



**HAL**  
open science

# Nouveaux semi-conducteurs organiques à base de motifs furylène-vinylènes ou de systèmes condensés dérivés du benzofurane et du benzothiénothiophène

Charlotte Mallet

► **To cite this version:**

Charlotte Mallet. Nouveaux semi-conducteurs organiques à base de motifs furylène-vinylènes ou de systèmes condensés dérivés du benzofurane et du benzothiénothiophène. Chimie. Université d'Angers, 2010. Français. NNT: . tel-00575889

**HAL Id: tel-00575889**

**<https://theses.hal.science/tel-00575889>**

Submitted on 11 Mar 2011

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

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

---

---

# Nouveaux semi-conducteurs organiques à base de motifs furylène-vinylènes ou de systèmes condensés dérivés du benzofurane et du benzothiénothiophène

---

---

Thèse de Doctorat  
Spécialité : Chimie organique  
Ecole doctorale 3MPL

Présentée et soutenue publiquement  
le 10 Novembre 2010, à Angers  
par **Charlotte MALLET**

Devant le Jury ci-dessous :

M. Hissler	Professeur, Université de Rennes 1	Rapporteur
J-L. Pozzo	Professeur, Université de Bordeaux 1	Rapporteur
S. Legoupy	Chargé de Recherche CNRS, Angers	Examineur
J. Roncali	Directeur de Recherche CNRS, Angers	Examineur
W. Skene	Professeur, Université de Montréal	Examineur
V. Sol	Maître de Conférences, Université de Limoges	Examineur
P. Frère	Professeur, Université d'Angers	Directeur de thèse



<b>Introduction .....</b>	<b>- 1 -</b>
---------------------------	--------------

## **Chapitre 1 : Généralités sur les SCO : Exemples avec des systèmes conjugués du furane**

<b>Introduction.....</b>	<b>- 3 -</b>
<b>I) Les systèmes conjugués linéaires.....</b>	<b>- 4 -</b>
1) Caractère semi-conducteur à l'état neutre .....	- 4 -
2) Conduction à l'état oxydé .....	- 5 -
<b>II) Les composants opto-électroniques utilisant des semi-conducteurs organiques .....</b>	<b>- 6 -</b>
1) Les transistors organiques à effet de champ (OFETs) .....	- 6 -
2) Les Diodes électroluminescentes organiques (OLEDs).....	- 8 -
3) Les cellules solaires organiques (CSOs) .....	- 9 -
<b>III) Le furane dans les systèmes conjugués .....</b>	<b>- 12 -</b>
1) Les polymères conjugués à base de furane .....	- 13 -
a) Polyfurane .....	- 13 -
b) Polyfurylènevinylène .....	- 16 -
c) Polymères mixtes avec du furane.....	- 18 -
2) Les oligomères à base de furane.....	- 22 -
a) Oligofuranes .....	- 22 -
b) Oligomères mixtes furane-thiophène.....	- 24 -
c) Oligomères mixtes furane-phényles .....	- 25 -
3) Le furane comme espaceur $\pi$ conjugué dans des systèmes push-pull ou push-push .....	- 27 -
a) Système push-pull.....	- 27 -
b) Systèmes push-push dérivés du TTF .....	- 29 -
<b>Conclusion .....</b>	<b>- 30 -</b>
<b>Références .....</b>	<b>- 32 -</b>

## **Chapitre 2 : Synthèse et propriétés électroniques d'oligofurylène-vinylènes**

<b>Introduction : L'approche biomasse.....</b>	<b>- 36 -</b>
<b>Le furaldéhyde et le HMF comme matières premières renouvelables ?.....</b>	<b>- 36 -</b>
<b>A) Les furylène-vinylènes : De nouveaux semi-conducteurs organiques dérivés de la biomasse ? .....</b>	<b>- 38 -</b>
<b>I) Synthèse d'oligofurylène-vinylènes.....</b>	<b>- 38 -</b>
1) Synthèse des dialdéhydes .....	- 39 -
2) Synthèse des furylméthylphosphonates .....	- 41 -
3) Réaction de Wittig-Horner .....	- 43 -
<b>II) Synthèse d'oligo arylène-vinylènes mixtes thiophènes/furanes.....</b>	<b>- 45 -</b>
<b>III) Propriétés électroniques des furylène-vinylènes .....</b>	<b>- 46 -</b>
1) Propriétés optiques.....	- 46 -
a) UV/Visible .....	- 46 -
b) Fluorescence .....	- 49 -
2) Calculs théoriques .....	- 50 -
3) Propriétés électrochimiques .....	- 52 -
a) Voltampérométrie cyclique .....	- 52 -
b) Dosage oxydatif de F4 en présence de NOSbF <sub>6</sub> .....	- 56 -
<b>IV) Etude à l'état solide.....</b>	<b>- 57 -</b>
1) Analyse thermique .....	- 57 -
2) Caractérisation optique des films .....	- 59 -
3) Diffraction X des films .....	- 60 -
4) Microscopie à force atomique .....	- 63 -
5) Elaboration d'OFETs et mesure des mobilités .....	- 65 -
<b>B) Oligomères associant des groupements phényles et perfluorophényles.....</b>	<b>- 68 -</b>
<b>I) Synthèse et propriétés électroniques des dérivés vinyliques.....</b>	<b>- 69 -</b>
<b>II) Etude à l'état solide de C2 et élaboration d'OFETs .....</b>	<b>- 72 -</b>
<b>III) Systèmes conjugués furane-perfluorobenzènes connectés par des liaisons azométhines.....</b>	<b>- 73 -</b>
1) Synthèse.....	- 74 -
2) Propriétés électroniques .....	- 75 -

3) Structures RX et mise en évidence d'interactions perfluorophényle-furanes.....	- 77 -
a) Structures de N1 et N1' .....	- 79 -
b) Structure de N1F' .....	- 80 -
c) Structure de N1F .....	- 81 -
d) Structure de N2F .....	- 82 -
e) Surfaces de potentiel électrostatique de N1F et N2F .....	- 84 -

<b>Références .....</b>	<b>- 86 -</b>
-------------------------	---------------

### **Chapitre 3 : Synthèse et propriétés électroniques d'oligomères à base de motifs benzofurane et benzothiophène**

<b>Introduction : Les OFETs et les systèmes condensés.....</b>	<b>- 89 -</b>
<b>A) Oligomères incorporant le motif benzo[b]furane .....</b>	<b>- 93 -</b>
<b>I) Synthèse.....</b>	<b>- 93 -</b>
<b>II) Structure RX de BF-F .....</b>	<b>- 95 -</b>
<b>III) Calculs théoriques.....</b>	<b>- 95 -</b>
<b>IV) Propriétés optiques des oligobenzofuranes.....</b>	<b>- 97 -</b>
<b>V) Propriétés électrochimiques .....</b>	<b>- 99 -</b>
<b>VI) Etude à l'état solide.....</b>	<b>- 100 -</b>
1) ATG/DSC.....	- 100 -
2) Spectroscopie UV-Visible des films .....	- 101 -
3) OFETs .....	- 102 -
a) BF-T2 .....	- 103 -
b) BF-T .....	- 104 -
<b>B) Oligomères incorporant le motif benzothiophène .....</b>	<b>- 106 -</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>- 106 -</b>
<b>I) Synthèse.....</b>	<b>- 106 -</b>
1) Synthèse du benzothiophène.....	- 106 -
2) Synthèse d'oligomères à base du motif benzothiophène.....	- 107 -
<b>II) Propriétés optiques des oligomères.....</b>	<b>- 109 -</b>
<b>III) Calculs théoriques.....</b>	<b>- 110 -</b>
<b>IV) Propriétés électrochimiques .....</b>	<b>- 111 -</b>
<b>V) Etude à l'état solide.....</b>	<b>- 113 -</b>
1) ATG/DSC.....	- 113 -
2) UV Films .....	- 113 -
<b>VI) Elaboration d'OFETs et mesure des mobilités .....</b>	<b>- 116 -</b>
<b>Conclusion .....</b>	<b>- 117 -</b>
<b>C) Systèmes Donneur-Accepteur de type triades D-A-D construits autour du motif 3-alcoxy-4-cyanothiophène.....</b>	<b>- 118 -</b>
<b>Introduction.....</b>	<b>- 118 -</b>
<b>I) Synthèse .....</b>	<b>- 120 -</b>
1) Synthèse des dérivés 3-alcoxy-4-cyanothiophènes .....	- 120 -
2) Synthèse du dimère et des trimères.....	- 123 -
3) Oligomères dérivés d'alcoxycyanothiophènes terminés par des systèmes condensés .....	- 124 -
4) Structures RX.....	- 125 -
<b>II) Caractéristiques électroniques des oligomères.....</b>	<b>- 128 -</b>
1) Propriétés optiques .....	- 128 -
2) Propriétés électrochimiques .....	- 131 -
<b>Conclusion .....</b>	<b>- 134 -</b>
<b>Références .....</b>	<b>- 136 -</b>
<b>Conclusion .....</b>	<b>- 139 -</b>
<b>Annexe expérimentale .....</b>	<b>- 141 -</b>

## Introduction

Les semi-conducteurs organiques (SCO) dérivés de systèmes conjugués sont à la base du développement de l'électronique plastique. Cet axe de recherche pluridisciplinaire initié par les travaux sur les polymères conducteurs vers la fin des années 1970, est actuellement motivé par les possibilités de construire des composants optoélectroniques à faible coût sur des supports souples comme des films polymères. Les nombreuses applications concernent les systèmes d'affichage avec les diodes électroluminescentes, la microélectronique avec les transistors à effet de champ et la conversion de l'énergie solaire avec les cellules photovoltaïques.

Les propriétés électroniques des SCO (polymères et oligomères conjugués) ont pour origine une délocalisation d'électrons pi sur un grand nombre d'unités récurrentes. En fonction des applications recherchées les matériaux dérivés des SCO doivent satisfaire à des exigences bien précises, ce qui nécessite l'optimisation de certaines de leurs propriétés spécifiques comme la mobilité des porteurs de charges, les potentiels d'oxydation et de réduction, l'adaptation aux spectres solaires ou une luminescence efficace. La plupart de ces propriétés dépendent plus ou moins de l'écart HOMO-LUMO de la molécule qui est directement reliés à la structure du système conjugué. Actuellement les structures développées se regroupent essentiellement autour de systèmes polyaromatiques comme des oligoacènes ou des polymères ou oligomères construits à partir de cycles benzènes ou des hétérocycles comme le pyrrole ou le thiophène. Plusieurs groupes de recherches explorent également la possibilité d'utiliser de nouveaux systèmes aromatiques comme le sélénophène, le phosphole et le furane pour profiter des propriétés spécifiques de ces hétérocycles.

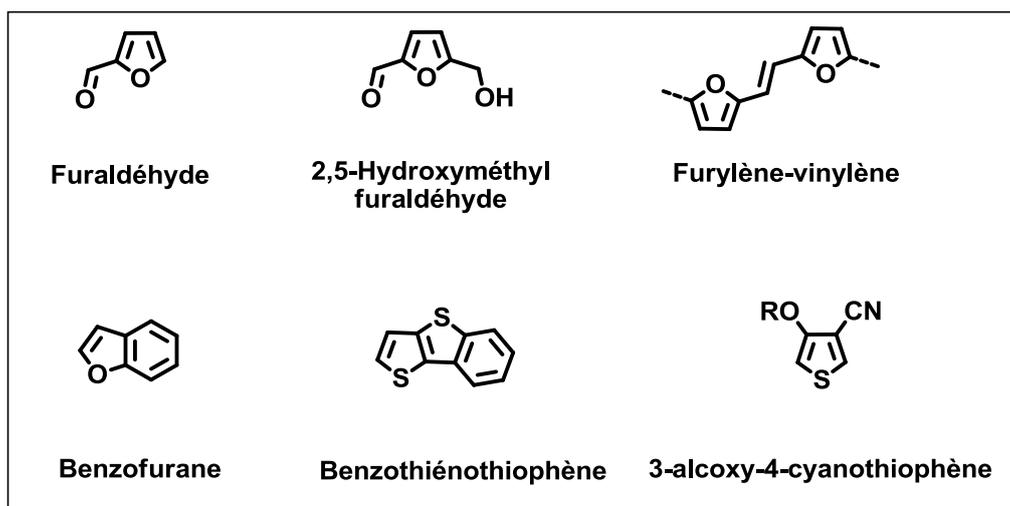
Dans le contexte actuel d'une augmentation du prix du pétrole, la recherche de nouvelles matières premières renouvelables issues de la biomasse, qui pourraient se substituer aux produits pétroliers, pour l'élaboration de nouveaux matériaux rentre dans le cadre du développement durable. Les dérivés du furane qui peuvent être produits en assez grande quantité par transformation des sucres ou dégradation de déchets végétaux font actuellement l'objet d'un regain d'intérêt pour le développement de polymères ou de biocarburants dits de deuxième génération. Par contre l'utilisation du furane pour l'élaboration de SCO est actuellement peu développée.

Dans ce contexte les travaux réalisés au cours de ma thèse ont consisté à la préparation de SCO en utilisant des dérivés du furane. Trois familles de composés ont ainsi été préparées puis leurs propriétés électroniques étudiées.

Après un rappel sur les propriétés générales des systèmes conjugués linéaires et sur le principe de fonctionnement des composants optoélectroniques, le premier chapitre présentera les différents types de polymères ou oligomères conjugués insérant des furanes décrits dans la littérature.

Le second chapitre concernera la synthèse et la caractérisation d'oligomères obtenus à partir du furaldéhyde et de l'hydroxyméthylfuraldéhyde. La synthèse d'oligo-furylène-vinylènes et de systèmes mixtes insérant des unités thiophènes, benzènes et pentafluorobenzènes, puis l'étude des propriétés électroniques et l'obtention de transistors à effet de champ avec ces composés, seront présentés.

Le troisième chapitre sera consacré aux oligomères obtenus à partir du benzofurane (**BF**) et du benzothiénothiophène (**BTT**). Une première série de composés visant des applications pour les transistors a été préparée et les dispositifs ont été fabriqués au laboratoire ou à Marseille dans le cadre d'une collaboration avec le Dr Christine Videlot-Ackermann. Nous nous sommes aussi intéressés à la synthèse de triades donneur-accepteurs de type D-A-D en utilisant les unités **BF** et **BTT** comme groupements donneurs et le motif 3-alcoxy-4-cyanothiophène comme accepteur.



## **CHAPITRE 1**

### **Généralités sur les SCO : Exemples de systèmes conjugués dérivés du furane**

## Introduction

En 1977, Heeger,<sup>1</sup> MacDiarmid<sup>2</sup> et Shirakawa<sup>3\*</sup> découvrent la conduction de type métallique dans le polyacétylène (PA) à l'état dopé.<sup>4</sup> Cette découverte marque le début d'un nouveau courant de recherche pluridisciplinaire sur les systèmes conjugués linéaires (SCL) pour aboutir aujourd'hui au développement de l'électronique plastique.

En raison de l'instabilité du **PA** de nombreux autres systèmes conjugués plus stables associant des unités aromatiques comme le benzène, le pyrrole ou le thiophène ont été élaborés. Parmi les familles les plus connues, on peut citer le polyparaphénylène-vinylène (PPV), le polyaniline (PANI)<sup>5</sup>, le polypyrrole (PPy)<sup>6</sup> et le polythiophène (PT).<sup>7,8</sup>

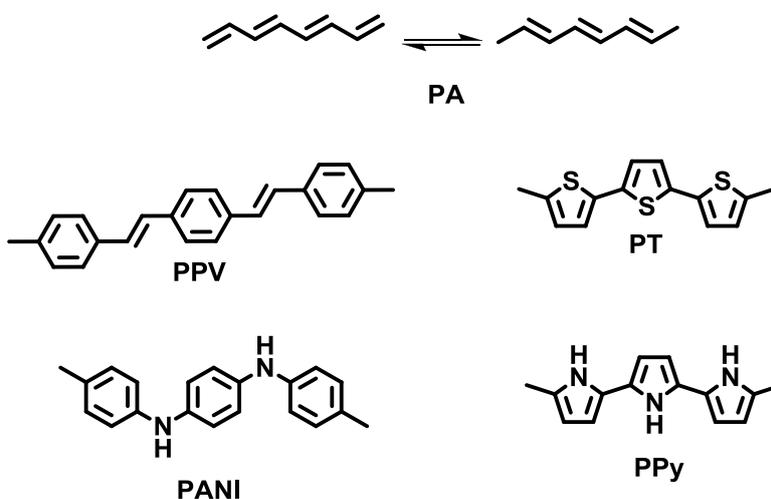


Schéma 1-1

Dans un premier temps les recherches étaient orientées vers l'état conducteur des polymères à l'état dopé et ont permis certaines avancées dans des domaines d'application comme la réalisation d'électrodes pour les batteries,<sup>9</sup> des dispositifs électrochromes,<sup>10-12</sup> ou encore les revêtements antistatiques.<sup>13</sup>

Parallèlement au développement des propriétés conductrices des polymères dopés, les propriétés de semi-conducteur des SCL à l'état neutre, oligomères ou polymères, suscitent un très fort intérêt de la communauté scientifique et constituent la base de l'électronique plastique.<sup>14</sup> L'intérêt accru des semi-conducteurs organiques est lié aux applications dans les domaines de l'affichage (diodes électroluminescentes),<sup>15</sup> de l'éclairage basse tension (émission de lumière blanche),<sup>16</sup> de la microélectronique (transistors à effet de champ)<sup>17</sup> ou encore de la conversion de l'énergie solaire (cellules photovoltaïques).<sup>18,19</sup>

\* Heeger, MacDiarmid et Shirakawa ont reçu le prix Nobel de chimie en 2000 pour leurs travaux sur le PA

Le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) constitue un exemple intéressant de polymère conducteur qui fait le lien entre les travaux sur la conduction des PC et ceux actuels sur les cellules photovoltaïques et les OLEDs. La société Bayer a montré que le PEDOT dopé p, associé au poly(styrène-acide sulfonique) (PSS) permet l'élaboration de film de PEDOT/PSS présentant une bonne conductivité ( $10 \text{ S.cm}^{-1}$ ), une grande transmissivité de la lumière et une excellente stabilité. C'est le premier conducteur organique fabriqué à la tonne, à avoir de réelles applications industrielles. Sa première utilisation concernait la préparation de films protecteurs antistatiques et maintenant il est très utilisé comme modificateur de surface et injecteur de trou dans les OLED et les cellules photovoltaïques.<sup>20</sup>

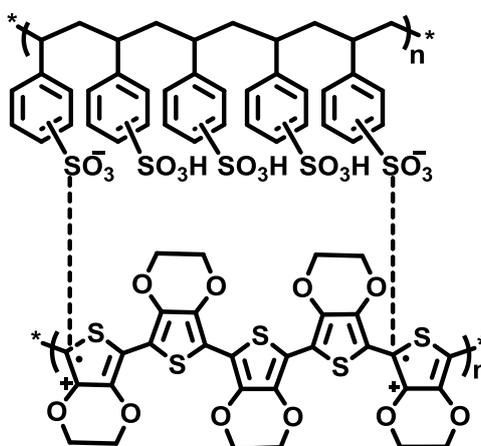


Schéma 1-2: Structure du PEDOT/PSS

## I) Les systèmes conjugués linéaires

Un système d'électrons  $\pi$  délocalisés sur un grand nombre d'unités monomères forme un système conjugué linéaire. Il peut être plus ou moins étendu sous forme d'un système monodisperse (oligomère) ou polydispense (polymère) et constitue le point commun entre les polymères conducteurs et les semi-conducteurs organiques (SCO).

### 1) Caractère semi-conducteur à l'état neutre

Dans le cas idéal d'une délocalisation électronique  $\pi$  parfaite le long d'un SCL très étendu, toutes les distances carbone-carbone auraient la même longueur et le système devrait présenter un caractère métallique du fait d'un rapprochement des bandes de valence et de conduction. Cependant les travaux théoriques de Peierls<sup>21</sup> sur les systèmes fortement monodimensionnels comme les PC ont montré que le couplage de l'onde électronique avec les vibrations du squelette carboné conduit à une localisation des électrons  $\pi$  et à l'ouverture d'une bande interdite appelée gap. A l'état neutre, les SCL présentent des gaps souvent

supérieurs à 1,5 eV caractéristiques des semi-conducteurs.<sup>22,23</sup> L'alternance entre simples et doubles liaisons est caractérisée par une différence de longueur (BLA\*) plus ou moins importante qui permet d'apprécier la délocalisation effective des électrons  $\pi$  le long du système conjugué. Ainsi, le BLA des systèmes polyaromatiques est supérieur à celui des systèmes polyéniques, indiquant une moins bonne conjugaison effective.<sup>23,24</sup> L'état fondamental de tels systèmes peut être décrit par deux structures mésomères limites **A** et **B**. La forme quinoïde **B** présenterait un gap plus faible que **A** mais s'avère moins favorable que la forme **A** qui est stabilisée par le caractère aromatique des hétérocycles.<sup>25</sup>

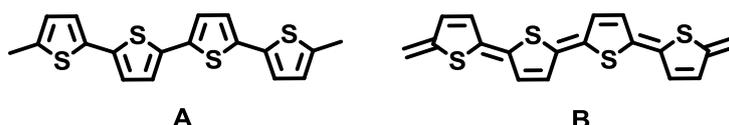


Schéma 1-3

## 2) Conduction à l'état oxydé

Dans le cas des systèmes polyaromatiques comme le polythiophène, le dopage p correspond à une oxydation et conduit à la formation d'un radical cation délocalisé sur plusieurs motifs thiophènes qui adoptent une structure quinoïde. La déformation géométrique induite crée deux niveaux d'énergie dans la bande interdite, l'un liant, l'autre anti liant.<sup>26</sup> A plus fort taux de dopage, les radicaux cations se combinent pour former des dications.

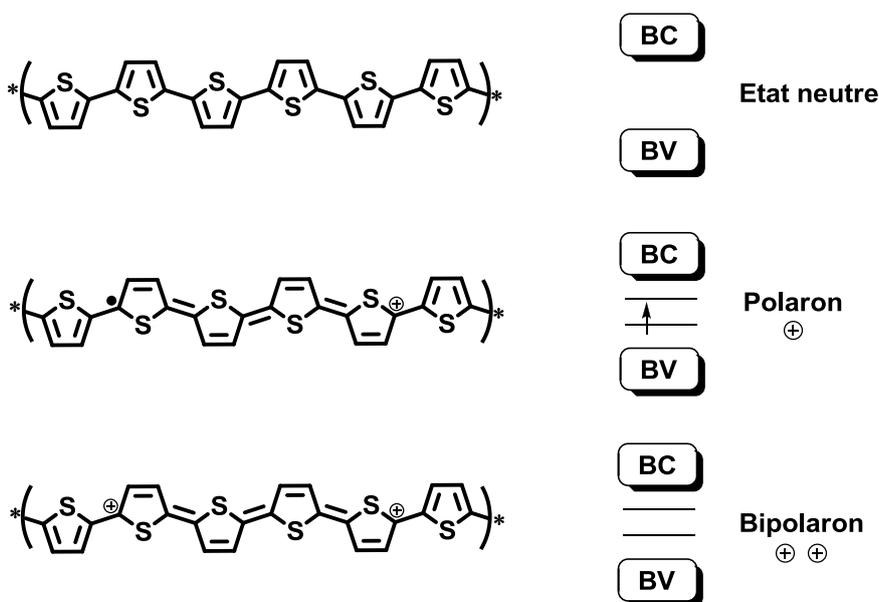


Schéma 1-4

\* Bond Length Alternation

Ces trois espèces peuvent être différenciées par leur spectre d'absorption électronique en solution ou à l'état solide.<sup>27</sup> La forme neutre présente une bande d'absorption souvent dans le visible correspondant à une transition électronique entre les niveaux de la HOMO et de la LUMO (BV à BC à l'état solide). Comme indiqué sur la Figure 1-1, le radical cation présente deux bandes caractéristiques, une dans le proche infra-rouge (1) et une dans le visible (2). La première correspond à la transition HOMO-1/HOMO. La seconde, plus intense se trouve dans le visible, elle est liée à la transition HOMO/LUMO. Le dication quant à lui présente une seule bande d'absorption qui se trouve généralement à une longueur d'onde située entre celle de l'état neutre et la bande la plus intense du radical cation.

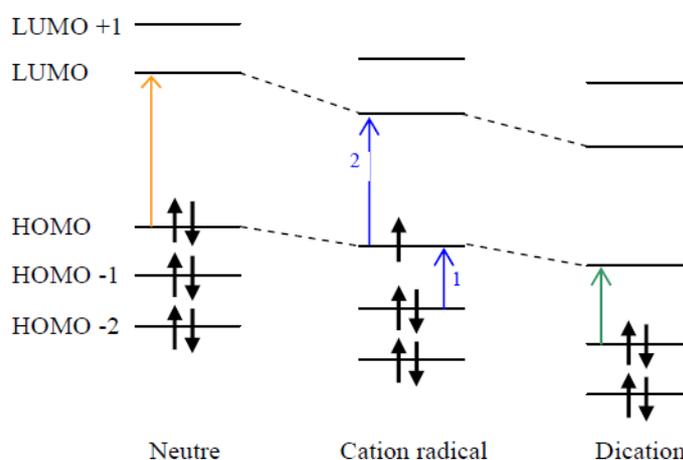


Figure 1-1: Transitions électroniques en fonction des états d'oxydation pour un SCL en solution<sup>27</sup>

## II) Les composants opto-électroniques utilisant des semi-conducteurs organiques

### 1) Les transistors organiques à effet de champ (OFETs)

Depuis plus d'une vingtaine d'année, les recherches sur les transistors organiques (OFETs) utilisant des SCO se sont intensifiées. A l'inverse de leurs analogues en silicium, les SCO peuvent être déposés sous forme de films minces sur des supports flexibles par sublimation, ou par des procédés d'impressions de types jet d'encre ou Offset à partir des produits solution.<sup>28</sup> Bien que plus lents que les semi-conducteurs minéraux, les OFETs offrent des performances suffisantes pour la réalisation de circuit intégrés, de dispositifs pour l'affichage (écrans plats) ou encore en micro-électronique.

Les transistors sont des composants électroniques fondamentaux dans les circuits électroniques modernes. Ils sont utilisés comme amplificateurs ou comme interrupteurs. Le

changement de conductivité d'un SCO lorsqu'on lui applique un champ électrique est appelé effet de champ. Le champ électrique est appliqué au dispositif via la grille. Le transistor est constitué de trois électrodes, en plus de la grille les deux autres souvent en or sont appelées drain et source.

Les transistors à effet de champ peuvent être construits en deux modes dits « Top-Contact » ou « Bottom-Contact » (Figure 1-2). La fabrication d'un OFET nécessite trois étapes. D'abord, le dépôt d'un isolant sur un substrat conducteur ou bien la croissance thermique d'une couche de SiO<sub>2</sub> sur un substrat de silicium dopé, servira de contact de grille. Puis, en mode Top-Contact, le film organique est formé par sublimation ou par spin-coating et les électrodes d'or sont déposées par évaporation sous vide. En mode Bottom-Contact, les électrodes sont d'abord évaporées puis le film organique est déposé le plus souvent par drop casting ou spin-coating.

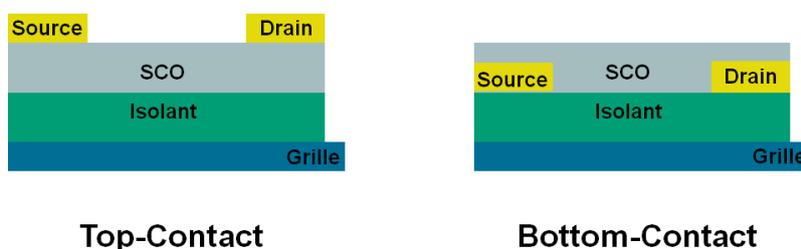


Figure 1-2: Les deux principaux types de structures d'OFETs

L'application d'une tension de grille  $V_G$  entre la source et la grille crée une accumulation de charges à l'interface SC/isolant. Cette couche dite « dopée » est appelé canal conducteur et va permettre le passage d'un courant  $I_D$  à travers ce canal après l'application d'une tension  $V_D$  entre les deux électrodes. Le dispositif obtenu permet de moduler le courant  $I_D$  en fonction du nombre de porteurs de charge créé par la tension  $V_D$ . Si aucun potentiel n'est appliqué à la grille, le matériau reste isolant. Sinon, on distingue deux régimes de fonctionnement :

- Le régime linéaire où le courant drain/source varie linéairement avec la tension drain/source.
- Le régime de saturation est atteint lorsque la tension drain/source ne permet plus l'accumulation de charges.

Selon la nature des porteurs de charges majoritaires, le matériau semi-conducteur peut être de type p ou de type n. La caractérisation d'un OFET donne accès à deux propriétés importantes :

- La mobilité de porteurs de charges ( $\mu$ ) qui renseigne sur la vitesse de « switching » du transistor
- Le rapport  $I_{on}/I_{off}$  qui détermine ses performances potentielles.

Dans un film à base de molécules conjuguées, trois types de transports influencent la mobilité des porteurs de charge (Figure 1-3) : le transport intramoléculaire (flèche blanche), le transport intermoléculaire (flèche noire) et le transport entre domaines (flèche orange). Comme le transport de charge s'effectue parallèlement au support, l'organisation des molécules sur le substrat et l'intensité des interactions intermoléculaires sont déterminantes.

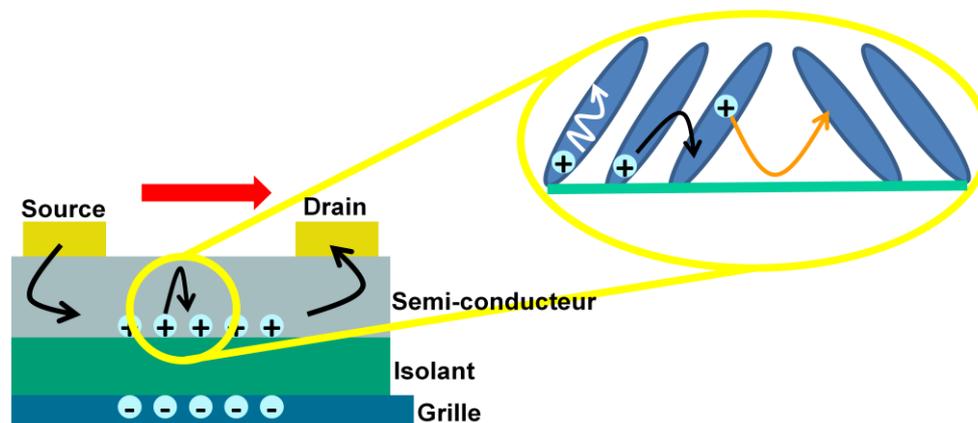


Figure 1-3: Structure et fonctionnement d'un OFET. Les différents modes de transports sont présentés par des flèches de couleurs

## 2) Les Diodes électroluminescentes organiques (OLEDs)

Les composants électroniques organiques les plus développés sont sans conteste les OLEDs. Le premier brevet est déposé en 1987 par la société Kodak et la première application commerciale est apparue vers 1997.

La technologie OLED est utilisée pour l'affichage dans le domaine des écrans plats et son utilisation comme panneau d'éclairage est actuellement en vogue. En raison des propriétés des matériaux utilisés pour les concevoir, les OLEDs possèdent des avantages intéressants par rapport à la technologie dominante des afficheurs à cristaux liquides (LCD). En effet les propriétés électroluminescentes des OLEDs ne nécessitent pas de rétro-éclairage. De plus ces écrans économes en énergie, présentent d'excellents contrastes et luminosité pour une épaisseur moindre. La flexibilité de ces matériaux offre aussi la possibilité de réaliser des écrans souples et ainsi de les intégrer sur des supports très variés comme les plastiques ou certains tissus.

Une diode électroluminescente organique est un composant qui permet de produire de la lumière. La structure de base d'une OLED consiste en la superposition de plusieurs couches de matériaux organiques entre une cathode constituée d'un matériau électro-donneur tel que le calcium ou l'aluminium et une anode qui doit être transparente, le plus souvent formée d'oxyde d'indium-étain (ITO) recouvert d'une couche de PEDOT-PSS.

En appliquant une tension électrique appropriée aux bornes des électrodes, les électrons sont injectés par la cathode et les trous par l'anode dans la couche organique. Ces derniers vont migrer dans le matériau pour se recombiner de manière radiative et engendrer l'émission d'un photon à travers l'électrode transparente.

Le but de la recherche sur les OLEDs est d'optimiser cette recombinaison. Pour cela, il faut en théorie que la couche émettrice reçoive un nombre de trous égal au nombre d'électrons. Cet équilibre est cependant difficile à atteindre dans un matériau organique puisque la mobilité des électrons et des trous sont très différentes.

Notons que la longueur d'onde de la lumière émise lors de la dernière étape dépend de la différence HOMO-LUMO des fluorophores organiques. L'existence de la fluorescence est liée à la nature des interactions  $\pi$ - $\pi$  intermoléculaires. Les recouvrements orbitaux  $\pi$  trop importants sont souvent à l'origine d'une extinction de la fluorescence mais un minimum d'interactions intermoléculaires est quand même indispensable au processus de transport de charge qui se caractérise par la mobilité des porteurs de charges.

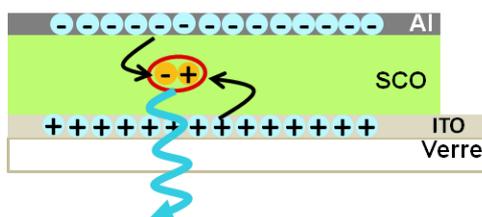


Figure 1-4: Structure et fonctionnement d'une OLED

### 3) Les cellules solaires organiques (CSOs)

Une cellule solaire photovoltaïque est un composant électronique qui, exposé à la lumière, produit de l'électricité. Le phénomène de conversion de l'énergie solaire en énergie électrique est appelé effet photovoltaïque. Les CSOs les plus performantes sont basées sur des hétéro-jonctions entre des molécules ou des polymères donneurs et accepteurs d'électrons. Le fonctionnement d'une CSO peut être vu à l'inverse de celui d'une OLED.<sup>29</sup> L'absorption d'un photon à travers une électrode conduit à la formation d'un exciton qui sous l'effet d'un champ électrique va se dissocier pour produire un électron et un trou. Le principe de la conversion photovoltaïque dans les CSOs est illustré Figure 1-5.

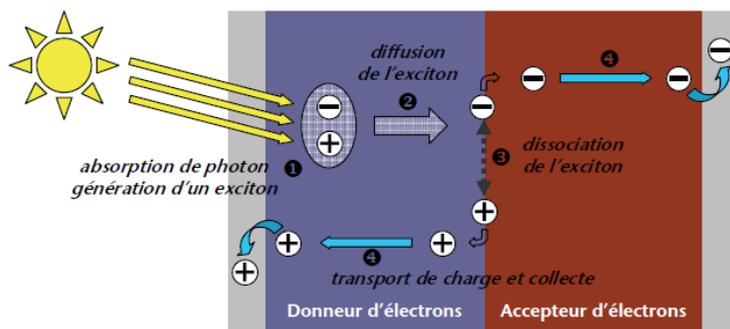


Figure 1-5: Structure et fonctionnement d'une CSO<sup>30</sup>

Il faut intervenir plusieurs étapes :

- D'abord l'absorption de photon et la génération d'excitons (❶) : Les photons incidents sont absorbés par le matériau de la couche active ce qui provoque le passage d'un électron de l'état fondamental à l'état excité. Le photon absorbé permet la création d'un exciton qu'on peut considérer comme une paire électron-trou.
- Puis il y a diffusion de l'exciton (❷) dans le matériau jusqu'à l'interface entre le matériau donneur et accepteur. Notons que la durée de vie d'un exciton est variable d'un matériau à l'autre et que beaucoup se recombinent.
- La dissociation de l'exciton (❸) en charges libres nécessite un champ électrique qui peut être obtenu soit en appliquant une tension électrique soit grâce à la différence de potentiel à l'interface des matériaux donneur et accepteur. Donc si l'exciton atteint cette interface, il se dissocie.
- Les charges alors libérées migrent à travers le matériau actif (❹). Une fois qu'elles ont atteint les électrodes, elles sont collectées et génèrent ainsi un courant électrique. La mobilité des porteurs de charges est encore une fois un paramètre important pour avoir une bonne efficacité du dispositif.

Pour chaque dispositif photovoltaïque, la caractéristique densité de courant-tension  $J=f(V)$  est enregistrée dans l'obscurité et sous éclairage grâce à un simulateur solaire. Dans l'obscurité la cellule se comporte comme une diode c'est-à-dire qu'il n'y a pas de courant mais si on applique une certaine tension, celui-ci augmente légèrement. Sous éclairage, des photons sont absorbés dans le matériau actif et le processus de conversion a lieu. Les courbes de densité de courant en fonction de la tension  $J=f(V)$  permettent de déterminer les paramètres suivant :

- $V_{oc}$  : tension en circuit ouvert à courant nul
- $J_{sc}$  : densité de courant de court-circuit à tension nulle
- $V_{max}$  et  $J_{max}$  : la tension et le courant correspondant à la puissance maximum susceptible d'être fournie par la cellule :  $P_{max}=J_{max} \times V_{max}$

- **FF** : le facteur de forme (ou facteur de remplissage) correspondant au rapport des aires des deux rectangles représentés sur la Figure 1-6 et qui permet d'évaluer la qualité de la caractéristique  $J=f(V)$
- $\eta$  : le rendement de conversion photovoltaïque qui s'exprime par le rapport entre la puissance délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente ( $P_i$ ).

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

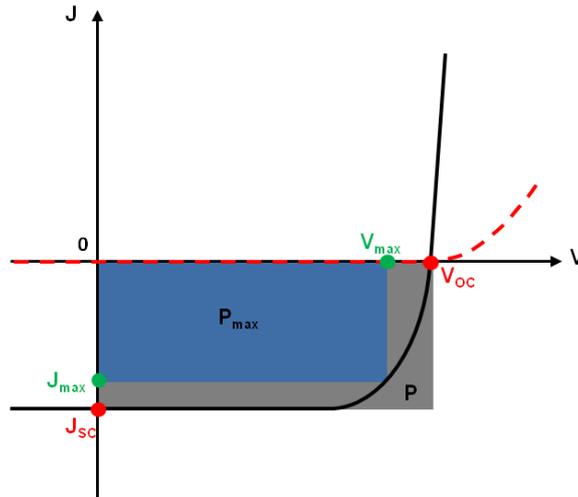


Figure 1-6: Caractéristiques  $J=f(V)$  d'une SCO (en rouge dans l'obscurité et en noir sous éclairage)

Il existe trois structures de cellules de type hétérojonction : les cellules à colorants aussi appelées cellules de Grätzel,<sup>31,32</sup> les cellules bicouches et les cellules de type réseaux interpénétrés.<sup>33</sup> Les deux dernières sont présentés Figure 1-7.

Dans les cellules bicouches, le matériau donneur et le matériau accepteur d'électrons sont déposés en deux couches distinctes. Ce système possède une surface de contact limitée entre le donneur et l'accepteur. Ceci limite le nombre d'électrons dissociés et donc la densité de courant maximum du dispositif.

Une cellule de type réseaux interpénétrés possède une couche de SCO contenant à la fois le donneur et l'accepteur. La surface de contact entre les deux matériaux est alors plus étendue. De ce fait, la quasi-totalité des excitons peut potentiellement se dissocier. Ce type de SCO permet d'augmenter les rendements de conversions des dispositifs.

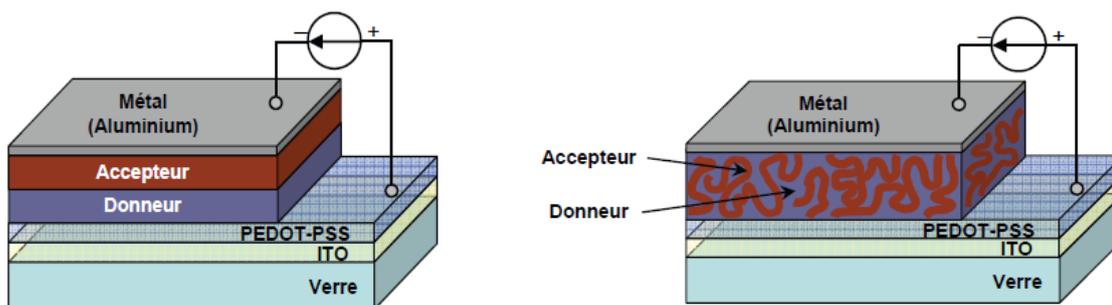


Figure 1-7: Les deux principaux types de structures de CSOs

### III) Le furane dans les systèmes conjugués

Le furane est un des représentants des hétérocycles aromatiques pentagonaux contenant un hétéroatome. Cette famille est constituée également du thiophène, du sélénophène et du tellurophène lorsque l'hétéroatome appartient à la famille des chalcogènes, ainsi que du pyrrole et du phosphole avec un hétéroatome de la colonne de l'azote (Schéma 1-5). Tous ces hétérocycles possèdent un caractère plus ou moins aromatique provenant de la délocalisation d'un sextet d'électrons  $\pi$  dont deux proviennent de l'hétéroatome. Par comparaison au thiophène ( $E_r = 120 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) et au pyrrole ( $E_r = 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), le furane avec une énergie de résonance  $E_r = 65 \text{ kJ.mol}^{-1}$  possède le plus faible caractère aromatique.<sup>34</sup> Ceci lui confère un caractère de diène plus important comme démontré par sa bonne réactivité dans les réactions de Diels-Alder<sup>35</sup> mais également une plus grande fragilité du cycle qui s'ouvre assez facilement en milieu acide ou par photo-oxydation en présence de dioxygène.<sup>36</sup>



Schéma 1-5 : Hétérocycles pentagonaux avec un hétéroatome

Pour remédier à l'instabilité du polyacétylène d'autres systèmes conjugués plus stables à base de cycles aromatiques ont été développés. Cependant l'insertion de systèmes fortement aromatique comme le benzène aura tendance à limiter la délocalisation des électrons  $\pi$  le long du système conjugué. Les hétérocycles aromatiques avec un caractère aromatique inférieur à celui du benzène représentent un bon compromis entre des propriétés électroniques pertinentes pour le développement de conducteurs ou semi-conducteurs organiques et une bonne stabilité.<sup>24</sup> La moindre aromaticité du furane par rapport au thiophène et au pyrrole devrait également permettre une meilleure délocalisation des électrons  $\pi$ .

En raison de leur grande versatilité structurale, les dérivés du thiophène font l'objet depuis plus de trente ans d'une attention particulière et de nombreuses revues leurs ont été consacrées.<sup>37-40</sup> Les travaux impliquant des polymères ou oligomères à base de thiophène ont suivi l'évolution des recherches sur les systèmes conjugués que ce soit pour le développement des polymères conducteurs<sup>41,42</sup> dès les années 1970 ou plus récemment pour l'électronique moléculaire et l'électronique organique avec la conception de semi-conducteurs organiques.<sup>43</sup> Les polypyrroles ont également été très étudiés en tant que polymères conducteurs et actuellement ils font toujours l'objet de nombreuses recherches pour le développement d'électrodes modifiées pour des applications comme senseurs.<sup>44,45</sup> Par comparaison avec le thiophène et le pyrrole, les dérivés du sélénophène, du tellurophène, du phosphole et du furane ont été moins utilisés dans le développement des semi-conducteurs organiques. On peut noter que des polysélénophènes ont été décrits par Bendikov<sup>46-48</sup> et Skabara<sup>49,50</sup> pour des applications dans des OFETs et que récemment les propriétés électroniques du poly(3,4-éthylènedioxytellurophène) ont été étudiées par Bendikov.<sup>51</sup> Quant aux phospholes des travaux récents de Réau et *coll.* ont montré que des noyaux phospholes substitués pouvaient être introduits dans des systèmes conjugués en apportant des propriétés spécifiques en particulier pour le développement d'OLEDs.<sup>52-55</sup> Concernant le polyfurane (PF), une revue de Gonzales-Tejera et *coll.*<sup>56</sup> compare les propriétés structurales et physiques des polymères obtenus selon divers protocoles tandis que Gandini et Belgacem dans une revue volumineuse consacrée au furane dans les polymères donnent quelques exemples de polymères conjugués contenant le cycle furane.<sup>57</sup>

## 1) Les polymères conjugués à base de furane

### a) Polyfurane

La première tentative d'obtention du polyfurane par électropolymérisation a été publiée en 1982 par Tourillon et Garnier.<sup>8</sup> La qualité du matériau était relativement décevante même si une conductivité électrique d'une dizaine de S/cm était annoncée pour l'état oxydé. Rapidement plusieurs publications sont parues sans réellement démontrer la formation d'un polymère conjugué bien caractérisé. Les différents essais faisaient varier la nature du sel de fond, du solvant utilisé anhydre ou en présence d'eau, et des électrodes. Tous ces différents protocoles expérimentaux sont rassemblés dans la revue de Gonzales-Tereja et *coll.*<sup>56</sup> D'une façon générale, l'électropolymérisation du furane nécessite de travailler à des potentiels assez élevés compris entre 1,8 et 2,5 V/ECS pour observer la formation d'un film de

polymère. Le polymère croît directement sur l'électrode selon le mécanisme ECC décrit sur le Schéma 1-6.

Lors de la première étape électrochimique (E), le monomère est oxydé en radical cation par application à l'anode d'un potentiel au moins égal à celui de l'oxydation du monomère. La seconde étape (C) consiste en un couplage de deux radicaux pour former un dimère chargé (+II) qui évolue rapidement en dimère neutre (C) par perte de deux protons. Cette seconde étape chimique est favorisée par l'aromatisation du système. Le dimère ainsi formé est plus facilement oxydable et il génère immédiatement le radical cation qui va permettre la poursuite de la polymérisation par une succession d'étapes chimiques et électrochimiques. Des problèmes de suroxydation des noyaux furanes avec formation de différents défauts de structure (Schéma 1-7) conduisant à une rupture de la conjugaison sont souvent invoqués pour justifier les faibles performances des matériaux obtenus.<sup>58</sup>

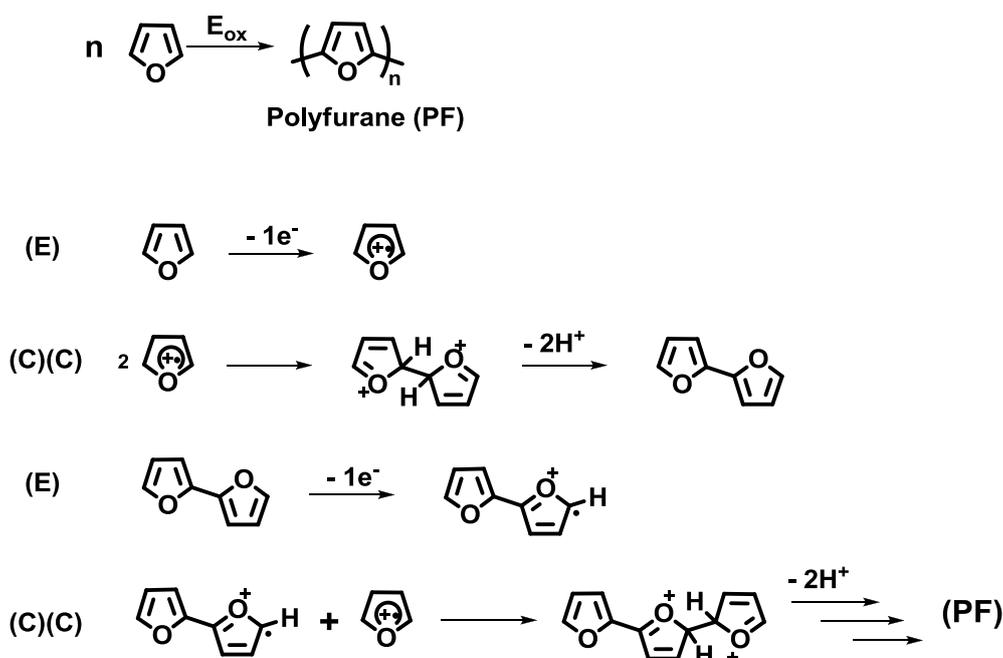


Schéma 1-6: Mécanisme ECC de l'électropolymérisation du furane

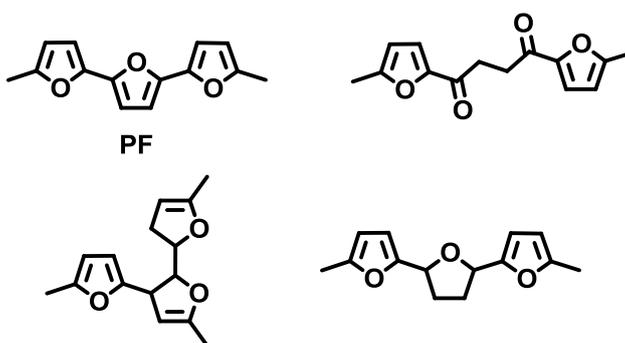


Schéma 1-7: Défauts de structure souvent invoqués dans les polyfuranes

Zotti et *coll.* ont également décrit la formation du polyfurane par électroréduction du 2,5-dibromofurane en présence de deux équivalents de  $\text{Ni}(\text{bipy})_3^{2+}$  (Schéma 1-8).<sup>59</sup> Le polymère ainsi obtenu présente un  $\lambda_{\text{max}}=420$  nm, un potentiel d'oxydation de 0,45 V/ECS et une conductivité après dopage avec  $\text{AsF}_5$  de  $10^{-3}$  S  $\text{cm}^{-1}$ .

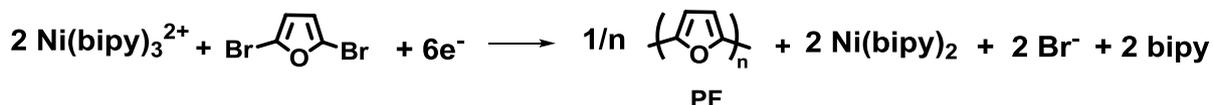


Schéma 1-8

Pour résoudre le problème lié à la suroxydation du furane, Kanadzidis et *coll.* en 1993 ont utilisé le terfurane (**A1**) comme monomère.<sup>60</sup> En opérant à un potentiel de 0,75 V/ECS, des films de bonnes qualités ont été obtenus (Schéma 1-9). Cependant les polymères présentaient toujours une certaine instabilité due à des ouvertures de cycles en particulier à l'état dopé. La réponse électrochimique du film de **PF** ainsi obtenu montre une vague d'oxydation bien définie avec un potentiel d'oxydation à 0,34 V/ECS. Le polymère a une couleur orange avec une bande d'absorption à 468 nm et un gap de 2,35 eV compris entre celui du polythiophène (2,0 eV) et du polypyrrole (3,2 eV). A l'état oxydé, il présente deux bandes d'absorption à 775 nm et 2200 nm attribuées à la formation d'un bipolaron. L'électropolymérisation d'oligofuranes contenant de quatre à sept cycles furanes a récemment été rapportée par Bendikov et *coll.*<sup>61</sup> Cependant aucune étude complète des films n'est reportée. Seul un voltammogramme d'un polymère montrant une vague d'oxydation réversible avec un pic vers 0,7 V/ECS est présenté.

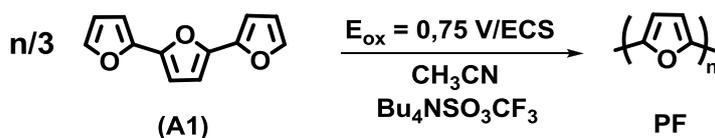


Schéma 1-9

La synthèse d'un poly(3-alkylfurane) régio-régulier a été décrite par Curtiss et *coll.* en 2001.<sup>62</sup> En utilisant la méthode de Riecke<sup>63</sup> via un organozincate (Schéma 1-10), ils ont obtenu un polymère HT à 95 %. Le spectre d'absorption du polymère en solution présente deux maxima à 466 et 493 nm et un épaulement à 537 nm. Le spectre du film présente une structure fine vibronique bien définie avec deux maxima à 496 et 537 nm. Des films du polymère montrent une vague d'oxydation réversible pour un potentiel de 0,32 V/ECS qui est beaucoup plus faible que celui observé pour du poly(3-octylthiophène) HT (0,64 V/ECS). Le polyoctylfurane montre une stabilité sous atmosphère inerte jusqu'à 320 °C par contre il

soufre d'une oxydation à l'air à partir de 150°C et d'une sensibilité à la lumière même à température ambiante.

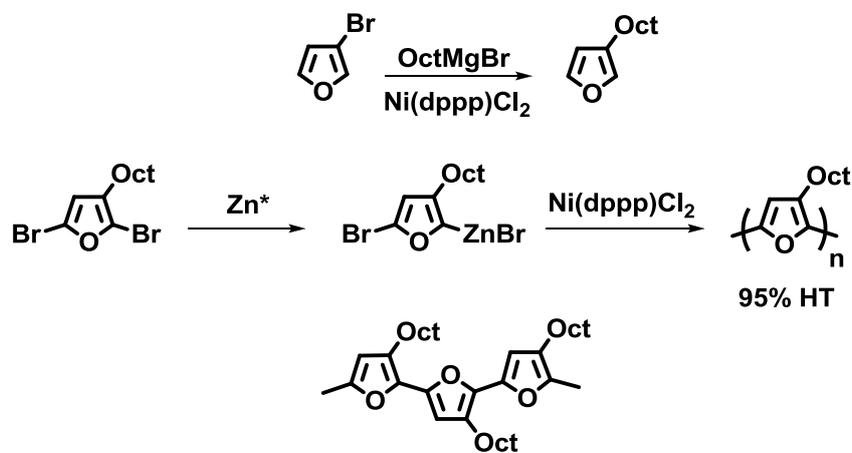


Schéma 1-10

### b) Polyfurylènevinylène

Le poly(2,5-furylènevinylène) (PFV) a été synthétisé par Elsenbaumer et *coll.* en 1987 suivant un protocole qui avait permis d'obtenir le poly(2,5-thienylènevinylène) et de nombreux polyparaphénylènevinylènes.<sup>64</sup> La synthèse repose sur des réactions de polysubstitutions nucléophiles à l'aide de sels de sulfoniums qui conduisent à un polymère non conjugué soluble (Schéma 1-11). La formation des liaisons éthyléniques est effectuée en dernière étape par élimination thermique. Ce protocole a l'avantage de pouvoir générer le polyfurylènevinylène insoluble et infusible à partir d'un film du polymère non conjugué préalablement mis en forme. Cependant il est difficile de contrôler les réactions d'élimination et le polymère obtenu peut présenter de nombreux défauts. Les films de PFV ainsi obtenus présentent deux maxima d'absorption à 530 et 633 nm et le gap estimé à partir du pied de la bande d'absorption est de 1,76 eV. Le voltamogramme d'un film de PFV (Figure 1-8) montre des vagues d'oxydation et de réduction bien définies avec un gap électrochimique entre les deux potentiels de pics de 1,9 eV.

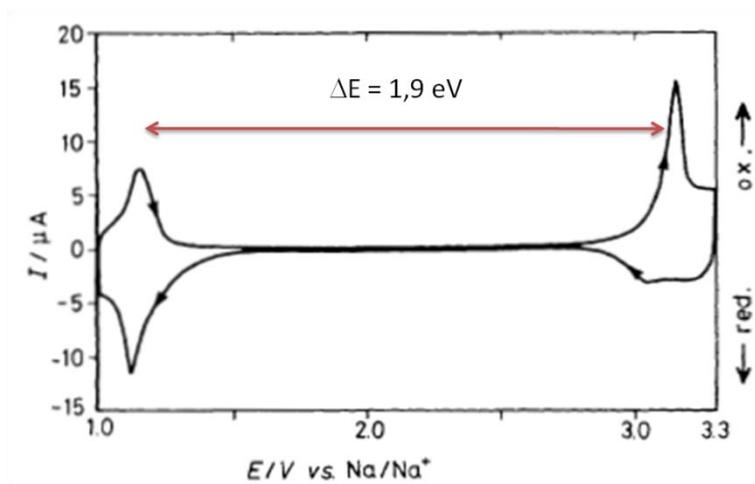
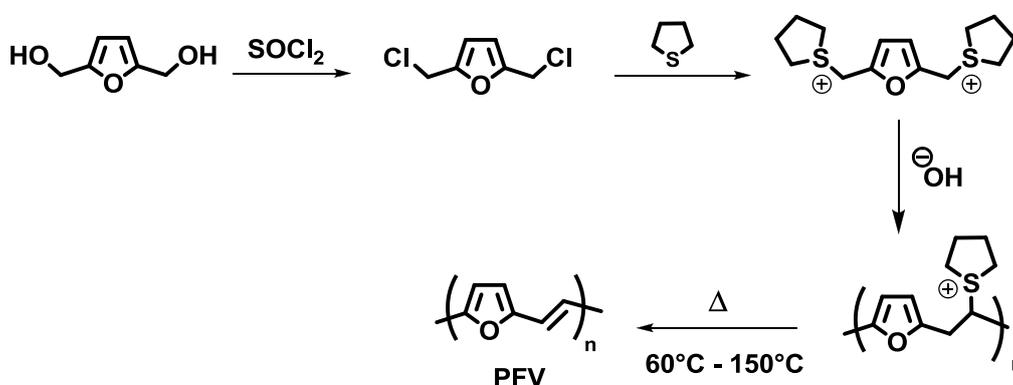
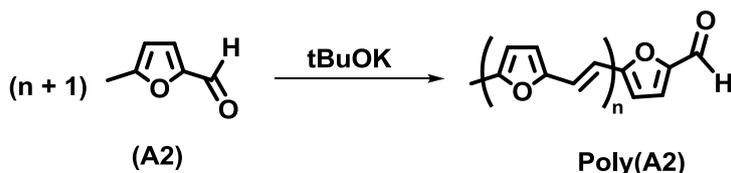
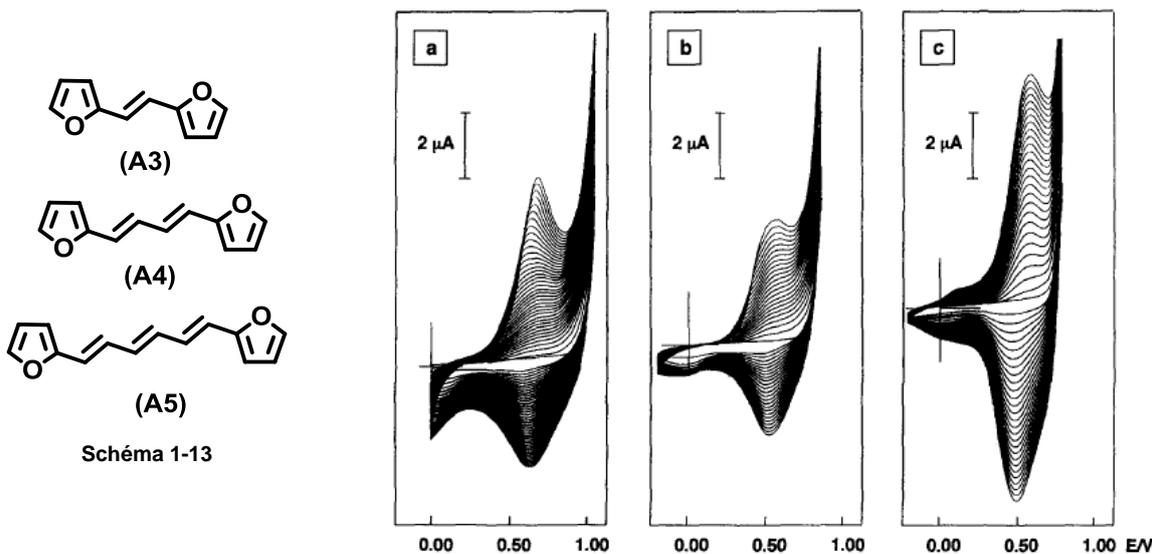

 Figure 1-8: Voltampérométrie d'un film de PFV<sup>64</sup>


Schéma 1-11

Une autre approche de polyfurylènevinylène a été développée par Gandini et coll. en 1996 à partir du 5-méthylfuraldéhyde (**A2**). Des réactions de polycondensation du carbanion généré par l'action de *t*-BuOK sur le groupement méthyle de (**A2**) sont censées donner le polymère **poly(A2)** (Schéma 1-12).<sup>57,65</sup> Cependant, en fonction du solvant et de la concentration en monomère, un mélange d'oligomères plus ou moins longs est obtenu. Le plus haut degré de polymérisation déclaré par les auteurs est de 50. Le polymère présente une bande d'absorption non structurée avec un  $\lambda_{\text{max}}$  à 480 nm. Après dopage une conductivité de l'ordre de  $1 \text{ S.cm}^{-1}$  a été mesurée. Pour des échantillons constitués d'un mélange d'oligomères ayant de six à dix motifs furanes, des propriétés de fluorescence sont signalées. Afin de mieux étudier l'influence de la longueur du système conjugué sur la fluorescence, le trimère et le tétramère ont été isolés.<sup>66</sup> La longueur d'onde d'émission augmente avec la longueur du système conjugué passant du jaune au rouge entre le dimère et le trimère. Par contre les mesures des rendements quantiques d'émission passent par un maximum pour le trimère avec un rendement de 11% et diminuent rapidement à 1 % pour le tétramère. Il peut être noté que l'émission persiste à l'état solide.



Finalement des poly(furylène-polyène)s ont été électrogénérés à partir des monomères **(A3)**, **(A4)** et **(A5)** par Roncali et *coll.* en 1996.<sup>67</sup> Comme pour le terfurane **(A1)**, l'allongement du système conjugué conduit à une diminution des potentiels d'oxydation et permet ainsi une croissance régulière des polymères avec des potentiels de polymérisation inférieurs à 1 V (Figure 1-9). Les potentiels d'oxydation des films sont très proches allant de 0,58V/ECS pour **poly(A3)** à 0,52 V/ECS pour **poly(A5)**. Les gaps optiques entre 2,20 et 2,00 eV varient dans le même sens. Par contre **poly(A4)** présente la meilleure conductivité de l'ordre de 12,3 S.cm<sup>-1</sup>, celle de **poly(A3)** plus faible reste du même ordre de grandeur (6,6 S.cm<sup>-1</sup>) tandis que pour **Poly(A3)** une valeur 10 fois plus faible est relevée.



### c) Polymères mixtes avec du furane

Afin de contourner la fragilité du furane, celui-ci a été associé à d'autres systèmes aromatiques dans diverses structures. Ainsi des copolymères synthétisés par électropolymérisation d'un mélange de furane avec du thiophène, du 3-méthylthiophène ou du pyrrole ont été reportés.<sup>68</sup> En général la structure et les propriétés des copolymères obtenus dépendent du solvant et du potentiel appliqué mais aussi du rapport entre concentrations en furane et de l'autre composé. Pour éviter l'obtention de structures

aléatoires des copolymères ont été élaborés par électropolymérisation d'oligomères mixtes courts comme les trimères **(A6)** et **(A7)**.<sup>69</sup> Il peut être noté que l'utilisation d'un dimère comme **(A8)** va conduire à une structure mal définie du fait de la possibilité de homo ou hétéro couplages entre les radicaux cations.<sup>70</sup> Comme dans le cas du terfurane **(A1)**, l'électropolymérisation de **(A6)** et **(A7)** est effectuée pour un potentiel de 0,75 V/ECS. Après dopage avec  $\text{NOPF}_6$ , le polymère plus riche en furane **poly(A7)** présente une très faible conductivité tandis que **poly(A6)** a une conductivité de  $0,2 \text{ S.cm}^{-1}$ . Cette différence est probablement due ici encore à une ouverture des cycles furanes à l'état dopé dans le cas de **poly(A7)** qui possède des jonctions furane-furane.<sup>69</sup>

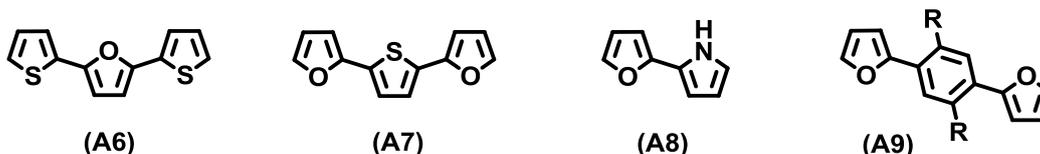


Schéma 1-14

L'association du furane avec des noyaux benzènes a été initiée par Reynolds et *coll.* qui ont préparé une série de polymères par électropolymérisation des trimères **(A9)** diversement substitués. Les polymères présentent des conductivités comprises entre  $10^{-1}$  et  $10 \text{ S.cm}^{-1}$  et leurs potentiels d'oxydation sont fortement dépendants du caractère plus ou moins électro-donneur des substituants portés par le benzène central.<sup>71</sup> Cette propriété est une bonne indication de la planéité du système conjugué quelque soit le substituant greffé sur le benzène. Des polymères **poly(A10)** avec des structures furane-phénylène alternées ont été préparés par Yu et *coll.*<sup>72</sup> par couplage de Stille entre un dérivé distannique du furane et un dérivé diiodés du phényle. Étudiés pour leurs propriétés d'émissions Ils ont montré des propriétés d'électroluminescence plus grandes que leurs analogues de la série thiophène. Par contre les cycles furanes souffrent de photo-oxydation en présence de dioxygène qui dégrade le polymère. Leclerc et *coll.* se sont intéressés aux mêmes polymères et ont étudié leurs propriétés thermochromes et solvatochromes.<sup>73</sup> Les résultats expérimentaux supportés par des calculs théoriques montrent que contrairement aux polymères en série thiophène, les **poly(A10)** avec des groupements alcoxy ne présentent aucune transition thermochrome ou solvatochrome du fait d'une stabilité importante de la conformation plane du système conjugué.

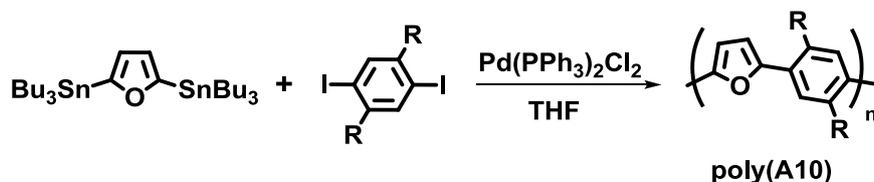


Schéma 1-15

Plus récemment Peart et Tovar se sont intéressés à l'électropolymérisation des trimères (A11) et (A12) avec un espaceur naphthalène et 1,6-méthano[10]annulène.<sup>69</sup> L'étude des propriétés électroniques des polymères montre que si **poly(A11)** présente un gap de l'ordre de 3,2 eV très proche des polymères de types **poly(A10)**, par contre **poly(A12)** avec un gap de 2,3 eV rivalise avec ceux obtenus pour les polymères issus du terfurane (A1) et de (A7). Ces résultats démontrent que l'espaceur 1,6-méthano[10]annulène permet une bonne délocalisation électronique le long du système conjugué. Des furanes ont également été couplés à la triphénylamine (A13) mais le polymère obtenu par électropolymérisation est peu stable et se dégrade assez rapidement lors de son oxydation.<sup>74,75</sup> Enfin Reynolds et coll. ont couplé le furane à des unités fluorènes pour synthétiser des polymères luminescents comme **poly(A14)** (Schéma 1-17).<sup>76</sup> Le spectre d'absorption du polymère en solution dans le THF révèle deux maxima à 425 nm et 452 nm et le spectre d'émission montre un maximum à 475 nm avec un épaulement à 500 nm (Figure 1-10). Le faible déplacement de Stokes est ici encore une bonne indication d'un système conjugué relativement rigide.

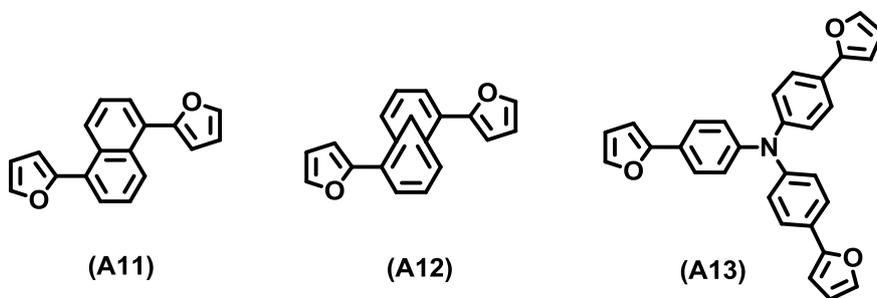


Schéma 1-16

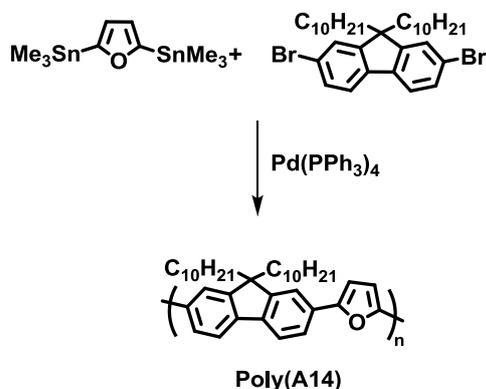
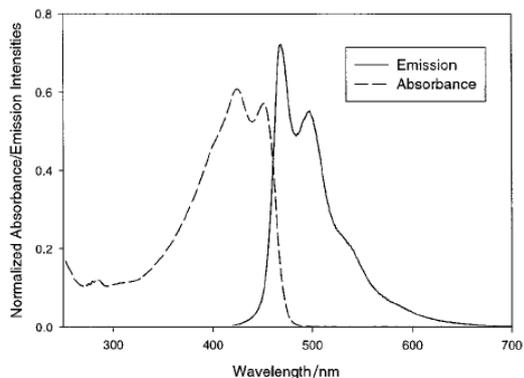


Schéma 1-17


 Figure 1-10: Spectres d'absorption et d'émission de polyA(14) en solution dans THF<sup>76</sup>

Des polymères conjugués associant alternativement des porphyrines de zinc et des motifs furanes ou thiophènes **poly(A15)** ont été élaboré par couplage de Stille par Umeyama et *coll.* (Schéma 1-18).<sup>77</sup> Le gap des polymères en série furane, de l'ordre de 1,75 eV, est plus faible que celui avec les motifs thiophènes (1,90 eV). La plus grande délocalisation électronique résulte essentiellement des plus faibles interactions stériques entre les furanes et les porphyrines qui favorisent une bonne planéité du système conjugué. Des cellules solaires (bulk hétérojonction) construites avec ces polymères comme donneur en présence de PCBM (Schéma 1-19) comme accepteur présentent des rendements de 0,048 % en série furane et 0,027 % en série thiophène.

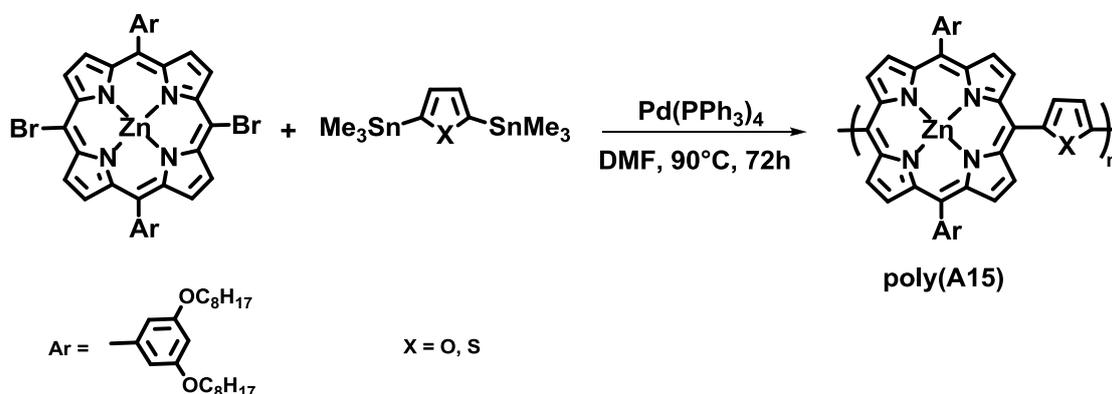
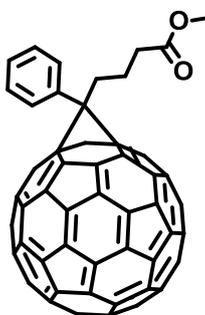


Schéma 1-18



PCBM

Schéma 1-19

Cherchant à exploiter le 2,5-furane-dicarbaldéhyde qui est obtenu à partir de déchets forestiers (voir chapitre 2), Gandini et *coll.* l'ont condensé avec la 1,4 diphénylamine (Schéma 1-20).<sup>78</sup> Le polymère résultant **poly(A16)** est insoluble et n'a pas été totalement caractérisé. Il présente une bande d'absorption assez large entre 360-600 nm avec un maximum à 480 nm.

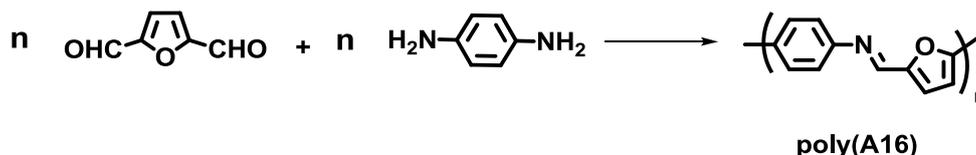


Schéma 1-20

Plus récemment Skene et *coll.* ont également exploré la possibilité de créer des systèmes conjugués par des procédés de chimie verte en évitant les réactions de couplages organométalliques. Ils ont pour cela exploité la formation dans des conditions douces de liaisons azométhines qui sont isoélectroniques des liaisons éthyléniques.<sup>79</sup> Les composés **(A17)** et **(A18)** qui associent des noyaux furanes, thiophène et/ou pyrrole ont été électropolymérisés (Schéma 1-21). Les films déposés sur ITO présentent un  $\lambda_{\max}$  d'absorption de 455 nm pour **poly(A17)** et 477 nm pour **poly(A18)** et un gap électrochimique de 2,0 eV pour les deux polymères.

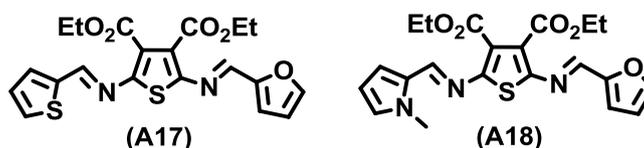


Schéma 1-21

## 2) Les oligomères à base de furane

Les travaux sur les PC et en particulier les recherches portant sur les relations structures propriétés des différents types de systèmes conjugués ont rapidement nécessité l'élaboration de systèmes monodisperses. La synthèse d'oligomères de structure parfaitement définie, permettant de modéliser les propriétés électroniques des polymères correspondants, s'est alors rapidement développée à la fin des années 1980.<sup>80</sup> Actuellement dépassant le cadre de modèles des PC, les oligomères sont de plus en plus employés comme éléments actifs dans des composants électroniques ou optoélectroniques.<sup>81</sup>

### a) Oligofuranes

Dans ce contexte, il est étonnant que la première synthèse d'oligofuranes de longueurs variées n'ait été que très récemment publiée par Bendikov et *coll.*<sup>61</sup> Auparavant, seuls quelques exemples d'oligomères avec au maximum cinq furanes avaient été décrits. Par couplage de Stille entre le mono stannique du di- ou ter-furane et les dérivés dibromés du bi- et ter-furane, les oligofuranes **(A19)** ayant de cinq à neuf furanes ont été synthétisés (Schéma 1-22). Ces derniers présentent une plus grande solubilité que les oligothiophènes

et ils sont stables à l'air jusqu' 250 °C. Par contre ils ont tendances à se dégrader sous l'action combinée de la lumière et du dioxygène.

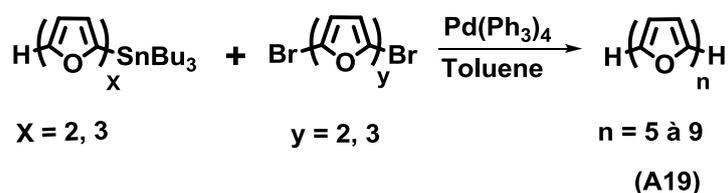
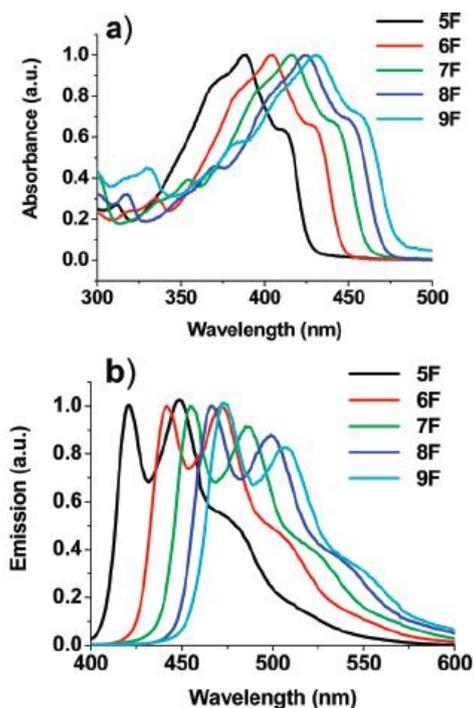
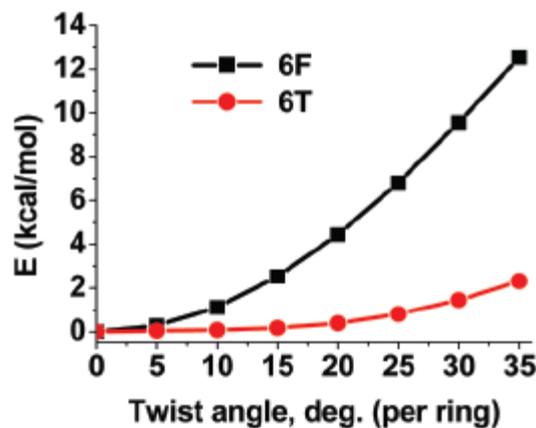


Schéma 1-22

Les spectres d'absorptions présentent une structure fine vibronique caractéristique d'un système conjugué rigide (Figure 1-11). Cependant comparés aux oligothiophènes de même longueur, ils présentent un léger décalage des bandes d'absorptions vers le bleu correspondant à un gap HOMO-LUMO légèrement plus grand. Les oligofuranes sont également fortement fluorescents avec des rendements quantiques entre 58% et 74%. Les déplacements de Stokes de l'ordre de 0,25 eV sont plus faibles que ceux des oligothiophènes analogues (0,4 eV) ce qui indique une plus grande rigidité du système conjugué. Des calculs théoriques ont révélé que la rigidité serait due aux effets combinés de la plus faible aromaticité du furane et de la plus petite taille de l'atome d'oxygène. Un motif bi-furane est parfaitement plan alors qu'entre deux thiophènes une torsion de 22,6° est calculée et la distance entre les deux cycles est plus courte entre deux furanes (1,432 Å) qu'entre deux thiophènes (1,443 Å). L'énergie requise pour tordre la liaison entre deux furanes est plus importante que celle nécessaire entre deux thiophènes (Figure 1-12).

La comparaison des structures RX du sexyfurane, du sexythiophène et du pentacène met en évidence la grande similitude entre les structures qui adoptent un arrangement classique en arête de poissons (heringbone) avec cependant un empilement plus compact dans le cas de l'oligofurane.<sup>82</sup> Très récemment, des calculs théoriques effectués à partir des structures RX du terfurane, du tétrafurane et du sexyfurane indiqueraient que ces structures devraient permettre une excellente mobilité de trous ou d'électrons.<sup>83</sup> Pour l'instant aucun transistor n'a été construit à partir de monocristaux, par spin-coating ou par évaporation sous vide pour valider ces calculs.


 Figure 1-11: Spectres d'absorption et d'émission des oligofuranes<sup>61</sup>

 Figure 1-12: Energies relatives calculées requises pour tordre les liaisons inter-cycles pour le sexyfurane (6F) et le sexythiophène (6T)<sup>61</sup>

## b) Oligomères mixtes furane-thiophène

Des oligomères mixtes furane-thiophènes (**A20**) avec une structure alternée ont été préparés par Cava et *coll.* dès 1995.<sup>84</sup> Une première voie de synthèse d'un pentamère reposait sur la formation des unités furanes en dernière étape par cyclisation d'une dicétone en milieu acide. Des oligomères plus longs jusqu'à onze hétérocycles ont ensuite été préparés par des couplages de Stille.<sup>85</sup>

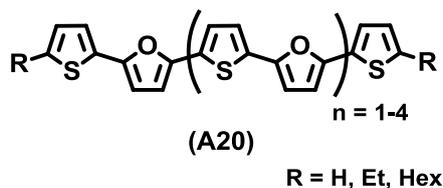


Schéma 1-23

Il était déjà noté que la présence des unités furanes augmente considérablement la solubilité des oligomères en comparaison avec les oligothiophènes de mêmes longueurs. Plus récemment Komatsu et *coll.* ont repris et amélioré la synthèse d'oligomères mixtes non substitués ou bloqués sur les positions terminales  $\alpha$ ,  $\alpha'$  par des chaînes alkyles, puis ils ont étudié en détail leurs propriétés électroniques.<sup>86,87</sup> Comme attendu les gaps optiques diminuent avec l'allongement du système condensé comme le montre l'évolution linéaire des  $\Delta E$  avec l'inverse du nombre de cycles (Figure 1-13). Les valeurs obtenues sont

comparables à celle des oligothiophènes de même longueur et sont plus faibles que pour les oligofuranes. Si les oligomères non substitués montrent deux vagues d'oxydations irréversibles correspondant à la formation de radicaux cation puis de dications, le blocage des positions  $\alpha, \alpha'$  par des chaînes hexyles permet d'augmenter la stabilité des radicaux cations et la première vague d'oxydation devient réversible. Des transistors ont été fabriqués par évaporation sous vide ou par spin coating. Les meilleures mobilités de l'ordre de  $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  sont obtenues pour les pentamères substitués par des chaînes hexyles.

