



**HAL**  
open science

# Synthèse et Étude de Systèmes Conjugués pour le Photovoltaïque Organique

Emilie Ripaud

► **To cite this version:**

Emilie Ripaud. Synthèse et Étude de Systèmes Conjugués pour le Photovoltaïque Organique. Chimie. Université d'Angers, 2010. Français. NNT : . tel-00579622

**HAL Id: tel-00579622**

**<https://theses.hal.science/tel-00579622>**

Submitted on 24 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.

---

---

# Synthèse et Étude de Systèmes Conjugués pour le Photovoltaïque Organique

---

---

Thèse de Doctorat  
*Spécialité : Chimie Organique*

École Doctorale *Matière, Molécules, Matériaux en Pays de la Loire* (3MPL)

présentée et soutenue publiquement  
le **10 décembre 2010**  
à Angers

par **Emilie RIPAUD**

devant le jury ci-dessous :

D. LORCY	Professeur à l'Université de Rennes 1	Rapporteur
H. BRISSET	Professeur à l'Université du Sud Toulon-Var	Rapporteur
M. TURBIEZ	Manager OPV, BASF, Bâle, Suisse	Examineur
J. ACKERMANN	Chargé de Recherche CNRS à l'Université de Marseille	Examineur
J. RONCALI	Directeur de Recherche CNRS à l'Université d'Angers	Examineur
P. LERICHE	Professeur à l'Université d'Angers	Directeur de thèse

Laboratoire MOLTECH-Anjou  
UMR CNRS 6200 – Université d'Angers  
2 boulevard Lavoisier – 49 045 ANGERS

---

***En essayant continuellement on finit par  
réussir. Donc plus ça rate plus on a de chance  
que ça marche !***

---

*J. Rouxel*

---

***Alors, ça donne quoi ta CCM ?***

---

*P. Leriche*

---

# SOMMAIRE

<b>Listes des abréviations et symboles</b> .....	<b>1</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	<b>3</b>
<b>CHAPITRE 1 : LES CELLULES SOLAIRES ORGANIQUES</b> .....	<b>5</b>
A. L'énergie photovoltaïque organique : rappels et principes .....	5
B. Les grandes familles de composés organiques utilisés dans les cellules en réseaux interpénétrés (BHJ-SC) .....	18
1. Les polymères dans les cellules en réseaux interpénétrés .....	21
2. Les molécules dans les cellules en réseaux interpénétrés .....	31
C. Les objectifs du travail présenté.....	43
<b>CHAPITRE 2 : TRIPHENYLAMINES ET INTERACTIONS INTERMOLECULAIRES</b> .....	<b>44</b>
A. Mobilité et Triphénylamine : Etat des lieux.....	43
B. Triphénylamines et dithiafulvènes .....	47
1. Synthèse des trithiénylphénylamines dithiafulvènes .....	47
2. Spectroscopie d'absorption UV-Visible .....	49
3. Voltampérométrie cyclique.....	50
4. Spectroélectrochimie .....	61
C. Triphénylamines et perfluorobenzènes.....	63
1. Synthèse des cibles pentafluorées .....	63
2. Spectroscopie d'absorption UV-Visible .....	64
3. Spectroscopie de fluorescence .....	67
4. Voltampérométrie cyclique.....	68
D. Optimisations géométriques .....	70
1. Série pentafluorée .....	70
2. Série dithiafulvène .....	76
E. Analyses thermiques .....	82
CONCLUSION .....	83
<b>CHAPITRE 3 : TRIPHENYLAMINES ET CELLULES SOLAIRES ORGANIQUES</b> .....	<b>81</b>
INTRODUCTION .....	84
A. Les cibles symétriques.....	87
1. Synthèse de la tris[4-(5-dicyanométhylidèneméthyl-2,2'-bithiophène)phényl]amine (22).....	87
2. Synthèse de la tris(4-(5-dicyanométhylidèneméthyl-2-thiénylvinyl)phényl)amine (28) .....	90
3. Spectroscopie d'absorption UV-Visible .....	93
4. Spectroscopie de fluorescence .....	100
5. Voltampérométrie cyclique.....	101
6. Optimisations géométriques.....	105
BILAN .....	110
B. Les cibles dissymétriques .....	111
1. Synthèse des cibles .....	111
2. Spectroscopie d'absorption UV-Visible .....	115
3. Spectroscopie de fluorescence .....	121
4. Voltampérométrie cyclique.....	128
5. Optimisations géométriques.....	132
C. Evaluation des propriétés thermiques par ATG/DSC.....	135
D. Dispositifs électroniques .....	136
BILAN .....	143
CONCLUSION .....	144
<b>CHAPITRE 4 : LES DICETOPYRROLOPYRROLES</b> .....	<b>145</b>
A. Etat de l'art.....	145
B. Synthèse des composés cibles.....	154
1. Synthèse du motif dicétopyrrolopyrrole (DPP) central .....	154
2. Couplage de Stille.....	161
C. Voltampérométrie cyclique.....	163
D. Propriétés spectroscopiques .....	165
1. Spectroscopie UV-Visible .....	165

2.	Spectroscopie d'émission de fluorescence .....	170
E.	Optimisations géométriques .....	171
F.	Analyses thermiques .....	175
CONCLUSION	.....	176
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</b>	.....	<b>177</b>
<i>Listes des références</i>	.....	<b>179</b>
<b>ANNEXE EXPERIMENTALE</b>	.....	<b>179</b>
A.	Conditions générales.....	189
B.	Modes opératoires.....	190
C.	Annexe cristallographique.....	221
D.	Préparation des cellules .....	230
1.	La gravure .....	230
2.	Les étapes de nettoyage .....	230
3.	Le dépôt de PEDOT-PSS.....	231
4.	Le dépôt de la couche active.....	231
5.	L'électrode d'aluminium .....	232
6.	Caractéristiques J-V.....	232
7.	Mesure de l'efficacité quantique externe EQE.....	233
8.	Tableaux de mesures en ratio 1/2 des molécules 36 et 37 .....	233
E.	Annexe de spectroscopie de fluorescence .....	235
F.	Annexe géométrique.....	236

# Listes des abréviations et symboles

<b>A</b>	Accepteur
<b>AcOEt</b>	Acétate d'éthyle
<b>Al</b>	Aluminium
<b>AM</b>	Nombre d'Air Masse
<b>APTS</b>	Acide <i>Para</i> Toluène Sulfonique
<b>ATG</b>	Analyse Thermo-Gravimétrique
<b>BC</b>	Bande de Conduction
<b>BV</b>	Bande de Valence
<b>BHJ-SC</b>	Cellules solaires organiques en réseaux interpénétrés ( <i>Bulk Heterojunction Solar Cells</i> )
<b>BL-SC</b>	Cellules solaires organiques bicouches ( <i>BiLayer Solar Cells</i> )
<b>CCM</b>	Chromatographie sur Couche Mince
<b>CDCl<sub>3</sub></b>	Chloroforme Deutééré
<b>CIGS</b>	CuInGaSe <sub>2</sub>
<b>C<sub>60</sub></b>	Fullerène
<b>D</b>	Donneur
<b>DCM</b>	DiChloroMéthane
<b>DDQ</b>	2,3-dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone
<b>DFT</b>	Density Functional Theory
<b>DMF</b>	<i>N,N'</i> -DiMéthylFormamide
<b>DMSO</b>	DiMéthylSulfOxide
<b>D.O</b>	Densité Optique
<b>DPP</b>	DicétoPyrroloPyrrole
<b>DSC</b>	Calorimétrie différentielle à balayage ( <i>Differential Scanning Calorimetry</i> )
<b>DSSC</b>	Cellules solaires sensibilisées par un colorant ( <i>Dye Sensitized Solar Cells</i> )
<b>ECS</b>	Électrode au Calomel Saturé
<b>E<sub>Ox</sub></b>	Potentiel d'Oxydation
<b>E<sub>Réd</sub></b>	Potentiel de Réduction
<b>EP</b>	Éther de Pétrole
<b>EQE</b>	Efficacité quantique externe ( <i>External Quantum Efficiency</i> )
<b>Et<sub>3</sub>N</b>	Triéthylamine
<b>Fec</b>	Ferrocène
<b>FF</b>	Facteur de Forme ( <i>Fill Factor</i> )
<b>h</b>	Constante de Planck (= 6,62617.10 <sup>-34</sup> J.s)
<b>HOMO</b>	Orbitale moléculaire la plus haute occupée ( <i>Highest Occupied Molecular Orbitals</i> )
<b>HRMS</b>	Spectrométrie de masse à haute résolution ( <i>High Resolution Mass Spectroscopy</i> )
<b>LCD</b>	Dispositifs à Cristaux Liquides ( <i>Liquid Crystal Display</i> )
<b>Maldi-TOF</b>	Matrix-assisted laser desorption ionization – Time Of Flight
<b>MgSO<sub>4</sub></b>	Sulfate de Magnésium
<b>NBS</b>	N-BromoSuccinimide
<b>NREL</b>	<i>National Renewable Energy Laboratory</i>
<b>Ni(dppp)Cl<sub>2</sub></b>	Chlorure de 1,3-(diphénylphosphinopropane)nickel (II)
<b>IR</b>	InfraRouge
<b>IPCE</b>	Internal Photon to Current Efficiency
<b>ITO</b>	Oxyde d'Indium et d'Étain ( <i>Indium Tin Oxide</i> )
<b>J<sub>sc</sub></b>	Courant de court-circuit ( <i>Short-Circuit Photocurrent</i> )
<b>K</b>	Kelvin
<b>λ</b>	Longueur d'onde
<b>LUMO</b>	Orbitale moléculaire la plus basse vacante ( <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbitals</i> )
<b>MDMO-PPV</b>	poly[2-méthoxy-5-(3,7-diméthyl-octyloxy)-1,4-phénylène-vinylène]
<b>MEH-PPV</b>	poly[2-méthoxy-5-(2-éthyl-hexyloxy)-1,4-phénylène-vinylène]
<b>μ</b>	Mobilité des porteurs de charge
<b>n-BuLi</b>	n-ButylLithium
<b>OFET</b>	Transistor à effet de champ organique ( <i>Organic Field Effect Transistor</i> )
<b>OLED</b>	Diode électroluminescente organique ( <i>Organic Light-Emitted Diode</i> )

<b>OSC</b>	Cellule solaire organique ( <i>Organic Solar Cells</i> )
<b>P3HT</b>	Poly(3-hexylthiophène)
<b>PC<sub>61</sub>BM</b>	Phenyl-C <sub>61</sub> -Butyric-Acid-Methyl Ester
<b>PDI</b>	Pérylène Diimide
<b>Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub></b>	Tétrakis(triphénylphosphine)palladium(o)
<b>PEDOT-PSS</b>	Poly(3,4-Ethylène DiOxyThiophène)-PolyStyrène Sulfonate
<b>ppm</b>	Partie par million
<b>PPV</b>	Poly( <i>p</i> -PhénylèneVinylène)
<b>η</b>	Rendement de conversion photovoltaïque (%)
<b>Φ</b>	Rendement quantique de fluorescence
<b>RMN</b>	Résonance Magnétique Nucléaire
<b>RPM</b>	Tours par minutes : <i>Round Per Minutes</i>
<b>TA</b>	Température Ambiante
<b>TBAPF<sub>6</sub></b>	<i>Tetra-n-butylammonium hexafluorophosphate</i>
<b>TCNQ</b>	TétraCyaNoQuinodiméthane
<b>THF</b>	TétraHydroFurane
<b>TPA</b>	TriPhénylAmine
<b>TTF</b>	TétraThiaFulvalène
<b>V<sub>oc</sub></b>	Tension à circuit ouvert ( <i>Open Circuit Voltage</i> )

# *Introduction générale*

---



## Introduction générale

Depuis l'avènement de « l'électronique organique » dans le courant des années 80, ce domaine à l'interface entre la chimie et la physique n'a cessé de croître et de se diversifier.

En 1977, le premier polymère conducteur<sup>1</sup> (poly(acétylène)) est fabriqué suite à une erreur de manipulation. MacDiarmid, Heeger et Shirakawa, prix Nobel en 2000<sup>2</sup> ouvrent la voie d'intenses recherches qui permettent le développement de nombreux polymères conjugués (poly(thiophène), poly(phénylène-vinylène)...)<sup>3</sup>. Très rapidement, la possibilité d'ajuster les propriétés électroniques des systèmes conjugués permet d'envisager des applications potentielles dans les domaines des fenêtres intelligentes, senseurs, muscles moléculaires et composants jusqu'ici inorganiques : diodes électroluminescentes (OLEDs), transistors à effet de champ (OFETs), cellules solaires (OSCs)...

À ce jour, si seules les OLEDs ont percé sur le marché industriel, une montée en puissance remarquable des travaux de recherche portant sur les OSCs est constatée. En effet, dans le contexte actuel d'épuisement des ressources d'énergies fossiles (gaz, pétrole, houille...) et de recherche d'énergies propres, l'énergie solaire, non polluante, extrêmement abondante et inépuisable semble présenter une des voies les plus prometteuses. En effet, chaque heure, environ  $440.10^{18}$  joules d'énergie solaire atteignent la surface du globe ; l'équivalent de presque une année de la consommation énergétique mondiale.

Les cellules solaires aujourd'hui commercialisées en masse sont à base de silicium dopé et peuvent dépasser les 20 % de rendement de conversion photovoltaïque. Les meilleurs dispositifs organiques fournis par les laboratoires de recherche atteignent laborieusement les 8 %.<sup>4</sup> De ce fait, les OSCs sont encore loin de présenter une alternative aux systèmes inorganiques. Néanmoins, il est tentant de faire l'analogie avec le marché des écrans. Il y a encore peu, les OLEDs, considérées comme inefficaces puis réservées à un marché de niche

---

<sup>1</sup> (a) C. K. Chiang, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **1977**, *39*, 1098-1101 ; (b) H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 578-580.

<sup>2</sup> (a) H. Shirakawa, *Rev. Mod. Phys.*, **2001**, *73*, 713-718 ; (b) A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2581-2590 ; (c) A. J. Heeger, *Rev. Mod. Phys.*, **2001**, *73*, 681-700.

<sup>3</sup> (a) J. Roncali, *Chem. Rev.*, **1992**, *92*, 4, 711-738 ; (b) U. Scherf, K. Müllen, *Synthesis*, **1992**, *1*, 23-38 ; (b) M. Leclerc, K. Faid, *Adv. Mater.*, **1997**, *9*, 14, 1087-1094 ; (c) D. M. Ivory, G. G. Miller, J. M. Sowa, L. W. Shacklette, R. R. Chance, R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.*, **1979**, *71*, 3, 1506-1507 ; (d) A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 635-636.

<sup>4</sup> <http://www.solarmer.com> ; <http://www.heliatek.com>

(petits écrans économiques en énergie) sont aujourd'hui en train de gagner des parts de marché en raison de leurs coûts financier et énergétique modérés associés à une qualité grandissante. L'amélioration continue des performances et durabilités des OSCs laisse entrevoir l'apparition très prochaine de marchés de niche (cellules légères sur supports flexibles) et à l'avenir des applications de masse.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail porte sur la synthèse de systèmes moléculaires incorporables comme donneurs dans des cellules solaires organiques.

Dans le premier chapitre, après un rappel des dates clés du photovoltaïque, les évolutions actuelles des cellules solaires organiques seront détaillées. Une attention particulière sera ensuite portée à un type de système bien précis, la cellule solaire organique en hétérojonction en réseaux interpénétrés aussi nommée « BHJ-SC » (*Bulk HeteroJunction Solar Cell*). Des résultats récents obtenus avec des BHJ-SC à base de matériaux polymères et moléculaires seront exposés.

Le deuxième chapitre portera sur la synthèse de composés de la famille de la triphénylamine (TPA) substitués par des groupes perfluorobenzène ou 1,3-dithiole susceptibles d'engendrer de fortes interactions intermoléculaires à l'état solide. Les études électrochimiques effectuées à partir de ces composés montreront en particulier que certains permettent l'accès à des polymères multi-électrochromes.

Le chapitre trois sera consacré aux réglages des spectres optiques et propriétés électroniques des TPA. Deux stratégies complémentaires y sont développées. La première consiste à jouer sur la taille de l'espaceur séparant le motif TPA central et un accepteur d'électrons afin d'améliorer les propriétés spectroscopiques et mobilités des matériaux correspondants. La seconde stratégie implique une dissymétrisation des systèmes TPA afin d'y introduire des fonctionnalités complémentaires. Les propriétés électroniques de cellules fabriquées au laboratoires sont décrites en fin de chapitre.

Le quatrième et dernier chapitre de ce manuscrit décrit la synthèse de nouveaux composés de la famille du dicétopyrrolopyrrole (DPP). Après un retour bibliographique sur ce pigment bien connu, synthèse et propriétés spectroscopiques et électrochimiques des produits cibles sont présentées.

*Chapitre 1*

*Les Cellules Solaires Organiques*

---

## A. L'énergie photovoltaïque organique : rappels et principes

Les Hommes comme les autres êtres vivants profitent depuis toujours des bienfaits énergétiques du soleil. Qui n'a pas vu un phoque, un chat ou bien encore un aoûtien jouissant des rayons du soleil ! Très vite, les Hommes ont cherché à domestiquer, à utiliser et à concentrer l'énergie solaire.<sup>5</sup> Plusieurs siècles avant J.-C., Egyptiens, Grecs et Chinois utilisaient des miroirs pour allumer des feux ou pour communiquer. L'effet photoélectrique, c'est-à-dire la possibilité de produire du courant à partir de la lumière ne sera lui découvert que beaucoup plus tard, en 1839, par A. E. Becquerel et fils.<sup>6</sup> Ils utilisent alors des électrodes de platine recouvertes de bromure ou de chlorure d'argent plongeant dans une solution saline aqueuse. Le mécanisme de cette réaction sera expliqué plus tard, par H. R. Hertz<sup>7</sup> puis rationalisé par A. Einstein en 1905.<sup>8</sup>

En 1876, W. G. Adams et R. E. Day découvrent que le sélénium exposé à la lumière permet de produire de l'électricité.<sup>9</sup> Le premier dispositif est fabriqué en 1883.<sup>10</sup> Le début du XX<sup>ème</sup> siècle voit ensuite apparaître de nombreux autres matériaux inorganiques photovoltaïques (Silicium, CdTe, CIGS...). La première cellule « efficace » à base de silicium est mise au point par les laboratoires Bell en 1954 ; un rendement de conversion photovoltaïque de 6 % est annoncé.<sup>11</sup> Après une première utilisation pour le satellite Vanguard I en 1958,<sup>12</sup> l'énergie solaire devient rapidement la source d'énergie de l'aérospatiale.

La technologie photovoltaïque d'abord très chère n'a cessé de progresser en efficacité et de diminuer en coût. L'épuisement régulier des sources fossiles d'énergie associé aux considérations environnementales actuelles (pollution et réchauffement planétaire) font que cette technologie tend aujourd'hui à se démocratiser et petit à petit à devenir incontournable.

---

<sup>5</sup> (a) The History of Solar, US Department of Energy, Energy Efficiency and Renewable Energy ; (b) The History of Solar Energy, Solar Energy Industries Association, <http://www.seia.org>, **29.09.2009**.

<sup>6</sup> (a) A. E. Becquerel, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **1839**, 9, 145 ; (b) A. E. Becquerel, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **1839**, 9, 561-567.

<sup>7</sup> H. R. Hertz, *Annalen der Physik*, **1887**, 267, 8, 983-1000.

<sup>8</sup> A. Einstein, *Annalen der Physik*, **1905**, XVII, 132-148.

<sup>9</sup> W. G. Adams, R. E. Day, *Proc. Roy. Soc.*, **15.06.1876**, XXV, 113.

<sup>10</sup> (a) C. E. Fritts, *Proc. Am. Assoc. Adv. Sci.*, **1883**, 33, 97 ; (b) C. E. Fritts, *Amer. J. Sci.*, **1883**, 26, 465-472 ; (c) C. E. Fritts, *Science*, **1883**, 2, 30, 283.

<sup>11</sup> D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, *J. Appl. Phys.*, **1954**, 25, 676-677.

<sup>12</sup> R. L. Easton, M. J. Votaw, *Rev. Sci. Instr.*, **1959**, 30, 70 ; (b) R. Tousey, "Highlights of Twenty Years of Optical Space Research", *Appl. Opt.*, **1967**, 6, 2044-2069 ; (c) S. Bailey, R. Raffaele, Chap. 10, Space Solar Cells and Arrays, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, Ed. By A. Luque & S. Hegedus, **2003**, John Wiley and Sons, Ltd, ISBN : 0-471-49196-9, 412-448.

Les meilleurs résultats dans le domaine photovoltaïque, validés par les grands organismes, sont régulièrement compilés par Green *et al.*<sup>13</sup> dans « *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* ». Des exemples significatifs sont reportés dans le Tableau 1.1.

Tableau 1.1 : Efficacités confirmées de cellules photovoltaïques (illumination à  $1000 \text{ W.m}^{-2}$  sous AM 1,5).<sup>13</sup>

\*Composants multijonctions.

Composition des cellules		Efficacité (%)
	<i>Monocristallin</i>	<b>25</b>
<b>Silicium</b>	<i>Polycristallin</i>	<b>20,4</b>
	<i>Amorphe</i>	<b>10,1</b>
	<i>Monocristallin</i>	<b>26,4</b>
<b>GaAs</b>	<i>Polycristallin</i>	<b>18,4</b>
	<b>GaInP/GaAs/Ge*</b>	<b>32</b>
<b>CIGS = Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub></b>		<b>19,4</b>
<b>CdTe</b>		<b>16,7</b>
<b>DSSC</b>		<b>9,2</b>
<b>Organique</b>		<b>7,4</b>

Les progrès enregistrés ces trente-quatre dernières années par la NREL (*National Renewable Energy Laboratory*) sont recensés sur la Figure 1.1.<sup>14</sup> Notons que la firme américaine Solarmer a annoncé avoir atteint en juillet dernier 8,13 % de rendement de conversion photovoltaïque avec un dispositif à base de polymères. En octobre 2010, l'entreprise allemande Heliatek aurait obtenu 8,3 % de rendement avec des cellules contenant des petites molécules.<sup>4</sup>

<sup>13</sup> M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, *Progr. Photovolt. Res. Appl.*, août 2010, 18, 346-352.

<sup>14</sup> <http://www.nrel.gov>, avril 2010.

# Best Research-Cell Efficiencies

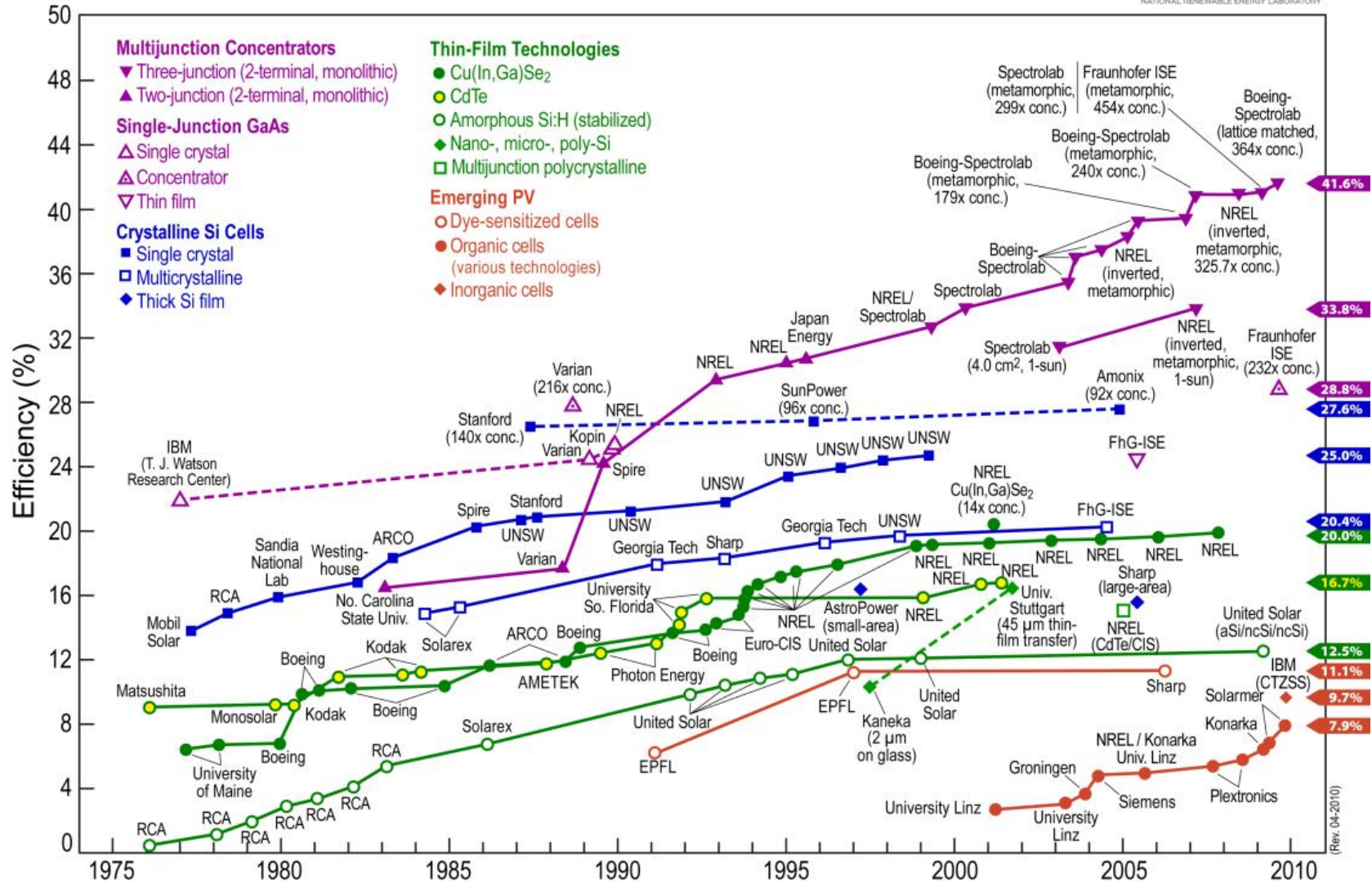


Figure 1.1 : Evolution des rendements solaires de 1976 à ce jour (avril 2010, NREL, <http://www.nrel.gov>).

Dans ce contexte, force est de constater que les composés organiques sont encore loin de proposer une alternative vraiment crédible face aux rendements et robustesses garantis par les composés inorganiques (en particulier à base de silicium). En effet, ce qui est à l'heure actuelle banalement nommé « l'électronique organique »<sup>15</sup> est encore une science très jeune. Elle est née suite à la découverte dans les années 70 de la conductivité dans des sels de tétrathiafulvalène-tétracyanoquinodiméthane (TTF-TCNQ)<sup>16</sup> d'une part et d'autre part dans le poly(acétylène) dopé.<sup>1</sup> Si ces découvertes ont donné un grand coup d'accélérateur au domaine,<sup>17</sup> les propriétés semi-conductrices et photo-électriques des composés organiques étaient déjà connues mais peu étudiées. La photoconductivité de l'anthracène avait en effet été observée au début du XX<sup>ème</sup> siècle, en 1906, par A. Pochettino<sup>18</sup> puis par M. Volmer, en 1913.<sup>19</sup>

Dès 1958, D. Kearns et M. J. Calvin observent un photovoltage de 200 mV entre deux électrodes transparentes séparées par une couche de phthalocyanine de magnésium.<sup>20</sup> Le même composé, intercalé entre deux électrodes de 1 cm<sup>2</sup> d'aluminium et d'argent permet en 1974, 16 ans plus tard, l'obtention d'un rendement de conversion photovoltaïque de 1,5.10<sup>-3</sup> % (Schéma 1.1).<sup>21</sup>

À partir de 1975, une augmentation régulière des rendements de conversion des dispositifs photovoltaïques est enregistrée. En effet, très rapidement, d'autres chromophores, comme la chlorophylle A,<sup>22</sup> les squaraines<sup>23</sup> ou les merocyanines sont incorporés dans des diodes de type Schottky (Schéma 1.1). Ce dernier produit intercalé entre une électrode d'or et une électrode d'aluminium permet, en 1978,<sup>24</sup> l'obtention d'un rendement de photoconversion de 0,7 % sous une illumination de 78 mW.cm<sup>-2</sup>.

<sup>15</sup> A. J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2591-2611.

<sup>16</sup> (a) J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka Jr, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 948-949 ; (b) L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Solid State Commun.*, **1973**, *12*, 11, 1125-1132.

<sup>17</sup> A. J. Heeger, *Rev. Mod. Phys.*, **2001**, *73*, 681-700.

<sup>18</sup> A. Pochettino, *Acad. Lincei Rend.*, **1906**, *15*, 355.

<sup>19</sup> M. Volmer, *Ann. Physik.*, **1913**, *40*, 775-796.

<sup>20</sup> D. Kearns, M. J. Calvin, *Chem. Phys.*, **1958**, *29*, 950-951.

<sup>21</sup> A. K. Ghosh, D. L. Morel, T. Feng, R. F. Shaw, C. A. Rowe Jr, *J. Appl. Phys.*, **1974**, *45*, 1, 230-236.

<sup>22</sup> (a) C. W. Tang, A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.*, **1975**, *63*, 2, 953-961 ; (b) C. W. Tang, A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.*, **1975**, *62*, 6, 2139-2149 ; (c) C. W. Tang, A. C. Albrecht, *Nature (London)*, **1975**, *254*, 507-509.

<sup>23</sup> (a) V. Y. Merritt, *IBM J. Res. Develop.*, **1978**, *22*, 353-371 ; (b) V. Y. Merritt, H. J. Hovel, *Appl. Phys. Lett.*, **1976**, *29*, 7, 414-415.

<sup>24</sup> (a) D. L. Morel, A. K. Ghosh, T. Feng, E. L. Stogryn, P. E. Purwin, R. F. Shaw, C. Fishman, *Appl. Phys. Lett.*, **1978**, *32*, 8, 495-497 ; (b) A. K. Ghosh, T. Feng, *J. Appl. Phys.*, **1978**, *49*, 12, 5982-5989.

Les polymères conjugués sont aussi exploités et en 1984, Garnier *et al.*<sup>25</sup> fabriquent la première cellule solaire à base de poly(3-méthylthiophène) (Schéma 1.1). Le matériau généré électrochimiquement est incorporé entre des électrodes d'or et d'aluminium et permet sous une irradiation solaire faible de  $1 \text{ mW.cm}^{-2}$  d'atteindre un rendement de conversion photovoltaïque de  $7.10^{-3} \%$ .

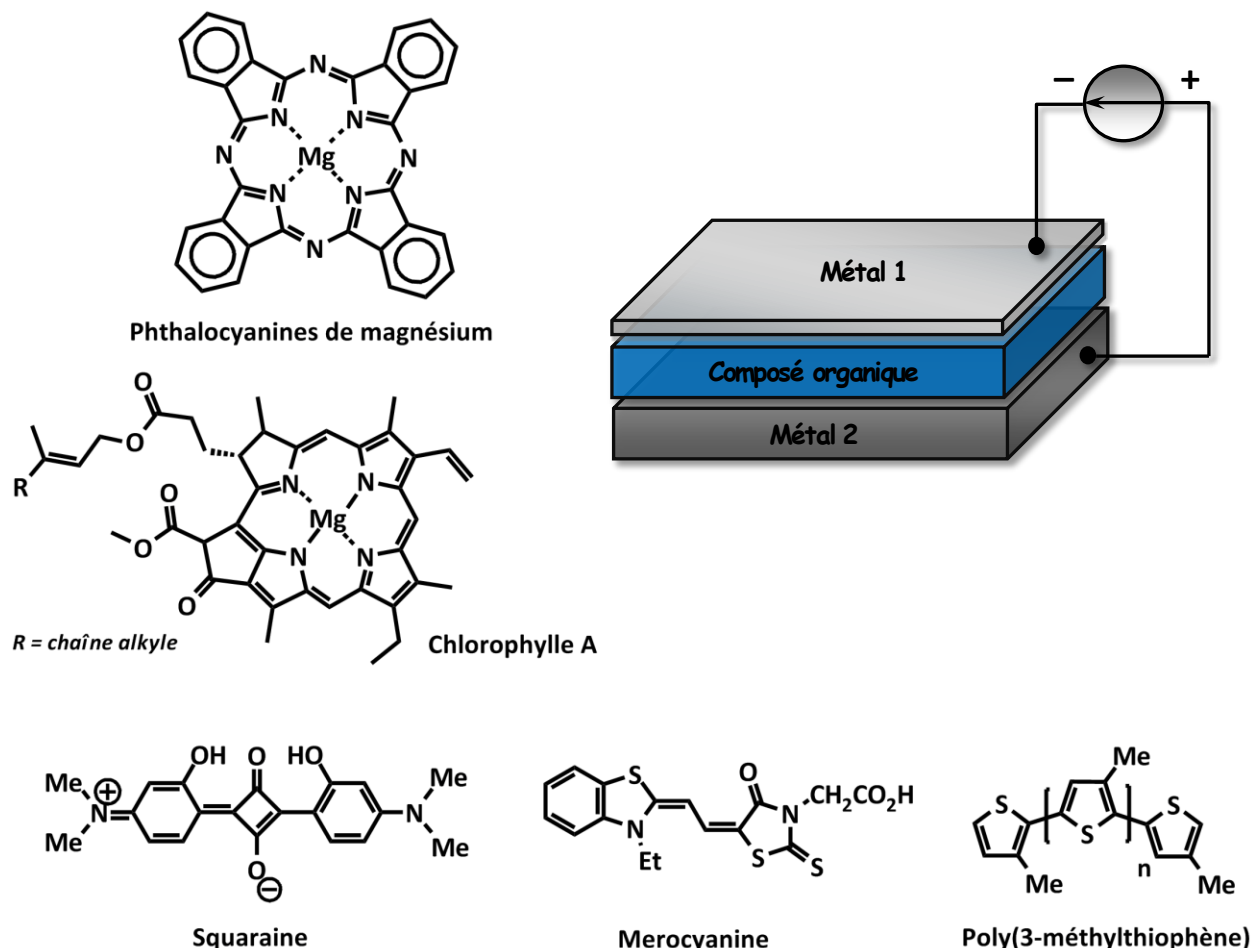


Schéma 1.1 : Exemples de composés utilisés dans les diodes de type Schottky. Métaux 1 et 2 (Ag, Au, Al...).

Dans tous ces systèmes présentant un seul composé organique incorporé entre deux électrodes différentes (anode et cathode), la tension de circuit ouvert ( $V_{oc}$ ) (*vide infra*) est directement liée à la différence de potentiel entre les fonctions de travail des électrodes métalliques ou au potentiel de barrière de type Schottky entre métal et composé organique. De plus, tous ces dispositifs présentent des facteurs de forme (FF) très pauvres et une grande dépendance à la nature et à la qualité des électrodes métalliques.

<sup>25</sup> (a) S. Glenis, G. Horowitz, G. Tourillon, F. Garnier, *Thin Solid Films*, **1984**, *111*, 93-103 ; (b) S. Glenis, G. Tourillon, F. Garnier, *Thin Solid Films*, **1984**, *122*, 9-17.



En 1986, C. W. Tang de Eastman Kodak™ donne un nouvel élan au photovoltaïque organique en proposant une architecture inédite pour les cellules solaires. Dans son article intitulé « Two-layer Organic Photovoltaic Cell »,<sup>26</sup> il décrit les performances d'une cellule solaire organique dans laquelle il a incorporé non pas une mais deux couches de produits organiques entre les électrodes (Schéma 1.2). La  $V_{oc}$  est, dans ce cas, conditionnée par l'interface entre les deux couches organiques constituées d'un donneur et d'un accepteur d'électrons. Cette pile, de structure ITO/Phthalocyanine de cuivre (300 Å)/3,4,9,10-pérylène tétracarboxylique bisbenzimidazole (500 Å)/Al, de 0,1 cm<sup>2</sup> présente un rendement de photoconversion de presque 1 % sous une illumination de 75 mW.cm<sup>-2</sup> (AM 2). À partir de ce moment, presque toutes les cellules organiques, dont les plus efficaces à ce jour, incorporeront un matériau donneur et un autre accepteur d'électrons ainsi que diverses couches d'injection ou de blocage.<sup>27</sup>

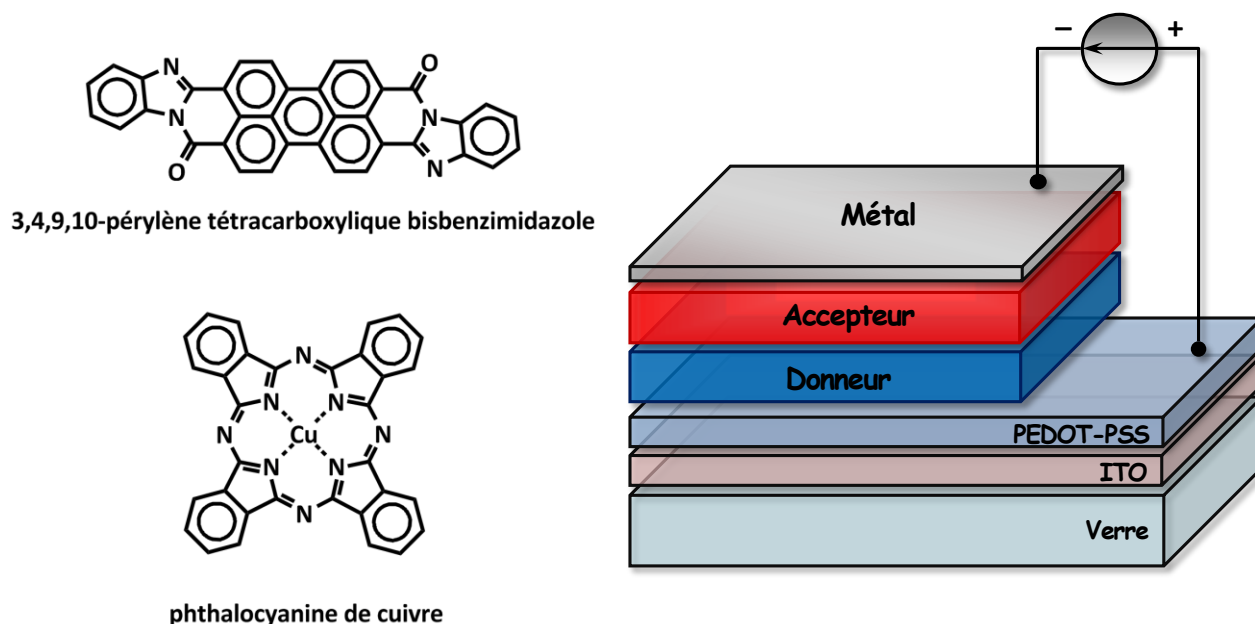


Schéma 1.2 : (À gauche) Composés initialement utilisés par C. W. Tang<sup>26</sup> ; (À droite) Structure d'une cellule solaire bicouche « classique ».

Le principe de fonctionnement des cellules solaires organiques à deux produits mises au point par C. W. Tang peut être résumé comme suit (Figure 1.2) :

- ❶ Des photons sont d'abord absorbés par le matériau donneur (ou accepteur) puis des excitons (paires électron-trou) sont générés,

<sup>26</sup> C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **1986**, 48, 2, 183-185.

<sup>27</sup> C. J. Brabec, S. E. Shaheen, C. Winder, P. Denk, N. S. Sariciftci, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 80, 7, 1288-1290.

- ② les excitons générés au sein des couches de donneur ou d'accepteur diffusent alors vers l'interface entre les matériaux,
- ③ ils s'y dissocient pour donner un trou dans le matériau donneur et un électron dans l'accepteur,
- ④ l'électron et le trou sont transportés jusqu'aux électrodes et y sont collectés ce qui se traduit par la production de courant.

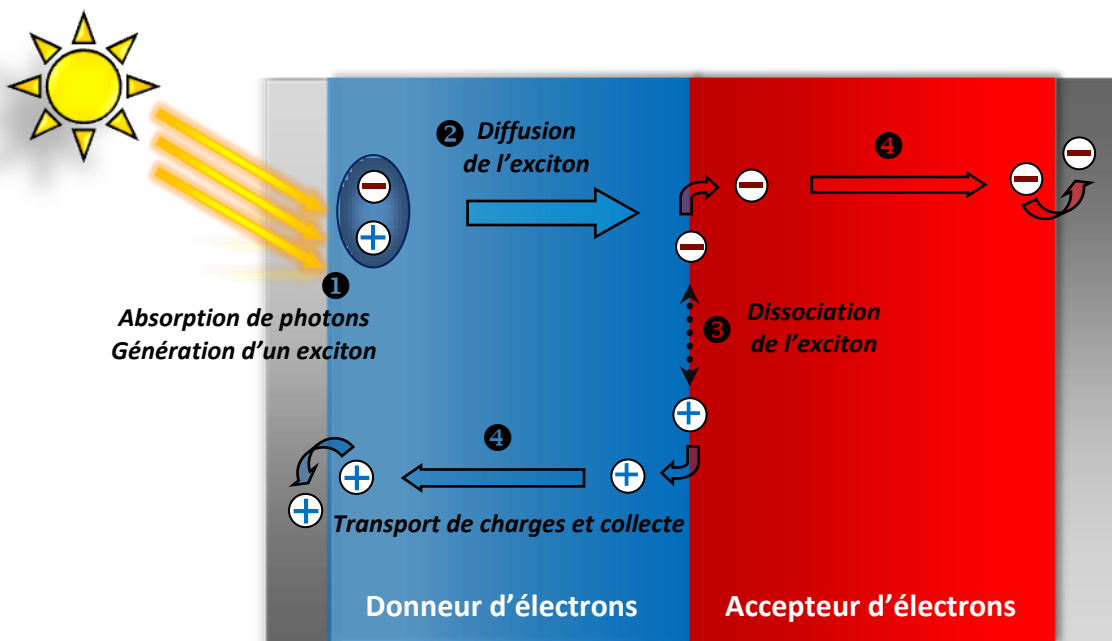


Figure 1.2 : Principe de fonctionnement général d'une cellule solaire organique à deux composants.

De nombreux travaux notamment conduits par D. Meissner et D. Wöhrle<sup>28</sup> puis S. R. Forrest<sup>29</sup> sur des phthalocyanines métalliques sont alors menés. Des améliorations notables mais souvent peu reproductibles sont relevées.

En 1990, l'équipe de A. B. Holmes met en évidence les propriétés d'électroluminescence à l'état neutre du polymère poly(*p*-phénylène-vinylène) (PPV).<sup>30</sup> Ces résultats symbolisent le début des recherches sur les polymères conjugués utilisés en tant que semi-conducteurs. L'incorporation de ce type de système dans des dispositifs électroniques est alors généralisée.

<sup>28</sup> (a) D. Wöhrle, D. Meissner, *Adv. Mater.*, **1991**, 3, 129-138 ; (b) S. Siebentritt, S. Günster, D. Meissner, *Synth. Met.*, **1991**, 41-43, 1173-1176.

<sup>29</sup> P. Peumans, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, 79, 126-128.

<sup>30</sup> J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature*, **1990**, 347, 539-541.

En 1992, Sariciftci *et al.* poursuivent ces travaux avec un dérivé soluble du PPV, le poly[2-méthoxy-5-(3,7-diméthyl-octyloxy)-1,4-phénylène-vinylène] (MDMO-PPV) et démontrent l'existence d'un transfert d'électrons photo-induit entre ce produit et le fullerène (C<sub>60</sub>) (Schéma 1.3).<sup>31</sup> Ils réalisent l'année suivante des cellules solaires bicouches à base d'un autre dérivé soluble du PPV, le poly[2-méthoxy-5-(2-éthyl-hexyloxy)-1,4-phénylène-vinylène] (MEH-PPV) incorporé avec du C<sub>60</sub> entre une électrode d'ITO (oxyde d'indium et d'étain) et une électrode d'or (Schéma 1.3). L'efficacité de ces cellules atteint 0,04 % sous une illumination monochromatique à 514,5 nm de 1 mW.cm<sup>-2</sup>.<sup>32</sup>

En 1994, le groupe de A. J. Heeger à Santa Barbara démontre la photosensibilité UV-Visible d'un dispositif fabriqué par dépôt en solution du mélange MEH-PPV/C<sub>60</sub>.<sup>33</sup> Cette observation montre la possibilité d'utiliser ce type de système en tant que détecteur UV-Visible sur substrat flexible notamment.

Indépendamment, les équipes de R. H. Friend<sup>34</sup> et A. J. Heeger<sup>35</sup> remarquent en 1995 qu'une séparation efficace des charges au sein du dispositif photovoltaïque n'a lieu qu'à l'interface entre les matériaux donneur (D) et accepteur (A) d'électrons. Ils notent que l'absorption de lumière crée des paires électron-trou liés appelées excitons et que la collection des charges requiert leur dissociation. Ils déduisent de leurs travaux que les excitons créés loin de la jonction D/A se recombinent avant de se dissocier ce qui limite la quantité de charges collectées. L'idée de former des « réseaux interpénétrés » de donneur et d'accepteur afin de réaliser le dispositif photovoltaïque idéal apparaît alors. Ils conçoivent notamment une cellule de 0,9 % d'efficacité sous 1 μW.cm<sup>-2</sup> d'illumination mélangeant MEH-PPV et CN-PPV.<sup>34(a)</sup>

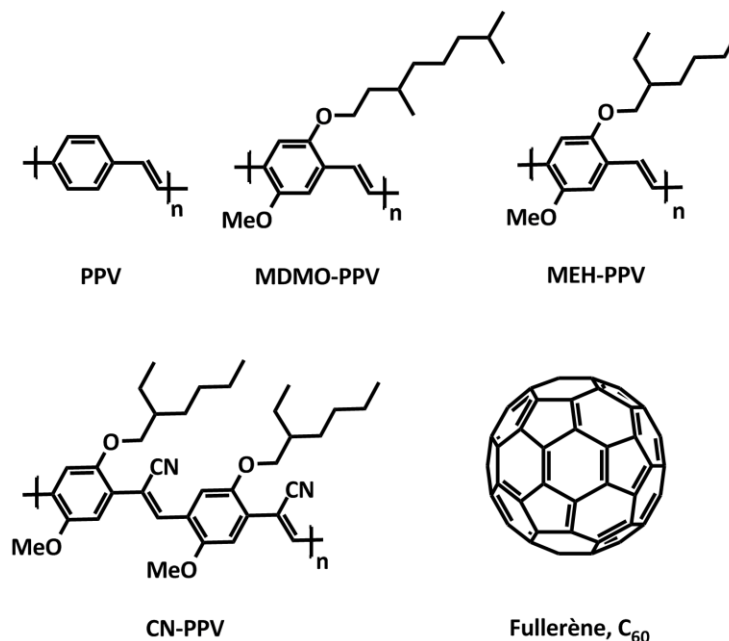
<sup>31</sup> N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science*, **1992**, 258, 1474-1476.

<sup>32</sup> (a) N. S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, G. Stucky, F. Wudl, *Appl. Phys. Lett.*, **1993**, 62, 585-587 ; (b) N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Synth. Met.*, **1993**, 59, 333.

<sup>33</sup> G. Yu, K. Pakbaz, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **1994**, 64, 3422-3424.

<sup>34</sup> (a) J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Nature*, **1995**, 376, 498-500 ; (b) N. C. Greenham, S. C. Moratti, R. H. Friend, A. B. Holmes, *Nature*, **1993**, 365, 628-630.

<sup>35</sup> (a) G. Yu, A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.* **1995**, 78, 4510-4515 ; (b) G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science*, **1995**, 270, 5243, 1789-1791 ; (c) N. S. Sariciftci, A. J. Heeger, US Patent, **1994**, 5, 331, 183, University of California, USA ; (d) N. S. Sariciftci, A. J. Heeger, US Patent, **1995**, 5, 454, 880.

Schéma 1.3 : Structures du PPV et de ses dérivés incorporés dans des cellules solaires avec du C<sub>60</sub>.

En 2001, l'équipe de N. S. Sariciftci à Linz réalise une série de cellules en réseaux interpénétrés combinant MDMO-PPV et PC<sub>61</sub>BM avec un rendement de conversion photovoltaïque de 2,5 %.<sup>36</sup> En 2003, le poly(3-hexylthiophène) (P3HT) sera utilisé pour la première fois dans des BHJ-SC.<sup>37</sup> Notons par ailleurs les résultats enregistrés dès 1991 par le groupe de M. Yokoyama qui a inséré dans des cellules bicouches, un mélange co-évaporé de donneur et d'accepteur (phthalocyanine sans métal et un dérivé du pérylène) à l'interface entre les domaines.<sup>38</sup>

Dans ces cellules organiques en réseaux interpénétrés (Figure 1.3), les deux composés, le donneur (D) et l'accepteur (A) sont mélangés et déposés ensemble en solution entre une électrode transparente et une électrode métallique. Le mélange D/A permet de former de nombreux domaines distincts et ainsi de multiplier les interfaces D/A ce qui conduit à une dissociation sur l'ensemble du volume de la couche active. Dans ces composants, les matériaux donneurs et accepteurs étant déposés en solution, une bonne solubilité des deux produits dans les solvants organiques usuels est nécessaire. Bien que le fullerène soit considéré comme un accepteur idéal dans les cellules solaires organiques,<sup>39</sup> il a facilement tendance à cristalliser et

<sup>36</sup> (a) S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, *78*, 841-843 ; (b) C. J. Brabec, S. E. Shaheen, T. Fromherz, F. Padinger, J. C. Hummelen, A. Dhanabalan, R. A. J. Janssen, N. S. Sariciftci, *Synth. Metals*, **2001**, *121*, 1517-1520.

<sup>37</sup> F. Padinger, R. S. Rittberger, N. S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.*, **2003**, *13*, 85-88.

<sup>38</sup> M. Hiramoto, H. Fukusumi, M. Yokoyama, *Appl. Phys. Lett.*, **1991**, *58*, 1062-1064.

<sup>39</sup> N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science*, **1992**, *258*, 5087, 1474-1476.

est assez peu soluble. De ce fait, il est aujourd'hui remplacé par un de ses analogues solubles, le PC<sub>61</sub>BM (Phenyl-C<sub>61</sub>-Butyric-Acid-Methyl Ester) (Figure 1.3).<sup>40</sup>

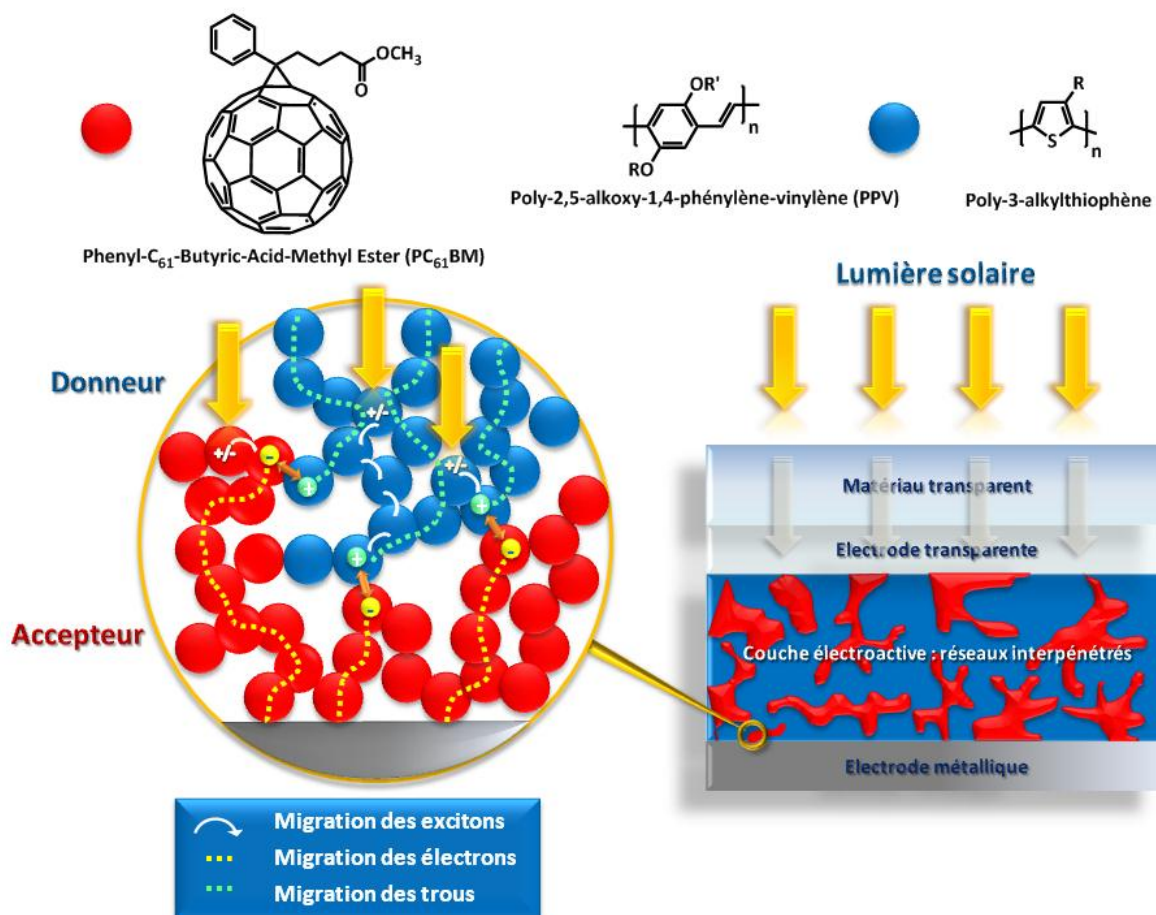


Figure 1.3 : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique en réseaux interpénétrés (BHJ-SC).

Depuis les premiers résultats enregistrés, l'utilisation de polymères dans ce type de cellule s'est fortement développée.

De nombreuses optimisations technologiques ont permis notamment avec le couple P3HT/PC<sub>61</sub>BM de dépasser les 5 % de rendement de conversion photovoltaïque en 2005.<sup>41</sup> Plus récemment, de nouveaux polymères à bloc de faible gap ont permis d'améliorer ces rendements (*vide infra*, p.27). En effet, avec ce genre de système les 8 % de rendement ont été dépassés en juillet 2010.<sup>4</sup>

<sup>40</sup> (a) F. Wudl, *Acc. Chem. Res.*, **1992**, 25, 3, 157-161 ; (b) J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. Lepeq, F. Wudl, J. Yao, C. L. Wilkins, *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 532-538 ; (c) G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science*, **1995**, 270, 1789-1791 ; (d) N. S. Sariciftci, *Prog. Quant. Electr.* **1995**, 19, 131.

<sup>41</sup> (a) M. Reyes-Reyes, K. Kim, D. L. Carroll, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 87, 083506 ; (b) W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, 15, 1617-1622.

Au rythme actuel, les industriels engagés dans la démarche pensent atteindre les 10 % de rendement de conversion, seuil auquel on estime commercialement viables ces systèmes, courant 2011.

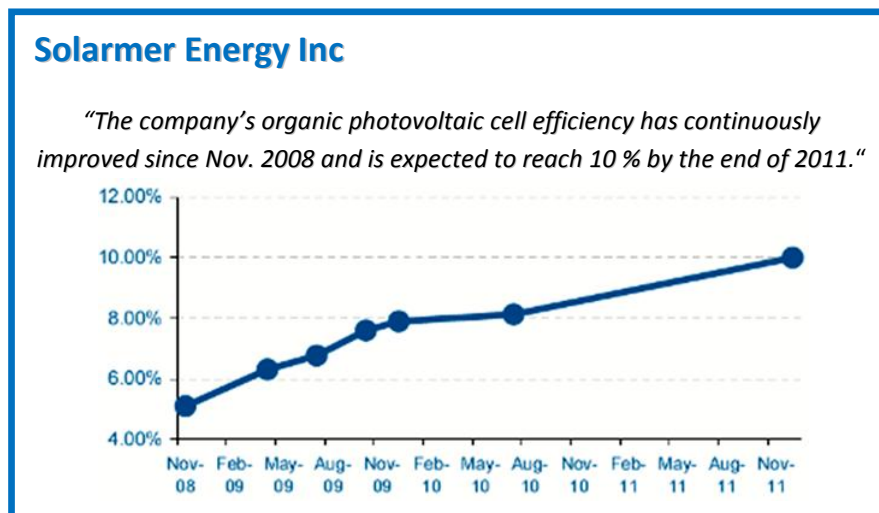


Figure 1.4 : Projection effectuée par Solarmer<sup>®</sup> en août 2010, Source : cintelliq Limited, Solarmer Energy Inc.4

Si l’utilisation de polymères dans les cellules solaires donne d’excellents résultats qui aujourd’hui progressent rapidement, ces systèmes ne sont pas exempts de défauts. Leur polydispersité, leur purification difficile, leur coût élevé associés parfois à une certaine difficulté synthétique (particulièrement lorsqu’il s’agit de polymères régioréguliers) et à un manque de reproductibilité des synthèses peuvent freiner une commercialisation de masse. Par ailleurs, le nombre de facteurs (« processabilité », solubilité, degré de conjugaison, masse moléculaire moyenne, viscosité...) qui changent d’une espèce polymère à l’autre rend difficile l’énoncé de « relations structure-propriétés » et un progrès réellement raisonné. De ce fait, des procédures de criblage à grande échelle sont menées. À l’heure actuelle, l’abondance de résultats encourageants enregistrés souligne que le travail progresse à grande vitesse et permet d’espérer une rationalisation rapide.

Par ailleurs, depuis quelques années, un renouveau des cellules solaires organiques à base de petites molécules est à noter. Ces systèmes, s’ils conduisent pour le moment à des rendements inférieurs à ceux observés avec des polymères, évoluent de manière fulgurante et permettent des études fines sur les relations « structure-propriétés-performances » des cellules. Depuis peu, ils sont également incorporés avec succès dans des cellules solaires en réseaux interpénétrés (BHJ-SC) (Tableau 1.3, p.34).

Avant de s'intéresser aux BHJ-SC, rappelons brièvement les paramètres définissant le bon fonctionnement d'une cellule solaire organique. Quatre grandeurs caractéristiques décrivent l'efficacité d'une cellule : la densité de courant en court-circuit ( $J_{SC}$ ), la tension de circuit ouvert ( $V_{OC}$ ), le facteur de forme (FF) et le rendement de conversion ( $\eta$ ) (Figure 1.5).

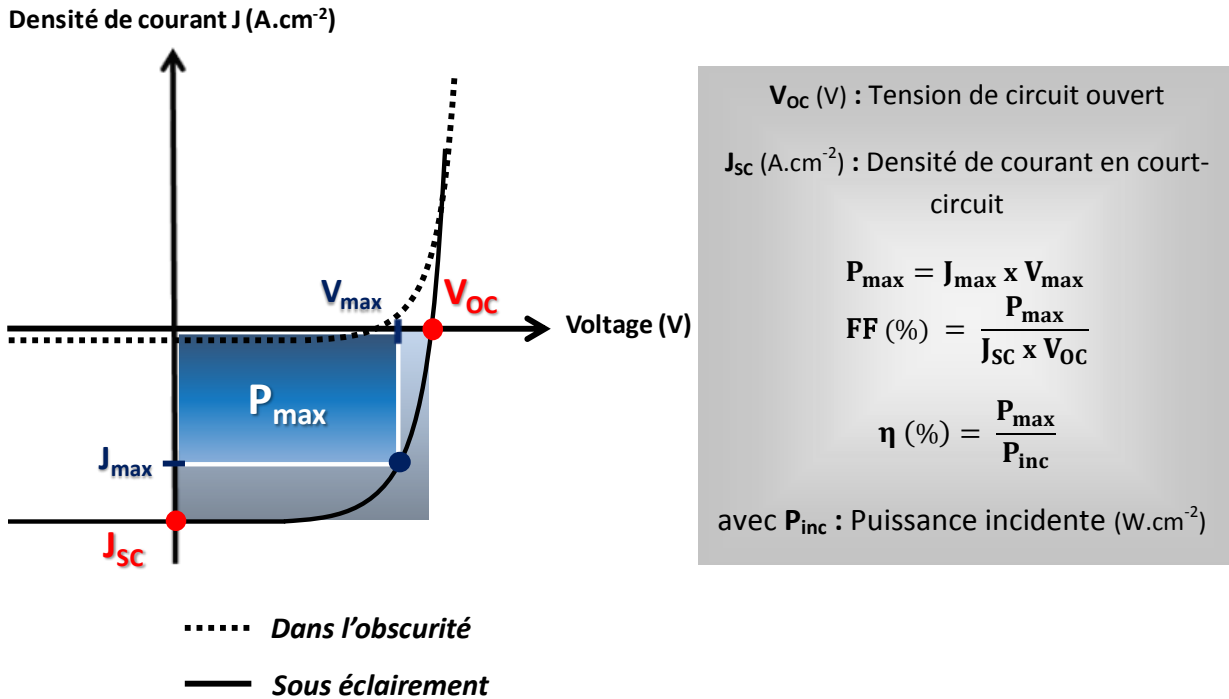


Figure 1.5 : Grandeurs caractéristiques permettant d'accéder au rendement de conversion photovoltaïque  $\eta$ .

La  $J_{SC}$  représente la densité de courant maximum obtenue dans la cellule étudiée. Elle augmente généralement avec l'intensité lumineuse et est sensible à la surface éclairée,<sup>42</sup> à la longueur d'onde du rayonnement incident, à la mobilité des porteurs de charge et à la température de recuit du film. Sa valeur donne une information sur l'efficacité de la séparation de charge et sur la mobilité des porteurs.

Le facteur de forme  $FF$ <sup>43</sup> rend compte de la qualité de la forme des courbes  $J = f(V)$ . Cette valeur donne des informations sur la qualité du transport de charge dans le dispositif et sur les interfaces entre les domaines D/A.

<sup>42</sup> (a) A. Cravino, P. Schilinsky, C. J. Brabec, *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, *17*, 3906-3910 ; (b) E. A. Katz, D. Faiman, Y. Cohen, F. Padinger, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, *SPIE Proceedings 2000*, **2001**, *4108*, 117-124 ; (c) L. J. A. Koster, V. D. Mihailetschi, P. W. M. Blom, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, *87*, 203502.

<sup>43</sup> (a) D. Gupta, S. Mukhopadhyay, K. S. Narayan, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2010**, *94*, 1309-1313 ; (b) M.-S. Kim, B.-G. Kim, J. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2009**, *1*, 6, 1264-1269.

La tension de circuit ouvert  $V_{oc}$ <sup>44</sup> varie peu avec l'éclairement. Sa valeur est liée à la différence entre le plus haut niveau occupé du donneur (HOMO (D)) et le plus bas niveau inoccupé de l'accepteur (LUMO (A)).<sup>45</sup>

Pour que les résultats publiés soient comparables, les rendements de conversion photovoltaïque  $\eta$  doivent être exprimés dans des conditions standard prenant en compte les conditions atmosphériques. Le nombre utilisé (« air mass AM ») caractérise la puissance transportée par le rayonnement solaire. La plupart des laboratoires utilisent des simulateurs solaires fixée à une puissance de  $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$  ce qui correspond à AM 1,5.

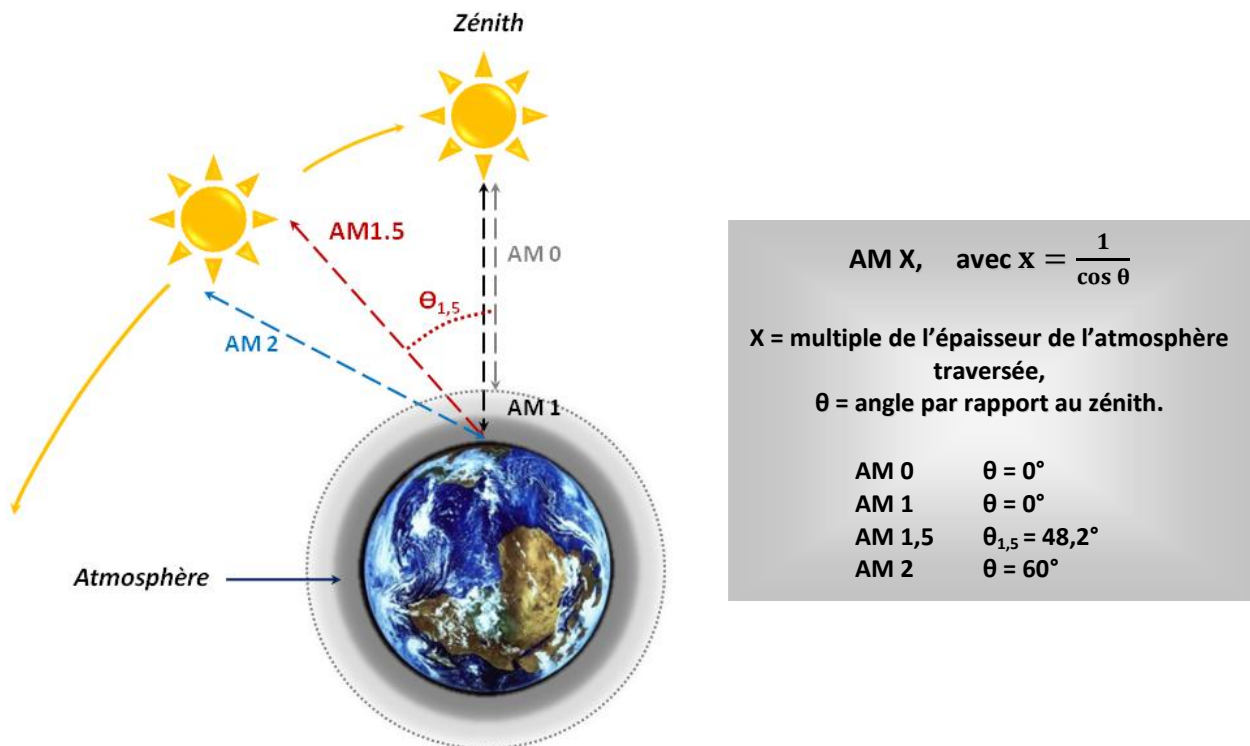


Figure 1.6 : Nombre d' « Air Mass AM ».

<sup>44</sup> (a) A. Cravino, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, *91*, 243502 ; (b) P. W. M. Blom, V. D. Mihailetchi, L. J. A. Koster, D. E. Markov, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 1551-1566 ; (c) C. Zhang, S.-W. Tong, C.-Y. Jiang, E.-T. Kang, D. S. H. Chan, C. Zhu, *IEEE Trans. On Electron. Devices*, **2010**, *57*, 2, 397-405 ; (d) C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispens, L. Sanchez, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.*, **2001**, *11*, 374-380.

<sup>45</sup> (a) L. Zhu, H. Tang, Y. Harima, Y. Kunugi, K. Yamashita, J. Ohshita, A. Kunai, *Thin Solid Films*, **2001**, *396*, 214-219 ; (b) C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, M. T. Rispens, L. Sanchez, J. C. Hummelen, T. Fromherz, *Thin Solid Films*, **2002**, *403-404*, 368-372.



## **B. Les grandes familles de composés organiques utilisés dans les cellules en réseaux interpénétrés (BHJ-SC)**

Dans cette partie, quelques familles de composés incorporés dans les BHJ-SC sont présentées. Comme rappelé précédemment, les premières cellules solaires à hétérojonction en réseaux interpénétrés ont été conçues il y a maintenant quinze ans. Pour améliorer les rendements de photoconversion de nombreux facteurs sont à optimiser<sup>46</sup> :

- \* Longueur de diffusion des excitons maximisée,
- \* forte absorbance des matériaux incorporés et largeur de bande spectrale,
- \* mobilité des porteurs de charge élevée,
- \* interfaces efficaces entre domaines,
- \* niveaux HOMO et LUMO des matériaux,
- \* stabilité dans le temps des matériaux...

Avant de se focaliser sur les cellules en réseaux interpénétrés, il peut être nécessaire de rappeler que quelque soit le dispositif organique alliant des composés moléculaires conjugués à caractère donneur et accepteur d'électrons, certains critères sont indispensables à son bon fonctionnement.

Par exemple, lorsqu'un matériau organique absorbe la lumière, un électron de la HOMO (ou Bande de Valence BV) passe sur la LUMO (ou Bande de Conduction BC). Avant la création de porteurs de charges libres, il se forme intermédiairement un exciton composé d'un électron et d'un trou liés par une attraction électrostatique.<sup>47</sup> Selon leur nature, deux types d'excitons se distinguent : l'exciton de Frenkel<sup>48</sup> ou celui de Wannier<sup>49</sup> (Figure 1.7). Le premier repose sur une interaction forte entre l'électron et le trou séparés d'une très faible distance. Le second émane quant à lui d'une faible interaction assujettie à une distance électron-trou importante.

---

<sup>46</sup> P. Heremans, D. Cheyns, B. P. Rand, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, *42*, 11, 1740-1747.

<sup>47</sup> S. R. Forrest, *J. Luminescence*, **2004**, *110*, 4, 378-383.

<sup>48</sup> (a) J. Frenkel, *Phys. Rev.*, **1931**, *38*, 309-320 ; (b) Z. G. Soos, M. H. Hennessy, G. Wen, *Chem. Phys.*, **1998**, *227*, 19-32.

<sup>49</sup> G. H. Wannier, *Phys. Rev.*, **1937**, *52*, 191-197.

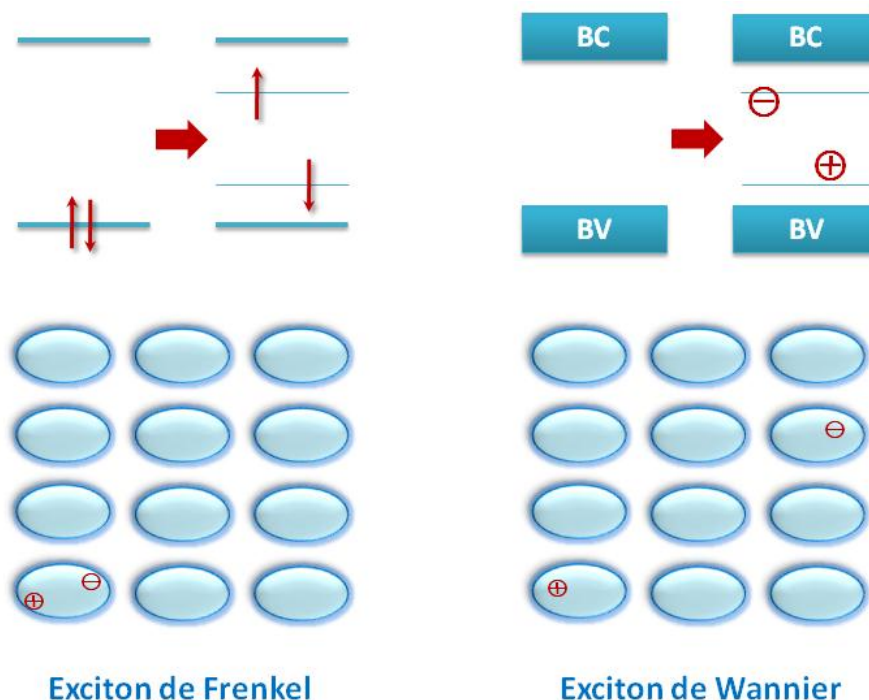


Figure 1.7 : Représentation des excitons de Frenkel (À gauche) et de Wannier (À droite), BV = Bande de Valence et BC = Bande de Conduction ; dans chaque cas l'état fondamental est représenté à gauche.

Cet exciton, principalement de type Frenkel dans les matériaux organiques, s'il ne se recombine pas, va migrer jusqu'à l'interface entre les matériaux où le donneur va céder un électron à l'accepteur. L'exciton (ou paire électron-trou) est globalement neutre et ne transporte pas le courant. Des conditions énergétiques sont nécessaires à sa dissociation ; des études s'accordent aujourd'hui à dire qu'elle n'aura lieu que si une différence d'au moins 0,3 eV demeure entre les niveaux LUMO des deux composés (Figure 1.8).<sup>50</sup>

De même comme évoqué précédemment, des études montrent que la tension en circuit ouvert ( $V_{oc}$ ) de la cellule est fortement liée à la différence entre le niveau HOMO du donneur (D) et le niveau LUMO de l'accepteur (A). Baisser le niveau de la HOMO du donneur et ainsi augmenter le potentiel d'oxydation est donc un moyen d'augmenter la force électromotrice des piles correspondantes tout en améliorant la stabilité de la cellule à l'air. Enfin, il ne faut pas oublier les facteurs optiques ; pour augmenter le rendement, il est nécessaire d'absorber un

<sup>50</sup> (a) M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 789-794 ; (b) A. Gadisa, M. Svensson, M. R. Andersson, O. Inganäs, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, *84*, 1609-1611 ; (c) L. J. A. Koster, V. D. Mihailetchi, P. W. M. Blom, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, *88*, 093511 ; (d) C. J. Brabec, C. Winder, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, J. C. Dhanabalan, P. A. Van Hal, R. A. J. Janssen, *Adv. Func. Mater.*, **2002**, *12*, 10, 709-712 ; (e) K. Vandewal, K. Tvingstedt, A. Gadisa, O. Inganäs, J. V. Manca, *Nat. Mater.*, **2009**, *8*, 904-909.

maximum du spectre du visible, d'où le développement actuel de polymères à faible gap (*vide infra*).<sup>51</sup>

D'un point de vue orbitalaire, le fonctionnement d'une cellule solaire organique peut donc être illustré comme suit (Figure 1.8). L'illumination du donneur par exemple, permet de créer une espèce excitée D\*. Cette dernière va céder son électron à un accepteur pour créer dans chaque matériau un radical cation (D<sup>+</sup>) et un radical anion (A<sup>-</sup>). La migration des charges<sup>52</sup> (électrons et trous) associée à ces derniers vers les électrodes permettra la collecte d'électricité.

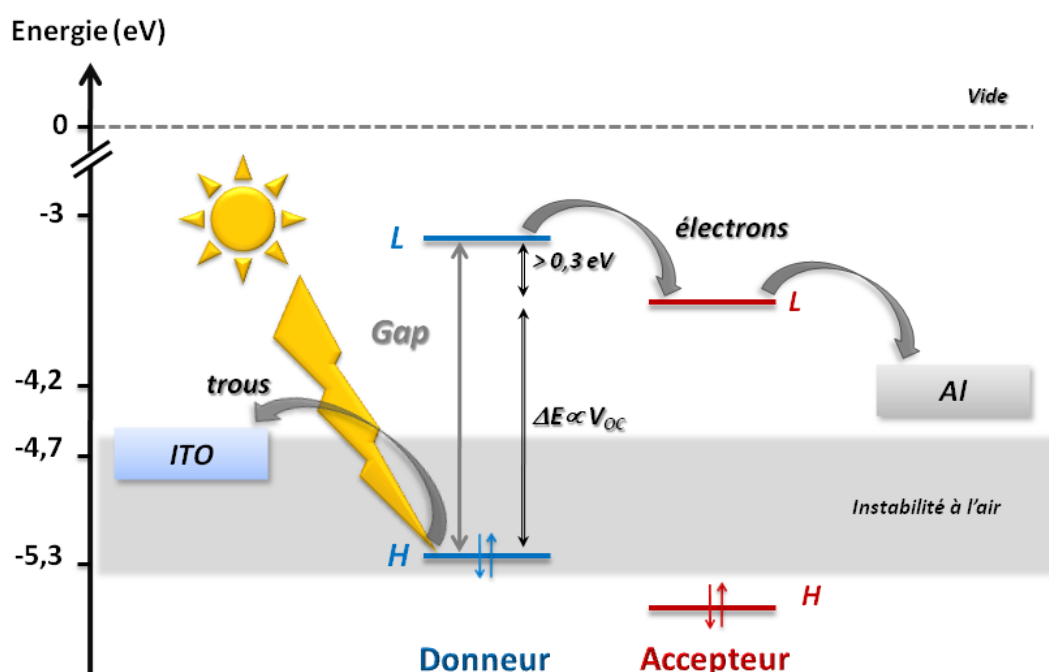


Figure 1.8 : Diagramme énergétique symbolisant les conditions nécessaires au bon fonctionnement d'une cellule, H = HOMO et L = LUMO.

Une fois les charges générées, leur mobilité devra être suffisante pour permettre une migration rapide et efficace vers les électrodes.

Les cellules en réseaux interpénétrés étant généralement fabriquées par voie liquide, il est difficile de contrôler la morphologie du mélange déposé. Néanmoins, les nombreux résultats enregistrés à ce jour ont permis de montrer que le choix du solvant, les ratios et

<sup>51</sup> J. Roncali, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 173-206.

<sup>52</sup> (a) J. J. M. Halls, J. Cornil, D. A. Dos Santos, R. Silbey, D.-H. Hwang, A. B. Holmes, J.-L. Brédas, R. H. Friend, *Phys. Rev. B*, **1999**, 60, 5721-5727 ; (b) V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J.-L. Brédas, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 4, 926-952.

concentrations en donneur et accepteur ainsi que la technique de dépôt ont une influence primordiale sur la morphologie du matériau et donc sur le rendement du composant.<sup>53</sup>

Les nombreuses études effectuées montrent qu'une cellule efficace présente :

- \* une ségrégation de phase entre donneur et accepteur ; l'existence de domaines séparés étant nécessaire à la migration des charges générées vers les électrodes,
- \* des domaines de tailles réduites ; la couche de diffusion des excitons restant inférieure à 20 nm,<sup>54</sup> des domaines de petites tailles favoriseront leur dissociation et donc la formation des charges,
- \* une cristallinité « contrôlée » ; les systèmes « trop » cristallins sont connus pour former des îlots très ordonnés dans lesquels la mobilité des porteurs de charges sera très élevée. Toutefois, ces empilements sont généralement isolés les uns des autres et présentent des interfaces médiocres avec leur environnement. Ces deux facteurs ne sont propices ni à une bonne mobilité jusqu'aux électrodes ni à une formation aisée des charges par interaction entre donneur et accepteur. Néanmoins, une cristallinité raisonnable du matériau (comme montré dans le cas du P3HT) est propice à une bonne évacuation des charges vers les électrodes.

## 1. Les polymères dans les cellules en réseaux interpénétrés

Les premiers polymères incorporés efficacement dans les BHJ-SC étaient des composés de la famille du PPV, déjà utilisés dans les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs), et du poly(alkylthiophène).<sup>55</sup> Très rapidement, il est démontré que ce dernier type de produit, soluble grâce à la présence de longues chaînes alkyles, conduit lorsqu'il est régiorégulier (Figure 1.9) à des rendements de conversion très supérieurs à son analogue régio-aléatoire.<sup>56</sup> Ceci s'explique par une cristallinité supérieure du système ordonné donnant lieu d'une part à un décalage

<sup>53</sup> G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *Nat. Mater.*, **2005**, *4*, 864-868.

<sup>54</sup> (a) J. J. M. Halls, K. Pichler, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, *68*, 22, 3120-3122 ; (b) A. Haugeneder, M. Neges, C. Kallinger, W. Spirkel, U. Lemmer, J. Feldmann, U. Scherf, E. Harth, A. Gügel, K. Müllen, *Phys. Rev. B-Condens. Matter Mat. Phys.*, **1999**, *59*, 23, 15346-15351 ; (c) K. Yamashita, Y. Harima, H. Iwashima, *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 3055-3059.

<sup>55</sup> (a) N. S. Sariciftci, *Materials Today*, **2004**, *7*, 9, 36-40 ; (b) A.-J. Attias, *Techniques de l'Ingénieur*, **2002**, E 1862, 1-19 ; (c) A. J. Mozer, N. S. Sariciftci, *C. R. Chimie*, **2006**, *9*, 568-577 ; (d) F. Padinger, R. S. Rittberger, N. S. Sariciftci, *Adv. Func. Mater.*, **2003**, *13*, 1, 85-88 ; (e) K. M. Coakley, M. D. McGehee, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 4533-4542 ; (f) P. Peumans, S. Uchida, S. R. Forrest, *Nature*, **2003**, *425*, 158-162.

<sup>56</sup> (a) P. Schilinsky, U. Asawapirom, U. Scherf, M. Biele, C. J. Brabec, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2175-2180 ; (b) Y. Kim, S. Cook, S. M. Tuladhar, S. A. Choulis, J. Nelson, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C. S. Ha, M. Ree, *Nat. Mater.*, **2006**, *5*, 197-203 ; (c) K. Sivula, C. K. Luscombe, B. C. Thompson, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 13988-13989.

bathochrome et un élargissement du spectre d'absorption et d'autre part à une meilleure mobilité des charges générées.

