer de nouveaux matériaux par voie électrochimique afin d'apporter de nouvelles propriétés et fonctionnalités aux matériaux élaborés. Nous nous sommes intéressés particulièrement à l'électropolymérisation de monomères synthétisés dont la structure chimique comporte en même temps des motifs aromatiques qui sont généralement des unités jouant le rôle de donneurs d'électrons et des motifs cyanovinylènes qui sont accepteurs d'électrons.

Ce manuscrit s'articule autour d'une introduction générale suivie de quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré à la recherche sur les polymères organiques conducteurs, leurs différents modes de synthèse, leurs propriétés chimiques, électrochimiques et optiques ainsi que leurs principales applications.

Le deuxième chapitre est consacré à la description du procédé électrochimique de synthèse de nos polymères et aux dispositifs expérimentaux dont nous disposons pour les caractériser.

Le troisième chapitre décrit la polymérisation par voie électrochimique du 2,7-bis[(thien-2-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène (FPT). Le polymère obtenu est caractérisé

par des techniques électrochimiques, spectroscopiques à savoir IR, UV-visible, photoluminescence et par d'autres techniques de caractérisation.

Le quatrième chapitre s'intéresse également à la synthèse de trois autres polymères organiques conjugués à base du fluorène par voie électrochimique. Cette partie présente les résultats obtenus pour ces polymères.

Enfin, le travail se termine par une conclusion générale résumant l'essentiel des résultats obtenus au de ce travail.

Chapitre I

Rappels bibliographiques

I.1. Introduction

Au cours des dernières années, la découverte d'excellentes propriétés de conductivité chez les polymères a donné une nouvelle voie au domaine des polymères; connus depuis longtemps pour être de bons isolants électriques. En effet, cette découverte a permis le développement d'une nouvelle classe de matériaux: les polymères conducteurs. Ces polymères organiques, électriquement conducteurs, constituent une nouvelle classe de matériaux pour laquelle on constate ces dernières décennies, le développement d'une intense recherche aussi bien théorique qu'expérimentale, ayant pour principal intérêt l'étude de leurs propriétés chimiques et physiques. Ces polymères présentent une structure constituée par une succession de liaisons simples et doubles.

L'évolution des polymères conducteurs organiques est amorcée par la découverte en 1977 du polyacétylène, un polymère organique conjugué, par le professeur Shirakawa et al. Ces derniers ont démontré que le polyacétylène devenait conducteur, affichant un saut de conductivité de 10^{-9} à 10^3 S/cm, lors de l'oxydation ou de la réduction des liens insaturés du squelette du polymère^{1,2}. Cette découverte majeure a été récompensée par le prix Nobel de Chimie en 2000 aux professeurs A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid et H. Shirakawa et a marqué le début de l'ère des « métaux synthétiques ». Depuis, plusieurs polymères conjugués ont été développés et investigués. Dans certaines conditions, ces derniers présentent une conductivité électrique équivalente à certains métaux.

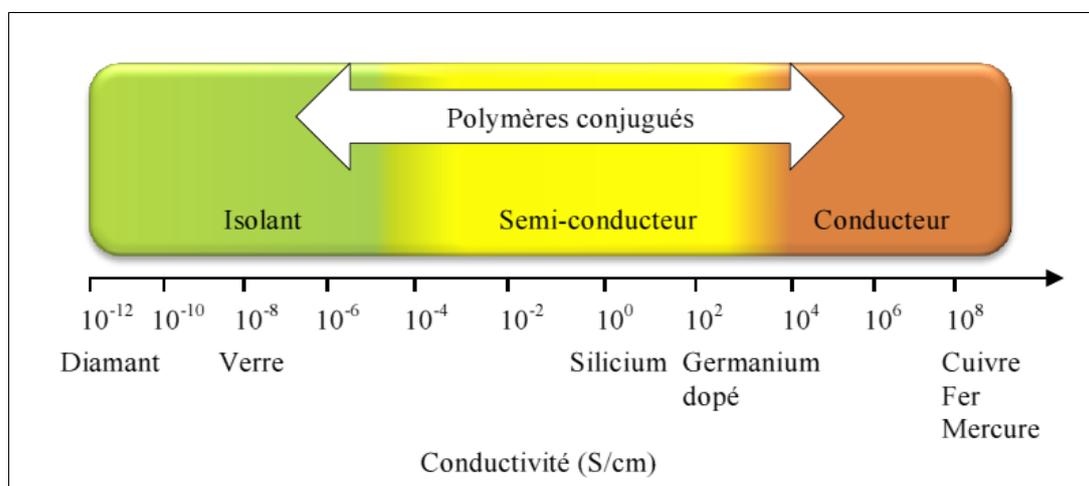


Figure 1: Échelle de conductivité électrique des matériaux.

I.2. Les polymères organiques conducteurs conjugués

Un polymère est un solide formé de macromolécules liées entre elles par des liaisons covalentes. Chaque macromolécule est constituée par la répétition d'une unité monomère comportant un groupe d'atomes liés par des liaisons covalentes constituant la chaîne de polymère. Le principal élément chimique constituant les matériaux organiques est le carbone, et le caractère conducteur ou semi-conducteur d'un matériaux organique est dû à la présence d'un système conjugué. Les polymères conjugués³ se caractérisent par l'alternance de simples (σ) et doubles (π) liaisons chimiques le long de la chaîne polymérique permettant la délocalisation d'électrons. Cette dernière est à l'origine du transfert de charges dans la molécule, conférant au polymère le caractère conducteur^{4,5}.

Depuis la synthèse de polyacétylène par Shirakawa, d'autres polymères conjugués ont été synthétisés. Les plus courants restent la polyaniline (PANI), le polypyrrole (PPY), le polythiophène (PTH), le polyfluorène (PF) et ses dérivés. La Figure 2 regroupe quelques familles de polymères conjugués et leurs structures chimiques.

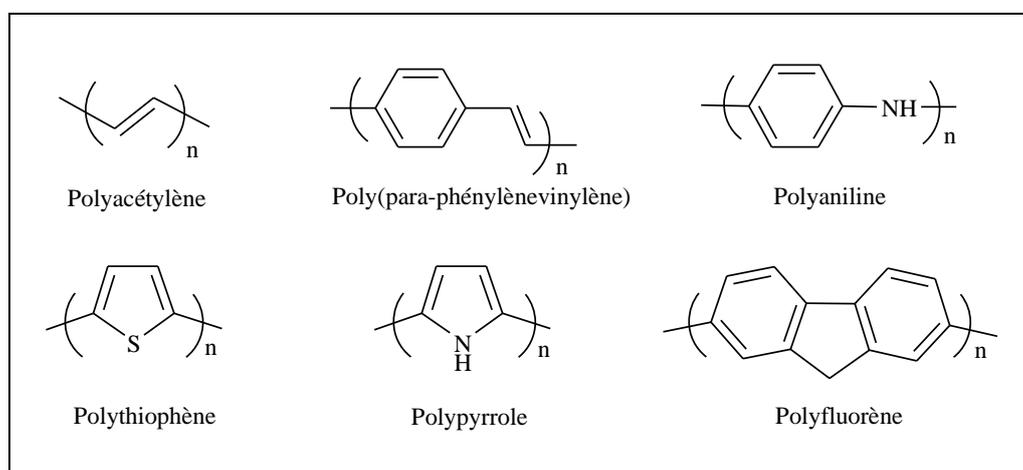


Figure 2: Quelques exemples de polymères conjugués.

I.2.1. Les polyacétylènes

Le premier polymère conducteur, le polyacétylène (Figure 3), apparaît pour la première fois dans la littérature⁶ au début des années 1930 mais ce n'est que dans les années 1950 que le développement de sa synthèse a vraiment débuté avec la polymérisation de l'acétylène grâce aux catalyseurs de Ziegler-Natta⁷⁻⁹ ou de Luttinger¹⁰. Il a néanmoins fallu attendre près de trente ans avant que Shirakawa et al. ne découvrent ses propriétés conductrices¹.



Figure 3: Le polyacétylène.

I.2.2. Les polymères polyhétérocycliques

La synthèse du polyacétylène était le point de départ pour un nombre considérable d'études ; Cependant, l'électrodéposition d'un film de polypyrrole à partir d'un milieu organique¹¹ a ouvert une voie de recherche intensive dans les polymères conducteurs polyhétérocycliques¹².

Depuis, l'oxydation électrochimique de molécules aromatiques est devenue la méthode de choix pour la préparation des polymères conducteurs conjugués. D'autres systèmes aromatiques ont été électropolymérisés comme le thiophène^{13,14}, l'aniline^{15,16}, le fluorène¹⁷.

I.3. Propriétés des polymères organiques conducteurs

I.3.1. Théorie de la conduction dans les polymères conducteurs

Les polymères conducteurs se caractérisent par une conjugaison le long de la chaîne, les atomes de carbone qui les composent sont donc hybridés sp^2 , ce qui donne une structure plane^{18,19}. Cette planéité va permettre le recouvrement des orbitales Pz le long de la chaîne, ce qui va conduire à une hybridation de type π . Selon le principe d'exclusion de *Pauli* et de distorsion de *Peierls*, les états d'énergies des différentes orbitales Pz vont se regrouper en bandes (Figure 4): la bande de valence qui regroupe les niveaux d'énergie occupés, et la bande conduction qui regroupe les niveaux d'énergie inoccupés. Entre les deux, il y a un gap de niveaux d'énergie interdit²⁰.

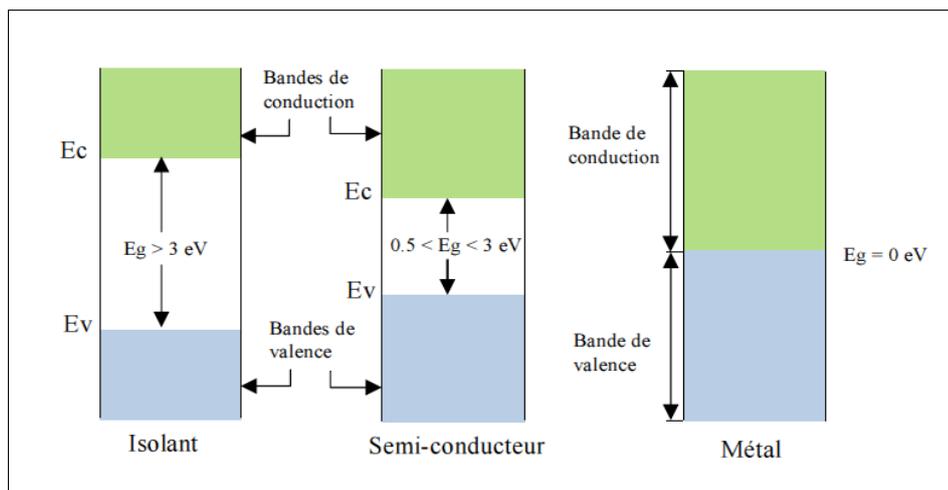


Figure 4: Schéma de bande de valence et de conduction pour un isolant, un semi-conducteur et un métal.

Un matériau est dit isolant lorsque le gap entre sa bande de valence et sa bande de conduction est supérieur à 3 eV, au-dessous de cette valeur il devient conducteur. Les polythiophènes, par exemple, possèdent des gaps entre 1,7 et 2,3 eV et font donc partie des matériaux semi-conducteurs. Pour obtenir une conduction dans un tel matériau, il faut que les électrons passent de la bande de valence à la bande de conduction, il faut donc fournir une énergie d'excitation supérieure au gap.

Bien que la théorie des bandes explique en partie le principe de la conductivité électrique des polymères conducteurs, elle n'en explique pas tous les aspects. Pour bien comprendre les phénomènes électroniques impliqués dans ces polymères organiques, il faut faire intervenir la notion de polarons et de bipolarons²¹.

A l'état neutre, les polymères qui possèdent un système de liaisons doubles conjuguées sont des isolants. Pour que ces matériaux deviennent de bons conducteurs électriques, ils doivent d'abord subir un dopage. Lors d'un dopage de type p, il y a formation de un ou deux radicaux cations par unité di-à tétramère généralement (deux à quatre molécules de monomère), respectivement appelés polaron positif et bipolaron positif. Dans un dopage de type n, il y a formation de un ou deux radicaux anions par unité di-à tétramère, appelés respectivement polaron négatif et bipolaron négatif.

La formation d'un polaron ou d'un bipolaron dépend du degré de dopage du matériau. Ainsi, un faible degré de dopage entraîne la formation de polarons tandis qu'un degré de dopage élevé entraîne la formation de bipolarons.

Lors d'une première oxydation, un électron est retiré de la bande de valence du polymère conjugué et un polaron positif est créé. Le niveau d'énergie associé à ce polaron positif, partiellement délocalisé le long de la chaîne polymère, est représenté par une orbitale liante déstabilisée dont l'énergie est plus élevée que l'énergie de la bande de valence du matériau. En d'autres mots, le niveau d'énergie de ce radical cation se situe dans la bande interdite.

En effectuant une deuxième oxydation sur le polymère, il peut se produire deux phénomènes différents, soit la formation d'un deuxième polaron sur une autre unité tétramère, soit la formation d'un bipolaron. Dans le second cas, un électron non-apparié se trouvant sur le plus haut niveau d'énergie est enlevé, et ainsi, un bipolaron est formé. Il n'y a aucun électron sur les deux niveaux d'énergie situés entre la bande de valence et la bande de conduction. Le bipolaron positif est constitué de deux trous électroniques dans la bande de valence. Ces trous électroniques dans cette bande vont permettre la conduction électronique au sein du matériau.

En effectuant un dopage de type « n », le polymère se trouve réduit ; lors d'une première réduction, il y a formation d'un polaron négatif ; les électrons associés à cet état excité sont situés dans la bande interdite sur deux niveaux d'énergie distincts. Si on effectue une seconde réduction sur le polymère, les deux niveaux d'énergie situés dans la bande interdite sont remplis avec les électrons engendrés par la forte réduction. Dans les deux cas, ces électrons ont une énergie telle qu'ils peuvent atteindre la bande de conduction et permettre des conductivités électroniques élevées.

La Figure 5 résume le mécanisme de formation de polarons et bipolarons dans le cas du polythiophène pris comme exemple.

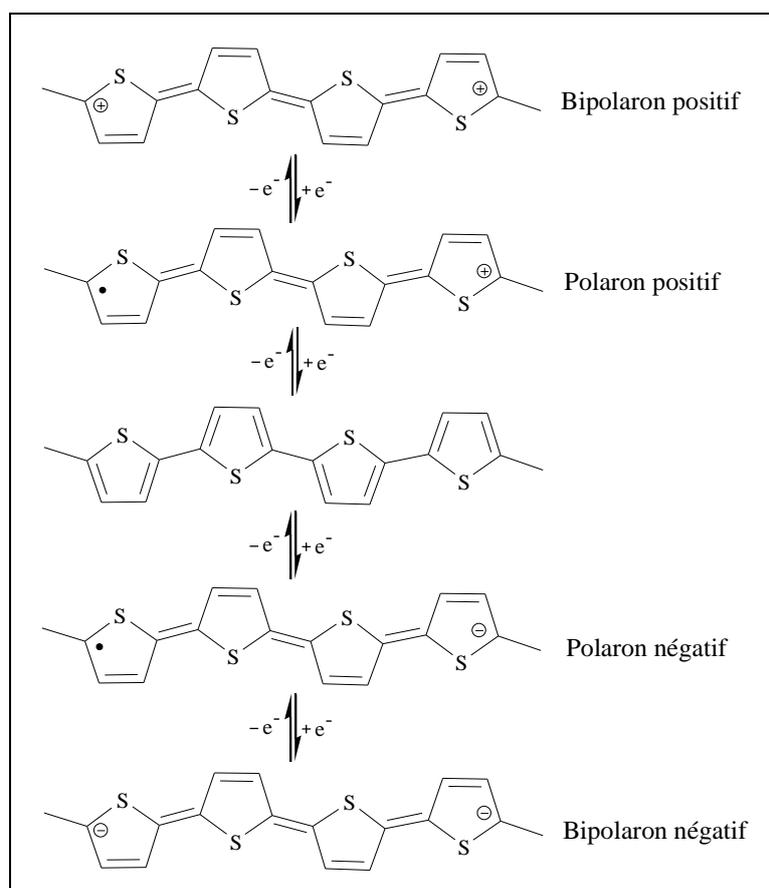


Figure 5: Représentation des différents porteurs de charge dans les polythiophènes.

1.3.2. Structure des bandes des polymères organiques conducteurs

Les polymères sont décrits par un modèle de bandes analogue à celui des semi-conducteurs inorganiques. En effet, les orbitales moléculaires, issues de l'association de deux orbitales atomiques, peuvent avoir deux niveaux d'énergie remplis, le plus élevé en énergie est appelé bande de valence ou HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*). La première bande permise au-de là de la bande interdite est appelée bande de conduction, ou LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*).

L'énergie nécessaire pour amener un électron du haut de la HOMO vers le bas de la LUMO est communément appelée gap du polymère²². Selon la théorie de Hückel, la largeur de ce gap dans les molécules organiques diminue lorsque la longueur de conjugaison augmente. Ainsi, on envisageait un effondrement de ce gap lors d'une conjugaison infinie, dans le cas d'un polyène. Afin de comprendre ce principe, prenons le cas simple du polyacétylène et de ces composés modèles (Figure 6). Pour la molécule d'éthylène, l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO) et l'orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie (LUMO) correspondent respectivement aux orbitales liantes π et antiliantes

π^* . L'ajout de motif $-\text{CH}=\text{CH}-$ à pour effet une augmentation du nombre d'orbitales moléculaires ainsi qu'une diminution significative de la différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO due à un plus fort recouvrement orbitalaire. Les niveaux liants et antiliants sont de moins en moins discernables à mesure que le nombre de motifs $-\text{CH}=\text{CH}-$ augmente. Le système peut ainsi se décrire comme deux bandes énergétiques, la bande de valence et la bande de conduction qui représentent respectivement le potentiel d'ionisation (PI) (l'énergie nécessaire pour céder un électron depuis le niveau HOMO) et l'affinité électronique (AE) (l'énergie nécessaire pour l'acceptation d'un électron dans le niveau LUMO) du polymère.

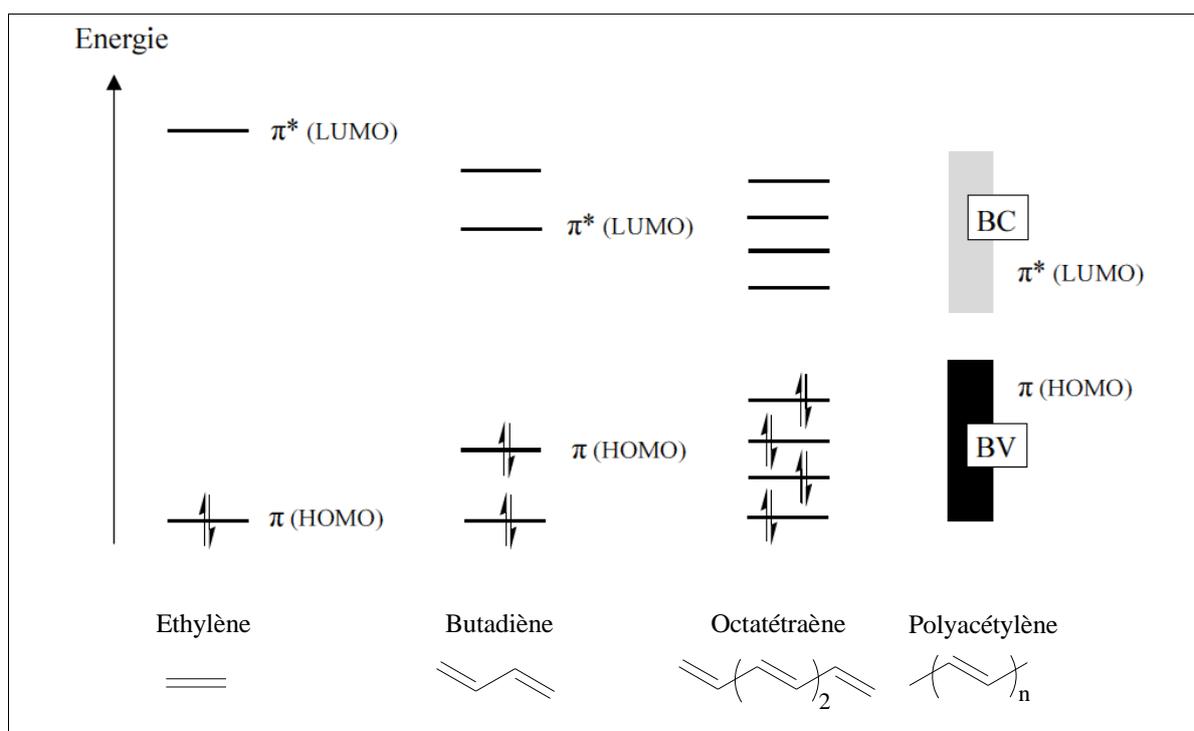


Figure 6: Diagramme des orbitales moléculaires du polyacétylène et de ses composés modèles.

I.4. Types de polymérisations

Les polymères conducteurs peuvent être synthétisés aussi bien par voie chimique que par voie électrochimique. Selon la nature du polymère à synthétiser, une des deux méthodes est préférée à l'autre bien que la polymérisation par voie électrochimique soit la méthode la plus simple et la moins polluante. Ajoutons qu'évidemment, d'autres voies existent.

I.4.1. Polymérisation chimique

On peut distinguer deux grands types de synthèse :

- Synthèse par voie chimique avec un couplage oxydant, par le chlorure de fer FeCl_3 par exemple; cependant, les polymères obtenus par cette méthode produisent des défauts régiochimiques dans la matrice ;
- Synthèse par couplage organométallique au palladium Pd type Suzuki ou Stille par exemple.

I.4.2. Polymérisation électrochimique

L'électropolymérisation peut se faire soit par voie anodique soit par voie cathodique. La première citée est la plus facile à réaliser et par conséquent la plus exploitée. Elle présente plusieurs avantages, elle peut s'effectuer sans catalyseur, le polymère étant directement déposé sur l'électrode et l'épaisseur du film pouvant être contrôlée sans difficulté.

I.4.2.1. Par voie anodique

Cette voie est principalement utilisée pour l'obtention de polypyrroles, polythiophènes et polyanilines. La première étape consiste en une oxydation du monomère en radical cation. La seconde est une réaction de couplage entre deux radicaux cationiques qui mène à la formation d'un dimère suite à une perte de protons et un réarrangement aromatique. Le dimère obtenu est ensuite plus facilement oxydable que le monomère lui-même. Il s'oxyde donc pour former à son tour un radical cation qui peut se coupler avec un autre radical. L'électropolymérisation se poursuit par une succession d'étapes analogues²³ (Figure 7).

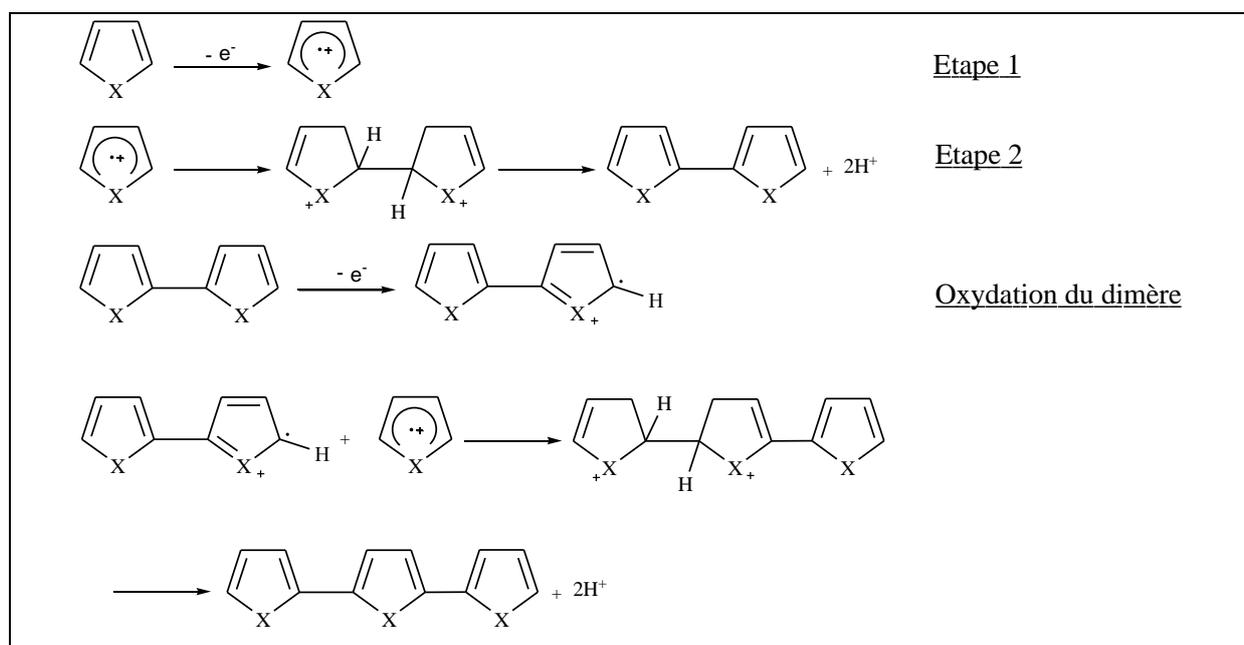


Figure 7: Mécanisme de l'électropolymérisation par voie anodique.

I.4.2.2. Par voie cathodique

Si la voie la plus utilisée par électrochimie pour l'obtention de polymères conjugués est la voie anodique, d'autres polymères comme les poly(*p*-phénylènevinylènes) peuvent aussi être obtenus à partir des tetrahalo-*p*-xylènes par voie cathodique. La première étape consiste à former le radical anion par élimination d'un ion halogénure, tandis que la seconde permet d'obtenir le motif vinylène. Une réaction de propagation en chaîne assure ensuite la polymérisation^{24,25} (Figure 8). Le solvant le plus souvent utilisé est un solvant aprotique comme le DMF et la cathode est une électrode de mercure.

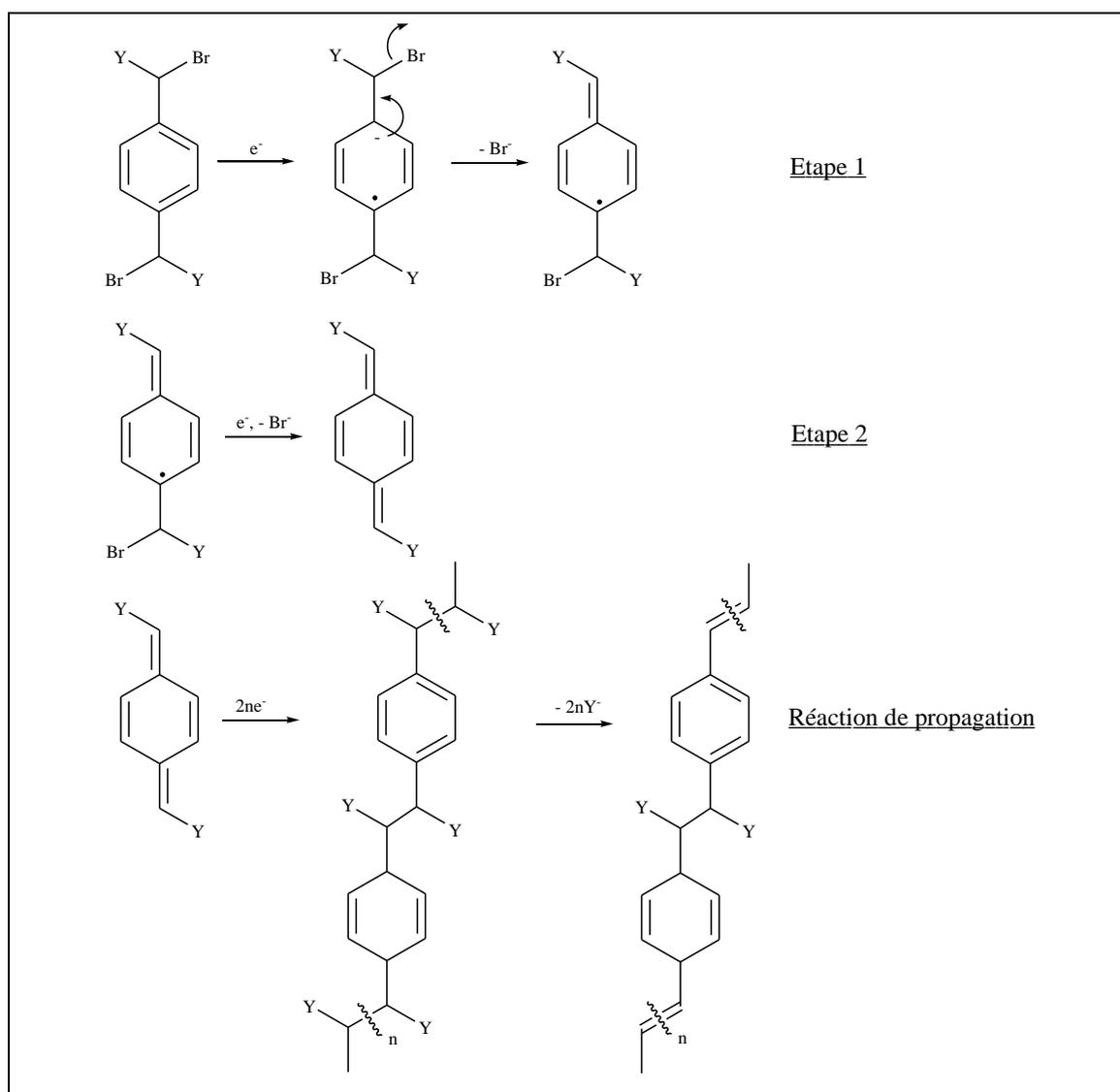


Figure 8: Mécanisme de l'électropolymérisation par voie cathodique.

I.5. Dopage des polymères organiques conducteurs

Dans leur état neutre, les polymères conjugués sont non conducteurs et leur conductivité est de l'ordre de 10^{-12} S/m à 10^{-7} S/m. Par contre, leur conductivité augmente de plusieurs ordres de grandeur lorsque l'on oxyde ou que l'on réduit la matrice; ces matériaux deviennent donc de bons conducteurs électriques lorsqu'ils subissent un changement de leur état d'oxydation. Cette opération est communément appelée "dopage". Il existe deux principales méthodes de dopage des polymères conducteurs.

I.5.1. Dopage chimiques

Il consiste à insérer dans la matrice du polymère des molécules ou des atomes donneurs ou accepteurs d'électrons. Les oxydants utilisés sont le plus souvent des vapeurs d'halogène ou le pentafluorure d'arsenic. D'une manière générale, il s'agit de réactions d'oxydation ou de réduction via l'interaction des chaînes de polymères avec des molécules ou des atomes donneurs (ou accepteurs). De même, le dopant maintient la neutralité des charges en jouant le rôle de contre-ion. (Figure 9).

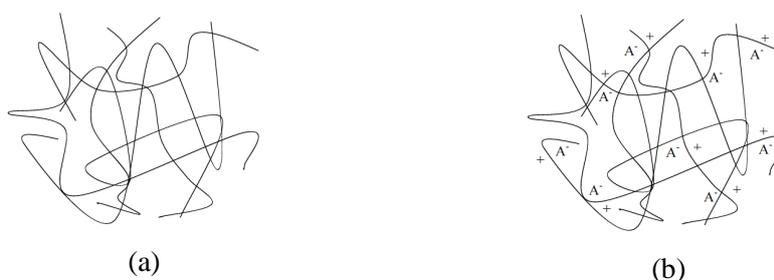


Figure 9: Processus de dopage d'un polymère conducteur (a) polymère conjugué non dopé; (b) polymère conjugué dopé.

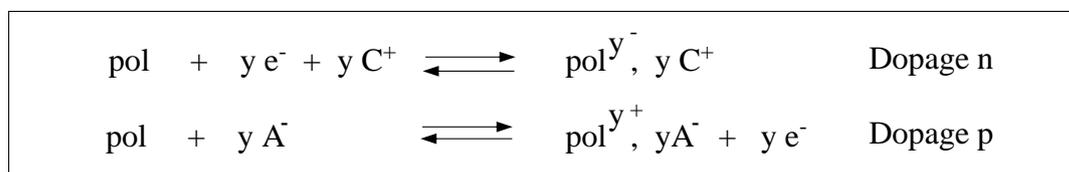
I.5.2. Dopage électrochimique

Le dopage électrochimique, utilise une électrode recouverte du polymère et baignant dans une solution électrolytique dans laquelle le polymère est insoluble. On applique une tension entre les électrodes qui provoque un mouvement des ions de la solution et des électrons qui se fixent alors sur le polymère traité, ou s'en échappent. On obtient ainsi un excès (dopage n) ou un défaut (dopage p) d'électrons au niveau de la bande de conduction du polymère.