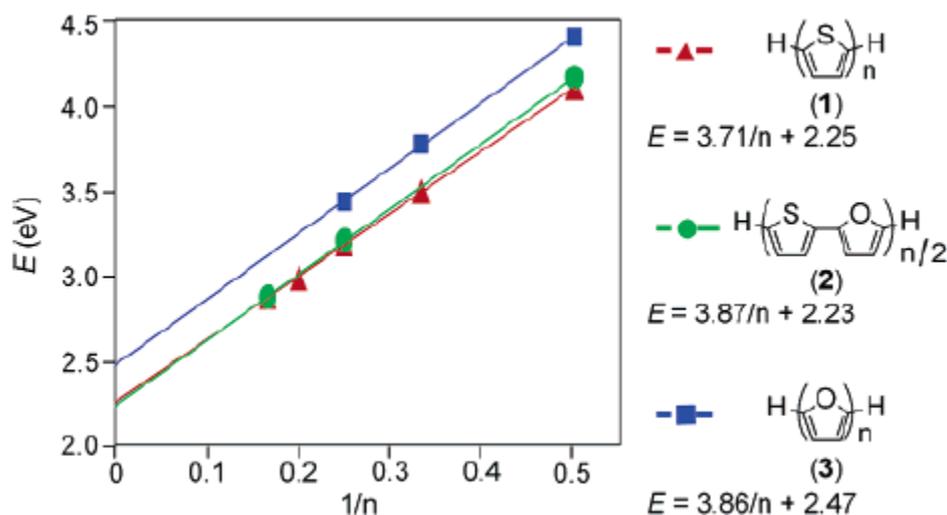


Figure 1-13: Evolution des gaps optiques avec l'inverse du nombre de cycles<sup>86</sup>

Un comportement de semi-conducteur de type p dans des OFETs avec des composés incluant des unités furanes a également été démontré par Yamashita et coll. sur les composés (A21) et (A22) avec un motif thiazolothiazole central.<sup>88</sup> Les mobilités sont respectivement de  $1 \cdot 10^{-3}$  et  $0,7 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ .



Schéma 1-24

### c) Oligomères mixtes furane-phényles

Les systèmes mixtes associant alternativement des unités furanes et benzènes sont particulièrement développés par le groupe de T. Y. Luh.<sup>89,90,91</sup> Leurs synthèses reposent sur des réactions de cyclisation à partir de thioacétal propargylique et de dérivés aromatiques porteurs d'une ou deux fonctions aldéhydes (Schéma 1-25).<sup>92,93</sup>

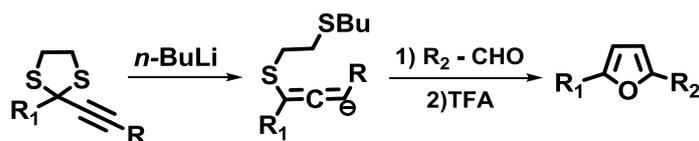


Schéma 1-25

De très nombreuses structures linéaires plus ou moins longues comme **(A23)**<sup>94,95</sup> et **(A24)**<sup>90</sup> ont ainsi été obtenues. En plus d'une bonne stabilité thermique et photochimique sous atmosphère inerte, tous ces composés présentent de hauts rendements de fluorescence avec émission dans le visible. Ainsi pour la série **(A23)**, les composés les plus courts ( $n = 1$ ) émettent vers 400 nm avec des rendements de 88% et les plus longs ( $n = 3$ ) vers 500 nm avec des rendements qui restent de l'ordre de 33%.<sup>94</sup> Le composé **(A24)** présente également une très bonne mobilité de trous. Des OLEDs l'utilisant comme matériau transporteur de trous révèlent une bonne efficacité et une grande brillance pour des tensions de fonctionnement inférieure à 2 V.<sup>95</sup> Plus récemment, Tsuji et *coll.* ont également obtenu d'excellents résultats pour des OLEDs utilisant le composé **(A25)** à l'anode.<sup>96</sup>

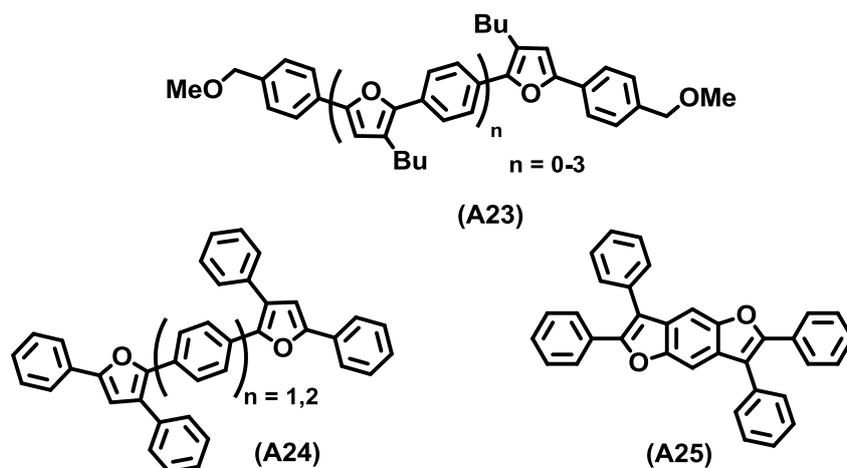


Schéma 1-26

Luh et *coll.* s'intéressent également aux cyclophènes dissymétriques tels que **(A26)** et **(A27)** qui exhibent des propriétés d'optique non linéaire (**ONL**) du 2<sup>nd</sup> ordre comparables à celle du 4-diméthylamino-4'-nitrostilbène (**DANS**), composé de type push-pull de référence.<sup>97-99</sup> Ces propriétés ONL sont attribuées à un transfert de charge entre les motifs furanes qui possèdent un caractère donneur et la liaison éthylénique agissant comme accepteur (Schéma 1-27)

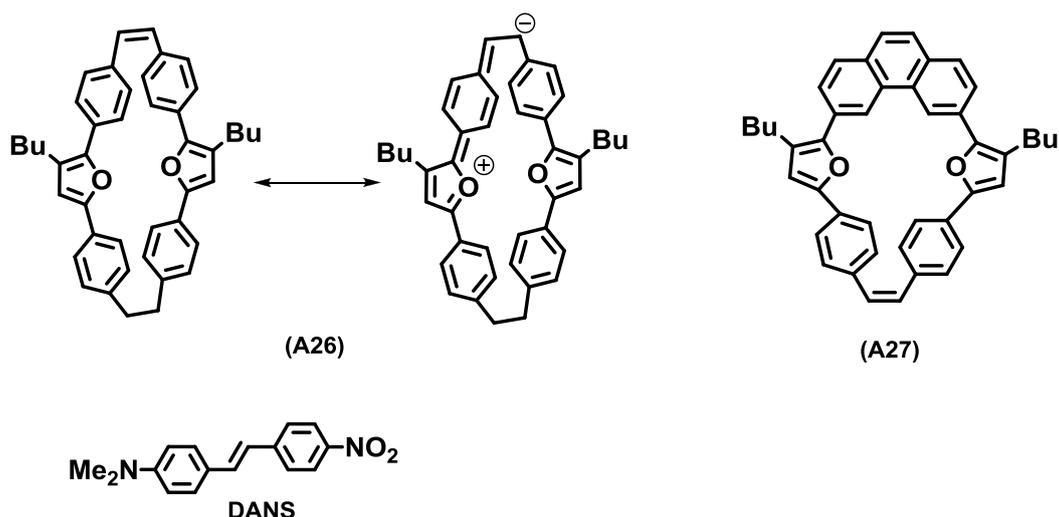


Schéma 1-27

Des macrocycles conjugués à bases d'unités furanes avaient également été développés par les groupes de E. Vogel et G. Märkl dans les années 90.<sup>100,101</sup> Le composé symétrique **(A28)** obtenu par réaction de Mc Murry à partir du dialdéhyde du bi-furane est directement oxydé en dication (Schéma 1-28). Ce dernier est très stable et la comparaison des longueurs de liaisons dans les structures RX de **(A28)** et **(A28<sup>2+</sup>)** a révélé sans ambiguïté la structure quinoïdique adoptée par le dication.<sup>100</sup>

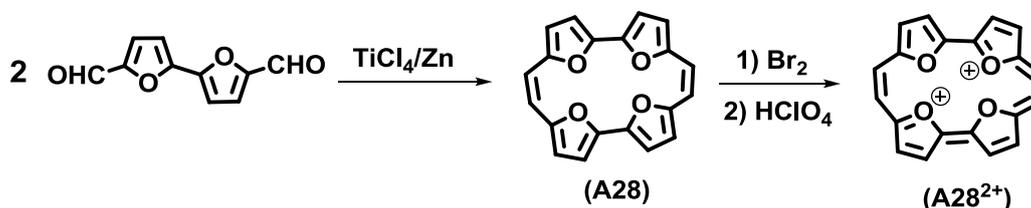


Schéma 1-28

### 3) Le furane comme espaceur $\pi$ conjugué dans des systèmes push-pull ou push-push

#### a) Système push-pull

Les systèmes push-pull, caractérisés par la présence de groupements donneur d'électron et accepteur d'électrons séparés par un système  $\pi$ -conjugué sont particulièrement intéressants pour leurs propriétés en optique non linéaire de second ordre et également comme colorants dans les cellules solaires de type Grätzel. Pour ces deux applications l'espaceur doit permettre une bonne redistribution des charges entre le donneur et l'accepteur. Il a été montré que l'utilisation d'unités thiophènes, moins aromatiques que des benzènes, combinée

avec une rigidification du système conjugué permettait d'améliorer les propriétés ONL du 2<sup>ème</sup> ordre.<sup>102</sup> Ainsi il est attendu que l'introduction d'unités furanes dans l'espaceur devrait favoriser la délocalisation électronique par l'action combinée d'une diminution du caractère aromatique global et d'une plus grande stabilité de la conformation plane du système conjugué. Cependant les systèmes push-pull intégrant des furanes ont été peu développés. On peut citer comme exemple les composés **(A29)** et **(A30)** dont les propriétés ONL ont récemment été étudiées sans toutefois donner une conclusion probante quant à l'intérêt du furane par rapport au thiophène.<sup>103</sup> Concernant les cellules solaires à colorant les composés **(A31)**<sup>104</sup> et **(A32)**<sup>105</sup> donnent des rendements de conversion respectif de 7,36 % et 7,27 % montrant ainsi que le furane peut être employé dans des cellules solaires. Le composé **(A33)** avec une unité benzofurane a également montré une efficacité de 6,65%.<sup>106</sup>

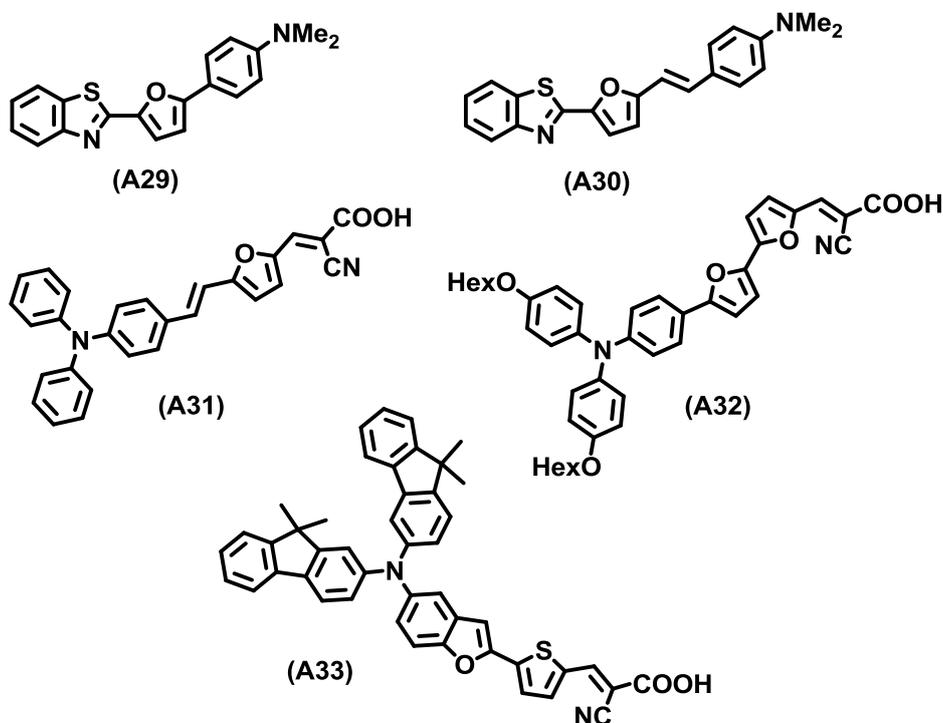


Schéma 1-29

Le benzofurane couplé avec un noyau thiophène a également été utilisé comme donneur d'électron dans une triade de type D-A-D **(A34)**, la partie centrale étant constituée d'un motif dicétopyrrolopyrrole.<sup>107</sup> Par rapport à un motif bithiophène, le benzofurane stabilise le niveau de la HOMO tout en maintenant une structure conjuguée plane. Une cellule de type bulk hétérojonction avec **(A34)** comme donneur et du PCBM-C71 comme accepteur a permis d'atteindre des rendements de conversion de 4,4% avec une tension  $V_{oc}$  de 0,92 V.

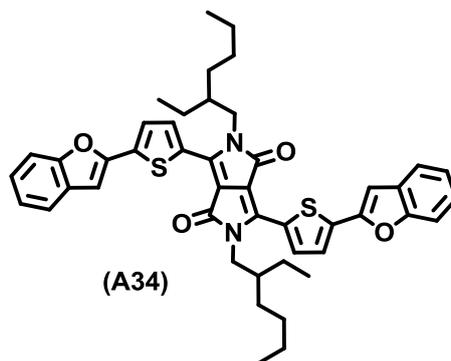


Schéma 1-30

### b) Systèmes push-push dérivés du TTF

Les dérivés du tétrathiafulvalène (**TTF**) forment une famille bien connue d'unités redox qui peuvent s'oxyder réversiblement en radicaux cations et en dication.<sup>108,109</sup> Certains sels de cations radicaux ont la particularité de présenter des propriétés conductrices du courant électrique voir même une supraconductivité à basse température constituant ainsi, à côté des polymères conducteurs, une autre famille de conducteurs organiques.<sup>110,111</sup> A l'état neutre les dérivés du TTF possèdent un caractère semi-conducteur et peuvent être utilisés comme matériaux actifs dans des transistors à effet de champ.<sup>112</sup> L'extension du cœur électroactif par un système  $\pi$  conjugué, initialement recherchée pour accroître la dimensionnalité des matériaux conducteurs par des interactions  $\pi$ - $\pi$ , a contribué de manière significative à une meilleure compréhension des relations structures propriétés sur les processus redox conduisant aux polarons (cation radicaux) ou bipolarons (dications) dans les systèmes conjugués linéaires.<sup>113</sup> Ainsi de très nombreux espaceurs conjugués tels que des polyènes, des unités anthracènes ou des hétérocycles ont été utilisés.<sup>114</sup> L'étude des propriétés électrochimiques et l'analyse de sels de cations radicaux pour des composés construits avec un motif furane (**A35**),<sup>115</sup> des systèmes furylènevinylènes (**A36**)<sup>116</sup> ou furylènepolyènes (**A37**)<sup>117</sup> a permis à notre groupe de dégager quelques propriétés caractéristiques du furane en comparaison avec les analogues en série thiophène. Ainsi l'analyse de sels de cations radicaux de dérivés de (**A35**) (R=H)<sup>118</sup> et de (**A36**) (R=SMe)<sup>119</sup> montre une structure quinoïdique plus marquée que dans les sels en série thiophène. Ce résultat traduit une plus grande délocalisation de la charge positive le long du système conjugué qui peut être relié au plus petit caractère aromatique du furane. Les potentiels d'oxydation en série furane sont toujours inférieurs à ceux en série thiophène avec les mêmes substituants R, en raison du caractère plus électrodonneur des motifs furanes qui élèvent le niveau de la HOMO. Les composés en série furane ou thiophène présentent une stabilité identique qui dépend fortement des groupements R greffés sur les groupes dithiafulvènes. Avec un groupement benzo [R-R=(CH=CH)<sub>2</sub>], la stabilité est suffisante pour

permettre une évaporation sous vide. Des OFETs ont pu être construits avec **(A35)** et ces derniers présentaient des mobilités de l'ordre de  $0,7 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ .<sup>120</sup>

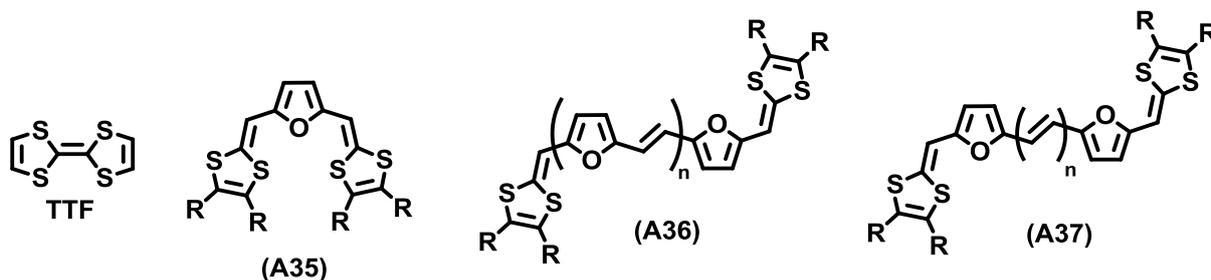


Schéma 1-31

## Conclusion

Ce tour d'horizon non exhaustif sur l'utilisation du furane dans les systèmes conjugués permet de dégager quelques idées principales.

Alors que les travaux sur le polyfurane et dérivés ont été initiés dès le début des recherches sur les PC, les résultats décevants obtenus pour les conductivités électriques par rapport aux polythiophènes et polypyrroles ont conduit à une diminution importante de l'activité de recherche sur cette famille de polymère.

Actuellement avec l'orientation des recherches sur les semi-conducteurs organiques, le regain d'intérêt pour les propriétés électroniques spécifiques du furane s'expliquent par la recherche de matériaux ayant des propriétés de plus en plus ciblées pour les adapter aux différentes applications envisagées.

De part son faible caractère aromatique et la petite taille de l'atome d'oxygène, l'insertion de furane permet de limiter le désordre rotationnel propre aux SCL construits avec du thiophène, du pyrrole ou du benzène.

Les oligomères et polymères élaborés avec des furanes non substitués sur les positions  $\beta$  présentent une solubilité beaucoup plus importante que pour les homologues en série thiophène, ce qui doit permettre une mise en formes des matériaux par des procédés de spin coating ou d'impression à jet d'encre.

Néanmoins les défauts structurels du furane, à savoir sa sensibilité en milieu acide et la possibilité de photo-oxydation en présence de dioxygène devront être considérés lors de la conception des matériaux. Le couplage du furane avec d'autres systèmes aromatiques ou l'insertion de groupements accepteurs d'électrons diminuent considérablement ce défaut de stabilité. On peut noter également que l'utilisation du motif benzofurane augmente également la stabilité.

Les furanes sont accessibles en assez grande quantité par transformation de sucres ou de la biomasse à l'inverse du thiophène ou des acènes qui sont issus des produits pétroliers. La conception de SCO exploitant les structures moléculaires disponibles à partir de matières premières renouvelables rentre dans le cadre du développement durable.

C'est dans ce contexte général que nous avons cherché à développer des oligofurylènevinylènes et des systèmes hybrides porteurs des motifs furylènevinylène ou benzofurane afin de déterminer les relations structures propriétés pour ces nouveaux composés puis d'évaluer leur potentiel comme semi-conducteur dans des OFETs.

## Références

- (1) Heeger, A. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2591.
- (2) MacDiarmid, A. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2581.
- (3) Shirakawa, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2575.
- (4) Chiang, C. K.; Fincher, C. R., Jr.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1098.
- (5) Diaz, A. F.; Logan, J. A. *J. Electroanal. Chem.* **1980**, *111*, 111.
- (6) Diaz, A. F.; Kanazawa, K. K.; Gardini, G. P. *Chem. Commun.* **1979**, 635.
- (7) Diaz, A. *Chem. Script.* **1981**, *17*, 145.
- (8) Tourillon, G.; Garnier, F. J. *Electroanal. Chem.* **1982**, *135*, 173.
- (9) Scrosati, B. *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 2461.
- (10) Heuer, H. W.; Wehrmann, R.; Kirchmeyer, S. *Adv. Func. Mater.* **2002**, *12*, 89.
- (11) Argun, A. A.; Aubert, P. H.; Thompson, B. C.; Schwendeman, I.; Gaupp, C. L.; Hwang, J.; Pinto, N. J.; Tanner, D. B.; MacDiarmid, A. G.; Reynolds, J. R. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4401.
- (12) Beaujuge, P. M.; Reynolds, J. R. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 268.
- (13) Jonas, F.; Morrison, J. T. *Synth. Met.* **1997**, *85*, 1397.
- (14) *Conducting polymers for carbon electronics, special issue in Chem. Soc. Rev.*; Park, Y. W., Ed., 2010; Vol. 39, 7, 2337-2732
- (15) Grimsdale, A. C.; Leok Chan, K.; Martin, R. E.; Jokisz, P. G.; Holmes, A. B. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 897.
- (16) Wang, Q.; Ma, D. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2387.
- (17) Pron, A.; Gawrys, P.; Zagorska, M.; Djurado, D.; Demadrille, R. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2577.
- (18) Cheng, Y. J.; Yang, S. H.; Hsu, C. S. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5868.
- (19) Tang, W.; Hai, J.; Dai, Y.; Huang, Z.; Lu, B.; Yuan, F.; Tang, J.; Zhang, F. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *10.1016/j.solmat.2010.07.003*.
- (20) Kirchmeyer, S.; Reuter, K. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15* (21), 2077.
- (21) Peierls, R. E. *Quantum Theory of Solids*; Oxford University Press, London, 1955.
- (22) Berlin, A.; Zotti, G.; Zecchin, S.; Schiavon, G.; Vercelli, B.; Zanelli, A. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3667.
- (23) Kertesz, M.; Choi, C. H.; Yang, S. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3448.
- (24) Roncali, J. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 173.
- (25) Bredas, J. L. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 3808.
- (26) Bredas, J. L.; Themans, B.; Andre, J. M.; Chance, R. R.; Silbey, R. *Synth. Met.* **1984**, *9*, 265.
- (27) Van Haare, J. A. E. H.; Havinga, E. E.; Van Dongen, J. L. J.; Janssen, R. A. J.; Cornil, J.; Bredas, J.-L. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1509.
- (28) Arias, A. C.; MacKenzie, J. D.; McCulloch, I.; Rivnay, J.; Salleo, A. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3.
- (29) Armonstrong, N. R.; Wang, W.; Alloway, D. M.; Placencia, D.; Ratcliff, E.; Brumbach, M. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 717.
- (30) Bricaud, Q. Thèse de Doctorat, Angers, 2008.
- (31) Yum, J. H.; Chen, P.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *ChemSusChem* **2008**, *1*, 699.
- (32) Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. *Chem. Rev.* **2010**, *10.1021/cr900356p*.
- (33) Winder, C.; Matt, G.; Hummelen, J. C.; Janssen, R. A. J.; Sariciftci, N. S.; Brabec, C. J. *Thin Solid Films* **2002**, *403-404*, 373.
- (34) Milcent, R. *Chimie Organique Hétérocyclique*; EDP Sciences ed.; EDP Sciences (Paris), 2003.
- (35) Oliver Kappe, C.; Shaun Murphree, S.; Padwa, A. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 14179.
- (36) Foote, C. S.; Wuesthof, M.; Wexler, S.; Burstain, I. G.; Denny, R.; Schenck, G. O.; Schultee, K. *Tetrahedron* **1967**, *23*, 2583.
- (37) Mishra, A.; Ma, C.-Q.; Bauerle, P. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1141.

- (38) Roncali, J. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1761.
- (39) Barbarella, G.; Melucci, M.; Sotgiu, G. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1581.
- (40) Roncali, J.; Blanchard, P.; Frère, P. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15* (16), 1589.
- (41) Roncali, J. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 711.
- (42) Roncali, J. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1875.
- (43) Jenekhe, S. A. *Chem. Mater.* **2004**.
- (44) Geetha, S.; Rao, C. R. K.; Vijayan, M.; Trivedi, D. C. *Anal. Chim. Acta* **2006**, *568*, 119.
- (45) Ramanavicius, A.; Ramanaviciene, A.; Malinauskas, A. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 6025.
- (46) Patra, A.; Wijsboom, Y. H.; Zade, S. S.; Li, M.; Sheynin, Y.; Leitus, G.; Bendikov, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6734.
- (47) Yair, H. W.; Asit, P.; Sanjio, S. Z.; Yana, S.; Mao, L.; Linda, J. W. S.; Michael, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5443.
- (48) Patra, A.; Bendikov, M. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 422.
- (49) Heeney, M.; Zhang, W.; Crouch, D. J.; Chabinyk, M. L.; Gordeyev, S.; Hamilton, R.; Higgins, S. J.; McCulloch, I.; Skabara, P. J.; Sparrowe, D.; Tierney, S. *Chem. Commun.* **2007**, 5061.
- (50) Hao, P.; Skabara, P. J.; Gordeyev, S.; McDouall, J. J. W.; Coles, S. J.; Hursthouse, M. B. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 301.
- (51) Patra, A.; Wijsboom, Y. H.; Leitus, G.; Bendikov, M. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1487.
- (52) Hissler, M.; Dyer, P. W.; Réau, R. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *244*, 1.
- (53) Joly, D.; Tondelier, D.; Deborde, V.; Geffroy, B.; Hissler, M.; Réau, R. *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1603.
- (54) Baumgartner, T.; Réau, R. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4681.
- (55) Su, H. C.; Fadhel, O.; Yang, C. J.; Cho, T. Y.; Fave, C.; Hissler, M.; Wu, C. C.; Réau, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 983.
- (56) Gonzalez-Tereja, M. J.; Sanchez de la Blanca, E.; Carillo, I. *Synth. Met.* **2008**, *158*, 165
- (57) Gandini, A.; Naceur Belgacem, M. *Prog. Polym. Sci.* **1997**, *22*, 1203.
- (58) Sanchez de la Blanca, E.; Carrillo, I.; Gonzalez-Tejera, M. J.; Hernandez-Fuentes, I. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **2000**, *38*, 291.
- (59) Zotti, G.; Schiavon, G.; Comisso, N.; Berlin, A.; Pagani, G. *Synth. Met.* **1990**, *36*, 337.
- (60) Glenis, S.; Benz, M.; LeGoff, E.; Schindler, J. L.; Kannewurf, C. R.; Kanatzidis, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12519
- (61) Gidron, O.; Diskin-Posner, Y.; Bendikov, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2148.
- (62) Politis, J. K.; Nemes, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2537
- (63) Chen, T.-A.; Wu, X.; Rieke, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 233.
- (64) Jen, K.-Y.; Jow, T. R.; Elsenbaumer, R. L. *Chem. Commun.* **1987**, 1113.
- (65) Meales, C.; Hui, Z.; Gandini, A. *Polymer* **1996**, *37*, 2273.
- (66) Coutterez, C.; Gandini, A. *Polymer* **1998**, *39*, 7009.
- (67) Benahmed - Gasmis, A.; Frère, P.; Roncali, J. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *406*, 231
- (68) Alakhras, F.; Holze, R. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *107*, 1133
- (69) Peart, P. A.; Tovar, J. D. *Macromolecules* **2009**, *42*, 4449.
- (70) Shilabin, A. G.; Entezami, A. A. *Eur. Polym. J.* **2000**, *36*, 2005
- (71) Reynolds, J. R.; Child, A. D.; Ruiz, J. P.; Hong, S. Y.; Marynick, D. S. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2095.
- (72) Saadeh, H.; Goodson, T.; Yu, L. P. *Macromolecules* **1997**, *30*, 4608.
- (73) Dufresne, G.; Bouchard, J.; Belletete, M.; Durocher, G.; Leclerc, M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 8252.
- (74) Idzik, K.; Soloducho, J.; Lapkowski, M.; Golba, S. *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 5665.
- (75) Lapkowski, M.; Golba, S.; Soloducho, J.; Idzik, K. *Synth. Met.* **2009**, *159*, 2202.
- (76) Tsuie, B.; L. Reddinger, J.; A. Sotzing, G.; Soloducho, J.; R. Katritzky, A.; R. Reynolds, J. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2189.
- (77) Umeyama, T.; Takamatsu, T.; Tezuka, N.; Matano, Y.; Araki, Y.; Wada, T.; Yoshikawa, O.; Sagawa, T.; Yoshikawa, S.; Imahori, H. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 10798.

- (78) Mealares, C.; Gandini, A. *Polym. Int.* **1996**, *40*, 33.
- (79) Dufresne, S.; x; phane; Skene, W. G. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3859.
- (80) Diederich, F.; Martin, R. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1350.
- (81) Fichou, D. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 571.
- (82) Bunz, U. H. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5037.
- (83) Mohakud, S.; Alex, A. P.; Pati, S. K. *J. Phys. Chem. C* **2010**, ASAP, DOI: 10.1021/jp1047503.
- (84) Parakka, J. P.; Cava, M. P. *Synth. Met.* **1995**, *68*.
- (85) Hucke, A.; Cava, M. P. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7413.
- (86) Miyata, Y.; Nishinaga, T.; Komatsu, K. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1147.
- (87) Miyata, Y.; Terayama, M.; Minari, T.; Nishinaga, T.; Nemoto, T.; Isoda, S.; Komatsu, K. *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 1492.
- (88) Ando, S.; Nishida, J.; Fujiwara, E.; Tada, H.; Inoue, Y.; Tokito, S.; Yamashita, Y. *Synth. Met.* **2006**, *156*, 327.
- (89) Zhang, L.-Z.; Chen, C.-W.; Lee, C.-F.; Wu, C.-C.; Luh, T.-Y. *Chem. Commun.* **2002**, 2336.
- (90) Lee, C. F.; Liu, C. Y.; Song, H. C.; Luo, S. J.; Tseng, J. C.; Tso, H. H.; Luh, T. Y. *Chem. Commun.* **2002**, 2824.
- (91) Chou, C. M.; Chen, C. H.; Lin, C. L.; Yang, K. W.; Lim, T. S.; Luh, T. Y. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 9749.
- (92) Luh, T. Y.; Lee, C. F. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *2005*, 3875.
- (93) Luh, T. Y. *Pure Appl. Chem.* **2005**, *77*, 1213.
- (94) Chou, C. M.; Chen, W. Q.; Chen, J. H.; Lin, C. L.; Tseng, J. C.; Lee, C. F.; Luh, T. Y. *Chem. Asian J.* **2006**, *1*, 46.
- (95) Wu, C. C.; Hung, W. Y.; Liu, T. L.; Zhang, L. Z.; Luh, T. Y. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 5465.
- (96) Tsuji, H.; Mitsui, C.; Iliès, L.; Sato, Y.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11902.
- (97) Lin, H. C.; Lin, W. Y.; Bai, H. T.; Chen, J. H.; Jin, B. Y.; Luh, T. Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 897.
- (98) Lin, H. C.; Hsu, J. H.; Lee, C. K.; Tai, O. Y. H.; Wang, C. H.; Chou, C. M.; Chen, K. Y.; Wu, Y. L.; Luh, T. Y. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 13201.
- (99) Bai, H. T.; Lin, H. C.; Luh, T. Y. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4591.
- (100) Vogel, E.; Sicken, M.; Rohrig, P.; Schmickler, H.; Lex, J.; Ermer, O. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 411.
- (101) Markl, G.; Hafner, M.; Kreitmeier, P.; Burgemeister, T.; Kastner, F.; Porsch, M.; Daub, J. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 1981.
- (102) Raimundo, J. M.; Blanchard, P.; Gallego Planas, N.; Mercier, N.; Ledoux Rak, I.; Hierle *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 205.
- (103) Zajac, M.; Hrobarik, P.; Magdolen, P.; Foltinova, P.; Zahradnik, P. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 10605.
- (104) Lin, J. T.; Chen, P. C.; Yen, Y. S.; Hsu, Y. C.; Chou, H. H.; Yeh, M. C. P. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 97.
- (105) Li, R. Z.; Lv, X. J.; Shi, D.; Zhou, D. F.; Cheng, Y. M.; Zhang, G. L.; Wang, P. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 7469.
- (106) Jung, I.; Lee, J. K.; Song, K. H.; Song, K.; Kang, S. O.; Ko, J. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3652.
- (107) Walker, B.; Tomayo, A. B.; Dang, X. D.; Zalar, P.; Seo, J. H.; Garcia, A.; Tantiwivat, M.; Nguyen, T. Q. *Adv. Func. Mater.* **2009**, *19*, 3063.
- (108) Canevet, D.; Sallé, M.; Zhang, G.; Zhang, D.; Zhu, D. *Chem. Commun.* **2009**, 2245.
- (109) Segura, J. L.; Martin, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1372.
- (110) Yamada, J.; Akutsu, H.; Nishikawa, H.; Kikuchi, K. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5057.
- (111) Bendikov, M.; Wudl, F.; Perepichka, D. F. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4891.
- (112) Mas-Torrent, M.; Rovira, C. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 433.
- (113) Roncali, J. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 2307
- (114) Frère, P.; Skabara, P. J. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 69
- (115) Benahmed-Gasmi, A.; Frère, P.; Garrigues, B.; Gorgues, A.; Jubault, M.; Carlier, R.; Texier, F. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6457

- (116) Elandaloussi, E. H.; Frère, P.; BenahmedGasmi, A.; Riou, A.; Gorgues, A.; Roncali, J. *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1859.
- (117) BenahmedGasmi, A.; Frère, P.; Elandaloussi, E. H.; Roncali, J.; Orduna, J.; Garin, J.; Jubault, M.; Riou, A.; Gorgues, A. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2291.
- (118) Favard, J. F.; Frère, P.; Riou, A.; BenahmedGasmi, A.; Gorgues, A.; Jubault, M.; Roncali, J. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 363.
- (119) Elandaloussi, E. H.; Frère, P.; Riou, A.; Roncali, J. *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1051.
- (120) Alévêque, O.; Frère, P.; Leriche, P.; Breton, T.; Cravino, A.; Roncali, J. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3648.

## **CHAPITRE 2**

# **Synthèse et propriétés électroniques d'oligofurylène-vinylènes**

## Introduction : L'approche biomasse

En France les bioénergies comptent pour moins de 10% de la consommation des énergies primaires.<sup>1</sup> Parmi elles, la biomasse végétale, environ 170 milliards de tonnes par an, est produite à partir de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O par photosynthèse (Schéma 2-1). Les principaux produits formés (75%) sont des sucres en C-5 et C-6 sous formes de disaccharides comme le saccharose ou de polymères tels que la cellulose ou l'amidon.<sup>2,3</sup>

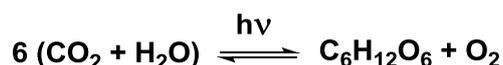


Schéma 2-1

La France a souscrit aux accords de Kyoto en 1997 pour réduire les émissions de gaz à effet de serre et réduire la dépendance de notre société envers le pétrole brut en s'engageant à développer les énergies renouvelables, en adoptant en 2001 une directive sur l'électricité d'origine renouvelable et en proposant un projet de directive sur les biocarburants. La biomasse est devenue une valeur incontournable dans l'exploitation des ressources naturelles puisque sa contribution dans les énergies futures est indéniable et qu'elle constitue la seule matière première substituable au pétrole pour la pétrochimie.

C'est pourquoi de nombreuses recherches se sont tournées vers l'exploitation de la biomasse : soit comme source d'énergie avec le développement des biocarburants de deuxième génération, soit comme matière première renouvelable avec l'élaboration de bioplastique ou l'utilisation de *synthons* en chimie fine dérivés de la biomasse.<sup>3-5</sup> La production de précurseurs furaniques pour des applications destinées aux développements de matériaux s'est considérablement développée ces dix dernières années.<sup>6</sup>

Sur cette base, le travail développé dans ce chapitre a pour objectif d'exploiter la substitution des motifs thiophènes dans des structures moléculaires déjà connues pour leur propriété de semi-conducteur par des dérivés obtenus à partir de la biomasse tel que le furaldéhyde (**B1**) et l'hydroxyméthylfuraldéhyde ou HMF (**B2**).

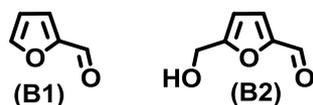


Schéma 2-2

### Le furaldéhyde (B1) et le HMF (B2) comme matières premières renouvelables ?

Ces deux composés sont facilement obtenus à partir de composés moléculaires et macromoléculaires contenant des motifs pentoses et hexoses.<sup>4,6</sup> La déshydratation

thermique suivie de l'hydrolyse acide de ces sucres, puis d'une cyclisation, conduit à la formation des deux composés cibles **(B1)** et **(B2)** (Schéma 2-3).

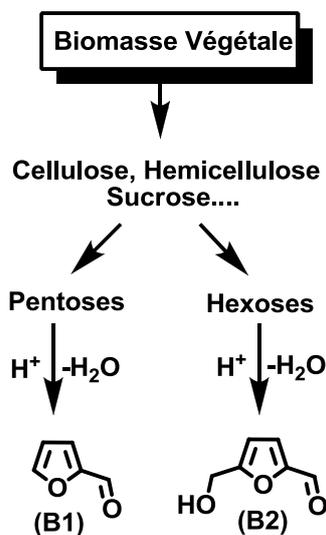
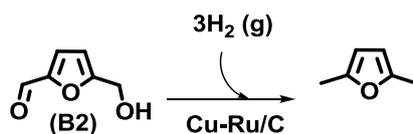
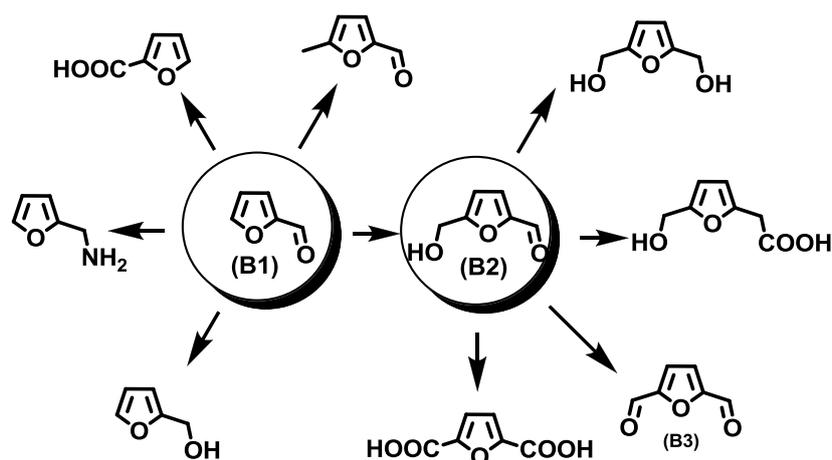


Schéma 2-3

Si la production de furaldéhyde **(B1)** à partir de déchets végétaux est un procédé industriel désormais bien maîtrisé, celle du HMF **(B2)** n'a pas encore connu un développement industriel très important, mais sa synthèse a suscité beaucoup d'attentions.<sup>7</sup> Les recherches sur ce composé ont commencé dès le 19<sup>ème</sup> siècle avec la mise au point d'une synthèse décrite indépendamment par Düll<sup>8</sup> et Kiermayer.<sup>9</sup> Au début du 20<sup>ème</sup> siècle, de nombreux chimistes britanniques ont repris et optimisé leurs travaux. C'est en 1919 que Middendorp<sup>10</sup> publie la première étude complète et détaillée sur la synthèse et les propriétés physico-chimiques du HMF **(B2)**. Depuis, plus de mille publications<sup>7</sup> ont été consacrées à ce produit, montrant bien la grande importance de ce type de composé dans la chimie moderne. En 1993, Lourvanij et Rorrer<sup>11</sup> publient un des premiers procédés industriels de synthèse du HMF **(B2)**. En 2003, Bicker et al.<sup>12</sup> décrivent un procédé industriel dit « vert » pour la fabrication du HMF par déshydratation du fructose dans l'acétone supercritique. Depuis deux ans, de nombreuses publications sont parues sur l'obtention du HMF directement à partir de déchets végétaux comme des résidus d'épis de maïs ou de moissons.<sup>13-15</sup> Cet engouement s'explique notamment par la possibilité d'utiliser le HMF comme matière première pour la fabrication du 2,5-diméthylfuran (Schéma 2-4) qui pourrait constituer un premier exemple d'agro-carburant dit de deuxième génération c'est-à-dire obtenu à partir de déchets végétaux.<sup>13</sup>



D'autre part, il a été démontré que la transformation de la biomasse en dérivés furaniques permet l'accès à de nouvelles plateformes chimiques mono- ou bi-fonctionnelles habituellement préparées à partir de composés issus de la pétrochimie (Schéma 2-5).<sup>4-6,16</sup>



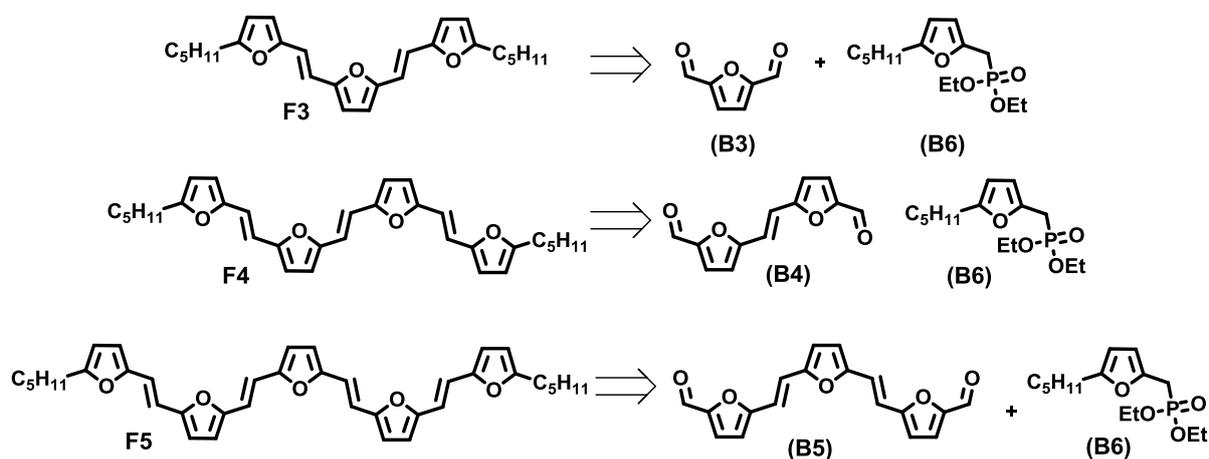
Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à la synthèse de systèmes conjugués étendus obtenus à partir de furaldéhyde (**B1**) et de HMF (**B2**). Leur potentialité comme semi-conducteur organique dans des composants comme les transistors à effet de champ ont été évaluée. Pour cela nous avons développé plusieurs séries d'oligomères basées sur le motif furylène-vinylène ou associant des groupements aryles aux cycles furanes par des liaisons vinyliques ou azométhines.

## A) Les furylène-vinylènes : De nouveaux semi-conducteurs organiques dérivés de la biomasse ?

### I) Synthèse d'oligofurylène-vinylènes

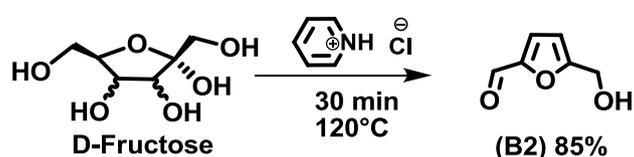
Afin de pouvoir effectuer l'analyse de l'évolution des propriétés optiques et électrochimiques avec l'allongement de la chaîne conjuguée, nous avons synthétisé une nouvelle série d'oligofurylène-vinylènes (**Fn**) substitués sur les positions terminales par des chaînes pentyles. Ces dernières doivent accroître la solubilité des oligomères et augmenter la stabilité des espèces oxydées en empêchant la polymérisation. De plus, comme démontré pour les oligomères en

série thiophène, les chaînes alkyles ont tendance à favoriser l'auto-organisation des couches minces d'oligomères dans les composants électroniques.<sup>17-19</sup> Les composés **F3**, **F4** et **F5** portant respectivement deux, trois et quatre motifs furanes ont été synthétisés par double réaction de Wittig-Horner à partir des aldéhydes (**B3**), (**B4**) et (**B5**) et du 2-pentylfurylméthylphosphonate (**B6**) selon le Schéma 2-6.



### 1) Synthèse des dialdéhydes

Parmi le grand nombre de publications portant sur la synthèse du HMF (**B2**), nous avons choisi la méthode décrite par Fayet et Gelas<sup>20</sup> de part sa facilité de mise en œuvre. Elle permet l'obtention de (**B2**) par déshydratation thermique du D-Fructose sans solvant en présence de chlorure de pyridinium (Schéma 2-7). Après une extraction à l'acétate d'éthyle, et une purification par chromatographie sur gel de silice, le HMF est obtenu avec un rendement de 85%. Il se présente sous forme d'un solide à bas point de fusion qui brunît rapidement à température ambiante. Il est préférable de l'oxyder en 2,5-difuraldéhyde (**B3**), beaucoup plus stable qui peut se conserver à température ambiante.



Comme pour la synthèse du HMF, de nombreuses méthodes d'oxydation ont été décrites dans la littérature. Dans des conditions non catalytiques et en utilisant une quantité stœchiométrique d'agents oxydants classiques<sup>21,22</sup> ou en présence d'un agent électrophile<sup>23</sup> le 2,5-dicarboxaldéhyde est obtenu avec des rendements variant de 80 à 90%. De nombreux

chercheurs se sont intéressés aux méthodes d'oxydation catalytique par différents systèmes métal/halogène.<sup>24</sup> Cependant, la nature corrosive du système est un gros désavantage et conduit à des rendements moindres de 50%. L'utilisation de l'oxyde de vanadium comme catalyseur facilite l'oxydation du HMF en **(B3)** par l'air. Grunshin et al.<sup>25</sup> réalisent la synthèse du 2,5-difuraldéhyde en deux étapes à partir du D-Fructose sans isoler le HMF, produit intermédiaire. La première étape consiste à transformer le D-Fructose en HMF à 170 °C en utilisant une résine acide échangeuse d'ions dans le DMSO. Dans la seconde étape, l'ajout de l'oxyde de vanadium conduit à la conversion de **(B2)** en **(B3)** sous pression (0,1 MPa) à 220 °C et avec 40% de rendement. Néanmoins, l'utilisation du DMSO comme solvant pose des problèmes environnementaux, les sous-produits doivent être traités et **(B3)** purifiés. De notre côté, toujours pour des raisons de facilité de mise en œuvre, l'oxydation du HMF **(B2)** a été effectuée par le dioxyde de manganèse dans du dichlorométhane (Schéma 2-8). Le dialdéhyde **(B3)** est ainsi obtenu avec un rendement de 90%.

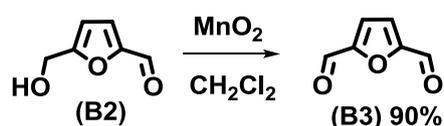


Schéma 2-8

Le dialdéhyde **(B4)** précurseur de l'oligomère **F4** a été obtenu en deux étapes à partir du furaldéhyde **(B1)** par la méthode décrite par Elandaloussi et al.<sup>26</sup> (Schéma 2-9). Une réaction de McMurry<sup>27</sup> sur **(B1)** conduit au furylène-vinylène **(B7)** avec un rendement de 72%. Le composé diformylé **(B4)** est ensuite préparé avec un rendement de 60% par réaction du diméthylformamide (DMF) sur le dilithien obtenu par action du *n*-BuLi en présence de N,N,N',N'-tetraméthyldiaminoéthane (TMEDA).

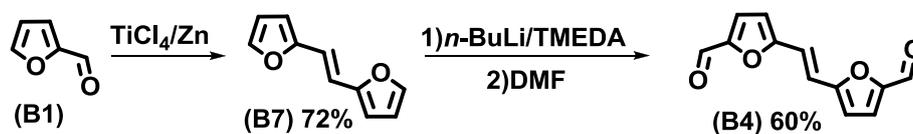


Schéma 2-9

Nous avons également cherché à synthétiser **(B4)** à partir du HMF en l'engageant directement dans un couplage de McMurry (Schéma 2-10), mais le diol attendu **(B8)** a été isolé avec un rendement très faible de 8%. De plus, ce composé s'est révélé très instable, il se présente sous la forme d'une huile brune qui noircit très rapidement à l'air.

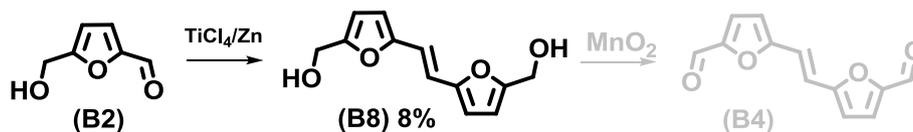


Schéma 2-10

Quant au dialdéhyde **(B5)**<sup>26</sup> précurseur de **F5**, il a été préparé en deux étapes à partir du 2,5-difuraldéhyde **(B3)**. La réaction de double oléfination de Wittig-Horner entre **(B3)** et un léger excès du phosphonate **(B9)** -*vide infra*-, du furane, en présence de *tert*-butylate de potassium conduit au composé **(B10)** avec un rendement de 55%. La diformylation de **(B10)** est réalisée comme pour **(B4)** en présence de TMEDA, *n*-BuLi et de DMF. Ainsi le dialdéhyde **(B5)** est obtenu avec un rendement de 70% (Schéma 2-11)

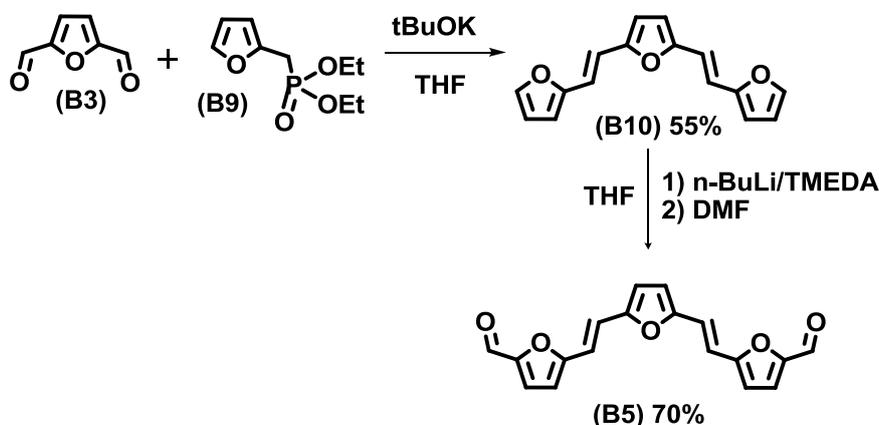


Schéma 2-11

## 2) Synthèse des furylméthylphosphonates

La voie de synthèse la plus classique pour obtenir le 2-furylméthylphosphonate **(B9)** utilise l'alcool furylique **(B11)** comme matière première.<sup>28,29</sup> Celui-ci est transformé en chlorure ou bromure de furyle qui réagit sur l'anion du diéthyle phosphite ou sur le triéthylphosphite pour donner **(B9)** (Schéma 2-12). Cette méthode se révèle assez délicate du fait de la grande instabilité des dérivés halogénés intermédiaires, le bromure de furyle a été décrit comme explosif lors de sa purification.<sup>30</sup> Nous l'avons adapté en engageant rapidement le dérivé bromé **(B12)**, obtenu par action de  $\text{PBr}_3$  sur le furylalcool à  $-20^\circ\text{C}$  dans un mélange toluène-benzène, sur l'anion du diéthylphosphite préalablement préparé. Le phosphonate **(B9)** a été obtenu avec un rendement de 48%.

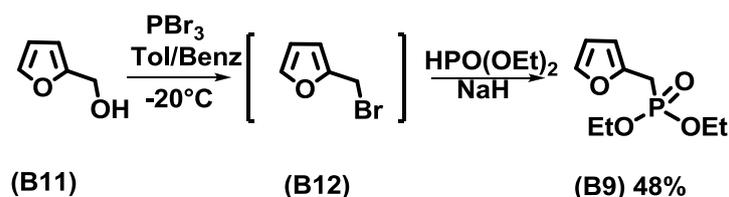


Schéma 2-12

Cette méthode a également été appliquée à la synthèse du pentylfurylméthylphosphonate **(B6)**. Pour cela, le 2-pentylfuraldéhyde **(B14)** est synthétisé à partir du 2-pentylfurane **(B13)** par la séquence BuLi/DMF dans le THF avec un rendement de 87%, puis est réduit en alcool **(B15)** par NaBH<sub>4</sub> avec un rendement de 80%. Le phosphonate **(B6)** est obtenu de la même façon que **(B9)** avec un rendement de 80%.

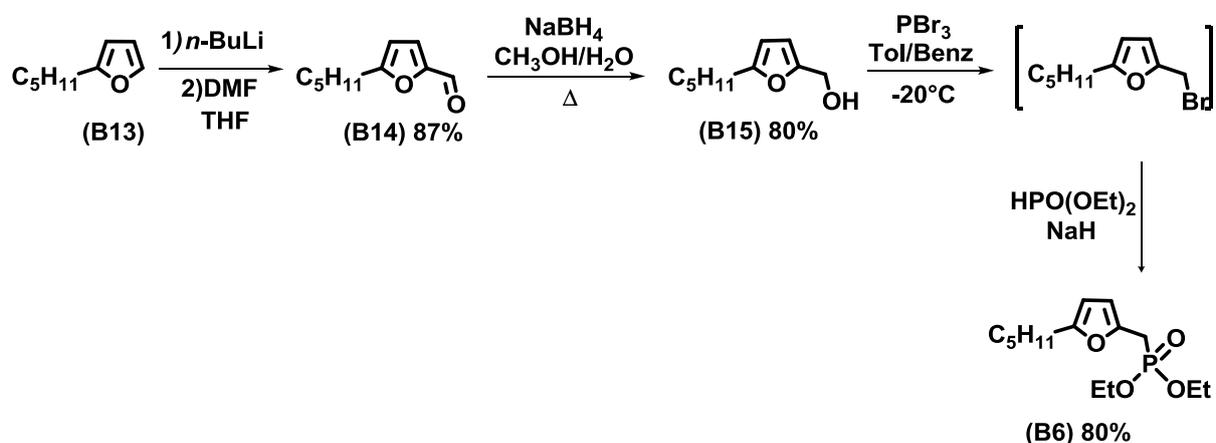


Schéma 2-13

Même si le rendement obtenu par la méthode précédente est tout à fait correct, nous avons testé la synthèse du phosphonate **(B6)** en adaptant la méthode développée par Cava<sup>31</sup> et adaptée au laboratoire par Turbiez et al.<sup>32</sup> sur des dérivés du 3,4-éthylènedioxythiophène. Cette dernière passe par un intermédiaire porteur du groupe ammonium quaternaire beaucoup plus stable que les dérivés halogénés. Une réaction de Mannich sur le pentylfurane **(B13)** avec le chlorure de diméthylimminium<sup>33</sup> comme électrophile conduit à l'amine **(B16)** qui est ensuite transformée en sel d'ammonium quaternaire **(B17)** par action d'un excès de iodure de méthyle. Le rendement global des deux étapes est de 90% (Schéma 2-14).

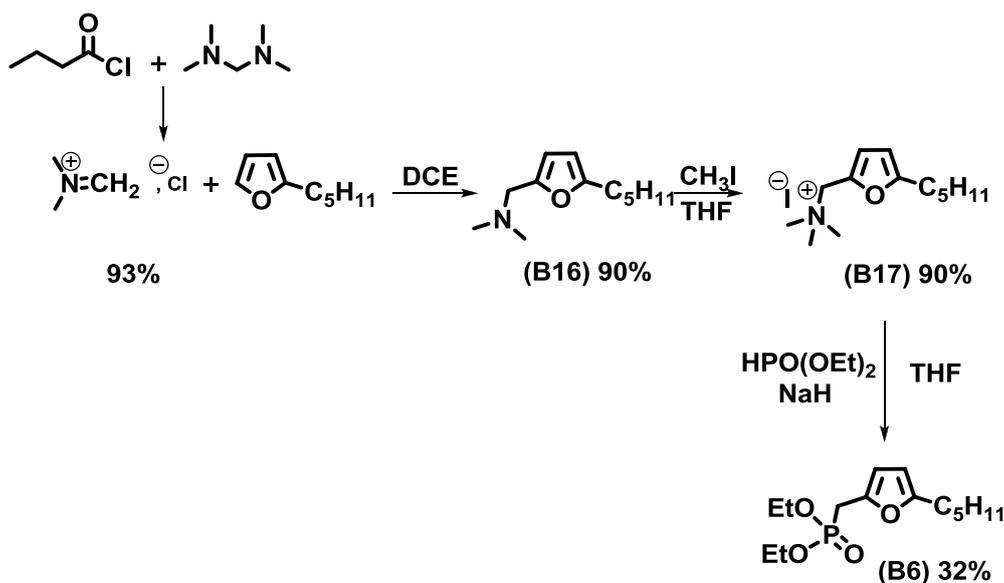


Schéma 2-14

Plusieurs essais ont ensuite été réalisés pour obtenir le phosphonate. D'abord, l'action du diéthylphosphite en présence de *t*-BuOK sur le sel d'ammonium quaternaire par activation micro ondes n'a donné aucun résultat. Ensuite, l'action de l'anion du diéthylphosphite préalablement préparé en présence de NaH conduit au phosphonate attendu **(B6)** avec un rendement de 32%.

### 3) Réaction de Wittig-Horner

Les réactions de double oléfination de Wittig-Horner sur les aldéhydes **(B3)**, **(B4)** et **(B5)** sont effectuées en utilisant un léger excès de 2-pentylphosphonate **(B6)** en présence de *t*-BuOK, dans le THF à 0°C. Le trimère **F3**, le tetramère **F4** et le pentamère **F5** sont obtenus avec les rendements respectifs de 24%, 42% et 24% (Schéma 2-15).

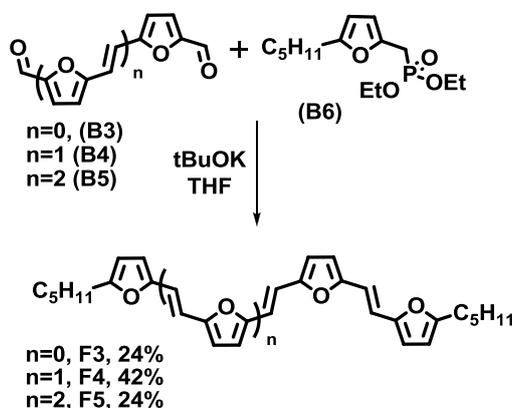


Schéma 2-15

Les configurations *trans* des oligomères **F<sub>n</sub>** ont été confirmées en partie par RMN proton. Les spectres protons (Figure 2-1) et carbones de **F4** et **F5** ont été réalisés dans l'acétone-*d*<sub>6</sub>. Pour le composé **F5**, les protons éthyléniques apparaissent comme un singulet intégrant pour quatre protons et deux doublets intégrant respectivement pour deux protons (symbole ♦ sur la Figure 2-1). Les deux systèmes vinyliques centraux de la molécule ont un environnement électronique identique et les quatre protons de ce système sont équivalents et résonnent ainsi sous la forme d'un singulet. Par contre les deux systèmes vinyliques extérieurs subissent l'effet de la chaîne pentyle et les protons présentent un système A-B (doublet élargi) avec un couplage de 16 Hz caractéristique d'une configuration *trans*. Les protons des furanes apparaissent sous forme de quatre doublets avec un couplage de 3,6 Hz intégrant chacun pour deux hydrogènes (symbole • sur la Figure 2-1). Ceux liés au furane central apparaissent sous forme d'un singulet intégrant pour deux protons. Pour **F4**, le système éthylénique central, présentant un axe de symétrie, porte deux hydrogènes équivalents représentés sous la forme d'un singulet intégrant pour deux protons. Les deux doublets élargis représentant les deux autres systèmes vinyliques montrent un couplage de 16 Hz caractéristique d'une configuration *trans*.

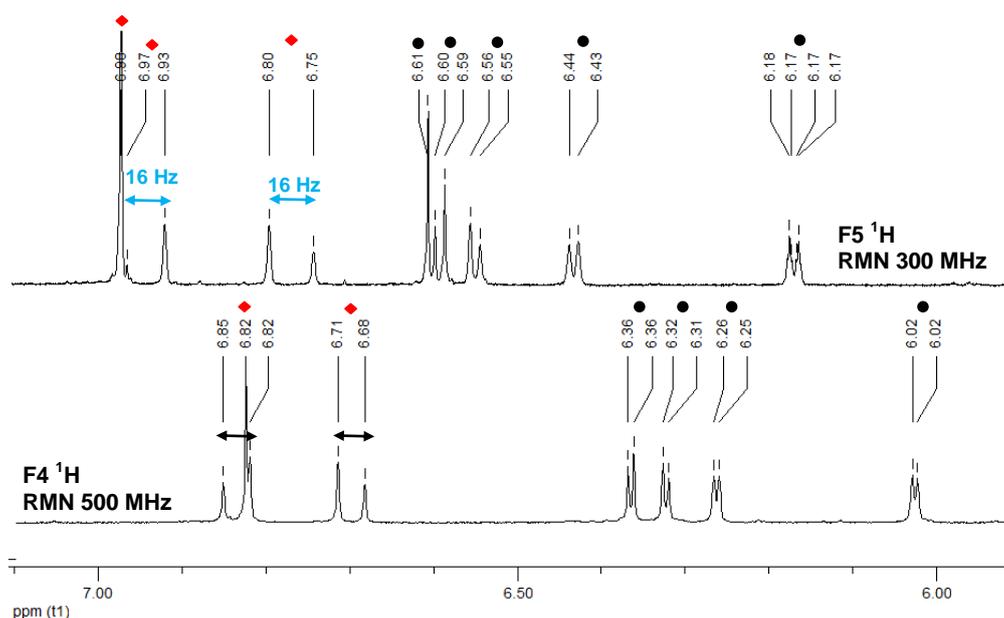
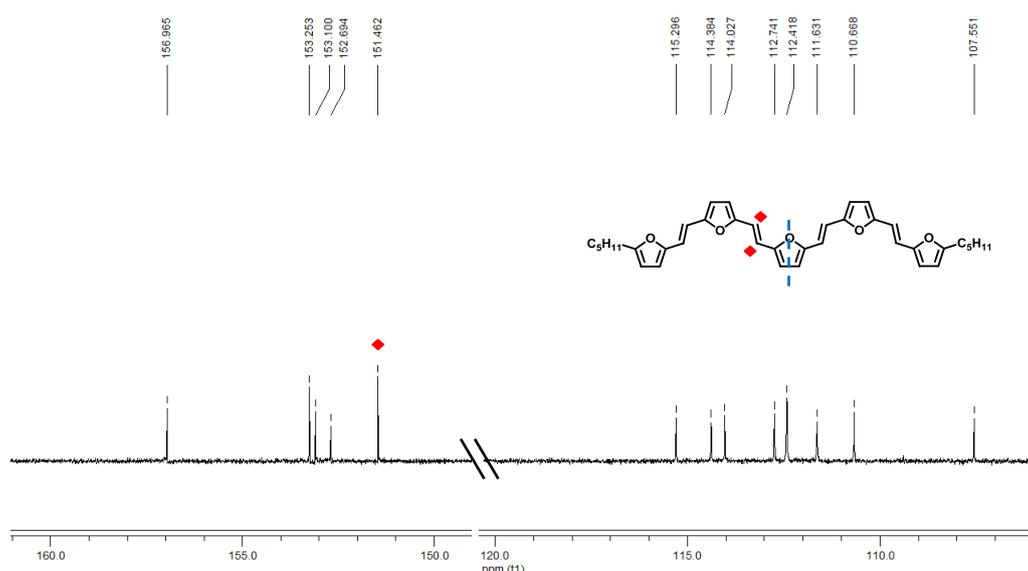


Figure 2-1: Spectres RMN <sup>1</sup>H de F4 et F5 dans l'acétone-*d*<sub>6</sub>

Le spectre <sup>13</sup>C découplé du composé **F5** présente dix-huit singulets dont treize correspondent aux carbones aromatiques (Figure 2-2). Les carbones éthyléniques centraux sont équivalents comme pour les protons éthyléniques du spectre proton. Pour le composé **F4**, le spectre présente exactement onze singulets correspondant aux carbones des cycles furanes. Aucun dédoublement des signaux n'est observé, ce qui confirme bien la présence d'une seule configuration *a priori* tout *trans*.


 Figure 2-2: Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  de F5 dans l'acétone- $\text{d}_6$ 

## II) Synthèse d'oligo arylène-vinylènes mixtes thiophènes/furanes

La synthèse et les propriétés électroniques d'oligothiénylène-vinylènes **Tn** portant des terminaisons hexyle ont été décrites par notre groupe.<sup>34,35</sup> Afin de mieux appréhender l'influence des motifs furanes par rapport aux thiophènes dans les oligomères, les séries d'oligomères **Fn** et **Tn** ont été complétées par deux dérivés hybrides **TF $\diamond$**  et **FT $\diamond$**  associant à la fois des cycles thiophènes et des furanes.

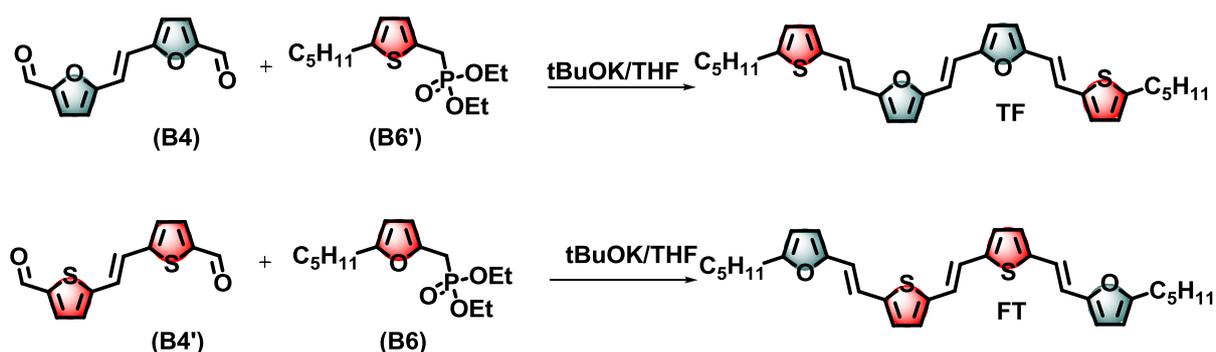


Schéma 2-16

Les composés **TF** et **FT** sont obtenus par double oléfination de Wittig-Horner respectivement entre **(B4)** et **(B6')** pour **TF** (25 %) et entre **(B4')**<sup>35,36</sup> et **(B6)** pour **FT** (22%) (Schéma 2-16). Le phosphonate du pentylthiophène **(B6')** a été préparé à partir du 2-pentylthiophène suivant le

$\diamond$  La première lettre correspond au motif en bout de système conjugué (**T** pour thiophène et **F** pour furane)

protocole utilisé pour son homologue furane. Le composé **T4** en série pentyle a également été préparé à partir de (**B3'**) et (**B6'**) avec un rendement de 57 %.

### III) Propriétés électroniques des furylène-vinylènes

#### 1) Propriétés optiques

##### a) UV/Visible

Les spectres d'absorption des oligomères ont été effectués dans le dichlorométhane. Les maxima d'absorption ( $\lambda_{\max}$ ), et gaps optiques ( $\Delta E$ ), calculés à partir de la transition de plus basse énergie ( $\lambda_{0-0}$ ), sont reportés dans le Tableau 2-1 et comparés à ceux de leurs homologues thiophéniques.

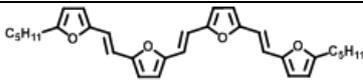
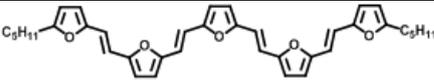
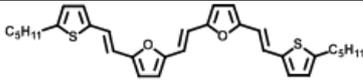
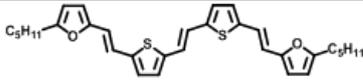
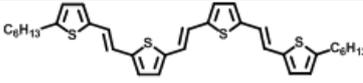
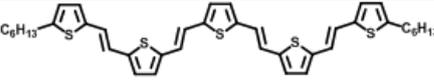
Composés	n°	nC*	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\lambda_{0-0}$ (nm)	$\epsilon$ (mol <sup>-1</sup> .L.cm <sup>-1</sup> )	$\Delta E$ (eV)
	<b>F3</b>	16	409	430	3.10 <sup>4</sup>	2.88
	<b>F4</b>	22	455	486	4.10 <sup>4</sup>	2.55
	<b>F5</b>	28	486	521	5.10 <sup>4</sup>	2.38
	<b>TF</b>	22	458	489	8.10 <sup>4</sup>	2.54
	<b>FT</b>	22	464	495	7.10 <sup>4</sup>	2.50
	<b>T3</b>	16	423	454	-	2.73
	<b>T4</b>	22	465	494	9.10 <sup>4</sup>	2.50
	<b>T5</b>	28	493	526	-	2.36

Tableau 2-1 : Données d'absorption électronique des Fn et Tn<sup>35</sup>

La Figure 2-3 représente les spectres d'absorption électronique de **F3**, **F4** et **F5**. Ils révèlent une structure fine vibronique bien résolue correspondant à un système conjugué rigidifié

\* Nombre de carbones impliqués dans la conjugaison du système.

grâce aux liaisons vinyliques introduites dans la chaîne conjuguée. Comme attendue, l'allongement de la chaîne conjuguée est accompagné d'un effet bathochrome correspondant à une diminution du gap HOMO-LUMO et par une augmentation du coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$ .

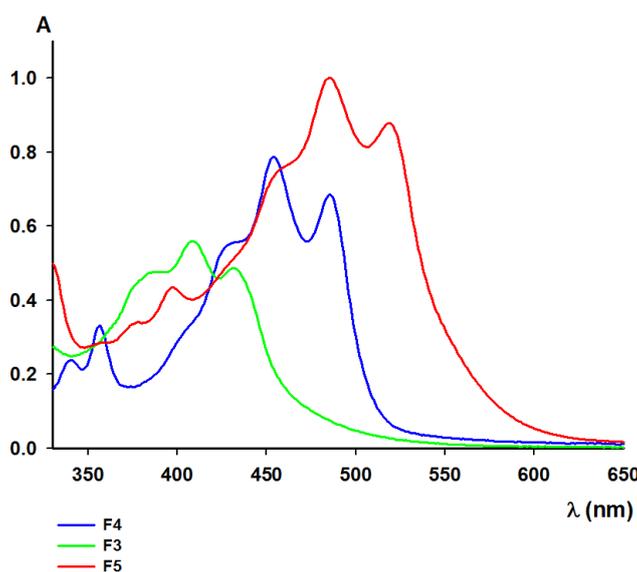


Figure 2-3: Spectres d'absorption électronique des oligofurylène-vinylènes dans le dichlorométhane ( $10^{-5}$  M)

Par comparaison avec leurs homologues **T<sub>n</sub>**, les oligomères **F<sub>n</sub>** présentent pour une même longueur du système conjugué un décalage vers le bleu des bandes d'absorption ce qui correspond à une légère augmentation du gap HOMO-LUMO. Cependant, l'écart entre les gaps s'atténue avec l'allongement de la chaîne conjuguée. Ainsi la différence de 0,15 eV (décalage de 24 nm) observé entre **F3** et **T3** diminue à seulement 0,02 eV (5 nm) entre **F5** et **T5**. La Figure 2-4 représente l'évolution du gap optique en fonction de l'inverse du nombre de carbone  $sp^2$  dans le système conjugué. La courbe  $\Delta E = f(1/C_n)$  est linéaire pour **T<sub>n</sub>** et **F<sub>n</sub>** ce qui indique que la saturation de la conjugaison effective n'est pas atteinte dans aucun des deux cas. Par contre, la pente de la droite relative aux oligofurylène-vinylènes **F<sub>n</sub>** est plus importante que pour les homologues **T<sub>n</sub>**. L'extrapolation des droites montre que le gap optique des **F<sub>n</sub>** et **T<sub>n</sub>** devrait se rejoindre pour  $1/C_n = 0,033$  soit à partir d'environ six hétérocycles.

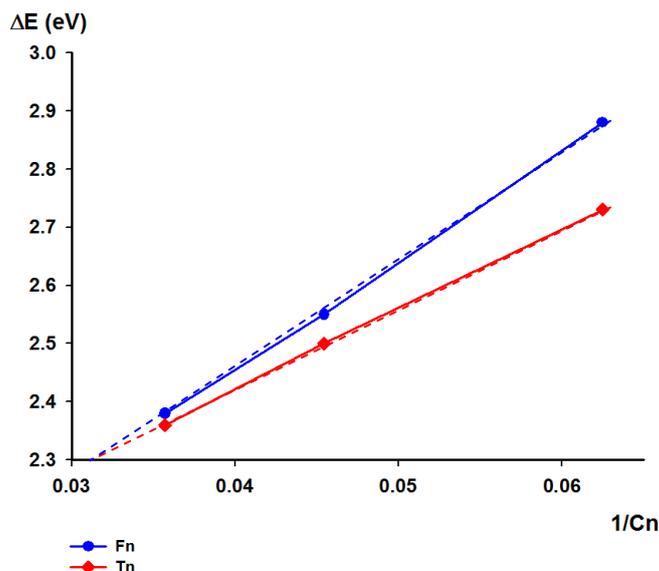


Figure 2-4: Evolution des Gaps optiques ( $\Delta E$ ) en fonction du nombre de carbone  $sp^2$  de la chaîne conjuguée

La comparaison des données des oligomères mixtes **TF** et **FT** et de celles de **F4** et **T4** montre que c'est essentiellement la nature des hétérocycles centraux qui détermine la valeur du gap optique.

Par rapport à **F4**, le remplacement de deux furanes par des thiophènes provoque un effet bathochrome des maxima d'absorption, en particulier lorsque les thiophènes sont placés au cœur du système conjugué. Ainsi, **F4** et **TF** avec les motifs **FV** au centre possèdent des maxima d'absorptions très proches vers 455 nm tandis que **T4** et **FT** avec un motif **TV** central ont des  $\lambda_{\max}$  quasi identiques à 464-465 nm.

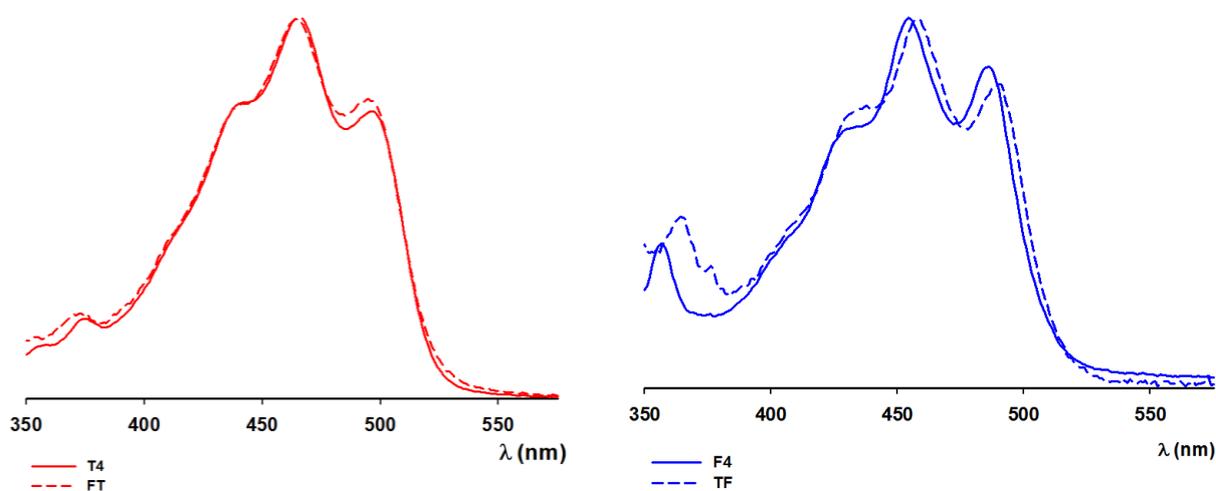


Figure 2-5: Spectres d'absorption électronique normalisés des oligo-arylènes dans le dichlorométhane

## b) Fluorescence

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, Gandini et al. se sont intéressés aux propriétés électroniques d'oligofurylène-vinylènes terminés par une fonction aldéhyde **(A38)** et **(A39)**. Ils ont montrés que ces derniers présentaient une fluorescence beaucoup plus importante que leurs homologues thiénylènes avec un rendement quantique maximum de 11% pour l'oligomère possédant trois motifs furanes.<sup>37</sup>

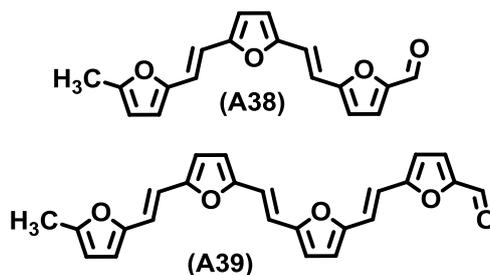


Schéma 2-17

Les composés **F3**, **F4** et **T4** ont été analysés par spectroscopie d'émission dans le dichlorométhane. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 2-2.

Composés	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\varepsilon$ (mol <sup>-1</sup> .L.cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\text{ém}}$ (nm)	$\phi$ (%)
<b>(A38)</b>	445	$3.10^4$	590	11%
<b>(A39)</b>	475	$4.10^4$	635	1%
<b>F3</b>	409	$2.10^4$	501	2,5%
<b>F4</b>	455	$3.10^4$	535	7%
<b>T4</b>	465	$9.10^4$	538	0.2%

Tableau 2-2: Données d'absorption et d'émission des oligofuranes (An et Fn) et de T4 dans le dichlorométhane.  
Références fluorescence : Fn : Pérylène  
(An) : Coumarine 153

Les rendements quantiques de fluorescence sont mesurés en utilisant la relation (1) :

$$\phi_{ech} = \phi_{ref} \frac{T_{ech}}{T_{ref}} \frac{A_{ref}}{A_{ech}} \left( \frac{n_{ech}}{n_{ref}} \right)^2 \quad (1)$$

Avec **T** correspondant à l'aire sous la courbe d'émission résultant d'une excitation à une longueur d'onde  $\lambda$ ; **A** l'absorbance à cette même longueur d'onde  $\lambda$ , et  $n$  l'indice de réfraction des solvants utilisés.

Alors que Gandini observe le rendement quantique de fluorescence le plus important pour l'oligomère **(A38)** avec trois motifs furanes (11%) et une diminution de la fluorescence avec

l'allongement du système conjugué pour (**A39**), nous avons mesuré le plus haut rendement de fluorescence pour **F4**, une fluorescence très faible pour **F3** et aucune fluorescence pour **F5**. Comme pour les oligomères de Gandini, nous n'avons pas observé de fluorescence pour les dérivés thiophéniques. Les courbes d'absorption et d'émission de **F4** sont représentées Figure 2-6. **F4** présente une large bande spectrale d'émission avec un maximum d'émission à 535 nm.

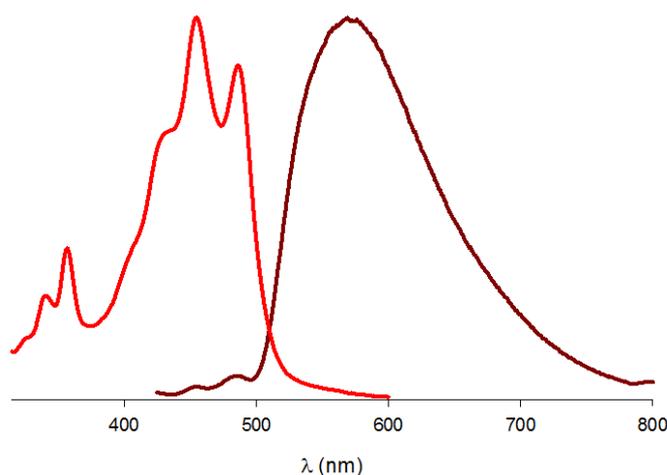


Figure 2-6: Spectres d'absorption et d'émission normalisés de **F4** dans le dichlorométhane

## 2) Calculs théoriques

Pour mieux appréhender l'influence du furane sur la structure et les propriétés électroniques des oligomères, des calculs théoriques d'optimisation géométrique basés sur la méthode de la fonctionnelle de la densité (Becke3lyp) avec le logiciel Gaussian 09 utilisant les bases 6-311G (d, p) ont été réalisés pour les oligomères **F4**, **TF**, **FT** et **T4**. Des groupements méthyles ont été considérés comme substituants pour réduire le temps des calculs. La Figure 2-7 présente les résultats de l'optimisation pour les oligomères en considérant une configuration *trans* des liaisons vinyliques. Les niveaux des énergies des orbitales HOMO et LUMO de chaque oligomère sont rassemblés dans le Tableau 2-3.

Composés	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$\Delta E$
<b>F4</b>	-4,56	-2,04	2,52
<b>T4</b>	-4,77	-2,30	2,47
<b>TF</b>	-4,64	-2,14	2,50
<b>FT</b>	-4,68	-2,22	2,46

Tableau 2-3: Niveaux énergétiques calculés pour les différents tétramères

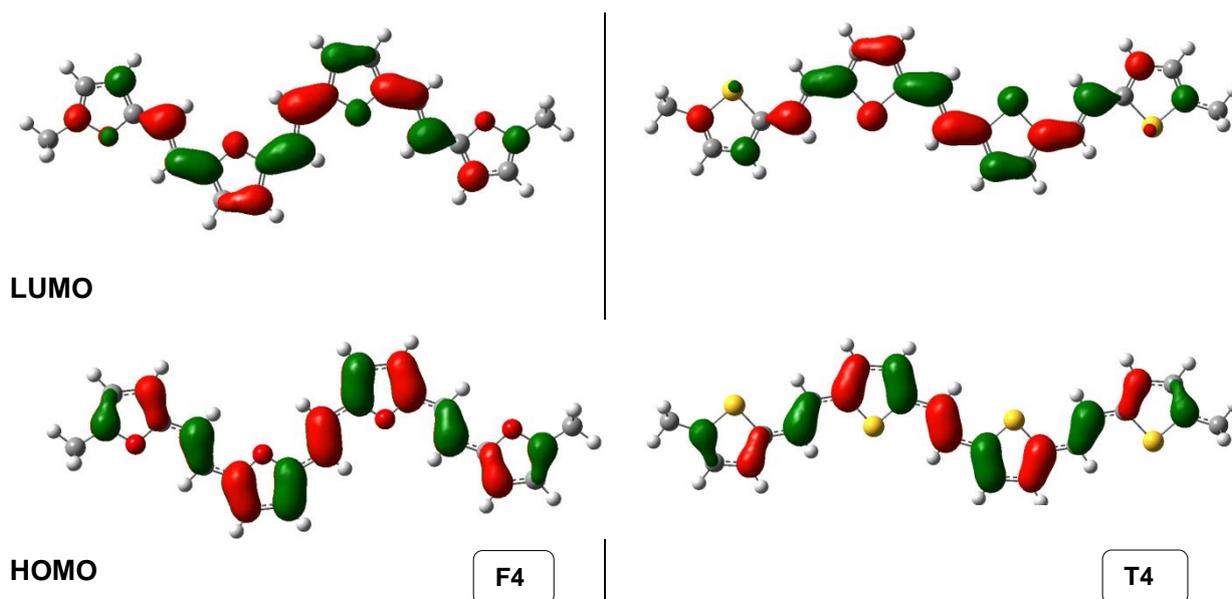


Figure 2-7 : Représentation de la HOMO et de la LUMO de F4 et T4

Les quatre oligomères présentent une conformation parfaitement plane. Comme montré sur la Figure 2-7, les calculs des coefficients orbitales d'atome pour les niveaux HOMO et LUMO de **F4** et **T4** montrent qu'il n'y a pas de différence concernant la répartition électronique sur les deux séries d'oligomères.