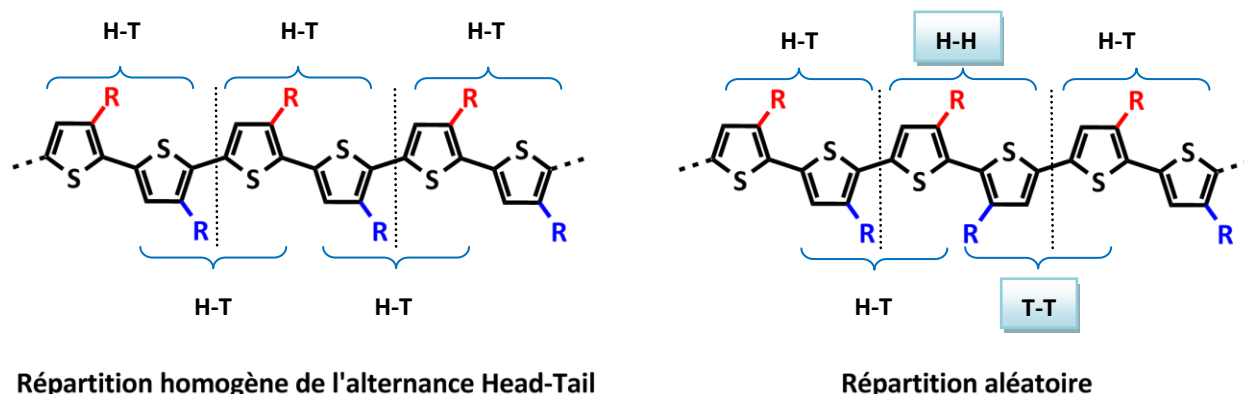


Figure 1.9 : Structure du poly(3-alkylthiophène) régiorégulier (À gauche) et régio-aléatoire (À droite).<sup>57</sup>

De nombreux polymères régioréguliers ont été synthétisés sur ce modèle (Schéma 1.4).<sup>58</sup> Les études effectuées sur ces systèmes depuis leur découverte il y a quinze ans, ont permis de nombreuses optimisations technologiques (recuits, méthodes de dépôt diverses, ajout de surfactants, insertion de couches d'injection ou de blocage...).

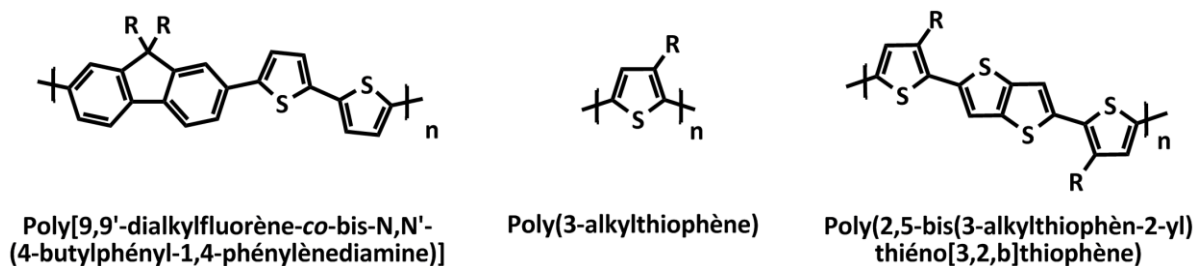


Schéma 1.4 : Exemples de polymères régioréguliers ; R = chaîne alkyle.

Les meilleurs résultats atteints à ce jour avec un mélange P3HT/PC<sub>61</sub>BM dépassent les 5 % de rendement de conversion.<sup>41</sup> Cette valeur semble être proche du maximum envisageable avec ce duo.<sup>59</sup> Le gap du P3HT (2,2 eV) reste très supérieur à celui du silicium (1,1 eV) utilisé

<sup>57</sup> T.-A. Chen, X. Wu, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 233-244.

<sup>58</sup> S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 1324-1338.

<sup>59</sup> G. Dennler, M. C. Scharber, C. J. Brabec, *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 13, 1323-1338.

dans les cellules inorganiques et le PC<sub>61</sub>BM<sup>60</sup> absorbe très peu dans le visible (Figure 1.10 et Schéma 1.5).

De ce fait, seule une fraction très limitée du spectre solaire est exploitée par ce couple ce qui réduit son efficacité maximum. En effet, le silicium absorbe environ 80 % des photons solaires contre seulement 45 % pour le P3HT.<sup>58,61</sup>

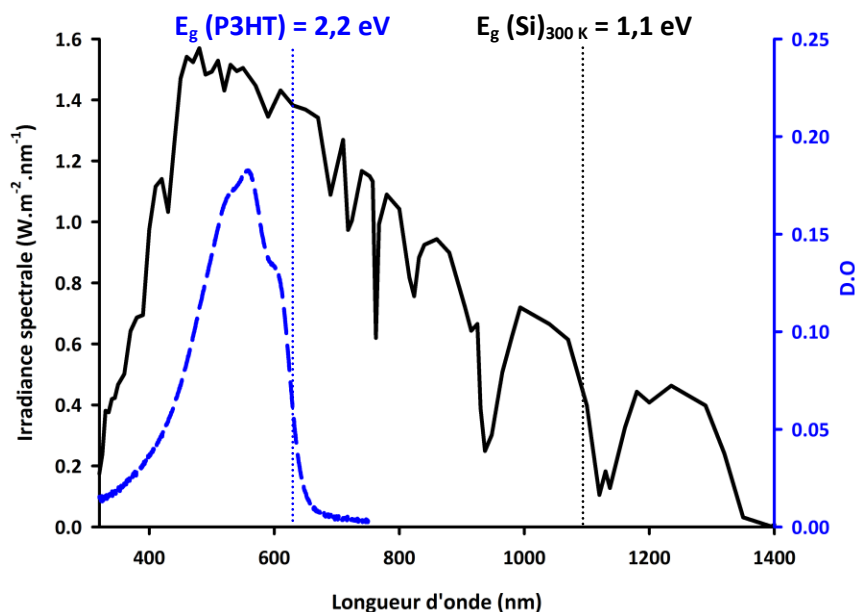


Figure 1.10 : Spectre d'absorption du P3HT à l'état solide (En bleu pointillé) et spectre solaire AM 1,5 ( $1000 \text{ W.m}^{-2}$ ) au niveau de la mer (En trait plein noir).

Afin d'étendre la zone d'absorption des radiations solaires, les chimistes organiciens engagés dans le développement de cellules solaires organiques ont commencé à concevoir de nouveaux donneurs et accepteurs d'électrons.<sup>62</sup> Dans le domaine des accepteurs, les composés de la famille du fullerène (C<sub>60</sub>) restent les plus utilisés. En plus d'être de bons accepteurs, ils sont stables et permettent une bonne mobilité des charges (de l'ordre de  $3.10^{-3} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$  pour le PC<sub>61</sub>BM)<sup>63</sup> et une diffusion des excitons jusqu'à 8 nm.<sup>64</sup> Le PC<sub>61</sub>BM est peu à peu supplanté

<sup>60</sup> (a) M. Prato, V. Lucchini, M. Maggini, E. Stimpfl, G. Scorrano, M. Eirmann, T. Suzuki, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 8479-8480 ; (b) L. Isaacs, A. Wehrsig, F. Diedrich, *Helv. Chim. Acta*, **1993**, *76*, 1231-1250 ; (c) J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. Lepeq, F. Wudl, J. Yao, C. L. Wilkins, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 532-538.

<sup>61</sup> C. Soci, I. W. Hwang, D. Moses, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C. J. Brabec, A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, *17*, 632-636.

<sup>62</sup> J. L. Delgado, P.-A. Bouilt, S. Filippone, M. A. Herranz, N. Martín, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 4853-4865.

<sup>63</sup> (a) V. D. Mihailetschi, J. K. J. Van Duren, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen, J. M. Kroon, M. T. Rispens, W. J. H. Verhees, M. M. Wienk, *Adv. Funct. Mater.*, **2003**, *13*, 43-46 ; (b) C. Waldauf, P. Schilinsky, M. Perisutti, J. Hauch, C. J. Brabec, *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 24, 2084-2088 ; (c) R. Pacios, J. Nelson, D. D. C. Bradley, C. J. Brabec, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, *83*, 4764-4766.

<sup>64</sup> L. A. A. Petterson, L. S. Roman, O. Inganäs, *J. Appl. Phys.*, **1999**, *86*, 487.

dans les cellules par un de ses analogues supérieurs le PC<sub>71</sub>BM qui absorbe mieux la lumière visible (Schéma 1.5).<sup>65</sup>

Quelques autres systèmes, comme ceux de la famille du pérylène diimide (PDI),<sup>66</sup> du Vinazène™<sup>67</sup> ou de la phénanthroline<sup>68</sup> sont aussi utilisés en tant qu'accepteurs dans des dispositifs photovoltaïques et donnent, dans certains cas, des rendements de conversion acceptables. Le PC<sub>61</sub>BM reste néanmoins le composé le plus utilisé en raison de son accès synthétique aisé et de son faible coût.

D'autre part, des travaux récents font état de la synthèse de dérivés du fullerène substitués par des colorants (dérivés de pérylène) pouvant potentiellement servir d'antennes au matériau accepteur et augmenter son efficacité spectrale.<sup>69</sup>

<sup>65</sup> M. M. Wienk, J. M. Kroon, W. J. H. Verhees, J. Knol, J. C. Hummelen, P. A. Van Hal, R. A. J. Janssen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 3371-3375.

<sup>66</sup> (a) F. Würthner, *Chem. Commun.*, **2004**, 1564-1579 ; (b) J. Li, F. Dierschke, J. Wu, A. C. Grimsdale, K. Müllen, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 96-100 ; (c) Y. Shibano, H. Imahori, C. Adachi, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 15454-15466 ; (d) X. Zhan, Z. Tan, B. Domercq, Z. An, X. Zhang, S. Barlow, Y. Li, D. Zhu, B. Kippelen, S. R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 7246-7247 ; (e) I. A. Howard, F. Laquai, P. E. Keivanidis, R. H. Friend, N. C. Greenham, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 21225-21232.

<sup>67</sup> (a) <http://www.vinazene.com/home> ; (b) E. Ooi, T. L. Tam, R. Y. C. Shin, Z.-K. Chen, T. Kietzke, A. Sellinger, M. Baumgarten, K. Müllen, J. C. Demello, *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, 4619-4622 ; (c) R. Y. C. Shin, P. Sonar, Z.-K. Chen, A. Sellinger, *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, 3293-3298 ; (d) T. Kietzke, R. Y. C. Shin, D. A. M. Egbe, Z.-K. Chen, A. Sellinger, *Macromolecules*, **2007**, *40*, 4424-4428 ; (e) M. Schubert, C. Yin, M. Castellani, S. Bange, T. L. Tam, A. Sellinger, H. H. Hörhold, T. Kietzke, D. Neher, *J. Chem. Phys.*, **2009**, *130*, 094703 ; (f) S. Inal, M. Castellani, A. Sellinger, D. Neher, *Macromol. Rapid Commun.*, **2009**, *30*, 1263-1268 ; (g) R. Y. C. Shin, T. Kietzke, S. Sudhakar, A. Dodabalapur, Z. K. Chen, A. Sellinger, *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 8, 1892-1894 ; (h) W. Zeng, K. S. L. Chong, H. Y. Low, E. L. Williams, T. L. Tam, A. Sellinger, *Thin Solid Films*, **2009**, *517*, 6833-6836 ; (i) C. H. Woo, T. W. Holcombe, D. A. Unruh, A. Sellinger, J. M. J. Fréchet, *Chem. Mater.*, **2010**, *22*, 1673-1679.

<sup>68</sup> M. M. Alam, S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 4647-4656.

<sup>69</sup> J. Baffreau, S. Leroy-Lhez, N. Van Anh, R. M. Williams, P. Hudhomme, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 4974-4992.

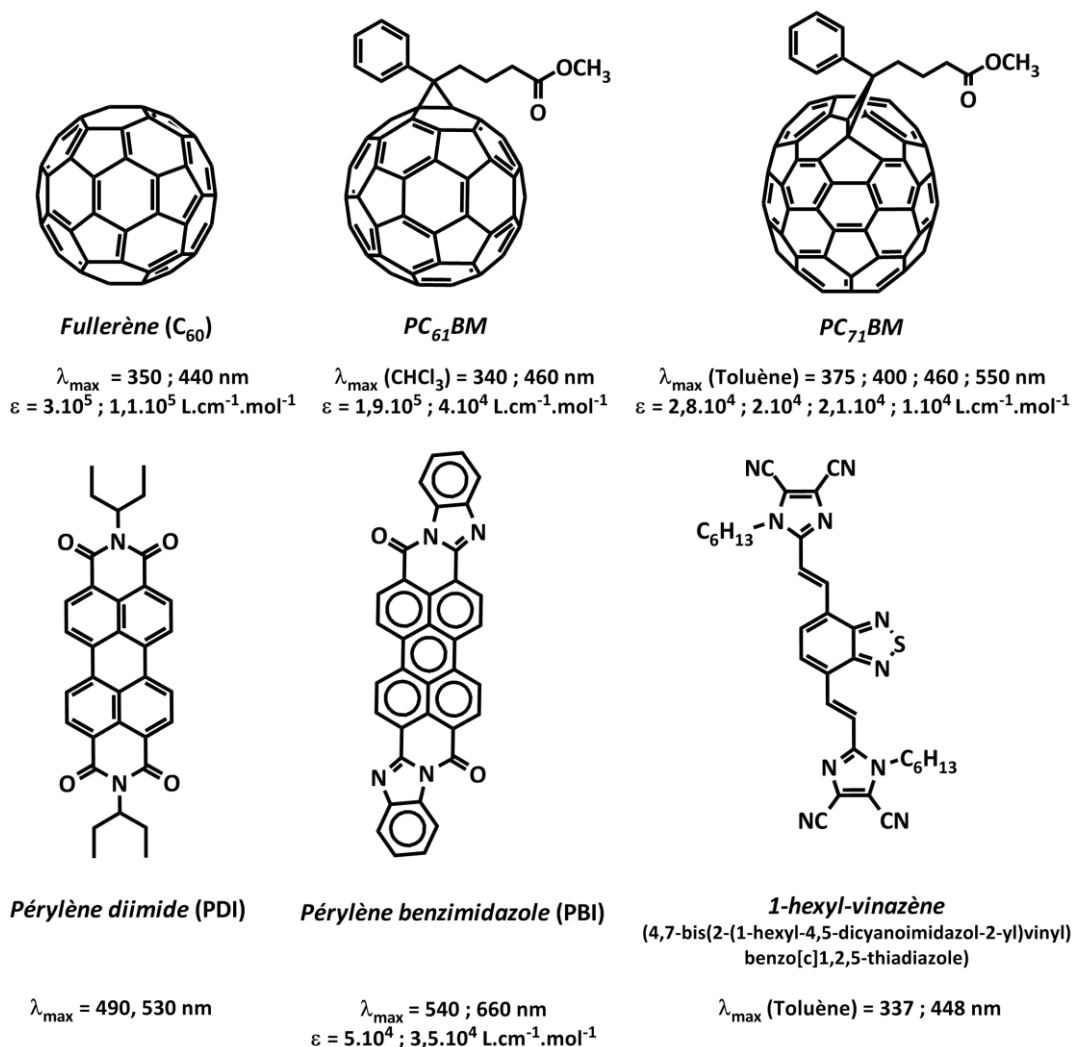


Schéma 1.5 : Structures et maxima d'absorption d'accepteurs d'électrons utilisés dans des BHJ-SC.

Du côté des donneurs, beaucoup plus de travaux sont à répertorier. De nouvelles familles de polymères électro-donneurs à faible gap émergent ces dernières années.<sup>70</sup>

Jusqu'il y a peu, la plupart des polymères à faible gap incorporaient des motifs de la famille de l'éthylènedioxythiophène (EDOT) associés à des synthons donneur ou accepteur d'électrons. Ils étaient principalement utilisés comme électrochromes.<sup>71</sup> L'EDOT, associé à un autre composé riche en électrons conduit à un polymère faible gap de HOMO élevée, peu stable à l'état neutre et qui, incorporé dans une cellule solaire ne permettrait d'obtenir qu'une faible  $V_{oc}$  (Figure 1.11, milieu). Par contre, par association de l'EDOT et d'accepteur d'électrons, il est possible de concevoir des polymères à faible gap à haut potentiel d'oxydation.

<sup>70</sup> (a) X. Zhan, D. Zhu, *Polym. Chem.*, **2010**, *1*, 409-419 ; (b) G. Dennler, M. C. Scharber, C. J. Brabec, *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 1-16.

<sup>71</sup> P. M. Beaujuge, J. R. Reynolds, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 268-320.



Néanmoins, aucun système incorporant le motif EDOT n'a conduit ce jour à des cellules solaires très efficaces.

La solution trouvée par les chimistes a été d'associer, au sein du même polymère, des blocs donneurs (D) différents de l'EDOT et des accepteurs (A) (Figure 1.11, droite).

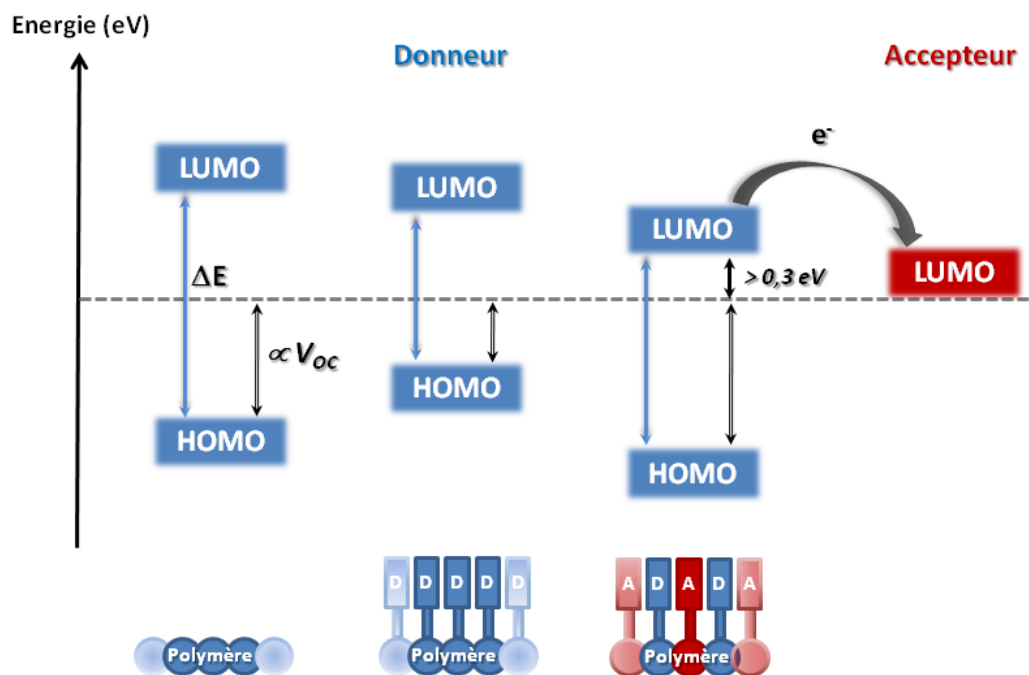


Figure 1.11 : Divers types d'associations D-A possibles dans des cellules solaires organiques.

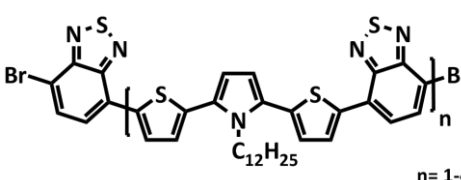
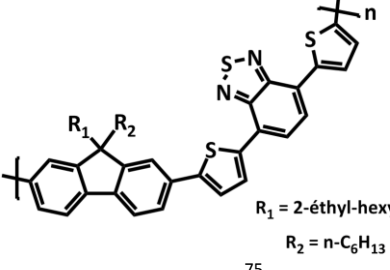
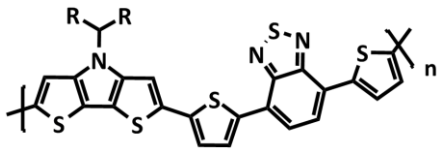
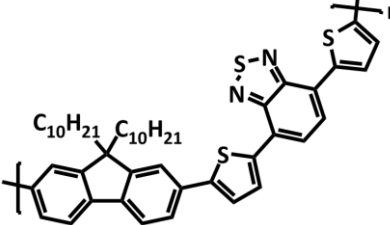
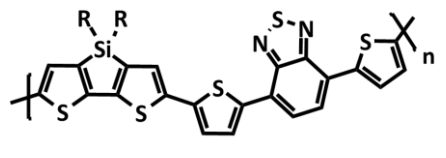
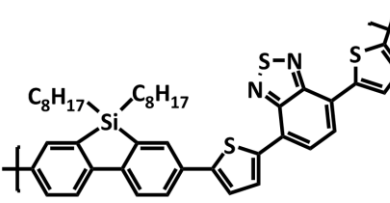
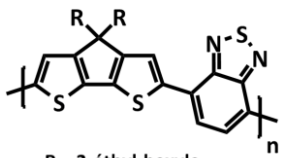
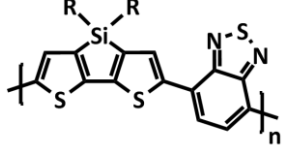
Les résultats obtenus sont aujourd'hui très satisfaisants puisque l'utilisation de tels polymères a permis de progresser énormément en très peu de temps.<sup>59,72</sup> Ainsi, depuis les premiers résultats prometteurs enregistrés par Janssen *et al.* en 2001<sup>73</sup> ( $\eta = 0,34\%$  ;  $V_{oc} = 0,67\text{ V}$ ) de nombreux composés, tous conçus sur le même modèle, se sont succédés. Les meilleurs résultats publiés aujourd'hui dépassent les  $7\%$ <sup>74</sup> de rendement de conversion photovoltaïque. Quelques composés représentatifs sont recensés dans le Tableau 1.2.

<sup>72</sup> (a) Y.-J. Cheng, S.-H. Yang, C.-S. Hsu, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 11, 5868-5923 ; (b) J. Chen, Y. Cao, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, *42*, 11, 1709-1718 ; (c) A. J. Heeger, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 2354-2371.

<sup>73</sup> A. Dhanabalan, J. K. J. Van Duren, P. A. Van Hal, J. L. J. Van Dongen, R. A. J. Janssen, *Adv. Funct. Mater.*, **2001**, *11*, 255-262.

<sup>74</sup> (a) Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, L. Yu, *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, E135-E138 ; (b) H.-Y. Chen, J. Hou, S. Zhang, Y. Liang, G. Yang, Y. Yang, L. Yu, Y. Wu, G. Li, *Nat. Photon.*, **2009**, *3*, 649-653.

Tableau 1.2 : Exemples de polymères faibles gap et caractéristiques principales des cellules solaires en réseaux interpénétrés (BHJ-SC) correspondantes. (P = Puissance,  $E_g$  = gap, FF = facteur de forme,  $V_{OC}$  = Tension en circuit ouvert,  $J_{SC}$  = Courant de court-circuit, A = Accepteur, S = surface de la cellule) sous AM 1,5.

<p><b><math>\eta = 0,34\%</math></b></p> <p>P = 55 mW.cm<sup>-2</sup>  <math>E_g = 1,60</math> eV            FF = 0,35  <math>V_{OC} = 0,67</math> V  <math>J_{SC} = 0,8</math> mA.cm<sup>-2</sup>            A = PC<sub>61</sub>BM            S = 10 mm<sup>2</sup></p>	 <p>BHJ-SC, Janssen,<sup>73</sup> 2001</p>	<p><b><math>\eta = 2,20\%</math></b></p> <p><math>E_g = 1,99</math> eV            FF = 0,46  <math>V_{OC} = 1,04</math> V  <math>J_{SC} = 4,66</math> mA.cm<sup>-2</sup>            A = PC<sub>61</sub>BM            S = 100 mm<sup>2</sup></p>	 <p>BHJ-SC, Inganäs,<sup>75</sup> 2003</p> <p>R<sub>1</sub> = 2-éthyl-hexyle            R<sub>2</sub> = n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub></p>
<p><b><math>\eta = 2,18\%</math></b></p> <p><math>E_g = 1,46</math> eV            FF = 0,44  <math>V_{OC} = 0,52</math> V  <math>J_{SC} = 9,47</math> mA.cm<sup>-2</sup>            A = PC<sub>61</sub>BM            S = 6 mm<sup>2</sup></p>	 <p>R = 2-éthyl-hexyle</p> <p>BHJ-SC, K. Hashimoto,<sup>76</sup> 2008</p>	<p><b><math>\eta = 4,20\%</math></b></p> <p>FF = 0,54  <math>V_{OC} = 1,00</math> V  <math>J_{SC} = 7,7</math> mA.cm<sup>-2</sup>            A = PC<sub>61</sub>BM            S = 36 mm<sup>2</sup></p>	 <p>BHJ-SC, Kroon,<sup>77</sup> 2007</p>
<p><b><math>\eta = 3,43\%</math></b></p> <p><math>E_g = 1,51</math> eV            FF = 0,518  <math>V_{OC} = 0,62</math> V  <math>J_{SC} = 10,67</math> mA.cm<sup>-2</sup>            A = PC<sub>71</sub>BM</p>	 <p>R = n-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub></p> <p>BHJ-SC, Y. Yang,<sup>78</sup> 2009</p>	<p><b><math>\eta = 5,40\%</math></b></p> <p>P = 80 mW.cm<sup>-2</sup>  <math>E_g = 1,82</math> eV            FF = 0,507  <math>V_{OC} = 0,90</math> V  <math>J_{SC} = 9,5</math> mA.cm<sup>-2</sup>            A = PC<sub>61</sub>BM            S = 15 mm<sup>2</sup></p>	 <p>BHJ-SC, Y. Cao,<sup>79</sup> 2008</p>
<p><b><math>\eta = 5,50\%</math></b></p> <p><math>E_g = 1,38</math> eV            FF = 0,55  <math>V_{OC} = 0,62</math> V  <math>J_{SC} = 16,2</math> mA.cm<sup>-2</sup>            A = PC<sub>71</sub>BM            S = 17 mm<sup>2</sup></p>	 <p>R = 2-éthyl-hexyle</p> <p>BHJ-SC, Heeger,<sup>80</sup> 2007</p>	<p><b><math>\eta = 5,10\%</math></b></p> <p><math>E_g = 1,45</math> eV            FF = 0,55  <math>V_{OC} = 0,68</math> V  <math>J_{SC} = 12,7</math> mA.cm<sup>-2</sup>            A = PC<sub>71</sub>BM            S = 12 mm<sup>2</sup></p>	 <p>R = 2-éthyl-hexyle</p> <p>BHJ-SC, Y. Yang,<sup>81</sup> 2008</p>

<sup>75</sup> M. Svensson, F. Zhang, S. C. Veenstra, W. J. H. Verhees, J. C. Hummelen, J. M. Kroon, O. Inganäs, M. R. Andersson, *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 12, 988-991.

<sup>76</sup> E. Zhou, M. Nakamura, T. Nishizawa, Y. Zhang, Q. Wei, K. Tajima, C. Yang, K. Hashimoto, *Macromolecules*, **2008**, 41, 8302-8305.

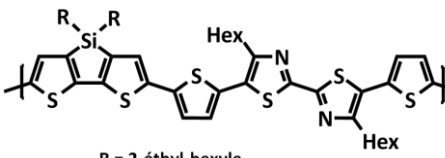
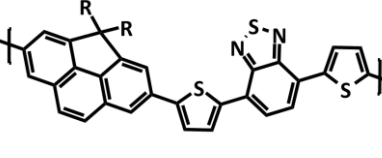
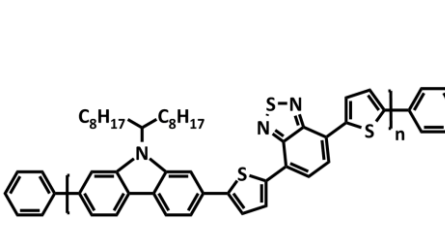
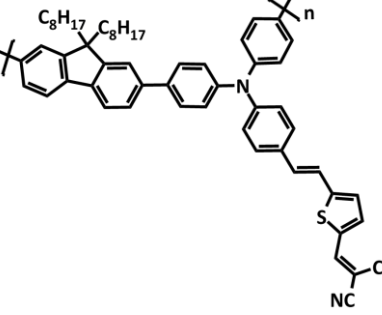
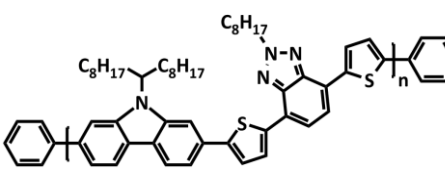
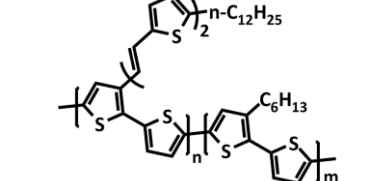
<sup>77</sup> L. H. Sloof, S. C. Veenstra, J. M. Kroon, D. J. D. Moet, J. Sweelssen, M. M. Koetse, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, 90, 143506.

<sup>78</sup> L. Huo, H.-Y. Chen, J. Hou, T. L. Chen, Y. Yang, *Chem. Commun.*, **2009**, 5570-5572.

<sup>79</sup> E. Wang, L. Wang, L. Lan, C. Luo, W. Zhuang, J. Peng, Y. Cao, *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, 92, 033307.

<sup>80</sup> (a) J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *Nat. Mater.*, **2007**, 6, 497-500 ; (b) J. K. Lee, W. L. Ma, C. J. Brabec, J. Yuen, J. S. Moon, J. Y. Kim, K. Lee, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 11, 3619-3623 ; (c) D. Mühlbacher, M. Scharber, M. Morana, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C. J. Brabec, *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 2884-2889.

<sup>81</sup> (a) J. Hou, H.-Y. Chen, S. Zhang, G. Li, Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 16144-16145 ; (b) H.-Y. Chen, J. Hou, A. E. Hayden, H. Yang, K. N. Houk, Y. Yang, *Adv. Mater.*, **2010**, 22, 371-375.

<p><b><math>\eta = 2,86\%</math></b></p> <p><math>E_g = 1,85\text{ eV}</math>  <math>FF = 0,535</math>  <math>V_{oc} = 0,68\text{ V}</math>  <math>J_{sc} = 7,85\text{ mA.cm}^{-2}</math>                      A = PC<sub>71</sub>BM                      S = 4 mm<sup>2</sup></p>	 <p>R = 2-éthyl-hexyle</p> <p>BHJ-SC, Y. Li,<sup>82</sup> 2010</p>	<p><b><math>\eta = 1\%</math></b></p> <p><math>E_g = 2,00\text{ eV}</math>  <math>FF = 0,30</math>  <math>V_{oc} = 0,71\text{ V}</math>  <math>J_{sc} = 4,70\text{ mA.cm}^{-2}</math>                      A = PC<sub>71</sub>BM                      S = 12,7 mm<sup>2</sup></p>	 <p>R = 2-éthyl-hexyle</p> <p>BHJ-SC, J. Kim,<sup>83</sup> 2010</p>
<p><b><math>\eta = 6,10\%</math></b></p> <p><math>E_g = 1,88\text{ eV}</math>  <math>FF = 0,66</math>  <math>V_{oc} = 0,88\text{ V}</math>  <math>J_{sc} = 10,6\text{ mA.cm}^{-2}</math>                      A = PC<sub>71</sub>BM                      S = 12,7 mm<sup>2</sup></p>	 <p>BHJ-SC, Leclerc, Heeger,<sup>84</sup> 2009</p>	<p><b><math>\eta = 4,74\%</math></b></p> <p><math>E_g = 1,87\text{ eV}</math>  <math>FF = 0,50</math>  <math>V_{oc} = 0,99\text{ V}</math>  <math>J_{sc} = 9,62\text{ mA.cm}^{-2}</math>                      A = PC<sub>71</sub>BM                      S = 3,14 mm<sup>2</sup></p>	 <p>BHJ-SC, K.-Y. Jen,<sup>85</sup> 2009</p>
<p><b><math>\eta = 2,2\%</math></b></p> <p><math>E_g = 2,16\text{ eV}</math>  <math>FF = 0,446</math>  <math>V_{oc} = 0,92\text{ V}</math>  <math>J_{sc} = 5,33\text{ mA.cm}^{-2}</math>                      A = PC<sub>61</sub>BM                      S = 25 mm<sup>2</sup></p>	 <p>BHJ-SC, Leclerc,<sup>86</sup> 2010</p>	<p><b><math>\eta = 3,18\%</math></b></p> <p><math>E_g = 1,82\text{ eV}</math>  <math>FF = 0,43</math>  <math>V_{oc} = 0,72\text{ V}</math>  <math>J_{sc} = 10,3\text{ mA.cm}^{-2}</math>                      A = PC<sub>61</sub>BM                      S = 4 mm<sup>2</sup></p>	 <p>BHJ-SC, Y. Li,<sup>87</sup> 2006</p>

<sup>82</sup> M. Zhang, H. Fan, X. Guo, Y. He, Z. Zhang, J. Min, J. Zhang, G. Zhao, X. Zhang, Y. Li, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 5706-5712.

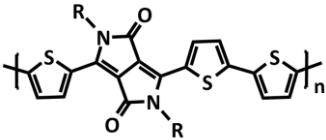
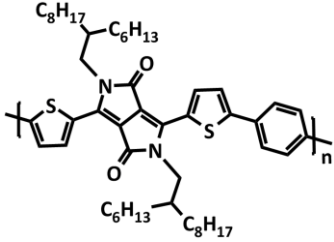
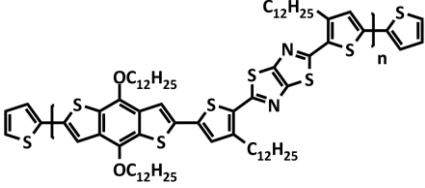
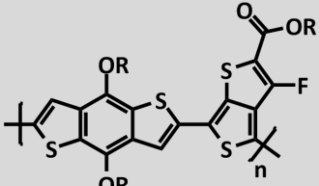
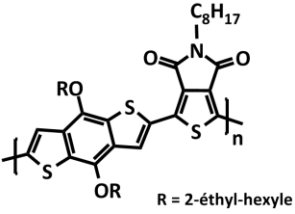
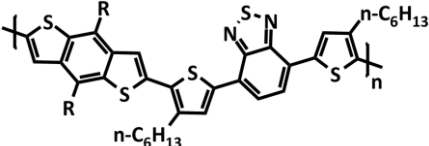
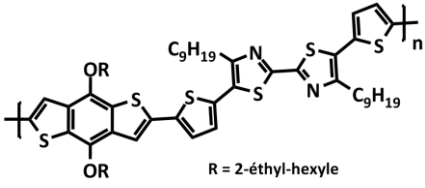
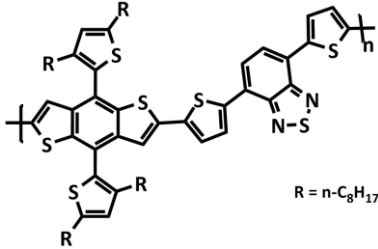
<sup>83</sup> J. Kim, S. H. Park, S. Cho, Y. Jin, J. Kim, I. Kim, J. S. Lee, J. H. Kim, H. Y. Woo, K. Lee, H. Suh, *Polymer*, **2010**, *51*, 390-396.

<sup>84</sup> (a) S. H. Park, A. Roy, S. Beaupré, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, A. J. Heeger, *Nature Photonics*, **2009**, *3*, 5, 297-303 ; (b) N. Blouin, A. Michaud, D. Gendron, S. Wakim, E. Blair, R. Neagu-Plusu, M. Belletête, G. Durocher, Y. Tao, M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 732-742 ; (c) N. Blouin, A. Michaud, M. Leclerc, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 2295-2300.

<sup>85</sup> F. Huang, K.-S. Chen, H.-L. Yip, S. K. Hau, O. Acton, Y. Zhang, J. Luo, A. K.-Y. Jen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 13886-13887.

<sup>86</sup> B. Peng, A. Najari, B. Liu, P. Berrouard, D. Gendron, Y. He, K. Zhou, M. Leclerc, Y. Zou, *Macromol. Chem. Phys.*, **2010**, *211*, 2026-2033.

<sup>87</sup> J. Hou, Z. Tan, Y. Yan, Y. He, C. Yang, Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 4911-4916.

<p><math>\eta = 4,7\%</math></p> <p><math>E_g = 1,30</math> eV  <math>FF = 0,60</math>  <math>V_{oc} = 0,65</math> V  <math>J_{sc} = 11,8</math> mA.cm<sup>-2</sup>                      A= PC<sub>71</sub>BM  <math>S = 9,1</math> mm<sup>2</sup> ou <math>16</math> mm<sup>2</sup></p>	 <p>R = 2-hexyl-décyle</p> <p>BHJ-SC, Turbiez, Janssen,<sup>88</sup> 2009</p>	<p><math>\eta = 5,5\%</math></p> <p><math>E_g = 1,53</math> eV  <math>FF = 0,65</math>  <math>V_{oc} = 0,80</math> V  <math>J_{sc} = 10,3</math> mA.cm<sup>-2</sup>                      A= PC<sub>71</sub>BM  <math>S = 9,1</math> mm<sup>2</sup> ou <math>16,2</math> mm<sup>2</sup></p>	 <p>BHJ-SC, Janssen,<sup>89</sup> 2010</p>
<p><math>\eta = 2,72\%</math></p> <p><math>E_g = 1,99</math> eV  <math>FF = 0,567</math>  <math>V_{oc} = 0,76</math> V  <math>J_{sc} = 6,32</math> mA.cm<sup>-2</sup>                      A= PC<sub>61</sub>BM  <math>S = 4</math> mm<sup>2</sup></p>	 <p>BHJ-SC, Y. Li,<sup>90</sup> 2010</p>	<p><math>\eta = 7,4\%</math></p> <p><math>E_g = 1,84</math> eV  <math>FF = 0,69</math>  <math>V_{oc} = 0,74</math> V  <math>J_{sc} = 14,5</math> mA.cm<sup>-2</sup>                      A= PC<sub>71</sub>BM  <math>S = 10</math> mm<sup>2</sup></p>	 <p>R = 2-éthyl-hexyle</p> <p>BHJ-SC, L. Yu,<sup>74</sup> 2010</p>
<p><math>\eta = 5,5\%</math></p> <p><math>E_g = 1,80</math> eV  <math>FF = 0,66</math>  <math>V_{oc} = 0,85</math> V  <math>J_{sc} = 9,81</math> mA.cm<sup>-2</sup>                      A= PC<sub>71</sub>BM  <math>S = 1</math> cm<sup>2</sup></p>	 <p>R = 2-éthyl-hexyle</p> <p>BHJ-SC, Leclerc,<sup>91</sup> 2010</p>	<p><math>\eta = 4,31\%</math></p> <p><math>E_g = 1,70</math> eV  <math>FF = 0,55</math>  <math>V_{oc} = 0,81</math> V  <math>J_{sc} = 9,70</math> mA.cm<sup>-2</sup>                      A= PC<sub>61</sub>BM  <math>S = 12</math> mm<sup>2</sup></p>	 <p>R = 3-butylnonyle</p> <p>BHJ-SC, W. You,<sup>92</sup> 2010</p>
<p><math>\eta = 3,82\%</math></p> <p><math>E_g = 1,97</math> eV  <math>FF = 0,57</math>  <math>V_{oc} = 0,86</math> V  <math>J_{sc} = 7,84</math> mA.cm<sup>-2</sup>                      A= PC<sub>71</sub>BM  <math>S = 4</math> mm<sup>2</sup></p>	 <p>R = 2-éthyl-hexyle</p> <p>BHJ-SC, Y. Li,<sup>93</sup> 2010</p>	<p><math>\eta = 5,66\%</math></p> <p><math>E_g = 1,75</math> eV  <math>FF = 0,575</math>  <math>V_{oc} = 0,92</math> V  <math>J_{sc} = 10,7</math> mA.cm<sup>-2</sup>                      A= PC<sub>71</sub>BM</p>	 <p>R = n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub></p> <p>BHJ-SC, Y. Yang,<sup>94</sup> 2010</p>

<sup>88</sup> J. C. Bijleveld, A. P. Zoombelt, S. G. J. Mathijssen, M. M. Wienk, M. Turbiez, D. M. de Leeuw, R. A. J. Janssen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 16616-16117.

<sup>89</sup> J. C. Bijleveld, V. S. Gevaerts, D. Di Nuzzo, M. Turbiez, S. G. J. Mathijssen, D. M. de Leeuw, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, E242-E246.

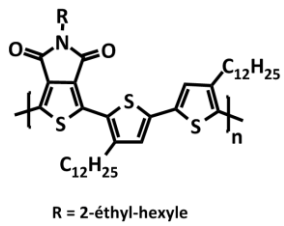
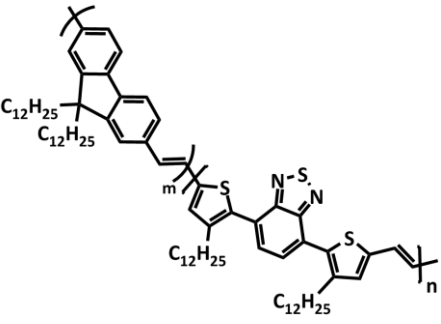
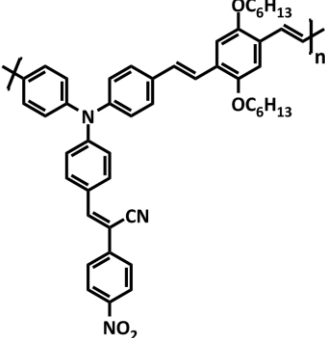
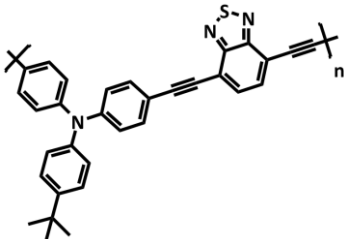
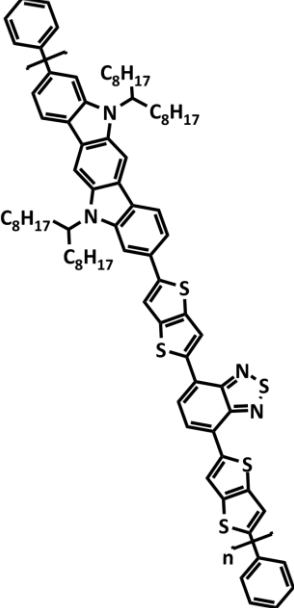
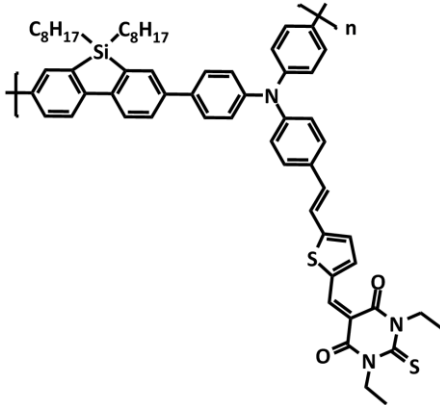
<sup>90</sup> Q. Shi, H. Fan, Y. Liu, W. Hu, Y. Li, X. Zhan, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, DOI : 10.1021/jp106319x.

<sup>91</sup> Y. Zou, A. Najari, P. Berrouard, S. Beaupré, B. R. Aïch, Y. Tao, M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 5330-5331.

<sup>92</sup> S. C. Price, A. C. Stuart, W. You, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 4609-4612.

<sup>93</sup> M. Zhang, H. Fan, X. Guo, Y. He, Z.-G. Zhang, J. Min, J. Zhang, G. Zhao, X. Zhan, Y. Li, *Macromolecules*, **2010**, DOI : 10.1021/ma1018654.

<sup>94</sup> L. Huo, J. Hou, S. Zhang, H.-Y. Chen, Y. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 1500-1503.

<p><math>\eta = 4,7\%</math></p> <p><math>E_g = 1,82 \text{ eV}</math>  <math>FF = 0,62</math>  <math>V_{oc} = 0,95 \text{ V}</math>  <math>J_{sc} = 8,02 \text{ mA.cm}^{-2}</math>  <math>A = \text{PC}_{61}\text{BM}</math>  <math>S = 4 \text{ mm}^2</math></p>	 <p><math>R = 2\text{-éthyl-hexyle}</math></p> <p><i>BHJ-SC</i>, K.-H. Wei,<sup>95</sup> <b>2010</b></p>	<p><math>\eta = 1,42\%</math></p> <p><math>E_g = 2,01 \text{ eV}</math>  <math>FF = 0,32</math>  <math>V_{oc} = 0,765 \text{ V}</math>  <math>J_{sc} = 5,82 \text{ mA.cm}^{-2}</math>  <math>A = \text{PC}_{71}\text{BM}</math></p>	 <p><i>BHJ-SC</i>, Z. Bao,<sup>96</sup> <b>2010</b></p>
<p><math>\eta = 4,06\%</math></p> <p><math>E_g = 1,68 \text{ eV}</math>  <math>FF = 0,56</math>  <math>V_{oc} = 0,87 \text{ V}</math>  <math>J_{sc} = 8,35 \text{ mA.cm}^{-2}</math>  <math>A = \text{PC}_{61}\text{BM}</math>  <math>S = 5 \text{ mm}^2</math></p>	 <p><i>BHJ-SC</i>, Mikroyannidis,<sup>97</sup> <b>2010</b></p>	<p><math>\eta = 1,85\%</math></p> <p><math>E_g = 2,13 \text{ eV}</math>  <math>FF = 0,40</math>  <math>V_{oc} = 0,891 \text{ V}</math>  <math>J_{sc} = 5,22 \text{ mA.cm}^{-2}</math>  <math>A = \text{PC}_{61}\text{BM}</math>  <math>S = 25 \text{ mm}^2</math></p>	 <p><i>BHJ-SC</i>, Hager,<sup>98</sup> <b>2009</b></p>
<p><math>\eta = 2,40\%</math></p> <p><math>P = 80 \text{ mW.cm}^{-2}</math>  <math>E_g = 1,83 \text{ eV}</math>  <math>FF = 0,42</math>  <math>V_{oc} = 0,75 \text{ V}</math>  <math>J_{sc} = 6,02 \text{ mA.cm}^{-2}</math>  <math>A = \text{PC}_{71}\text{BM}</math>  <math>S = 15 \text{ mm}^2</math></p>	 <p><i>BHJ-SC</i>, H. Wu,<sup>99</sup> <b>2010</b></p>	<p><math>\eta = 3,15\%</math></p> <p><math>E_g = 1,74 \text{ eV}</math>  <math>FF = 0,451</math>  <math>V_{oc} = 0,9 \text{ V}</math>  <math>J_{sc} = 6,22 \text{ mA.cm}^{-2}</math>  <math>A = \text{PC}_{71}\text{BM}</math>  <math>S = 15 \text{ mm}^2</math></p>	 <p><i>BHJ-SC</i>, Y. Cao, F. Huang,<sup>100</sup> <b>2010</b></p>

<sup>95</sup> M.-C. Yuan, M.-Y. Chiu, S.-P. Liu, C.-M. Chen, K.-H. Wei, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 17, 6936-6938.

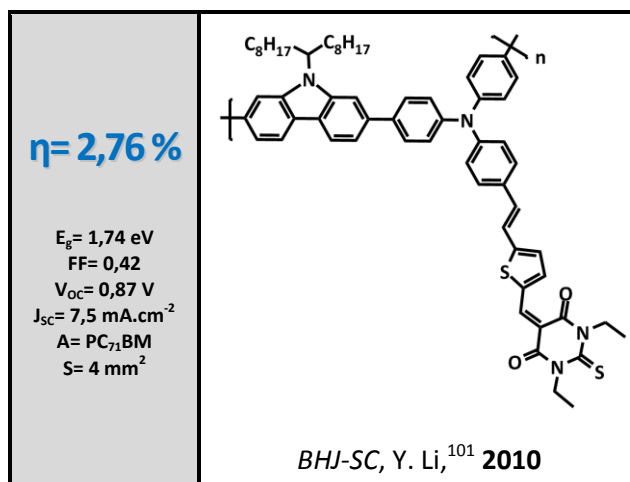
<sup>96</sup> S. Ko, R. Mondal, C. Risko, J. K. Lee, S. Hong, M. D. McGehee, J.-L. Brédas, Z. Bao, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 16, 6685-6698.

<sup>97</sup> J. A. Mikroyannidis, A. N. Kabanakis, P. Balraju, G. D. Sharma, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 13, 5544-5553.

<sup>98</sup> L. Blakenburg, M. D. Hager, S. Sell, S. Sensfuss, E. Klemm, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2009**, *111*, 1850-1861.

<sup>99</sup> Y. Xia, X. Su, Z. He, X. Ren, H. Wu, Y. Cao, D. Fan, *Macromol. Rapid Commun.*, **2010**, *31*, 1287-1292.

<sup>100</sup> C. Duan, W. Cai, F. Huang, J. Zhang, M. Wang, T. Yang, C. Zhong, X. Gong, Y. Cao, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 12, 5262-5268.



Dans tous ces systèmes, le bloc donneur est formé d'hétérocycles riches en électrons. Le squelette est parfois rigidifié grâce à l'utilisation de systèmes hétérocycliques condensés. Par ailleurs, la plupart des polymères à faible gap décrits utilisent le motif benzothiadiazole comme bloc accepteur. Notons également, les résultats obtenus par L. Yu<sup>102</sup> et R. A. J. Janssen<sup>88,103</sup> qui utilisent pour leur caractère accepteur respectivement un analogue fluoré du thiéno[3,4-*b*]thiophène et un dérivé du dicétopyrrolopyrrole dans leurs dispositifs photovoltaïques.

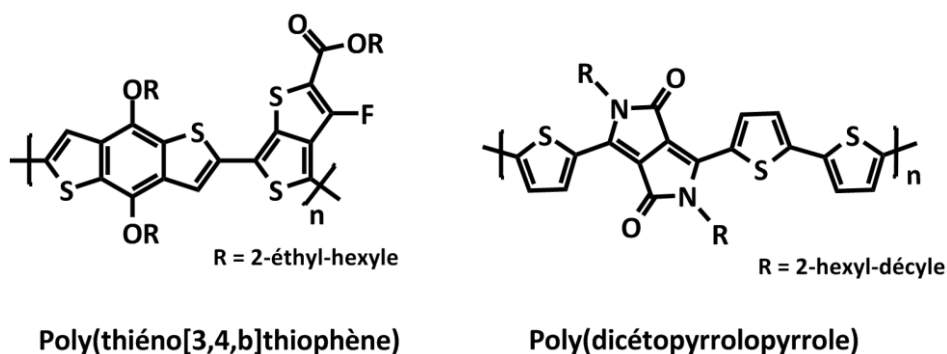


Schéma 1.6 : Structures des motifs utilisés par L. Yu (À gauche) et par R. A. J. Janssen (À droite).

## 2. Les molécules dans les cellules en réseaux interpénétrés

Pendant longtemps, seules des espèces polymères ont été incorporées dans les BHJ-SC. En effet, la cristallinité importante de la plupart des molécules utilisées dans les cellules

<sup>101</sup> Z.-G. Zhang, Y.-L. Liu, Y. Yang, K. Hou, B. Peng, G. Zhao, M. Zhang, X. Guo, E.-T. Kang, Y. Li, *Macromolecules*, **2010**, DOI : 10.1021/ma101491c.

<sup>102</sup> Y. Liang, L. Yu, *Acc. Chem. Res.*, **2010**, 43, 9, 1227-1236.

<sup>103</sup> B. P. Karsten, J. C. Bijleveld, R. A. J. Janssen, *Macromol. Rapid Commun.*, **2010**, 31, 17, 1554-1559.

bicouches conduisait, lors de leur incorporation avec un accepteur dans une cellule en réseaux interpénétrés, à des îlots cristallins et discrets entourés par la matrice d'accepteur. Ces îlots étant isolés les uns des autres et mal connectés au matériau accepteur, les cellules correspondantes ne présentaient pas de propriétés exploitables. De plus, les produits utilisés montraient souvent des problèmes de solubilité, résolus ensuite par le greffage de longues chaînes alkyles qui gênaient les interactions intermoléculaires au sein du matériau et empêchaient alors l'obtention d'une mobilité suffisante pour permettre une évacuation efficace des trous vers la cathode.

Dans ce contexte, un travail initié en 2005 par notre groupe a permis de faire évoluer la situation. Lors de la mise en forme des dispositifs, les composés linéaires et plans ont de fortes propensions à se déposer soit parallèlement soit perpendiculairement au substrat. L'orientation préférentielle de composés plans parallèlement au substrat a permis notamment avec des dérivés de benzotrithiophènes,<sup>104</sup> hexa-péri-hexabenzocoronènes,<sup>105</sup> triphénylènes,<sup>106</sup> phthalocyanines,<sup>107</sup> porphyrines,<sup>108</sup> octithiophènes,<sup>109</sup>... la réalisation de cellules solaires bicouches ou Schottky.

Conscients que cet ordre permettait de bonnes mobilités dans le sens de l'empilement mais qu'une mobilité moyenne était suffisante au fonctionnement d'une cellule solaire, plusieurs séries de composés tridimensionnels (3D) semi-conducteurs ont été développées à Angers. L'idée de base était la suivante : les composés 3D, de par leur nature (Figure 1.12), doivent se déposer de manière désordonnée mais les nombreux bras conjugués portés par les

<sup>104</sup> (a) J. Roncali, P. Frère, P. Blanchard, R. De Bettignies, M. Turbiez, S. Roquet, P. Leriche, Y. Nicolas, *Thin Solid Films*, **2006**, 511-512, 567-575 ; (b) R. De Bettignies, Y. Nicolas, P. Blanchard, E. Levillain, J.-M. Nunzi, J. Roncali, *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 1939-1943.

<sup>105</sup> (a) L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, *Science*, **2001**, 293, 1119-1122 ; (b) C. D. Simpson, J. Wu, M. D. Watson, K. Müllen, *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 494-504 ; (c) A. Tracz, J. K. Jeszka, M. D. Watson, W. Pisula, K. Müllen, T. Pakula, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 1682-1683.

<sup>106</sup> (a) T. Hassheider, S. A. Benning, H. S. Kitzerow, M. F. Achard, H. Bock, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2060-2063 ; (b) S. Tanaka, C. Adachi, T. Koyama, Y. Taniguchi, *Chem. Lett.*, **1998**, 27, 10, 975 ; (c) S. Zimmermann, J. H. Wendorff, C. Weder, *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 2218-2223 ; (d) M. Saleh, Y.-S. Park, M. Baumgarten, J.-J. Kim, K. Müllen, *Macromol. Rapid Commun.*, **2009**, 30, 14, 1279-1283.

<sup>107</sup> (a) P. Turek, P. Petit, J. J. André, J. Simon, R. Even, B. Boudjema, G. Guillaud, M. Maitrot, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 17, 5119-5122 ; (b) D. Wöhrle, D. Meissner, *Adv. Mater.*, **1991**, 3, 3, 129-138 ; (c) Z. Bao, A. J. Lovinger, J. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 207-208 ; (d) J. Locklin, K. Shinbo, K. Onishi, F. Kaneko, Z. Bao, R. C. Advincula, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 7, 1404-1412 ; (e) H. Ohta, T. Kambayashi, K. Nomura, M. Hirano, K. Ishikawa, H. Takezoe, H. Hosono, *Adv. Mater.*, **2004**, 16, 4, 312-316.

<sup>108</sup> (a) Y. Y. Noh, J. J. Kim, Y. Yoshida, K. Yase, *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 9, 699-702 ; (b) P. Checcoli, G. Conte, S. Salvatori, R. Paolesse, A. Bolognesi, M. Berliocchi, F. Brunetti, A. D'Amico, A. Di Carlo, P. Lugli, *Synth. Met.*, **2003**, 138, 1-2, 261-266 ; (c) J. C. Ostrowski, K. Susumu, M. R. Robinson, M. J. Therien, G. C. Bazan, *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 15, 1296-1300 ; (d) T. Minari, M. Seto, T. Nemoto, S. Isoda, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, 91, 123501.

<sup>109</sup> (a) C. Vidélot, A. El Kassmi, D. Fichou, *Sol. En. Mater. Solar Cells*, **2000**, 63, 1, 69-82 ; (b) C. Vidélot, D. Fichou, *Synth. Metals*, **1999**, 102, 1-3, 885-888 ; (c) C. Vidélot, V. Grayer, J. Ackermann, A. El Kassmi, D. Fichou, G. Hadziioannou, *Synth. Met.*, **2003**, 139, 1, 115-122 ; (d) N. Noma, T. Tsuzuki, Y. Shirota, *Adv. Mater.*, **1995**, 7, 7, 647-648.

nœuds induisant la dimensionnalité vont permettre une multiplication des contacts intermoléculaires et ainsi assurer une mobilité isotrope des charges. D'autre part, ces systèmes plus solubles que les produits linéaires correspondants et peu enclins à former des îlots cristallins sont déposables par voie liquide et incorporables dans tous types de composants (leurs propriétés ne dépendant plus de l'orientation).

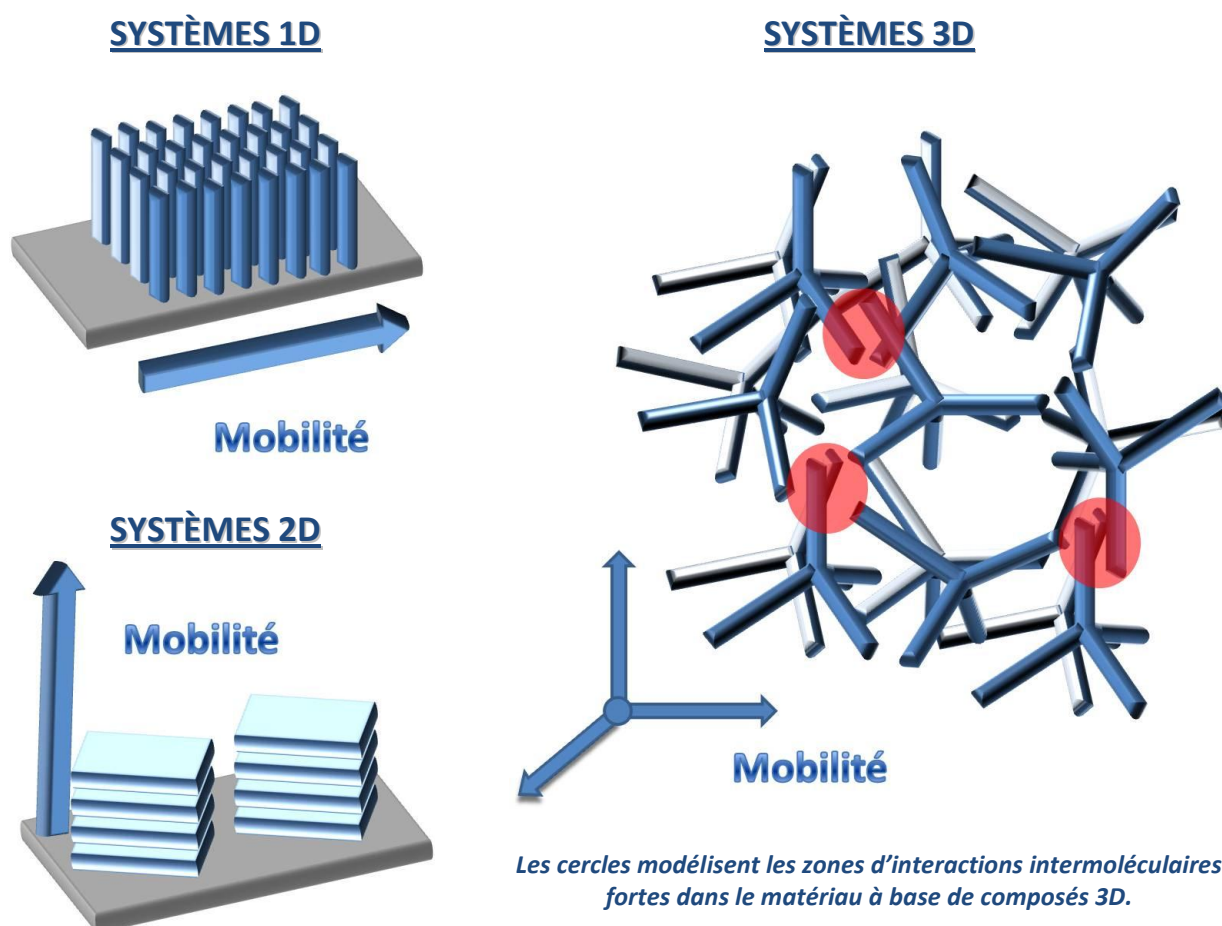


Figure 1.12 : Relation Dimensionnalité/Mobilité pour des systèmes 1D, 2D et 3D.

Ces systèmes 3D, considérés comme exotiques il y a quelques années, sont aujourd'hui extrêmement étudiés comme l'atteste le nombre et la qualité des revues récentes qui leur sont consacrées.<sup>110,111</sup> Ils peuvent être divisés en deux catégories ; celle dont la géométrie est induite par des gênes stériques et des fonctionnalisations choisies d'hétérocycles et celle qui ont pour centre un atome qui induit la dimensionnalité. En se limitant aux composés à base d'oligothiophènes, dans le premier groupe on trouve d'une part, les composés très simples

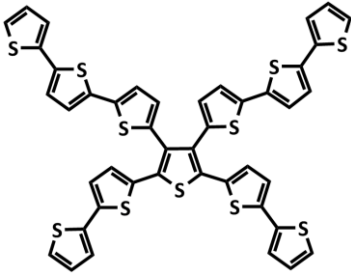
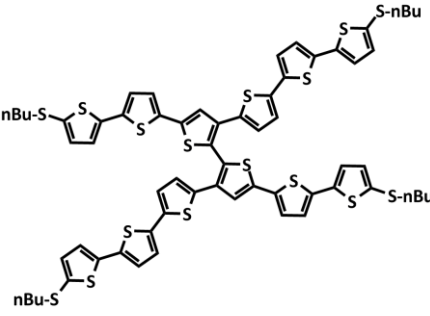
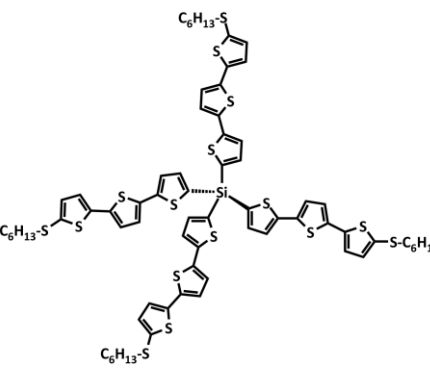
<sup>110</sup> (a) J. Roncali, P. Leriche, A. Cravino, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 2045-2060 ; (b) M. T. Lloyd, J. E. Anthony, G. G. Malliaras, *Materials Today*, **2007**, *10*, 11, 34-41 ; (c) A. L. Kanibolotsky, I. F. Perepichka, P. J. Skabara, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 2695-2728 ; (d) A. Mishra, C.-Q. Ma, P. Bäuerle, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 3, 1141-1276 ; (e) M. Thelakkat, *Macromol. Mater. Eng.*, **2002**, *287*, 442-461.

<sup>111</sup> J. Roncali, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, *42*, 11, 1719-1730.



comme ceux décrits par D. Zhu<sup>112</sup> et J. Roncali<sup>113</sup> et d'autre part, plusieurs familles de dendrimères décrites par P. Bäuerle<sup>114,115</sup> et N. Kopidakis.<sup>116</sup> Pour le deuxième groupe, des composés à cœur tétraédrique (C, Si<sup>117</sup>) et trigonal (N,<sup>118</sup> P<sup>119</sup>) ont été développés.

Tableau 1.3 : Exemples de systèmes 3D et caractéristiques principales des cellules solaires en réseaux interpénétrés (BHJ-SC) ou bicouches (BL-SC) correspondantes sous AM 1,5. (P = Puissance,  $E_g$  = gap, FF = facteur de forme,  $V_{oc}$  = Tension en circuit ouvert,  $J_{sc}$  = Courant de court-circuit, A = Accepteur, S = surface de la cellule,  $\eta$  = rendement de conversion).

<p><b><math>\eta = 0,8\%</math></b></p> <p><math>E_g = 2,6</math> eV            FF = 0,26  <math>V_{oc} = 0,85</math> V  <math>J_{sc} = 3,65</math> mA.cm<sup>-2</sup>            A = PC<sub>61</sub>BM</p>	 <p>BHJ-SC, D. Zhu,<sup>112</sup> 2006</p>	<p><b><math>\eta = 0,19\%</math></b></p> <p>FF = 0,27  <math>V_{oc} = 0,51</math> V  <math>J_{sc} = 1,33</math> mA.cm<sup>-2</sup>            A = PC<sub>61</sub>BM            S = 28 mm<sup>2</sup></p>	 <p>BHJ-SC, Karpe,<sup>113</sup> 2007</p>						
<p><b>Dendrimères-BHJ-SC</b></p> <table border="1" data-bbox="255 1187 730 1433"> <tbody> <tr> <td>Bäuerle,<sup>114</sup> 2007</td> <td><b>1,24%</b></td> </tr> <tr> <td>Bäuerle,<sup>115</sup> 2008</td> <td><b>1,72%</b></td> </tr> <tr> <td>Kopidakis,<sup>116</sup> 2006</td> <td><b>1,3%</b></td> </tr> </tbody> </table>		Bäuerle, <sup>114</sup> 2007	<b>1,24%</b>	Bäuerle, <sup>115</sup> 2008	<b>1,72%</b>	Kopidakis, <sup>116</sup> 2006	<b>1,3%</b>	<p><b><math>\eta = 0,29\%</math></b></p> <p>P = 80 mW.cm<sup>-2</sup>  <math>E_g = 2,65</math> eV            FF = 0,24  <math>V_{oc} = 0,85</math> V  <math>J_{sc} = 1,13</math> mA.cm<sup>-2</sup>            A = PC<sub>61</sub>BM            S = 30 mm<sup>2</sup></p>	 <p>BHJ-SC, Roquet,<sup>117</sup> 2005</p>
Bäuerle, <sup>114</sup> 2007	<b>1,24%</b>								
Bäuerle, <sup>115</sup> 2008	<b>1,72%</b>								
Kopidakis, <sup>116</sup> 2006	<b>1,3%</b>								

<sup>112</sup> X. Sun, Y. Zhu, W. Wu, Y. Liu, W. Tian, G. Yu, W. Qiu, S. Chen, D. Zhu, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 7702-7707.

<sup>113</sup> S. Karpe, A. Cravino, P. Frère, M. Allain, G. Mabon, J. Roncali, *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, 17, 1163-1171.

<sup>114</sup> C. Q. Ma, E. Mena-Osteritz, T. Debaerdemaeker, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, P. Bäuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 1379-1683.

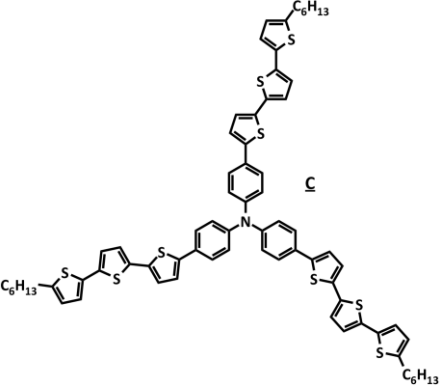
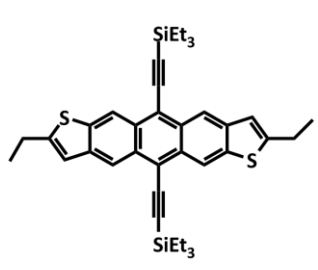
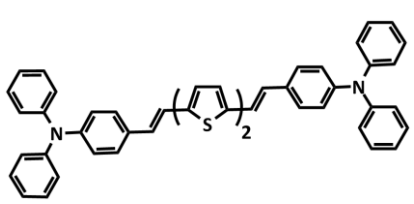
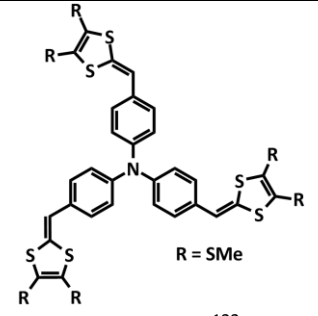
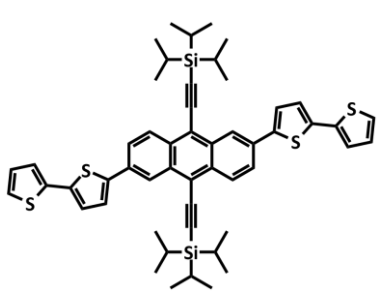
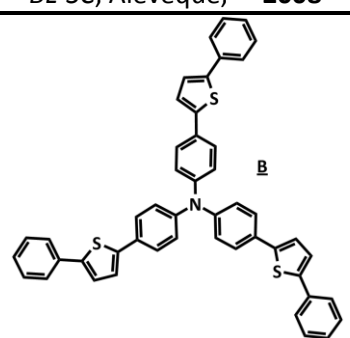
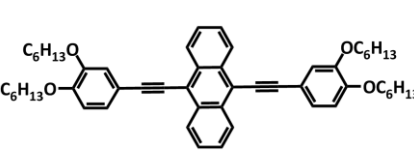
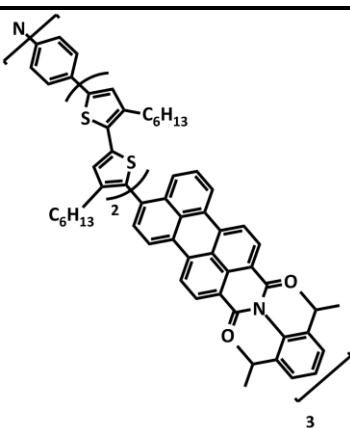
<sup>115</sup> C. Q. Ma, M. Fonrodona, M. C. Shikora, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, P. Bäuerle, *Adv. Funct. Mater.*, **2008**, 18, 3323-3331.

<sup>116</sup> N. Kopidakis, W. J. Mitchell, J. Van de Lagemaat, D. S. Ginley, G. Rumbles, S. E. Shaheen, W. L. Rance, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 89, 103524.

<sup>117</sup> S. Roquet, R. De Bettignies, P. Leriche, A. Cravino, J. Roncali, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 1-7.

<sup>118</sup> A. Cravino, S. Roquet, O. Alévêque, P. Leriche, P. Frère, J. Roncali, *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 2584-2590.

<sup>119</sup> P. Leriche, D. Aillerie, S. Roquet, M. Allain, A. Cravino, P. Frère, J. Roncali, *Org. Biomol. Chem.*, **2008**, 6, 3202-3207.

<p><math>\eta = 0,32\%</math></p> <p><math>E_g = 2,89\text{ eV}</math>  <math>FF = 0,30</math>  <math>V_{oc} = 0,67\text{ V}</math>  <math>J_{sc} = 1,7\text{ mA.cm}^{-2}</math>  <math>A = C_{60}</math>  <math>S = 32\text{ mm}^2</math></p>	 <p>BL-SC, Roquet,<sup>118</sup> 2006</p>	<p><math>\eta = 1\%</math></p> <p><math>E_g = 2,17\text{ eV}</math>  <math>FF = 0,40</math>  <math>V_{oc} = 0,84\text{ V}</math>  <math>J_{sc} = 2,96\text{ mA.cm}^{-2}</math>  <math>A = PC_{61}BM</math></p>	 <p>BHJ-SC, Malliaras,<sup>120</sup> 2007</p>
<p><math>\eta = 0,34\%</math></p> <p><math>E_g = 2,54\text{ eV}</math>  <math>FF = 0,34</math>  <math>V_{oc} = 0,51\text{ V}</math>  <math>J_{sc} = 1,88\text{ mA.cm}^{-2}</math>  <math>A = PC_{61}BM</math></p>	 <p>BHJ-SC, J.-I. Hong,<sup>121</sup> 2010</p>	<p><math>\eta = 0,11\%</math></p> <p><math>E_g = 2,60\text{ eV}</math>  <math>FF = 0,32</math>  <math>V_{oc} = 0,40\text{ V}</math>  <math>J_{sc} = 0,87\text{ mA.cm}^{-2}</math>  <math>A = C_{60}</math>  <math>S = 29\text{ mm}^2</math></p>	 <p>BL-SC, Alévêque,<sup>122</sup> 2008</p>
<p><math>\eta = 1,40\%</math></p> <p><math>E_g = 2,5\text{ eV}</math>  <math>FF = 0,403</math>  <math>V_{oc} = 0,78\text{ V}</math>  <math>J_{sc} = 4,55\text{ mA.cm}^{-2}</math>  <math>A = PC_{61}BM</math></p>	 <p>BHJ-SC, C. E. Park,<sup>123</sup> 2010</p>	<p><math>\eta = 2,2\%</math></p> <p><math>E_g = 2,82\text{ eV}</math>  <math>FF = 0,66</math>  <math>V_{oc} = 0,90\text{ V}</math>  <math>J_{sc} = 3,6\text{ mA.cm}^{-2}</math>  <math>A = C_{70}</math></p>	 <p>BL-SC, Y. Shirota,<sup>124</sup> 2009</p>
<p><math>\eta = 1,12\%</math></p> <p><math>P = 41\text{ mW.cm}^{-2}</math>  <math>FF = 0,44</math>  <math>V_{oc} = 0,762\text{ V}</math>  <math>J_{sc} = 1,37\text{ mA.cm}^{-2}</math>  <math>A = PC_{61}BM</math>  <math>S = 3\text{ mm}^2</math></p>	 <p>BHJ-SC, Valentini,<sup>125</sup> 2008</p>	<p><math>\eta = 0,25\%</math></p> <p><math>E_g = 2,11\text{ eV}</math>  <math>FF = 0,29</math>  <math>V_{oc} = 0,60\text{ V}</math>  <math>J_{sc} = 1,4\text{ mA.cm}^{-2}</math>  <math>A = PC_{61}BM</math>  <math>S = 0,785\text{ mm}^2</math></p>	 <p>BHJ-SC, Bäuerle,<sup>126</sup> 2006</p>

<sup>120</sup> M. T. Lloyd, A. C. Mayer, S. Subramanian, D. A. Mourey, D. J. Herman, A. V. Bapat, J. E. Anthony, G. G. Malliaras, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 9144-9149.

<sup>121</sup> J. Kwon, W. Lee, J.-Y. Kim, S. Noh, C. Lee, J.-I. Hong, *New J. Chem.*, **2010**, *34*, 744-749.

<sup>122</sup> O. Alévêque, P. Leriche, N. Cocherel, P. Frère, A. Cravino, J. Roncali, *Sol. En. Mat. Solar. Cells*, **2008**, *92*, 1170-1174.

<sup>123</sup> D. S. Chung, J. W. Park, W. M. Yun, H. Cha, Y.-H. Kim, S.-K. Kwon, C. E. Park, *ChemSusChem.*, **2010**, *3*, 742-748.

<sup>124</sup> H. Kageyama, H. Ohishi, M. Tanaka, Y. Ohmori, Y. Shirota, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, *19*, 3948-3955.

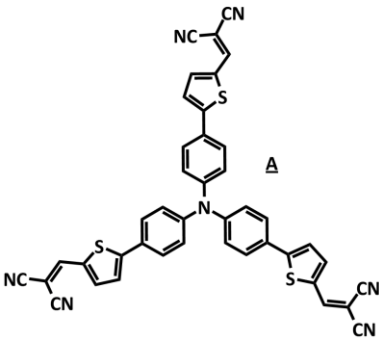
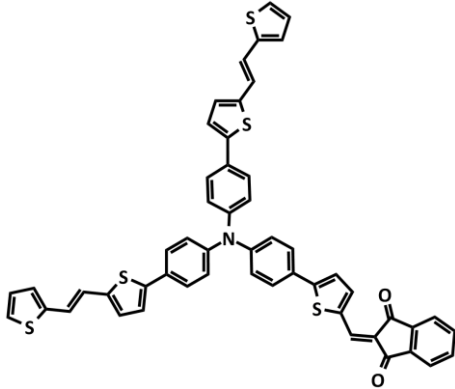
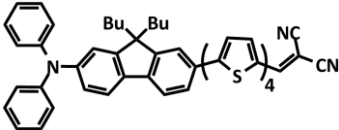
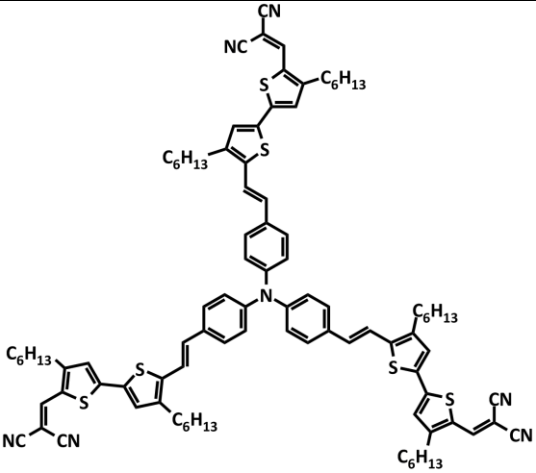
<sup>125</sup> L. Valentini, D. Bagnis, A. Marrocchi, M. Seri, A. Taticchi, J. M. Kenny, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 1, 32-34.

<sup>126</sup> J. Cremer, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 874-884.

Sur une plateforme triphénylamine, notre groupe a également initié l'approche donneur-accepteur pour étendre le spectre d'absorption. Le greffage d'entités acceptrices d'électrons en périphérie permet en effet l'émergence d'une bande à fort caractère de transfert de charge conduisant à un décalage des spectres d'absorption UV-Visible vers les faibles énergies. Plusieurs des composés synthétisés en 2006, permettent d'obtenir, après incorporation dans des cellules bicouches ou en réseaux interpénétrés, des rendements de conversion à l'époque records pour des composés moléculaires.<sup>127,128</sup>

Tableau 1.4 : Sélection de systèmes à base de TPA à bande de transfert de charge incorporés en tant que donneur dans des cellules solaires en réseaux interpénétrés (BHJ-SC) ou bicouches (BL-SC).

(P = Puissance,  $E_g$  = gap, FF = facteur de forme,  $V_{oc}$  = tension en circuit ouvert,  $J_{sc}$  = Courant de court-circuit, A = Accepteur, S = surface de la cellule) sous AM 1,5.

<p><b><math>\eta = 1,85</math></b> <b>%</b></p> <p>P = 88 mW.cm<sup>-2</sup>  <math>E_g = 1,78</math> eV                      FF = 0,28  <math>V_{oc} = 1,15</math> V  <math>J_{sc} = 4,59</math> mA.cm<sup>-2</sup></p> <p>A = C<sub>60</sub>                      S = 28 mm<sup>2</sup></p>	 <p>BL-SC, Cravino,<sup>127,128</sup> <b>2006</b></p>	<p><b><math>\eta = 0,81</math></b> <b>%</b></p> <p>FF = 0,30  <math>V_{oc} = 0,66</math> V  <math>J_{sc} = 4,10</math> mA.cm<sup>-2</sup>                      A = PC<sub>61</sub>BM                      S = 28 mm<sup>2</sup></p>	 <p>BHJ-SC, Roquet,<sup>128</sup> <b>2006</b></p>
<p><b><math>\eta = 2,67</math></b> <b>%</b></p> <p><math>E_g = 1,82</math> eV                      FF = 0,48  <math>V_{oc} = 0,91</math> V  <math>J_{sc} = 6,05</math> mA.cm<sup>-2</sup></p> <p>A = C<sub>60</sub>                      S = 12,5 mm<sup>2</sup></p>	 <p>BL-SC, M. S. Wong,<sup>129</sup> <b>2008</b></p>	<p><b><math>\eta = 3</math></b> <b>%</b></p> <p><math>E_g = 1,65</math> eV                      FF = 0,439  <math>V_{oc} = 0,88</math> V  <math>J_{sc} = 7,76</math> mA.cm<sup>-2</sup>                      A = PC<sub>71</sub>BM                      S = 4 mm<sup>2</sup></p>	 <p>BHJ-SC, Y. Li,<sup>130</sup> <b>2010</b></p>

<sup>127</sup> (a) A. Cravino, P. Leriche, O. Alévêque, S. Roquet, J. Roncali, *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 3033-3037 ; (b) A. Cravino, S. Roquet, P. Leriche, O. Alévêque, P. Frère, J. Roncali, *Chem. Commun.*, **2006**, 1416-1418.