Le dopage négatif du polymère correspond à sa réduction, c'est à dire à l'injection d'électrons dans ses chaînes. Pour maintenir l'électroneutralité, des cations de l'électrolyte s'insèrent dans l'électrode. Il y a un changement de structure du polymère qui devient alors

conducteur. Le dédopage correspond à l'extraction des électrons injectés dans les chaînes polymères durant le dopage ainsi qu'à la désinsertion des cations. Le polymère revient à son état neutre et isolant.

Lors du dopage positif du polymère, c'est-à-dire lors de son oxydation, les électrons sont arrachés du polymère et ce sont des anions qui s'insèrent pour préserver l'électroneutralité.



A^- et C^+ représentent respectivement l'anion et le cation de la solution électrolytique et y définit le taux de dopage du polymère obtenu. Ce taux de dopage dépend du potentiel d'oxydoréduction du polymère, de celui du dopant ainsi que des effets stériques qui peuvent limiter l'insertion des dopants dans la matrice du polymère.

I.6. Les polyfluorènes

I.6.1. Introduction

La molécule de fluorène est un composé aromatique polycyclique formé par une unité biphényle dans laquelle les carbones en ortho de chaque cycle benzénique sont pontés par un groupement méthylène. Le caractère aromatique de cette molécule ainsi que la présence en position 9 du groupement méthylène lui donne une grande réactivité.

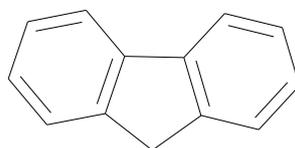


Figure 10: 9H-fluorène.

Le fluorène et ses dérivés font partie des monomères ou co-monomères largement étudiés dans le domaine de la polymérisation par voies chimique et électrochimique. Les calculs théoriques sur le radical-cation du fluorène montrent que la polymérisation se produit à partir des positions 2 et 7 de la molécule. La possibilité d'insérer en position 9 des groupements alkyles ou alcènes ou autres font du fluorène une molécule intéressante pour la mise en œuvre d'une multitude de polymères. En effet, la position 9 du fluorène (hybridé sp^3)

permet d'insérer des groupements alkyles afin de faciliter la mise en forme des polymères ou de greffer des groupements récepteurs pour la création de capteurs lors de la fabrication d'électrodes modifiées²⁶. Entre autres, les polyfluorènes disubstitués en position 9 ont la possibilité de posséder un dopage n réversible que l'on ne retrouve pas dans la plupart des polymères conjugués. En même temps, les dopages p et n qui s'accompagnent d'un changement de couleurs rapide permettent ainsi l'utilisation de polyfluorènes en tant que matériaux pour l'affichage électrochrome^{27,28}.

I.6.2. Propriétés et caractéristiques des polyfluorènes

I.6.2.1. Solubilité du polymère

Le monomère fluorène non fonctionnalisé est soluble dans les solvants organiques ; en revanche le dimère l'est beaucoup moins et les oligomères plus longs deviennent rapidement totalement insolubles. Le greffage de chaînes alkyle en position 9 est nécessaire pour obtenir un polymère soluble, facilement utilisable pour la fabrication de dispositifs. Typiquement il est nécessaire de greffer des chaînes alkyles pour rendre le polymère soluble²⁹.

I.6.2.2. Les propriétés d'émission

La première utilisation d'un polyfluorène, le poly(9,9'-di-n-hexylfluorène), dans une diode électroluminescente organique remonte à 1991³⁰. La couche émettrice de cette diode avait été déposée à la tournette à partir d'une solution de chloroforme. L'anode était, quant à elle, constituée d'ITO et la cathode d'un alliage composé de magnésium et d'indium (Figure 11). Ce premier dispositif a donné lieu à une diode ayant une couleur d'émission dans le blanc-bleu ($\lambda_{\text{mac}} = 470 \text{ nm}$).

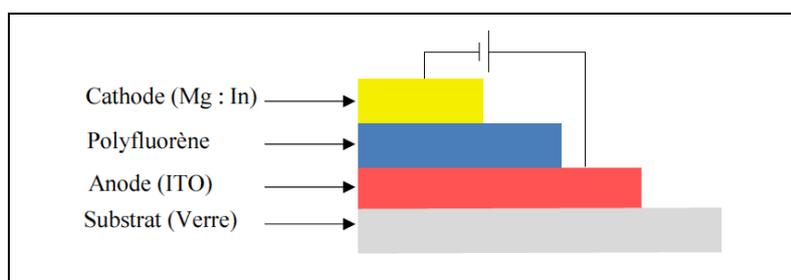


Figure 11: Première diode polymère réalisée à partir d'un polyfluorène.

Le polyfluorènes sont connus pour être semi-cristallins et présenter une température de transition cristal-liquide vers 160°C. De part ces propriétés, les polyfluorènes peuvent prendre des conformations différentes : une phase amorphe α qui est la plus commune et la

mieux comprise, une phase α' très voisine de la phase α et une phase β dite mésomorphe et réputée pour être plus ordonnée et plus plane que la phase α . La phase β ne peut être obtenue que par des traitements particuliers (solvant, température). Des études montrent par exemple, que la phase β peut être obtenue lorsque le film réalisé à partir d'une solution de polyfluorène est recuit à une température bien inférieure à la température d'ébullition du solvant, ce dernier s'évaporant ainsi très lentement. La phase β peut aussi être obtenue par ajout de petites portions d'un solvant dans lequel le polyfluorène n'est pas soluble (cyclodécane, diiododécane, octanol, ...) dans un solvant où il a déjà été solubilisé. Cette phase est utilisée dans certaines études pour augmenter les performances des diodes réalisées à partir d'un polyfluorène car les propriétés photophysiques de ces polymères diffèrent selon leur conformation³¹.

Phase α :

La structure de la forme α est présentée sur la Figure 12.

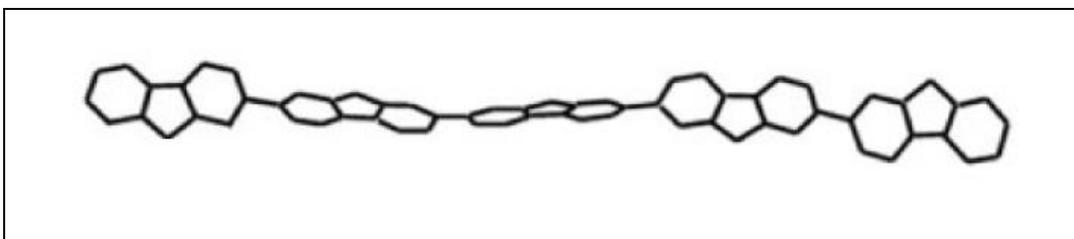


Figure 12: Structure d'un polyfluorène en phase α .

Dans cette géométrie, le spectre d'absorption d'un polyfluorène en solution comporte une bande large et non structurée allant de l'UV vers le proche visible. Cette bande correspond à des transitions π - π^* et est comprise entre 320 et 410 nm avec un maximum situé à 380 nm. Le spectre d'émission présente une bande d'émission structurée dans le bleu avec deux maxima à 420 et 445 nm et un épaulement à 470 nm³²⁻³⁴. Les spectres d'absorption et d'émission présentés sur la Figure 13.

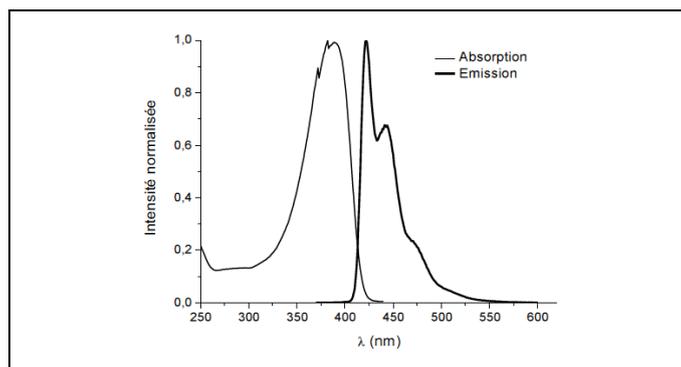


Figure 13: Spectres d'émission et d'absorption en solution du polyfluorène en phase α .

La bande d'émission d'un polyfluorène étant bien structurée, il est possible d'attribuer les transitions de l'état excité singulet de plus basse énergie vers les différents modes vibrationnels de l'état fondamental. Ainsi la bande d'émission la plus intense avec un maximum à 420 nm correspond à la transition (0-0), celle à 445 nm à la transition (0-1) et l'épaule à 470 nm, à la transition (0-2) (Figure 14)³⁵⁻³⁷.

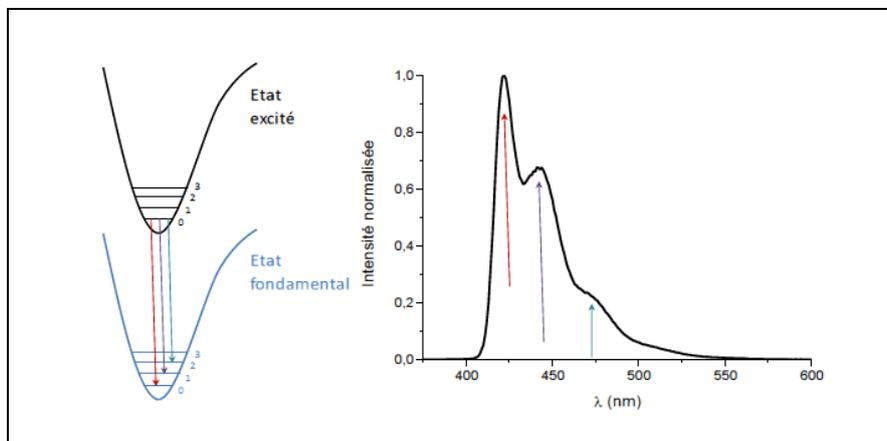


Figure 14: Structuration de la bande d'émission du polyfluorène en phase α .

En film, lorsque les chaînes du polymère ne sont soumises ni à des phénomènes d'agrégation, ni à des phénomènes d'interactions inter ou intra-chaînes, les propriétés d'absorption et d'émission de ces composés ne diffèrent que très légèrement de celles en solution. Les maxima des spectres d'émission et d'absorption sont généralement décalés de quelques nanomètres vers le rouge, mais la structuration des bandes reste semblable.

Phase β :

La structure de la forme β est présentée sur la Figure 15.

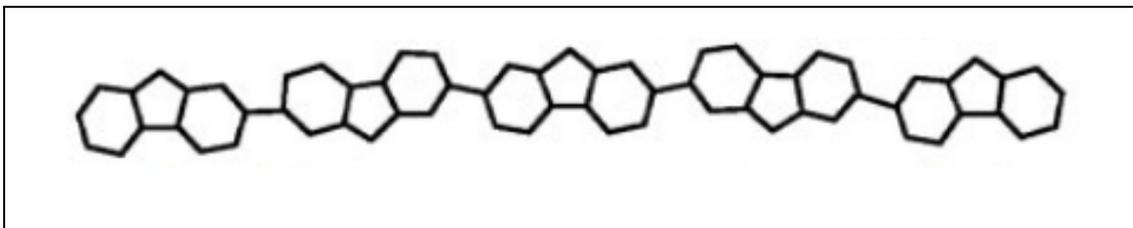


Figure 15: Phase β d'un polyfluorène.

Les bandes d'absorption et d'émission du polyfluorène en phase β sont décalées vers le rouge par rapport à celles observées avec la phase α . Ce déplacement s'explique par une conjugaison plus importante au sein de la chaîne conjuguée³⁸⁻⁴⁰. Les spectres d'absorption et d'émission sur film mince d'un polyfluorène contenant une fraction de macromolécules en phase β sont reportés sur la Figure 16. Le spectre d'absorption présente une bande large avec

un maximum à 390 nm attribuable aux macromolécules en phase α et une bande plus étroite avec un maximum à 435 nm correspondant aux transitions de l'état fondamental S_0 vers l'état excité S_1 des macromolécules en phase β . La plus faible énergie des transitions relatives à la phase β s'explique par une plus forte conjugaison des chaînes du polymère. Le spectre d'émission est constitué d'une bande structurée dans le bleu avec des maxima à 440, 468 et 500 nm et un épaulement à 533 nm. Pour un polyfluorène où des macromolécules des deux phases sont présentes, en absorption c'est la phase α qui prédomine sur le spectre, tandis qu'en émission c'est la phase β et ce même pour de très faibles fractions de macromolécules en phase β (fraction inférieure à 10%). Le maximum à 440 nm est attribué à la transition (0-0) de l'état vibrationnel V_0 de l'état excité S_1 vers l'état vibrationnel V_0 de l'état fondamental S_0 ⁴¹.

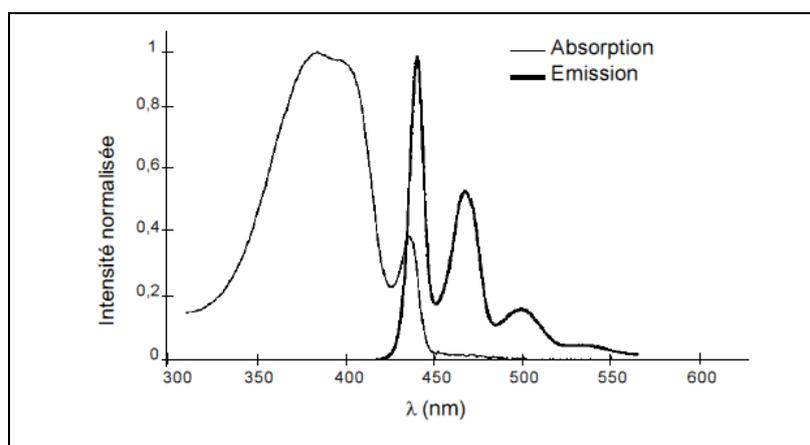


Figure 16: Spectres d'absorption et d'émission en film mince d'un polyfluorène comportant une fraction de macromolécules en phase β ³⁸

I.6.2.3. Les propriétés de conduction

Comme la plupart des polymères conjugués, les polyfluorènes sont étudiés par voltamétrie cyclique afin de déterminer leur gap et la position de leurs niveaux HOMO et LUMO. Les polyalkylfluorènes présentent un niveau HOMO situé à -5,5 eV, un niveau LUMO à -2,4 eV et un gap de 3,1 eV. Ces composés ont un niveau HOMO élevé, ce qui leur confère une bonne capacité à conduire les trous⁴². En revanche, leur niveau LUMO est élevé en comparaison du niveau de Fermi des cathodes couramment utilisées et l'injection des électrons dans ce type de matériaux est difficile.

I.6.3. Synthèse des polymères

La synthèse des polyfluorènes peut avoir lieu par voie chimique ou électrochimique.

I.6.3.1. Synthèse chimique

La polymérisation, pouvant être chimique, se base sur la technique de polycondensation par couplage réducteur déhalogénatif (couplage par les bromes par exemple)⁴³. Cette méthode qui est performante pour les dérivés du fluorène utilise un catalyseur au Ni(0) et permet aussi de coupler des dérivés aromatiques mono ou dihalogénés aussi divers que les carbazoles, thiophènes, biphényles, pyridines ou bipyridines, etc. Elle présente l'intérêt incontestable d'une localisation précise des couplages réalisés au niveau du ou des halogènes présents sur le monomère. Par ailleurs, si le bilan global réactionnel paraît simple, les processus de propagation et de terminaison de la polymérisation sont plus complexes et mettent en jeu plusieurs étapes : addition oxydante, dismutation, élimination réductrice, hydrolyse ou décomposition pour les réactions de terminaison.

I.6.3.2. Synthèse électrochimique

La voie électrochimique a l'avantage d'être une technique rapide, simple et propre. L'électrochimie permet également de contrôler le taux de croissance et par conséquent l'épaisseur du film de polymère et son taux de dopage. La formation du film se fait à la surface de l'électrode de travail. La solution d'électrolyte contient simplement le monomère et le sel servant d'électrolyte support. La qualité des films de polymère déposé électrochimiquement dépend de plusieurs paramètres. En effet la nature du solvant, l'électrolyte support, la température du milieu, la nature des électrodes et la densité de courant ou encore le potentiel imposé pour l'électropolymérisation⁴⁴ sont des paramètres qui jouent des rôles importants pour l'obtention d'un film avec les propriétés désirées. Les films de polyfluorène sont préparés dans une cellule électrochimique classique à trois électrodes: une électrode de travail, une électrode de référence et une contre-électrode. L'électrode de travail est l'électrode où s'effectue la réaction. L'électrode de référence sert à mesurer la différence de potentiel appliquée à l'électrode de travail. L'électrode auxiliaire ou la contre-électrode permet au courant de circuler à travers l'électrolyte.

I.7. Applications potentielles des polymères organiques conducteurs

Les polymères conjugués dopés ou non dopés se comportent différemment du point de vue des propriétés de transport de charges. Les applications possibles de ces systèmes ne sont donc pas les mêmes. Les polymères conjugués non dopés sont des analogues organiques des semi-conducteurs classiques et peuvent à ce titre, être utilisés dans différents dispositifs

électroniques. Nous pouvons citer par exemple : les diodes électroluminescentes (Organic Light-Emitting Diodes)⁴⁵, les transistors à effet de champs⁴⁶, les cellules photovoltaïques^{47,48}, les lasers polymères^{49,50}.

Les propriétés des polymères conjugués dopés sont mises à profit pour de multiples applications, étant donnée leur capacité à transporter les charges et à changer d'état d'oxydation. Les principales applications potentielles sont :

Les revêtements antistatiques, les batteries rechargeables⁵¹, les condensateurs électrolytiques⁵², les revêtements conducteurs^{53,54}, les revêtements anticorrosion⁵⁵, le blindage électromagnétique⁵⁶, les matériaux électrochromes⁵⁷, les détecteurs chimiques⁵⁸.

Nous allons présenter en détail seulement les applications des polymères conducteurs qui sont potentiellement intéressantes pour sujet de cette thèse. Plus particulièrement, il s'agit des applications optoélectroniques.

1.7.1. Diodes électroluminescentes

Dans les diodes électroluminescentes, on utilise la capacité de certains polymères conjugués (ex. PPV⁵⁹, poly(thiophène)⁶⁰, poly(fluorène)⁶¹ à émettre de la lumière suite à une excitation électrique. Le type le plus simple est une diode «simple couche» consistant en deux électrodes (généralement un métal et ITO), séparées par une couche de semi-conducteur organique (Figure 17). En raison des grandes barrières énergétiques à franchir pour injecter des charges et de la faible mobilité des porteurs de charges, des dispositifs à «couches multiples» ont été développés. Dans ces derniers, il y a des couches transporteuses d'électrons et de trous supplémentaires qui séparent la couche émettrice des électrodes facilitent ainsi l'injection des charges.

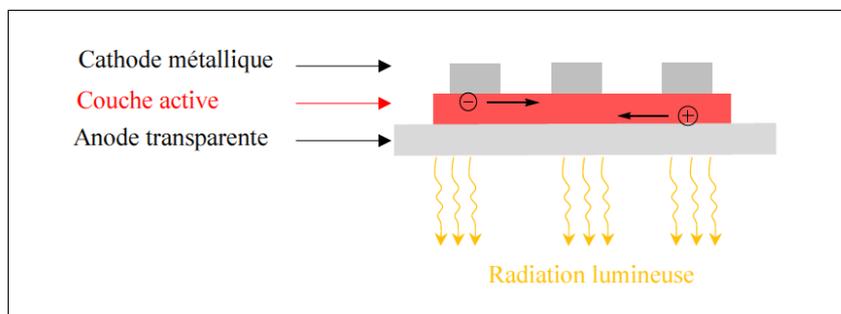


Figure 17: Structure d'une diode électroluminescente de type « simple couche ».

On peut ainsi décrire le phénomène de l'électroluminescence dans les diodes électroluminescentes en 4 étapes successives représentées par la (Figure 18):

- 1- L'injection des trous dans la bande HOMO et des électrons dans la bande LUMO de la couche organique;
- 2- Le transport des charges jusqu'à leur zone de recombinaison sous l'effet du champ électrique induit par la structure;
- 3- La formations des excitons (paire électron-trou);
- 4- La recombinaison et émission de la lumière de l'état excité par électroluminescence.

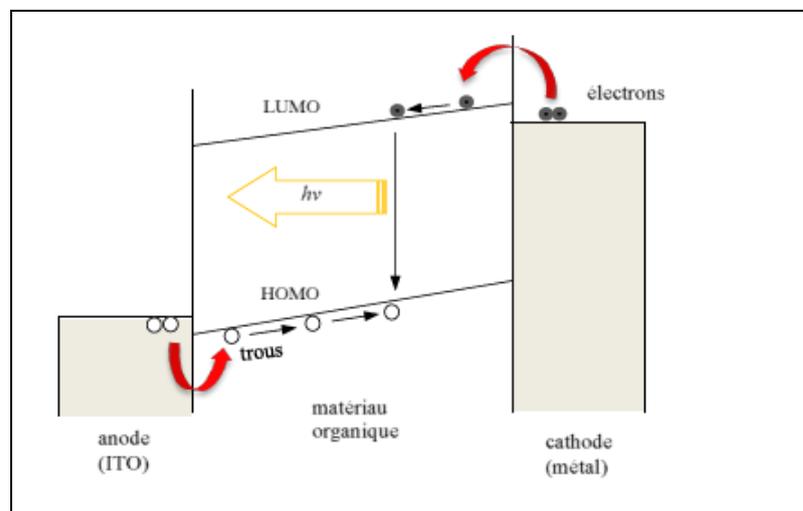


Figure 18: Phénomènes mis en jeu dans le processus de l'électroluminescence à base de matériau fluorescent.

Dans notre cas, les polymères dérivés du fluorène ont été choisis comme candidats pour la confection de diodes électroluminescentes, car ce sont des polymères émettant dans la région du bleu et très peu de polymères conjugués émettent dans cette région.

1.7.2. Cellules photovoltaïques

Les cellules photovoltaïques fonctionnent suivant le principe inverse des diodes électroluminescentes, c'est-à-dire qu'elles transforment la lumière en courant électrique (Figure 19). Brièvement on peut décrire le fonctionnement d'une cellule avec les étapes suivantes: absorption d'un photon, création d'un exciton, dissociation de l'exciton, séparation, puis transport des porteurs de charges. Plusieurs problèmes se posent: premièrement, le semi-conducteur utilisé doit posséder un large spectre d'absorption, afin de collecter la plus grande part possible de la lumière solaire. La mise au point de tels matériaux fait l'objet de nombreuses recherches. Deuxièmement, il est nécessaire de limiter la recombinaison des charges photo-induites. C'est une des raisons pour lesquelles on travaille avec un mélange du

polymère conjugué avec un accepteur d'électrons, ce qui permet de stabiliser les charges produites, car elles se trouvent dans deux matériaux différents. Il est clair que l'interface entre les deux constituants joue un rôle majeur pour la séparation des charges. Dans les dernières années de nombreuses études ont été consacrées à ce sujet, notamment en développant des réseaux interpénétrés ou des copolymères réunissant des parties « accepteur » et « donneur ». Finalement, la mobilité des porteurs de charges est un facteur important pour leur transport rapide vers les électrodes.

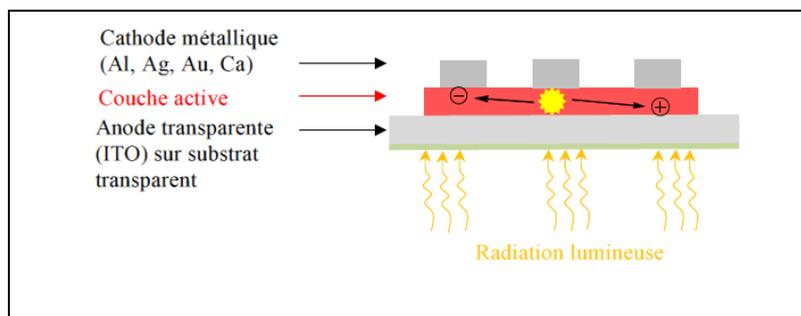


Figure 19: Structure d'une cellule photovoltaïque.

Chapitre II

Partie expérimentale

II. Techniques expérimentales utilisées

Nous décrivons dans ce chapitre les méthodes et techniques expérimentales qui ont servi à réaliser et caractériser les différents monomères et leurs polymères. Nous présenterons également la synthèse chimique de ces monomères.

II.1. Techniques électrochimiques

II.1.1. La voltamétrie cyclique (V.C)

- Principe de la méthode

La voltamétrie cyclique est basée sur la mesure du courant résultant d'un balayage linéaire en potentiel entre les limites E_c et E_a choisies par l'expérimentateur. La programmation en potentiel est dite triangulaire et est caractérisée par la vitesse de balayage $v = dE/dt$ (Figure 20). Plusieurs cycles consécutifs peuvent être exécutés, chacun étant représenté par un tracé du courant enregistré en fonction du potentiel appliqué appelé voltamogramme.

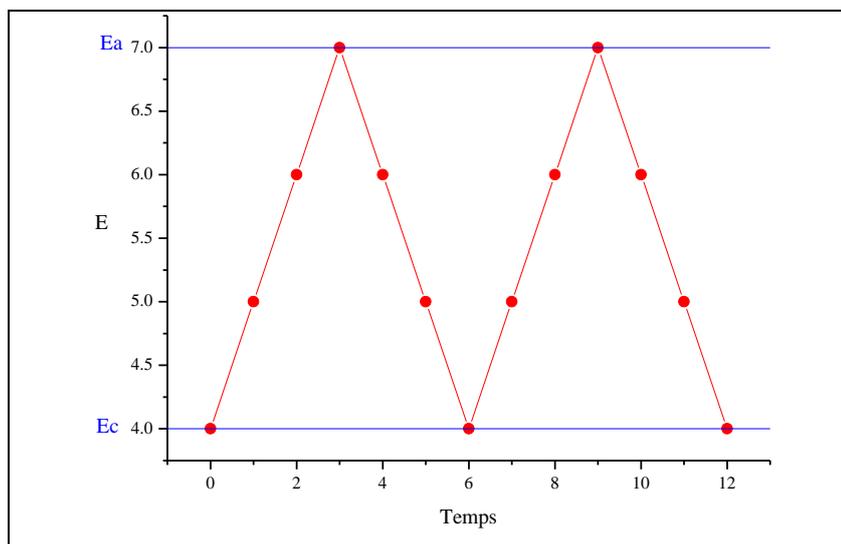


Figure 20: La courbe du potentiel en fonction du temps

Le courant mesuré est la somme de deux contributions à l'interface électrode/solution : le courant capacitif lié à l'existence de la double couche électrique et le courant faradique associé aux processus d'oxydo-réduction.

Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltamogramme sont données sur la Figure 21 et sont :

- I_{pa} , I_{pc} : courants de pics anodique et cathodique

- E_{pa} , E_{pc} : potentiels de pics anodique et cathodique
- $E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$: potentiels à mi-hauteur des pics anodique et cathodique
- ΔE_p : différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc}

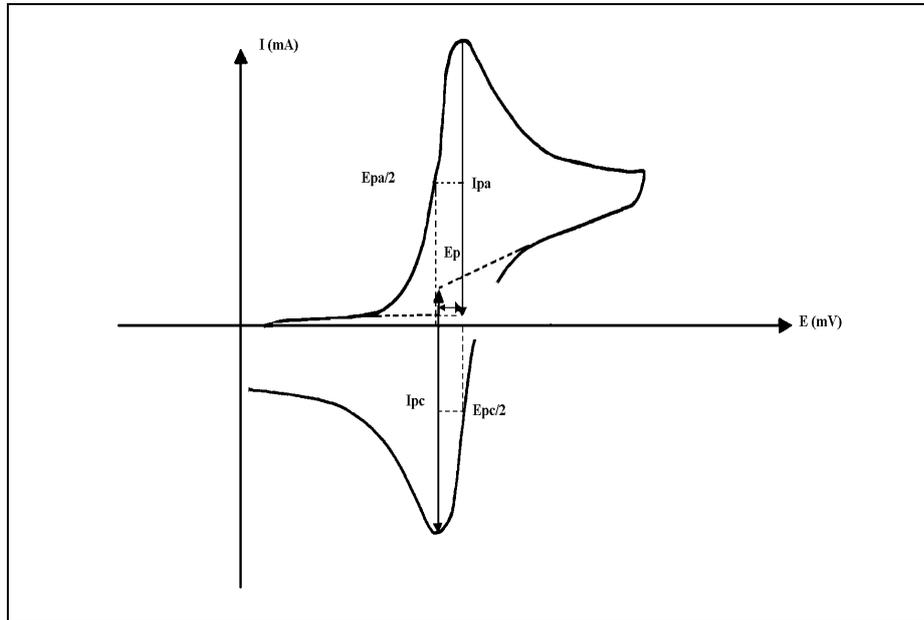


Figure 21: Allure générale de la courbe voltamétrique et ses grandeurs caractéristiques.

- Expression mathématique du courant et du potentiel de pic

Les expressions mathématiques du courant et du potentiel du pic ont été développées initialement pour un balayage par *Randels* et *Sevick*⁶² pour des systèmes rapides et par *Delahay* pour des systèmes lents⁶³. Les travaux de *Nicholson* et *Shain* ont permis la mise au point des relations décrivant les courbes expérimentales des balayages cycliques⁶⁴.

1- Dans le cas d'un transfert de charge rapide (système réversible), le courant du pic est donné par l'expression:

$$I_p = 2.69 \cdot 10^5 \cdot S \cdot n^{3/2} \cdot D_R^{1/2} \cdot C_R \cdot v^{1/2}$$

avec I_p : courant de pic en μA

n : nombre d'électrons transférés dans la réaction électrochimique

S : surface de l'électrode en cm^2

D : Coefficient de diffusion de l'espèce électroactive en cm^2/s

c : Concentration de l'espèce électroactive en mM

v : vitesse de balayage en V/s

2- Si le transfert de charge est semi rapide (quasi-réversible), le courant du pic est donné par:

$$I_p = 2.69 \cdot 10^5 \cdot S \cdot n^{3/2} \cdot D_R^{1/2} \cdot C_R \cdot K_S \cdot v^{1/2}$$

avec K_S : constante de vitesse

3- Quand la cinétique de transfert est lente (irréversible), l'expression du courant devient :

$$I_p = 2.99 \cdot 10^5 \cdot S \cdot n (\alpha n_a)^{1/2} \cdot D_R^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C_R$$

avec α : coefficient de transfert de charge

n_a : nombre d'électrons transférés dans l'étape limitante

- Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques

L'étude des variations du courant et du potentiel du pic en fonction de la vitesse de balayage ($I_p = f(v^{1/2})$ et $E_p = f(\log(v))$) peut nous informer sur la nature de l'étape limitante dans un processus électrochimique et sur le mécanisme à l'électrode :

-Si la courbe $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite passant par l'origine, la réaction est un transfert de charge contrôlée par la diffusion.

-Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants, le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption. Dans le cas où la concavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage, cela signifie qu'une réaction chimique est associée au transfert de charge.

- Si $E_p = f(\log(v))$ est une droite :

a - de pente nulle : la réaction à l'électrode est rapide.

b - de pente différente de zéro et égale à $30/nF$: il s'agit d'un transfert de charge lent.

-Si $E_p = f(\log(v))$ est une courbe et $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite, on a à faire à un processus semi-rapide.

On note que pour un processus qui est régi par la diffusion, le courant du pic est proportionnel à la concentration analytique des espèces électroactives.

- Montage électrochimique

Pour la caractérisation de leurs propriétés électrochimiques, les polymères ont été mis en œuvre sur des électrodes et testés dans une cellule électrochimique en verre de petite capacité. Le couvercle de la cellule comporte cinq orifices dont deux pour l'entrée de gaz pour désaérer la solution et pour sa sortie. Les trois autres orifices permettent de fixer les trois électrodes nécessaires : l'électrode de travail, l'électrode auxiliaire et l'électrode de référence. Le courant passe entre l'électrode de travail et la contre-électrode, la référence servant à contrôler du potentiel.

L'électrode de travail est constituée d'un petit disque de platine.

L'électrode auxiliaire ou contre-électrode est un fil de platine.