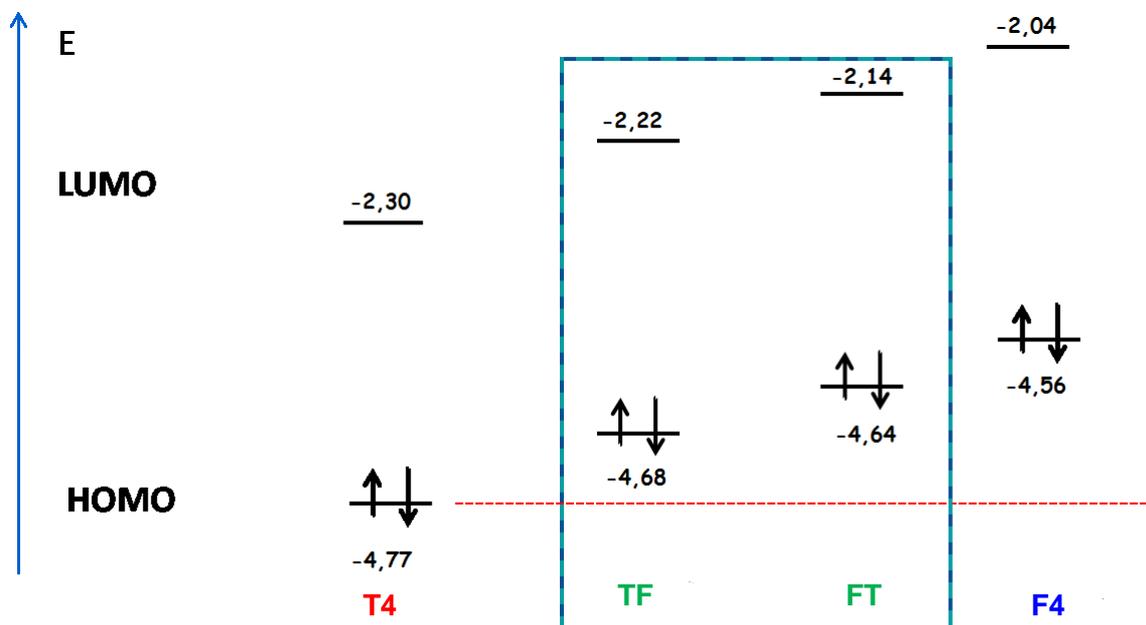


Figure 2-8: Evolution des niveaux HOMO et LUMO pour les oligomères

Les gaps HOMO-LUMO obtenus sont en accord avec les gaps optiques mesurés précédemment et indiquent bien une augmentation du gap lorsque l'on passe de **T4** à **F4**. En prenant comme base **T4**, il est observé une augmentation à la fois des niveaux de la HOMO et de la LUMO au fur et à mesure que des motifs furane sont ajoutés dans le

système conjugué (Figure 2-8) avec un effet plus important lorsque les furanes sont placés au centre de la molécule. L'introduction des deux furanes en position centrale pour **TF** conduit à une augmentation de la HOMO de 0,13 eV par rapport à **T4**, par contre entre **FT** et **T4** qui diffèrent par les positions externes l'augmentation de la HOMO est de seulement 0,08 eV.

### 3) Propriétés électrochimiques

#### a) Voltampérométrie cyclique

Les propriétés électrochimiques des oligomères ont été analysées par voltampérométrie cyclique. Le Tableau 2-4 réunit les valeurs des différents potentiels d'oxydation mesurés dans le dichlorométhane pour une concentration de  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> en oligomère en présence de Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> à  $10^{-1}$  M comme sel de fond. Les différents voltampérogrammes cycliques (CV) des composés **F3**, **F4** et **F5** sont représentés sur la Figure 2-9.

Composés	E <sub>ox1</sub> (V)	E <sub>ox2</sub> (V)	E <sub>ox3</sub> (V)	$\Delta E = E_{ox2} - E_{ox1}$ (mV)
<b>F3</b>	0,63	0,87	-	230
<b>F4</b>	0,51	0,59	-	90
<b>F5</b>	0,49	0,69	-	50
<b>TF</b>	0,52	0,64	-	110
<b>FT</b>	0,62	0,72	-	90
<b>T3</b>	0,76	0,97	-	220
<b>T4</b>	0,67	0,80	-	130
<b>T5</b> <sup>35</sup>	0,62	0,70	-	80

Tableau 2-4: Données électrochimiques des oligomères dans 0,1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, v=100 mV/s, ref Ag/AgCl

Le CV de **F3** présente une première vague d'oxydation quasi réversible à 0,63 V suivie d'une deuxième vague irréversible à 0,87 V correspondant à la formation d'un radical cation puis d'un dication. Pour le composé **F4**, l'extension du système conjugué conduit à une augmentation de la réversibilité, une diminution du premier potentiel d'oxydation E<sub>ox1</sub> et à un rapprochement des deux vagues d'oxydation avec des potentiels d'oxydation à 0,51 et 0,59 V. Le composé **F5** quant à lui montre une vague d'oxydation réversible avec un léger épaulement et un potentiel de pic à 0,49 V suivie d'une troisième vague réversible à 0,69 V. Après déconvolution, le CV de la première vague d'oxydation révèle la présence de deux

processus d'oxydation très proches avec un écart de 55 mV. Les surfaces des deux vagues sont dans les proportions 2/1. Ainsi la première vague correspond en fait à deux processus mono-électroniques avec formation du dication qui sont suivis par une oxydation mono-électronique en trication-radical (Schéma 2-18).

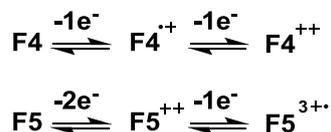


Schéma 2-18

Au bilan, l'extension du système conjugué du trimère **F3** au pentamère **F5** produit une diminution des potentiels d'oxydation qui correspond à une augmentation des niveaux de la HOMO comme démontré par les calculs théoriques, ainsi qu'à une réduction de la différence de potentiel  $\Delta E = E_{ox2} - E_{ox1}$  avec une quasi coalescence des deux vagues pour **F5**. Ce dernier effet traduit un accès plus facile à l'état dicationique du fait d'une diminution importante de la répulsion coulombienne entre les charges positives du dication lorsque la longueur du système conjugué augmente.

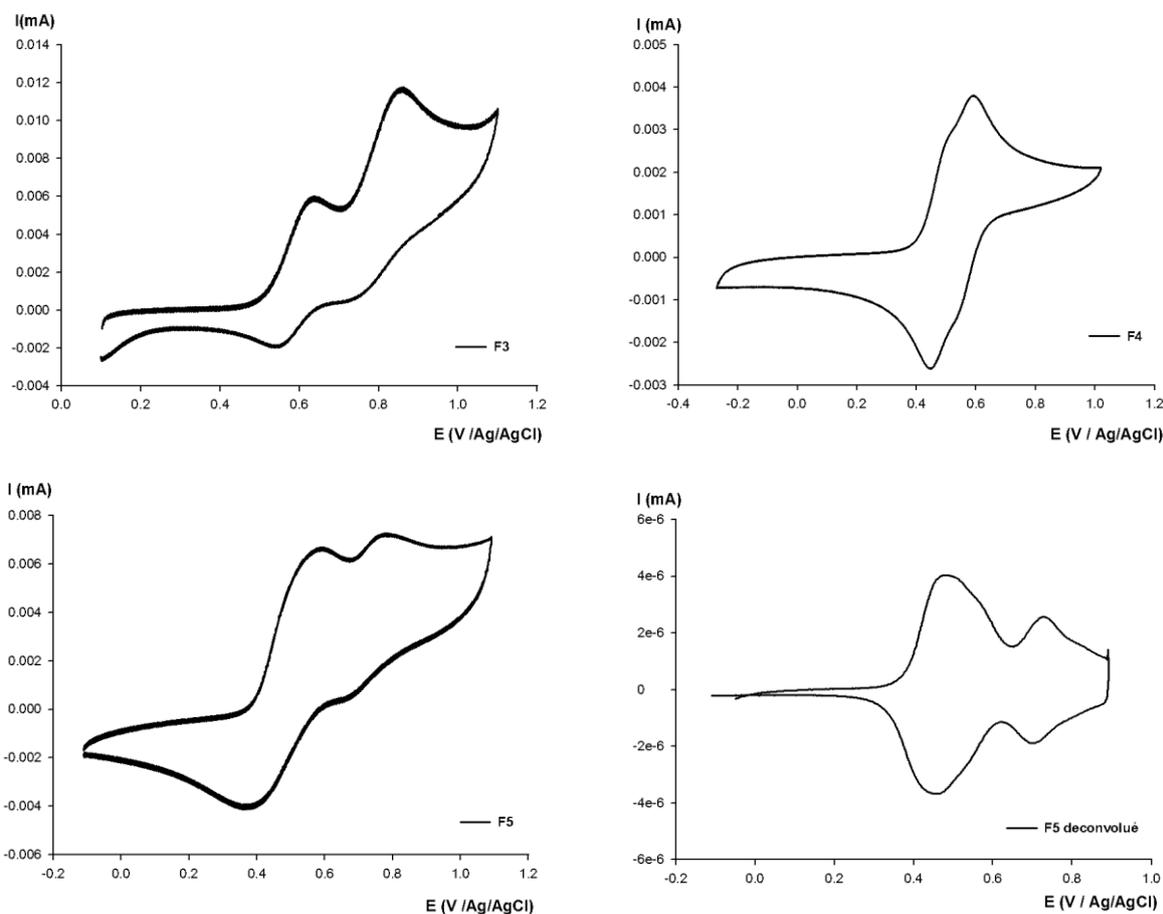


Figure 2-9: CVs des oligo furylène-vinylènes ( $10^{-3}M$ ) dans 0.1M  $Bu_4NPF_6/CH_2Cl_2$ ,  $v=200$  mV/s, réf Ag/AgCl

La comparaison de la nature des hétérocycles sur les propriétés électrochimiques des oligomères **F<sub>n</sub>** et **T<sub>n</sub>** sont résumés par la Figure 2-10 qui représente l'évolution des potentiels d'oxydation  $E_{ox1}$  et  $E_{ox2}$  en fonction de l'inverse du nombre d'atome de carbone  $sp^2$  dans le système conjugué. Pour les potentiels  $E_{ox1}$ , la variation est linéaire dans les deux séries qui présentent des pentes quasi-parallèles avec un décalage vers le bas d'environ 0,13 V pour la série **F<sub>n</sub>** (●). Ce résultat, en parfaite adéquation avec les calculs théoriques, démontre le caractère plus électrodonneur des oligofurylène-vinylènes.

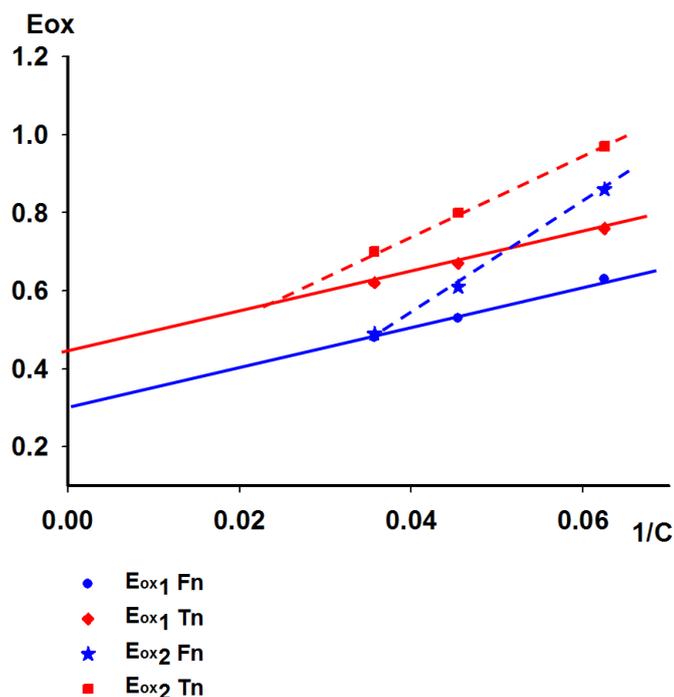


Figure 2-10: Evolution des potentiels d'oxydation en fonction du nombre de carbone  $sp^2$  de la chaîne conjuguée pour les oligomères **F<sub>n</sub>** et **T<sub>n</sub>**<sup>35</sup>

L'allongement de la chaîne conjuguée dans les deux séries est accompagné par une différence notable concernant l'accès à l'état dicationique. La variation de  $E_{ox2}$  en fonction de  $1/C_n$  présente une pente plus importante en série **F<sub>n</sub>** (■) conduisant à la quasi-coalescence dès **F5** alors que pour **T5**, l'écart entre les deux potentiels est encore de 80 mV.<sup>38</sup> En série oligothiénylène-vinylènes, l'accès direct au dication a été observé par I. Jestin et al. pour des oligomères à partir de 8 motifs thiophènes substitués par des chaînes octyles.<sup>39,40</sup>

La formation du dication est accompagnée par une modification structurale avec apparition d'une structure quinoïdique entre les deux charges positives (Schéma 2-19). Le caractère moins aromatique des cycles furanes s'oppose moins à la formation de la structure quinoïdique et ainsi favorise l'accès à l'état dicationique.

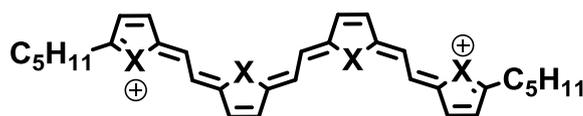
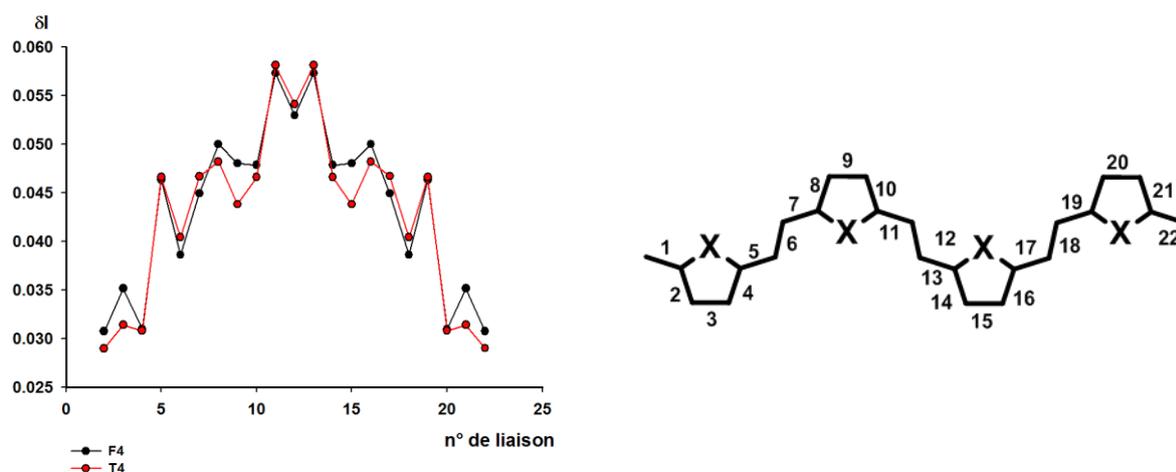


Schéma 2-19

Afin d'évaluer l'impact des motifs furanes sur la structure des dications, une optimisation géométrique a été effectuée pour les deux oligomères **F4** et **T4** en utilisant la base (DFT, Becke3lyp, 6,311 (d,p)). Comme attendu l'oxydation des oligomères coïncide avec une déformation géométrique du système conjugué. La Figure 2-11 représente la différence  $\delta l$  entre les liaisons simples et doubles par rapport à la structure des oligomères à l'état neutre. Les deux oligomères présentent une même déformation importante pour la partie centrale de la structure. Par contre les déformations légèrement plus grandes aux extrémités pour **F4** sont compatibles avec une délocalisation plus importante entre les charges positives en présence de cycles furanes. D'autre part, la différence d'énergie calculée entre les états neutres et dications pour **F4** et **T4**, respectivement de  $2,21 \cdot 10^{-18}$  et  $2,24 \cdot 10^{-18}$  J, est en accord avec un accès plus facile au dication en série furane.


 Figure 2-11: Déformations des longueurs de liaisons induites par la présence de deux charges positives dans le cas de **F4** et **T4**

Finalement la comparaison des CV des oligomères **F4**, **T4**, **TF** et **FT** (Figure 2-12) montre l'influence de la nature des hétérocycles et de leurs positions relatives dans le système conjugué. Les deux oligomères mixtes **TF** et **FT** présentent deux vagues d'oxydation réversibles avec des potentiels d'oxydation qui se situent entre ceux des composés **F4** et **T4**. Comme déjà observé pour les propriétés optiques, les propriétés électrochimiques de l'oligomère mixte **TF** avec le motif furylène-vinylène au centre se rapproche de **F4** tandis que son isomère **FT** à un comportement assez proche de **T4**. La variation des premiers potentiels d'oxydation  $E_{ox_1}$ , suivant la séquence croissante **F4**<**TF**<**FT**<**T4**, est en parfait

accord avec l'évolution des niveaux des HOMO calculés. L'écart  $\Delta E$  entre les deux potentiels d'oxydation respectivement de 120 et 100 mV pour **TF** et **FT** se situent entre ceux de **F4** à 80 mV et **T4** à 130 mV. On peut noter toutefois que la plus petite valeur de  $\Delta E$  pour **FT** indique que la formation du dication est légèrement plus facile lorsque les furanes sont dans les positions externes. Ce résultat peut être interprété par une facilité d'obtention du dication du fait d'une modification structurale en bout de chaîne facilitée par la présence des furanes moins aromatiques.

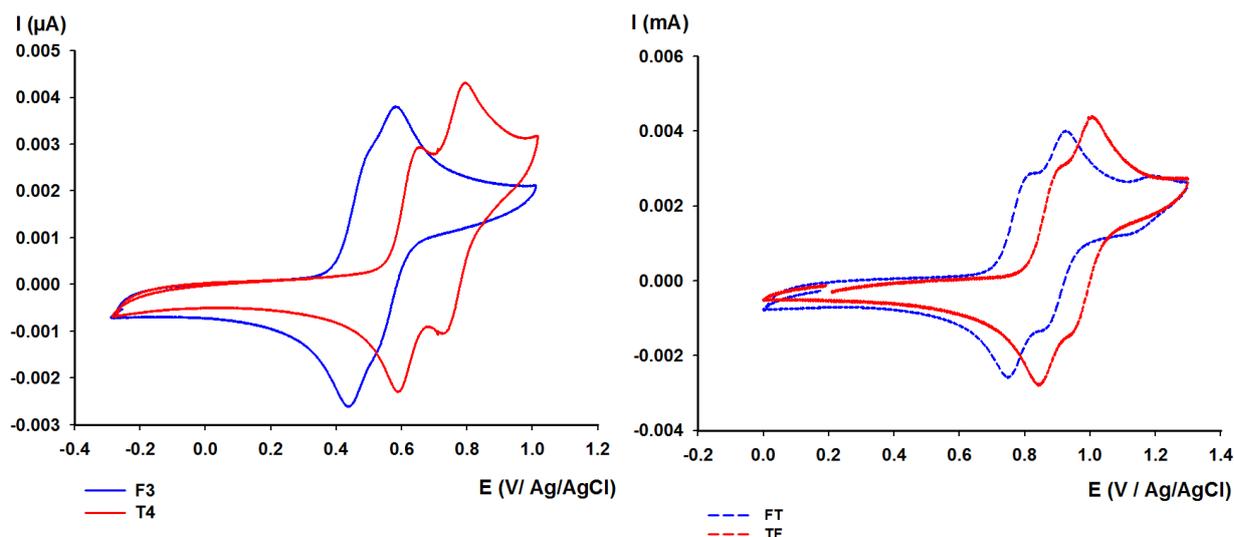


Figure 2-12: CVs des oligo arylène-vinylènes ( $10^{-3}$  M) dans 0.1M  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $v=200$  mV/S, réf Ag/AgCl

### b) Dosage oxydatif de **F4** en présence de $\text{NOSbF}_6$

L'étude électrochimique a été complétée par la mesure des spectres UV/Vis/NIR lors de l'oxydation chimique de **F4** en solution dans le chloroforme.

L'ajout dosé de  $\text{NOSbF}_6$  jusqu'à 0,5 équivalent provoque l'émergence de deux bandes vers 850 nm et 1400 nm caractéristiques de la formation d'un radical cation tandis que la hauteur des bandes de l'état neutre diminuent (Figure 2-13 gauche). Après 0,5 équivalent, l'addition supplémentaire de l'oxydant conduit à l'apparition progressive d'une bande assez fine à 908 nm tandis que la bande de plus petite énergie diminue (Figure 2-13 droite). L'addition d'un excès d'oxydant donne au final une bande large avec deux maxima à 804 nm et 908 nm attribué au dication.

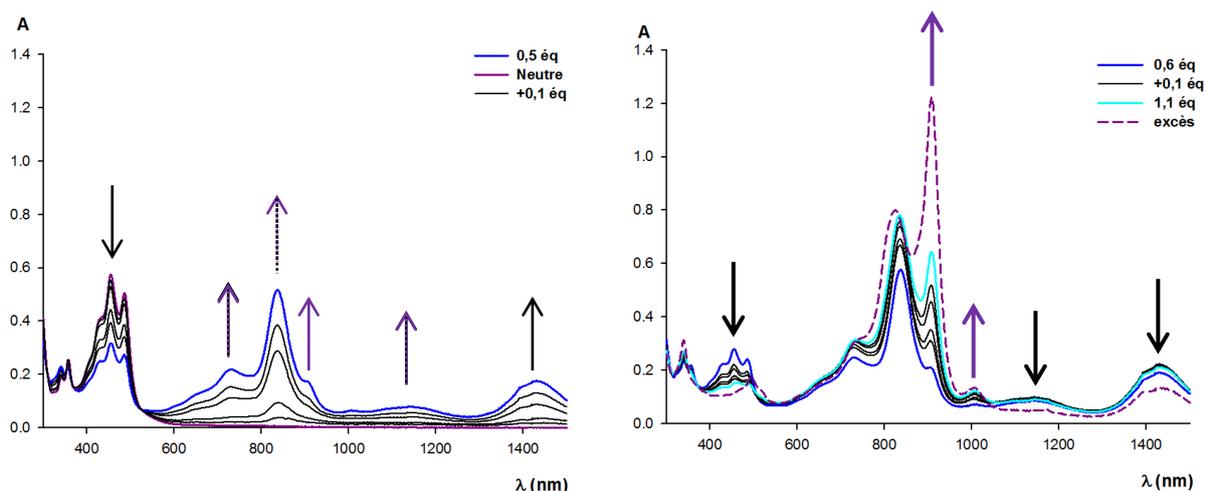
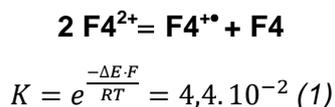


Figure 2-13 : Evolution des spectres d'absorption électronique de F4 dans le dichlorométhane lors d'ajouts dosés de  $\text{NOSbF}_6$

Janssen et al.<sup>38</sup> avaient obtenu des spectres d'absorption très analogues pour les radicaux cations et dications des composés **T4** et **T5**. Par contre l'oxydation du radical cation en dication était observée après la disparition totale de l'espèce neutre indiquant que les deux étapes d'oxydation étaient bien différenciées. Pour **F4**, la formation du dication est observée alors qu'il reste de l'espèce neutre en solution. Ce résultat est compatible avec l'existence d'un équilibre de dismutation du radical cation en donneur neutre et en dication. La constante d'équilibre  $K$  peut être calculée à partir de la différence  $\Delta E$  entre les deux potentiels d'oxydation par l'équation (1).<sup>41,42</sup>



On peut noter également qu'une fois le dication atteint, l'addition d'une espèce réductrice comme l'hydrazine ne redonne pas le spectre d'absorption du produit de départ, indiquant que le dication n'est pas parfaitement stable.

## IV) Etude à l'état solide

### 1) Analyse thermique

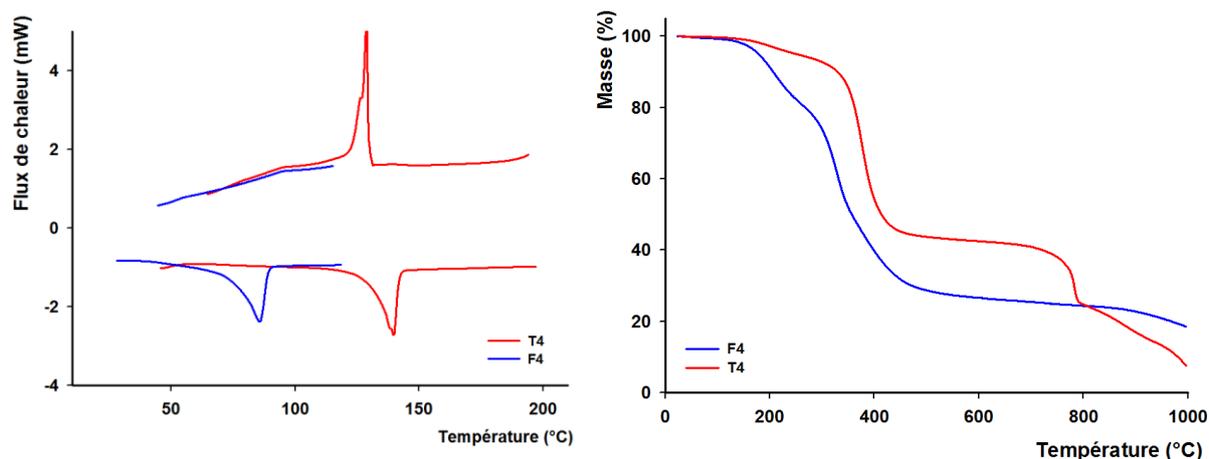
La stabilité thermique des tétramères **F4**, **F5**, **TF**, **FT** et **T4** a été déterminée par analyse thermogravimétrique (ATG) et par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 2-5.

Les analyses ATG montrent que les oligomères ont une bonne stabilité thermique. Cependant on constate que l'introduction de motifs furanes dans la molécule diminue la température de perte de masse à 5% de manière significative, principalement lorsque le furane est placé au cœur du système conjugué. Ainsi comme le montre les courbes ATG de la Figure 2-14 une perte de 5% en masse est observée à 177 °C pour **F4** alors qu'elle est de 251°C pour **T4**. Pour les deux oligomères mixtes la différence est très contrastée avec une température de décomposition à 151 °C pour **TF** avec le système furylènevinylène au centre tandis qu'en présence du motif thienylènevinylène la température de décomposition augmente à 253°C. Les températures de fusion des oligomères augmentent de **F4** à 86°C jusqu'à 143°C pour **T4**, les deux oligomères mixtes **TF** et **FT** présentant deux températures de fusion intermédiaire à 110° C et 120°C respectivement.

Composés	T <sub>f</sub> (°C)*	T <sub>d</sub> (°C)**
<b>F4</b>	86	177
<b>TF</b>	110	151
<b>FT</b>	120	253
<b>T4</b>	143	251
<b>F5</b>	90	-

Tableau 2-5 : Valeurs des T<sub>f</sub> et T<sub>d</sub> des oligomères déterminées par : \* DSC sous N<sub>2</sub> avec chauffage de 10°C/min et \*\* ATG sous N<sub>2</sub> avec chauffage de 10°C/min ; T<sub>d</sub> correspond à une perte en masse de 5%

A la montée en température, les courbes DSC de **F4** et **T4** présentent un pic endothermique à respectivement 86 et 143°C associé à la fusion. Puis lors du refroidissement, un pic exothermique à 129°C associé à la solidification est observé pour l'oligomère **T4**. **F4** ne présente pas ce pic. Plusieurs cycles de montée et descente en température ont été réalisés et aucune modification du spectre n'a été observée. **F4** doit avoir une vitesse de solidification plus lente. L'écart entre la température de perte de masse à 5% et la température de fusion de ces oligomères étant suffisamment important, nous pouvons envisager leur dépôt par sublimation sous vide.

Figure 2-14: Courbes de DSC à  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  et ATG à  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  de F4 et T4

## 2) Caractérisation optique des films

Des films sur plaque de verre des oligomères ont été réalisés par sublimation sous pression réduite ( $2 \cdot 10^{-6}$  mbar). Le dépôt de 50 nm d'épaisseur s'effectue à température ambiante et à une vitesse de  $0,1 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Dans chaque cas, le processus de sublimation n'entraîne pas de dégradation du produit comme le confirme la superposition des spectres d'absorption des oligomères dans le DCM et ceux des films redissous dans le même solvant. Les spectres d'absorption des films de chaque oligomère sont représentés sur la Figure 2-15. Alors que les quatre composés **F4**, **TF**, **FT** et **T4** présentent des spectres d'absorption similaires en solution, la comparaison des propriétés optiques des films correspondants montre deux cas différents.

Dans le cas de **T4** et **TF**, le passage de la solution au film induit un déplacement hypsochrome du  $\lambda_{\text{max}}$  de respectivement 109 et 86 nm ainsi que l'apparition de transition électronique de plus faible intensité à 546 et 493 nm. Cet éclatement du spectre est classiquement observé pour des films d'oligothiophènes et est appelé éclatement de Davidov.<sup>18,43-45</sup> Il résulte de fortes interactions intermoléculaires  $\pi$ - $\pi$ . Par contraste, les spectres d'absorption des films **F4** et **FT** restent similaires à ceux obtenus en solution avec cependant un élargissement de la bande d'absorption. **F4** présente un maximum d'absorption à 476 nm qui subit un effet bathochrome de 21 nm. Dans le cas de **FT**, un éclatement de la bande principale est également observé avec notamment l'apparition d'une bande d'absorption de haute énergie (413 nm) et une autre à faible énergie (520 nm). Mais contrairement à **T4**, ces deux bandes présentent des intensités comparables et le phénomène d'éclatement est peu marqué. Ce type de spectre a déjà été observé pour des composés de symétrie  $3^{46}$  ou des oligomères mixtes EDOT/thiophène<sup>47</sup> et interprété par une orientation plutôt horizontale des molécules sur le substrat.

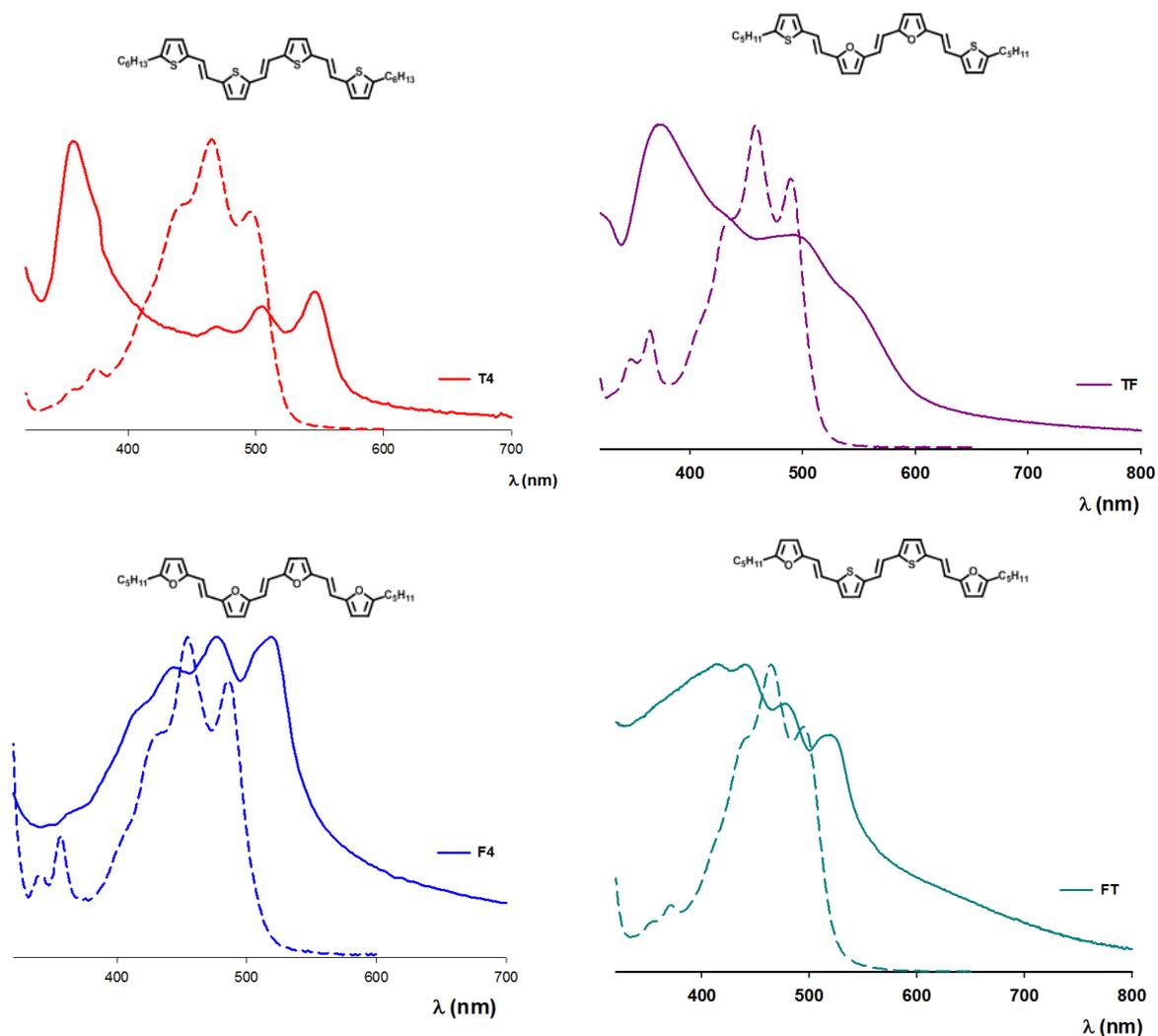


Figure 2-15: Comparaison entre les spectres d'absorption électronique des films minces et des solutions de F4, T4, TF et FT

### 3) Diffraction X des films

Les films utilisés pour l'étude optique précédente ont été étudiés par diffraction X. La Figure 2-16 représente les diagrammes de diffraction X des films **T4** et **FT** déposés sur verre. Les raies dont les distances réticulaires sont calculées grâce à la formule de Bragg ( $n\lambda = 2d \sin \theta$  avec  $\lambda_{\text{Cu-}\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$ ), correspondent à des harmoniques qui par convention sont indexées en 00l. Ces raies révèlent la présence de domaines cristallins orientés et permettent l'accès à la périodicité **c** suivant l'axe normal au support.

Les films de **TF**, **FT** et **T4** présentent tous un caractère cristallin comme en témoigne la présence de pics de diffractions fins et plus ou moins intenses (Figure 2-16).

**T4** présente plusieurs raies de diffraction qui permettent d'indexer sans ambiguïté la première raie à  $2\theta = 5,2^\circ$  en 002.<sup>18</sup> La distance interréticulaire correspond alors à une valeur de 30,8 Å. Pour **FT** le diagramme montre une première raie à  $2\theta = 3,2^\circ$  indexée comme 001

et une deuxième raie indexée pour 007. La distance interréticulaire est alors estimée à  $d=22,6 \text{ \AA}$ . De la même façon, **TF** présente une raie 001 à  $2\theta=3,9^\circ$  soit  $d=30,6 \text{ \AA}$ . Par contre, **F4** présente une seule raie à  $2\theta=5,3 \text{ \AA}$  de très faible intensité. L'indexation exacte de cette raie n'a pas pu être réalisée puisqu' aucune autre raie de diffraction n'est observée sur le diagramme. D'autre part, pour **F4**, la mauvaise qualité du diagramme RX, la faible intensité de l'unique raie obtenue, les difficultés à obtenir un dépôt par sublimation et surtout les résultats obtenus par AFM suggèrent que les molécules ne s'agencent pas de manière homogène sur le substrat. On ne tiendra pas compte de **F4** pour le reste de la discussion.

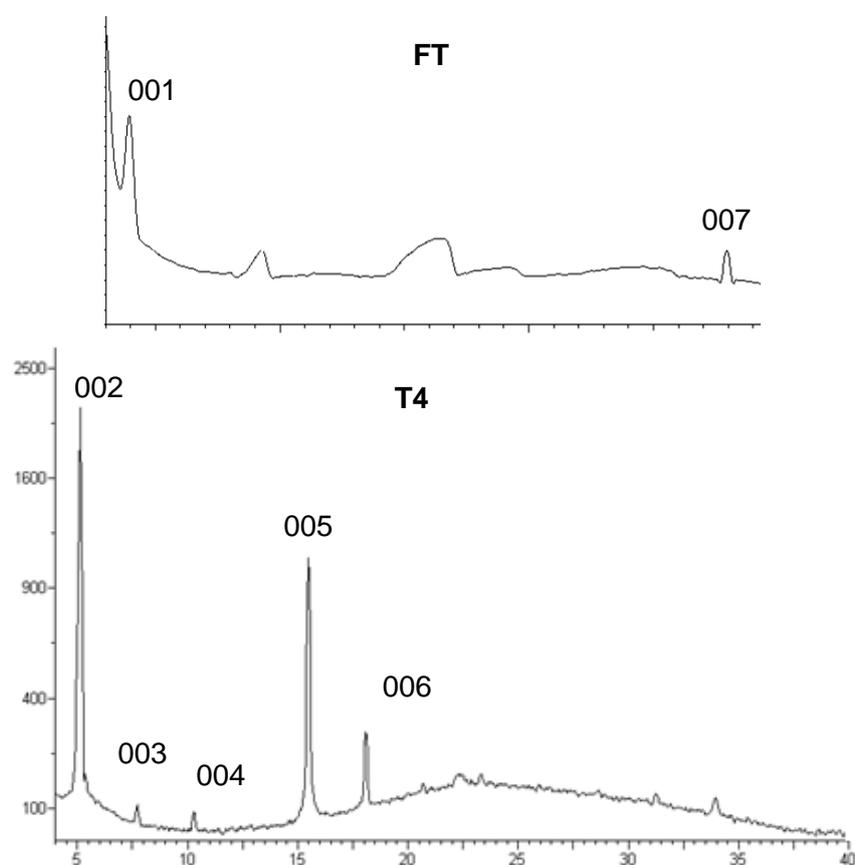
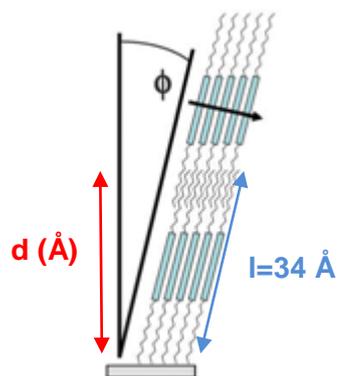


Figure 2-16: Diagrammes de diffraction de rayons X des films T4 et FT

En supposant que les molécules adoptent une structure étendue avec une configuration tout *trans* des liaisons éthyléniques, la longueur ( $l$ ) selon l'axe principal des molécules est estimée à  $34 \text{ \AA}$  d'après les calculs théoriques. Les angles ( $\Phi$ ) formés par l'axe le plus long de la molécule et la normale au plan de la surface de verre peuvent être calculés (Figure 2-17).<sup>48</sup> Les valeurs obtenus de  $\Phi$  sont reportés dans le Tableau 2-6:



Composés	$2\theta^\circ$	$d$ (Å)	00l	$\Phi^\circ$
TF	3,2	30,6	002	26
FT	3,9	22,6	001	48
T4	5,2	30,8	002	25

 Tableau 2-6: Données RX et calculs de  $\Phi$  pour les films des oligomères

 Figure 2-17: inclinaison des molécules sur le substrat<sup>48</sup>

Les composés **T4** et **TF** présentent une orientation proche de la verticale avec d'un angle d'inclinaison de  $25^\circ$ . La molécule **FT** présente avec un angle d'inclinaison de  $48^\circ$  s'éloigne fortement de l'orientation verticale. Nous avons supposé que la différence observée entre les systèmes **T4-TF** et **FT** était dû à la position du furane dans la molécule. Et il semble que le cœur des systèmes conjugués influence peu l'orientation des molécules sur le substrat et que les unités furanes placées à l'extrémité du système conjugué ont tendance à incliner les molécules sur le substrat tandis que les molécules possédant des motifs thiophènes aux extrémités ont une orientation quasi verticale. On peut supposer que les furanes, via les atomes d'oxygènes, ont une plus grande affinité avec les groupements hydrophiles qui se forment à la surface de l'isolant.

Sur la base de ces résultats, nous proposons une hypothèse d'organisation structurale des films de **FT** et **T4** comme indiqué sur le Figure 2-18.

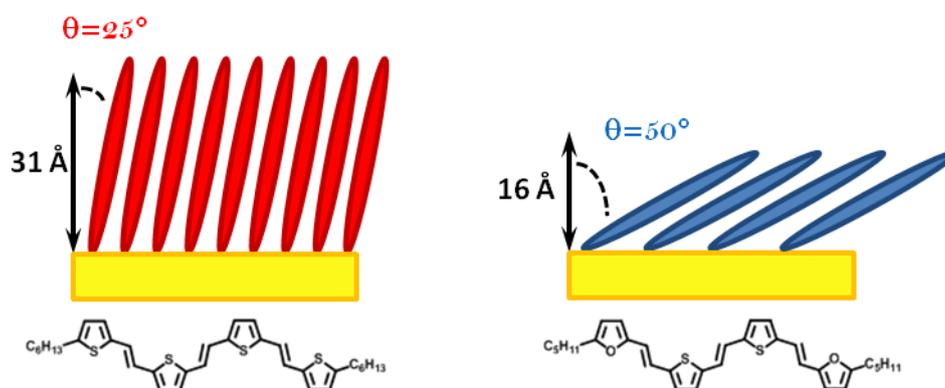


Figure 2-18: Hypothèses d'orientation des oligomères

Le film **F4** observé avec un microscope électronique à contraste interférentiel à transmission fait bien ressortir l'inhomogénéité de la surface du film. Sur la Figure 2-19 on observe les différents aspects du film (en bleu clair et en bleu foncé) sur un même échantillon. On a pu

observer une modification de l'aspect des images après avoir laissé le film exposé à l'air et à la lumière pendant une semaine. Le domaine correspondant à la couleur bleu foncé à tendance à s'élargir. Ces observations nous permettent d'affirmer que les films obtenus avec **F4** sont non homogènes et très sensibles. Ces résultats associés à ceux de la spectroscopie laissent penser que l'oligomère tout furane n'est pas un bon candidat à la réalisation d'OFETs par dépôt solide.

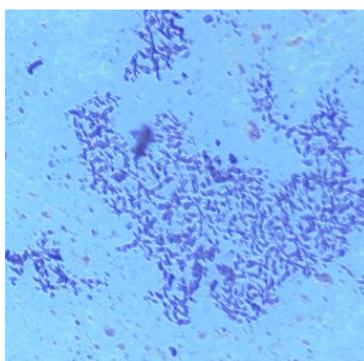


Figure 2-19: Photographie par microscope électronique à contraste interférentiel à transmission d'un film de F4 au bout de 7 jours

#### 4) Microscopie à force atomique

Les morphologies des films de **T4**, **F4**, **TF** et **FT** déposés par sublimation sur plaque de verre ont été analysées par microscopie à force atomique (AFM). Les images sont obtenues en mode contact avec un scanner de taille maximale 6,5  $\mu\text{m}$ . Les mesures ont été réalisées par Sylvie Dabos, chargé de recherche CNRS au laboratoire MOLTECH- Anjou.

Les images AFM et les profils de chacun de ces films soulignent l'aspect cristallin des surfaces analysées. Chaque image montre des amas cristallins de forme, d'agencement et de taille différentes, propre à chaque oligomère (Figure 2-20). Le film de **F4** présente des gros amas semblables à des plots disposés en ligne et séparés par des trous. La taille des grains est d'environ 3,5  $\mu\text{m}$  de diamètre et ils peuvent mesurer jusqu'à 70 nm de hauteur. La rugosité moyenne des échantillons du film **F4** est de 10 nm.

Les films **T4**, **TF** et **FT** ont des tailles de grains jusqu'à dix fois plus petites que **F4**. On peut également observer que les hauteurs des amas cristallins diminuent avec l'insertion progressive de thiophènes dans les composés.

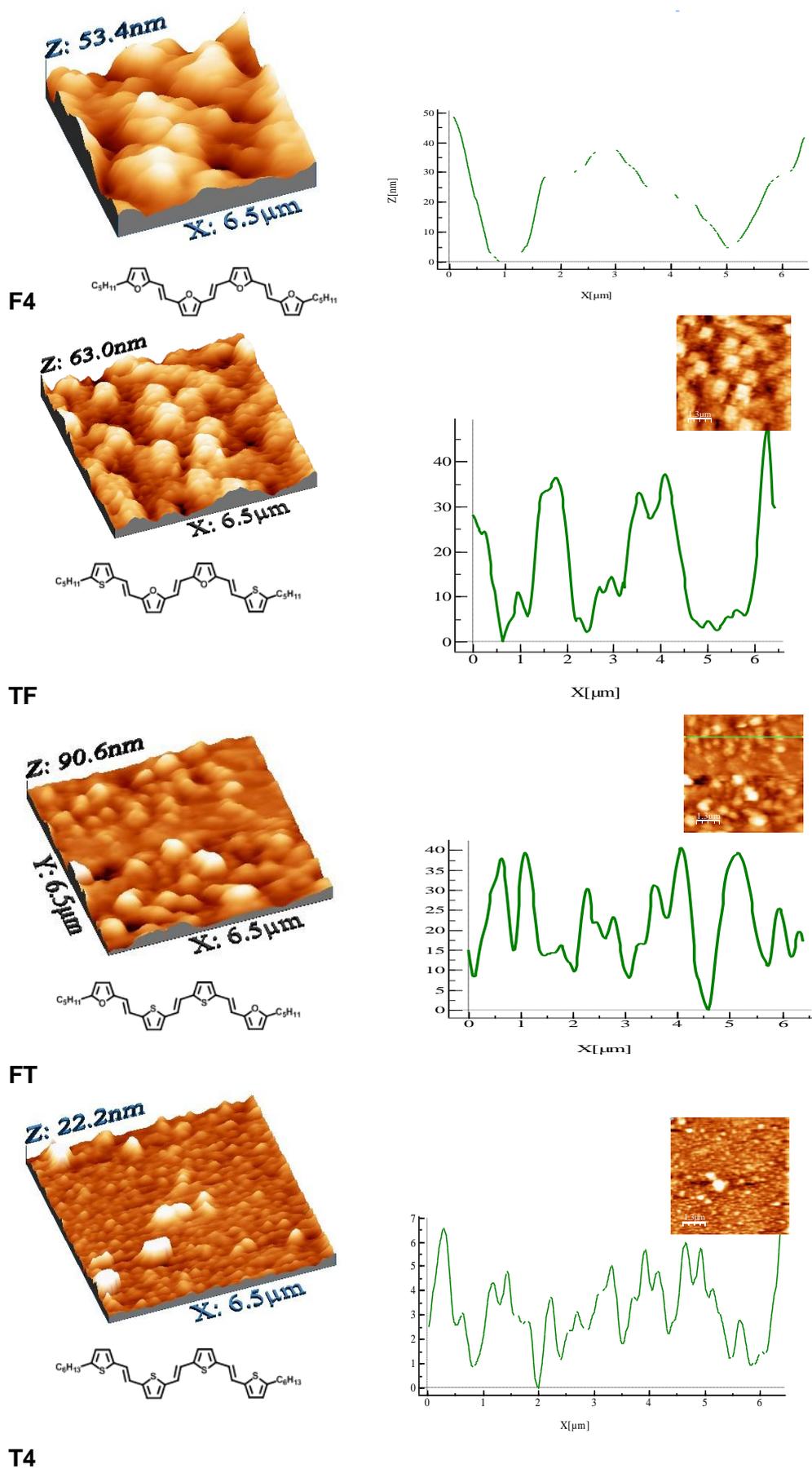


Figure 2-20: Images et profils AFM des films des oligomères

### 5) Elaboration d'OFETs et mesure des mobilités

Des OFETs ont été réalisés en mode Top-contact pour les quatre composés **F4**, **TF**, **FT** et **T4** (Figure 2-21). La première couche est constituée de silicium cristallin, servant à la fois de substrat et de contact électrique. Cette couche est recouverte de l'isolant qui est constitué de 200 nm de silice ( $\text{SiO}_2$ ). Ensuite, le dépôt de 50 nm de semi-conducteur organique est réalisé par évaporation sous vide à  $1.10^{-6}$  mbar. La dernière couche est constituée de deux électrodes d'or de 5 mm de large ( $W$ ) séparées par un canal de 50  $\mu\text{m}$  de longueur ( $L$ ).

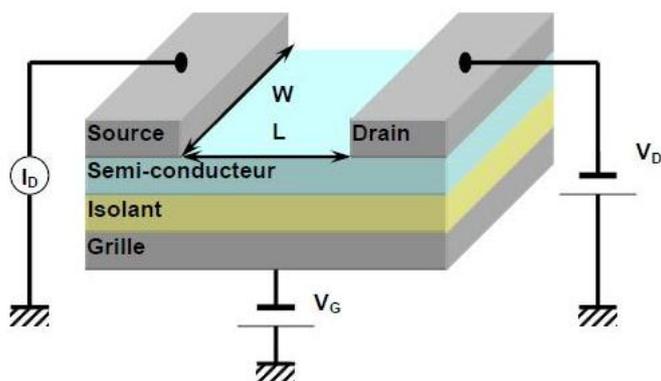


Figure 2-21: Schéma d'un OFET

L'application d'une tension  $V_G$  entre la source et la grille provoque la création de charges de chaque côté de la couche isolante. Si les charges du côté du semi-conducteur sont de même signe que les porteurs majoritaires, un canal conducteur se forme à l'interface isolant/semi-conducteur, et une augmentation du courant de drain ( $I_D$ ) peut être observée (Figure 2-22). Ce courant varie linéairement avec la tension  $V_D$  et sature quand  $V_D$  devient aussi grand que  $V_G$ . Les courbes caractéristiques du courant de drain ( $I_D$ ) en fonction de la tension de drain ( $V_D$ ) sous différentes tensions de grille ( $V_G$ ) font apparaître deux régimes : un régime linéaire et un régime de saturation (Figure 2-23).

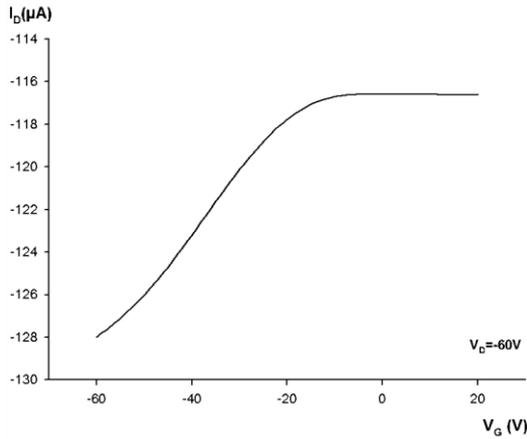


Figure 2-22: Caractéristique  $I_D=f(V_G)$  d'un OFET à base de TF

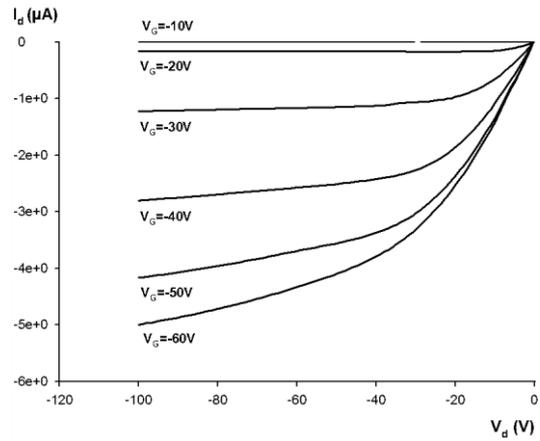


Figure 2-23: Caractéristique  $I_D=f(V_D)$  d'un transistor à base de TF

Dans le cas de **TF**, la tension entre la source et le drain  $V_D$  varie entre 0 et -60 V, pour des tensions de grille variant entre -10 et -60 V (Figure 2-23). Ces courbes montrent un effet transistor net puisque les domaines linéaires et de saturations sont distincts. Le courant de saturation est proche de -5,5  $\mu\text{A}$  pour  $V_D$  et  $V_G=-60$  V. Le transistor **TF** est ensuite placé dans son domaine de saturation en appliquant une tension de drain  $V_D=-60\text{V}$ .

Dans le domaine de saturation, le courant de drain est régi théoriquement par l'expression :

$$I_{Dsat} = \frac{W \cdot C_{ox}}{2 \cdot L} \cdot \mu \cdot (V_G - V_t)^2 \quad (1)$$

Avec :

- W : largeur du canal ( $\mu\text{m}$ )
- L : longueur du canal
- $C_{ox}$  : capacité par unité de surface de l'isolant ( $\text{F} \cdot \text{m}^{-2}$ )
- $\mu$  : mobilité du matériau organique ( $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )
- $V_t$  : tension de seuil (V)

La détermination de la pente de la courbe  $\sqrt{I_{Dsat}} = f(V_G)$  permet alors d'accéder à la mobilité  $\mu$  du matériau. L'équation (1) devient :

$$\sqrt{I_{Dsat}} = \sqrt{\frac{W \cdot C_{ox}}{2 \cdot L} \cdot \mu} \cdot (V_G - V_t) \quad (2)$$

soit :

$$\sqrt{I_{Dsat}} = A \times V_G - B \quad (3)$$

A correspond au coefficient directeur de la pente et  $\mu$  dépend de A par la relation (4) :

$$\mu = \frac{2.A^2.L}{W.C_{ox}} \quad (4)$$

La Figure 2-24 (gauche) présente les caractéristiques de transfert  $I_D=f(V_G)$  d'un OFET à base de TF et la Figure 2-24 (droit) la caractéristique  $\log I_D=f(V_G)$ . Ces figures montrent un domaine linéaire marqué ce qui met en évidence une mobilité constante. Le rapport  $I_{on}/I_{off}$  du transistor est déterminé à partir de la courbe  $\log(I_{Dsat})=f(V_G)$  pour  $V_D=-60$  V. Il correspond au rapport du courant  $I_D$  lorsque le transistor est en fonctionnement et à l'arrêt. Notons également que les signes négatifs des tensions de grille  $V_G$  et du courant entre la source et le drain  $I_D$  indiquent que les porteurs de charges majoritaires sont des trous et donc que nos matériaux sont bien des semi-conducteurs de type p.

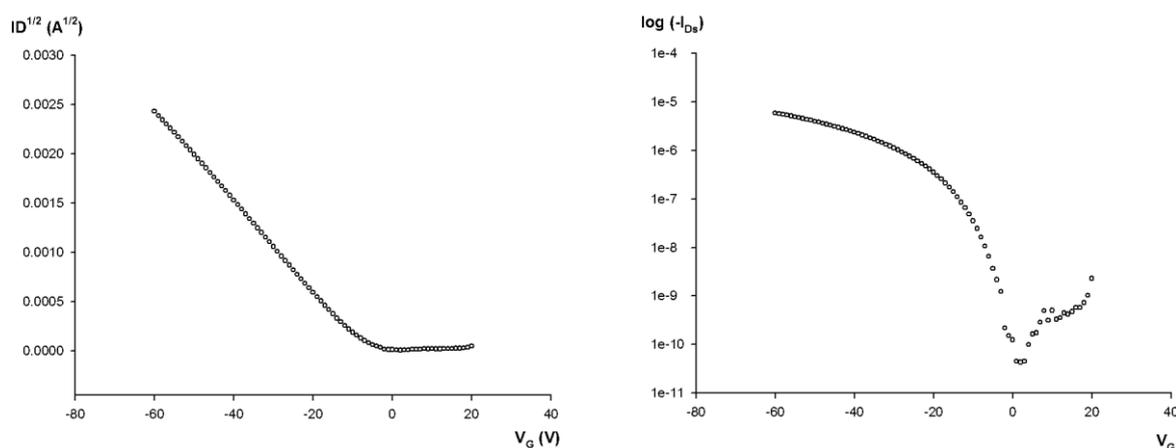


Figure 2-24: Gauche- Caractéristique de transfert d'un OFET à base de TF ; Droite-Caractéristique  $\log I_D=f(V_G)$

Cette étude a été réalisée sur les oligomères T4, F4, TF, et FT. La synthèse des résultats obtenus est reportée dans le Tableau 2-7.

Composés	$\mu$ (cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	$I_{on}/I_{off}$
F4	-	-
TF	$3,7.10^{-3}$	$1,3.10^5$
FT	$5,2.10^{-5}$	$1.10^3$
T4	$3,7.10^{-3}$	$1,5.10^5$

Tableau 2-7: Mobilités et rapports  $I_{on}/I_{off}$  des oligomères

Ils montrent que si un effet transistor est mesuré pour **T4**, **FT** et **TF**, par contre **F4** ne produit aucun effet. **T4** et **TF** présentent des mobilités identiques de  $3,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Leur rapport  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$  diffère de peu et suivent la tendance observée lors des différentes caractérisations des oligomères ; c'est-à-dire une légère diminution de la capacité du transistor due à la moins bonne organisation des films pour **TF**. Cette tendance est bien confirmée par les résultats obtenus pour **FT**. Une mobilité faible de  $5,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  a été mesurée pour **FT** alors qu'aucun effet de champ n'a été mesuré pour **F4**.

## B) Oligomères associant des groupements phényles et perfluorophényles

En série oligothiophène plusieurs stratégies ont été élaborées pour améliorer les propriétés de transport ou la stabilité des transistors pour un fonctionnement à l'air. La possibilité de moduler les propriétés électroniques des oligomères ou les interactions intermoléculaires dans les solides en remplaçant un ou plusieurs thiophènes par des groupements phényles ou pentafluorophényles a déjà été explorée. L'introduction de groupement phényle a tendance à baisser le niveau de la HOMO et augmenter le potentiel d'oxydation des oligomères. Ces derniers présentent une plus grande stabilité à l'air. Ainsi Videlot-Ackermann et al. ont obtenu une mobilité de  $0,02 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  avec une très bonne stabilité dans le temps pour le dérivé (**A40**).<sup>49</sup> Ils ont montré que la valeur des mobilités variaient réversiblement avec le taux d'humidité dans l'air à Marseille sans présenter de dégradation après un an de fonctionnement. Le niveau HOMO peut encore être abaissé par l'introduction d'un groupement pentafluorophényle qui présente un caractère fortement accepteur du fait de la présence des atomes de fluor très électronégatif. Ce groupement induit en plus un empilement compact au sein du solide par le biais d'interaction donneur-accepteur. Le composé (**A41**) récemment décrit présente une mobilité de type p avec une stabilité à l'air plus grande que pour son homologue non fluoré.<sup>50</sup> La forte affinité électronique des composés obtenus peut être favorable à une injection d'électrons et conduire à des transistors de type n. Si le composé (**A41**) ne présente pas ce type de mobilité, par contre Marks et al.<sup>51,52</sup> ont obtenu une mobilité n de  $0,43 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour le composé (**A42**). L'affinité électronique est encore augmentée par l'utilisation de groupement perfluorobenzoyl comme démontré avec les composés (**A43**)<sup>53</sup> et (**A44**)<sup>54,55</sup> qui présentent des mobilités de type n de  $0,45$  et  $0,03 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  respectivement.

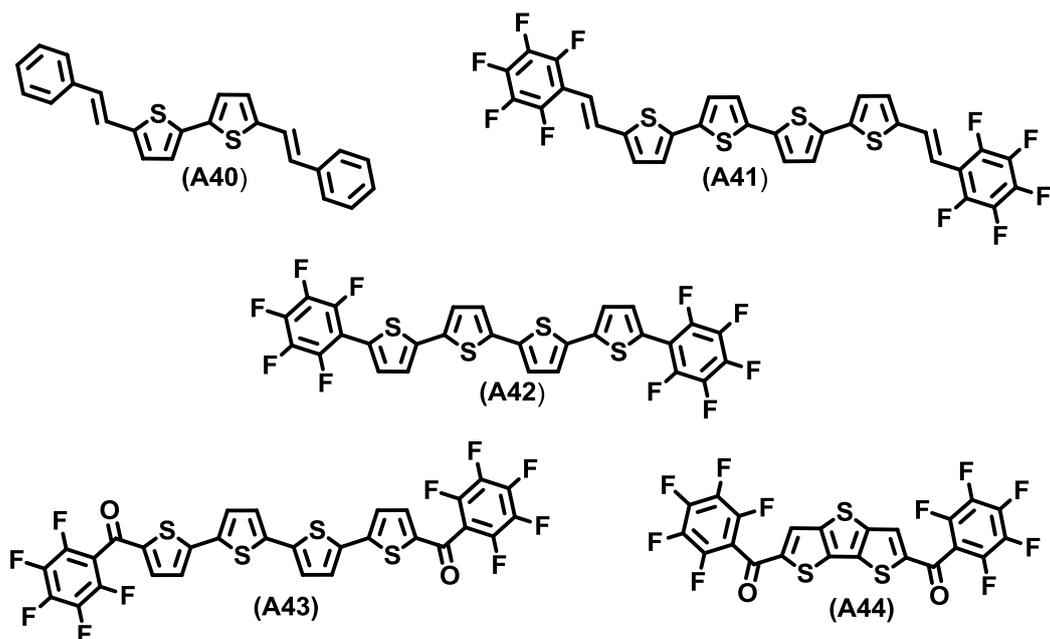


Schéma 2-20

Dans cette perspective de contrôle des propriétés électroniques et suivant cette stratégie, nous avons développé les composés **C2** et **C2F** porteur de groupement styrène ou perfluorostyrène ainsi que les composés **N1F** et **N2F** dans lesquels la liaison éthylène est remplacée par une liaison azométhine.

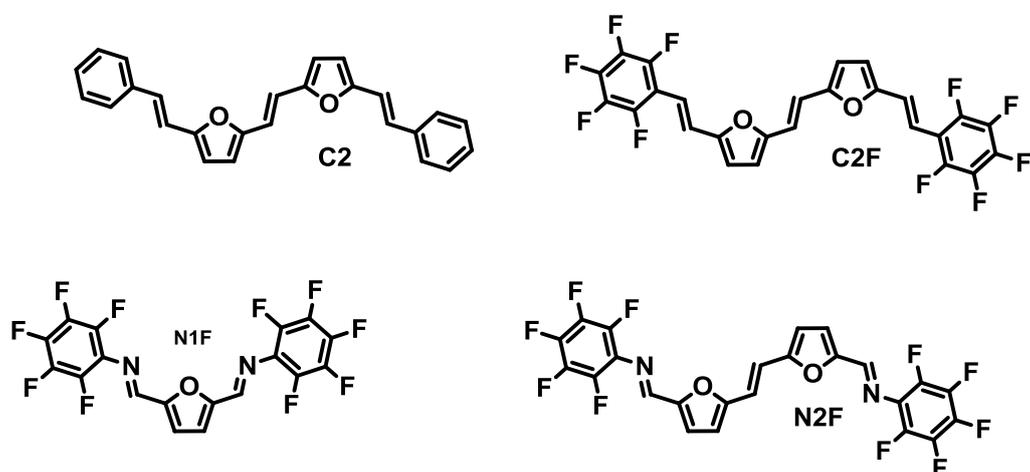


Schéma 2-21

### I) Synthèse et propriétés électroniques des dérivés vinyliques

Les composés **C2** et **C2F** ont été synthétisés par réaction de Wittig à partir du dialdéhyde (**B4**) et du bromure de triphénylbenzyle phosphonium (**B18**) ou de son homologue perfluoré (**B19**) (Schéma 2-22). Ces derniers sont obtenus très facilement par action du triphénylphosphine sur le bromométhylbenzène ou le perfluoro bromométhylbenzène dans

l'acétone à température ambiante pendant 12 heures.<sup>56</sup> Dans les deux cas, le précipité obtenu est filtré sous azote puis séché à l'aide d'un Dean Stark. **(B18)** et **(B19)** sont obtenus avec des rendements respectifs de 82% et 76%. Pour la réaction de double oléfination de Wittig, le dialdéhyde **(B4)** est placé en présence du sel de phosphonium **(B18)** ou **(B19)** dans le THF à 0°C et l'ylure est généré par l'addition de quelques gouttes de triéthylamine. L'avancement de la réaction est suivi par chromatographie sur couche mince. Après précipitation et purification du solide par recristallisation les produits **C2** et **C2F** sont isolés avec des rendements de 47 et 54 % (Schéma 2-22).

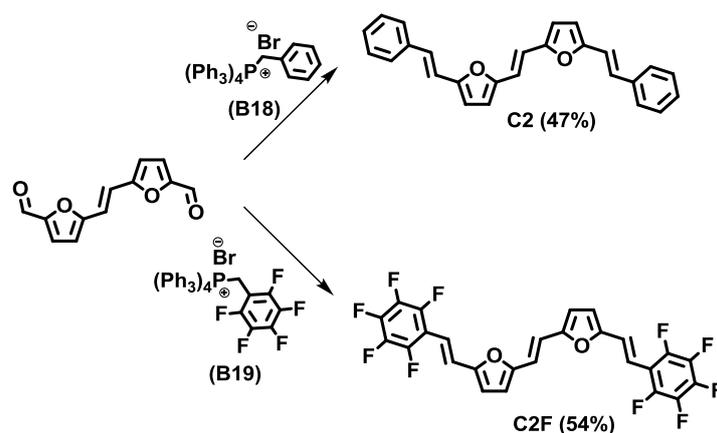


Schéma 2-22

Les propriétés électroniques de **C2** et **C2F** ont été déterminées par spectroscopie UV/Visible et d'émission et par voltampérométrie cyclique en solution dans le dichlorométhane. Le Tableau 2-8 récapitule les différents résultats obtenus.

Composés	n°	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\Delta E$ (eV)	$\lambda_{\text{ém}}$	Eox <sub>1</sub> (V)	Eox <sub>2</sub> (V)	$\Delta E$ (mV)
	C2	448	2,77	520	0,65	0,91	260
	C2F	443	2,80	-	0,71*	1,6*	-

Tableau 2-8: Données électrochimiques des oligomères dans 0,1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, v=100 mV/s, ref Ag/AgCl (avec \*oxydation irréversible)

Les spectres d'absorption de **C2** et **C2F** montrent comme pour **F4** des structures vibroniques bien résolues correspondant à des systèmes rigides (Figure 2-25). Les deux oligomères présentent des maxima d'absorption très proches de 448 et 443 nm. On observe un léger

effet hypsochrome du  $\lambda_{\max}$  accompagné d'une augmentation de l'écart HOMO-LUMO lorsqu'on remplace les motifs benzènes par des perfluorobenzènes. Par rapport à **F4**, le remplacement des motifs **FV** en bout de chaîne par des groupements styrènes conduit à un décalage vers le bleu des maxima d'absorption dû à une augmentation du gap HOMO-LUMO. Le composé **C2** présente des propriétés de fluorescence avec un maximum d'émission à 520 nm tandis que pour **C2F** aucun spectre de fluorescence n'a pu être mesuré.

Le CV du composé **C2** montre un premier pic d'oxydation réversible à un électron à 0,65 V correspondant à la formation d'un radical cation stable suivi d'un deuxième pic quasi réversible à 0,91 V pour la formation du dication (Figure 2-26). Comme attendu, les potentiels d'oxydation sont fortement augmentés par rapport à ceux de **F4** et le composé **C2** est ainsi moins sensible à l'air. D'autre part, la différence  $\Delta E=260$  mV entre les deux potentiels d'oxydation, beaucoup plus forte que pour **F4** ( $\Delta E=90$  mV) montre une plus grande proximité des charges positives du dication qui doivent être localisées sur les cycles furanes (Schéma 2-23).

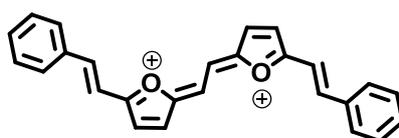


Schéma 2-23

Le composé **C2F** présente deux pics d'oxydation non réversible à 0,71 et 1,6 V. Le remplacement des unités benzènes par des groupements plus accepteurs entraîne une augmentation des deux potentiels d'oxydation et une perte de réversibilité des processus.

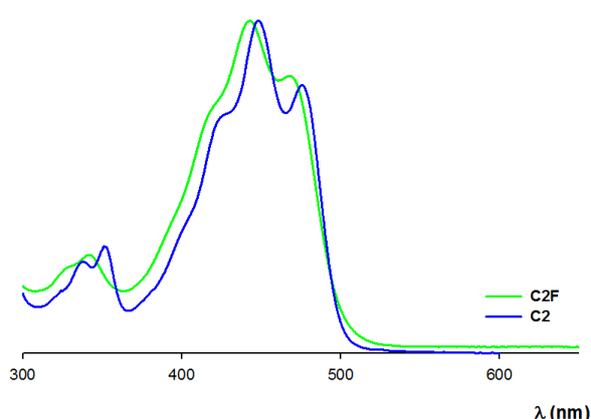
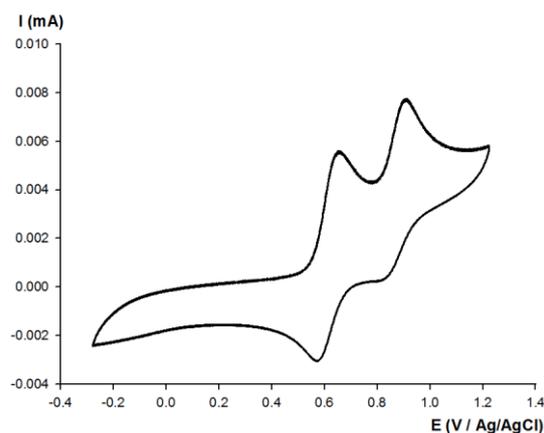


Figure 2-25: Spectres d'absorption normalisés de C2 et C2F dans le dichlorométhane


 Figure 2-26: CV de C2 à 1mM dans TBAPF<sub>6</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, v=100 mV/s, ref Ag/AgCl

## II) Etude à l'état solide de C2 et élaboration d'OFETs

Comme pour les oligofurylène-vinylènes, des dépôts sur plaque de verre ont été réalisés par sublimation sous pression réduite. Le spectre d'absorption de **C2** à l'état solide est représenté Figure 2-27. Le passage de la solution au film induit un déplacement hypsochrome du maximum d'absorption de 57 nm ainsi que l'apparition d'une transition électronique de faible intensité à 508 nm. Cet éclatement du spectre a été observé précédemment pour **T4** et **FT** et est caractéristique de fortes interactions  $\pi$ .

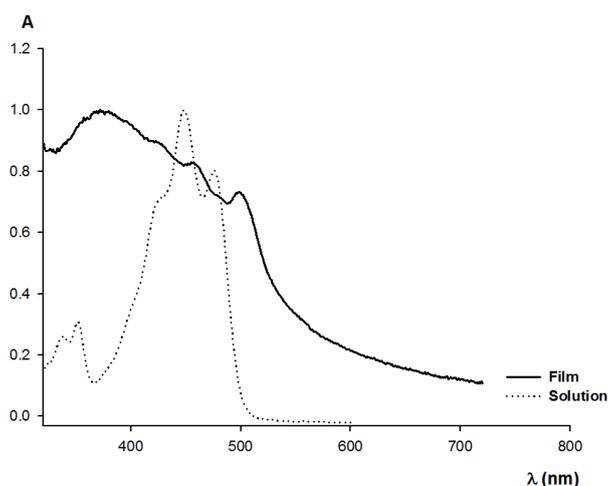
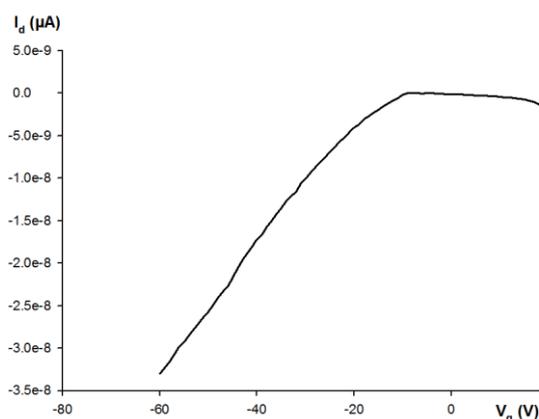


Figure 2-27: Spectre d'absorption électronique de C2 en solution et en film

Des transistors à effet de champ ont été réalisés. Les courbes caractéristiques du courant de drain ( $I_D$ ) en fonction de la tension de grille ( $V_G$ ) font apparaître les régimes linéaires et de saturation. La mobilité est calculée à partir de la courbe  $|I_D^{1/2}|$  en fonction de  $V_G$ , et le rapport  $I_{on}/I_{off}$  a partir de la courbe  $\log(I_D)$  en fonction de  $V_G$ . Ainsi, les transistors réalisés à partir de **C2** ont montré une mobilité moyenne de  $3,9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et un rapport  $I_{on}/I_{off}$  de  $1,4 \cdot 10^5$ .



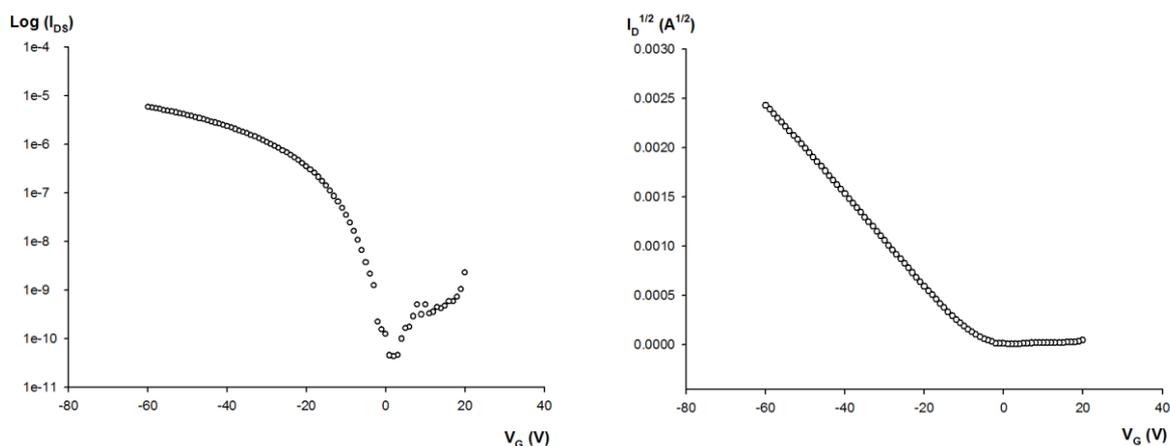


Figure 2-28: Caractéristiques électriques de transistors à base de C2

### III) Systèmes conjugués furane-perfluorobenzènes connectés par des liaisons azométhines

Si les systèmes conjugués de types arylène-vinylènes permettent une bonne délocalisation électronique, par contre leur synthèse n'est pas triviale. Comme montré précédemment, la formation des liaisons éthyléniques, le plus souvent par réactions de Wittig, Wittig-Horner ou couplage de Heck, requièrent l'utilisation de solvants anhydres sous atmosphère inerte et donnent des sous-produits nécessitant des purifications importantes. Par contraste, les bases de Schiff, résultant de la condensation entre un aldéhyde et une amine s'obtiennent dans des conditions douces et faciles à mettre en place et seule de l'eau est obtenue comme sous-produit. La liaison azométhine (-C=N-), isoélectronique de la liaison éthylénique (-C=C-), est à priori compatible pour donner des systèmes conjugués. Depuis quelques années, le groupe de W. G. Skene a synthétisé et étudié toute une série d'oligomères et de polymères en exploitant les liaisons azométhines associant des motifs thiophènes, phényles et fluorènes.<sup>57-61</sup> En particulier, partant de 3,4-ester-2,5-diaminothiophènes, des systèmes donneur-accepteurs ont été élaborés par association avec des dialkylthiophènes **(A45)**<sup>62</sup> ou du 3,4-éthylènedioxythiophène **(A46)**.<sup>63</sup>

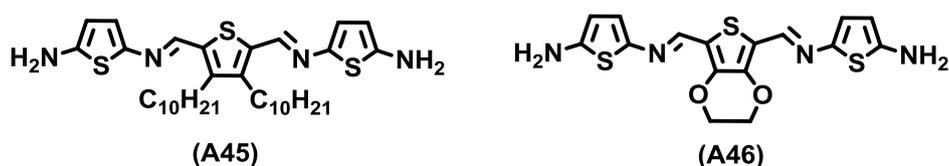


Schéma 2-24

Au regard de ces résultats, il nous a paru intéressant d'évaluer les propriétés électroniques d'oligomères conjugués construits à l'aide de liaisons azométhines à partir des dialdéhydes

du furane (**B3**) et du furylène-vinylène (**B4**). Pour cela nous avons condensé (**B3**) et (**B4**) avec l'aniline et la perfluoroaniline pour former les composés **N1**, **N1F**, **N2** et **N2F**.

### 1) Synthèse

La synthèse de **N1** et de son homologue thiophénique **N1'** a récemment été publiée par Tanza et al.<sup>64</sup> Le protocole opératoire très simple consiste à faire réagir les dialdéhydes (**B3**) ou (**B3'**) avec un léger excès d'aniline, sans solvant et à température ambiante. La réaction exothermique assez vive permet le dégagement de la vapeur d'eau et conduit rapidement à la formation d'un solide jaune. Ce dernier est lavé avec du méthanol pour donner **N1** et **N1'** avec des rendements respectifs de 91 % et 97% (Schéma 2-25).

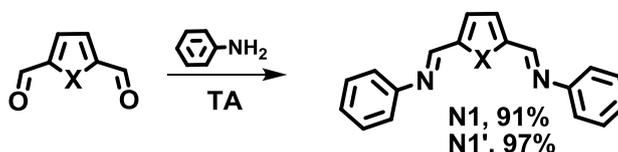


Schéma 2-25

Le même protocole avec la perfluoroaniline ne permet pas d'obtenir les composés **N1F** et **N1F'** en raison d'une forte diminution de la réactivité de l'azote du fait d'un caractère nucléophile amoindri par la présence des atomes de fluor électro-accepteur. Comme la perfluoroaniline est assez volatile ( $T_{eb}=33^{\circ}\text{C}$ ), la vitesse de la réaction ne peut pas être accélérée par chauffage du milieu réactionnel (milieu ouvert). La réaction de condensation a été réalisée efficacement en utilisant un réacteur à micro-onde en milieu fermé sous pression et en présence d'un déshydratant. Un mélange du dialdéhyde (**B3**) ou (**B4**) et de 2,2 équivalents de perfluoroaniline dissout dans le dichlorométhane en présence de  $\text{P}_2\text{O}_5$  sont irradiés une dizaine de minutes avec les paramètres suivants : Puissance 300 W, température  $80^{\circ}\text{C}$ , pression 1,4 bar. Les composés **N1F** et **N2F** ont ainsi été obtenus avec des rendements de 45 % et 37%. Le protocole peut également être utilisé avec l'aniline conduisant aux dérivés **N1** et **N2** avec des rendements de 82 et 5% (Schéma 2-26).

On peut noter que si les dérivés perfluorés **N1F** et **N2F** présentent une bonne stabilité à l'état solide et en solution, les composés **N1** et **N2** sont moins stables. En particulier, **N2** se décompose rapidement à température ambiante, même à l'état solide en donnant un composé noir déliquescent. Il ne sera pas considéré lors de l'analyse des propriétés électroniques.

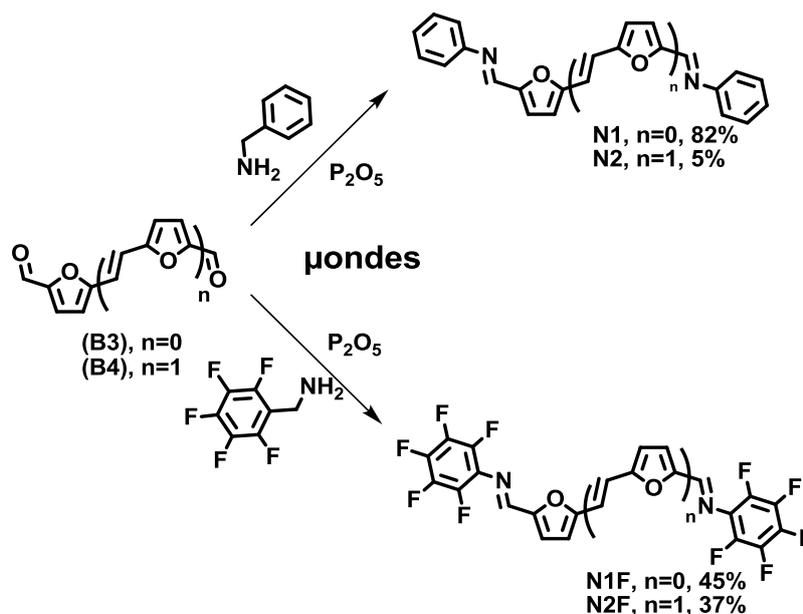


Schéma 2-26

Comme pour les dérivés éthyléniques, la liaison azométhine peut exister sous les configurations Z et E. Par contre du fait de la présence d'un seul proton, la RMN  $^1\text{H}$  ne permet pas de connaître la configuration adoptée en solution. Cependant, la présence d'un seul pic vers de 8,5 ppm pour tous les composés serait une indication suffisante pour considérer l'existence d'un seul isomère dans la solution dont la configuration sera déterminée par la structure RX. -*vide infra*-

## 2) Propriétés électroniques

Les propriétés optiques d'absorption et électrochimiques des composés **N1**, **N1F** et **N2F** sont rassemblés dans le Tableau 2-9.