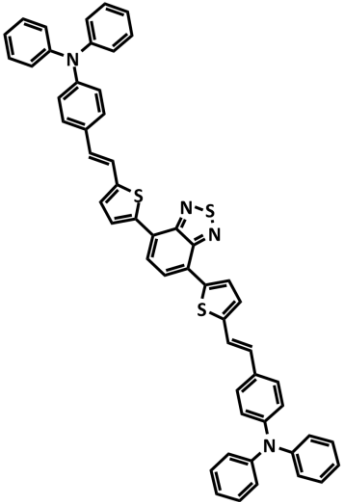
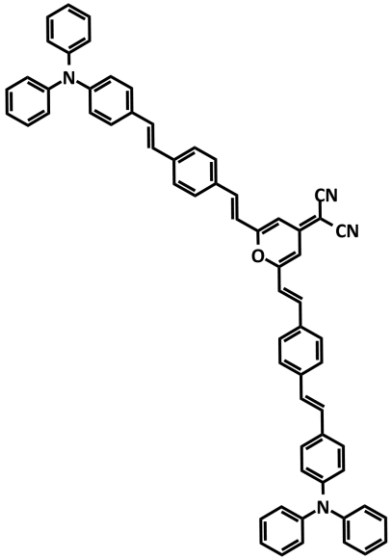
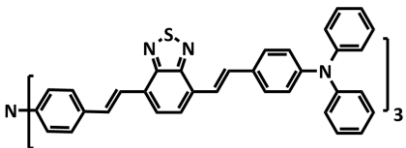
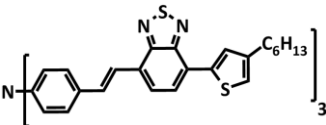
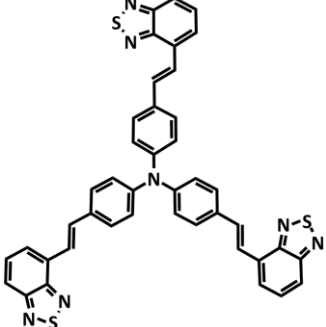
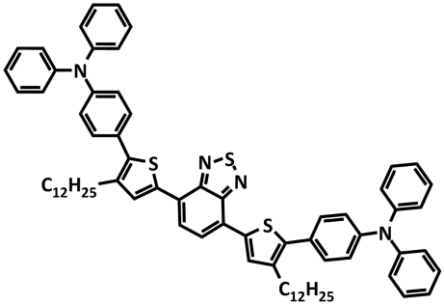
<sup>128</sup> S. Roquet, A. Cravino, P. Leriche, O. Alévêque, P. Frère, J. Roncali, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 10, 3459-3466.

<sup>129</sup> P. F. Xia, X. J. Feng, J. Lu, S.-W. Tsang, R. Movileanu, Y. Tao, M. S. Wong, *Adv. Mater.*, **2008**, 20, 4810-4815.

<sup>130</sup> J. Zhang, D. Deng, C. He, Y. He, M. Zhang, Z.-G. Zhang, Z. Zhang, Y. Li, *Chem. Mater.*, **2010**, DOI : 10.1021/cm102077j.

Très rapidement, d'autres groupes développent leurs propres systèmes. Ainsi, Y. Li *et al.*<sup>131</sup> importent le concept tant utilisé en série polymère à faible gap et conçoivent des systèmes à cœur triphénylamine (TPA) substitués par des oligo-thiénylbenzothiadiazoles. Dans cette série de composés, les plus récemment décrits par le groupe de Y. Li conduisent à des rendements de 2,39 % en utilisant le PC<sub>71</sub>BM comme accepteur d'électrons.<sup>132</sup>

Tableau 1.5 : Sélection de systèmes 3D donneurs à base de benzothiadiazole incorporés dans BHJ-SC ou BL-SC.

<p><b><math>\eta = 0,26\%</math></b></p> <p>P= 85 mW. cm<sup>-2</sup>                      E<sub>g</sub>= 1,80 eV                      FF= 0,33                      V<sub>oc</sub>= 0,76 V                      J<sub>sc</sub>= 0,867 mA.cm<sup>-2</sup>                      A= PC<sub>61</sub>BM                      S= 4 mm<sup>2</sup></p>	 <p>BHJ-SC, Y. Li,<sup>131</sup> 2006</p>	<p><b><math>\eta = 0,79\%</math></b></p> <p>E<sub>g</sub>= 1,88 eV                      FF= 0,413                      V<sub>oc</sub>= 0,9 V                      J<sub>sc</sub>= 2,14 mA.cm<sup>-2</sup>                      A= PC<sub>61</sub>BM                      S= 4 à 6 mm<sup>2</sup></p>	 <p>BHJ-SC, Y. Li,<sup>133</sup> 2007</p>
<p><b><math>\eta = 1,33\%</math></b></p> <p>E<sub>g</sub>= 1,86 eV                      FF= 0,39                      V<sub>oc</sub>= 0,81 V                      J<sub>sc</sub>= 4,18 mA.cm<sup>-2</sup>                      A= PC<sub>61</sub>BM                      S= 4 mm<sup>2</sup></p>	 <p>BHJ-SC, Y. Li,<sup>134</sup> 2008</p>	<p><b><math>\eta = 2,39\%</math></b></p> <p>E<sub>g</sub>= 1,96 eV                      FF= 0,327                      V<sub>oc</sub>= 0,85 V                      J<sub>sc</sub>= 8,58 mA.cm<sup>-2</sup>                      A= PC<sub>71</sub>BM</p>	 <p>BHJ-SC, Y. Li,<sup>132</sup> 2009</p>
<p><b><math>\eta = 0,61\%</math></b></p> <p>E<sub>g</sub>= 2,14 eV                      FF= 0,41                      V<sub>oc</sub>= 0,89 V                      J<sub>sc</sub>= 1,66 mA.cm<sup>-2</sup>                      A= PC<sub>61</sub>BM</p>	 <p>BHJ-SC, Y. Li,<sup>135</sup> 2009</p>	<p><b><math>\eta = 1,23\%</math></b></p> <p>E<sub>g</sub>= 2,03 eV                      FF= 0,41                      V<sub>oc</sub>= 0,86 V                      J<sub>sc</sub>= 3,5 mA.cm<sup>-2</sup>                      A= PC<sub>71</sub>BM                      S= 4 mm<sup>2</sup></p>	 <p>BHJ-SC, Y. Li,<sup>136</sup> 2010</p>

<sup>131</sup> C. He, Q. He, Y. He, Y. Li, F. Bai, C. Yang, Y. Ding, L. Wang, J. Ye, *Sol. En. Mat. Solar Cells*, **2006**, 90, 1815-1827.

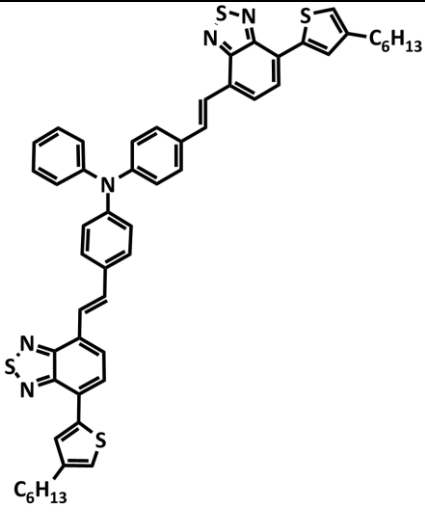
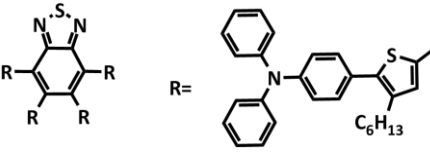
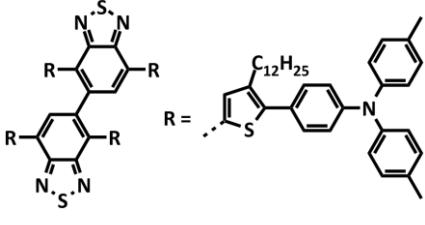
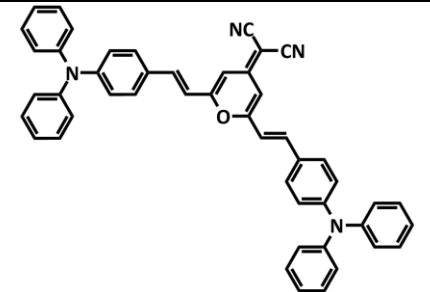
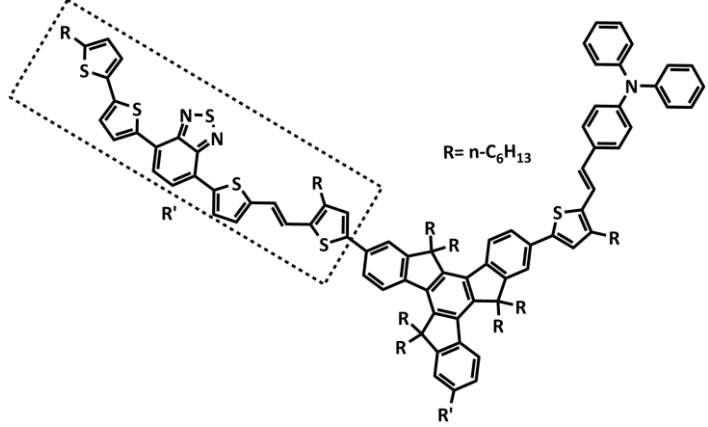
<sup>132</sup> J. Zhang, Y. Yang, C. He, Y. He, G. Zhao, Y. Li, *Macromolecules*, **2009**, 42, 20, 7619-7622.

<sup>133</sup> C. He, Q. He, X. Yang, G. Wu, C. Yang., F. Bai, Z. Shuai, L. Wang, Y. Li, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 8661-8666.

<sup>134</sup> C. He, Q. He, Y. Yi, G. Wu, F. Bai, Z. Shuai, Y. Li, *J. Mater. Chem.*, **2008**, 18, 4085-4090.

<sup>135</sup> G. Wu, G. Zhao, C. He, J. Zhang, Q. He, X. Chen, Y. Li, *Sol. En. Mat. Solar Cells*, **2009**, 93, 108-113.

<sup>136</sup> H. Shang, H. Fan, Q. Shi, S. Li, Y. Li, X. Zhan, *Sol. En. Mat. Solar Cells*, **2010**, 94, 457-464.

<p><b><math>\eta = 1,96\%</math></b></p> <p><math>E_g = 1,93\text{ eV}</math>  <math>FF = 0,37</math>  <math>V_{oc} = 0,96\text{ V}</math>  <math>J_{sc} = 5,5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}</math>  <math>A = \text{PC}_{71}\text{BM}</math>  <math>S = 6\text{ mm}^2</math></p>	 <p><i>BHJ-SC</i>, Y. Li, Inganäs,<sup>137</sup> <b>2010</b></p>	<p><b><math>\eta = 1,8\%</math></b></p> <p><math>E_g = 2,09\text{ eV}</math>  <math>FF = 0,41</math>  <math>V_{oc} = 0,92\text{ V}</math>  <math>J_{sc} = 4,9\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}</math>  <math>A = \text{PC}_{71}\text{BM}</math>  <math>S = 4\text{ à }6\text{ mm}^2</math></p>	 <p><i>BHJ-SC</i>, F. Zhang,<sup>138</sup> <b>2009</b></p>
<p><b><math>\eta = 1,70\%</math></b></p> <p><math>E_g = 2\text{ eV}</math>  <math>FF = 0,32</math>  <math>V_{oc} = 0,98\text{ V}</math>  <math>J_{sc} = 5,4\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}</math>  <math>A = \text{PC}_{71}\text{BM}</math>  <math>S = 4\text{ mm}^2</math></p>	 <p><i>BHJ-SC</i>, Y. Li, D. Zhu,<sup>139</sup> <b>2010</b></p>	<p><b><math>\eta = 1,50\%</math></b></p> <p><math>E_g = 1,83\text{ eV}</math>  <math>FF = 0,37</math>  <math>V_{oc} = 0,98\text{ V}</math>  <math>J_{sc} = 4,16\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}</math>  <math>A = \text{PC}_{61}\text{BM}</math>  <math>S = 5\text{ mm}^2</math></p>	 <p><i>BHJ-SC</i>, W. Tian,<sup>140</sup> <b>2009</b></p>
<p><b><math>\eta = 0,54\%</math></b></p> <p><math>E_g = 1,70\text{ eV}</math>  <math>FF = 0,34</math>  <math>V_{oc} = 0,80\text{ V}</math>  <math>J_{sc} = 1,93\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}</math>  <math>A = \text{PC}_{61}\text{BM}</math>  <math>S = 15\text{ mm}^2</math></p>	 <p><i>BHJ-SC</i>, J. Pei,<sup>141</sup> <b>2010</b></p>		

<sup>137</sup> Y. Yang, J. Zhang, Y. Zhou, G. Zhao, C. He, Y. Li, M. Andersson, O. Inganäs, F. Zhang, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 3701-3706.

<sup>138</sup> W. Li, C. Du, F. Li, Y. Zhou, M. Fahlman, Z. Bo, F. Zhang, *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, 5327-5334.

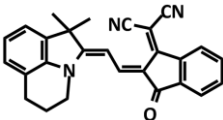
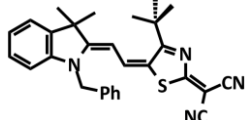
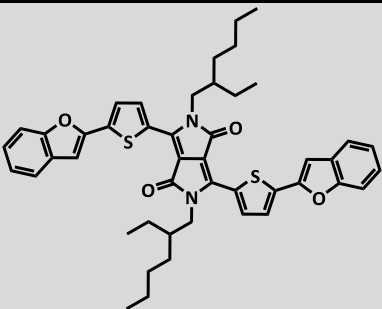
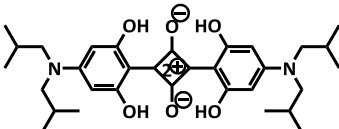
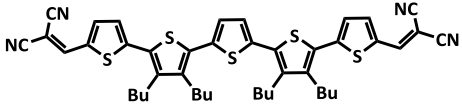
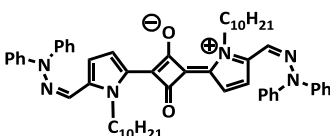
<sup>139</sup> H. Wang, T. Ye, H. Fan, Y. Liu, X. Zhan, D. Ma, Y. Li, W. Hu, D. Zhu, *Chem. Mater.*, **2010**, DOI : cm-2010-02067v.

<sup>140</sup> L. Xue, J. He, Z. Yang, B. Xu, W. Tian, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 29, 12911-12917.

<sup>141</sup> J.-L. Wang, Z. He, H. Wu, H. Cui, Y. Li, Q. Gong, Y. Cao, J. Pei, *Chem. Asian J.*, **2010**, *5*, 1455-1465.

Depuis, d'autres structures ont également été utilisées dans des BHJ-SC. Un relevé aussi complet que possible est effectué dans le tableau ci-après. Nombre de ces produits sont des pigments bien connus et utilisés depuis de nombreuses années dans l'industrie des colorants. En effet, ils absorbent très bien la lumière, présentent des systèmes conjugués étendus et sont stables. Les meilleurs cellules solaires moléculaires en réseaux interpénétrés décrites à ce jour dans la littérature, sont à base de dicétopyrrolopyrrole et présentent un rendement de conversion photovoltaïque de 4,4 % avec du PC<sub>71</sub>BM.<sup>142</sup>

Tableau 1.6 : Sélection de BHJ-SC à base de petites molécules.

$\eta = 2,59\%$ $E_g = 2,15 \text{ eV}$ $FF = 0,34$ $V_{oc} = 0,94 \text{ V}$ $J_{sc} = 8,24 \text{ mA.cm}^{-2}$ $A = \text{PC}_{61}\text{BM}$ $S = 8 \text{ mm}^2$	 <p>BHJ-SC, Würthner,<sup>143</sup> <b>2010</b></p>	$\eta = 1,74\%$ $E_g = 1,91 \text{ eV}$ $FF = 0,36$ $V_{oc} = 0,76 \text{ V}$ $J_{sc} = 6,3 \text{ mA.cm}^{-2}$ $A = \text{PC}_{61}\text{BM}$ $S = 8 \text{ mm}^2$	 <p>BHJ-SC, Würthner,<sup>144</sup> <b>2008</b></p>
$\eta = 4,4\%$ $E_g = 1,7 \text{ eV}$ $FF = 0,48$ $V_{oc} = 0,92 \text{ V}$ $J_{sc} = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$ $A = \text{PC}_{71}\text{BM}$ $S = 20 \text{ mm}^2$	 <p>BHJ-SC, T.-Q. Nguyen,<sup>142</sup> <b>2009</b></p>	$\eta = 3,8\%$ $E_g = 2,4 \text{ eV}$ $FF = 0,54$ $V_{oc} = 0,79 \text{ V}$ $J_{sc} = 8,9 \text{ mA.cm}^{-2}$ $A = \text{C}_{60}$ $S = 0,79 \text{ mm}^2$	 <p>BL-SC, Forrest,<sup>145</sup> <b>2010</b></p>
$\eta = 3,40\%$ $P = 118 \text{ mW.cm}^{-2}$ $E_g = 1,77 \text{ eV}$ $FF = 0,49$ $V_{oc} = 0,98 \text{ V}$ $J_{sc} = 10,6 \text{ mA.cm}^{-2}$ $A = \text{C}_{60}$ $S = 3 \text{ à } 4 \text{ mm}^2$	 <p>BL-SC, Bäuerle, Leo,<sup>146</sup> <b>2006</b></p>	$\eta = 0,89\%$ $E_g = 1,7 \text{ eV}$ $FF = 0,32$ $V_{oc} = 0,59 \text{ V}$ $J_{sc} = 4,72 \text{ mA.cm}^{-2}$ $A = \text{PC}_{61}\text{BM}$ $S = 6 \text{ mm}^2$	 <p>BHJ-SC, Pagani, Marks,<sup>147</sup> <b>2008</b></p>

<sup>142</sup> (a) B. Walker, A. B. Tamayo, X.-D. Dang, P. Zalar, J. H. Seo, A. Garcia, M. Tantiwiwat, T.-Q. Nguyen, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, 19, 3063-3069 ; (b) X.-D. Dang, A. B. Tamayo, J. Seo, C. V. Hoven, B. Walker, T.-Q. Nguyen, *Adv. Funct. Mater.*, **2010**, 20, 3314-3321.

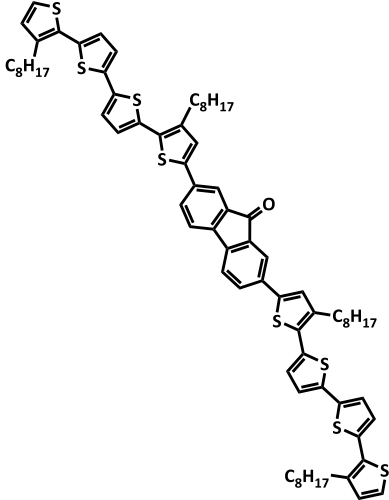
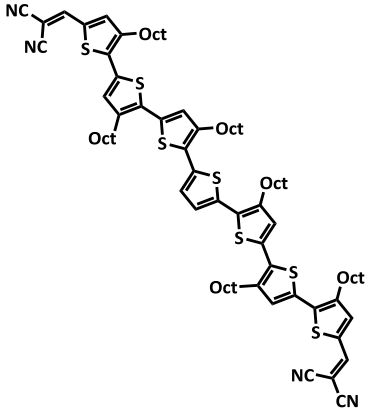
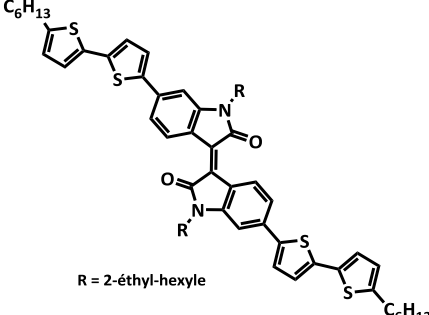
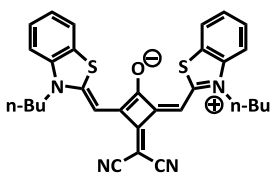
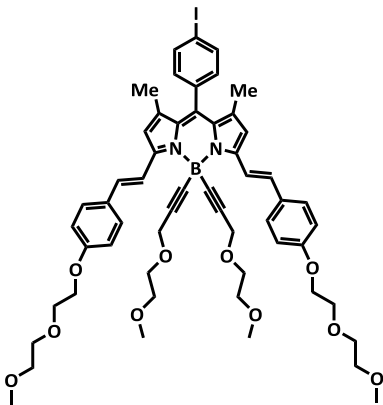
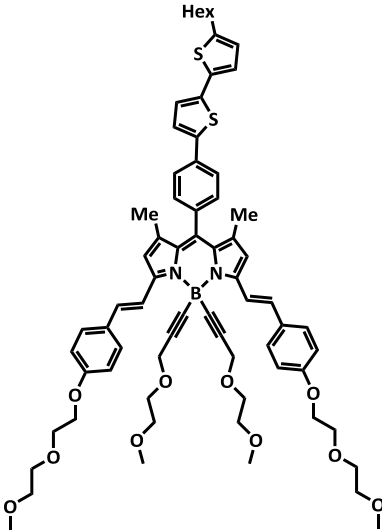
<sup>143</sup> (a) H. Bürckstümmer, N. M. Kronenberg, M. Gsänger, M. Stolte, K. Meerholz, F. Würthner, *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 240-243 ; (b) H. Bürckstümmer, N. M. Kronenberg, K. Meerholz, F. Würthner, *Org. Lett.*, **2010**, 12, 16, 3666-3669.

<sup>144</sup> N. M. Kronenberg, M. Deppisch, F. Würthner, H. W. A. Lademann, K. Deing, K. Meerholz, *Chem. Commun.*, **2008**, 6489-6491.

<sup>145</sup> G. Wei, S. Wang, K. Renshaw, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *ACS Nano*, **2010**, 4, 4, 1927-1934.

<sup>146</sup> K. Schulze, C. Urich, R. Schüppel, K. Leo, M. Pfeiffer, E. Brier, E. Reinold, P. Bäuerle, *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 2872-2875.

<sup>147</sup> F. Silvestri, M. D. Irwin, L. Beverina, A. Facchetti, G. A. Pagani, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 17640-17641.

<p><math>\eta = 1,19\%</math></p> <p><math>E_g = 1,89 \text{ eV}</math>  <math>FF = 0,40</math>  <math>V_{oc} = 0,82 \text{ V}</math>  <math>J_{sc} = 3,61 \text{ mA.cm}^{-2}</math>                      A= PC<sub>61</sub>BM                      S= 28 mm<sup>2</sup></p>	 <p>BHJ-SC, Demadrille,<sup>148</sup> <b>2008</b></p>	<p><math>\eta = 3,7\%</math></p> <p><math>E_g = 1,68 \text{ eV}</math>  <math>FF = 0,34</math>  <math>V_{oc} = 0,88 \text{ V}</math>  <math>J_{sc} = 12,4 \text{ mA.cm}^{-2}</math>                      A= PC<sub>61</sub>BM                      S= 9 mm<sup>2</sup></p>	 <p>BHJ-SC, B. Yin,<sup>149</sup> <b>2010</b></p>
<p><math>\eta = 1,76\%</math></p> <p><math>E_g = 1,67 \text{ eV}</math>  <math>FF = 0,38</math>  <math>V_{oc} = 0,74 \text{ V}</math>  <math>J_{sc} = 6,3 \text{ mA.cm}^{-2}</math>                      A= PC<sub>61</sub>BM                      S= 25 mm<sup>2</sup></p>	 <p>R = 2-éthyl-hexyle</p> <p>BHJ-SC, Reynolds,<sup>150</sup> <b>2010</b></p>	<p><math>\eta = 1,79\%</math></p> <p><math>E_g = 1,77 \text{ eV}</math>  <math>FF = 0,47</math>  <math>V_{oc} = 0,31 \text{ V}</math>  <math>J_{sc} = 12,6 \text{ mA.cm}^{-2}</math>                      A= PC<sub>61</sub>BM                      S= 8 mm<sup>2</sup></p>	 <p>BHJ-SC, Würthner,<sup>151</sup> <b>2009</b></p>
<p><math>\eta = 1,34\%</math></p> <p><math>E_g = 1,70 \text{ eV}</math>  <math>FF = 0,44</math>  <math>V_{oc} = 0,753 \text{ V}</math>  <math>J_{sc} = 4,14 \text{ mA.cm}^{-2}</math>                      A= PC<sub>61</sub>BM                      S= 29 mm<sup>2</sup></p>	 <p>BHJ-SC, Rousseau,<sup>152</sup> <b>2009</b></p>	<p><math>\eta = 2,17\%</math></p> <p><math>E_g = 1,70 \text{ eV}</math>  <math>FF = 0,38</math>  <math>V_{oc} = 0,75 \text{ V}</math>  <math>J_{sc} = 7,0 \text{ mA.cm}^{-2}</math>                      A= PC<sub>61</sub>BM                      S= 28 mm<sup>2</sup></p> <p><i>Demier résultat non publié</i></p> <p><math>\eta = 3,01\%</math></p> <p><math>FF = 0,31</math>  <math>V_{oc} = 0,733 \text{ V}</math>  <math>J_{sc} = 11,85 \text{ mA.cm}^{-2}</math>                      A= PC<sub>61</sub>BM                      S= 28 mm<sup>2</sup></p>	 <p>BHJ-SC, Rousseau,<sup>153</sup> <b>2010</b></p>

<sup>148</sup> F. Lincker, N. Delbos, S. Bailly, R. De Bettignies, M. Billon, A. Pron, R. Demadrille, *Adv. Funct. Mater.*, **2008**, 18, 3444-3453.

<sup>149</sup> (a) B. Yin, L. Yang, Y. Liu, Y. Chen, Q. Qi, F. Zhang, S. Yin, *Appl. Phys. Lett.*, **2010**, 97, 023303 ; (b) Y. Liu, W. Wan, B. Yin, J. Zhou, G. Long, S. Yin, Y. Chen, *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 2464-2468.

<sup>150</sup> J. Mei, K. R. Graham, R. Stalder, J. R. Reynolds, *Org. Lett.*, **2010**, 12, 4, 660-663.

<sup>151</sup> U. Mayerhöffer, K. Deing, K. Grub, H. Braunschweig, K. Meerholz, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 46, 8776-8779.

<sup>152</sup> (a) T. Rousseau, A. Cravino, T. Bura, G. Ulrich, R. Ziessel, J. Roncali, *Chem. Commun.*, **2009**, 1673-1675 ; (b) T. Rousseau, A. Cravino, T. Bura, G. Ulrich, R. Ziessel, J. Roncali, *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 2298-2300.

<sup>153</sup> T. Rousseau, A. Cravino, E. Ripaud, P. Leriche, S. Rihn, A. De Nicola, R. Ziessel, J. Roncali, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 5082-5084.

Des mélanges de plusieurs polymères<sup>154</sup> ou pigments<sup>155</sup> ont également été incorporés dans des cellules en réseaux interpénétrés permettant des synergies propres à améliorer les performances des composants.

La famille des cellules solaires organiques est aujourd’hui en croissance très rapide comme le montre la Figure 1.13 qui liste le nombre de références « Organic Solar Cells » (source : *Web of Sciences*) dans les publications de ces trente-cinq dernières années. Nous espérons un développement colinéaire des systèmes à base de molécules à notre avis très prometteurs.

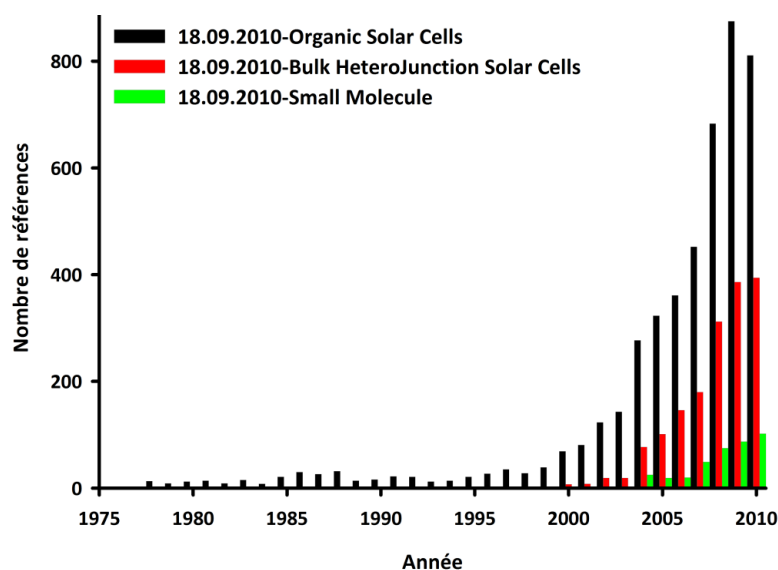


Figure 1.13 : Nombre de citations « organic solar cells » (noir), « bulk heterojunction solar cells » (rouge), « small molecule » (vert) par an (*Web of Sciences*) le 18 septembre 2010.

<sup>154</sup> (a) S. Sista, M.-H. Park, Z. Hong, Y. Wu, J. Hou, W. L. Kwan, G. Li, Y. Yang, *Adv. Mater.*, **2010**, 22, 3, 380-383 ; (b) M. Koppe, H.-J. Egelhaaf, G. Dennler, M. C. Schraber, C. J. Brabec, P. Schilinsky, C. N. Hoth, *Adv. Funct. Mater.*, **2010**, 20, 338-346.

<sup>155</sup> P.-A. Bouilt, D. Rauh, S. Neugebauer, J. L. Delgado, E. Di Piazza, S. Rigaud, O. Maury, C. Andraud, V. Dyakonov, N. Martín, *Org. Lett.*, **2009**, 11, 21, 4806-4809.



Dans les revues publiées notamment par M. A. Green,<sup>156</sup> F. Krebs,<sup>157</sup> J. C. Bernède,<sup>158</sup> J.-M. Nunzi,<sup>159</sup> P. Destruel,<sup>160</sup> C. J. Brabec,<sup>161</sup> F. Würthner,<sup>162</sup> N. S. Sariciftci,<sup>163</sup> J. L. Brédas,<sup>164</sup> F. Zhang,<sup>165</sup> B. A. Gregg,<sup>166</sup> L. Filippelli<sup>167</sup> des informations complètes sur les cellules solaires organiques et leur fonctionnement sont reportées.

---

<sup>156</sup> M. A. Green, *Physica E* **14**, **2002**, 11-17.

<sup>157</sup> H. Spanggaard, F. C. Krebs, *Sol. En. Mat. Solar Cells*, **2004**, **83**, 125-146.

<sup>158</sup> J. C. Bernède, *J. Chil. Chem. Soc.*, **2008**, **53**, 3, 1549.

<sup>159</sup> J.-M. Nunzi, *C. R. Physique*, **2002**, **3**, 523-542.

<sup>160</sup> P. Destruel, I. Séguy, *Techniques de l'Ingénieur*, RE-25, **Nov. 2004**, 1-11.

<sup>161</sup> C. Deibel, V. Dyakonov, C. J. Brabec, *IEEE J. Sel. Top. Quant. Elect.*, **2010**, DOI : 10.1109/JSTQE.2010.2048892.

<sup>162</sup> F. Würthner, K. Meerholz, *Chem. Eur. J.*, **2010**, **16**, 9366-9373.

<sup>163</sup> H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Res.*, **2004**, **19**, 7.

<sup>164</sup> J.-L. Brédas, J. E. Norton, J. Cornil, V. Coropceanu, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, **42**, 11, 1691-1699.

<sup>165</sup> W. Tang, J. Hai, Y. Dai, Z. Huang, B. Lu, F. Yuan, J. Tang, F. Zhang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2010**, DOI : 10.1016/j.solmat.2010.07.003.

<sup>166</sup> A. W. Hains, Z. Liang, M. A. Woodhouse, B. A. Gregg, *Chem. Rev.*, **2010**, DOI : 10.1021/cr9002984.

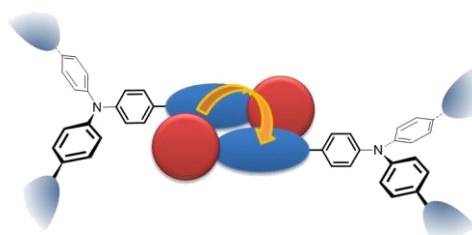
<sup>167</sup> G. Chidichimo, L. Filippelli, *Int. J. Photoenergy*, **2010**, **2010**, 123534-123545, DOI :10.1155/2010/123534.

## C. Les objectifs du travail présenté

Dans ce contexte, les travaux présentés dans ce manuscrit se focalisent sur la synthèse et sur les études de composés moléculaires donneurs d'électrons susceptibles d'être incorporés comme semi-conducteurs de type p dans les cellules solaires.

Les chapitre deux et trois présentent nos efforts pour synthétiser des systèmes à base de triphénylamine présentant des spectres d'absorption et des mobilités optimisés.

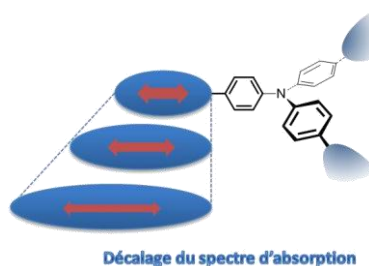
- ✱ Dans le chapitre deux, la synthèse de systèmes porteurs en périphérie de groupes dithiafulvènes ou perfluorobenzènes, connus pour renforcer les interactions intermoléculaires, est reportée.



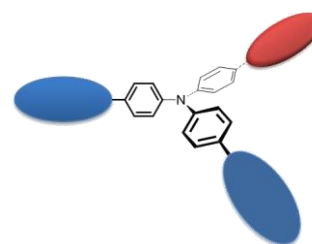
Le chapitre trois présente successivement :

- ✱ la synthèse et les études de systèmes étendus et fortement polarisables à base de TPA,
- ✱ la synthèse puis les études de composés de la famille de la TPA fonctionnalisés de manière dissymétrique,
- ✱ les propriétés thermiques et la fabrication de composants incorporant les produits synthétisés .

### Chapitre 2

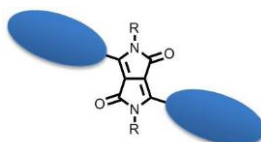


### Chapitre 3



### Chapitre 3

Le chapitre quatre est consacré à un travail commencé en fin de thèse sur la synthèse de dicétopyrrolopyrroles. Après un bref rappel introductif sur ces composés, la synthèse et l'étude des produits préparés sont présentées.



*Chapitre 2*  
*Triphénylaminés et*  
*Interactions*  
*intermoléculaires.*

---

La synthèse, les propriétés spectroscopiques, électrochimiques et géométriques de triphénylaminés substitués par des groupements phényles pentafluorés<sup>168</sup> et dithiafulvènes<sup>169</sup> seront ici détaillées. Ces groupements sont connus pour engendrer de fortes interactions intermoléculaires au sein des matériaux.

## A. Mobilité et Triphénylamine : Etat des lieux

Comme indiqué dans le premier chapitre, une fois la lumière solaire captée, les charges générées lors de la dissociation des excitons doivent migrer aux électrodes pour être collectées. Une mobilité conséquente des porteurs de charge doit être assurée.<sup>170</sup>

Bien que les composés à base de triphénylamine conduisent à des matériaux amorphes<sup>111,171</sup> dans lesquels les interactions intermoléculaires sont relativement faibles,<sup>172</sup> de nombreux travaux ont montré qu'ils pouvaient être utilisés comme semi-conducteurs de type p. Néanmoins, les propriétés semi-conductrices de ces matériaux sont très loin d'égaliser celles des systèmes cristallins comme les pentacènes,<sup>173</sup> les sexithiophènes<sup>174</sup> ou encore celles du poly(3-hexylthiophène) (P3HT) régiorégulier. En effet, les meilleures mobilités obtenues avec

<sup>168</sup> (a) F. Babudri, G. M. Farinola, F. Naso, R. Ragni, *Chem. Commun.*, **2007**, 1003-1022 ; (b) S. B. Heidenhain, Y. Sakamoto, T. Suzuki, A. Miura, H. Fujikawa, T. Mori, S. Tokito, Y. Taga, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 10240-10241 ; (c) Y. Sakamoto, T. Suzuki, A. Miura, H. Fujikawa, S. Tokito, Y. Taga, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 1832-1833 ; (d) M.-H. Yoon, A. Facchetti, C. E. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 5792-5801 ; (e) A. Facchetti, M.-H. Yoon, C. L. Stern, H. E. Katz, T. J. Marks, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 3900-3903 ; (f) J. A. Letizia, A. Facchetti, C. L. Stern, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 13476-13477.

<sup>169</sup> I. Jestin, P. Frère, E. Levillain, J. Roncali, *Adv. Mater.*, **1999**, *11*, 134-138.

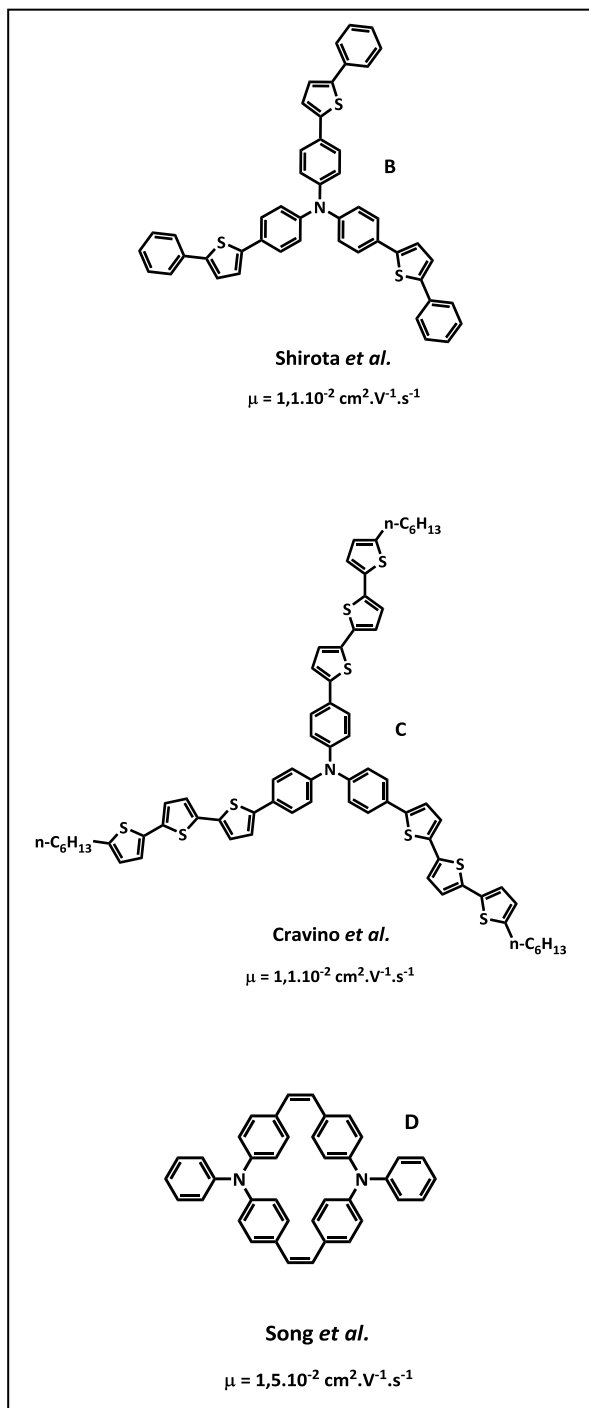
<sup>170</sup> A. R. Murphy, J. M. J. Fréchet, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 1066-1096.

<sup>171</sup> (a) Y. Shirota, T. Kobata, N. Noma, *Chem. Lett.*, **1989**, 1145 ; (b) A. Higuchi, H. Inada, T. Kobata, Y. Shirota, *Adv. Mater.*, **1991**, *3*, 11, 549-550 ; (c) M. Thelakkat, H.-W. Schmidt, *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 3, 219-223 ; (d) T. Noda, H. Ogawa, N. Noma, Y. Shirota, *Adv. Mater.*, **1997**, *9*, 9, 720-722 ; (e) Y. Shirota, Y. Kuwabara, H. Inada, T. Wakimoto, H. Nakada, Y. Yonemoto, S. Kawami, K. Imai, *Appl. Phys. Lett.*, **1994**, *65*, 7, 807-809.

<sup>172</sup> (a) Y. Shirota, *J. Mater. Chem.*, **2000**, *10*, 1-25 ; (b) Y. Shirota, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 75-93 ; (c) Y. Shirota, H. Kageyama, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 953-1010.

<sup>173</sup> Y. Y. Lin, D. J. Gundlach, S. F. Nelson, T. N. Jackson, *IEEE Electron Device Lett.*, **1997**, *18*, 606 ; (b) H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, F. Eder, G. Schmid, C. Dehm, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, *82*, 23, 4175-4177 ; (c) H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, G. Schmid, W. Radlik, W. Weber, *J. Appl. Phys.*, **2002**, *92*, 5259-5263 ; (d) Y. Guang-Cai, X. Zheng, Z. Su-Ling, Z. Fu-Jun, J. Wei-Wei, S. Dan-Dan, Z. Hai-Na, L. Shao-Yan, H. Jin-Ying, H. Hao, X. Xu-Rong, *Chinese Phys. B*, **2008**, *17*, 1887-1892.

<sup>174</sup> (a) F. Garnier, G. Horowitz, D. Fichou, A. Yassar, *Synth. Met.*, **1996**, *81*, 2-3, 163-171. (b) H. E. Katz, Z. Bao, S. L. Gilat, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, 5, 359-369 ; (c) F. Garnier, *Acc. Chem. Res.*, **1999**, *32*, 3, 209-215 ; (d) D. Fichou, *J. Mater. Chem.*, **2000**, *10*, 571-588 ; (e) M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, W. Radlik, S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, W. Weber, *J. Appl. Phys.*, **2003**, *93*, 5, 2977-2981 ; (f) A. R. Murphy, J. M. J. Fréchet, P. Chang, J. Lee, V. Subramanian, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 6, 1596-1597.



les systèmes à base de TPA sont de l'ordre de  $10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  contre  $10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour le polymère P3HT, largement étudié en cellules photovoltaïques.<sup>175</sup>

En temps de vol, Shirota *et al.*<sup>176</sup> mesurent en 2004, une mobilité des trous de  $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour la tris[4-(2-thiényl)phényl]amine **B** insérée entre deux plaques d'ITO (oxyde d'indium et d'étain) sous un champ électrique de  $1,0 \cdot 10^5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$  à 293 K.

En 2005, des dérivés à cœur triphénylamine sont utilisés comme semi-conducteurs organiques de type p pour la réalisation de transistors à effet de champ (OFETs), par J. Salbeck<sup>177</sup> et D. Leeuw<sup>178</sup>; des mobilités respectives de  $7 \cdot 10^{-5}$  et  $3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  sont mesurées.

En 2006, Cravino *et al.*<sup>118</sup> reportent une mobilité de trous de l'ordre de  $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour un transistor à effet de champ basé sur un semi-conducteur organique dérivé de la triphénylamine **C**.

La même année, Song *et al.*<sup>179</sup> incorporent un nouveau dérivé macrocyclique de la triphénylamine **D** en tant que semi-conducteur dans un OFET et reportent une mobilité de  $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  avec un rapport  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$  de l'ordre de  $10^7$ . Le même groupe

<sup>175</sup> (a) H. Sirringhaus ; N. Tessler ; R. H. Friend, *Science*, **1998**, *280*, 1741-1744 ; (b) H. Sirringhaus ; N. Tessler ; R. H. Friend, *Synth. Met.*, **1999**, *102*, 857-860 ; (c) R. J. Kline, M. D. McGehee, E. N. Kadnikova, J. Liu, J.-M. J. Fréchet, M. F. Toney, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 8, 3312-3319.

<sup>176</sup> H. Ohishi, M. Tanaka, H. Kageyama, Y. Shirota, *Chem. Lett.*, **2004**, *33*, 10, 1266.

<sup>177</sup> (a) T. P. I. Saragi, T. Fuhrmann-Lieker, J. Salbeck, *Synth. Met.*, **2005**, *148*, 267-270 ; (b) T. P. I. Saragi, T. Fuhrmann-Lieker, J. Salbeck, *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, *16*, 966-974.

<sup>178</sup> M. Sonntag, K. Kreger, D. Hanft, P. Strohhriegl, S. Setayesh, D. Leeuw, *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 11, 3031-3039.

<sup>179</sup> Y. Song, C. Di, X. Yang, S. Li, W. Xu, Y. Liu, L. Yang, Z. Shuai, D. Zhang, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 50, 15940-15941.

annonce en 2007,<sup>180</sup> une mobilité de  $2.10^{-3} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$  avec un rapport  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$  de  $2.10^5$  avec un macrocycle, basé sur quatre TPA déposé à la tournette sur un substrat de  $\text{SiO}_2$ . Notons néanmoins que, si ces macrocycles présentent des mobilités records dans la famille de la triphénylamine, leur caractère cyclique leur confère aussi une nature plus cristalline. En effet, en 2009,<sup>181</sup> une mobilité record de  $5.10^{-2} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$  est mesurée sur des monocristaux du système **D**.

Ces mobilités élevées témoignent de la possibilité de développer des matériaux moléculaires à base de triphénylamine avec de bonnes performances en matière de transport de charges.

Dans le but d'améliorer la mobilité des porteurs de charge dans les composants électroniques à base de triphénylamine tout en conservant le caractère amorphe de ces systèmes, il est envisageable de les substituer par des promoteurs d'interactions intermoléculaires (Schéma 2.1).

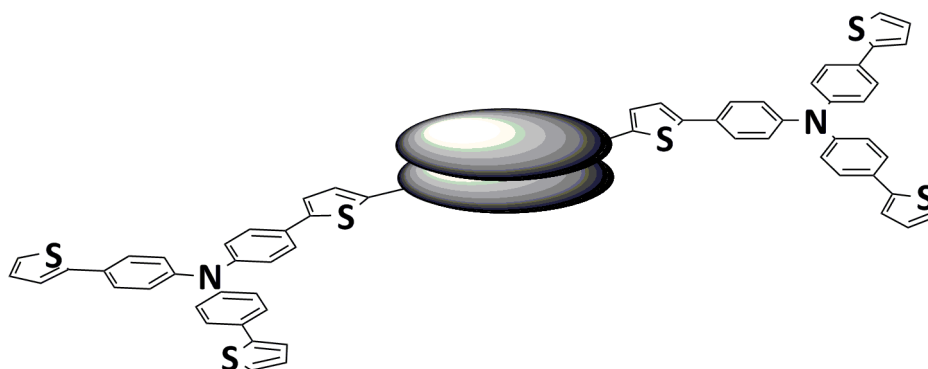


Schéma 2.1 : Triphénylaminés et interactions intermoléculaires.

Dans ce contexte, deux pistes ont été explorées. La première consiste à greffer sur le cœur trithiénylphénylamine, des groupes 1,3-dithiol-2-ylidène. En effet, ces « demi-tétrathiafulvalènes » sont connus pour favoriser les interactions intermoléculaires, aussi bien à l'état neutre qu'oxydé.<sup>182</sup> Ces dernières années, de nombreux transistors à effets de champs

<sup>180</sup> Y. Song, C.-A. Di, W. Xu, Y. Liu, D. Zhang, D. Zhu, *J. Mater. Chem.*, **2007**, *17*, 4483-4491.

<sup>181</sup> R. Li, H. Li, Y. Song, Q. Tang, Y. Liu, W. Xu, W. Hu, D. Zhu, *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 16, 1605-1608.

<sup>182</sup> (a) J. L. Segura, N. Martín, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, *40*, 8, 1372-1409 ; (b) A. Gorgues, P. Hudhomme, M. Sallé, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 5151-5184 ; (c) M. Bendikov, F. Wudl, D. F. Perepichka, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 4891-4945.

présentant parfois de fortes mobilités ont été fabriqués à partir de dérivés du tétrathiafulvalène (TTF).<sup>183</sup> Les plus élevées atteignent des mobilités de  $1,4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .<sup>184</sup>

La seconde piste a consisté à incorporer des groupements aromatiques pentafluorés en périphérie de triphénylaminés. Ces groupements sont connus pour générer de fortes interactions intermoléculaires, en particulier lorsqu'ils sont associés à des cycles aromatiques.<sup>168</sup>

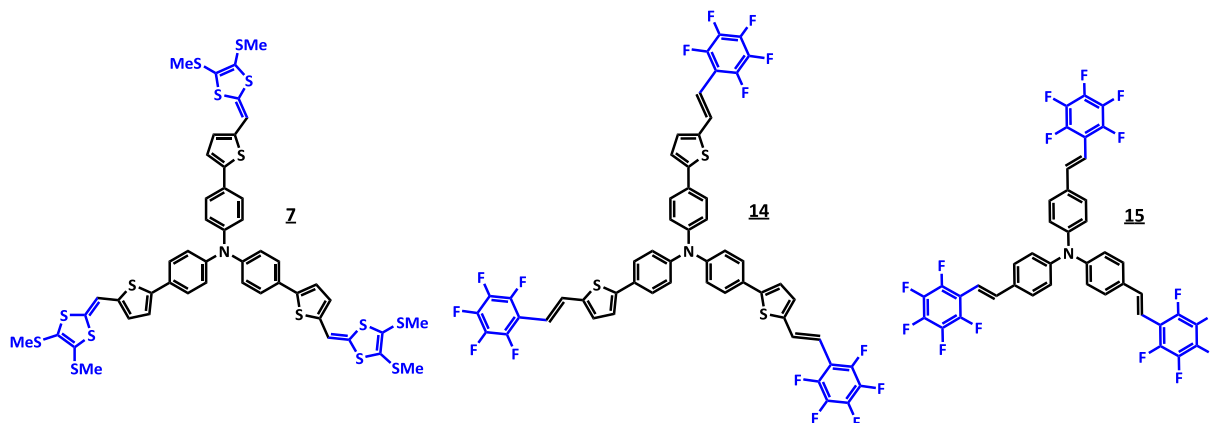


Schéma 2.2 : Structures des molécules 7, 14 et 15.

Dans une première partie, la synthèse et les propriétés électroniques de ces systèmes donneurs à base de dithiafulvènes seront explorées. Une seconde partie sera consacrée aux composés à base de groupements perfluorobenzènes. Les optimisations géométriques de ces systèmes seront détaillées en dernier lieu.

<sup>183</sup> (a) Naraso, J. I Nishida, S. Ando, J. Yamaguchi, K. Itaka, H. Koinuma, H. Tada, S. Tokito, Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 29, 10142-10143 ; (b) X. Gao, W. Qiu, Y. Liu, G. Yu, D. Zhu, *Pure Appl. Chem.*, **2008**, *80*, 11, 2405-2423 ; (c) Naraso, J. I. Nishida, D. Kumaki, S. Tokito, Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 30, 9598-9599 ; (d) M. Mas-Torrent, C. Rovira, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 433-436 ; (e) X. Gao, Y. Wang, X. Yang, Y. Liu, W. Qiu, W. Wu, H. Zhang, T. Qi, Y. Liu, K. Lu, C. Du, Z. Shuai, G. Yu, D. Zhu, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 19, 3037-3042 ; (f) M. Mas-Torrent, C. Rovira, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, 827-838 ; (g) O. Alévêque, P. Frère, P. Leriche, T. Breton, A. Cravino, J. Roncali, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 3648-3651.

<sup>184</sup> M. Mas-Torrent, M. Durkut, P. Hadley, X. Ribas, C. Rovira, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 4, 984-985.

## B. Triphénylaminés et dithiafulvènes

### 1. Synthèse des trithiénylphénylaminés dithiafulvènes

Les dérivés TPA-dithiafulvènes **5**, **6** et **7** (Schéma 2.4) substitués respectivement par un, deux ou trois groupements dithiafulvène ont été synthétisés par condensation de la 4,5-diméthylthio-2-thioxo-1,3-dithiole sur les mono-, di- et tri-aldéhydes **2**, **3** et **4** en présence de triéthylphosphite en tant qu'agent de couplage.<sup>185</sup>

Pour conduire à ces trois aldéhydes, le motif central trithiénylphénylamine a été synthétisé au préalable. Pour ce faire, la tris[4-bromophényl]amine<sup>186</sup> commerciale est engagée avec le stannique du thiophène (2-tributylstannyl-thiophène) dans une réaction de couplage de Stille au reflux du toluène avec du palladium tétrakis<sup>187</sup> (Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) comme catalyseur (Schéma 2.3). La tris[4-(2-thiényl)phényl]amine **1** est isolée par précipitation avec un rendement de 88 %. Afin de formyler partiellement ou totalement ce produit, des réactions de formylation de Vilsmeier-Haack dans plusieurs conditions sont effectuées. Pour une formylation quantitative, cinq équivalents d'oxychlorure de phosphore (POCl<sub>3</sub>) et de *N,N'*-diméthylformamide (DMF) sont utilisés, le composé triformylé **4** est isolé avec un rendement de 90 %. L'utilisation de 1,5 équivalents de POCl<sub>3</sub>/DMF conduit, après hydrolyse à l'acétate de sodium (CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Na) à un mélange de mono-, di- et tri-aldéhydes **2**, **3** et **4** avec des rendements respectifs de 27, 25 et 20 %.<sup>128</sup> Grâce à leur différence de polarité, les trois composés formylés **2**, **3** et **4** sont aisément séparables par chromatographie sur gel de silice.

<sup>185</sup> P. Leriche, S. Roquet, N. Pillere, G. Mabon, P. Frère, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, *44*, 8, 1623-1626.

<sup>186</sup> T. N. Baker, W. P. Doherty, W. S. Kelley, W. Newmeyer, J. E. Rogers, R. E. Spalding, R. I. Walter, *J. Org. Chem.*, **1965**, *30*, 3714-3718.

<sup>187</sup> D. R. Coulson, *Inorg. Synth.*, **1990**, *28*, 107.



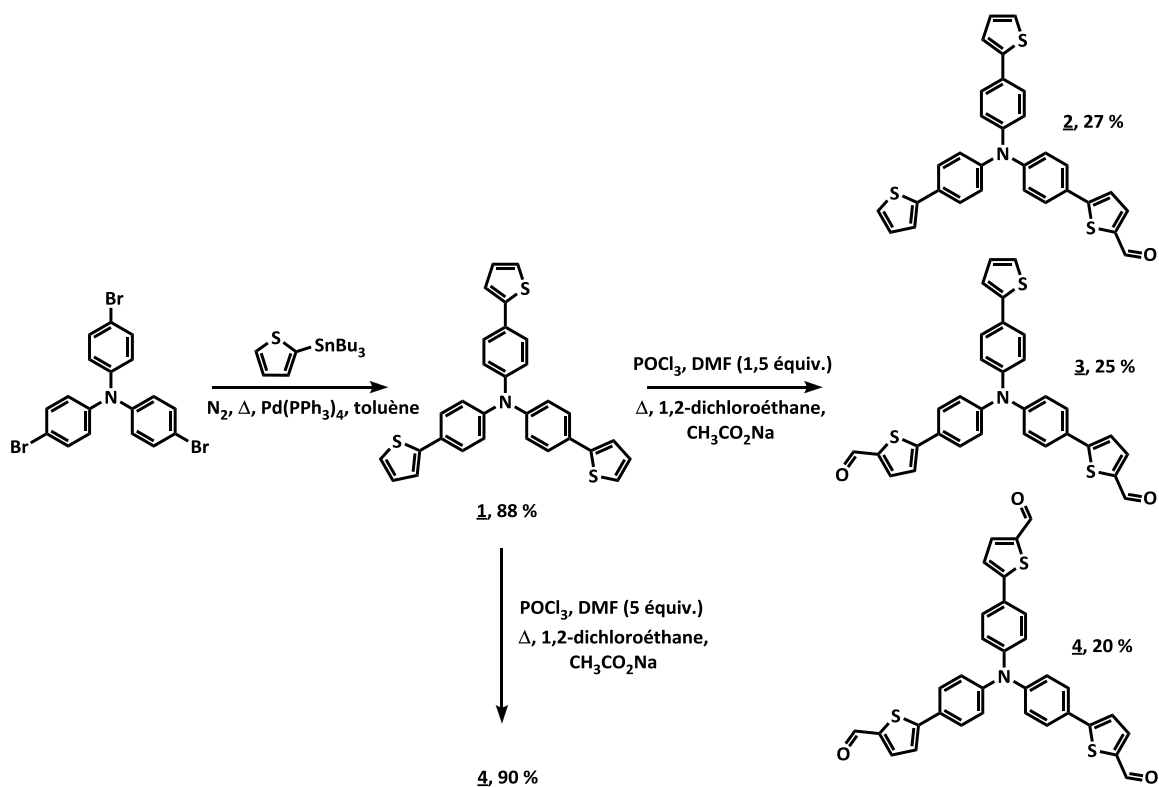


Schéma 2.3 : Synthèse des composés 1 à 4.

Les dérivés dithiafulvènes **5**, **6** et **7** (Schéma 2.4) sont isolés, après condensation des aldéhydes avec la 2-thioxo-1,3-dithiole, avec des rendements respectifs de 38, 70 et 82 %. Ces produits sont peu stables dans les solvants chlorés et s'oxydent rapidement et facilement dès qu'ils sont mis en solution.

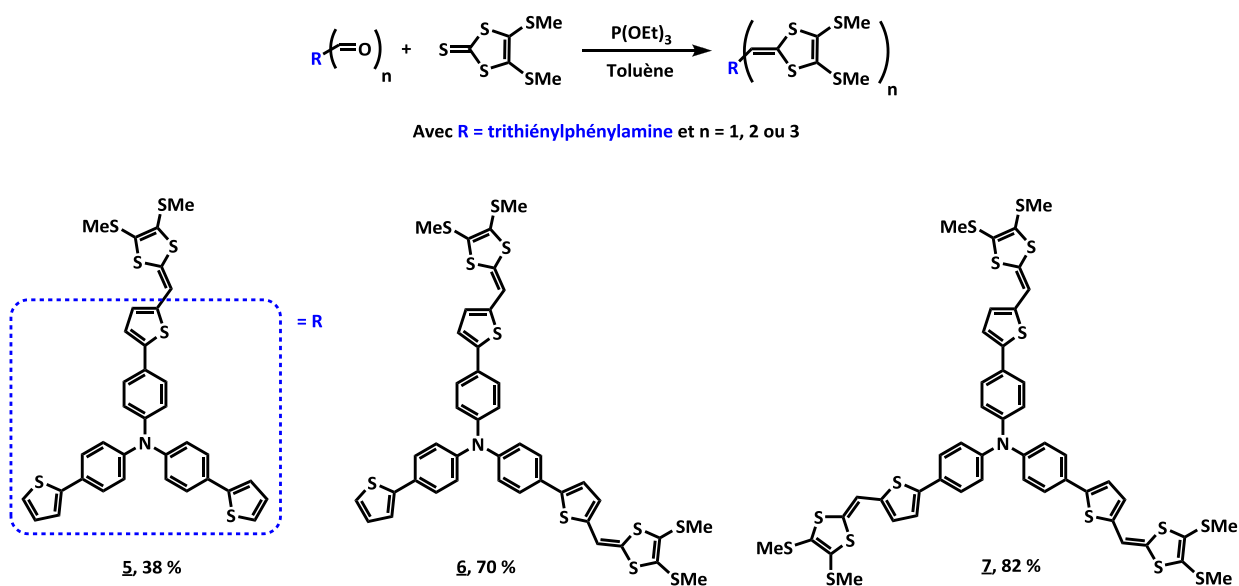


Schéma 2.4 : Synthèse des cibles dithiafulvènes 5 à 7.

## 2. Spectroscopie d'absorption UV-Visible

Les caractéristiques spectroscopiques en solution dans le dichlorométhane des cibles dithiafulvènes **5-8** sont regroupées dans le Tableau 2.1. Pour comparaison, le maximum d'absorption de la tris[4-(2-thiényl)phényl]amine **1** est reporté. Les spectres d'absorption UV-Visible sont présentés sur la Figure 2.1.

Tableau 2.1 : Données spectroscopiques en solution des cibles dithiafulvènes **1** et **5 à 8** ;  $C \approx 10^{-5}$  M dans  $CH_2Cl_2$ .

Composés	$\lambda_{max}$ (nm)
<b>1</b>	366
<b>5</b>	376 422
<b>6</b>	424
<b>7</b>	432
<b>8</b>	417

Alors que le composé **1**, ne possédant pas d'unité dithiafulvène, présente une bande assez étroite centrée sur 366 nm, les composés **5**, **6** et **7** présentent une large bande d'absorption attribuable à une transition électronique de type  $\pi-\pi^*$  respectivement à 422, 424 et 432 nm. Le déplacement bathochrome du maximum d'absorption concomitant avec l'ajout des groupes 1,3-dithiole observé s'explique par une diminution du gap liée à l'introduction progressive de substituants riches en électrons dans la structure. Notons que seul le composé **5**, possédant un seul synthon dithiafulvène, présente une bande d'absorption de forte énergie à 376 nm.

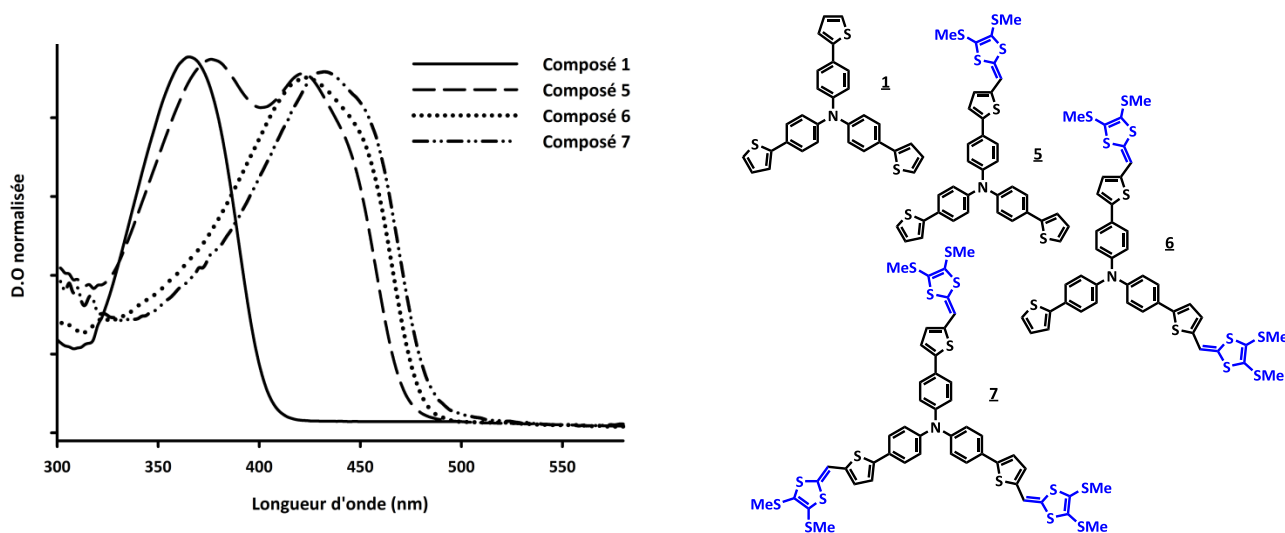


Figure 2.1 : Spectres UV-Visible des composés **1**, **5**, **6** et **7** en solution dans le dichlorométhane,  $C \approx 10^{-5}$  M.

Ces nouvelles cibles présentent également un déplacement bathochrome de leurs maxima d'absorption par rapport à leurs analogues plus courts précédemment décrits au laboratoire. En effet, ces derniers ne possèdent pas d'espaceur thiophénique entre le nœud donneur triphénylamine et le groupe 1,3-dithiol-2-ylidène.<sup>188</sup> (Schéma 2.5).

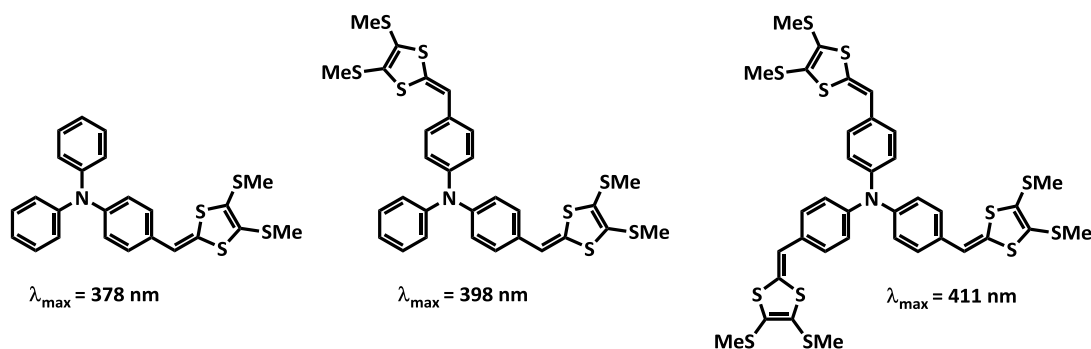


Schéma 2.5 : Analogues sans thiophènes des cibles 5, 6 et 7.

### 3. Voltampérométrie cyclique

Les études électrochimiques des composés **5** à **8** ont été effectuées en solution dans le dichlorométhane (Tableau 2.2).

Tableau 2.2 : Données électrochimiques des composés **5-8** ;  $C < 10^{-3}$  M dans  $CH_2Cl_2$ ,  $TBAPF_6$  (0,1 M),  $\nu = 100$   $mV.s^{-1}$ .

Composés	$E_{ox1}$ (V/ECS)	$E_{ox2}$ (V/ECS)
<b>5</b>	0,56	0,71
<b>6</b>	0,54-0,60	0,87
<b>7</b>	0,54	0,89
<b>8</b>	0,70	0,86

Les voltampérogrammes des composés **5**, **6** et **7** présentent deux séries de pics d'oxydation entre 0,54-0,60 V/ECS pour la première et 0,71-0,89 V/ECS pour la seconde. Si le premier potentiel d'oxydation varie peu d'une espèce à l'autre, le second augmente graduellement avec l'augmentation du nombre de greffons. La réversibilité et l'intensité relative des processus redox dépendent du nombre de groupements donneurs greffés sur le nœud et de la concentration de l'espèce en solution.

<sup>188</sup> N. Cocherel, P. Leriche, E. Ripaud, N. Gallego-Planas, P. Frère, J. Roncali, *New. J. Chem.*, **2009**, 33, 801-806.

a) Etude voltampérométrique du composé **5**

En milieu dilué ( $C < 10^{-4}$  M), le composé **5**, qui ne possède qu'un seul groupe 1,3-dithiole sur le motif triphénylphénylamine présente deux processus redox réversibles à un seul électron respectivement à 0,56 et 0,71 V/ECS (Figure 2.2). Dans ces conditions, les radicaux cation et dication électrogénérés sont stables. L'augmentation de la concentration dans le milieu ( $C > 10^{-3}$  M) entraîne une perte de réversibilité du premier processus et l'apparition d'une coloration bleutée autour de l'électrode de travail pendant l'oxydation de l'espèce neutre en radical cation. Un couplage entre radicaux cations à l'électrode s'effectue probablement.

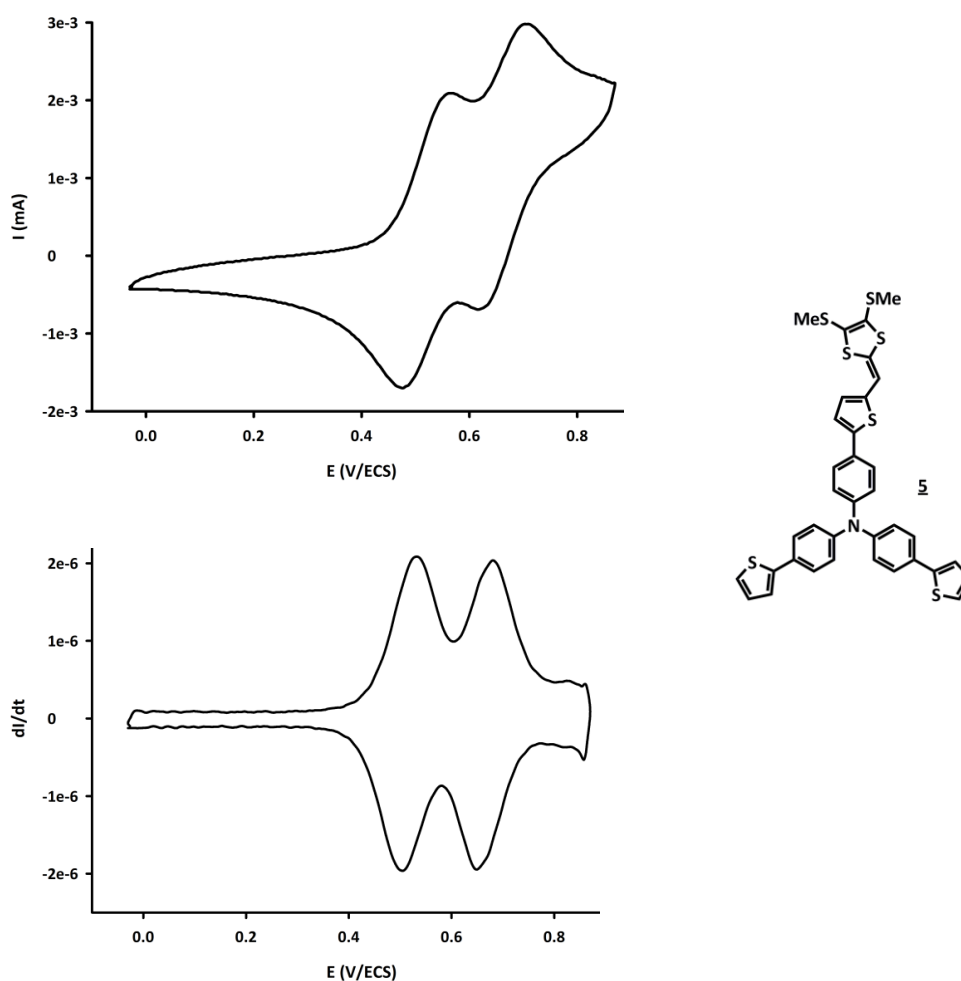


Figure 2.2 : Voltampérogramme du composé **5** (En haut) et son voltampérogramme déconvolué (En bas) ; dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{TBAPF}_6$  (0,1 M),  $\nu = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ .

De par sa structure, le composé **5** présente deux sites de duplication possibles pouvant conduire après réduction, respectivement aux composés **8** et **8'** (Schéma 2.6). Le premier, **8**, (flèche bleue), résulterait d'une duplication au niveau de la double liaison reliant l'unité

thiophène au groupe 1,3-dithiole latéral. Le second composé, **8'**, (flèche rouge), serait le résultat d'une dimérisation sur la position terminale d'un des deux thiophènes.

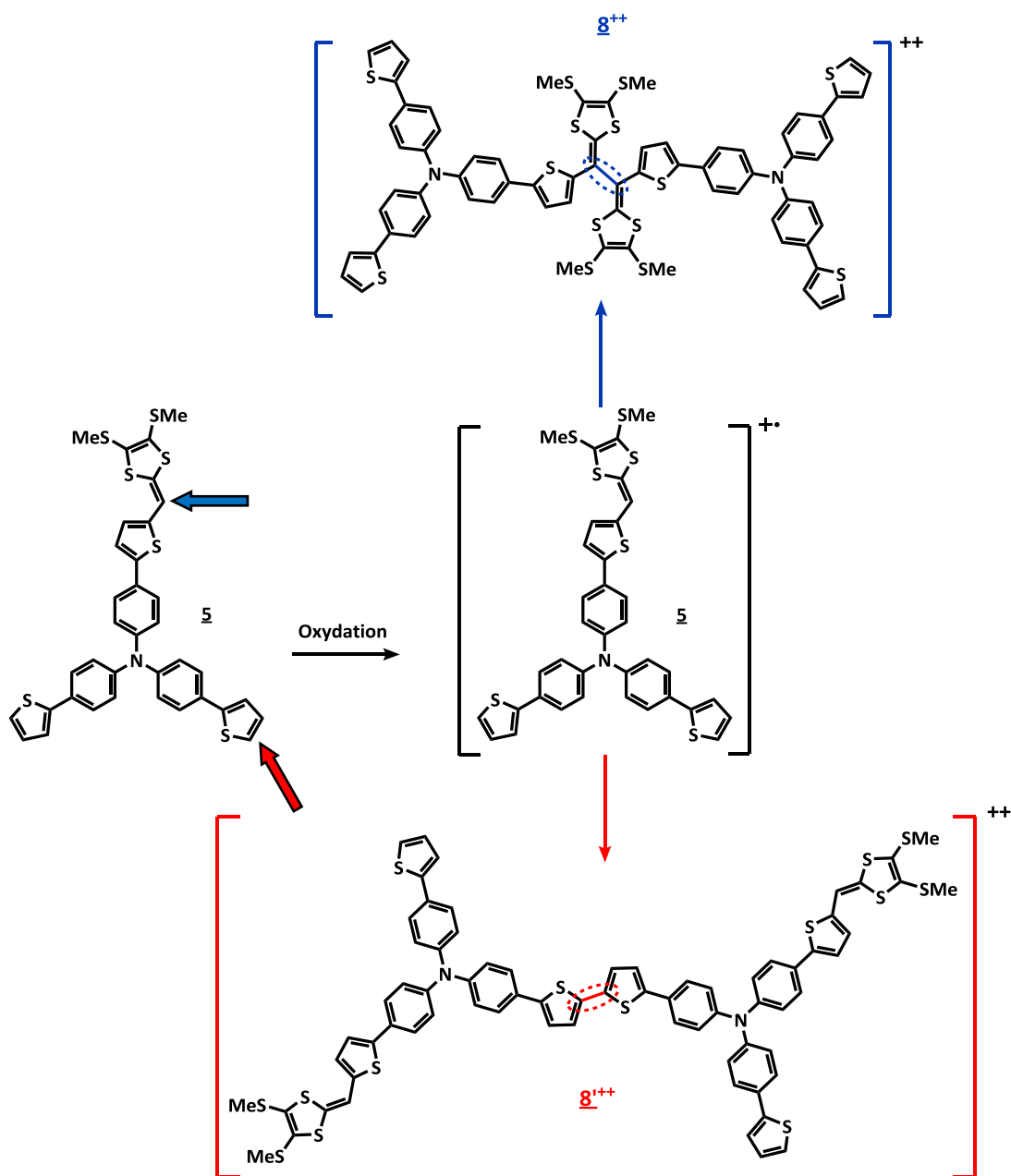


Schéma 2.6 : Représentation des duplications probables du composé **5** après oxydation électrochimique ; les flèches représentent les positions des sites de duplication.

Afin de trancher entre ces deux hypothèses, le composé **5** a été oxydé chimiquement à l'aide d'un mélange DDQ/HBF<sub>4</sub>.<sup>189</sup> Après réduction in situ au zinc, le composé **8** est isolé avec un rendement de 30 % accompagné de produit de départ (Schéma 2.7).<sup>188</sup> Ce résultat permet de

<sup>189</sup> (a) R. Mayer, H. Kröber, *J. Prakt. Chem.*, **1974**, 316, 907 ; (b) A. Benahmed-Gasmi, P. Frère, J. Roncali, E. Elandaloussi, J. Orduna, J. Garin, M. Jubault, A. Gorgues, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 17, 2983-2986.

garantir que le radical cation<sup>190</sup> est principalement localisé sur le groupe 1,3-dithiole et qu'à forte concentration, ce dernier se duplique pour conduire à un TTF étendu.<sup>191</sup>

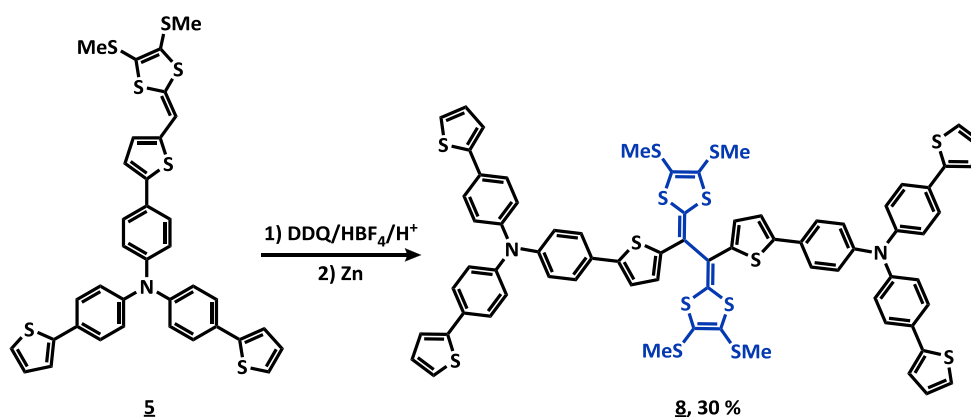


Schéma 2.7 : Synthèse par oxydation chimique du produit **8**.

Notons qu'en spectroscopie UV-Visible, le composé **8** présente deux maxima d'absorption à 374 et 417 nm (Figure 2.3). Le composé **5** absorbe légèrement à plus faible énergie à 422 nm. Ce comportement déjà observé pour certains dérivés, étendus et stériquement encombrés du TTF, s'explique par un défaut de conjugaison du composé **8**.<sup>192</sup>

<sup>190</sup> E. T. Seo, R. F. Nelson, J. M. Fritsch, L. S. Marcoux, D. W. Leedy, R. N. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, *88*, 15, 3498-3503.

<sup>191</sup> (a) M. Sallé, M. Jubault, A. Gorgues, K. Boubekeur, M. Fourmigué, P. Batail, E. Canadell, *Chem. Mater.*, **1993**, *5*, 1196-1198 ; (b) H. Brisset, C. Thobie-Gautier, M. Jubault, A. Gorgues, J. Roncali, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1765-1766 ; (c) D. Lorcy, P. Le Maguerès, C. Rimbaud, L. Ouahab, P. Delhaès, R. Carliera, A. Tallec, A. Robert, *Synth. Met.*, **1997**, *86*, 1-3, 1831-1832 ; (d) Y. Yamashita, M. Tomura, M. B. Zaman, K. Imaeda, *Chem. Commun.*, **1998**, 1657-1658 ; (e) C. Boulle, O. Desmars, N. Gautier, P. Hudhomme, M. Cariou, A. Gorgues, *Chem. Commun.*, **1998**, 2197-2198 ; (f) S. González, N. Martín, L. Sánchez, J. L. Segura, C. Seoane, I. Fonseca, F. H. Cano, J. Sedó, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 10, 3498-3506 ; (g) D. Lorcy, J. Rault-Berthelot, C. Poriel, *Electrochem. Commun.*, **2000**, *2*, 382-385 ; (h) J. Massue, J. Ghilane, N. Bellec, D. Lorcy, P. Hapiot, *Electrochem. Commun.*, **2007**, *9*, 677-682 ; (i) G.-S. Liou, Y.-L. Yang, W.-C. Chen, Y. O. Su, *J. Polym. Science: Part A : Polym. Chem.*, **2007**, *45*, 3292-3302 ; (j) K. Naka, S. Inagi, Y. Chujo, *J. Polym. Science: Part A : Polym. Chem.*, **2005**, *43*, 19, 4600-4608.

<sup>192</sup> (a) D. Lorcy, L. Mattiello, C. Poriel, J. Rault-Berthelot, *J. Electroanal. Chem.*, **2002**, *530*, 33 ; (b) R. Berridge, P. J. Skabara, R. Andreu, J. Garín, J. Orduna, M. Torra, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, *46*, 7871-7875 ; (c) P. Frère, P. J. Skabara, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, *34*, 69-98.

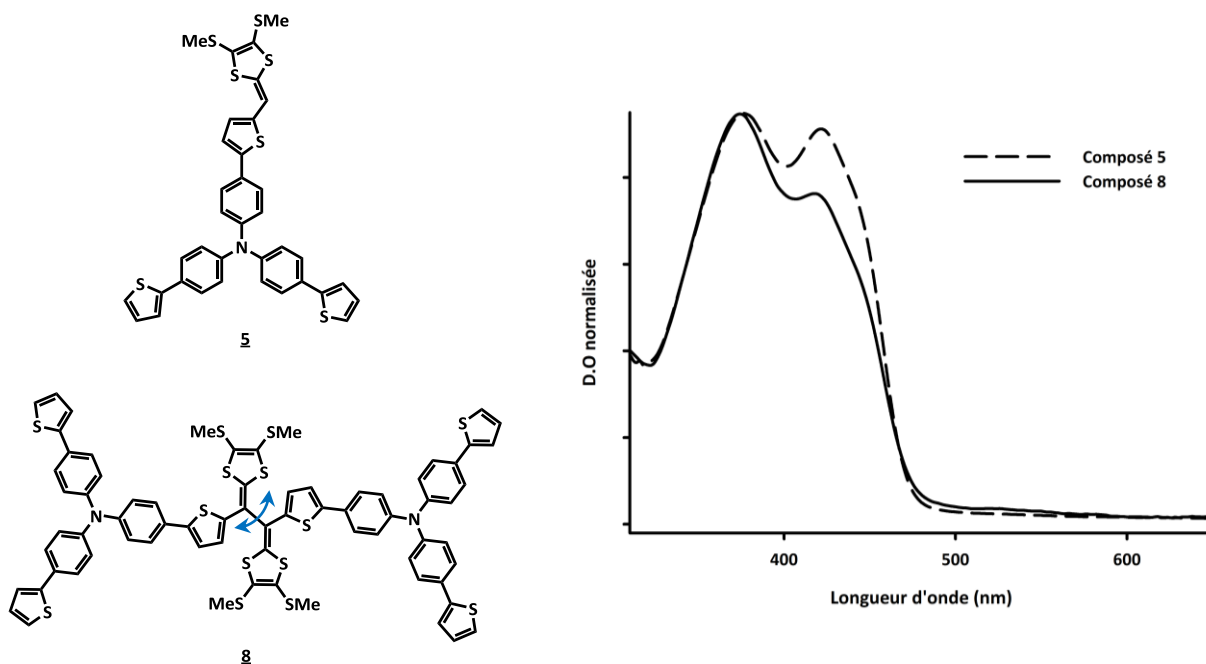


Figure 2.3 : Spectres UV-Visible des composés **5** (En pointillé) et **8** (En trait plein) dans le dichlorométhane.