L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (ECS) par rapport à laquelle tous les potentiels sont exprimés.

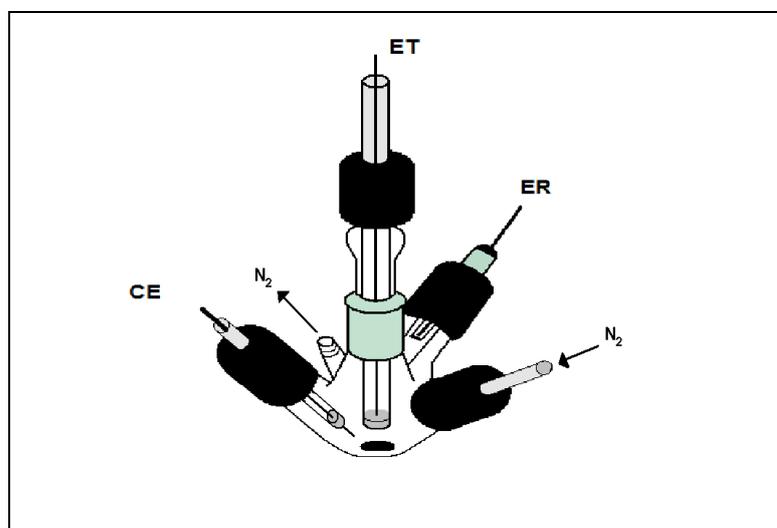


Figure 22: Schéma de la cellule de mesure

Après dépôt du polymère et avant sa caractérisation électrochimique, l'électrode recouverte est rincée dans le solvant et introduite dans une autre cellule ne contenant que le milieu électrolytique, à savoir solvant/électrolyte support.

Toute l'étude électrochimique et l'élaboration des films de polymères étudiés sont réalisées à l'aide d'un potentiostat / galvanostat de type VoltaLab PGZ 301 piloté par un ordinateur (Figure 23).

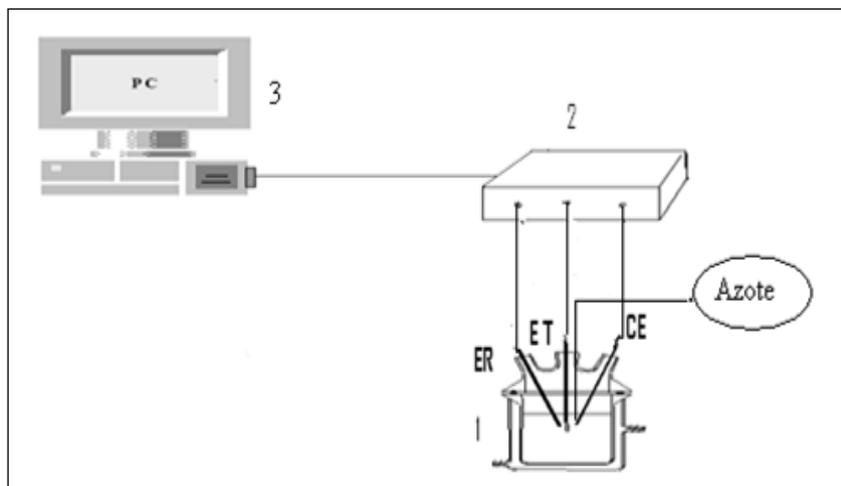


Figure 23: Montage expérimental : 1) la cellule électrochimique, 2) le Voltalab 40, 3) PC

II.1.2. Détermination du niveau énergétique HOMO et LUMO

La voltamétrie cyclique permet de déterminer l'énergie des bandes HOMO et LUMO du polymère. Le montage illustré à la section précédente est utilisé pour effectuer l'analyse. Un film de polymère est déposé sur l'électrode de travail et ensuite un balayage de potentiel négatif ou positif est effectué.

Lorsqu'un balayage de potentiel positif est effectué, le polymère est oxydé c'est-à-dire qu'un électron est arraché de sa HOMO. Donc, à partir de la courbe du processus d'oxydation (Figure 24), il est possible de déterminer la valeur de la bande d'énergie HOMO du polymère. Lorsqu'un balayage de potentiel négatif est effectué, le polymère est réduit ce qui correspond à l'injection d'un électron dans sa bande LUMO. À l'aide de la courbe du processus de réduction (Figure 24), il est donc possible de déterminer la valeur de la LUMO du polymère. De plus, l'allure de la courbe obtenue permet de déterminer si les processus de réduction et d'oxydation sont réversibles.

Les niveaux d'énergie HOMO et LUMO ont été déterminés à partir des potentiels de seuil des pics d'oxydation et de réduction respectivement (E_{onset}) en tenant compte d'une électrode au calomel saturé (ECS) à $-4,4 \text{ eV}^{65}$. Les potentiels de seuil correspondent à l'endroit où le courant devient non-négligeable comparativement à la ligne de base.

$$\text{HOMO (eV)} = - [E_{\text{onset}}^{\text{ox}} (\text{vs ECS}) + 4.4]$$

$$\text{LUMO (eV)} = - [E_{\text{onset}}^{\text{red}} (\text{vs ECS}) + 4.4]$$

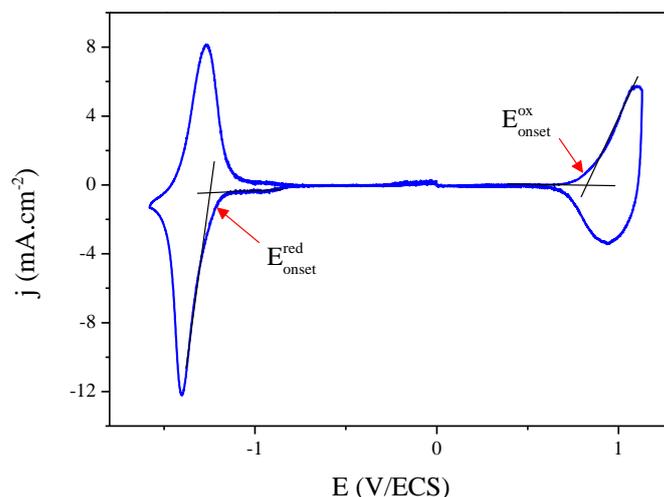


Figure 24: Exemple de voltamogramme

II.1.3. Chronocoulométrie

Afin de récupérer une quantité de polymère nécessaire à la caractérisation physico-chimique, nous avons effectué les dépôts sur des plaques de grande surface à potentiel fixe. Le film obtenu est rincé et séché à la surface de l'électrode afin qu'il soit caractérisé par la suite.

Nous imposons dès lors un potentiel proche du potentiel d'oxydation du monomère et nous mesurons la variation de l'intensité de courant en fonction du temps.

II.1.4. Spectroscopie d'impédance

Cette méthode permet d'étudier un système électrochimique et d'obtenir des informations concernant la cinétique de phénomènes électrochimiques. Les propriétés physiques et chimiques du système électrochimique peuvent être mises en corrélation avec un ou plusieurs éléments (résistances, capacités et inductances) d'un circuit électrique équivalent afin de vérifier un mécanisme électrochimique. D'un point de vue plus spécifique, l'impédance électrochimique décrit la réponse d'un système électrochimique à une tension ou à un courant alternatif en fonction de sa fréquence. Comme dans le cas de la loi d'Ohm, l'impédance Z s'exprime en Ω . La résistance et l'impédance traduisent une résistance du système au passage du flux d'électrons (courant). En courant alternatif, cette résistance s'appelle l'impédance et peut être décomposée en plusieurs contributions. Si l'exemple d'une cellule électrochimique est prise, il pourrait être considéré que la cinétique du transfert de charge aux électrodes, la vitesse des réactions chimiques à ces mêmes électrodes ainsi que la

diffusion des espèces de la solution vers l'électrode constituent de petits phénomènes résistifs contribuant à l'impédance totale du système.

Si ces éléments du circuit électrique sont placés en série, l'expression mathématique de l'impédance totale sera décrite par l'équation (2)⁶⁶ :

$$Z_{totale} = \Sigma Z_i \quad (1)$$

Où Z_i représente l'impédance de chacune des composantes du circuit.

Dans le cas où les éléments du circuit sont placés en parallèles, l'impédance totale deviendra alors⁶⁶ :

$$Z_{totale} = \Sigma 1/Z_i \quad (2)$$

Le modèle de Randles⁶⁷ permet de décrire l'impédance électrochimique d'une interface et s'applique particulièrement aux phénomènes physicochimiques tels que l'adsorption et la formation de film à la surface d'une électrode.

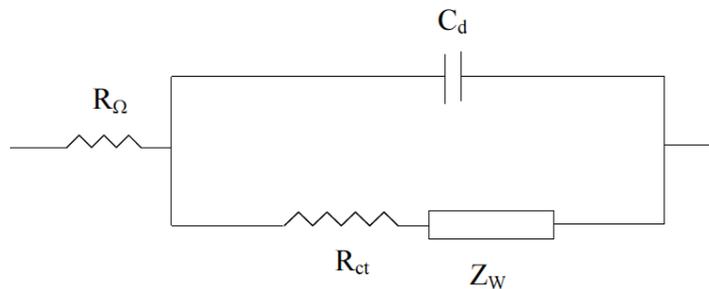


Figure 25: Circuit électrique équivalent de Randles

Ce circuit comprend :

R_Ω : résistance de l'électrolyte.

R_{ct} : résistance de transfert de charge.

C_d : capacité de la double couche.

Z_W : impédance de diffusion de Warburg.

Cette technique permet de déterminer la résistance de transfert de charge de l'interface solution/électrode. En général, le potentiel est fixé au potentiel d'équilibre du système redox et la fréquence est variée. Le graphe, partie imaginaire en fonction de la partie réelle de cette impédance est le plus utilisée afin d'extraire la résistance de transfert de charge comme présenté à la Figure 25.

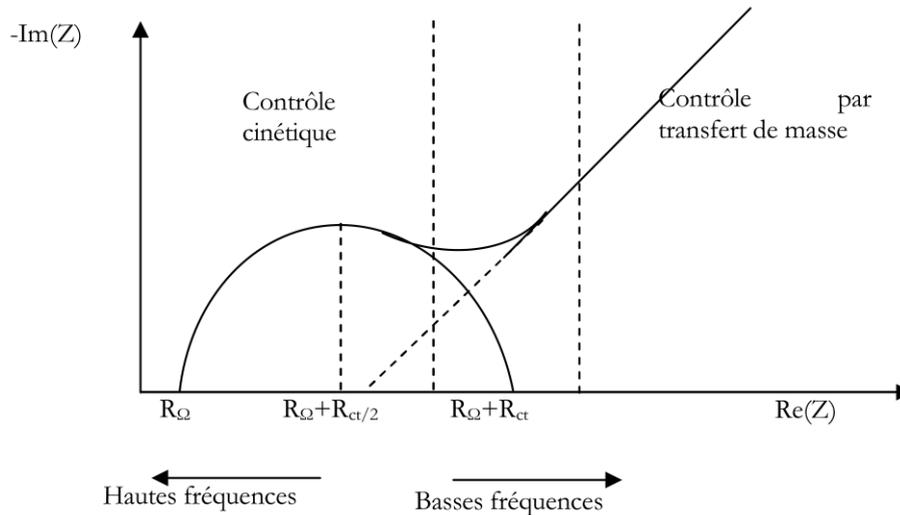


Figure 26: Diagramme de Nyquist pour une cellule de Randles

La situation intermédiaire à un modèle purement capacitif ou résistif va conduire à l'obtention d'un demi-cercle. À partir de ce demi-cercle, il est possible de déduire plusieurs paramètres intéressants. Aux hautes fréquences, l'intersection du demi-cercle avec l'axe des abscisses permettra d'avoir accès à la résistance ohmique du système (R_Ω). Aux basses fréquences, l'intersection du demi-cercle avec l'axe des abscisses donne une bonne approximation de la résistance pure du système étudié ($R_\Omega + R_{ct}$). Pour un système de type de Randles, cette résistance correspond à la somme de la résistance non compensée du système (résistance de l'électrolyte R_Ω) à laquelle s'ajoute la résistance due à la polarisation (résistance de transfert de charge R_{ct})⁶⁸. La résistance de transfert de charge augmente lorsqu'il y a absorption de molécules sur la surface conductrice. Plus la surface est bloquée, et de manière générale lorsque la concentration de surface des molécules est grande, plus cette résistance augmente.

II.2. Techniques spectroscopiques et thermiques

II.2.1. Spectroscopie infrarouge (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) est connue pour être un bon moyen d'étudier les propriétés des fonctions et la structure local des composés. Les spectres d'absorption de l'infrarouge, chaque bande correspond à des mouvements de vibration des atomes ou des groupes atomiques qui constitue le composé donnant naissance à un moment dipolaire oscillant. La grandeur physique placée en ordonnée de ces spectres

infrarouge peut être soit la transmission $T = I / I_0$, soit l'absorption $A = -\log(T)$, où I_0 et I représentent respectivement les intensités incident et transmise par l'échantillon. Les spectres IR sont enregistrés entre $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ à l'aide d'un spectrophotomètre « Perkin Elmer IR. SUBTECH SPECTRUM ASCII PEDS 4.00 » (laboratoire LIMA/Monastir/Tunisie).

II.2.2. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible est très efficace pour caractériser les propriétés optiques des polymères et mesurer le gap d'énergie correspondant aux transitions qui se produisent dans ces polymères^{22,69,70}. Les coefficients d'extinction molaires des composés sont calculés à partir de loi de Beer-Lambert pour les longueurs d'ondes correspondant au maximum des bandes d'absorption.

$$A = \varepsilon \times C \times l$$

A : l'absorbance normalisée.

C : la concentration molaire de la solution.

l : est la longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuve utilisée (1 cm).

Cependant le gap optique peut être calculé à partir de l'équation suivante:

$$E_g^{\text{opt}} = hc/\lambda_{\text{seuil}}$$

avec,

h : constante de planck ;

c : célérité de la lumière dans le vide ;

λ_{seuil} : longueur d'onde au seuil d'absorption en UV-visible déterminée par extrapolation des parties linéaires du spectre (Figure 27).

En remplaçant h et c par leurs valeurs on obtient :

$$E_g^{\text{opt}} = 1240/\lambda_{\text{seuil}}$$

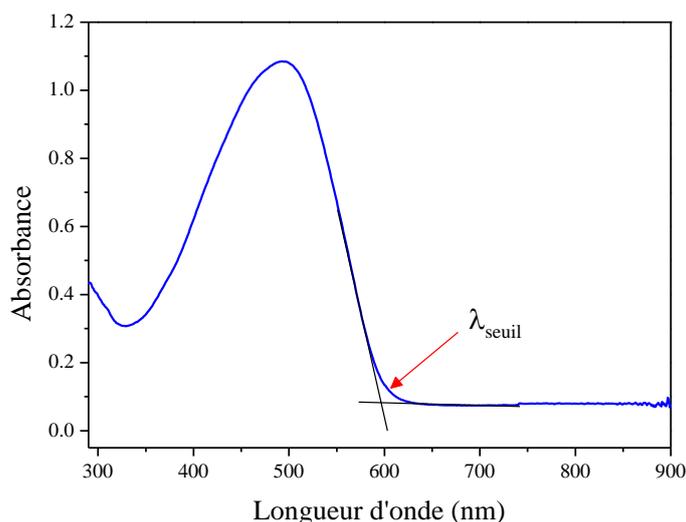


Figure 27: Détermination de λ_{seuil} pour le calcul du band gap

La valeur du gap optique correspond à la différence entre l'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée par au moins un électron : la HOMO «*highest occupied molecular orbital*» et l'orbitale la plus basse en énergie non occupée par les électrons : la LUMO «*lowest unoccupied molecular orbital*», et c'est la première transition optique de la plus basse énergie pour le chromophore.

II.2.3. La résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres RMN sont enregistrés à l'aide d'un appareil «AVANCE DPX 250 BRUKER»; les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm par rapport au TMS (Tétraméthylsilane). Les spectres sont enregistrés dans le CDCl_3 . Les constantes de couplage (J) sont exprimées en Hertz (Hz). Pour l'attribution et la description des spectres, nous avons utilisé les abréviations suivantes : s, singulet, d, doublet, t, triplet, q, quadruplet, m, multiplet, dd, doublet dédoublé.

Tous les noyaux atomiques possèdent une charge en rotation identifiée sous le nom de spins nucléaires, assimilables à des petits aimants et de ce fait pouvant présenter un moment magnétique nucléaire.

Sous l'action d'un champ magnétique, le noyau atomique peut prendre différentes orientations qui correspondent à différents niveaux d'énergie, l'un de basse énergie si le moment magnétique est parallèle et de même sens que le champ extérieur, l'autre d'énergie plus élevée si le sens est contraire.

La différence d'énergie ΔE entre ces deux états est proportionnelle au champ extérieur. La transition du niveau bas au niveau haut peut avoir lieu par absorption d'une radiation de fréquence telle que $\Delta E = h\nu$. Lorsque la transition a lieu, on dit qu'il ya résonance du noyau.

II.2.4. Analyse enthalpie différentielle

Les propriétés thermiques des différents polymères ont été étudiés à l'aide d'un appareil «DSC1» de type Mettler Toledo (laboratoire LIMA). Un temps de chauffe de 10°C/min a été utilisé pour les différents balayages. Des capsules d'aluminium ont été préparées à partir de 1-5 mg d'échantillon pour réaliser les analyses.

II.3. Synthèse des différents monomères étudiés

Nos études se sont concentrées sur la synthèse et le développement des polymères comportant des motifs fluorènes entièrement substitués par une chaîne alkyle et incorporant des groupements cyano (groupements attracteurs d'électrons), pouvant permettre d'obtenir des polymères solubles et ainsi augmenter l'affinité électronique de ces polymères.

Notre premier objectif est de synthétiser les monomères essentiels à l'obtention des polymères désirés. La Figure 28 représente la structure générale des monomères et polymères étudiés.

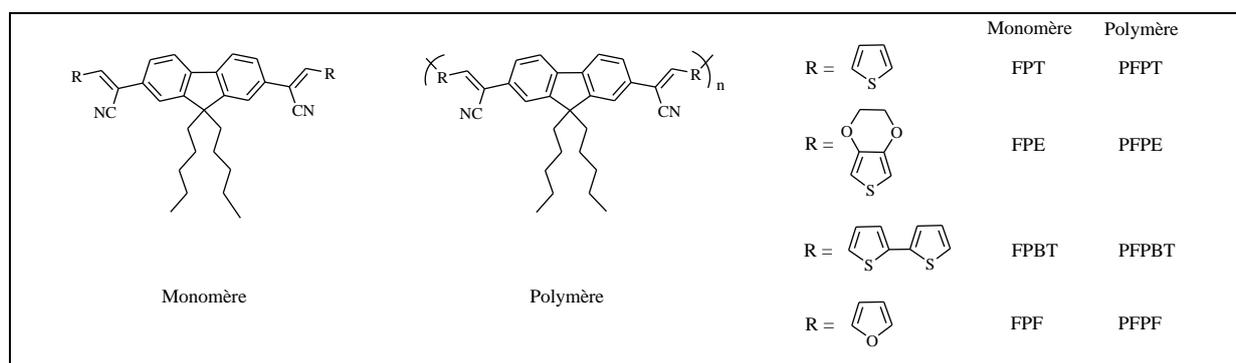


Figure 28: La structure générale des monomères et polymères étudiés

Les quatre monomères, le 2,7-bis[(thièn-2-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène (**FPT**), le 2,7-bis[(2,3-dihydrothiéno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène (**FPE**), le 2,7-bis[(3,5-dithièn-2-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène (**FPBT**), le 2,7-bis[(furan-2-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène (**FPF**), ont été synthétisés en utilisant le fluorène comme produit de départ ; un produit disponible commercialement chez plusieurs fournisseurs. Avant

son utilisation, une recristallisation dans le méthanol a été effectuée afin d'éliminer toute trace d'impureté. Le 2,7-bis(chlorométhyl)-9,9-dipentylfluorène (**2**) a été préparé en deux étapes par alkylation du fluorène ; une réaction de substitution nucléophile, suivie de chlorométhylation du composé **1** aux positions 2 et 7 avec un rendement de 50%. Cette synthèse est déjà publiée dans littérature⁷¹. La réaction de cyanation s'effectue en faisant réagir 2,7-bis(chlorométhyl)-9,9-dipentylfluorène (**2**) avec du KCN en DMF pour donner le composé **3** avec un rendement de 60%. La dernière étape finale pour obtenir les monomères (FPT, FPE, FPBT, FPF) est une condensation de l'aldéhyde correspondant en présence du composé **3** et de tert-butoxyde de potassium, *t*-BuOK, en milieu C₂H₅OH⁷² (Figure 29). Tous les protocoles sont présentés à la fin de cette thèse. On explique les faibles rendements des synthèses des différents composés par la difficulté de leur purification. En effet, plusieurs produits secondaires difficilement séparables par colonne chromatographique sont observés lors de ces synthèses.

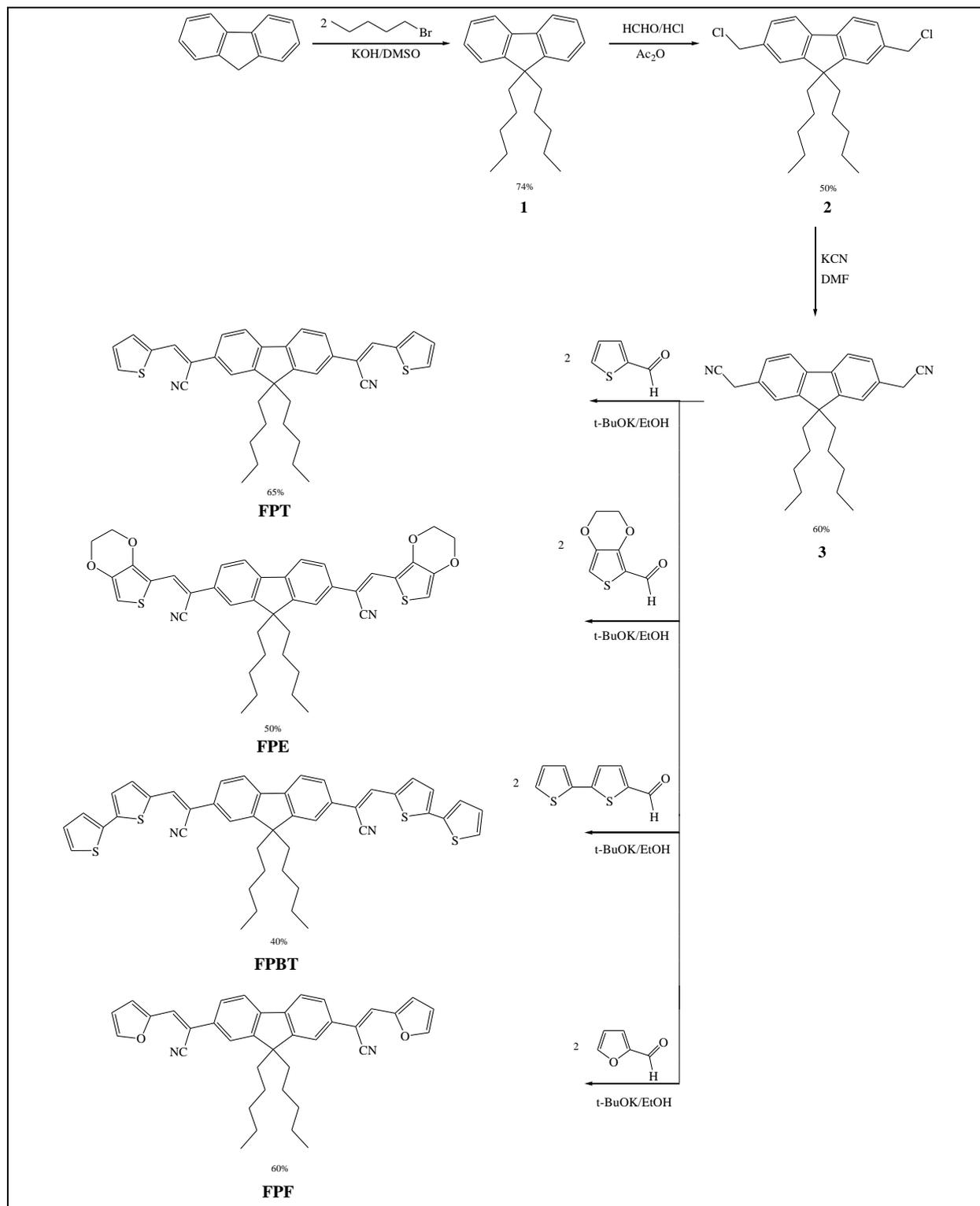


Figure 29: Synthèse des monomères étudiés

Chapitre III

Electropolymérisation du 2,7-bis[(thien-2-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène (FPT)

III.1. Introduction

Durant ces dernières années, les scientifiques cherchent à synthétiser des molécules ayant des gaps électroniques similaires à ceux des métaux en faisant des substitutions sur les molécules de base ou en réalisant des copolymérisations. En exemple, des études récentes ont montré que la famille des poly(thiénylènevinylène)s présente un gap électronique inférieur à celui du polythiophène, 1.8 et 2.1 eV respectivement.

D'autres travaux ont montré que l'introduction de groupements électroattracteurs ou électrodonneurs dans la chaîne conjuguée abaisse les énergies des bandes de valence et de conduction, présentant un avantage dans le contrôle de la bande interdite. En effet, la substitution du groupement nitrile dans la double liaison du poly(thiénylène-vinylène) conduit à un polymère, le poly(thiénylène-cyanovinylène) avec une grande affinité électronique, lui conférant une nouvelle propriété qui a trouvé son application dans les diodes électroluminescentes

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'électrosynthèse et la caractérisation électrochimique par voltamétrie cyclique et spectroscopie d'impédance électrochimique du poly(2,7-bis[(thiényl-2-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène) (PFPT). Nous allons également présenter les résultats expérimentaux concernant la caractérisation physico-chimique du polymère synthétisé, nous déterminerons leur structure chimique en la comparant à celle de leur monomère et évaluerons leur propriété optique.

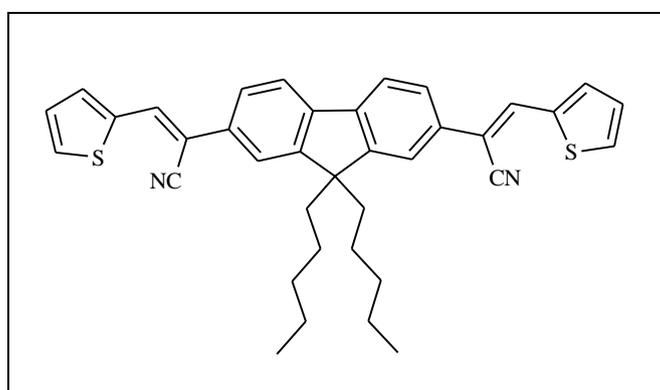


Figure 30: 2,7-bis[(thiényl-2-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène (FPT).

III.2. Etude électrochimique

L'étude voltampérométrique du 2,7-bis[(thien-2-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène (FPT) est réalisée en milieu acétonitrile désaéré contenant le tétrabutylammonium tétrafluoroborate Bu_4NBF_4 à 0.1 M comme électrolyte support, dans une cellule électrochimique à un seul compartiment contenant trois électrodes : l'électrode de travail qui est un disque de platine d'une surface égale à 0.02 cm^2 , l'électrode de référence (l'électrode au calomel saturé : +0.242 V/ENH) et une contre électrode en fil de platine. Pour les mesures en réduction, les solutions électrolytiques ont été dégazées avec de l'argon pendant 10-15 min, avant chaque enregistrement. La vitesse de balayage pour tous les enregistrements a été fixée à 100 mV/s.

III.2.1. Comportement électrochimique du FPT

La Figure 31 représente les voltamogrammes enregistrés avec du FPT à $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ dans de l'acétonitrile entre 0 et 1.8 V par rapport à l'électrode de référence ECS.

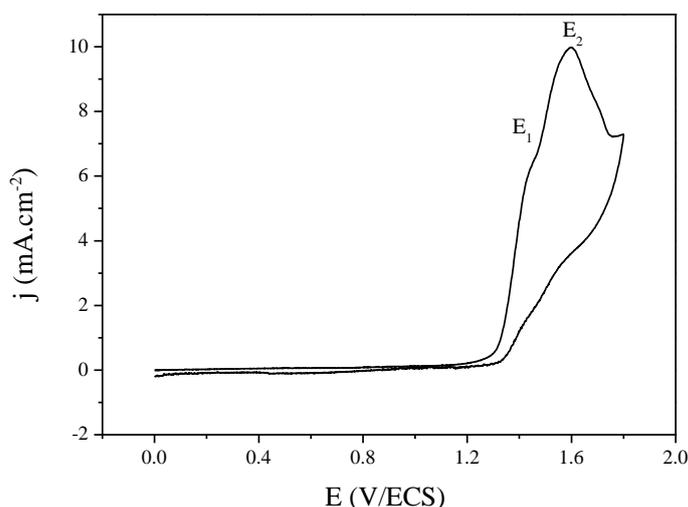


Figure 31: Voltamogramme d'oxydation d'une solution de FPT à $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ sur disque de Pt dans Bu_4NBF_4 (0.1 M)/ CH_3CN , $v = 100 \text{ mV/s}$.

Le voltamogramme présente deux pics d'oxydation non-réversibles, E_1 et E_2 , avec des valeurs respectives de 1.45 et 1.6 V. Cependant, en faisant varier le potentiel seulement entre 0 et 1.48 V, (Figure 32.b), une nouvelle vague de réduction apparaît dès le balayage retour du premier cycle. Au cours des cycles, le courant de cette vague augmente faiblement mais de façon très régulière. Nous verrons que cette nouvelle vague est liée à la réponse du polymère

formé de couleur rouge à la surface de l'électrode. La synthèse du polymère n'est possible que lorsque la limite supérieure du potentiel de l'électrode reste proche du potentiel du premier pic d'oxydation du monomère. Ajoutons que le premier pic à 1.45 V correspond à la formation du radical-cation du FPT.

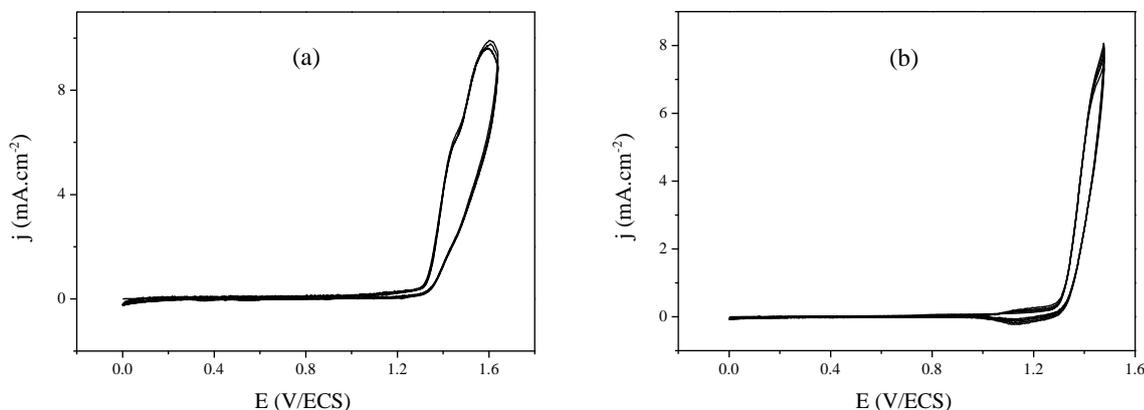


Figure 32: Voltammogrammes d'oxydation du FPT à $5 \times 10^{-3} M$ sur disque de Pt dans Bu_4NBF_4 ($0.1 M$)/ CH_3CN , $v = 100 mV/s$, 5 cycles.

(a) balayage entre 0 et 1.64 V.

(b) balayage entre 0 et 1.48 V.

III.2.2. Electropolymérisation du FPT par voltamétrie cyclique

En effectuant un balayage cyclique du potentiel entre 0 et 1.48 V à la vitesse de balayage de 100 mV/s, nous observons une croissance des vagues d'oxydation et de réduction correspondant à l'obtention du film électroactif de couleur rouge sur l'électrode de platine (Figure 33). Ces voltammogrammes font apparaître un pic anodique et un pic cathodique qui traduisent le phénomène de dopage et dédopage du polymère.