Composés	n°	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\Delta E$ (eV)	$E_{\text{ox1}}$	$E_{\text{ox2}}$	$E_{\text{red1}}$
	<b>N1</b>	371	3,34	1,26*	1,54*	-1,42
	<b>N1F</b>	364	3,41	1,49*	-	-1,31*
	<b>N2F</b>	430	2,88	1,18	1,47	-1,59

Tableau 2-9: Maximum d'absorption et gap optique mesurés dans le dichlorométhane. Potentiels d'oxydation et de réduction des composés à  $10^{-3}$  M dans 0.1M  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $v=200$  mV/S réf Ag/AgCl

Les spectres d'absorption des composés azométhines **N1**, **N1F** et **N2F** ne présentent pas de structure vibronique fine comme dans le cas des dérivés éthyléniques. Comme nous le verrons par les analyses RX *-vide infra-* le groupement phényle ou perfluorobenzène n'est pas dans le plan du système conjugué central. Ces caractéristiques sont une démonstration du caractère moins rigide des liaisons azométhines par rapport aux liaisons éthyléniques. Les spectres d'absorption UV/Visibles des oligomères **N1** et **N1F** montrent que le remplacement du groupement phényle par un perfluorobenzène produit un léger effet hypsochrome du maximum d'absorption (Figure 2-29). Comme attendu, l'allongement du système conjugué entre **N1F** et **N2F** est accompagné d'une diminution du gap HOMO-LUMO de 3,41 à 2,88 eV. Notons également que **N2F** absorbe plus haut que **C2F**. Skene et al. ont obtenu des résultats semblables en série thiophène.<sup>57</sup>

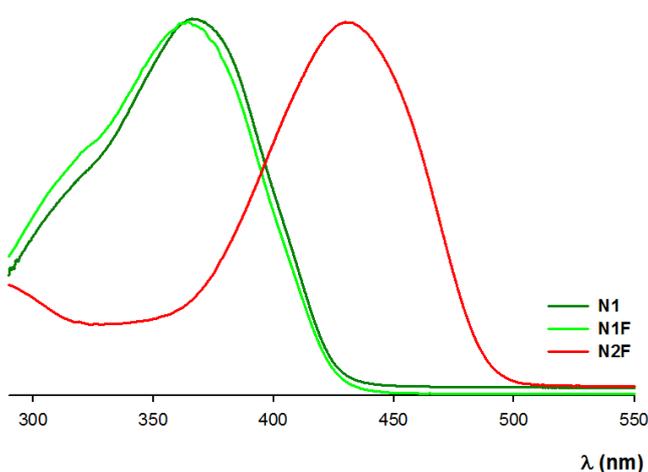


Figure 2-29: Spectre d'absorptions électroniques normalisés de **N1**, **N1F** et **N2F** dans le dichlorométhane

L'analyse par voltampérométrie cyclique des oligomères **N1**, **N1F**, **N2F** a été réalisée dans le dichlorométhane en présence de  $\text{TBAPF}_6/0,1\text{M}$ . Les CV sont représentés sur la Figure 2-30 et les valeurs des potentiels d'oxydation et de réduction sont rassemblés dans le Tableau 2-9.

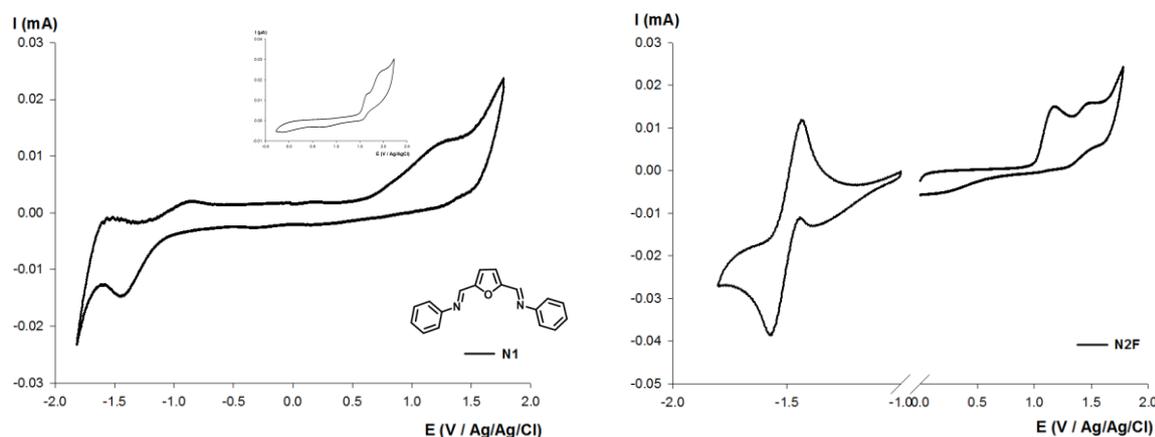


Figure 2-30: CVs de **N1** et **N2F** ( $10^{-3}\text{ M}$ ) dans  $0.1\text{M Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $v=100\text{ mV/S}$ , réf  $\text{Ag/AgCl}$

Les deux composés **N1** et **N2F** présentent deux vagues d'oxydation irréversibles pour **N1** et réversible pour **N2F** correspondant à la formation d'un radical cation et d'un dication. **N1F** présente une seule vague d'oxydation à haut potentiel (1,49V) correspondant à la formation du radical cation. La formation du dication n'a pas pu être observée ni dans le dichlorométhane ni dans l'acétonitrile. Comme attendu, lorsqu'un motif benzénique est remplacé par un motif perfluorobenzène on observe une augmentation des premiers potentiels d'oxydation de 1,26 V pour **N1** à 1,49 V pour **N1F**. L'allongement du système conjugué provoque, comme observé pour **N2F**, d'une diminution du premier potentiel d'oxydation.

L'étude en réduction des trois oligomères conduit à des processus mono-électroniques correspondant à la formation d'un radical anion. Ils sont irréversibles pour **N1** et **N1F**. Lorsque les groupements phényles de **N1** sont remplacés par des groupements perfluorés, on observe une augmentation du potentiel de réduction (-1,42 V vs -1,31 V). L'allongement du système conjugué donne un processus réversible correspondant à la formation d'un radical anion stable. Par contre, le caractère plus électrodonneur du motif FV provoque une diminution de potentiel de réduction de -1,31 V à -1,59 V. Ces résultats montrent que les composés **N1**, **N1F** et **N2F** se comportent à la fois comme des donneurs d'électrons mais aussi comme des accepteurs en raison des liaisons imines et des groupements perfluorés placés dans le système conjugué.

### 3) Structures RX et mise en évidence d'interactions perfluorophényle-furanes

A l'exception de **N2** qui se décompose trop rapidement en solution, tous les autres composés ont donné des monocristaux de bonnes qualités par évaporation lente dans le dichlorométhane ou dans un mélange éthanol-chloroforme. A partir des structures de **N1**, **N1F** et **N2F** complétées par celles des homologues **N1'** et **N1F'** en série thiophène, nous avons démontré les interactions privilégiées entre les cycles furanes et perfluorobenzènes.

Depuis la découverte par Patrick et Prosser<sup>65</sup> en 1960 de la co-cristallisation du benzène et de l'hexafluorobenzène suivie par la résolution de la structure cristalline montrant l'existence d'un empilement des noyaux aromatiques selon une séquence alternée des deux dérivés benzéniques, de nombreux travaux concernant les interactions phényle-perfluorophényles ont été entrepris.<sup>66-69</sup> L'empilement privilégié entre les noyaux phényles et perfluorophényles observé lors de co-cristallisations ou dans des structures cristallines de composés mixtes, résultent à la fois d'interactions de van der Waals et d'attractions électrostatiques favorables comme montrées sur la Figure 2-31.

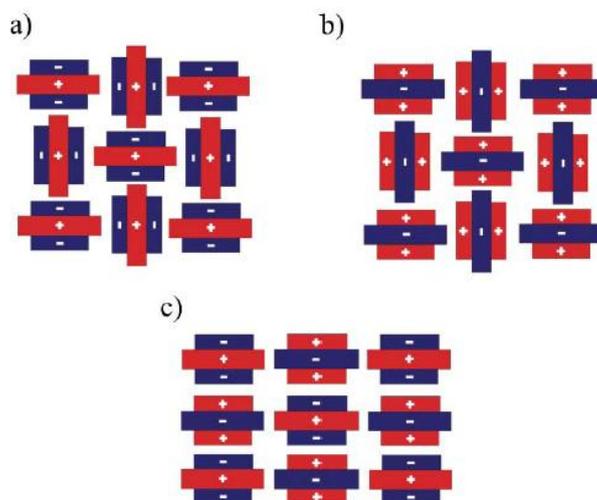


Figure 2-31: Interactions dans les cristaux : a) de benzène ; b) d'hexafluorobenzène ; c) d'un co-cristal benzène/perfluorobenzène<sup>68</sup>

Par contre les travaux concernant les interactions entre groupements perfluorophényles et des hétérocycles aromatiques sont plus limités. Parmi les quelques structures associant des noyaux thiophènes et des groupements perfluorobenzènes répertoriées depuis cinq ans essentiellement par Marks et al.<sup>51,54</sup> et Skabara et al.,<sup>70,71</sup> deux types d'arrangements supramoléculaires se dégagent. Souvent l'empilement des molécules résulte d'interactions électrostatiques avec une superposition des motifs perfluorobenzènes déficients en électrons et des motifs thiophènes plus riches en électrons comme observé pour l'empilement de **(A42)** (Figure 2-32).<sup>51,70,71</sup> L'autre arrangement met en jeu seulement des interactions  $\pi$  entre les thiophènes, tandis que les groupements perfluorés s'empilent entre eux (Figure 2-33).<sup>53,54</sup>

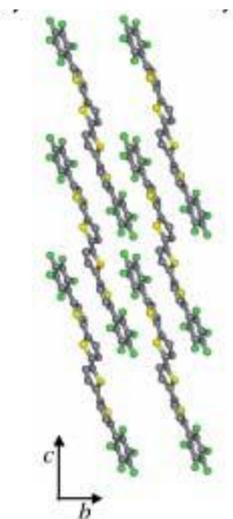


Figure 2-32: Empilement de la molécule (A42)<sup>51</sup>

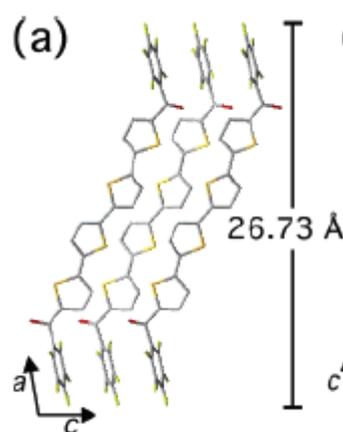


Figure 2-33: Empilement de la molécule (A43)<sup>53</sup>

## a) Structures de N1 et N1'

Les deux composés **N1** et **N1'** conduisent à des cristaux présentant des structures cristallines isomorphes. Ils cristallisent dans un système monoclinique  $C 2/c$  avec respectivement un volume de maille  $V=1461,2 \text{ \AA}^3$  pour **N1** et  $V = 1489,3 \text{ \AA}^3$  pour **N1'**. Les structures sont présentées sur la Figure 2-34. Les deux liaisons azométhines sont dans le plan défini par l'hétérocycle central et elles adoptent une configuration E et une conformation  $\delta$ -cis avec les deux atomes d'azote qui pointent vers l'atome de chalcogène (Schéma 2-27).

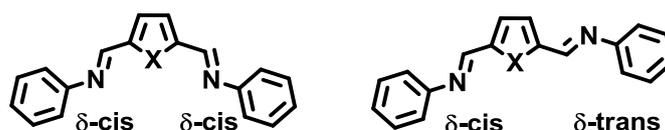
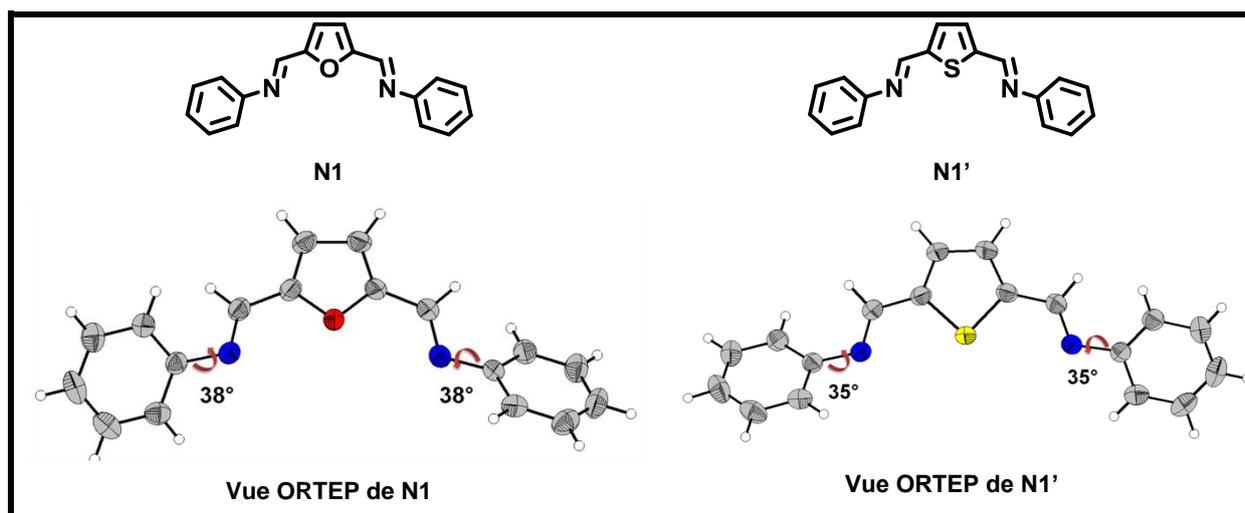


Schéma 2-27: Conformations adoptées par les liaisons imines dans les structures

Les molécules ne sont pas planes avec les deux groupements phényles qui forment un angle de torsion de  $38^\circ$  et  $35^\circ$  respectivement pour **N1** et **N1'**. Les structures montrent un empilement des molécules suivant l'axe **a** de telle façon que deux hétérocycles se positionnent en tête-bêche limitant ainsi fortement les interactions  $\pi$  entre les systèmes conjugués. La distance entre les plans formés par les hétérocycles est de  $3,7 \text{ \AA}$  pour **N1** et  $3,8 \text{ \AA}$  pour **N1'**. L'empilement est géré par des interactions de type C-H...Ph (longueur de  $2,9 \text{ \AA}$ ) entre les noyaux phényles qui montrent un agencement face-côté (edge to face) comme dans le cas des cristaux du benzène ou du naphthalène.<sup>72</sup>



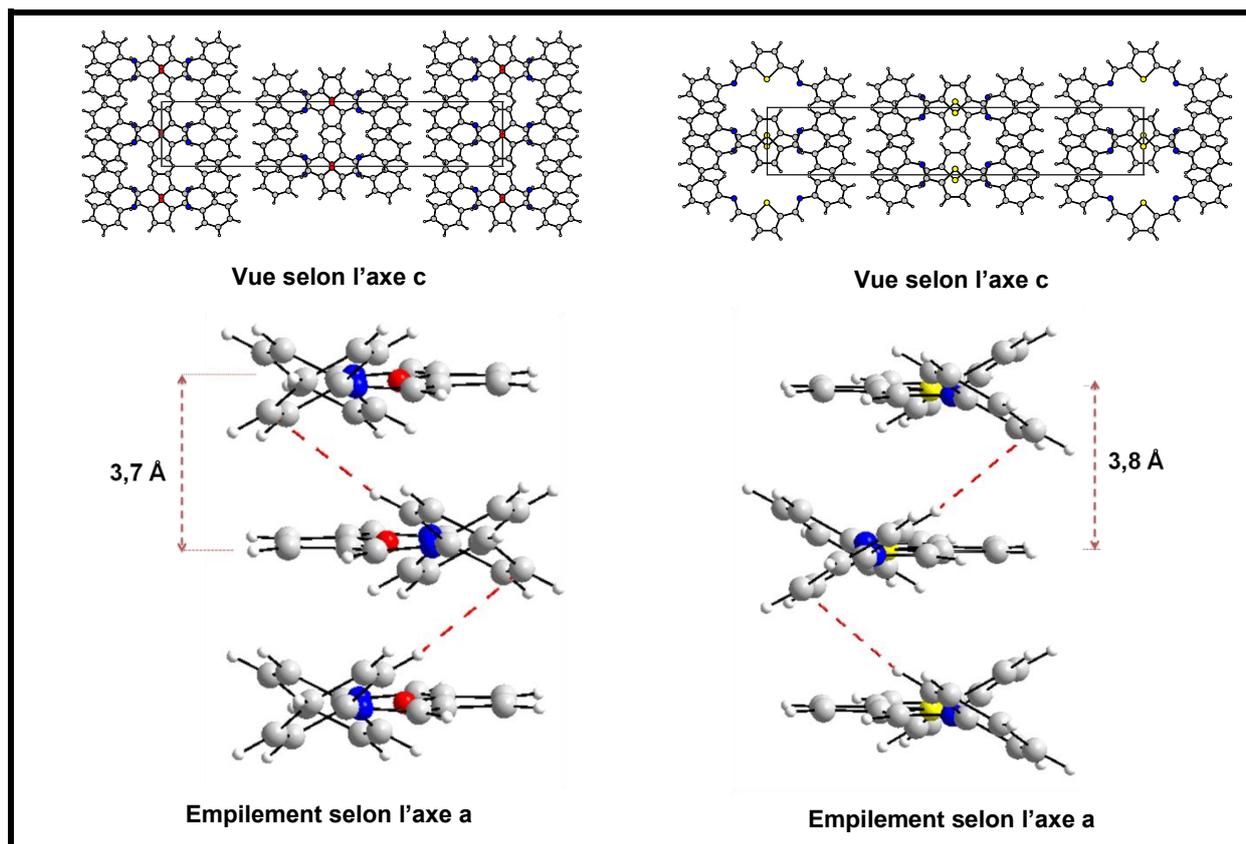


Figure 2-34: Structures RX de N1 et N1'. Les liaisons C-H...Ph sont présentées en pointillés rouges

### b) Structure de N1F'

A partir de la même structure pour **N1** et **N1'**, le remplacement des deux phényles par des perfluorophényles pour **N1F** et **N1F'** produit une modification structurale qui dépend fortement de la nature de l'hétérocycle central.

Le composé **N1F'** avec un noyau thiophène cristallise dans un système monoclinique I1a avec un volume de maille  $V=1704,75 \text{ \AA}^3$ . Comme montré sur la Figure 2-35, la molécule garde la même conformation non plane  $\delta$ -cis que pour **N1** avec un angle de torsion des cycles perfluorophényles de  $45^\circ$ . Les molécules s'empilent suivant l'axe b avec les cycles thiophènes qui se juxtaposent les un au dessus des autres mais sans présenter d'interactions  $\pi$  importantes. La distance séparant deux plans définis par les thiophènes est de  $4,0 \text{ \AA}$ , avec une distance S---S de  $4,28 \text{ \AA}$ . L'empilement est ici également déterminé par des interactions  $\pi$  entre les groupements perfluorophényles qui présentent un agencement de type face à face (face to face) avec un léger décalage. La distance séparant deux plans formés par les noyaux benzéniques est de  $3,20 \text{ \AA}$ .

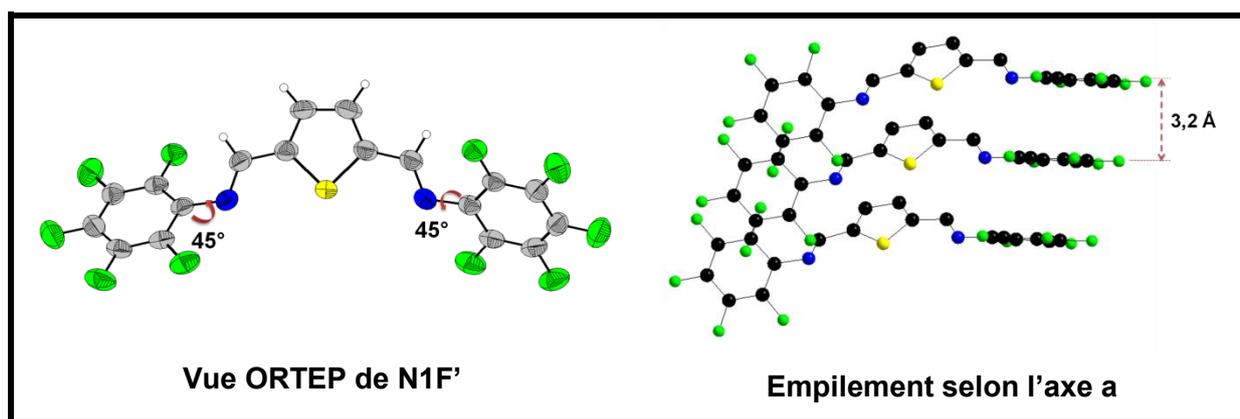


Figure 2-35 : Structure RX de N1F'

### c) Structure de N1F

Avec le cycle furane, le composé **N1F** possède une structure totalement différente, que ce soit par la conformation adoptée par la molécule que par le type d'interactions qui détermine l'empilement des molécules. Il cristallise dans un système triclinique P1 avec un volume de maille  $V=420,60 \text{ \AA}^3$ . La molécule est asymétrique avec les deux fonctions imines qui n'ont pas la même conformation, l'une étant  $\delta$ -cis tandis que l'autre est  $\delta$ -trans. La conformation  $\delta$ -trans présente une plus grande planéité avec une torsion du groupement perfluorophényle de  $11^\circ$  tandis que le second cycle perfluoré fait un angle de torsion de  $39^\circ$  avec le plan moyen défini par le furane et les deux liaisons azométhines. Des liaisons hydrogènes intramoléculaires H---F peuvent être observées entre les atomes d'hydrogènes des fonctions imines et un atome de fluor des cycles perfluorés adjacents comme indiqué sur la Figure 2-36. L'empilement des molécules s'effectue par une superposition des bras de conformation  $\delta$ -trans avec un léger décalage de telle sorte qu'un cycle perfluorobenzène se place en vis-à-vis d'une liaison azométhine. Les distances inférieures à  $3,5 \text{ \AA}$  sont représentées en pointillé sur la Figure 2-36. Les distances les plus courtes de  $3,38 \text{ \AA}$  mettent en jeu les carbones des deux liaisons azométhines en contact avec un carbone du furane et un carbone du cycle perfluoré (en rouge sur la figure). Dans le cas de **N1F**, l'arrangement cristallin semble orienté par une combinaison subtile d'interactions  $\pi$  entre les systèmes conjugués renforcées par des interactions électrostatiques entre motifs donneur et accepteur d'électrons. Des liaisons hydrogènes H---F avec des distances  $d_{\text{H-F}} = 2,74 \text{ \AA}$  relient les colonnes de molécules suivant l'axe c.

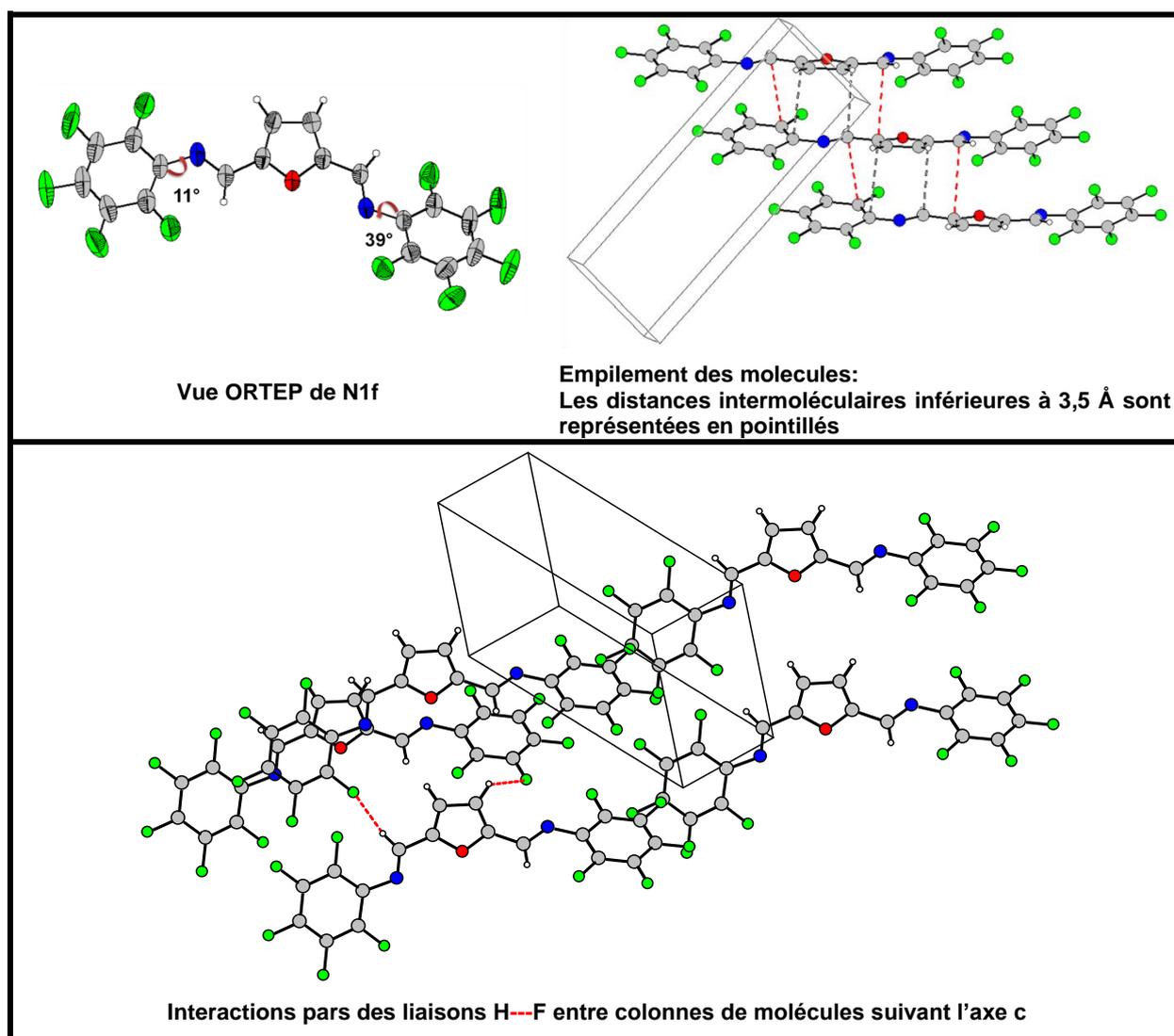


Figure 2-36: Structure RX de N1F

#### d) Structure de N2F

Le composé **N2F** avec une unité centrale furylène-vinylène (FV) cristallise dans un système monoclinique  $P1\ 20/c$  avec un volume de maille  $V=1055,47\ \text{Å}^3$ . La liaison éthylénique centrale est bien dans une configuration E ainsi que les deux liaisons imines qui présentent également une conformation  $\delta$ -cis, les deux atomes d'azote pointant vers les atomes d'oxygène. La partie centrale de la molécule comprenant l'unité FV et les deux liaisons azométhines est parfaitement plane tandis que les deux cycles perfluorophényles présentent une torsion de  $45^\circ$  par rapport au plan défini par la partie conjuguée. Deux liaisons hydrogènes H...F intramoléculaires avec des longueurs de liaisons  $d_{\text{H...F}}=2,47\ \text{Å}$  stabilisent cette conformation. La structure montre l'existence de bandes de molécules orientées suivant l'axe c qui s'empilent suivant l'axe b. L'empilement des molécules s'effectue de telle façon que l'unité centrale FV d'une molécule vienne chevaucher les deux cycles

perfluorobenzènes externes de deux autres molécules. Chaque furane se superpose exactement avec un cycle perfluoré, la distance séparant les deux plans est de 3,5 Å avec de nombreuses distances interatomiques comprises entre 3,38 Å et 3,50 Å (représentées en pointillés bleus sur la figure). Ce type d'arrangement alterné a été observé dans la structure de composés mixtes fluoroarènes-thiophène ou dans le cas de co-cristallisation benzène-perfluorobenzène. Il permet la superposition des unités déficientes en électron (fluorobenzène) avec celles plus riches en électron (furane) en impliquant des interactions électrostatiques relativement fortes. Une telle disposition ne permet pas de contact entre les systèmes conjugués furylène-vinylène centraux. Entre colonnes de donneurs des liaisons hydrogènes H---F intermoléculaires avec des distances  $d_{H-F}$  comprises entre 2,36 Å et 2,72 Å sont observées.

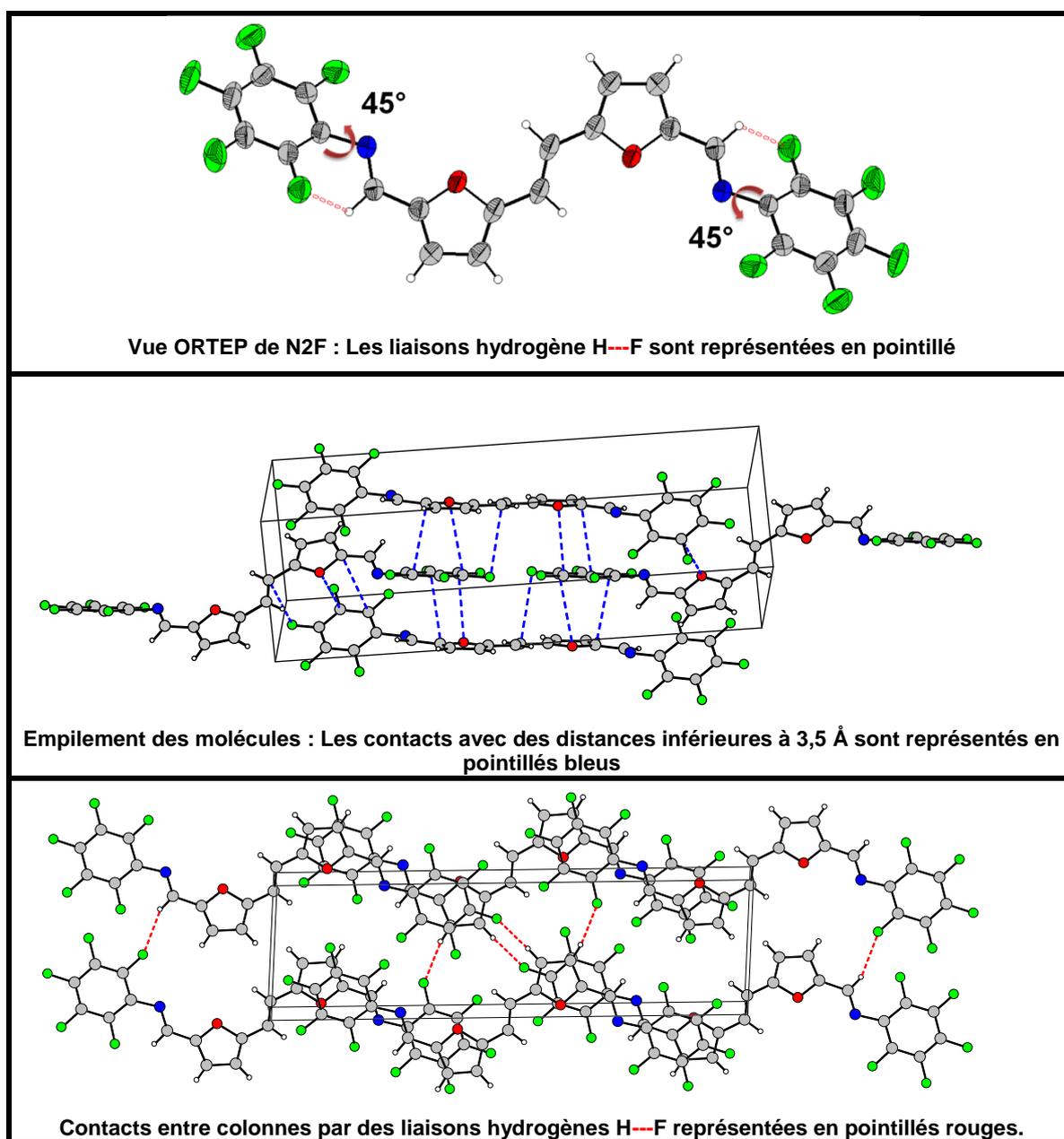


Figure 2-37: Structure RX de N2F

## e) Surfaces de potentiel électrostatique de N1F et N2F

Afin de mieux comprendre les interactions qui interviennent dans les deux composés **N1F** et **N2F**, nous avons comparé les surfaces de potentiel électrostatique (ESP) calculées pour les deux composés en prenant pour chacun les conformations adoptées dans les structures cristallines. La ESP qui définit en chaque point de la surface, le travail requis pour apporter une unité de charge de l'infinie au point considéré, est particulièrement utile pour comprendre les arrangements supramoléculaires. Elle renseigne à la fois sur l'influence des électrons par la densité électronique mais également sur l'influence des charges positives des noyaux des atomes.<sup>71</sup> Les calculs pour **N1F** et **N2F** ont été effectués avec Gaussien 09, puis les surfaces représentées sur la Figure 2-38 ont été dessinées à l'aide de Gaussview.

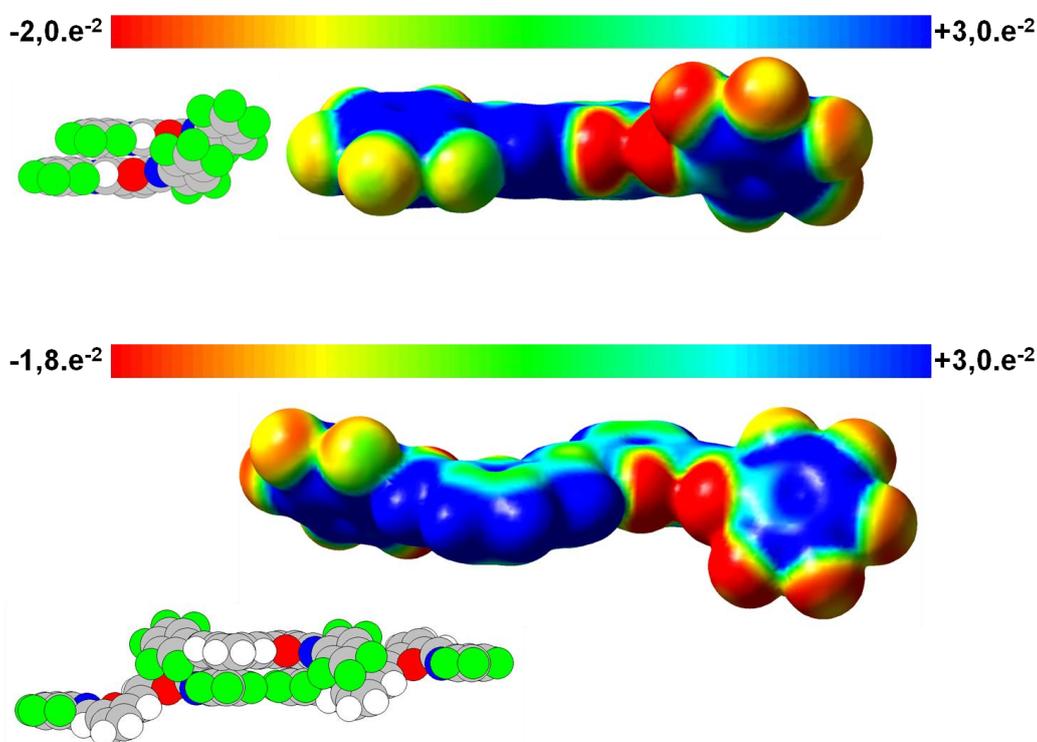


Figure 2-38: ESP surface pour le composé N1F en haut et N2F en bas

Un dégradé de couleur, allant du rouge pour le plus négatif au bleu pour plus le positif, montre la répartition des charges sur les différentes parties des molécules. On constate que pour les deux composés les positions les plus négatives se situent sur les atomes de fluor, l'oxygène des cycles furanes et l'azote des fonctions imines, avec un caractère plus négatif pour les fluors qui pointent vers la fonction imine. Par contre les parties centrales des perfluorobenzènes et la partie extérieure du système conjugué ont un caractère plutôt positif. Ainsi pour le composé **N2F**, la superposition des cycles perfluorobenzènes avec le furane et la liaison éthylénique centrale permet d'optimiser les interactions entre les zones négatives

et positives des molécules. Pour la molécule **N1F** de structure dissymétrique, les deux groupements perfluorés présentent une répartition des charges différente. En effet le groupement perfluoré qui se situe dans le prolongement de la liaison imine  $\delta$ -trans montre un caractère moins négatif que ceux du deuxième cycle perfluoré. L'empilement de deux bras  $\delta$ -trans avec un léger décalage doit correspondre à des interactions  $\pi$  entre systèmes conjugués renforcés par un léger caractère électrostatique.

## Références

- (1) Dohy, M. *Actual. Chim.* **2002**, 11-12, 4.
- (2) Gandini, A.; Belgacem, M. N. *Actual. Chim.* **2002**, 11-12, 6.
- (3) *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*; Gandini, A.; Belgacem, M. N., Eds.; Elsevier: Oxford, 2008.
- (4) Corma Canos, A.; Iborra, S.; Velty, A. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2411.
- (5) Gandini, A. *Macromolecules* **2008**, 41, 9491.
- (6) Chheda, J. N.; Huber, G. W.; Dumesic, J. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7164.
- (7) Lewkowski, J. *Arkivoc* **2001**, 2001, 17.
- (8) Dull, G. *Chem. Ztg.* **1895**, 19.
- (9) Kiermayer, J. *Chem. Ztg.* **1895**, 19, 1003.
- (10) Middendorp, J. A. *Rec. Trav. chim* **1919**, 38, 1.
- (11) Lourvanij, K.; Rorrer, G. L. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, 32, 11.
- (12) Bicker, M.; Hirth, J.; Vogel, H. *Green Chem.* **2003**, 5, 280.
- (13) Binder, J. B.; Raines, R. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1979.
- (14) Ilgen, F.; Ott, D.; Kralisch, D.; Reil, C.; Palmberger, A.; Koenig, B. *Green Chem.* **2009**, 11, 1948.
- (15) Zhang, Z.; Zhao, Z. K. *Bio. Tech.* **2010**, 101, 1111.
- (16) Gandini, A.; Belgacem, M. N. *Actual. Chim.* **2002**, 11-12, 56.
- (17) Garnier, F.; Yassar, A.; Hajlaoui, R.; Horowitz, G.; Deloffre, F.; Servet, B.; Ries, S.; Alnot, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8716.
- (18) Videlot, C.; Ackermann, J.; Blanchard, P.; Raimundo, J. M.; Frère, P.; Allain, M.; De Bettignies, R.; Levillain, E.; Roncali, J. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 306.
- (19) Halik, M.; Klauk, H.; Zschieschang, U.; Schmid, G.; Ponomarenko, S.; Kirchmeyer, S.; Weber, W. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 917.
- (20) Fayet, C.; Gelas, J. *Carbohydr. Res.* **1983**, 122, 59.
- (21) Cottier, L.; Descotes, G.; Lewkowsk, J.; Skowronski, R. *Pol. J. Chem.* **1994**, 68, 693.
- (22) Morikawa, S.; Teratake, S.; Jpn. Kokai Tokkyo: Japan, 1979; Vol. JP 54009260.
- (23) Sri, H.; Rigal, L.; Gaset, A.; Cabinet Barre-Gatti-Laforgue: France, 1992; Vol. 2 669 636.
- (24) Partenheimer, W.; Grushin, V. V. *Adv. Synth. Catal.* **2001**, 343, 102.
- (25) Halliday, R. Y., Jr., V. Grushin *Org. Lett.* **2003**, 5, 2003.
- (26) Elandaloussi, E. H.; Frère, P.; Benahmed-Gasmi, A.; Gorgues, A.; Roncali, J. *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 1859.
- (27) McMurry, J. E. *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1513.
- (28) Van Pham, C. M. J., H. B.; Zimmer, H. *Synth. Commun.* **1986**, 16, 689.
- (29) Wang, C.; Dalton, L. R. *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 617.
- (30) Elandaloussi, E. H. Thèse de Doctorat, Angers, 1996.
- (31) Mohanakrishnan, A. K.; Hucke, A.; Lyon, M. A.; Lakshmikantham, M. V.; Cava, M. P. *Tetrahedron* **1999**, 55, 11745.
- (32) Turbiez, M.; Frère, P.; Roncali, J. *Tetrahedron* **2005**, 61, 3045.
- (33) Kinast, G.; Tietze, L. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1976**, 15, 239.
- (34) Elandaloussi, E. H.; Frère, P.; Richomme, P.; Orduna, J.; Garin, J.; Roncali, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10774.
- (35) Frère, P.; Raimundo, J. M.; Blanchard, P.; Delaunay, J.; Richomme, P.; Sauvajol, J. L.; Orduna, J.; Garin, J.; Roncali, J. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 7254.
- (36) Elandaloussi, E. H.; Frère, P.; Roncali, J.; Richomme, P.; Jubault, M.; Gorgues, A. *Adv. Mater.* **1995**, 7, 390.

- (37) Coutterez, C.; Gandini, A. In *Recent Advances in Environmentally compatible Polymers*; Woodhead Publishing: Cambridge, 2001.
- (38) Apperloo, J. J.; Raimundo, J. M.; Frère, P.; Roncali, J.; Janssen, R. A. J. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1698.
- (39) Jestin, I.; Frère, P.; Mercier, N.; Levillain, E.; Stievenard, D.; Roncali, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8150.
- (40) Jestin, I.; Frère, P.; Blanchard, P.; Roncali, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 942.
- (41) Deuchert, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, 875.
- (42) Frère, P.; Allain, M.; Elandaloussi, E. H.; Levillain, E.; Sauvage, F. X.; Riou, A.; Roncali, J. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 784.
- (43) Garnier, F. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 209.
- (44) Yagai, S.; Seki, T.; Karatsu, T.; Kitamura, A.; Würthner, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3367.
- (45) Bassani, D. M.; Jonusauskaite, L.; Lavie-Cambot, A.; McClenaghan, N. D.; Pozzo, J. L.; Ray, D.; Vives, G. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2429.
- (46) Nicolas, Y.; Blanchard, P.; Levillain, E.; Allain, M.; Mercier, N.; Roncali, J. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 273.
- (47) Roncali, J.; Frère, P.; Blanchard, P.; de Bettignies, R.; Turbiez, M.; Roquet, S.; Leriche, P.; Nicolas, Y. *Thin Solid Films* **2006**, *511-512*, 567.
- (48) Pron, A.; Gawrys, P.; Zagorska, M.; Djurado, D.; Demadrille, R. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2577.
- (49) Videlot-Ackermann, C.; Ackermann, J.; Brisset, H.; Kawamura, K.; Yoshimoto, N.; Raynal, P.; Kassmi, A. E.; Fages, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16346.
- (50) Videlot-Ackermann, C.; Brisset, H.; Zhang, J.; Ackermann, J.; Nénon, S.; Fages, F.; Marsal, P.; Tanisawa, T.; Yoshimoto, N. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 1567.
- (51) Facchetti, A.; Yoon, M. H.; Stern, C. L.; Katz, H. E.; Marks, T. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3900.
- (52) Yoon, M. H.; Facchetti, A.; Stern, C. E.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5792.
- (53) Letizia, J. A.; Facchetti, A.; Stern, C. L.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13476.
- (54) Kim, C.; Chen, M. C.; Chiang, Y. J.; Guo, Y. J.; Youn, J.; Huang, H.; Liang, Y. J.; Lin, Y. J.; Huang, Y. W.; Hu, T. S.; Lee, G. H.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *Org. Electron.* **2010**, *11*, 801.
- (55) Chen, M. C.; Chiang, Y. J.; Kim, C.; Guo, Y. J.; Chen, S. Y.; Liang, Y. J.; Huang, Y. W.; Hu, T. S.; Lee, G. H.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *Chem. Commun.* **2009**, 1846.
- (56) Papagni, A.; Maiorana, S.; Del Buttero, P.; Perdicchia, D.; Cariati, F.; Cariati, E.; Marcolli, W. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1380.
- (57) Bourgeaux, M.; Skene, W. G. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8882.
- (58) Guarin, S. A. P.; Bourgeaux, M.; Dufresne, S.; Skene, W. G. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2631.
- (59) Skene, W. G.; Dufresne, S. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2949.
- (60) Dufresne, S.; Callaghan, L.; Skene, W. G. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 15541.
- (61) Dufresne, S.; Pèrez Guarin, S. A.; Bolduc, A.; Bourque, A. N.; Skene, W. G. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2009**, *8*, 796.
- (62) Dufresne, S.; Bolduc, A.; Skene, W. G. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 4861.
- (63) Bolduc, A.; Dufresne, S.; Skene, W. G. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 4820.
- (64) Tenza, K.; Hanton, M. J.; Slawin, A. M. Z. *Organometallics* **2009**, *28*, 4852.
- (65) Patrick, C. R.; Prosser, G. S. *Nature* **1960**, *187*, 1021.
- (66) Williams, J. H.; Cockcroft, J. K.; Fitch, A. N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1655.
- (67) Williams, J. H. *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 593.

- (68) Reichenbacher, K.; Süß, H. I.; Hulliger, J. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 22.
- (69) Coates, G. W.; Dunn, A. R.; Henling, L. M.; Ziller, J. W.; Lobkovsky, E. B.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3641.
- (70) Crouch, D. J.; Skabara, P. J.; Heeney, M.; McCulloch, I.; Coles, S. J.; Hursthouse, M. B. *Chem. Commun.* **2005**, 1465.
- (71) Crouch, D. J.; Skabara, P. J.; Lohr, J. E.; McDouall, J. J. W.; Heeney, M.; McCulloch, I.; Sparrowe, D.; Shkunov, M.; Coles, S. J.; Horton, P. N.; Hursthouse, M. B. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6567.
- (72) Cozzi, F.; Bacchi, S.; Filippini, G.; Pilati, T.; Gavezzotti, A. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7177.

## **CHAPITRE 3**

### **Synthèse et propriétés électroniques d'oligomères à base de motifs benzofurane et benzothiénothiophène**

## Introduction : Les OFETs et les systèmes condensés

Jusqu'aux années 2000 les acènes, les phthalocyanines et les oligomères du thiophène constituaient les principales familles de semi-conducteurs moléculaires à fortes mobilités.<sup>1-4</sup> Depuis, de nouvelles structures comme les hétéroacènes et les tétrathiafulvalènes ont été utilisées dans les OFETs et donnent également de bons résultats (Figure 3-1). Les travaux sur les systèmes condensés de type acène et hétéroacène, qui se sont multipliés ces dernières années, font l'objet de deux revues très récentes de Y. Liu et al.<sup>5</sup> W. Hu et al.<sup>6</sup>

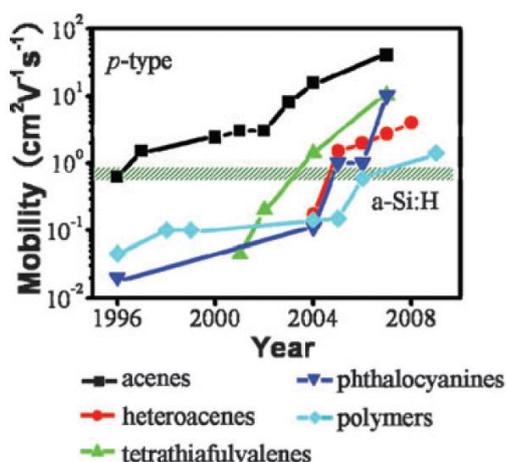


Figure 3-1: Evolution de la mobilité pour différentes structures de semi-conducteurs organiques (reconstruit à partir de W. Hu<sup>6</sup>)

Le pentacène, référence en tant que SCO dans les OFETs donne des mobilités qui peuvent atteindre  $5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et des rapports  $I_{\text{on/off}}$  de  $10^8$  dans certains cas<sup>5</sup>. Cependant, il montre une faible stabilité à l'air et une très faible solubilité. Actuellement, on constate un fort intérêt pour l'obtention de dérivés du pentacène plus solubles et aussi plus stables à l'air. Par exemple, Afzali et al.<sup>7</sup> ont synthétisé un précurseur soluble du pentacène (**A47**) qui après mise en forme du film par spin-coating redonne le pentacène par réaction de rétro Diels-Alder après chauffage à  $200^\circ\text{C}$ . Des OFETs avec des mobilités de  $0,89 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et un rapport  $I_{\text{on/off}}$  de  $10^7$  ont ainsi été obtenus. La substitution du pentacène par des groupements solubilisants de type alkynyle comme pour (**A48**) permet d'augmenter la solubilité tout en conservant un très bon agencement à l'état solide par le biais de fortes interactions  $\pi-\pi$ . Des mobilités pour des films obtenus par drop-casting de l'ordre de  $0,5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ont été mesurées pour le composé (**A48**).<sup>8</sup>

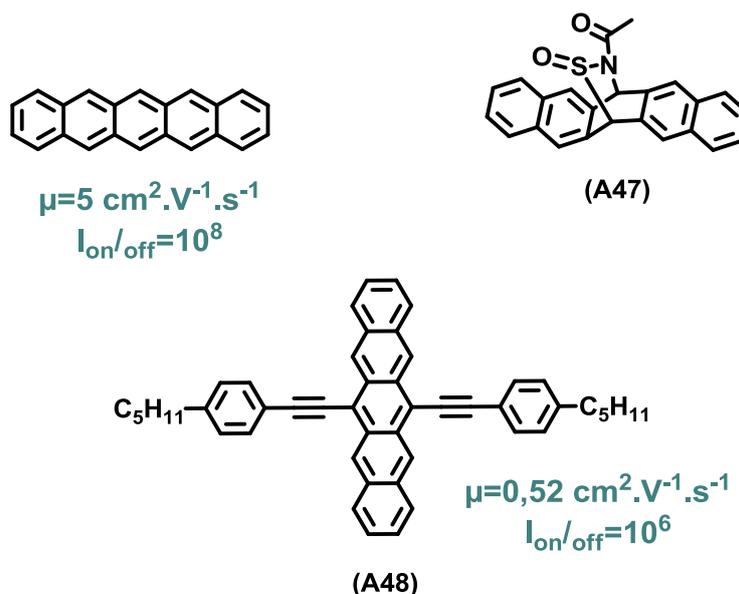


Schéma 3-1

Les travaux de Xiao et al.<sup>9</sup> en 2005 sur le pentathiénoacène (**A49**) ont montré qu'à l'état solide des interactions S---S s'ajoutaient aux interactions  $\pi$ - $\pi$  pour renforcer les contacts intermoléculaires. Des mobilités de  $0,05 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  sont obtenues pour (**A49**). Bao et al.<sup>10,11</sup> ont récemment développé un hétérocène simple composé d'un seul motif thiophène au sein du système conjugué (**A50**). Les résultats sont très proches de ceux obtenus avec le pentacène dans les mêmes conditions ( $0,47 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  vs  $0,50 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Suivant une approche un peu différente, Liu et al.<sup>12</sup> ont développé une série d'oligomères à base de dérivés substitués de tetrathiénoacène par des groupements phényles ou naphtyles comme (**A51**) qui présente une mobilité de  $0,14 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

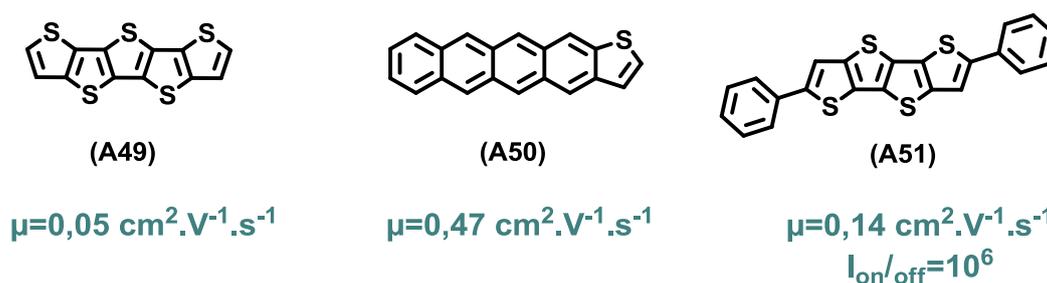


Schéma 3-2

Des systèmes mixtes dibenzothiophène (**BTBT**) ont également été explorés par Takimiya et al.<sup>13,14</sup> Une mobilité de  $2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  a été mesurée pour (**A52**) avec un rapport  $I_{\text{on/off}}$  de  $10^8$ . Ils ont également porté leur recherche sur des dérivés de **BTBT** substitués par des chaînes alkyles et ont ainsi atteint des mobilités de  $4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour le dérivé (**A53**).<sup>15,16</sup>

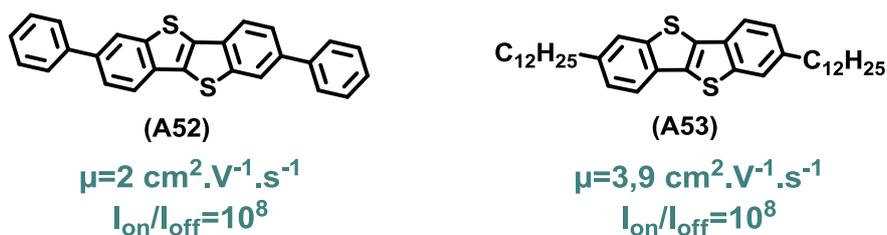


Schéma 3-3

Des hétéroacènes plus courts et plus faciles à synthétiser ont également été exploités par différentes équipes. En 1998 avec le bis-dithiényothiophène (**A54**), Holmes et al.<sup>17</sup> décrivaient une des premières utilisations de systèmes condensés dans les transistors. Une mobilité de  $0,05 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et un rapport  $I_{\text{on/off}}$  de  $10^8$  étaient indiqués. Depuis, de nombreux travaux ont été publiés sur des oligomères contenant des motifs thiényothiophènes (**Th**) ou dithiényothiophène (**DTh**). Ainsi Yu et al.<sup>18</sup> ont synthétisé une série d'oligomères associant des motifs styrènes avec des unités (**Th**) ou (**DTh**). Des mobilités de  $0,17 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  sont mesurées avec le composé (**A55**). Récemment, Mhaisalkar et al.<sup>19</sup> ont présenté les résultats obtenus avec des oligomères dérivés du **Th**. Deux chaînes alkyles sont introduites en position 3 sur un thiophène pour augmenter la solubilité et des groupements phényles ou naphtyles en positions terminales afin d'augmenter la stabilité. Ils ont atteint des mobilités de  $0,03 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour des films obtenus par spin-coating à partir de (**A56**).

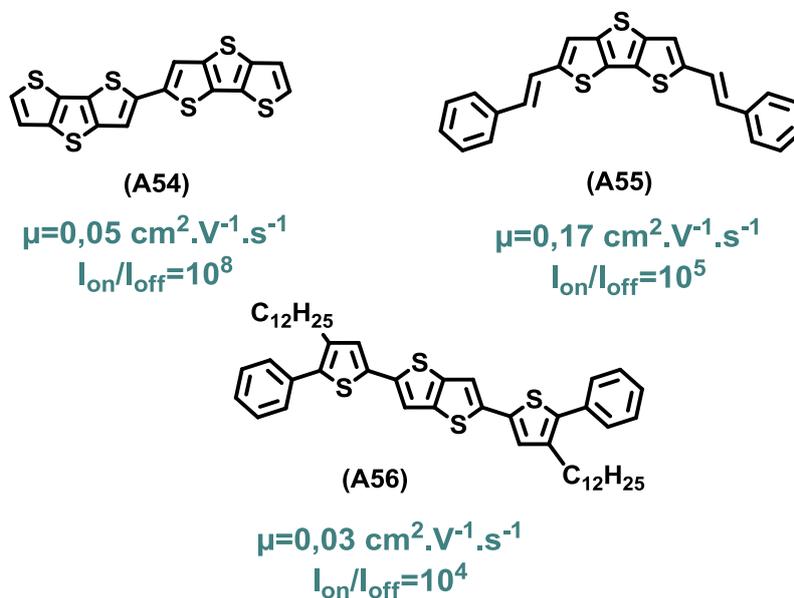


Schéma 3-4

Depuis peu, d'autres systèmes condensés ou rigides dérivés du benzothiophène, fluorène, ou de l'indénothiophène ont été développés. Ainsi, Blanchard et al.<sup>20</sup> ont décrit la synthèse d'oligomères dérivés du benzothiophène gréffés sur des unités bithiophène ou terthiophène. En 2007, Geng et al.<sup>21</sup> reprennent et complètent cette série avec des systèmes plus longs

comme **(A58)**. Ils retrouvent la mobilité de  $0,01 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour **(A57)** indiqué précédemment et obtiennent une mobilité cinq fois plus grande pour **(A58)**.

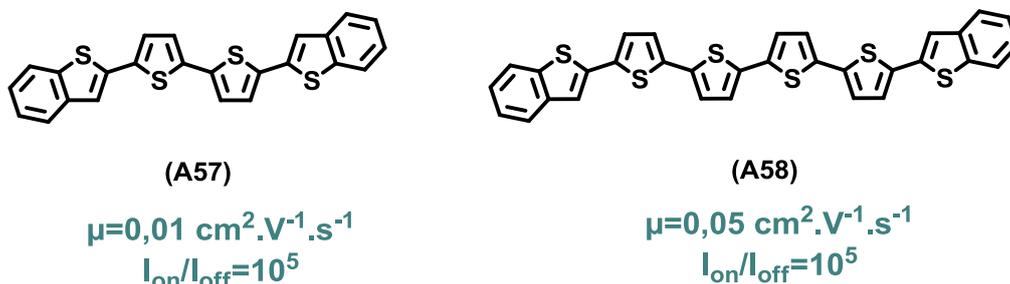


Schéma 3-5

Parallèlement, Bao et al.<sup>22-24</sup> développent de nouveaux oligomères à base de motif fluorène **(A59)** et **(A60)** et Blanchard et al.<sup>25</sup> développent leurs équivalents en série indénothiophène **(A61)**. Les résultats de mobilité pour ces composés sont du même ordre de grandeur.

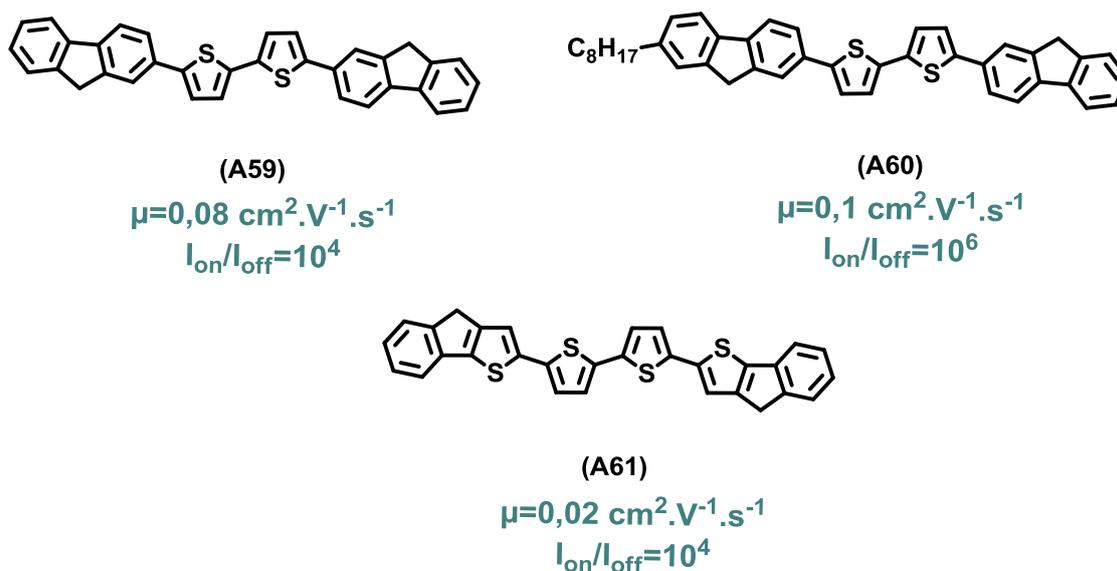


Schéma 3-6

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à la synthèse de systèmes conjugués étendus comportant des motifs benzofuranes ou benzothiophène pour évaluer leur potentialité comme semi-conducteurs organiques dans des composants comme les transistors à effet de champ ou les cellules solaires organiques. Pour cela nous avons développé plusieurs séries d'oligomères basées sur les motifs condensés benzofurane, benzothiophène en leurs associant des groupements aryles comme le thiophène ou le furane et également des unités alcoxythiophènes.

## A) Oligomères incorporant le motif benzo[b]furane

Toujours dans le but d'évaluer les propriétés de dérivés du furane intégrés dans des oligomères  $\pi$ -conjugués, nous nous sommes intéressés à la préparation de composés incorporant le motif benzo[b]furane **BF** comme groupe terminal. Un composé tout furane **BF-F** et deux composés mixtes associant un thiophène central **BF-T** ou un motif bithiophène **BF-T2** ont été synthétisés (Schéma 3-7). Les propriétés électroniques et les transistors de ces composés **BFn** ont été évalués et comparés aux homologues comportant le motif benzo[b]thiophène **BT** déjà décrits par Blanchard et al.<sup>20</sup>

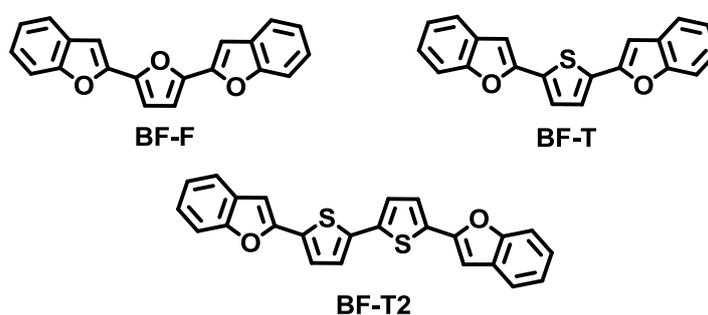


Schéma 3-7

### I) Synthèse

Plusieurs méthodes sont connues pour accéder facilement à des dérivés du benzofurane. Les principales consistent à construire le cycle furanique autour du cycle benzénique.<sup>26</sup> Cependant, depuis quelques années, certains chercheurs se tournent vers des synthèses dites verte du benzofurane et de ses dérivés. Ainsi, la synthèse enzymatique des ces dérivés a été décrite par Ragaukas et al.<sup>27</sup> tandis que Nematollahi et al.<sup>28</sup> se sont intéressés à leur obtention par voie électrochimique. Ce regain d'intérêt pour le benzofurane ces dernières années, est illustré par les nombreuses publications qu'il a suscitées dans des domaines aussi variés que la biologie où il peut être utilisé comme site actif ou comme marqueur, ou les matériaux où sa stabilité thermique et ses propriétés de fluorescence sont exploitées.<sup>29-32</sup>

Les oligomères **BFn** ont été synthétisés par des réactions de double couplage de Stille à l'aide du dérivé triméthylstannique du benzofurane (**C1**) sur les composé dibromés correspondants à la partie centrale des oligomères (Schéma 3-8).

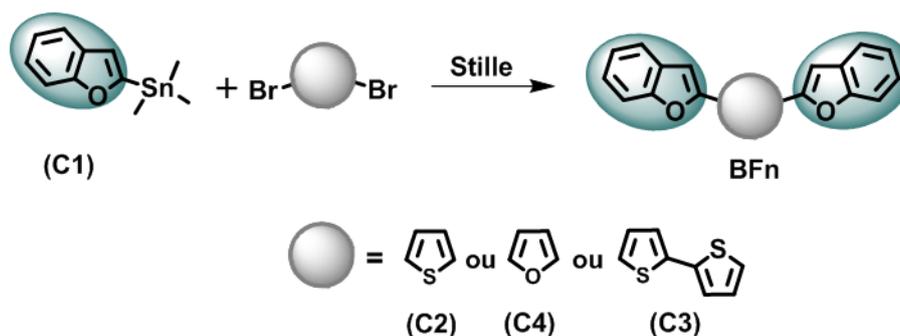


Schéma 3-8

**(C1)** est obtenu par la séquence  $n\text{-BuLi}/\text{Me}_3\text{SnCl}$  sur le benzofurane et n'est pas purifié (Schéma 3-9). Il est engagé directement dans le couplage de Stille en présence de  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  comme catalyseur. Avec les dérivés dibromés du thiophène **(C2)** et du bithiophène **(C3)**, les composés **BF-T** et **BF-T2** sont obtenus respectivement avec des rendements de 92 % et 74%.

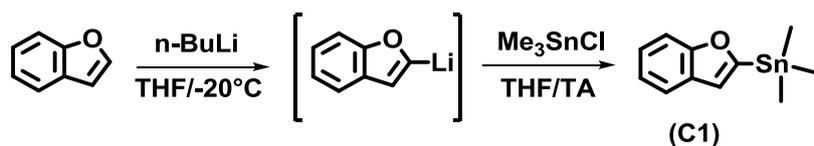
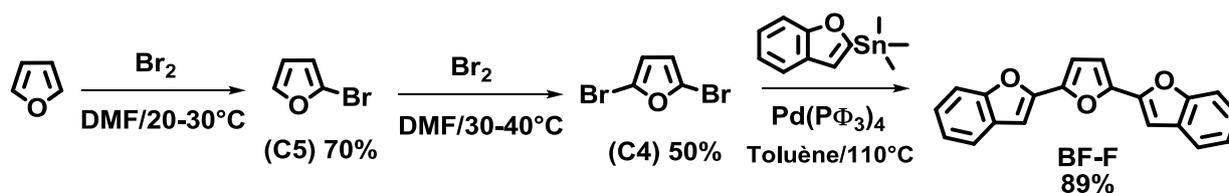


Schéma 3-9

La formation du composé **BF-F** a posé plus de problèmes du fait de la difficulté d'obtention du 2,5-dibromofurane **(C4)**.

Différentes voies de synthèses des halogénofuranes ont depuis longtemps été explorées,<sup>33,34</sup> mais avant 1990, aucune synthèse vraiment efficace n'a été décrite. C'est Keegstra et al.<sup>35,36</sup> qui ont proposé une première méthode reproductible en procédant par action du dibrome sur le furane dans le DMF en deux étapes en contrôlant la température à chaque étape. Comme indiqué sur le Schéma 3-10, une première bromation du furane à 20-30°C conduit au bromofurane **(C5)** qui est à son tour bromé en procédant à 30-40°C. Le bromofurane **(C5)** et le dibromofurane **(C4)** sont obtenus respectivement avec des rendements de 70% et 50%. Notons que très récemment, Arsenyan et al.<sup>37</sup> ont décrit une méthode d'halogénéation de dérivés du thiophène aux ultra-sons en présence de NBS qui conduirait au dibromofurane **(C4)** avec un rendement de 86%.

Le double couplage de Stille à l'aide du dérivé stannique **(C1)** sur le dibromofurane **(C4)** donne le composé **BF-F** avec un rendement de 89%.



## II) Structure RX de BF-F

Des monocristaux du trimère **BF-F**, obtenus par évaporation lente d'une solution de **BF-F** dichlorométhane/méthanol (2/1), ont été analysés par diffraction des rayons X. Le composé **BF-F** cristallise dans un système orthorhombic  $Pc\ c\ n$  et la structure est définie à partir des positions atomiques d'une demi molécule. Comme montré sur la Figure 3-2, la molécule est parfaitement plane avec les cycles furanes qui adoptent une conformation en *anti*. La structure est caractérisée par deux axes d'empilements qui sont quasiment perpendiculaires (Figure 3-3). Dans chaque colonne les molécules s'empilent en présentant un décalage tel que le furane central d'une molécule vient se superposer au benzofurane de sa voisine. Les distances entre les plans des molécules sont de 3,58 Å indiquant l'existence d'interactions  $\pi$ .

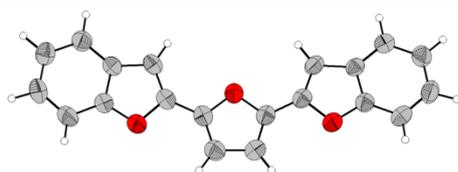


Figure 3-2 : Vue ORTEP de BF-F

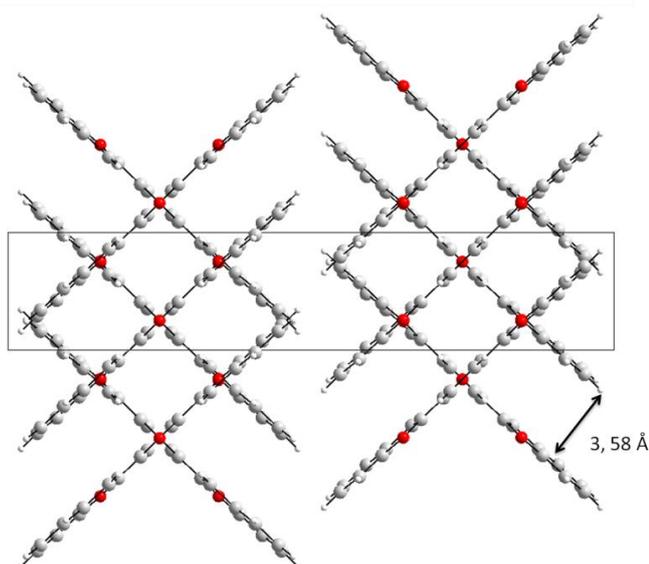


Figure 3-3: Empilement des molécules

## III) Calculs théoriques

Des calculs théoriques d'optimisation géométrique et des calculs des niveaux énergétiques des orbitales moléculaires, basés sur la méthode de la fonctionnelle de la densité (Becke3Lyp) avec le logiciel Gaussian 09 utilisant les bases 6-31G (d,p) ont été effectués. Le

Tableau 3-1 rassemble les résultats de l'optimisation ainsi que les niveaux d'énergie HOMO et LUMO des trois oligomères.

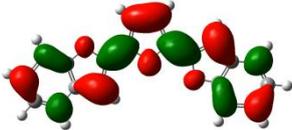
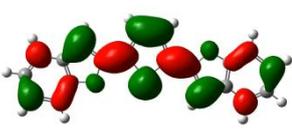
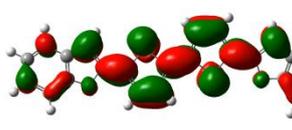
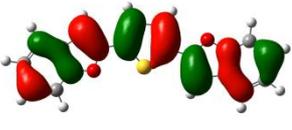
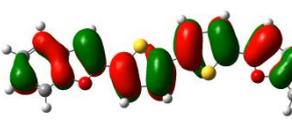
	BF-F	BF-T	BF-T2
LUMO	 -1,90 eV	 -2,12 eV	 -2,29 eV
HOMO	 -5,38 eV	 -5,42 eV	 -5,29 eV
GAP	3,48 eV	3,30 eV	3,00 eV

Tableau 3-1: Niveaux énergétiques calculés et représentation des niveaux HOMO et LUMO des trois oligomères BF-F, BF-T, et BF-T2

L'optimisation géométrique des trimères **BF-F** et **BF-T** donne une conformation plane conforme à la structure obtenue par diffraction de RX pour **BF-F**. L'optimisation du tétramères **BF-T2** donne une conformation légèrement tordue avec une torsion entre les deux thiophènes de 19° (Figure 3-4).

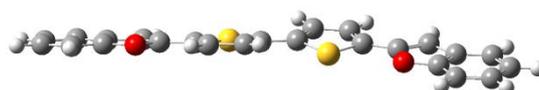


Figure 3-4: Représentation de la conformation BF-T2 calculée

Le remplacement du thiophène de **BF-T** par un furane conduit dans **BF-F** à une augmentation du Gap de 0,18 eV. Par contre, l'allongement du système conjugué par l'ajout d'un thiophène conduit, pour **BF-T2** à une diminution du gap de 0,30 eV. La représentation des HOMO des oligomères montre un caractère  $\pi$  marqué avec une densité électronique délocalisée sur tous les carbones du système conjugué. Par contre, sur la LUMO la densité électronique est délocalisée essentiellement sur la partie centrale de la molécule. Cet effet est plus marqué lorsqu'un motif thiophène est placé au centre.

#### IV) Propriétés optiques des oligobenzofuranes

Les propriétés optiques des composés **BFn** ont été analysées par spectroscopie d'absorption UV-Visible et spectroscopie d'émission. Le Tableau 3-2 rassemble les valeurs des maxima d'absorption et d'émission mesurés dans le dichlorométhane ainsi que les gaps optiques et les rendements quantiques de fluorescence des différents oligomères. Les données du composé **BT-T2** ont été également indiquées pour comparaison.<sup>20,38</sup>

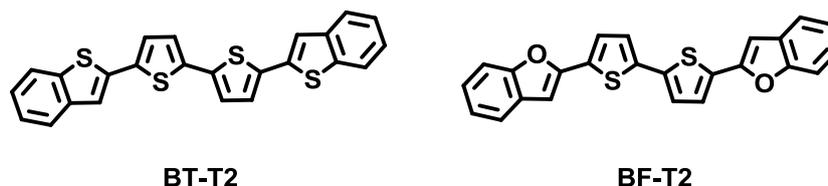


Schéma 3-11

Composés	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\Delta E$ (eV)	$\lambda_{\text{ém}}$ (nm)	$\phi$ (%)	$\Delta_{\text{Stokes}}$ (nm)
<b>BF-F</b>	364	3,41	393,417	71	29
<b>BF-T</b>	382	3,25	420,445	30	37
<b>BF-T2</b>	415	2,98	464,495	17	49
<b>BT-T2</b> <sup>20,38</sup>	413	3,00	465,497	24	52

Tableau 3-2: Données d'absorption et d'émission des oligomères  
-référence fluorescence : pérylène-

La Figure 3-5 représente les spectres d'absorption électronique des trois oligomères. Le spectre de **BF-F** présente une structure vibronique bien résolue avec le maximum d'absorption à 364 nm et la bande  $\lambda_{\text{o-o}}$  à 392 nm. Pour **BF-T**, le remplacement du furane central par un thiophène conduit à une diminution de la résolution de la structure fine et à un déplacement bathochrome de la bande d'absorption avec un maximum à 382 nm. En accord avec les calculs théoriques et avec les résultats observés au chapitre 2 entre les **Fn** et **Tn**, des motifs furanes placés au centre du système conjugué conduisent à une augmentation de l'écart HOMO–LUMO par rapport aux homologues thiophéniques. Pour **BF-T2**, l'allongement du système conjugué permet à nouveau une diminution du gap HOMO–LUMO. Par contre on peut noter que les  $\lambda_{\max}$  de **BF-T2** et **BT-T2** sont très proches indiquant que les motifs benzofuranes et benzothiophènes induisent des effets électroniques similaires sur les propriétés électroniques des oligomères. La principale différence entre les spectres d'absorption des **BFn** consiste essentiellement en l'existence d'une structure fine plus ou moins résolue. Le spectre de **BF-T2** présente toujours une structure fine alors que **BT-T2** est décrit comme n'étant pas structuré. L'apparition d'une structure fine pour les spectres d'oligofuranes par rapport aux oligothiophènes a été récemment décrite par Bendikov et al.<sup>39</sup>

Comme indiqué dans le chapitre 1, un tel comportement est attribué par les auteurs à une rigidification du système conjugué qui limite le désordre rotationnel. Les calculs théoriques comparatifs réalisés sur des oligofuranes et oligothiophènes ont montré que l'énergie nécessaire pour réaliser une torsion entre les cycles furanes est significativement plus importante que celle calculée pour la torsion entre deux thiophènes. Cette différence peut être interprétée à la fois par le caractère moins aromatique du furane qui favorise la structure quinoïdique rigide de l'oligomère et par la taille plus petite de l'atome d'oxygène qui diminue la gêne stérique entre les hétérocycles et qui facilite l'adoption d'une conformation parfaitement plane.

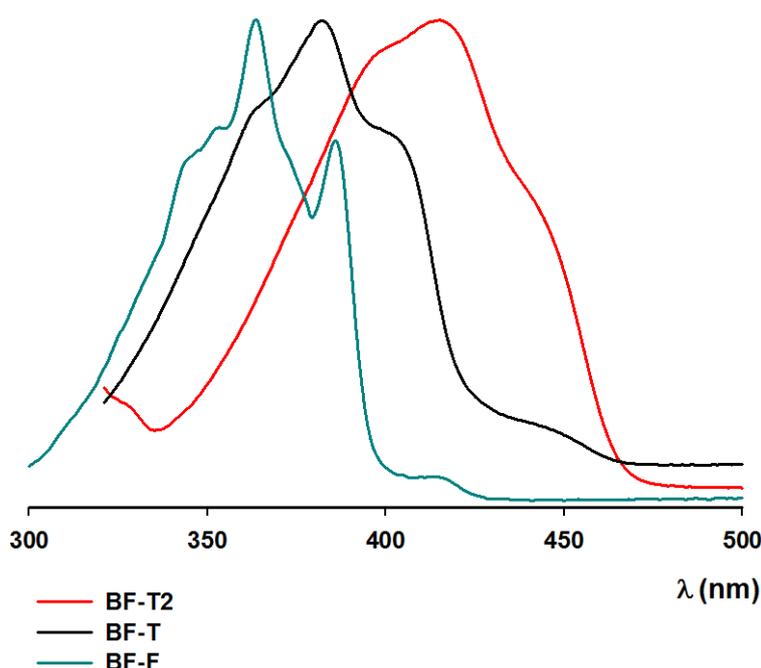


Figure 3-5: Spectres d'absorption normalisés des oligomères BF-F, BF-T et BF-T2 dans le dichlorométhane

Les trois composés émettent dans le bleu. Comme montré sur la Figure 3-6 pour **BF-F** et **BF-T2**, les spectres d'émissions montrent deux maxima d'émission très proches (moins de 30 nm d'écart) à 393-417 nm pour **BF-F**. L'oligofurane **BF-F** est hautement fluorescent avec un rendement quantique de 71% tandis que le remplacement du furane central par un thiophène ou un bithiophène conduit à une diminution importante du rendement quantique respectivement à 30% et 17% pour **BF-T** et **BF-T2**. Les spectres de fluorescence confirment le caractère plus rigide de la structure tout oligofurane **BF-F** par rapport aux deux oligomères mixtes **BF-T** et **BF-T2**. En effet, le déplacement Stokes entre les bandes d'émission et d'absorption augmente progressivement de **BF-F** (29 nm), **BF-T** (37 nm) à **BF-T2** (49 nm). Le déplacement Stokes entre  $\lambda_{0,0}$  d'absorption et d'émission s'explique par à la différence structurale entre états excité et fondamental. Comme l'état excité des oligomères correspond

à une structure quinoïde intrinsèquement rigide, une diminution du déplacement de Stokes pour **BF-F** est en accord avec une structure plus rigide en présence de cycle furane.

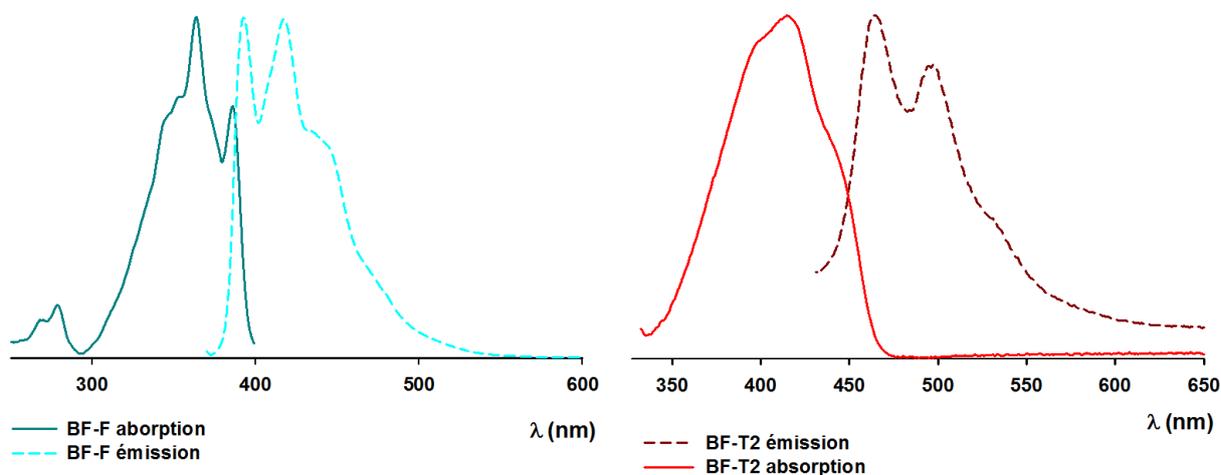


Figure 3-6: Spectres d'absorption et d'émission normalisés de BF-F (à gauche) et BF-T2 (à droite) dans le dichlorométhane

## V) Propriétés électrochimiques

Les propriétés électrochimiques des trois oligomères ont été étudiées par voltampérométrie cyclique dans le dichlorométhane. Le Tableau 3-3 réunit les valeurs des potentiels d'oxydation observés pour les différents oligomères.

Composés	$E_1$ (V)	$E_2$ (V)	$\Delta E$ (mV)
<b>BF-F</b>	0,98*	-	-
<b>BF-T</b>	0,96*	-	-
<b>BF-T2</b>	0,91	1,30*	390
<b>BT-T2</b> <sup>20,38</sup>	1,02	1,32*	300

Tableau 3-3: Données électrochimiques des oligomères dans 0,1 M  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $v=100$  mV/s, ref Ag/AgCl (avec \*oxydation irréversible)

Les deux trimères **BF-F** et **BF-T** présentent une vague d'oxydation irréversible à 0,98 et 0,96 V respectivement correspondant à la formation d'un radical cation. Les calculs théoriques indiquaient deux valeurs très proches pour les niveaux des HOMO de **BF-F** (-5,38 eV) et **BF-T** (-5,42 eV) avec cependant un caractère légèrement plus donneur d'électron en faveur de **BF-F**. Si les deux potentiels d'oxydation sont effectivement très proches, par contre ils ne suivent pas exactement les prévisions théoriques.

Le CV de **BF-T2** présente une première vague d'oxydation réversible à 0,91 V correspondant à la formation d'un radical cation suivie par une deuxième vague irréversible à 1,30 V pour la formation du dication. Comme attendu par rapport à **BF-T**, l'allongement du

système conjugué est accompagné par une diminution du premier potentiel d'oxydation, d'une augmentation de la stabilité du cation radical formé et par un accès au dication favorisé par une diminution des répulsions coulombiennes. Les valeurs des potentiels d'oxydation sont très similaires à celles obtenus pour **BTT-T2** indiquant, comme pour les propriétés optiques, que les motifs **BF** et **BT** induisent une faible variation sur les propriétés électroniques.