De par ce défaut de conjugaison, le composé **8** présente, tout comme la cible **5**, deux processus d'oxydation réversibles, mais à des potentiels plus élevés à 0,70 et 0,86 V/ECS (Figure 2.4).

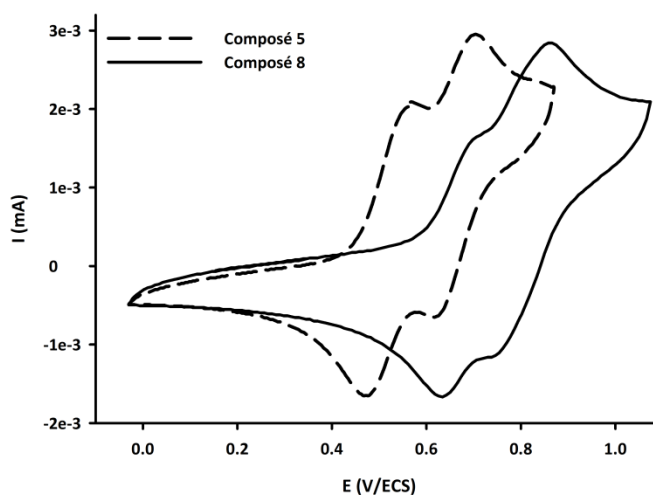


Figure 2.4 : Voltampérogrammes des composés **5** (En pointillé) et **8** (En trait plein), dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{TBAPF}_6$  (0,1 M),  $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

En plus de ses deux processus redox réversibles, le composé **8** présente un pic d'oxydation irréversible à 1,5 V/ECS. Un cyclage régulier jusqu'à ce troisième potentiel conduit à la croissance difficile d'un film électroactif à l'électrode de travail. Le polymère ou mélange d'oligomères déposé (**Poly(8)**) résulte sans doute, cette fois-ci, de couplages entre unités thiophènes terminales et a été étudié dans une solution d'acétonitrile contenant le même sel de fond et exempt de monomère (Figure 2.5).<sup>193</sup> Il présente un large processus redox entre 0,5 et 1 V/ECS avec un maximum autour de 0,9 V/ECS suivi d'une seconde vague moins intense autour de 1,1 V/ECS.

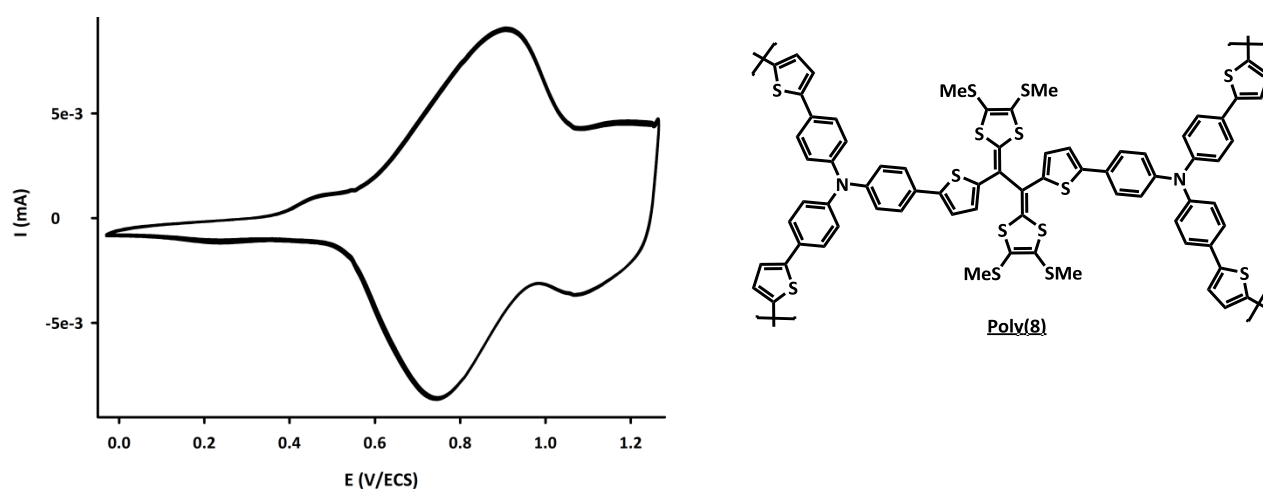


Figure 2.5 : Voltampérométrie de la réponse du polymère de **8** déposé sur l'électrode de travail au Pt, dans l'ACN (À gauche),  $TBAPF_6$  (0,1 M),  $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  ; Structure du polymère de **8**. (À droite).

*b) Etude voltampérométrique de la cible **6** présentant deux sites dithiafulvènes*

Le produit **6** qui possède deux groupements dithiafulvènes présente en milieu dilué trois processus réversibles à un électron (Figure 2.6). Les deux premiers, presque coalescés entre 0,54 et 0,60 V/ECS correspondent probablement à l'oxydation des groupements dithiolilydènes latéraux alors que le troisième potentiel à 0,87 V/ECS est attribuable à l'oxydation du motif trithiénylphénylamine central.

<sup>193</sup> K. Naka, S. Inagi, Y. Murachi, Y. Chujo, *J. Polym. Science : Part A: Polym. Chem.*, **2006**, *44*, 2027-2033.



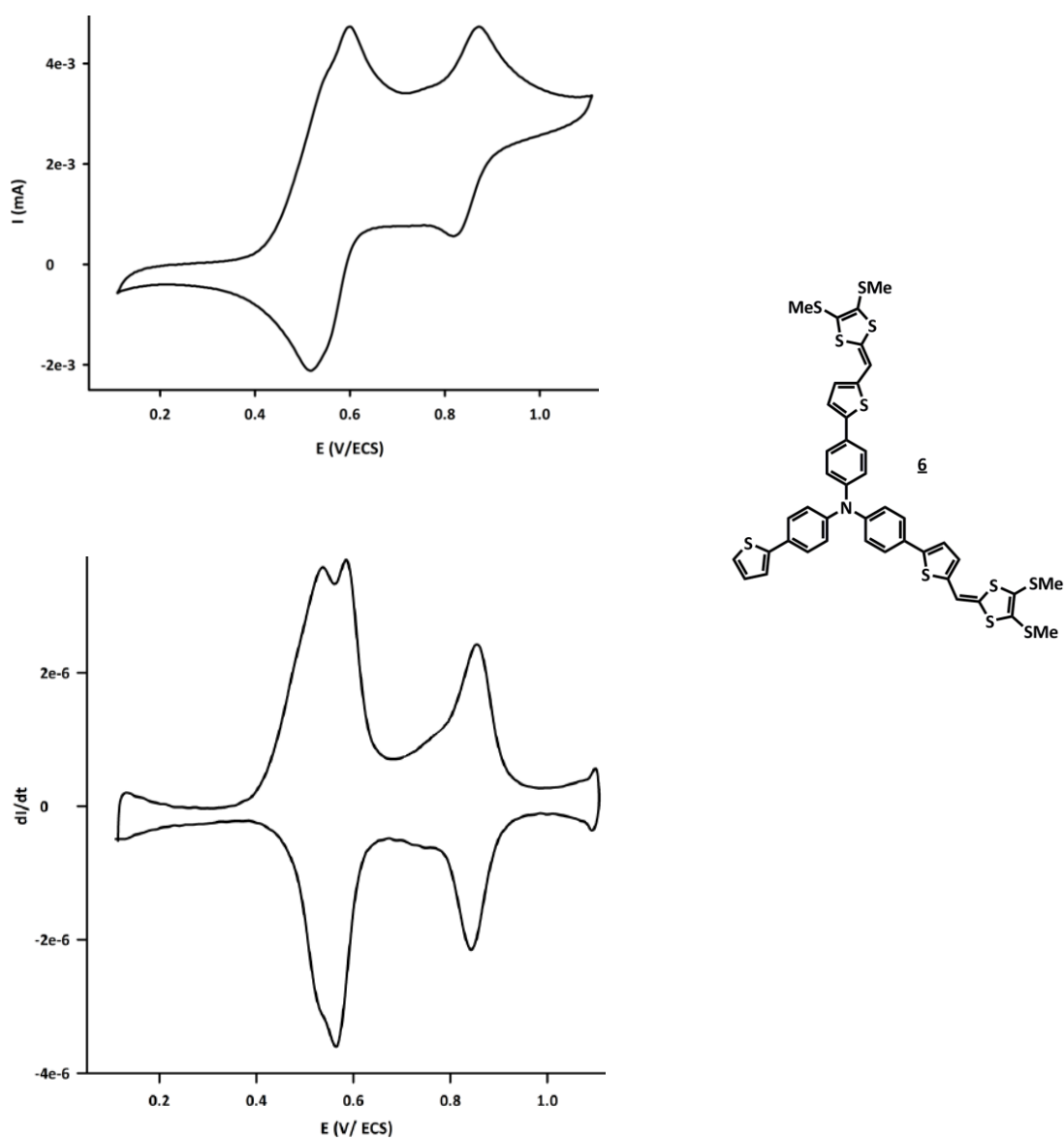


Figure 2.6 : Voltampérogramme de **6** en solution diluée (En haut) et son voltampérogramme déconvolué (En bas) ; dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{TBAPF}_6$  (0,1 M),  $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

L'augmentation de la concentration, permet comme dans le cas précédent, l'observation de la croissance d'une espèce électroactive à l'électrode par cyclage entre 0 et 1 V/ECS (Figure 2.7). Le polymère ainsi formé, noté **Poly(6)**, présente un système réversible entre 0,45 et 0,75 V/ECS avec un maximum à 0,67 V/ECS.

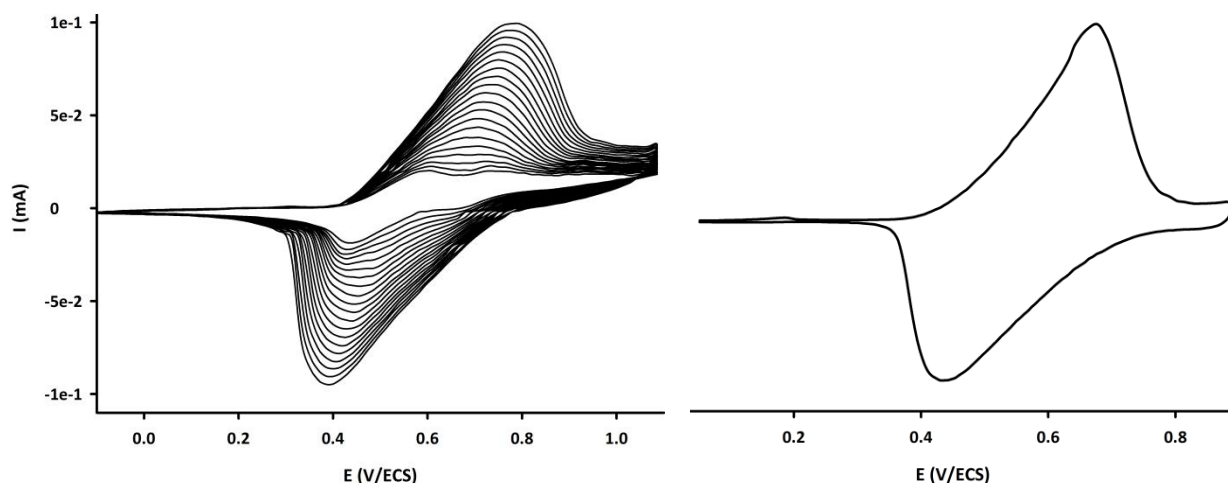


Figure 2.7 : Voltampérométrie de **6** en solution plus concentrée, dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{TBAPF}_6$  (0,1M),  $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  (À gauche) et sa réponse (À droite).

c) Etude voltampérométrique du composé **7** symétrique

Le voltampérométrie en milieu dilué du composé **7**, qui porte trois groupements dithiafulvènes est plus complexe que ceux observés pour les composés **5** et **6**. La Figure 2.8 représente les premier et troisième cycles de voltampérométrie cyclique du composé **7**. La croissance rapide de plusieurs systèmes réversibles imputables à un polymère conjugué dès le premier cycle est observée. Deux vagues non réversibles, attribuables à l'oxydation du composé de départ en solution sont discernables autour de 0,54 et 0,89 V/ECS. Le premier processus autour de 0,54 V/ECS, très proche de ceux déjà observés pour les composés **5** et **6**, correspond sans doute aussi à l'oxydation des groupes donneurs latéraux et conduit à un trication radical qui par couplage permet une polymérisation rapide. Le second potentiel à 0,89 V/ECS est attribuable à l'oxydation du motif central.

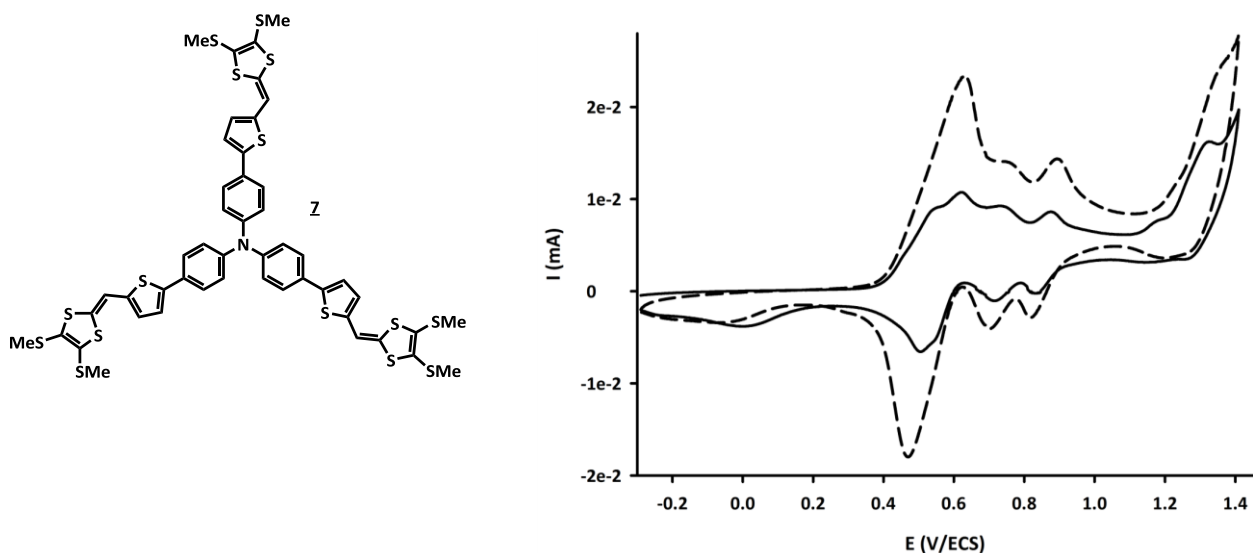


Figure 2.8 : Premier cycle (En trait plein) et troisième cycle (En pointillé) du composé **7**, dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{TBAPF}_6$  (0,1 M),  $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Le composé **7** polymérise dès le premier processus redox (Figure 2.9). Néanmoins, la polymérisation potentiodynamique est beaucoup plus facile et conduit à un polymère plus épais et de bien meilleure qualité si la polymérisation est menée par cyclages jusqu'au second potentiel d'oxydation.

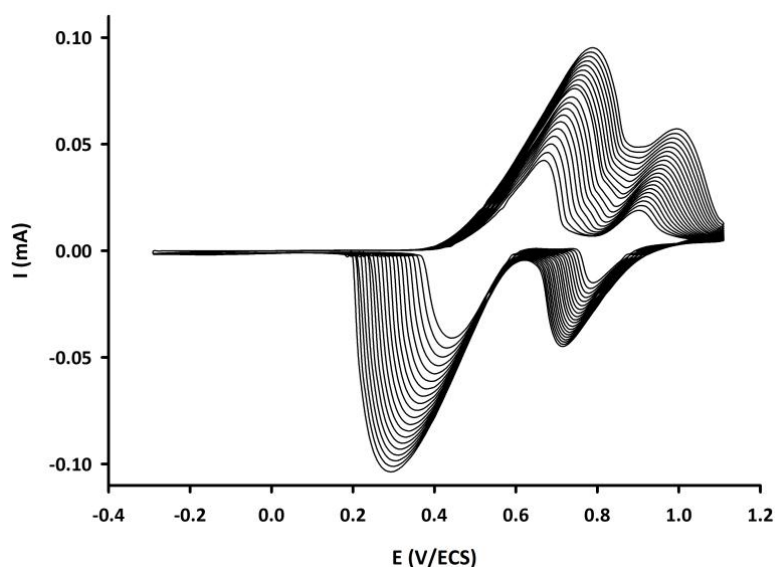


Figure 2.9 : Electropolymérisation de **7**, dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{TBAPF}_6$  (0,1 M),  $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

La réponse de **Poly(7)** formé à l'électrode de travail présente deux séries de processus redox réversibles et bien séparés (d'intensités relatives trois pour un) respectivement à 0,60 et 0,74-0,80 V/ECS proches de ceux de l'espèce libre en solution (Figure 2.10).

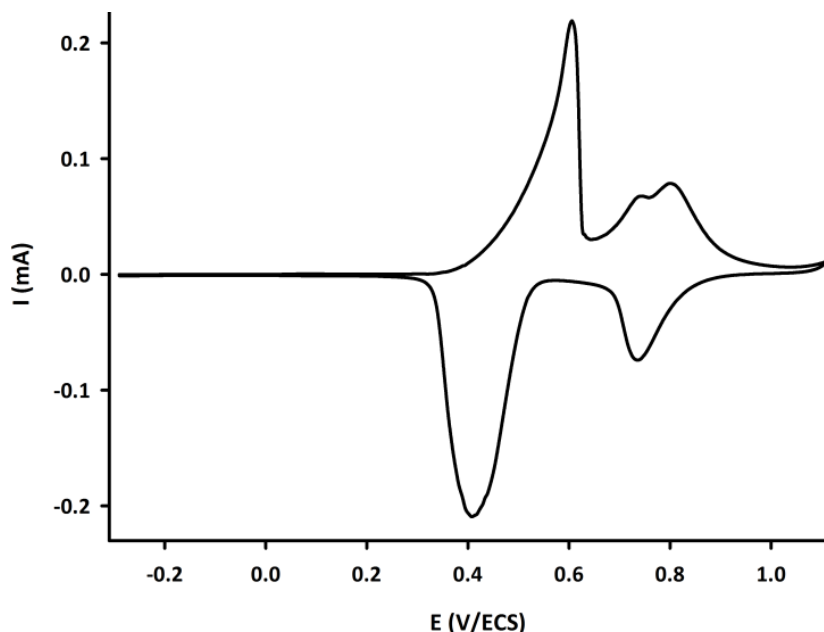


Figure 2.10 : Voltampérométrie de la réponse du polymère **Poly(7)** déposé sur une électrode de Pt dans  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{TBAPF}_6$  (0,1M),  $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Le polymère **Poly(7)** est totalement insoluble dans les solvants organiques ce qui permet d'écarter l'hypothèse d'une éventuelle électrodéposition. Ce polymère est sans doute le fruit de couplages intermoléculaires conduisant à des systèmes TTF étendus comme montré pour le composé **5**. Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons synthétisé le composé **11** qui possède des groupements TTF étendus en périphérie. Ce dernier est obtenu en deux étapes à partir du composé **7** (Schéma 2.8). Une réaction de formylation de Vilsmeier-Haack conduit au trialdéhyde **9** avec un rendement de 56 %.<sup>194</sup> Puis, une réaction de Wittig-Hörner avec le phosphonate **10** conduit au composé **11**, présentant un cœur trithiénylphénylamine substitué par trois TTF étendus avec un rendement de 89 % (Schéma 2.8).

<sup>194</sup> M. R. Bryce, M. A. Coffin, P. J. Skabara, A. J. Moore, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 11, 1955-1962.

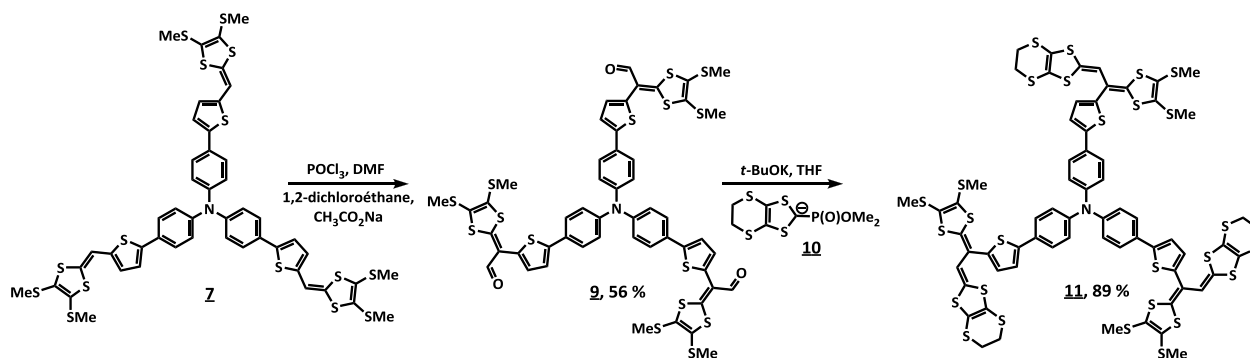


Schéma 2.8 : Synthèses des composés **9** et **11**.

Le voltampérogramme du composé **11** présente trois processus redox réversibles respectivement à 0,43 ; 0,62 et 1,1 V/ECS (Figure 2.11). Les deux premières vagues plus intenses correspondent à deux transferts à trois électrons et sont attribuables à l'oxydation simultanée des trois TTF-étendus latéraux en radicaux cations puis dications. Le dernier processus mono-électronique est attribuable à l'oxydation du cœur trithiénylphénylamine. Le blocage de la double liaison thiophène-1,3-dithiole a donc bien empêché la polymérisation du composé.

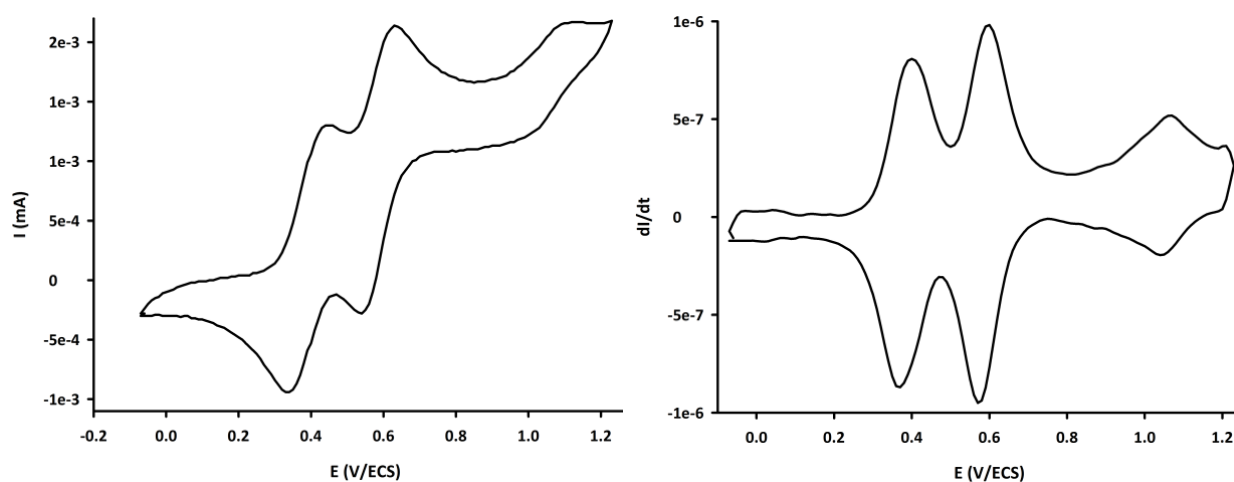


Figure 2.11 : Voltampérogramme du composé **11** (À gauche) et son voltampérogramme déconvolué (À droite) ; dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{TBAPF}_6$  (0,1 M),  $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

#### 4. Spectroélectrochimie

Le polymère **Poly(7)**, présentant deux systèmes redox bien définis et stables, il semblait intéressant d'étudier ses propriétés poly-électrochromes. En effet, si de nombreux polymères électrochromes sont décrits dans la littérature,<sup>195</sup> peu d'entre eux présentent plus de deux états redox et donc plus de deux couleurs différentes bien définies. Le composé **7** a été polymérisé en conditions potentiostatiques sur oxyde d'indium et d'étain (ITO). Le film obtenu présente les mêmes caractéristiques électrochimiques que celles enregistrées sur l'électrode de platine. Il est stable à l'état neutre et peut être conservé plusieurs heures sans dégradation ni oxydation. Les propriétés spectroscopiques de ce polymère ont été étudiées par spectroélectrochimie<sup>196</sup> à l'aide d'une cellule « artisanale ». Le maximum d'absorption du polymère à l'état neutre est à 437 nm. Lors de l'application d'un potentiel d'oxydation croissant, une baisse d'intensité de la bande correspondant au produit neutre et l'émergence de deux nouveaux systèmes à 403 et 703 nm sont observés. Le film, jaune-orangé à l'origine devient bleu (Figure 2.12, haut). L'oxydation jusqu'au second processus conduit ensuite (Figure 2.12, bas) à une coloration gris-violet correspondant à un film absorbant abondamment dans le proche infrarouge. Les deux processus laissent apparaître des points isobestiques bien marqués garants de la stabilité des espèces formées.

<sup>195</sup> (a) Y. Pang, X. Li, H. Ding, G. Shi, L. Jin, *Electrochimica Acta*, **2007**, *52*, 20, 6172-6177 ; (b) M.-Y. Chou, M.-K. Leung, Y. O. Su, C. L. Chiang, C.-C. Lin, J.-H. Liu, C.-K. Kuo, C.-Y. Mou, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 4, 654-661 ; (c) H. W. Heuer, R. Wehrmann, S. Kirchmeyer, *Adv. Funct. Mater.*, **2002**, *12*, 2, 89-94 ; (d) A. A. Argun, P.-H. Aubert, B. C. Thompson, I. Schwendeman, C. L. Gaupp, J. Hwang, N. J. Pinto, D. B. Tanner, A. G. MacDiarmid, J. R. Reynolds, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 23, 4401-4412 ; (e) G. A. Sotzing, J. R. Reynolds, P. J. Steel, *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 4, 882-889.

<sup>196</sup> (a) C. Wang, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, *Chem. Commun.*, **2004**, 578-879 ; (b) S. Inagi, K. Naka, Y. Chujo, *J. Mater. Chem.*, **2007**, *17*, 4122-4135 ; (c) M. Guerro, R. Carlier, K. Boubekeur, D. Lorcy, P. Hapiot, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 10, 3159-3167 ; (d) J. Natera, L. Otero, L. Sereno, F. Fungo, N.-S. Wang, Y.-M. Tsai, T.-Y. Hwu, K.-T. Wong, *Macromolecules*, **2007**, *40*, 13, 4456-4463.

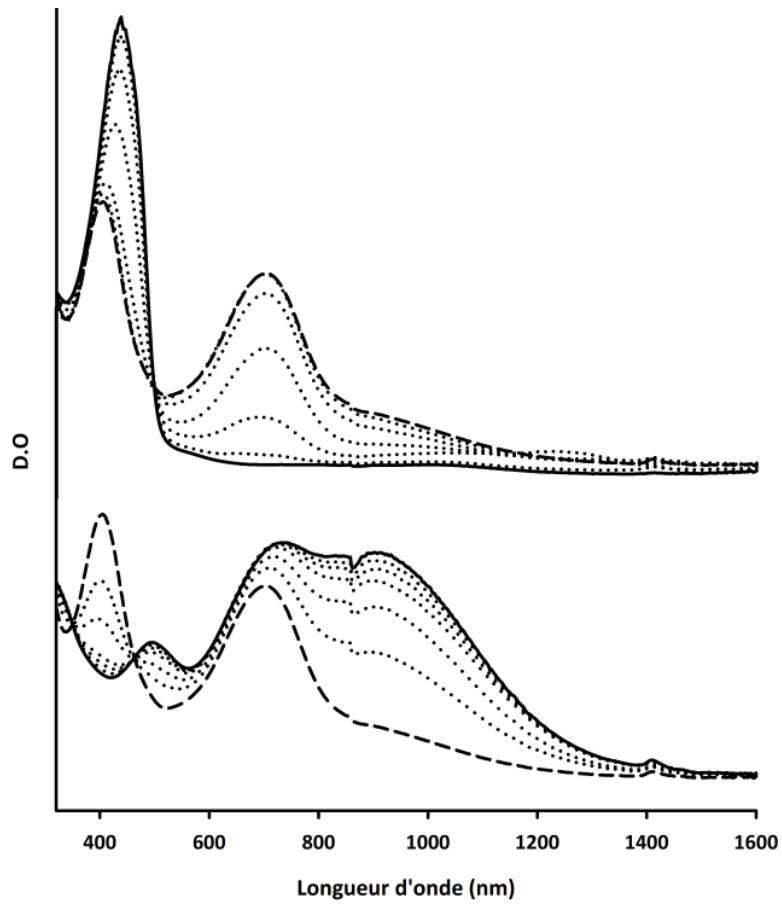


Figure 2.12 : Spectres d'absorption UV-Visible de **Poly(7)** déposé sur ITO,  $CH_3CN$ ,  $TBAPF_6$  (0,1M). (En haut) : entre 0 et 0,6 V. (En bas) : entre 0,6 et 1 V. En trait plein = états neutre et totalement oxydé, En pointillé = état partiellement oxydé à 0,6 V, Points = états intermédiaires.

## C. Triphénylaminés et perfluorobenzènes

### 1. Synthèse des cibles pentafluorées

Des groupements perfluorobenzènes ont été greffés sur la tris[4-(5-formyl-2-thiényl)phényl]amine **4** ainsi que sur la tris[4-formyl-phényl]amine commerciale par réaction de Wittig afin d'obtenir respectivement les composés **14** et **15** (Schéma 2.9).

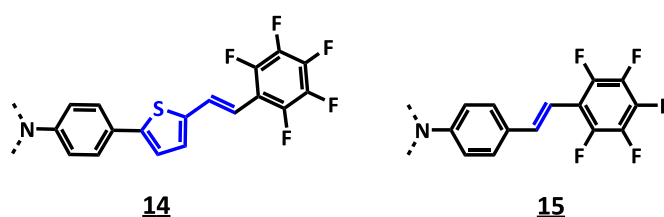


Schéma 2.9 : Cibles **14** et **15** pentafluorées.

Le réactif de Wittig **13** a été généré par traitement *in situ* au *n*-BuLi à  $-78^{\circ}\text{C}$  dans le THF du sel de phosphonium **12** correspondant. Ce dernier a été synthétisé par action de la triphénylphosphine  $\text{PPh}_3$  sur l'halogénoalcane primaire correspondant (Schéma 2.10).<sup>197</sup> Par précipitation à l'éther de pétrole, un solide blanc est isolé avec un rendement de 75 %.

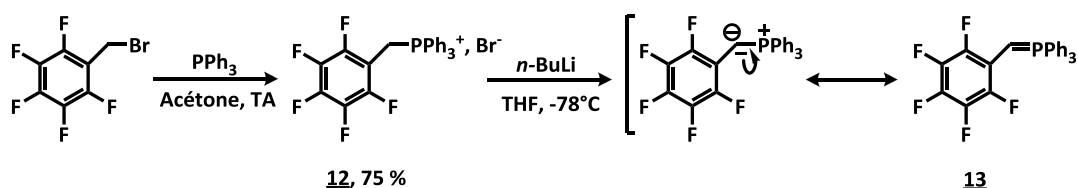


Schéma 2.10 : Synthèse de l'ylure de phosphore pentafluoré **13**.

Les composés **14** et **15** sont obtenus par réaction de Wittig dans le THF, entre l'ylure de phosphore pentafluoré **13**, généré *in situ*, et les trialdéhydes correspondants (respectivement le composé **4** et la tris(4-formylphényl)amine) (Schéma 2.11). Après purification sur gel de silice, les cibles pentafluorées **14** et **15** obtenues avec des rendements respectifs de 35 et 25 % ont pu être caractérisées de manière satisfaisante.

<sup>197</sup> A. Papagni, S. Maiorana, P. Del Buttero, D. Perdicchia, F. Cariati, E. Cariati, W. Marcolli, *Eur. J. Org. Chem.*, **2002**, 1380-1384.



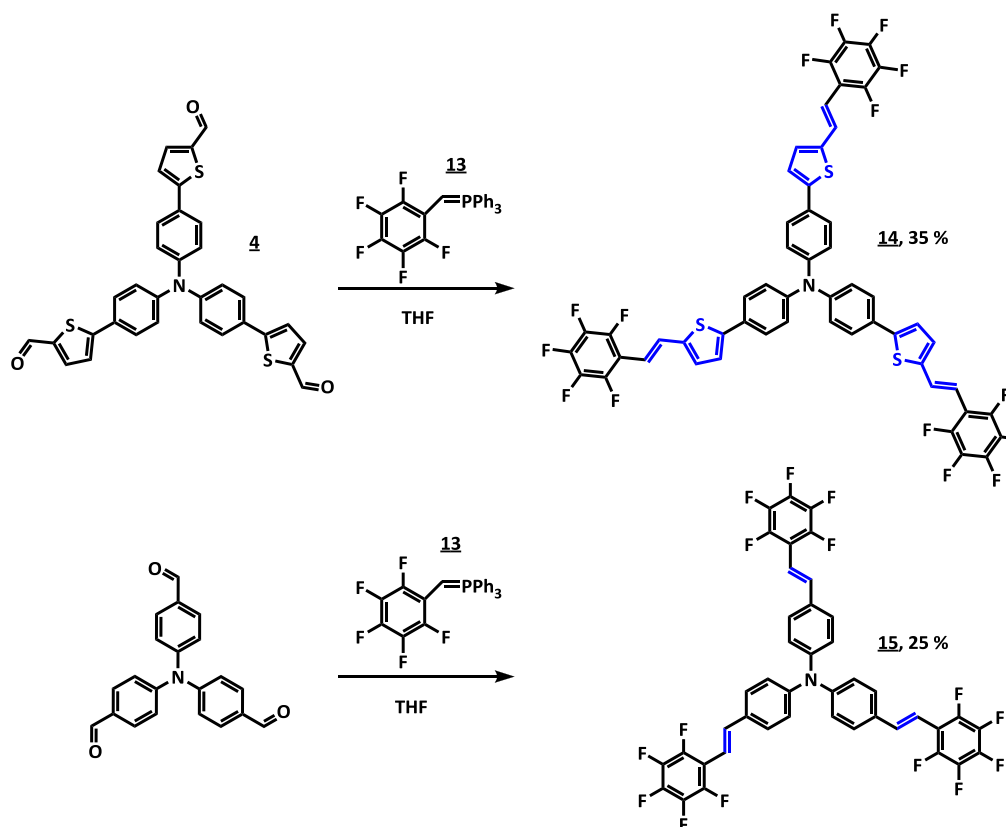


Schéma 2.11 : Synthèse des composés pentafluorés **14** et **15**.

## 2. Spectroscopie d'absorption UV-Visible

Les études de spectroscopie UV-Visible en solution et à l'état solide ont été menées sur les composés pentafluorés et sont discutés ci-après.

### a) En solution dans le dichlorométhane

Les caractéristiques spectroscopiques en solution dans le dichlorométhane des composés pentafluorés **14** et **15** sont regroupées dans le Tableau 2.3. Les spectres UV-Visible sont reportés sur la Figure 2.13.

Tableau 2.3 : Données spectroscopiques en solution dans le dichlorométhane des cibles pentafluorées **14** et **15** ;  $C \approx 10^{-5}$  M.

Composés	$\lambda_{\max}$ (nm)	Log $\epsilon$
<b>14</b>	342	4,75
	431	5,06
<b>15</b>	292	4,67
	405	4,91

L'étude spectroscopique en solution dans le dichlorométhane des systèmes pentafluorés (Figure 2.13) révèle que les deux composés présentent deux maxima d'absorption à 342 et 431 nm pour le composé **14** et à 292 et 405 nm pour le composé **15** (Tableau 2.3). Le composé **14** possédant le système conjugué le plus long, plus polarisable, présente des transitions de plus faibles énergies ; celui-ci possède également le coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$  le plus important à  $115000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  contre  $81000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  pour la cible **15** pour leur bande de plus faible énergie.

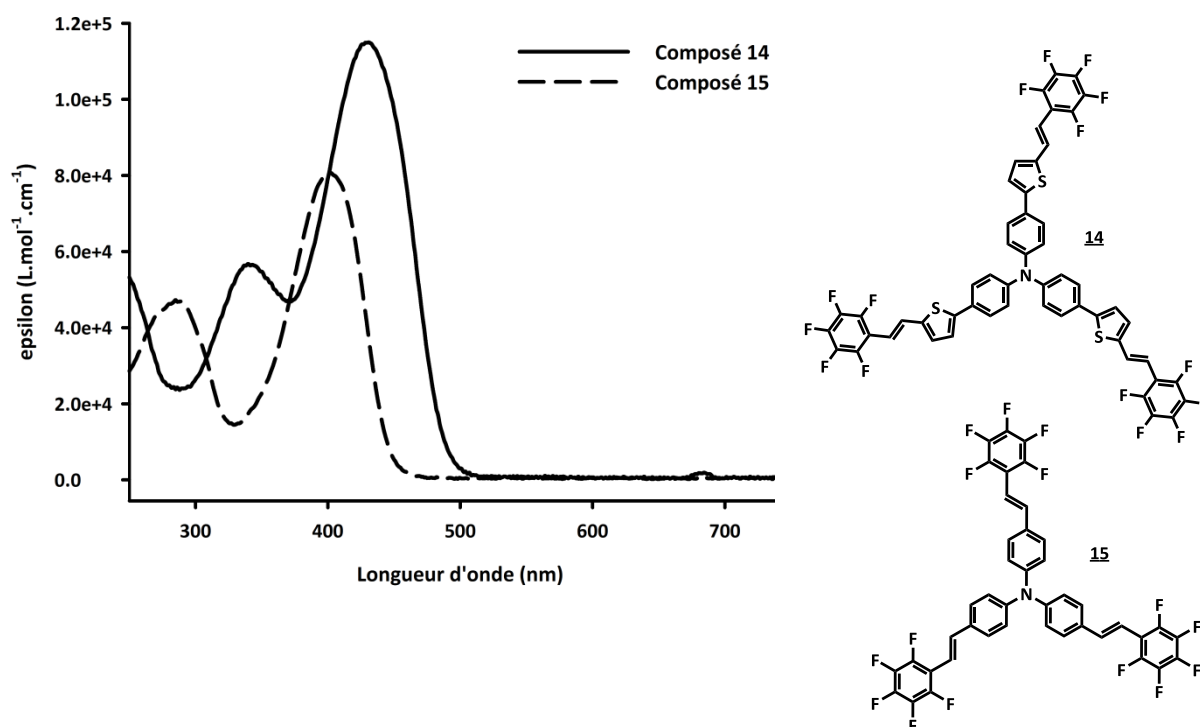


Figure 2.13: Spectres UV-Visible en solution dans le dichlorométhane des composés **14** et **15**.

#### b) Etudes solvatochromes

Les études solvatochromes (Figure 2.14) dans différents solvants (DMSO, toluène, THF dioxane, acétone, DCM) de polarités différentes révèlent que le solvant a très peu d'influence sur la longueur d'onde des bandes d'absorption des composés **14** et **15**. Nous pouvons en déduire qu'*a priori* les deux transitions n'ont pas un fort caractère de transfert de charge. Pour confirmer ces hypothèses des calculs théoriques ont été menés (*vide infra*).

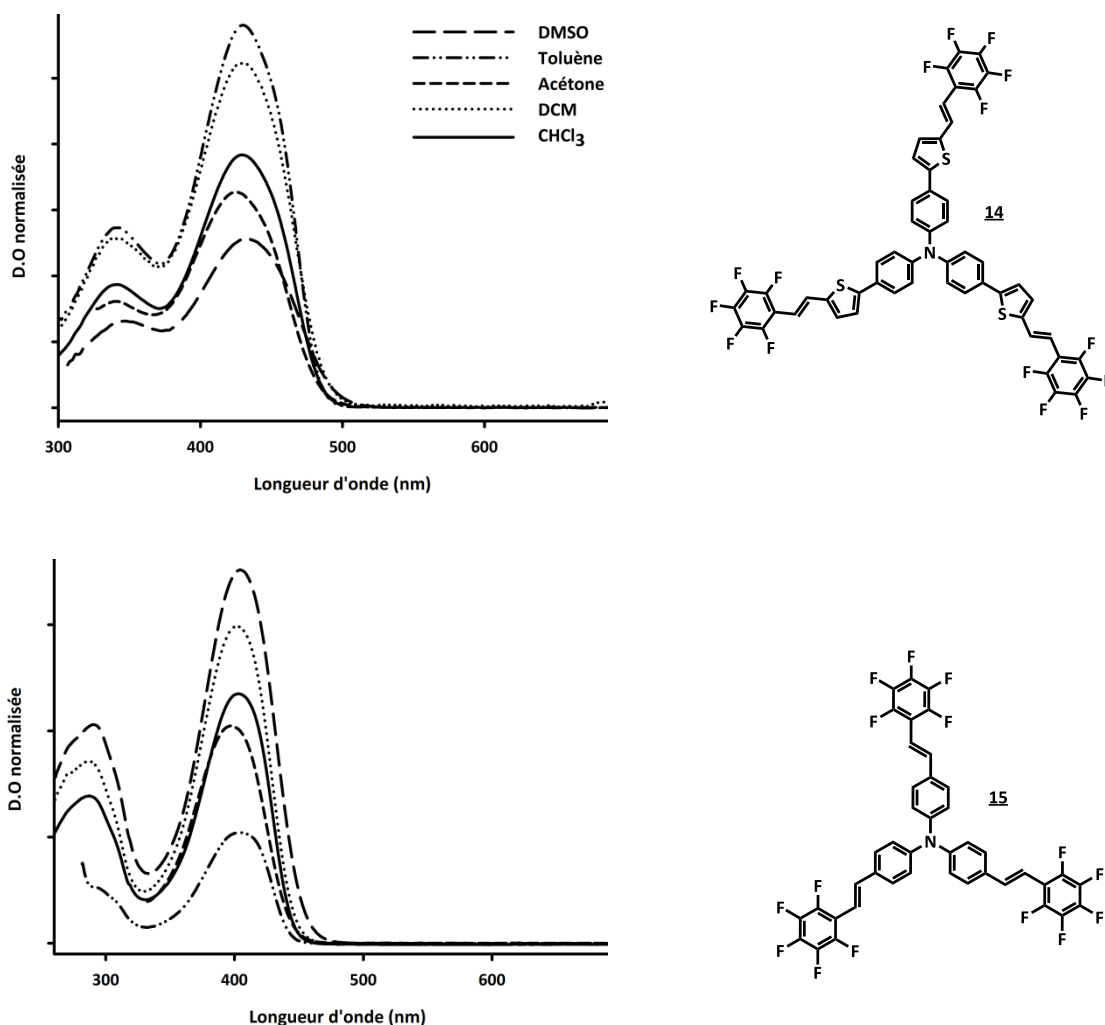


Figure 2.14 : Etudes solvatochromes UV-Visible des composés **14** (En haut) et **15** (En bas).

c) Sur film

L'étude spectroscopique des films de **14** et **15**, déposés sur verre à la tournette à la vitesse de 2000 tours par minute (RPM) (Figure 2.15) montre que ces composés présentent deux maxima d'absorption à 352 et 456 nm pour **14** et à 326 et 426 nm pour **15** (Tableau 2.4). Dans les deux cas, les spectres UV-Visible sur film présentent des allures similaires à ceux enregistrés en solution. Pour les deux cibles, le léger déplacement bathochrome observé par rapport aux maxima d'absorption en solution indique que les interactions intermoléculaires sont relativement faibles dans le matériau.

Tableau 2.4 : Données spectroscopiques en solution dans le chloroforme et à l'état solide des cibles **14** et **15** ; dépôt à la tournette à 2000 tours par minute,  $C \approx 10 \text{ mg.mL}^{-1}$  dans le chloroforme.

Composés	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	
	Solution	Film
<b>14</b>	342	352
	430	456
<b>15</b>	287	326
	403	426

Le produit **14** a par ailleurs été sublimé sous vide ( $10^{-5}$  mbar). L'allure du spectre du film évaporé est identique à celle obtenue pour le film déposé à la tournette. L'étude spectroscopique du diluât obtenu par dissolution du film dans le dichlorométhane permet de retrouver les mêmes maxima d'absorption que précédemment (342-431 nm) ce qui témoigne de la bonne stabilité du composé.

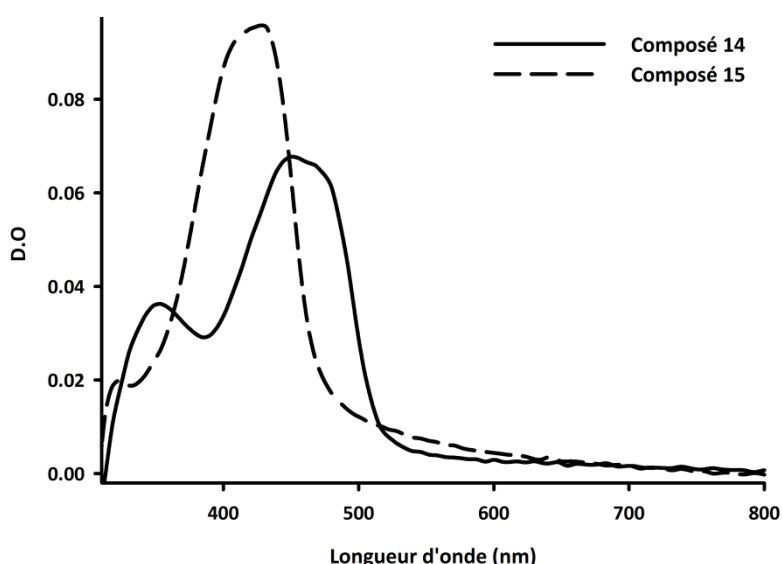


Figure 2.15 : Spectres UV-Visible sur film des composés **14** et **15**, dépôt à la tournette à 2000 trs par min.,  $C \approx 10 \text{ mg.mL}^{-1}$  dans le chloroforme.

### 3. Spectroscopie de fluorescence

Les propriétés de fluorescence des composés **14** et **15** ont été étudiées. Les cibles ont été excitées à des longueurs d'onde proches de leurs deux maxima d'absorption. Dans le Tableau 2.5 sont reportés les rendements quantiques ainsi que les longueurs d'onde d'émission en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

Pour chacune des cibles, une fluorescence à la même longueur d'onde (494 nm pour **14** et 451 nm pour **15**) est observée quelque soit la longueur d'onde d'excitation. De manière logique, les rendements sont beaucoup plus importants lorsqu'on excite la bande de plus faible énergie. Dans le cas de **15**, le spectre d'émission est non structuré alors que pour la cible **14**, qui présente un système conjugué plus long, un épaulement à 518 nm est observé en plus du maximum à 494 nm (Figure 2.16). Notons les très forts rendements quantiques pour ces produits : 65 % pour **14** et 73 % pour **15**.

Tableau 2.5 : Données spectroscopiques des composés **14** et **15** dans le toluène ( $C \approx 10^{-5} M$ ) ; Référence = pérylène dans le cyclohexane avec  $\Phi = 94 \%$ .

Composés	$\lambda_{abs}$ (nm)	$\lambda_{exc}$ (nm)	$\lambda_{em}$ (nm)	$\Delta_{Stokes}$ (nm)	$\Phi$ (%)
<b>14</b>	342	388	494	63	46
	431	436			65
<b>15</b>	292	292	451	46	17
	405	409			73

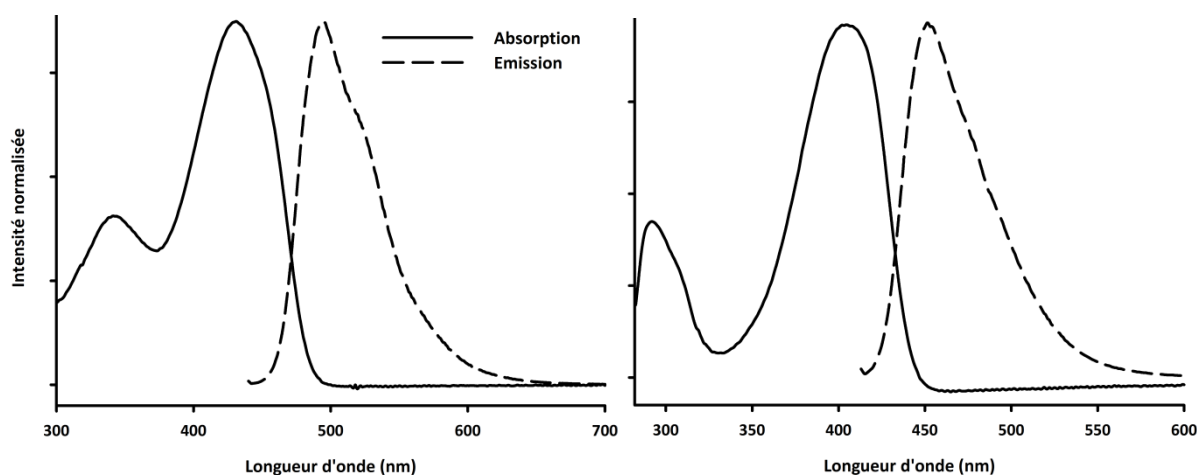


Figure 2.16 : Spectres de fluorescence des composés **14** (À gauche) et **15** (À droite) dans le toluène-Excitation du composé **14** à 436 nm et du composé **15** à 409 nm.

#### 4. Voltampérométrie cyclique

Les propriétés électrochimiques des cibles pentafluorées **14** et **15** ont été évaluées et sont reportées Tableau 2.2 et Figure 2.17. L'électrolyte support utilisé est l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (TBAPF<sub>6</sub>). Tous les potentiels observés sont

rapportés à l'électrode au calomel saturé (ECS) après standardisation par rapport au ferrocène ( $E_{\text{Fec}/\text{Fec}^+} = +0,405 \text{ V/ECS}$ ).

Tableau 2.6 : Données électrochimiques des composés **14** et **15** ;  $C < 10^{-3} \text{ M}$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{TBAPF}_6$  (0,1 M),  $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ , \* pic d'oxydation non réversible.

Composés	$E_{\text{ox1}}$ (V/ECS)	$E_{\text{ox2}}$ (V/ECS)
<b>14</b>	0,85	1,29
<b>15</b>	1,03	1,68*

Le composé **14** s'oxyde réversiblement en deux étapes à 0,85 puis 1,29 V/ECS pour donner un radical cation puis un dication stables (Figure 2.17). Le composé **15** s'oxyde également en deux étapes aux potentiels plus anodiques de 1,03 et 1,68 V/ECS. Seul le premier de ces deux processus est réversible. Les potentiels d'oxydation plus hauts, moins réversibles et plus espacés pour le composé **2** ( $E_{\text{ox2}} - E_{\text{ox1}} = 0,65 \text{ V}$  pour **15**,  $E_{\text{ox2}} - E_{\text{ox1}} = 0,44 \text{ V}$  pour **14**) s'expliquent par la différence de taille des systèmes conjugués. L'allongement du squelette conjugué permet en effet la formation plus facile des radicaux cation et dication qui sont plus stables.

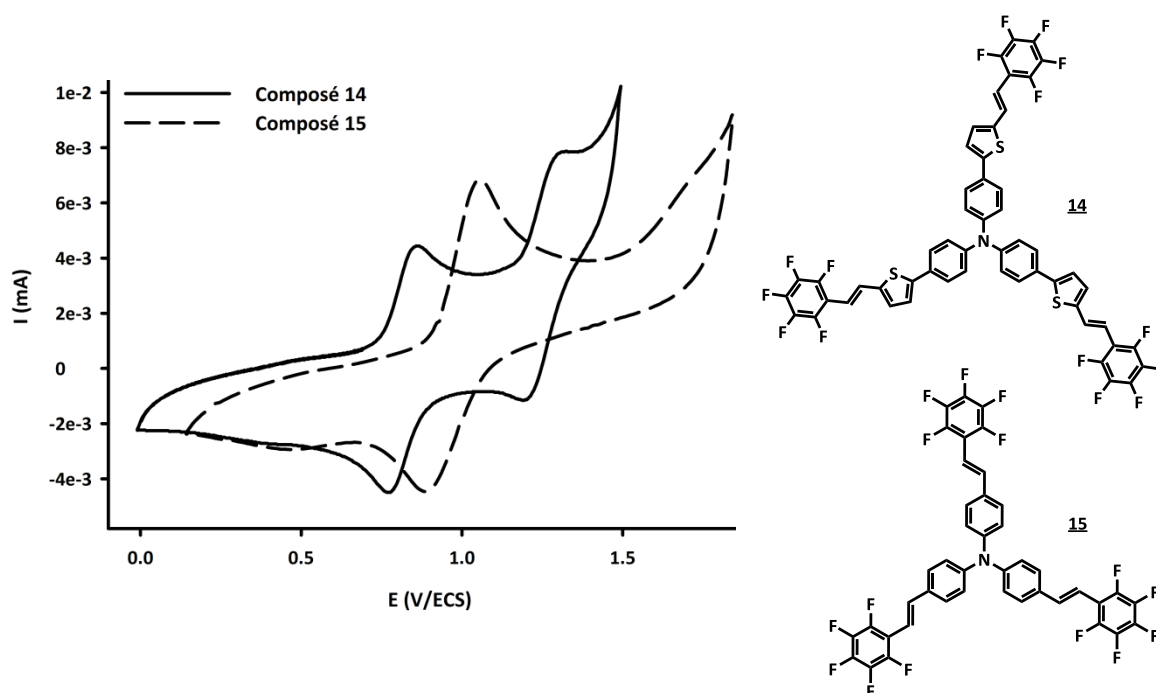


Figure 2.17 : Voltampérogrammes des composés **14** (En trait plein) et **15** (En pointillé) ; dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{TBAPF}_6$  (0,1 M),  $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ .

## D. Optimisations géométriques

### 1. Série pentafluorée

Les propriétés électroniques des composés **14** et **15** ont été évaluées par calcul *ab initio* sur Gaussian 09 (DFT-B3LYP/6-31g(d,p)). L'optimisation géométrique des deux molécules est représentée sur la Figure 2.18.

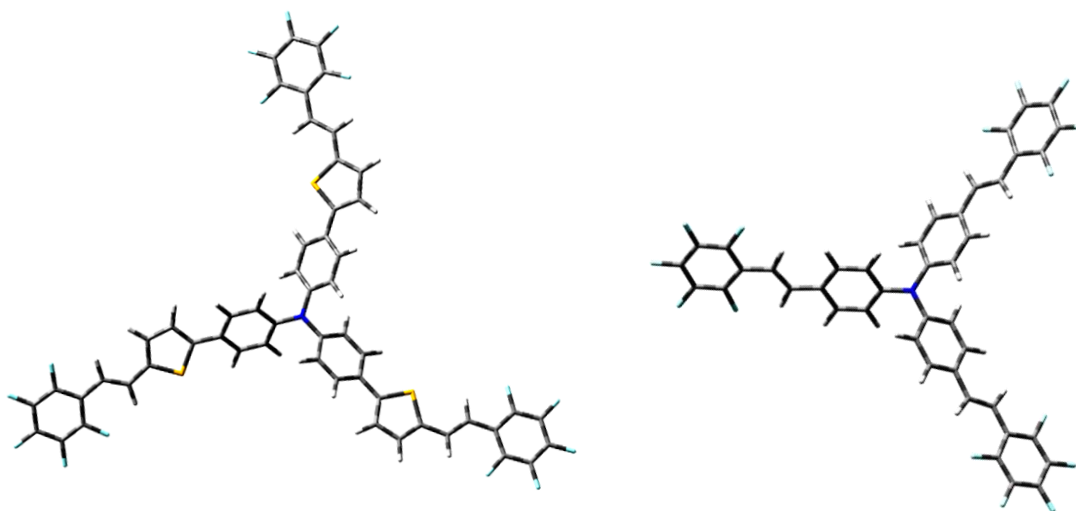


Figure 2.18 : Optimisations géométriques des composés **14** (À gauche) et **15** (À droite).

Pour ces deux molécules, comme généralement observé pour les composés de la famille de la TPA, les trois liaisons issues de l'azote central sont coplanaires. Cependant, les trois bras conjugués ne le sont pas en raison de gênes stériques observées entre les cycles phényles centraux.

Néanmoins pour le composé **15**, bien que les cycles benzéniques contigus à l'azote central ne soient pas coplanaires, le reste de chacun des bras est parfaitement plan. En revanche, pour le composé **14**, des gênes périplanaires entre les protons des cycles phényle et thiophène adjacents expliquent le petit angle de torsion observé entre les deux cycles aromatiques.

Les niveaux électroniques et les répartitions des orbitales HOMO, LUMO et niveaux supérieurs et inférieurs sont reportés en Figure 2.19 et en Figure 2.20.

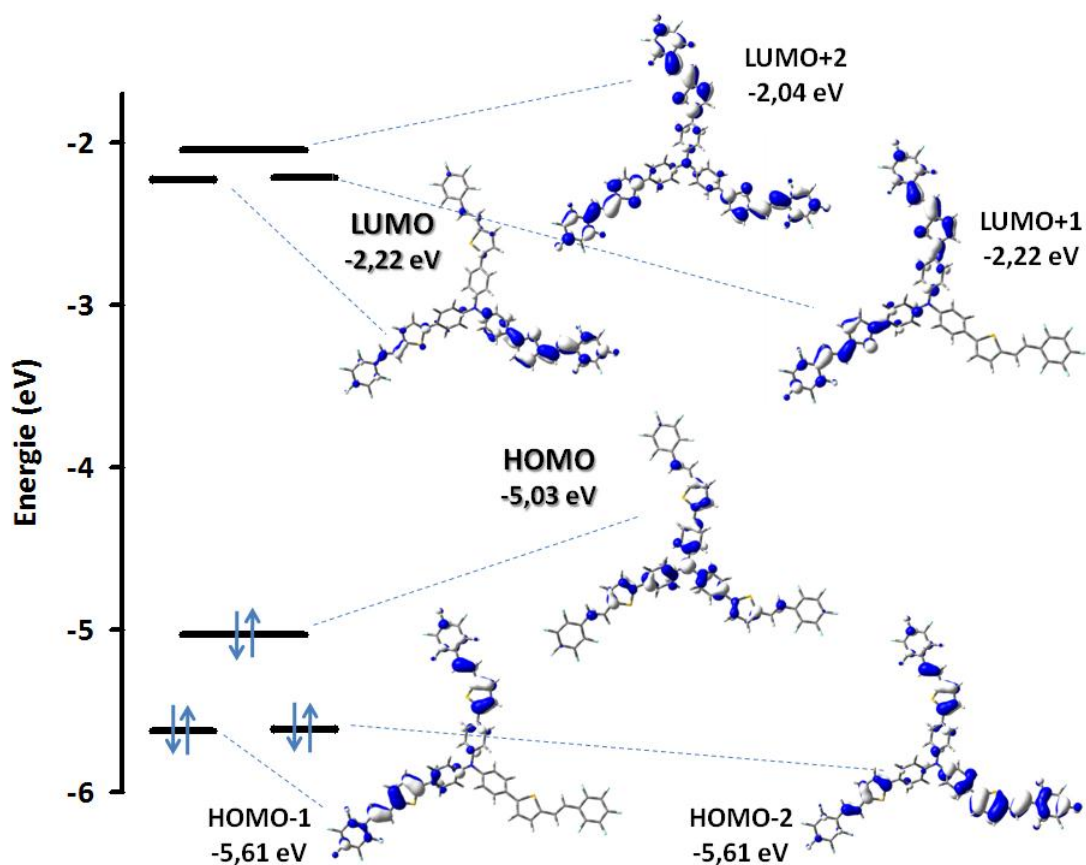


Figure 2.19 : Diagramme d'orbitales moléculaires du composé **14**. Valeur de « Cutoff »  $\pm 0,03$  [e/bohr<sup>3</sup>]<sup>1/2</sup>.

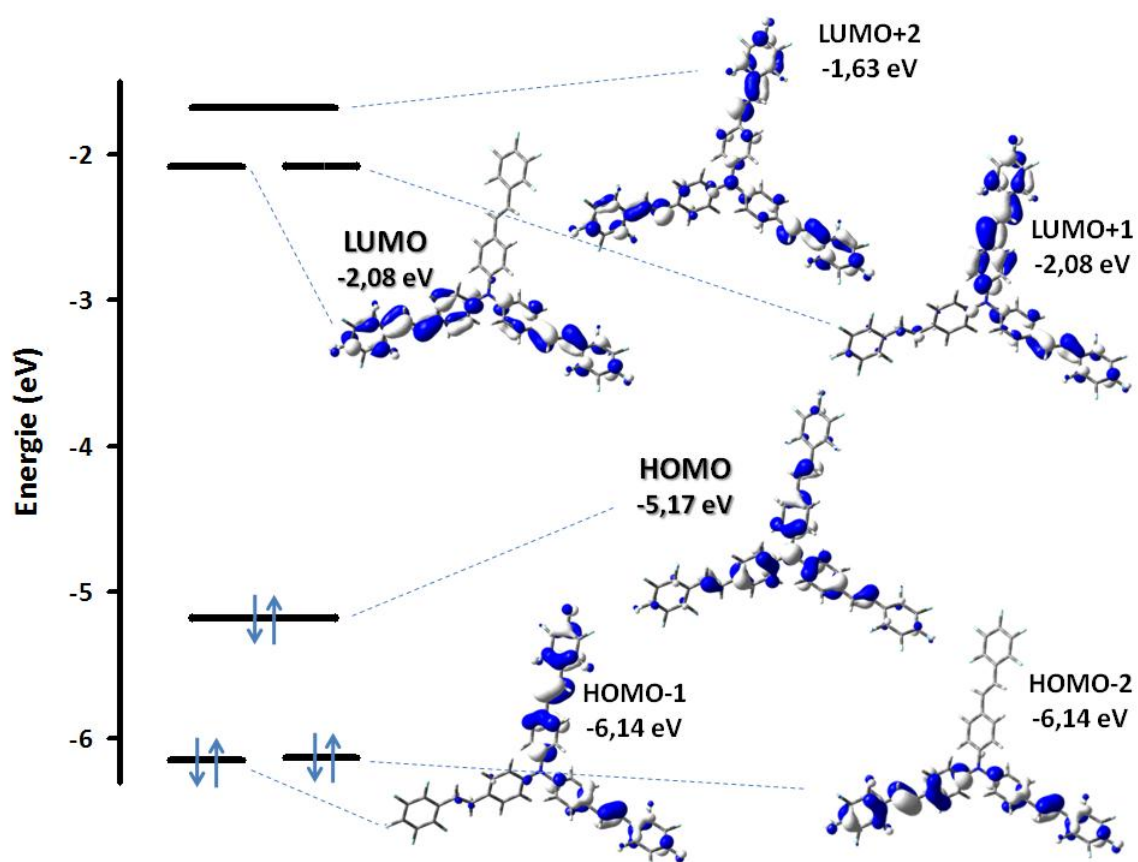


Figure 2.20 : Diagramme d'orbitales moléculaires du composé **15**. Valeur de « Cutoff »  $\pm 0,03$  [e/bohr<sup>3</sup>]<sup>1/2</sup>.



Pour les composés **14** et **15**, des remarques similaires peuvent être énoncées. Tout d'abord, une dégénérescence des niveaux LUMO et HOMO-1 imputable à la symétrie  $C_3$  de la molécule est observée. Notons également que les orbitales HOMO sont délocalisées sur l'ensemble du cœur triphénylamine. Les orbitales LUMO et LUMO+1 sont à chaque fois localisées sur un ou deux bras du système conjugué allant du motif pentafluoré latéral au centre de la molécule. Les calculs TD-DFT n'ont pas été effectués pour connaître la contribution statistique de chaque transition. Cependant, au regard des observations effectuées en spectroscopie UV-Visible (absence d'effet solvatochrome) et des optimisations géométriques ici présentées, il paraît probable que la bande de plus faible énergie observée en spectroscopie UV-Visible correspond à des transitions énergétiques HOMO→LUMO et HOMO→LUMO+1 en ratio probablement équivalents et de type  $\pi$ - $\pi^*$ .

Les niveaux HOMO et LUMO, gap optiques et théoriques des composés **14** et **15** sont regroupés dans le Tableau 2.7.

Tableau 2.7 : Valeurs des niveaux HOMO-LUMO des composés pentafluorés **14** et **15**. \*Gap expérimental évalué par la relation  $1241/\lambda_{max}$  avec  $\lambda_{max}$  en solution dans le dichlorométhane.

Composés	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Gap théorique (eV)	Gap mesuré* (eV)
<b>14</b>	-5,03	-2,22	2,81	2,88
<b>15</b>	-5,17	-2,08	3,09	3,06

Le composé **15**, plus court, présente un gap plus important que **14** avec un niveau de la HOMO plus bas et un niveau de la LUMO plus élevé que ceux de **14**. Les calculs théoriques ici effectués confirment les observations effectuées en spectroscopie UV-Visible et voltampérométrie cyclique.

\* Structure cristalline de la cible **15**

Bien que les triphénylaminés soient connues pour généralement conduire à des matériaux amorphes, des cristaux du composé **15** obtenus par évaporation lente dans un mélange dichlorométhane/hexane ont pu être isolés et analysés par diffraction de rayons X par M. Allain. Le produit cristallise dans un système centrosymétrique triclinique  $P_{-1}$ . La structure de la molécule est présentée sur la Figure 2.21. Comme attendu, les trois liaisons C-N centrales

sont coplanaires contrairement aux groupes phényles qu'elles portent. Les bras conjugués sont légèrement tordus et les deux noyaux aromatiques de chaque bras présentent entre leurs plans moyens des angles de 31,2 ; 38,6° et 39,4°. Ces torsions qui ne s'expliquent pas par des gênes stériques et qui ne se retrouvent pas dans les optimisations géométriques précédentes sont probablement imposées par des interactions intermoléculaires au sein du matériau (Figure 2.22).

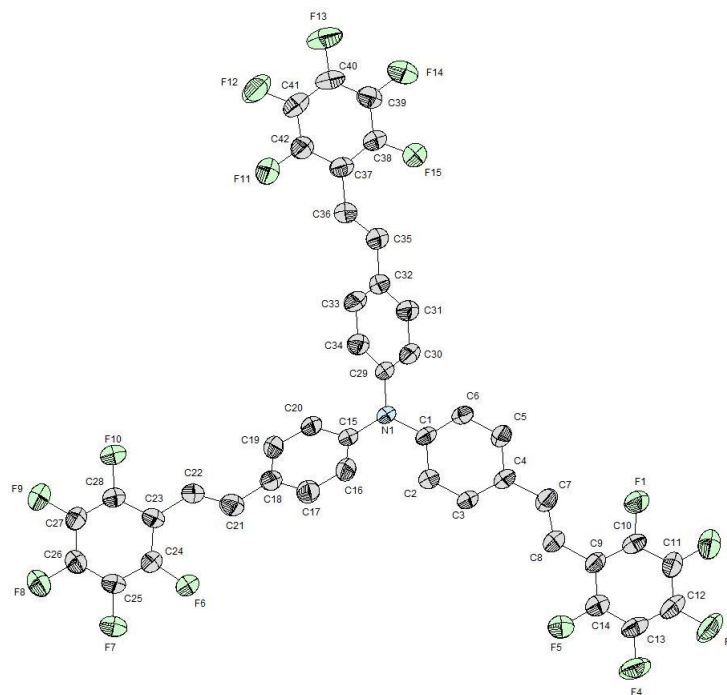


Figure 2.21 : Vue ORTEP du composé **15**.

Dans le cristal, les molécules sont disposées en feuillets (Figure 2.23) dans lequel elles semblent s'imbriquer les unes dans les autres. Néanmoins, si les distances entre atomes d'hydrogène et de fluor de molécules voisines n'excèdent jamais 2,95 Å, aucune interaction forte n'est observée. Les distances minimales F-H sont de l'ordre de 2,84 Å contre 2,55 Å pour la somme des rayons de van der Waals des deux atomes ( $R_{vdW}(F) = 1,35 \text{ Å}$  ;  $R_{vdW}(H) = 1,20 \text{ Å}$ ). De même, notons que les distances fluor-fluor restent toutes supérieures à 3,02 Å.

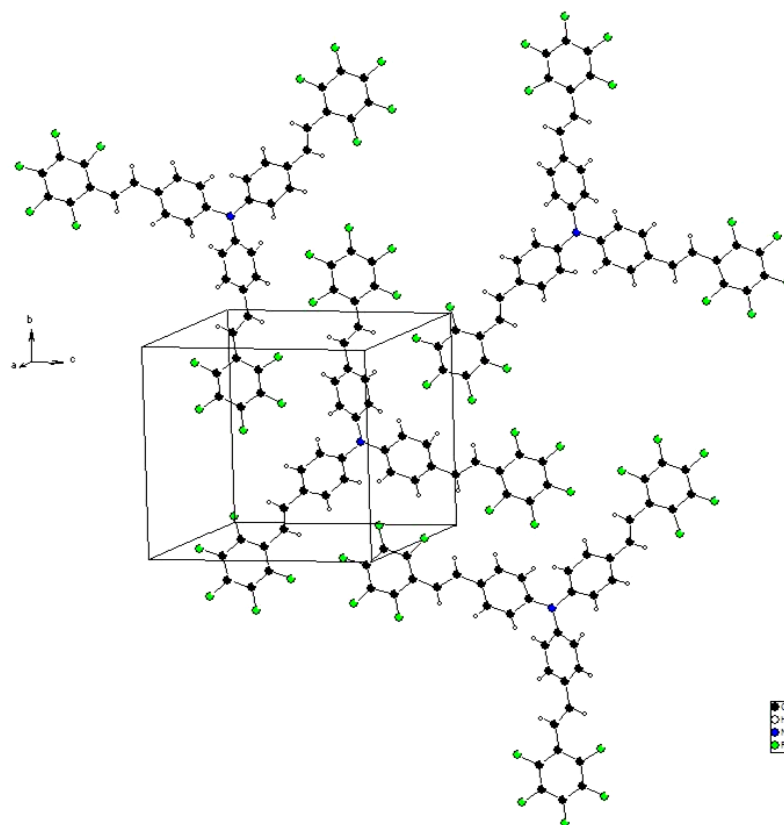


Figure 2.22 : Vue d'un « feuillet » contenant des molécules de **15**.

Les distances entre les plans moyens de molécules avoisinent les 3,37 Å, ce qui correspond également à des interactions intermoléculaires modérées (Figure 2.23).

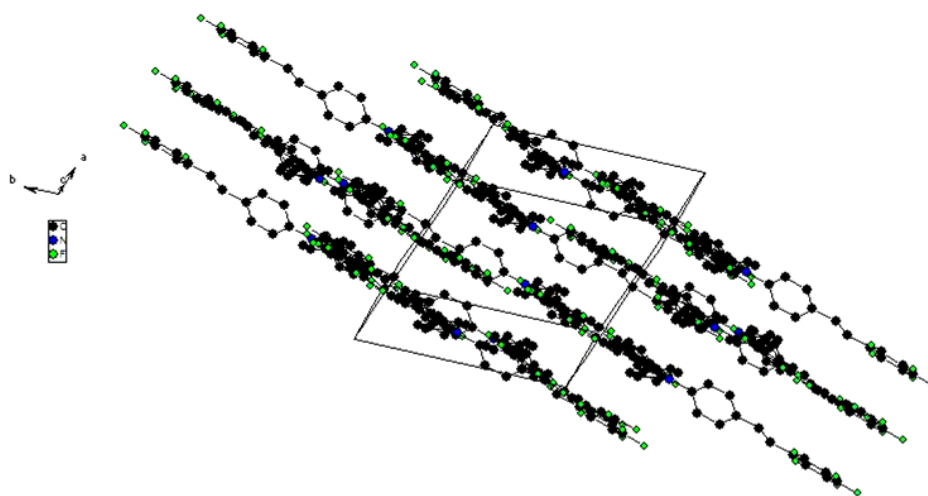


Figure 2.23 : Disposition en feuillets du composé **15**.

Dans la littérature, les interactions classiques généralement observées avec des structures contenant des systèmes perfluorobenzènes ont déjà été reportées.<sup>198</sup> Celles-ci peuvent s'établir entre des systèmes perfluorobenzènes, entre des groupements perfluorobenzènes et phényles ou encore être induites par des liaisons H-F (intra ou intermoléculaire).

Remarquons ici que chaque molécule présente des recouvrements avec une de ses voisines au niveau de deux de ses trois cycles perfluorobenzènes (Figure 2.24). Les distances restent toujours supérieures à 3,36 Å entre atomes de fluor mais n'excèdent jamais les 3,80 Å. Les cycles considérés sont quasi parallèles (les plans qu'ils définissent forment entre eux des angles de 4,5° et 5°) et se recouvrent presque parfaitement ce qui explique, en grande partie, la non planéité des systèmes conjugués portés par le cycle TPA central. La distance C-F la plus courte enregistrée mesure 3,26 Å.

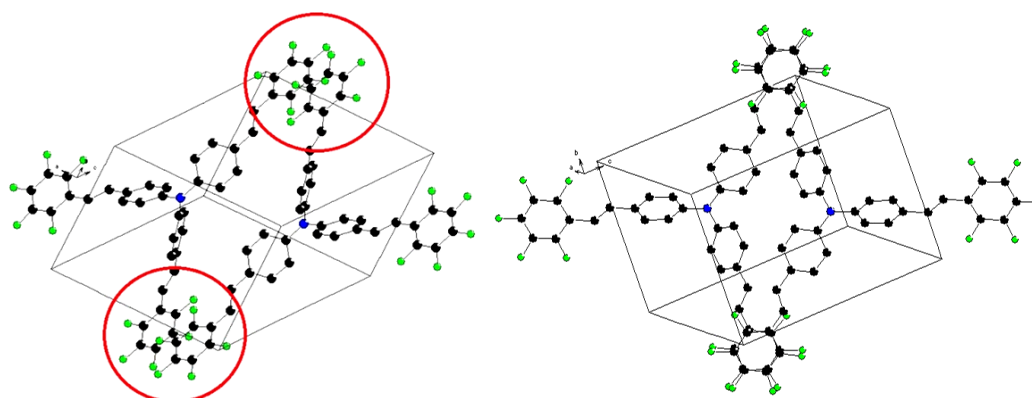


Figure 2.24 : Recouvrements entre groupements perfluorobenzènes du composé **15**.

Le troisième cycle perfluorobenzène de la molécule n'interagit pas avec un autre cycle fluoré mais avec le phényle central d'une autre molécule comme en témoigne la Figure 2.25. De plus, les trois phényles de la molécule présentent des interactions ténues mais évidentes sur la Figure 2.25 avec trois groupes pentafluorés appartenant à trois voisins. Dans ce dernier cas, les cycles ne sont pas parallèles et forment entre eux des angles avoisinant les 30°. Les distances C-F les plus courtes sont néanmoins d'environ 3,20 Å ce qui correspondrait à des interactions électrostatiques. De ce fait, chaque molécule interagit *via* des interactions perfluorobenzène-

<sup>198</sup> (a) J. H. Williams, J. K. Cockcroft, A. N. Fitch, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1992**, 31, 12, 1655-1657 ; (b) J. H. Williams, *Acc. Chem. Res.*, **1993**, 26, 21, 593-598 ; (c) K. Reichenbacher, H. I. Süß, J. Hulliger, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 22-30 ; (d) G. W. Coates, A. R. Dunn, L. M. Henling, J. W. Ziller, E. B. Lobkovsky, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 15, 3641-3649 ; (e) A. Collas, R. De Borger, T. Amanova, F. Blockhuys, *CrystEngComm.*, **2010**, DOI: 10.1039/COCE00319K.

perfluorobenzène ou perfluorobenzène-phényle avec quatre composés appartenant aux « feuillets » qui l'entourent (Figure 2.25).

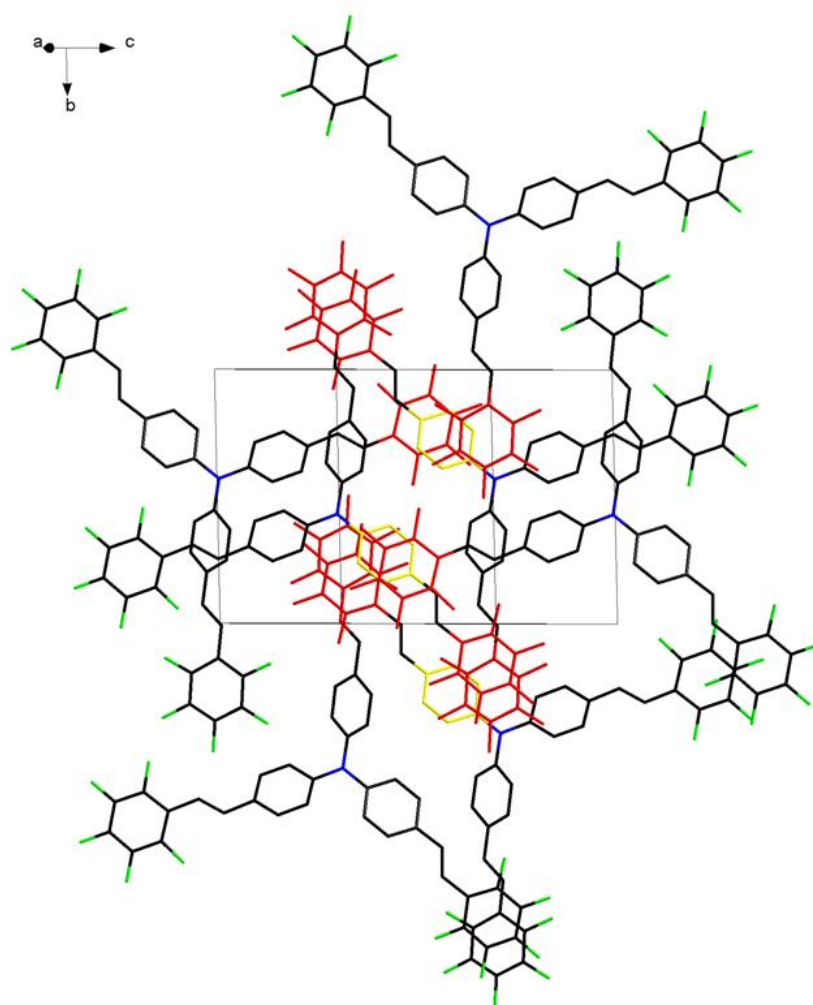


Figure 2.25 : Visualisation des interactions perfluorobenzène-perfluorobenzène (rouge-rouge) ou perfluorobenzène-phényle (rouge-jaune) entre les molécules du composé **15**.

## 2. Série dithiafulvène

Les propriétés électroniques des composés **5**, **6** et **7** ont ici été évaluées avec l'aide du D<sup>r</sup> T. Cauchy par calcul *ab initio* sur Gaussian 09 (B3LYP/6-31g(d,p)). Les différents niveaux électroniques issus de ces optimisations ainsi que les géométries et répartitions des densités électroniques des orbitales HOMO, LUMO et niveaux inférieurs et supérieurs sont regroupés dans les figures suivantes.

Les trois systèmes porteurs d'un, deux ou trois groupements dithiafulvènes (respectivement les composés **5**, **6** et **7**) présentent des géométries analogues et cohérentes avec les optimisations faites pour les composés pentafluorés **14** et **15**.

Les niveaux HOMO-1 et LUMO du composé **7** sont dégénérés (Figure 2.26). Les mono- et bi-dithiafulvènes (**5** et **6**) ne présentent pas de dégénérescence (Figure 2.28 et Figure 2.27). Remarquons que ces trois cibles dithiafulvènes présentent des similarités dans les localisations de leur HOMO et LUMO, qui sont toujours fortement réparties sur les bras porteurs des groupes 1,3-dithiole. La HOMO du composé **7** montre une délocalisation sur l'ensemble du système avec une participation forte des groupements dithiafulvènes. Ce comportement doit renforcer le caractère donneur en déstabilisant le niveau de la HOMO. Celui-ci est en effet, plus élevé (-4,78 eV) que ceux des systèmes **5** et **6**.