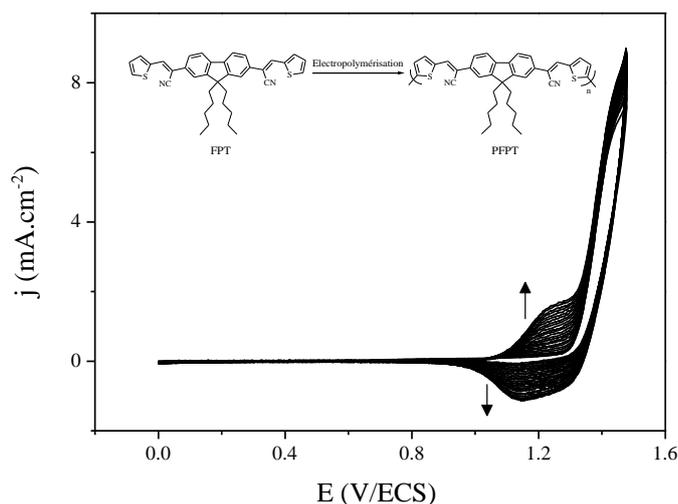


Figure 33: Voltamogrammes d'oxydation d'une solution de FPT à $5 \times 10^{-3} M$ sur disque de Pt dans Bu_4NBF_4 (0.1 M)/ CH_3CN , $v = 100$ mV/s, 25 cycles.

III.2.3. Caractérisation électrochimique du PFPT préparé par voltamétrie cyclique

III.2.3.1. Etude anodique

Après les balayages récurrents, l'électrode de platine, recouverte d'une couche de polymère, est retirée de la cellule de travail et l'ensemble électrode-polymère est rincé avec de l'acétonitrile. L'étude du dépôt est alors réalisée dans une nouvelle cellule qui ne contient que le milieu électrolytique, sans le monomère. La réponse polymérique à l'application d'une gamme de potentiel comprise entre 0 et 1.4 V est représentée dans le voltamogramme de la Figure 34.

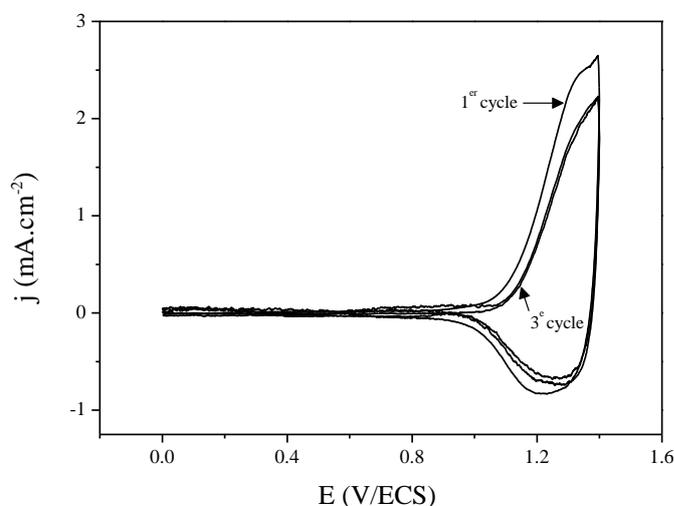


Figure 34: Etude anodique du PFPT/Pt enregistrée dans Bu_4NBF_4 (0.1 M)/ CH_3CN , $v = 100$ mV/s, 3 cycles.

Nous constatons sur la Figure 34 que la matrice polymérique est électroactive ; en effet, nous enregistrons dans la nouvelle cellule, un couple redox I_{an}/I_{cat} correspondant au couple apparu lors des balayages multiples entre 0 et 1.48 V. Ce système réversible correspond au dopage p du polymère (oxydé) représenté par la vague d'oxydation et au dédopage du polymère (neutre) illustré par la vague de réduction. En effet, lors de l'oxydation du polymère, des électrons sont arrachés de la matrice produisant des charges positives; ces dernières sont compensées dans la matrice par des anions BF_4^- de l'électrolyte-support qui vont maintenir l'électroneutralité. Au balayage retour, les électrons arrachés sont restitués par l'électrode et le polymère retrouve un état neutre.

III.2.3.2. Etude cathodique

La Figure 35 représente la réduction du PFPT déposé sur l'électrode dans une solution de Bu_4NBF_4 (0.1 M)/ CH_3CN . Le voltamogramme enregistré entre 0 et - 1.4 V présente un système réversible qui correspond au dopage négatif du polymère, c'est-à-dire une injection d'électrons de l'électrode vers la matrice polymérique. La charge négative acquise par le polymère est électroneutralisée par les cations Bu_4N^+ provenant de l'électrolyte-support; ces électrons sont restitués dès le balayage retour, dédopant le polymère.

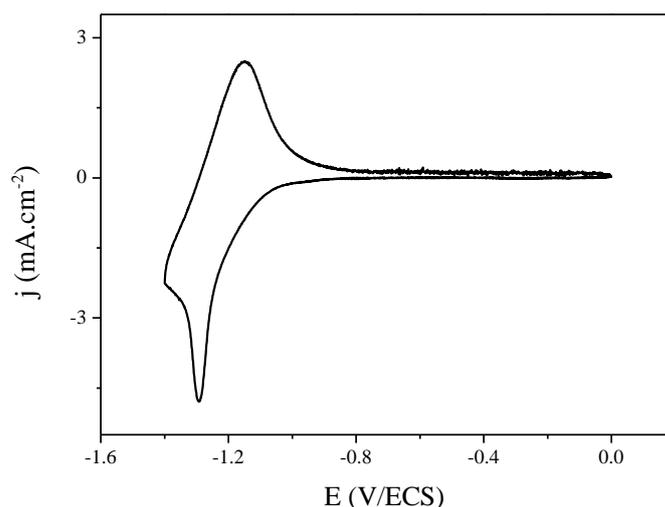


Figure 35: Etude cathodique du PFPT/Pt enregistrée dans Bu_4NBF_4 (0.1 M)/ CH_3CN , $v = 100$ mV/s.

III.2.4. Variation du courant avec la vitesse de balayage

L'effet de la vitesse de balayage du potentiel a été étudié pour des valeurs entre 20 et 200 mV/s. La Figure 36 montre les voltamogrammes enregistrés pour ces différentes valeurs de la vitesse de balayage de potentiel.

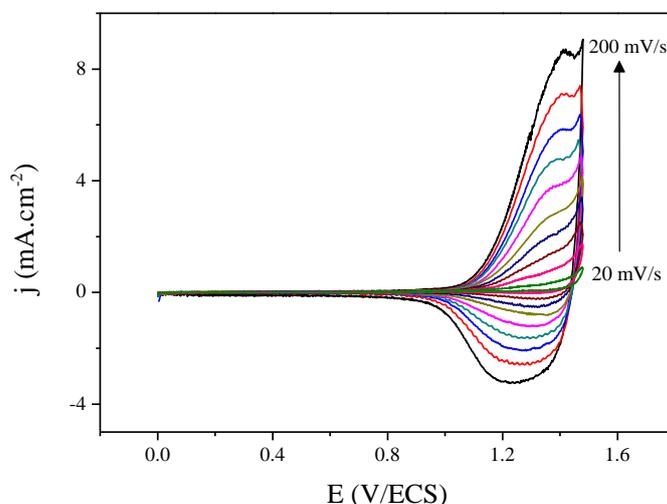


Figure 36: Electroactivité du PFPT/Pt enregistrée dans Bu_4NBF_4 (0.1 M)/ CH_3CN , vitesses de balayage entre 20 et 200 mV/s.

En vue d'étudier l'évolution de l'intensité de courant des pics anodiques (I_{anodique}) et des pics cathodiques ($I_{\text{cathodique}}$) avec la vitesse de balayage (v), nous avons représenté graphiquement la variation de l'intensité de courant mesurée au sommet du pic d'oxydation (ou de réduction) avec la vitesse de balayage (Figure 37). La variation linéaire du courant anodique (ou cathodique) avec la vitesse de balayage est caractéristique d'un système contrôlé par la réaction électrochimique intervenant à la surface de l'électrode (transfert d'électrons). Dans le cas du dépôt de polymère recouvrant une électrode, le processus de dopage/dédopage est en général lent par rapport à la diffusion des ions dopants électrolytiques et contrôle donc la cinétique globale⁷³.

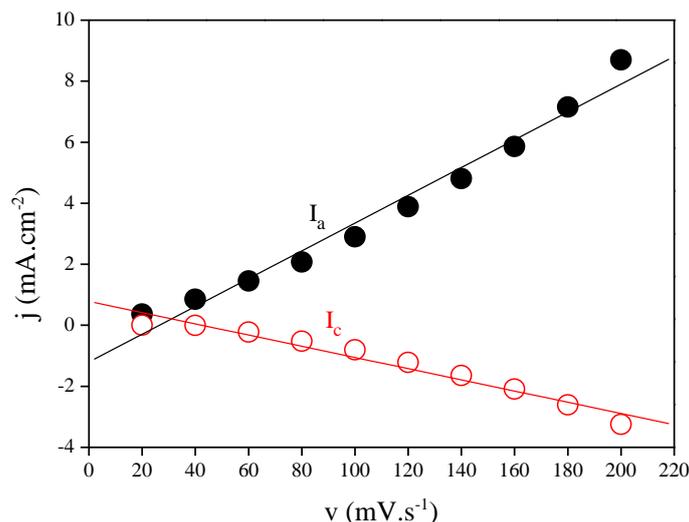


Figure 37: Variation de l'intensité de courant des pics anodiques et cathodiques en fonction de la vitesse de balayage.

III.2.5. Calcul du taux de dopage du PFPT

Le taux de dopage correspond au taux d'oxydation de la matrice polymère, dont la réaction s'accompagne de l'insertion de charges négatives compensatrices issues de l'électrolyte support pour assurer l'électroneutralité. Cette charge partielle δ peut être estimée à partir des charges coulombiennes (par unité de surface) intervenant au cours de l'électrosynthèse, à savoir Q_s charge qui a effectivement servi à la synthèse du polymère, Q_r (la charge redox)⁷⁴. Ces valeurs de charges sont obtenues par intégration de la courbe : $J = f(t)$, présentée dans la Figure 38 (Cette courbe est extraite de la courbe de formation du film $J = f(E)$ représentée sur la Figure 33). Lorsque le rendement de polymérisation est de 100%, le taux de dopage est défini par la relation suivante:

$$\delta \approx \frac{2Q_r}{Q_s - Q_r}$$

Les valeurs de la quantité de charge enregistrées pour chacun des dix cycles, sont représentées dans le Tableau 1.

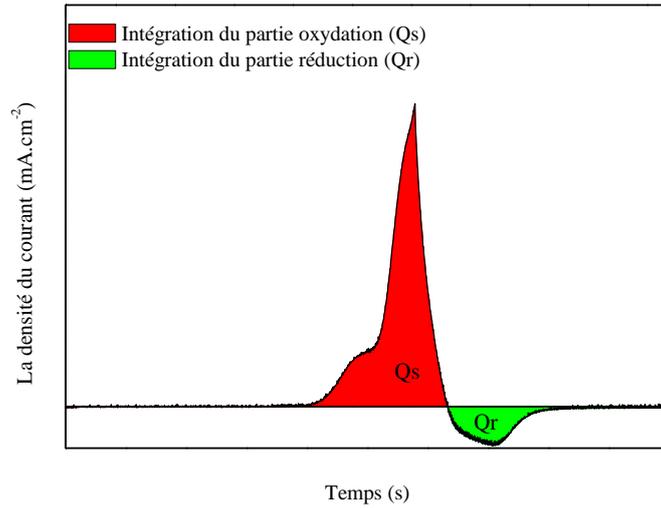


Figure 38: Calculs de la quantité de charge d'un cycle à partir de la variation de l'intensité de courant en fonction du temps.

Cycle	Quantité de charge de l'oxydation (mC)	Quantité de charge de la réduction (mC)
1	12.554	0.078
2	12.754	0.194
3	13.315	0.494
4	13.808	0.884
5	14.325	1.247
6	14.729	1.649
7	15.144	2.052
8	15.519	2.334
9	15.760	2.569
10	15.975	2.801
Charges totales	143.883	14.302

Tableau 1: Quantités de charge d'oxydation et de réduction mesurées lors de l'électropolymérisation du FPT.

Le taux de dopage est donc de:

$$\delta \approx \frac{2 \times 14.302}{143.883 - 14.302} \approx 0.22$$

Cette valeur signifie que 22 % des sites susceptibles d'être oxydés dans la matrice du polymère sont dopés, ce qui revient à environ une charge de dopant par quatre à cinq unités monomériques. Ce taux est comparable à celui du polyfluorène⁷⁵.

III.2.6. Détermination du gap électrochimique (E_g^{el})

De par la nature des porteurs de charges dans les matériaux organiques, il est possible de déterminer les positions des niveaux LUMO et HOMO à partir des potentiels électrochimiques obtenus respectivement par injection d'électron (réduction du polymère) et par injection de trous (oxydation du polymer). Ces potentiels sont accessibles par une technique de mesure électrochimique: la voltamétrie cyclique à balayage linéaire.

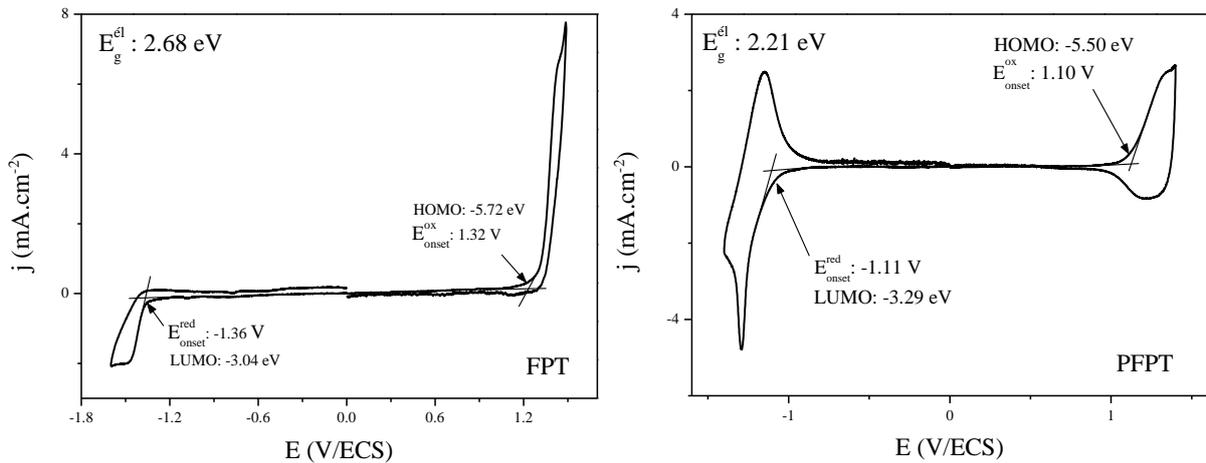


Figure 39: Voltammogrammes du FPT et PFPT enregistrés dans Bu_4NBF_4 (0.1 M)/ CH_3CN , $v = 100$ mV/s.

Nous avons donc utilisé cette méthode pour déterminer les niveaux HOMO et LUMO à partir des potentiels de seuil des pics d'oxydation et de réduction respectivement (E_{onset}) en considérant que le niveau d'énergie de l'électrode au calomel saturé (ECS) est de -4.4 eV⁶⁵.

$$HOMO (eV) = - [E_{onset}^{ox} (vs ECS) + 4.4]$$

$$LUMO (eV) = - [E_{onset}^{red} (vs ECS) + 4.4]$$

D'après la Figure 39, pour le PFPT, les potentiels de seuils des pics d'oxydation et de réduction et leurs niveaux HOMO et LUMO associé sont:

$$E_{onset}^{ox} = 1.10 \text{ V/ECS soit HOMO} = -5.50 \text{ eV}$$

$$E_{onset}^{red} = -1.11 \text{ V/ECS soit HOMO} = -3.29 \text{ eV}$$

Donc le gap électrochimique est de $E_g^{el} = 2.21$ eV

Le même processus a été employé pour le FPT. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 2.

	E_{onset}^{ox} (V)	E_{onset}^{red} (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g^{el} (eV)
FPT	1.32	-1.36	-5.72	-3.04	2.68
PFPT	1.10	-1.11	-5.50	-3.29	2.21

Tableau 2: Niveaux d'énergie HOMO, LUMO et des gaps électrochimiques de FPT, PFPT.

III.2.7. Spectroscopie d'impédance électrochimique du PFPT

La Figure 40 représente le diagramme de Nyquist correspondant au film de PFPT obtenu à partir d'une solution du FPT à 5×10^{-3} M dans Bu_4NBF_4 (0.1 M)/ CH_3CN , enregistrés entre 0.1 Hz et 100 kHz. Ces mesures ont été effectuées au potentiel de dopage du polymère (1.4 V/ECS).

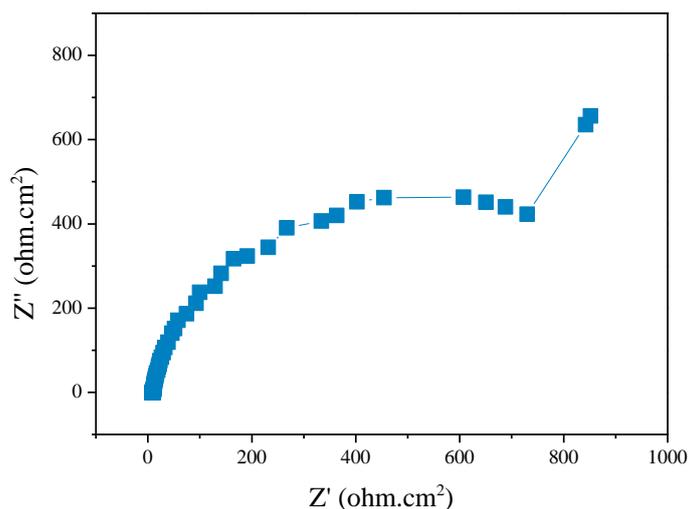


Figure 40: Diagramme de Nyquist du PFPT/Pt enregistré dans Bu_4NBF_4 (0.1 M)/ CH_3CN .

Le diagramme d'impédance est constitué de deux parties, une partie circulaire en hautes fréquences et une partie linéaire en basses fréquences. Dans le domaine des hautes fréquences, le demi-cercle capacitif est attribué au transfert d'électrons, permettant le dopage du polymère ; le polymère est alors oxydé. Aux basses fréquences une droite linéaire correspondant à l'impédance Warburg est caractéristique d'un processus de diffusion, en

l'occurrence ici, celle des ions BF_4^- provenant de l'électrolyte support, et assurant l'électroneutralité du film. Ce comportement capacitif puis diffusionnel est un comportement typique des polymères conducteurs.

Le bon accord entre les courbes simulées et les courbes expérimentales a permis d'estimer les valeurs de la capacité de la double couche et de la résistance de transfert de charge électronique R_{ct} avec une bonne précision. La résistance l'électrolyte correspond au point d'intersection à haute fréquence entre la courbe d'impédance et l'axe des réels^{76,77}.

Les valeurs de ces grandeurs sont résumées dans le tableau suivant:

La capacité de la double couche (C_d)	La résistance de transfert de charge (R_{ct})	La résistance de l'électrolyte (R_Ω)
0.784 mF	1136 Ω	9.5 Ω

Tableau 3: La résistance de l'électrolyte, la résistance de transfert de charge et la capacité du PFPT/Pt obtenues par spectroscopie d'impédance électrochimique.

III.3. Préparation du PFPT

Pour la suite du travail, nous avons préparé le PFPT par deux méthodes différentes.

III.3.1. Préparation de films de PFPT sur plaques d'ITO par chronoampérométrie

Afin de réaliser les analyses de surface, le polymère est déposé sur un support conducteur qui est l'ITO (oxyde d'indium et d'étain). Les dépôts sont préparés soit par chronoampérométrie à potentiel fixe (1.48 V) pendant 5 min, soit par voltamétrie cyclique entre 0 et 1.48 V, en utilisant pour les deux techniques électrochimiques, des solutions du FPT de concentration 5×10^{-3} M. Le choix du potentiel est fait en se basant sur les études réalisées précédemment sur électrode de platine.

III.3.2. Préparation du PFPT par macroélectrolyse

Pour étudier les propriétés spectroscopiques (RMN, IR, UV-visible) du PFPT, ce dernier est préparé en plus grande quantité par macroélectrolyse à potentiel fixe (1.48 V) sur une électrode en inox de grande surface comme électrode de travail.

III.4. Caractérisation physico-chimique du PFPT

Le PFPT déposé sur l'électrode de travail à potentiel fixe 1.48 V, est rincé soigneusement avec l'acétonitrile et séché à l'air libre pendant plusieurs jours. Il est raclé de la surface de l'électrode où son aspect paraît noir et friable.

III.4.1. Spectroscopie infrarouge (FTIR)

La Figure 41 donne les spectres IR à Transformée de Fourier enregistrés par réflexion diffuse sur des poudres de FPT et de PFPT. Sur chacun de ces deux spectres, les bandes spécifiques sont numérotées et correspondent aux vibrations des liaisons caractéristiques du monomère et du polymère.

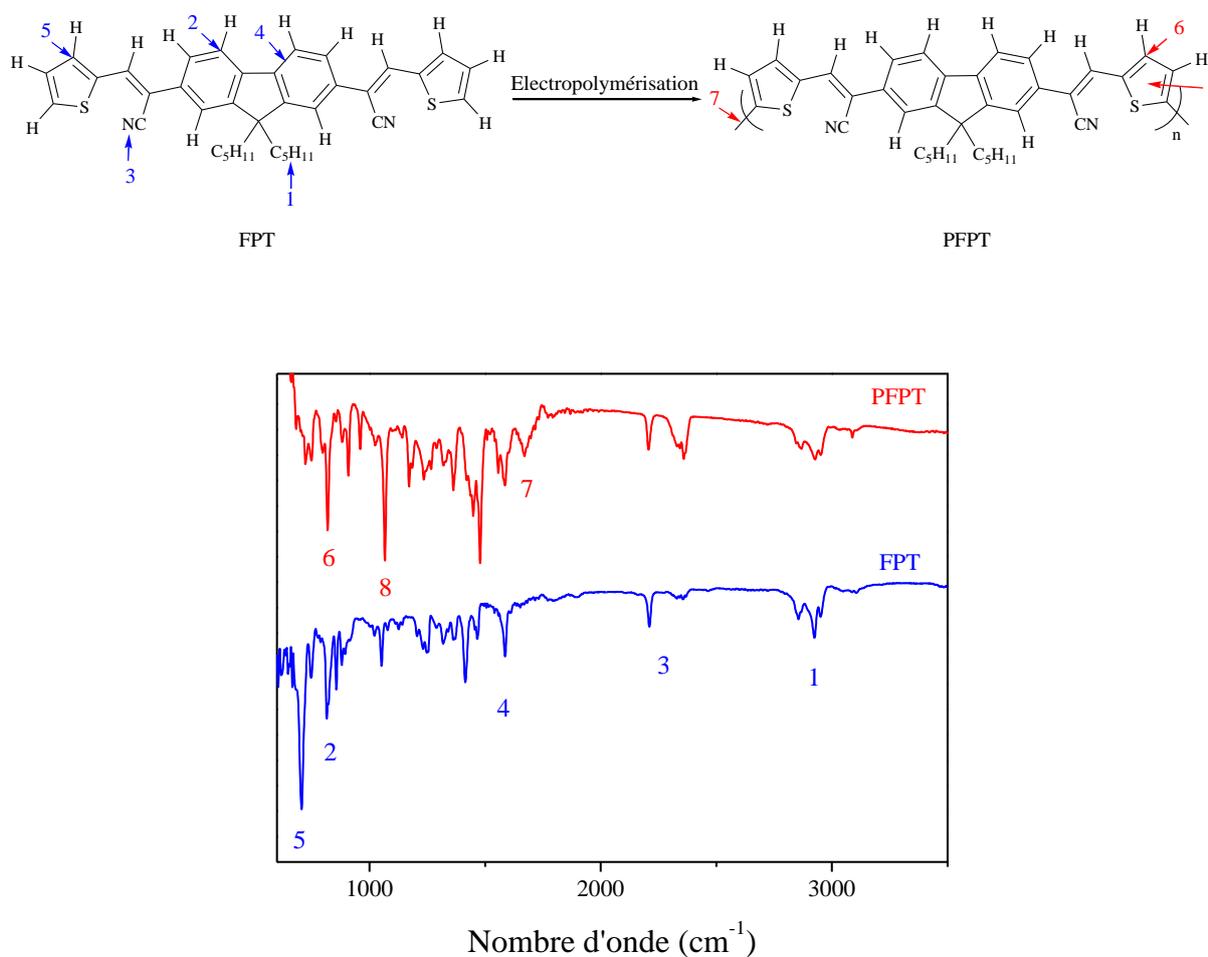


Figure 41: Spectres IR du FPT et du PFPT.

- Les liaisons «1» des atomes d'hydrogènes des groupements pentyle sont représentées par des bandes de vibration vers $2952-2857\text{ cm}^{-1}$, des bandes de déformation dans le plan vers $1480-1350\text{ cm}^{-1}$.
- Les liaisons «2» des atomes d'hydrogènes sur le cycle benzénique trisubstitué sont représentées par des bandes de vibration vers $3000-2950\text{ cm}^{-1}$, des bandes de déformation dans le plan vers $1200-1000\text{ cm}^{-1}$ et des bandes de déformation hors du plan vers 815 cm^{-1} . Les liaisons «1» et «2» ne sont pas modifiées par la polymérisation et se retrouvent sur les spectres des polymères.
- La liaison «3» de la bande de la fonction nitrile est vers 2210 cm^{-1} , se retrouve aussi sur les spectres des monomères et des polymères.
- Les doubles liaisons carbone-carbone aromatiques «4» apparaissent sur les spectres des monomères et des polymères vers $1600-1450\text{ cm}^{-1}$.
- Les liaisons «5» des trois hydrogènes adjacents sur le cycle thiophénique monosubstitué-2 apparaissent sous forme de bandes de vibration vers $3060-3150\text{ cm}^{-1}$, des bandes de déformation dans le plan vers $1260-1100\text{ cm}^{-1}$ et des bandes de déformation hors du plan vers $730-650\text{ cm}^{-1}$. Ces bandes sont modifiées par la polymérisation qui entraîne une disubstitution des cycles thiophéniques ; elles peuvent cependant subsister sur le spectre du polymère et correspondraient alors aux unités thiophène en fin de chaîne.
- Les liaisons «6» des atomes d'hydrogènes sur le cycle thiophénique disubstitué-2,5 sont représentées par des bandes de vibration vers $3140-3020\text{ cm}^{-1}$, des liaisons des bandes de déformation dans le plan vers $1260-1100\text{ cm}^{-1}$ et des bandes de déformation hors du plan vers 820 cm^{-1} .
- Les liaisons «7» carbone-carbone entre deux motifs monomériques donnent des bandes de vibration vers 1670 cm^{-1} .
- La liaison «8» de la bande de l'anion BF_4^- inséré dans le polymère est vers 1070 cm^{-1} .

III.4.2. Propriétés optiques

Les spectres d'absorption UV-visible du FPT et du PFPT ont été enregistrés à partir de solutions de concentration 10^{-5} M dans le DMSO. Le spectre de photoluminescence du polymère est effectué à l'état solide sous forme de film.

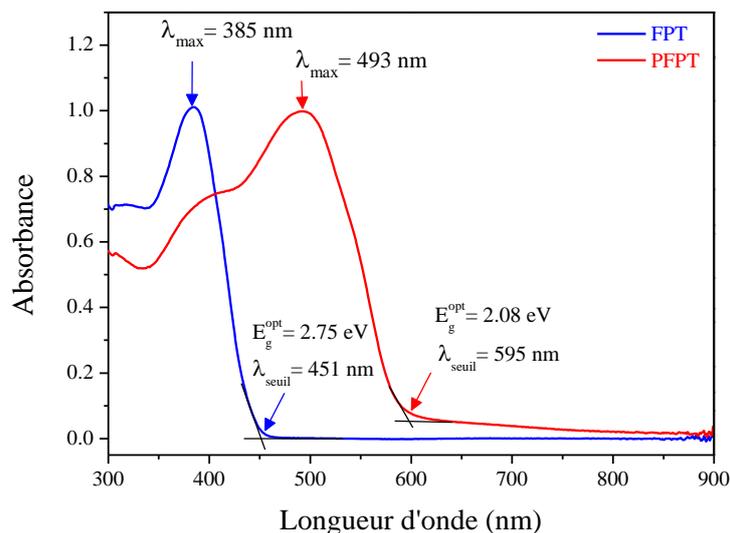


Figure 42: Spectres d'absorption UV-visible enregistrés dans le DMSO.

Le spectre d'absorption du FPT présente une bande avec un maximum d'absorption à 385 nm correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de système aromatique (Figure 42), tandis que son polymère a une bande large apparaît à $\lambda_{\max} = 493$ nm, décalé vers les plus grandes longueurs d'onde par rapport au maximum d'absorption du monomère. Ce décalage est dû à l'augmentation de la conjugaison dans le polymère (effet bathochrome).

A partir des résultats UV-visible, nous avons calculé le gap optique E_g^{opt} , pour le monomère et son polymère. La valeur du gap dans le monomère est de 2.75 eV. La polymérisation de cette molécule réduit considérablement cette valeur pour atteindre 2.08 eV. Cette valeur est proche de celle rapportée pour le polythiophène (2.0 eV)⁷⁸ et plus petite que celle du poly(9,9-dioctylfluorène) (2.82 eV), obtenu par absorption optique⁴¹. Les caractéristiques d'absorption sont données dans le Tableau 4.

	λ_{\max} (nm)	λ_{seuil} (nm)	E_g^{opt} (eV)
FPT	385	451	2.75
PFPT	493	595	2.08

Tableau 4: Caractéristiques d'absorption UV-visible du monomère et de son polymère.

La Figure 43 présente le spectre de photoluminescence (PL) du PFPT. Les analyses ont été réalisées à l'état solide sous forme de film, en considération la longueur d'absorption du PFPT ($\lambda_{\max} = 507$ nm) déterminée par spectroscopie UV-visible. Le spectre PL du PFPT

montre une bande d'émission principale à 652 nm, ce polymère émet une lumière dans le rouge.

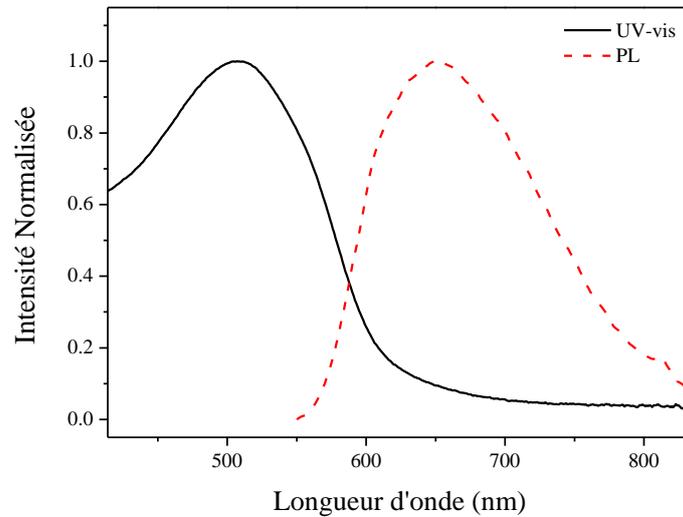


Figure 43: Spectres d'absorption UV-visible et de PL d'un film de PFPT.

III.4.3. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) analyse des transitions thermiques se produisant dans des échantillons quand ils sont refroidis ou réchauffés sous atmosphère inerte contrôlée d'argon. La Figure 44 présente la courbe DSC obtenue pour le PFPT. Cette courbe indique la présence de deux pics endothermiques, l'un situé à 40 °C est lié au dégagement d'acétonitrile, et l'autre à 134 °C est lié à la transition vitreuse (T_g), qui signifie que le polymère absorbe la chaleur pour passer de l'état vitreux à l'état amorphe.

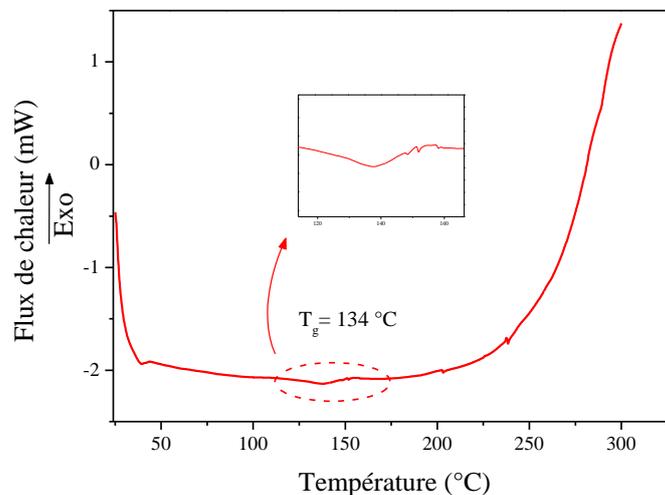


Figure 44: Thermogramme DSC du PFPT.