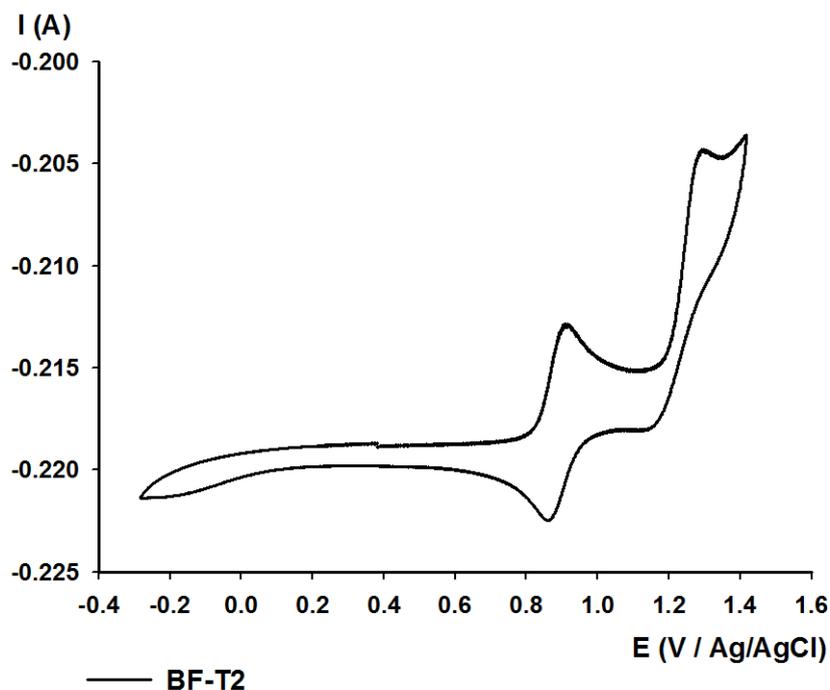


Figure 3-7: CV de BF-T2 à  $10^{-3}$  M dans 0,1 M  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $v=100$  mV/s, ref Ag/AgCl

## VI) Etude à l'état solide

Au cours d'une collaboration avec le laboratoire de matériaux moléculaire de l'université d'Aix-Marseille II et avec la participation du Docteur Christine Vidélot-Ackermann, des films obtenus par sublimation et des OFETs des oligomères **BF-T** et **BF-T2** ont été réalisés et étudiés.

### 1) ATG/DSC

Les températures de fusion et de décomposition des composés **BF-F**, **BF-T** et **BF-T2** ont été déterminées par DSC et ATG et sont rassemblées dans le Tableau 3-4.

Composés	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>d</sub> (°C)
BF-F	210	220
BF-T	225	248
BF-T2	267	293
BT-T2**	312	347

Tableau 3-4: Températures de fusion (T<sub>f</sub>) et de décomposition (T<sub>d</sub>) déterminées par ATG et DSC sous N<sub>2</sub> avec un chauffage de 10°C/min (T<sub>d</sub> correspond à une perte en masse de 5%)

La comparaison des valeurs mesurées permet les conclusions suivantes :

-Les dérivés du benzofurane ont de bonnes stabilités thermiques, avec des T<sub>d</sub> supérieures à 200°C. Ils restent cependant moins stables thermiquement que leurs analogues de la série benzothiophène.

-La présence de motifs thiophènes au cœur de la molécule entraîne une augmentation entre T<sub>d</sub> et T<sub>f</sub>. En effet, **BF-T** et **BF-T2** ont des températures de décomposition supérieures d'au moins 25°C à leur température de fusion. Cette propriété permet d'envisager un dépôt par sublimation sous vide pour la réalisation de dispositifs électroniques tels que des OFETs.

-L'insertion de motifs condensés comme le benzothiophène ou le benzofurane augmente considérablement les températures de fusion des oligomères par rapport aux oligofuranes<sup>39</sup> ou des oligothiophènes.

## 2) Spectroscopie UV-Visible des films

Des films minces ont été réalisés par sublimation sous vide sur substrats de quartz non chauffés ou chauffés à 57°C pour **BF-T** et 80°C pour **BF-T2**<sup>\*</sup>. Les résultats des spectres d'absorption UV-Visible et d'émission des films **BF-T** et **BF-T2** sont présentés dans le Tableau 3-5.

Composés	solution		Substrat (SiO <sub>2</sub> /HMDS®)				
	λ (nm)	λ <sub>em</sub> (nm)	λ (nm)	λ <sub>em</sub> (nm)	Δλ <sup>*</sup>	λ <sub>em</sub> (nm)	Δλ <sup>*</sup>
<b>BF-T</b>	382	445	304	519	251	485	181
<b>BF-T2</b>	415	465	334	534	69	534	69

Tableau 3-5: Valeurs des maxima d'absorption et d'émission des oligomères en solution et sur film.

\*Δλ = λ<sub>em</sub>film - λ<sub>em</sub>sol.

Le spectre d'absorption d'un film mince du **BF-T2** est présenté sur la Figure 3-8. Il révèle une bande d'absorption centrée à 334 nm correspondant à un effet hypsochrome du maximum

<sup>\*</sup>La proximité des T<sub>f</sub> et T<sub>d</sub> pour **BF-F** rend le dépôt par sublimation de la phase organique beaucoup plus délicate et les films n'ont pas encore été élaborés.

d'absorption par rapport au spectre obtenu en solution. On peut remarquer aussi la présence d'une bande faiblement visible à 472 nm (→). Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, le déplacement et l'apparition de ces bandes est caractéristique de fortes interactions entre les systèmes  $\pi$ -conjugués à l'état solide.

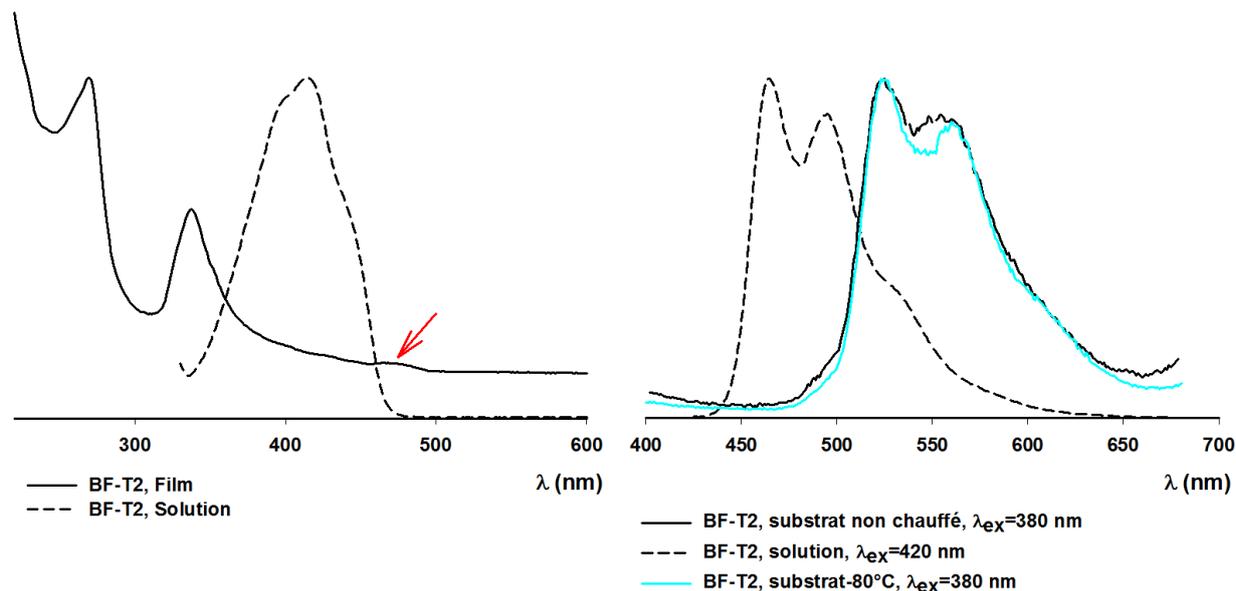


Figure 3-8: Spectre d'absorption électronique des BF-T2 en solution et sous forme de films (à gauche) et Spectres d'émission de BF-T2 en solution et à l'état solide à différentes températures (à droite)

Les spectres d'émission de fluorescence de **BF-T2** à l'état solide ont été réalisés pour les différentes températures du substrat (Figure 3-8). Leur intensité est très faible, et les deux spectres présentent la même allure que le spectre enregistré en solution. On peut observer un décalage des maxima de 69 nm vers les basses énergies. En revanche, les spectres d'émission de **BF-T** sont différents selon la température du substrat. Ces variations mettent en relief une très probable dégradation du produit.

### 3) OFETs

Les transistors ont été élaborés en utilisant des supports Si/SiO<sub>2</sub> ou Si/SiO<sub>2</sub>-HMDS comme substrats. La couche organique est déposée par sublimation sous vide.

Les résultats présentés dans le chapitre précédent ont montré l'importance de l'organisation des molécules sur la couche d'isolant. Un traitement chimique de SiO<sub>2</sub> par l'héxaméthylédisilazane (HMDS) permet de recouvrir le substrat d'une couche d'isolant organique constituée de fonctions triméthylsilanes (Schéma 3-12). Les groupements hydrophiles (-OH) à la surface de l'isolant sont remplacés par des groupements hydrophobes (-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) et vont limiter l'adsorption des molécules d'eau présentes dans l'air à la surface du substrat comme récemment démontré par Vidélot-Ackermann et al.<sup>40</sup>

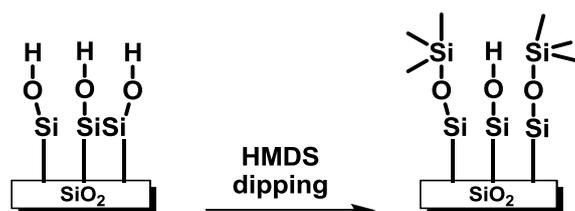


Schéma 3-12

a) BF-T2

Deux séries de dispositifs ont été fabriqués en faisant varier la température du substrat pendant la sublimation de 30°C à 80°C. Les valeurs de mobilités, et les rapports  $I_{on}/I_{off}$  mesurés sont présentés dans le Tableau 3-6.

$T_{sub}$ (°C)	Diélectrique	$\mu$ (cm <sup>2</sup> /V.s)	$I_{on}/I_{off}$
30	SiO <sub>2</sub>	$\mu_{Max}$ 3,0.10 <sup>-3</sup>	6,7.10 <sup>4</sup>
		$\mu_{Moy}$ 2,1.10 <sup>-3</sup>	4,9.10 <sup>4</sup>
	SiO <sub>2</sub> -HMDS	$\mu_{Max}$ 9,3.10 <sup>-3</sup>	8,3.10 <sup>4</sup>
		$\mu_{Moy}$ 5,6.10 <sup>-3</sup>	4,9.10 <sup>4</sup>
80	SiO <sub>2</sub>	$\mu_{Max}$ 4,4.10 <sup>-3</sup>	7,1.10 <sup>3</sup>
		$\mu_{Moy}$ 2,8.10 <sup>-3</sup>	5,4.10 <sup>3</sup>
	SiO <sub>2</sub> -HMDS	$\mu_{Max}$ 8,3.10 <sup>-3</sup>	2,7.10 <sup>3</sup>
		$\mu_{Moy}$ 4,6.10 <sup>-3</sup>	2,2.10 <sup>3</sup>

Tableau 3-6: Données des transistors à base de BF-T2 déposé sur SiO<sub>2</sub> ou SiO<sub>2</sub>-HMDS à différentes températures de substrat lors du dépôt organique

Sur dix transistors réalisés pour chaque série, la meilleure mobilité moyenne de 5,6.10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> est mesurée pour une température de substrat de 30°C sur SiO<sub>2</sub>-HMDS.

La Figure 3-8 représente le courant de drain ( $I_D$ ) en fonction de la tension de drain ( $V_D$ ) à différentes tensions de grilles ( $V_G$ ) pour quatre exemples de transistors.

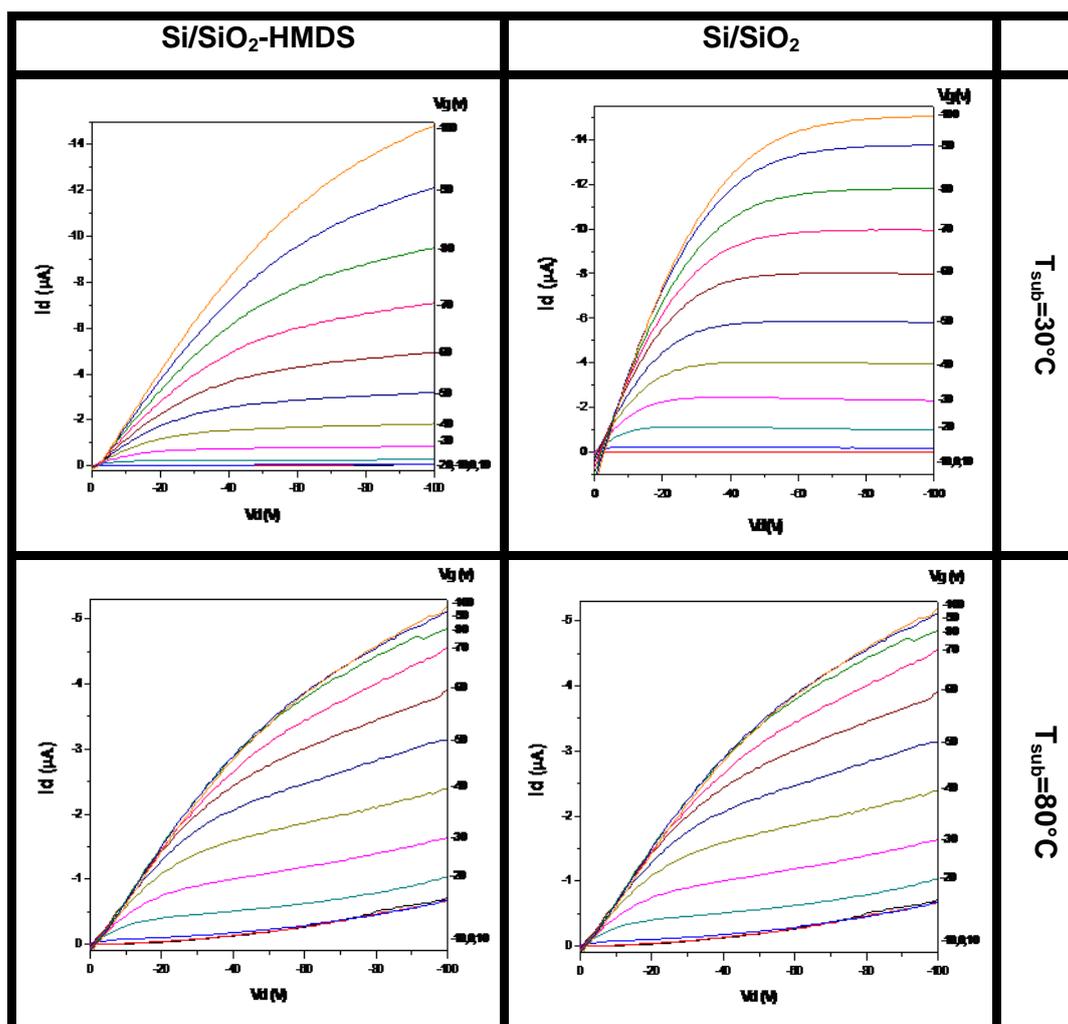


Figure 3-9: Caractéristiques électriques de transistors à base de BF-T2 en fonction de la température du substrat ( $T_{\text{sub}}=30$  ou  $80^\circ\text{C}$ ) et de la nature du substrat ( $\text{Si/SiO}_2\text{-HMDS}$  et  $\text{Si/SiO}_2$ )

### b) BF-T

Dans les mêmes conditions des OFETs du composé **BF-T** ont été réalisés par sublimation sur SiO<sub>2</sub> ou sur SiO<sub>2</sub>-HMDS. La synthèse des résultats obtenus est présentée dans le Tableau 3-7.

T <sub>sub</sub> (°C)	Diélectrique	μ (cm <sup>2</sup> /V.s)	I <sub>on</sub> /I <sub>off</sub>
30	SiO <sub>2</sub>	μ <sub>Max</sub>	9,2.10 <sup>-5</sup> 7,4.10 <sup>2</sup>
		μ <sub>Moy</sub>	5,4.10 <sup>-5</sup> 2,2.10 <sup>2</sup>
	SiO <sub>2</sub> -HMDS	μ <sub>Max</sub>	2,6.10 <sup>-4</sup> 4,2.10 <sup>2</sup>
		μ <sub>Moy</sub>	2,0.10 <sup>-4</sup> 2,0.10 <sup>2</sup>
80	SiO <sub>2</sub>	μ <sub>Max</sub>	1,9.10 <sup>-4</sup> 5,6.10 <sup>2</sup>
		μ <sub>Moy</sub>	9,6.10 <sup>-5</sup> 3,0.10 <sup>2</sup>
	SiO <sub>2</sub> -HMDS	μ <sub>Max</sub>	1,5.10 <sup>-4</sup> 15
		μ <sub>Moy</sub>	8,0.10 <sup>-5</sup> 14,5

Tableau 3-7: Valeurs des mobilités moyennes et maximum et des rapports I<sub>on</sub>/I<sub>off</sub> pour BF-T2

La diminution de la longueur de la molécule influe négativement sur la mobilité. En effet, la meilleur mobilité obtenue pour cet oligomère est de 2.10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>, soit 30 fois moins que pour son homologue **BF-T2**.

Pour conclure sur les différents substrats utilisés et les différentes températures de sublimation testées, nous avons réalisé un graphique nous permettant de mieux visualiser les tendances (Figure 3-10).

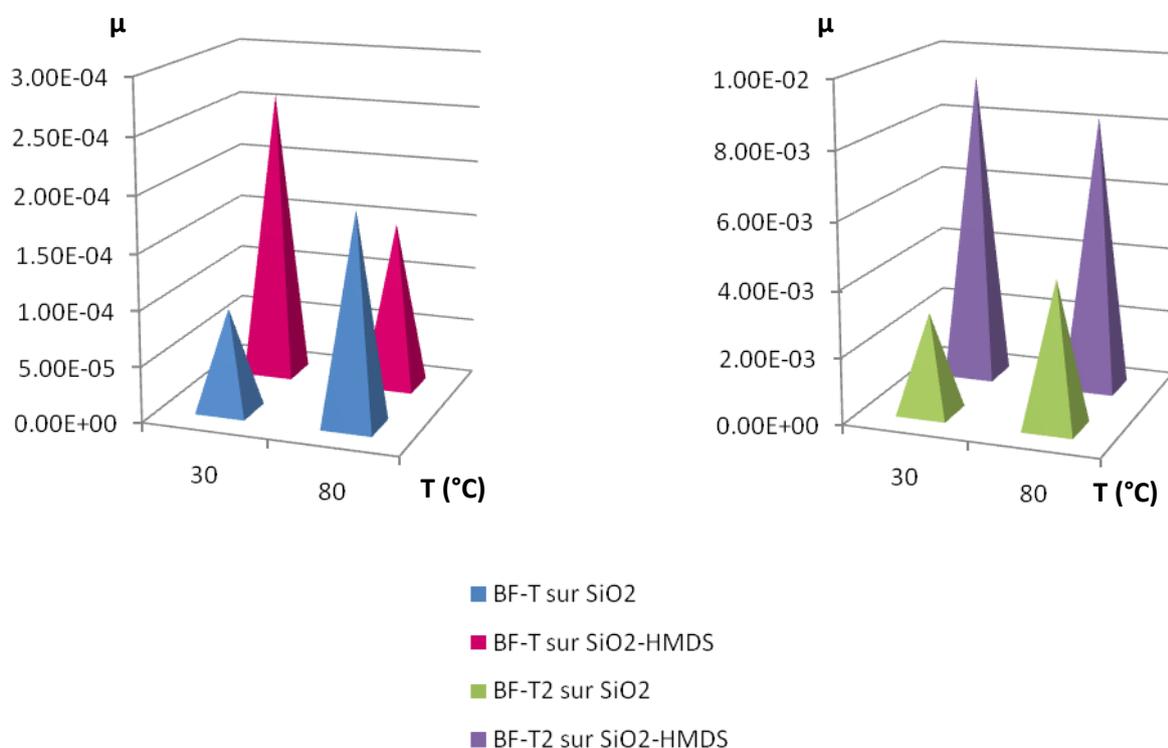


Figure 3-10: Graphiques représentant la mobilité μ (cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>) en fonction de la température et des substrats utilisés

Dans le cas des deux oligomères, la meilleure mobilité est mesurée après sublimation des films sur substrat en SiO<sub>2</sub>-HMDS à 30 °C. Le **BF-T2** montre une mobilité du même ordre de grandeur à 30°C ou à 80°C alors que **BF-T** voit sa mobilité chuter à 80°C sur SiO<sub>2</sub>-HMDS.

## B) Oligomères incorporant le motif benzothiényothiophène

### Introduction

Les premières synthèses du benzothiényothiophène (**BTT**) et de ses dérivés ont été développées à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle par différents groupes mais sans résultat concluant puisque c'est Tilak et al.<sup>41</sup> qui sont les premiers à décrire la synthèse et à donner les propriétés physico-chimiques du **BTT** nommé thiéno[3 :2-b]thionaphthène en 1953. En 1960, Gasby et al.<sup>42</sup> publient une nouvelle voie de synthèse du **BTT** substitué par des groupements aromatiques. En 1970, Chapman et al.<sup>43,44</sup> publient en deux parties, d'abord la préparation du **BTT** puis une étude sur les réactions de substitutions qui peuvent être réalisées sur ce composé. Finalement, le groupe de Svoboda<sup>45-47</sup>, au début des années 2000, se penche à nouveau sur la synthèse de ce composé et sur ses propriétés électroniques. Ils montrent que l'électro polymérisation du **BTT** conduit à de nouveaux matériaux électro actifs et conducteurs.<sup>47</sup> De plus, les propriétés d'absorption et d'émission du **polyBTT** laissent penser que ce matériau possède un système électronique  $\pi$  délocalisé favorable à son utilisation dans les dispositifs électroniques comme les OFETs ou les CSOs. En 2002, Svoboda et al.<sup>45</sup> publient l'étude de luminescence de différents motifs condensés dérivés du **BTT** et en 2008, les nouvelles synthèses du 2 et **3-méthylBTT**.<sup>46</sup> L'intérêt pour ce nouveau bloc donneur pour les dispositifs électroniques organiques tient aux fortes interactions  $\pi$ - $\pi$  et S—S attendu pour ce système à l'état solide.

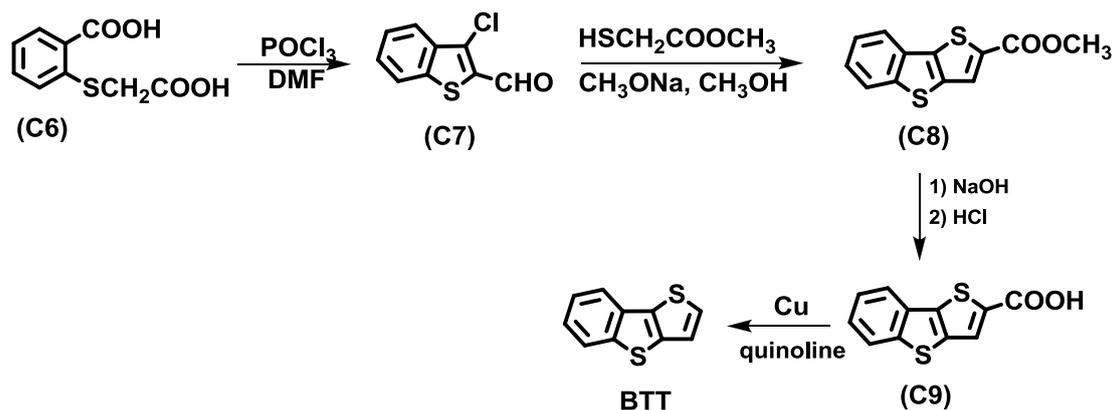
Dans le cadre d'une collaboration avec le Professeur Jiri Svoboda de l'institut technologique de chimie de Prague (projet Hubert Curien Barrande n°19531NB), nous avons développé des oligomères basés sur le motif benzothiényothiophène **BTT**.

### I) Synthèse

#### 1) Synthèse du benzothiényothiophène

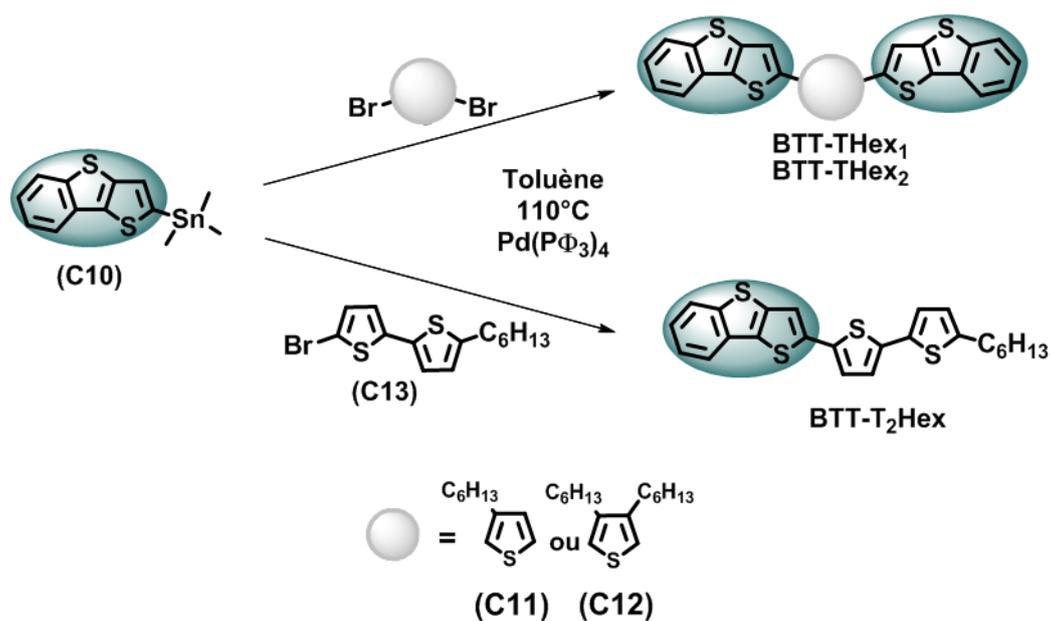
Le benzothiényothiophène (**BTT**) a été préparé par l'équipe du Professeur J. Svoboda à Prague.<sup>46</sup> Pour cela, le diacide (**C6**) est cyclisé en présence de DMF et de POCl<sub>3</sub> pour

conduire au chloroaldéhyde (**C7**). L'annélation du second cycle thiophénique est réalisée en présence de thioglycolate de méthyle en milieu basique. La substitution nucléophile du chlore par le thiolate est immédiatement suivie par une réaction d'addition nucléophile sur l'aldéhyde suivie par une élimination qui conduit au deuxième cycle thiophène. L'ester de méthyle (**C8**) correspondant est obtenu. L'acide (**C9**) obtenu par saponification est décarboxylé par chauffage dans la quinoline en présence de cuivre pour conduire au **BTT**.



## 2) Synthèse d'oligomères à base du motif benzothiénothiophène

Les oligomères porteurs de un ou deux groupements **BTT** ont tous été synthétisés par couplage de Stille entre le dérivé stannique du benzothiénothiophène (**C10**) et les produits dibromés du thiophène (**C11**) et (**C12**) ou le dérivé monobromé du bithiophène (**C13**), en présence d'une quantité catalytique de  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ .



Le dérivé stannilé (**C10**) est obtenu par la séquence  $n$ -BuLi/  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  sur le **BTT** effectuée à  $-78^\circ\text{C}$  dans le THF anhydre. Il est utilisé sans autre purification. Il sera conservé au congélateur puisqu'il montre une stabilité modérée à température ambiante.

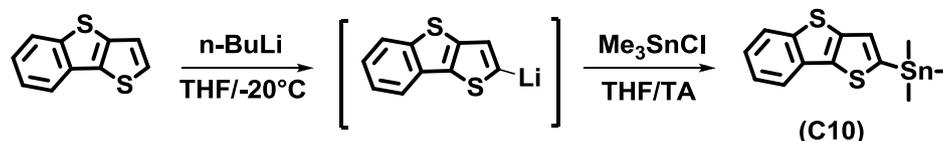


Schéma 3-15

Le dérivé dibromé (**C11**) est synthétisé aisément à partir du dérivé commercial du 3-hexylthiophène correspondant. Les dérivés bromés (**C12**) et (**C13**) non commerciaux ont été synthétisés.

(**C12**) est obtenu suivant la séquence décrite sur le Schéma 3-16.<sup>48</sup> Le couplage du 3,4-dibromothiophène et du bromure d'hexylmagnésien conduit au 3,4-dihexylthiophène (**C14**) avec un rendement de 71%. Ce dernier est bromé par la N-bromosuccinimide (NBS) pour donner le 2,5-dibromo-3,4-dihexylthiophène (**C12**) avec un rendement de 84%.

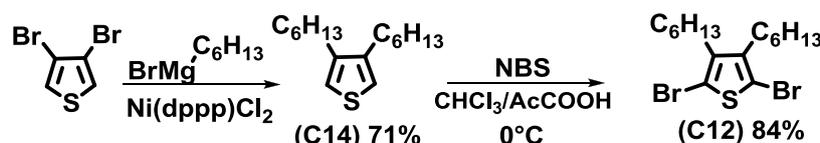
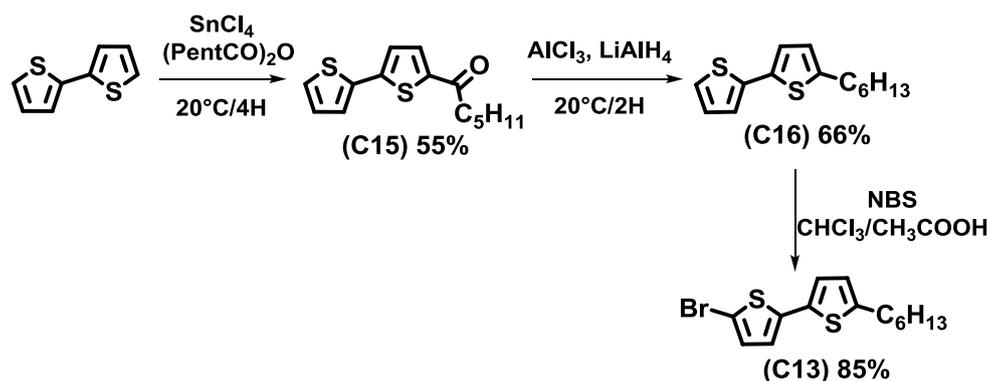


Schéma 3-16

L'obtention du 5-bromo-5'-hexyl-2,2'-bithiophène (**C13**) est plus longue.<sup>49-51</sup> En effet, l'introduction d'une chaîne hexyle en position  $\alpha$  terminale est réalisée en deux étapes (Schéma 3-17). D'abord une réaction d'acylation de Friedel&Craft sur le bithiophène avec l'anhydride de l'acide hexanoïque en présence de  $\text{SnCl}_4$  comme acide de Lewis conduit à la cétone (**C15**) avec un rendement de 48%. Malgré la désactivation des cycles thiophéniques par la première acylation, ceux-ci restent réactifs vis-à-vis d'une seconde attaque électrophile pour donner la dicétone correspondante comme sous produit. Néanmoins, l'acylation de Friedel&Craft s'avère plus efficace que la monosubstitution du bithiophène par une chaîne hexyle en présence de  $n$ -BuLi et de Bromohexane. Le composé monoacylé (**C15**) est réduit en 5-hexyl-bithiophène (**C16**) par  $\text{LiAlH}_4$  en présence de  $\text{AlCl}_3$ . La position  $\alpha$  disponible de (**C16**) est halogénée en présence de NBS à  $0^\circ\text{C}$  dans un mélange chloroforme/acide acétique et conduit au composé (**C13**) avec un rendement de 85%.



Les dérivés **BTT-T<sub>Hex1</sub>**, **BTT-T<sub>Hex2</sub>**, **BTT-T<sub>2Hex</sub>** sont finalement obtenus par couplage de Stille (Schéma 3-14) avec des rendements respectifs de 20, 35 et 77%.

## II) Propriétés optiques des oligomères

Les propriétés électroniques de **BTT-T<sub>Hex1</sub>**, **BTT-T<sub>Hex2</sub>**, **BTT-T<sub>2Hex</sub>**, ont été analysées par spectroscopie d'absorption et d'émission en solution dans le dichlorométhane. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 3-8.

Composés	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\Delta E$ (eV)	$\lambda_{\text{ém}}$ (nm)	$\phi$ (%)	Stokes
<b>BTT-T<sub>2Hex</sub></b>	397	3,12	460,485	8	63
<b>BTT-T<sub>Hex2</sub></b>	382	3,24	482,511	12	100
<b>BTT-T<sub>Hex1</sub></b>	392	3,16	483, 515	14	91

Tableau 3-8: Données d'absorption et d'émission de **BTT-T<sub>2Hex</sub>** et **BTT-T<sub>Hexn</sub>**  
Référence ; perylène

La Figure 3-11 présente les spectres d'absorption et d'émission des oligomères dans le dichlorométhane. Ils présentent de larges bandes d'absorption caractéristiques d'un désordre conformationnel dans la molécule. Le composé **BTT-T<sub>Hex2</sub>** avec deux chaînes hexyles greffées sur le thiophène central subit un décalage vers le bleu de la bande d'absorption par rapport à son homologue **BTT-T<sub>Hex1</sub>**. L'augmentation du gap correspond à une torsion du système conjugué exaltée par la présence de deux chaînes hexyles. Le composé dissymétrique **BTT-T<sub>2Hex</sub>** quoique plus court a le plus petit gap car sa structure est plus plane.

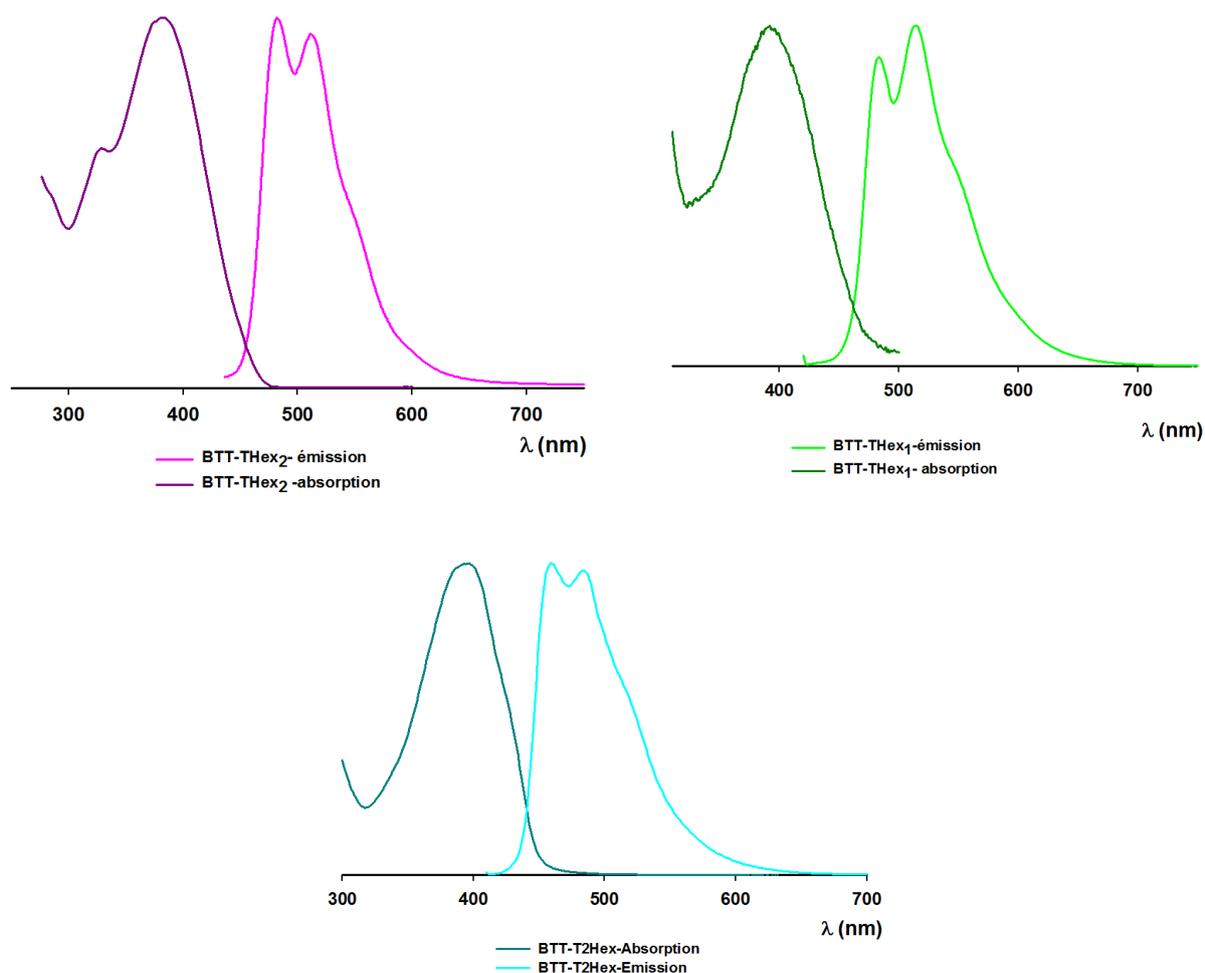


Figure 3-11: Spectres d'absorption et d'émissions normalisés des oligomères dans le dichlorométhane

Ces composés émettent dans le bleu. Tous les spectres d'émissions montrent deux bandes d'émission très proches (moins de 30 nm d'écart) centrées à 460 nm pour **BTT-T2Hex**, à 482 nm pour **BTT-THex<sub>2</sub>**, et à 515 nm pour **BTT-THex<sub>1</sub>**. Les allures des courbes sont très similaires et les rendements quantiques mesurés sont très proches et varient de 8 à 15%. Les spectres d'émission montrent une structure vibronique fine révélant ainsi la rigidification de la molécule lors du passage à l'état excité. Les déplacements de Stokes augmentent dans le sens **BTT-T2Hex**>**BTT-THex<sub>1</sub>**>**BTT-THex<sub>2</sub>** indiquant une augmentation du désordre rotationnel lorsque l'on insère des chaînes hexyles sur les positions 3 et 4 du thiophène central.

### III) Calculs théoriques

Des calculs théoriques d'optimisation géométrique et des calculs des niveaux énergétiques des orbitales moléculaires, basés sur la méthode de la fonctionnelle de la densité (Becke3Lyp) avec le logiciel Gaussian 09 utilisant les bases 6-31G (d,p) ont été effectués. Le

Tableau 3-9 rassemble les résultats de l'optimisation ainsi que les niveaux d'énergie HOMO et LUMO des trois oligomères.

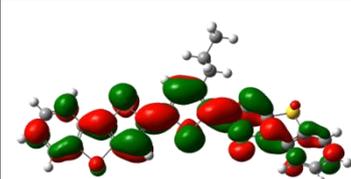
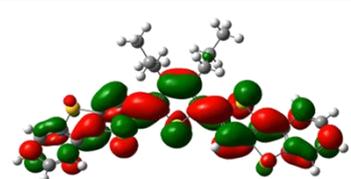
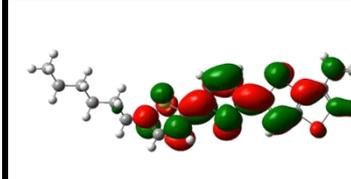
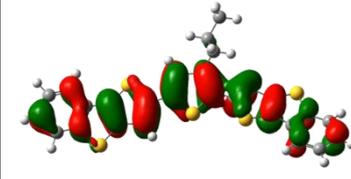
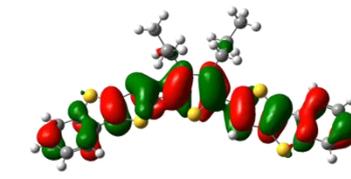
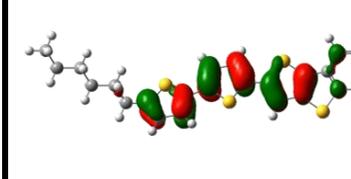
	<b>BTT-T<sub>Hex1</sub></b>	<b>BTT-T<sub>Hex2</sub></b>	<b>BTT-T<sub>2Hex</sub></b>
<b>LUMO</b>	 -1,88	 -1,72	 -1,83
<b>HOMO</b>	 -5,18	 -5,21	 -5,04
<b>GAP</b>	<b>3,30</b>	<b>3,49</b>	<b>3,21</b>

Tableau 3-9

Les gaps calculés suivent la tendance observée lors des mesures spectroscopiques. Les résultats de l'optimisation géométrique confirment l'interprétation que nous avons faite pour justifier l'évolution des propriétés optiques. Pour l'oligomère **BTT-T<sub>2Hex</sub>** on mesure des angles de torsion entre les unités aromatiques de l'ordre de 15°. L'insertion de substituants sur les positions 3 et 4 des thiophènes provoque la torsion du système avec des angles allant de 15° pour **BTT-T<sub>Hex1</sub>** à 50° pour **BTT-T<sub>Hex2</sub>**. Pour les trois oligomères, la densité électronique correspondant aux niveaux d'énergies HOMO et LUMO sont délocalisées sur l'ensemble de la molécule. Cependant, la densité électronique est globalement plus localisée sur les motifs thiophènes non condensés de la molécule. Le passage de **BTT-T<sub>Hex2</sub>** à **BTT-T<sub>Hex1</sub>** conduit à une augmentation du niveau de la HOMO de 0,03 eV accompagnée d'une diminution de l'énergie de la LUMO de 0,16 eV, soit une réduction du gap de 0,19 eV.

#### IV) Propriétés électrochimiques

Les propriétés électrochimiques des molécules cibles ont été analysées par voltampérométrie cyclique dans le dichlorométhane en présence d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium comme sel de fond à une concentration de 0,1 M. Le Tableau 3-10 rassemble les résultats obtenus.

Composés	$E_1$ (V)	$E_2$ (V)	$\Delta E$ (mV)
<b>BTT-T<sub>2</sub>Hex</b>	0,86	1,38*	520
<b>BTT-T<sub>Hex2</sub></b>	0,94	1,30	360
<b>BTT-T<sub>Hex1</sub></b>	0,81	1,21	400

Tableau 3-10: Potentiels des pics d'oxydation enregistrés par voltampérométrie cyclique  
-Mesures effectuées dans TBAPF<sub>6</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à 0,1 M, v=100mV/s, ref Ag/AgCl-  
\*pour irréversible

Pour **BTT-T<sub>Hex1</sub>** et **BTT-T<sub>Hex2</sub>**, les CVs montrent deux vagues d'oxydation réversibles. L'ajout d'une deuxième chaîne hexyle dans **BTT-T<sub>Hex2</sub>** conduit à une augmentation des potentiels d'oxydation correspondant à une diminution du niveau de la HOMO et également un rapprochement des deux vagues d'oxydation de 40 mV. Ces observations soulignent en valeur la gêne stérique provoquée par la deuxième chaîne hexyle qui tord le système conjugué (Figure 3-12). L'oligomère **BTT-T<sub>2</sub>Hex** présente également deux vagues d'oxydation à 0,86 et 1,38 V. La deuxième vague d'oxydation est quasiment irréversible. L'écart entre les potentiels d'oxydation de 520 mV est plus important que pour les deux autres oligomères. Cet effet traduit la diminution de la longueur du système conjugué qui rend l'accès au dication plus difficile du fait d'une augmentation de la répulsion coulombienne entre les charges positives.

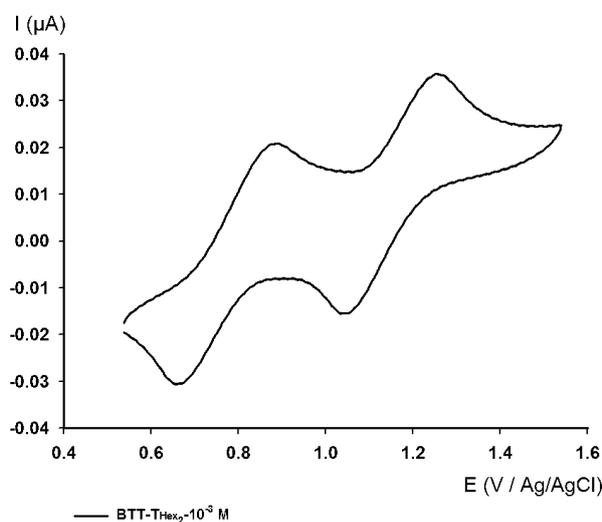


Figure 3-12: CV de BTT-T<sub>Hex2</sub> à 10<sup>-3</sup> M dans 0,1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, v=100 mV/s, ref Ag/AgCl

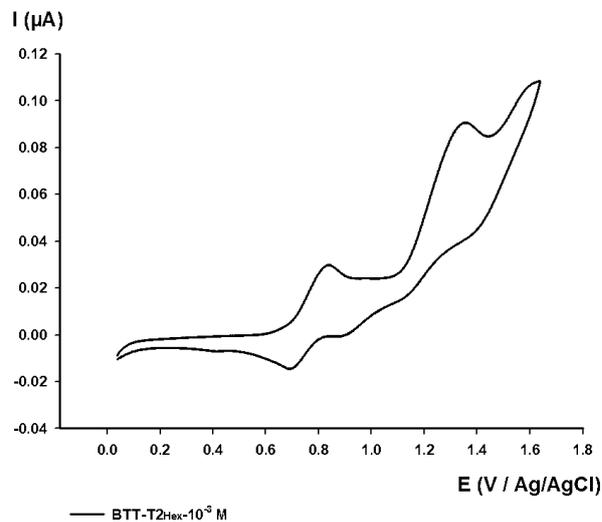


Figure 3-13: CV de BTT-T<sub>2</sub>Hex à 10<sup>-3</sup> M dans 0,1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, v=100 mV/s, ref Ag/AgCl

## V) Etude à l'état solide

### 1) ATG/DSC

Les températures de décomposition ( $T_d$ ) et de fusion ( $T_f$ ) déterminées respectivement par ATG et DSC sont rassemblées dans le Tableau 3-11.

Composés	$T_f$ (°C)	$T_d$ (°C)
<b>BTT</b>	91	136
<b>BTT-T<sub>2Hex</sub></b>	158	257
<b>BTT-T<sub>Hex2</sub></b>	125	335
<b>BTT-T<sub>Hex1</sub></b>	105	-

Tableau 3-11: Températures de décomposition et de fusion des oligomères déterminés par ATG et DSC sous N<sub>2</sub> et avec chauffage de 10°C/min

Les oligomères synthétisés montrent une bonne stabilité thermique avec des températures de décomposition supérieures à 250°C. On peut noter également que la différence entre la température de décomposition et le point de fusion des oligomères est très grande (>100°C) ce qui facilitera la réalisation de films par sublimation. A titre d'exemple, la Figure 3-14 présente le profile de décomposition en une étape de l'oligomère **BTT-T<sub>Hex2</sub>**.

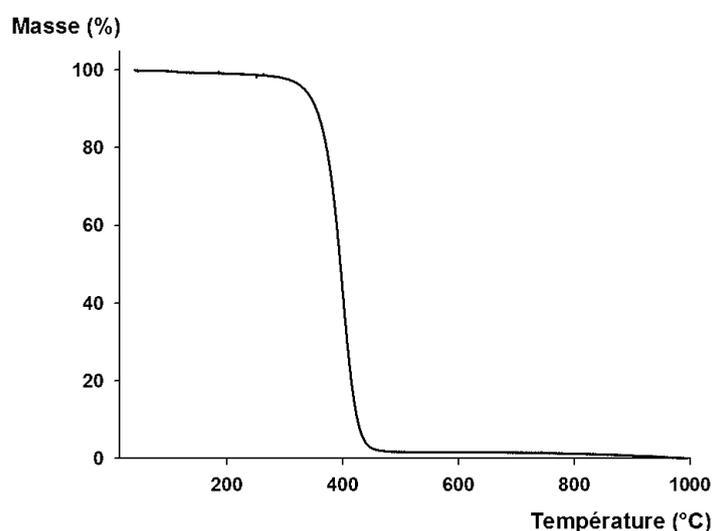


Figure 3-14: Courbe ATG de BTT-T<sub>Hex2</sub>

### 2) UV Films

Des films de 50 nm d'épaisseur, des oligomères **BTT-T<sub>2Hex</sub>**, **BTT-T<sub>Hex1</sub>** et **BTT-T<sub>Hex2</sub>** ont été déposés sur plaque de verre à température ambiante par sublimation sous vide (10<sup>-6</sup> mbar).

L'épaisseur lors de l'évaporation est contrôlée par une microbalance à quartz. La vitesse d'évaporation de la phase organique est de 0,1 nm/s. Les spectres UV-Visibles obtenus sont représentés sur les Figure 3-15, Figure 3-16 et Figure 3-17 et montrent une différence de comportement entre les oligomères **BTT-T<sub>Hex1</sub>**, **BTT-T<sub>Hex2</sub>** et l'oligomère **BTT-T<sub>2Hex</sub>**.

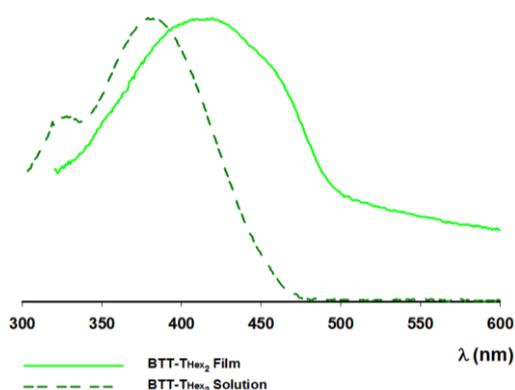


Figure 3-15: Spectres d'absorption électronique à l'état solide et en solution dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> de BTT-T<sub>Hex2</sub>

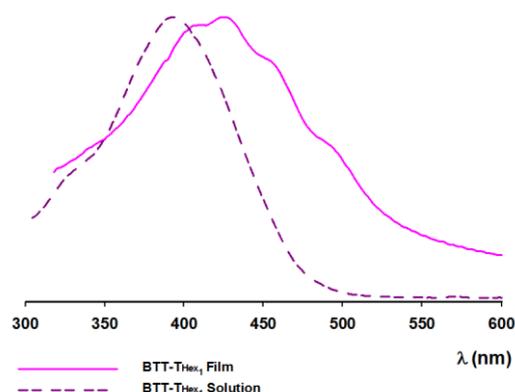


Figure 3-16: Spectres d'absorption électronique à l'état solide et en solution dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> de BTT-T<sub>Hex1</sub>

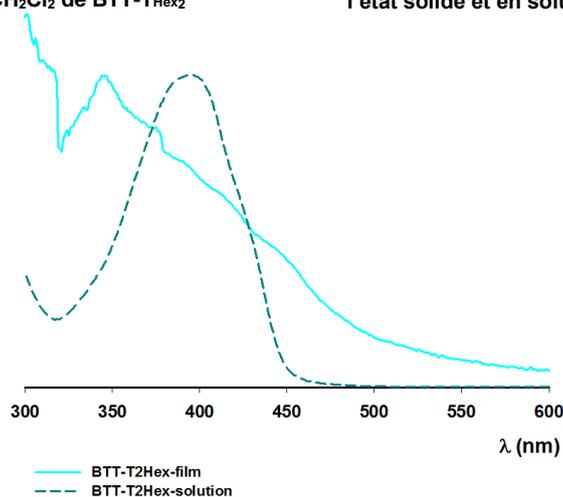


Figure 3-17: Spectres d'absorption électronique à l'état solide et en solution dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> de BTT-T<sub>2Hex</sub>

L'oligomère **BTT-T<sub>Hex2</sub>** présente des spectres d'absorption à l'état solide et en solution très similaires puisqu'ils ne montrent pas de structure vibronique fine. Un effet bathochrome d'environ 30 nm et un élargissement de la bande d'absorption est observée. Un tel résultat met en évidence des interactions  $\pi$ - $\pi$  peu prononcées à l'état solide. Cette observation est en accord avec les résultats d'optimisation géométrique réalisés puisque l'encombrement par des chaînes hexyles sur les positions latérales de la molécule produit un angle de torsion au sein du système qui défavorise les interactions entre les molécules à l'état solide. En revanche, pour l'oligomère **BTT-T<sub>Hex1</sub>**, si un effet bathochrome du maximum d'absorption est toujours observé, l'allure de la bande d'absorption est fortement modifiée. On peut observer l'apparition d'une structure vibronique fine et l'émergence d'une transition à basse énergie mettant en évidence de plus fortes interactions entre les molécules qui doivent induire une

conformation plus plane de la molécule à l'état solide. Finalement, l'oligomère **BTT-T<sub>2</sub>Hex** présente un spectre d'absorption caractéristique à l'état solide d'un système possédant de fortes interactions intermoléculaires. On peut noter l'apparition d'une bande de très faible intensité autour de 460 nm laissant penser aux propriétés des spectres obtenus pour **BF-T**. Ce résultat indiquerait que des interactions  $\pi$ - $\pi$  plus fortes que pour les deux autres oligomères existent au sein de ce système à l'état solide.

L'étude optique des films a été complétée par analyse des films par diffraction des RX. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 3-12. Ils montrent que les trois composés **BTT-T<sub>Hex1</sub>**, **BTT-T<sub>Hex2</sub>** et **BTT-T<sub>2</sub>Hex** ont des états cristallins bien marqués avec la présence de raies de diffraction. Si on applique la loi de Bragg, les distances interréticulaires sont de l'ordre de grandeur de la longueur des molécules, ce qui correspondrait à une orientation quasi-perpendiculaire des molécules sur le substrat.

Composés	2 $\theta$ °	d	00l	l (Å)	$\phi$ °
<b>BTT-T<sub>2</sub>Hex</b>	7,1	12,12	002	23,26	0
<b>BTT-T<sub>Hex2</sub></b>	4,2	20,53	001	20,03	0
<b>BTT-T<sub>Hex1</sub></b>	8,0	11,08	002	20,32	0

Tableau 3-12: Données des diagrammes de diffractions des RX des oligomères dérivés du BTT

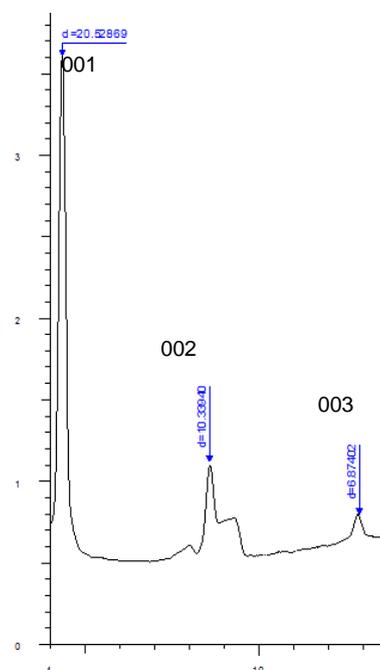


Figure 3-18: Diagramme de diffraction de rayons X du film de l'oligomère **BTT-T<sub>Hex2</sub>**

L'ensemble des résultats obtenus en absorption et en diffraction nous permet de considérer que les oligomères **BTT-T<sub>Hex1</sub>** et **BTT-T<sub>Hex2</sub>** ont des interactions intermoléculaires assez faibles due aux chaînes hexyles en position 3 et 4. Cependant, les diagrammes de diffraction des rayons X montrent que ces oligomères ont une organisation bien définie sur le substrat. Pour l'oligomère **BTT-T<sub>2</sub>Hex**, le spectre d'absorption indique l'existence d'interactions  $\pi$ - $\pi$  intermoléculaires. La présence de raies de diffraction permet également d'affirmer que les molécules se déposent de manière plutôt organisée sur le substrat avec une orientation verticale.

## VI) Elaboration d'OFETs et mesure des mobilités

Les transistors à effet de champ ont été fabriqués par la même méthode que dans le chapitre 2. Le Tableau 3-13 rassemble les valeurs mesurées pour les trois oligomères.

Composés	Mobilité (cm <sup>2</sup> /V.s)	I <sub>on</sub> /I <sub>off</sub>
<b>BTT-T<sub>2</sub>Hex</b>	4.10 <sup>-3</sup>	1.10 <sup>5</sup>
<b>BTT-T<sub>Hex2</sub></b>	2.10 <sup>-5</sup>	1.10 <sup>3</sup>
<b>BTT-T<sub>Hex</sub></b>	3.10 <sup>-3</sup>	1.10 <sup>5</sup>

Tableau 3-13: Valeurs de mobilités et rapport I<sub>on</sub>/I<sub>off</sub> des OFETs réalisés à partir des oligomères BTT-T<sub>2</sub>Hex, BTT-T<sub>Hex1</sub>, et BTT-T<sub>Hex2</sub>

Les courbes représentant l'évolution du courant I<sub>d</sub> en fonction de la tension de grille V<sub>d</sub> pour **BTT-T<sub>Hex2</sub>** sont représentées sur la Figure 3-19. L'application d'une tension de grille V<sub>G</sub> négative conduit bien à un effet de champ pour les trois composés ce qui est en accord avec le caractère semi-conducteur observé lors de l'étude des propriétés électroniques des oligomères.

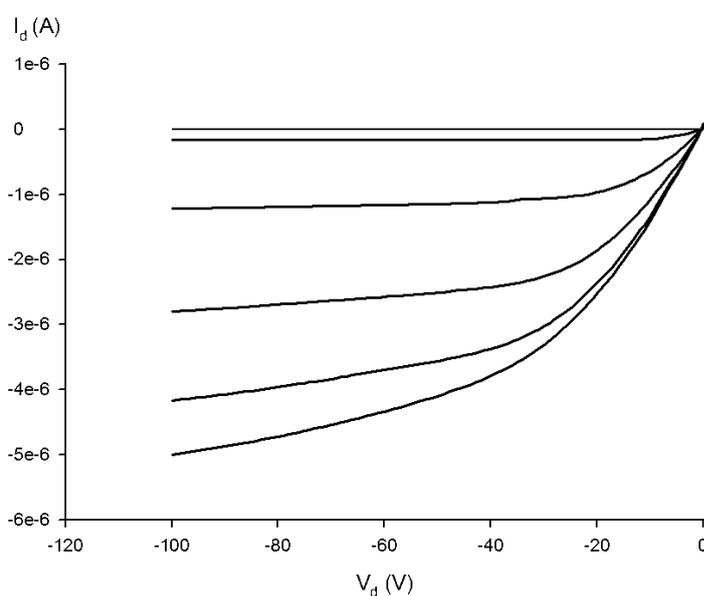


Figure 3-19: Caractéristiques Id=f(Vd) à différentes valeurs de Vg comprises entre 0 et -50V

Les meilleures caractéristiques sont obtenues avec **BTT-T<sub>2</sub>Hex** qui présente des mobilités supérieures aux deux autres oligomères. Ce résultat est en accord avec l'étude menée précédemment qui montre que l'encombrement des oligomères par des chaînes hexyles en positions 3 et 4 n'est pas favorable à de fortes interactions  $\pi$ - $\pi$  entre les molécules à l'état solide.

La morphologie du film de **BTT-T2<sub>Hex</sub>** a été analysée par microscopie à force atomique. L'image 6,5x6,5  $\mu\text{m}$  du film souligne l'aspect cristallin de la surface avec des domaines cristallins assez homogènes et d'une hauteur ne dépassant pas 20 nm.

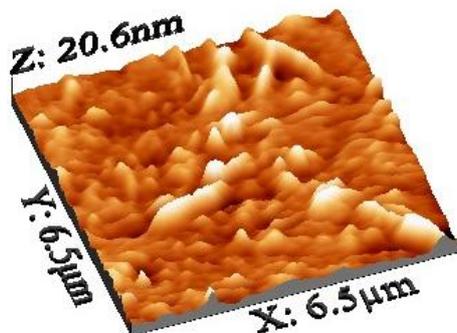


Figure 3-20: Vue AFM du film de BTT-T2<sub>Hex</sub>

## Conclusion

Dans ces deux parties, nous avons présenté la synthèse de plusieurs séries d'oligomères terminées par des motifs benzofurane ou benzothiényothiophène et variant par leur longueur et les espaceurs utilisés. Dans les deux séries des OFETs ont été élaborés mais n'ont pas été optimisés. Les oligomères terminés par le motif **BF** ont permis l'obtention de transistors contrairement à leurs homologues en série FV.

La comparaison des données électroniques pour les deux séries montrent que se sont essentiellement les espaceurs qui influent sur les propriétés électroniques des oligomères.

Nous avons constaté que :

- Le remplacement d'un motif thiophène par un furane dans le système conjugué provoque une hausse du niveau énergétique de la HOMO.
- L'allongement de l'espaceur en remplaçant un thiophène par un bithiophène par exemple conduit également à une hausse de la HOMO.
- L'insertion de chaînes alkyles en position 3 et 4 des espaceurs de l'oligomère conduit à des torsions du système qui limitent les interactions  $\pi-\pi$  et donc les valeurs de mobilités des OFETs.

## C) Systèmes Donneur-Accepteur de type triades D-A-D construits autour du motif 3-alcoxy-4-cyanothiophène

### Introduction

La conception de matériaux polymères ou oligomères pour l'élaboration de cellules photovoltaïques nécessite un contrôle des propriétés électroniques des matériaux. Comme l'énergie solaire est principalement disponible au dessous de 700 nm, des matériaux donneurs présentant des gaps compris entre 1,3-1,7 eV sont requis pour augmenter le nombre de porteurs photogénérés afin d'augmenter les performances des cellules. Plusieurs stratégies ont été élaborées pour diminuer le gap HOMO-LUMO des systèmes conjugués, telles que la rigidification par des liaisons covalentes ou par des interactions non covalentes, l'augmentation du caractère quinoïdique ou l'approche donneur-accepteur.<sup>52,53</sup>

Cependant comme indiqué dans le chapitre 1, le rendement d'une cellule photovoltaïque est aussi directement relié à la tension en circuit ouvert ( $V_{oc}$ ) délivrée par le dispositif. La tension  $V_{oc}$  est déterminée par le niveau de la HOMO du donneur et par le niveau de la LUMO de l'accepteur (souvent du PCBM). Comme indiqué sur la Figure 3-21, les matériaux  $\pi$ -donneurs à faible gap recherchés devront présenter une réduction à la fois de la LUMO et de la HOMO afin d'augmenter la tension  $V_{oc}$ .<sup>54</sup>

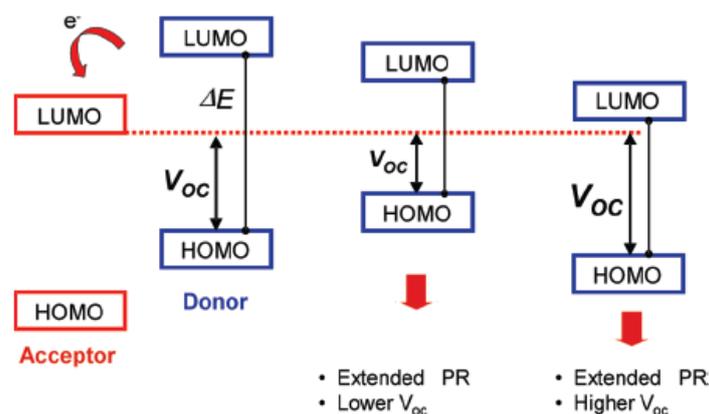


Figure 3-21: Représentation du gap de donneurs p-conjugués pour les SCOs<sup>54</sup>

Suivant ce concept, de nombreux polymères à faible gap construits suivant l'approche donneur-accepteur ont été élaborés et ont permis d'obtenir des cellules pouvant atteindre jusqu'à 7% de rendement de conversion.<sup>55</sup> L'insertion des groupements accepteurs a pour effet de baisser le niveau de la LUMO et également dans une moindre mesure celui de la HOMO, conduisant ainsi à une diminution du gap tout en permettant une augmentation du potentiel d'oxydation. Ce type de polymères, utilisé comme donneur dans une cellule solaire

de type bulk hétéro-jonction sera propice à la formation d'une  $V_{oc}$  plus élevée. D'autre part le matériau présentera également une plus grande stabilité à l'air.

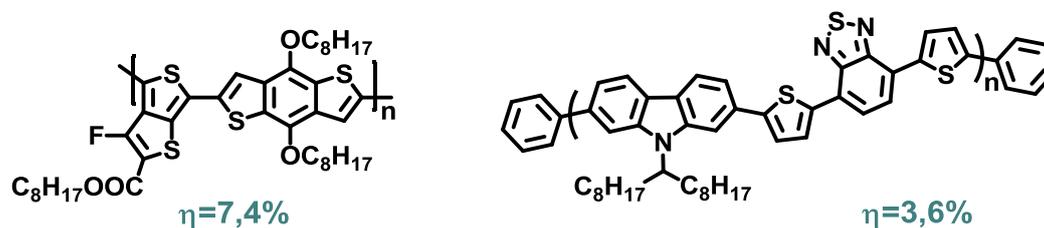


Schéma 3-18: Exemples de polymères de type D-A<sup>56,55,57,58</sup>

Ce concept a également été développé pour des oligomères à base de systèmes conjugués linéaires de types dyade D-A ou triades D-A-D<sup>59,60</sup> et A-D-A<sup>61,62</sup> ou des systèmes de symétrie 3.<sup>63,64</sup> Notre groupe a ainsi mis en évidence avec le composé (**A62**), le concept de donneur à transfert de charge interne qui permet à la fois d'étendre la réponse spectrale, d'augmenter la tension  $V_{oc}$  et d'améliorer la stabilité.<sup>65,66</sup>

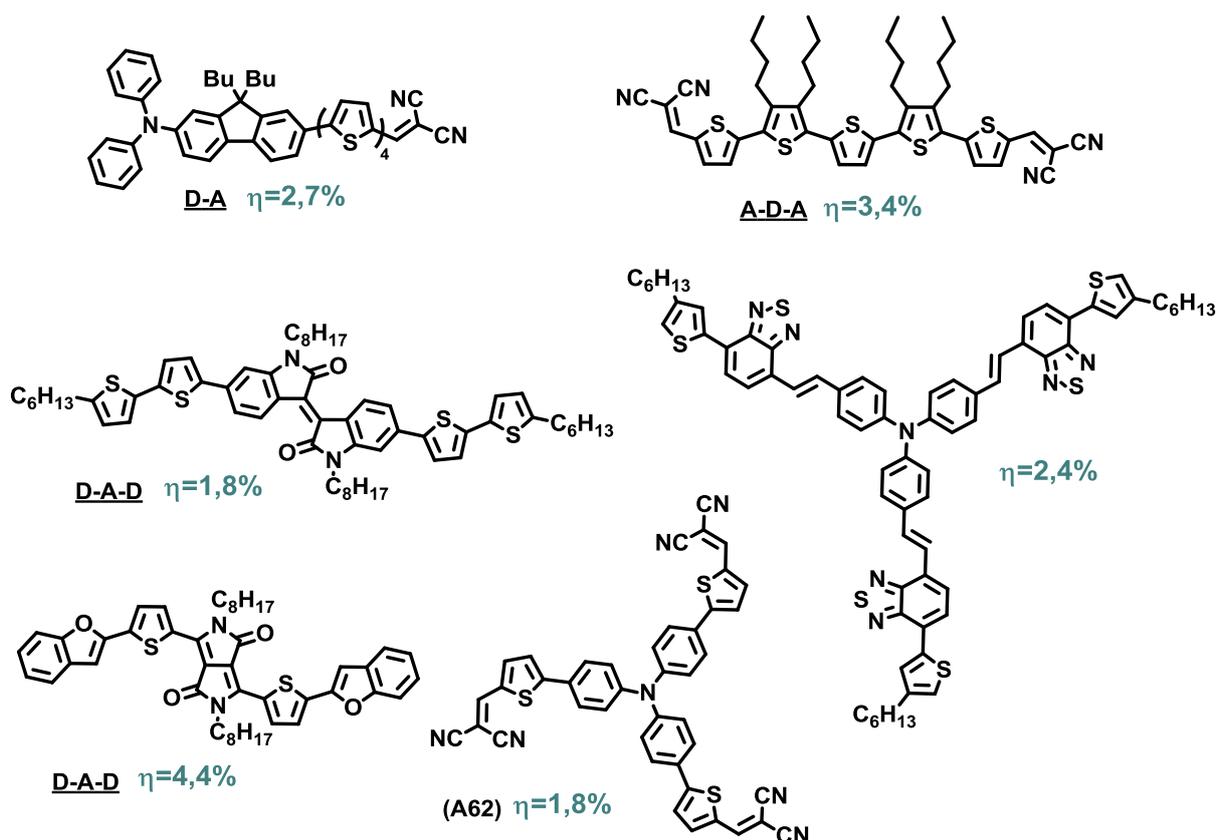


Schéma 3-19

Au regard de ces résultats, il nous a paru intéressant de développer des molécules de types triades D-A-D en utilisant les motifs benzofurane (**BF**) et benzothiophène (**BTT**) comme groupements donneurs. Les parties centrales des molécules ont été construites à

partir d'unités 3-alcoxy-4-cyanothiophène récemment développé au laboratoire.<sup>67</sup> Trois séries de deux oligomères (Schéma 3-20) ont été élaborées en modifiant la structure de l'espaceur qui contient les groupements accepteurs. Des chaînes hexyloxy ou alcoxy ramifiées ont été choisies afin d'augmenter la solubilité des molécules. Ces chaînes alcoxy positionnées du côté des motifs **BF** et **BTT** vont de plus renforcer le caractère donneur des deux extrémités de la molécule.

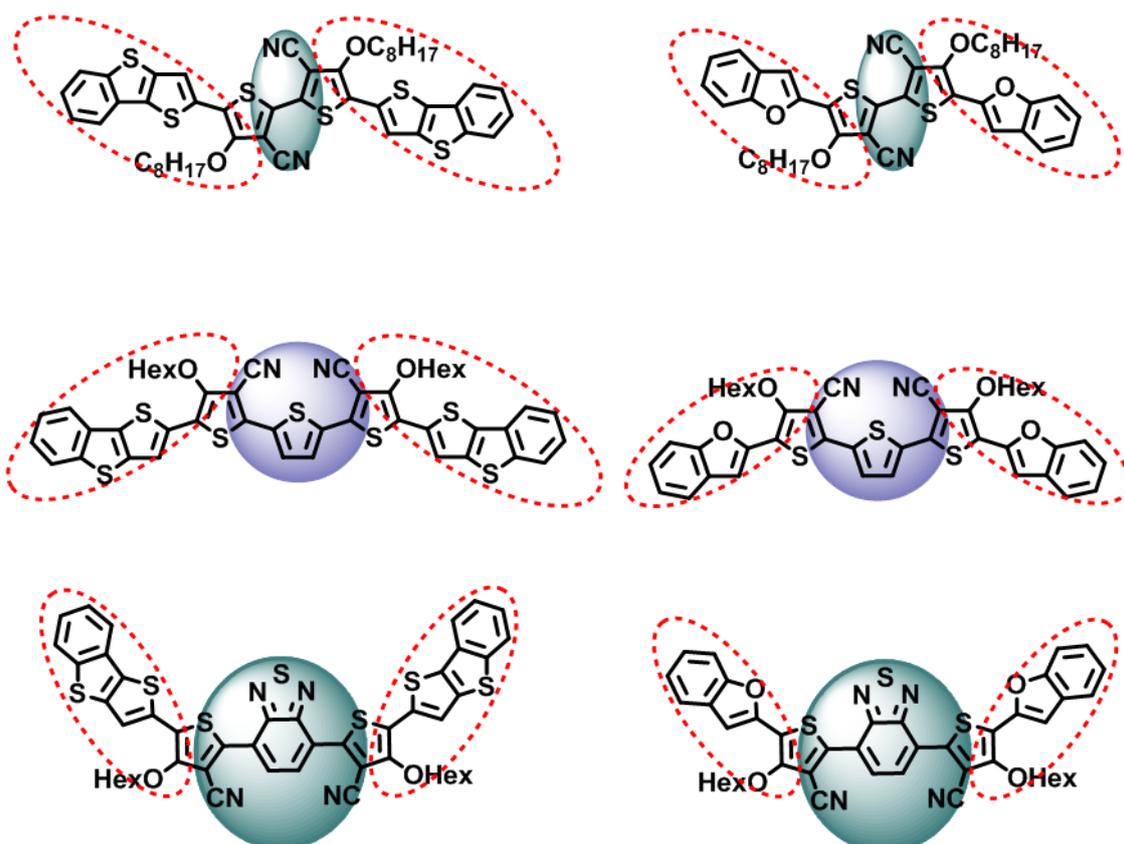
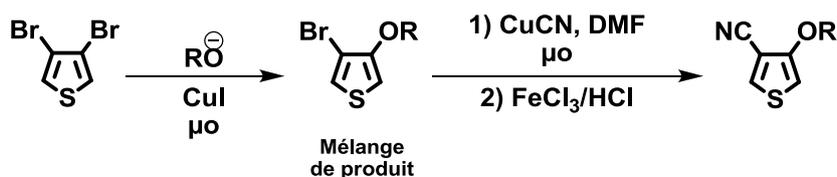


Schéma 3-20: Structures des triades avec en rouge (---) la partie donneur et en bleu (—) la partie accepteur (—)

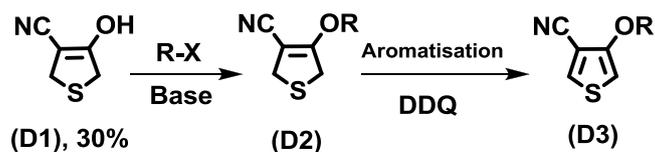
## I) Synthèse

### 1) Synthèse des dérivés 3-alcoxy-4-cyanothiophènes

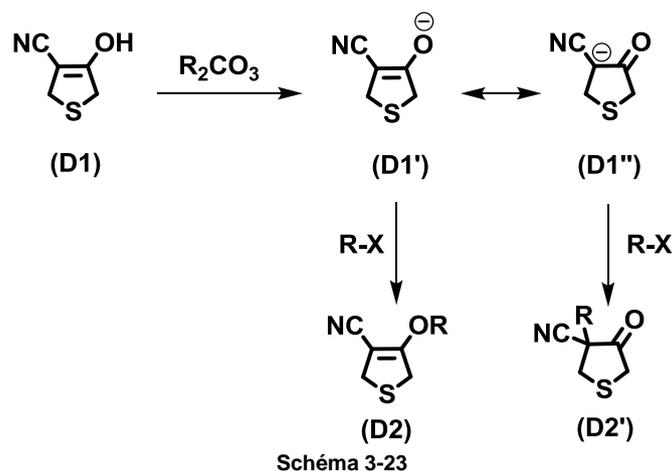
La synthèse du 3-cyano-4-méthoxythiophène a récemment été décrite par notre groupe<sup>68</sup> en deux étapes à partir du 3,4-dibromothiophène comme indiqué sur le Schéma 3-21. Une généralisation de cette voie de synthèse n'a pas permis d'accéder à des groupements alcoxy variés avec des rendements corrects.



Nous avons alors repris la synthèse des dérivés 3-alkoxy-4-cyanothiophène récemment développé au laboratoire par Noémie Hergué<sup>67</sup> à partir du 3-cyano-4-hydroxydihydrothiophène (**D1**). Une réaction de O-alkylation en milieu basique de (**D1**) donne les composés (**D2**) qui sont ensuite aromatisés par de la DDQ pour conduire aux molécules cibles (**D3**). Cette voie de synthèse est beaucoup plus souple que la première stratégie et permet d'accéder plus facilement à de nombreux composés (Schéma 3-22). Cependant pour la première étape, si les rendements obtenus en série méthoxy sont satisfaisants (50%), l'utilisation d'agent alkylant avec une chaîne carbonée plus longue et ramifiée provoque une diminution importante des rendements qui peuvent descendre en dessous de 20%. Nous avons alors cherché à améliorer cette voie de synthèse.



La difficulté de la première étape s'explique par une compétition entre réactions d'O-alkylation et C-alkylation pouvant intervenir sur les deux formes mésomères de l'anion de (**D1**) (Schéma 3-23). En effet, après genèse par addition d'ions carbonate, la O-alkylation de (**D1'**) conduit à la cible (**D2**) alors que la C-alkylation de (**D1''**) conduit à un produit secondaire (**D2'**) (Schéma 3-23). Baraldi et al.<sup>69</sup> ont orienté essentiellement la réaction vers le produit de C-alkylation en procédant dans l'acétone anhydre et en utilisant du carbonate de potassium comme base. Ils observaient également la formation de 5 à 10 % de produit d'O-alkylation.



Seulement deux exemples d'O-alkylation de **(D1)** ont été reportés dans la littérature à partir d'une réaction avec le diazométhane<sup>70</sup> ou par réaction de Mitsunobu.<sup>71</sup> Aucune méthode facile à mettre en œuvre n'a pour le moment été décrite. Les différentes procédures mises au point au laboratoire pour la synthèse des dérivés O-alkylés sont rassemblées dans le Tableau 3-14.

	Procédure	Agent alkylant	Base	Composé	Rendement
1	A*	MeI	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	D2a	<10%
2	A*	MeI	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	D2a	38%
3	A*	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> Me	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	D2a	55%
4	A*		Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	D2b	49%
5	A*		Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	D2b	22%
	B		Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	D2b	65%
6	B		Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	D2b	95%
7	B		Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	D2c	71%

Tableau 3-14: Procédure A\*: 1 g de (D1)+1,2 éq de base+1,2 éq d'agent alkylant dans 10 mL de DMF, agité à température ambiante pendant 2 heures. Procédure B : 1 g de (D1)+1,2 éq de base+1,2 éq d'agent alkylant dans 10 mL de DMF, MO (puissance 70-100W à 80°C pendant 2 minutes).

Noémie Hergué avait montré que l'utilisation de Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> comme base permettait d'augmenter le rendement en produit de O-alkylation selon la procédure A (Tableau 3-14). Par contre le rendement restait toujours trop faible pour la synthèse du composé **(D2c)** avec une chaîne alcoxy ramifiée. Nous avons cherché à améliorer les rendements en **(D2b)** et **(D2c)** en utilisant des mésilates comme agent alkylant et en procédant à l'aide d'un réacteur à microonde. Les microondes permettent de diminuer considérablement les temps de

réaction et le composé (**D2b**) est ainsi obtenu avec un rendement de 55% après seulement 2 minutes d'irradiation en utilisant de l'iodohexane comme agent alkylant. Une augmentation importante des rendements qui passent à 95 % pour (**D2b**) et 71% pour (**D2c**) est observée lorsque les mésilates sont utilisés.

L'aromatization des dérivés dihydrothiophènes en thiophène est décrite avec différents oxydants comme le peroxyde d'hydrogène,<sup>72</sup> le dibrome<sup>73</sup> ou récemment CuBr<sub>2</sub>.<sup>74</sup> Des essais effectués avec des oxydants peu coûteux comme H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et CuBr<sub>2</sub> n'ont pas donné de résultat intéressant. Par contre l'utilisation de la 2,3-dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone (DDQ) conduit aux 3-alcoxy-4-cyanothiophène avec des rendements de plus de 90% lorsque l'on procède à 50°C. Ainsi l'utilisation des microondes combinée à un dérivé mésylé, puis l'aromatization en présence de DDQ conduit aux molécules cibles (**D3**) avec des rendements compris entre 75 et 90% pour les deux étapes.

## 2) Synthèse du dimère et des trimères

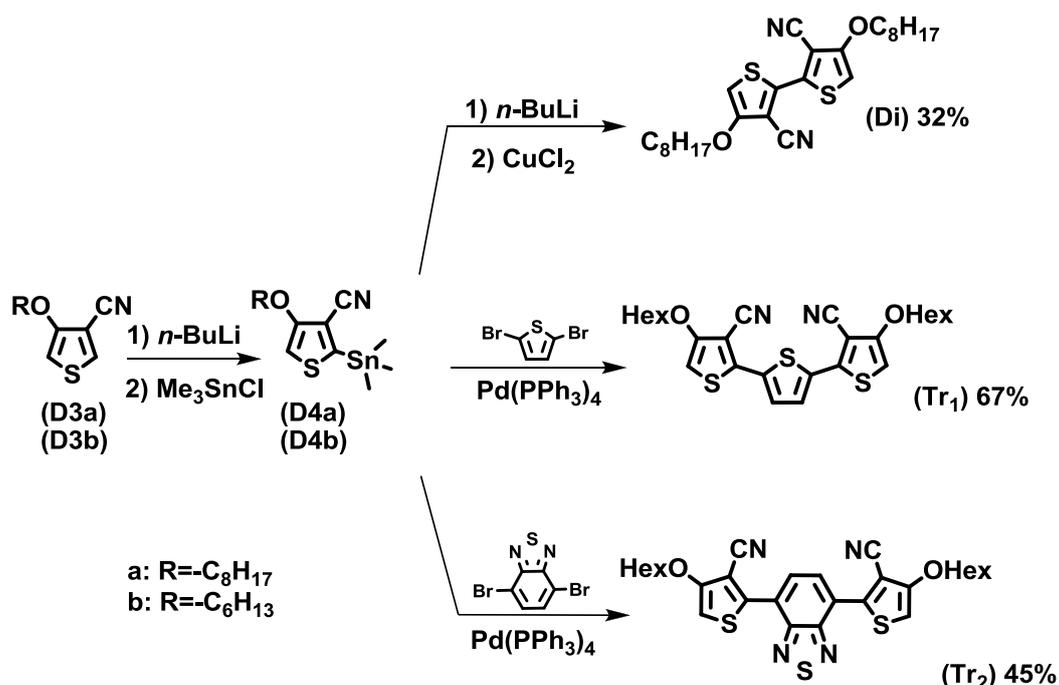


Schéma 3-24

La synthèse du dimère **Di** et des trimères **Tr<sub>1</sub>** et **Tr<sub>2</sub>** est réalisée par des réactions de couplage avec les dérivés stanniques (**D4**) des alcoxythiophènes (Schéma 3-24). Ceux-ci sont obtenus sélectivement en position 5 du côté du groupement nitrile par ajout de *n*-BuLi puis de chlorure de triméthylétain sur (**D3**). Le couplage oxydatif de (**D4c**) en présence de CuCl<sub>2</sub> conduit au dimère (**Di**) avec un rendement de 32%.<sup>75</sup> Il peut être noté que le couplage oxydatif direct du dérivé lithien de (**D3c**) a donné le dimère (**Di**) avec un rendement inférieur à 5%.