Les niveaux HOMO et LUMO, gap optiques et théoriques des composés **5**, **6** et **7** sont regroupés dans le Tableau 2.8.

Tableau 2.8 : Valeurs des niveaux HOMO-LUMO des composés dithiafulvènes **5**, **6** et **7** ; \*Gap expérimental évalué par la relation  $E_g = 1241/\lambda_{max}$  avec  $\lambda_{max}$  le maxima d'absorption (en nm) en solution.

Composés	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Gap (eV)	
			théorique	mesuré*
<b>5</b>	-4,96	-1,60	3,36	2,94
<b>6</b>	-4,85	-1,62	3,23	2,93
<b>7</b>	-4,78	-1,62	3,16	2,87

Comme pour les cibles pentafluorées, les études géométriques vont dans le même sens pour les trois systèmes dithiafulvènes et confirment les observations effectuées en spectroscopie UV-Visible et voltampérométrie cyclique. Ainsi, le composé **5**, porteur d'un seul synthon dithiafulvène, présente un gap plus important que les deux autres avec un niveau de la HOMO plus bas et un niveau de la LUMO plus élevé.

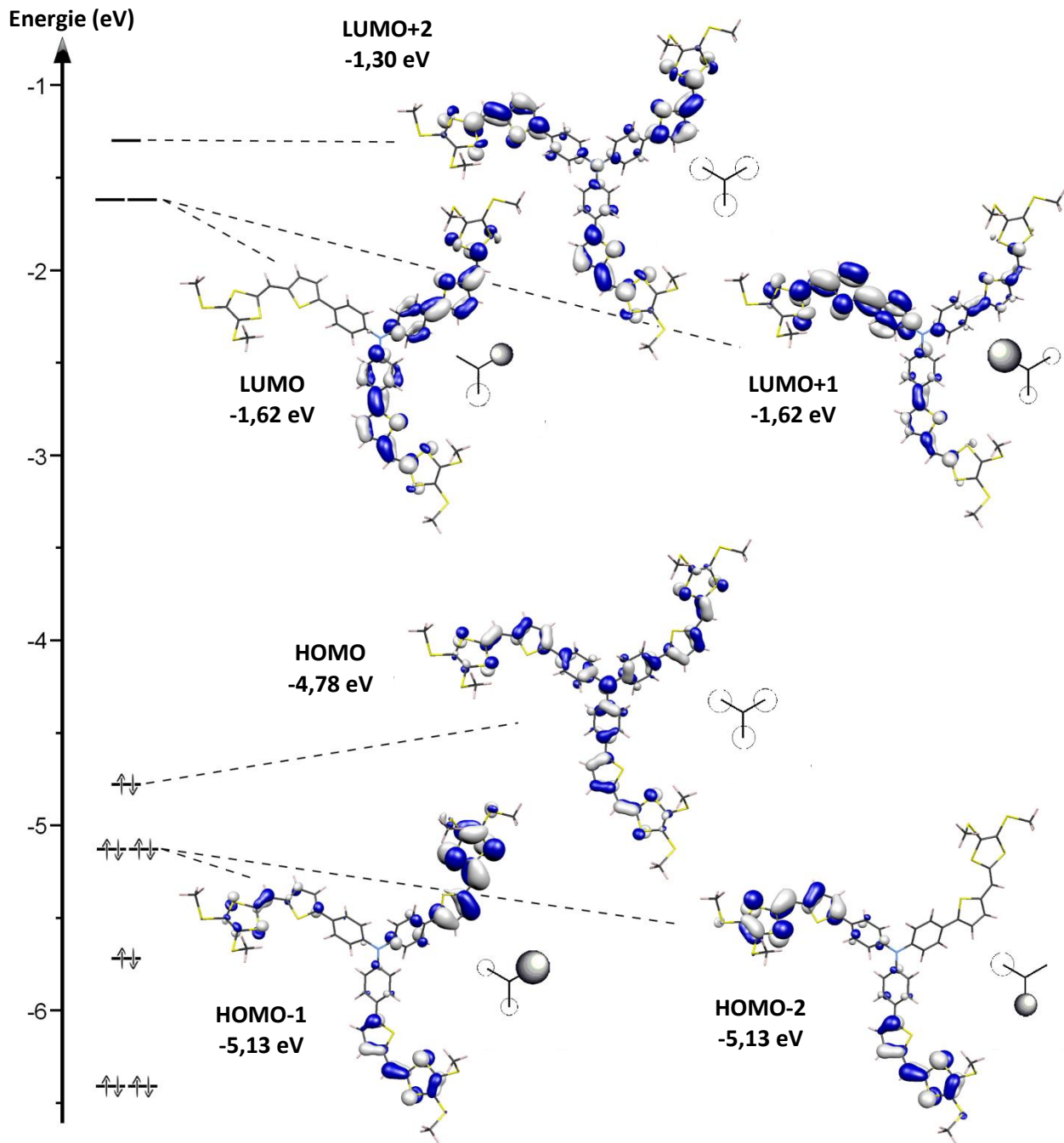


Figure 2.26 : Diagramme d'orbitales moléculaires du composé 7 symétrique. Valeur de « Cutoff »  $\pm 0,03 [e/\text{bohr}^3]^{1/2}$ .

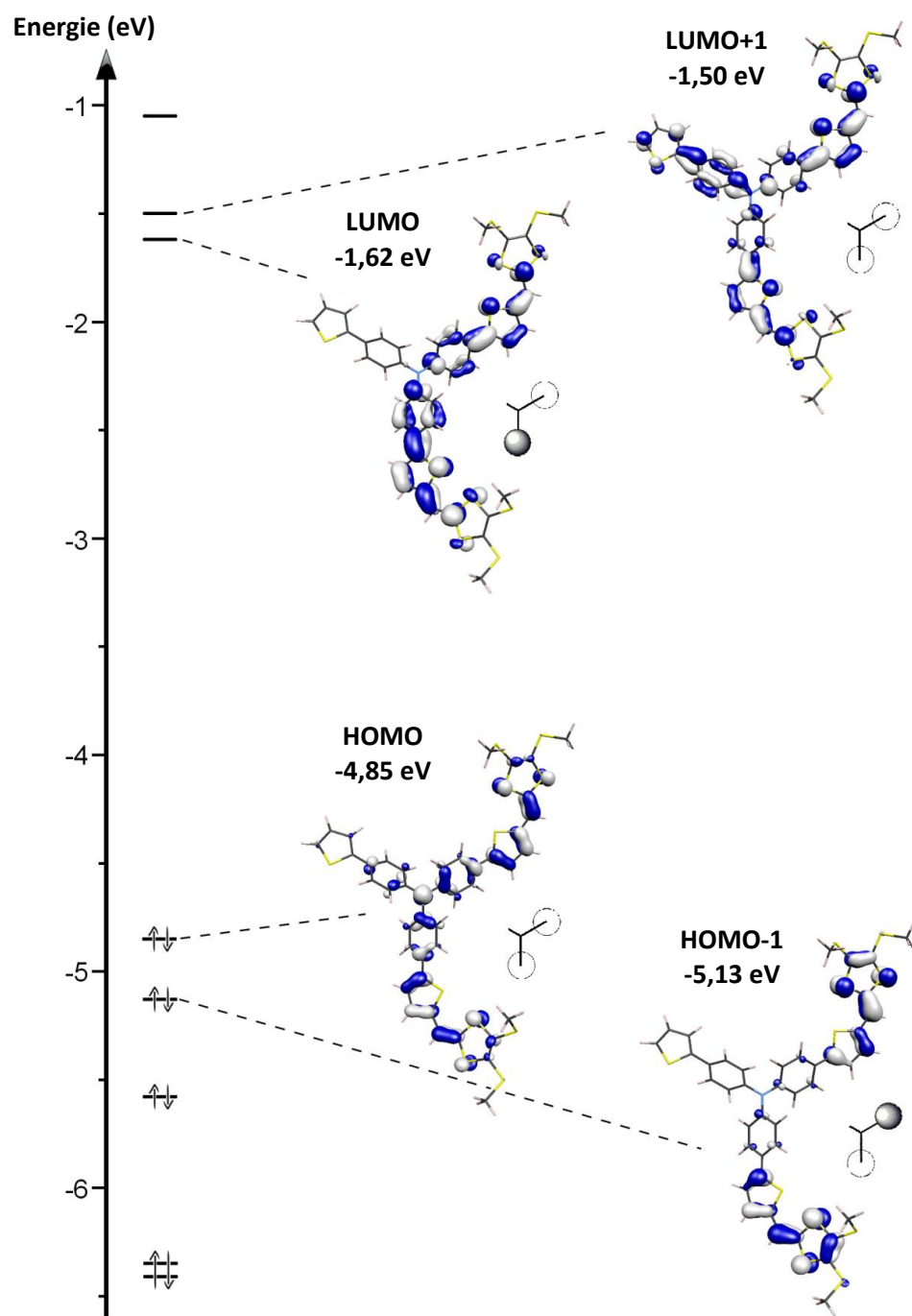


Figure 2.27 : Diagramme d'orbitales moléculaires du composé 6 porteur de deux groupements dithiafulvènes. Valeur de « Cutoff »  $\pm 0,035 [e/\text{bohr}^3]^{1/2}$ .



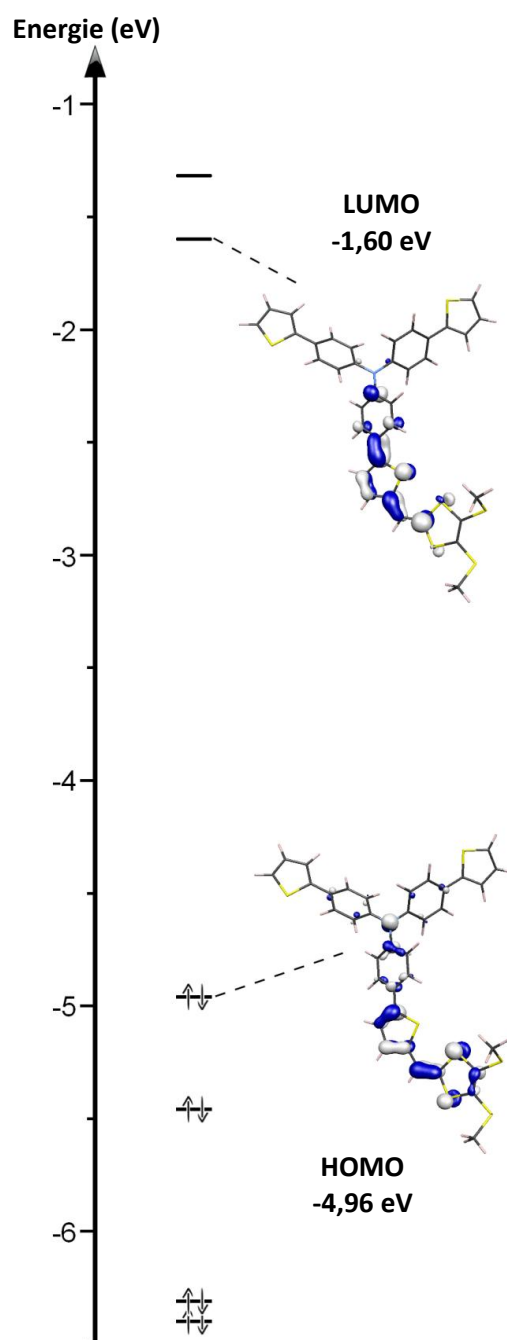


Figure 2.28 : Diagramme d'orbitales moléculaires du composé 5 porteur d'un seul groupement dithiafulvène. Valeur de « Cutoff »  $\pm 0,05 [e/\text{bohr}^3]^{1/2}$ .

Un calcul TD-DFT (*Time Dependent-DFT*) a été mené sur le composé **5** porteur d'un seul groupement dithiafulvène. Les résultats de cette étude sont rassemblés dans le Tableau 2.9.

Tableau 2.9 : Calcul TD-DFT pour le composé **5**. Valeurs énergétiques et contributions des transitions mises en jeu pour les premiers états excités ; facteur d'oscillateur  $f > 0,05$ .

Energie (cm <sup>-1</sup> )	$\lambda$ (nm)	f	Transitions mises en jeu
22682	441	1,28	HOMO→LUMO (96 %)
25444	393	0,45	HOMO→LUMO+1 (91 %)
29512	339	0,17	HOMO-1→LUMO+1 (71 %), HOMO→LUMO+2 (14 %)
29591	338	0,19	HOMO→LUMO+2 (51 %), HOMO-1→LUMO+1 (19 %), HOMO→LUMO+5 (13 %)

Ce calcul nous permet d'identifier les transitions qui contribuent le plus à chaque bande d'absorption observée en spectroscopie UV-Visible. La bande de plus faible énergie (22682 cm<sup>-1</sup>) correspond très majoritairement à une transition HOMO→LUMO (96 %). La bande de plus forte énergie (vers 29550 cm<sup>-1</sup>) correspond par contre, à la combinaison de plusieurs transitions avec des contributions HOMO-1→LUMO+1 et HOMO→LUMO+2 plus importantes. Grâce à ces données, le spectre d'absorption théorique peut être tracé (Figure 2.29). Rappelons qu'expérimentalement ce système possède deux bandes d'absorption UV à 376 et 422 nm. Théoriquement, deux bandes d'absorption sont également visibles à 338 et 441 nm.

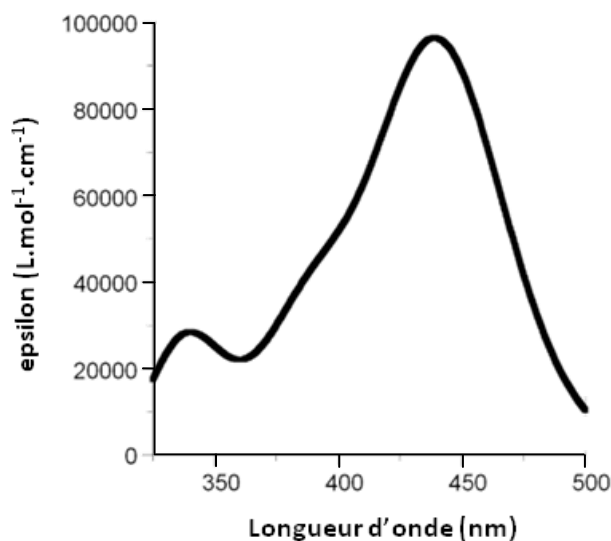


Figure 2.29 : Spectre théorique d'absorption UV-Visible de la cible **5** à l'état gazeux.

## E. Analyses thermiques

Les composés dithiafulvènes **5**, **6** et **7**, peu stables et présentant des potentiels d'oxydation trop bas pour être intégrés dans des composants électroniques n'ont pas été étudiés en DSC et ATG. Par contre, les analyses thermiques des composés pentafluorés **14** et **15** beaucoup plus stables et fluorescents sont rassemblées dans le Tableau 2.10. Pour évaluer les températures de fusion, les enregistrements ont été effectués avec deux rampes de chauffage de 10°C/min jusqu'à 400°C et une rampe de refroidissement jusqu'à température ambiante entre chacun des deux cycles. Les températures de décomposition sont relevées pour une perte de 5% de masse.

Tableau 2.10 : Températures de fusion ( $T_f$ ) et de décomposition ( $T_d$ ) des systèmes pentafluorés **14** et **15**.

Composés	$T_f$ (°C)	$T_d$ (°C)
<b>14</b>	213	213
<b>15</b>	212	265

Le composé **14** se décompose à 213 °C alors que le produit **15** fond à 212 °C pour se décomposer 53 °C plus haut. Pour le composé **15**, une température de recristallisation de 185°C est mesurée en DSC (Figure 2.30). Ce phénomène se produit pour les deux cycles effectués successivement et se caractérise par l'apparition d'un pic exothermique.

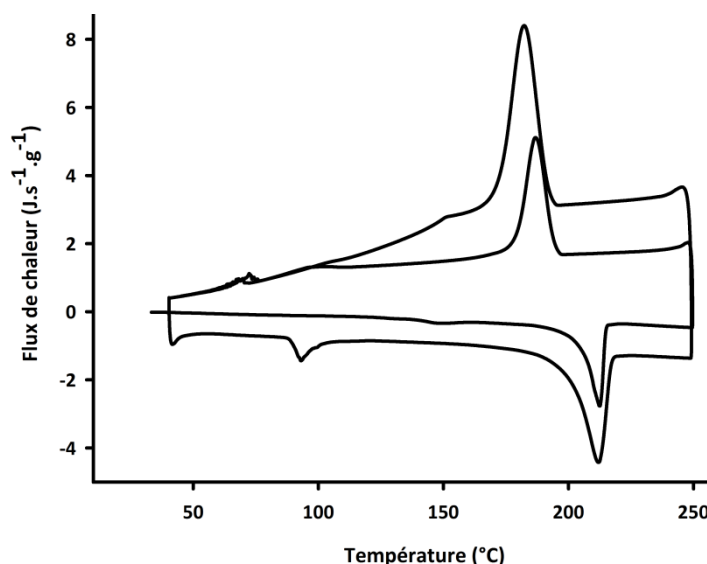


Figure 2.30 : Thermogramme DSC du composé **15** ; Rampes de chauffage et de refroidissement de 10°C/min.

## Conclusion

Ce premier travail, portant sur l'incorporation en périphérie de la triphénylamine de systèmes connus pour permettre des empilements intermoléculaires, n'a pas encore permis l'obtention de matériaux incorporables dans des cellules solaires, il a mené d'une part, à des systèmes pentafluorés fortement fluorescents et potentiellement incorporables dans des OLEDs. D'autre part, les études électrochimiques sur les seconds systèmes ont conduit à un polymère dithiafulvène polyélectrochrome.

Les dérivés de la triphénylamine substitués par des systèmes pentafluorés en position terminale présentent des potentiels d'oxydation assez élevés, une bande d'absorption centrée sur le visible et sont fortement fluorescents. Les analyses thermiques effectuées révèlent que le composé pentafluoré **15** est thermiquement stable. Ce dernier est d'ailleurs fortement fluorescent à l'état solide ce qui permet d'envisager son incorporation éventuelle dans des OLEDs.

Les composés **5**, **6** et **7** n'ont pas été incorporés en tant que matériaux actifs dans des dispositifs électroniques. Leur faible potentiel d'oxydation associé à un recouvrement très parcellaire du spectre solaire et surtout à une stabilité médiocre n'en font pas de bons candidats. Cette famille a par contre montré son intérêt pour la préparation de polymères électrochromes multicolores.

*Chapitre 3*  
*Triphénylaminés et*  
*Cellules Solaires*  
*Organiques.*

---

## Introduction

Des travaux antérieurs au laboratoire ont permis (comme énoncé en introduction) d'obtenir des résultats satisfaisants avec des composants électroniques incorporant des systèmes à base de triphénylamine (TPA). Des TPA substituées par des terthiophènes **C** (Schéma 3.1) ont permis l'obtention de transistors présentant des mobilités record pour des verres<sup>118</sup> (p. 43) alors que des molécules substituées en périphérie par un groupe dicyanovinyle **A** (Schéma 3.1) ont conduit à des cellules solaires bicouches présentant un rendement de conversion de 1,85 %.<sup>127,128</sup> Cependant, ces deux composés s'ils présentent de nombreux avantages ne sont pas exempts de défauts. En effet, le premier absorbe à peine dans le visible ( $\lambda_{\max}$  à 429 nm dans le dichlorométhane) ce qui limite fortement le rendement de conversion des cellules solaires correspondantes (0,32 %) ; le second, s'il absorbe bien dans le visible ( $\lambda_{\max}$  à 511 nm dans le dichlorométhane) conduit à des matériaux de très faible mobilité non intégrables dans des cellules en réseaux interpénétrés.<sup>199</sup>

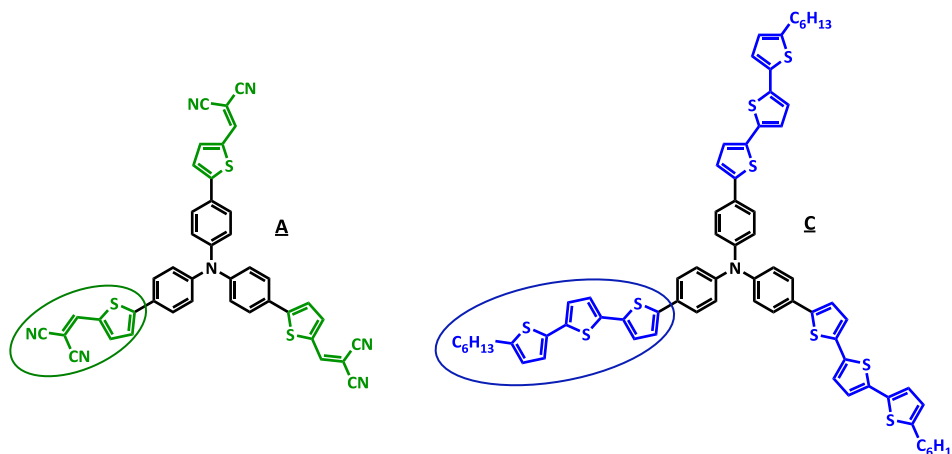


Schéma 3.1 : TPA **A** et **C**.

Les performances de ces systèmes donneurs à base de triphénylamine peuvent être optimisées d'une part en agissant sur la bande d'absorption et d'autre part en améliorant la mobilité des porteurs de charge.

Afin de décaler la bande d'absorption de transfert de charge vers de plus faibles énergies, une première approche récemment développée au laboratoire a consisté à renforcer le

<sup>199</sup> S. Roquet, Thèse de doctorat de l'Université d'Angers, « Semi-conducteurs organiques dérivés de systèmes  $\pi$ -conjugués bi- et tri-dimensionnels : de la molécule au dispositif », **15 novembre 2006**.

caractère accepteur des groupements greffés en périphérie afin d'accroître la polarité du matériau.<sup>200</sup>

Elle a démontré que (Schéma 3.2), si le renforcement de l'accepteur périphérique induisait bien un fort décalage bathochrome de la bande de plus grande longueur d'onde, il augmentait également le pouvoir accepteur de la molécule qui devenait alors meilleur oxydant que le fullerène.

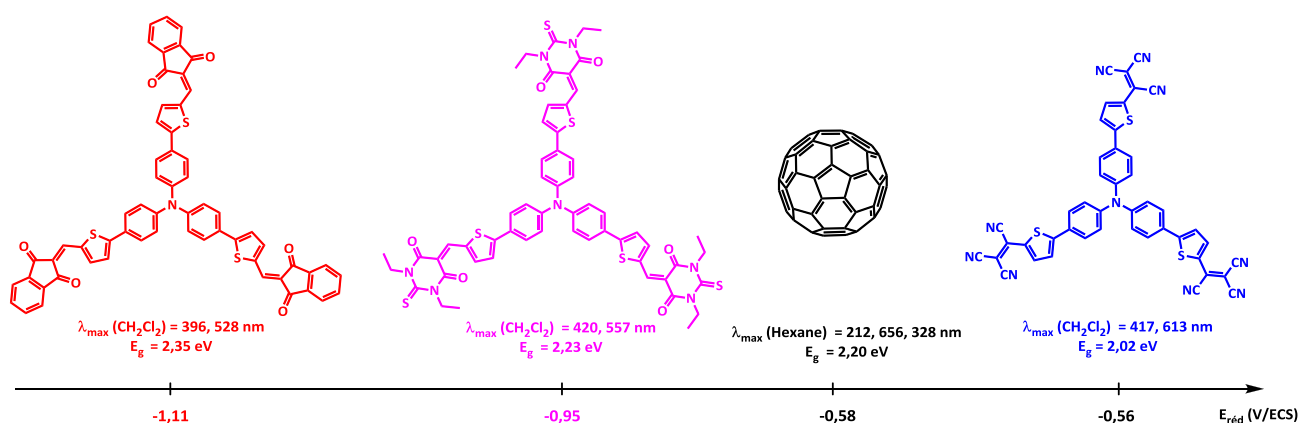


Schéma 3.2 :  $C_{60}$  et exemples de renforcement de l'accepteur avec des synthons indanedione, thiobarbiturique et tricyanovinyle (De gauche à droite) ; Le gap optique  $E_g = 1241/\lambda_{max}(nm)$  ;  $E_{red}$  mesuré dans le  $CH_2Cl_2$ , TBAPF<sub>6</sub> (0,1 M).

La nouvelle approche développée ici consiste à allonger le système conjugué entre le noyau TPA et l'accepteur périphérique. Une telle modification doit améliorer d'une part la polarisabilité de la molécule par décalage bathochrome du maximum d'absorption et d'autre part renforcer les interactions  $\pi$  et ainsi accroître la mobilité au sein du matériau.

Dans ce contexte, nos efforts se sont focalisés sur la synthèse d'analogues étendus du composé **A** (Schéma 3.3) contenant un groupe accepteur dicyanovinyle en périphérie.<sup>127,128</sup> Les produits synthétisés ci-après possèdent entre le cœur TPA et le groupe dicyanovinyle terminal, des espaceurs bithiophène pour le composé **22** et thiénylène-vinylène pour **28** (Schéma 3.3).

<sup>200</sup> P. Leriche, P. Frère, A. Cravino, O. Alévêque, J. Roncali, *J. Org. Chem.*, **2007**, 72, 22, 8332-8336.

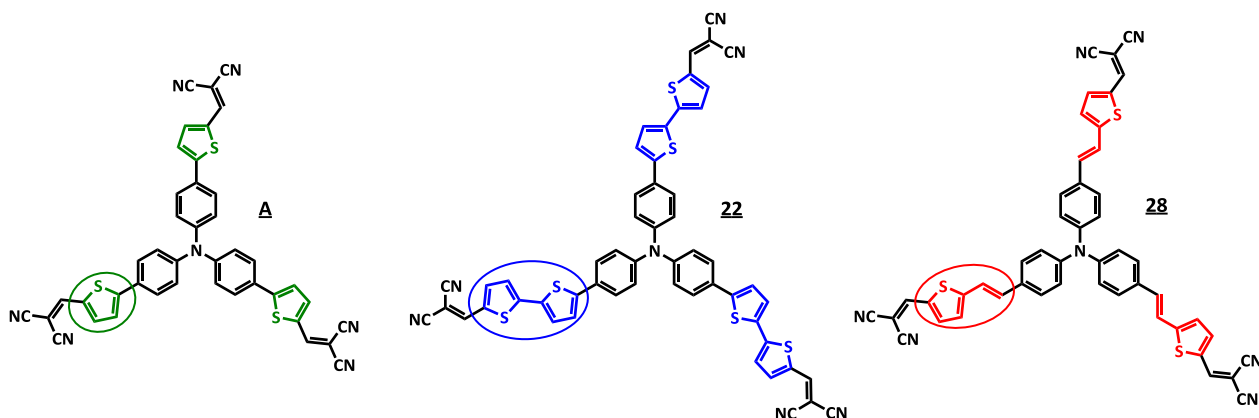


Schéma 3.3 : Cibles **A**, **22**, **28** dicyanovinylées porteuses respectivement des espaceurs thiophène, bithiophène et thiénylène-vinylène.

Une démarche complémentaire a consistée à conjuguer les propriétés des composés **A** et **C**. Un système absorbant convenablement dans le visible et permettant des mobilités raisonnables devrait être intégrable avec succès dans des cellules solaires en réseaux interpénétrés. Dans ce contexte, il a été décidé de mettre au point une méthodologie de synthèse permettant d'obtenir des triphénylaminés substitués de manière dissymétrique. Les deux cibles choisies (**36** et **37**) pour cette mise au point sont représentées sur le Schéma 3.4 et présentent chacune les deux substituants ayant permis les meilleures mobilités et rendements de conversion photovoltaïque au laboratoire.

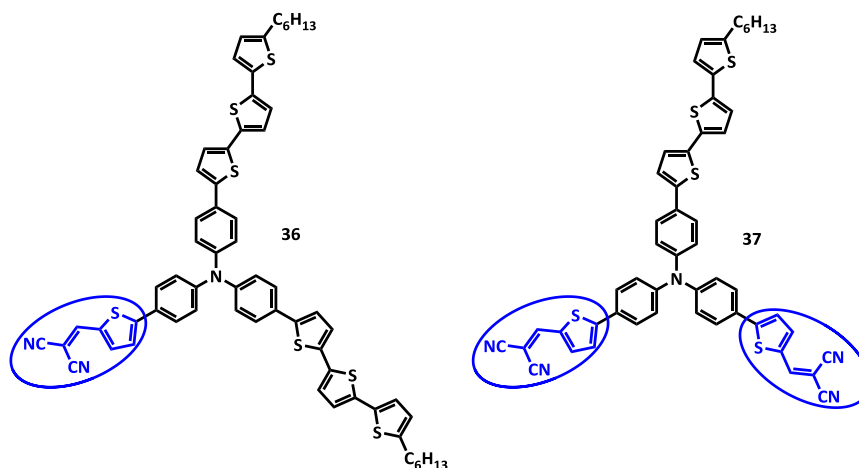


Schéma 3.4 : Cibles dissymétriques **36** et **37**.

Dans une première partie, les synthèses ainsi que les propriétés spectroscopiques, électrochimiques et géométriques des cibles symétriques seront décrites. Par la suite, seront détaillées les études des cibles dissymétriques. Une dernière partie illustrera les propriétés de conversion photovoltaïque de ces composés incorporés dans des cellules solaires bicouches et en réseaux interpénétrés.



## A. Les cibles symétriques

### 1. Synthèse de la tris[4-(5-dicyanométhylidèneméthyl-2,2'-bithiophène)phényl]amine (**22**)

Afin de synthétiser la cible **22**, plusieurs voies présentées dans le Schéma 3.5 ont été envisagées. La voie A n'a pas été tentée puisque des essais préalables au laboratoire ont démontré que la faible stabilité de la tris[5-bromo-(4-thiényl)phényl]amine rend son utilisation difficile.

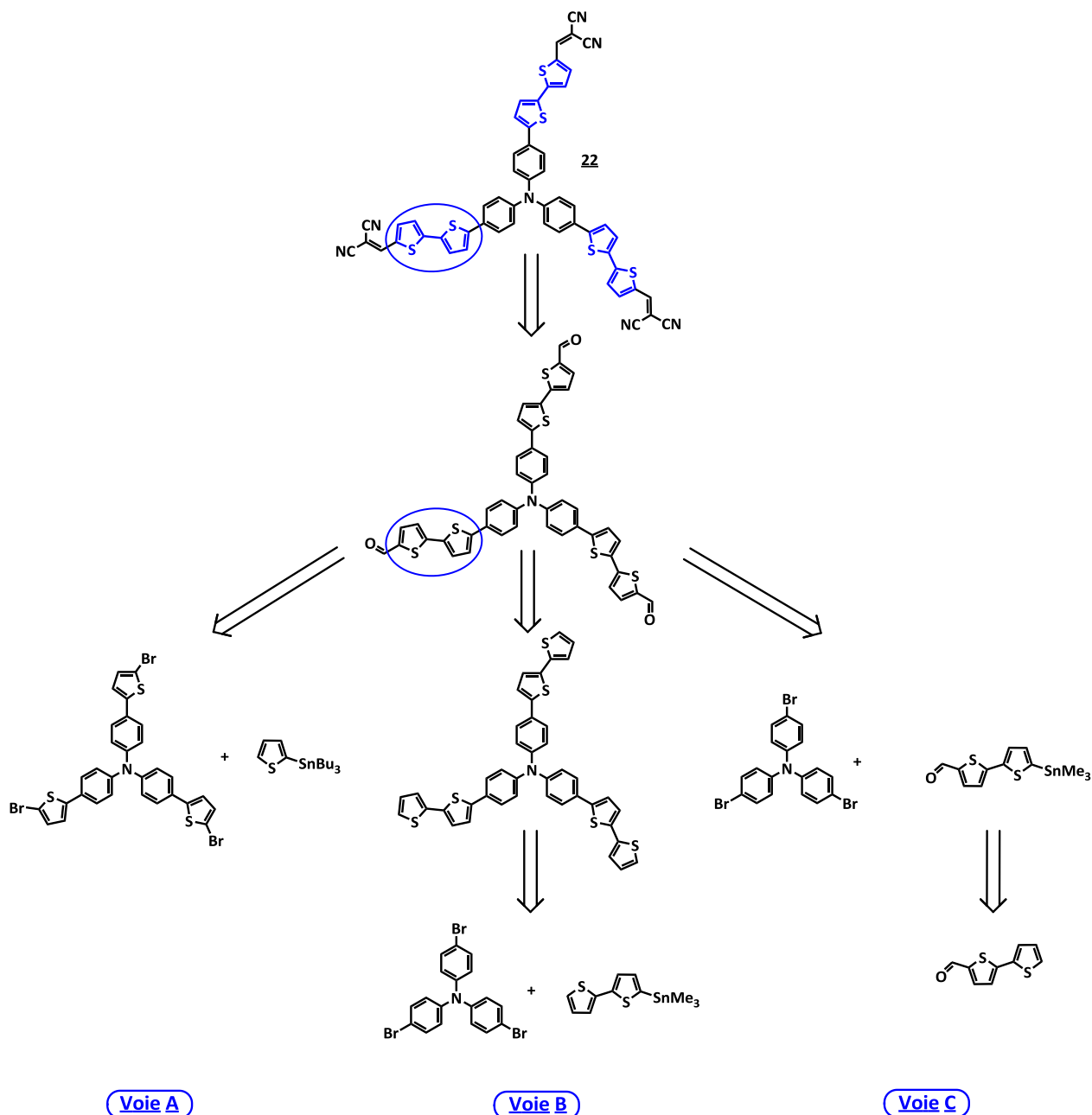


Schéma 3.5 : Rétrosynthèses envisagées pour la synthèse de **22**.

Dans un premier temps, la voie B a été suivie. Après synthèse du 2,2'-bithiophène **16** avec un rendement de 90 % dans les conditions classiques de couplage de Kumada,<sup>201</sup> ce dernier est successivement traité à basse température par du *n*-butyllithium puis du chlorure de triméthylstannane afin de conduire au 5-triméthylstannane-2,2'-bithiophène (**17**) avec un rendement de 83 % (Schéma 3.6).<sup>202</sup> Ce dernier, engagé dans une réaction de couplage de Stille avec la tris(4-bromophényl)amine a systématiquement conduit à des mélanges de produits partiellement et totalement fonctionnalisés. Ces composés présentant des rapports frontaux très proches, leur séparation par chromatographie s'est avérée trop peu aisée. La voie B a donc été abandonnée et la voie C a été alors privilégiée.

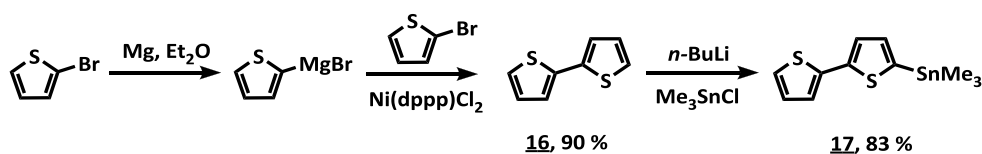


Schéma 3.6 : Synthèse du composé stannylé **17**.

Cette dernière commence par la mono-formylation du bithiophène **16** *via* une réaction de Vilsmeier-Haack avec un équivalent de POCl<sub>3</sub>/DMF. Elle conduit au 5-formyl-2,2'-bithiophène (**18**) avec un rendement de 99 % (Schéma 3.7).

Dans le but de réaliser un couplage de Stille avec un dérivé bromé de la triphénylamine, le stannique doit être généré. La stannylation des dérivés du thiophène passant généralement par une lithiation, il est essentiel de protéger la fonction aldéhyde du composé **18** en acétal.<sup>203</sup> Cette réaction est menée à bien en présence de triméthylorthoformate et d'une quantité catalytique d'acide *para*-toluène sulfonique (APTS) dans le méthanol et permet d'obtenir l'acétal **19** du bithiophène, le 5-diméthoxyméthyl-2,2'-bithiophène, avec un rendement de 89 %. En raison de la faible stabilité de la fonction acétal sur gel de silice, le brut réactionnel (comprenant presque toujours une faible quantité résiduelle de produit de départ **18**) est ensuite engagé tel quel dans l'étape de stannylation. Cette dernière conduit au composé stannylé **20** avec un rendement de 90 % (Schéma 3.7).

<sup>201</sup> K. Tamao, S. Kodama, I. Nakajima, M. Kumada, A. Mimato, K. Suzuki, *Tetrahedron*, **1982**, 38, 3347-3354.

<sup>202</sup> F. Ç. Cebeci, H. Geyik, E. Sezer, A. S. Sarac, *J. of Electroanalytical Chem.*, **2007**, 610, 2, 113-121.

<sup>203</sup> N. Leclerc, A. Michaud, K. Sirois, J.-F. Morin, M. Leclerc, *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, 16, 13, 1694-1704.

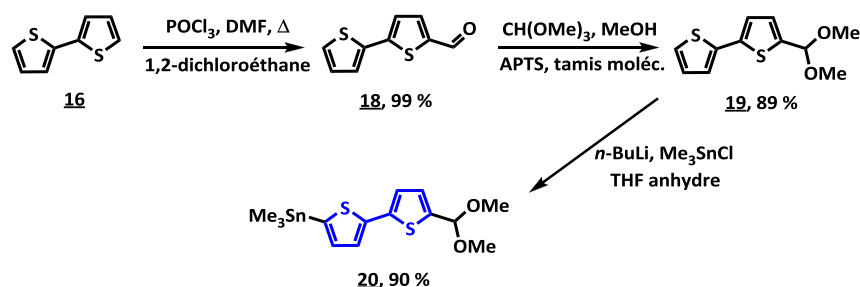


Schéma 3.7 : Synthèses des intermédiaires **19** et **20**.

L'intermédiaire **20** est ensuite engagé dans un couplage de Stille avec la tribromophénylamine dans du toluène anhydre et 10 % molaire de palladium tétrakis  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  comme catalyseur. Après hydrolyse acide, la triphénylamine tri-formylée **21** présentant des unités bithiophènes entre le cœur TPA donneur et les aldéhydes périphériques est obtenue avec un rendement de 72 % (Schéma 3.8).

Une dernière réaction de condensation de Knoevenagel en présence d'un excès de malonodinitrile et d'une goutte de triéthylamine dans le chloroforme à reflux conduit à la molécule finale **22** substituée par trois groupements accepteurs dicyanovinyles avec un rendement de 57 %. (Schéma 3.8).

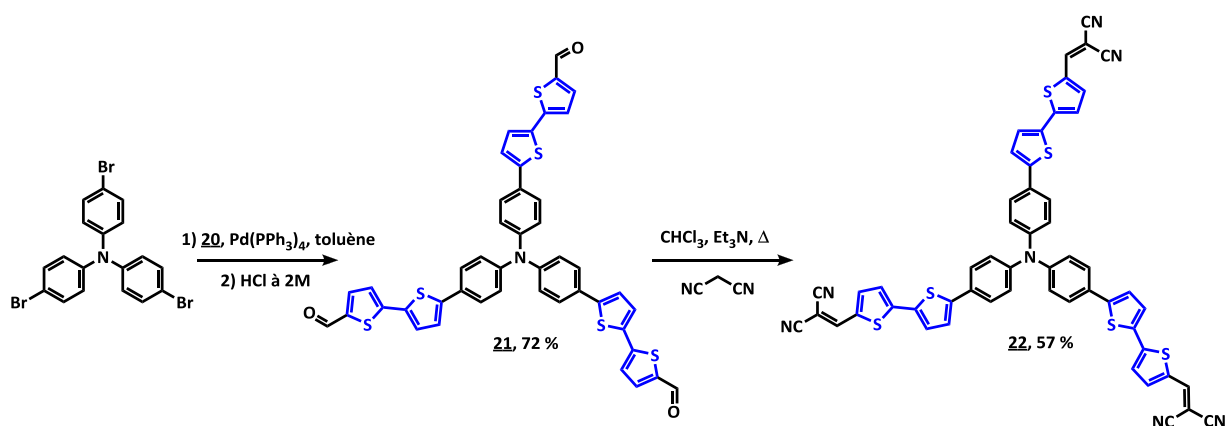


Schéma 3.8 : Synthèse de la cible **22**.

2. Synthèse de la tris(4-(5-dicyanométhylidèneméthyl-2-thiénylvinyl)phényl)amine (**28**)

La seconde cible **28** présente une double liaison entre la triphénylamine centrale et le thiophène latéral. Elle est obtenue suivant le modèle rétrosynthétique ci-contre (Schéma 3.9).

Pour obtenir la cible finale **28** porteuse de trois groupements terminaux dicyanovinyles, l'aldéhyde **27** est engagé dans une réaction de condensation basique avec du malonodinitrile.

L'aldéhyde est isolé après une étape de formylation de Vilsmeier-Haack sur la tris(4-(5-(thiophène-2-yl)vinyl)phényl)amine. Cette dernière étant formée par réaction de Hörner-Wadsworth-Emmons entre la tris[4-formylphényl]amine et le phosphonate du thiophène.

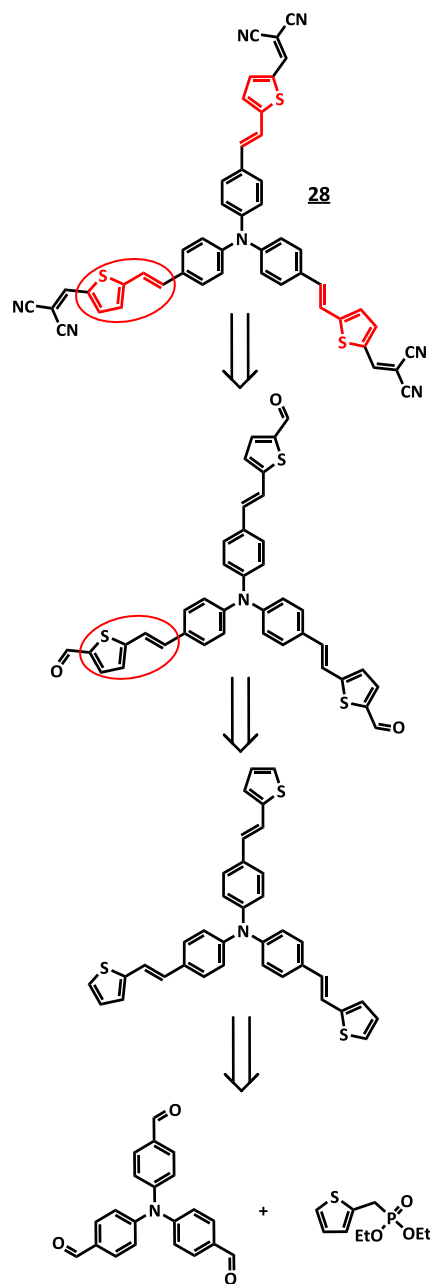
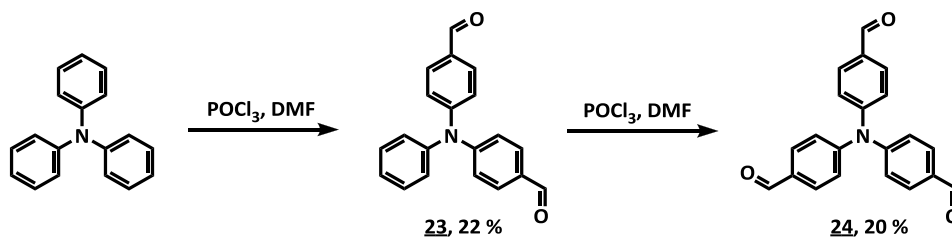


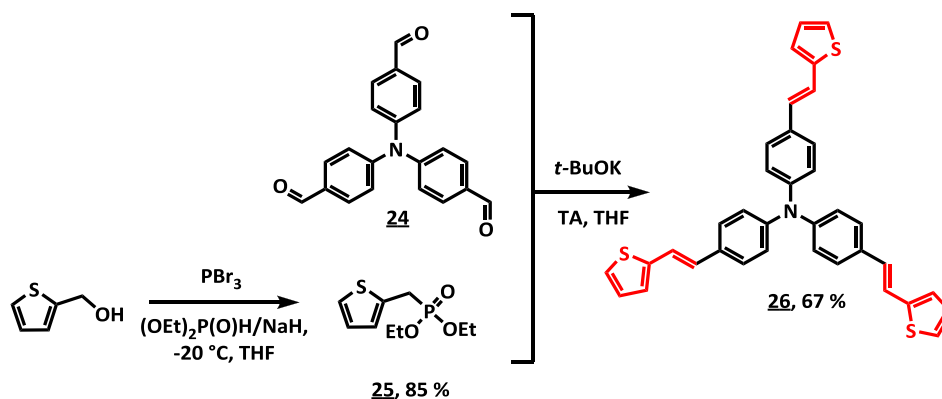
Schéma 3.9 : Rétrosynthèse conduisant à la cible **28**.

Notons que, bien que la tris(4-formylphényl)amine soit commerciale, elle demeure très coûteuse. Elle peut être obtenue en deux étapes à partir de la triphénylamine.<sup>204</sup> Ainsi, le traitement de la TPA en solution dans le *N,N'*-diméthylformamide (DMF) à 80°C par un très large excès de POCl<sub>3</sub> conduit à la bis-[4-formylphényl]-phénylamine **23** avec un rendement de 22 % (Schéma 3.10). Le traitement de cette dernière dans des conditions analogues permet l'accès à la tris[4-formylphényl]amine **24** avec un rendement de 20 %.<sup>188</sup>

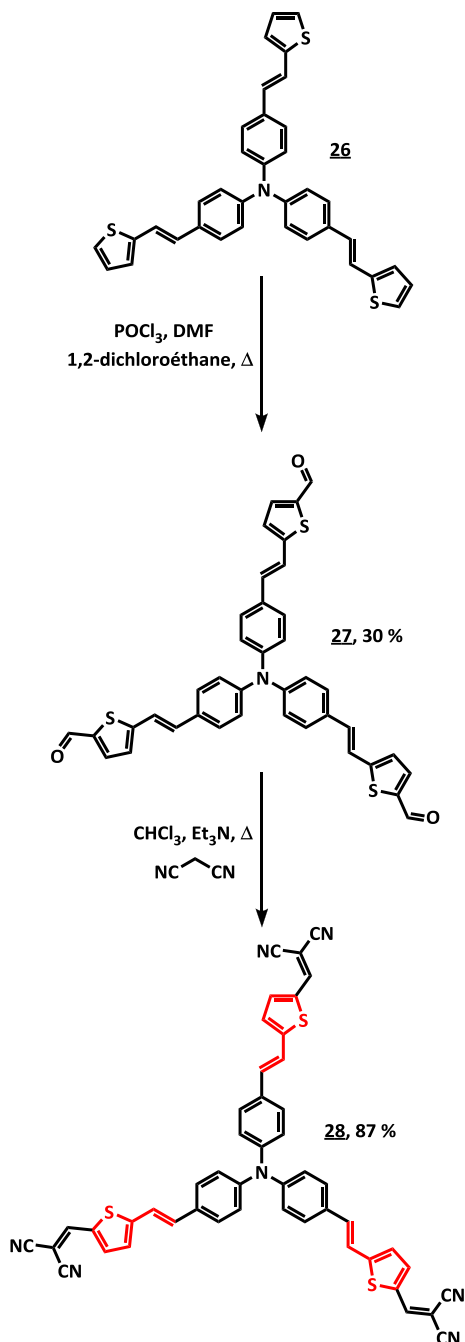
<sup>204</sup> T. Mallegol, S. Gmouh, M. Aït Amer Meziane, M. Blanchard-Desce, O. Mongin, *Synthesis*, **2005**, 11, 1771-1774.


 Schéma 3.10 : Synthèses de la bis-[4-formylphényl]-phénylamine **23** et de la tris[4-formylphényl]amine **24**.

La réaction de Wittig dans le THF à température ambiante entre la TPA tri-formylée **24** et le phosphonate du thiophène **25** (Schéma 3.11) en présence de *tertio*-butylate de potassium (*t*-BuOK) conduit à la tris(4-(5-(thiophène-2-yl)vinyl)phényl)amine **26** avec un rendement de 67 % après chromatographie sur gel de silice (Schéma 3.11). Dans un premier temps, il est nécessaire de synthétiser le phosphonate du thiophène **25**.<sup>205</sup> L'action du tri-bromure de phosphore ( $\text{PBr}_3$ ) sur le 2-thiénylméthanol commercial conduit au bromo-méthylthiophène qui est immédiatement additionné à l'anion phosphonate généré préalablement dans le THF anhydre à  $-20^\circ\text{C}$  par action d'hydruide de sodium ( $\text{NaH}$ ) sur le phosphite de diéthyle. Le phosphonate **25** est isolé par chromatographie sur gel de silice avec un rendement de 85 % (Schéma 3.11).


 Schéma 3.11 : Synthèse du composé **26**.

<sup>205</sup> (a) H. Seeboth, S. Siegried, *Z. Chem.*, **1976**, *16*, 10, 399 ; (b) I. Jestin, Thèse de doctorat de l'Université d'Angers, "Systèmes conjugués linéaires multinanométriques dérivés d'oligothiénylènevinylènes", **2 octobre 1998**.

Schéma 3.12 : Synthèse de la cible **28**.

Presque toutes les étapes envisagées dans la synthèse des composés **22** et **28** ont conduit à des produits qui à chaque fois présentaient une polarité très différente de celles des réactifs (**21** et **27**). Cette stratégie a énormément facilité la purification des molécules obtenues.

Une réaction de formylation de Vilsmeier-Haack avec quatre équivalents de  $\text{POCl}_3/\text{DMF}$  dans le 1,2-dichloroéthane conduit après hydrolyse à l'acétate de sodium puis chromatographie sur gel de silice à l'aldéhyde **27** avec un rendement de 30 %. En jouant sur le temps de réaction et sur la quantité de réactif introduit, il est possible d'obtenir des mélanges de mono- di- et tri-aldéhydes.

Une dernière étape de condensation basique de Knoevenagel avec du malonodinitrile et de la triéthylamine conduit après chromatographie sur gel de silice à la cible **28** porteuse de l'espaceur vinylthiophène avec un rendement de 87 %.

### 3. Spectroscopie d'absorption UV-Visible

#### a) En solution dans le dichlorométhane

Des études spectroscopiques d'absorption UV-Visible ont été menées en solution dans le dichlorométhane afin d'évaluer les maxima d'absorption et les coefficients d'absorption molaire  $\epsilon$  de chacune des cibles (**A**, **22** et **28**) et de leurs intermédiaires formylés (**4**, **21**, **27**). Les données sont rassemblées dans le Tableau 3.1 et les spectres UV-Visible sont reportés sur la Figure 3.1 et la Figure 3.2.

Tableau 3.1 : Données spectroscopiques d'absorption UV-Visible des composés **A**, **4**, **21**, **22**, **26**, **27** et **28** en solution dans le dichlorométhane ( $C \approx 10^{-5}M$ ).

Composés	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	Log $\epsilon$
<b>A</b>	370	4,66
	510	5,02
<b>4</b>	288	4,6
	422	4,91
<b>21</b>	354	4,7
	444	4,99
<b>22</b>	415	4,73
	527	4,92
<b>26</b>	402	4,88
<b>27</b>	343	4,54
	454	4,84
<b>28</b>	407	4,45
	538	4,76

Les trois composés **A**, **22** et **28** tous substitués par trois groupements accepteurs dicyanovinyles présentent des spectres d'absorption UV-Visible comparables. En effet, pour chacun, deux bandes d'absorption sont observées ; une première à forte énergie peut être attribuée par corrélation avec les calculs théoriques à une bande d'absorption de type  $\pi$ - $\pi$  (voir partie subséquente). La seconde bande à plus faible énergie correspond à une bande de transition à transfert de charge entre le cœur donneur de la triphénylamine et les groupements accepteurs périphériques (Figure 3.1).

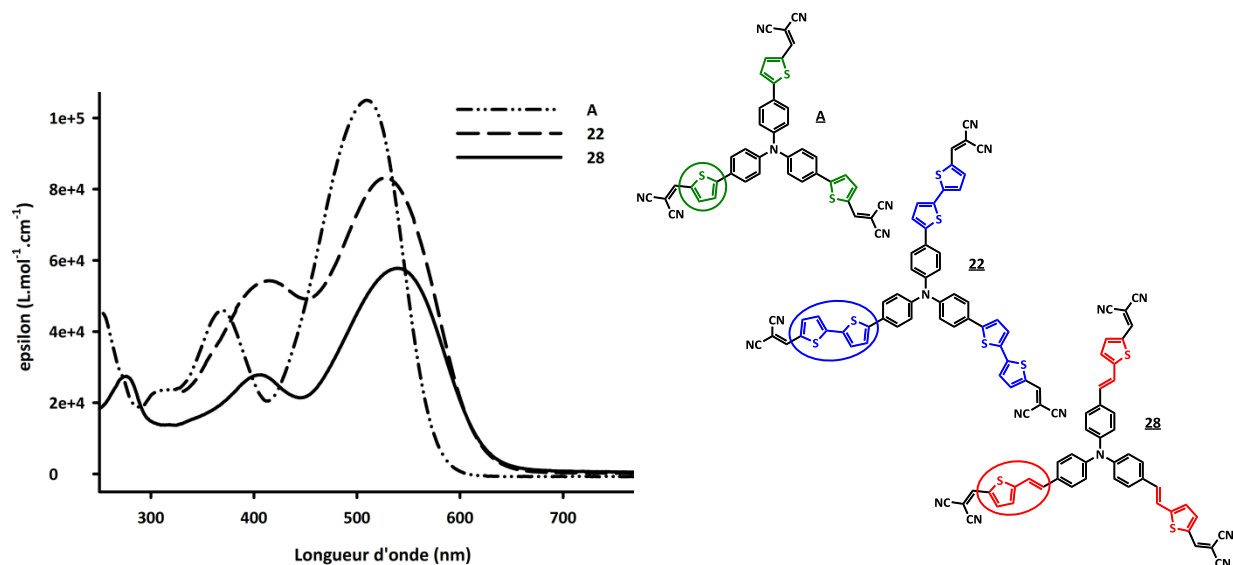


Figure 3.1 : Spectres d'absorption UV-Visible en solution dans le dichlorométhane ( $C \approx 10^{-5} M$ ) des trois cibles dicyanovinyles **A**, **22**, **28**.

Les composés **A**, **22** et **28** présentent respectivement leur maxima de plus faible énergie à 510, 527 et 538 nm. Les composés **22** et **28** qui possèdent des squelettes conjugués plus longs et sont plus polarisables que **A**, présentent une transition de plus faible énergie. Notons cependant que le produit **22**, portant l'espaceur bithiophène le plus long, présente un maximum d'absorption à 527 nm, plus bas que le produit **28** (538 nm) avec l'espaceur vinylthiophène. La double liaison rigidifie le système, limite les gênes stériques entre cycles aromatiques et permet une diminution globale de l'aromaticité. La combinaison de ces effets conduit à un composé plus polarisable en solution.

Un déplacement hypochrome est également observé avec l'extension et la modification du système conjugué linéaire. Le composé **A** qui absorbe à plus forte énergie par rapport aux deux autres possède le coefficient d'absorption molaire le plus élevé ( $105000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) alors que celui qui absorbe à plus basse énergie (**28**) est celui qui présente le coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$  le plus faible ( $57800 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). Le système porteur de l'unité bithiophène (**22**) se situe entre ceux-ci avec une absorption molaire à  $83000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ .

Les intermédiaires formylés **4**, **21** et **27** ont également été étudiés par spectroscopie d'absorption UV-Visible (Figure 3.2). L'allongement et la modification du système conjugué provoquent également, pour les mêmes raisons, un décalage bathochrome des maxima



d'absorption. Ainsi, les composés **4**, **21** et **27** présentent respectivement des maxima à 422, 444 et 454 nm.

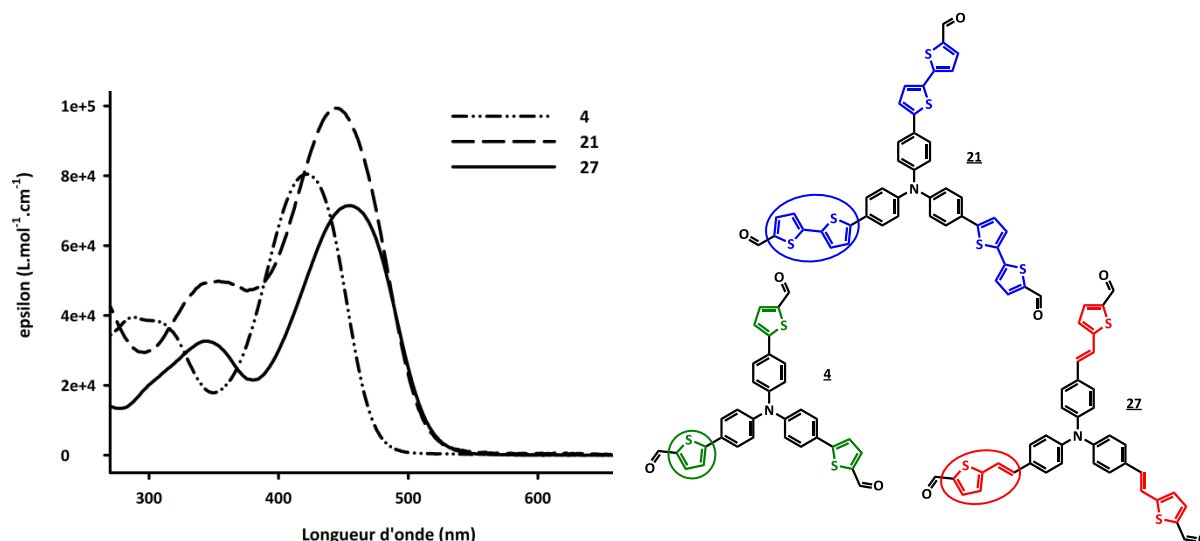


Figure 3.2 : Spectres d'absorption UV-Visible en solution dans le dichlorométhane ( $C \approx 10^{-5}M$ ) des trois intermédiaires formylés **4**, **21**, **27**.

L'introduction puis le renforcement de l'accepteur périphérique entraînent un décalage bathochrome. Ainsi, les composés **22** et **28** présentent des maxima d'absorption à plus grandes longueurs d'ondes que les aldéhydes **21** et **27**.

#### b) Etudes solvatochromes

Des études solvatochromes sur les trois cibles ont été menées dans l'acétone, le chloroforme, le dichlorométhane, le toluène et le dioxane (Figure 3.3). Les maxima d'absorption sont rassemblés dans le Tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Longueurs d'onde d'absorption UV-Visible des trois cibles **A**, **22**, **28** dans cinq solvants de polarités différentes.

Composés	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)				
	Acétone	$\text{CHCl}_3$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Toluène	Dioxane
<b>A</b>	366	371	370	366	360
	496	512	510	500	488
<b>22</b>	424	433	415	427	416
	488	518	527	501	492
<b>28</b>	400	406	407	400	396
	524	548	538	529	518

Notons que les trois systèmes absorbent à plus faible énergie dans le dichlorométhane et le chloroforme. Si le changement de solvant entraîne toujours une légère modification des maxima d'absorption, les deux bandes n'y sont pas identiquement sensibles. Par exemple, le composé **28** présente des maxima à 406 et 548 nm dans le chloroforme et à 396 et 518 nm dans le dioxane soit un décalage de 10 et 30 nm selon la bande d'absorption (Figure 3.3, à droite).

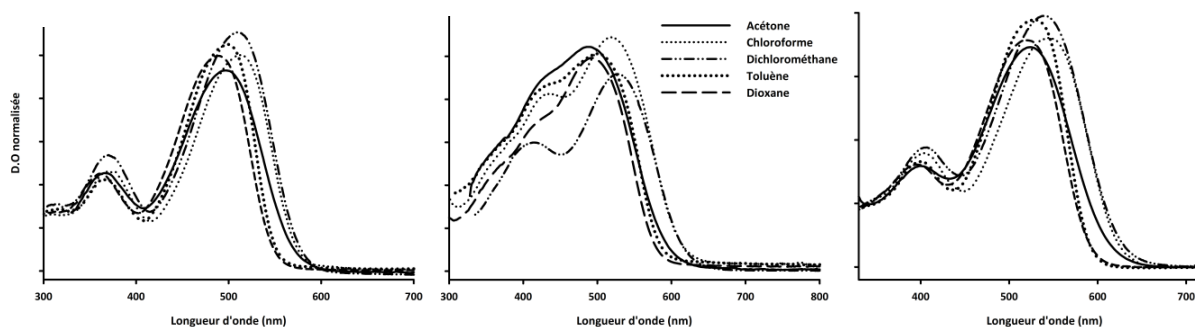


Figure 3.3 : Etudes solvatochromes des cibles **A** (À gauche), **22** (au milieu) et **28** (À droite).

Afin de modéliser ces effets, l'échelle empirique décrite par R. W. Taft<sup>206</sup> a été utilisée. Elle permet de corréler le déplacement d'absorption des systèmes donneur-accepteur avec un paramètre empirique  $\pi^*$  défini par Taft. Lorsque la corrélation avec l'échelle de Taft est correcte une relation linéaire entre l'énergie de transition  $E$  ( $\text{kcal.mol}^{-1}$ ) et  $\pi^*$  est observée.  $E$  désigne l'énergie de transition électronique du composé dans un solvant de polarité  $\pi^*$  et s'exprime grâce la relation  $E = E_0 + S\pi^*$ . L'ordonnée à l'origine conduit à  $E_0$ ; l'énergie de transition de la molécule dans le cyclohexane choisie comme référence dans l'échelle de Taft et ayant un  $\pi^* = 0$ . La pente de la droite permet de déterminer la valeur  $S$ , caractéristique de la molécule étudiée qui traduit le pouvoir solvatochrome du composé c'est-à-dire sa sensibilité à un changement de polarité du solvant. La valeur absolue de  $S$  traduit l'amplitude du phénomène observé et son signe la nature de l'effet solvatochrome (si  $S$  est négatif, la solvatochromie est positive et inversement). Pour un composé donné et à partir des valeurs de  $\lambda_{\text{max}}$  observées dans plusieurs solvants, il est donc possible de tracer les graphiques  $E = f(\pi^*)$  et de déterminer le type de solvatochromie.

<sup>206</sup> (a) M. J. Kamlet, J. L. Abboud, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 18, 6027-6038 ; (b) M. J. Kamlet, J. L. Abboud, M. H. Abraham, R. W. Taft, *J. Org. Chem.*, **1983**, *48*, 17, 2877-2887 ; (c) C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.*, **1991**, *91*, 2, 165-195.

Dans le Tableau 3.3 sont reportés les constantes de Taft  $\pi^*$  des solvants utilisés, les longueurs d'ondes d'absorption (en nm) et les énergies de transition E (en kcal.mol<sup>-1</sup>) des deux bandes d'absorption de chaque produit.

Tableau 3.3 : Constantes de Taft  $\pi^*$  des solvants utilisés (toluène, THF, chlorobenzène et chloroforme), maxima d'absorption (en nm), énergies de transition E correspondantes (kcal.mol<sup>-1</sup>) pour chacune des deux bandes d'absorption des cibles A, 22 et 28.

Solvants	$\pi^*$	A				22				28			
		$\lambda_1$	E	$\lambda_2$	E	$\lambda_1$	E	$\lambda_2$	E	$\lambda_1$	E	$\lambda_2$	E
PhCH <sub>3</sub>	0,535	500	57,32	366	78,02	501	57,06	427	66,98	529	54,06	400	71,41
THF	0,576	496	57,62	364	78,49	504	56,79	423	97,65	528	54,11	400	71,45
PhCl	0,709	511	55,91	373	76,69	516	55,45	435	65,76	544	52,60	405	70,60
CHCl <sub>3</sub>	0,760	512	55,85	371	76,95	518	55,19	432	66,13	548	52,19	406	70,49

Aucune corrélation claire n'est observée pour la transition de forte énergie. Par contre, pour la bande de plus faible énergie, dans les trois cas, une relation (plus ou moins) linéaire entre l'énergie de transition E et la constante de Taft  $\pi^*$  (Figure 3.4) peut être établie. Toutes les valeurs de S obtenues sont de signe négatif comme en témoignent les pentes des droites tracées sur la Figure 3.4 ; ce qui dénote une solvatochromie positive et indique que l'état excité est stabilisé dans les solvants polaires. Les molécules subissent donc une augmentation de leur moment dipolaire lors de l'excitation.

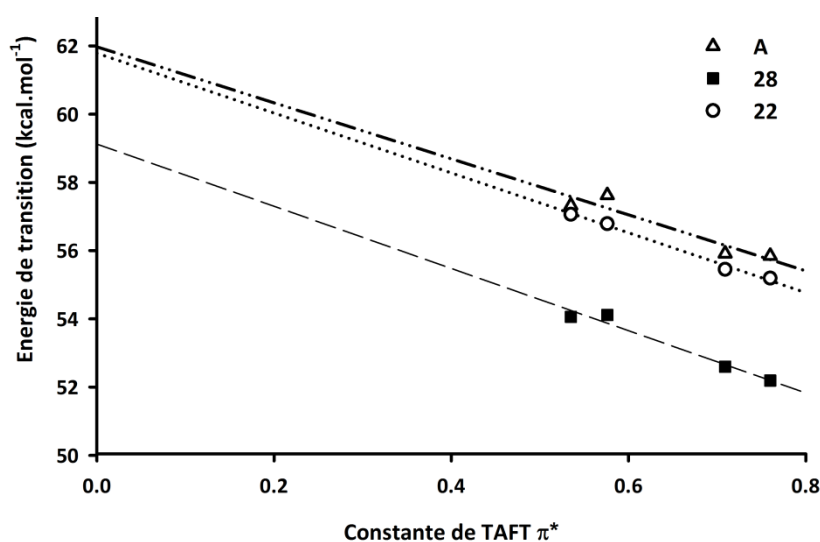


Figure 3.4 : Énergies de transitions E pour les bandes de plus faibles énergies en fonction des constantes de Taft  $\pi^*$  des solvants pour les composés A (triangle), 22 (rond) et 28 (carré).

Les valeurs de  $E_0$  et  $S$  pour les composés **A** et **22**, présentant respectivement un espaceur thiophène et bithiophène, sont très proches (autour de  $60 \text{ kcal.mol}^{-1}$  pour  $E_0$  et de  $-8,5$  pour  $S$ ). La valeur absolue de  $S$  est plus élevée pour le composé **22** ( $S = -9,2$ ) présentant l'unité vinylthiophène ce qui témoigne d'une plus grande sensibilité au solvant pour ce système. Cette tendance semble indiquer que le composé **22** est plus polarisable que les deux autres. Cette plus forte polarisabilité serait attribuée comme mentionné précédemment, à une meilleure conjugaison entre le cœur triphénylamine central et les substituants latéraux imputable à la double liaison.

c) Sur film

Des études spectroscopiques à l'état solide ont été réalisées sur les trois cibles dicyanovinylées **A**, **22** et **28**. Les maxima d'absorption, rassemblés dans le Tableau 3.4 ont été mesurés après dépôt à la tournette des cibles en solution dans le dichlorométhane à 2000 tours par minutes.

Les spectres à l'état solide présentent les mêmes allures qu'en solution avec des maxima d'absorption à 539, 548 et 576 nm respectivement pour les composés **A**, **22** et **28**. Des déplacements bathochromes de 29, 21 et 38 nm respectivement pour les cibles **A**, **22** et **28** sont observés ce qui témoigne de l'existence d'interactions intermoléculaires sans doute modérées au sein des matériaux. Comme constaté en solution dans le dichlorométhane, la cible porteuse de l'espaceur thiénylène-vinylène absorbe toujours à plus faible énergie que les deux autres.

Tableau 3.4 : Données spectroscopiques d'absorption UV-Visible en solution et à l'état solide des trois cibles **A**, **22** et **28** ; <sup>a</sup>dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ; <sup>b</sup>dépôt à la tournette à 2000 trs par min. ( $C = 2,5 \text{ mg.mL}^{-1}$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

Composés	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	
	Solution <sup>a</sup>	Film <sup>b</sup>
<b>A</b>	370	377
	510	539
<b>22</b>	415	358
	527	548
<b>28</b>	407	360
	538	576

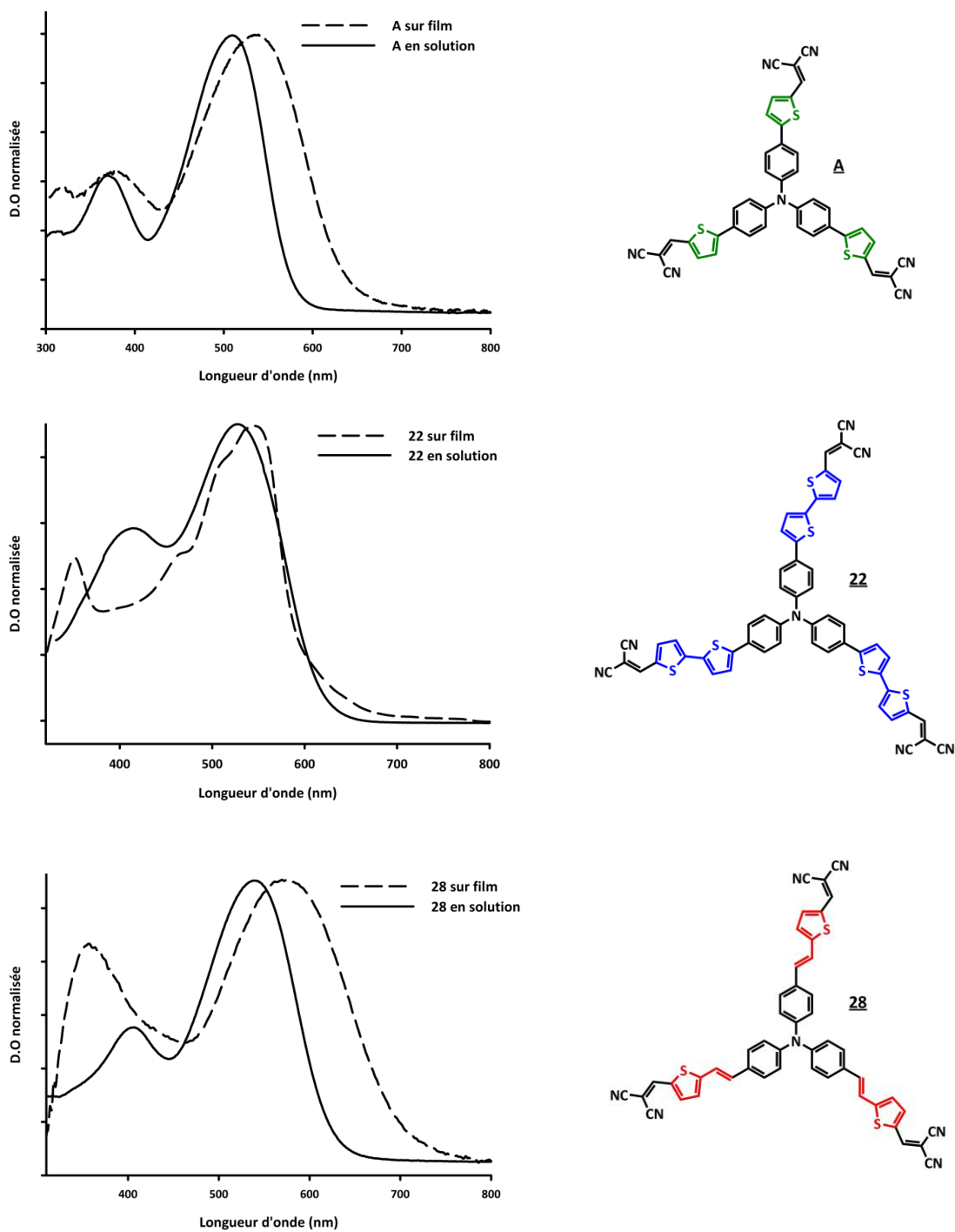


Figure 3.5 : Spectres d'absorption UV-Visible des cibles **A**, **22** et **28** en solution dans le dichlorométhane (En trait plein) et à l'état solide (En pointillé).

#### 4. Spectroscopie de fluorescence

Les propriétés spectroscopiques d'émission de fluorescence des cibles **A**, **22** et **28** ont été évaluées dans le toluène et le dichlorométhane. Les rendements quantiques et longueurs d'onde d'émission en fonction de la longueur d'onde d'excitation sont reportés dans le Tableau 3.5.

Tableau 3.5 : Données spectroscopiques d'émission de fluorescence des composés **A**, **22** et **28** dans le dichlorométhane et le toluène, Référence = Rhodamine B dans l'éthanol,  $\Phi = 70\%$ ,  $C \approx 10^{-6}M$ .

Composés	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>			Toluène		
	$\lambda_{exc}$ (nm)	$\lambda_{em}$ (nm)	$\Phi$ (%)	$\lambda_{exc}$	$\lambda_{em}$	$\Phi$
<b>A</b>	543	635	15 <sup>128</sup>	510	559	25
<b>22</b>	533	704	0,4	520	599	31
<b>28</b>	544	700	0,3	520	604	32

Dans le dichlorométhane, seul le composé **A**, qui émet à 635 nm, présente un rendement quantique de fluorescence convenable de 15 %. Les deux autres cibles émettent globalement au même endroit ( $\approx 700$  nm) (Figure 3.6) avec des rendements quantiques très faibles et similaires d'environ 0,3 %. Les trois cibles **A**, **22** et **28** présentent cependant des rendements quantiques de fluorescence plus conséquents dans le toluène de 25, 31 et 32 %. Comme dans le dichlorométhane, le composé **A** émet à plus faible longueur d'onde (559 nm) et les deux autres possèdent des maxima d'émission très proches ( $\approx 600$  nm). Une forte influence du solvant est donc constatée sur les longueurs d'onde d'émission ainsi que sur les rendements quantiques de fluorescence de ces trois cibles. Des études photophysiques plus poussées doivent être menées pour expliquer cette dépendance.

Remarquons également que le composé **22** possédant l'espaceur bithiophène présente le déplacement de Stokes le plus conséquent, 72 nm (dans le toluène) contre 49 et 63 nm respectivement pour **A** et **28** (Figure 3.6).

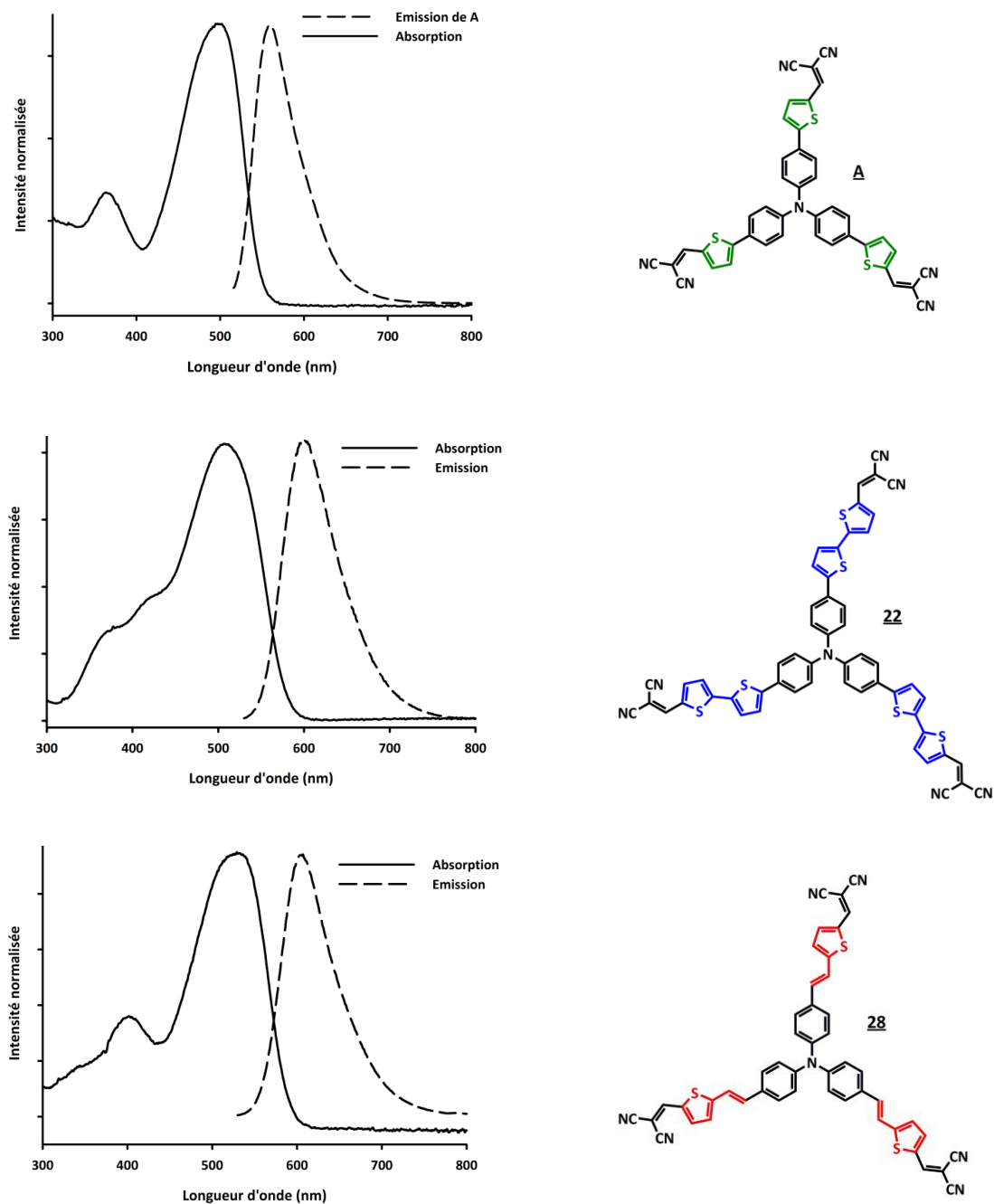


Figure 3.6 : Spectroscopie de fluorescence des cibles **A** (En haut), **22** (Au milieu) et **28** (En bas) dans le toluène.  
 Référence = Rhodamine B dans l'éthanol,  $\Phi = 70\%$ ,  $C \approx 10^{-6} M$ .

## 5. Voltampérométrie cyclique

Les composés **21**, **22** et **27**, **28** ont été étudiés en voltampérométrie cyclique en solution dans le dichlorométhane (Tableau 3.6). Les résultats ont été comparés à ceux obtenus avec le composé **A**.<sup>128</sup> Les voltampérogrammes sont présentés en Figure 3.7 et Figure 3.8. L'électrolyte support utilisé est l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (TBAPF<sub>6</sub>). Tous les potentiels

observés sont rapportés à l'électrode au calomel saturé (ECS) après standardisation par rapport au ferrocène. ( $E_{\text{Fec}/\text{Fec}^+} = 0,405 \text{ V/ECS}$ ).

Tableau 3.6 : Potentiels d'oxydation et de réduction des composés **4**, **A**, **21**, **22**, **26**, **27** et **28** ; pic d'oxydation vs ECS,  $C < 10^{-3} \text{ M}$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  avec  $\text{TBAPF}_6$  (0,1 M),  $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , \*processus non réversible.

Composés	$E_{\text{ox1}}$ (V/ECS)	$E_{\text{ox2}}$ (V/ECS)	$E_{\text{red}}$ (V/ECS)
<b>4</b>	1,02	1,60*	-
<b>A</b>	1,04	1,67*	-1,2*
<b>21</b>	0,82	1,23	-
<b>22</b>	0,89	1,32	-1,1*
<b>26</b>	0,73	-	-
<b>27</b>	0,84	-	-
<b>28</b>	0,92	1,40*	-1,1*

Toutes les molécules présentent au moins une première vague d'oxydation réversible qui correspond à la formation d'un radical cation stable. Le potentiel d'oxydation du premier processus dépend de la taille du squelette conjugué ainsi que de la nature du substituant périphérique. Par ailleurs, les produits **22** et **28** se réduisent non réversiblement à un potentiel de -1,1 V/ECS légèrement plus élevé que celui de **A** (-1,2 V/ECS).

Le composé formylé **21** porteur de l'espaceur bithiophène est celui qui s'oxyde le plus bas à 0,82 V/ECS contre 0,84 et 1,02 V/ECS respectivement pour les intermédiaires **27** et **4**. Tous les intermédiaires formylés s'oxydent à plus bas potentiels que les cibles dicyanovinyles correspondantes.