III.4.4. Caractérisation électrique

Le principe de fonctionnement d'une diode organique électroluminescente à base de polymère conjugué est basé sur le phénomène électroluminescence qui consiste à transformer l'énergie électrique en énergie lumineuse. La Figure 45 (a) et (b) montrent, respectivement, la diode monocouche fabriquée, de structure ITO/PFPT/Al et le diagramme d'énergie correspondant. Cette diode est constituée d'une couche de polymère (PFPT), insérée entre deux électrodes de natures chimiques différentes. Ces électrodes permettent l'injection de charges dans le film polymère, les mécanismes de transport et de recombinaison de charges conduisent à l'émission de la lumière. L'anode, constituée d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) qui est un matériau conducteur, est transparente afin de permettre la transmission de la lumière émise par la couche de polymère et possède un travail de sortie compatible avec le rôle d'injecteur de trous. La couche de polymère a comme fonction le transport des charges électriques et l'émission de la lumière. La cathode est un métal, constitué d'aluminium qui est déposée par évaporation sous vide.

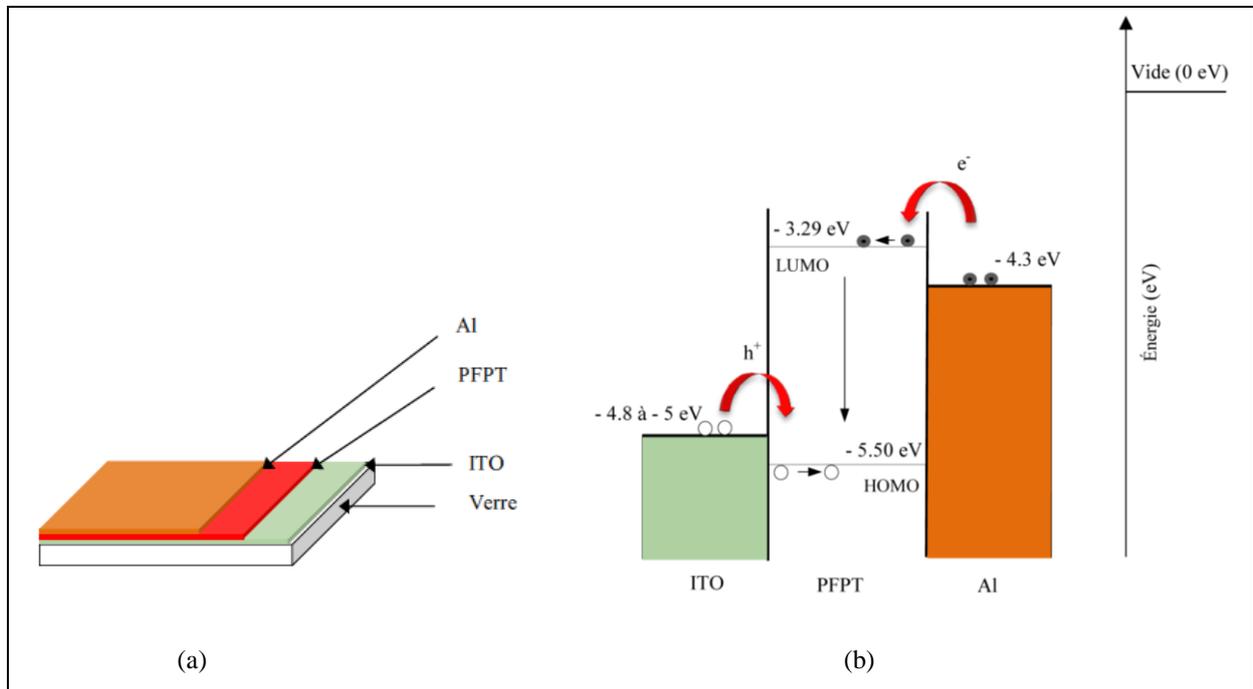


Figure 45: Diode monocouche de structure ITO/PFPT/Al.

(a) Schéma de la structure.

(b) Diagramme d'énergie.

La Figure 46 présente la caractéristique courant-tension de la diode ITO/PFPT/Al. D'après cette courbe, le courant augmente avec la tension appliquée et la tension de seuil est obtenue à 0.66 V.

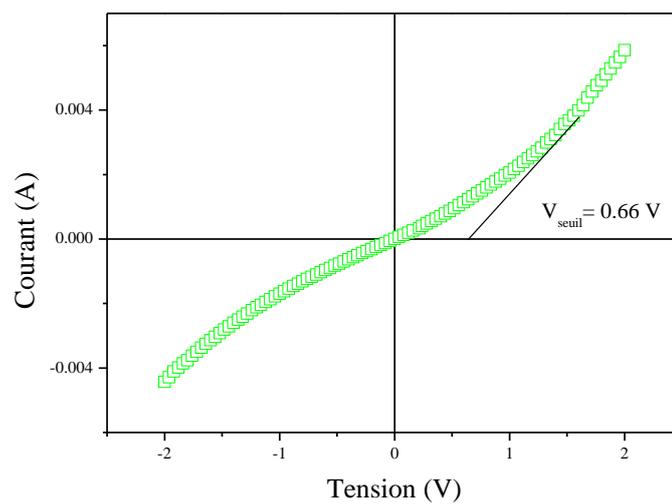


Figure 46: Caractéristique électrique I-V de la diode ITO/PFPT/Al.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'électropolymérisation du 2,7-bis[(thien-2-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène (FPT) sur électrode de platine en milieu contenant Bu_4NBF_4 en concentration 0.1 M dissout dans CH_3CN anhydre. Les enregistrements de voltamétrie cyclique montrent que l'oxydation de ce monomère présente deux pics d'oxydation. L'étude électrochimique du PFPT montre que ce matériau, qui présente un système réversible, est électroactif avec un taux de dopage estimé à environ une charge de dopant par quatre à cinq unités monomériques. Ce taux est comparable à celui du polyfluorène. La variation linéaire du courant anodique (ou cathodique) avec la vitesse de balayage est caractéristique d'un système contrôlé par la réaction électrochimique intervenant à la surface de l'électrode (transfert d'électrons).

L'analyse du polymère par infrarouge confirme le phénomène de polymérisation et montre la présence du contre ion de l'électrolyte (phénomène de dopage). L'enregistrement des spectres UV-visibles nous a permis de calculer le gap optique du FPT ainsi que de son polymère. Ce gap passe de 2.75 eV dans le monomère à 2.08 eV dans le polymère. Le PFPT présente un maximum d'absorption à une longueur d'onde 507 nm. Pour ce qui est du spectre de photoluminescence, ce dernier présente une bande d'émission principale à 652 nm, ce polymère émet une lumière dans le rouge.

Dans cette étude, une diode organique électroluminescente à base de polymère conjugué de structure ITO/PFPT/Al a été fabriquée, la tension de seuil est obtenue à 0.66 V.

Chapitre IV

Electropolymérisation de FPBT, FPE et FPF

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous étudierons l'électropolymérisation d'une série de monomères de type cyanovinylène fluorène différemment substitués par des groupements aromatiques. Pour ces monomères, l'unité fluorène centrale est liée en position 2 et 7 à deux fragments cyanovinylènes substitués par un aryl qui est soit un bithiényl, un 3,4-éthylènedioxythiophényl (EDOT), un furyl.

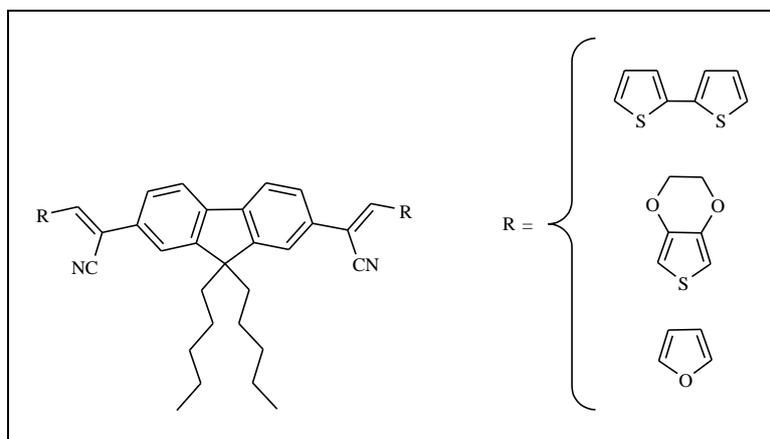


Figure 47: Structure des monomères étudiés par l'électropolymérisation.

IV.2. Propriétés électrochimiques

IV.2.1. Etude du comportement électrochimique de FPBT, FPE et FPF

Avant l'électropolymérisation, nous avons réalisé l'étude électrochimique des monomères non seulement pour déterminer le meilleur potentiel limite de formation du polymère mais aussi pour comprendre l'influence des différents groupements donneurs sur le comportement électrochimique des monomères. L'étude est effectuée par voltamétrie cyclique dans un milieu d'acétonitrile CH_3CN contenant du tétrabutylammonium tétrafluoroborate Bu_4NBF_4 à 0.1 M comme sel électrolytique avec une vitesse de balayage de 100 mV/s. Les voltamogrammes obtenus dans ces conditions sont représenté dans la Figure 48.

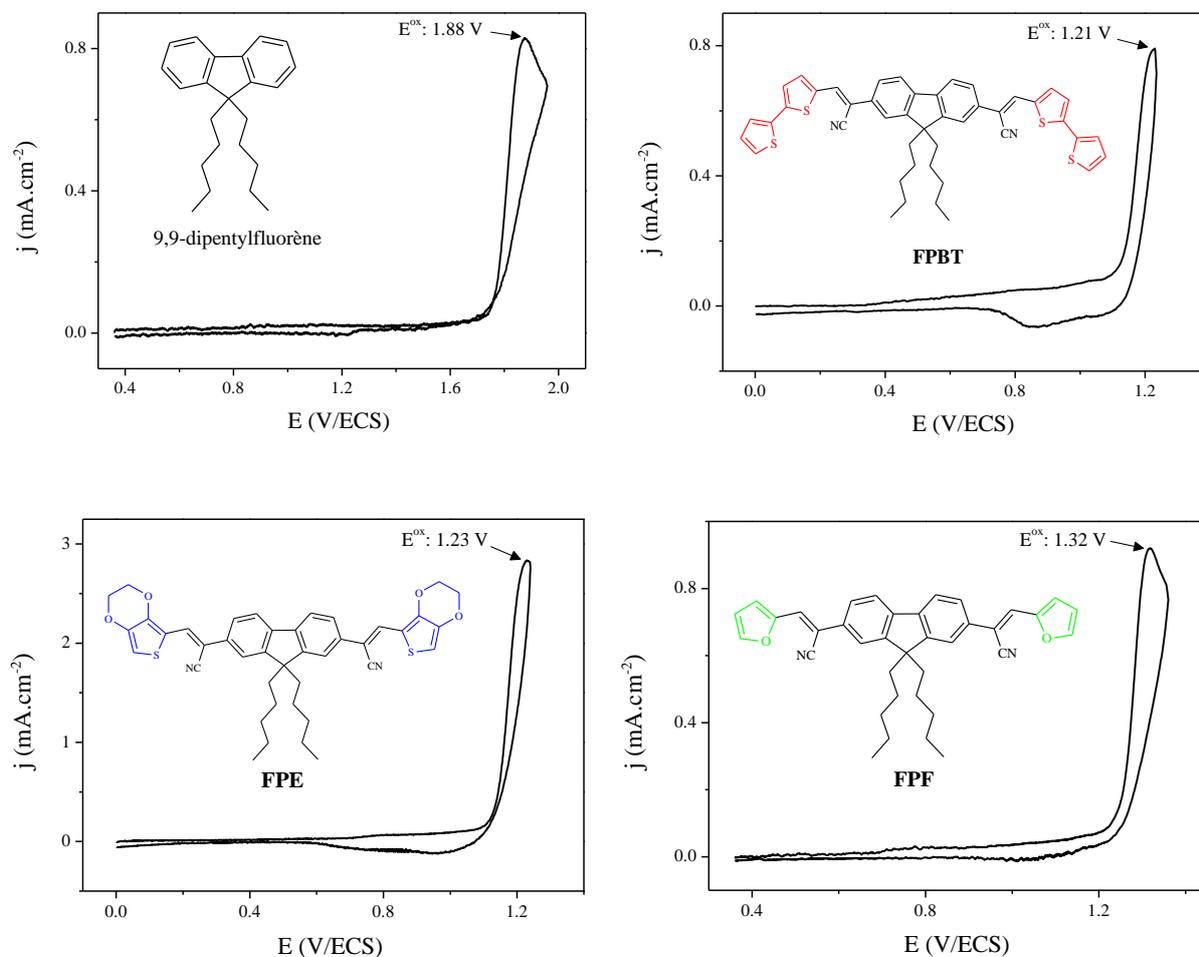


Figure 48: Voltamogrammes d'oxydation du 9,9-dipentylfluorène, FPBT, FPE et FPF sur disque de Pt dans Bu_4NBF_4 (0.1 M)/ CH_3CN , $v = 100$ mV/s.

Tous les composés présentent une vague d'oxydation irréversible dont les potentiels de pics sont de 1.21 V, 1.23 V et 1.32 V/ECS pour FPBT, FPE et FPF respectivement. Dans les mêmes conditions, le 9,9-dipentylfluorène montre un potentiel de pic à 1.88 V/ECS. Cette différence de potentiel entre le 9,9-dipentylfluorène et les monomères FPBT, FPE et FPF est due à la présence de groupement donneur d'électrons dans la structure des monomères. Selon ces résultats, on remarque que le FPBT est plus facile à oxyder que le FPE et le FPF. Ce comportement s'explique par l'augmentation du caractère donneur du groupement bithiényl.

IV.2.2. Electropolymérisation des monomères FPBT, FPE et FPF

La Figure 49 présente les voltamogrammes des monomères FPBT, FPE et FPF pour 25 cycles successifs de balayage, entre 0 V et 1.23 V, entre 0 V et 1.24 V et entre 0.36 et 1.36 V pour FPBT, FPE et FPF respectivement. Dès le second balayage de potentiels, nous observons l'apparition d'un nouveau système rédox dont le pic d'oxydation se situe à un potentiel inférieur à celui d'oxydation des monomères. On observe la croissance régulière des pics anodiques et cathodiques de ce nouveau processus au fur et à mesure du cyclage qui traduit l'augmentation de matière électroactive sur la surface de l'électrode. Comme pour d'autres dérivés du fluorène⁷⁹⁻⁸³.

La simple observation qualitative des courbes montre que pour le FPBT et le FPE, l'intensité du courant du nouveau système rédox (2.43 et 7.8 mA/cm² pour 25 cycles pour FPBT et FPE respectivement) est trois fois plus grande que celle de formation du radical-cation à E^{ox} du premier cycle qui est de l'ordre de (0.79 et 2.8 mA/cm² pour FPBT et FPE respectivement). Pour le FPF, l'intensité du courant du nouveau système rédox (0.88 mA/cm² pour 25 cycles) est proche de celle de formation du radical-cation à E^{ox} du premier cycle qui est de l'ordre de (0.93 mA/cm²). Ceci explique que l'électropolymérisation est plus efficace pour le FPBT et le FPE que pour le FPF.

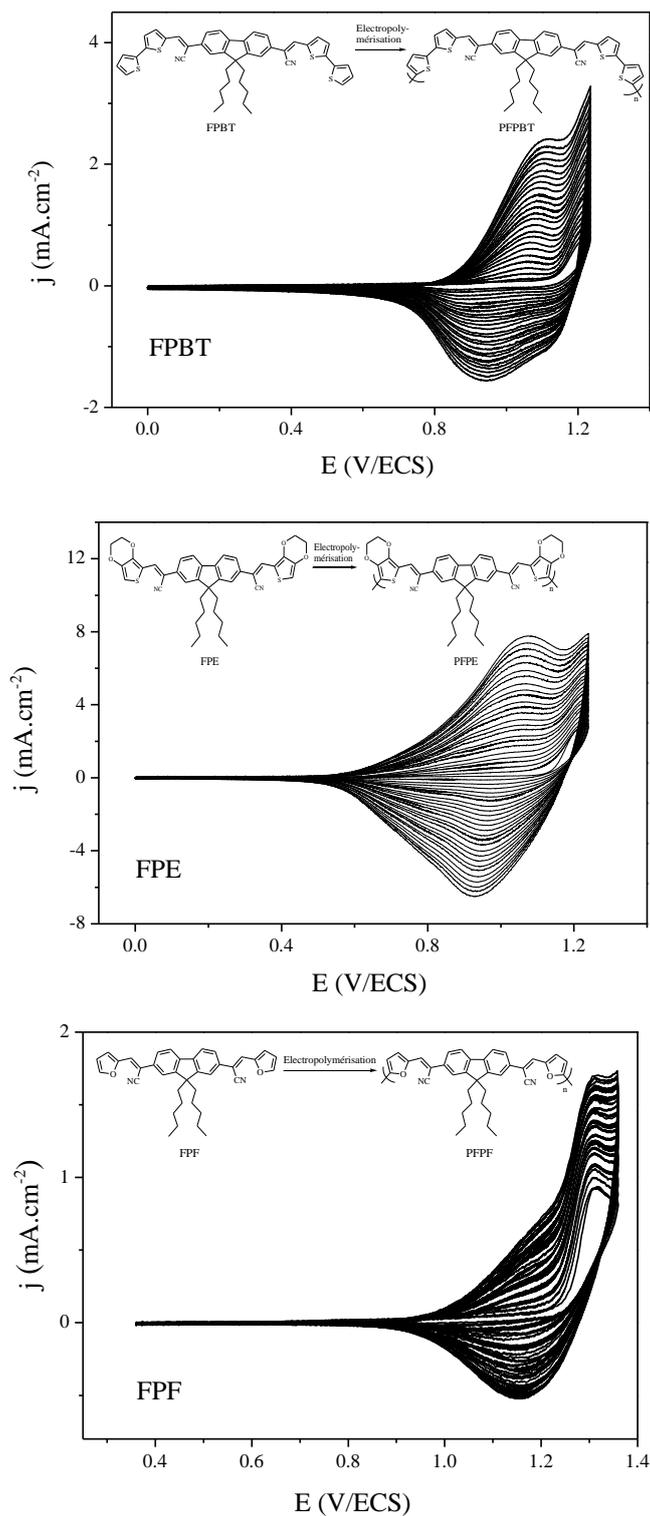
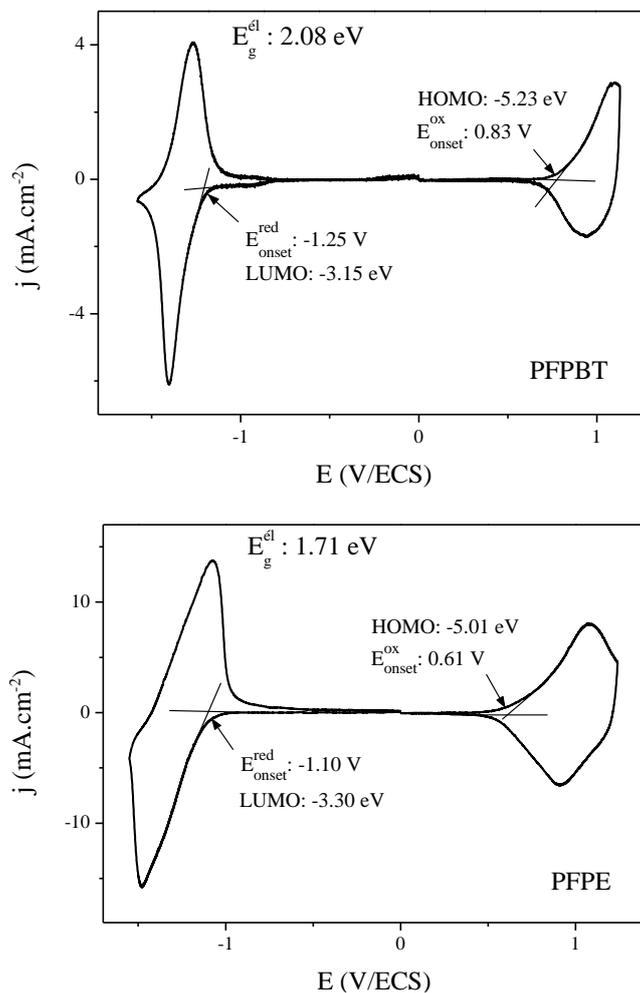


Figure 49: Voltamogrammes des monomères FPBT, FPE et FPF à 5×10^{-3} M sur disque de Pt dans Bu_4NBF_4 (0.1 M)/ CH_3CN , $v = 100$ mV/s, 25 cycles.

IV.2.3. Comportement électrochimique des polymères PFBT, PFPE et PFPF

L'étude de l'électroactivité des polymères PFPBT, PFPE, PFPF déposés électrochimiquement sur électrode à disque de platine est réalisée par voltamétrie cyclique dans une nouvelle cellule ne contenant que la solution électrolytique. La Figure 50 présente les voltamogrammes correspondants aux trois polymères synthétisés.



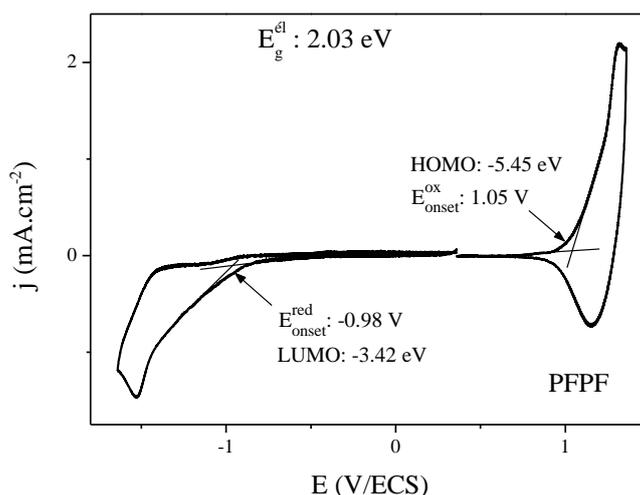


Figure 50: Voltammogrammes du PFPBT, PFPE et PFPF enregistrés dans Bu_4NBF_4 (0.1 M)/ CH_3CN , $v = 100$ mV/s.

Les réactions anodique et cathodique des polymères sont associées aux processus de dopage⁸⁴⁻⁸⁶. Les deux polymères PFPBT et PFPE présentent aussi bien un dopage p qu'un dopage n. Par contre, en réduction, le PFPF ne présente pas de dopage n important. Le dopage p consiste à obtenir un déficit électronique dans la chaîne polymérique ; la neutralité du matériau est assurée par l'insertion d'anions provenant du dopant, à savoir les anions de l'électrolyte de fond (BF_4^-) et sa conductivité dépend de la mobilité des trous électroniques créés. Le dopage n est moins courant et consiste en une réduction du polymère neutre ; l'excès d'électrons est compensé par l'insertion de cations provenant du dopant (ici Bu_4N^+ de l'électrolyte).

De façon générale, les polymères dopés n, très réactifs à la présence d'oxygène et à l'humidité de l'air, sont moins stables que les polymères dopés p ; leurs vagues de réduction ne sont pas totalement réversibles, étant donné la faible mobilité de leurs porteurs de charge, les électrons, et leur grande sensibilité au milieu ambiant.

La voltamétrie cyclique permet de déterminer les niveaux d'énergie HOMO et LUMO des polymères à partir des potentiels de seuil des pics d'oxydation et de réduction respectivement (E_{onset}^{ox}) en considérant que le niveau d'énergie de l'électrode au calomel saturé (ECS) est de - 4.4 eV suivant les formules:

$$HOMO (eV) = - [E_{onset}^{ox} (vs ECS) + 4.4]$$

$$LUMO (eV) = - [E_{onset}^{red} (vs ECS) + 4.4]$$

A partir de la Figure 50, les potentiels de seuils des pics d'oxydation (E_{onset}^{ox}) sont 0.83 V, 0.61 V et 1.05 V pour PFPBT, PFPE et PFPF respectivement, ce qui donne un niveau

HOMO évalué à -5.23 eV, -5.01 eV et -5.45 eV respectivement. Les potentiels de seuils des pics de réduction ($E_{\text{onset}}^{\text{red}}$) sont de -1.25 V pour PFPBT, -1.10 V pour PFPE, et de -0.98 V pour PFPF, donnant un niveau LUMO calculé de -3.15 eV, -3.30 eV et -3.42 eV respectivement.

A partir des niveaux d'énergie HOMO et LUMO, la largeur de bande interdite électrochimique calculée pour PFPBT est de 2.08 eV, pour PFPE est de 1.71 eV et pour PFPF est de 2.03 eV. Les propriétés électrochimiques des trois polymères sont présentées au Tableau 5.

	$E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ (V)	$E_{\text{onset}}^{\text{red}}$ (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$E_{\text{g}}^{\text{él}}$ (eV)
PFPBT	0.83	-1.25	-5.23	-3.15	2.08
PFPE	0.61	-1.10	-5.01	-3.30	1.71
PFPF	1.05	-0.98	-5.45	-3.42	2.03

Tableau 5: Propriétés électrochimiques des polymères.

Les calculs des niveaux d'énergie HOMO, LUMO et de la bande interdite ont été effectués également pour les monomères FPBT, FPE et FPF. Nous les avons rassemblés dans le Tableau 6.

	$E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ (V)	$E_{\text{onset}}^{\text{red}}$ (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$E_{\text{g}}^{\text{él}}$ (eV)
FPBT	1.13	-1.26	-5.53	-3.14	2.39
FPE	1.14	-1.38	-5.54	-3.02	2.52
FPF	1.25	-1.41	-5.65	-2.99	2.66

Tableau 6: Propriétés électrochimiques des monomères.

Il est possible de reporter les niveaux d'énergie sur un diagramme (Figure 51) et de les comparer à certains matériaux.

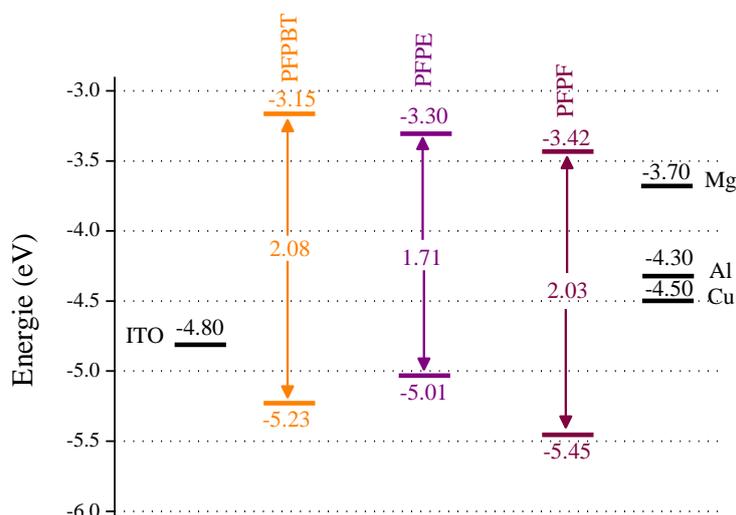


Figure 51: Niveaux d'énergie des HOMO et LUMO des polymères.

Sur le diagramme énergétique, la position des niveaux d'énergie des HOMO et LUMO du PFPBT, du PFPE et du PFPF, correspond à une situation idéale qui les promeut d'être utilisés dans les diodes organiques électroluminescentes à base de polymères conjugués. Il est clair aussi qu'il est possible de former une diode monocouche par un seul polymère en jonction avec l'un des trois métaux qui sont : le cuivre (Cu), l'aluminium (Al) et le magnésium (Mg), car la valeur de travail de sortie de ces métaux est située entre les niveaux d'énergie des HOMO et LUMO des polymères.

IV.2.4. Effet de la vitesse de balayage du potentiel

L'effet de la vitesse de balayage du potentiel a été étudié pour des valeurs entre 20 et 200 mV/s. Les voltammogrammes enregistrés à différentes vitesses de balayage (Figure 52) montrent l'augmentation de l'intensité du courant des pics anodiques ou cathodiques en fonction de la vitesse de balayage. La variation de l'intensité du courant en fonction de la vitesse de balayage donne des droites aussi bien pour les pics anodiques que pour les pics cathodiques, cette variation linéaire est caractéristique d'un système contrôlé par la réaction électrochimique intervenant à la surface de l'électrode (transfert d'électrons). Dans le cas du dépôt de polymère recouvrant une électrode, le processus de dopage/dédopage est en général lent par rapport à la diffusion des ions dopants électrolytiques et contrôle donc la cinétique globale.

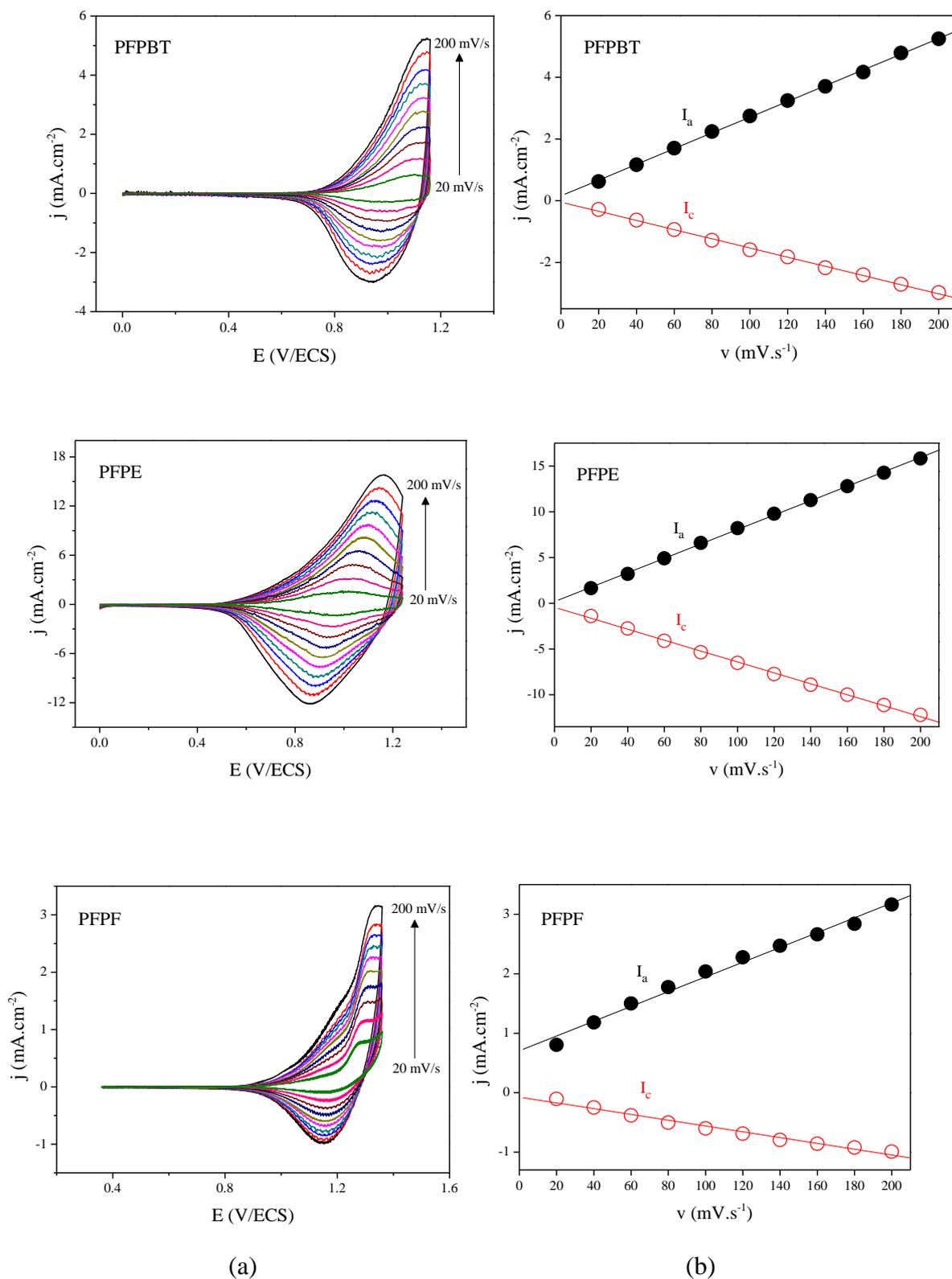


Figure 52: Voltammogrammes des polymères à différentes vitesse de balayage (a) et la variation de l'intensité de courant des pics anodiques et cathodiques en fonction de la vitesse de balayage (b).