Les trimères (**Tr<sub>1</sub>**) et (**Tr<sub>2</sub>**) ont été synthétisés par réaction de couplage de Stille. Le couplage classique en présence de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> comme catalyseur a conduit aux trimères avec des rendements inférieurs à 20%. Récemment, Baldwin et al.<sup>76-78</sup> ont montré que l'addition combinée de CuI et de CsF facilitait considérablement l'étape de transmétallation en permettant la formation d'un intermédiaire cuivré plus réactif. Suivant ce protocole, l'ajout de CuI et CsF a permis d'obtenir les trimères (**Tr<sub>1</sub>**) et (**Tr<sub>2</sub>**) avec des rendements de 67 et 45%.

### 3) Oligomères dérivés d'alcoycyanothiophènes terminés par des systèmes condensés

Les oligomères cibles ont été synthétisés par couplage de Stille selon une méthode classique à partir des fragments dibromés (**D5**), (**D6**) et (**D7**), obtenus par action de la NBS, et des dérivés triméthylstanniques (**C1**) et (**C10**) précédemment utilisés. Les rendements en dérivés dibromés intermédiaires et des oligomères cibles sont reportés dans le tableau 4-2.

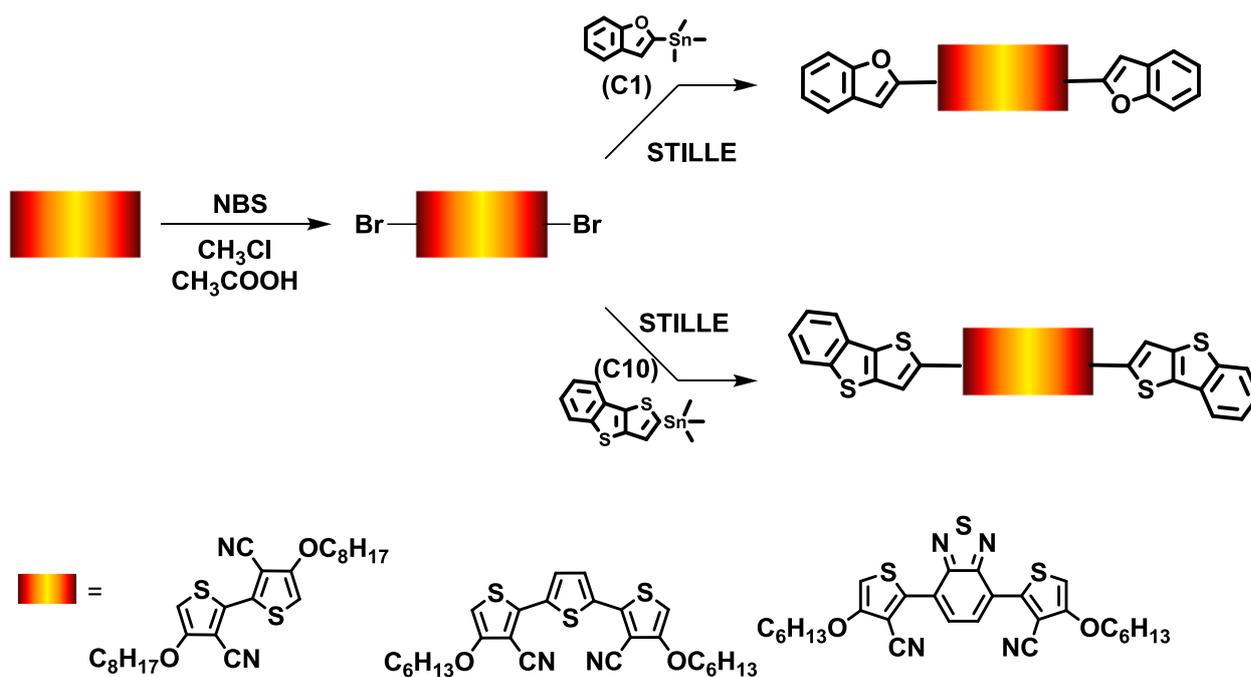


Schéma 3-25

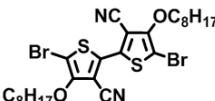
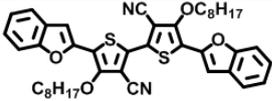
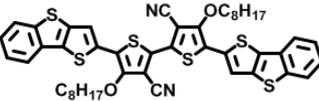
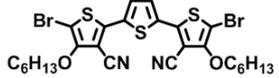
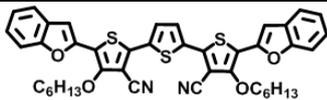
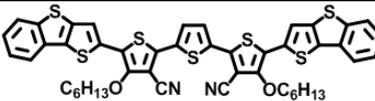
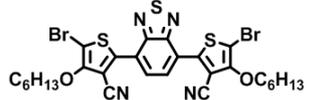
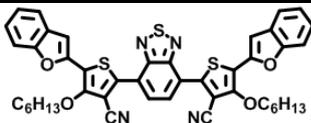
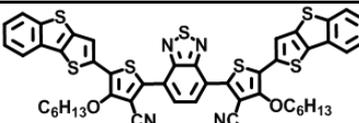
Composés	Rdt	Composés	Rdt
 <b>(D5)</b>	60%	 <b>BF-Di</b>	67%
		 <b>BTT-Di</b>	59%
 <b>(D6)</b>	60%	 <b>BF-Tr<sub>1</sub></b>	52%
		 <b>BTT-Tr<sub>1</sub></b>	54%
 <b>(D7)</b>	91%	 <b>BF-Tr<sub>2</sub></b>	48%
		 <b>BTT-Tr<sub>2</sub></b>	42%

Tableau 4-1: Valeurs de rendements obtenus pour les différents oligomères

#### 4) Structures RX

Des monocristaux du dimère (**Di**), du trimère (**Tr1**) et de l'oligomère **BF-Tr<sub>1</sub>**, obtenus par évaporation lente de solutions des produits dans un mélange dichlorométhane/méthanol (1/1), ont été étudiés par diffraction des rayons X.

Le composé (**Di**) cristallise dans un système triclinique P-1. La structure est définie à partir de deux molécules indépendantes notées A et B (Figure 3-22). La molécule B présente une agitation thermique des atomes à l'extrémité de la chaîne alkyle ramifiée plus importante que pour la molécule A. Les deux molécules A et B adoptent une conformation en *anti* des deux thiophènes et les unités bithiophènes sont dans un même plan sans aucune torsion entre les deux cycles. Les molécules A et B s'empilent dans deux directions différentes. La distance séparant les plans de deux molécules B qui possèdent une agitation thermique importante, est de 4,1 Å indiquant de faibles interactions  $\pi$ - $\pi$ . Par contre avec des distances entre les plans des thiophènes de 3,8 Å, l'empilement des molécules A permet des interactions plus importantes.

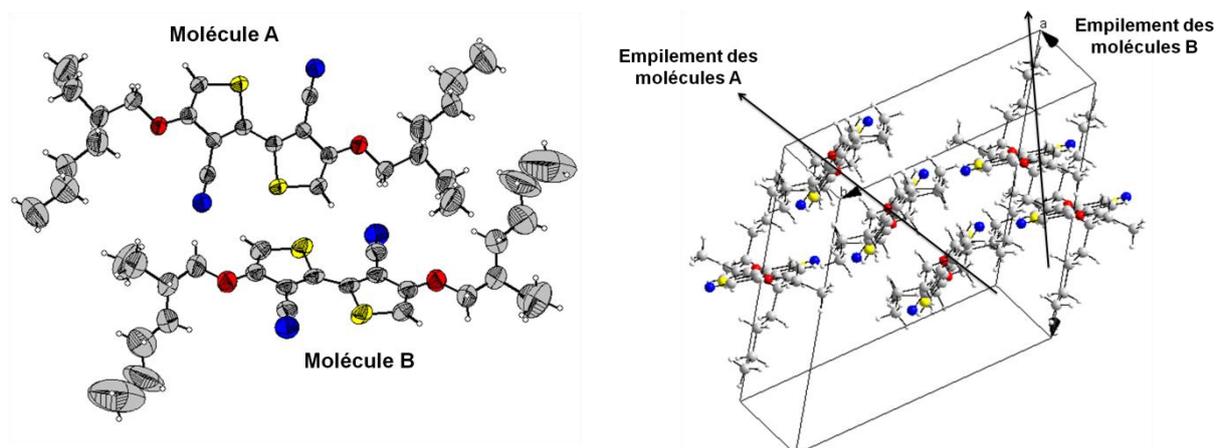


Figure 3-22: Vue ORTEP des molécules A et B dans la structure de (D5) (à gauche) et empilement des molécules dans le cristal (à droite)

Le composé  $\text{Tr}_1$  cristallise dans un système monoclinique  $\text{C1/c}$ . La conformation montre que le thiophène central a une orientation *syn* avec un des thiophènes latéraux et une orientation *anti* avec le second (Figure 3-23). Les deux thiophènes en *syn* sont dans le même plan. Le troisième thiophène présente un angle dièdre de torsion de  $11^\circ$  avec ce dernier. Les deux chaînes hexyles sont situées au dessus et en dessous du plan moyen formé par le système conjugué. Les molécules s'empilent suivant l'axe b en s'organisant via des interactions lipophiles entre les chaînes alkyles et des interactions  $\pi$  entre les systèmes conjugués. La distance moyenne entre les plans formés par les thiophènes est de 3,7 Å mais le léger décalage entre les cycles ne permet la formation d'interactions S---S intermoléculaires.

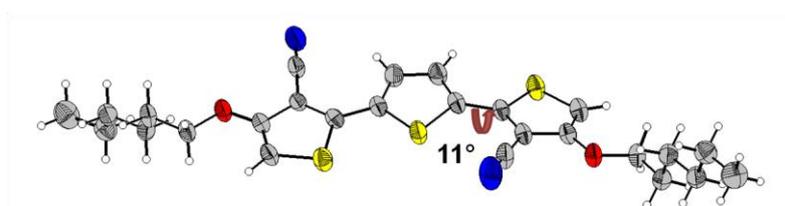


Figure 3-23: Vue ORTEP de  $\text{Tr}_1$

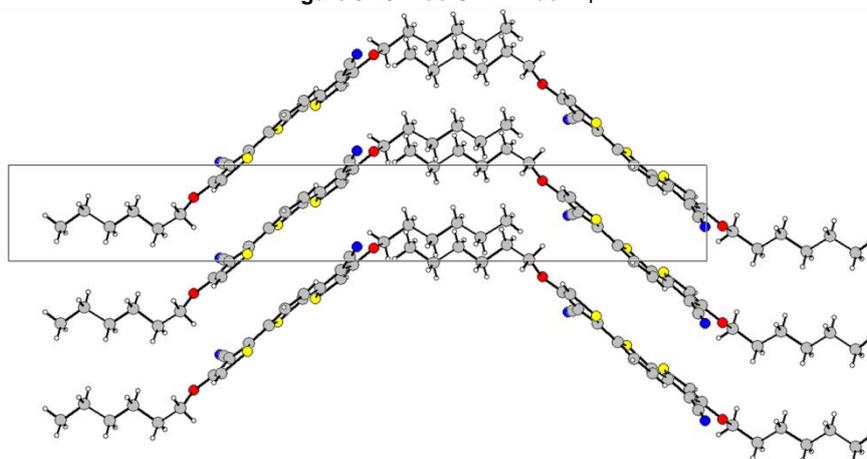


Figure 3-24: Vue ORTEP de la molécule (D6) et empilement des molécules

Le composé **BF-Tr<sub>1</sub>** cristallise dans un système triclinique P-1. Sa structure RX représentée sur la Figure 3-25 montre que la molécule adopte une conformation telle que tous les hétérocycles ont une orientation *syn* avec tous les hétéroatomes qui pointent dans la même direction. Cette conformation, du fait d'une répulsion stérique entre les atomes de soufre, induit une légère torsion entre les cycles thiophènes de 20° et 24°. Par contre chaque motif benzofurane est parfaitement dans le plan du thiophène adjacent.

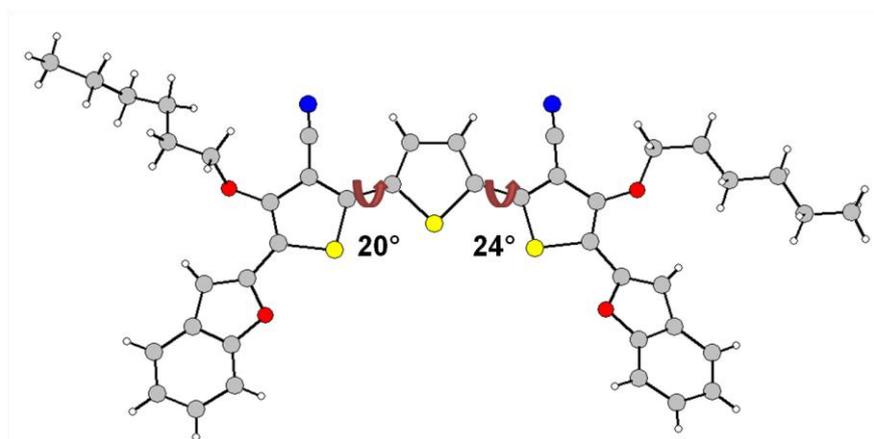


Figure 3-25: Structure RX de BF-Tr<sub>1</sub>

Les molécules s'empilent suivant l'axe b en formant des dimères. Dans un dimère on peut observer des interactions S---S intermoléculaires avec des distances  $\delta_{S-S}=3,68 \text{ \AA}$  entre le soufre du thiophène central et celui d'un motif alcoxycyanothiophène (Figure 3-26). Par contre, aucune interaction S---S n'est observée entre les dimères.

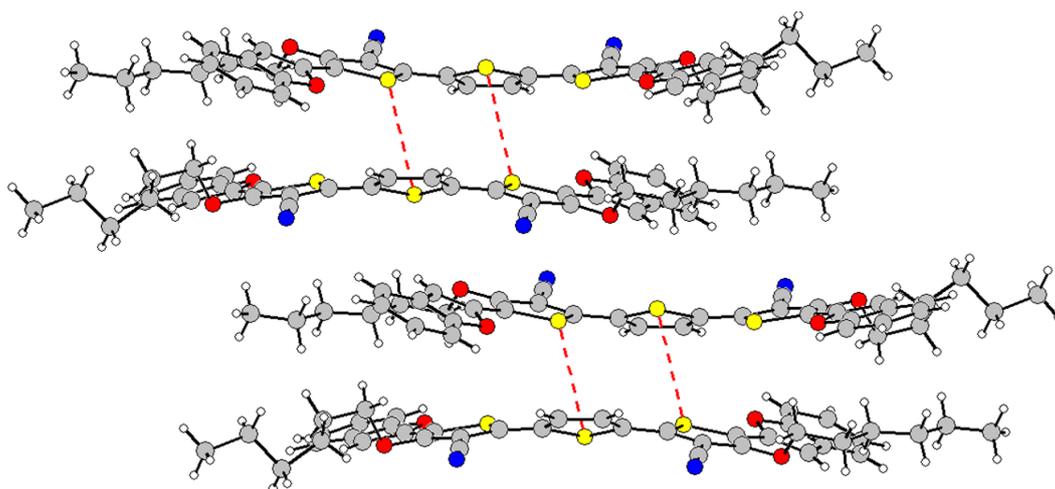


Figure 3-26: Empilement des molécules. Les interactions S---S dans un dimère sont représentées en pointillé rouge

## II) Caractéristiques électroniques des oligomères

### 1) Propriétés optiques

Les propriétés optiques des différents composés ont été analysées par spectroscopie UV-Visible et d'émission dans le dichlorométhane. Les données obtenues sont rassemblées dans le Tableau 4-2.

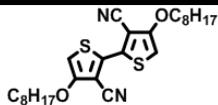
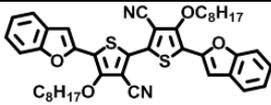
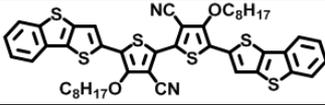
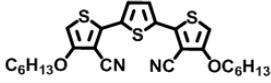
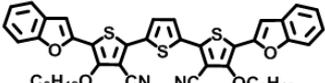
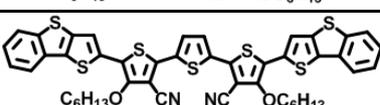
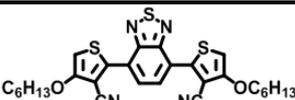
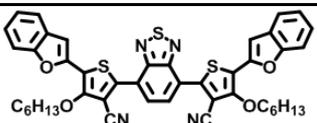
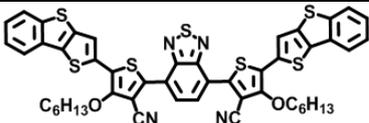
Composés	$\lambda$ Cyano-alcoxy ( $\epsilon \cdot 10^{-3}$ )	$\lambda_{\pi-\pi^*}$ ( $\epsilon \cdot 10^{-3}$ )	$\Delta E$	$\lambda_{\text{ém}}$	$\phi$	$\Delta_{\text{Stokes}}$
	289 (10)	360 (9)	3,44	453	29	93
	283 (13)	414 (10)	2,99	585	86	171
	329 (23)	466 (23)	2,66	610	82	144
	278 (10)	396 (22)	3,13	464	9	68
	320 (28)	469 (42)	2,64	580	48	111
	337 (28)	482 (45)	2,57	610	16	128
	316 (26)	432 (17)	2,87	547	63	115
	298 (32)	511 (30)	2,43	670	23	159
	323	528	2,35	699	10	171

Tableau 4-2: Données d'absorption et d'émission des trois familles d'oligomères  
-Ref Fluorescence : Perylene et Rhodamine B-

Les spectres d'absorption des molécules **Di**, **BF-Di**, et **BTT-Di** présentent deux bandes d'absorption bien différenciées (Figure 3-27). Les bandes de plus hautes énergies situées vers 300 nm sont les plus intenses. Peu influencé par la structure des oligomères, ces bandes semblent dues à la présence des motifs cyanoalcoxythiophènes. Actuellement nous

ne pouvons pas établir avec certitude la nature de ces bandes d'absorption qui pourraient correspondre à un transfert de charge entre groupements alcoxy et nitrile d'un même cycle. Les bandes de plus faibles énergies correspondent à la transition  $\pi-\pi^*$  classique entre les niveaux d'énergie HOMO et LUMO d'un système conjugué. Elles se déplacent vers les grandes longueurs d'ondes par addition des groupements **BF** puis **BTT**. La diminution du gap HOMO-LUMO associée avec l'allongement du système conjugué est de 0,45 eV entre **Di** et **BF-Di** et de 0,33 eV entre **BF-Di** et **BTT-Di**.

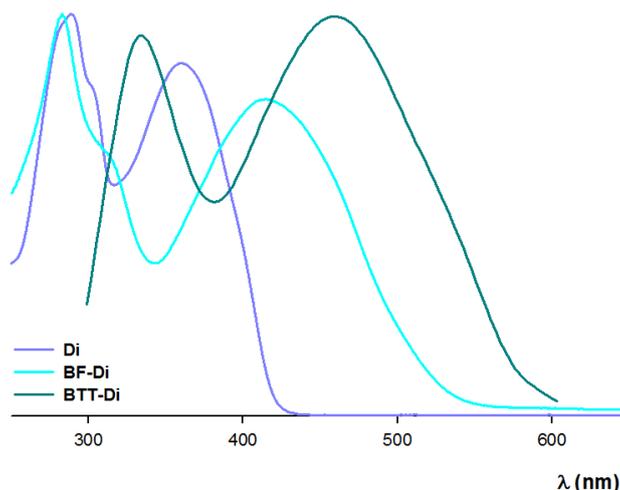


Figure 3-27: Spectres d'absorption normalisés de **Di**, **BF-Di** et de **BTT-Di** dans le dichlorométhane

Les spectres d'absorption des molécules **Tr<sub>1</sub>**, **BF-Tr<sub>1</sub>**, et **BTT-Tr<sub>1</sub>** présentent aussi deux bandes d'absorption mais les bandes les plus intenses correspondent maintenant aux bandes de plus faibles énergies associées aux transitions  $\pi-\pi^*$ . L'allongement du système conjugué lorsque l'on passe de **Tr<sub>1</sub>** à **BF-Tr<sub>1</sub>** puis **BTT-Tr<sub>1</sub>** est accompagné par un effet bathochrome de la bande d'absorption principale (Figure 3-28). Par contre si la diminution du gap entre **Tr<sub>1</sub>** et **BF-Tr<sub>1</sub>** est de 0,49 eV, elle n'est plus que de 0,07 eV entre **BF-Tr<sub>1</sub>** et **BTT-Tr<sub>1</sub>**. Ce résultat peut être dû à une torsion du système conjugué en présence des motifs **BTT**. En effet les atomes du soufre du motif **BTT** vont générer des effets stériques plus importants que l'atome d'oxygène du **BF**, en particulier si la conformation adoptée par la molécule correspond à celle obtenue par la structure RX. Par comparaison à la première série avec le motif bithiophène comme espaceur, l'addition d'un thiophène supplémentaire conduit bien à une diminution du gap. Toutefois, la différence entre **BTT-Di** et **BTT-Tr<sub>1</sub>** reste limitée à 0,09 eV, alors qu'entre **Di** et **Tr<sub>1</sub>** ou **BF-Di** et **BF-Tr<sub>1</sub>** les diminutions de gap sont de l'ordre de 0,3 eV.

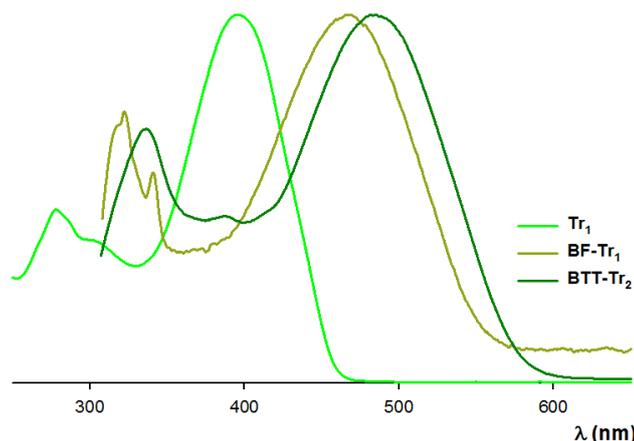


Figure 3-28: Spectres d'absorption normalisés de  $\text{Tr}_1$ , de  $\text{BF-Tr}_1$  et de  $\text{BTT-Tr}_1$  dans le dichlorométhane

Les spectres d'absorption des oligomères  $\text{Tr}_2$ ,  $\text{BF-Tr}_2$ , et  $\text{BTT-Tr}_2$  présentent toujours deux bandes d'absorption bien distinctes avec un dédoublement des bandes de plus haute énergie pour  $\text{BF-Tr}_2$  et  $\text{BTT-Tr}_2$ . Comme précédemment l'allongement du système conjugué conduit à une diminution du gap HOMO-LUMO de 0,44 eV entre  $\text{Tr}_2$  et  $\text{BF-Tr}_2$  et seulement de 0,08 eV entre  $\text{BF-Tr}_2$  et  $\text{BTT-Tr}_2$ . Par rapport à la série précédente avec le motif  $\text{Tr}_1$  comme espaceur, le remplacement du thiophène central par un motif benzothiadiazole permet une diminution du gap HOMO-LUMO d'environ 0,2 eV.

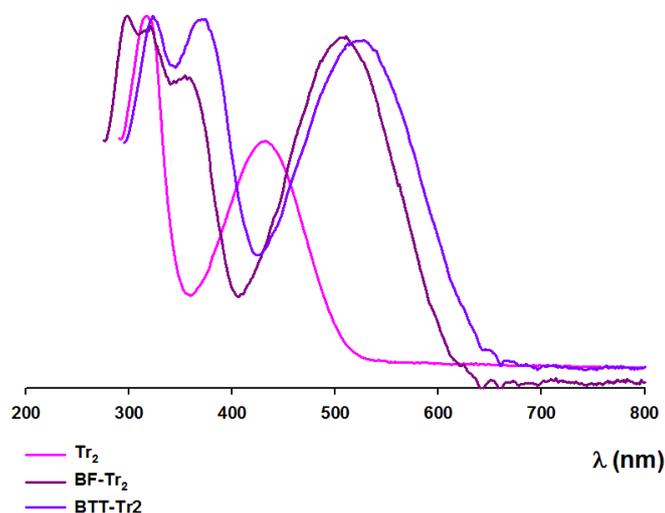


Figure 3-29: Spectres d'absorption normalisés de  $\text{Tr}_2$ , de  $\text{BF-Tr}_2$  et de  $\text{BTT-Tr}_2$  dans le dichlorométhane

Les Figure 3-30 et Figure 3-31 présentent l'évolution des couleurs des oligomères  $\text{BTT-Di}$ ,  $\text{BTT-Tr}_1$  et  $\text{BTT-Tr}_2$  en solution et à l'état solide, ce qui montre bien l'influence marquée de la partie centrale sur le spectre d'absorption.

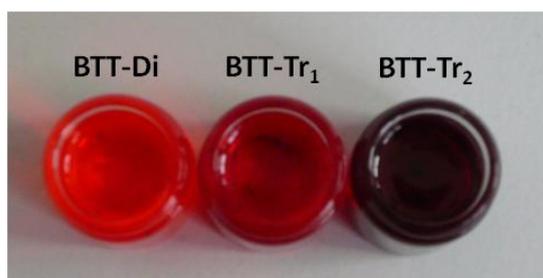


Figure 3-30: Couleurs des oligomères de la série BTT en solution dans le dichlorométhane

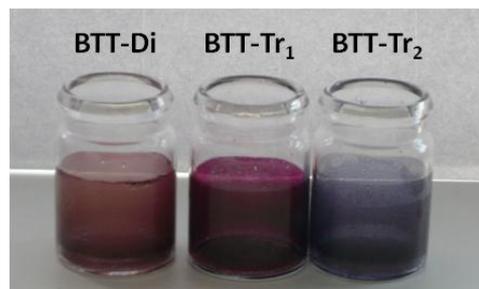


Figure 3-31: Couleurs des oligomères de la série BTT à l'état solide

Tous les oligomères fluorescent en solution dans le dichlorométhane. La longueur d'onde d'émission dépend essentiellement de l'espaceur et augmente pour chaque série dans le sens **Di**, **Tr<sub>1</sub>** et **Tr<sub>2</sub>**. Les rendements quantiques de fluorescence sont très variables selon les espaceurs et sont compris entre 10 et 86%. La série d'oligomères contenant l'espaceur bithiophène **Di** présente les plus hauts rendements de fluorescence. Ensuite la fluorescence diminue avec les espaceurs les plus longs. On observe également que les oligomères terminés par les motifs **BF** ont de meilleurs rendements quantiques. Cette observation est en corrélation avec les études de fluorescence déjà publiées sur le motif **BF**. La Figure 3-32 illustre bien la variation des couleurs d'émission pour les oligomères de la série **BTT** ainsi que la diminution progressive de la fluorescence lorsque l'on passe du bithiophène **Di** comme espaceur aux trimères **Tr<sub>1</sub>** puis **Tr<sub>2</sub>**.

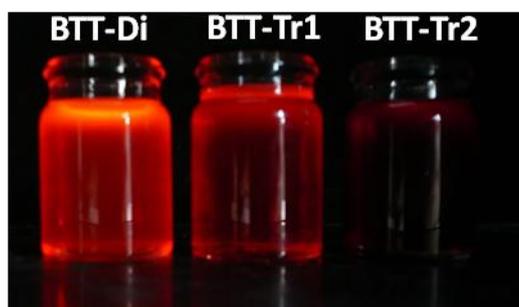


Figure 3-32: Couleurs d'émissions des oligomères de la série BTT en solution dans le dichlorométhane

## 2) Propriétés électrochimiques

Les propriétés électrochimiques des oligomères en oxydation et en réduction ont été analysées par voltampérométrie cyclique dans le dichlorométhane en présence d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium comme sel de fond à une concentration de 0,1 M. Le Tableau 3-15 rassemble les valeurs des potentiels d'oxydation et de réduction.

Composés	$E_{ox_1}$	$E_{ox_2}$	$E_{Red_1}$	$E_{Red_2}$	$\Delta E = E_{ox_1} - E_{red_1}$
<b>BF-Di</b>	1,02*	1,20*	-1,62	-	2,64
<b>BTT-Di</b>	1,06	1,15	-1,29	-1,64	2,35
<b>BF-Tr<sub>1</sub></b>	0,93	1,19	-1,62	-	2,55
<b>BTT-Tr<sub>1</sub></b>	0,93	1,05*	-1,41	-1,57	2,50
<b>BF-Tr<sub>2</sub></b>	1,12*	1,26	-1,17	-1,47	2,29
<b>BTT-Tr<sub>2</sub></b>	1,14	1,34	-1,03	-1,37	2,17

Tableau 3-15: Potentiels des pics d'oxydation et de réduction enregistrés par voltampérométrie cyclique -Mesures effectuées dans TBAPF<sub>6</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à 0,1 M, v=100mV/s, ref Ag/AgCl-  
\*pour irréversible

Tous les oligomères présentent deux vagues d'oxydation réversibles (Figure 3-33, Figure 3-34) correspondant à la formation d'un radical cation puis d'un dication. Toutefois les composés ont tendance à s'adsorber sur l'électrode ce qui conduit à une déformation importante des pics d'oxydation. Pour bien distinguer les vagues d'oxydation, une diminution de la concentration en monomère, l'addition d'un peu d'acétonitrile et un balayage à une vitesse plus rapide peut s'avérer nécessaire (Figure 3-34).

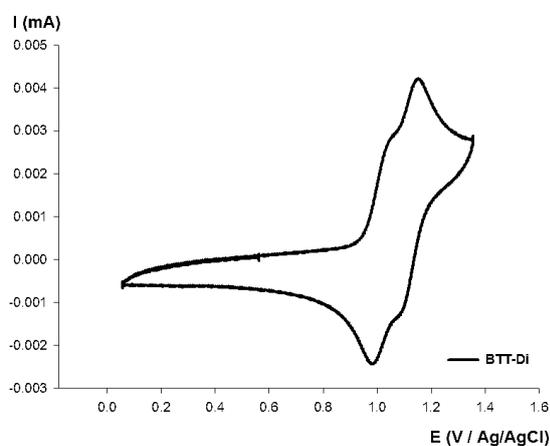


Figure 3-33 : CV de BTT-Di dans TBAPF<sub>6</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 0,1M, v=200 mV/s, Réf. Ag/AgCl

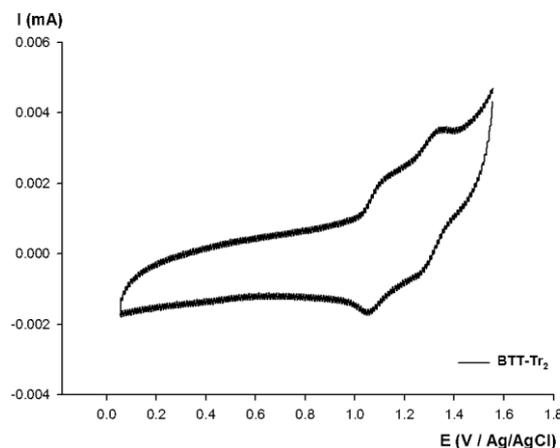


Figure 3-34 : CV de BTT-Tr<sub>2</sub> dans TBAPF<sub>6</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>CN 0,1M, v=500 mV/s, Réf. Ag/AgCl

Pour une même série d'oligomères construits avec le même espaceur, le potentiel d'oxydation  $E_{ox_1}$  est quasiment identique indiquant que les motifs **BF** et **BTT** possèdent un caractère électrodonneur similaire. Par contre la nature de l'espaceur va induire une variation des potentiels d'oxydation. Ainsi, l'insertion d'un thiophène pour **BF-Tr<sub>1</sub>** et **BTT-Tr<sub>1</sub>** conduit à une baisse des valeurs des potentiels d'oxydation d'environ 100 mV. Ce résultat montre que l'allongement du système conjugué avec un thiophène augmente le caractère donneur d'électron des oligomères ce qui correspond à une augmentation du niveau de la

HOMO. A l'inverse, l'introduction du motif benzothiadazole (BZT) pour les composés **BF-Tr<sub>2</sub>** et **BTT-Tr<sub>2</sub>** conduit à une augmentation des potentiels d'oxydations d'environ 120 mV par rapport aux composés **BF-Di** et **BTT-Di**. Ici, même si le système conjugué est plus long, le caractère accepteur du motif BZT provoque une stabilisation du niveau de la HOMO.

L'influence du caractère plus ou moins accepteur de l'espaceur se retrouve également sur les potentiels de réduction. En série benzothiényothiophène, les CVs des oligomères **BTT-Di** (Figure 3-35), **BTT-Tr<sub>1</sub>** et **BTT-Tr<sub>2</sub>** présentent deux vagues de réductions réversibles attribuées à la formation d'un radical anion puis d'un dianion. L'analyse des potentiels de réduction montre une diminution du premier potentiel de réduction de 110 mV entre **BTT-Di** et **BTT-Tr<sub>1</sub>** qui correspond à une augmentation du niveau de la LUMO lorsqu'un thiophène est ajouté à l'espaceur. Par contre l'introduction du motif **BZT** dans **BTT-Tr<sub>2</sub>** produit une augmentation des potentiels de réduction et donc une diminution du niveau de la LUMO provoquée par le caractère accepteur d'électron du motif **BZT**.

En série benzofurane, les CVs des composés **BF-Di** et **BF-Tr<sub>1</sub>** présentent un seule vague de réduction réversible avec un potentiel de pic identique à -1.62V (Figure 3-37). En revanche, le composé **BF-Tr<sub>2</sub>** (Figure 3-36) présente deux vagues de réductions réversibles. Le premier pic de réduction à -1,17 V est plus bas que celui de son homologue **BTT-Tr<sub>2</sub>** situé à -1,03 V. Ces résultats montrent que contrairement aux motifs benzothiényothiophènes, les benzofuranes greffés en bout de chaîne ont tendance à diminuer le caractère accepteur global des composés.

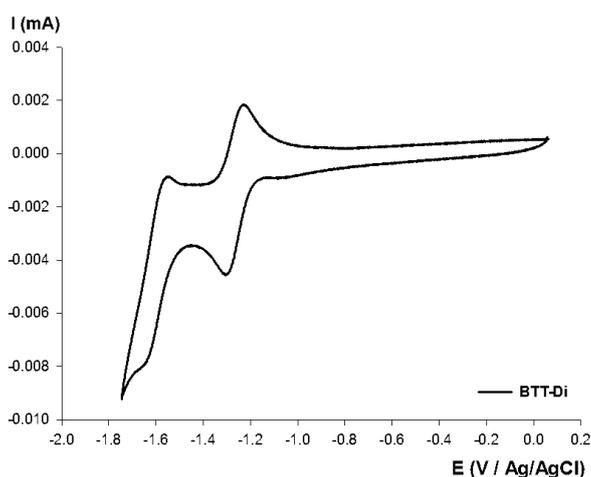
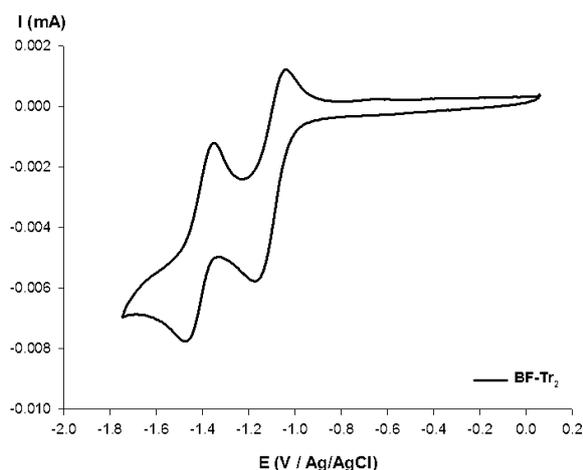
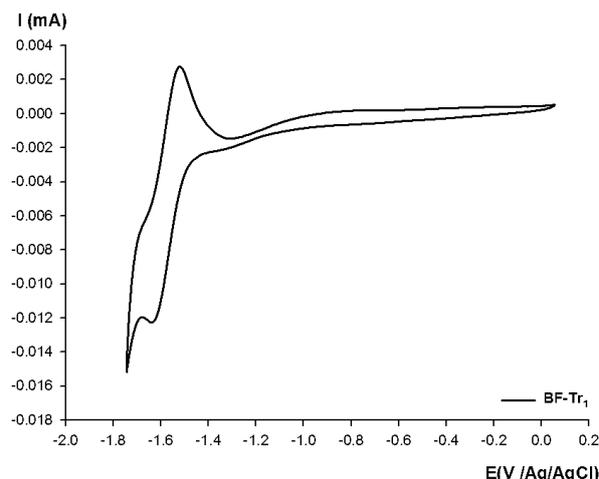


Figure 3-35 : CV de BTT-Di dans TBAPF<sub>6</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 0,1M, v=200 mV/s, Réf. Ag/AgCl


 Figure 3-36 : CV de BF-Tr<sub>2</sub> dans TBAPF<sub>6</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 0,1M,  $\nu=200$  mV/s, Réf. Ag/AgCl

 Figure 3-37 : CV de BF-Tr<sub>1</sub> dans TBAPF<sub>6</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 0,1M,  $\nu=200$  mV/s, Réf. Ag/AgCl

Les gaps électrochimiques calculés comme la différence entre le premier pic d'oxydation et le premier pic de réduction ( $\Delta E_{\text{elec}} = E_{\text{ox1}} - E_{\text{red1}}$ ) varient de 2,61 eV pour **BF-Di** à 2,29 eV pour **BF-Tr<sub>2</sub>** et de 2,35 eV pour **BTT-Di** à 2,17 eV pour **BTT-Tr<sub>2</sub>** et suivent la même évolution que celle observée pour le gap optique.

## Conclusion

Nous avons synthétisé une triade de type D-A-D et étudié leur propriété électronique. La comparaison des propriétés optiques et électrochimiques montrent que les motifs BF et BTT utilisés comme donneurs sont très similaires. Par contre, les espaceurs jouent un rôle prédominant pour régler les niveaux d'énergies HOMO et LUMO. Les propriétés électroniques des oligomères peuvent être résumées par la Figure 3-38 qui représente l'évolution relative des niveaux HOMO et LUMO en prenant comme base le composé **BF-Di**.

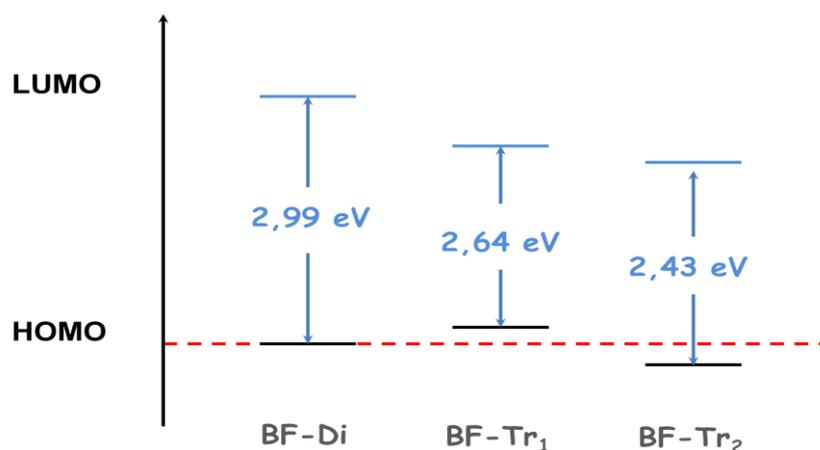


Figure 3-38: Evolution qualitative des niveaux HOMO et LUMO pour les oligomères de la série BF. Le niveau de la HOMO est réglé à partir des données électrochimiques et le gap à partir des données optiques.

De manière générale, avec l'accepteur construit à partir du motif benzothiadiazole, nous observons une stabilisation du niveau de la HOMO tout en diminuant le gap. Les composés **BF-Tr<sub>2</sub>** et **BTT-Tr<sub>2</sub>** qui semblent les plus adaptés seront très prochainement utilisés comme matériau donneur dans des cellules photovoltaïques de type bi-couches ou bulk hétérojonction.

## Références

1. Allard, S.; Forster, M.; Souharce, B.; Thiem, H.; Scherf, U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4070.
2. Facchetti, A. *Mater. Today* **2007**, *10*, 28.
3. Mas-Torrent, M.; Hadley, P.; Bromley, S. T.; Ribas, X.; Tarrès, J.; Mas, M.; Molins, E.; Veciana, J.; Rovira, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8546.
4. Mas-Torrent, M.; Rovira, C. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 827.
5. Wu, W.; Liu, Y.; Zhu, D. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1489.
6. Dong, H.; Wang, C.; Hu, W. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5211.
7. Afzali, A.; Dimitrakopoulos, C. D.; Breen, T. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8812.
8. Li, Y.; Wu, Y.; Liu, P.; Prostran, Z.; Gardner, S.; Ong, B. S. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 418.
9. Xiao, K.; Liu, Y.; Qi, T.; Zhang, W.; Wang, F.; Gao, J.; Qiu, W.; Ma, Y.; Cui, G.; Chen, S.; Zhan, X.; Yu, G.; Qin, J.; Hu, W.; Zhu, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13281.
10. Tang, M. L.; Mannsfeld, S. C. B.; Sun, Y. S.; Becerril, H. A.; Bao, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 882.
11. Tang, M. L.; Okamoto, T.; Bao, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16002.
12. Liu, Y.; Wang, Y.; Wu, W.; Liu, Y.; Xi, H.; Wang, L.; Qiu, W.; Lu, K.; Du, C.; Yu, G. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 772.
13. Takimiya, K.; Ebata, H.; Sakamoto, K.; Izawa, T.; Otsubo, T.; Kunugi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12604.
14. Takimiya, K.; Yamamoto, T.; Ebata, H.; Izawa, T. *Sc. Tech. Adv. Mater.* **2007**, *8*, 273.
15. Ebata, H.; Izawa, T.; Miyazaki, E.; Takimiya, K.; Ikeda, M.; Kuwabara, H.; Yui, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15732.
16. Izawa, T.; Miyazaki, E.; Takimiya, K. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3388.
17. Li, X. C.; Siringhaus, H.; Garnier, F.; Holmes, A. B.; Moratti, S. C.; Feeder, N.; Clegg, W.; Teat, S. J.; Friend, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2206.
18. Liu, Y.; Di, C. A.; Du, C.; Liu, Y.; Lu, K.; Qiu, W.; Yu, G. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2231.
19. Ahmed, M. O.; Wang, C.; Keg, P.; Pisula, W.; Lam, Y. M.; Ong, B. S.; Ng, S. C.; Chen, Z. K.; Mhaisalkar, S. G. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3449.
20. Deman, A. L.; Tardy, J.; Nicolas, Y.; Blanchard, P.; Roncali, J. *Synth. Met.* **2004**, *146*, 365.
21. Tian, H.; Shi, J.; He, B.; Hu, N.; Dong, S.; Yan, D.; Zhang, J.; Geng, Y.; Wang, F. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1940.
22. Meng, H.; Bao, Z.; Lovinger, A. J.; Wang, B. C.; Muijsce, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9214.
23. Tang, M. L.; Roberts, M. E.; Locklin, J. J.; Ling, M. M.; Meng, H.; Bao, Z. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 6250.
24. Yuan, Q.; Mannsfeld, S. C. B.; Tang, M. L.; Roberts, M.; Toney, M. F.; DeLongchamp, D. M.; Bao, Z. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2763.
25. Pouchain, L.; Alévêque, O.; Nicolas, Y.; Oger, A.; Régent, C. H. L.; Allain, M.; Blanchard, P.; Roncali, J. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 1054.
26. Kadieva, M. G.; Oganessian, E. T. *Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii* **1997**, 1443.
27. Witayakran, S.; Gelbaum, L.; Ragauskas, A. J. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 10958.
28. Nematollahi, D.; Rafiee, M. *Green Chem.* **2005**, *7*, 638.
29. Anderson, S.; Taylor, P. N.; Verschoor, G. L. B. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 518.
30. Hwu, J. R.; Chuang, K. S.; Chuang, S. H.; Tsay, S. C. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1545.
31. Li, Y. Y.; Ren, A. M.; Feng, J. K.; Yang, L.; Sun, C. C. *Opt. Mater.* **2007**, *29*, 1571.
32. Sahm; Schinzel; Rosch. In Hoechst Aktiengesellschaft: United States, 1975.
33. Ishida, H.; Yui, K.; Aso, Y.; Otsubo, T.; Ogura, F. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 2828.
34. Prugh, J. D.; Huitric, A. C.; McCarthy, W. C. *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 1991.
35. Verkruijse, H. D.; Keegstra, M. A.; Brandsma, L. *Synth. Commun.* **1989**, *19*, 1047.

36. Keegstra, M. A.; Klomp, A. J. A.; Brandsma, L. *Synth. Commun.* **1990**, *20*, 3371.
37. Arsenyan, P.; Paegle, E.; Belyakov, S. *Tetrahedron Letters*, *51*, 205.
38. Nicolas, Y. Thèse de doctorat, Angers, 2004.
39. Gidron, O.; Diskin-Posner, Y.; Bendikov, M. *J. Am. Chem. Soc.* *132*, 2148.
40. Didane, Y.; Videlot-Ackermann, C.; Brisset, H.; Ackermann, J.; Raynal, P.; Fages, F.; Mehl, G. H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2009**, *507*, 178.
41. Ghaisas, V. V.; Tilak, B. D. *Curr. Sci.* **1953**, *12*, 184.
42. Parham, W. E.; Gadsby, B. *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 234.
43. Chapman, N. B.; Hughes, C. G.; Scowston, R. M. *J. Am. Chem. Soc. C* **1971**, 463.
44. Clarke, K.; Rawson, G.; Scowston, R. M. *J. Am. Chem. Soc. C* **1969**, 537.
45. Aaron, J. J.; Mechbal, Z.; Adenier, A.; Parkanyi, C.; Kozmik, V.; Svoboda, J. *J. Fluoresc.* **2002**, *12*, 231.
46. Fouad, I.; Mechbal, Z.; Chane-Ching, K. I.; Adenier, A.; Maurel, F.; Aaron, J. J.; Vodicka, P.; Cernovska, K.; Kozmik, V.; Svoboda, J. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1711.
47. Lô, C.; Adenier, A.; Maurel, F.; Aaron, J. J.; Kozmik, V.; Svoboda, J. *Synth. Met.* **2008**, *158*, 6.
48. Tamao, K.; Kodama, S.; Nakajima, I.; Kumada, M.; Minato, A.; Suzuki, K. *Tetrahedron* **1982**, *38*, 3347.
49. Cravino, A.; Roquet, S.; Alévêque, O.; Leriche, P.; Frère, P.; Roncali, J. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2584.
50. Katz, H. E.; Dodabalapur, A.; Torsi, L.; Elder, D. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2238.
51. Nicolas, Y.; Blanchard, P.; Levillain, E.; Allain, M.; Mercier, N.; Roncali, J. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 273.
52. Cheng, Y.-J.; Yang, S.-H.; Hsu, C.-S. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5868.
53. Roncali, J. *Macromol. Rapid. Commun.* **2007**, *28*, 1761
54. Roncali, J. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1719.
55. Liang, Y.; Xu, Z.; Xia, J.; Tsai, S. T.; Wu, Y.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. *Adv. Mater.*, *22*.
56. Blouin, N.; Michaud, A.; Leclerc, M. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2295.
57. Park, S. H.; Roy, A.; Beaupré, S.; Cho, S.; Coates, N.; Moon, J. S.; Moses, D.; Leclerc, M.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Nature Photonics* **2009**, *3*, 297.
58. Park, S. H.; Leclerc, M.; Heeger, A. J.; Lee, K. "High efficiency polymer solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%"; Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 2009.
59. Mei, J.; Graham, K. R.; Stalder, R.; Reynolds, J. R. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 660.
60. Walker, B.; Tamayo, A. B.; Dang, X. D.; Zalar, P.; Seo, J. H.; Garcia, A.; Tantiwivat, M.; Nguyen, T. Q. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3063.
61. Liu, Y.; Wan, X.; Yin, B.; Zhou, J.; Long, G.; Yin, S.; Chen, Y. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2464.
62. Schulze, K.; Riede, M.; Brier, E.; Reinold, E.; Bauerle, P.; Leo, K. *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, 074511.
63. Xia, P. F.; Feng, X. J.; Lu, J.; Tsang, S. W.; Movileanu, R.; Tao, Y.; Wong, M. S. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4810.
64. Zhang, J.; Yang, Y.; He, C.; He, Y.; Zhao, G.; Li, Y. *Macromolecules* **2009**, *42*, 7619.
65. Roquet, S.; Cravino, A.; Leriche, P.; Alévêque, O.; Frère, P.; Roncali, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3459.
66. Cravino, A.; Leriche, P.; Alévêque, O.; Roquet, S.; Roncali, J. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 3033.
67. Hergué, N. Thèse de Doctorat, Angers, 2007.
68. Hergué, N.; Mallet, C.; Frère, P.; Allain, M.; Roncali, J. *Macromolecules* **2009**, *42*, 5593.
69. Baraldi, P. G., Pollini G.P., Zanirato V. . *Synthesis* **1985**, *10*, 969.
70. Chou, T. S.; Chang, C. Y.; Wu, M. C.; Hung, S. H.; Liu, H. M.; Yeh, W. Y. *Chem. Commun.* **1992**, 1643.
71. Redman, A. M.; Dumas, J.; Scott, W. J. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2061.
72. Takaya, T.; Kosaka, S.; Otsuji, Y.; Imoto, E. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1968**, *41*, 2086.
73. Dang, Y.; Chen, Y. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6901.

74. Dang, Y.; Chen, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 5661.
75. Parrish, J. P.; Flanders, V. L.; Floyd, R. J.; Jung, K. W. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 7729.
76. Bele, E.; Rubina, K.; Fleisher, M.; Popelis, J.; Arsenyan, P.; Edmunds Lukevics, L. *Appl. Organometallic Chem.* **2002**, 16, 141.
77. Mee, S. P. H.; Lee, V.; Baldwin, J. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1132.
78. Mee, S. P. H.; Lee, V.; Baldwin, J. E. *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 3294.

## Conclusion

L'objectif principal de ce travail était de développer de nouveaux SCL à partir des motifs furylène-vinylènes (FV) ou des systèmes condensés Benzofurane (BF) et benzothiényothiophène (BTT) pour des applications en électronique organique.

Dans une première partie, nous avons synthétisé et caractérisé une série d'oligofurylène-vinylènes (Fn) comportant jusqu'à cinq furanes et nous avons comparé leurs propriétés électroniques à leurs homologues en série thiophène (Tn). L'étude des propriétés optiques des oligomères a montré que les Fn possédaient un gap HOMO – LUMO légèrement plus grand que celui des Tn de même longueur. D'autre part les études électrochimiques ont montré que le furane contribue à une meilleure délocalisation des charges le long du système conjugué par rapport au thiophène. En effet, les Fn s'oxydent à plus bas potentiel que leur homologue Tn et le rapprochement des deux vagues d'oxydation montre que l'accès à l'état dicationique est plus facile pour les Fn que pour les Tn. Ce résultat met en évidence le caractère moins aromatique du furane qui permet le passage à l'état dicationique plus facilement et ainsi favorise le transport de charge intramoléculaire. D'autre part, la synthèse et l'étude électronique de deux oligomères mixtes TF, avec un motif FV au centre et deux thiophènes aux extrémités, et FT dans le cas inverse ont montré que c'est le motif placé au centre du système qui influe le plus sur les propriétés électroniques. La réalisation et l'étude optique et physique des films à partir des quatre oligomères T4, F4, FT et TF, a permis de démontrer que le motif FV était compatible à la réalisation d'OFETs sauf si les furanes sont placés aux extrémités. T4 et TF possèdent une organisation similaire avec de fortes interactions  $\pi$  à l'état solide et possèdent les mêmes mobilités de l'ordre de  $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . En revanche, pour F4 et FT, de moins fortes interactions  $\pi$  ont été observées ce qui conduit à une plus faible mobilité pour FT et l'absence d'effet de champ pour F4. Un système mixte associant le motif FV et des phényles aux extrémités présente également un effet transistor. D'autres systèmes constitués d'unités perfluorobenzènes liées au groupement FV par des liaisons azométhines ont montré l'existence d'interactions perfluorophényle-furanes à l'état solide.

Au cours de la seconde partie de ce travail, nous avons développé la synthèse de différentes séries de molécules linéaires comportant des motifs condensés BF et BTT connus pour leur forte capacité à s'empiler.

La première série a été synthétisée en couplant deux unités BF à des espaceurs comportant des unités furanes ou thiophènes. L'étude électronique a permis de mettre en évidence les très bonnes propriétés de luminescence du BF couplé avec le furane. Ainsi un

trimère associant deux motifs **BF** avec un furane central possède un rendement quantique de fluorescence proche de 70% alors que le remplacement du furane par un thiophène provoque une diminution de la luminescence à 30%. L'étude à l'état solide de ces composés à été réalisée en collaboration avec le docteur Videlot-Ackermann à Marseille. Les mobilités mesurées pour **BF-T** et **BF-T2** sont de l'ordre de  $5.10^{-3} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ .

Ensuite, en collaboration avec le groupe du Pr Svoboda à Prague, nous avons synthétisé une nouvelle série d'oligomères utilisant le motif **BTT** avec des espaceurs constitués de thiophènes substitués par des chaînes alkyles solubilisantes. Les propriétés électroniques de ces oligomères ont été étudiées et les transistors ont été réalisés au laboratoire. Des mobilités de l'ordre de  $4.10^{-3} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$  ont été obtenues sans que les transistors ne soient optimisés.

Finalement, dans une dernière partie nous nous sommes intéressés au développement de triade D-A-D en utilisant les unités **BF** et **BTT** comme donneurs d'électrons et trois espaceurs différents construits à partir du motif 3-alcoxy-4-cyanothiophène. L'étude des propriétés électroniques a révélé le rôle primordial de l'espaceur à la fois sur le gap HOMO – LUMO et sur la position relative du niveau de la HOMO. Ainsi l'utilisation du groupement benzothiadiazole placé entre deux groupements alcoxycyanothiophènes permet simultanément de diminuer le gap et de stabiliser le niveau de la HOMO.

En résumé, nous avons démontré qu'il était possible d'utiliser le motif FV directement obtenu à partir de la biomasse pour l'obtention de dispositifs électroniques. D'autre part, nous avons utilisé deux systèmes condensés originaux pour la réalisation de semi-conducteurs organiques incorporables dans des dispositifs électroniques.

## **Annexe expérimentale**

## Conditions générales

### Résonance magnétique nucléaire :

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil BRUKER AV III ( $^1\text{H}$  300 MHz et  $^{13}\text{C}$  75.4 MHz) ou BRUKER AVANCE DRX 500 ( $^1\text{H}$  500 MHz et  $^{13}\text{C}$  125.7 MHz).

Les déplacements chimiques  $\delta$  sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS). Les constantes de couplages  $J$  sont exprimées en Hz. Les multiplicités sont exprimées par les abréviations suivantes : s : singulet,  $s_{\text{él}}$  : singulet élargie, d : doublet, dd : doublet dédoublé, t : triplet, m : multiplet. Les spectres  $^1\text{H}$  sont décrits selon :  $\delta$  (multiplicité, nombre de protons, constante de couplage).

### Spectroscopie de masse

Les spectres de masse (SM) de type MALDI-TOF enregistrés sur un appareil Bruker de type Biflex-III<sup>TM</sup>, équipé d'un laser  $\text{N}_2$  à 337 nm, à analyseur fonctionnant en mode linéaire ou réflectron. Les spectres MALDI-TOF ont été enregistrés soit sans aucune matrice, soit en utilisant comme matrice du dithranol, en solution dans un solvant. Les spectres de masse haute résolution (SMHR) ont obtenus par impact électronique (EI) et ont été réalisés au Centre Régional de Mesures Physiques de l'Ouest (CRMPO) de l'université de Rennes. Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre de masse haute résolution à double focalisation VARIAN MAT 311. Les spectres de masse basse résolution (SM) en EI, ont été enregistrés sur un appareil DSQ-Trace (Thermo electron Corporation).

### Spectroscopie UV/Visible

Les spectres d'absorption UV-Visible ont été enregistrés sur un appareil Perkin Elmer Lambda 19 ou Lambda 950. Les positions des bandes d'absorption sont exprimées en nm et les coefficients d'extinction molaire,  $\epsilon$ , en  $\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Les spectres d'émission UV-Visible ont été enregistrés sur un appareil PTI QuantaMaster QM-4/2003.

### Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires ont été effectuées par Valérie Bonnin dans notre laboratoire, les résultats sont exprimés en pourcentage.

### Analyses thermiques

Les points de fusion ont été pris sur un banc Köfler. Ceux des produits finaux ont été déterminés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sur un appareil DSC Q 20 (TA instruments). Les températures sont données en degré Celsius ( $^{\circ}\text{C}$ ). Les analyses thermogravimétriques sont effectuées avec un appareil ATG Q 500 (TA instruments) sous  $\text{N}_2$  avec chauffage de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

### Voltampérométrie cyclique

Les études de voltampérométrie cyclique ont été réalisées avec un potentiostat-galvanostat Biologic SP-150. Le composé à analyser (de concentration de  $10^{-4}$  à  $10^{-3}$   $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) est dissous dans un solvant contenant l'hexafluorophosphate de tetrabutylammonium ( $\text{TBAPF}_6$ ) comme électrolyte support. La cellule d'électrolyse utilisée comporte trois électrodes : une électrode

de travail en platine (disque de platine de section connue  $7.85 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$ ), un fil de platine servant d'électrode auxiliaire et d'une électrode de référence (fil d'argent qui est préalablement étalonné avec le couple  $\text{Fc}^{2+}/\text{Fc}$  avec  $\text{Fc}$  : férocène). La vitesse de balayage est de 100 ou 200  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

## Chromatographie

Les chromatographies en couche mince (CCM) ont été réalisées sur gel de silice  $\text{F}_{254}$  ou d'alumine neutre  $\text{F}_{254}$  (Merck) déposé sur des feuilles d'aluminium. Les chromatographies sur colonne ont été effectuées sur gel de silice 60 Å de granulométrie 40-63  $\mu\text{m}$  (MN) ou d'alumine neutre activée type 507C 58 Å (Aldrich).

## Analyses cristallographiques

Les données pour les paramètres de maille et la détermination structurale ont été obtenues à température ambiante sur un diffractomètre KappaCCD BRUKER-NONIUS équipé d'un monochromateur graphite et utilisant la raie K alpha du molybdène (0.71073 Å). Les films minces obtenus par sublimation ont été analysés par diffraction X avec un diffractomètre PW1050 (Philips) utilisant la méthode dites de "Bragg-Brentano" et une source au Cu ( $\lambda = 1.5406 \text{ Å}$ ).

## AFM

Les analyses AFM ont été réalisées au laboratoire MOLTECH-Anjou par le Dr Sylvie Dabos chargé de recherche CNRS. Les images ont été obtenus sur un appareil Picoscan de chez Molecular Imaging en mode contact avec un scanner de taille maximum 6,5  $\mu\text{m}$ .

## OFETs

Les substrats utilisés sont fabriqués par SILTRONIX et ont les caractéristiques suivantes :

Diamètre : 4 cm

Résistivité : 0,001 à 0,003  $\Omega\text{cm}$

Epaisseur : 275  $\mu\text{m}$

$\text{SiO}_2$  : 200 nm

Les Wafer nécessitent une préparation avant toute utilisation. D'abord, la silice va être gravée pour réaliser la grille du transistor. Pour cela, une bandelette de ruban adhésif est disposée sur le wafer pour bien délimiter la géométrie de la grille. Le reste du wafer est protégé par un couvercle en plastique pour éviter que la totalité du substrat ne soit gravé par les vapeurs d'acide fluoridrique. La gravure s'effectue avec un coton-tige faiblement imprégné de HF. Après quelques secondes, le wafer est séché avec un coton-tige sec et propre, puis séché avec un jet d'azote sous pression. Ensuite, la bande de ruban adhésif peut être retirée et la surface du Wafer peut être modifiée.

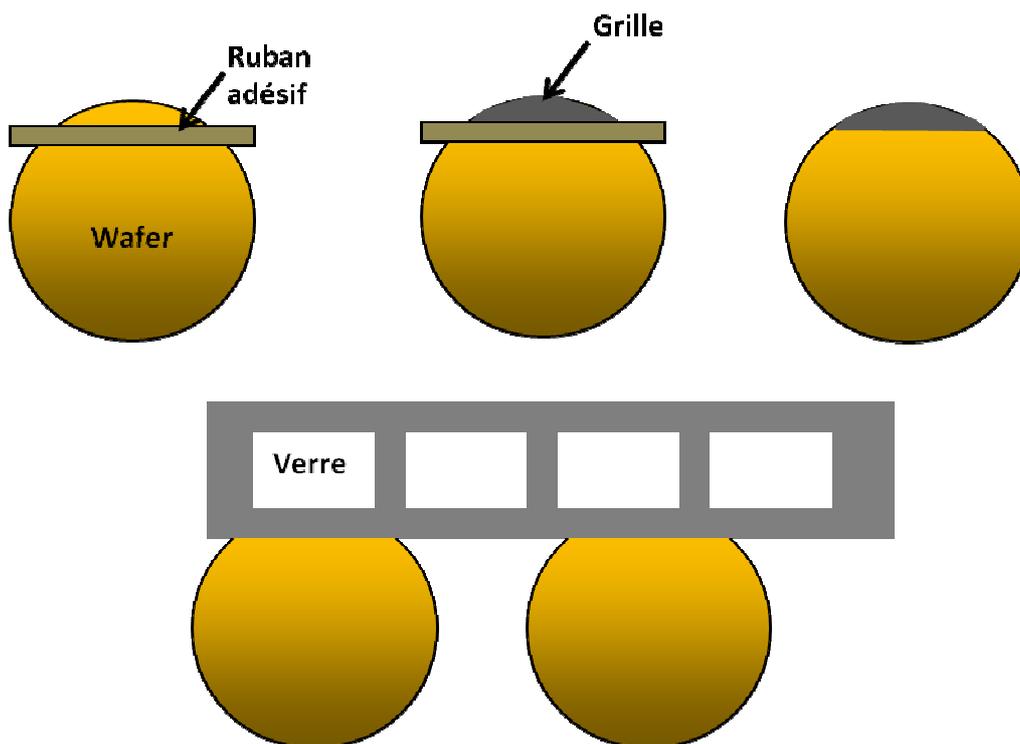


Schéma 1:

Le dépôt de certaines molécules organiques nécessite la modification chimique de la surface des Wafers pour modifier l'énergie de surface ou pour annihiler certains groupements présents à la surface tels que des groupements hydroxyles (-OH). Pour ce faire, le substrat doit être placé 20 heures dans une solution commerciale d'hexaméthylsilazane (HMDS). Le wafer est ensuite rapidement rincé avec une solution de DCM puis séché avec un jet d'azote sous pression. Le wafer est ensuite prêt à l'emploi et la couche organique peut être évaporée.

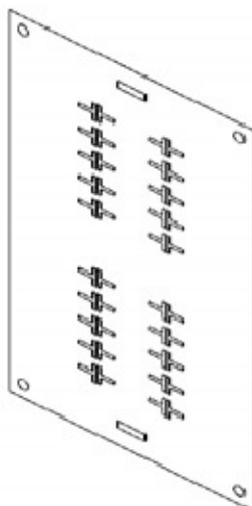
Pour cela, les deux substrats sont placés à l'aide de ruban adhésif sur un support permettant de dissimuler la grille pour qu'elle reste intacte. Des plaques de verres peuvent être placées dans ce support pour disposer d'échantillons nécessaires à l'étude à l'état solide.

Le dépôt solide est réalisé par évaporation sous vide dans un évaporateur model Plassys ME300. Un creuset en Tungstène est utilisé pour disposer le produit organique. Les paramètres de l'évaporateur sont réglés sur :

Densité du produit organique	1,5 g/cm <sup>3</sup>
Épaisseur de la couche active	50 à 80 nm

L'intensité de la source de courant utilisé est variable et la vitesse de dépôt est d'environ 0,1 nm/s. L'évaporation se réalise à une pression de  $2 \cdot 10^{-6}$  mBar.

Ensuite, le wafer est délicatement placé sur le masque permettant le dépôt des électrodes (Schéma 2). Il est replacé dans l'évaporateur. L'or utilisé doit avoir une pureté supérieure à 99,99%.



**Schéma 2**

Les paramètres de l'évaporateur sont modifiés :

Densité du produit : 19,3 g/cm<sup>3</sup>

Épaisseur des électrodes : 50 nm

Une fois l'évaporation terminée, les transistors sont placés en boîte à gants et peuvent être mesurés.

## Protocoles généraux

### Protocole général de la double oléfination de Wittig ou de Wittig-Horner :

Sous atmosphère inerte ( $N_2$ ) et à  $0^\circ C$ , la base ( $t$ -BuOK ou  $Et_3N$ ) est additionnée par petites portions à un mélange contenant le dialdéhyde et le phosphonate ou le sel de phosphonium, en solution dans du THF anhydre. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant plusieurs heures. L'avancement de la réaction est suivi par CCM. Après évaporation du solvant, le résidu est repris par du DCM, puis lavé à l'eau. Après décantation et séparation de la phase organique, la phase aqueuse est extraite par du DCM. Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur  $Na_2SO_4$ , puis concentrées sous vide. Le résidu est ensuite purifié.

### Protocole général de bromation des dérivés thiophéniques :

Sous atmosphère inerte (Ar) et à  $0^\circ C$ , la NBS dissoute dans un minimum de chloroforme est additionnée goutte à goutte à une solution du produit de départ, puis 1 mL d'acide acétique est ajouté. Le milieu réactionnel est agité à  $0^\circ C$  puis à température ambiante. L'avancement de la réaction est contrôlé par CCM. La solution est ensuite concentrée et le résidu est dissout dans un minimum de DCM. Après lavage à l'eau, la phase organique est séchée sur  $MgSO_4$  puis concentrée. Le résidu est ensuite purifié.

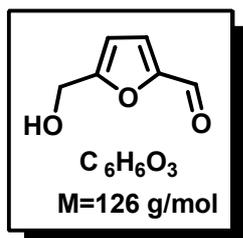
### Protocole général pour la formation des dérivés stanniques :

Sous atmosphère inerte (Ar) et à  $-10^\circ C$  ou  $-78^\circ C$ , du  $n$ -BuLi (1,6M dans l'hexane) est additionné goutte à goutte à une solution contenant le réactif de départ dans du THF anhydre. Le mélange réactionnel est agité pendant 30 minutes à 1 heure à la même température. Ensuite, le chlorure de triméthylétain est ajouté goutte à goutte et l'ensemble est maintenu à la même température pendant 30 minutes. Le mélange réactionnel est placé sous agitation à température ambiante pendant 12 heures. Après ajout d'eau, la phase organique est extraite avec du DCM, lavée avec  $NH_4Cl$  puis de l'eau. Elle est ensuite séchée sur  $Na_2SO_4$  et les solvants sont évaporés. Le produit obtenu est utilisé sans autre purification dans les couplages de Stille.

### Protocole général du couplage de Stille :

**Méthode A** : Sous atmosphère inerte (Ar) dans un tube de schlenk, les dérivés stannique et bromé sont placés en solution du toluène. Cette solution est dégazée avec de l'argon pendant 15 minutes. Puis, 10% molaire de catalyseur  $Pd(P\Phi_3)_4$  sont ajoutés. La réaction est portée à reflux pendant environ 12 heures. Après évaporation du toluène, le résidu est dissout dans un minimum de DCM puis précipité et purifié.

**Méthode B** : Sous atmosphère inerte (Ar) dans un tube de schlenk, les dérivés stannique et bromé sont placés en solution du toluène. Cette solution est dégazée à l'argon pendant 15 minutes. Puis, 10% molaire de catalyseur  $Pd(P\Phi_3)_4$  sont ajoutés, suivi de 20% molaire de CuI. Après 1 à 2 minutes 4,4 équivalent de CsF sont ajoutés. La réaction est placée sous argon et portée à reflux. L'avancement de la réaction est suivi par CCM. Après évaporation du toluène, le résidu est dissout dans un minimum de DCM puis précipité et purifié.

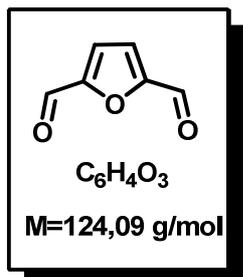
**5-hydroxymethyl-2-furaldéhyde ou HMF : (B2)**

Un mélange de 6,2 g de D-fructose (0,03 mol) et 4,0 g de chlorure de pyridinium (1 éq) est mis sous vive agitation sans solvant à température constante de 120°C pendant 30 minutes. Le mélange est laissé revenir à température ambiante, puis 20 mL d'eau sont ajoutés. Le HMF est extrait à l'acétate d'éthyle et la phase organique est séchée sur  $MgSO_4$ . Le solvant est éliminé à l'évaporateur rotatif. Le solide obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : DCM/Ep (1/1)). On obtient 3,7 g d'une huile jaune qui brunit à la lumière (Rdt=85%).

RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ ) : 9.55 (s, 1H,  $H_{C=O}$ ), 7.20 (d, 1H,  $H_{ar}$ ,  $^3J=4$  Hz), 6.50 (d, 1H,  $H_{ar}$ ,  $^3J=4$  Hz), 4.70 (s, 2H,  $H_{CH_2}$ )

RMN  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ): 177.8, 160.8, 152.4, 123.0, 110.1, 57.5

SM (EI) m/z = 127 [ $M^{+}$ ]

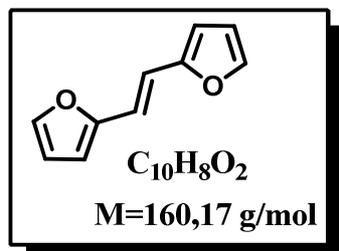
**2,5-difuraldéhyde : (B3)**

3,7 g de HMF (0,03 mol) sont dissout dans 50 mL de DCM puis agité à température ambiante tandis que 5,1 g (2 éq) d'oxyde de manganèse sont ajoutés toutes les 2 heures jusqu'à atteindre 8 équivalents. Après 24 heures d'agitation le mélange réactionnel est filtré sur célite. Le solvant est évaporé et le solide obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : DCM) pour obtenir 3,26 g d'un solide blanc (Rdt=90%).

PF: 112°C

RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ ): 9.86 (s, 2H,  $H_{C=O}$ ), 7.30 (s, 2H,  $H_{ar}$ )

RMN  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ): 179.2, 154.3, 119.2

**(E)-1,2-di(furanne-2-yl)éthène : (B7)**

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'une ampoule isobare et sous atmosphère inerte ( $N_2$ ), 12,1 mL (1 éq) de  $TiCl_4$  sont ajoutés lentement à 120 mL de THF anhydre, préalablement refroidi à 0°C. Après 15 minutes d'agitation, 14,38 g de zinc (2 éq) sont additionnés par petites portions, puis le mélange réactionnel est porté au reflux pendant 1 heure. A ce réactif de McMurry, préalablement refroidi à 0°C, sont additionnés 8,3 mL de furaldéhyde (B1) (0,1 mol) fraîchement distillé en solution dans 30 mL de THF anhydre. Au terme de l'addition, le mélange réactionnel est porté au reflux pendant 2 heures. Après retour à température ambiante et filtration sur coton, le filtrat est additionné d' $Et_2O$ , lavé avec une solution aqueuse de  $Na_2CO_3$  puis de l'eau. Après décantation la phase organique est

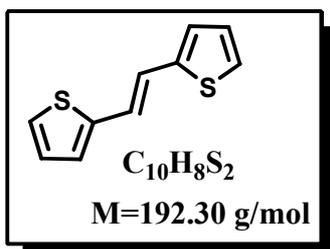
séchée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtrée puis concentrée sous vide. Le résidu obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : DCM) pour fournir un solide marron qui cristallise dans l'éther de pétrole pour donner 5,8 g de solide jaune (Rdt=72%).

PF : 97 °C

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 7.66 (d, 2H,  $H_{\text{ar}}$ ,  $^3J=3.8$  Hz), 6.82 (s, 2H,  $H_{\text{C}=\text{C}}$ ), 6.55 (d, 2H,  $H_{\text{ar}}$ ,  $^3J=3.8$  Hz), 6.51 (d, 2H,  $H_{\text{ar}}$ ,  $^3J=3.8$  Hz)

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 152.2, 143.0, 114.5, 112.1, 109.4

### (E)-1,2-bis(2-thiényl)éthylène : (B7')



Suivant le même protocole que (B4) pour le couplage de McMurry dans 110 mL de THF anhydre :

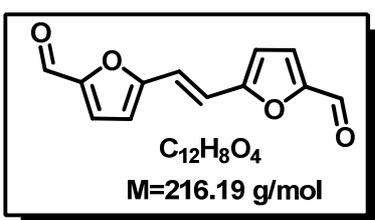
2-thiophénecarboxaldéhyde : 5,6 g (0,05 mol)  
 $\text{TiCl}_4$  : 6,1 mL (1 éq)  
 Zn : 7,2 g (2 éq)

Le résidu obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : DCM) pour fournir 3,65 g (76%) de solide jaune qui cristallise dans l'Ep.

PF : 132 °C

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 7.19 (d, 2H,  $H_{\text{ar}}$ ,  $^3J=3.8$  Hz), 7.07 (s, 2H,  $H_{\text{C}=\text{C}}$ ), 7.05 (d, 2H,  $H_{\text{ar}}$ ,  $^3J=3.8$  Hz), 6.97 (d, 2H,  $H_{\text{ar}}$ ,  $^3J=3.8$  Hz)

### E-1,2-di-[2(5-formylfuryl)]-éthylène : (B4)



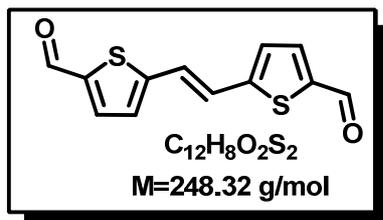
Dans un tube de schlenk, sous atmosphère inerte (Ar), sont introduits 0,5 g de (B4) ( $3,1 \cdot 10^{-3}$  mol) et 2,2 éq de TMEDA en solution dans 20 mL de THF anhydre. Cette solution est refroidit à  $-20^\circ\text{C}$ . 3,6 mL de *n*-BuLi (1,6 M dans l'hexane, 2,2 éq) sont alors additionnés goutte à goutte. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant 40 minutes.

Puis 0,53 mL de DMF (2,2 éq) sont ajoutés et le mélange réactionnel, après retour à température ambiante, est maintenu sous agitation pendant une nuit. Ensuite, il est neutralisé par une solution molaire de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . La phase organique est extraite par du DCM, séchée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , puis concentrée sous vide. Le résidu obtenu est précipité, lavé et recristallisé dans un minimum de  $\text{CCl}_4$  pour donner 0,4 g d'un solide marron (Rdt=60%).

PF 244 °C

RMN  $^1\text{H}$  (Acétone- $d_6$ ) : 9.66 (s, 2H,  $H_{\text{C}=\text{O}}$ ), 7.50 (d, 2H,  $H_{\text{ar}}$ ,  $^3J=3.8$  Hz), 7.26 (s, 2H,  $H_{\text{C}=\text{C}}$ ), 6.96 (d, 2H,  $H_{\text{ar}}$ ,  $^3J=3.8$  Hz)

RMN  $^{13}\text{C}$  (Acétone- $d_6$ ) : 178.0, 156.4, 151.9, 118.2, 114.0, 108.3

**E-1,2-di-[2(5-formylthiényl)]-éthylène : (B4')**

Suivant le même protocole que pour **(B4)** mais sans TMEDA dans 80 mL de THF anhydre :

<b>(B4')</b> :	2,55 g (0,01 mol)
<i>n</i> -BuLi (1,6 M dans l'hexane) :	20,75 mL (2,5 éq)
DMF	3,1 mL (2,2 éq)

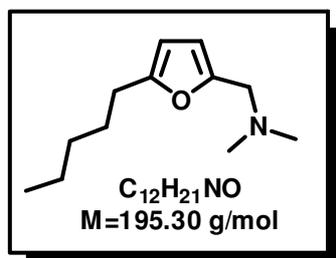
Après extraction et évaporation, le résidu obtenu est précipité, lavé et recristallisé dans un minimum de  $CCl_4$  pour donner 2,47 g d'un solide marron (Rdt=76%).

PF 205 °C

RMN  $^1H$  (Acétone- $d_6$ ) : 9.88 (s, 2H,  $H_{C=O}$ ), 7.68 (d, 2H,  $H_{ar}$ ,  $^3J=3.8 \text{ Hz}$ ), 7.23 (s, 2H,  $H_{C=C}$ ), 7.21 (d, 2H,  $H_{ar}$ ,  $^3J=3.8 \text{ Hz}$ )

**E-1,2-di-[2(5-formylthiényl)]-éthylène : (B16)**

Préparation du sel du sel d'iminium : Dans un ballon de 100 mL, 4,18 mL de chlorure d'acétyle sont ajoutés goutte à goutte à 8 mL de tétraméthyl-diaminométhane en solution dans 30 mL d'éther anhydre refroidit à 0°C. Au terme de l'addition, l'agitation est maintenue pendant 15 minutes. De retour à température ambiante, le précipité blanc formé est trituré dans de l'éther anhydre avant d'être essoré sur fritté. Le solide étant hautement hygroscopique, toutes ces opérations sont réalisées sous argon. 5,12 g de produit blanc (Rdt=93%) sont obtenus. Le solide doit être conservé sous atmosphère inerte.



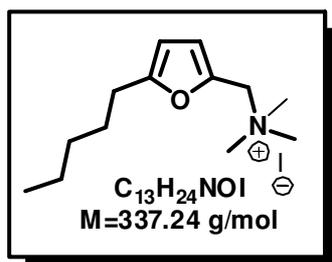
Sous atmosphère inerte ( $N_2$ ), 1 g de 2-pentylfuran ( $7,3 \cdot 10^{-3}$  mol) et 1,5 g du solide blanc obtenu précédemment (2,2 éq) dissout dans 15 mL d'acétonitrile sont disposés simultanément dans un tube de schlenk. Le mélange est chauffé pendant 2 heures à 80 °C. Un ajout de 20 mL d'une solution de  $NaHCO_3$  saturé est nécessaire à la dissolution du précipité formé. Après décantation et séparation de la phase organique, la phase aqueuse est extraite à l'éther. Les phases organiques récupérées sont lavées

à l'eau, séchées sur  $Na_2SO_4$  puis concentrées pour donner 1,27 g d'un solide jaune (Rdt=90%)

PF: 87°C

RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ ): 6.04 (d, 1H,  $H_{ar}$ ,  $^3J=3,0 \text{ Hz}$ ), 5.86 (d, 1H,  $H_{ar}$ ,  $^3J=3,0 \text{ Hz}$ ), 3.38 (s, 2H,  $H_{CH_2}$ ), 2.57 (t, 2H,  $H_{CH_2}$ ,  $J=7.5 \text{ Hz}$ ), 2.23 (s, 6H,  $HN-CH_3$ ), 1.61 (m, 2H,  $H_{CH_2}$ ), 1.31 (m, 4H,  $H_{CH_2}$ ), 0.88 (t, 3H,  $H_{CH_3}$ ,  $J=7.4 \text{ Hz}$ )

RMN  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ): 150.4, 150.3, 109.0, 104.9, 56.0, 45.0, 31.4, 28.1, 27.8, 22.5, 14.1

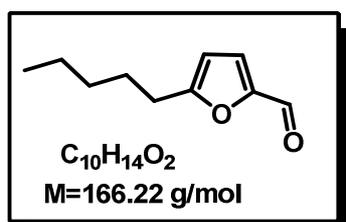
**E-1,2-di-[2(5-formylthiényl)]-éthylène : (B17)**

A température ambiante et sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>), 0,6 mL de iodométhane (1,5 éq) sont ajoutés en goutte à goutte à 1,26 g (6,5.10<sup>-3</sup> mol) de composé **(B16)** en solution dans 15 mL de THF. Le précipité jaune formé est trituré dans l'éther puis filtré sur fritté pour fournir 1,98 g de composé **(B17)** sous forme de solide jaune (Rdt=90%)

PF: 250 °C

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 6.61 (d, 1H, H<sub>ar</sub>, <sup>3</sup>J=3,0 Hz), 6.20 (d, 1H, H<sub>ar</sub>, <sup>3</sup>J=3,0 Hz), 4.51 (s, 2H, HN-CH<sub>2</sub>), 2.93 (s, 9H, HCH<sub>3</sub>), 2.58 (t, 2H, HCH<sub>2</sub>, J=7.5 Hz), 1.55 (m, 2H, HCH<sub>2</sub>), 1.24 (m, 4H, HCH<sub>2</sub>), 0.81 (t, 3H, HCH<sub>3</sub>, J=7.3 Hz)

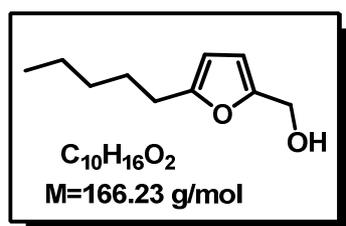
RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 159.4, 142.0, 111.5, 107.3, 61.1, 52.2, 31.2, 27.8, 27.5, 22.3, 14.4

**2-pentyl-5-furaldéhyde : (B14)**

Dans un tube de schlenk, sous atmosphère inerte et à -10 °C, 5 g de 2-pentylfuran (0,04 mol) sont placés en solution dans 80 mL de THF anhydre, puis 26,25 mL de n-BuLi (1,6 M dans l'hexane, 1,2 éq) sont additionnés goutte à goutte. Le mélange est maintenu à -10 °C pendant 40 minutes, et 3,2 mL de DMF (2,2 éq) sont ajoutés. Le mélange réactionnel est ensuite agité à température ambiante pendant 4 heures. Ensuite, 20 mL d'une solution de NH<sub>4</sub>Cl (1M) sont ajoutés. La phase organique est extraite au DCM puis lavée plusieurs fois à l'eau. Elle est ensuite séchée sur MgSO<sub>4</sub>. Le solvant est évaporé. Le résidu obtenu est purifié sur chromatographie sur gel de silice (éluant : DCM). 5,81 g d'une huile jaune sont obtenus (Rdt=87%).