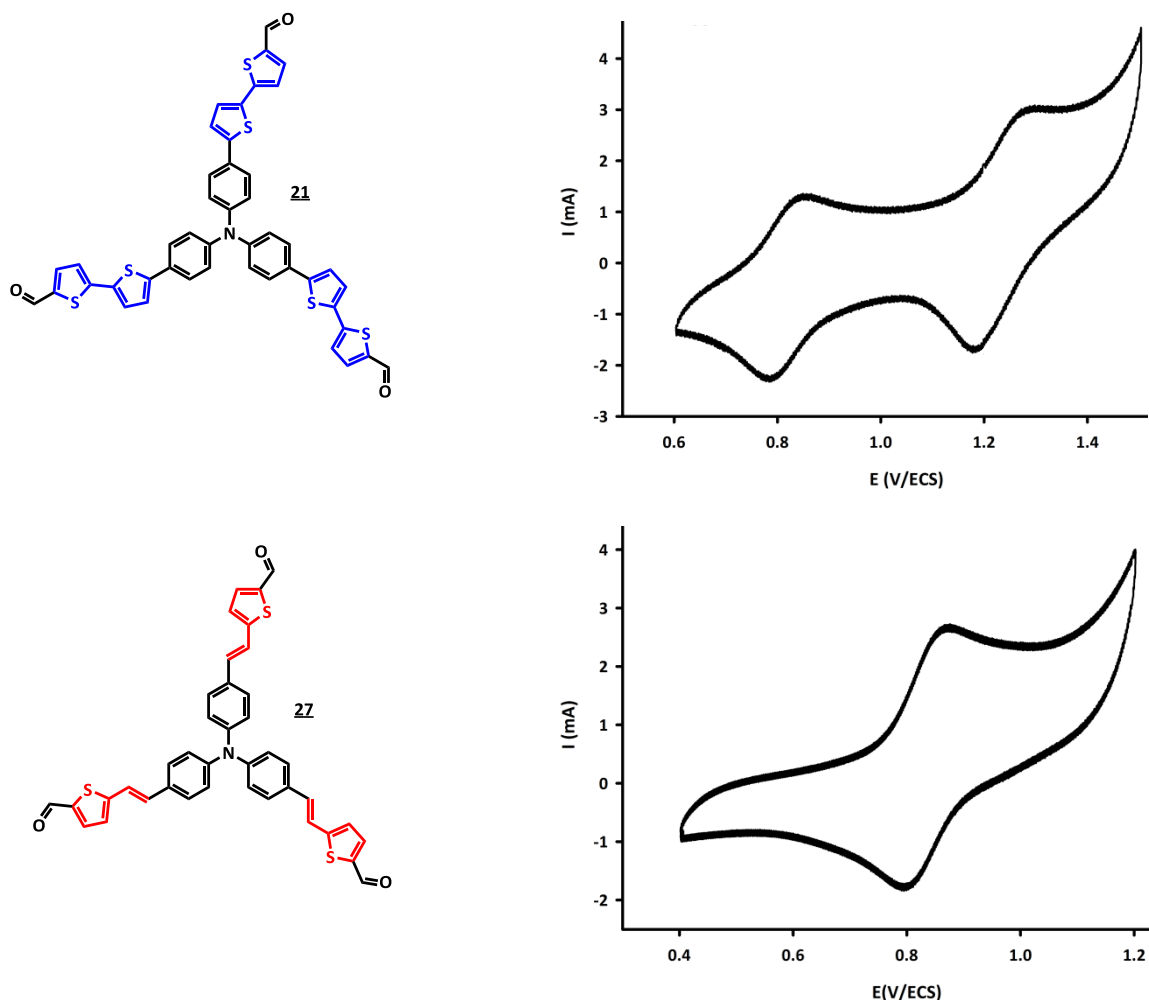


Figure 3.7 : Voltampérogrammes des cibles formylées **21** et **27**.  $C < 10^{-3}$  M dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  avec  $\text{TBAPF}_6$  (0,1 M),  $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Comme en série aldéhyde, plus la longueur des systèmes à terminaison dicyanovinyle augmente, plus le premier potentiel d'oxydation diminue (Figure 3.8). Ainsi, les composés **A**, **28** et **22** s'oxydent respectivement à des potentiels de 1,04 ; 0,92 et 0,89 V/ECS. Le même phénomène est observé au niveau du second potentiel d'oxydation, le dication de **22** qui présente le système conjugué le plus long se forme plus facilement et réversiblement. Les deux autres espèces conduisent à des dications instables.

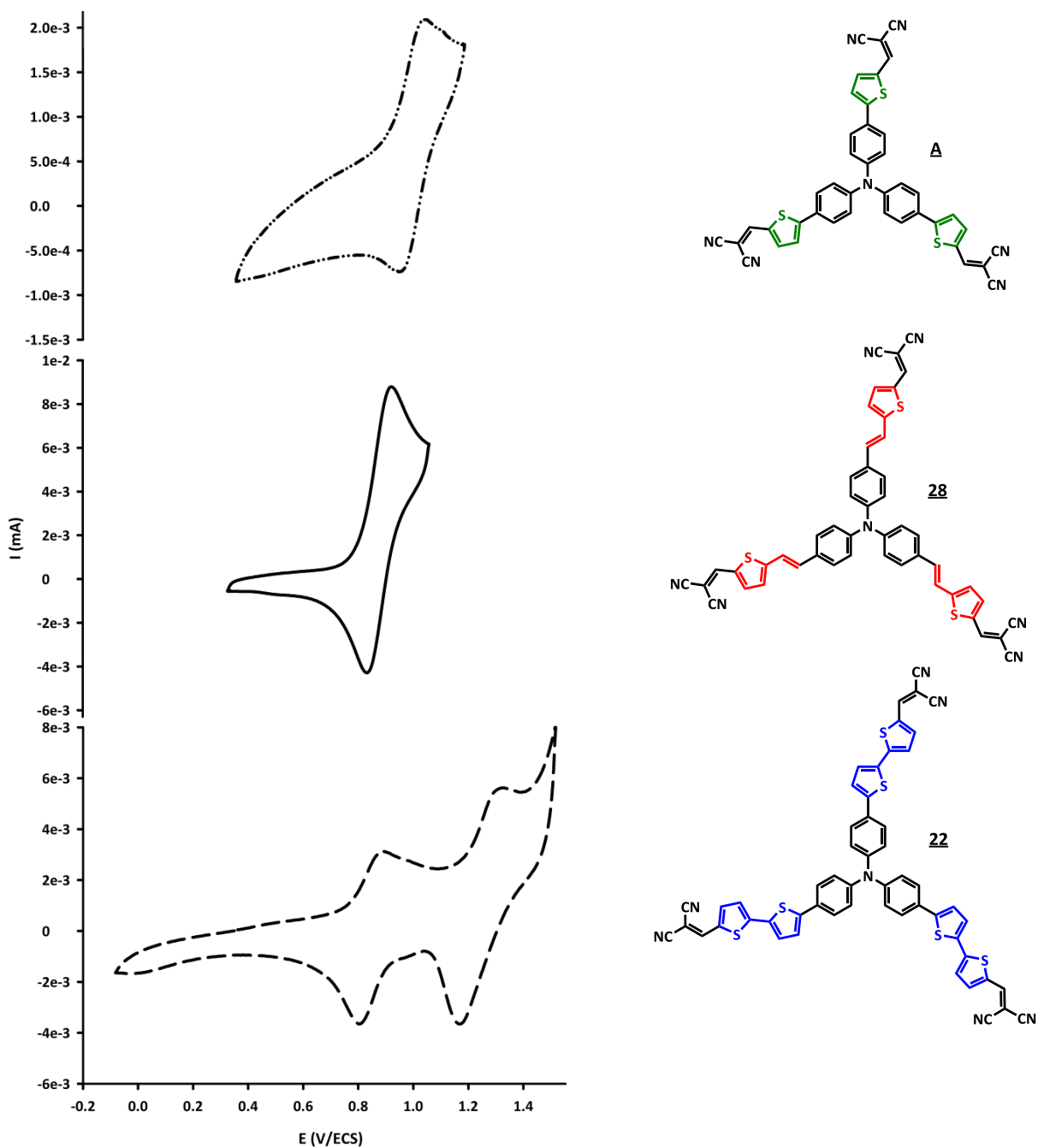


Figure 3.8 : Voltampérogrammes des cibles **A**, **22** et **28**.  $C < 10^{-3}$  M dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  avec  $\text{TBAPF}_6$  (0,1 M),  $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ .

## 6. Optimisations géométriques

Les calculs théoriques sur les trois dérivés substitués par un groupement accepteur dicyanovinyle (**A**, **22** et **28**) ainsi que sur les intermédiaires formylés **21** et **27** ont été effectués lors d'un stage que j'ai effectuée à l'institut Matéria Nova de Mons (Belgique) sous la direction du D<sup>r</sup> J. Cornil.<sup>207,208</sup> Le logiciel d'analyse ZoA v3.0 mis au point dans leur laboratoire a été utilisé. Les propriétés électroniques des trois systèmes ont été explorées par calculs *ab initio* sur Gaussian 03 (DFT-B3LYP/6-31g(d,p)) à l'état gazeux en imposant une symétrie C<sub>3</sub>. Les différents niveaux énergétiques issus de ces optimisations ainsi que les géométries et répartitions des densités électroniques des cibles **22** et **28** sont regroupés Figure 3.10.

Sur la base des optimisations géométriques obtenues, les spectres d'absorption UV-Visible théoriques ont été calculés grâce au formalisme TD-DFT avec la fonctionnelle BHandHLYP dans la base 6-31G(d,p). Cette fonctionnelle a été utilisée à cause de la présence de transitions électroniques ayant un fort caractère de transfert de charge intramoléculaire. Cette méthode permet de traduire au mieux ces transitions.

Pour tous les systèmes, notons qu'à cause de la symétrie C<sub>3</sub> imposée les niveaux occupés HOMO-1 et HOMO-2 et inoccupés LUMO et LUMO+1 sont dégénérés (Tableau 3.7).

Les composés **22** et **28** présentent des niveaux occupés plus élevés et inoccupés plus bas que le composé **A**. Ceci est dû, comme observé expérimentalement en voltampérométrie cyclique et en spectroscopie d'absorption à un système conjugué plus étendu.

Par rapport à leur analogues formylés **21** et **27**, les composés **22** et **28** présentent une stabilisation importante de leur niveau LUMO et une légère stabilisation de leur niveau HOMO, dues au caractère accepteur plus fort des groupements dicyanovinylés terminaux.

<sup>207</sup> J. Gierschner, J. Cornil, H.-J. Egelhaaf, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 173-191.

<sup>208</sup> T. D. M. Bell, A. Stefan, V. Lemaire, S. Bernhardt, K. Müllen, J. Cornil, D. Beljonne, J. Hofkens, M. Van der Auweraer, F. C. De Schryver, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2007**, *6*, 406-415.

Tableau 3.7 : Niveaux HOMO, LUMO des cibles dicyanovinylées **A**, **22**, **28** et des intermédiaires formylés **21** et **27**.

	<b>A</b>	<b>21</b>	<b>22</b>	<b>27</b>	<b>28</b>
<b>LUMO+3</b>	-0,42	-0,24	-1,00	0,01	-0,94
<b>LUMO+2</b>	-2,10	-1,34	-2,31	-1,24	-2,25
<b>LUMO+1</b>	-2,30	-1,49	-2,38	-1,52	-2,42
<b>LUMO</b>	-2,30	-1,49	-2,38	-1,52	-2,42
<b>HOMO</b>	-6,61	-6,00	-6,33	-6,03	-6,40
<b>HOMO-1</b>	-7,46	-6,68	-6,92	-6,85	-7,09
<b>HOMO-2</b>	-7,46	-6,68	-6,92	-6,85	-7,09
<b>HOMO-3</b>	-8,16	-7,36	-7,51	-7,69	-7,79

Les géométries de tous les composés sont analogues (Figure 3.9). Comme généralement observé pour les dérivés de la triphénylamine, les trois liaisons C-N centrales sont coplanaires, ce qui est caractéristique des énamines. Des gênes stériques entre les cycles phényles contigus à l'azote génèrent une structure hélicoïdale. Pour le composé **22**, les gênes stériques entre les protons du cycle phényle et ceux du thiophène latéral induisent un angle de torsion de 24° entre les hétérocycles. Par contre, la cible **28** qui possède l'espaceur vinylique présente des branches conjuguées parfaitement planes.

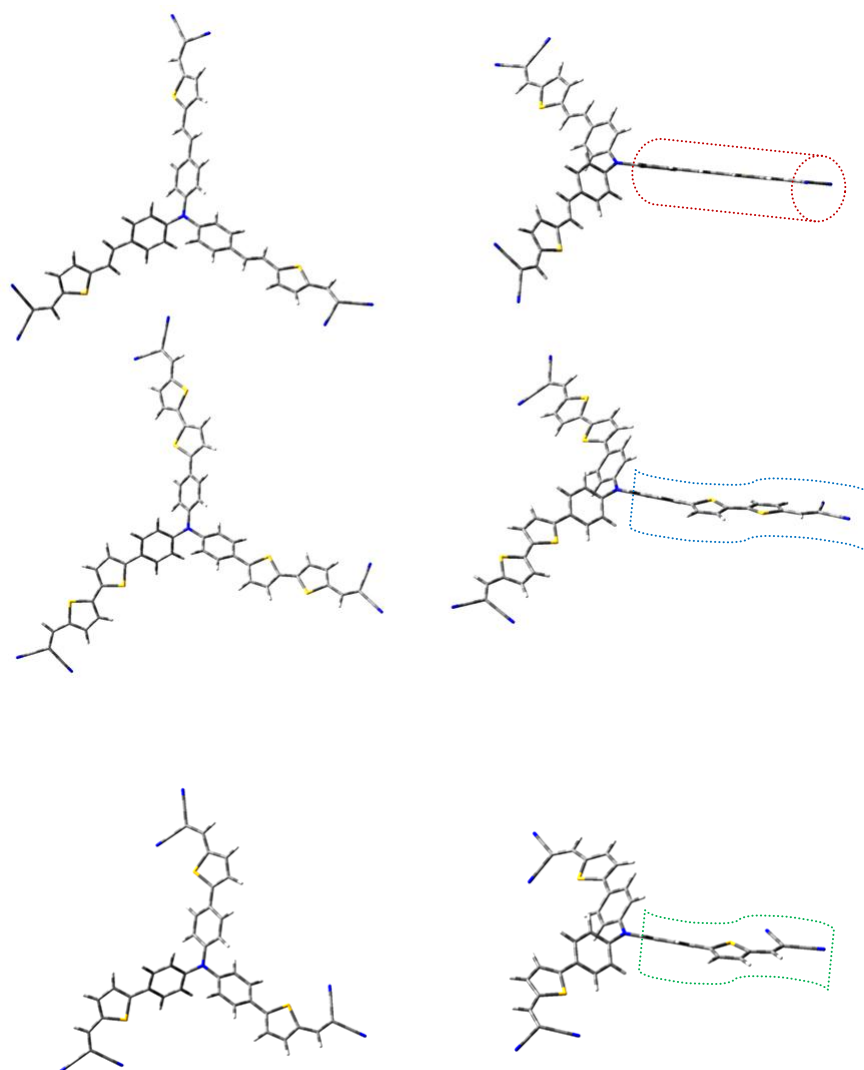


Figure 3.9 : Optimisations géométriques des cibles **28**, **22** et **A** (De haut en bas).

Pour les composés **22** et **28** (Figure 3.10) la HOMO est délocalisée sur l'ensemble de la molécule avec des coefficients plus importants au niveau du cœur TPA. Les accepteurs terminaux ne contribuent cependant presque pas à cette orbitale. Les niveaux LUMO et LUMO+1 sont dégénérés et les orbitales moléculaires sont localisées sur deux branches et présentent de plus larges coefficients sur les groupements accepteurs.

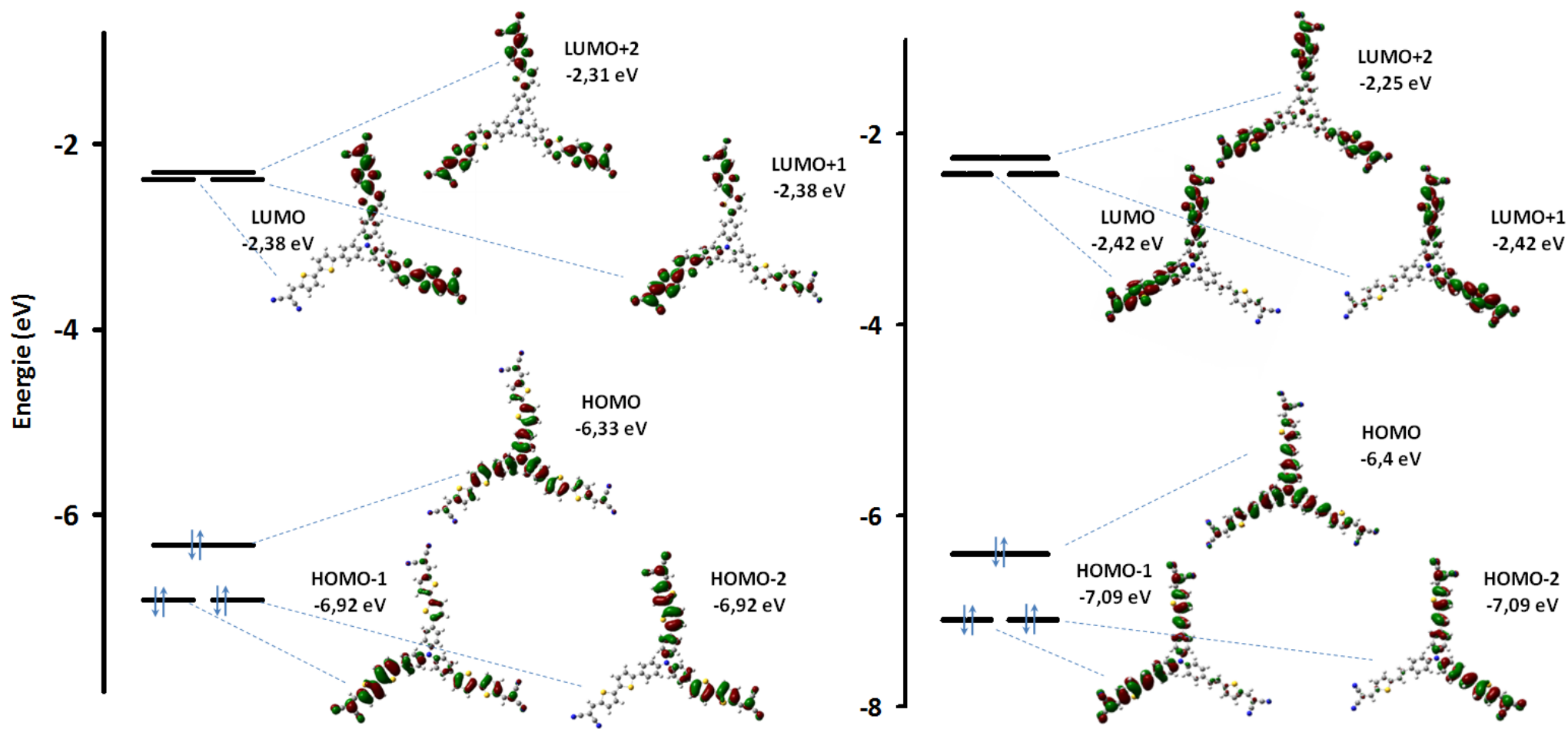


Figure 3.10 : Diagrammes d'orbitales moléculaires de la cible **22** (À gauche) de la cible **28** (À droite).

Les calculs en TD-DFT effectués à Mons avec le D<sup>r</sup> Y. Olivier, ont permis de retracer les spectres d'absorption UV-Visible théoriques<sup>209</sup> des composés **A**, **21**, **22**, **27** et **28** (Figure 3.11) et d'identifier les transitions qui sont responsables de chaque bande.

Dans tous les cas, les bandes de plus faibles énergies correspondent principalement à des transitions HOMO→LUMO et HOMO→LUMO+1 (la LUMO étant dégénérée). Cette observation associée aux localisations relatives de la HOMO et de la LUMO prouve sans ambiguïté que cette bande peut être attribuée à des transferts de charge intramoléculaire intra- et inter-branches. La multiplicité des contributions dont résulte la bande à forte énergie (tableau annexe F) explique sans doute le peu de sensibilité que montre cette dernière à la nature du solvant.

Dans le Tableau 3.8, les valeurs des transitions énergétiques expérimentales et théoriques des deux premières bandes d'absorption les plus intenses sont reportées. Les résultats obtenus sont cohérents avec l'expérience. Remarquons également qu'entre l'expérience et la théorie les valeurs des maxima d'absorption sont systématiquement décalées d'environ 0,5 eV.

Tableau 3.8 : Valeurs énergétiques expérimentales (mesurées dans le dichlorométhane) et théoriques des transitions énergétiques (en eV) pour les deux premières bandes d'absorption des cibles **A**, **21**, **22**, **27** et **28** ; avec bandes 1 et 2 = maxima respectifs à plus faible énergie et à plus haute énergie.

Composés	Bande 1		Bande 2	
	E <sub>1 exp</sub>	E <sub>1 th</sub>	E <sub>2 exp</sub>	E <sub>2 th</sub>
<b>21</b>	2,79	3,121	3,51	3,994
<b>22</b>	2,35	2,736	2,99	3,539
<b>27</b>	2,72	3,117	3,61	4,122
<b>28</b>	2,29	2,730	3,07	3,629
<b>A</b>	2,43	2,982	3,34	3,946

Les évolutions des gap HOMO-LUMO théoriques et expérimentaux sont très similaires. Le composé **28**, plus rigide que les deux autres, présente toujours le plus petit gap. De même, la comparaison des niveaux HOMO confirme que le meilleur donneur de la série reste le composé le plus long **22**.

<sup>209</sup> E. H. A. Beckers, S. C. J. Meskers, A. P. H. J. Schenning, Z. Chen, F. Würthner, P. Marsal., D. Beljonne, J. Cornil, R. A. J. Janssen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 2, 649-657.

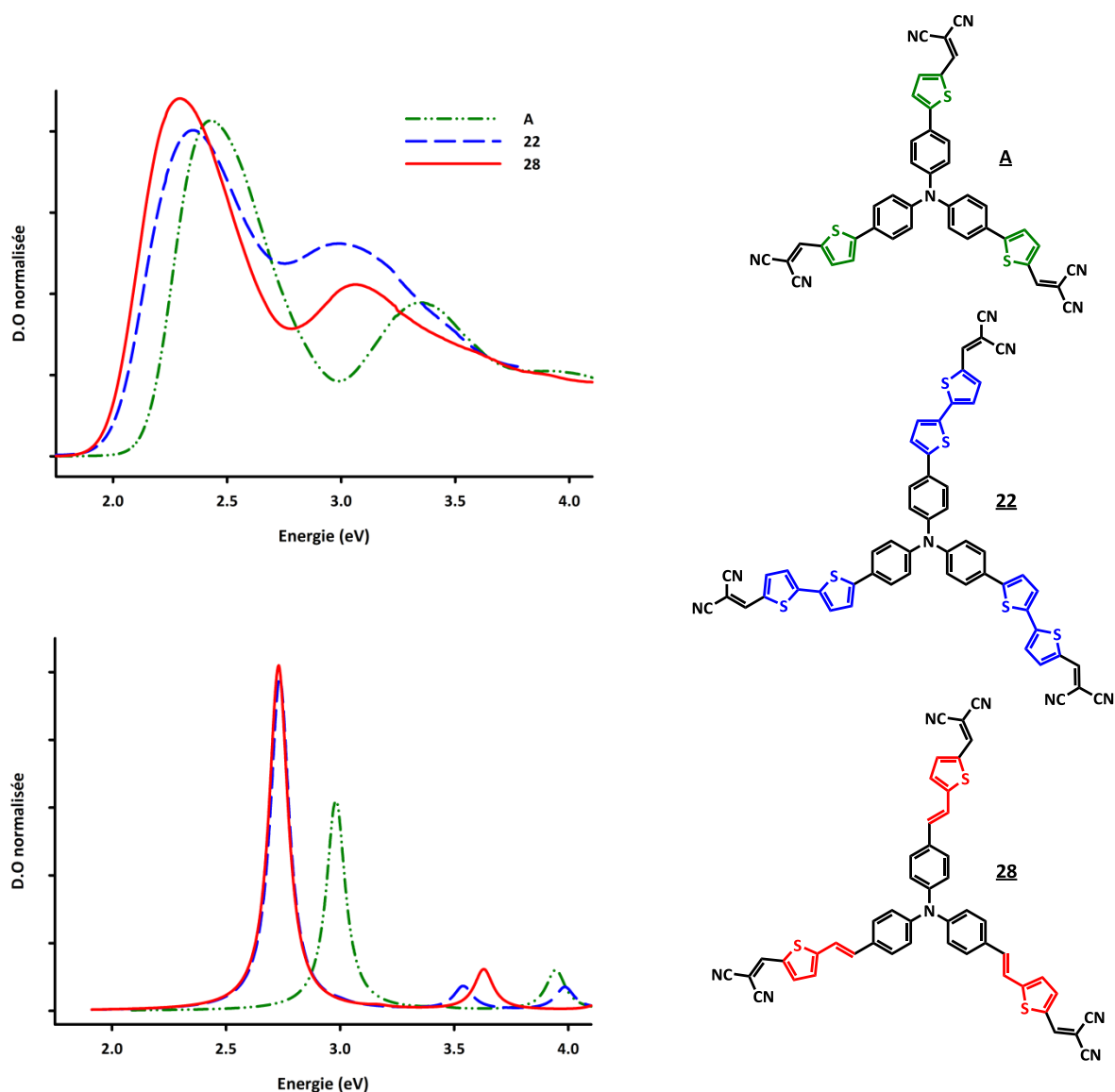


Figure 3.11 : Spectres d'absorption UV-Visible théoriques (En haut) et expérimentaux (En bas) en eV des cibles A, 22 et 28.

## Bilan

Ces composés de faible gap à base de triphénylamine présentant des systèmes conjugués étendus et des niveaux HOMO assez bas semblent *a priori* être de bons candidats pour une incorporation en tant que matériaux donneurs dans des cellules solaires. Des recouvrements intermoléculaires améliorés grâce au squelette étendu de chacune de ces molécules devraient favoriser une bonne mobilité des charges photo-générées grâce à une absorption efficace des photons solaires.



## B. Les cibles dissymétriques

### 1. Synthèse des cibles

La rétrosynthèse d'une des cibles (**37**) est présentée ci-dessous (Schéma 3.13). La bromation contrôlée du mono- ou du di-aldéhyde (**2** ou **3**) suivie d'une réaction de couplage de Stille puis d'une condensation basique conduira aux composés cibles **36** et **37**.

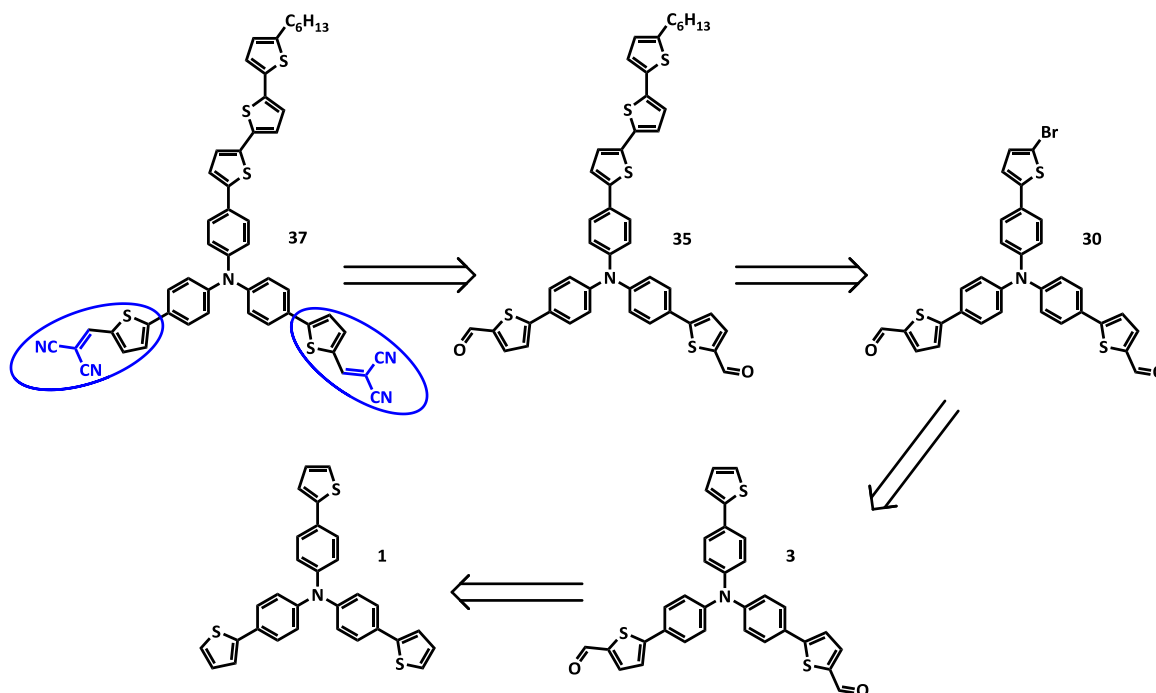


Schéma 3.13 : Rétrosynthèse conduisant à la cible dissymétrique **37**.

Les composés mono- et di-halogénés **30** et **29** (Schéma 3.14) sont obtenus à partir des triphénylphénylaminés mono et di-formylés **2** et **3** précédemment décrites. Les halogénations de ces aldéhydes à température ambiante et à l'abri de la lumière respectivement avec un et deux équivalent(s) de N-bromosuccinimide (NBS) dans un mélange chloroforme/acide acétique (1/1) nécessitent un strict contrôle de la quantité de NBS ajoutée. En effet, le cœur central fortement donneur de la TPA est activant et si la position *para* des thiophènes latéraux est la plus réactive, un excès de NBS conduit systématiquement à l'halogénéation additionnelle de la position *ortho*. La réaction est suivie par CCM et RMN. Les produits de départ et d'arrivée présentant des polarités très proches, ils ne sont pas aisément séparables par chromatographie sur gel de silice. En pratique, lorsque la CCM semble indiquer que la réaction est terminée, une RMN du proton du résidu brut permet par intégration des pics caractéristiques de déterminer

les quantités de positions terminales non bromées et d'ajouter de ce fait exactement la quantité strictement nécessaire de NBS. Cette opération est répétée jusqu'à la fin de la réaction. Après extraction puis filtration sur gel de silice les composés mono-formylé **29** et di-formylés **30** de couleur jaune-orangé sont isolés avec des rendements respectifs de 88 % et 93 % (Schéma 3.14).

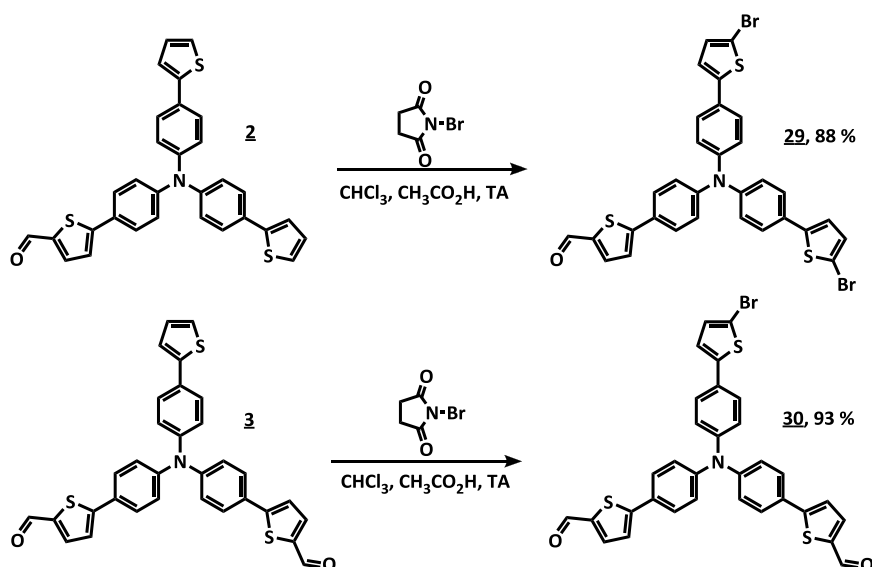


Schéma 3.14 : Synthèses des dérivés bromés **29** mono-formylé (En haut) et **30** di-formylé (En bas).

La Figure 3.12 représente le détail des deux spectres de RMN de **2** et **29**. Une nette différence entre produits de départ (En haut) et d'arrivée (En bas) est observée ; la fin de la réaction est caractérisée par la disparition totale des massifs à 7,08 ppm et 7,27 ppm au profit de deux doublets centrés sur 7,01 ppm. Notons également la séparation des deux doublets initialement centrés sur 7,55 ppm avec l'apparition d'un nouveau signal caractéristique à 7,44 ppm.

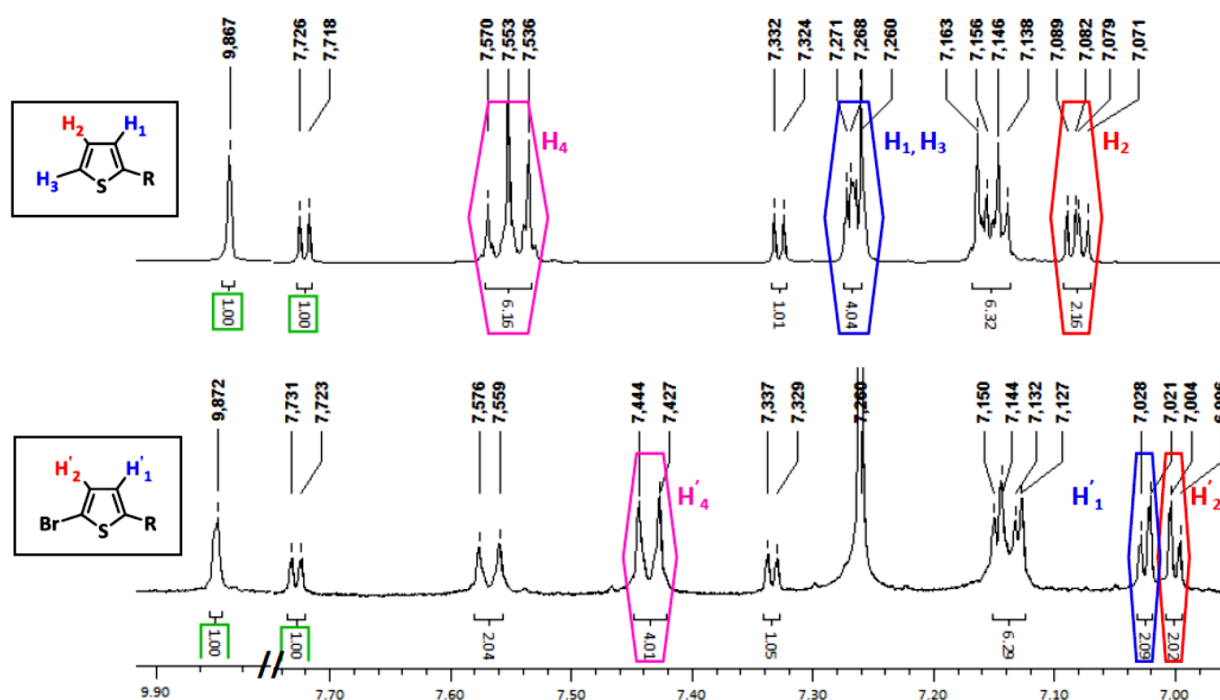


Figure 3.12 : RMN  $^1\text{H}$  des mono-aldéhydes non bromés **2** (En haut) et dibromé **29** (En bas) ; dans  $\text{CDCl}_3$  à température ambiante.

L'étape suivante consiste à synthétiser le 5'-hexyl-5-tributylstannyl-2,2'-bithiophène **33** (Schéma 3.15) qui sera engagé dans un couplage de Stille avec les triphénylaminés bromés **29** et **30** (Schéma 3.14). Après synthèse du bithiophène<sup>201</sup> **16** (Schéma 3.6), une acylation de Friedel-Craft est réalisée et conduit au 5-hexanoyl-2,2'-bithiophène **31** avec un rendement de 50 % (Schéma 3.15). Ce dernier est réduit en utilisant un mélange  $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$  ; le 5-hexyl-2,2'-bithiophène **32** est obtenu avec un rendement de 65 %. Le  $\text{LiAlH}_4$  solide utilisé pouvant présenter des problèmes de sécurité (inflammation intempestive en présence d'humidité !), une solution commerciale dans l'hexane a été testée ; aucune réaction n'a été enregistrée lors de nos essais. Une dernière réaction de stannylation dans le THF à  $-78^\circ\text{C}$  par ajout successif de *n*-BuLi puis d'une solution de tributyle chlorure d'étain ( $\text{Bu}_3\text{SnCl}$ ) permet d'obtenir la cible **33** désirée avec un rendement estimé de 96 %.

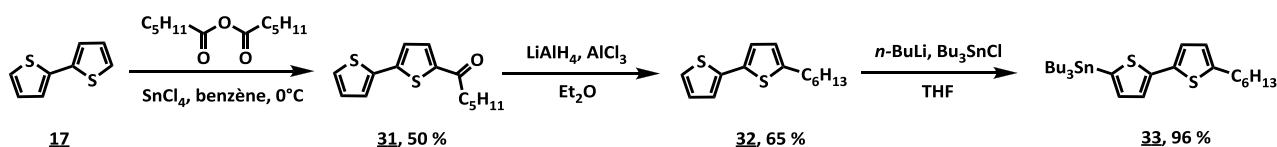


Schéma 3.15 : Synthèse du stannique du bithiophène hexyle **33**.

Le stannique sensible sur gel de silice est engagé sans purification dans des réactions de couplage de Stille avec les deux dérivés bromés **29** et **30** pour conduire aux deux triphénylaminés substitués par le groupement terthiophène-hexyle **34** et **35** avec des rendements de 45 % et 66 %.

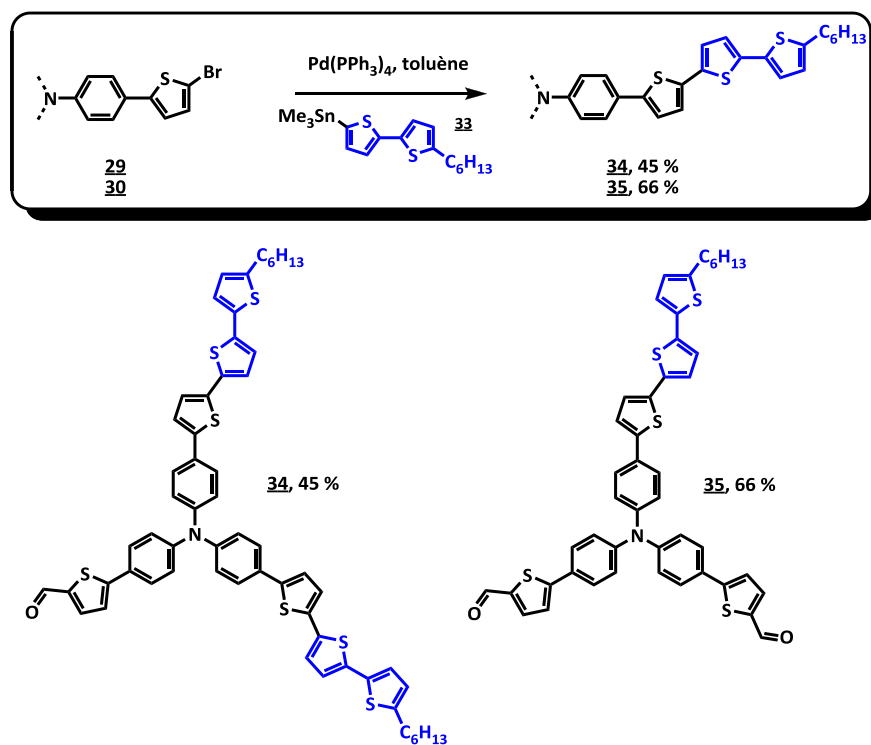
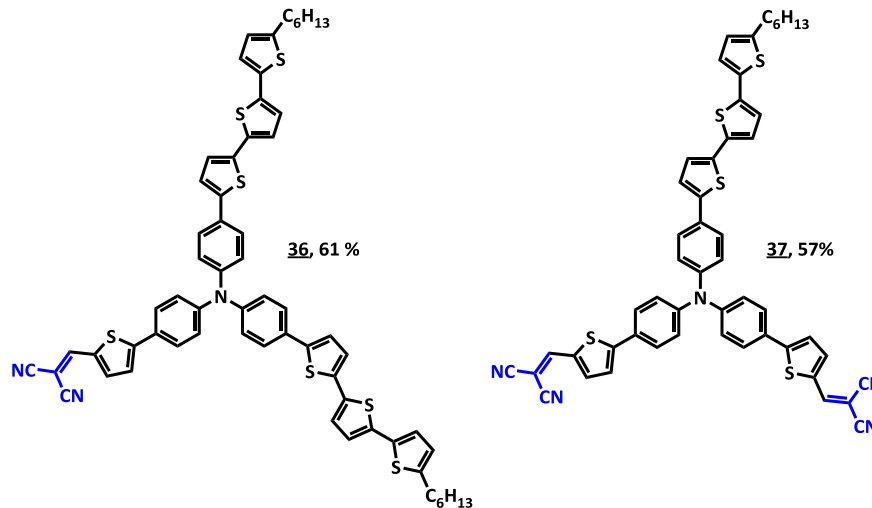
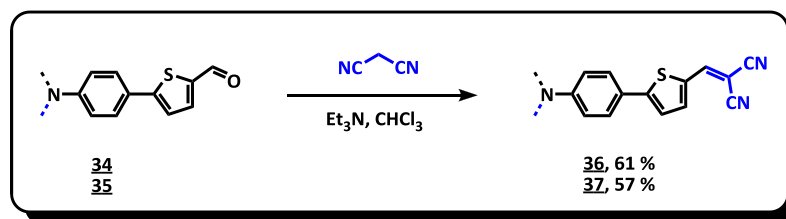


Schéma 3.16 : Synthèses des intermédiaires formylés **34** et **35**.

Une dernière étape de condensation basique de Knoevenagel permet d'obtenir les deux cibles dissymétriques dicyanovinylées **36** et **37** avec des rendements respectifs de 61 % et 57 % (Schéma 3.17).


 Schéma 3.17 : Synthèses des cibles **36** et **37**.

## 2. Spectroscopie d'absorption UV-Visible

### a) En solution

Les spectres d'absorption UV-Visible des composés **4**, **34-37** ainsi que des références **A** et **C** ont été réalisés en solution dans le dichlorométhane. Les maxima d'absorption et les coefficients d'extinction molaire  $\epsilon$  correspondants sont reportés dans le Tableau 3.9.

Tableau 3.9 : Maxima d'absorption UV-Visible des composés formylés **4**, **34** et **35**, des cibles dissymétriques **36** et **37** et des composés de références **A** et **C** dans le dichlorométhane.

Composés	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	Log $\epsilon$
<b>34</b>	427	5,04
<b>35</b>	425	4,86
<b>36</b>	421 518	5,02 4,69
<b>37</b>	391 514	4,68 4,76
<b>A</b>	370 510	4,66 5,02
<b>C</b>	429	4,88
<b>4</b>	288 422	4,60 4,91

L'étude spectroscopique UV-Visible des mono- et di-aldéhydes **34** et **35** montre l'existence d'une seule bande d'absorption importante aux alentours de 425 nm. Elle correspond probablement à la superposition des bandes d'absorption des deux différents bras (à terminaisons terthiophène-hexyle et aldéhyde). En effet, le composé **C** qui possède l'unité terthiophène-hexyle et le composé **4**, substitué par trois groupements aldéhyde absorbent respectivement à 429 et 422 nm. Le composé mono-formylé **34** possède un coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$  plus important que son analogue di-formylé **35** à  $110600 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  contre  $72600 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . Pour les deux composés, un épaulement vers 380 nm est observé (Figure 3.13).

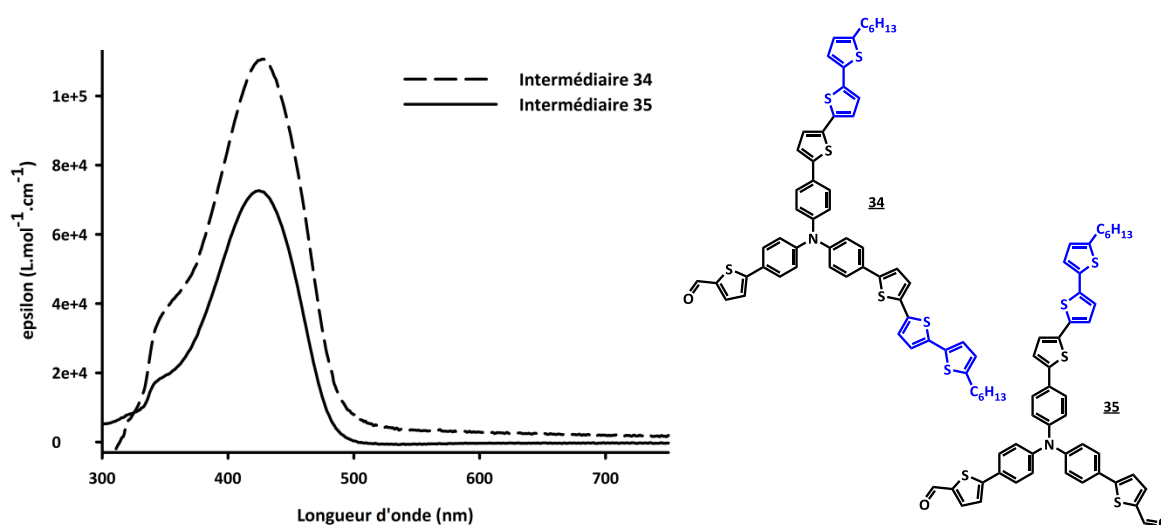


Figure 3.13 : Spectres d'absorption UV-Visible des intermédiaires mono-formylé **34** (En pointillé) et di-formylé **35** (En trait plein) dans le dichlorométhane.

Pour chacune des deux cibles dicyanovinyles, **36** et **37**, deux bandes d'absorption sont observées (Figure 3.14). Le composé **36** présentant un seul bras dicyanovinyle absorbe à 421 nm et 518 nm. Un léger déplacement hypsochrome est observé pour le composé **37** qui absorbe à 391 nm et 514 nm. Par analogie, avec les spectres des composés **A** et **C**, la bande d'absorption à forte énergie est attribuable au bras donneur (terthiophène-hexyle) et l'autre à plus faible énergie au bras substitué par le groupe dicyanovinyle. Les intensités relatives de ces bandes (Figure 3.14) varient avec le nombre de substituants incriminés ; le composé **36** possède un coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$  plus important pour la bande de plus grande énergie à  $106000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  contre  $48700 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  pour la bande de plus faible énergie. C'est l'inverse pour le composé **37** pour lequel la bande d'absorption de plus faible énergie présente

le coefficient d'absorption molaire le plus élevé avec  $57200 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  contre  $47400 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  pour la bande de plus grande énergie.

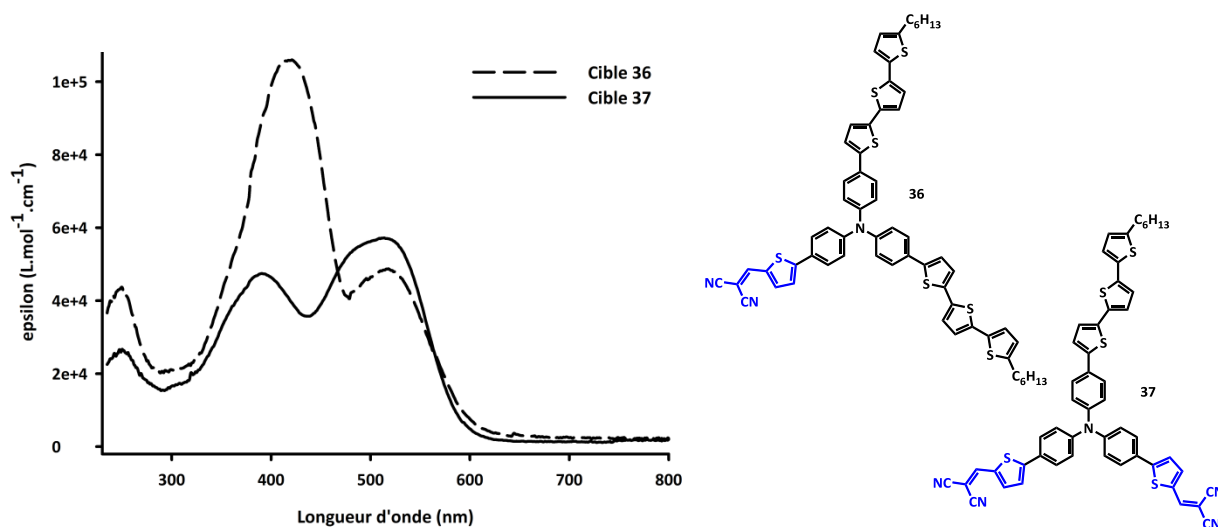


Figure 3.14 : Spectres d'absorption UV-Visible des cibles **36** (En trait pointillé) et **37** (En trait plein).

#### b) Etudes solvatochromes

Afin d'étudier les effets de solvants sur les deux cibles **36** et **37**, des études solvatochromes ont été menées. Les maxima d'absorption des cibles **36**, **37** et **A** dans cinq solvants de polarités différentes sont reportés dans le Tableau 3.10. Si pour les deux systèmes, **36** et **37** (Figure 3.15), le maximum d'absorption de la bande à forte énergie ne semble pas vraiment dépendant de la nature du solvant, celle à faible énergie y est très sensible et présente, par exemple, pour le composé **36** possédant un seul bras accepteur, un décalage de 28 nm lorsque l'on passe de l'acétone au chloroforme. Ce résultat est en accord avec les observations effectuées dans le chapitre précédent qui indiquent que la bande de plus faible énergie présente un fort caractère de transfert de charge. Le même phénomène est observé pour le composé **37** possédant deux bras accepteurs (Figure 3.15).





permis de montrer que chaque bande correspond à la superposition de deux processus différents. Par exemple, la bande de plus faible énergie peut correspondre à des superpositions de bandes à 478 et 527 nm, 470 et 511 nm, 478 et 526 nm dans chacun de ces solvants. Un tel phénomène peut s'expliquer par l'existence d'agrégats en solution.

À ce titre des études en concentration ont été réalisées dans le dichlorométhane sur les deux cibles. L'augmentation de la concentration entraîne un élargissement de chacun des maxima d'absorption.

*c) Sur film*

Les propriétés spectroscopiques des composés **36** et **37** ont été évaluées à l'état solide. Les maxima d'absorption sont rassemblés dans le Tableau 3.11 et comparés aux valeurs obtenues en solution. Les spectres UV-Visible sont présentés en Figure 3.16.

Tableau 3.11 : Maxima d'absorption à l'état solide, <sup>a</sup> dépôts à la tournette de **36** et **37** dans  $\text{CHCl}_3$ , <sup>b</sup> film de **A** dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à 2000 trs par min.

Composés	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	
	Film	Solution
<b>36</b>	432 <sup>a</sup>	421
	542	518
<b>37</b>	404 <sup>a</sup>	391
	520	514
<b>A</b>	377 <sup>b</sup>	370
	539	510

Les composés **36** et **37** ont été déposés sur verre à la tournette à 2000 tours par minutes (RPM) pour le composé **36** et à 9999 RPM pour le composé **37** (Figure 3.16). Les spectres des deux films présentent des légers décalages bathochromes par rapport aux espèces en solution avec des maxima d'absorption à 432 et 542 nm pour **36** et à 404 et 518 nm pour **37**. La gamme spectrale est également fortement élargie par rapport à celle enregistrée en solution avec des seuils d'absorption autour de 700 nm.

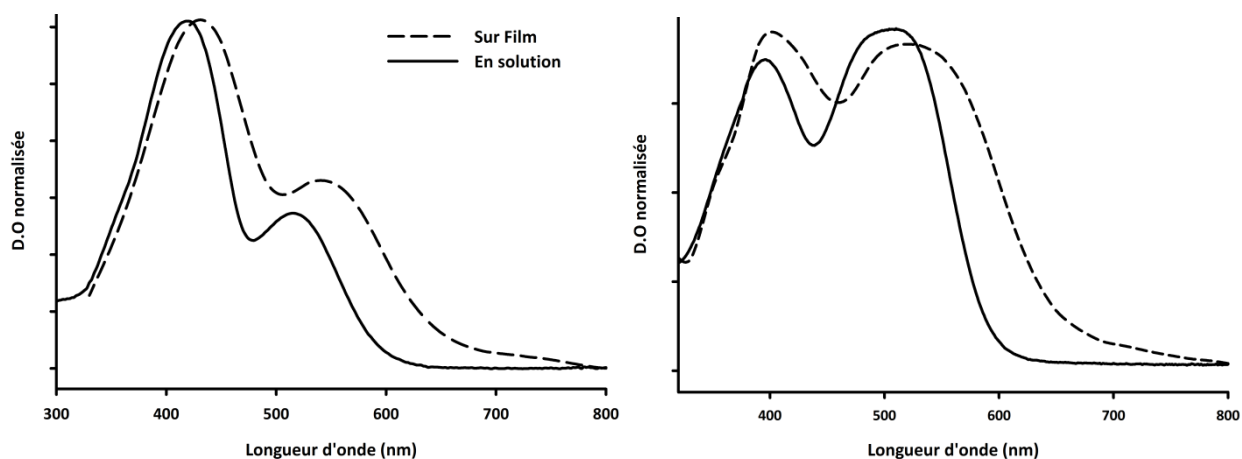


Figure 3.16 : Spectres UV-Visible en solution dans le dichlorométhane et sur film des composés **36** (À gauche) et **37** (À droite).

La stabilité thermique des composés **36** et **37** déposés sur film a été évaluée. Les films ont été chauffés par palier de 10°C jusqu'à 100°C puis par paliers de 20°C jusqu'à 160°C, aucune dégradation n'a été observée en spectroscopie UV-Visible, comme en témoigne les figures ci-dessous. Par souci de clarté, tous les spectres n'ont pas été représentés.

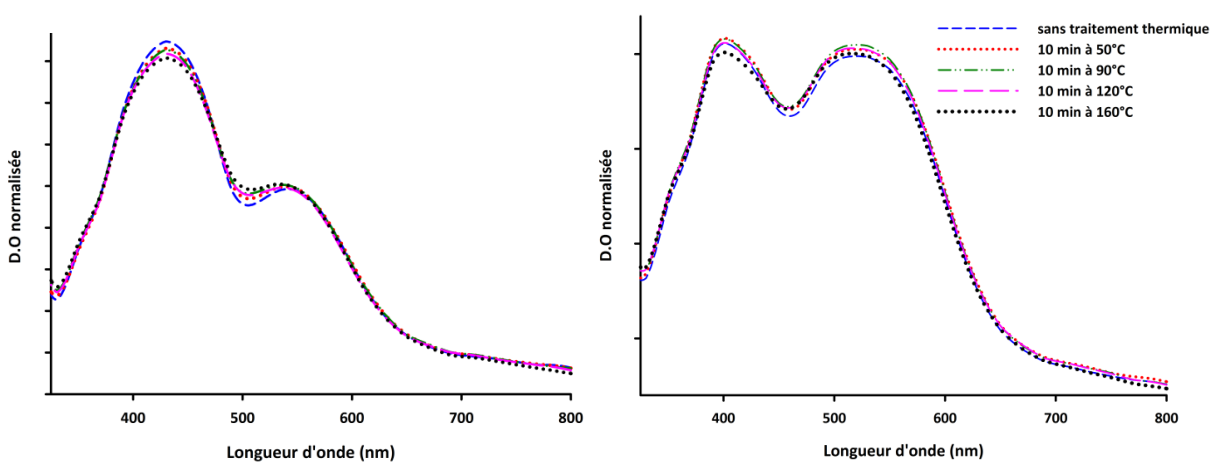
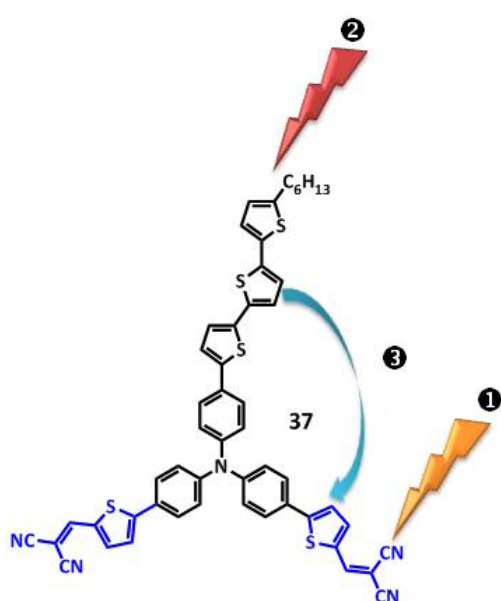


Figure 3.17 : Suivi UV-Visible des traitements thermiques sur film des composés **36** (À gauche) et **37** (À droite).

Les composés **36** et **37** présentent deux bandes d'absorption qui permettent une forte absorbance sur une large gamme du spectre solaire. Les films obtenus avec ces produits s'avèrent thermiquement stables. Ces derniers sont donc des candidats *a priori* intéressants dans l'optique d'une incorporation comme matériaux dans des cellules solaires.

### 3. Spectroscopie de fluorescence

Les composés **36** et **37** possèdent les deux types de systèmes conjugués présents dans les composés **A** et **C**. Ces deux derniers, symétriques, absorbent dans le dichlorométhane respectivement à 429 nm et 369-511 nm et émettent à 500 nm et 636 nm. Leurs rendements quantiques de fluorescence sont respectivement de 22 % et 15 %. De ce fait, les composés **36** et **37** qui présentent deux principales bandes d'absorption autour de 400 et 500 nm sont susceptibles d'émettre comme **A** et **C** ou de subir un transfert d'énergie intramoléculaire décrit en Figure 3.18.



- \* Excitation de la branche absorbant dans la bande de faible énergie et fluorescence de cette dernière. ❶
- \* Excitation du bras absorbant dans la bande de forte énergie et fluorescence de ce dernier. ❷
- \* Excitation dans la bande de forte énergie et fluorescence après transfert de la branche absorbant à faible énergie. ❸
- \* Désexcitation non radiative.

Figure 3.18 : : Modèles de désexcitation possibles pour la cible **37**.

#### a) Généralités sur le transfert d'énergie<sup>210</sup>

Dans certaines conditions, en particulier lorsqu'un composé est constitué de plusieurs chromophores, des transferts d'énergie entre systèmes peuvent être observés ; il arrive qu'après excitation lumineuse de l'unité de plus haute énergie (Donneur D), une émission de fluorescence soit observée après un mécanisme de transfert d'énergie vers un système accepteur A ayant le rôle d'émetteur (Figure 3.19). Le processus général de transfert d'énergie

<sup>210</sup> B. Valeur, Molecular Fluorescence, Principles and Applications, 2002, Wiley VCH, ISBN 3-527-29919-X.

entre une molécule excitée ( $D^*$ ) et une molécule A différente peut s'écrire de la manière suivante :  $D^*+A \rightarrow D+A^*$ .

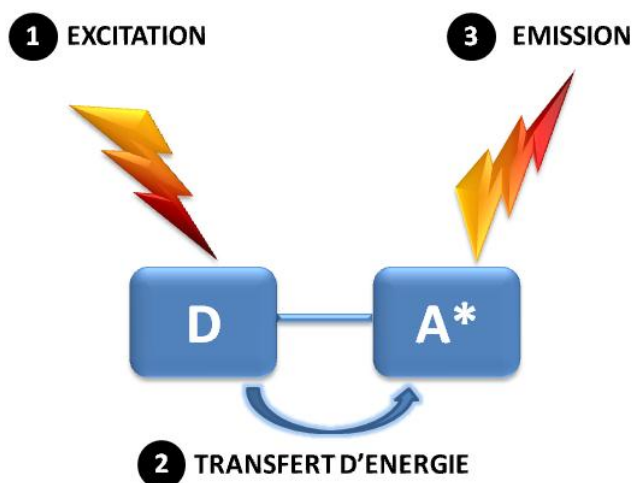


Figure 3.19 : Mécanisme simplifié de transfert d'énergie entre un donneur D servant d'antenne et un accepteur A servant d'émetteur.

Ce processus est possible sous réserve d'un recouvrement partiel entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur. Des transferts d'énergie radiatif et résonant peuvent être distingués.

\* *Transfert d'énergie radiatif*

Le transfert d'énergie radiatif nécessite l'absorption par l'accepteur A d'un photon émis par le donneur D. Le transfert se déroule en deux étapes ; après émission d'un photon par un système donneur D, ce dernier est absorbé par un système accepteur A. Ce transfert d'énergie est relativement simple mais les considérations quantitatives de sa faisabilité sont difficilement identifiables et il nécessite un fort recouvrement entre le spectre d'absorption de l'accepteur et le spectre d'émission du donneur.

\* *Transfert d'énergie non radiatif ou résonant*

Le transfert résonant (Figure 3.20) se produit sans qu'aucun photon ne soit émis par la molécule et requiert, en plus du recouvrement des spectres d'émission du donneur D et d'absorption de l'accepteur A, des interactions D-A. Deux mécanismes d'interaction sont possibles. Initialement reportés par T. H. Förster autour des années 50<sup>211</sup> puis par D. L.

<sup>211</sup> (a) T. Förster, *Ann. Phys.*, **1948**, 2, 55 ; (b) T. H. Förster, *Discuss. Faraday Soc.*, **1959**, 27, 7.

Dexter,<sup>212</sup> les mécanismes de transfert d'énergie de type non radiatif reposent sur deux concepts. Concrètement, après excitation optique du donneur D, celui-ci passe à son état excité D\* (❶); l'énergie de D\* est transférée à l'accepteur A via un processus de transfert d'énergie non radiatif qui peut être modélisé par les théories de Förster et Dexter (❷). Finalement, en se relaxant vers un état d'énergie plus bas, l'accepteur émet un photon (❸) (Figure 3.20).

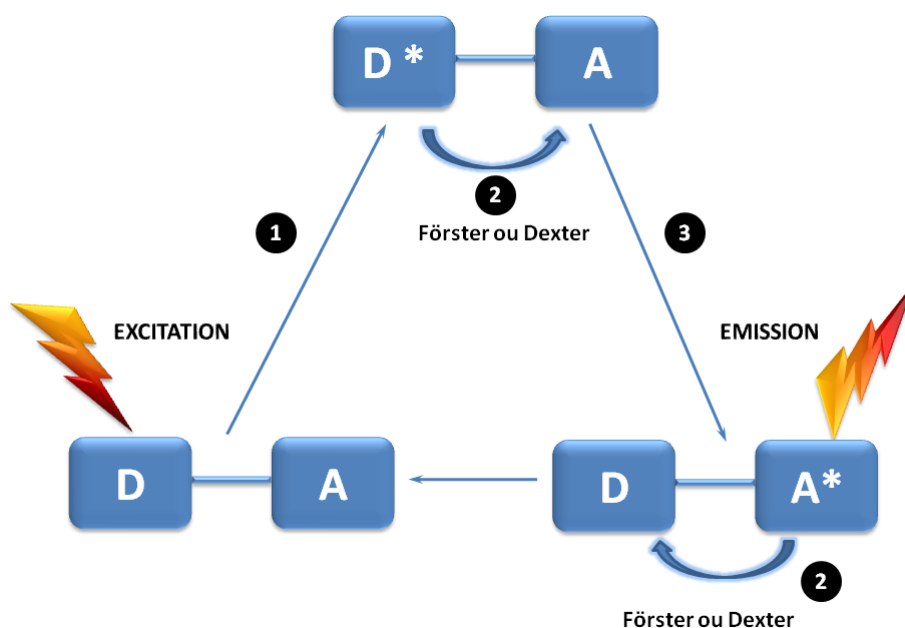


Figure 3.20 : Mécanisme de transfert d'énergie non radiatif (Dexter ou Förster).

#### \* Le mécanisme de Förster

Le mécanisme de Förster fait intervenir des interactions coulombiennes (IC) de type dipôle-dipôle à longue distance (Figure 3.21). Ce mécanisme spatial n'est observé que si le premier niveau excité du donneur est supérieur au premier niveau excité de l'accepteur. Les interactions dipôle-dipôle mises en jeu interviennent entre le donneur et l'accepteur, l'un à l'état excité et l'autre à l'état fondamental. L'entité à l'état excité induit par interaction dipôle-dipôle un transfert d'énergie non radiatif dit de Förster. Après excitation du donneur, la désexcitation de ce dernier génère une interaction dipôle-dipôle ce qui engendre la formation de A\*. On parle de dipôle induit. L'accepteur atteint donc son état excité et une seconde interaction coulombienne intervient cette fois entre le donneur dans son état fondamental et l'accepteur à l'état excité.

<sup>212</sup> D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, **1953**, *21*, 836.

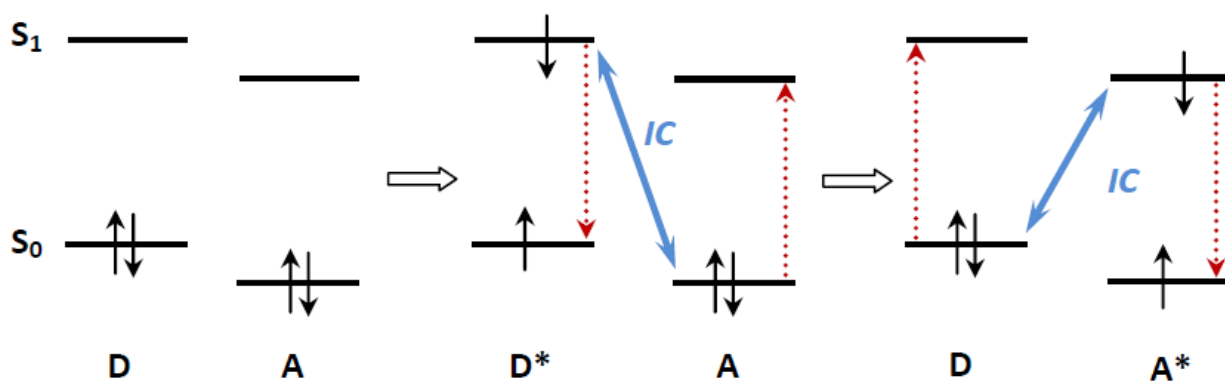


Figure 3.21 : Mécanisme de transfert d'énergie de Förster. En pointillé sont représentées les transitions électroniques induites par des interactions coulombiennes (IC) entre donneur D et accepteur A.

### \* Le mécanisme de Dexter

Le deuxième type de transfert d'énergie non radiatif fait intervenir un recouvrement orbitalaire. Un double échange d'électrons caractérise ce mécanisme (Figure 3.22).

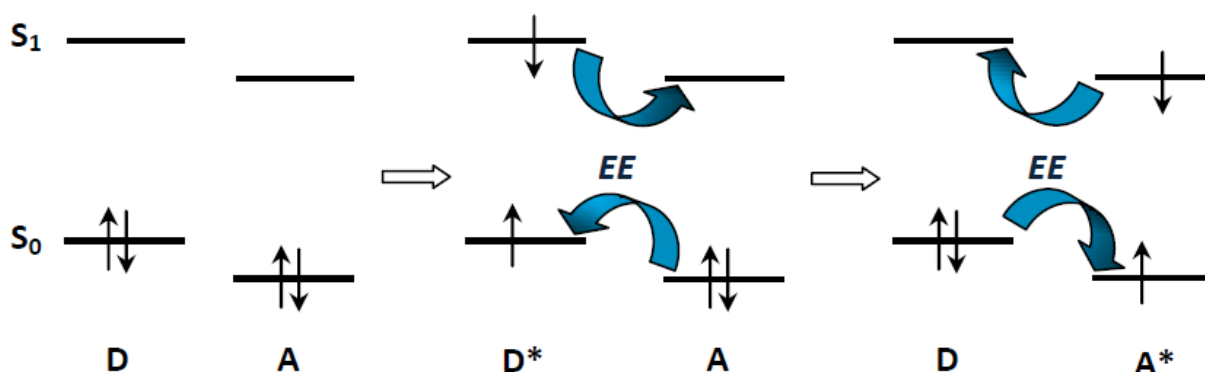


Figure 3.22 : Mécanisme de transfert d'énergie de Dexter. EE = Echange d'électrons entre D et A.

Le recouvrement orbitalaire doit être fort pour que le transfert de Dexter soit favorisé. Les distances entre donneurs et accepteurs doivent être courtes ( $< 10 \text{ \AA}$ ). Le donneur une fois à l'état excité entre en interaction orbitalaire avec l'accepteur si celui-ci est proche du donneur.

Parfois, les deux mécanismes peuvent avoir lieu simultanément. Notons cependant, que le mécanisme de Förster est favorisé lorsque la distance entre donneur et accepteur est grande<sup>213</sup> (jusqu'à  $100 \text{ \AA}$ ) et qu'il nécessite un fort recouvrement spectral entre l'émission du donneur et l'absorption de l'accepteur. Lorsque cette distance est petite, le transfert de Dexter est favorisé puisque des interactions orbitalaires sont mises en jeu. Cependant des études

<sup>213</sup> P. R. Selvin, J. E. Hearst, *Proc. Nat. Acad. Sci., USA*, **1994**, *91*, 10024.

photophysiques doivent être réalisées afin de déterminer quel mécanisme de transfert d'énergie intervient.

*b) Propriétés de fluorescence des cibles dissymétriques 36 et 37*

Les propriétés de fluorescence des composés dissymétriques **36** et **37** ont été étudiées dans le dichlorométhane, le toluène, le tétrachlorure de carbone, le cyclohexane et le 1,4-dioxane et comparées à celles préalablement obtenues dans le dichlorométhane au laboratoire pour les produits symétriques **A** et **C** (Tableau 3.12). Ils ont systématiquement été excités dans leurs deux principales bandes d'absorption.

Tableau 3.12 : Fluorescence des cibles **36** et **37** dans cinq solvants de polarités différentes ;  
Excitation à 410 nm – Référence = pérylène dans le cyclohexane avec  $\Phi = 94\%$  et Excitation à 520 nm – Référence = Rhodamine B dans l'éthanol avec  $\Phi = 70\%$ .

Composés	Dioxane			Cyclohexane			CCl <sub>4</sub>			Toluène			Dichlorométhane		
	$\lambda_{exc}$ (nm)	$\lambda_{em}$ (nm)	$\Phi$ (%)	$\lambda_{exc}$	$\lambda_{em}$	$\Phi$	$\lambda_{exc}$	$\lambda_{em}$	$\Phi$	$\lambda_{exc}$	$\lambda_{em}$	$\Phi$	$\lambda_{exc}$	$\lambda_{em}$	$\Phi$
<b>36</b>	350	481-508 638	6	420	562	34	405	592	25	410	618	7	410	496	1,1
	490	638	3	480		42	500		29	520		17	500	Pas d'émission	0
<b>37</b>	400		2	420		21	405		23	410		9	410		0,1
	490	612	4	480	545	36	510	566	19	520	592	25	490	588	0,1
<b>A</b>		-			-			-		510	559	25	500	636	15
<b>C</b>		-			-			-		-	-	-	410	500	22

Les longueurs d'onde d'émission ainsi que les rendements de fluorescence sont extrêmement sensibles à la nature du solvant. En effet, dans les solvants apolaires comme le cyclohexane ou le tétrachlorure de carbone, on observe une forte fluorescence des deux produits ; elle diminue dans le toluène pour devenir quasi-négligeable dans le dioxane et le dichlorométhane. De même, à l'exception notable du dichlorométhane, la longueur d'onde d'émission et les déplacements de Stokes augmentent avec la polarité du solvant. Ainsi, pour le composé **36** porteur d'un seul groupement dicyanovinyle, l'excitation de la bande d'absorption la moins énergétique conduit à une émission dont la longueur d'onde passe de 562 nm dans le cyclohexane à 638 nm dans le dioxane ce qui correspond à des déplacements de Stokes de 64 nm et 137 nm.

Dans le cas du composé **37**, porteur de deux bras dicyanovinyles, quelque soit la longueur d'onde d'excitation, un seul maximum d'émission variant entre 588 et 612 nm est observé dans chacun des solvants. La fluorescence est très probablement imputable à la désexcitation d'un bras porteur de groupe dicyanovinyle. Lorsque le composé est excité dans la bande correspondant au bras donneur, il y a transfert d'énergie puis émission du bras accepteur (Tableau 3.14).

La fluorescence du composé **36** qui ne présente qu'un seul bras accepteur pour deux bras donneurs est plus complexe (Tableau 3.13). Dans les solvants apolaires ou peu polaires, le comportement est identique à **37** et une bande d'émission est observée entre 562 nm et 618 nm. Par contre, dans les solvants plus polaires comme le dioxane et le dichlorométhane, la situation est différente. Dans le dichlorométhane, l'excitation à 500 nm ne donne pas lieu à la moindre fluorescence, la désexcitation est donc non radiative. Par contre, l'excitation à 410 nm permet l'observation d'un signal de très faible intensité ( $\Phi = 0,1\%$ ) à 496 nm. Le bras donneur fluoresce faiblement. Un comportement intermédiaire entre les deux extrêmes est observé dans le dioxane : un rendement faible mais significatif et surtout la coexistence de plusieurs bandes d'émission lorsque le composé est excité à 350 nm (481-508-638 nm) sont observés. Les deux types de bras co-fluorescent. Il y a transfert d'énergie partiel.

Par ailleurs, des études effectuées sur des solutions du composé **36** de concentrations croissantes (de  $10^{-6}$  à  $10^{-4}$  M) dans le dichlorométhane ont montré une forte dépendance des propriétés de fluorescence de ce produit à la concentration. En effet, l'augmentation de cette dernière conduit graduellement à une extinction de la bande d'émission à 496 nm et à l'apparition d'une bande de très faible intensité à plus faible énergie ( $\approx 600$  nm). Là aussi, l'existence d'agrégats qui permettraient une désexcitation non radiative des composés est fort probable.

Force est de constater que les résultats collectés pour le moment ne sont pas assez complets pour expliquer tout ce qui se passe dans ces molécules et pour identifier la nature des transferts qui s'y déroulent. Des études photophysiques seront nécessaires pour avancer. Notons néanmoins que pour le composé **37** qui présente deux bras accepteurs pour un donneur, le transfert de charge est systématique lorsqu'il y a excitation à forte énergie.



Par contre, pour **36** qui présente la configuration inverse, un seul bras accepteur pour deux donneurs, le transfert existe mais n'est pas systématique.

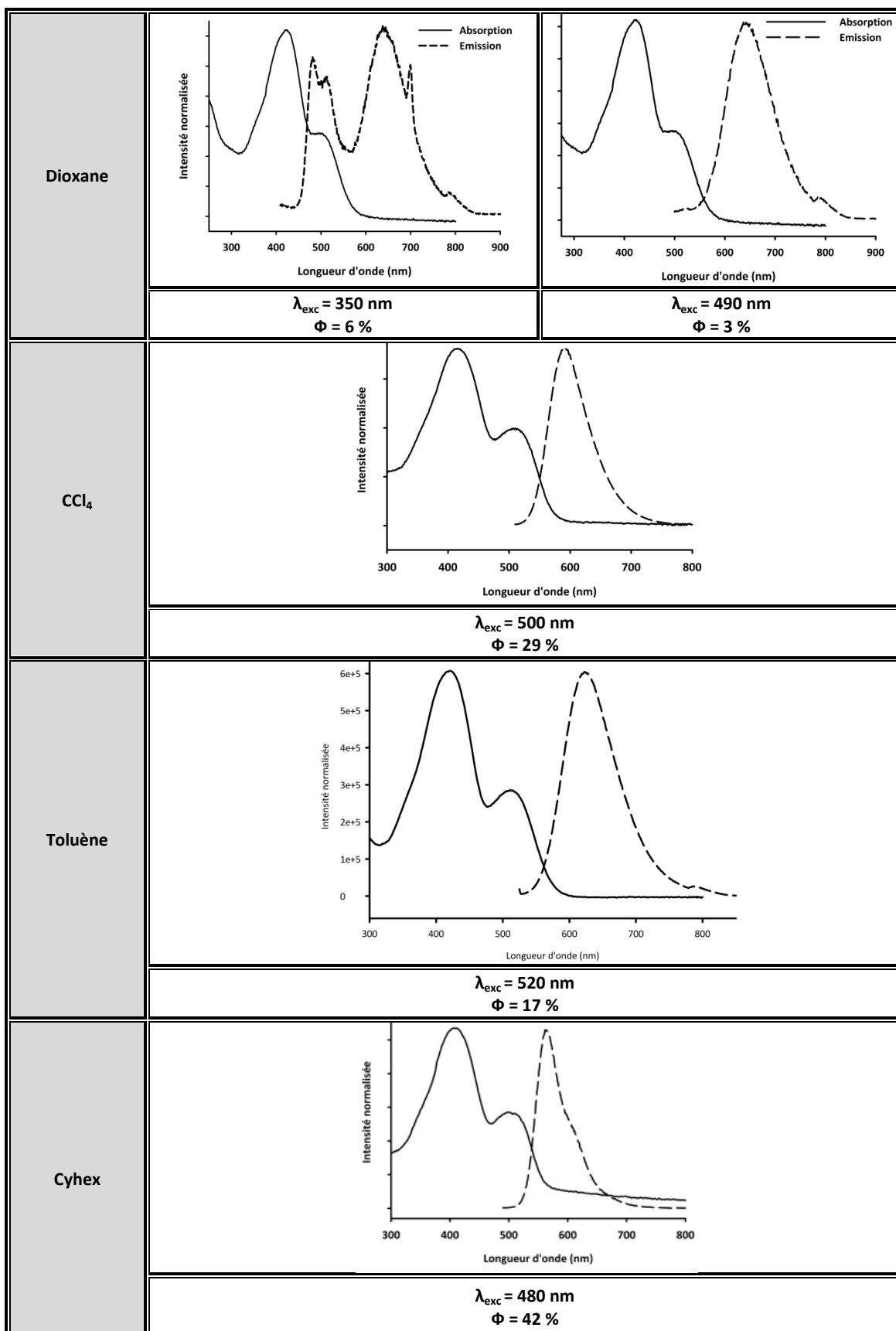


Tableau 3.13 : Spectres d'émission de fluorescence de la cible **36** en fonction des solvants et de la longueur d'onde d'excitation.

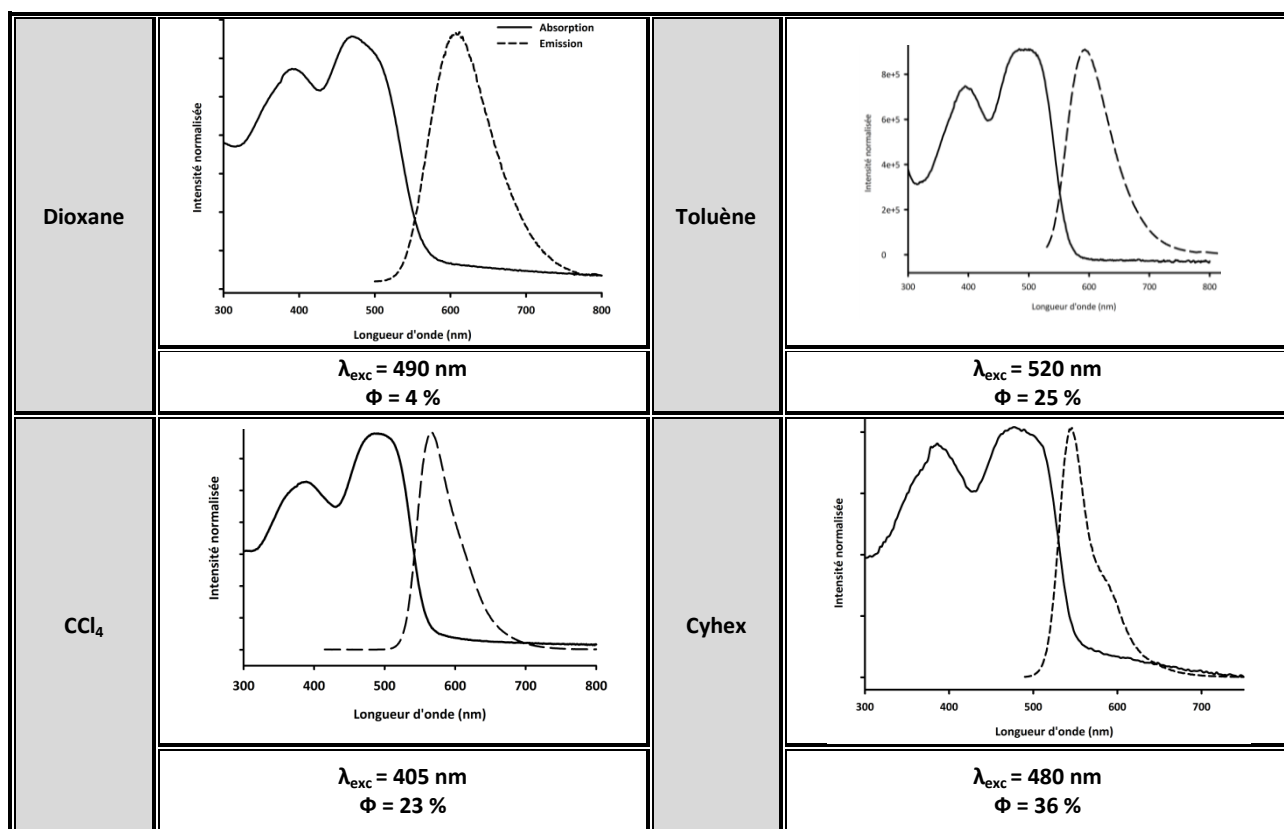


Tableau 3.14 : Spectres d'émission de fluorescence de la cible **37** en fonction des solvants et de la longueur d'onde d'excitation.