IV.2.5. Estimation du taux de dopage lors de l'électropolymérisation

En utilisant la même méthode développée au chapitre III, le taux du dopage des polymères PFPBT, PFPE et PFPF est estimé à partir des données de l'électropolymérisation.

IV.2.5.1. Calcul du taux du dopage du PFPBT

Les valeurs de la quantité de charge enregistrées pour chacun des dix cycles, sont représentées dans le Tableau 7.

Cycle	Quantité de charge de l'oxydation (mC)	Quantité de charge de la réduction (mC)
1	1.708	0.096
2	1.641	0.172
3	1.938	0.296
4	2.323	0.420
5	2.758	0.561
6	3.165	0.705
7	3.639	0.837
8	4.045	0.944
9	4.387	1.065
10	4.722	1.189
Charges totales	30.326	6.285

Tableau 7: Quantités de charge d'oxydation et de réduction mesurées lors de l'électropolymérisation du FPBT.

Le taux de dopage est donc de:

$$\delta \approx \frac{2 \times 6.285}{30.326 - 6.285} \approx 0.52$$

Cette valeur signifie que 52 % des sites susceptibles d'être oxydés dans la matrice du polymère sont dopés, ce qui correspond à environ une charge pour deux monomères. Ceci n'est pas surprenant, lorsqu'on compare la structure de ce polymère à celles des polymères classiques, du type polythiophène⁸⁷. En effet, ces polymères peuvent avoir au maximum une charge (1e⁻) pour environ trois résidus aromatiques. Or dans notre cas, pour chaque motif monomère, nous avons 5 motifs aromatiques et deux liaisons doubles supplémentaires. Cette portée de liaisons conjuguées est de toute façon favorable à la délocalisation.

IV.2.5.2. Calcul du taux du dopage du PFPE

Cycle	Quantité de charge de l'oxydation (mC)	Quantité de charge de la réduction (mC)
1	3.700	0.148
2	4.378	0.505
3	5.436	0.827
4	6.484	1.150
5	7.417	1.441
6	8.657	1.679
7	10.303	2.152
8	11.372	2.493
9	12.197	2.822
10	13.529	3.235
Charges totales	83.473	16.452

Tableau 8: Quantités de charge d'oxydation et de réduction mesurées lors de l'électropolymérisation du FPE.

Le taux de dopage est donc de:

$$\delta \approx \frac{2 \times 16.452}{83.473 - 16.452} \approx 0.49$$

Cette valeur signifie que 49 % des sites susceptibles d'être oxydés dans la matrice du polymère sont dopés, ce qui correspond à environ une charge pour deux monomères.

IV.2.5.3. Calcul du taux du dopage du FPF

Cycle	Quantité de charge de l'oxydation (mC)	Quantité de charge de la réduction (mC)
1	1.409	0.027
2	1.469	0.002
3	1.606	0.082
4	1.756	0.109
5	1.795	0.136
6	2.008	0.174
7	2.065	0.227
8	2.201	0.337
9	2.247	0.335
10	2.344	0.375
Charges totales	18.90	1.804

Tableau 9: Quantités de charge d'oxydation et de réduction mesurées lors de l'électropolymérisation du FPF.

Le taux de dopage est donc de:

$$\delta \approx \frac{2 \times 1.804}{18.90 - 1.804} \approx 0.21$$

Cette valeur signifie que 21 % des sites susceptibles d'être oxydés dans la matrice du polymère sont dopés, ce qui revient à environ une charge de dopant par cinq unités monomériques. En comparant la valeur du taux du dopage des trois polymères, on remarque que le PFPBT et le PFPE présentent un taux de dopage très élevé par rapport au PFPF. Ces résultats expliquent le meilleur comportement de ces polymères en tant que conducteurs électroniques.

IV.2.6. Caractérisation de polymères par spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet d'obtenir des informations sur les propriétés des phénomènes de conduction et de diffusion dans les polymères⁸⁸⁻⁹⁴.

La Figure 53 représente les diagrammes de Nyquist correspondants aux polymères déposés électrochimiquement par cyclage voltamétrique. L'étude est effectuée dans une solution d'acétonitrile ne contenant que l'électrolyte-support Bu_4NBF_4 (0.1 M), en absence du monomère, sur une gamme de fréquence comprise entre 100 KHz et 10 mHz avec une amplitude de 10 mV.

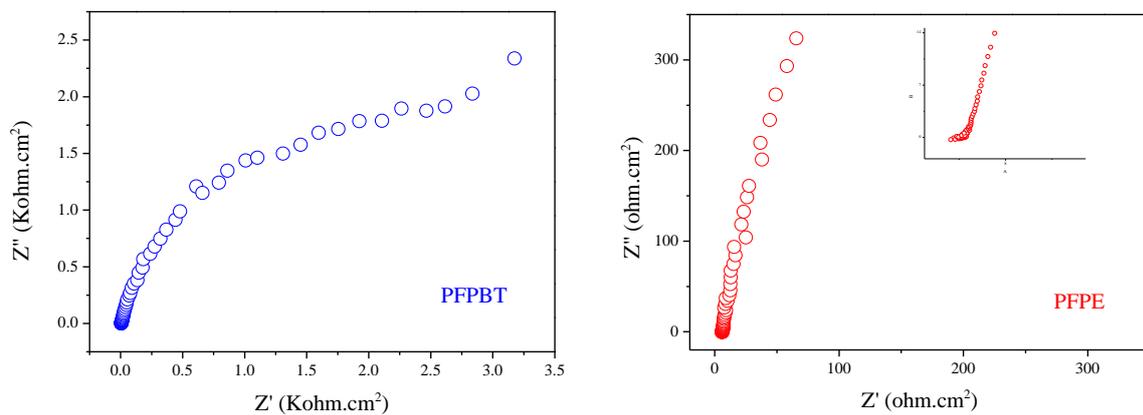


Figure 53: Diagrammes de Nyquist du PFPBT et du PFPE enregistrés dans Bu_4NBF_4 (0.1 M)/ CH_3CN .

Dans le cas de PFPBT, on observe un demi-cercle aux hautes fréquences, attribué au phénomène d'un processus de transfert de charge. Vers les plus basses fréquences, une droite attribuée au processus de diffusion.

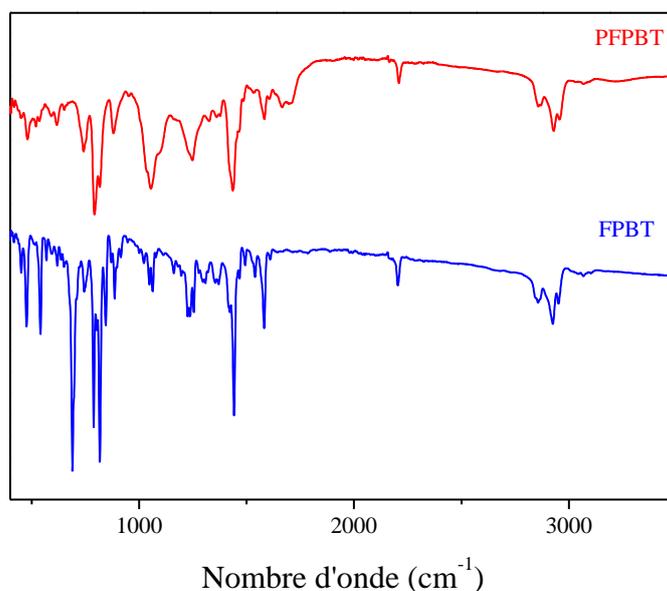
On remarque que dans le cas de PFPE, le diagramme est sous forme d'une droite d'angle 45° vers les très hautes fréquences, attribué au phénomène d'un processus de

diffusion. Vers les basses fréquences, une droite presque verticale est attribuable à un comportement capacitif correspondant à la charge accumulée à la surface du polymère.

IV.3. Etude des propriétés physico-chimiques des monomères et des polymères

IV.3.1. Analyse structurale par spectroscopie infrarouge

Les spectres d'absorption IR des monomères et des polymères sont présentés dans la Figure 54. Les nouvelles vibrations qui peuvent servir à différencier le spectre infrarouge du polymère de celui de son monomère sont celles des nouvelles liaisons C-C entre deux motifs monomériques. L'échantillon de polymère est dopé, nous devons donc voir apparaître des vibrations correspondant à l'insertion des anions BF_4^- .



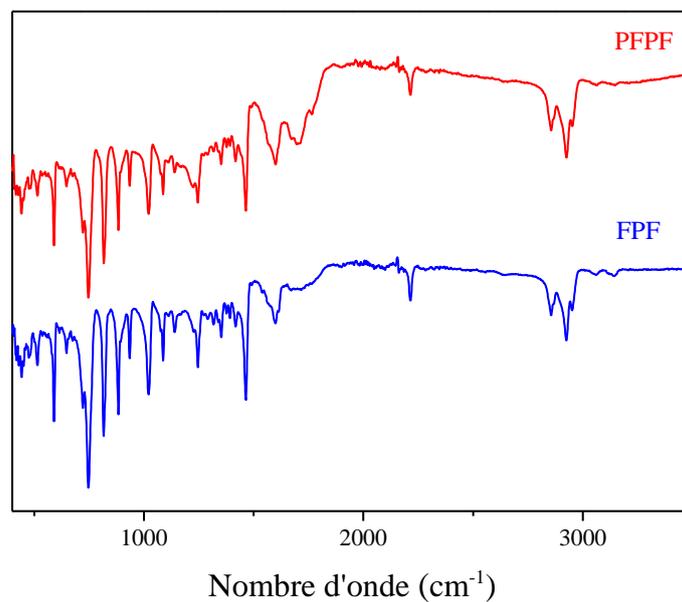
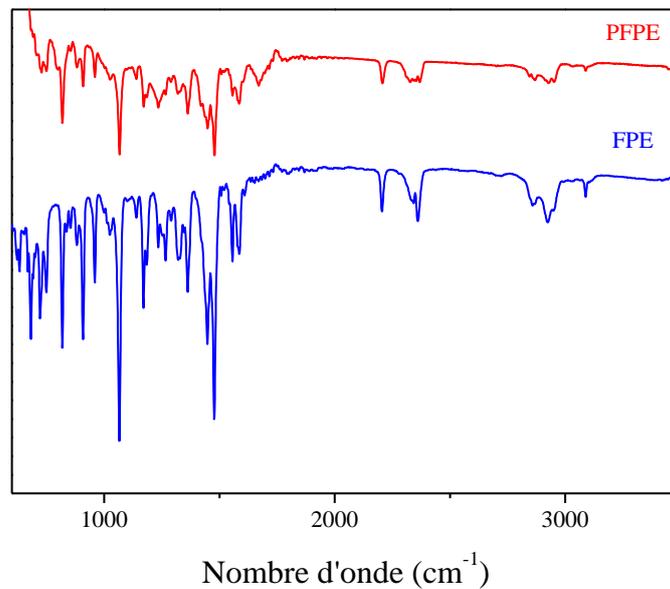


Figure 54: Spectres IR des monomères et des polymères.

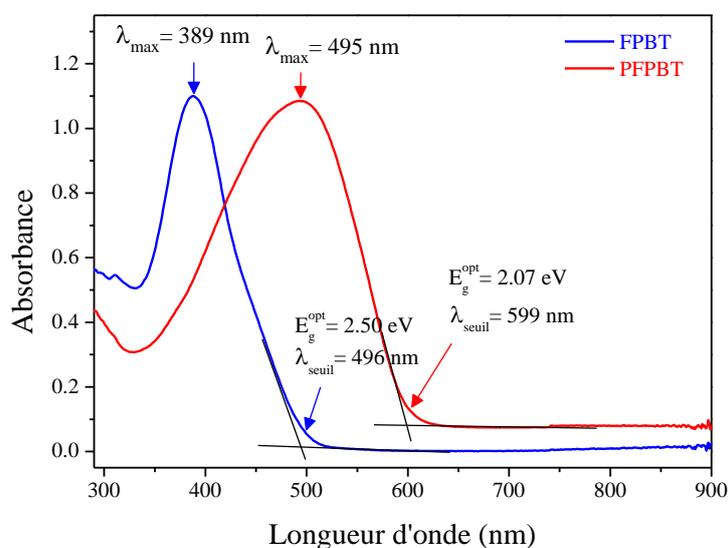
L'attribution de certaines bandes caractéristiques des monomères et des polymères étudiés est donnée dans le Tableau 10.

Monomère	Polymère	Description approximative des vibrations
2800-3100	2800-3100	Elongation des C-H (CH ₂ , CH ₃ et cycle aromatique)
2200-2210	2200-2210	Elongation de C≡N (groupe nitrile)
----	1670-1700	Elongation de la liaison entre deux motifs monomériques
1350-1465	1350-1480	Déformation dans le plan des C-H des groupements pentyle
----	1000-1080	Dopant BF ₄ ⁻
650-730	820	Déformation hors du plan de C-H

Tableau 10: Fréquences expérimentales infrarouge des monomères et des polymères.

IV.3.2. Propriétés optiques

Les spectres d'absorption UV-visible des monomères et des polymères ont été enregistrés à partir de solutions de concentration 10^{-5} M dans le DMSO (Figure 55). Les spectres de photoluminescence des polymères sont effectués à l'état solide sous forme de film.



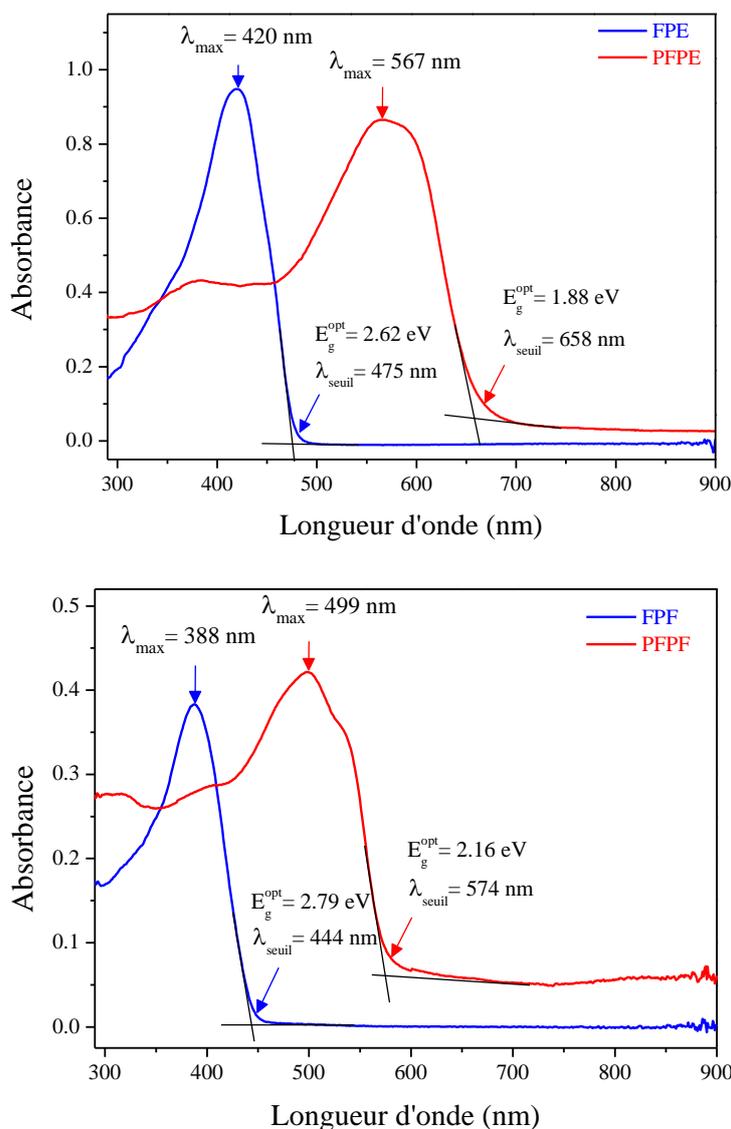


Figure 55: Spectres d'absorption UV-visible des monomères et des polymères enregistrés dans le DMSO.

Les monomères FPBT, FPE et FPF présentent tous une seule bande d'absorption avec un maximum à 389 nm, 420 nm et 388 nm respectivement, caractéristique de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ des cycles aromatiques. Comparativement ces valeurs, les spectres d'absorption des polymères PFPBT, PFPE et PFPF permettent d'observer un déplacement bathochrome de la bande d'absorption pour atteindre une longueur d'onde avec un maximum à 495 nm, 567 nm et 499 nm respectivement. Ce déplacement de la bande d'absorption vers de plus grandes longueurs d'onde indique une augmentation de la longueur de conjugaison dans ce matériau.

A partir de ces valeurs, nous avons calculé les gaps optiques E_g^{opt} , pour les monomères et leurs polymères. Les valeurs du gap dans les monomères sont 2.50 eV, 2.62 eV et 2.79 eV pour FPBT, FPE et FPF respectivement. La polymérisation de ces molécules réduit les valeurs du gap jusqu'à 2.07 eV pour PFPBT, 1.88 eV pour PFPE et 2.16 eV pour PFPF.

Les caractéristiques d'absorption sont données dans le Tableau 11.

	λ_{\max} (nm)	λ_{seuil} (nm)	E_g^{opt} (eV)
FPBT	389	496	2.50
PFPBT	495	599	2.07
FPE	420	475	2.62
PFPE	567	658	1.88
FPF	388	444	2.79
PFPF	499	574	2.16

Tableau 11: Caractéristiques d'absorption UV-visible des monomères et des polymères.

En photoluminescence (PL), des enregistrements sont réalisés afin de définir le domaine d'émission des polymères à l'état solide. Les matériaux sont excités aux longueurs d'onde correspondant aux maxima d'absorption et les réponses spectrales, en Figure 56, permettent d'évaluer les longueurs d'onde des maxima d'émission.

L'enregistrement du spectre PL du PFPBT montre une bande assez large avec un maximum à 662 nm par contre le spectre PL du PFPF présente deux maxima à 613 nm et 659 nm. En émission, les deux polymères émettent une lumière de couleur rouge.

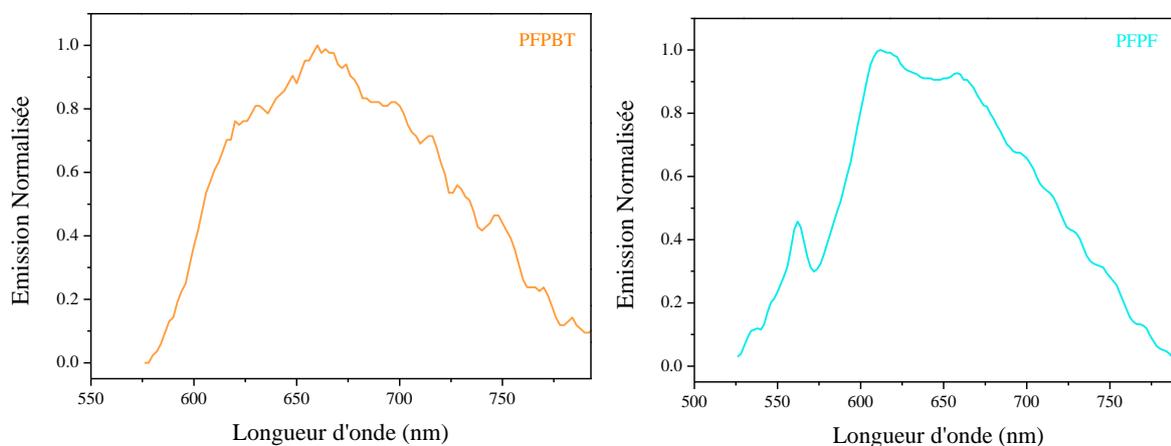


Figure 56: Spectres de photoluminescence de PFPBT et PFPF à l'état de films.

IV.3.3. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les thermogrammes DSC des PFPBT et PFPE sont présentés ci-dessous (Figure 57). On peut noter la présence de deux pics endothermiques pour chacun des deux polymères, l'un à une plus basse température entre 0 °C et 50 °C est lié au dégagement d'acétonitrile, et l'autre entre 130 °C et 180 °C est lié à la transition vitreuse (T_g).

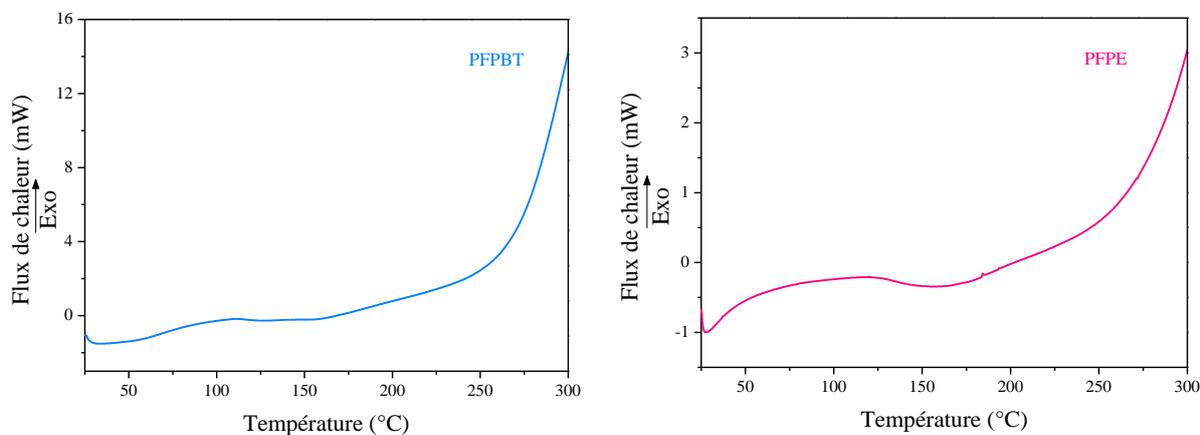


Figure 57: Thermogrammes DSC du PFPBT et du PFPE.

Conclusion

Dans cette partie, nous avons synthétisé des polymères dérivant des poly(cyano-vinylène fluorènes) différemment substitués par un bithiényle, un 3,4-éthylènedioxythiophényle (EDOT) et un furyl afin d'étudier l'effet de ces groupements sur les propriétés électroniques du matériau. Les polymères synthétisés, déposés sur l'électrode de travail, visibles à l'œil nu et caractérisés par voltamétrie cyclique, se présentent comme des systèmes rédox réversibles. Nous avons également caractérisé ces polymères synthétisés par différentes techniques physico-chimiques telles que les spectroscopies infrarouge, UV-visible et photoluminescence. Sur les spectres IR des polymères, on retrouve la bande bien caractéristique de la fonction nitrile vers $2200-2210\text{ cm}^{-1}$ et une autre bande caractéristique de l'anion dopant vers $1000-1080\text{ cm}^{-1}$.

A partir des voltamogrammes et des spectres d'absorption, nous avons calculé les gaps optique et électrochimique pour les différents monomères et leurs polymères, la polymérisation de ces molécules réduit considérablement les valeurs du gap. La position des niveaux d'énergie des HOMO et LUMO des polymères correspond à une situation idéale qui les promeut d'être utilisés dans les diodes organiques électroluminescentes à base de polymères conjugués.

Références bibliographiques

- (1) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, *16*, 578–580.
- (2) Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. M.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1098.
- (3) Yuna, K.; Chijung, Y.; Parashuram, J.; Jungmok, Y.; Eunkyong, K. *Curr. Appl. Phys.* **2009**, *9*, 1088–1092.
- (4) Baughman, R. H.; Shaklette, L. W. *Synth. Met.* **1987**, *17*, 173–181.
- (5) Safoula, G.; Napo, K.; Bernede, J. C.; Touihri, S.; Alimi, K. *Eur. Polym. J.* **2001**, *37*, 843–849.
- (6) Krestinskii, V.; Persiantzeva, N. *Berichte Dtsch. Chem. Ges. Abt. B Abh.* **1931**, *64B*, 2363–2371.
- (7) Natta, G.; Pino, P.; Mazzanti, G. *Soc. Gen. Ind. Mineraria E Chim.* **1955**, No. IT530753.
- (8) Natta, G.; Mazzanti, G.; Corradini, P. *Atti Accad Nazl Lincei Rend Cl. Scifis Mat E Nat* **1958**, *25*, 3–12.
- (9) Ziegler, K. **1960**, No. GB 831328.
- (10) Luttinger, L. B. *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 1591–1596.
- (11) Diaz, A. F. *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *123*, 115.
- (12) Waltman, R. J.; Bargon, J. *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 76.
- (13) Tourillon, G.; Garmer, F. *J. Electroanal. Chem.* **1982**, *135*, 173.
- (14) Waltman, R. J.; Bargon, J.; Diaz, A. F. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 1459.
- (15) Diarmid, G. M. *Polym Prep Am Chem Soc Div Polym Chem* **1984**, *25*, 248.
- (16) Genies, E.; Tsintavis, C. *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *195*, 109.
- (17) Xu, J.; Wei, Z.; Du, Y.; Zhou, W.; Pu, S. *Electrochimica Acta* **2006**, *51*, 4771.
- (18) Salaneck, W. R.; Lazzroni, R.; Sato, N.; Keane, M. P.; Correia, N.; Lunell, S. *Conjug. Polym. Mater.* **1990**, *182*, 101–113.
- (19) McCullough, R. D.; Ewbank, P. C. *Handb. Conduct. Polym.* **1998**, *2*, 225–258.
- (20) Gurunathan, K.; Murugan, A. V.; Marimuthu, R.; Mulik, U. P.; Amalnerkar, D. P. *Mater. Chem. Phys.* **1999**, *61*, 173–191.
- (21) Bredas, J. L.; Street, G. B. *Acc Chem Res* **1985**, *18*, 309.
- (22) Lankinen, E.; Sundholm, G.; Talonen, P.; Granö, H.; Sundholm, F. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *460*, 176–187.
- (23) Roncali, J. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 711–738.
- (24) Heinze, J.; Frontana-Uribe, B. A.; Ludwigs, S. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4724–4771.
- (25) Utlej, J. H. P.; Gruber, J. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1613–1624.
- (26) Rault-Berthelot, J.; Rosé, C.; Granger, M. M.; Raoult, E. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *466*, 144.
- (27) Pagni, G.; Berlin, A.; Canavesi, A.; Schiavon, G.; Zecchin, S.; Zotti, G. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 819.
- (28) Rault-Berthelot, J.; Angely, L.; Delaunay, J.; Simonet, J. *New J. Chem.* **1987**, *11*, 487–494.
- (29) Scherf, U.; List, E. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 477–487.

- (30) Ohmori, Y.; Uchida, M.; Muro, K.; Yoshino, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, *30*, L1941–L1943.
- (31) Arredondo, B.; Romero, B.; Gutiérrez-Llorente, A.; Martínez, A. I.; Álvarez, A. L.; Quintana, X.; Otón, J. M. *Solid-State Electron.* **2011**, *61*, 46–52.
- (32) Teetsov, J.; Fox, M. A. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2117–2122.
- (33) Inbasekaran, M.; Woo, E.; Wu, W.; Bernius, M.; Wujkowski, L. *Synth. Met.* **2000**, *111–112*, 397–401.
- (34) Jin, J.-K.; Kwon, S.-K.; Kim, Y.-H.; Shin, D.-C.; You, H.; Jung, H.-T. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6339–6347.
- (35) Grell, M.; Bradley, D. D. C.; Ungar, G.; Hill, J.; Whitehead, K. S. *Macromolecules* **1999**, *32*, 5810–5817.
- (36) Hung, M.-C.; Liao, J.-L.; Chen, S.-A.; Chen, S.-H.; Su, A.-C. *J Am Chem Soc* **2005**, *127*, 14576–14577.
- (37) Chen, S.-H.; Su, A.-C.; Chen, S.-A. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 10067–10072.
- (38) Ariu, M.; Sims, M.; Rahn, M. D.; Hill, J.; Fox, M. A.; Lidzey, D. G.; Oda, M.; Cabanillas-Gonzalez, J.; Bradley, D. D. C. *Phys Rev B* **2003**, *67*, 195333.
- (39) Shaw, P. E.; Ruseckas, A.; Peet, J.; Bazan, G. C.; Samuel, D. W. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 155–161.
- (40) Peet, J.; Brocker, E.; Xu, Y.; Bazan, G. C. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1882–1885.
- (41) Gong, X.; Iyer, P. K.; Moses, D.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J.; Xiao, S. S. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 325–330.
- (42) Liu, B.; Yu, W.-L.; Lai, Y.-H.; Huang, W. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1984–1991.
- (43) Yamamoto, T.; Morita, A.; Miyazaki, Y.; Maruyama, T.; Wakayama, H.; Zhou, Z. H.; Nakamura, Y.; Kanbara, T.; Sasaki, S.; Kubota, K. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1214–1223.
- (44) Kitts, C. C.; Vanden Bout, D. A. *Polymer* **2007**, *48*, 2322–2330.
- (45) Scott, J. C.; Kaufman, J. H.; Brock, P. J.; DiPietro, R.; Salem, J.; Goitia, A. *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 2745.
- (46) Wang, G.; Swensen, J.; Moses, D.; Heeger, A. J. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 6137.
- (47) Manoj, A. G.; Narayan, K. S. *Opt. Mater.* **2002**, *21*, 417.
- (48) Wienk, M. M.; Kroon, J. M.; Verhees, W. J. H.; Knol, J.; Hummelen, J. C.; Hal, P. A.; Janssen, R. A. J. *Angew. Chem.-Int.* **2003**, *42*, 3371.
- (49) Hide, F.; Diaz-Garcia, M. A.; Schwartz, B. J.; Heeger, A. J. *Acc Chem Res* **1997**, *30*, 430.
- (50) McGehee, M. D.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1655.
- (51) Novak, P.; Muller, K.; Santhanam, K. S. V.; Haas, O. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 207.
- (52) Kudoh, Y.; Akami, K.; Matsuya, Y. *Synth. Met.* **1999**, *102*, 973.
- (53) Karg, S.; Scott, J. C.; Salem, J.; Angelopoulos, M. *Synth. Met.* **1996**, *80*, 111.
- (54) Jong, M. P.; Van Ijzendoorn, L. J.; Voigt, M. J. A. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 2255.
- (55) Lu, W. K.; Elsenbaumer, R. L.; Wessling, B. *Synth. Met.* **1995**, *71*, 2163.

- (56) Joo, J.; Epstein, A. *J. Appl. Phys. Lett.* **1994**, *65*, 2278.
- (57) Groenendaal, L. B.; Zotti, G.; Aubert, P. H.; Waybright, S. M.; Reynolds, J. R. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 855.
- (58) Pringsheim, E.; Zimin, D.; Wolfbeis, O. S. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 819.
- (59) Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, *347*, 539–541.
- (60) Barta, P.; Cacialli, F.; Friend, R. H.; Zagorska, M. *J. Appl. Phys.* **1998**, *84*, 6279–6284.
- (61) Bernius, M.; Inbasekaran, M.; O'brien, J.; Wu, W. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1737–1750.
- (62) Besson, J.; Guittou, J. *Manipulation d'Electrochimie*, Masson.; 1975.
- (63) Delahay, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 311.
- (64) Nicholson, R.; Schain, I. *J. Anal. Chem.* **1964**, *36*, 706–723.
- (65) Kulkarni, A. P.; Tonzola, C. J.; Babel, A.; Jenekhe, S. A. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4556–4573.
- (66) Southampton Electrochemistry Group. *Instrumental Methods in Electrochemistry*, John Wiley and Sons.; Ellis Horwood: Chichester (England), 1985.
- (67) Sluyters-Rehbach, M.; Sluyters, J. H. *Electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker.; Bard, A. J.: New York, 1989; Vol. 15.
- (68) Sabatini, E.; Rubinstein, J. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6663–6669.
- (69) Lin, J. W.; Dudek, L. P. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1980**, *18*, 2869–2873.
- (70) Inganäs, O. *Indian J. Chem. Sect. A* **1994**, *33*, 499–505.
- (71) Yoon, K. R.; Sung, J. H.; Kim, D.; Lee, H. *Opt. Mater.* **2007**, *29*, 1518–1522.
- (72) Alberghina, G.; Amato, M. E.; Corsaro, A.; Fisichella, S.; Scarlata, G. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1985**, 353–356.
- (73) Skotheim, T. A.; Elsenbaumer, R. L.; Reynolds, J. R. *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker.; New York, 1998; Vol. 2.
- (74) Audebert, P.; Miomandre, F. Electrochemistry of Conducting Polymers. In *Handbook of Conducting Polymers*; Skotheim, T.; Reynolds, J. R.: Boca Raton, 2006; Vol. 3.
- (75) Chandler, G. K.; Pletcher, D. *J. Appl. Electrochem.* **1986**, *16*, 62–68.
- (76) Ureta-Zañartu, M. S.; Alarcón, A.; Berríos, C.; Cárdenas-Jirón, G. I.; Zagal, J.; Gutiérrez, C. *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *580*, 94–104.
- (77) Shervedani, R. K.; Mozaffari, S. A. *Surf. Coat. Technol.* **2005**, *198*, 123–128.
- (78) Joshi, G. P.; Saxena, N. S.; Sharma, T. P.; Mishra, S. C. K. *Indian J. Pure Appl. Phys.* **2006**, *44*, 786–790.
- (79) Bezgin, B.; Önal, A. M. *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 779–784.
- (80) Günes, A.; Cihaner, A.; Önal, A. M. *Electrochimica Acta* **2013**, *89*, 339–345.
- (81) Carbas, B. B.; Önal, A. M. *Electrochimica Acta* **2012**, *66*, 38–44.
- (82) Golba, S.; Lapkowski, M.; Soloduchko, J.; Idzik, K. *J. Electroanal. Chem.* **2012**, *668*, 90–98.
- (83) Lorcy, D.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C. *Electrochem. Commun.* **2000**, *2*, 382–385.