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 9.57 (s, 1H, H<sub>C=O</sub>), 7.34 (d, 1H, H<sub>ar</sub>, J=3.6 Hz), 6.41 (d, 1H, H<sub>ar</sub>, J=3.6 Hz), 2.75 (t, 2H, HCH<sub>2</sub>, J=7.5 Hz), 1.70 (m, 2H, HCH<sub>2</sub>), 1.36 (m, 4H, HCH<sub>2</sub>), 0.90 (t, 3H, HCH<sub>3</sub>, J=6.9 Hz)

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) : 176.80, 164.0, 151.7, 108.6, 31.2, 28.3, 27.2, 22.2, 13.8

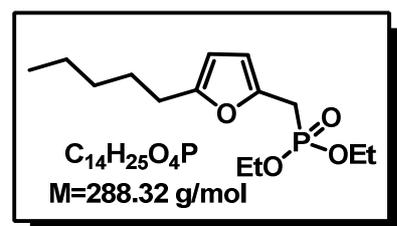
**2-pentyl-5-hydroxyméthylfurylalcool : (B15)**

Sous atmosphère inerte, on introduit 5,9 g de **(B14)** (0,04 mol), 20 mL d'un mélange eau/MeOH (1/1) dans un ballon placé dans un bain à 0°C puis par portions 2,02 g de  $NaBH_4$  sont ajoutés.

Au bout d'une heure, la phase organique est extraite avec du DCM, puis séchée avec  $MgSO_4$ . Après évaporation, le résidu brun obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : DCM/Ep (2/1)). 5,35 g d'huile jaune sont obtenus (Rdt=80%).

RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ ) : 6.14 (d, 1H,  $H_{ar}$ ,  $^3J=3.3$  Hz), 5.97 (d, 1H,  $H_{ar}$ ,  $^3J=3.3$  Hz), 4.47 (s, 2H,  $H_{CH_2-OH}$ ), 2.60 (t, 2H,  $H_{CH_2}$ ,  $J=7.8$  Hz), 1.63 (m, 2H,  $H_{CH_2}$ ), 1.36 (m, 4H,  $H_{CH_2}$ ), 0.92 (t, 3H,  $H_{CH_3}$ ,  $J=6,0$  Hz)

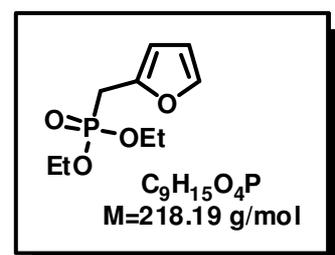
RMN  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ) : 157.5, 155.7, 109.2, 107.1, 53.3, 33.1, 29.6, 29.5, 24.0, 15.3

**2-pentyl-5-méthylphosphonate de diéthyle : (B6)**

Dans un tricol, sous atmosphère inerte, 1,55 g de NaH (2,2 éq) en solution dans 20 mL de THF anhydre sont placés sous agitation à -78°C. A cette solution sont ajoutés goutte à goutte 5 mL de diéthylphosphite (1 éq) dissout dans 10 mL de THF anhydre. Le mélange réactionnel est placé sous agitation à température ambiante pendant 1 heure.

Parallèlement, à 5,35 g de **(B15)** (0,03 mol) en solution dans 100 mL d'un mélange toluène/benzène (2/1) refroidit à -20°C, sont ajoutés goutte à goutte 0,56 mL de  $PBr_3$  (0,2 éq). Après 30 minutes d'agitation ce mélange est rapidement transféré à l'aide d'une canule à la solution contenant l'anion de la diéthyle phosphite. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation à -5°C pendant 2 heures puis pendant une nuit à température ambiante. Après addition de 200 mL d'eau, et extraction à l'éther, la phase organique est une nouvelle fois lavée avec de l'eau, puis séché sur  $MgSO_4$ . Après évaporation du solvant, 8,5 g d'une huile jaune sont obtenus (Rdt=98%). **(B6)** sera utilisé sans aucune purification préalable.

RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ ) : 6.31 (d, 1H,  $H_{ar}$ ,  $^3J=2,0$  Hz), 6.22 (d, 1H,  $H_{ar}$ ,  $^3J=2,0$  Hz), 4.01 (m, 4H,  $H_{CH_2}$ ), 2.22 (d, 2H,  $H_{CH_2}$ ,  $J=15,0$  Hz), 2.02 (m, 2H,  $H_{CH_2}$ ), 1.27 (m, 10H,  $H_{CH_2-HCH_3}$ ), 0.83 (m, 3H,  $H_{CH_3}$ ,)

**Diéthyl-2-furylméthylphosphonate : (B9)**

Suivant le même protocole que pour **(B6)** dans 170 mL et THF anhydre et dans 250 mL d'un mélange toluène/benzène (2/1) :

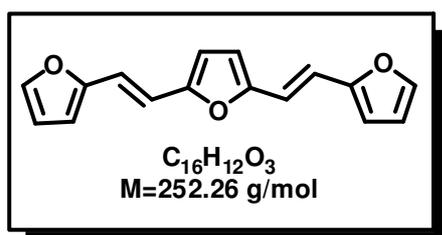
2-furyllméthanol : 13,8 g (0,14 mol)  
NaH : 7,42 g (2,2 éq)  
Diéthylphosphite : 31,9 mL (1 éq)

PBr<sub>3</sub>: 1,02 mL (0,2 éq)

La phase organique est lavée à l'eau puis extraite à l'éther. Elle est ensuite séchée sur MgSO<sub>4</sub>. Le solvant est évaporé, pour obtenir 14,8 g d'huile jaune (Rdt=48%), utilisés sans aucune purification.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 7.48 (d, 1H, H<sub>ar</sub>, <sup>3</sup>J=3.3 Hz), 6.25 (t, 1H, H<sub>ar</sub>, <sup>3</sup>J=3.3 Hz), 6.16 (d, 1H, H<sub>ar</sub>, <sup>3</sup>J=3.3 Hz), 3.90 (m, 4H, H<sub>OCH2</sub>), 3.16 (d, 2H, H<sub>CH2-P</sub>, <sup>2</sup>J=21 Hz), 1.20 (t, 6H, H<sub>CH3</sub>, J=6.8 Hz)

### **E,E-2,5-Bis-(2'-furylvinyl)furane : (B10)**



Selon le protocole général de la double oliféation de Wittig-Horner dans 50 mL de THF anhydre :

<b>(B3)</b>	0,2 g (1,61.10 <sup>-3</sup> mol)
<b>(B9)</b>	0,6 g (2,2 éq)
t-BuOK	0,40 g (2,2 éq)

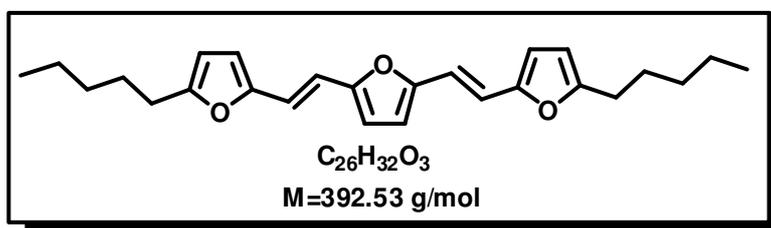
Après évaporation du solvant, le résidu obtenu est dissous dans un minimum de DCM puis précipité dans un mélange MeOH/H<sub>2</sub>O (1/1). Après purification sur gel de silice (éluant : Ep/AcOEt (5/1)), 0,22 g d'un solide brun sont isolés (Rdt=54%)

PF : 104 °C

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 7.42 (d, 2H, H<sub>ar</sub>, <sup>3</sup>J=1.65 Hz), 6.94 (d<sub>él</sub>, 2H, H<sub>C=C</sub>, <sup>3</sup>J=16 Hz), 6.81 (d, 2H, H<sub>C=C</sub>, <sup>3</sup>J=16 Hz), 6.45 (dd, 2H, H<sub>ar</sub>, <sup>3</sup>J=3.3 Hz, <sup>4</sup>J=1.65 Hz), 6.39 (d, 2H, H<sub>ar</sub>, <sup>3</sup>J=3.3 Hz), 6.36 (s, 2H, H<sub>ar</sub>)

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) : 153.0, 152.6, 142.2, 114.8, 114.4, 111.8, 111.6, 108.9

### **E,E-1,2-bis-(5'-pentyl-2-furyl)éthylène : F3**



Selon le protocole général de la double oliféation de Wittig-Horner dans 50 mL de THF :

<b>(B3)</b> :	0,2 g (1,61.10 <sup>-3</sup> mol)
<b>(B6)</b>	1,15 g (2,5 éq)
t-BuOK :	0,45 g (2,5 éq)

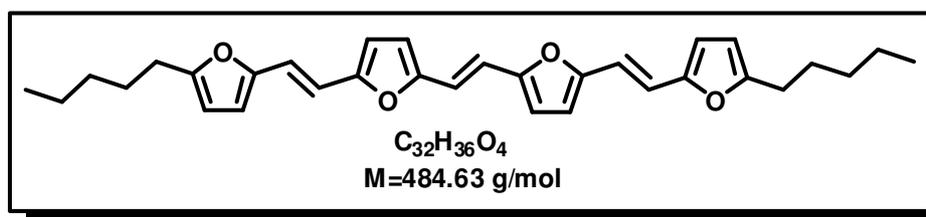
Après évaporation du THF, le résidu est purifié sur chromatographie sur gel de silice (éluant : Ep/DCM (5/1) en présence de quelques gouttes de triéthylamine. 0,15 g d'une huile orange (Rdt=24 %) sont isolés.

RMN <sup>1</sup>H (Acétone-d<sub>6</sub>) : 6.91 (d<sub>él</sub>, 2H, HC=C, <sup>3</sup>J=15.9 Hz), 6.75 (d<sub>él</sub>, 2H, HC=C, <sup>3</sup>J=15.9 Hz), 6.51 (s, 2H, H<sub>ar</sub>), 6.41 (d, 2H, H<sub>ar</sub>, <sup>3</sup>J=3.3 Hz), 6.16 (d, 2H, H<sub>ar</sub>, <sup>3</sup>J=3.3 Hz), 2.69 (t, 4H, HCH<sub>2</sub>, J=7.5 Hz), 1.71 (m, 4H, HCH<sub>2</sub>), 1.39 (m, 8H, HCH<sub>2</sub>), 0.92 (t, 6H, HCH<sub>3</sub>, J=7.0 Hz)

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) : 156.8, 152.8, 151.5, 115.0, 112.8, 111.4, 110.5, 107.5, 33.2, 30.8, 29.6, 24.1, 15.5

SM (MALDI-TOF) : m/z = 391.7 [M<sup>+</sup>]  
(HRMS): m/z<sub>cal</sub> = 392.2346 m/z<sub>mes</sub> = 392.2346 [M<sup>+</sup>]

#### **E,E,E-1,2-bis-[5-(5'-pentyl-2'-furylvinyl)-2-furyl]éthylène : F4**



Selon le protocole général de la double oliféation de Wittig-Horner dans 50 mL de THF :

(B4) : 0,2 g (9,25.10<sup>-4</sup> mol)  
(B6) : 0,65 g (2,5 éq)  
t-BuOK : 0,26 g (2,5 éq)

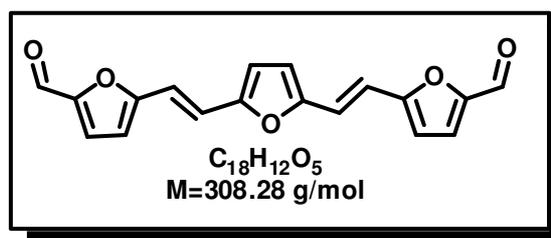
Après évaporation du THF, le résidu est dissout dans un minimum de DCM et précipité dans un mélange MeOH/H<sub>2</sub>O (1/1). Le solide est filtré sur fritté, puis lavé plusieurs fois au MeOH pour donner 0,19 g d'un solide rouge (Rdt=42%).

PF (DSC) : 86 °C

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 6.83 (d<sub>él</sub>, 2H, HC=C, <sup>3</sup>J=15.9 Hz), 6.81 (s, 2H, HC=C), 6.68 (d<sub>él</sub>, 2H, HC=C, <sup>3</sup>J=15.9 Hz), 6.36 (d, 2H, H<sub>ar</sub>, <sup>3</sup>J=3.6 Hz), 6.32 (d, 2H, H<sub>ar</sub>, <sup>3</sup>J=3.3 Hz), 6.25 (d, 2H, H<sub>ar</sub>, <sup>3</sup>J=3.3 Hz), 6.02 (d, 2H, H<sub>ar</sub>, <sup>3</sup>J=3.3 Hz), 2.62 (t, 4H, HCH<sub>2</sub>, J=7.8 Hz), 1.65 (m, 8H, HCH<sub>2</sub>), 1.35 (m, 4H, HCH<sub>2</sub>), 0.91 (t, 6H, HCH<sub>3</sub>, J=6.9 Hz)

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) : 157.1, 153.3, 152.7, 151.5, 115.3, 114.2, 112.9, 111.9, 111.2, 110.3, 107.3, 31.5, 31.0, 27.8, 22.5, 14.1

SM (MALDI-TOF) : m/z = 484.2 [M<sup>+</sup>]  
(HRMS): m/z<sub>cal</sub> = 484.2608 m/z<sub>mes</sub> = 484.2616 [M<sup>+</sup>]

**E,E-2,5-Bis-[5'-formyl-2'-furylvinyl]furane : (B5)**

Suivant le même protocole que pour la synthèse de **(B4)** dans 80 mL de THF anhydre :

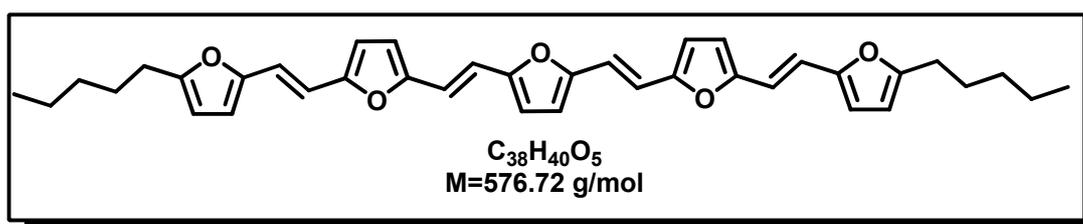
**(B10)** : 0,50 g ( $1,98 \cdot 10^{-3}$  mol)  
*n*-BuLi (1,6 M) : 3,1 mL (2,5 éq)  
 DMF : 0,34 mL (2,2 éq)

La phase organique est extraite au DCM, lavée à l'eau et séchée sur  $MgSO_4$ . Le solvant est évaporé et le produit obtenu est recristallisé dans  $CHCl_3$  pour donner 0,44 g de solide rouge (Rdt=72%).

PF : 183 °C

RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ ): 7.24 (d, 2H,  $H_{ar}$ ,  $^3J=3.8$  Hz), 7.10 ( $d_{él}$ , 2H,  $H_{C=C}$ ,  $^3J=15.9$  Hz), 6.90 ( $d_{él}$ , 2H,  $H_{C=C}$ ,  $^3J=15.9$  Hz), 6.53 (d, 2H,  $H_{ar}$ ,  $^3J=3.8$  Hz), 6.51 (s, 2H,  $H_{ar}$ )

RMN  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ) : 176.8, 158.1, 152.8, 151.7, 123.9, 119.3, 114.8, 113.9, 111.4

**F5**

Selon le protocole général de la double oliféation de Wittig-Horner dans 50 mL de THF :

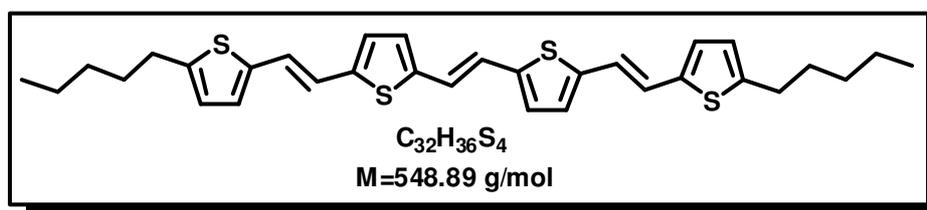
**(B5)** : 0,2 g ( $6,48 \cdot 10^{-4}$  mol)  
**(B6)** : 0,58 g (2,2 éq)  
 t-BuOK : 0,16 g (2,2 éq)

Après évaporation du THF, le résidu est dissout dans un minimum de DCM et précipité dans un mélange MeOH/ $H_2O$  (1/1). Le solide est filtré sur fritté, puis lavé plusieurs fois au MeOH. Il est ensuite purifié sur chromatographie sur gel de silice (éluant Ep/DCM (5/1)) pour donner 0,09 g d'un solide rouge (Rdt=24%).

## Annexe expérimentale

PF (DSC) :	90 °C		
RMN <sup>1</sup> H (Acétone-d <sub>6</sub> ) :	6.98 (s, 4H, HC=C), 6.95 (d <sub>él</sub> , 2H, HC=C, <sup>3</sup> J=15.9 Hz), 6.77 (d <sub>él</sub> , 2H, HC=C, <sup>3</sup> J=15.9 Hz), 6.61 (s, 2H, H <sub>ar</sub> ), 6.60 (d, 2H, H <sub>ar</sub> , <sup>3</sup> J=3.3 Hz), 6.56 (d, 2H, H <sub>ar</sub> , <sup>3</sup> J=3.3 Hz), 6.44 (d, 2H, H <sub>ar</sub> , <sup>3</sup> J=3.3 Hz), 6.17 (d, 2H, H <sub>ar</sub> , <sup>3</sup> J=3.3 Hz), 2.70 (t, 4H, HCH <sub>2</sub> , J=7.5 Hz), 1.71 (m, 4H, HCH <sub>2</sub> ), 1.40 (m, 8H, HCH <sub>2</sub> ), 0.94 (t, 6H, HCH <sub>3</sub> , J=7.2 Hz)		
RMN <sup>13</sup> C (Acétone-d <sub>6</sub> ) :	157.0, 153.3, 153.1, 152.7, 151.5, 115.3, 114.4, 114.0, 112.7, (2C) 112.4, 111.6, 110.7, 107.6, 31.3, 27.9, 27.7, 22.2, 13.4		
MS (MALDI-TOF) :	m/z = 576.8 [M <sup>+</sup> ]		
(HRMS):	m/z <sub>cal</sub> = 576.2870	m/z <sub>mes</sub> = 576.2870 [M <sup>+</sup> ]	

### **E,E,E-1,2-bis-[5-(5'-pentyl-2'-thiénylviny)-2-thiényl]éthylène : T4**

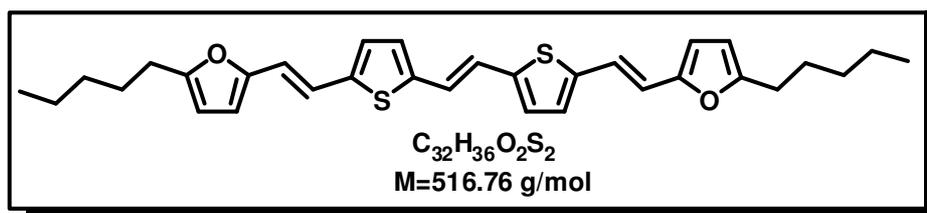


Selon le protocole général de la double olifénation de Wittig-Horner dans 50 mL de THF :

<b>(B4')</b> :	0,2 g (8,05.10 <sup>-4</sup> mol)
<b>(B6')</b> :	0,60 g (2,2 éq)
t-BuOK :	0,20 g (2,2 éq)

A près évaporation du THF, le résidu est dissout dans un minimum de DCM et précipité dans un mélange MeOH/H<sub>2</sub>O (1/1). Le solide est filtré sur fritté, puis lavé plusieurs fois au MeOH pour donner 0,25 g d'un solide rouge (Rdt=57%).

PF (DSC) :	143 °C		
RMN <sup>1</sup> H (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ) :	7.03 (d <sub>él</sub> , 2H, HC=C, <sup>3</sup> J=15.9 Hz), 6.98 (s, 2H, HC=C), 6.66 (d, 2H, H <sub>ar</sub> , <sup>3</sup> J=3.6 Hz), 6.56 (m, 2H, HC=C, J=15.9 Hz), 6.50 (d, 1H, H <sub>ar</sub> , J <sup>3</sup> =3.6 Hz), 2.96 (t, 2H, HCH <sub>2</sub> , J=7.2 Hz), 1.53 (m, 2H, HCH <sub>2</sub> ), 1.19 (m, 4H, HCH <sub>2</sub> ), 0.84 (t, 3H, HCH <sub>3</sub> , J=6,6 Hz)		
RMN <sup>13</sup> C (C <sub>6</sub> d <sub>6</sub> ) :	145.5, 141.9, 141.2, 140.3, 127.4 (dans solvant), 126.9, 126.6, 124.9, 122.4, 121.6, 120.5, 31.2, 31.1, 30.3, 22.4, 13.8		
SM (MALDI-TOF) :	m/z = 548.1 [M <sup>+</sup> ]		
(HRMS):	m/z <sub>cal</sub> = 548.1694	m/z <sub>mes</sub> = 548.1700 [M <sup>+</sup> ]	

**E,E,E-1,2-bis-[5-(5'-pentyl-2'-furylvinyl)-2-thiényl]éthylène : FT**

Selon le protocole général de la double oliféation de Wittig-Horner dans 50 mL de THF :

<b>(B4')</b> :	0,2 g ( $8,05 \cdot 10^{-4}$ mol)
<b>(B6)</b> :	0,58 g (2,2 éq)
t-BuOK :	0,20 g (2,2 éq)

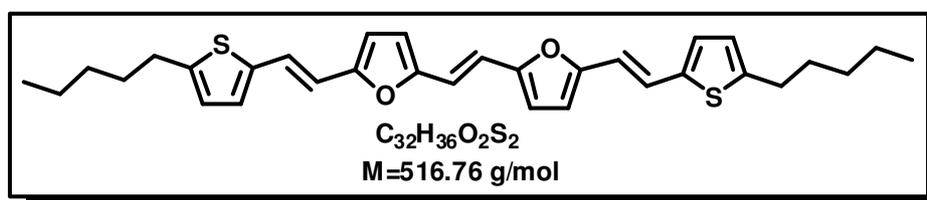
Après évaporation du THF, le résidu est dissout dans un minimum de DCM et précipité dans un mélange MeOH/H<sub>2</sub>O (1/1). Le solide est filtré sur fritté, puis lavé plusieurs fois au MeOH pour donner 0,09 g d'un solide rouge (Rdt=22%).

PF (DSC): 120°C

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 7.24 (d<sub>él</sub>, 2H, HC=C, <sup>3</sup>J=15.9 Hz), 6.97 (s, 2H, HC=C), 6.76 (d<sub>él</sub>, 2H, HC=C, <sup>3</sup>J=15.9 Hz), 6.62 (d, 2H, H<sub>ar</sub>, <sup>3</sup>J=3.6 Hz), 6.55 (d, 2H, H<sub>ar</sub>, <sup>3</sup>J=3.6 Hz), 6.07 (d, 2H, H<sub>ar</sub>, <sup>3</sup>J=3.3 Hz), 5.88 (d, 2H, H<sub>ar</sub>, <sup>3</sup>J=3.3 Hz), 2.50 (t, 4H, HCH<sub>2</sub>, J=7.8 Hz), 1.57 (m, 8H, HCH<sub>2</sub>), 1.21 (m, 4H, HCH<sub>2</sub>), 0.83 (t, 6H, HCH<sub>3</sub>, J=6.7 Hz)

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) : 157.2, 151.1, 142.2, 141.0, 127.3, 126.8, 121.4, 118.8, 116.5, 110.2, 107.3, 31.5, 28.3, 27.8, 22.5, 14.1

SM (MALDI-TOF) : m/z = 516.20 [M<sup>+</sup>]  
 (HRMS): m/z<sub>cal</sub> = 516.2151 m/z<sub>mes</sub> = 516.2150 [M<sup>+</sup>]

**E,E,E-1,2-bis-[5-(5'-pentyl-2'-thiénylvinyl)-2-furyl]éthylène : TF**

Selon le protocole général de la double oliféation de Wittig-Horner dans 50 mL de THF :

<b>(B4)</b> :	0,2 g ( $9,25 \cdot 10^{-4}$ mol)
<b>(B6')</b> :	0,68 g (2,2 éq)

t-BuOK : 0,23 g (2,2 éq)

A près évaporation du THF, le résidu est dissout dans un minimum de DCM et précipité dans un mélange MeOH/H<sub>2</sub>O (1/1). Le solide est filtré sur fritté, puis lavé plusieurs fois au MeOH pour donner 0,12 g d'un solide rouge (Rdt=25%).

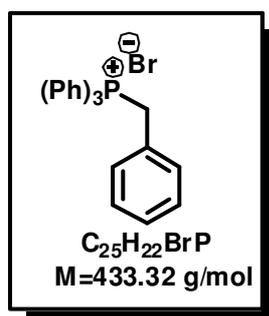
PF (DSC) : 110 °C

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 7.37 (d<sub>él</sub>, 2H, HC=C, <sup>3</sup>J=15.9 Hz), 6.96 (s, 2H, HC=C), 6.76 (d, 2H, H<sub>ar</sub>, <sup>3</sup>J=3.6 Hz), 6.69 (d<sub>él</sub>, 2H, HC=C, <sup>3</sup>J=15.9 Hz), 6.52 (d, 2H, H<sub>ar</sub>, <sup>3</sup>J=3.6 Hz), 6.09 (d, 2H, H<sub>ar</sub>, <sup>3</sup>J=3.3 Hz), 6.01 (d, 2H, H<sub>ar</sub>, <sup>3</sup>J=3.3 Hz), 2.57 (t, 4H, HCH<sub>2</sub>, J=7.8 Hz), 1.52 (m, 8H, HCH<sub>2</sub>), 1.0 (m, 4H, HCH<sub>2</sub>), 0.81 (t, 6H, HCH<sub>3</sub>, J=6.6 Hz)

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) : 153.0, 152.9, 145.5, 140.6, 126.6, 125.0, 121.3, 114.7, 114.5, 112.0, 111.3, 31.2, 31.2, 30.3, 22.4, 13.8

SM (MALDI-TOF) : m/z = 516.19 [M<sup>+</sup>]  
(HRMS): m/z<sub>cal</sub> = 516.2151 m/z<sub>mes</sub> = 516.2151 [M<sup>+</sup>]

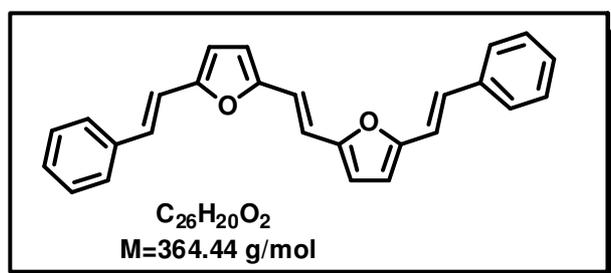
### Bromure de benzyltriphénylphosphonium : (B18)



Sous atmosphère inerte, 3 g de bromométhylbenzène ( $1,76 \cdot 10^{-2}$  mol), et 9,27 g de triphénylphosphine (2 éq) sont introduits dans l'acétone. Après 24 heures d'agitation à température ambiante, le précipité obtenu est filtré sur fritté puis lavé plusieurs fois à l'acétone. Le produit obtenu est séché à l'aide d'un Dean-Stark. 6,24 g d'un solide blanc sont obtenus (Rdt=82%).

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 7.95-7.90 (m, H<sub>ar</sub>, 3H), 7.80-7.65 (m, H<sub>ar</sub>, 12H), 7.32-7.22 (m, H<sub>ar</sub>, 3H), 7.01-6.99 (m, H<sub>ar</sub>, 2H), 5.22 (d, HCH<sub>2</sub>, 2H, J=15.6 Hz)

### (E)-1,2-bis(5-styrylfuranne)éthène : C2



Selon le protocole général de la double oliféation de Wittig dans 50 mL de THF anhydre :

(B4) : 0,23 g ( $1,06 \cdot 10^{-3}$  mol)

(B18) : 1,15 g (2,5 éq)

Et<sub>3</sub>N : une dizaine de gouttes

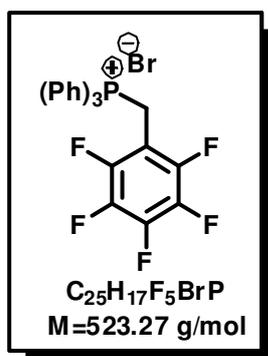
Après évaporation du solvant, le résidu est dissout dans un minimum de DCM et précipité dans un mélange MeOH/H<sub>2</sub>O (1/1). Le solide obtenu est filtré sur fritté, puis lavé plusieurs fois au MeOH. Il est ensuite purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : Ep/DCM (2/1)) puis recristallisé dans le CCl<sub>4</sub> pour donner 0,18 g de solide orange (**C1**) (Rdt=47%).

RMN <sup>1</sup>H (Acétone-d<sub>6</sub>) : 7.55 (d, 4H, H<sub>Ph</sub>, <sup>3</sup>J=7 Hz), 7.34 (t, 4H, H<sub>Ph</sub>, <sup>3</sup>J=7.5 Hz), 7.23 (t, 2H, H<sub>Ph</sub>, <sup>3</sup>J=7.0 Hz), 7.16 (d<sub>él</sub>, 2H, HC=C, <sup>3</sup>J=16.5 Hz), 7.06 (d<sub>él</sub>, 2H, HC=C, <sup>3</sup>J=16.5 Hz), 6.96 (s, 2H, HC=C), 6.56 (d, 2H, H<sub>ar</sub>, <sup>3</sup>J=3.5 Hz), 6.54 (d, 2H, H<sub>ar</sub>, <sup>3</sup>J=3.5 Hz)

RMN <sup>13</sup>C (Acétone-d<sub>6</sub>) : 153.3, 152.9, 137.1, 128.8 (2), 127.7, 127.2, 126.4 (2), 116.1, 114.4, 112.2, 112.0

SM (MALDI-TOF) m/z = 364.2 [M<sup>+</sup>]

### Bomure de perfluorobenzyltriphénylphosphonium (B19) :

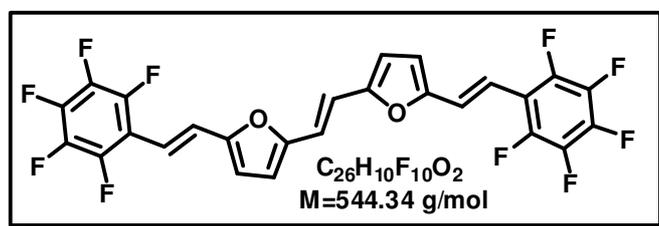


Sous atmosphère inerte, 3 g de 1-Bromométhyl-2,3,4,5,6-pentafluorobenzène (1,15.10<sup>-2</sup> mol), et 6,03 g de triphénylphosphine (2 équ) sont introduits dans l'acétone. Après 24 heures d'agitation à température ambiante, le précipité obtenu est filtré et lavé plusieurs fois à l'acétone. Ce produit est séché à l'aide d'un Dean-Stark. 4,57 g d'un solide blanc sont obtenus (Rdt=76%).

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) 7,97-7,26 (m, 15H, H<sub>Ph</sub>), 5.39 (s<sub>él</sub>, 2H)

RMN <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>) -137.84 (s, 4F), -152.28 (t, 2F), -161.39 (t, 4F)

### C1F



Selon le protocole général de la double oliféation de Wittig dans 50 mL de THF anhydre :

(**B4**) : 0,25 g (1,16.10<sup>-3</sup> mol)

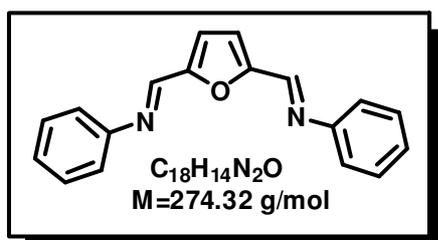
(**B19**) : 1,51 g (2,5 équ)

Et<sub>3</sub>N : une dizaine de gouttes

Après évaporation du THF, le résidu est dissout dans un minimum de DCM et précipité dans un mélange MeOH/H<sub>2</sub>O (1/1). Le solide est filtré sur fritté, puis lavé plusieurs fois au MeOH. 0,34 g de solide orange (**C1F**) (Rdt=54%) sont isolés. Notons que le solide obtenu est très peu soluble

SM (MALDI-TOF) :  $m/z = 543.5 [M^{+}]$

## N1



Dans un erlenmeyer sont introduit 1 g de (**B3**) ( $8,06 \cdot 10^{-3}$  mol) et un large excès d'aniline. Au bout de 10 minutes, 3 mL de MeOH sont ajoutés. Le précipité jaune obtenu est filtré sur fritté, lavé au méthanol puis purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : DCM/Ep (1/2)). On obtient 2,01 g d'un solide jaune pâle (Rdt=91%).

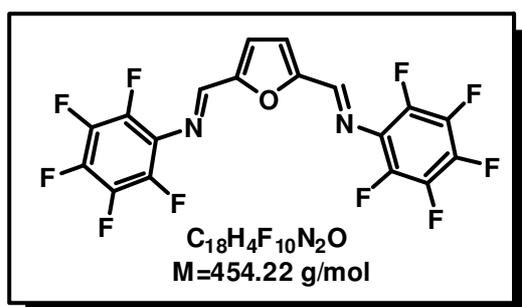
PF(DSC) : 156 °C

RMN <sup>1</sup>H (Acétone-d<sub>6</sub>) : 8.53 (s, 2H, HC=N), 7.43 (t, 4H, H<sub>Ph</sub>, <sup>3</sup>J=4.8 Hz), 7.33 (d, 4H, H<sub>Ph</sub>, J=4.2 Hz), 7.27 (m, 4H, H<sub>Ph</sub> et H<sub>ar</sub>)

RMN <sup>13</sup>C (Acétone-d<sub>6</sub>) : 154.6, 151.5, 147.9, 129.3 (2), 126.6, 121.1 (2), 117.1

SM (MALDI-TOF):  $m/z = 274.6 [M^{+}]$

## N1F



Dans un tube pour Micro-ondes, 0,73 g de (**B3**) ( $5,88 \cdot 10^{-3}$  mol) sont introduits avec 0,32 g de 2,3,4,5,6-perfluoroaniline (2,2 éq) et une spatule de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans 2 mL de DCM.

Trois cycles d'irradiation micro-ondes (P=200 W) de 10 minutes à 80°C et sous 4,4 bars de pression sont réalisés. Le produit de réaction est lavé à l'eau, puis extrait au DCM. La phase organique est séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, puis le solvant

est évaporé. Le résidu obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : DCM/Ep (1/1) en présence de quelques gouttes de triéthylamine. 0,12 g d'un solide jaune vif (Rdt=45%) sont obtenus.

PF 98°C

RMN <sup>1</sup>H (Acétone-d<sub>6</sub>) : 8.59 (s, 2H, HC=N), 7.33 (s, 2H, H<sub>ar</sub>)

RMN <sup>13</sup>C (Acétone-d<sub>6</sub>) : 156.6, 154.2, 120.5

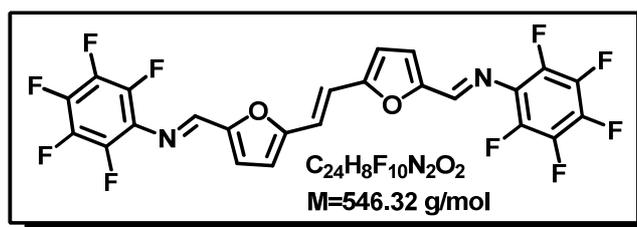
## Annexe expérimentale

RMN <sup>19</sup>F (Acétone-d<sub>6</sub>): -154.54 (t, 4F), -162.42 (t, 2F), -165.64 (sext, 4F)

SM (MALDI-TOF) m/z = 454.94 [M<sup>+</sup>]

Analyse : calculée : C (52.76), H (1.48), N (5.13)  
 Trouvée : C (52.18), H (1.41), N (4.96)

### N2F



Dans un tube pour Micro-ondes, on introduit 0,13 g de **(B4)** ( $6,01 \cdot 10^{-4}$  mol), 0,32 g de 2,3,4,5,6-perfluoroaniline (3 équ) et une spatule de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans 2 mL de DCM.

Trois cycles d'irradiation (P=200 W) de 10 minutes à 80°C et sous 4,4 bars de pression sont réalisés. Le produit de réaction est lavé à l'eau, puis extrait au DCM. Le produit est séché, le solvant évaporé. Le résidu obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : DCM/Ep (1/1) en présence de quelques gouttes de triéthylamine. 0,12 g d'un solide marron (Rdt=37%) sont obtenus.

PF 204 °C

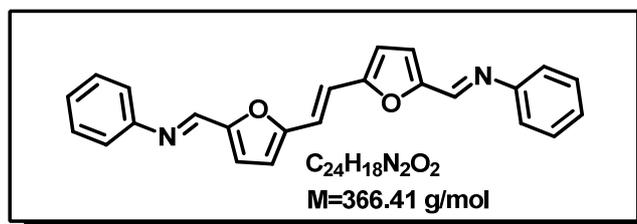
RMN <sup>1</sup>H (Acétone-d<sub>6</sub>) : 8.37 (s, 2H, H<sub>C=N</sub>), 7.20 (s, 2H, H<sub>C=C</sub>), 7.14 (d, 2H, H<sub>ar</sub>, <sup>3</sup>J=3.5 Hz)

RMN <sup>13</sup>C (Acétone-d<sub>6</sub>) : 156.7, 154.3, 151.0, 121.9, 117.5, 113.6

RMN <sup>19</sup>F (Acétone-d<sub>6</sub>): -153.18 (t, 2F), -160.29 (t, 2F), -163.42 (sext, 1F)

SM (MALDI-TOF) m/z = 546.85 [M<sup>+</sup>]

### N2

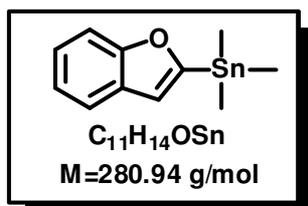


Dans un tube pour Micro-ondes, on introduit 0,1 g de **(B4)** ( $4,63 \cdot 10^{-4}$  mol), 0,25 g de 2,3,4,5,6-perfluoroaniline (3 équ) et une spatule de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans 2 mL de DCM.

Trois cycles d'irradiation (P=100 W) de 10 minutes à 60°C et sous 4,4 bars de pression sont réalisés. Le produit de réaction est lavé à l'eau, puis extrait au DCM. Le produit est séché, le

solvant évaporé. Le résidu obtenu est très rapidement purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : DCM. 8,5 mg d'un solide pâteux orange (Rdt=5%) est obtenu.

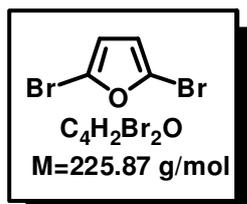
RMN <sup>1</sup>H (Acétone-d<sub>6</sub>) : 8.38 (s, 2H, H<sub>C=N</sub>), 7.39 (t, 4H, H<sub>Ph</sub>, J=4.5 Hz), 7.25 (d, 4H, H<sub>Ph</sub>, J=6,0 Hz), 7.20 (d, 2H, H<sub>Ph</sub>, J=4.2 Hz), 7.15 (d, 2H, H<sub>ar</sub>, J=2.1 Hz), 7.12 (s, 2H, H<sub>C=C</sub>), 6.83 (d, 2H, H<sub>ar</sub>, J=2.1 Hz)

**(C1)**

Selon le protocole général pour la formation des dérivés stanniques dans 25 mL de THF anhydre à -10 °C :

Benzofurane : 10 g (8,5.10<sup>-2</sup> mol)  
*n*-BuLi (1,6 M dans l'hexane) : 67,5 mL (1,2 éq)  
 Me<sub>3</sub>SnCl (1 M dans l'hexane) : 102 mL (1,2 éq)

18 g d'une huile orange foncé qui cristallise à 10 °C sont obtenus (Rdt=75%)

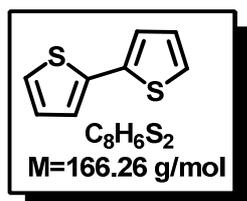
**2,5-dibromofurane : (C4)**

Dans un tricol de 500 mL, 17 g de furane (0,25 mol) sont placés dans 120 mL de DMF. Ce tricol est muni d'une ampoule à addition **non isobare** contenant 80 g de Br<sub>2</sub> (2 éq) dans 100 mL de DMF. Le montage est placé dans un bain de glace. Il est nécessaire de faire très attention lors de l'addition car la **réaction est très exothermique**. Le Br<sub>2</sub> est additionné très lentement ( sur environ 1 heure). Puis la solution est chauffé à reflux pendant 30 minutes. Une fois le mélange réactionnel à température ambiante, il est versé sur 1 L d'eau glacé et mis sous vive agitation pendant 2 minutes. La phase organique est extraite avec 200 mL de pentane, séchée sur MgSO<sub>4</sub>. Une grande partie du solvant est évaporée en veillant à ne pas chauffer. Puis le résidu est distillé sous vide. Les 28 g de distillat (Rdt=50%) récoltés sous forme d'une huile jaune doivent rester sous atmosphère inerte et être placés au congélateur. **(C4)** noircit rapidement à la lumière.

PE : 65 °C sous pression atmosphérique

RMN <sup>1</sup>H (Acétone-d<sub>6</sub>) : 6.54 (s, 2H)

RMN <sup>13</sup>C (Acétone-d<sub>6</sub>) : 122.3, 115.3

**2,2'-bithiophène**

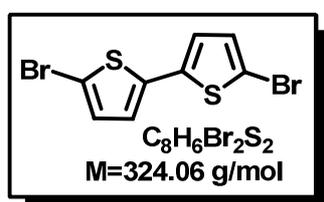
Dans un tricol contenant 1,48 g de magnésium (1,5 éq) recouvert d'éther anhydre (2 mL), 7,93 g de 2-bromothiophène (4,86.10<sup>-2</sup> mol) dilué dans 25 mL d'éther anhydre est additionné goutte à goutte sous atmosphère inerte (Ar) en controlant le reflux à l'aide d'un bain de glace. Après addition, le milieu réactionnel est porté à reflux pendant une heure. Le magnésien ainsi formé est additionné goutte à goutte

sous atmosphère inerte (Ar) à une solution de 6,6 g de 2-bromothiophène en présence de 200 mg de catalyseur  $\text{Ni(dppp)Cl}_2$  (1% molaire) dans 20 mL d'éther anhydre. Le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 15 heures. Puis une solution aqueuse d'HCl 2N est additionnée. Après décantation, la phase organique est lavée par une solution aqueuse saturée de  $\text{NaHCO}_3$  puis par de l'eau tandis que la phase aqueuse est extraite à l'éther. Les différentes phases organiques sont assemblées, séchées sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  puis concentrées. Le résidu obtenu est purifié sur chromatographie sur gel de silice (éluant : Ep) pour conduire à 7,36 g de cristaux blancs (Rdt=91%)

PF : 33°C

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 7.22 (dd, 2H,  $^3\text{J}=5.2$  Hz,  $^4\text{J}=1.0$  Hz), 7.18 (dd, 2H,  $^3\text{J}=3.5$  Hz,  $^4\text{J}=1.0$  Hz), 7.02 (dd, 2H,  $^3\text{J}=5.2$  Hz,  $^3\text{J}=3.5$  Hz)

### 5,5'-dibromo-2,2'-bithiophène : (C3)

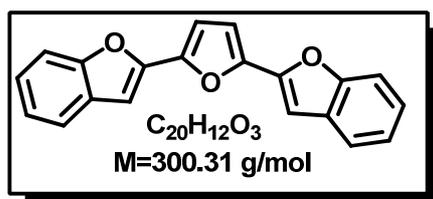


2,68 g de NBS (2 éq) sont ajoutés par petites portions à une solution de 1,25 g de 2,2'-bithiophène ( $7,52 \cdot 10^{-3}$  mol) dans 20 mL de chloroforme et 20 mL d'acide acétique. Après 30 minutes d'agitation, le précipité formé est essoré et lavé par de l'éther pour donner 1,80 g de solide blanc (Rdt=74%)

PF : 143°C

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 6.96 (d, 2H,  $^3\text{J}=3.9$  Hz), 6.85 (d, 2H,  $^3\text{J}=3.9$  Hz)

### 2,5-di(benzofurane-2-yl)furane : BF-F



Selon le protocole générale du couplage de Stille par la méthode A dans 20 mL de toluène à 110°C :

(C4) : 1,03 g ( $4,56 \cdot 10^{-3}$  mol)

(C1) : 2,68 g (2,2 éq)

$\text{Pd(P}\Phi_3)_4$  : 10 % molaire

Le solvant de la réaction est évaporé. Le résidu obtenu est purifié sur chromatographie sur gel de silice (éluant Ep/DCM (5/1)) pour donner 1,11 g de solide jaune (Rdt=81%) ;

PF : 210°C

## Annexe expérimentale

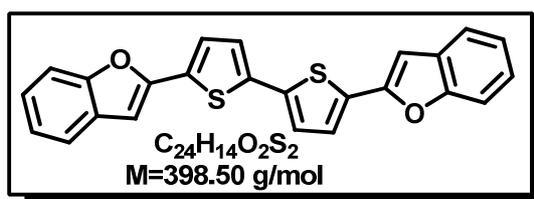
RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 7.64-7.59 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{BF}}$ ), 7.54-7.50 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{BF}}$ ), 7.34-7.23 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{BF}}$ ), 7.05 (d, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ,  $^3\text{J}=0.9$  Hz), 6.92 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ )

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 154.8, 147.5, 146.5, 128.7, 124.8, 123.3, 121.2, 111.2, 109.7, 102.1

SM (MALDI-TOF) : 299.5 [ $\text{M}^{+\bullet}$ ]  
(HRMS):  $m/z_{\text{cal}}= 323.0679$   $m/z_{\text{mes}}= 323.0679$  [ $\text{M}^{+\bullet}+\text{Na}$ ]

### BF-T2 :

---



Selon le protocole générale du couplage de Stille par la méthode A dans 20 mL de toluène à  $110^\circ\text{C}$  :

(C3) : 0,35 g ( $1,08 \cdot 10^{-3}$  mol)

(C1) : 0,66 g (2,2 éq)

$\text{Pd}(\text{P}\Phi_3)_4$  : 10 % molaire

Le solvant de la réaction est évaporé. Le résidu obtenu est purifié sur chromatographie sur gel de silice (éluant Ep/DCM (5/1)) pour donner x g de solide jaune cristallin (Rdt=74%) ;

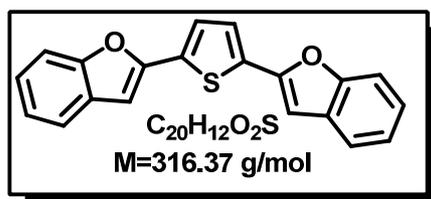
PF :  $267^\circ\text{C}$

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 7.69-7.64 (m, 6H,  $\text{H}_{\text{BF}}$ ), 7.54 (d, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ,  $^3\text{J}=3,0$  Hz), 7.39-7.28 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{BF}}$ ), 6.36 (d, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ,  $^3\text{J}=1$  Hz)

SM (MALDI-TOF) : 397.5 [ $\text{M}^{+\bullet}$ ]  
(HRMS):  $m/z_{\text{cal}}= 398.0429$   $m/z_{\text{mes}}= 398.0429$  [ $\text{M}^{+\bullet}$ ]

### BF-T :

---



Selon le protocole générale du couplage de Stille par la méthode A dans 20 mL de toluène à  $110^\circ\text{C}$  :

2,5-dibromothiophène : 0,35 g ( $1,45 \cdot 10^{-3}$  mol)

(C1) : 0,89 g (2,2 éq)

Pd(PΦ<sub>3</sub>)<sub>4</sub> : 10 % molaire

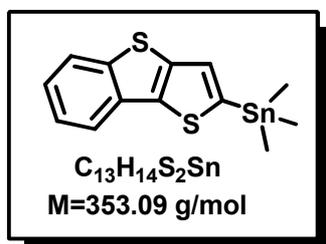
Le solvant de la réaction est évaporé. Le résidu obtenu est purifié sur chromatographie sur gel de silice (éluant Ep/DCM (5/1)) pour donner 0,42 g de solide jaune foncé (Rdt=92%).

PF : 156 °C

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 7.65-7.60 (m, 2H, H<sub>BF</sub>), 7.57-7.50 (m, 2H, H<sub>BF</sub>), 7.34-7.21 (m, 4H, H<sub>BF</sub>), 6.51 (d, 2H, H<sub>ar</sub>, <sup>3</sup>J=1,1 Hz)

SM (MALDI-TOF) : 315.5 [M<sup>+</sup>]  
(HRMS): m/z<sub>cal</sub>= 339.0450 m/z<sub>mes</sub>= 339.0451 [M<sup>+</sup>+Na]

### (C10)

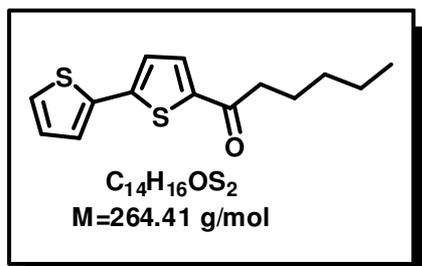


Selon le protocole général pour la formation des dérivés stanniques dans 25 mL de THF anhydre à -78 °C :

**BTT** : 1 g (7,41.10<sup>-3</sup> mol)  
*n*-BuLi (1,6 M dans l'hexane) : 5,6 mL (1,2 éq)  
Me<sub>3</sub>SnCl (1 M dans l'hexane) : 8,9 mL (1,2 éq)

2,62 g de solide marron sont obtenus et sont utilisés sans aucune purification.

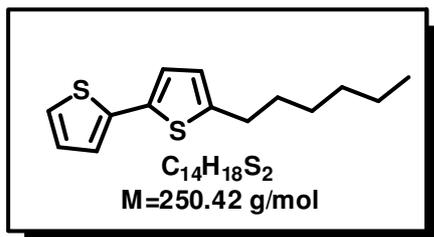
### (C15)



Sous atmosphère inerte (Ar), 0,20 mL de tétrachlorure d'étain (1 éq) sont additionnés à un mélange de 0,28 g de 2,2-bithiophène (1,7.10<sup>-3</sup> mol) et de 0,4 mL l'anhydride de l'acide hexanoïque (1 éq) dans 50 mL de DCM. Le mélange réactionnel est agité pendant 4 heures à température ambiante. Après addition de glace et dilution avec du DCM, le mélange est lavé à l'eau puis avec une solution de NaOH à 10%. La phase organique

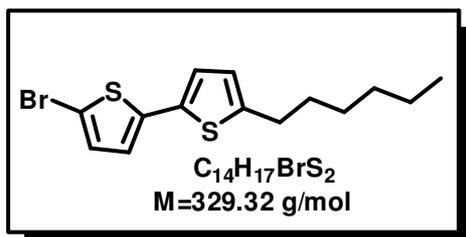
est déché sur MgSO<sub>4</sub>. Les solvant sont évaporés et le résidu obtenu est purifié sur chromatographie sur gel de silice (éluant : Ep/DCM (1/1)) pour donner 0,25 g de solide jaune (Rdt=55%).

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 7.60 (d, 1H, H<sub>ar</sub>, J=3.9 Hz), 7.32 (dd, 1H, H<sub>ar</sub>, J=1.2 Hz et J=2.4 Hz), 7.31 (s, 1H, H<sub>ar</sub>), 7.17 (d, 1H, H<sub>ar</sub>, J=4.2 Hz), 7.05 (dd, 1H, H<sub>ar</sub>, J=3.9 Hz et J=4.8 Hz), 2.86 (t, 2H, HCH<sub>2</sub>, J=7.5 Hz), 1.78-1.73 (m, 2H, HCH<sub>2</sub>), 1.37-1.32 (m, 4H, HCH<sub>2</sub>), 0.91 (t, 3H, HCH<sub>3</sub>)

**(C16)**

Dans un tricol munit d'une ampoule à addition et sous atmosphère inerte ( $N_2$ ), une solution de 5,98 g de **(C15)** ( $2,26 \cdot 10^{-2}$  mol) dans 200 mL de toluène anhydre est additionnée goutte à goutte à une suspension de 6,87 g de  $LiAlH_4$  (8 éq) et de 6,04 g de  $AlCl_3$  (8 éq) dans 200 mL de THF à 0°C. Après deux heures d'agitation à température ambiante, le mélange réactionnel est neutralisé avec de l'AcOEt. Ensuite, la solution est hydrolysée avec une solution de HCl (6M). Après, une heure et demi d'agitation à température ambiante, la phase organique est extraite à l'éther, lavé à l'aide d'une solution saturée de  $Na_2CO_3$  puis à l'eau. Une fois les solvant évaporés, le résidu est purifié sur chromatographie sur gel de silice (éluant : Ep) pour donner 3,74 g d'une huile incolore (Rdt=66%).

RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ ) : 7.16 (dd, 1H,  $H_{ar}$ ,  $^3J=1.2$  Hz et  $^3J=5.1$  Hz), 7.09 (dd, 1H,  $H_{ar}$ ,  $^3J=1.2$  Hz et  $^3J=3.6$  Hz), 7.00 (d, 1H,  $H_{ar}$ ,  $^3J=3.6$  Hz), 6.97 (d, 1H,  $H_{ar}$ ,  $J=3.6$  Hz), 6.69-6.66 (m, 1H,  $H_{ar}$ ), 2.79 (t, 2H,  $HCH_2$ ,  $^3J=7.8$  Hz), 1.72-1.68 (m, 2H,  $HCH_2$ ), 1.34-1.31 (m, 4H,  $HCH_2$ ), 0.89 (t, 3H,  $HCH_3$ ,  $^3J=6.9$  Hz)

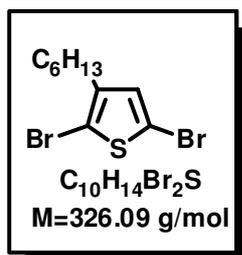
**(C13)**

Selon le protocole général d'halogénéation des dérivés thiophéniques dans un mélange chloroforme/acide acétique (1/1) :

**(C16)** : 1,7 g ( $6,79 \cdot 10^{-3}$  mol)  
NBS : 1,07 g (1,1 éq)

Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant une heure et demi. Puis, il est lavé à l'eau, et avec une solution saturée de  $NaHCO_3$ . La phase organique est lavée une nouvelle fois à l'eau. Le chloroforme est évaporé. Le résidu est purifié sur chromatographie sur gel de silice (éluant : DCM/Ep (1/1)) pour donner 1,9 g de solide blanc qui brunit à température ambiante (Rdt=85%).

RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ ) : 6.94 (d, 1H,  $H_{ar}$ ,  $J=3.9$  Hz), 6.91 (d, 1H,  $H_{ar}$ ,  $J=3.6$  Hz), 6.82 (d, 1H,  $H_{ar}$ ,  $J=3.6$  Hz), 6.66 (d, 1H,  $H_{ar}$ ,  $J=3.6$  Hz), 2.78 (t, 2H,  $HCH_2$ ,  $J=7.2$  Hz), 1.72-1.60 (m, 2H,  $HCH_2$ ), 1.33-1.31 (m, 4H,  $HCH_2$ ), 0.91 (t, 3H,  $HCH_3$ ,  $J=7,0$  Hz)

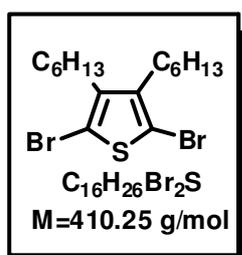
**(C11)**

Selon le protocole général d'halogénéation des dérivés thiophéniques dans un mélange chloroforme/acide acétique (1/1) :

3-dihexylthiophène : 0,5 g ( $2,97 \cdot 10^{-3}$  mol)  
 NBS : 1,05 g (2,2 éq)

Le mélange réactionnel est lavé à l'eau, et avec une solution saturé de  $NaHCO_3$ . La phase organique est lavée une nouvelle fois à l'eau. Le chloroforme est évaporé. Le résidu est purifié sur chromatographie sur gel de silice (éluant : DCM/Ep (1/1)) pour donner x g d'huile jaune (Rdt=65%).

RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ ) : 6.42 (s, 1H,  $H_{ar}$ ), 2.54 (t, 2H,  $H_{CH_2}$ ,  $^3J=8.0$  Hz), 1.56-1.53 (m, 2H,  $H_{CH_2}$ ), 1.35-1.28 (m, 6H,  $H_{CH_2}$ ), 0.90 (t, 3H,  $H_{CH_3}$ ,  $^3J=8.0$  Hz)

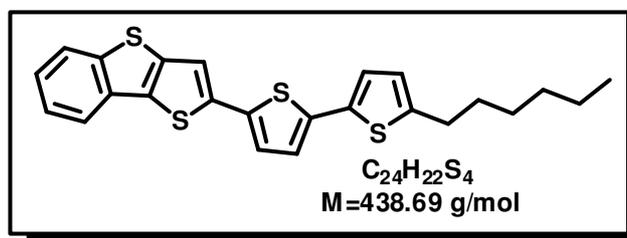
**(C12)**

Selon le protocole général d'halogénéation des dérivés thiophéniques dans un mélange chloroforme/acide acétique (1/1) :

3,4-dihexylthiophène : 0,5 g ( $1,98 \cdot 10^{-3}$  mol)  
 NBS : 0,77 g (2,2 éq)

Le mélange réactionnel est lavé à l'eau, et avec une solution saturé de  $NaHCO_3$ . La phase organique est lavée une nouvelle fois à l'eau. Le chloroforme est évaporé. Le résidu est purifié sur chromatographie sur gel de silice (éluant : DCM/Ep (1/1)) pour donner 0,7 g d'huile jaune (Rdt=98%).

RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ ) : 2.55 (t, 4H,  $H_{CH_2}$ ,  $^3J=8.0$  Hz), 1.55-1.52 (m, 4H,  $H_{CH_2}$ ), 1.36-1.26 (m, 12H,  $H_{CH_2}$ ), 0.89 (t, 6H,  $H_{CH_3}$ ,  $^3J=7.5$  Hz)

**BTT-T2Hex**

Selon le protocole générale du couplage de Stille par la méthode A dans 20 mL de toluène à 110 °C :

**(C13)** : 0,5 g ( $1,52 \cdot 10^{-3}$  mol)

Annexe expérimentale

**(C10)** : 0,58 g (1,2 éq)  
Pd(PΦ<sub>3</sub>)<sub>4</sub> : 10 % molaire

Le solvant de la réaction est évaporé. Le résidu obtenu est purifié sur chromatographie sur gel de silice (éluant Ep/DCM (5/1)) pour donner 0,51 g de solide jaune (Rdt=77%) ;

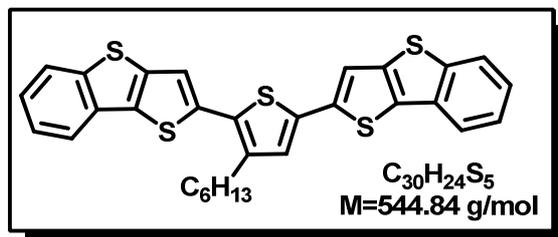
PF (DSC) : 158°C

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 7.85-7.78 (m, 2H, H<sub>BTT</sub>), 7.42-7.31 (m, 2H, H<sub>BTT</sub>), 7.35 (s, 1H, H<sub>BTT</sub>), 7.13 (d, 1H, H<sub>ar</sub>, <sup>3</sup>J=3.9 Hz), 7.02 (d, 1H, H<sub>ar</sub>, J=3.9 Hz), 6.99(d, 1H, H<sub>ar</sub>, J=3.6 Hz), 6.70 (d, 1H, H<sub>ar</sub>, J=3.3 Hz), 2.81 (t, 2H, HCH<sub>2</sub>, J=7.58 Hz), 1.72-1.64 (m, 2H, HCH<sub>2</sub>), 1.41-1.28 (m, 6H, HCH<sub>2</sub>), 0.90 (t, 3H, HCH<sub>3</sub>, J=7.5 Hz)

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) : 146.0, 142.3, 139.9, 138.5, 137.7, 135.4, 134.3, 133.1, 132.6, 124.9, 124.9, 124.8, 124.5, 123.9, 123.7, 123.7, 120.9, 116.3, 31.6 (2C), 30.3, 28.8, 22.6, 14.1

SM (MALDI-TOF) : 438.0 [M<sup>+</sup>]  
(HRMS) : m/z<sub>cal</sub>= 438.0599 m/z<sub>mes</sub>= 438.0600 [M<sup>+</sup>]

**BTT-THex<sub>1</sub>**



Selon le protocole générale du couplage de Stille par la méthode A dans 20 mL de toluène à 110°C :

**(C11)** : 0,5 g (1,53.10<sup>-3</sup> mol)  
**(C10)** : 1,07 g (2,2 éq)  
Pd(PΦ<sub>3</sub>)<sub>4</sub> : 10 % molaire

Le solvant de la réaction est évaporé. Le résidu obtenu est purifié sur chromatographie sur gel de silice (éluant Ep/DCM (5/1)) pour donner 0,16 g de solide jaune (Rdt=20%)

PF(DSC) : 105°C

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 7.87-7.78 (m, 4H, H<sub>BTT</sub>), 7.44-7.31 (m, 4H, H<sub>BTT</sub>), 7.38 (s, 1H, H<sub>BTT</sub>), 7.35 (s, 1H, H<sub>BTT</sub>), 7.13 (s, 1H, H<sub>ar</sub>), 2.82 (t, 2H, HCH<sub>2</sub>,

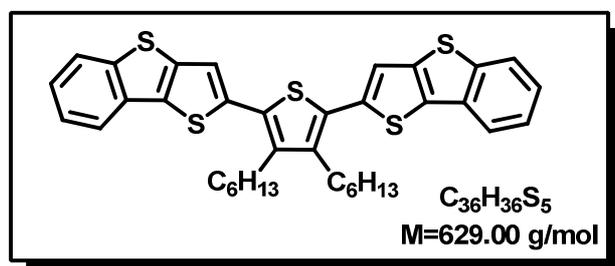
Annexe expérimentale

J=7.5 Hz), 2.59 (t, 2H, HCH<sub>2</sub>, J=7.5 Hz), 1.72 (m, 2H, HCH<sub>2</sub>), 1.37-1.31 (m, 4H, HCH<sub>2</sub>), 0.89 (t, 3H, HCH<sub>3</sub>, J=7.5 Hz)

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) : 142.4, 142.3, 141.3, 139.5, 138.5, 138.3, 138.2, 137.2, 135.9, 134.5, 133.4, 132.7, 132.6, 130.3, 127.1, 126.3, 124.9, 124.6, 123.9, 121.0, 120.9, 118.9, 116.6, 31.7, 30.6, 29.6, 29.3, 22.7, 14.2

SM (MALDI-TOF) : 544.5 [M<sup>+</sup>]  
(HRMS) : m/z<sub>cal</sub>= 544.0476 m/z<sub>mes</sub>= 544.0478 [M<sup>+</sup>]

**BTT-T<sub>Hex</sub>2**



Selon le protocole générale du couplage de Stille par la méthode A dans 20 mL de toluène à 110 °C :

(C12) : 1 g (2,44.10<sup>-3</sup> mol)  
(C10) : 3,4 g (2,2 éq)  
Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> : 10 % molaire

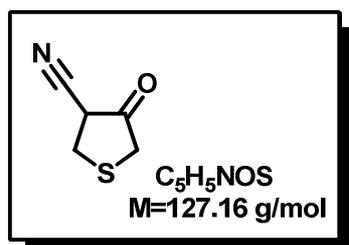
Le solvant de la réaction est évaporé. Le résidu obtenu est purifié sur chromatographie sur gel de silice (éluant Ep/DCM (5/1)) pour donner 0,55 g de solide jaune (Rdt=35%) ;

PF (DSC) : 125 °C

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 7.88-7.83 (m, 4H, H<sub>BTT</sub>), 7.46-7.33 (m, 4H, H<sub>BTT</sub>), 7.37 (s, 2H, H<sub>BTT</sub>), 2.80 (t, 4H, HCH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J=6.9 Hz), 1.62 (m, 4H, HCH<sub>2</sub>), 1.48 (m, 4H, HCH<sub>2</sub>), 1.39-1.31 (m, 8H, HCH<sub>2</sub>), 0.87 (t, 6H, HCH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J=7.5 Hz)

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) : 142.2, 141.3, 138.6, 138.0, 134.5, 132.6, 130.7, 124.8, 124.6, 123.8, 120.9, 118.9, 31.6, 30.9, 29.7, 28.3, 22.7, 14.1

SM (MALDI-TOF) : 629.0 [M<sup>+</sup>]  
(HRMS) : m/z<sub>cal</sub>= 628.1415 m/z<sub>mes</sub>= 628.1415 [M<sup>+</sup>]

**4-cyano-3-oxotétrahydrothiophène : (D1)**

Sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>), et à 0°C, 67,5 mL de thioglycolate de méthyle (0,75 mol) sont additionnés à une solution de 56,2 g de méthanoate de sodium (1,4 éq) dans 500 mL de méthanol. 50 mL d'acrylonitrile (1 éq) sont introduits goutte à goutte, le mélange est maintenu sous agitation à température ambiante pendant 5 minutes, puis porté à reflux pendant 3 heures. Le méthanol est évaporé, le résidu est dilué

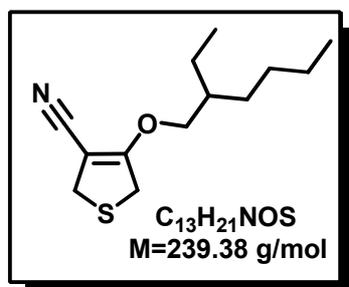
dans l'eau, acidifié avec une solution de HCl (2M) puis extrait à l'éther. La phase organique est lavée plusieurs fois à l'eau, séchée sur MgSO<sub>4</sub>, puis le résidu obtenu après évaporation du solvant est purifié sur chromatographie sur gel de silice (éluant : Ep/ DCM (1/1)) pour donner 28,77 g du composé **(D1)** sous la forme d'un solide blanc (Rdt=30%).

PF : 70 °C

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 3.66 (dd, 1H, H<sub>CH</sub>, <sup>3</sup>J=7.9 Hz, <sup>3</sup>J=10.7 Hz), 3.41 (s, 2H, HCH<sub>2</sub>), 3.35 (dd, 1H, HCH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J=11.9, <sup>3</sup>J=7.9 Hz), 3.28 (dd, 1H, HCH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J=11.9 Hz, <sup>3</sup>J=10.7 Hz)

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) : 201.0, 114.7, 41.1, 36.3, 29.4

SM (HRMS): m/z<sub>cal</sub>= 127.0092 m/z<sub>mes</sub>= 127.0090 [M+<sup>•</sup>]

**4-cyano-3-(2-éthylhexyloxy)-2,5-dihydrothiophène : (D2a)**

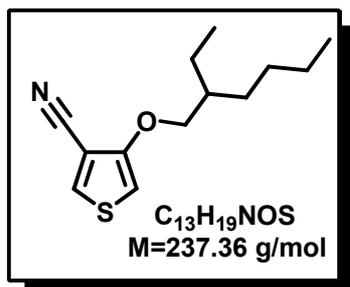
Dans un erlenmeyer, à une solution de 1 g de 4-cyano-3-tetrahydrothiophène **(D1)** (7,86 mmol) dans 10 mL de DMF sont ajoutés 2,84 g de Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1,1 éq) et 1,98 g de 2-éthylhexyle méthane sulfonate (1,2 éq). Puis, le mélange réactionnel est irradié 2 minutes dans un micro-onde domestique à puissance moyenne. La solution est ensuite neutralisée avec une solution d'acide chlorhydrique (1M) et extraite avec du DCM. La phase organique obtenue est lavée

plusieurs fois à l'eau puis séchée sur MgSO<sub>4</sub>. Le résidu obtenu après évaporation des solvants est purifié sur chromatographie sur gel de silice (éluant : Ep/AcOEt (5/1)) et conduit à 1,34 g d'une huile jaune pâle (Rdt=71%).

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 4.17 (d, 2H, HCH<sub>2</sub>O, <sup>3</sup>J=5.7 Hz), 3.73 (m, 4H, HCH<sub>2</sub>cycl), 1.59-1.63 (m, 1H, HCH), 1.27-1.40 (m, 8H, HCH<sub>2</sub>), 0.85-0.90 (m, 6H, HCH<sub>3</sub>)

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) : 169.2, 115.8, 80.8, 74.7, 39.6, 36.0, 34.1, 30.0, 29.0, 23.5, 22.9, 14.0, 11.0

SM (MALDI-TOF) : m/z = 240.1 [M+<sup>•</sup>]

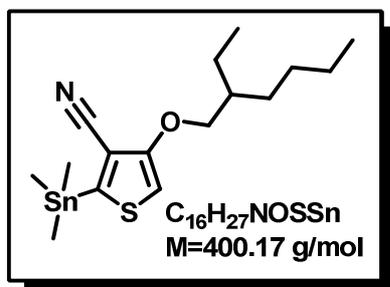
**4-cyano-3-(2-éthylhexyloxy)thiophène : (D3a)**

1 g de 4-cyano-3-(2-éthylhexyloxy)-2,5-dihydrothiophène (**D2a**) (4,2 mmol) en solution dans 20 mL de DCM sont placés sous agitation à 50°C sous atmosphère inerte. A cette solution 1,14 g de DDQ (1,2 éq) dissout dans 10 mL de THF sont additionnés lentement. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation et l'avancement de la réaction contrôlée par CCM. Après refroidissement à température ambiante, 50 mL d'eau sont ajoutés et la solution est extraite au DCM. La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub> et les solvants évaporés. Le résidu obtenu est purifié sur chromatographie sur gel de silice (éluant : Ep/AcOEt (5/1)) pour donner 0,86 g d'une huile jaune (Rdt=87%).

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 7.75 (d, 1H, H<sub>ar</sub>, <sup>3</sup>J=3.3 Hz), 6.27(d, 1H, H<sub>ar</sub>, <sup>3</sup>J=3.3Hz), 3.86-3.88 (dd, 2H, HCH<sub>2</sub>O, <sup>3</sup>J=5.7 Hz, <sup>4</sup>J=0.6Hz), 1.70-1.78 (m, 1H, HCH), 1.37-1.50 (m, 4H, HCH<sub>2</sub>), 1.27-1.32 (m, 4H, HCH<sub>2</sub>), 0.87-0.94 (m, 6H, HCH<sub>3</sub>)

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) : 157.8, 134.1, 113.4, 104.1, 98.0, 73.8, 39.2, 30.4, 29.1, 23.8, 23.0, 14.1, 11.1

SM (MALDI-TOF) : m/z = 238.1 [M<sup>+</sup>]

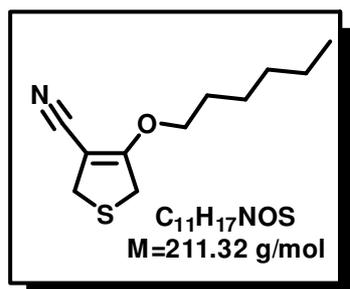
**4-(2-éthylhexyloxy)-2-(triméthylstannyl)thiophène-3-carbonitrile : (D4a)**

Selon le protocole général de la formation de dérivés stanniques, à -78°C de 50 mL de THF anhydre :

(**D3a**) : 2 g (8,4.10<sup>-3</sup> mol)  
*n*-BuLi (1,6 M) : 5,8 mL (1,1 éq)  
 Me<sub>3</sub>SnCl (1 M) : 10,1 mL (1,2 éq)

Les 2,76 g d'huile jaune sont obtenus (R=82 %) après évaporation du solvant et sont utilisés sans aucune purification.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 6.47 (s, 1H, H<sub>ar</sub>), 3.87(m, 2H, HCH<sub>2</sub>O), 1.60-1.39 (m, 12H, HCH<sub>2</sub>), 1.1-0.80 (m, 12H, HCH<sub>3</sub>)

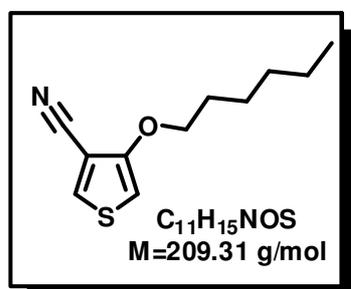
**4-(hexyloxy)-2,5-dihydrothiophène-3-carbonitrile: (D2b)**

A une solution de 1 g de 4-cyano-3-tetrahydrothiophène (**D1**) ( $7,9 \cdot 10^{-3}$  mol) dans 10 mL de DMF, on ajoute 2,84 g de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (1,1 éq) et 1,6 g de bromohexyle (1,2 éq). Puis, le mélange réactionnel est irradié 2 minutes dans un micro-onde domestique à puissance moyenne. La solution est ensuite neutralisée avec une solution d'acide chlorhydrique (1M) et extraite avec du DCM. La phase organique obtenue est lavée plusieurs fois à l'eau puis séchée sur  $\text{MgSO}_4$ . Le résidu obtenu après évaporation des solvants est purifié sur chromatographie sur gel de silice (éluant : Ep/AcOEt (5/1)) et conduit à 1,6 g d'une huile jaune pâle (Rdt=95%).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 4.28 (t, 2H,  $\text{HCH}_2\text{O}$ ,  $^3\text{J}=6.6$  Hz), 3.74 (s, 4H,  $\text{HCH}_2\text{cycl}$ ), 1.73-1.64 (m, 2H,  $\text{HCH}_2$ ), 1.40-1.26 (m, 6H,  $\text{HCH}_2$ ), 0.89-0.85 (m, 3H,  $\text{HCH}_3$ )

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 168.90, 115.6, 80.5, 72.2, 35.9, 33.9, 31.2, 29.2, 25.1, 22.4, 13.8

Analyse élémentaire : Calculé : C (62.52), H (8.11), N (6.63), S (15.17), O (7.57)  
Trouvé : C (62.39), H (8.17), N (6.35), S (14.85)

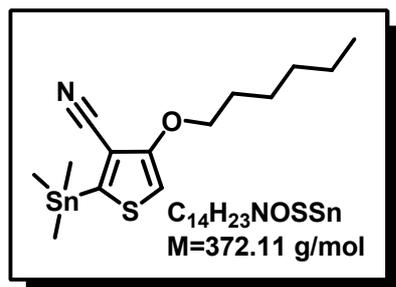
**4-(hexyloxy)-2,5-dihydrothiophène-3-carbonitrile: (D3b)**

0,21 g de (**D2b**) ( $1 \cdot 10^{-3}$  mol) en solution dans 10 mL de DCM sont placés sous agitation à 50°C sous atmosphère inerte. A cette solution 0,27 g de DDQ (1,2 éq) dissout dans 10 mL de THF sont additionnés lentement. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation et l'avancement de la réaction contrôlée par CCM. 50 mL d'eau sont ajoutés à la réaction. Après extraction de la phase organique au DCM, elle est séchée sur  $\text{MgSO}_4$ . Les solvants sont évaporés. Le résidu obtenu est purifié sur chromatographie sur gel de silice (éluant : Ep/AcOEt (5/1)). 0,19 g d'une huile jaune (Rdt=90%) sont obtenus.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.74 (d, 1H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ,  $^3\text{J}=3.3$  Hz), 6.26 (d, 1H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ,  $^3\text{J}=3.3$  Hz), 3.97 (t, 2H,  $\text{HCH}_2\text{O}$ ,  $^3\text{J}=6.6$  Hz), 1.74-1.81 (m, 2H,  $\text{HCH}_2$ ), 1.41-1.47 (m, 2H,  $\text{HCH}_2$ ), 1.28-1.34 (m, 4H,  $\text{HCH}_2$ ), 0.86-0.91 (m, 3H,  $\text{HCH}_3$ )

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 157.6, 134.2, 113.5, 104.0, 98.1, 71.3, 31.5, 28.9, 25.6, 22.6, 14.1

SM (MALDI-TOF) :  $m/z = 232.1$  [ $\text{M}+\text{Na}$ ] $^+$

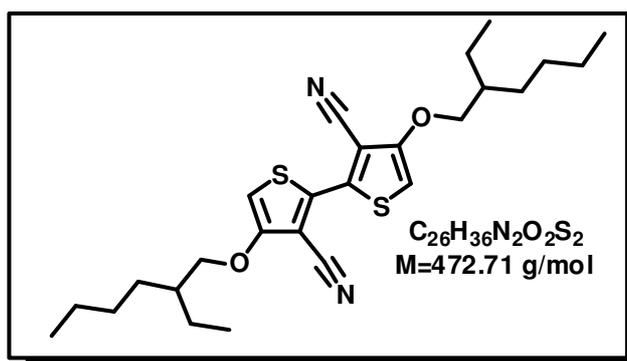
**4-(hexyloxy)-2-(triméthylstannyl)thiophène-3-carbonitrile: (D4b)**

Selon le protocole général de formation des dérivés stanniques à  $-78^\circ\text{C}$  dans 20 mL de THF anhydre :

**(D3b)** : 0,63 g ( $2,63 \cdot 10^{-3}$  mol)  
*n*-BuLi (1,6M) : 2,3 mL (1,1 éq)  
 $Me_3SnCl$  (1M) : 4 mL (1,2 éq)

Les 1,03 g d'huile jaune obtenus ( $R=92\%$ ) après évaporation du solvant sont utilisés sans aucune purification.

RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ ) $^\circ$ : 6.47 (s, 1H,  $H_{ar}$ ), 3.97 (t, 2H,  $H_{CH_2O}$ ,  $^3J = 6.6 \text{ Hz}$ ), 1.74-1.81 (m, 2H,  $H_{CH_2}$ ), 1.41-1.47 (m, 2H,  $H_{CH_2}$ ), 1.28-1.34 (m, 4H,  $H_{CH_2}$ ), 0.86-0.91 (m, 3H,  $H_{CH_3}$ ), 0.48 (s, 9H,  $H_{CH_3}$ )

**4,4'-bis(2-éthylhexyloxy)-2,2'-bithiophène-3,3'-dicarbonitrile : Di**

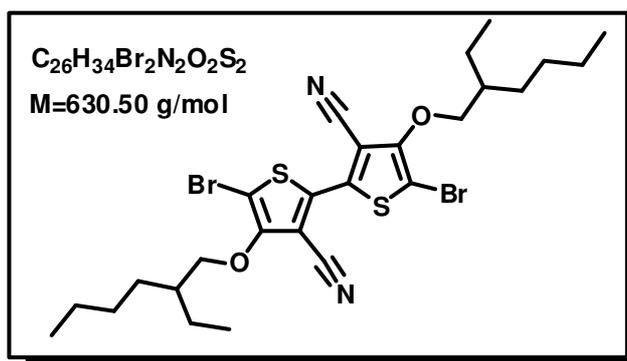
Sous atmosphère inerte (Ar), 0,4 g de **(D4a)** ( $1 \cdot 10^{-3}$  mol) dans 10 mL de DMF sont placés sous agitation. 13,5 mg de  $CuCl_2$  (10 mol%) sont ajoutés. Le milieu réactionnel est chauffé à  $100^\circ\text{C}$ . Puis 0,13 g de  $I_2$  (0,5 éq) sont ajoutés en goutte à goutte en solution dans 10 mL de DMF. La solution est maintenue à  $100^\circ\text{C}$  pendant 2 heures. Puis, une solution saturée de KF est ajoutée et le produit est extrait au DCM. La phase organique est séchée sur  $MgSO_4$ , et le solvant est évaporé. Le résidu obtenu est purifié sur chromatographie sur gel de silice (éluant : Ep/AcOEt (9/1)). 0,15 g d'un solide jaune pâle ( $Rdt=32\%$ ) sont isolés.

PF (DSC):  $87^\circ\text{C}$

RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ ): 6.37 (s, 2H,  $H_{ar}$ ), 3.90-3.93 (dd, 4H,  $H_{CH_2O}$ ,  $^3J=5.4 \text{ Hz}$ ,  $^4J=0.9 \text{ Hz}$ ), 1.74-1.82 (m, 2H,  $H_{CH}$ ), 1.32-1.58 (m, 16H,  $H_{CH_2}$ ), 0.91-0.96 (m, 12H,  $H_{CH_3}$ )

RMN  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ): 158.1, 139.5, 113.0, 102.4, 99.0, 73.6, 39.2, 30.3, 29.0, 23.7, 22.9, 14.1, 11.1

SM (MALDI-TOF) :  $m/z = 473.2 [M^{+}]$

**5,5'-dibromo-4,4'-bis(2-éthylhexyloxy)-2,2'-bithiophène-3,3'-dicarbonitrile : (D5)**

Selon le protocole générale d'halogénéation des dérivés thiophéniques, dans 10 mL de  $CHCl_3$  et 1 mL d'acide acétique :

**(Di) :** 0,47 g ( $1 \cdot 10^{-3}$  mol)  
 NBS : 0,89 g (5 éq)

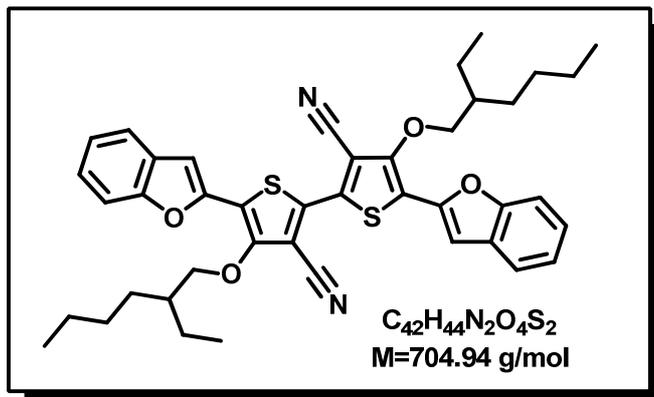
5 mL d'eau sont ajoutés au milieu réactionnel puis le composé est extrait au DCM. La phase organique est en suite séchée sur  $MgSO_4$ . Après évaporation du solvant, le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant: Ep/AcOEt (9/1)) pour donner 0,38 g d'un solide jaune pâle (Rdt=60%).