Les composés **36** et **37** ont aussi été excités entre 390 et 520 nm par pas de 5 nm. Les résultats correspondants sont compilés à la fin du manuscrit en annexe E.

#### 4. Voltampérométrie cyclique

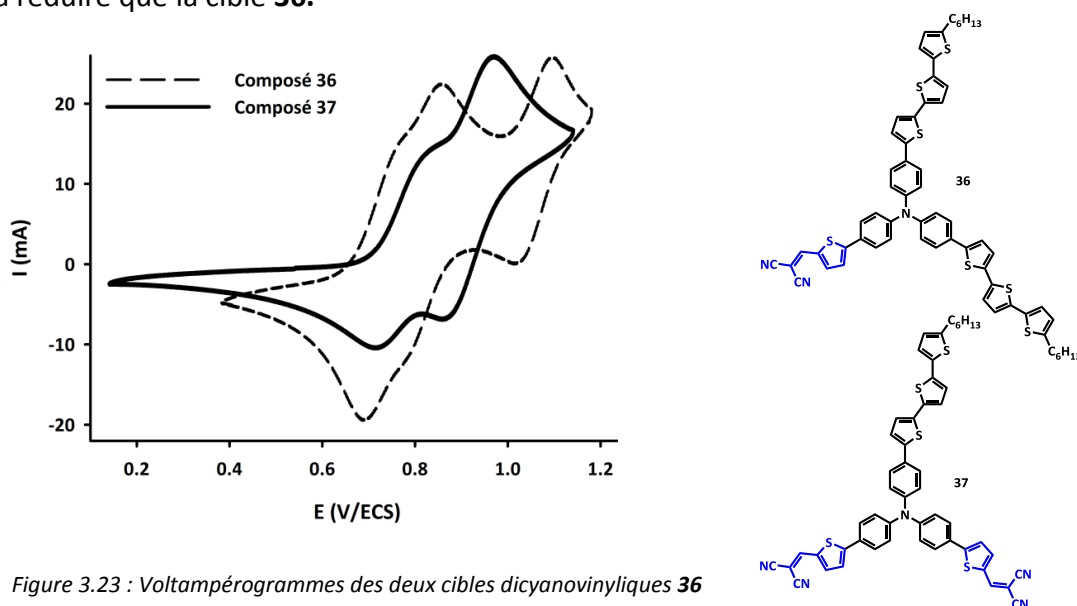
Sont rassemblées dans cette partie les données électrochimiques des cibles dissymétriques **36** et **37** ainsi que celles de leurs intermédiaires formylés **34** et **35** (Tableau 3.15). L'électrolyte support utilisé est l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (TBAPF<sub>6</sub>). Tous les potentiels observés sont rapportés à l'électrode au calomel saturé (ECS) après standardisation par rapport au ferrocène ( $E_{\text{Fec}/\text{Fec}^+} = + 0,405 \text{ V/ECS}$ ). Les voltampérogrammes sont comparés entre eux et à ceux des composés de référence **A** et **C**.

Tableau 3.15 : Données électrochimiques des composés **34-37** et **A, C, 4**. \*Potentiel non réversible-E (V/ECS) TBAPF<sub>6</sub>/DCM 0,1 M,  $\nu = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ .

Composés	$E_{\text{ox}}^1$	$E_{\text{ox}}^2$	$E_{\text{ox}}^3$	$E_{\text{ox}}^4$	$E_{\text{réd}}$
<b>34</b>	0,75	0,85	1,08	-	-
<b>35</b>	0,79	0,95	1,37*	-	-
<b>36</b>	0,76	0,84	1,08	1,70*	-1,16*
<b>37</b>	0,82	0,97	1,40*	-	-1,05*
<b>A</b>	1,04	1,67*	-	-	-1,2*
<b>C</b>	0,51	0,71	-	-	-
<b>4</b>	1,02	1,60*	-	-	-

Tous les composés synthétisés présentent au moins deux processus d'oxydation réversibles ce qui montre la stabilité de leurs formes oxydées. Le nombre d'électrons échangés lors de chaque processus et le potentiel correspondant changent avec la structure de la molécule.

Le renforcement du pouvoir accepteur par introduction de groupes dicyanovinyle explique les potentiels d'oxydation plus élevés de **36** et **37** par rapport aux composés formylés **34** et **35**. Remarquons également que l'introduction progressive de groupes accepteurs sur la molécule (accompagnée de la disparition de bras terthiophène-hexyle donneurs) entraîne une augmentation graduelle du potentiel d'oxydation. Ainsi, les composés **C**, **36**, **37** et **A** qui possèdent respectivement 0, 1, 2 ou 3 groupes dicyanovinyles s'oxydent respectivement à 0,51 ; 0,76 ; 0,82 puis 1,04 V/ECS. Les composés **36**, **37** et **A** porteurs d'une ou de plusieurs fonction(s) dicyanovinyle se réduisent non réversiblement autour de -1V. Le composé **37** porteur de deux fonctions acceptrices qui présente sans doute une LUMO plus basse est plus facile à réduire que la cible **36**.


 Figure 3.23 : Voltampérogrammes des deux cibles dicyanovinylées **36** (En pointillé) et **37** (En trait plein).

Le voltampérogramme du composé **37** porteur de deux groupes accepteurs et d'un bras terthiophène-hexyle présente trois vagues d'oxydation à 0,82 ; 0,97 et 1,40 V/ECS. Seules les deux premières sont réversibles. Après déconvolution, on constate que la première vague correspond à une oxydation mono-électronique alors que la seconde est attribuable à deux échanges d'électrons. Il est alors tentant de localiser le premier processus sur le bras donneur et d'expliquer le second par l'oxydation concomitante des deux bras à terminaison dicyanovinyle.

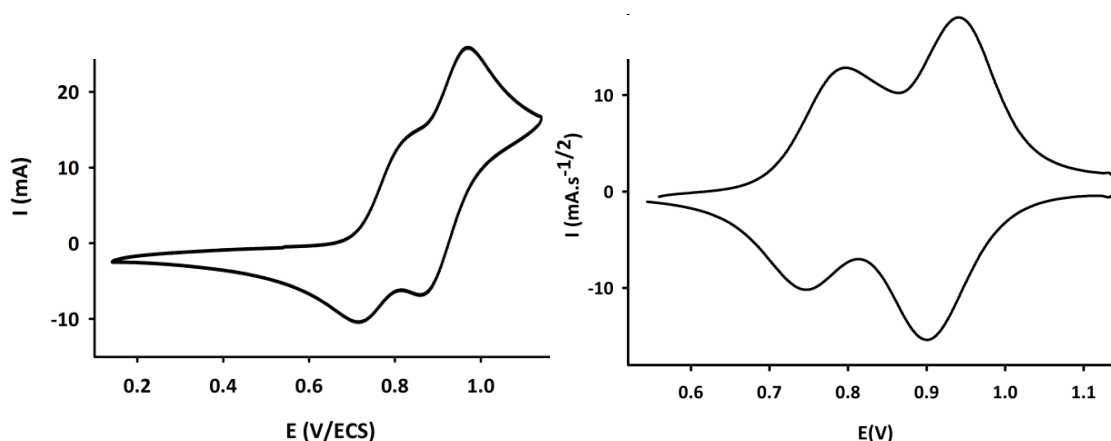


Figure 3.24 : Voltampérogramme de la cible **37** (À gauche) et son voltampérogramme déconvolué (À droite).

Le comportement du composé **36** substitué par deux bras terthiényles et un seul bras accepteur est différent. Lors de l'oxydation, ce composé présente trois vagues réversibles à un électron à respectivement 0,76 ; 0,84 et 1,08 V/ECS. Par analogie avec les observations effectuées ci-dessus, les deux premiers processus très proches peuvent être attribués à l'oxydation des deux bras donneurs et celui à plus haut potentiel, voisin de celui observé pour le composé **37** à 0,97 V/ECS au bras accepteur. Les deux composés **36** et **37** conduisent donc à des tri-cations radicaux stables. Étonnamment, le composé **37** porteur de deux groupes accepteurs possède l'espèce tri-cationique la plus accessible à un potentiel de 0,97 V/ECS contre 1,08 V/ECS pour le système **36**. Ceci s'explique sans doute par la nature de la vague d'oxydation qui conduit au tri-cation. En effet, dans le cas de **36**, c'est un dication qui cède un seul électron pour conduire au tri-cation alors que dans celui de **37**, c'est une espèce mono-cationique (moins chargée) qui passe directement par perte de deux électrons à l'état tri-cationique. L'espèce de départ étant moins chargée et les deux processus apparaissant

indépendants, le processus est plus facile. Enfin, les deux composés présentent un quatrième processus redox non réversible à potentiel plus anodique.

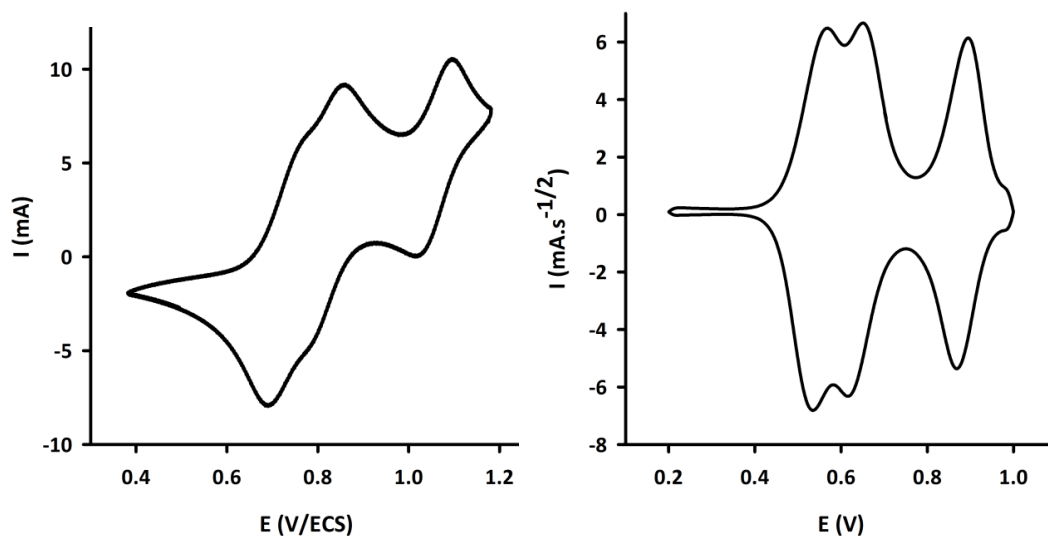


Figure 2.31 : Voltampérogramme de la cible **36** (À gauche) et sa vue déconvoluée (À droite).

Les comportements en oxydation des intermédiaires aldéhydes **34** et **35** (Figure 3.25) sont analogues à ceux des produits **36** et **37** avec des potentiels d'oxydation moins élevés. En effet, le composé **34** porteur d'un bras formylé s'oxyde globalement plus bas que son analogue di-formylé (0,79 ; 0,95 puis 1,37 pour **34** contre 0,75 ; 0,85 et 1,08 pour **35**).

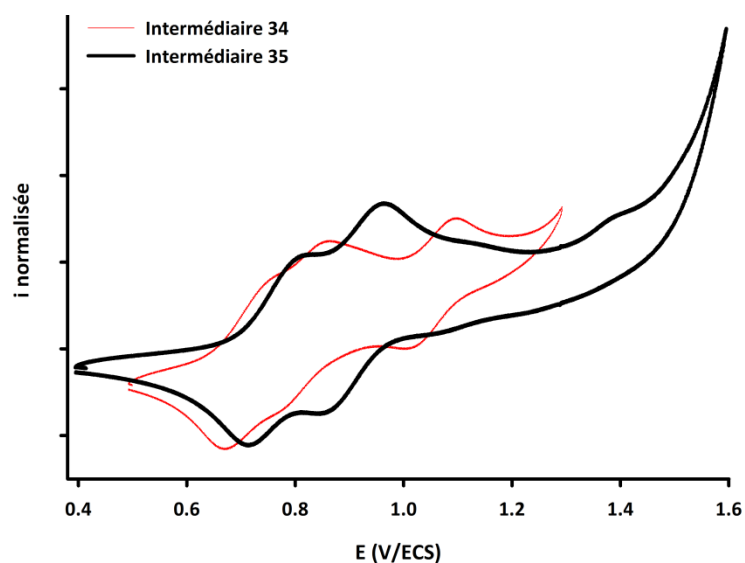


Figure 3.25 : Voltampérogrammes des intermédiaires formylés **34** (En rouge) et **35** (En noir).

## 5. Optimisations géométriques

Les propriétés électroniques des composés **36** et **37** ont été évaluées par calcul *ab initio* sur Gaussian 09 (B3LYP/6-31G(d,p)). Les différents niveaux énergétiques issus de cette optimisation ainsi que les géométries et répartitions des densités électroniques sont regroupés ci-après. Comme souligné dans les parties précédentes, pour les deux composés, les trois liaisons entre l'azote central et les noyaux aromatiques sont coplanaires mais les gênes stériques entre groupes phényles donnent à la molécule un aspect "hélicoïdal" (Figure 3.26). Les interactions stériques entre thiophènes et phényles induisent de petits angles de torsion de l'ordre de 16-18° entre les cycles. Les unités terthiophène comme les thiophènes substitués par le groupe dicyanovinyle sont ensuite plans. L'étude des longueurs de liaison laisse apparaître que dans les deux molécules, le bras accepteur sur lequel la LUMO est localisée a un caractère quinodiméthane marqué. (Annexe F).

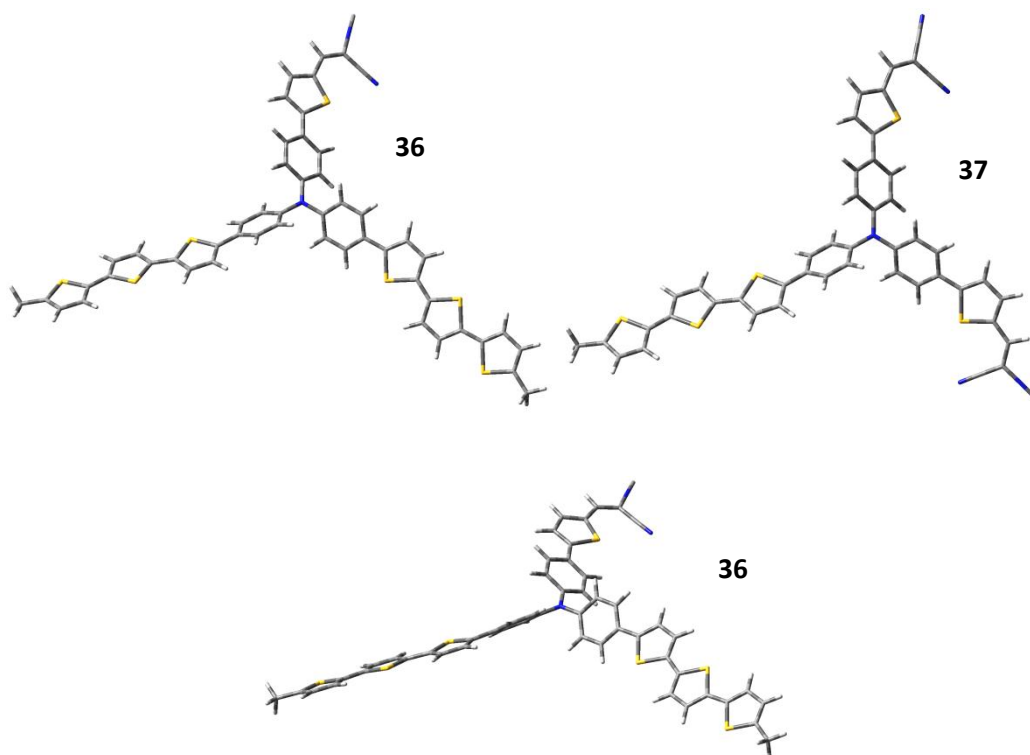


Figure 3.26 : Structure 3D de la cible **36** (En haut, À gauche) et de son analogue **37** (En haut, À droite)-Représentation dans le plan d'un des bras donneur de **36**.

Les niveaux électroniques des composés **37** et **36** sont reportés sur la Figure 3.27 et la Figure 3.28. Les niveaux occupés HOMO et HOMO-1 de **37** sont proches respectivement à -5,19 et -5,63 eV. De même, les niveaux LUMO et LUMO+1 sont à -3,09 et -2,87 eV. Le gap théorique

est de l'ordre de 2,10 eV. L'orbitale moléculaire HOMO est largement localisée sur l'unique bras amino-phénylterthiophène donneur, alors que les densités électroniques des niveaux inoccupés LUMO et LUMO+1 sont situées à chaque fois sur l'un des bras accepteurs.

Bien que sans calculs TD-DFT on ne puisse de manière certaine identifier les transitions observées en spectroscopie, nous pouvons supposer que la transition HOMO→LUMO présente *a priori* un fort caractère de transfert de charge. L'orbitale HOMO-1 dont l'énergie est assez proche de la HOMO présente un aspect très différent de cette dernière puisque la densité électronique est délocalisée sur l'ensemble de la molécule. Notons qu'alors une transition HOMO-1→LUMO ou encore HOMO-1→LUMO+1 pourrait également présenter un caractère de transfert de charge. Des calculs TD-DFT sont à prévoir afin d'éclaircir ce point.

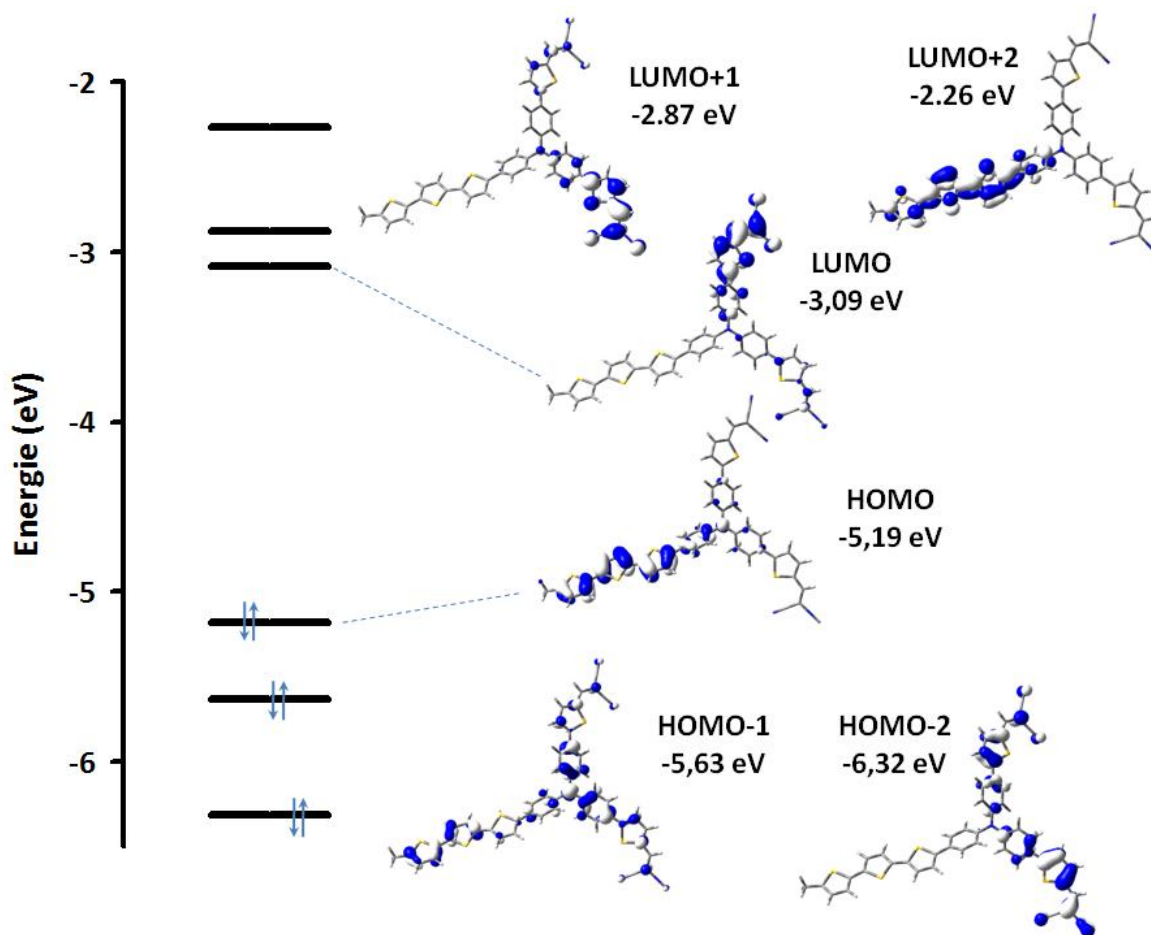


Figure 3.27 : Diagramme orbitalaire de la cible 37.

La répartition électronique au sein du composé **36** est très analogue à celle de **37**. En effet, l'orbitale HOMO de **36** est principalement localisée sur les bras amino-phénylterthiophène

et la HOMO-1 est circonscrite aux deux bras terthiophènes. La LUMO quant à elle est localisée sur le bras accepteur dicyanovinyle. La LUMO+1 présente un caractère très quinodiméthanique et est localisée sur la même partie de la molécule que la HOMO-1. Là encore, il est tentant d'attribuer la bande de faible énergie observée en spectroscopie UV-Visible à une bande de transfert de charge.

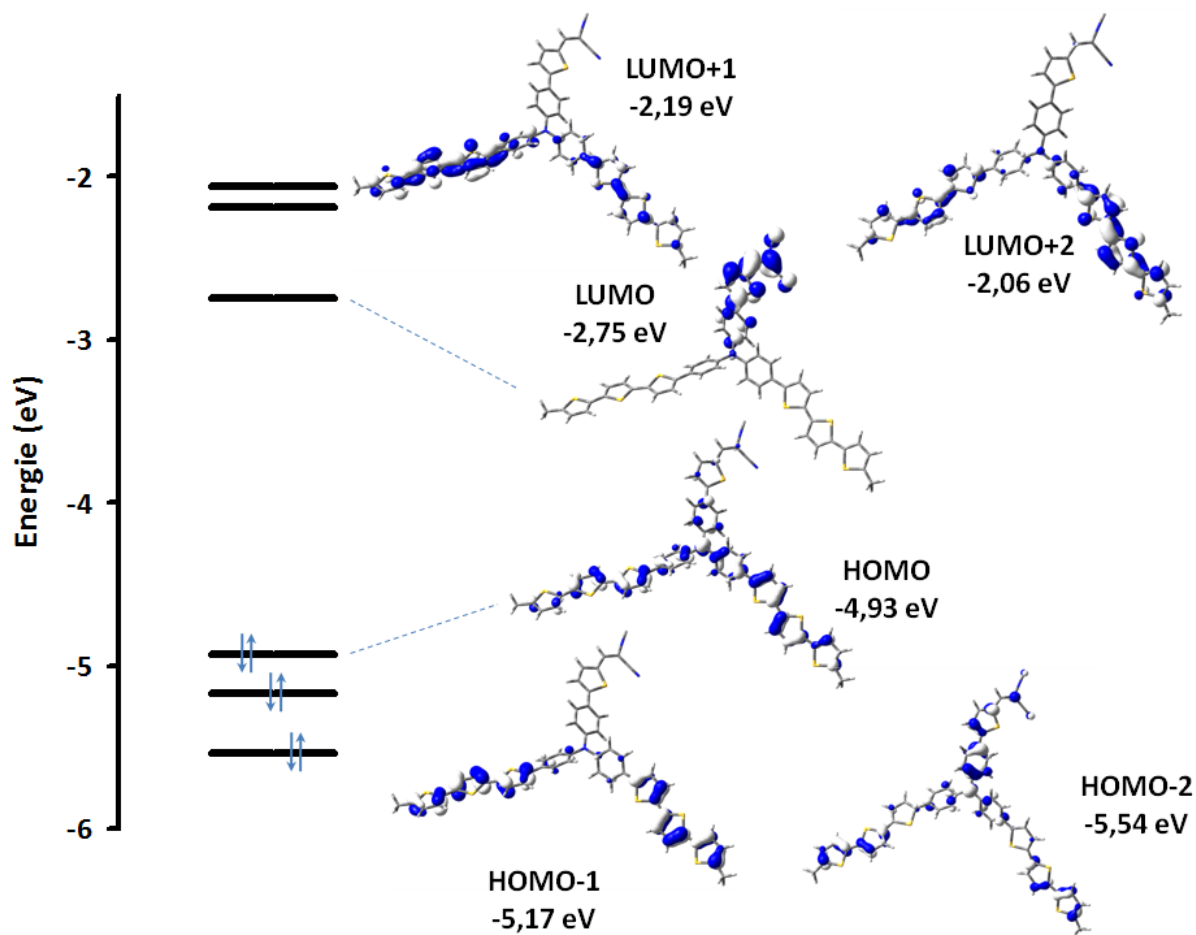


Figure 3.28 : Diagramme orbitalaire de la cible **36**.

Les niveaux HOMO et LUMO sont également ici non dégénérés à respectivement  $-4,93$  eV et  $-2,75$  eV (Tableau 3.16). Notons que logiquement le composé **36** qui présente deux groupements donneurs pour un seul bras accepteur est globalement un meilleur donneur et un moins bon accepteur que le composé **37**. Le gap de cette molécule est de  $2,18$  eV, très proche de celui **37** ( $2,10$  eV). Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par voltampérométrie cyclique puisque le composé **36** présente un potentiel d'oxydation réversible à  $0,76$  V/ECS contre  $0,82$  V/ECS pour **38**.



Tableau 3.16 : Niveaux HOMO, LUMO et gap théorique et mesuré des cibles 36 et 37.

Composés	HOMO-1 (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	LUMO+1 (eV)	Gap théo (eV)
36	-5,17	-4,93	-2,75	-2,19	2,18
37	-5,63	-5,19	-3,09	-2,87	2,10

### C. Evaluation des propriétés thermiques par ATG/DSC

Les stabilités thermiques des composés **A**, **22**, **28**, **36** et **37** ont été évaluées par analyse thermogravimétrique (ATG) et par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Ces données sont importantes pour la réalisation de composants électroniques, surtout lorsque la couche active est évaporée. En effet, l'étude ATG/DSC doit montrer une différence notable entre le point de fusion ( $T_f$ ) obtenu grâce à la DSC et le point de décomposition du produit ( $T_d$ ) déterminé lorsque 5 % de perte de masse est observée.

Tableau 3.17 : Données thermiques des cibles finales **22**, **28**, **36** et **37** et de la référence **A**. \* $T_f$  : température de fusion (deux rampes d'enregistrement à 10°C/min. jusqu'à 400°C) \*\* $T_d$  : température de décomposition (10°C/min. jusqu'à 800°C).

Composés	$T_d$ (°C) **	$T_f$ (°C) *
<b>A</b>	325	200
<b>22</b>	201	181
<b>28</b>	357	259
<b>36</b>	384	100
<b>37</b>	188	124

La température de fusion est donnée par le thermogramme de calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Au premier cycle de montée en température, les thermogrammes des quatre composés présentent des pics endothermiques (respectivement à 181, 259, 100 et 124 °C pour **22**, **28**, **36** et **37**) correspondant à une fusion. Les températures de décomposition de chacune des cibles sont très supérieures à leurs températures de fusion ce qui indique que ces molécules sont stables thermiquement.

## D. Dispositifs électroniques

À l'issue des études spectroscopiques, voltampérométriques et thermiques, les quatre cibles synthétisées (**22**, **28**, **36** et **37**) semblent être de bons candidats pour une incorporation comme semi-conducteurs donneurs dans des cellules solaires. En effet, elles absorbent, comme vu précédemment sur une large gamme spectrale, présentent des potentiels d'oxydation assez élevés ( $\approx 0,8$  V/ECS) et fluorescent convenablement (Figure 3.29). Elles ont été testées dans des cellules bicouches et en réseaux interpénétrés de  $0,29 \text{ cm}^2$  en face du fullerène ou du  $\text{PC}_{61}\text{BM}$ .

Les nombreux essais de fabrication de cellules bicouches ou en réseaux interpénétrés à partir des cibles symétriques **22** et **28** n'ont pas permis la fabrication de cellules photovoltaïques efficaces. Les mesures ont conduit à des caractéristiques en forme de S. Bien que les valeurs de  $V_{\text{OC}}$  soient convenables, le courant de court-circuit ( $J_{\text{SC}}$ ) et le facteur de forme (FF) demeurent très peu élevés pour permettre un rendement global supérieur à 0,2 %.

Nos efforts se sont alors tournés vers la conception de dispositif à base des cibles dissymétriques **36** et **37**.

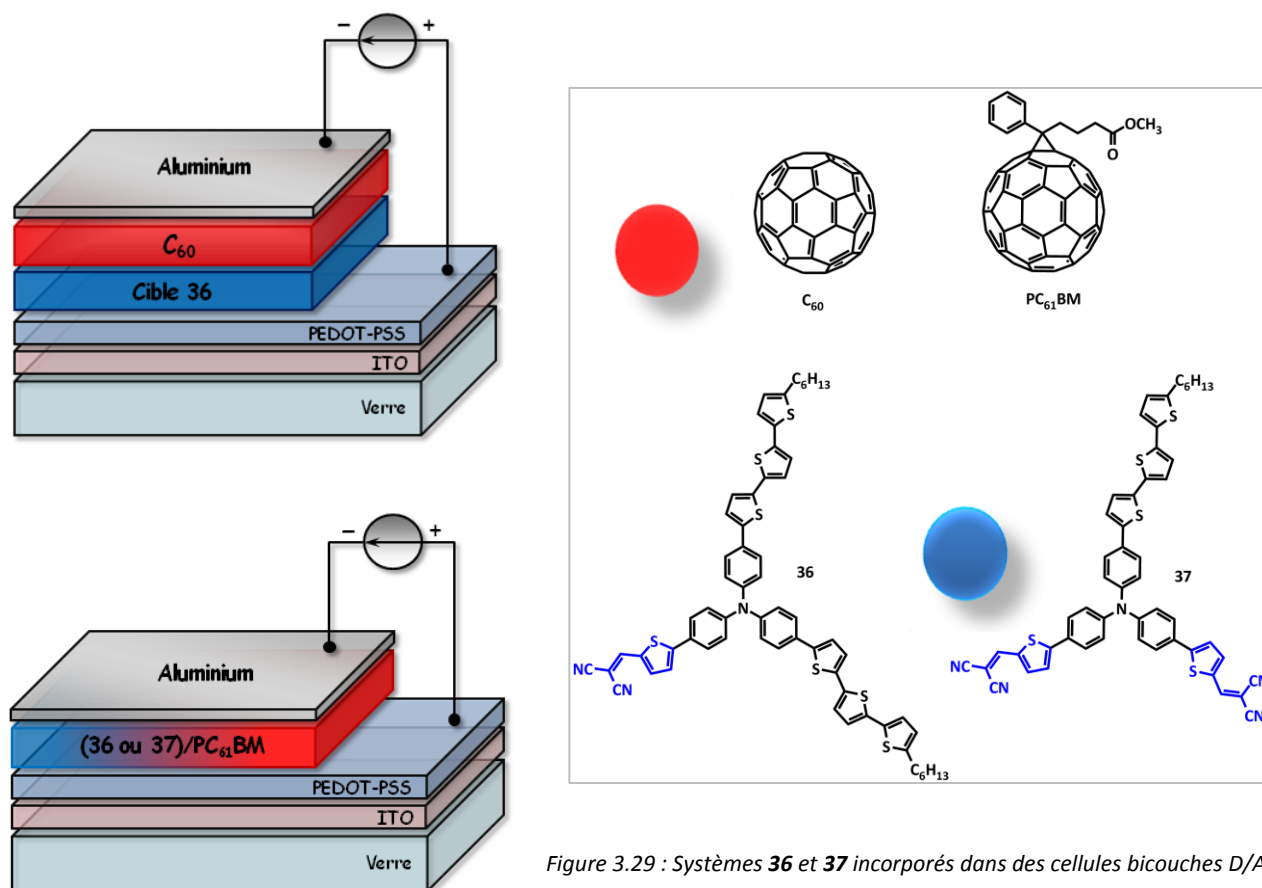


Figure 3.29 : Systèmes **36** et **37** incorporés dans des cellules bicouches D/A (En haut, à gauche) et en réseaux interpénétrés (En bas, à gauche).

Dans un premier temps, des composants bicouches, plus faciles à concevoir et surtout moins sensibles aux problèmes d'interfaces, de miscibilité et de recombinaison des excitons/charges, ont été préparés à partir de la cible **36** (dépôt à la tournette) et de fullerène (sublimé sous vide) (Tableau 3.18). La combinaison d'un facteur de forme de 42 %, d'une tension en circuit ouvert  $V_{OC}$  de 0,705 V et d'une densité de courant  $J_{SC}$  d'environ  $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  conduit à un rendement global acceptable de 0,36 %. Ce résultat positif ayant permis de vérifier que la cible **36** était incorporable comme matériau donneur dans des cellules solaires, des prototypes de cellules en réseau interpénétrés ont été fabriqués dans diverses conditions (vitesse de dépôt, ratio D/A). Tous les composants fabriqués possèdent des électrodes ITO/PEDOT-PSS et aluminium identiques. Les mélanges D/A ont tous été effectués dans le chloroforme et les solutions présentaient des concentrations de 10 à  $15 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ .

Plusieurs séries de cellules en réseaux interpénétrés incorporant le composé **36** en tant que donneur (D) et le PC<sub>61</sub>BM (1-(3-méthoxycarbonyl)-propyl-1-1-phényl-(6-6)C<sub>61</sub>) en tant qu'accepteur (A) ont été fabriquées. Les proportions D/A utilisées dans chaque cas varient en 1/1, 1/2 ou 1/3 (ratio en masse). Dans chaque série, plusieurs vitesses de dépôt (de 800 à 9999 tours par minutes (RPM)) ont été testées afin d'obtenir des films d'épaisseurs et de qualités variables. Les résultats obtenus, très reproductibles, sont résumés dans les tableaux en annexe D alors que les résultats des cellules les plus performantes sont rassemblées dans le Tableau 3.18. Toutes les séries de mesures ont été effectuées pour une puissance de l'ordre de  $95 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  (AM 1,5).

Tableau 3.18 : Conditions de fabrication et caractéristiques électriques des dispositifs réalisés à partir des cibles **36** et **37**,  
 $A = PC_{61}BM$  pour les BHJ-SC et  $C_{60}$  pour les BL-SC déposées à la tournette dans le chloroforme.

Donneur	Type de cellule	Ratio D/A (masse)	Vitesse dépôt (RPM)	P ( $mW.cm^{-2}$ )	$\eta$ (%)	$V_{OC}$ (V)	$J_{SC}$ ( $mA.cm^{-2}$ )	FF (%)	EQE		
									$\lambda$ (nm)	$EQE_{max}$ (%)	Gamme spectrale (nm)
<b>36</b>	BL-SC	-	5000	85	0,36	0,705	1,01	42	404 495	7	340 à 570
	BHJ-SC	1/1	5000	93	1,47	0,888	3,94	38,8	504 421	20 21,2	360 à 630
		1/2	9999	97	1,8	0,848	5,3	38,8	492	25	360 à 640
		1/3	800	93	1,73	0,969	4,86	34,3	532 420	17,5 33	360 à 600
<b>37</b>	BHJ-SC	1/2	9999	95	2,02	1,07	5,83	30,7	384 522	31	340 à 620

Les cellules en réseaux interpénétrés fabriquées à partir de **36** présentent toutes des valeurs de  $V_{OC}$  ( $\approx 0,9$  V) et de  $J_{SC}$  ( $\approx 4,7$   $mA.cm^{-2}$ ) supérieures à celles enregistrées avec les cellules bicouches. L'augmentation notable des densités de courant  $J_{SC}$  s'explique par les interfaces plus nombreuses qui existent entre les domaines D/A. Inversement, les problèmes de recombinaison et d'interface souvent rencontrés dans ce type de cellules expliquent, sans doute, la légère diminution du facteur de forme FF ( $\approx 37$  %) dans ces composants.

Tous les composants réalisés à partir de **36**, quelque soit la proportion D/A, ont permis d'obtenir des dispositifs photovoltaïques présentant un rendement global de conversion supérieur à 1,4 %. Dans beaucoup de composants à base de petites molécules, les rendements photovoltaïques sont très sensibles aux quantités relatives de donneur et d'accepteur et une grande proportion de  $PC_{61}BM$  est souvent requise pour obtenir une évacuation efficace des charges vers les électrodes. Dans le cas des composants obtenus à partir de **36**, la densité de courant  $J_{SC}$  est peu sensible à la proportion du mélange et est optimale pour un mélange 1/2 ( $5,3$   $mA.cm^{-2}$ ). De même, les  $V_{OC}$  et FF restent assez stables et oscillent respectivement autour de 0,9 V et de 36 %. De ce fait, tous les composants obtenus présentent des rendements de conversion entre 1,47 % et 1,80 %.

Ce peu de sensibilité des différents facteurs caractérisant une cellule solaire aux proportions des substituants D/A associé à des facteurs de forme assez élevés pour des systèmes à base de TPA à transfert de charge (Tableaux du chapitre 1) permet de supposer que l'évacuation des charges générées au sein du matériau donneur est relativement aisée. Cette hypothèse mérite d'être vérifiée par des mesures de mobilité.

Les conditions ayant permis l'obtention des meilleurs rendements de conversion avec **36** ont été appliquées au composé **37** qui présente deux bras accepteurs pour un bras terthiophène-hexyle. Logiquement, ce second composant incorporant **37**, plus difficile à oxyder que **36** (0,82 contre 0,76 V/ECS) présente une  $V_{OC}$  supérieure (1,07 V). De manière intéressante, la diminution du facteur de forme FF (31 %), par rapport à ceux observés avec les composants préparés à base de **36** pourrait s'expliquer par une diminution de la mobilité des trous en raison de la moindre proportion en bras terthiophènes dans les molécules. Notons que les cellules fabriquées avec un ratio 1/2 de **37**/PC<sub>61</sub>BM présentent un rendement de conversion de 2,02 %. Ce très bon rendement est induit par les hautes valeurs de  $V_{OC}$  (1,07 V) et de  $J_{SC}$  et (5,83 mA.cm<sup>-2</sup>) fournies par le dispositif. Aucune optimisation n'ayant été effectuée à partir de ce composant, on peut espérer d'autres améliorations.

Le Tableau 3.19 ainsi que le Tableau 3.20 présentent les caractéristiques densité de courant-tension (J-V) des différentes cellules fabriquées et leurs spectres d'action sous irradiation monochromatique (AM 1,5). Ces derniers permettent de représenter la variation d'efficacité quantique externe (EQE) des cellules, c'est-à-dire le rapport entre le nombre de porteurs de charge générés et le nombre de photons incidents en fonction de la longueur d'onde absorbée.

$$EQE (\%) = \frac{\text{nombre d'électrons générés}}{\text{nombre de photons incidents}}$$

Sur les spectres d'action sont aussi reportés les spectres d'absorption UV-Visible effectués sur les cellules fabriquées. Les spectres d'absorption UV-Visible des mélanges déposés présentent tous deux bandes principales, celle à faible énergie correspond à la bande de transfert de charge du matériau donneur et celle à forte énergie, à la superposition de l'autre bande du matériau donneur et de celle du PC<sub>61</sub>BM. De ce fait, les intensités relatives des deux bandes d'absorption varient en fonction des proportions de donneur D et d'accepteur A dans le

dispositif et de la nature des substituants portés par le donneur. De manière logique, pour les deux produits, les maxima d'efficacité quantique se situent au niveau des maxima d'absorption UV-Visible des matériaux donneurs incorporés.

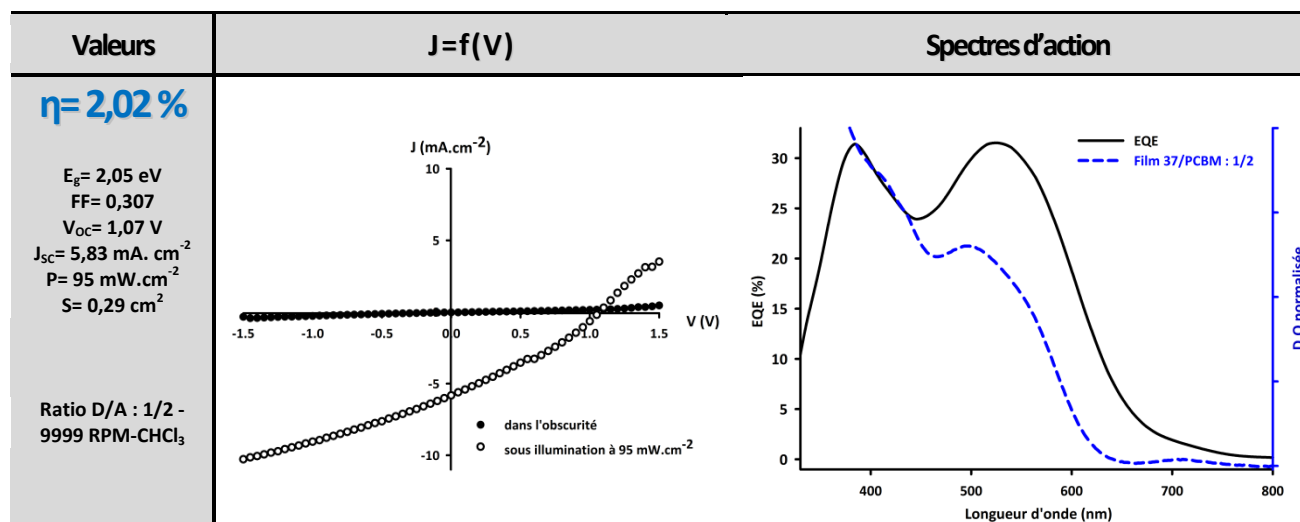
Dans le cas des composants réalisés avec la cible **37**, le spectre d'action présente un large plateau entre 340 et 620 nm avec deux maxima à 384 et 522 nm qui atteignent les 31 % d'EQE. Une bonne corrélation est observée entre spectroscopie UV-visible et spectre d'action.

Si la même corrélation est observée pour la cellule fabriquée à partir de **36** et de PC<sub>61</sub>BM en proportions 1/3, les deux autres cellules présentent des EQE assez différentes (en intensités) des spectres UV-Visible. La bande de transfert de charge semble en effet participer de manière très importante au photo-courant et dans le cas de la cellule en ratio D/A : 1/2, elle est même prédominante avec un maximum d'EQE à 25 %.

Tableau 3.19 : Caractéristiques photovoltaïques  $J = f(V)$  des meilleures cellules des diverses séries de mesures effectuées avec le système **36** (À gauche) ; Spectres d'action EQE = efficacité quantique externe (À droite). ( $P$  = Puissance,  $E_g$  = gap,  $FF$  = facteur de forme,  $V_{OC}$  = Tension en circuit ouvert,  $J_{SC}$  = Courant de court-circuit,  $S$  = Surface de la cellule).

Valeurs	$J = f(V)$	Spectres d'action
<p><b><math>\eta = 0,36\%</math></b></p> <p><math>E_g = 2,09</math> eV  <math>FF = 0,42</math>  <math>V_{OC} = 0,705</math> V  <math>J_{SC} = 1,01</math> mA.cm<sup>-2</sup>  <math>P = 85</math> mW.cm<sup>-2</sup>  <math>S = 0,29</math> cm<sup>2</sup></p> <p>Bicouche                      5000 RPM-5                      mg.mL<sup>-1</sup> de CHCl<sub>3</sub></p>	<p>● dans l'obscurité ○ sous illumination à 85 mW.cm<sup>-2</sup></p>	<p>— EQE - - - Film Cellule 36/C60</p>
<p><b><math>\eta = 1,47\%</math></b></p> <p><math>FF = 0,388</math>  <math>V_{OC} = 0,888</math> V  <math>J_{SC} = 3,94</math> mA.cm<sup>-2</sup>  <math>P = 92</math> mW.cm<sup>-2</sup></p> <p>Ratio D/A : 1/1 -                      5000 RPM-CHCl<sub>3</sub></p>	<p>○ sous illumination à 92 mW.cm<sup>-2</sup> ● dans l'obscurité</p>	<p>— EQE - - - Film Cellule 36/PC61BM : 1/1</p>
<p><b><math>\eta = 1,73\%</math></b></p> <p><math>FF = 0,343</math>  <math>V_{OC} = 0,969</math> V  <math>J_{SC} = 4,86</math> mA.cm<sup>-2</sup>  <math>P = 93</math> mW.cm<sup>-2</sup></p> <p>Ratio D/A : 1/3 -                      800 RPM-CHCl<sub>3</sub></p>	<p>○ sous illumination à 93 mW.cm<sup>-2</sup> ● dans l'obscurité</p>	<p>— EQE - - - Film Cellule 36/PC61BM : 1/3</p>
<p><b><math>\eta = 1,8\%</math></b></p> <p><math>FF = 0,388</math>  <math>V_{OC} = 0,848</math> V  <math>J_{SC} = 5,3</math> mA.cm<sup>-2</sup>  <math>P = 97</math> mW.cm<sup>-2</sup></p> <p>Ratio D/A : 1/2 -                      9999 RPM-CHCl<sub>3</sub></p>	<p>○ sous illumination à 97 mW.cm<sup>-2</sup> ● dans l'obscurité</p>	<p>— EQE - - - Film Cellule 36/PC61BM : 1/2</p>

Tableau 3.20 : Caractéristiques photovoltaïques  $J = f(V)$  des meilleures cellules des diverses séries de mesures effectuées avec le système **37** (À gauche); Spectres d'action EQE = efficacité quantique externe (À droite).



Les composés dissymétriques **36** et **37** présentent des spectres d'absorption UV-Visible très larges qui leur permettent d'être photo-actifs de 300 nm jusqu'à près de 650 nm, la présence d'entités terthiophènes dans ces molécules permet une bonne évacuation des trous photo-générés et donc, dans les composants, une densité de charge raisonnable. Enfin, les potentiels d'oxydation assez élevés des composés permettent l'obtention de tensions en circuit ouvert qui atteignent 1 V. Les rendements de 2 % observés pour le composé **37** et surtout l'homogénéité des résultats obtenus pour les deux produits laissent espérer des progrès rapides.

Les recuits effectués avant ou après dépôt de l'électrode d'aluminium ainsi que l'ajout d'une interface LiF entre cette électrode et le matériau n'ont pas permis d'observer d'amélioration des rendements.

Le rendement de conversion pourrait probablement être augmentés grâce à l'amélioration du transport de charge dans la cellule. Pour l'instant, les dépôts ont été effectués avec du chloroforme et il est bien connu que la nature du solvant peut avoir une incidence très importante sur les capacités de la cellule.



## **Bilan**

La mise au point d'une méthodologie de synthèse adéquate a permis d'obtenir des dérivés dissymétriques de la triphénylamine possédant des propriétés complémentaires. Les études électrochimiques et spectroscopiques des composés obtenus ont permis de montrer qu'en plus d'absorber la lumière solaire sur une large gamme spectrale, ils forment des espèces oxydées stables à des potentiels assez élevés, ce qui est important pour concevoir des cellules solaires présentant des tensions de circuit ouvert ( $V_{OC}$ ) raisonnables. De plus, ces composés sont stables thermiquement. Leur incorporation dans des premiers prototypes de cellules en réseaux interpénétrés a permis d'atteindre des rendements très reproductibles variant entre 1,5 % et 2 %. D'autres séries de mesure avec du PC<sub>71</sub>BM sont envisagées afin d'améliorer les rendements de conversion. Par ailleurs, les études spectroscopiques ont montré que ces composés qui présentent deux bandes d'absorption absorbent une grande partie de la lumière visible et que les molécules interagissent fortement avec un mécanisme de transfert d'énergie. Des études postérieures de fluorescence en temps de vie sont à mener pour s'assurer du type de mécanisme de transfert de charge.

## **Conclusion**

Dans ce chapitre trois, les synthèses ainsi que les études spectroscopiques, électrochimiques et géométriques de composés à cœur triphénylamine fortement polarisables ont été reportées. Si les niveaux énergétiques des cibles synthétisées semblent parfaitement adaptés pour une incorporation dans des cellules solaires, aucun des nombreux composants fabriqués n'a présenté de caractéristiques satisfaisantes.

Les travaux présentés dans la seconde partie de ce chapitre ont abouti à la mise au point d'une méthode sélective et généralisable de fonctionnalisation dissymétrique des triphénylaminés. Celle-ci a permis de concevoir des matériaux substitués par des groupements complémentaires, l'un favorisant une bonne mobilité et l'autre une absorption efficace de la lumière solaire. Les études spectroscopiques effectuées sur ces nouvelles molécules hybrides permettent de supposer qu'il existe des interactions inter et/ou intramoléculaires en solution. La multiplication de telles interactions pouvant être favorable à l'obtention de mobilités accrues dans les composants, les premiers prototypes de cellules en réseaux interpénétrés ont permis d'obtenir des résultats très homogènes allant de 1,5 à 2 % de rendement de conversion photovoltaïque.

Cette méthodologie de fonctionnalisation dissymétrique des TPA étant maintenant bien au point au laboratoire, nous envisageons de généraliser cette étude en modifiant accepteur et système conjugué afin d'obtenir des systèmes moléculaires encore plus performants.

## *Chapitre 4*

# *Les Dicétopyrrolopyrroles*

---

Comme énoncé en introduction générale, de nombreux pigments sont actuellement testés comme matériaux actifs dans les cellules solaires. Parmi ces derniers, les dicétopyrrolopyrroles (DPP) présentent aujourd’hui les meilleurs résultats. En effet, un rendement photovoltaïque atteignant 4,4 % a été obtenu par l’équipe de T.-Q. Nguyen à Santa Barbara grâce à une BHJ-SC incorporant le pigment ci-dessous DPP-TFB et du PC<sub>71</sub>BM (Schéma 4.1).<sup>142(a)</sup>

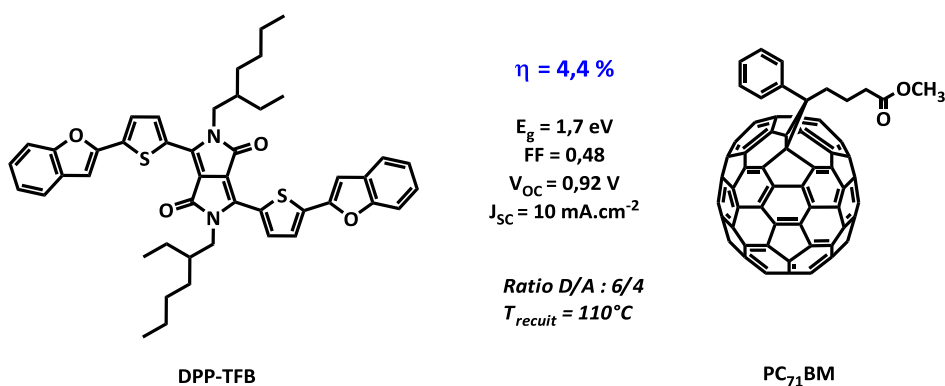


Schéma 4.1 : Couple DPP-TFB/PC<sub>71</sub>BM conduisant à 4,4 % de rendement de conversion solaire.<sup>142(a)</sup>

Dans ce contexte, nous nous sommes attachés à reproduire cette synthèse et à étudier les possibilités de modifications synthétiques autour du noyau DPP.

## A. Etat de l’art

Les dicétopyrrolopyrroles (DPP) ont été découverts par hasard en 1974 par Farnum *et al.*<sup>214</sup> Ils souhaitaient à l’origine, synthétiser la 2-azétinone via une réaction de Blaise<sup>215</sup> entre le benzonitrile et le 2-bromoéthanoate de méthyle. Ils subodorent alors que le cœur DPP se forme à la suite d’une dimérisation oxydative (Schéma 4.2).

<sup>214</sup> D. G. Farnum, G. Mehta, G. G. I. Moore, F. P. M. Siegal, *Tetrahedron Letters*, **1974**, 29, 2549-2552.

<sup>215</sup> (a) E. E. Blaise, *Compt. rend.*, **1901**, 132, 478 ; (b) E. E. Blaise, *Compt. rend.*, **1901**, 132, 987 ; (c) E. E. Blaise, Courtot, *Bull. soc. chim.*, **1906**, 35, 599 ; (d) M. W. Rathke, P. Weipert, Zinc Enolates, *The Reformatsky and Blaise reaction in Comprehensive Organic reactions*, Trost B. M. Ed. Pergamon : Oxford, **1991**, Vol. 2, 277-299 ; (e) R. Ocamo, W. R. Jr. Dolbier, *Tetrahedron*, **2004**, 60, 42, 9325-9374.

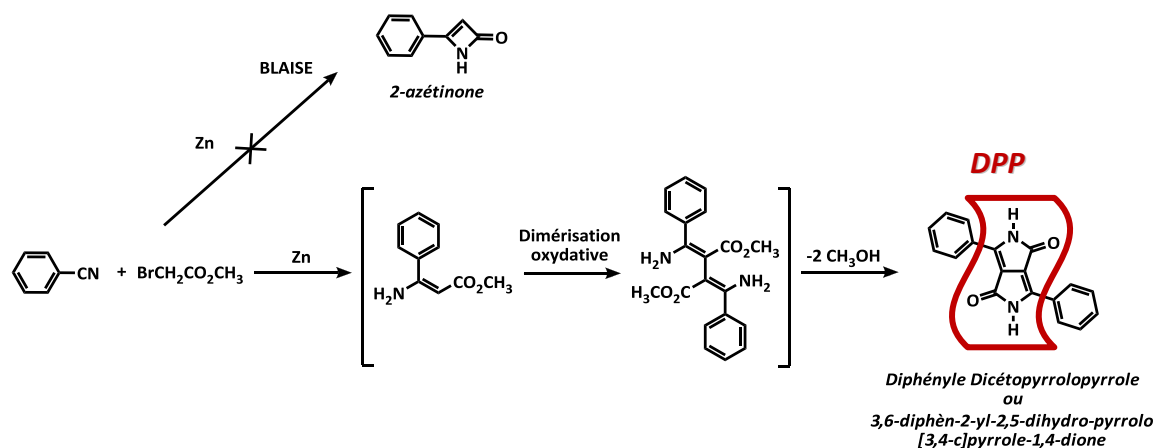


Schéma 4.2 : Mécanisme de formation du motif DPP proposé par Farnum et al.<sup>214</sup>

Très rapidement, les ingénieurs de la firme Ciba-Geigy<sup>216</sup> s'intéressent aux propriétés physiques de ce motif lactame électro-accepteur (point de fusion > 350 °C, couleur rouge très intense).<sup>217</sup> La firme commence ensuite à déposer des brevets sur la synthèse de cette nouvelle et prometteuse molécule.<sup>218</sup> Ce n'est qu'en 1986, que le premier pigment à base de DPP est commercialisé. Ce pigment (Colour Index Pigment Red 254®) est notamment utilisé pour les revêtements rouges de la marque automobile Ferrari®.<sup>219</sup> Depuis ce jour, une kyrielle d'applications multicolores allant des produits cosmétiques à la peinture automobile ou décorative en passant par l'imprimerie<sup>220</sup> (teintures, revêtements) ont vu le jour (Article 4.1).

<sup>216</sup> D. Ranganathan, S. Ranganathan, « Further Challenging Problems in Organic Reaction Mechanisms », *Academic Press, New York*, **1980**, 206.

<sup>217</sup> J. Mizuguchi, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 1817-1821.

<sup>218</sup> (a) A. Iqbal, L. Cassar, *European Patent 61426*, Ciba-Geigy, **29.09.1982** ; (b) L. Cassar, A. Iqbal, A. C. Rochat, *EP 98808*, Ciba-Geigy, **18.01.1984** ; (c) A. Iqbal, J. Pfenninger, A. C. Rochat, F. Babler, *EP 181290*, Ciba-Geigy, **18.01.1986** ; (d) A. Iqbal, L. Cassar *US Patent 4415685*, Ciba-Geigy, **15.11.1983** ; (e) A. C. Rochat, L. Cassar, A. Iqbal, *EP 94911*, Ciba-Geigy, **23.11.1983**.

<sup>219</sup> L. Cassar, A. Iqbal, A. C. Rochat, J. Pfenninger, O. Wallquist, *J. Coat. Technol.*, **1988**, *60*, 37.

<sup>220</sup> (a) Tokyo Ink Mfg. K.K., *Japan Patent 2055-362-A*, **1990** ; (b) Fuji Photo Film K.K., *Japan Patent 2039-159-A*, **1990** ; (c) Dainippon Ink Chem. K.K., *Japan Patent 3011-357-A*, **1991** ; (d) A. C. Rochat, O. Wallquist, A. Iqbal, J. Mizuguchi, Ciba-Geigy Ltd., *European Patent 0353184-A*, **1990**.

*-Mythique et Technologique-*

À Huningue, le groupe BASF est spécialisé dans la fabrication d'additifs pour plastiques et de pigments dans son usine reprise à l'entreprise CIBA en 2009. Ce site a participé

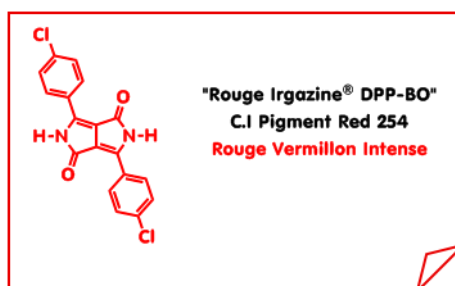


au lancement du fameux rouge Irgazine® DPP-BO : le pigment « Rouge Ferrari » breveté à l'usage exclusif de la marque au cheval cabré, affichant une stabilité exceptionnelle aux rayons ultra-violets. Mais, aussi incroyable que cela puisse paraître, un autre pigment fabriqué à Huningue détrône largement la notoriété du DPP-BO, car il est contemplé chaque jour par des milliards d'individus sur la planète. Jugez plutôt : tous

les écrans plats fabriqués dans le monde (TV, ordinateurs, téléphones, GPS...) comportent des pigments fabriqués sur le site BASF en Sud Alsace. Il s'agit en fait d'un rouge

d'une remarquable transparence, utilisé dans les filtres Rouge-Vert-Bleu (RVB) permettant de donner leurs nuances aux pixels et de générer l'image en couleur. Et ce ne sont là

que deux exemples parmi plus d'une centaine de références produites à Huningue et utilisées par les plus grandes marques : Tupperware, Lego, Playmobil, Babybel...



Article 4.1 : Economie en Sud Alsace, N°203-Juin 2010.

En 1988, de nouvelles études menées pour tenter de comprendre le mécanisme de formation de ce noyau dévoilent qu'aucune dimérisation oxydative ne semble avoir lieu. Les conditions de réaction sont plutôt favorables à la formation d'un ester de pyrrolinone qui se condense ensuite de nouveau avec une molécule de benzonitrile pour former le cœur DPP.<sup>221</sup>

Parallèlement, pour améliorer les rendements de synthèse, les ingénieurs de la firme Ciba-Geigy développent et protègent une seconde voie de synthèse du motif diphényle-DPP faisant intervenir un ester succinique et un dérivé nitrile aromatique en présence d'une base forte.<sup>218(f)</sup>

<sup>221</sup> A. Iqbal, R. Kirchmayr, J. Pfenninger, A. C. Rochat, O. Wallquist, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **1988**, 97, 615-643.

Le Schéma 4.3 détaille le mécanisme de formation du cœur DPP. En présence d'une base forte, le diester téramylique de l'acide succinique perd un proton en  $\alpha$  du carboxyle. L'anion formé attaque le carbone électrophile du dérivé nitrile aromatique. Une substitution nucléophile intramoléculaire suivie d'une prototropie permet l'obtention d'un premier hétérocycle. La répétition de cette séquence conduit au noyau DPP substitué par le dérivé aromatique souhaité. Lors de cette étape, cet intermédiaire est en suspension dans une solution basique d'alcool (étant donnée la nature des espèces utilisées ici, la base est régénérée pendant le processus). En fin de réaction, le brut est lancé sur un mélange méthanol/glace pour conduire au motif DPP hydrogéné.

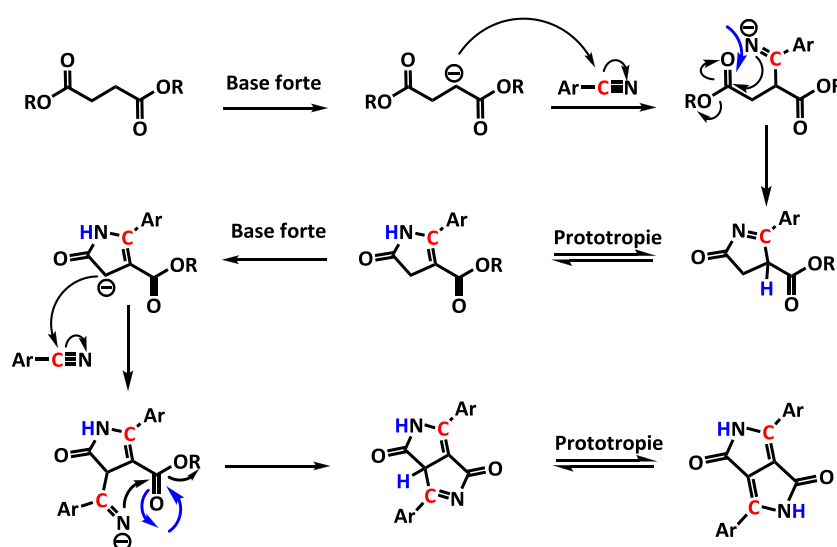


Schéma 4.3 : Mécanisme de formation du cœur DPP faisant intervenir un ester succinique.

D'autres voies de synthèse<sup>222</sup> du cœur DPP ont été décrites, mais celle faisant intervenir un ester succinique s'avère être la plus répandue.<sup>223</sup>

Comme pour les triphénylaminés, par exemple, la substitution de ce pigment par différents groupements influe fortement sur le maximum d'absorption des matériaux. Les molécules basées sur ce motif possèdent de très forts coefficients d'absorption molaire dans la

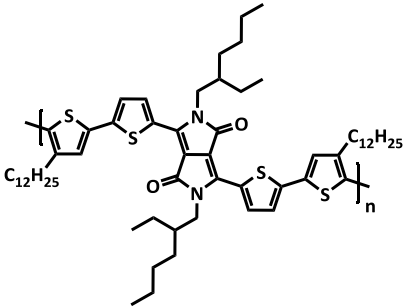
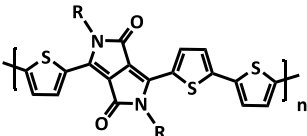
<sup>222</sup> (a) J. M. Sprake, K. D. Watson, *J. Chem. Perkin Trans. I*, **1976**, 5-8 ; (b) M. Jost, A. Iqbal, A. C. Rochat, *US Patent 4585878*, **29.04.1986** ; (c) F. Gloss, R. Gompper, *Angew. Chem.*, **1987**, *99*, 6, 564 ; (d) T. R. Chamberlain, C. Thornley, *WO 02/068422*, **06.09.2002**.

<sup>223</sup> (a) J. Hofkens, W. Verheijen, R. Shukla, W. Dehaen, F. C. De Schryver, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 4493 ; (b) S. H. Eldin, A. Iqbal, Z. Hao, B. Lamatsch, *EP 0787730*, Ciba Specialty Chem., **22.01.1997** ; (c) S. H. Eldin, A. Iqbal, *Chem. Abstr.*, **1997**, *127*, 191921 ; (d) O. Wallquist, *High Performance Pigments*, Ed. H. M. Smith, **2002**, Chap 11, Part 3, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., ISBNs : 3-527-40307-8.

région UV-Visible. La possibilité de réglage de leur spectre d'absorption associée à une très bonne stabilité thermique<sup>224</sup> font des DPP de bons candidats pour l'électronique organique.<sup>225</sup>

De ce fait, leur incorporation dans des polymères à blocs de faible gap a permis l'obtention par Turbiez *et al.* de cellules solaires en réseaux interpénétrés dont les rendements atteignent les 4,7 %.<sup>226</sup> Quelques exemples de polymères incorporant le motif DPP et utilisés comme matériaux dans des cellules solaires sont donnés dans le Tableau 4.1. Les polymères précédemment étudiés par L. Yu<sup>227</sup> puis B. Tieke<sup>228</sup> (non incorporés dans des dispositifs électroniques) ainsi que ceux utilisés comme pigments dans les cellules solaires à colorants<sup>229</sup> (DSSC) ne sont pas présentés ci-après.

Tableau 4.1 : Exemples représentatifs des meilleures BHJ-SC contenant des polymères à base de DPP.

<p><b><math>\eta = 4\%</math></b></p> <p>A = PC<sub>71</sub>BM FF= 0,58 V<sub>oc</sub>= 0,61 V J<sub>sc</sub>= 11,3 mA.cm<sup>-2</sup></p> <p><b><math>\eta = 3,2\%</math></b></p> <p>A = PC<sub>61</sub>BM FF= 0,54 V<sub>oc</sub>= 0,63 V J<sub>sc</sub>= 9,4 mA.cm<sup>-2</sup></p> <p>E<sub>g</sub>= 1,4 eV Ratio D/A : 1/1 S= 9 mm<sup>2</sup></p>	 <p>Janssen,<sup>230</sup> 2008</p>	<p><b><math>\eta = 4,7\%</math></b></p> <p>A = PC<sub>71</sub>BM FF= 0,60 V<sub>oc</sub>= 0,66 V J<sub>sc</sub>= 11,8 mA.cm<sup>-2</sup></p> <p><b><math>\eta = 3,8\%</math></b></p> <p>A = PC<sub>61</sub>BM FF= 0,67 V<sub>oc</sub>= 0,68 V J<sub>sc</sub>= 8,3 mA.cm<sup>-2</sup></p> <p>E<sub>g</sub>= 1,30 eV Ratio D/A : 1/2 S= 9,1 ou 16 mm<sup>2</sup></p>	 <p>R = 2-hexyl-décyle</p> <p>Janssen,<sup>88</sup> 2009</p>
---	---	--	---

<sup>224</sup> (a) Z. Hao, A. Iqbal, *Chem. Soc. Rev.*, **1997**, 26, 203-213 ; (b) J. S. Zambounis, Z. Hao, A. Iqbal, *Nature*, **1997**, 388, 131-132 ; (c) H. Langhals, T. Grundei, T. Potrawa, K. Polborn, *Liebigs Ann.*, **1996**, 1996, 5, 679-682.

<sup>225</sup> (a) K. Zhang, B. Tieke, *Macromolecules*, **2008**, 41, 7287-7295 ; (b) D. R. Cao, Q. L. Liu, W. J. Zeng, S. H. Han, J. B. Peng, S.P. Liu, *J. Polym. Sci. A; Polym. Chem.*, **2006**, 44, 2395-2405 ; (c) M. Behnke, B. Tieke, *Langmuir*, **2002**, 18, 3815-3821 ; (d) S. H. Eldin, A. Iqbal, *EP 0787731*, Ciba-Geigy, **1997** ; (e) J. Hou, T. L. Chen, S. Zhang, H.-Y. Chen, Y. Yang, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 4, 1601-1605.

<sup>226</sup> (a) J. C. Bijleveld, A. P. Zoombelt, S. G. J. Mathijssen, M. M. Wienk, M. Turbiez, D. M. de Leeuw, R. A. J. Janssen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 16616-16617 ; (b) M. Turbiez, R. A. J. Janssen, M. M. Wienk, H. J. Kirner, M. Duegelli, B. Tieke, Y. Zhu, *WO 2008000664*, **2008**.

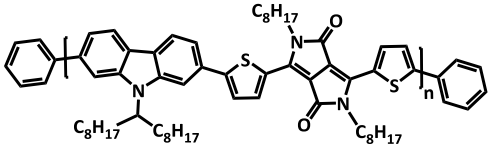
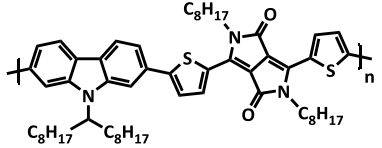
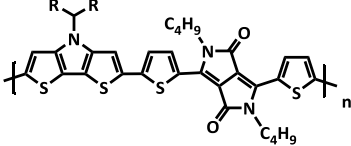
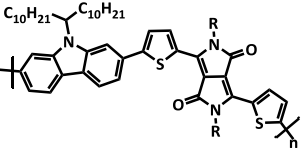
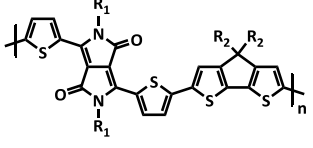
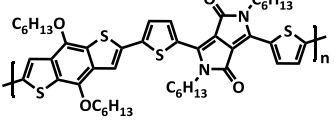
<sup>227</sup> W. K. Chan, Y. Chen, Z. Peng, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 25, 11735-11743.

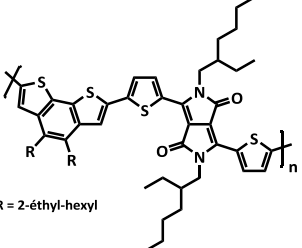
<sup>228</sup> (a) G. Lange, B. Tieke, *Macromol. Chem. Phys.*, **1999**, 200, 106 ; (b) T. Beyerlein, B. Tieke, *Macromol. Rapid Commun.*, **2000**, 21, 182 ; (c) A. R. Rabindranath, B. Tieke, *Polymer*, **2009**, 50, 1637 ; (d) Y. Zhu, A. R. Rabindranath, T. Beyerlein, B. Tieke, *Macromolecules*, **2007**, 40, 6981-6989 ; (e) A. R. Rabindranath, Y. Zhu, I. Heim, B. Tieke, *Macromolecules*, **2006**, 39, 8250-8256.

<sup>229</sup> S. Qu, W. Wu, J. Hua, C. Kong, Y. Long, H. Tian, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 1343-1349.

<sup>230</sup> M. M. Wienk, M. Turbiez, J. Gilot, R. A. J. Janssen, *Adv. Mater.*, **2008**, 20, 2256-2560.



<p><b><math>\eta = 1,6\%</math></b></p> <p>A = PC<sub>61</sub>BM FF= 0,37 V<sub>OC</sub>= 0,85 V J<sub>SC</sub>= 5,2 mA.cm<sup>-2</sup></p>	 <p style="text-align: center;">Leclerc,<sup>231</sup> <b>2009</b></p>	<p><b><math>\eta = 3,2\%</math></b></p> <p>A = PC<sub>71</sub>BM FF= 0,47 V<sub>OC</sub>= 0,8 V J<sub>SC</sub>= 8,6 mA.cm<sup>-2</sup></p>	 <p style="text-align: center;">Leclerc,<sup>232</sup> <b>2010</b></p>
<p>E<sub>g</sub>= 1,57 eV Ratio D/A : 1/2 S= 36 mm<sup>2</sup></p>		<p>E<sub>g</sub>= 1,63 eV Ratio D/A : 1/3 S= 1 cm<sup>2</sup></p>	
<p><b><math>\eta = 2,71\%</math></b></p> <p>A = PC<sub>71</sub>BM FF= 0,48 V<sub>OC</sub>= 0,38 V J<sub>SC</sub>= 14,87 mA.cm<sup>-2</sup></p>	 <p style="text-align: center;">R = 2-éthyl-hexyl</p> <p style="text-align: center;">Hashimoto, <b>2010</b><sup>233</sup></p>	<p><b><math>\eta = 2,26\%</math></b></p> <p>A = PC<sub>61</sub>BM FF= 0,56 V<sub>OC</sub>= 0,76 V J<sub>SC</sub>= 5,35 mA.cm<sup>-2</sup></p>	 <p style="text-align: center;">R = 2-éthyl-hexyl</p> <p style="text-align: center;">Hashimoto, <b>2010</b><sup>234</sup></p>
<p><b><math>\eta = 2,34\%</math></b></p> <p>A = PC<sub>61</sub>BM FF= 0,52 V<sub>OC</sub>= 0,40V J<sub>SC</sub>= 11,31 mA.cm<sup>-2</sup></p>		<p>E<sub>g</sub>= 1,13 eV Ratio D/A : 1/2 S= 6 mm<sup>2</sup></p>	
<p>E<sub>g</sub>= 1,13 eV Ratio D/A : 1/2 S= 6 mm<sup>2</sup></p>		<p>E<sub>g</sub>= 1,63 eV Ratio D/A : 1/2</p>	
<p><b><math>\eta = 1,70\%</math></b></p> <p>A = PC<sub>61</sub>BM FF= 0,49 V<sub>OC</sub>= 0,61 V J<sub>SC</sub>= 5,73 mA.cm<sup>-2</sup></p>	 <p style="text-align: center;">R<sub>1</sub> = 2-éthyl-hexyl R<sub>2</sub> = n-octyl</p> <p style="text-align: center;">Janssen,<sup>235</sup> <b>2010</b></p>	<p><b><math>\eta = 2,78\%</math></b></p> <p>A = PC<sub>61</sub>BM FF= 0,56 V<sub>OC</sub>= 0,74 V J<sub>SC</sub>= 6,72 mA.cm<sup>-2</sup></p>	 <p style="text-align: center;">Sharma,<sup>236</sup> <b>2010</b></p>
<p>E<sub>g</sub>= 1,39 eV Ratio D/A : 1/3</p>		<p>E<sub>g</sub>= 1,43 eV S= 25 mm<sup>2</sup></p>	

<p><b><math>\eta = 4,45\%</math></b></p> <p>FF= 0,618 V<sub>OC</sub>= 0,72 V J<sub>SC</sub>= 10 mA.cm<sup>-2</sup> A = PC<sub>71</sub>BM</p>	 <p style="text-align: center;">R = 2-éthyl-hexyl</p> <p style="text-align: center;">Y. Yang,<sup>237</sup> <b>2009</b></p>
<p>E<sub>g</sub>= 1,34 eV S= 9,5 mm<sup>2</sup> Ratio D/A : 1/2</p>	

<sup>231</sup> Y. Zou, D. Gendron, R. Badrou-Aïch, A. Najari, Y. Tao, M. Leclerc, *Macromolecules*, **2009**, 42, 2891-2894.

<sup>232</sup> R. Badrou-Aïch, Y. Zou, M. Leclerc, Y. Tao, *Org. Elec.*, **2010**, 11, 6, 1053-1058.

<sup>233</sup> E. Zhou, Q. Wei, S. Yamakawa, Y. Zhang, K. Tajima, C. Yang, K. Hashimoto, *Macromolecules*, **2010**, 43, 821-826.

<sup>234</sup> E. Zhou, S. Yamakawa, K. Tajima, C. Yang, K. Hashimoto, *Chem. Mater.*, **2009**, 21, 4055-4061.

<sup>235</sup> A. P. Zoombelt, S. G. J. Mathijssen, M. Turbiez, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 2240-2246.

<sup>236</sup> C. Kanimozhi, P. Balraju, G. D. Sharma, S. Patil, *J. Phys. Chem. B*, **2010**, 114, 3095-3103.

En 2008, Tamayo *et al.* publient la synthèse de différentes molécules présentant un cœur DPP symétriquement fonctionnalisé par des oligothiophènes (Schéma 4.4).<sup>238,239</sup> Les études menées sur les propriétés des films déposés montrent qu'à l'état solide, la gamme spectrale d'absorption est élargie et s'étend jusqu'à 800 nm. Ces investigations soulignent que les propriétés optiques et électroniques peuvent être ajustées par modification de la longueur de la chaîne solubilisante et/ou du système conjugué linéaire.

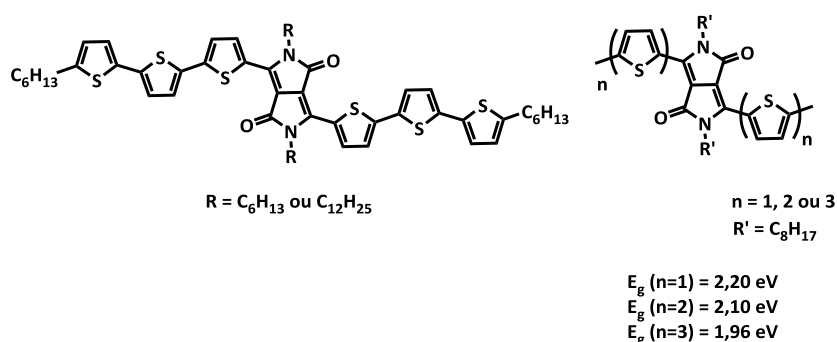


Schéma 4.4 : DPP oligothiophènes synthétisés par Tamayo *et al.* (à gauche-Réf 239 et à droite-Réf 238).

L'incorporation de ces dérivés DPP-oligothiophènes dans des cellules solaires à réseaux interpénétrés (Schéma 4.5) permet l'obtention de rendements de conversion solaire atteignant 2,33 % (ratio DPP/PC<sub>61</sub>BM : 7/3).<sup>240</sup>

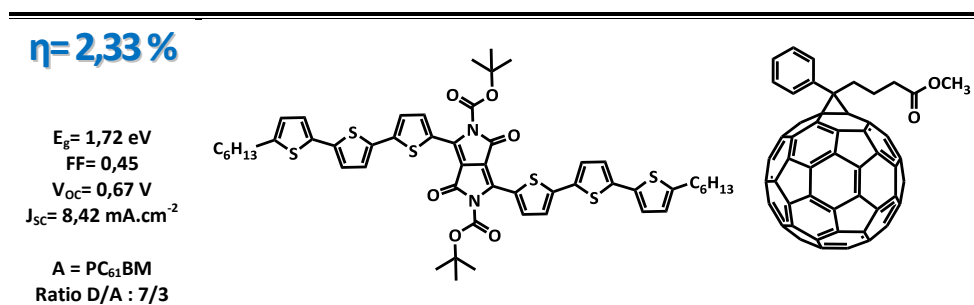


Schéma 4.5 : Couple DPP-oligothiophène/PC<sub>61</sub>BM atteignant 2,33 % de rendement de conversion photovoltaïque.

La même année, le groupe *tert*-Boc est remplacé par une chaîne éthyl-hexyle plus solubilisante qui apporte une stabilité thermique renforcée. Tout d'abord, incorporé en tant

<sup>237</sup> L. Huo, J. Hou, H.-Y. Chen, S. Zhang, Y. Jiang, T. L. Chen, Y. Yang, *Macromolecules*, **2009**, *42*, 6564-6571.

<sup>238</sup> A. B. Tamayo, M. Tantiwiwat, B. Walker, T.-Q. Nguyen, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 30, 15543-15552.

<sup>239</sup> M. Tantiwiwat, A. B. Tamayo, N. Luu, X.-D. Dang, T.-Q. Nguyen, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 17402-17407.

<sup>240</sup> A. B. Tamayo, B. Walker, T.-Q. Nguyen, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 11545-11551.

que matériau donneur avec un mélange P3HT/PC<sub>71</sub>BM (ratio P3HT/PC<sub>71</sub>BM/ DPP-3T : 5/5/1), les rendements de conversion atteignent les 3,21 % (Schéma 4.6).<sup>241</sup>

L'année suivante, ce même motif avec le PC<sub>71</sub>BM (ratio DPP-3T/PC<sub>71</sub>BM : 1/1) conduit à des dispositifs dont les rendements de conversion solaire atteignent 3 %.<sup>242</sup> Dans les mêmes conditions, avec du PC<sub>61</sub>BM, 2,93 % sont obtenus.<sup>243</sup>

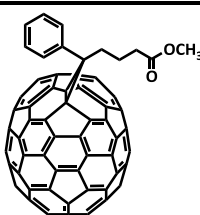
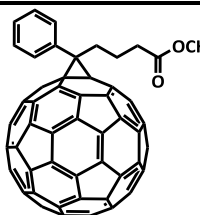
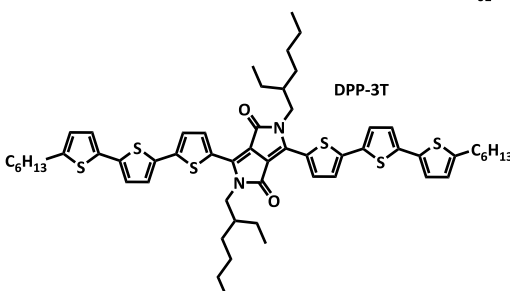
$\eta = 3,21\%$	$\eta = 3,00\%$	$\eta = 2,93\%$
FF= 0,67 V <sub>oc</sub> = 0,63 V J <sub>sc</sub> = 8,6 mA.cm <sup>-2</sup>	FF= 0,44 V <sub>oc</sub> = 0,75 V J <sub>sc</sub> = 9,2 mA.cm <sup>-2</sup>	FF= 0,45 V <sub>oc</sub> = 0,80 V J <sub>sc</sub> = 8,06 mA.cm <sup>-2</sup>
Ratio D/P3HT/A : 1/5/5	Ratio D/A : 1/1	Ratio D/A : 1/1
Réf. 241	Réf. 242	Réf. 243
E <sub>g</sub> = 1,5 eV S = 17 mm <sup>2</sup>		
 <p>PC<sub>71</sub>BM</p>		 <p>PC<sub>61</sub>BM</p>
 <p>DPP-3T</p>		

Schéma 4.6 : Meilleurs résultats obtenus à ce jour avec ce motif DPP 3T incorporé dans des BHJ-SC.