- (84) Rault-Berthelot, J.; Granger, M. M. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *353*, 341–348.
- (85) Rault-Berthelot, J.; Simonet, J. *Synth. Met.* **1989**, *33*, 329–340.
- (86) Rault-Berthelot, J.; Tahri-Hassani, J. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *408*, 247–256.
- (87) Pringle, J. M.; Ngamna, O.; Lynam, C.; Wallace, G. G.; Forsyth, M.; MacFarlane, D. R. *Macromolecules* **2007**, *40*, 2702–2711.
- (88) Arbizzani, C.; Mastragostino, M.; Meneghello, L. *Electrochimica Acta* **1996**, *41*, 21–26.
- (89) Jüttner, K.; Schmitz, R. H. J.; Hudson, A. *Electrochimica Acta* **1999**, *44*, 4177–4187.
- (90) Betova, I.; Bojinov, M.; Lankinen, E.; Sundholm, G. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *472*, 20–32.
- (91) Ferloni, P.; Mastragostino, M.; Meneghello, L. *Electrochimica Acta* **1996**, *41*, 27–33.
- (92) Semenikhin, O. A.; Ovsyannikova, E. V.; Alpatova, N. M.; Rotenberg, Z. A.; Kazarinov, V. E. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *463*, 190–199.
- (93) Vorotyntsev, M. A.; Badiali, J. P.; Inzelt, G. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *472*, 7–19.
- (94) Refaey, S. A. M.; Schwitzgebel, G.; Schneider, O. *Synth. Met.* **1999**, *98*, 183–192.

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé et étudié la polymérisation électrochimique de nouveaux matériaux à base de fluorène potentiellement intéressants pour des applications en électronique organique. La polymérisation est effectuée soit par voltammétrie cyclique sur microélectrode de platine en milieu organique Bu_4NBF_4 (0.1 M)/ CH_3CN , soit à potentiel contrôlé fixe sur électrode de platine de plus grande surface ou sur électrode d'ITO. Cette seconde méthode permet de récupérer une quantité non négligeable du matériau polymère pour en faire sa caractérisation spectroscopique et physico-chimique. Le polymère déposé sur l'électrode et étudié par voltammétrie cyclique se présente comme un système rédox réversible, oxydable à un potentiel inférieur à celui du monomère et stable lorsque mis hors cellule. Ce système réversible correspond en oxydation au dopage positif du film déposé et en réduction retour, à son dédopage.

Les résultats concernant les quatre monomères, le 2,7-bis[(thièn-2-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène (FPT), le 2,7-bis[(2,3-dihydrothiéo[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène (FPE), le 2,7-bis[(3,5-dithièn-2-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène (FPBT), le 2,7-bis[(furan-2-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène (FPF), avec comme motif central commun, le 2,7-bis(cyanométhyl)-9,9-dipentylfluorène, ont montré que ces composés se polymérisent bien dans les conditions expérimentales utilisées.

L'étude électrochimique par voltammétrie cyclique nous a confirmé, d'une part la bonne stabilité des polymères obtenus, et d'autre part, que ces matériaux présentent aussi bien un dopage p qu'un dopage n. Elle nous a permis d'estimer les énergies des niveaux HOMO et LUMO, permettant ainsi l'accès aux valeurs des énergies de la bande interdite. Les gaps calculés sont faibles, de l'ordre de 2 eV et ceci, pour les quatre polymères. Les matériaux étudiés peuvent être considérés comme des semiconducteurs et des matériaux potentiellement bons conducteurs.

Les mesures d'impédance ont permis de mettre en évidence un processus de transfert de charge aux hautes fréquences suivi d'un autre purement diffusionnel aux faibles fréquences, caractérisés respectivement par un arc de cercle capacitif, suivi par une droite de pente 45° .

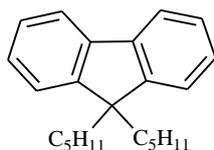
Les spectres UV-visible qui présentent l'évolution de l'absorbance par rapport à la longueur d'onde montrent une bande vers 600 nm indiquant une augmentation de la conjugaison. L'estimation des gaps optiques est en bonne concordance avec les gaps électrochimiques.

A partir des spectres IR des quatre polymères, on retrouve la bande bien caractéristique de la fonction nitrile vers $2200-2210\text{ cm}^{-1}$ et une autre bande caractéristique de l'anion dopant vers $1000-1080\text{ cm}^{-1}$.

L'analyse par calorimétrie différentiel à balayage (DSC) montre que les polymères synthétisés électrochimiquement présentent une bonne stabilité thermique avec des températures de transition supérieures à 134°C .

Nous concluons sur les perspectives de ce travail qui pour nous doivent correspondre à une caractérisation plus approfondie des polymères synthétisés et à leurs applications dans le domaine photovoltaïque et dans les diodes organiques électroluminescentes.

Annexe expérimentale

Le 9,9-dipentylfluorène (1)

Dans un bicol de 250 ml, on place 12 g (0.073 mol) de fluorène dans 120 ml de DMSO. Puis sous agitation, 28 ml (0.22 mol) de 1-bromopentane et 24 g de KOH dans 8 ml de H₂O sont ajoutés. Le mélange est ensuite laissé sous agitation à température ambiante pendant 72 heures. De l'eau (50 ml) est ajoutée et le mélange obtenu est extrait par d'Et₂O (3x100 ml). Les phases organiques réunies sont lavées à l'eau (3x100 ml), séchées sur MgSO₄ et concentrées sous pression réduite. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice pour donner le composé attendu sous la forme d'une huile incolore avec un rendement de 74 %.

RMN ¹H (CDCl₃, δ ppm): 0.74-0.89 (m, 10H), 1.17-1.26 (m, 8H), 2.13 (m, 4H), 7.42-7.52 (m, 6H), 7.85 (dd, $J_1 = 5.59$ Hz, $J_2 = 2.01$ Hz, 2H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ ppm): 14.2, 22.4, 23.4, 32.4, 40.6, 55.1, 119.8, 123.1, 126.8, 127.1, 141.3, 150.8.

IR (cm⁻¹): 632, 733, 768, 1375, 1447, 2855, 2926, 2958, 3016, 3046, 3070.

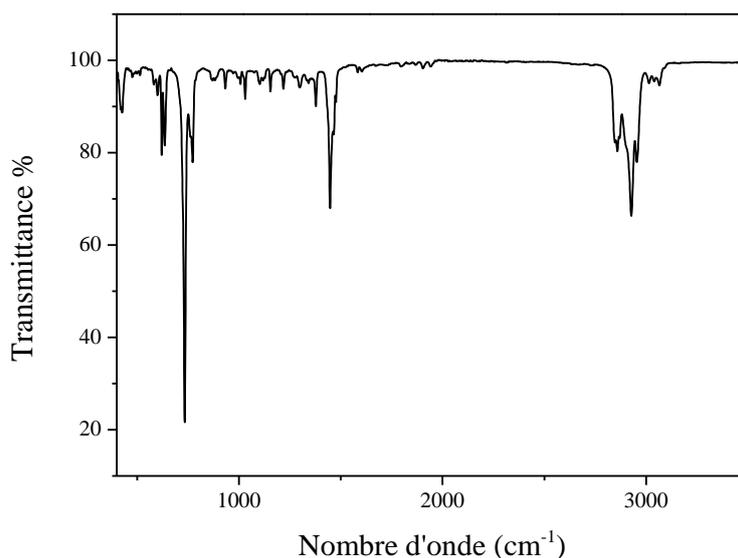


Figure 58: Spectre IR du 9,9-dipentylfluorène (1).

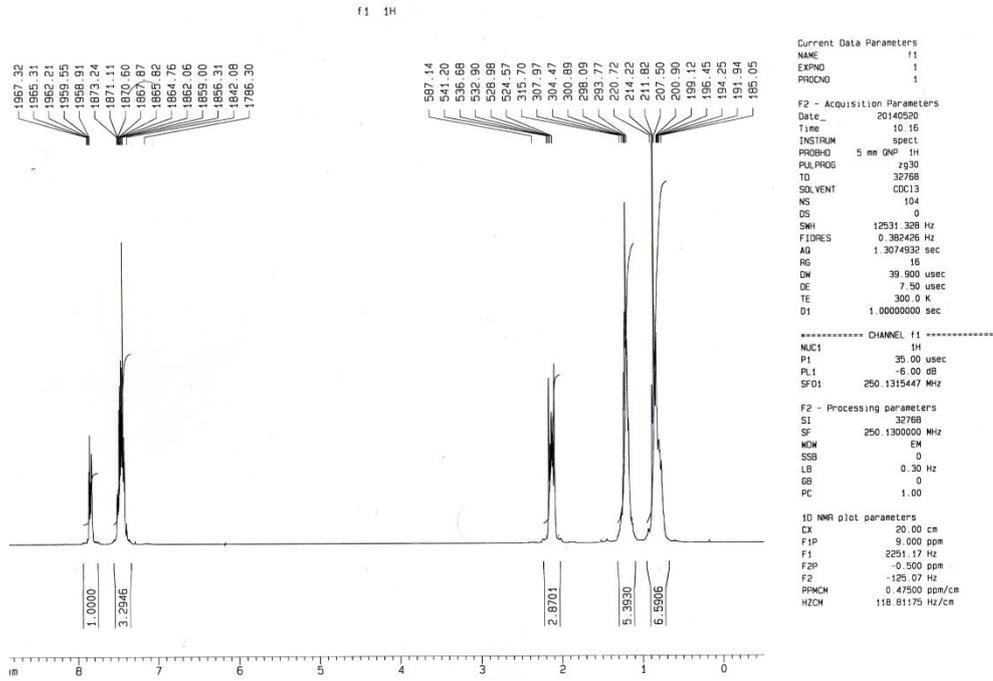


Figure 59: Spectre RMN ^1H du 9,9-dipentylfluorène (1).

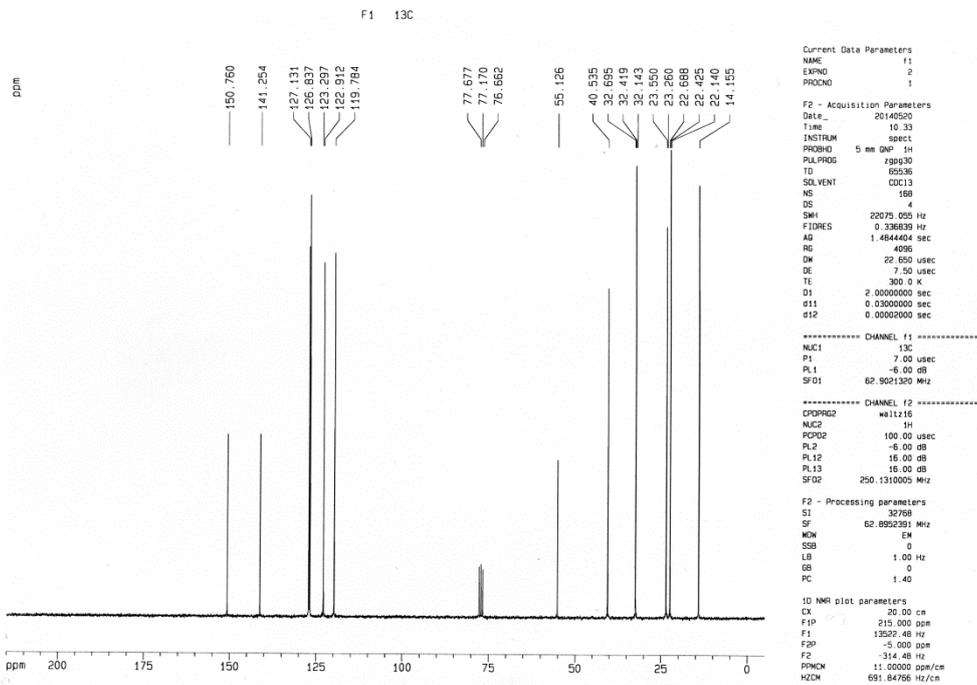
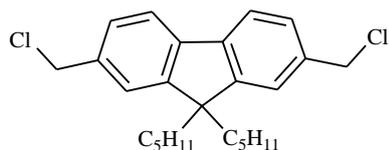


Figure 60: Spectre RMN ^{13}C du 9,9-dipentylfluorène (1).

Le 2,7-bis(chlorométhyl)-9,9-dipentylfluorène (2)

On ajoute du 9,9-dipentylfluorène (1) (14.69 g, 47.9 mmol) dans un bicol placé dans un bain de glace, contenant un mélange de paraformaldéhyde (64 g, 2.131 mol) et de HCl (64 ml). De l'anhydride acétique (200 ml) est ajouté goutte à goutte et le mélange réactionnel est laissé à 65 °C sous agitation pendant 24 heures. Après refroidissement du mélange réactionnel à température ambiante, une solution aqueuse de soude 1 M (100 ml) est additionnée lentement. Le mélange est extrait par du CH₂Cl₂ (3x50 ml), les phases organiques sont réunies, lavées avec de l'eau (3x100 ml), séchées sur MgSO₄, concentrées et purifiées sur gel de silice (hexane/EtOAc 9:1) pour donner le composé 2 sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 50 %.

Point de fusion: 62 °C.

RMN ¹H (CDCl₃, δ ppm): 0.74-0.89 (m, 10H), 1.17-1.26 (m, 8H), 2.10 (m, 4H), 4.75 (s, 4H), 7.41-7.52 (m, 4H), 7.74 (d, *J* = 7.71 Hz, 2H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ ppm): 14.0, 22.3, 23.4, 32.2, 40.2, 46.9, 55.3, 120.1, 123.3, 127.7, 136.9, 140.9, 151.7.

IR (cm⁻¹): 608, 637, 694, 745, 816, 895, 1260, 1466, 2860, 2931, 2953.

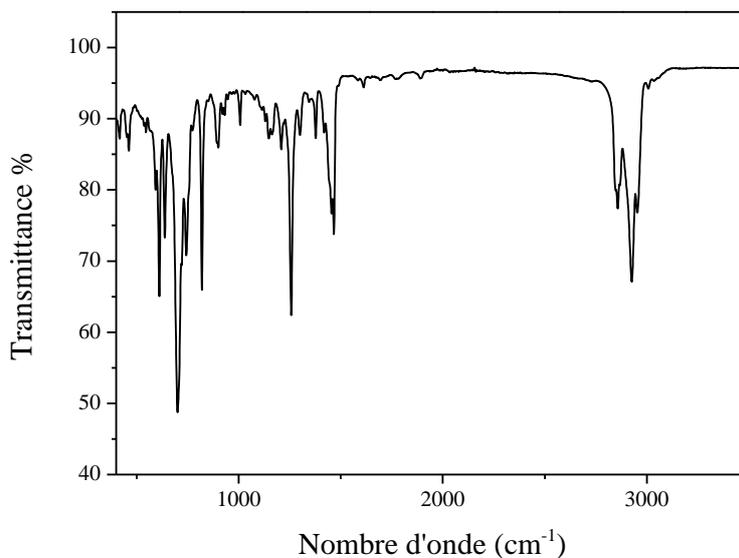


Figure 61: Spectre IR du 2,7-bis(chlorométhyl)-9,9-dipentylfluorène (2).

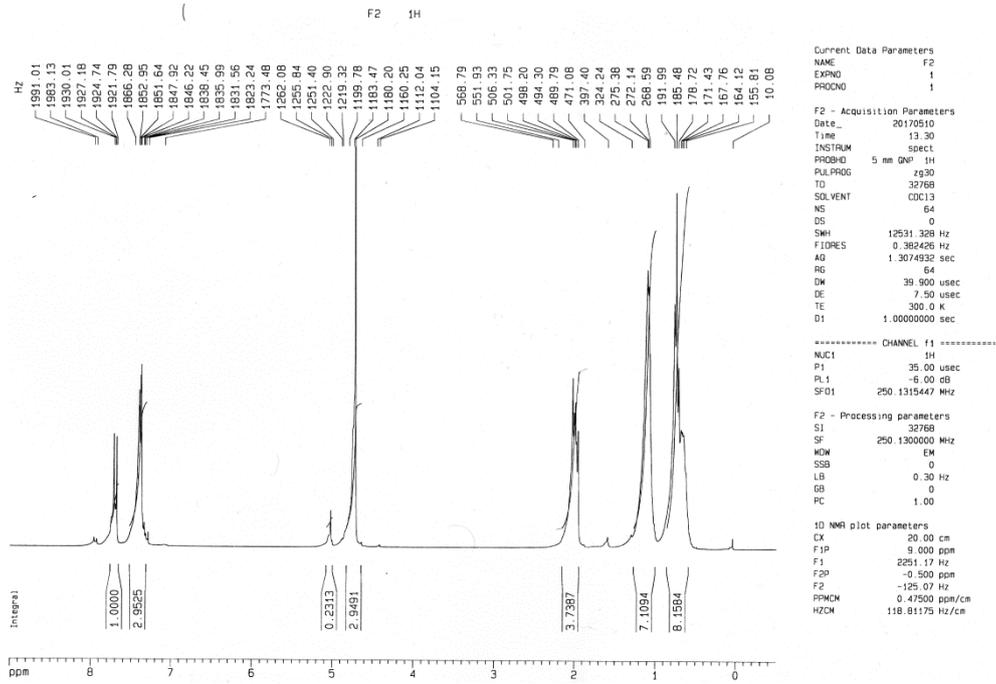


Figure 62: Spectre RMN ¹H du 2,7-bis(chlorométhyl)-9,9-dipentylfluorène (2).

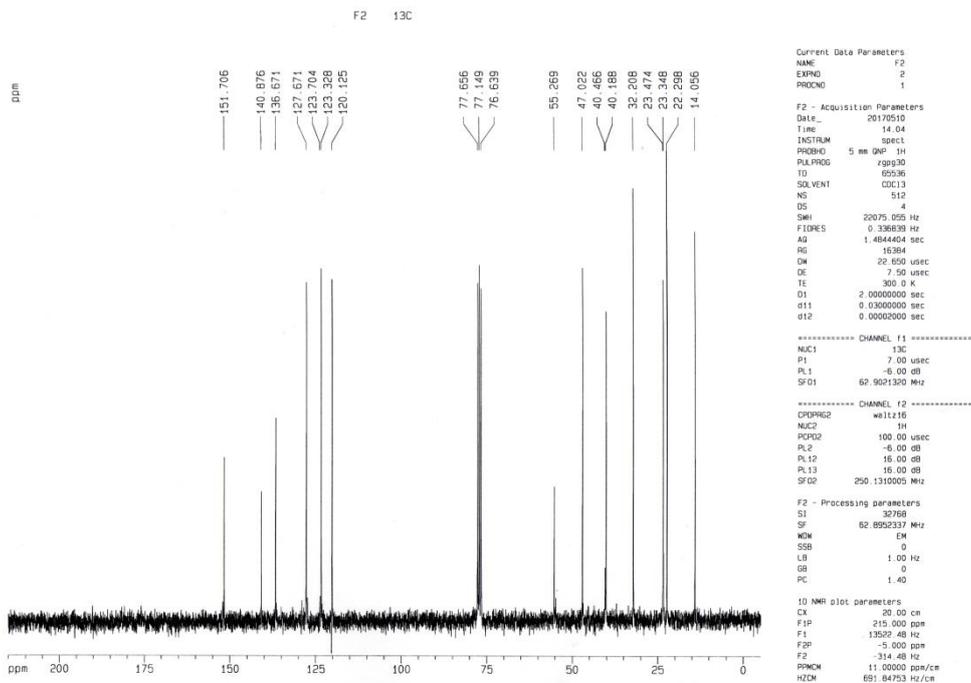
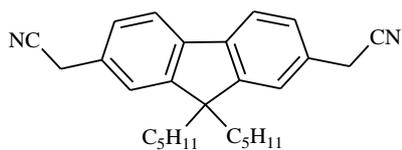


Figure 63: Spectre RMN ¹³C du 2,7-bis(chlorométhyl)-9,9-dipentylfluorène (2).

Le 2,7-bis(cyanométhyl)-9,9-dipentylfluorène (3)

Un mélange de 2,7-bis(chlorométhyl)-9,9-dipentylfluorène (2) (9 g, 22.3 mmol) et de KCN (2.9 g, 44.6 mmol) dans le DMF anhydre (120 ml) est progressivement chauffé à 110 °C

sous agitation pendant 2 heures. Après refroidissement du mélange réactionnel à température ambiante, de l'eau (50 ml) est additionnée lentement. Après extraction par de l'Et₂O (3x100 ml), les phases organiques sont lavées par de l'eau, séchées sur MgSO₄ et concentrées sous pression réduite, puis le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (hexane/EtOAc 8:2) afin de donner le composé attendu sous la forme d'une huile jaune avec un rendement de 60 %.

RMN ¹H (CDCl₃, δ ppm): 0.50-0.75 (m, 10H), 1.0-1.12 (m, 8H), 2.0 (m, 4H), 3.85 (s, 4H), 7.28-7.38 (m, 4H), 7.69 (d, *J* = 8.36 Hz, 2H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ ppm): 13.9, 22.2, 23.6, 23.8, 32.0, 40.1, 55.4, 118.1, 120.4, 122.4, 126.8, 129.0, 140.2, 151.8.

IR (cm⁻¹): 452, 716, 809, 930, 1366, 1409, 1473, 2252, 2860, 2931, 2967.

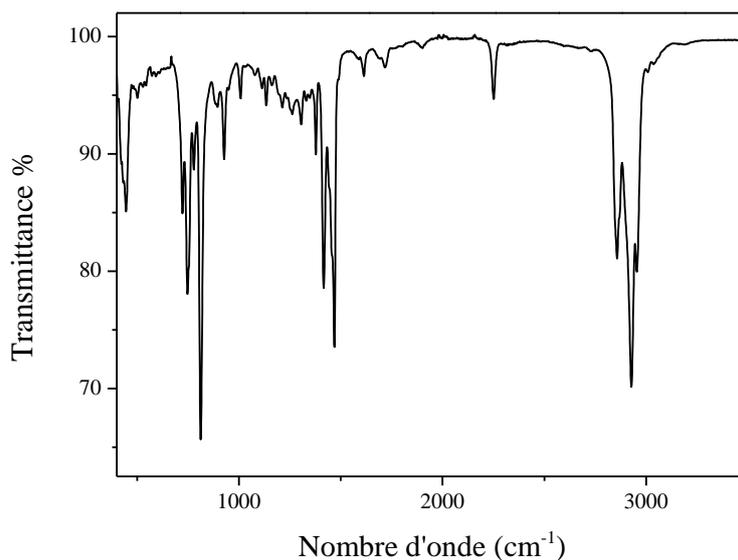


Figure 64: Spectre IR du 2,7-bis(cyanométhyl)-9,9-dipentylfluorène (3).

Annexe expérimentale

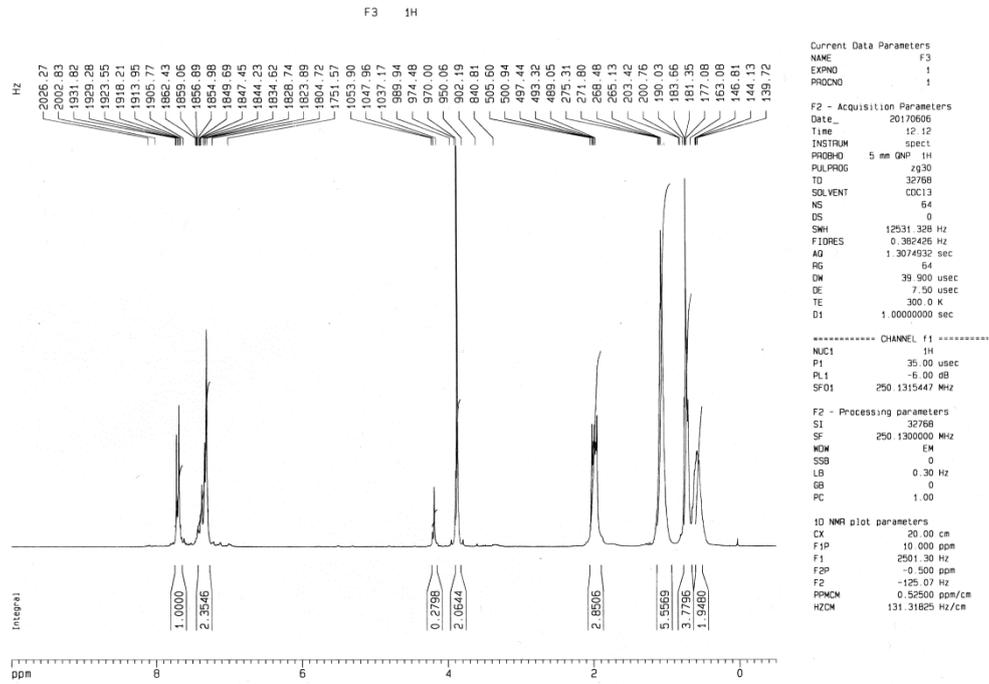


Figure 65: Spectre RMN ^1H du 2,7-bis(cyanométhyl)-9,9-dipentylfluorène (3).

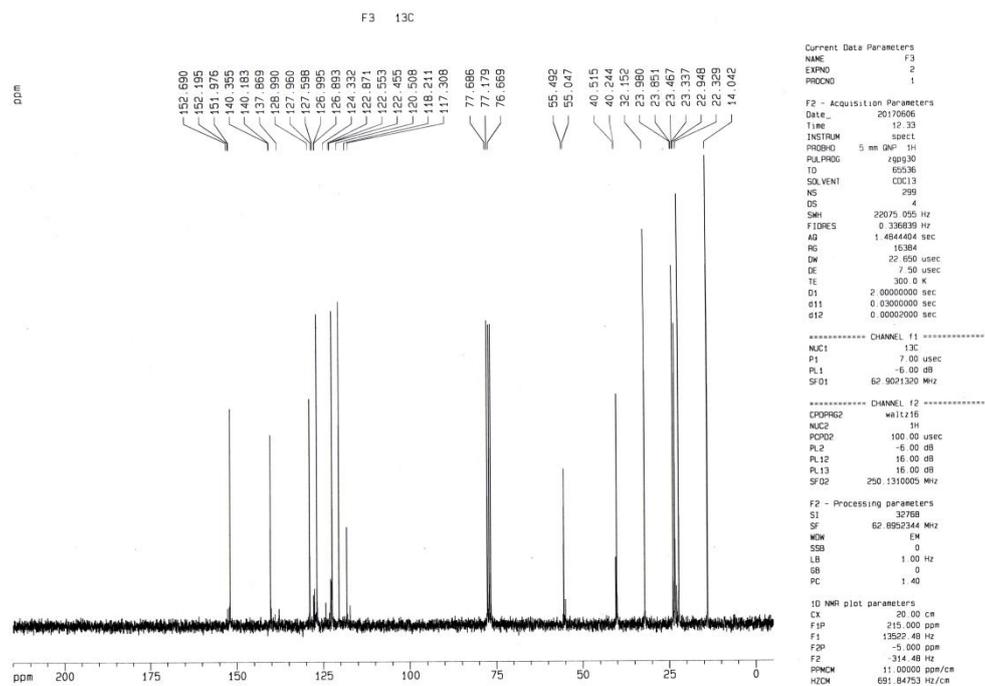
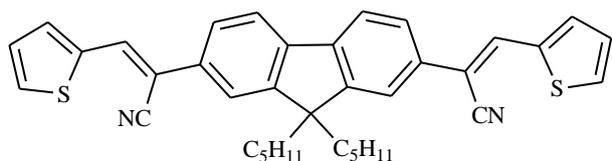


Figure 66: Spectre RMN ^{13}C du 2,7-bis(cyanométhyl)-9,9-dipentylfluorène (3).

Le 2,7-bis[(thiën-2-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène (FPT)

Dans un ballon tricol flammé et mis sous azote, on place le 2,7-bis(cyanométhyl)-9,9-dipentylfluorène (450 mg, 1.17 mmol), puis le thiophène-2-carboxaldéhyde (262 mg,

2.34 mmol) est ajouté à la seringue. Une solution formée de *t*-BuOK (9.18 mg) dans 15 ml d'éthanol anhydre est ajoutée et le mélange est maintenu à reflux. Après 3 heures de synthèse environ, le précipité formé est laissé sous agitation pendant 2 autres heures. Après refroidissement et filtration de la solution, le précipité obtenu est lavé soigneusement avec l'éthanol glacé. Un produit est obtenu sous la forme de cristaux jaune avec un rendement de 65 %.

Point de fusion: 156 °C.

RMN ¹H (CDCl₃, δ ppm): 0.57-0.75 (m, 10H), 1.03-1.15 (m, 8H), 2.02-2.13 (m, 4H), 7.21 (dd, *J*₁ = 8.09 Hz, *J*₂ = 4.22 Hz, 2H), 7.56-7.61 (m, 4H), 7.65 (t, *J* = 5.34 Hz, 1H), 7.70 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.72-7.81 (m, 6H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ ppm): 14.1, 22.4, 23.6, 32.2, 40.4, 55.8, 108.8, 118.5, 120.1, 120.8, 125.0, 128.0, 130.2, 132.5, 133.4, 133.9, 138.3, 141.4, 152.3.

IR (cm⁻¹): 666, 705, 748, 816, 856, 879, 1054, 1223, 1253, 1330, 1371, 1418, 1473, 1590, 2210, 2861, 2922, 2952, 3047, 3108.

UV-vis (DMSO): λ_{max} = 385 nm.

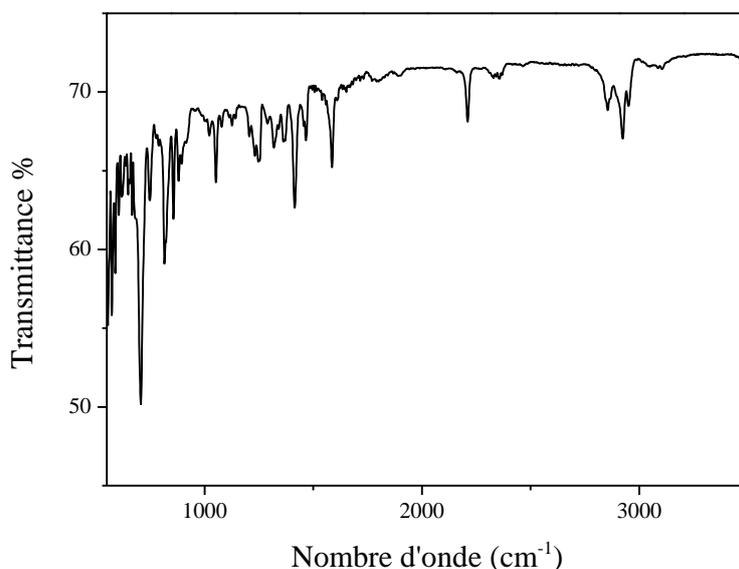


Figure 67: Spectre IR du 2,7-bis[(thiën-2-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène (FPT).