PF (°C): 77 °C

RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ ): 4.18 (d, 4H,  $HCH_2O$ ,  $^3J=5.4$  Hz), 1.25-1.58 (m, 18H,  $HCH_2$ ), 0.89-0.99 (m, 12H,  $HCH_2$ )

RMN  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ): 154.5, 137.2, 11.2, 104.1, 99.0, 39.2, 29.1, 28.0, 22.4, 22.0, 13.1, 10.2

SM (MALDI-TOF) :  $m/z = 633.1 [M^+]$

**5,5'-dibenzofurane-4,4'-bis(2-éthylhexyloxy)-2,2'-bithiophène-3,3'-dicarbonitrile :  
BF-Di**


Selon le protocole général du couplage de Stille par la méthode A dans 10 mL de toluène :

**(D5):** 60 mg ( $1.10^{-4}$  mol)

**(C1) :** 67 mg (2,5 éq)

$Pd(P\Phi_3)_4$  : 10% molaire

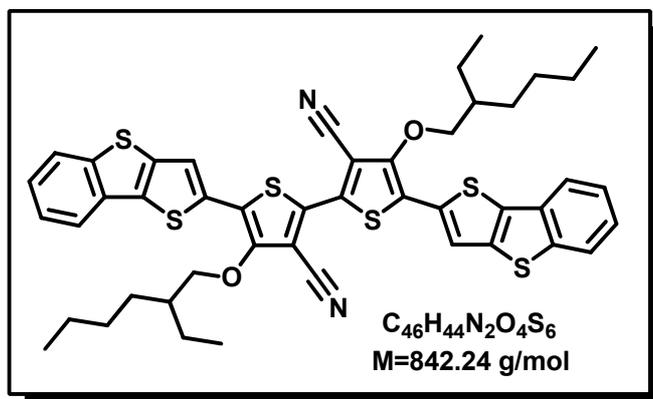
Le produit obtenu est purifié sur chromatographie sur gel de silice (éluant : DCM/Ep (1/1) pour donner 45 mg de solide rouge (Rdt=67%)

RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ )°: 7.64-7.50 (m, 4H,  $H_{BF}$ ), 7.36-7.25 (m, 4H,  $H_{BF}$ ), 7.18 (s, 2H,  $H_{BF}$ ), 4.31 (d, 4H,  $H_{CH_2O}$ ,  $^3J=5.4$  Hz), 1.87 (m, 2H,  $H_{CH}$ ), 1.30-1.70 (m, 16H,  $H_{CH_2}$ ), 1.03-0.92 (m, 12H,  $H_{CH_3}$ )

RMN  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ): 154.3, 154.2, 146.7, 137.2, 128.8, 125.5, 123.6, 121.4, 119.2, 113.5, 111.3, 105.6, 104.6, 40.5, 30.3, 29.8, 29.1, 23.7, 23.1, 14.1, 11.2

SM (MALDI-TOF) :  $m/z = 704.3 [M^{+*}]$   
 (HRMS):  $m/z_{cal} = 727.2635$   $m/z_{mes} = 727.2635 [M^{+*}+Na]$

**5,5'-dibenthienothiophène-4,4'-bis(2-éthylhexyloxy)-2,2'-bithiophène-3,3'-dicarbonitrile : BTT-Di**



Selon le protocole général du couplage de Stille par la méthode A dans 20 mL de toluène :

(D5): 0,2 g ( $3,2 \cdot 10^{-4}$  mol)  
 (C10) : 0,22 g (2 éq)  
 Pd(P $\Phi_3$ )<sub>4</sub> : 10% molaire

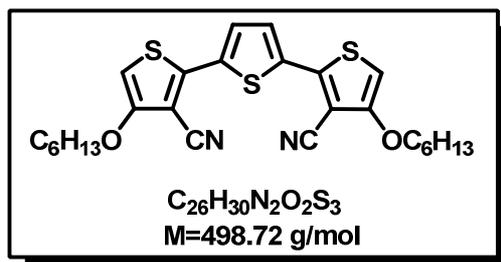
Le produit obtenu est purifié sur chromatographie sur gel de silice (éluant : DCM/Ep (1/1) pour donner 0.16 g de solide rouge (Rdt=59%)

PF (DSC): 210 °C

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 7.87-7.82 (m, 4H, H<sub>BTT</sub>), 7.56 (s, 2H, H<sub>BTT</sub>), 7.44-7.37 (m, 4H, H<sub>BTT</sub>), 4.25 (d, 4H, HCH<sub>2</sub>O, <sup>3</sup>J=5.4 Hz), 1.96-1.88 (m, 2H, HCH), 1.68-1.50 (m, 16H, HCH<sub>2</sub>), 1.39-1.35 (m, 12H, HCH<sub>3</sub>)

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 153.1, 142.8, 138.0, 135.9, 137.6, 133.6, 132.3, 125.1, 125.0, 123.9, 121.1, 118.6, 113.4, 104.8, 103.4, 78.1, 40.4, 30.1, 29.0, 23.5, 23.1, 14.1, 11.2

SM (MALDI-TOF) : m/z = 848.0 [M+<sup>+</sup>]

Tr<sub>1</sub>

Selon le protocole général du couplage de Stille par la méthode B dans 20 mL de DMF à 45°C :

2,5-dibromothiophène :	0,4 g ( $1,65 \cdot 10^{-3}$ mol)
<b>(D4b)</b> :	1,88 g (3 éq)
Pd(PΦ <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> :	10% molaire
CuI :	20% molaire
CsF :	1,1 g (4,4 éq)

Le produit obtenu est purifié sur chromatographie sur gel de silice (éluant : DCM/Ep (1/1) pour donner 0,55 g de solide jaune (Rdt=67%)

PF (DSC): 146°C

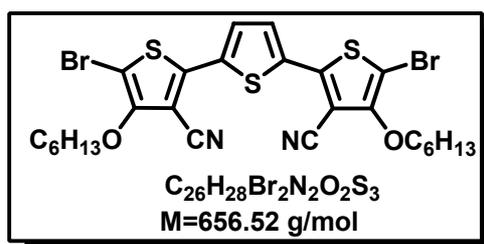
RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 7.59 (s, 2H, H<sub>ar</sub>), 6.16 (s, 2H, H<sub>ar</sub>), 4.02 (t, 4H, HOCH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J=6.6 Hz) 1.79-1.86 (m, 4H, HCH<sub>2</sub>), 1.46-1.51 (m, 4H, HCH<sub>2</sub>), 1.32-1.37 (m, 8H, HCH<sub>2</sub>), 0.89-0.94 (m, 6H, HCH<sub>3</sub>)

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) : 157.8, 143.2, 135.2, 127.6, 113.7, 99.8, 96.4, 71.1, 31.5, 28.8, 25.6, 22.5, 14.0

SM (MALDI-TOF) : m/z = 498.0 [M<sup>+</sup>]

Analyse élémentaire : Calculé : C (62.62), H (6.06), N (5.62), S (19.29), O (6.42)  
 Trouvé : C (62.17), H (5.97), N (5.39), S (18.51)

(D6)



Selon le protocole générale d'halogénéation des dérivés thiophéniques, dans 10 mL de  $CHCl_3$  :

(Tr<sub>1</sub>) : 0,49 g ( $1.10^{-3}$  mol)  
NBS : 1,29 g (5 éq)

5 mL d'eau sont ajoutés au milieu réactionnel puis la phase organique est extraite au DCM. Elle est en suite séchée sur  $MgSO_4$ . Après évaporation du solvant, le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant: Ep/DCM (7/3)) pour produire 0,39 g d'un solide jaune pâle (Rdt=60%).

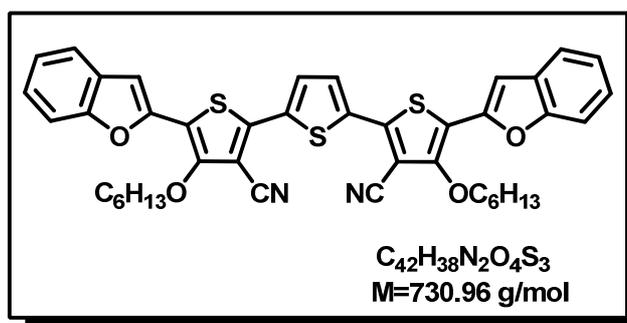
PF (DSC): 90 °C

RMN <sup>1</sup>H ( $CDCl_3$ ) : 7.53 (s, 2H, H<sub>ar</sub>), 4.25 (t, 4H, HOCH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J=6.6 Hz) 1.76-1.83 (m, 4H, HCH<sub>2</sub>), 1.48-1.53 (m, 4H, HCH<sub>2</sub>), 1.32-1.38 (m, 8H, HCH<sub>2</sub>), 0.88-0.94 (m, 6H, HCH<sub>3</sub>)

RMN <sup>13</sup>C ( $CDCl_3$ ) : 155.0, 142.6, 134.8, 127.8, 113.1, 102.3, 96.8, 75.2, 31.4, 29.8, 25.3, 22.5, 14.0

SM (MALDI-TOF) : m/z = 655.6 [M<sup>+</sup>]

Analyse élémentaire : Calculé : C (47.57), H (4.30), N (4.27), S (14.65), O (4.87)  
Trouvé : C (47.56), H (4.28), N (4.21), S (14.50)

BF-Tr<sub>1</sub>

Selon le protocole général du couplage de Stille par la méthode A dans 20 mL de Toluène :

## Annexe expérimentale

**(D6)** : 120 mg ( $1,8 \cdot 10^{-4}$  mol)  
**(C1)** : 103 mg (2 éq)  
 Pd(PΦ<sub>3</sub>)<sub>4</sub> : 10% molaire

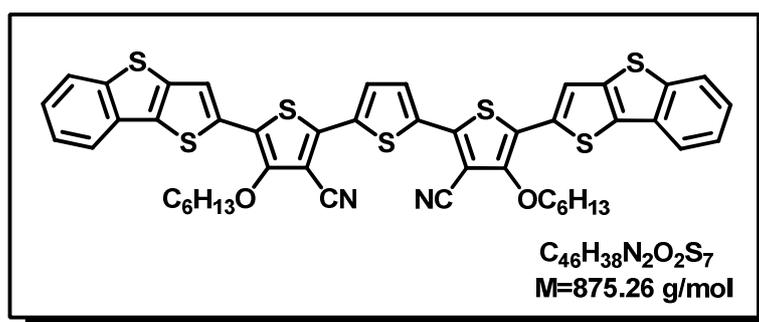
Le produit obtenu est précipité dans le méthanol et purifié sur chromatographie de gel de silice (éluant : EP/DCM (5/1)). 69 mg de solide pourpre sont obtenus (Rdt=52%)

PF (°C) : 170 °C

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 7.69 (s, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.61-7.58 (m, 4H, H<sub>BF</sub>), 7.33-7.29 (m, 4H, H<sub>BF</sub>), 7.15 (d, 2H, H<sub>BF</sub>, <sup>3</sup>J=0.9 Hz), 4.37 (t, 4H, H<sub>CH<sub>2</sub></sub>, <sup>3</sup>J=6.6 Hz), 1.95-1.88 (m, 4H, H<sub>CH<sub>2</sub></sub>), 1.37 (m, 12H, H<sub>CH<sub>2</sub></sub>), 0.93 (t, 6H, H<sub>CH<sub>3</sub></sub>)

SM (MALDI-TOF) : m/z = 729.9 [M<sup>+</sup>]  
 (HRMS): m/z<sub>cal</sub>= 753.1886 m/z<sub>mes</sub>= 753.1897 [M<sup>+</sup>+Na]

### BTT-Tr<sub>1</sub>



Selon le protocole général du couplage de Stille par la méthode A dans 20 mL de Toluène :

**(D6)**: 121 mg ( $1,8 \cdot 10^{-4}$  mol)  
**(C10)** : 130 mg (2 éq)  
 Pd(PΦ<sub>3</sub>)<sub>4</sub> : 10% molaire

Le produit obtenu est reprécipité plusieurs fois dans le méthanol. 87 mg d'un solide violet sont obtenus (Rdt=54%)

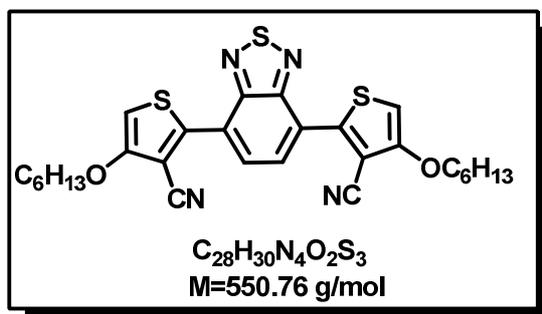
PF (DSC) : 204 °C

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 7.80-7.75 (m, 4H, H<sub>BTT</sub>), 7.58 (s, 2H, H<sub>BTT</sub>), 7.40-7.28 (m, 4H, H<sub>BTT</sub>), 7.38 (s, 2H, H<sub>ar</sub>), 4.31 (t, 4H, HOCH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J=6.9 Hz), 1.93 (m, 4H, H<sub>CH<sub>2</sub></sub>), 1.56 (m, 4H, H<sub>CH<sub>2</sub></sub>), 1.41-1.37 (m, 8H, H<sub>CH<sub>2</sub></sub>), 0.93 (t, 6H, H<sub>CH<sub>3</sub></sub>)

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 152.5, 142.8, 139.6, 137.9, 135.2, 135.0, 134.5, 132.3, 128.5, 127.7, 124.9, 123.9, 121.1, 121.0, 117.5, 114.1, 101.8, 75.3, 31.7, 30.2, 25.5, 22.7, 14.1

SM (MALDI-TOF) :  $m/z = 873.5 [M+]$   
 (HRMS):  $m/z_{cal} = 897.0871$   $m/z_{mes} = 897.0867 [M^{++}+Na]$

**2,2'-(benzothiadiazole)bis(4-(hexyloxy)thiophène-3-carbonitrile): Tr<sub>2</sub>**



Selon le protocole général du couplage de Stille par la méthode B dans 5 mL de DMF :

(BTD) : 0,3 g ( $2,2 \cdot 10^{-3}$  mol)  
 (D4b) : 0,93 g (2,5 éq)  
 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> : 10% molaire  
 CuI : 20% molaire  
 CsF : 0,67 g (4,4 éq)

Le produit obtenu est purifié sur chromatographie sur gel de silice (éluant : DCM/Ep (1/1) pour donner 0,55 g de solide jaune (Rdt=45%)

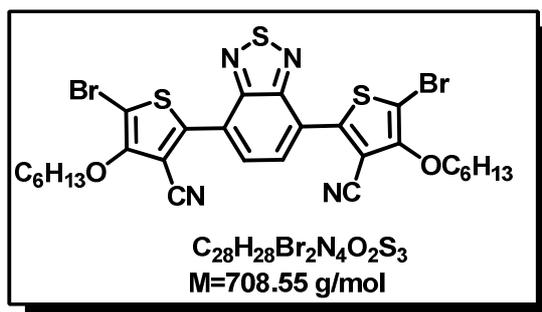
PF (DSC): 94 °C

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 8.36 (s, 2H, H<sub>BTD</sub>), 7.59 (s, 2H, H<sub>ar</sub>), 4.08 (t, 4H, HOCH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J=6.6 Hz), 1.90-1.85 (m, 4H, HCH<sub>2</sub>), 1.55-1.51 (m, 4H, HCH<sub>2</sub>), 1.40-1.34 (m, 8H, HCH<sub>2</sub>), 0.95-0.90 (m, 6H, HCH<sub>3</sub>)

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) : 158.3, 152.3, 144.6, 128.2, 125.4, 114.0, 102.0, 100.3, 71.2, 31.5, 28.9, 25.6, 22.6, 14.0

SM (MALDI-TOF) :  $m/z = 551.9 [M+]$

Analyse élémentaire : Calculé : C (61.06), H (5.49), N (10.17), S (17.47), O (5.81)  
 Trouvé : C (60.21), H (5.50), N (9.81), S (16.85)

**2,2'-(benzothiadiazole)bis(5-bromo-4-(hexyloxy)thiophène-3-carbonitrile): (D7)**

Selon le protocole général d'halogénéation des dérivés thiophéniques, dans 20 mL de  $CHCl_3$  :

(Tr<sub>2</sub>) : 0,55 g ( $9 \cdot 10^{-4}$  mol)  
NBS : 0,89 g (5 éq)

5 mL d'eau sont ajoutés au milieu réactionnel puis le produit est extrait au DCM. La phase organique est ensuite séchée sur  $MgSO_4$ . Après évaporation du solvant, le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant: Ep/DCM (7/3)) pour produire 0,65 g d'un solide jaune pâle (Rdt=91%).

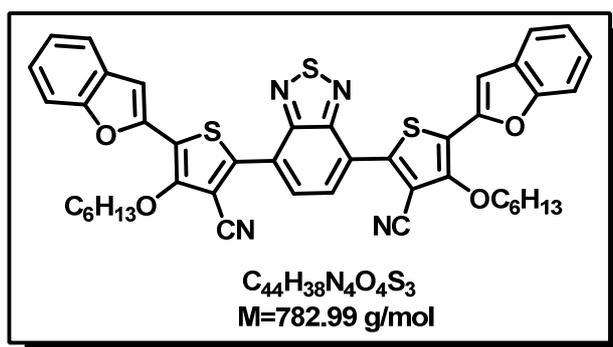
PF: 70-72 °C

RMN <sup>1</sup>H ( $CDCl_3$ ): 8.40 (s, 2H, H<sub>BTD</sub>), 4.29 (t, 4H, HOCH<sub>2</sub>, J=6.6 Hz), 1.86-1.79 (m, 4H, HCH<sub>2</sub>), 1.51-1.56 (m, 4H, HCH<sub>2</sub>), 1.34-1.40 (m, 8H, HCH<sub>2</sub>), 0.89-0.94 (m, 6H, HCH<sub>3</sub>)

RMN <sup>13</sup>C ( $CDCl_3$ ): 155.4, 151.6, 143.6, 127.3, 124.6, 113.5, 104.1, 101.5, 75.3, 31.4, 29.9, 25.3, 22.5, 14.0

SM (MALDI-TOF) : m/z = 708.5 [M<sup>+</sup>]

Analyse élémentaire : Calculé : C (47.46), H (3.98), N (7.91), S (13.58), O (4.52)  
Trouvé : C (47.23), H (4.02), N (7.71), S (13.10)

BF-Tr<sub>2</sub>

Selon le protocole général du couplage de Stille par la méthode A dans 10 mL de Toluène :

(D7) : 150 mg ( $2.1 \cdot 10^{-4}$  mol)

(C1) : 131 mg (2,2 éq)

Pd(PΦ<sub>3</sub>)<sub>4</sub> : 5% molaire

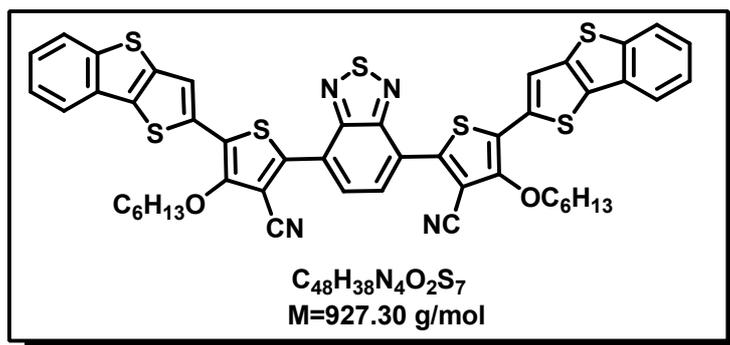
Le produit obtenu est précipité puis lavé plusieurs fois au méthanol. 79 mg d'un solide bleu sont obtenus (Rdt=48%)

PF (DSC) : 142 °C

RMN 1H (CDCl<sub>3</sub>): 8.42 (s, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.55-7.48 (m, 4H, H<sub>BF</sub>), 7.33-7.24 (m, 4H, H<sub>BF</sub>), 7.11(d, 2H, H<sub>BF</sub>, <sup>3</sup>J=0.6 Hz), 4.36 (t, 4H, HOCH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J=6.6 Hz), 1.97-1.88 (m, 4H, HCH<sub>2</sub>), 1.52 (m, 4H, HCH<sub>2</sub>), 1.42-1.36 (m, 8H, HCH<sub>2</sub>), 0.94 (t, 6H, HCH<sub>3</sub>)

RMN 13C (CDCl<sub>3</sub>): 154.6, 154.1, 152.0, 147.5, 142.2, 128.9, 127.5, 125.2, 124.9, 123.5, 121.3, 120.6, 114.6, 111.2, 104.8, 104.3, 75.0, 31.6, 30.3, 25.5, 22.6, 14.1

SM (MALDI-TOF) : m/z = 782.1 [M<sup>+</sup>]  
 (HRMS): m/z<sub>cal</sub>= 805.1947 m/z<sub>mes</sub>= 805.1941 [M<sup>+</sup>]

BTT-Tr<sub>2</sub>

Selon le protocole général du couplage de Stille par la méthode A dans 10 mL de Toluène :

(D7): 150 mg ( $2.1 \cdot 10^{-4}$  mol)  
 (C10) : 75 mg (2,2 éq)  
 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> : 5% molaire

Le produit obtenu est précipité dans le méthanol et purifié sue chromatographie de gel de silice (éluant : EP/DCM (5/1)). 82 mg de solide bleu sont obtenus (Rdt=42%)

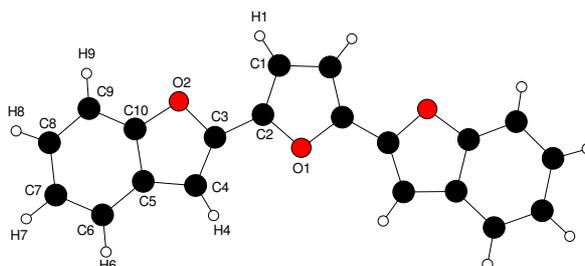
RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 8.49 (s, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.87-7.87 (m, 4H, H<sub>BTT</sub>), 7.62 (s, 2H, H<sub>BTT</sub>), 7.44-7.36 (m, 4H, H<sub>BTT</sub>), 4.38 (t, 4H, HOCH<sub>2</sub>, J=6.9 Hz), 1.99 (m, 4H, H<sub>CH<sub>2</sub></sub>), 1.60 (m, 4H, H<sub>CH<sub>2</sub></sub>), 1.41-1.25 (m, 8H, H<sub>CH<sub>2</sub></sub>), 0.94 (t, 6H, H<sub>CH<sub>3</sub></sub>)

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 153.1, 151.6, 142.5, 140.6, 137.7, 135.2, 134.5, 132.1, 127.1, 125.2, 124.7, 123.4, 120.8, 120.7, 117.6, 117.5, 114.3, 104.1, 75.3, 31.4, 30.0, 25.3, 22.5, 13.9

SM (MALDI-TOF) : m/z = 925.9 [M<sup>+</sup>]  
 (HRMS): m/z<sub>cal</sub>= 949.0932 m/z<sub>mes</sub>= 949.0929 [M<sup>+</sup>+Na]

## Données cristallographiques de BF-F

Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>
Formula weight	300.30
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, P c c n
Unit cell dimensions	a = 24.971(3) Å    alpha = 90 deg. b = 4.8844(3) Å    beta = 90 deg. c = 11.7510(10) Å    gamma = 90 deg.
Volume	1433.3(2) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.392 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.093 mm <sup>-1</sup>
F(000)	624
Crystal size	0.29 x 0.22 x 0.04 mm
Theta range for data collection	4.25 to 27.53 deg.
Limiting indices	-32 ≤ h ≤ 27, -6 ≤ k ≤ 4, -14 ≤ l ≤ 11
Reflections collected / unique	8209 / 1613 [R(int) = 0.0473]
Completeness to theta = 27.53	97.2 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.996 and 0.752
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	1613 / 0 / 129
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.093
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0525, wR2 = 0.0880 [910 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.1172, wR2 = 0.1055
Largest diff. peak and hole	0.121 and -0.175 e.Å <sup>-3</sup>



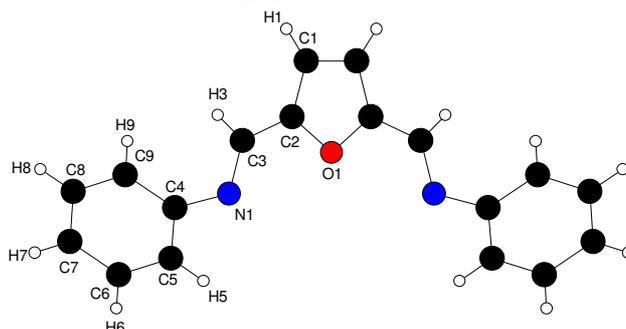
Bond lengths [Å]		Bond angles [deg]	
C(1)-C(2)	1.347(3)	C(2)-C(1)-C(1)#1	106.85(11)
C(1)-C(1)#1	1.412(4)	C(2)-C(1)-H(1)	126.1(11)
C(1)-H(1)	0.937(18)	C(1)#1-C(1)-H(1)	127.0(11)
C(2)-O(1)	1.3736(19)	C(1)-C(2)-O(1)	110.21(17)
C(2)-C(3)	1.432(2)	C(1)-C(2)-C(3)	132.69(17)
C(3)-C(4)	1.342(2)	O(1)-C(2)-C(3)	117.10(15)
C(3)-O(2)	1.3815(19)	C(4)-C(3)-O(2)	111.30(16)
C(4)-C(5)	1.434(2)	C(4)-C(3)-C(2)	135.33(17)
C(4)-H(4)	0.939(17)	O(2)-C(3)-C(2)	113.33(15)
C(5)-C(10)	1.386(2)	C(3)-C(4)-C(5)	107.07(16)
C(5)-C(6)	1.390(3)	C(3)-C(4)-H(4)	125.3(11)
C(6)-C(7)	1.379(3)	C(5)-C(4)-H(4)	127.6(11)
C(6)-H(6)	0.97(2)	C(10)-C(5)-C(6)	117.97(17)
C(7)-C(8)	1.383(3)	C(10)-C(5)-C(4)	105.43(16)
C(7)-H(7)	0.997(19)	C(6)-C(5)-C(4)	136.60(17)
C(8)-C(9)	1.374(3)	C(7)-C(6)-C(5)	118.91(19)
C(8)-H(8)	0.97(2)	C(7)-C(6)-H(6)	119.6(11)
C(9)-C(10)	1.373(2)	C(5)-C(6)-H(6)	121.5(12)
C(9)-H(9)	0.917(19)	C(6)-C(7)-C(8)	121.2(2)
C(10)-O(2)	1.373(2)	C(6)-C(7)-H(7)	119.6(11)
O(1)-C(2)#1	1.3736(19)	C(8)-C(7)-H(7)	119.2(11)
		C(9)-C(8)-C(7)	121.1(2)
		C(9)-C(8)-H(8)	121.1(11)
		C(7)-C(8)-H(8)	117.8(11)
		C(10)-C(9)-C(8)	116.7(2)
		C(10)-C(9)-H(9)	119.0(12)
		C(8)-C(9)-H(9)	124.3(12)
		C(9)-C(10)-O(2)	125.49(16)
		C(9)-C(10)-C(5)	124.07(18)
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+1/2, -y+1/2, z			

Annexe expérimentale

	O(2)-C(10)-C(5)	110.43(15)
	C(2)-O(1)-C(2)#1	105.89(19)
	C(10)-O(2)-C(3)	105.77(13)

## Données cristallographiques de N1

Empirical formula	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O
Formula weight	274.31
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, C 2/c
Unit cell dimensions	a = 31.930(8) Å    alpha = 90 deg. b = 6.041(2) Å    beta = 97.04(1) deg. c = 7.424(1) Å    gamma = 90 deg.
Volume	1421.2(6) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.282 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.081 mm <sup>-1</sup>
F(000)	576
Crystal size	0.26 x 0.20 x 0.03 mm
Theta range for data collection	3.43 to 28.05 deg.
Limiting indices	-42 ≤ h ≤ 39, -7 ≤ k ≤ 7, -9 ≤ l ≤ 9
Reflections collected / unique	7548 / 1644 [R(int) = 0.0766]
Completeness to theta = 28.05	95.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.998 and 0.553
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	1644 / 0 / 96
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.112
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0589, wR2 = 0.1010 [971 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.1313, wR2 = 0.1222
Largest diff. peak and hole	0.154 and -0.212 e.Å <sup>-3</sup>



Bond lengths [Å]		Bond angles [deg]	
C(1)-C(2)	1.356(3)	C(2)-C(1)-C(1)#1	106.64(12)
C(1)-C(1)#1	1.402(4)	C(2)-C(1)-H(1)	126.7
C(1)-H(1)	0.9300	C(1)#1-C(1)-H(1)	126.7
C(2)-O(1)	1.371(2)	C(1)-C(2)-O(1)	110.78(17)
C(2)-C(3)	1.442(3)	C(1)-C(2)-C(3)	129.23(18)
C(3)-N(1)	1.274(3)	O(1)-C(2)-C(3)	119.90(17)
C(3)-H(3)	0.9300	N(1)-C(3)-C(2)	125.72(18)
C(4)-C(5)	1.393(3)	N(1)-C(3)-H(3)	117.1
C(4)-C(9)	1.395(3)	C(2)-C(3)-H(3)	117.1
C(4)-N(1)	1.425(2)	C(5)-C(4)-C(9)	118.92(19)
C(5)-C(6)	1.379(3)	C(5)-C(4)-N(1)	118.52(18)
C(5)-H(5)	0.9300	C(9)-C(4)-N(1)	122.48(18)
C(6)-C(7)	1.383(3)	C(6)-C(5)-C(4)	120.4(2)
C(6)-H(6)	0.9300	C(6)-C(5)-H(5)	119.8
C(7)-C(8)	1.379(3)	C(4)-C(5)-H(5)	119.8
C(7)-H(7)	0.9300	C(5)-C(6)-C(7)	120.1(2)
C(8)-C(9)	1.382(3)	C(5)-C(6)-H(6)	120.0
C(8)-H(8)	0.9300	C(7)-C(6)-H(6)	120.0
C(9)-H(9)	0.9300	C(8)-C(7)-C(6)	120.2(2)
O(1)-C(2)#1	1.371(2)	C(8)-C(7)-H(7)	119.9
		C(6)-C(7)-H(7)	119.9
		C(7)-C(8)-C(9)	120.0(2)
		C(7)-C(8)-H(8)	120.0
		C(9)-C(8)-H(8)	120.0
		C(8)-C(9)-C(4)	120.4(2)
		C(8)-C(9)-H(9)	119.8

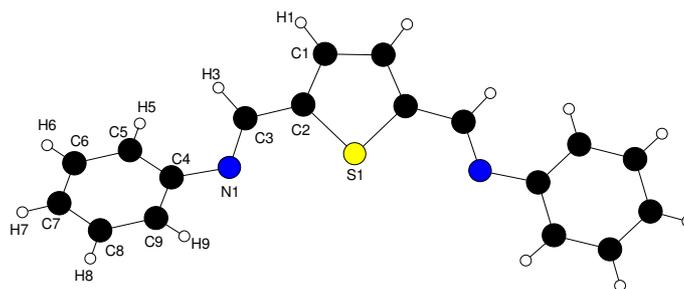
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+1,y,-z+3/2

Annexe expérimentale

	C(4)-C(9)-H(9)	119.8
	C(3)-N(1)-C(4)	116.98(17)
	C(2)#1-O(1)-C(2)	105.2(2)

## Données cristallographiques de N1'

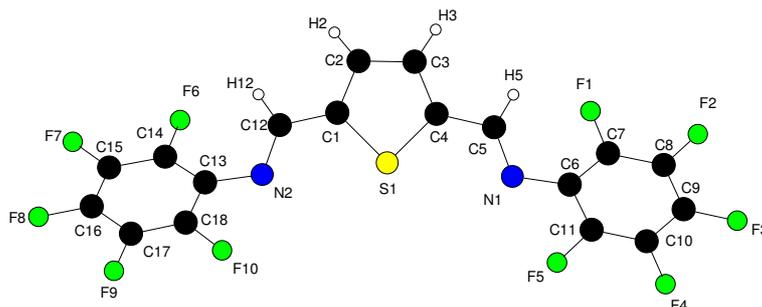
Empirical formula	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> S
Formula weight	290.37
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, C 1 2/c 1
Unit cell dimensions	a = 33.668(6) Å    alpha = 90 deg. b = 5.995(1) Å    beta = 99.01(2) deg. c = 7.4708(8) Å    gamma = 90 deg.
Volume	1489.3(4) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.295 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.211 mm <sup>-1</sup>
F(000)	608
Crystal size	0.42 x 0.10 x 0.07 mm
Theta range for data collection	4.48 to 28.07 deg.
Limiting indices	-44<=h<=44, -7<=k<=7, -9<=l<=8
Reflections collected / unique	14945 / 1773 [R(int) = 0.0667]
Completeness to theta = 28.07	98.0 %
Absorption correction	Gaussian
Max. and min. transmission	0.9862 and 0.9401
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	1773 / 0 / 124
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.113
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0457, wR2 = 0.0861 [1317 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.0737, wR2 = 0.0978
Largest diff. peak and hole	0.195 and -0.251 e.Å <sup>-3</sup>



Bond lengths [Å]		Bond angles [deg]	
C(1)-C(2)	1.367(3)	C(2)-C(1)-C(1)#1	112.69(11)
C(1)-C(1)#1	1.399(4)	C(2)-C(1)-H(1)	120.3(13)
C(1)-H(1)	0.96(2)	C(1)#1-C(1)-H(1)	127.0(13)
C(2)-C(3)	1.444(3)	C(1)-C(2)-C(3)	127.35(17)
C(2)-S(1)	1.7166(17)	C(1)-C(2)-S(1)	111.71(14)
C(3)-N(1)	1.274(2)	C(3)-C(2)-S(1)	120.93(13)
C(3)-H(3)	0.98(2)	N(1)-C(3)-C(2)	122.30(17)
C(4)-C(9)	1.389(3)	N(1)-C(3)-H(3)	120.7(11)
C(4)-C(5)	1.394(3)	C(2)-C(3)-H(3)	117.0(11)
C(4)-N(1)	1.416(2)	C(9)-C(4)-C(5)	118.88(17)
C(5)-C(6)	1.380(3)	C(9)-C(4)-N(1)	117.67(17)
C(5)-H(5)	0.94(2)	C(5)-C(4)-N(1)	123.40(16)
C(6)-C(7)	1.377(3)	C(6)-C(5)-C(4)	120.37(19)
C(6)-H(6)	0.93(2)	C(6)-C(5)-H(5)	119.8(12)
C(7)-C(8)	1.379(3)	C(4)-C(5)-H(5)	119.8(12)
C(7)-H(7)	0.92(2)	C(7)-C(6)-C(5)	120.4(2)
C(8)-C(9)	1.382(3)	C(7)-C(6)-H(6)	120.0(13)
C(8)-H(8)	0.94(2)	C(5)-C(6)-H(6)	119.5(13)
C(9)-H(9)	0.94(2)	C(6)-C(7)-C(8)	119.6(2)
S(1)-C(2)#1	1.7166(17)	C(6)-C(7)-H(7)	120.0(14)
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+1,y,-z+3/2		C(8)-C(7)-H(7)	120.4(14)
		C(7)-C(8)-C(9)	120.6(2)
		C(7)-C(8)-H(8)	120.3(13)
		C(9)-C(8)-H(8)	119.1(13)
		C(8)-C(9)-C(4)	120.1(2)
		C(8)-C(9)-H(9)	121.5(13)
		C(4)-C(9)-H(9)	118.3(13)
		C(3)-N(1)-C(4)	118.69(16)
		C(2)#1-S(1)-C(2)	91.21(12)

## Données cristallographiques de N1F'

Empirical formula	C18 H4 F10 N2 S
Formula weight	470.29
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, C 1 c 1
Unit cell dimensions	a = 34.915(4) Å    alpha = 90 deg. b = 4.2860(2) Å    beta = 100.39(1) deg. c = 11.5818(8) Å    gamma = 90 deg.
Volume	1704.7(2) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.832 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.304 mm <sup>-1</sup>
F(000)	928
Crystal size	0.77 x 0.77 x 0.04 mm
Theta range for data collection	3.56 to 25.76 deg.
Limiting indices	-42<=h<=42, -5<=k<=5, -14<=l<=14
Reflections collected / unique	6090 / 3025 [R(int) = 0.0461]
Completeness to theta = 25.76	98.5 % Absorption correction
Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9881 and 0.6486
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3025 / 2 / 296
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.000
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0526, wR2 = 0.1369 [2553 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.0614, wR2 = 0.1435
Absolute structure parameter	0.19(13)
Largest diff. peak and hole	0.193 and -0.186 e.Å <sup>-3</sup>



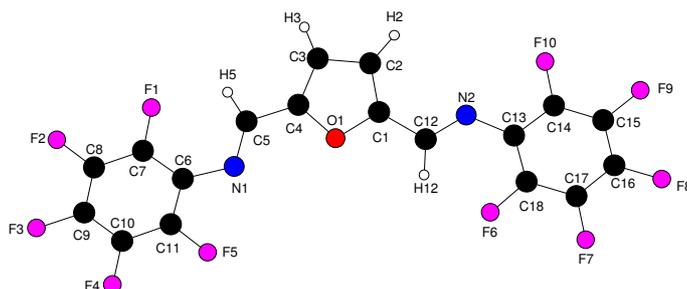
Bond lengths [Å]		Bond angles [deg]	
C(1)-C(2) 1.372(7)	C(10)-F(4) 1.346(5)	C(2)-C(1)-S(1) 111.8(4)	C(11)-C(10)-C(9) 121.1(4)
C(1)-C(12) 1.449(7)	C(10)-C(11) 1.360(7)	C(12)-C(1)-S(1) 122.8(3)	F(5)-C(11)-C(10) 119.1(4)
C(1)-S(1) 1.719(4)	C(11)-F(5) 1.343(6)	C(1)-C(2)-C(3) 112.7(4)	F(5)-C(11)-C(6) 118.6(4)
C(2)-C(3) 1.385(8)	C(12)-N(2) 1.280(6)	C(1)-C(2)-H(2) 116(4)	C(10)-C(11)-C(6) 122.3(4)
C(2)-H(2) 0.92(7)	C(12)-H(12) 0.91(7)	C(3)-C(2)-H(2) 132(4)	N(2)-C(12)-C(1) 122.2(4)
C(3)-C(4) 1.370(7)	C(13)-C(14) 1.377(6)	C(4)-C(3)-C(2) 112.9(5)	N(2)-C(12)-H(12) 125(4)
C(3)-H(3) 0.95(7)	C(13)-C(18) 1.403(6)	C(4)-C(3)-H(3) 124(4)	C(1)-C(12)-H(12) 112(4)
C(4)-C(5) 1.445(7)	C(13)-N(2) 1.406(6)	C(2)-C(3)-H(3) 124(4)	C(14)-C(13)-C(18) 115.5(4)
C(4)-S(1) 1.719(5)	C(14)-F(6) 1.348(5)	C(3)-C(4)-C(5) 125.5(4)	C(14)-C(13)-N(2) 125.1(4)
C(5)-N(1) 1.275(6)	C(14)-C(15) 1.383(6)	C(3)-C(4)-S(1) 111.8(4)	C(18)-C(13)-N(2) 119.2(4)
C(5)-H(5) 0.92(7)	C(15)-F(7) 1.325(5)	C(5)-C(4)-S(1) 122.6(4)	F(6)-C(14)-C(13) 119.6(4)
C(6)-C(7) 1.390(6)	C(15)-C(16) 1.380(7)	N(1)-C(5)-C(4) 122.6(4)	F(6)-C(14)-C(15) 116.9(4)
C(6)-C(11) 1.401(6)	C(16)-F(8) 1.325(6)	N(1)-C(5)-H(5) 129(4)	C(13)-C(14)-C(15) 123.5(4)
C(6)-N(1) 1.404(6)	C(16)-C(17) 1.387(8)	C(4)-C(5)-H(5) 108(4)	F(7)-C(15)-C(16) 120.1(4)
C(7)-F(1) 1.343(5)	C(17)-F(9) 1.341(5)	C(7)-C(6)-C(11) 115.1(4)	F(7)-C(15)-C(14) 120.7(4)
C(7)-C(8) 1.378(6)	C(17)-C(18) 1.358(7)	C(7)-C(6)-N(1) 124.2(4)	C(16)-C(15)-C(14) 119.3(4)
C(8)-F(2) 1.326(6)	C(18)-F(10) 1.344(5)	C(11)-C(6)-N(1) 120.4(4)	F(8)-C(16)-C(15) 121.1(5)
C(8)-C(9) 1.378(7)		F(1)-C(7)-C(8) 117.3(4)	F(8)-C(16)-C(17) 120.3(5)
C(9)-F(3) 1.329(6)		F(1)-C(7)-C(6) 119.4(4)	C(15)-C(16)-C(17) 118.6(4)
C(9)-C(10) 1.377(8)		C(8)-C(7)-C(6) 123.2(4)	F(9)-C(17)-C(18) 120.4(5)
		F(2)-C(8)-C(7) 120.0(4)	F(9)-C(17)-C(16) 118.6(5)
		F(2)-C(8)-C(9) 120.4(4)	C(18)-C(17)-C(16) 121.0(4)
		C(7)-C(8)-C(9) 119.6(4)	F(10)-C(18)-C(17) 118.6(4)
		F(3)-C(9)-C(10) 120.5(5)	F(10)-C(18)-C(13) 119.3(4)

Annexe expérimentale

		F(3)-C(9)-C(8) 120.9(5) C(10)-C(9)-C(8) 118.6(4) F(4)-C(10)-C(11) 119.6(5) F(4)-C(10)-C(9) 119.2(5)	C(17)-C(18)-C(13)122.1(4) C(5)-N(1)-C(6) 118.2(4) C(12)-N(2)-C(13) 117.7(4) C(4)-S(1)-C(1) 90.8(2)
--	--	--	---

## Données cristallographiques de N1F

Empirical formula	C <sub>18</sub> H <sub>4</sub> F <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O
Formula weight	454.23
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P 1
Unit cell dimensions	a = 4.7787(2) Å    alpha = 78.371(3) deg. b = 6.5029(4) Å    beta = 83.747(3) deg. c = 13.9073(5) Å    gamma = 87.099(4) deg.
Volume	420.60(3) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	1, 1.793 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.189 mm <sup>-1</sup>
F(000)	224
Crystal size	0.29 x 0.16 x 0.08 mm
Theta range	3.01 to 27.96 deg.
Limiting indices	-6 <= h <= 6, -8 <= k <= 8, -18 <= l <= 16
Reflections collected/unique	13816 / 3764 [R(int) = 0.0838]
Completeness to theta =	27.96 100.0 %
Absorption correction	Gaussian
Max. and min. transmission	0.9857 and 0.9491
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3764 / 3 / 297
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.049
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0568, wR2 = 0.1470[2735 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.0872, wR2 = 0.1655
Absolute structure parameter	0.1(2)
Extinction coefficient	0.067(15)
Largest diff. peak and hole	0.401 and -0.323 e.Å <sup>-3</sup>



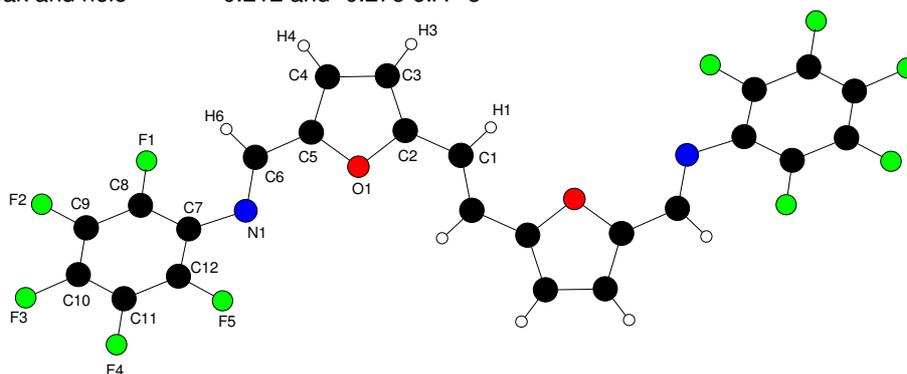
Bond lengths [Å]				Bond angles [deg]			
C(1)-C(2)	1.342(6)	C(9)-C(10)	1.358(7)	C(2)-C(1)-O(1)	110.9(3)	F(4)-C(10)-C(11)	120.1(4)
C(1)-O(1)	1.357(4)	C(10)-F(4)	1.333(6)	C(2)-C(1)-C(12)	131.3(3)	C(9)-C(10)-C(11)	119.5(4)
C(1)-C(12)	1.455(5)	C(10)-C(11)	1.380(6)	O(1)-C(1)-C(12)	117.8(3)	F(5)-C(11)-C(6)	119.1(3)
C(2)-C(3)	1.406(5)	C(11)-F(5)	1.339(5)	C(1)-C(2)-C(3)	106.0(3)	F(5)-C(11)-C(10)	118.4(4)
C(2)-H(2)	0.99(5)	C(12)-N(2)	1.265(4)	C(1)-C(2)-H(2)	129(3)	C(6)-C(11)-C(10)	122.4(3)
C(3)-C(4)	1.351(6)	C(12)-H(12)	0.98(4)	C(3)-C(2)-H(2)	125(3)	N(2)-C(12)-C(1)	117.4(3)
C(3)-H(3)	0.91(5)	C(13)-C(14)	1.387(5)	C(4)-C(3)-C(2)	106.8(4)	N(2)-C(12)-H(12)	124(2)
C(4)-O(1)	1.353(4)	C(13)-C(18)	1.394(6)	C(4)-C(3)-H(3)	134(3)	C(1)-C(12)-H(12)	119(2)
C(4)-C(5)	1.452(4)	C(13)-N(2)	1.397(4)	C(2)-C(3)-H(3)	118(3)	C(14)-C(13)-C(18)	116.0(3)
C(5)-N(1)	1.260(5)	C(14)-F(10)	1.329(6)	C(3)-C(4)-O(1)	110.1(3)	C(14)-C(13)-N(2)	116.4(4)
C(5)-H(5)	0.94(4)	C(14)-C(15)	1.378(6)	C(3)-C(4)-C(5)	129.6(3)	C(18)-C(13)-N(2)	127.5(3)
C(6)-C(11)	1.379(5)	C(15)-F(9)	1.334(5)	O(1)-C(4)-C(5)	120.3(3)	F(10)-C(14)-C(15)	118.1(4)
C(6)-C(7)	1.394(5)	C(15)-C(16)	1.371(8)	N(1)-C(5)-C(4)	122.4(3)	F(10)-C(14)-C(13)	119.6(3)
C(6)-N(1)	1.415(4)	C(16)-F(8)	1.327(5)	N(1)-C(5)-H(5)	132(2)	C(15)-C(14)-C(13)	122.3(4)
C(7)-F(1)	1.335(5)	C(16)-C(17)	1.364(7)	C(4)-C(5)-H(5)	106(2)	F(9)-C(15)-C(16)	119.3(4)
C(7)-C(8)	1.382(5)	C(17)-F(7)	1.327(6)	C(11)-C(6)-C(7)	116.5(3)	F(9)-C(15)-C(14)	120.3(5)
C(8)-F(2)	1.335(5)	C(17)-C(18)	1.397(5)	C(11)-C(6)-N(1)	117.4(3)	C(16)-C(15)-C(14)	120.4(4)
C(8)-C(9)	1.371(7)	C(18)-F(6)	1.337(5)	C(7)-C(6)-N(1)	126.0(3)	F(8)-C(16)-C(17)	119.9(5)
C(9)-F(3)	1.342(4)			F(1)-C(7)-C(8)	118.1(4)	F(8)-C(16)-C(15)	120.6(5)
				F(1)-C(7)-C(6)	120.4(3)	C(17)-C(16)-C(15)	119.5(3)
				C(8)-C(7)-C(6)	121.4(4)	F(7)-C(17)-C(16)	121.3(4)
				F(2)-C(8)-C(9)	120.6(4)	F(7)-C(17)-C(18)	118.7(4)
				F(2)-C(8)-C(7)	119.7(4)	C(16)-C(17)-C(18)	120.0(4)
				C(9)-C(8)-C(7)	119.7(4)	F(6)-C(18)-C(13)	119.7(3)
				F(3)-C(9)-C(10)	120.7(4)	F(6)-C(18)-C(17)	118.3(4)

Annexe expérimentale

		F(3)-C(9)-C(8) 119.0(4) C(10)-C(9)-C(8) 120.3(3) F(4)-C(10)-C(9) 120.3(4)	C(13)-C(18)-C(17) 121.8(4) C(5)-N(1)-C(6) 118.0(3) C(12)-N(2)-C(13) 124.8(3) C(4)-O(1)-C(1) 106.2(3)
--	--	---	---

## Données cristallographiques de N2F

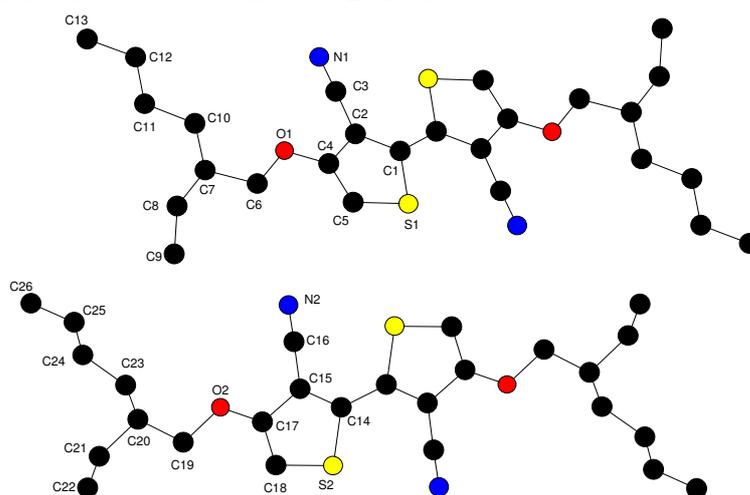
Empirical formula	C <sub>24</sub> H <sub>8</sub> F <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Formula weight	546.32
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 2 <sub>1</sub> /c
Unit cell dimensions	a = 6.4323(9) Å    alpha = 90 deg. b = 7.278(1) Å    beta = 93.06(1) deg. c = 22.578(4) Å    gamma = 90 deg.
Volume	1055.5(3) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.719 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.171 mm <sup>-1</sup>
F(000)	544
Crystal size	0.19 x 0.16 x 0.05 mm
Theta range for data collection	3.61 to 29.00 deg.
Limiting indices	-8<=h<=8, -9<=k<=8, -30<=l<=30
Reflections collected / unique	19128 / 2630 [R(int) = 0.0991]
Completeness to theta = 26.00	98.4 %
Absorption correction	Gaussian
Max. and min. transmission	0.9918 and 0.9722
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2630 / 0 / 188
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.061
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0554, wR2 = 0.1056 [1397 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.1308, wR2 = 0.1339
Largest diff. peak and hole	0.212 and -0.275 e.Å <sup>-3</sup>



Bond lengths [Å]		Bond angles [deg]	
C(1)-C(1)#1	1.323(5)	C(1)#1-C(1)-C(2)	126.0(3)
C(1)-C(2)	1.435(3)	C(1)#1-C(1)-H(1)	121.6(15)
C(1)-H(1)	0.95(3)	C(2)-C(1)-H(1)	112.4(15)
C(2)-C(3)	1.350(4)	C(3)-C(2)-O(1)	109.5(2)
C(2)-O(1)	1.379(3)	C(3)-C(2)-C(1)	132.4(2)
C(3)-C(4)	1.396(4)	O(1)-C(2)-C(1)	118.0(2)
C(3)-H(3)	0.93(3)	C(2)-C(3)-C(4)	107.5(2)
C(4)-C(5)	1.352(3)	C(2)-C(3)-H(3)	124.4(16)
C(4)-H(4)	0.92(3)	C(4)-C(3)-H(3)	128.0(16)
C(5)-O(1)	1.374(3)	C(5)-C(4)-C(3)	107.0(2)
C(5)-C(6)	1.437(3)	C(5)-C(4)-H(4)	126.0(16)
C(6)-N(1)	1.270(3)	C(3)-C(4)-H(4)	126.9(16)
C(6)-H(6)	0.96(2)	C(4)-C(5)-O(1)	109.9(2)
C(7)-C(12)	1.384(3)	C(4)-C(5)-C(6)	130.0(2)
C(7)-C(8)	1.389(3)	O(1)-C(5)-C(6)	120.0(2)
C(7)-N(1)	1.407(3)	N(1)-C(6)-C(5)	123.8(2)
C(8)-F(1)	1.340(3)	N(1)-C(6)-H(6)	123.6(14)
C(8)-C(9)	1.375(3)	C(5)-C(6)-H(6)	112.4(14)
C(9)-F(2)	1.338(3)	C(12)-C(7)-C(8)	115.7(2)
C(9)-C(10)	1.359(4)	C(12)-C(7)-N(1)	119.1(2)
C(10)-F(3)	1.342(3)	C(8)-C(7)-N(1)	125.1(2)
C(10)-C(11)	1.360(4)		
C(11)-F(4)	1.346(3)		
C(11)-C(12)	1.379(3)		
C(12)-F(5)	1.342(3)		
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+2,-y,-z+1		F(1)-C(8)-C(9)	117.5(2)
		F(1)-C(8)-C(7)	119.9(2)
		C(9)-C(8)-C(7)	122.5(2)
		F(2)-C(9)-C(10)	120.5(2)
		F(2)-C(9)-C(8)	119.7(2)
		C(10)-C(9)-C(8)	119.7(2)
		F(3)-C(10)-C(9)	120.5(3)
		F(3)-C(10)-C(11)	119.6(3)
		C(9)-C(10)-C(11)	119.9(2)
		F(4)-C(11)-C(10)	120.5(2)
		F(4)-C(11)-C(12)	119.4(2)
		C(10)-C(11)-C(12)	120.0(2)
		F(5)-C(12)-C(11)	118.7(2)
		N(1)-C(6)-C(5)	119.2(2)
		C(11)-C(12)-C(7)	122.1(2)
		C(6)-N(1)-C(7)	117.42(18)
		C(5)-O(1)-C(2)	106.01(17)

## Données cristallographiques de Di

Empirical formula	C <sub>26</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
Formula weight	472.69
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 5.046(2) Å    alpha = 77.02(3) deg. b = 14.874(5) Å    beta = 83.19(3) deg. c = 18.545(7) Å    gamma = 82.81(3) deg.
Volume	1339.7(9) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.172 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.222 mm <sup>-1</sup>
F(000)	508
Crystal size	0.13 x 0.12 x 0.02 mm
Theta range for data collection	2.40 to 26.00 deg.
Limiting indices	-6 ≤ h ≤ 6, -18 ≤ k ≤ 18, -22 ≤ l ≤ 22
Reflections collected / unique	19910 / 5226 [R(int) = 0.1188]
Completeness to theta = 26.00	99.1 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.996 and 0.756
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5226 / 0 / 293
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.021
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0911, wR2 = 0.1976
R indices (all data)	R1 = 0.1895, wR2 = 0.2460
Largest diff. peak and hole	0.741 and -0.302 e.Å <sup>-3</sup>



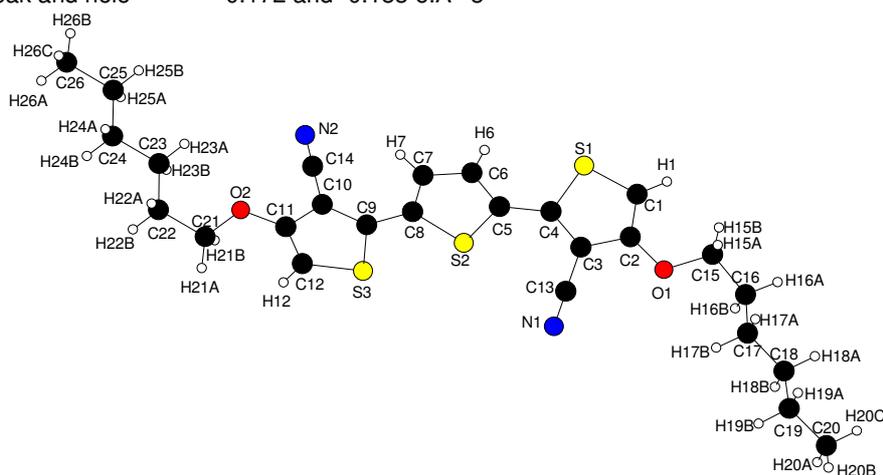
Bond lengths [Å]		Bond angles [deg]	
C(1)-C(2) 1.385(6)	C(15)-C(17) 1.420(7)	C(2)-C(1)-C(1)#1 129.7(5)	C(14)#2-C(14)-S(2) 121.4(6)
C(1)-C(1) 1.434(8)	C(15)-C(16) 1.436(8)	C(2)-C(1)-S(1) 108.8(3)	C(14)-C(15)-C(17) 113.4(5)
C(1)-S(1) 1.724(4)	C(16)-N(2) 1.137(7)	C(1)#1-C(1)-S(1) 121.5(5)	C(14)-C(15)-C(16) 125.9(5)
C(2)-C(3) 1.412(7)	C(17)-O(2) 1.335(7)	C(1)-C(2)-C(3) 125.3(4)	C(17)-C(15)-C(16) 120.6(5)
C(2)-C(4) 1.427(6)	C(17)-C(18) 1.363(8)	C(1)-C(2)-C(4) 113.7(4)	N(2)-C(16)-C(15) 178.6(7)
C(3)-N(1) 1.152(6)	C(18)-S(2) 1.690(6)	C(3)-C(2)-C(4) 121.0(4)	O(2)-C(17)-C(18) 129.6(5)
C(4)-C(5) 1.337(7)	C(19)-O(2) 1.443(7)	N(1)-C(3)-C(2) 178.7(6)	O(2)-C(17)-C(15) 118.4(5)
C(4)-O(1) 1.347(6)	C(19)-C(20) 1.443(9)	C(5)-C(4)-O(1) 129.5(4)	C(18)-C(17)-C(15) 112.0(5)
C(5)-S(1) 1.701(5)	C(20)-C(23) 1.490(10)	C(5)-C(4)-C(2) 111.9(4)	C(17)-C(18)-S(2) 111.7(4)
C(6)-O(1) 1.435(5)	C(20)-C(21) 1.550(10)	O(1)-C(4)-C(2) 118.5(4)	O(2)-C(19)-C(20) 109.3(6)
C(6)-C(7) 1.508(8)	C(21)-C(22) 1.449(12)	C(4)-C(5)-S(1) 112.6(4)	C(19)-C(20)-C(23) 114.3(6)
C(7)-C(10) 1.408(9)	C(23)-C(24) 1.496(12)	O(1)-C(6)-C(7) 110.3(4)	C(19)-C(20)-C(21) 109.8(7)
C(7)-C(8) 1.533(8)	C(24)-C(25) 1.520(16)	C(10)-C(7)-C(6) 116.0(6)	C(23)-C(20)-C(21) 115.7(7)
C(8)-C(9) 1.518(12)	C(25)-C(26) 1.33(3)	C(10)-C(7)-C(8) 113.4(6)	C(22)-C(21)-C(20) 114.9(8)
C(10)-C(11) 1.555(10)		C(6)-C(7)-C(8) 109.1(5)	C(20)-C(23)-C(24) 117.3(8)
C(11)-C(12) 1.438(12)	Symmetry transformations	C(9)-C(8)-C(7) 113.3(7)	C(23)-C(24)-C(25) 111.6(10)
C(12)-C(13) 1.512(12)	used to generate	C(7)-C(10)-C(11) 118.4(7)	C(26)-C(25)-C(24) 111.1(18)
C(14)-C(15) 1.369(7)	equivalent atoms:	C(12)-C(11)-C(10) 114.7(8)	C(4)-O(1)-C(6) 116.8(4)
C(14)-C(14) 1.446(10)	#1 -x, -y+1, -z+1	C(11)-C(12)-C(13) 112.7(9)	C(17)-O(2)-C(19) 116.1(5)
C(14)-S(2) 1.717(5)	#2 -x, -y, -z+1	C(15)-C(14)-C(14) 128.8(6)	C(5)-S(1)-C(1) 92.9(2)

Annexe expérimentale

		C(15)-C(14)-S(2) 109.8(4)	C(18)-S(2)-C(14) 93.1(3)
--	--	---------------------------	--------------------------

## Données cristallographiques de Tr1

Empirical formula	C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
Formula weight	498.70
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, C 1 c 1
Unit cell dimensions	a = 15.389(2) Å    alpha = 90 deg. b = 4.8134(5) Å    beta = 90.643(8) deg. c = 34.523(5) Å    gamma = 90 deg.
Volume	2557.1(6) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.295 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.316 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1056
Crystal size	0.24 x 0.05 x 0.03 mm
Theta range for data collection	3.57 to 25.98 deg.
Limiting indices	-18<=h<=18, -5<=k<=5, -42<=l<=42
Reflections collected / unique	12366 / 4415 [R(int) = 0.0398]
Completeness to theta = 25.98	97.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.930 and 0.820
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4415 / 2 / 300
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.030
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0402, wR2 = 0.0615 [3081 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.0786, wR2 = 0.0710
Absolute structure parameter	0.45(6)
Largest diff. peak and hole	0.172 and -0.183 e.Å <sup>-3</sup>



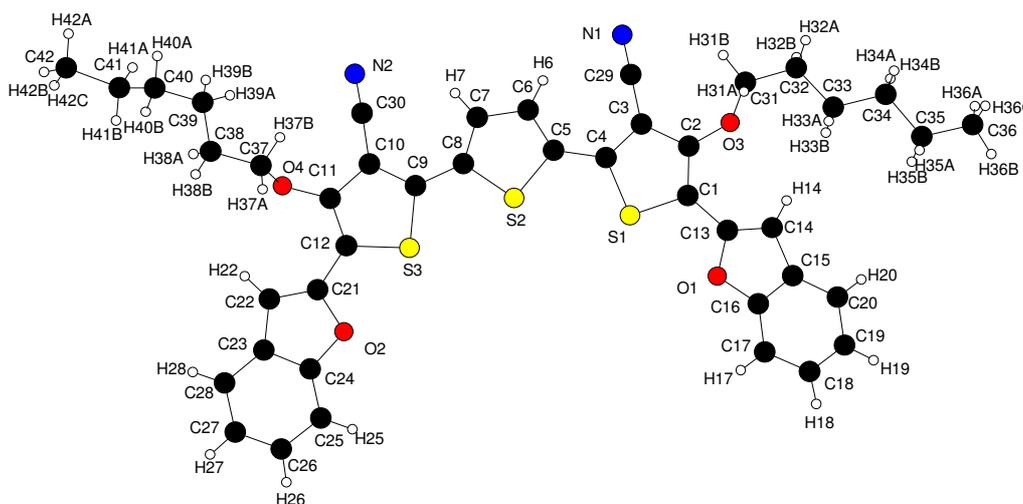
Bond lengths [Å]		Bond angles [deg]	
C(1)-C(2)	1.347(4)	C(2)-C(1)-S(1)	111.8(2)
C(1)-S(1)	1.707(3)	C(2)-C(1)-H(1)	124.1
C(1)-H(1)	0.9300	S(1)-C(1)-H(1)	124.1
C(2)-O(1)	1.358(3)	C(1)-C(2)-O(1)	128.4(3)
C(2)-C(3)	1.430(4)	C(1)-C(2)-C(3)	112.5(3)
C(3)-C(4)	1.374(4)	O(1)-C(2)-C(3)	119.1(3)
C(3)-C(13)	1.429(5)	C(4)-C(3)-C(13)	125.3(3)
C(4)-C(5)	1.445(4)	C(4)-C(3)-C(2)	113.0(3)
C(4)-S(1)	1.720(3)	C(13)-C(3)-C(2)	121.7(3)
C(5)-C(6)	1.365(4)	C(3)-C(4)-C(5)	131.1(3)
C(5)-S(2)	1.728(3)	C(3)-C(4)-S(1)	109.9(2)
C(6)-C(7)	1.400(4)	C(5)-C(4)-S(1)	119.0(2)
C(6)-H(6)	0.9300	C(6)-C(5)-C(4)	127.1(3)
C(7)-C(8)	1.369(4)	C(6)-C(5)-S(2)	109.5(2)
C(7)-H(7)	0.9300	C(4)-C(5)-S(2)	123.3(2)
C(8)-C(9)	1.452(4)	C(5)-C(6)-C(7)	114.6(3)
C(8)-S(2)	1.725(3)	C(5)-C(6)-H(6)	122.7
C(9)-C(10)	1.380(4)	C(7)-C(6)-H(6)	122.7
C(9)-S(3)	1.718(3)	C(8)-C(7)-C(6)	112.7(3)
		H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5
		H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5
		O(2)-C(21)-C(22)	107.3(3)
		O(2)-C(21)-H(21A)	110.3
		C(22)-C(21)-H(21A)	110.3
		O(2)-C(21)-H(21B)	110.3
		C(22)-C(21)-H(21B)	110.3
		H(21A)-C(21)-H(21B)	108.5
		C(21)-C(22)-C(23)	113.5(3)
		C(21)-C(22)-H(22A)	108.9
		C(23)-C(22)-H(22A)	108.9
		C(21)-C(22)-H(22B)	108.9
		C(23)-C(22)-H(22B)	108.9
		H(22A)-C(22)-H(22B)	107.7
		C(24)-C(23)-C(22)	114.5(3)
		C(24)-C(23)-H(23A)	108.6
		C(22)-C(23)-H(23A)	108.6
		C(24)-C(23)-H(23B)	108.6
		C(22)-C(23)-H(23B)	108.6

Annexe expérimentale

C(10)-C(14)1.410(5)	C(8)-C(7)-H(7) 123.6	H(23A)-C(23)-H(23B) 107.6
C(10)-C(11)1.428(4)	C(6)-C(7)-H(7) 123.6	C(23)-C(24)-C(25) 113.9(3)
C(11)-O(2) 1.348(3)	C(7)-C(8)-C(9) 128.9(3)	C(23)-C(24)-H(24A) 108.8
C(11)-C(12)1.355(4)	C(7)-C(8)-S(2) 110.5(2)	C(25)-C(24)-H(24A) 108.8
C(12)-S(3) 1.721(3)	C(9)-C(8)-S(2) 120.6(2)	C(23)-C(24)-H(24B) 108.8
C(12)-H(12)0.9300	C(10)-C(9)-C(8) 129.6(3)	C(25)-C(24)-H(24B) 108.8
C(13)-N(1) 1.127(4)	C(10)-C(9)-S(3) 110.1(2)	H(24A)-C(24)-H(24B) 107.7
C(14)-N(2) 1.149(4)	C(8)-C(9)-S(3) 120.3(2)	C(24)-C(25)-C(26) 114.5(3)
C(15)-O(1) 1.436(3)	C(9)-C(10)-C(14) 124.7(3)	C(24)-C(25)-H(25A) 108.6
C(15)-C(16)1.505(4)	C(9)-C(10)-C(11) 112.8(3)	C(26)-C(25)-H(25A) 108.6
C(15)-H(15A) 0.9700	C(14)-C(10)-C(11) 122.4(3)	C(24)-C(25)-H(25B) 108.6
C(15)-H(15B) 0.9700	O(2)-C(11)-C(12) 128.0(3)	C(26)-C(25)-H(25B) 108.6
C(16)-C(17) 1.523(4)	O(2)-C(11)-C(10) 118.9(3)	H(25A)-C(25)-H(25B) 107.6
C(16)-H(16A) 0.9700	C(12)-C(11)-C(10) 113.1(3)	C(25)-C(26)-H(26A) 109.5
C(16)-H(16B) 0.9700	C(11)-C(12)-S(3) 110.9(2)	C(25)-C(26)-H(26B) 109.5
C(17)-C(18) 1.507(4)	C(11)-C(12)-H(12) 124.6	H(26A)-C(26)-H(26B) 109.5
C(17)-H(17A) 0.9700	S(3)-C(12)-H(12) 124.6	C(25)-C(26)-H(26C) 109.5
C(17)-H(17B) 0.9700	N(1)-C(13)-C(3) 179.6(4)	H(26A)-C(26)-H(26C) 109.5
C(18)-C(19) 1.521(4)	N(2)-C(14)-C(10) 179.1(4)	H(26B)-C(26)-H(26C) 109.5
C(18)-H(18A) 0.9700	O(1)-C(15)-C(16) 109.0(3)	C(2)-O(1)-C(15) 114.5(2)
C(18)-H(18B) 0.9700	O(1)-C(15)-H(15A) 109.9	C(11)-O(2)-C(21) 115.7(2)
C(19)-C(20) 1.511(4)	C(16)-C(15)-H(15A) 109.9	C(1)-S(1)-C(4) 92.84(15)
C(19)-H(19A) 0.9700	O(1)-C(15)-H(15B) 109.9	C(8)-S(2)-C(5) 92.69(16)
C(19)-H(19B) 0.9700	C(16)-C(15)-H(15B) 109.9	C(9)-S(3)-C(12) 93.10(16)
C(20)-H(20A) 0.9600	H(15A)-C(15)-H(15B) 108.3	
C(20)-H(20B) 0.9600	C(15)-C(16)-C(17) 113.6(3)	
C(20)-H(20C) 0.9600	C(15)-C(16)-H(16A) 108.8	
C(21)-O(2) 1.446(3)	C(17)-C(16)-H(16A) 108.8	
C(21)-C(22) 1.511(4)	C(15)-C(16)-H(16B) 108.8	
C(21)-H(21A) 0.9700	C(17)-C(16)-H(16B) 108.8	
C(21)-H(21B) 0.9700	H(16A)-C(16)-H(16B) 107.7	
C(22)-C(23) 1.513(4)	C(18)-C(17)-C(16) 113.2(3)	
C(22)-H(22A) 0.9700	C(18)-C(17)-H(17A) 108.9	
C(22)-H(22B) 0.9700	C(16)-C(17)-H(17A) 108.9	
C(23)-C(24) 1.508(4)	C(18)-C(17)-H(17B) 108.9	
C(23)-H(23A) 0.9700	C(16)-C(17)-H(17B) 108.9	
C(23)-H(23B) 0.9700	H(17A)-C(17)-H(17B) 107.7	
C(24)-C(25) 1.513(4)	C(17)-C(18)-C(19) 114.4(3)	
C(24)-H(24A) 0.9700	C(17)-C(18)-H(18A) 108.7	
C(24)-H(24B) 0.9700	C(19)-C(18)-H(18A) 108.7	
C(25)-C(26) 1.519(4)	C(17)-C(18)-H(18B) 108.7	
C(25)-H(25A) 0.9700	C(19)-C(18)-H(18B) 108.7	
C(25)-H(25B) 0.9700	H(18A)-C(18)-H(18B) 107.6	
C(26)-H(26A) 0.9600	C(20)-C(19)-C(18) 113.6(3)	
C(26)-H(26B) 0.9600	C(20)-C(19)-H(19A) 108.9	
C(26)-H(26C) 0.9600	C(18)-C(19)-H(19A) 108.9	
	C(20)-C(19)-H(19B) 108.9	
	C(18)-C(19)-H(19B) 108.9	
	H(19A)-C(19)-H(19B) 107.7	
	C(19)-C(20)-H(20A) 109.5	
	C(19)-C(20)-H(20B) 109.5	
	H(20A)-C(20)-H(20B) 109.5	
	C(19)-C(20)-H(20C) 109.5	

## Données cristallographiques de BF-Tr1

Empirical formula	C <sub>42</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>3</sub>
Formula weight	730.92
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 9.4021(9) Å    alpha = 91.120(6) deg. b = 10.7208(5) Å    beta = 100.341(7) deg. c = 20.926(2) Å    gamma = 112.091(5) deg.
Volume	1913.9(3) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.268 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.237 mm <sup>-1</sup>
F(000)	768
Crystal size	0.30 x 0.19 x 0.07 mm
Theta range for data collection	2.77 to 27.50 deg.
Limiting indices	-12<=h<=12, -13<=k<=13, -27<=l<=27
Reflections collected / unique	53814 / 8575 [R(int) = 0.1447]
Completeness to theta = 27.50	97.5 %
Absorption correction	Gaussian
Max. and min. transmission	0.9845 and 0.9124
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	8575 / 3 / 463
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.062
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0722, wR2 = 0.1717 [4631 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.1491, wR2 = 0.2183
Extinction coefficient	0.0018(16)
Largest diff. peak and hole	0.400 and -0.529 e.Å <sup>-3</sup>



Bond lengths [Å]		Bond angles [deg]	
C(1)-C(2)	1.370(4)	C(2)-C(1)-C(13)	128.7(3)
C(1)-C(13)	1.448(5)	N(2)-C(30)-C(10)	176.5(5)
C(1)-S(1)	1.721(4)	O(3)-C(31)-C(32)	109.8(4)
C(2)-O(3)	1.356(4)	O(3)-C(31)-H(31A)	109.7
C(2)-C(3)	1.435(4)	C(32)-C(31)-H(31A)	109.7
C(3)-C(4)	1.380(5)	O(3)-C(31)-H(31B)	109.7
C(3)-C(29)	1.425(5)	C(32)-C(31)-H(31B)	109.7
C(4)-C(5)	1.451(5)	H(31A)-C(31)-H(31B)	108.2
C(4)-S(1)	1.720(3)	C(31)-C(32)-C(33)	113.9(4)
C(5)-C(6)	1.365(4)	C(31)-C(32)-H(32A)	108.8
C(5)-S(2)	1.725(3)	C(33)-C(32)-H(32A)	108.8
C(6)-C(7)	1.397(5)	C(31)-C(32)-H(32B)	108.8
C(6)-H(6)	0.9300	C(33)-C(32)-H(32B)	108.8
C(7)-C(8)	1.370(5)	H(32A)-C(32)-H(32B)	107.7
C(7)-H(7)	0.9300	C(34)-C(33)-C(32)	117.8(6)
C(8)-C(9)	1.438(5)	C(34)-C(33)-H(33A)	107.9
C(8)-S(2)	1.726(3)	C(32)-C(33)-H(33A)	107.9
C(23)-C(24)	1.388(7)	C(34)-C(33)-H(33B)	107.9
C(23)-C(28)	1.401(7)		
C(24)-O(2)	1.378(5)		
C(24)-C(25)	1.382(7)		
C(25)-C(26)	1.378(8)		
C(25)-H(25)	0.9300		
C(26)-C(27)	1.362(10)		
C(26)-H(26)	0.9300		
C(27)-C(28)	1.393(10)		
C(27)-H(27)	0.9300		
C(28)-H(28)	0.9300		
C(29)-N(1)	1.143(4)		
C(30)-N(2)	1.127(5)		
C(31)-O(3)	1.438(4)		
C(31)-C(32)	1.481(6)		
C(31)-H(31A)	0.9700		
C(31)-H(31B)	0.9700		

Annexe expérimentale

C(9)-C(10) 1.391(5)	C(32)-C(33) 1.491(7)	C(7)-C(6)-H(6) 123.0	C(32)-C(33)-H(33B) 107.9
C(9)-S(3) 1.718(3)	C(32)-H(32A) 0.9700	C(8)-C(7)-C(6) 113.0(3)	H(33A)-C(33)-H(33B)107.2
C(10)-C(11) 1.426(5)	C(32)-H(32B) 0.9700	C(8)-C(7)-H(7) 123.5	C(33)-C(34)-C(35) 115.7(7)
C(10)-C(30) 1.430(6)	C(33)-C(34) 1.478(8)	C(6)-C(7)-H(7) 123.5	C(33)-C(34)-H(34A) 108.3
C(11)-O(4) 1.351(5)	C(33)-H(33A) 0.9700	C(7)-C(8)-C(9) 130.4(3)	C(35)-C(34)-H(34A) 108.3
C(11)-C(12) 1.375(5)	C(33)-H(33B) 0.9700	C(7)-C(8)-S(2) 110.5(3)	C(33)-C(34)-H(34B) 108.3
C(12)-C(21) 1.443(5)	C(34)-C(35) 1.524(10)	C(9)-C(8)-S(2) 119.1(2)	C(35)-C(34)-H(34B) 108.3
C(12)-S(3) 1.719(4)	C(34)-H(34A) 0.9700	C(10)-C(9)-C(8) 128.9(3)	H(34A)-C(34)-H(34B) 107.4
C(13)-C(14) 1.355(5)	C(34)-H(34B) 0.9700	C(10)-C(9)-S(3) 110.4(3)	C(36)-C(35)-C(34) 115.6(10)
C(13)-O(1) 1.376(4)	C(35)-C(36) 1.438(13)	C(8)-C(9)-S(3) 120.7(2)	C(36)-C(35)-H(35A) 108.4
C(14)-C(15) 1.439(5)	C(35)-H(35A) 0.9700	C(9)-C(10)-C(11)112.6(3)	C(34)-C(35)-H(35A) 108.4
C(14)-H(14) 0.9300	C(35)-H(35B) 0.9700	C(9)-C(10)-C(30) 124.3(4)	C(36)-C(35)-H(35B) 108.4
C(15)-C(16) 1.380(6)	C(36)-H(36A) 0.9600	C(11)-C(10)-C(30)122.7(3)	C(34)-C(35)-H(35B) 108.4
C(15)-C(20) 1.410(6)	C(36)-H(36B) 0.9600	O(4)-C(11)-C(12) 123.5(4)	H(35A)-C(35)-H(35B) 107.4
C(16)-C(17) 1.375(6)	C(36)-H(36C) 0.9600	O(4)-C(11)-C(10) 123.4(3)	C(35)-C(36)-H(36A) 109.5
C(16)-O(1) 1.378(4)	C(37)-C(38) 1.440(10)	C(12)-C(11)-C(10) 113.0(3)	C(35)-C(36)-H(36B) 109.5
C(17)-C(18) 1.391(8)	C(37)-O(4) 1.442(7)	C(11)-C(12)-C(21)128.0(4)	H(36A)-C(36)-H(36B) 109.5
C(17)-H(17) 0.9300	C(37)-H(37A) 0.9700	C(11)-C(12)-S(3) 110.8(3)	C(35)-C(36)-H(36C) 109.5
C(18)-C(19) 1.372(8)	C(37)-H(37B) 0.9700	C(21)-C(12)-S(3) 121.2(3)	H(36A)-C(36)-H(36C)109.5
C(18)-H(18) 0.9300	C(38)-C(39) 1.462(9)	C(14)-C(13)-O(1) 112.4(3)	H(36B)-C(36)-H(36C)109.5
C(19)-C(20) 1.369(7)	C(38)-H(38A) 0.9700	C(14)-C(13)-C(1) 132.8(3)	C(38)-C(37)-O(4) 111.8(7)
C(19)-H(19) 0.9300	C(38)-H(38B) 0.9700	O(1)-C(13)-C(1) 114.8(3)	C(38)-C(37)-H(37A) 109.3
C(20)-H(20) 0.9300	C(39)-C(40) 1.563(9)	C(13)-C(14)-C(15)105.2(4)	O(4)-C(37)-H(37A) 109.3
C(21)-C(22) 1.348(6)	C(39)-H(39A) 0.9700	C(13)-C(14)-H(14)127.4	C(38)-C(37)-H(37B) 109.3
C(21)-O(2) 1.373(5)	C(39)-H(39B) 0.9700	C(15)-C(14)-H(14)127.4	O(4)-C(37)-H(37B) 109.3
C(22)-C(23) 1.416(6)	C(40)-C(41) 1.488(10)	C(16)-C(15)-C(20)119.3(4)	H(37A)-C(37)-H(37B)107.9
C(22)-H(22) 0.9300	C(40)-H(40A) 0.9700	C(16)-C(15)-C(14)106.8(3)	C(37)-C(38)-C(39) 116.1(11)
	C(40)-H(40B) 0.9700	C(20)-C(15)-C(14)133.9(5)	C(37)-C(38)-H(38A) 108.3
	C(41)-C(42) 1.593(17)	C(17)-C(16)-O(1) 125.8(4)	C(39)-C(38)-H(38A) 108.3
	C(41)-H(41A) 0.9700	C(17)-C(16)-C(15)124.2(4)	C(37)-C(38)-H(38B) 108.3
	C(41)-H(41B) 0.9700	O(1)-C(16)-C(15) 110.0(3)	C(39)-C(38)-H(38B) 108.3
	C(42)-H(42A) 0.9600	C(16)-C(17)-C(18)114.8(5)	H(38A)-C(38)-H(38B)107.4
	C(42)-H(42B) 0.9600	C(16)-C(17)-H(17)122.6	C(38)-C(39)-C(40) 122.0(15)
	C(42)-H(42C) 0.9600	C(18)-C(17)-H(17)122.6	C(38)-C(39)-H(39A) 106.8
		C(19)-C(18)-C(17)122.6(5)	C(40)-C(39)-H(39A) 106.8
		C(19)-C(18)-H(18)118.7	C(38)-C(39)-H(39B) 106.8
		C(17)-C(18)-H(18)118.7	C(40)-C(39)-H(39B) 106.8
		C(20)-C(19)-C(18)121.9(5)	H(39A)-C(39)-H(39B)106.7
		C(20)-C(19)-H(19)119.1	C(41)-C(40)-C(39) 99.7(15)
		C(18)-C(19)-H(19)119.1	C(41)-C(40)-H(40A) 111.8
		C(19)-C(20)-C(15)117.2(5)	C(39)-C(40)-H(40A) 111.8
		C(19)-C(20)-H(20)121.4	C(41)-C(40)-H(40B) 111.8
		C(15)-C(20)-H(20)121.4	C(39)-C(40)-H(40B) 111.8
		C(22)-C(21)-O(2) 111.5(4)	H(40A)-C(40)-H(40B)109.6
		C(22)-C(21)-C(12)134.1(4)	C(40)-C(41)-C(42) 113.0(12)
		O(2)-C(21)-C(12) 114.4(3)	C(40)-C(41)-H(41A) 109.0
		C(21)-C(22)-C(23)106.9(4)	C(42)-C(41)-H(41A) 109.0
		C(21)-C(22)-H(22)126.5	C(40)-C(41)-H(41B) 109.0
		C(23)-C(22)-H(22)126.5	C(42)-C(41)-H(41B) 109.0
		C(24)-C(23)-C(28)118.2(5)	H(41A)-C(41)-H(41B)107.8
		C(24)-C(23)-C(22)106.1(4)	C(41)-C(42)-H(42A) 109.5
		C(28)-C(23)-C(22)135.8(6)	C(41)-C(42)-H(42B) 109.5
		O(2)-C(24)-C(25) 125.2(5)	H(42A)-C(42)-H(42B) 109.5
		(2)-C(24)-C(23) 109.9(4)	C(41)-C(42)-H(42C) 109.5
		C(25)-C(24)-C(23)124.9(5)	H(42A)-C(42)-H(42C) 109.5
		C(26)-C(25)-C(24)115.3(6)	H(42B)-C(42)-H(42C) 109.5
		C(26)-C(25)-H(25)122.3	C(13)-O(1)-C(16) 105.6(3)
		C(24)-C(25)-H(25)122.3	C(21)-O(2)-C(24) 105.7(3)
		C(27)-C(26)-C(25)121.8(6)	C(2)-O(3)-C(31) 116.1(3)
		C(27)-C(26)-H(26)119.1	C(11)-O(4)-C(37) 114.0(4)
		C(25)-C(26)-H(26)119.1	C(4)-S(1)-C(1) 92.47(16)
		C(26)-C(27)-C(28)122.8(6)	C(5)-S(2)-C(8) 92.23(16)
		C(26)-C(27)-H(27)118.6	C(9)-S(3)-C(12) 93.24(18)
		C(28)-C(27)-H(27)118.6	
		C(27)-C(28)-C(23)117.0(7)	
		C(27)-C(28)-H(28)121.5	
		C(23)-C(28)-H(28)121.5	