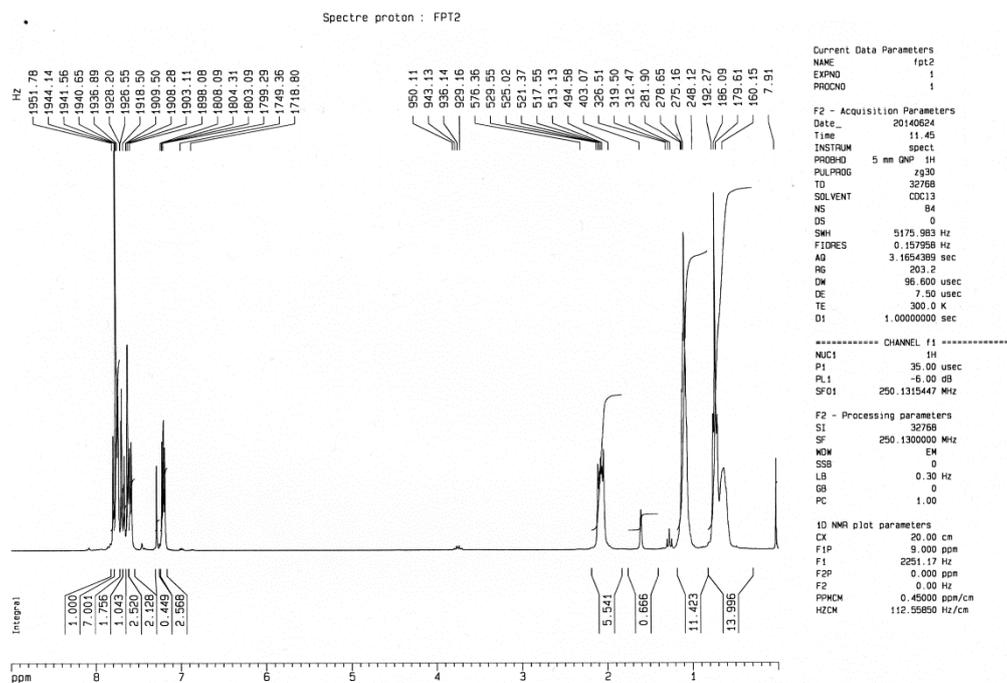


Figure 68: Spectre RMN ^1H du 2,7-bis[(thién-2-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène (FPT).

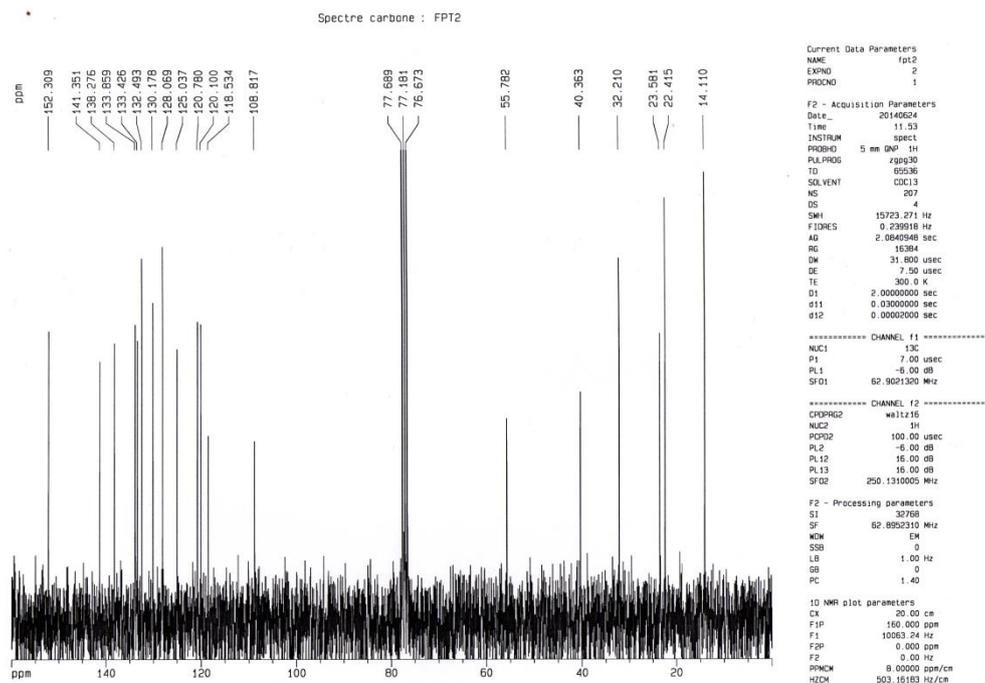
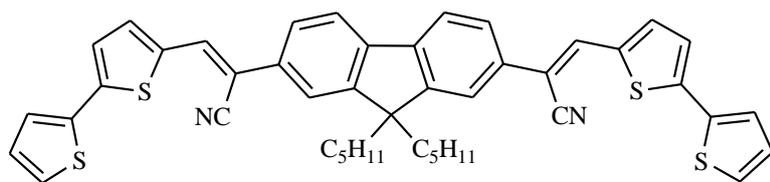


Figure 69: Spectre RMN ^{13}C du 2,7-bis[(thién-2-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène (FPT).

Le 2,7-bis[(3,5-dithiène-2-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène (FPBT)

Dans un ballon tricol flammé et mis sous azote, on place le 2,7-bis(cyanométhyl)-9,9 dipentylfluorène (119 mg, 0.308 mmol),

puis le 2,2'-bithiophène-5-carboxaldéhyde (120 mg, 0.617 mmol) est ajouté à la seringue. Une solution formée de *t*-BuOK (2.42 mg) dans 8 ml d'éthanol anhydre est ajoutée et le mélange est maintenu à reflux. Après 2 heures de synthèse environ, le précipité formé est laissé sous agitation pendant 1 heure. Après refroidissement et filtration de la solution, le précipité obtenu est lavé soigneusement avec l'éthanol glacé. Une poudre orange est récupérée avec un rendement de 40 %.

Point de fusion: 188 °C.

RMN ¹H (CDCl₃, δ ppm): 0.56-0.81 (m, 10H), 1.00-1.23 (m, 8H), 2.00-2.33 (m, 4H), 7.11 (dd, *J*₁ = 5.06 Hz, *J*₂ = 3.66 Hz, 2H), 7.23-7.40 (m, 6H), 7.55-7.80 (m, 10H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ ppm): 14.1, 22.4, 23.6, 32.2, 40.4, 55.8, 107.9, 118.6, 119.9, 120.8, 124.2, 125.0, 125.4, 126.2, 128.4, 133.5, 133.6, 134.1, 136.6, 136.8, 141.3, 142.2, 152.3.

IR (cm⁻¹): 475, 540, 692, 787, 816, 843, 884, 1057, 1225, 1251, 1300, 1367, 1443, 1542, 1579, 2200, 2857, 2921, 2957, 3071.

UV-vis (DMSO): λ_{max} = 389 nm.

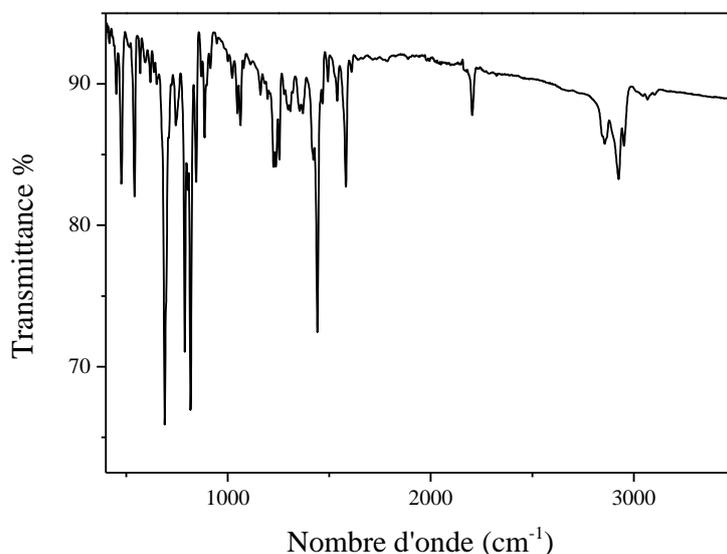


Figure 70: Spectre IR du 2,7-bis[(3,5-dithiène-2-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène (FPBT).

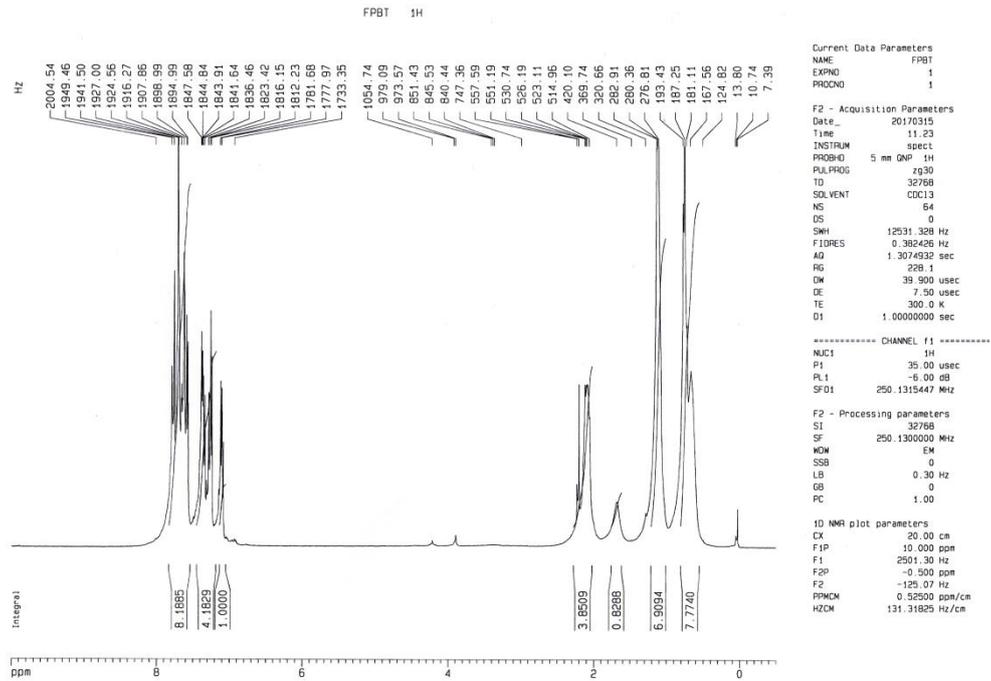


Figure 71: Spectre RMN ^1H du 2,7-bis[(3,5-dithién-2-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène (FPBT).

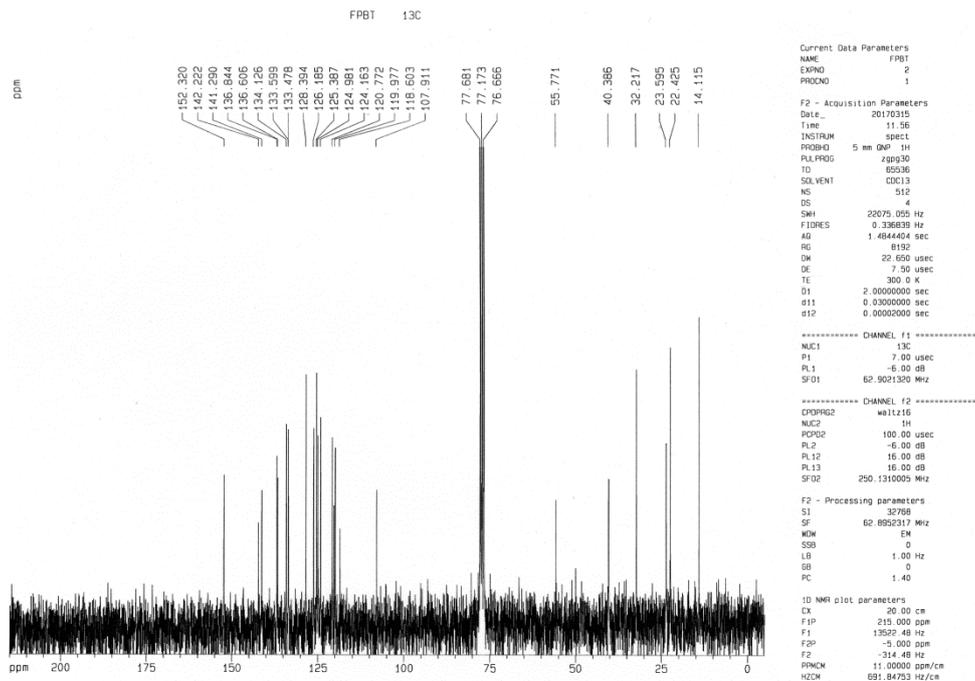
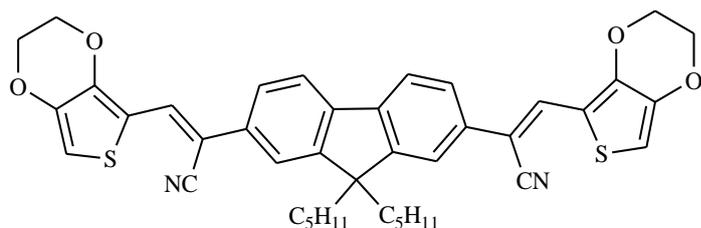


Figure 72: Spectre RMN ^{13}C du 2,7-bis[(3,5-dithién-2-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène (FPBT).

Le 2,7-bis[(2,3-dihydrothiéno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène (FPE)

Dans un ballon tricol flammé et mis sous azote, on place le 2,7-bis(cyano-méthyl)-9,9 dipentylfluorène (226 mg, 0.587 mmol), puis l'éthylènedi-oxythiényl-2-carboxaldé-hyde (200

mg, 1.175 mmol) est ajouté à la seringue. Une solution formée de *t*-BuOK (4.61 mg) dans 10 ml d'éthanol anhydre est ajoutée et le mélange est maintenu à reflux. Après 2 heures de synthèse environ, le précipité formé est laissé sous agitation pendant 1 heure. Après refroidissement et filtration de la solution, le précipité obtenu est lavé soigneusement avec l'éthanol glacé. Une poudre jaune est récupérée avec un rendement de 50 %.

Point de fusion: 224 °C.

RMN ¹H (CDCl₃, δ ppm): 0.53-0.80 (m, 10H), 1.02-1.16 (m, 8H), 2.05 (m, 4H), 4.28 (d, *J* = 4.34 Hz, 4H), 4.38 (d, *J* = 4.31 Hz, 4H), 6.64 (s, 2H), 7.55-7.75 (m, 6H), 7.83 (s, 2H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ ppm): 14.1, 22.4, 23.6, 32.2, 40.3, 55.7, 64.7, 65.4, 104.9, 105.2, 114.3, 119.0, 119.9, 120.5, 124.6, 129.6, 133.7, 141.0, 141.6, 144.4, 152.2.

IR (cm⁻¹): 681, 728, 754, 828, 909, 964, 1072, 1170, 1190, 1236, 1266, 1326, 1363, 1445, 1481, 1554, 1590, 2210, 2857, 2923, 2952, 3090.

UV-vis (DMSO): λ_{max} = 420 nm.

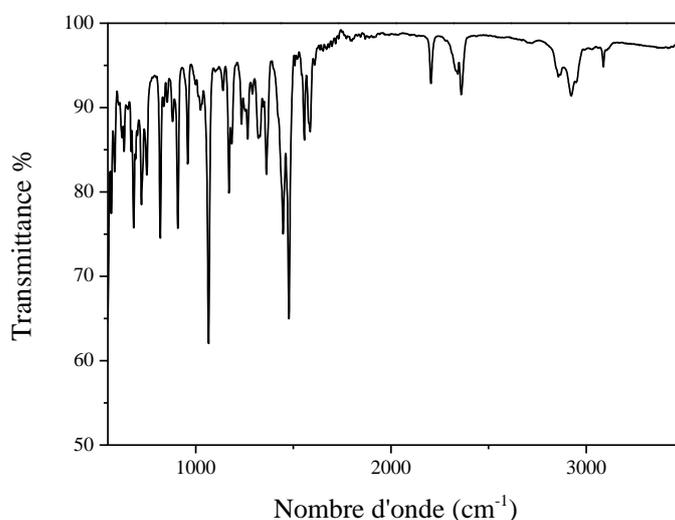


Figure 73: Spectre IR du 2,7-bis[(2,3-dihydrothiéno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène (FPE).

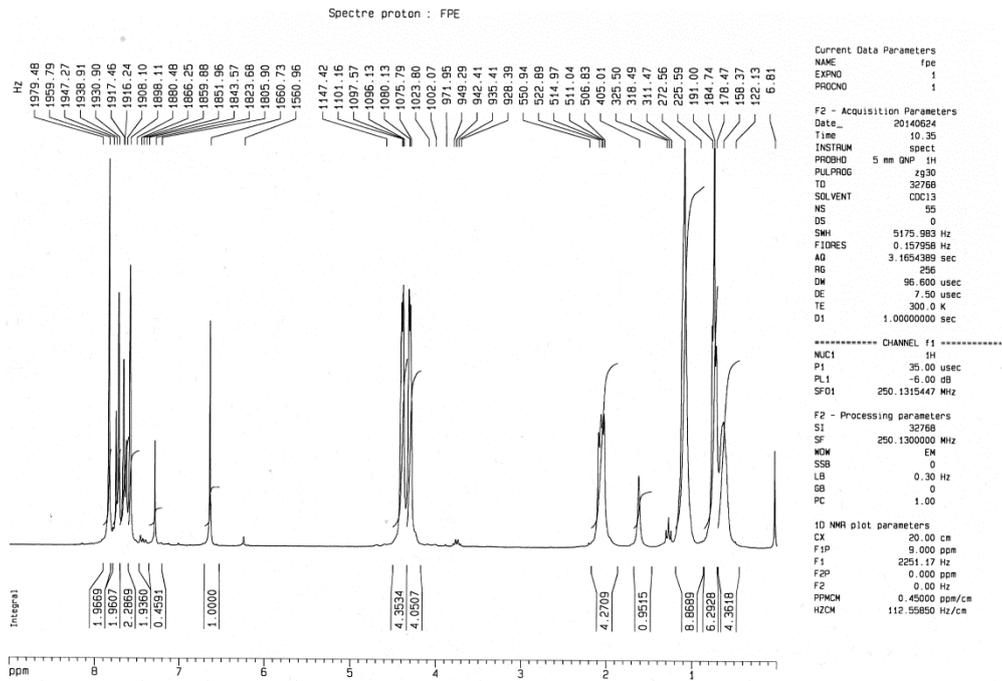


Figure 74: Spectre RMN ^1H du 2,7-bis[(2,3-dihydrothiéno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène (FPE).

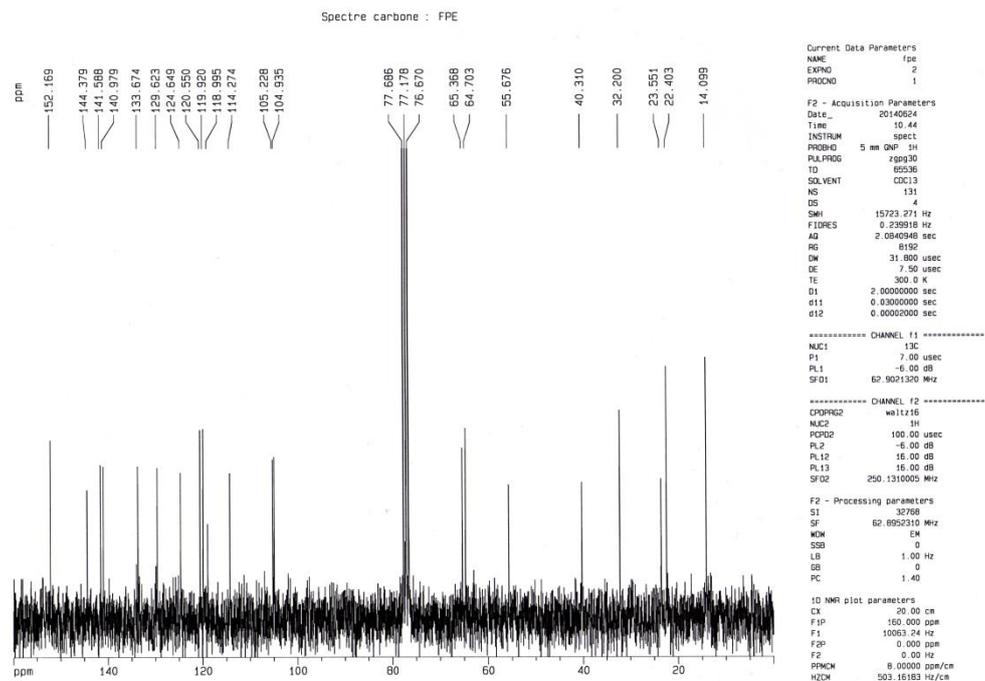
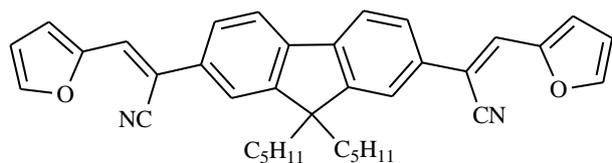


Figure 75: Spectre RMN ^{13}C du 2,7-bis[(2,3-dihydrothiéno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène (FPE).

Le 2,7-bis[(furan-2-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène (FPF)

Dans un ballon tricol flammé et mis sous azote, on place le 2,7-bis(cyanométhyl)-9,9-dipentylfluorène (300 mg, 0.78 mmol), puis le furane-2-carboxaldéhyde (150 mg, 1.56

mmol) est ajouté à la seringue. Une solution formée de *t*-BuOK (6.12 mg) dans 15 ml d'éthanol anhydre est ajoutée et le mélange est maintenu à reflux. Après 3 heures de synthèse environ, le précipité formé est laissé sous agitation pendant 2 autres heures. Après refroidissement et filtration de la solution, le précipité obtenu est lavé soigneusement avec l'éthanol glacé. Une poudre jaune est récupérée avec un rendement de 40 %.

Point de fusion: 126 °C.

RMN ¹H (CDCl₃, δ ppm): 0.55-0.80 (m, 10H), 1.02-1.18 (m, 8H), 2.00-2.12 (m, 4H), 6.60 (d, *J* = 3.47 Hz, 2H), 7.28 (d, *J* = 3.31 Hz, 2H), 7.50 (s, 2H), 7.60-7.72 (m, 6H), 7.78 (d, *J* = 8.03 Hz, 2H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ ppm): 14.1, 22.4, 23.6, 32.2, 40.3, 55.8, 108.1, 113.1, 115.3, 118.1, 120.0, 120.8, 125.0, 127.7, 133.2, 141.4, 145.0, 150.5, 152.3.

IR (cm⁻¹): 590, 744, 820, 883, 934, 1026, 1090, 1248, 1190, 1349, 1416, 1469, 1602, 2211, 2859, 2926, 2959, 3070, 3148.

UV-vis (DMSO): λ_{max} = 388 nm.

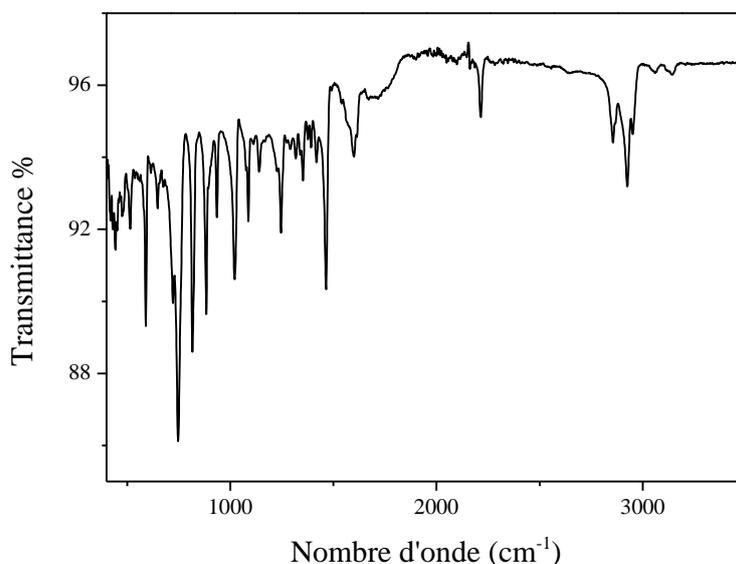


Figure 76: Spectre IR du 2,7-bis[(furan-2-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène (FPF).

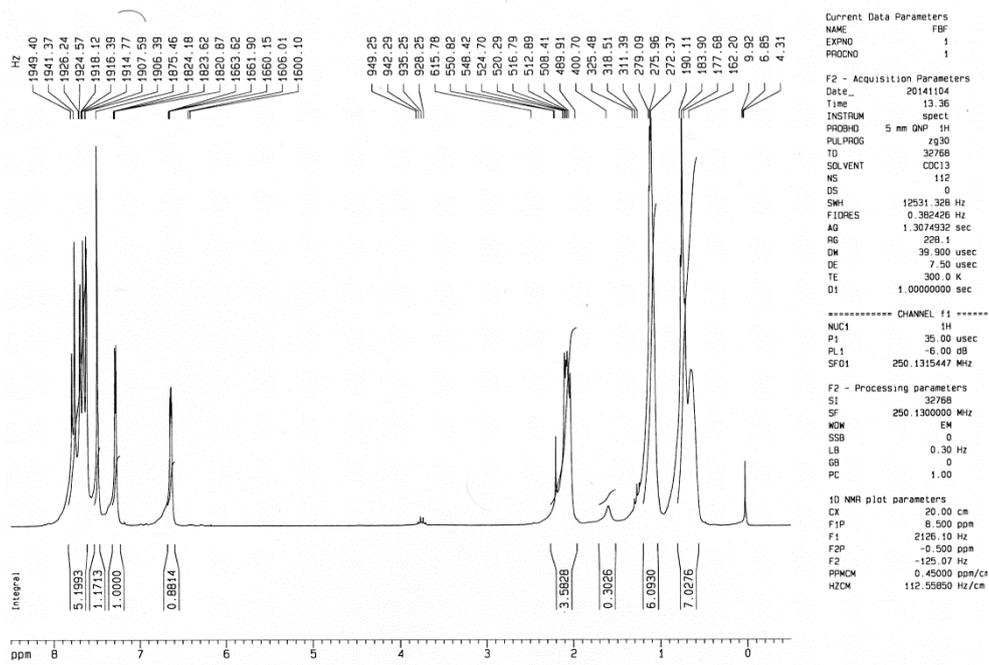


Figure 77: Spectre RMN ^1H du 2,7-bis[(furan-2-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène (FPF).

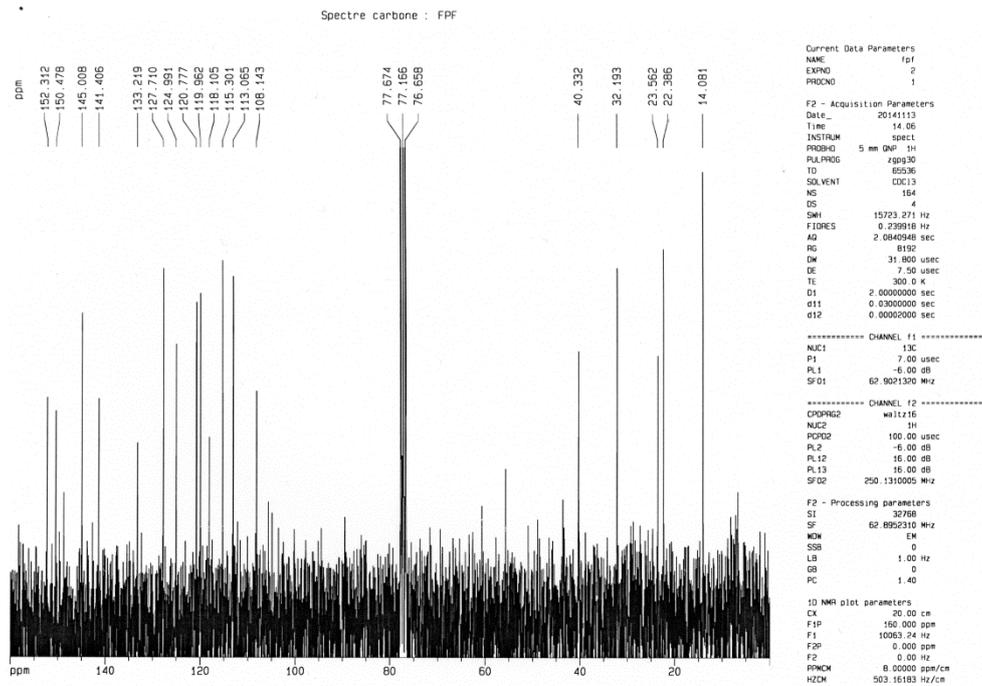


Figure 78: Spectre RMN ^{13}C du 2,7-bis[(furan-2-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène (FPF).

Résumé:

Le travail présenté dans ce manuscrit apporte une contribution à la synthèse de quatre polymères organiques conjugués à base du fluorène par voie électrochimique. Les quatre matériaux étudiés, le poly(2,7-bis[(thiën-2-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène) (PFPT), le poly(2,7-bis[(2,3-dihydrothiëno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène) (PFPE), le poly(2,7-bis[(3,5-dithiën-2-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène) (PFPBT), le poly(2,7-bis[(furan-2-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène) (PFPF), ont été synthétisés puis caractérisés par plusieurs techniques expérimentales telles que les spectroscopies infrarouge, UV-visible et photoluminescence. Les quatre polymères présentent de faibles valeurs de gap estimées à partir des niveaux énergétiques HOMO et LUMO. L'analyse des polymères par infrarouge confirme le phénomène de polymérisation et montre la présence du contre ion de l'électrolyte support.

Mots clés:

Polymères organiques conjugués, électropolymérisation, fluorène, photoluminescence.

Abstract:

This work is a contribution to electrochemical synthesis of four organic conjugated polymers. The four materials studied, poly(2,7-bis[(thien-2-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorene) (PFPT), poly(2,7-bis[(2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorene) (PFPE), poly(2,7-bis[(3,5-dithien-2-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorene) (PFPBT), le poly(2,7-bis[(furan-2-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorene) (PFPF), were synthesized and characterized by several experimental techniques such as infrared, UV-visible and photoluminescence. The four polymers present low gap values estimated from HOMO and LUMO energy levels. Infrared analysis confirms the polymerization and doping phenomenon.

Keywords:

Organic conjugated polymers, electropolymerization, fluorene, photoluminescence.

ملخص:

لقد قمنا من خلال هذا العمل باصطناع أربع بوليميرات عضوية ناقلة و ذلك باستعمال الطريقة الالكتروكيميائية، حيث قمنا بتحضير ودراسة المركبات التالية:

Le poly(2,7-bis[(thi n-2-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène) (PFPT), le poly(2,7-bis[(2,3-dihydrothi no[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène) (PFPE), le poly(2,7-bis[(3,5-dithi n-2-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène) (PFPBT), le poly(2,7-bis[(furan-2-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène) (PFPF).

لدراسة بنيتها التركيبية، استعملنا تقنيات متعددة منها مطيافية الأشعة تحت الحمراء، مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية بالإضافة إلى المطياف الضوئي. تتميز البوليميرات الأربعة بقيم فجوة منخفضة والتي تقدر انطلاقاً من قيم مستويات الطاقة HOMO و LUMO. إن عملية تحليل البوليميرات بواسطة الأشعة تحت الحمراء تؤكد ظاهرة البلمرة ووجود الأنيونات.

Résumé

Le travail présenté dans ce manuscrit apporte une contribution à la synthèse de quatre polymères organiques conjugués à base du fluorène par voie électrochimique. Les quatre matériaux étudiés, le poly(2,7-bis[(thiën-2-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène) (PFPT), le poly(2,7-bis[(2,3-dihydrothiëno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène) (PFPE), le poly(2,7-bis[(3,5-dithiën-2-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène) (PFPBT), le poly(2,7-bis[(furan-2-yl)cyanovinyl]-9,9-dipentylfluorène) (PFPF), ont été synthétisés puis caractérisés par plusieurs techniques expérimentales telles que les spectroscopies infrarouge, UV-visible et photoluminescence. Les quatre polymères présentent de faibles valeurs de gap estimées à partir des niveaux énergétiques HOMO et LUMO. L'analyse des polymères par infrarouge confirme le phénomène de polymérisation et montre la présence du contre ion de l'électrolyte support.

Mots clés:

Polymères organiques conjugués, électropolymérisation, fluorène, photoluminescence.