En 2009, l'équipe de T.-Q. Nguyen annonce le rendement record de 4,4 % (ratio DPP-TFB/PC<sub>71</sub>BM : 3/2) pour une cellule photovoltaïque en réseaux interpénétrés basée sur une molécule contenant une unité benzofurane séparée du cœur DPP par un thiophène (Schéma 4.7).<sup>142(a)</sup>

<sup>241</sup> J. Peet, A. B. Tamayo, X.-D. Dang, J. H. Seo, T.-Q. Nguyen, *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, 93, 163306.

<sup>242</sup> A. B. Tamayo, X.-D. Dang, B. Walker, J. Seo, T. Kent, T.-Q. Nguyen, *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, 94, 103301.

<sup>243</sup> A. B. Tamayo, T. Kent, M. Tantiwiwat, M. A. Dante, J. Rogers, T.-Q. Nguyen, *Energy Environ. Sci.*, **2009**, 2, 1180-1186.

$\eta = 4,4\%$

$E_g = 1,7$  eV  
 $FF = 0,48$   
 $V_{oc} = 0,92$  V  
 $J_{sc} = 10$  mA.cm<sup>-2</sup>  
 $S = 20$  mm<sup>2</sup>

A = PC<sub>71</sub>BM  
 Ratio D/A : 3/2

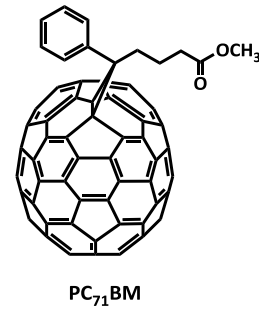
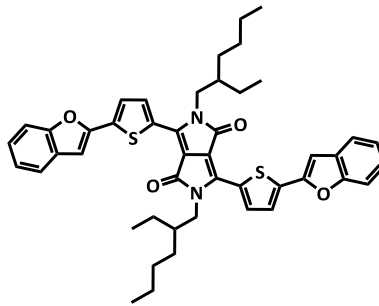


Schéma 4.7 : Système à base de DPP possédant le rendement de conversion record de 4,4 %.<sup>142(a)</sup>

La Figure 4.1 qui suit recense les niveaux HOMO et LUMO des différents motifs DPP synthétisé par l'équipe de T-Q. Nguyen.

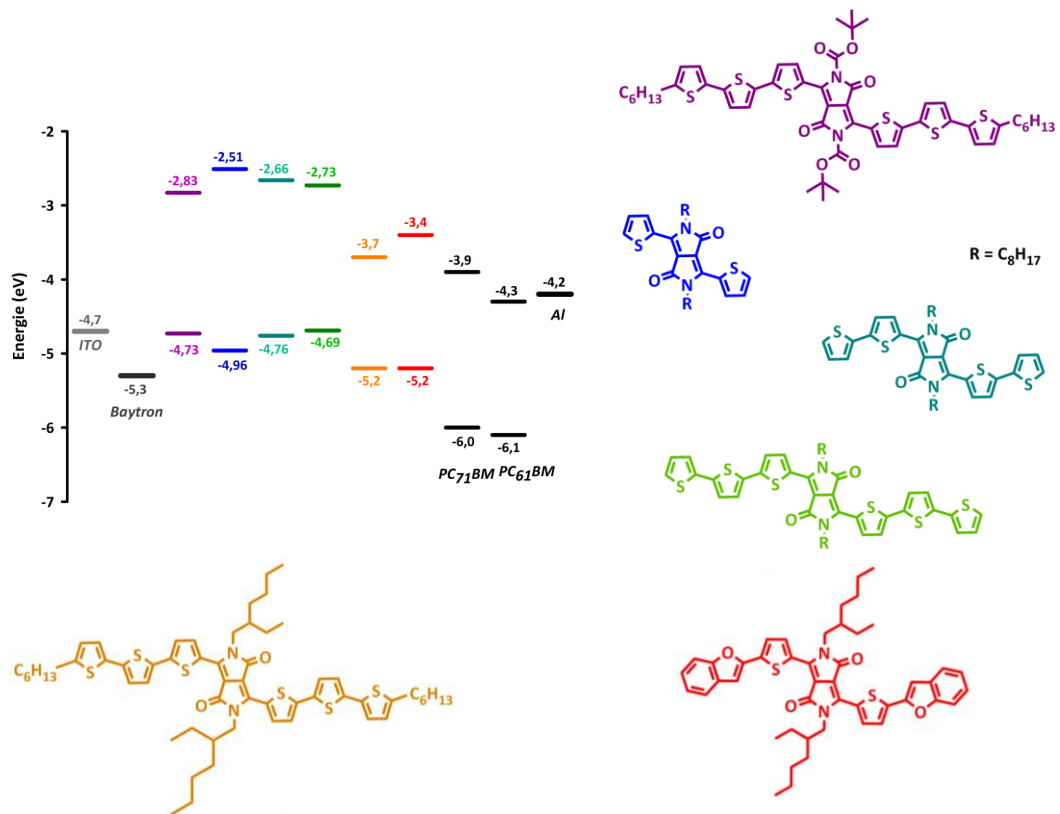


Figure 4.1 : Niveaux HOMO, LUMO de DPP incorporés dans des BHJ-SC.

Dans ce contexte, nous présentons ici quelques résultats préliminaires portant sur la synthèse et l'étude d'analogues de la molécule synthétisée par Tamayo *et al.* Les quatre composés décrits (dont le produit de Tamayo pour comparaison) diffèrent les uns des autres par la nature des hétérocycles greffés sur le cœur DPP (Schéma 4.8).

Les parties subséquentes exposent la synthèse mise en œuvre pour conduire aux cibles ainsi que les caractéristiques électrochimiques, optiques, géométriques et thermiques des composés synthétisés dans l'objectif de concevoir des cellules solaires à réseaux interpénétrés.

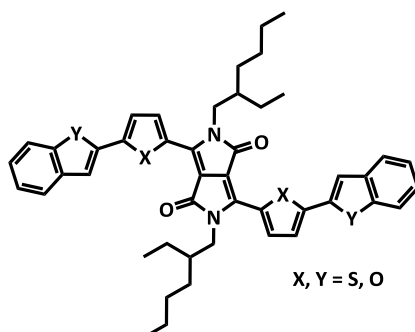


Schéma 4.8 : Squelette de base.

## B. Synthèse des composés cibles

### 1. Synthèse du motif dicétopyrrolopyrrole (DPP) central

Les composés synthétisés ne diffèrent de la molécule récemment décrite par le groupe américain de T.-Q. Nguyen (Schéma 4.7) que par la nature des hétérocycles portés par le cœur DPP. Après avoir reproduit la synthèse du dérivé DPP-TFB (un cœur DPP-thiophène T fonctionnalisé par des benzofuranes FB) nous avons synthétisé trois autres composés les DPP-FFB, DPP-FTB et DPP-TTB. Le but était ici d'observer les différences de propriétés induites par ces modifications.

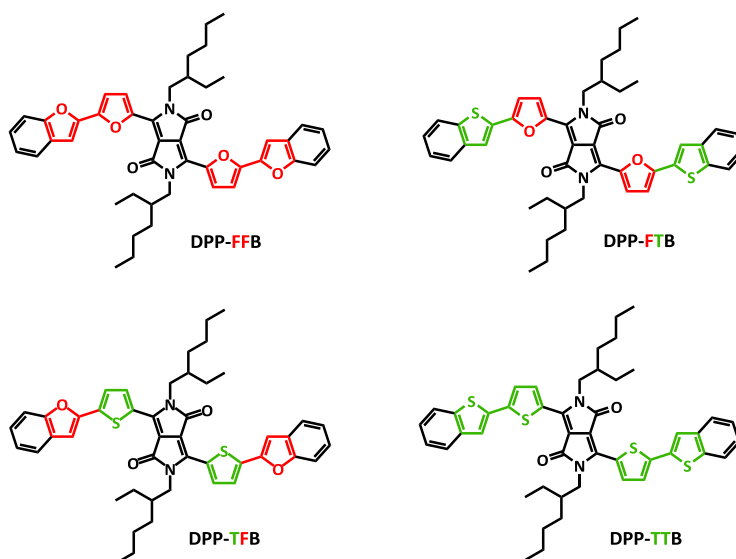


Schéma 4.9 : Les quatre cibles DPP-FFB, DPP-FTB, DPP-TFB, DPP-TTB.

Le Schéma 4.10 rétrosynthétique regroupe les différentes étapes nécessaires à l'obtention de cette famille de produits. Les étapes de synthèse utilisées suivent les protocoles décrits dans la littérature. Les composés cibles sont obtenus par couplage de Stille entre un benzothiophène ou benzofurane stannylé et le cœur DPP-thiophène ou DPP-furane halogéné. Ce dernier est obtenu après N-alkylation et bromation du produit nu. Le cycle DPP de départ est quant à lui généré par réaction entre un ester succinique et un thiophèn-2-carbonitrile ou furan-2-carbonitrile en milieu fortement basique.

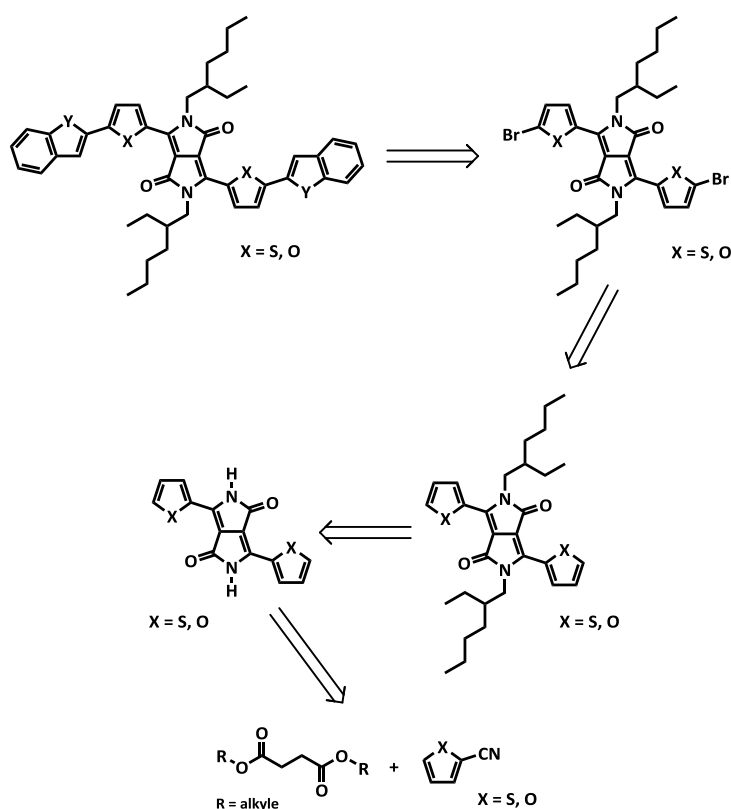


Schéma 4.10 : Rétrosynthèse des quatre cibles.

a) *Le premier essai...*

Dans de nombreux articles et brevets,<sup>244</sup> la première étape de synthèse pour conduire au cœur DPP-thiophène ou furane est décrite comme suit. Aux dérivés cyanés et base forte dissous à chaud dans l'alcool *tertio*-amylique est ajouté goutte à goutte une solution de

<sup>244</sup> (a) A. C. Rochat, L. Cassar, A. Iqbal, *US Patent 4579949*, Ciba-Geigy, **1.04.1986** ; (b) S. H. Eldin, A. Iqbal, *Eur. Pat. 0787731*, Ciba Speciality Chemicals, **1997** ; (c) D. Cao, Q. Liu, W. Zeng, S. Han, J. Peng, S. Liu, *J. of Polym. Science: Part A: Polym. Chemistry*, **2006**, *44*, 2395-2405 ; (d) M. Jost, A. Iqbal, A. C. Rochat, *U.S. Patent 4791204*, **1988** ; (e) G. Wooden, G. de Weck, O. Wallquist *U.S. Patent 5424452*, **1995** ; (f) B. Lamatsch, O. Wallquist, I. Scoeder, *U.S. Patent 5672716*, **1997** ; (g) S. B. Hendi, *U.S. Patent 5786487*, **1998** ; (h) O. Wallquist, B. Lamatsch, T. Ruch, *U.S. Patent 5817832*, **1998**.

diméthylsuccinate dans le même solvant. Les premiers essais menés suivant ce protocole n'ont pas conduit au DPP très coloré attendu mais à la formation d'un précipité blanc dans le ballon de réaction. Après traitement et purification, la tris-2,4,6-thiényle-1,3,5-triazine<sup>245</sup> a été isolée avec un rendement de 25 %.

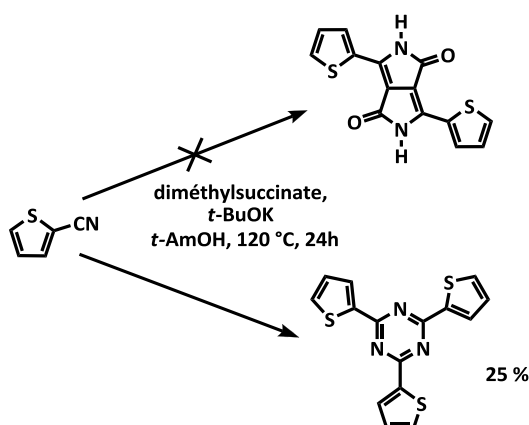


Schéma 4.11 : Premier essai de synthèse du cœur DPP-thiophène - Formation de la triazine-thiophène.

Le mécanisme supposé de cette réaction est présenté ci-après (Schéma 4.12). La première étape de synthèse demeure certainement l'attaque de l'anion nucléophile de l'ester méthylique sur le carbone électrophile du dérivé cyané. Pour une raison que nous ignorons (peut-être une concentration importante en réactif cyané dans le milieu lors de la réaction, ce qui peut faciliter des réactions intermoléculaires), la seconde puis la troisième étape impliquent l'attaque nucléophile de l'anion généré sur un autre thiophène-2-carbonitrile. La dernière étape implique une SN intramoléculaire qui conduit au noyau triazine et à la régénérescence de l'anion de l'ester méthylique. Cette réaction n'a pas été étudiée en détail ni généralisée à d'autres composés. Elle représenterait néanmoins, à notre connaissance, une nouvelle voie de synthèse, douce, aux dérivés de la triazine.

<sup>245</sup> (a) F. Cherioux, L. Guyard, P. Audebert, *Chem. Commun.*, **1998**, 2225-2226 ; (b) F. Cherioux, L. Guyard, P. Audebert, J. Zyss, *Chem. Commun.*, **1999**, 2083-2084 ; (c) M. Ak, M. S. Ak, L. Toppare, *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 1351-1358 ; (d) P. Leriche, F. Piron, E. Ripaud, P. Frère, M. Allain, J. Roncali, *Tetrahedron Letters*, **2009**, *50*, 40, 5673-5676.

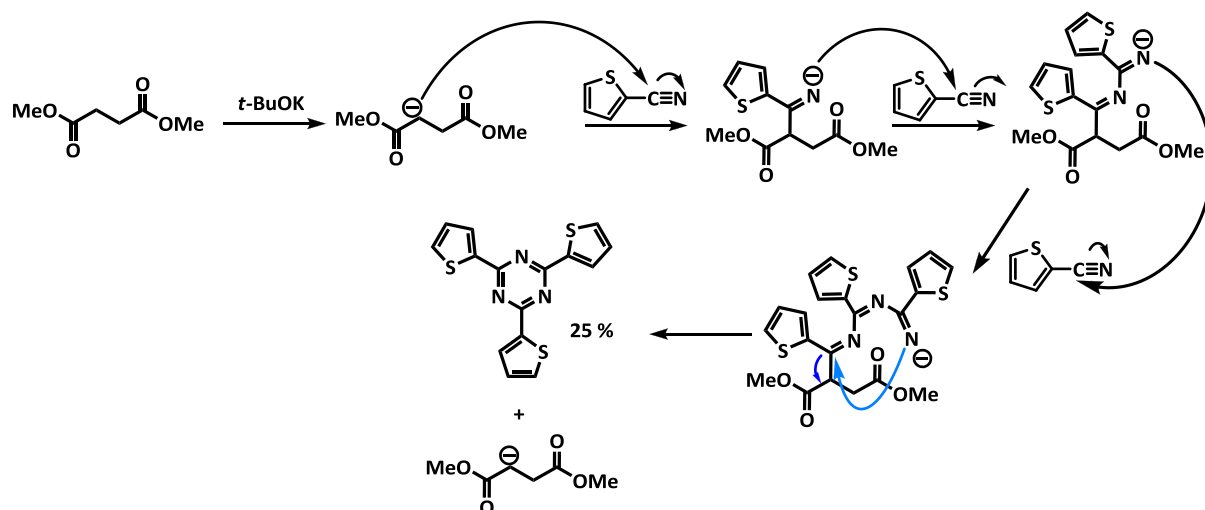


Schéma 4.12 : Mécanisme supposé de la formation de la triazine.

Cette réaction n'ayant pas conduit au produit désiré, deux modifications ont été apportées au protocole :

- \* Supposant un problème de concentration, les dérivés cyanés et l'ester succinique ont été ajoutés très lentement au pousse-seringue sur la base forte.
- \* Le solvant utilisé étant l'alcool tertio-amylique, une trans-estérification préalable du diméthylsuccinate en diester tertio-amylique succinique (DTAS) a été entreprise.

*b) Le diester tertio-amylique succinique*

Le diester tertio-amylique succinique (DTAS) **38** est synthétisé par trans-estérification entre le diméthylsuccinate commercial et le 2-méthylbutan-2-ol (Schéma 4.13).<sup>246</sup> Pour ce faire, sous atmosphère inerte, le diméthylsuccinate, le 2-méthylbutan-2-ol qui sert de réactif et de solvant et une quantité catalytique de lithium sont chauffés à 110-120°C dans un tricol surmonté d'un montage à distiller. Le déplacement de l'équilibre par distillation d'un mélange de méthanol formé et de 2-méthylbutan-2-ol en excès permet de produire le diester désiré. La réaction est suivie par RMN du proton et des ajouts réguliers de lithium et de 2-méthylbutan-2-ol permettent d'obtenir le produit cible **38** pur avec un rendement de 90 %.

<sup>246</sup> U. Frei, R. Kirchmayr, *US Patent 4904814*, Ciba-Geigy, **27.02.1990**, "Process for the preparation of tert-alkyl esters".





Figure 4.2 : RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (En haut) Diméthylsuccinate de départ, (Au centre) Brut réactionnel en cours de réaction, (En bas) DTAS **38**.

c) Formation du noyau lactame central

En seconde étape, le cœur DPP est synthétisé par cyclisation entre un composé aromatique fonctionnalisé par un groupe nitrile et le DTAS **38**. Afin d'atteindre nos objectifs, les cycles aromatiques thiophène et furane ont été sélectionnés. Dans un premier temps, sodium et alcool tertio-amyle sont chauffés à  $130^\circ\text{C}$  pendant 1 heure en présence d'un acide de Lewis (ici  $\text{FeCl}_3$ ). Ensuite, à l'aide d'un pousse-seringue le DTAS et le 2-thiophène-carbonitrile (ou 2-furonitrile) commercial sont additionnés ensemble très lentement à l'alcoolate formé. Au fur et à mesure de l'ajout, le cœur DPP-thiophène ou furane se forme et le mélange devient violet très foncé. Après purification par précipitation, les pigments DPP-furane<sup>247</sup> **39** et DPP-thiophène **40** sont isolés purs avec des rendements de 51 % et 73 % respectivement (Schéma 4.14).

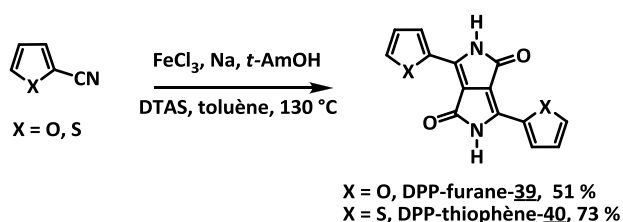


Schéma 4.14 : Formation du cœur DPP furane **39** et thiophène **40**.

d) Alkylation

Les DPP **39** et **40** obtenus sont extrêmement peu solubles.<sup>248</sup> Afin de les rendre plus solubles dans les solvants organiques usuels, il est possible de fonctionnaliser l'atome d'azote du cœur DPP. Pour ce faire, une chaîne 2-éthyl-hexyle a été greffée sur le synthon DPP (Schéma 4.15) par réaction dans le *N,N'*-diméthylformamide anhydre avec le 1-bromo-2-éthylhexane, en présence de carbonate de potassium.

<sup>247</sup> C. J. H. Morton, R. Gilmour, D. M. Smith, P. Lightfoot, A. M. Z. Slawin, E. J. MacLean, *Tetrahedron*, **2002**, *58*, 5547-5565.

<sup>248</sup> (a) M. Jost, A. Iqbal, A. C. Rochat, *US Patent 4585878*, **29.04.1986** ; (b) Th. Potrawa, H. Langhals, *Chem. Ber.*, **1987**, *120*, 1075-1078 ; (c) J. Zambounis, H. Hao, A. Iqbal, *Nature*, **1997**, *388*, 131 ; (d) J. Hofkens, W. Verheijen, R. Shukla, W. Dehaen, F. C. De Schryver, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 4493 ; (e) G. Lange, B. Tieke, *Macromol. Chem. Phys.*, **1999**, *200*, 106 ; (f) M. Smet, B. Metten, W. Dehean, *Tetrahedron Letters*, **2001**, *42*, 6527 ; (g) O. Wallquist, R. Lenz, *Macromol. Symp.*, **2002**, *187*, 617 ; (h) B. Song, S. Wang, X. Zhang, Y. Fu, M. Smet, W. Dehean, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 4731 ; (i) D. Cao, Q. Liu, W. Zeng, S. Han, J. Peng, S. Liu, *Macromolecules*, **2006**, *39*, 8347 ; (j) B. Song, H. Wei, Z. Wang, X. Zhang, M. Smet, W. Dehean, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 416.

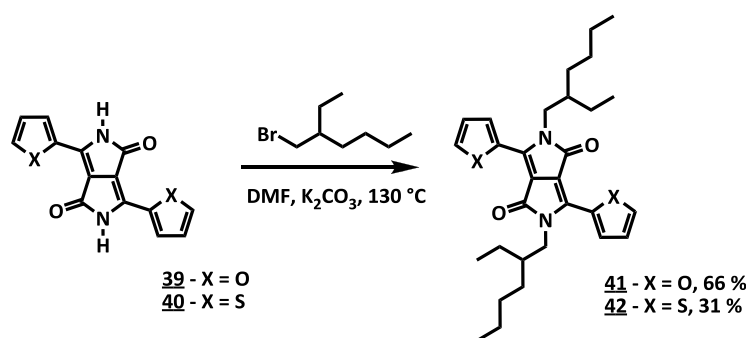


Schéma 4.15 : N-Alkylation du cœur DPP conduisant aux DPP alkylés furane **41** et thiophène **42**.

Des purifications par chromatographie sur gel de silice (DCM/EP : 2/1) conduisent aux produits **41** et **42** avec des rendements respectifs 66 % et 31 %.

e) Halogénéation

Il convient ensuite de préparer les intermédiaires bromés afin d'effectuer ultérieurement les couplages de Stille. Pour ce faire, les produits **41** et **42** sont halogénés avec de la N-Bromosuccinimide (NBS) dans du chloroforme. Après extraction au dichlorométhane puis lavage à l'eau, plusieurs tentatives de purification par chromatographie (décomposition partielle des produits) sur gel de silice (DCM/EP : 2/1) ou par précipitation à l'éther de pétrole ont échoué. Les cibles dibromées ont finalement été isolées par précipitation à l'hexane avec des rendements de 54 % et 43 % respectivement pour **43** et **44**. Notons qu'une colonne sur alumine neutre dans le mélange DCM/Hex : 2/1 peut parfois s'avérer nécessaire.

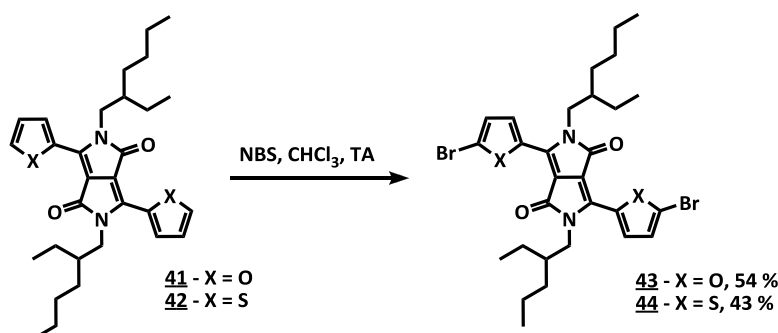


Schéma 4.16 : Halogénéation conduisant aux DPP dibromés furane **43** et thiophène **44**.

## 2. Couplage de Stille

L'étape finale consiste à réaliser les couplages de Stille entre les DPP intermédiaires dibromés furane **43** ou thiophène **44** et les systèmes condensés benzofurane et benzothiophène. Notons que des couplages de Suzuki faisant intervenir des dérivés boroniques peuvent aussi être envisagés pour permettre de conduire aux mêmes cibles.

Contrairement à d'autres stanniques souvent utilisés au laboratoire, les stanniques du benzothiophène et du benzofurane sont très peu stables et doivent être utilisés peu après synthèse et conservés à basse température. Le benzothiophène et le benzofurane sont commerciaux. Le stannique du benzofurane a été synthétisé par C. Mallet.<sup>249</sup> Le stannique du benzothiophène a été synthétisé de manière classique par ajout à basse température de *n*-BuLi puis de chlorure de triméthylstannane sur le produit de départ. Ces stanniques étant trop peu stables pour être chromatographiés, leurs degrés de pureté et rendements sont évalués par RMN du proton. Ils sont isolés avec des rendements avoisinant les 55 %.

Les stanniques **45** et **46** sont ensuite engagés dans des couplages de Stille classiques avec les DPP **43** et **44**. Après traitement (lavage, extraction, séchage), les purifications par chromatographie sur gel de silice ne sont pas satisfaisantes et les produits cibles isolés avec de très faibles rendements. Il s'avère que sur gel de silice les produits s'adsorbent en tête de colonne puis se dégradent. Pour éviter ces problèmes, ils ont été isolés par précipitation. Le toluène est donc en fin de réaction, évaporé puis le mélange est dissous dans un minimum de dichlorométhane. L'ajout progressif d'hexane permet de faire précipiter le composé désiré. Quand nécessaire, ce dernier est purifié par flash-chromatographie sur alumine neutre. Ces réactions ont été menées plusieurs fois et optimisées ce qui a permis d'isoler plus de 100 mg de chaque composé. Les quantités isolées sont suffisantes et les produits suffisamment solubles pour envisager leur incorporation comme matériaux actifs dans des cellules solaires.

---

<sup>249</sup> C. Mallet, Thèse de doctorat de l'Université d'Angers, **10 novembre 2010**, « Nouveaux semi-conducteurs organiques à base de motifs furylène-vinylènes ou de systèmes condensés dérivés du benzofurane et du benzothiophène ».

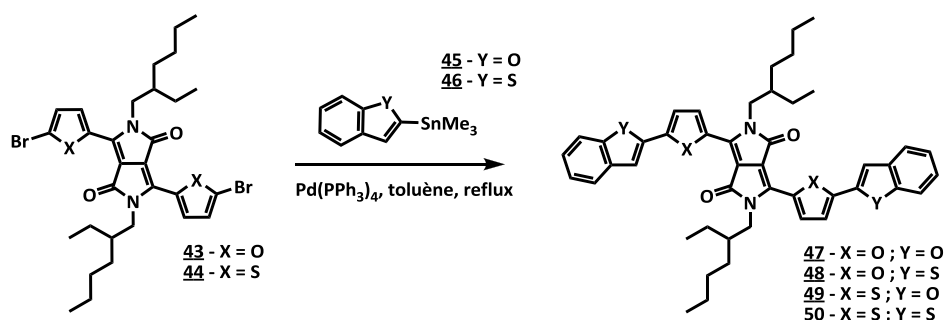


Schéma 4.17 : Synthèse des DPP cibles 47-50.

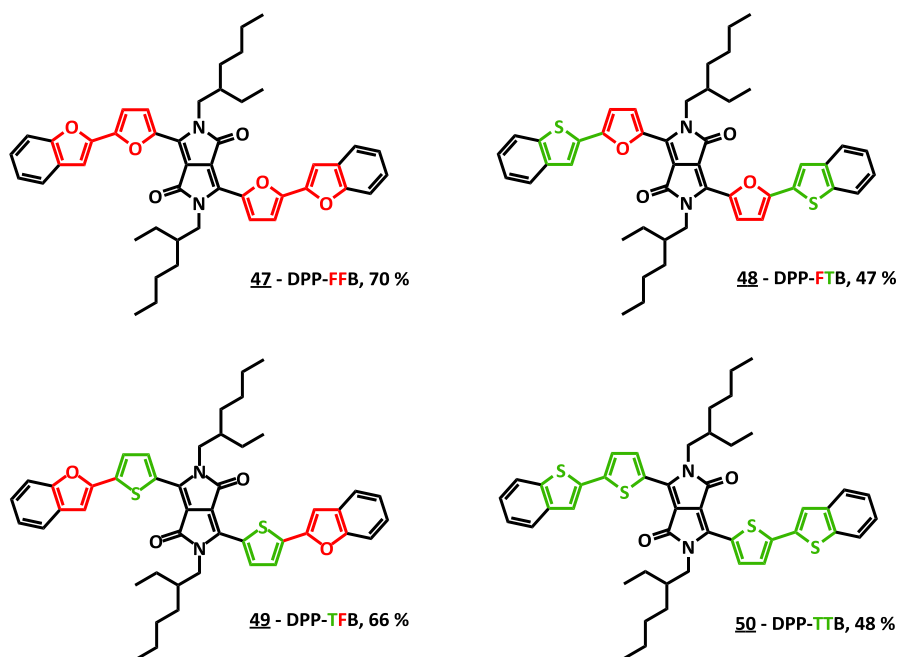


Schéma 4.18 : Composés DPP cibles synthétisés 47-50.

Les matériaux issus de dérivés des DPP ont des propriétés électroniques et optiques<sup>250</sup> qu'il convient d'étudier avant l'incorporation dans des cellules photovoltaïques. Les cibles ont été étudiées en voltampérométrie cyclique ainsi qu'en spectroscopie d'absorption UV-visible et de fluorescence en solution dans le dichlorométhane. Des optimisations géométriques ont été effectuées pour comparer expérience et théorie.

<sup>250</sup> (a) J. Mizuguchi, A. C. Roachat, *J. Imaging Sci.*, **1988**, 132, 135 ; (b) J. Mizuguchi, *J. Appl. Phys.*, **1989**, 66, 3111 ; H. Langhals, *German Patent 3901988*, **1990** ; (c) A. C. Roachat, O. Wallquist, A. Iqbal, J. Mizuguchi, *EP 353184 A*, **1990** ; (d) J. Mizuguchi, A. C. Roachat, G. Rihs, *Ber. Bunsenges. Phys.Chem.*, **1992**, 96, 607 ; (e) J. Mizuguchi, *Chimia*, **1994**, 48, 439 ; (f) J. Mizuguchi, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104, 1817-1821 ; (g) J. Mizuguchi, *J. Phys. Chem. A*, **2001**, 105, 1125 ; (h) M. Fukuda, K. Kodama, H. Yamamoto, K. Mito, *Dyes Pigm.*, **2002**, 53, 67 ; (i) M. Fukuda, K. Kodama, H. Yamamoto, K. Mito, *Dyes Pigm.*, **2004**, 63, 115 ; (j) H. Takahashi, J. Mizuguchi, *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, 152, 69 ; (k) J. Mizuguchi, T. Imoda, H. Takahashi, H. Yamakami, *Dyes Pigm.*, **2005**, 68, 47 ; (l) H. Takahashi, J. Mizuguchi, *J. Appl. Phys.*, **2006**, 100, 034908/1 ; (m) R. Lenz, O. Wallquist, *Surface Coat. Intern. Part B: Coatings Trans.*, **2002**, 85, 1, 19-26 ; (n) M. Vala, M. Weiter, J. Vyňuchal, P.Toman, S.Luňák, *J. Fluoresc.*, **2008**, 18, 1181-1186.

Ces pigments sont très stables à l'état solide.<sup>251</sup> Néanmoins, nous avons noté que les molécules cibles étaient sensibles une fois dissoutes et conduisaient après quelques heures à des solutions incolores à jaune clair. Les études ont donc été menées à partir de solutions fraîches et constamment renouvelées.

### C. Voltampérométrie cyclique

Les quatre composés ont été étudiés en voltampérométrie cyclique en solution dans le dichlorométhane (Tableau 4.2). L'électrolyte support utilisé est l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (TBAPF<sub>6</sub>). Tous les potentiels observés sont rapportés à l'électrode au calomel saturé l'ECS après standardisation par rapport au ferrocène.

Tableau 4.2 : Potentiels redox (V/ECS) des produits cibles dans le dichlorométhane, TBAPF<sub>6</sub> (0,1M),  $\nu = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ , \*Non réversible.

Composés	E <sub>ox1</sub> (V/ECS)	E <sub>ox2</sub> (V/ECS)	$\Delta E_{ox}$	E <sub>red</sub> (V/ECS)
47-DPP-FFB	0,75	1,01	0,26	-1,08*
48-DPP-FTB	0,71	0,98	0,26	-1,06*
49-DPP-TFB	0,77	1,04	0,27	-1,09*
50-DPP-TTB	0,81	1,04	0,23	-1,08*

Les quatre composés présentent des voltampérogrammes très comparables ; deux processus d'oxydation réversibles (ce qui atteste de la stabilité des cations et dications formés) et une vague de réduction (Tableau 4.2). Les potentiels d'oxydation et de réduction des quatre espèces sont très proches ce qui prouve que les processus mis en jeu dans les échanges redox qu'ils subissent sont analogues.

Les cibles **47** et **48** présentant une unité furane contiguë au cœur DPP, s'oxydent plus facilement, respectivement à 0,75 V/ECS et 0,71 V/ECS, que leurs analogues **49** et **50**, respectivement à 0,77 V/ECS et 0,81 V/ECS. Ce résultat peut s'expliquer *a priori* par la moindre aromaticité des cycles furanes.

Une autre hypothèse peut néanmoins être avancée. Nous avons pu obtenir des cristaux de bonne qualité d'un intermédiaire **42'** (N-substitué par un groupe octyle) qui présente un

<sup>251</sup> J. David, M. Weiter, M. Vala, J. Vynuchal, J. Kucerík, *Dyes Pigments*, **2010**, DOI :10.1016/j.dyepig.2010.10.001.

motif DPP porteur de deux thiophènes. Ce composé n'est pas totalement plan : des angles de respectivement  $10,37^\circ$  et  $10,65^\circ$  sont observés entre le cycle DPP parfaitement plan et les deux thiophènes qui y sont greffés. Par ailleurs, une structure cristalline a également pu être résolue par M. Allain à partir de cristaux du DPP-FFB **47**. On note sur la vue ORTEP une forte agitation au niveau de la chaîne alkyle ramifiée. Bien qu'obtenue à partir de cristaux de qualité médiocre, cette structure permet de constater que lorsqu'un furane est relié au DPP central, le squelette conjugué est cette fois-ci totalement plan. Les plus faibles potentiels d'oxydation des composés à cœur DPP-furane pourrait donc aussi s'expliquer par une meilleure conjugaison au sein du système.

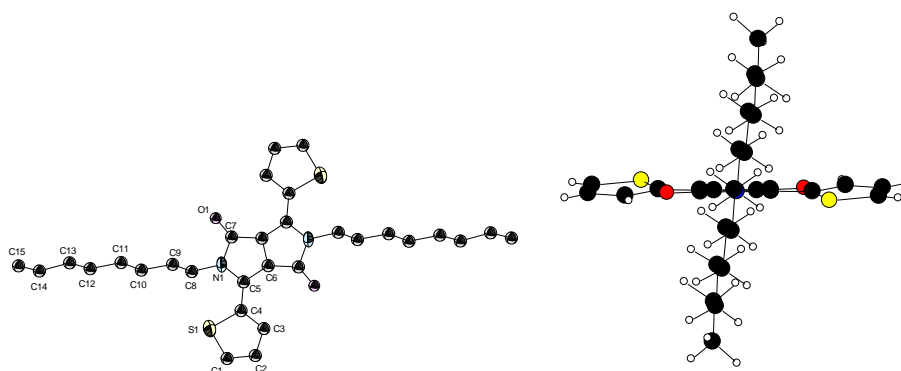


Figure 4.3 : Vue ORTEP de l'intermédiaire **42'**-DPP-thiophène-N-octyle (À gauche) et orientation structurale (À droite).

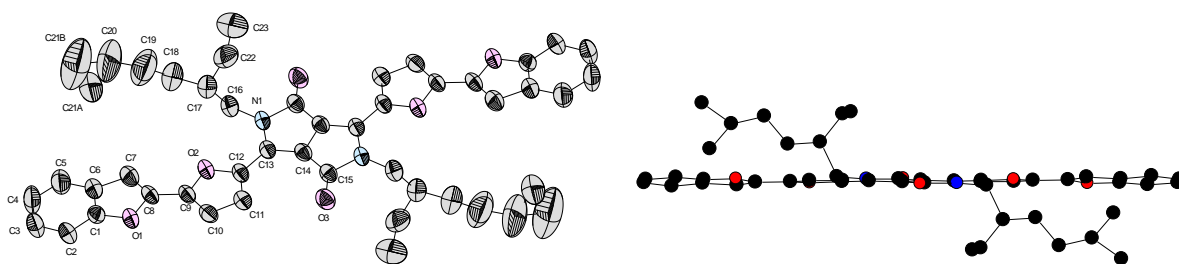


Figure 4.4 : Vue ORTEP de la cible DPP-FFB-**47** (À gauche) et orientation structurale (À droite).

Les composés qui s'oxydent le plus haut à  $0,81$  V/ECS (**50**) et le plus bas à  $0,71$  V/ECS (**48**) sont tous deux porteurs d'un benzothiophène en périphérie.

Notons également que bien que la nature des cycles adjacents (thiophène ou furane) au cœur DPP ait une influence certaine sur les premiers potentiels d'oxydation (jusqu'à  $90$  mV de

différence entre **48** et **50**), elle influence moins le second potentiel d'oxydation (65 mV au maximum) et le potentiel de réduction (27 mV entre **48** et **50**).

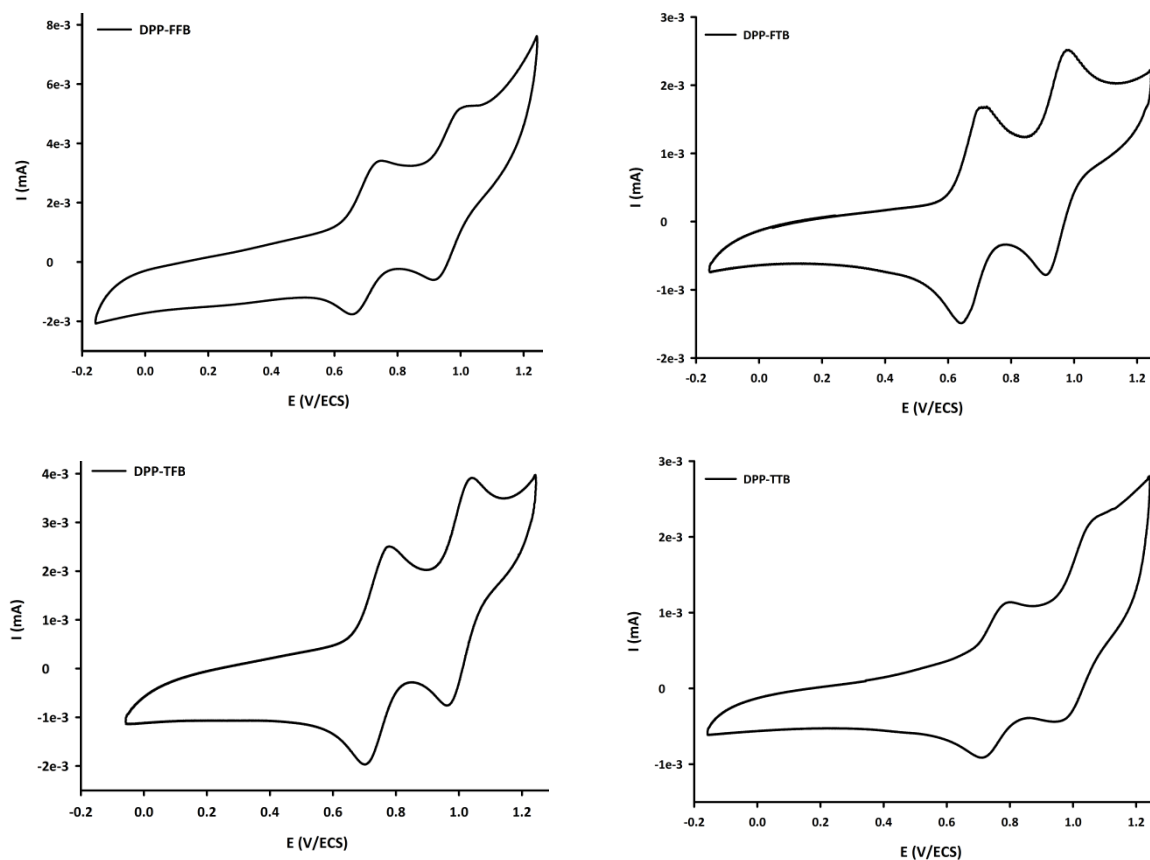


Figure 4.5 : Voltampérogrammes (V/ECS) des produits cibles **DPP-FFB**, **DPP-FTB**, **DPP-TFB** et **DPP-TTB** dans le dichlorométhane,  $TBAPF_6$  (0,1M),  $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

## D. Propriétés spectroscopiques

### 1. Spectroscopie UV-Visible

Les quatre cibles ont également été étudiées en spectroscopie d'absorption UV-visible en solution dans le dichlorométhane et à l'état solide.

#### a) *En solution*

Les maxima d'absorption et les coefficients d'extinction molaires des différents composés sont reportés dans le Tableau 4.3.



Tableau 4.3 : Données spectroscopiques en solution dans le dichlorométhane des quatre cibles **47-50**. ( $C \approx 10^{-5} M$ ).

Composés	Bande 1		Bande 2		Bande 3	
	$\lambda_{abs1}$ (nm)	Log $\epsilon$	$\lambda_{abs2}$ (nm)	Log $\epsilon$	$\lambda_{abs3}$ (nm)	Log $\epsilon$
<b>47-DPP-FFB</b>	352	4,51	566	4,72	616	4,93
<b>48-DPP-FTB</b>	358	4,43	570	4,69	620	4,86
<b>49-DPP-TFB</b>	354	4,59	583	4,70	628	4,74
<b>50-DPP-TTB</b>	356	4,55	584	4,71	624	4,73

Les spectres d'absorption UV-Visible des quatre composés sont analogues et présentent tous trois bandes principales ; une à forte énergie vers 355 nm et deux autres entre 560 et 630 nm. La gamme spectrale d'absorption est large et s'étend de 300 à 650 nm. Logiquement, tous les composés apparaissent bleus en solutions avec de légers reflets violets pour les DPP **47** et **48** qui portent un furane adjacent au cycle DPP. Ils fluorescent également de manière importante. Les deux composés à cœur DPP-furane présentent un très léger décalage hypsochrome (4 à 12 nm) par rapport aux composés à cœur DPP-thiophène (**49** et **50**) ce qui témoigne d'un gap un peu moins important pour ces derniers.

Remarquons également que pour chacun des composés, les coefficients d'extinction molaire des trois bandes sont importants. Ceux des deux bandes de plus forte énergie sont comparables pour les quatre produits mais sont plus élevés, pour la bande de faible énergie, pour les composés présentant un espaceur furane entre le cœur DPP et le système condensé périphérique ( $85500 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  pour **47** et  $72400 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  pour **48** contre  $54500 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  pour **49** et  $53200 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  pour **50**) (Figure 4.6).

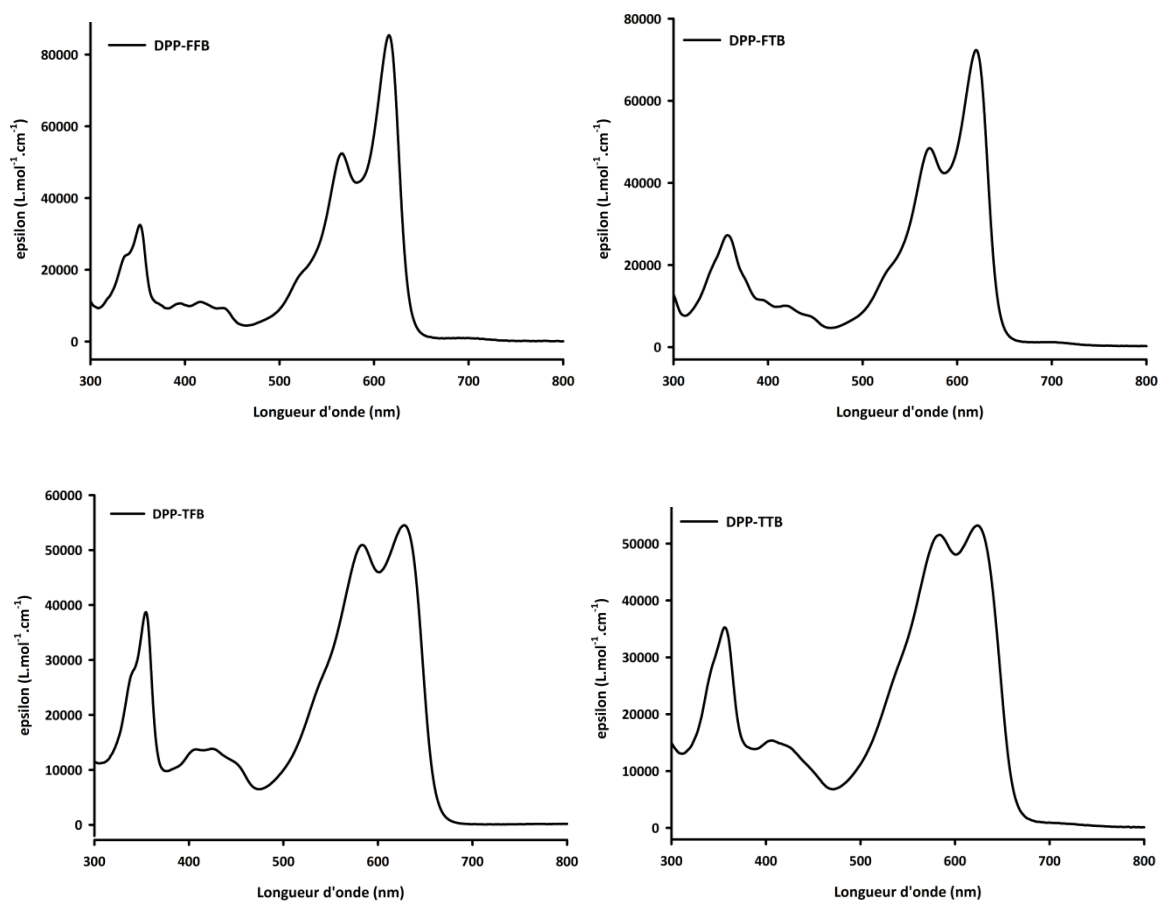


Figure 4.6 : Spectres d'absorption UV-Visible des quatre cibles en solution dans le dichlorométhane.

a) Sur film

Les films étudiés en spectroscopie UV-visible ont été déposés sur verre, à partir de solutions de  $1 \text{ mg.mL}^{-1}$  dans le chloroforme, à la tournette à la vitesse de 9999 tours par minute. Comme les espèces en solution, les matériaux déposés présentent trois principaux maxima d'absorption décalés de manière bathochrome par rapport aux spectres en solution (Tableau 4.4).

Tableau 4.4 : Données spectroscopiques d'absorption à l'état solide des DPP 47-50-dépôt à la tournette dans le chloroforme à 9999 trs par min. -C =  $1 \text{ mg.mL}^{-1}$ .

Composés	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\Delta_{\text{film-sol}}$ (nm)	$\lambda_{\text{onset}}$ (nm)	Gap* (eV)
47-DPP-FFB	358-586-648	32	685	1,81
48-DPP-FTB	368-596-656	36	705	1,76
49-DPP-TFB	360-598-664	36	721	1,72
50-DPP-TTB	368-606-670	46	734	1,69

\* Gap estimé avec  $\lambda_{\text{onset}}$  (coupe l'axe des abs.).

Par exemple, le DPP-TFB **49** absorbe à 354, 583 et 628 nm en solution contre 358, 598 et 664 nm à l'état solide. Notons que les déplacements bathochromes sont beaucoup plus importants pour les deux bandes de faible énergie que pour celle autour de 350 nm. De plus, les composés fonctionnalisés en périphérie par des benzothiophènes présentent des décalages de leurs deux bandes de faible énergie beaucoup plus importants que ceux fonctionnalisés par des benzofuranes. Les DPP-TFB **49** et DPP-TTB **50** présentent en effet des décalages respectivement de 15 et 36 nm d'une part et 26 et 48 nm d'autre part. Ces forts décalages pourraient être attribuables à de plus fortes interactions intermoléculaires au sein des matériaux.<sup>221,252</sup>

Les spectres à l'état solide des cibles ayant une unité furane adjacente au cœur DPP (**47** et **48**) présentent la même allure qu'en solution. Par contre, pour les cibles ayant un espaceur thiophène (**49** et **50**), les intensités des bandes de plus faible énergie varient de manière considérable, et à l'état solide, ce n'est plus la bande de plus faible énergie qui absorbe le plus intensément.

---

<sup>252</sup> S. Luňák, L. Havela, J. Vyňuchal, P. Horáková, J. Kučerík, M. Weiter, R. Hrdina, *Dyes Pigm.*, **2010**, *85*, 1-2, 27-36.

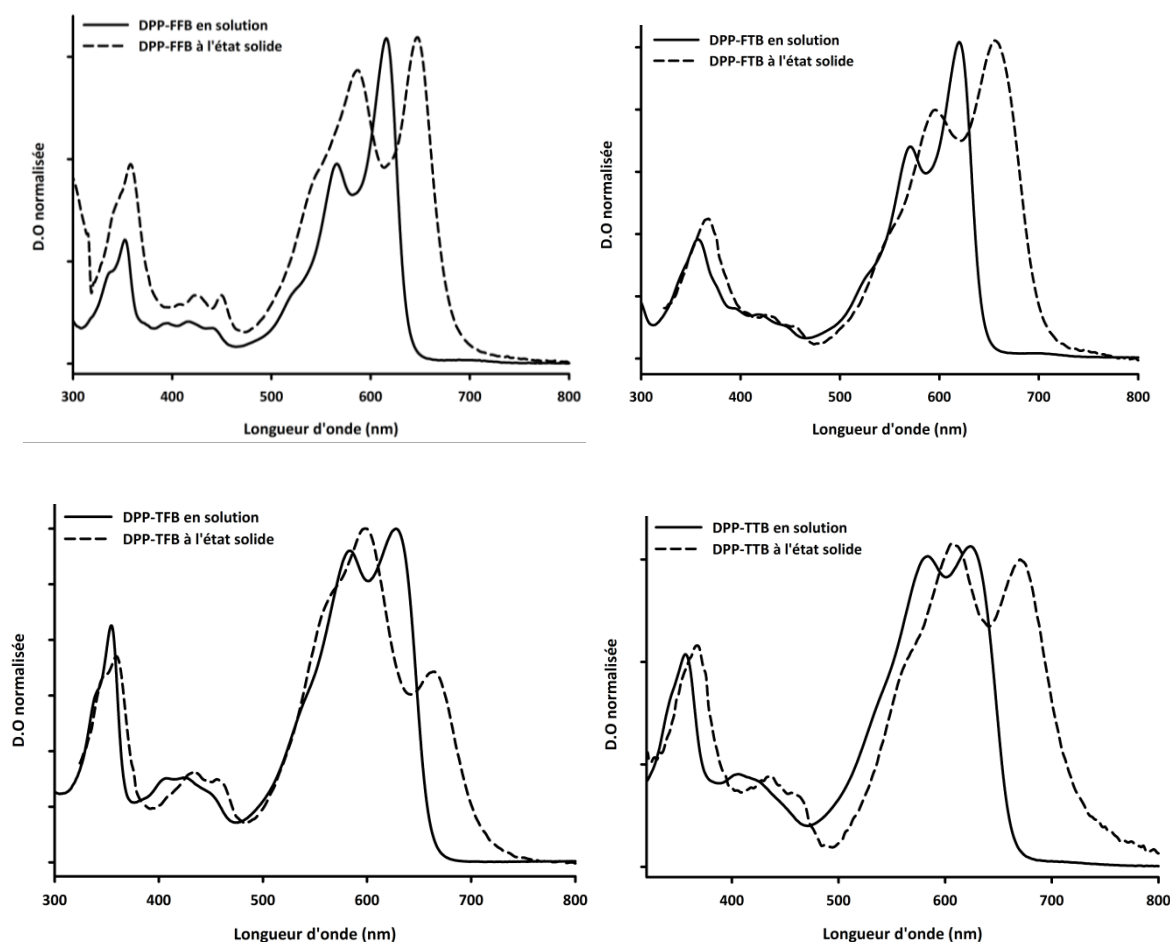


Figure 4.7 : Spectres d'absorption UV-Visible à l'état solide (En pointillé) et en solution (En trait plein) des DPP.

Des études théoriques effectuées par Tamayo *et al.*<sup>243</sup> sur des produits analogues à cœur DPP ont montré que les premières bandes d'absorption sont attribuables à des transitions  $\pi$ - $\pi^*$  mettant en jeu aussi bien le cœur DPP que les cycles aromatiques attenants. Les bandes d'énergie intermédiaires sont quant à elles imputables à des transferts de charge intramoléculaires entre l'unité DPP et les cycles aromatiques. La troisième bande correspond à des transitions mettant en jeu des phénomènes d'agrégation des espèces dus aux fortes interactions intermoléculaires déjà connues dans ces systèmes.<sup>253</sup>

<sup>253</sup> (a) B. Song, H. Wei, Z. Wang, X. Zhang, M. Smet, W. Dehaen, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 416 ; (b) B. Song, S. Wang, X. Zhang, Y. Fu, M. Smet, W. Dehaen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 4731.

## 2. Spectroscopie d'émission de fluorescence

Les études en spectroscopie d'émission de fluorescence ont été effectuées en solution dans le dichlorométhane, en référence par rapport au crésyl violet ( $\Phi = 54\%$  dans l'éthanol). Les longueurs d'ondes, déplacements de Stokes et rendements quantiques d'émission sont reportés dans le Tableau 4.5.

Tableau 4.5 : Spectroscopie de fluorescence des quatre cibles dans le dichlorométhane, Référence = crésyl violet dans l'éthanol-  
 $\Phi = 54\%$ -  $\lambda_{exc} = 560\text{ nm}$ .

Composés	$\lambda_{em}$ (nm)	$\Phi$ (%)	$\Delta_{Stokes}$ (nm)
47-DPP-FFB	626-680	53	10
48-DPP-FTB	632-685	42	12
49-DPP-TFB	647-700	26	19
50-DPP-TTB	650-700	34	26

Les composés synthétisés présentent des rendements quantiques de fluorescence oscillant entre 26 et 53 %. Les produits à cœur DPP-furane présentent des rendements quantiques plus importants que ceux à cœur thiophène. Les déplacements de Stokes observés sont tous assez faibles, ce qui témoigne de géométries analogues à l'état fondamental et excité pour ces composés. Ceux observés pour les produits à cœur furane demeurent néanmoins inférieurs à ceux des DPP-thiophène. Cette observation est cohérente avec celle faite en voltampérométrie cyclique et avec une planéité, en solution, plus importante des composés DPP-furane. Notons par ailleurs que les déplacements de Stokes des produits substitués par des benzofuranes sont toujours légèrement inférieurs à ceux substitués par des benzothiophènes.

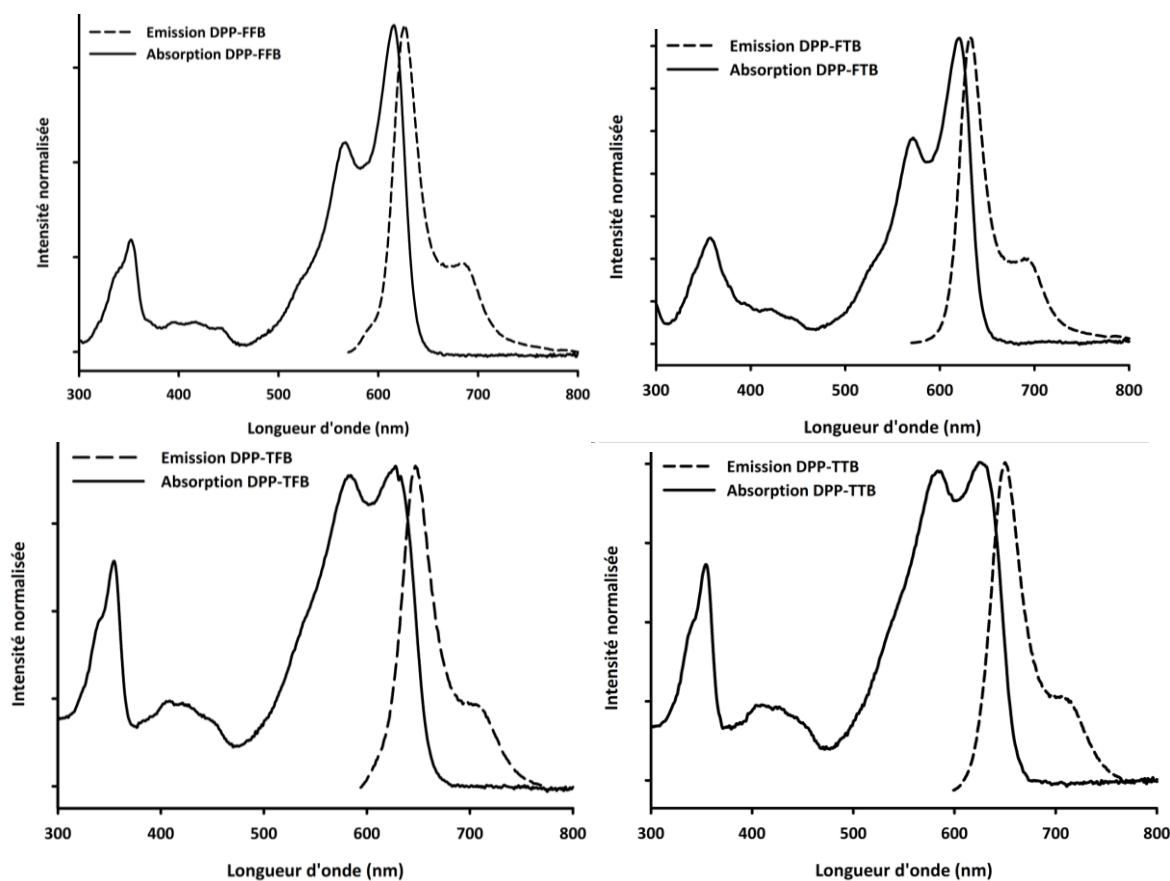


Figure 4.8 : Spectres d'émission de fluorescence des cibles.

## E. Optimisations géométriques

Des travaux antérieurs menés sur des oligomères à base de DPP et en particulier sur le **DPP-TFB (49)** ont montré que les squelettes conjugués de ces composés étaient quasiment plans et que le niveau de la HOMO était localisé sur l'ensemble de la molécule alors que la LUMO se concentrait sur les cycles lactames centraux et les hétérocycles adjacents.<sup>254</sup> Les optimisations géométriques des trois nouvelles molécules synthétisées ainsi que celle du **DPP-TFB** ont été effectuées par calculs théoriques *ab initio* sur Gaussian 09 basés sur la méthode de la fonctionnelle de la densité DFT (B3LYP/6-31g(d,p)). Les différents niveaux énergétiques issus de cette optimisation ainsi que les géométries et répartitions des densités électroniques sont discutés ci-dessous. Pour simplifier les calculs, les chaînes éthyl-hexyle des composés ont été remplacées par des groupes méthyles. Une symétrie  $C_2$  a également été imposée.

<sup>254</sup> (a) F. Nourmohammadiana, I. Yavarib, A. R. Mirhabibic, S. Moradi, *Dyes and Pigments*, **2005**, 67, 15-20 ; (b) P. Sonar, S. P. Singh, P. Leclère, M. Surin, R. Lazzaroni, T. T. Lin, A. Dodabalapur, A. Sellinger, *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 3228 ; (c) J. Kuwabara, T. Yamagata, T. Kanbara, *Tetrahedron*, **2010**, 66, 21, 3736-3741.

Les répartitions des niveaux énergétiques sur les différents composés sont représentées sur les figures suivantes. Elles sont toutes très analogues et toutes les orbitales HOMO et LUMO sont délocalisées sur l'ensemble du squelette conjugué à l'exception notable des groupes phényle terminaux sur lesquels les coefficients sont négligeables.

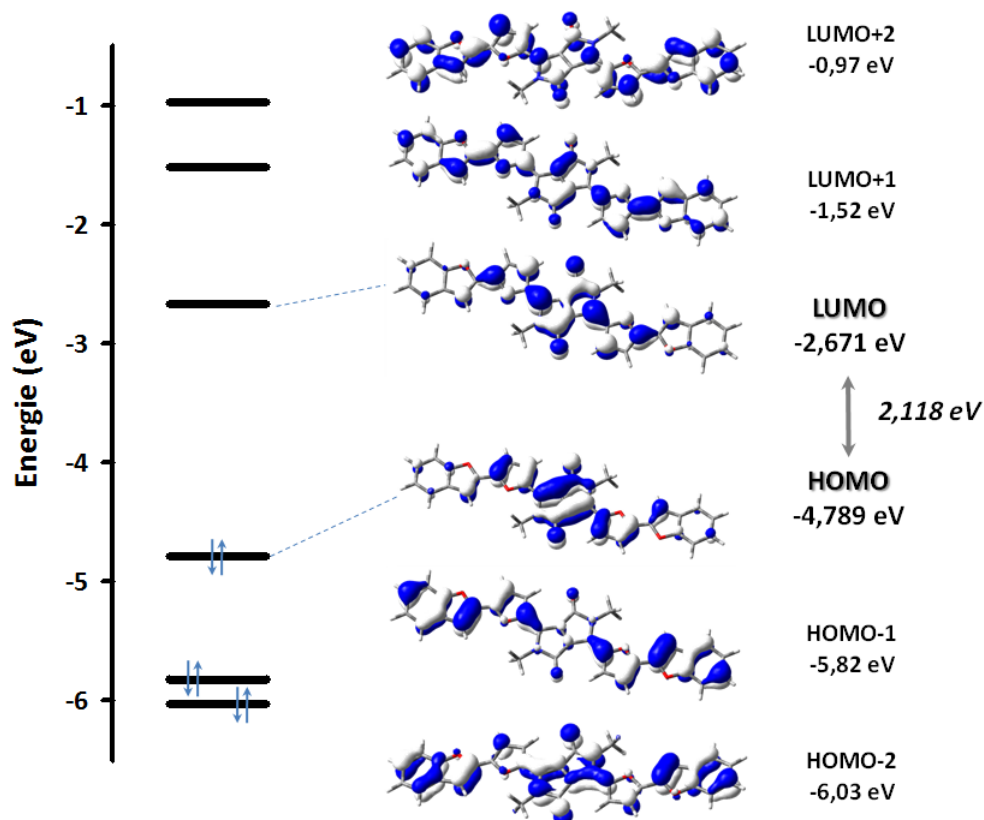


Figure 4.9 : Diagramme orbitalaire du DPP-FFB 47.

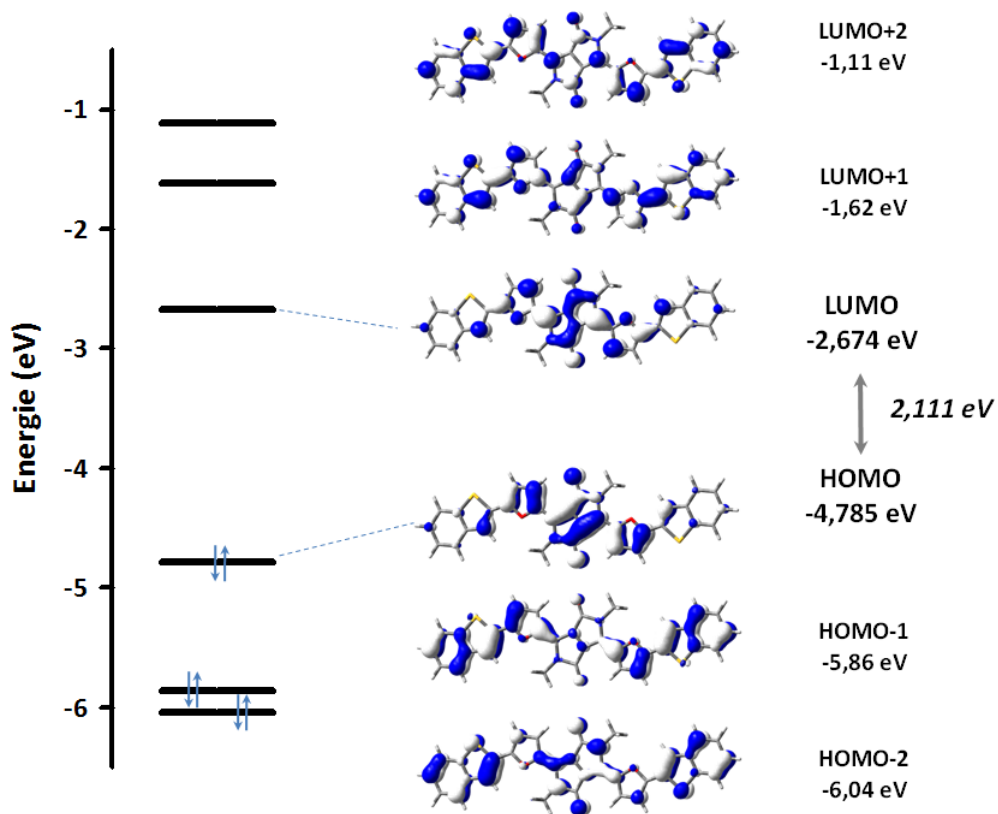


Figure 4.10 : Diagramme orbitalaire du DPP-FTB 48.

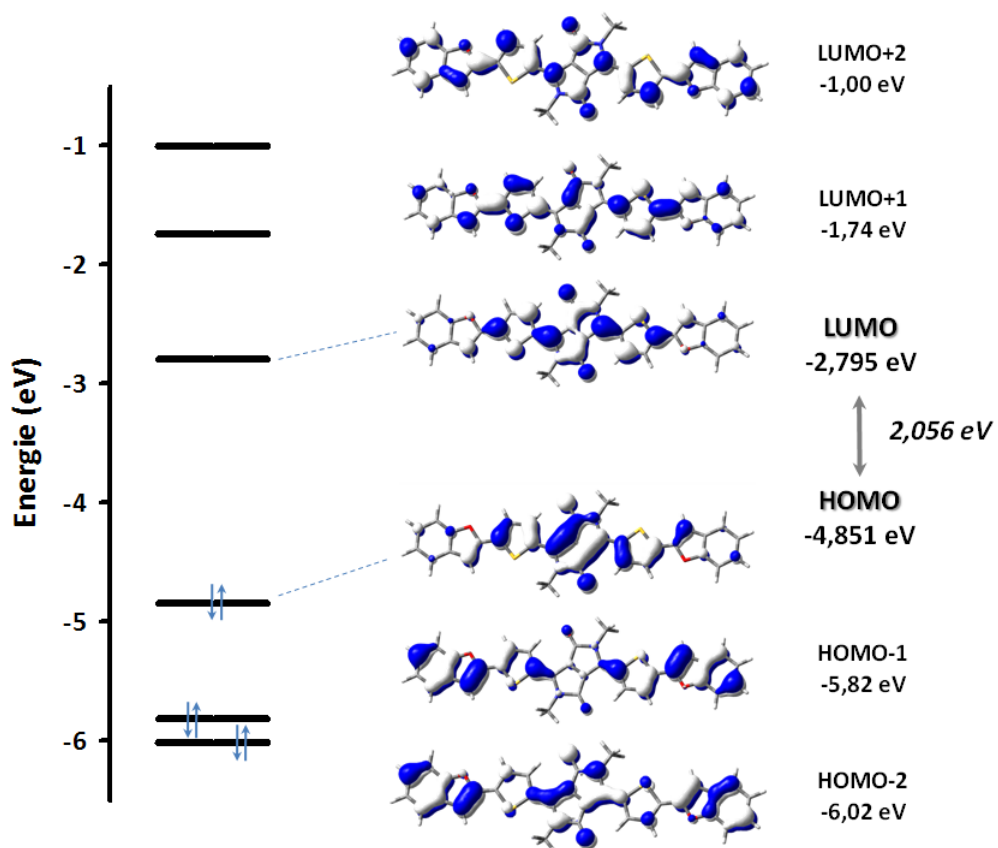


Figure 4.11 : Diagramme orbitalaire du DPP-TFB 49.



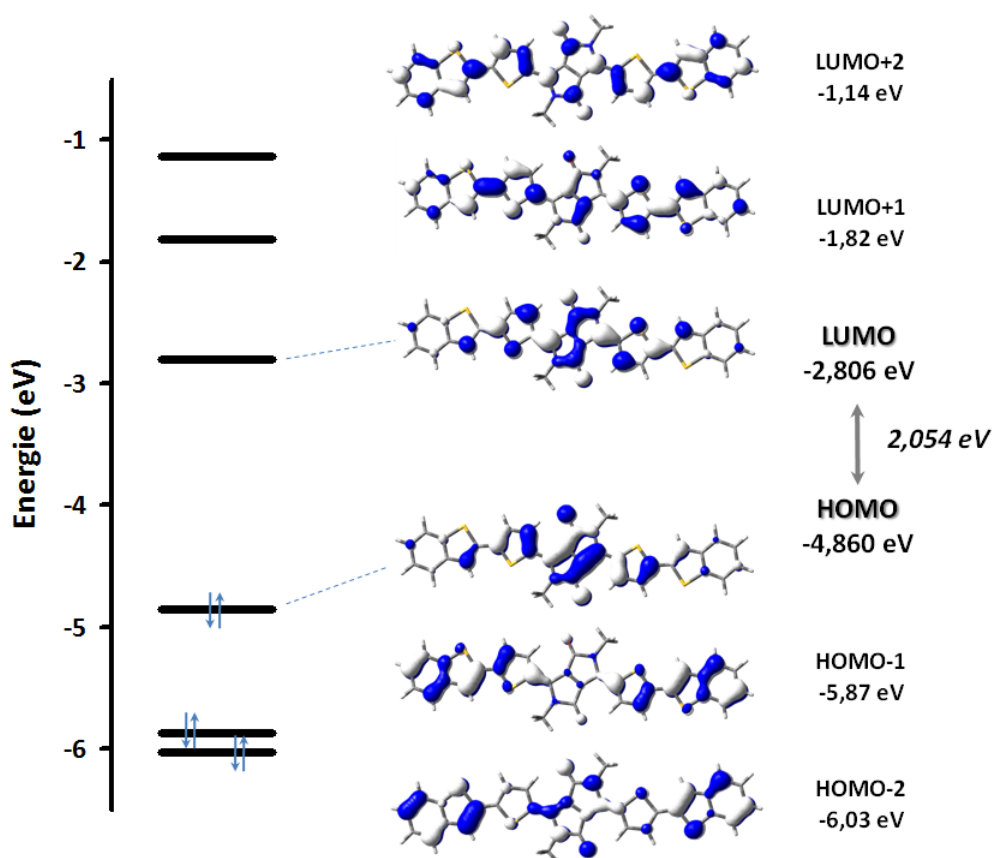


Figure 4.12 : Diagramme orbitalaire du DPP-TTB 50.

Toutes les molécules sont parfaitement planes et présentent des niveaux HOMO, LUMO et des gap très proches (de 4,785 eV pour **48** à 4,860 eV pour **49**) (Tableau 4.6).

Tableau 4.6 : Niveaux HOMO-LUMO et gap des quatre cibles.

Composés	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Gap (eV)
<b>47-DPP-FFB</b>	-4,789	-2,671	2,118
<b>48-DPP-FTB</b>	-4,785	-2,674	2,111
<b>49-DPP-TFB</b>	-4,795	-2,851	2,056
<b>50-DPP-TTB</b>	-4,860	-2,806	2,054

HOMO évaluée en électrochimie avec  $E(V/ECS) = +0,242 V/ENH$

ENH à -4.75 eV vs vide, Gap évalué en UV-Vis. sur film avec  $\lambda_{onset}$

Les cibles qui présentent les niveaux HOMO les plus élevés se révèlent être celles qui possèdent un cycle aromatique furane contigu au cœur DPP (**47** et **48**). Ce résultat confirme les observations effectuées en électrochimie puisque ces dernières s'oxydent plus bas que leurs analogues thiophènes.

De même, en accord avec les données spectroscopiques, ce sont les composés à cœur DPP-furane qui présentent les gap les plus élevés. Les trois molécules synthétisées présentent donc toutes des propriétés compatibles avec une intégration réussie dans des cellules solaires.

## F. Analyses thermiques

Les analyses thermogravimétriques (DSC, ATG) ont été effectuées pour évaluer la stabilité de ces systèmes.

Tableau 1 : Températures de décomposition ( $T_d$ ) et de fusion ( $T_f$ ) déterminées par respectivement par <sup>a</sup>ATG et <sup>b</sup>DSC ; par avec une rampe de chauffage de 10°C/min.  $T_d$  correspond à une perte de masse de 5 %.

Composés	$T_f$ (°C) <sup>a</sup>	$T_d$ (°C) <sup>b</sup>
<b>47-DPP-FFB</b>	-	<b>195</b>
<b>48-DPP-FTB</b>	<b>247</b>	<b>347</b>
<b>49-DPP-TFB</b>	<b>222</b>	<b>280</b>
<b>50-DPP-TTB</b>	<b>265</b>	<b>327</b>

À part la cible **47-DPP-FFB**, les composés présentent tous des températures de décomposition (347°C, 280°C et 327°C respectivement pour **48**, **49** et **50**) plus élevées que leur température de fusion ce qui témoigne de la possibilité d'incorporer ces systèmes dans des cellules solaires photovoltaïques.

## **Conclusion**

Les quatre cibles DPP présentent de bonnes capacités pour être incorporés en tant que matériaux actifs dans des cellules solaires. Les composés à cœur furane présentent des processus d'oxydation plus bas que leurs analogues à cœur thiophène. Ils sont aussi plus fortement fluorescents et absorbent globalement à de plus fortes énergies que leurs analogues thiophènes. Notons également que ces quatre systèmes sont iso-structuraux et que les différences constatées entre cibles sont de ce fait légères. Hormis le DPP tout furane qui se décompose à 195°C, les trois autres cibles présentent toutes les caractéristiques nécessaires (potentiel d'oxydation, forts coefficients d'absorption molaire et stabilité thermique) en vue d'une incorporation comme matériaux donneurs d'électrons  $\pi$  dans des cellules solaires organiques.

Enfin, un travail préliminaire mené avec l'aide de T. Rousseau a permis de reproduire les travaux de Tamayo et al. Une première série de cellules en réseaux interpénétrés à base de DPP-TFB et de PC<sub>61</sub>BM a été fabriquée et les rendements enregistrés atteignent les 3,1 %.

*Conclusion générale*  
*et Perspectives*

---

## Conclusion générale et Perspectives

Au cours de ce travail nous nous sommes intéressés à synthétiser et caractériser des systèmes moléculaires donneurs d'électrons  $\pi$  à cœur triphénylamine (TPA) ou dicétopyrrolopyrrole (DPP) incorporables dans des cellules solaires organiques.

En premier lieu, nous avons présenté les synthèses et les études des propriétés optiques et électrochimiques de systèmes à cœur triphénylamine substitués par des groupements dithiafulvènes ou perfluorobenzènes.

Si les composés substitués par des groupes dithiafulvènes, peu stables et facilement oxydables ne sont pas de bons candidats pour une incorporation dans des cellules photovoltaïques, ils ont toutefois permis des études électrochimiques qui ont conduit à des polymères multi-électrochromes potentiellement utilisables dans le domaine des « smart-windows ».

Par contre, les composés substitués par des groupes pentafluorés, plus difficilement oxydables et de plus faibles gap sont eux potentiellement incorporables dans des composants. Leurs fortes fluorescences qui demeurent à l'état solide dans le cas du composé **14**, les rendent intégrables dans des diodes électroluminescentes.

Dans le chapitre suivant, nous avons synthétisé et étudié des systèmes permettant d'absorber la lumière à de plus faibles énergies et sur une large gamme spectrale. Dans une première partie, nous avons travaillé sur la polarisabilité de systèmes donneur-accepteur à cœur triphénylamine substitués en périphérie par des groupements dicyanovinyle. L'allongement du squelette conjugué a permis d'optimiser le gap HOMO-LUMO des produits tout en gardant des potentiels d'oxydation assez élevés. Néanmoins, malgré de nombreux efforts, aucun composant efficace n'a pu être obtenu. Ce concept a pourtant récemment porté ses fruits puisque le groupe de Y. Li vient de publier des résultats prometteurs à partir de composés iso-structuraux de ceux décrits ici.

Dans une seconde partie, une méthodologie de synthèse a été mise en œuvre afin de synthétiser des dérivés dissymétriques de la triphénylamine. Ceux-ci sont porteurs de groupements aux propriétés complémentaires permettant à la fois une absorption et une

mobilité des porteurs de charge maximisées. Les études électrochimiques et spectroscopiques des composés obtenus ont permis de montrer qu'en plus d'absorber la lumière solaire sur une large gamme spectrale, les espèces s'oxydent à des potentiels favorables à une incorporation dans des cellules solaires stables thermiquement. L'intégration de ces matériaux dans des cellules solaires en réseaux interpénétrés (BHJ-SC) a permis d'atteindre des rendements de conversion très reproductibles oscillant entre 1,5 % et 2 %.

Dans une troisième partie, le pigment DPP a été fonctionnalisé de manière symétrique par des systèmes hétérocycliques condensés. Les quatre cibles iso-structurales synthétisées présentent toutes les propriétés et caractéristiques nécessaires (forte absorption dans le visible, stabilité thermique à l'état solide, potentiel d'oxydation) à une incorporation en tant que matériaux donneurs dans des cellules photovoltaïques. Un premier essai à partir du produit précédemment décrit par A. B. Tamayo a confirmé que ce système est incorporable avec succès dans une cellule solaire organique.

La suite de ce travail comprendra bien évidemment la fabrication de matériaux avec les nouveaux analogues DPP synthétisés et le développement de nouveaux systèmes intégrant ce pigment.

Par ailleurs, une méthode de fonctionnalisation dissymétrique des triphénylaminés étant maintenant bien au point, d'autres cibles incorporant, par exemple, des systèmes hétérocycliques condensés et d'autres accepteurs d'électrons vont être synthétisées prochainement.

## *Liste des références*

---

# Listes des références

1. C. K. Chiang, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **1977**, *39*, 1098-1101 ; (b) H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 578-580.
2. (a) H. Shirakawa, *Rev. Mod. Phys.*, **2001**, *73*, 713-718 ; (b) A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2581-2590 ; (c) A. J. Heeger, *Rev. Mod. Phys.*, **2001**, *73*, 681-700.
3. (a) J. Roncali, *Chem. Rev.*, **1992**, *92*, 4, 711-738 ; (b) U. Scherf, K. Müllen, *Synthesis*, **1992**, *1*, 23-38 ; (b) M. Leclerc, K. Faid, *Adv. Mater.*, **1997**, *9*, 14, 1087-1094 ; (c) D. M. Ivory, G. G. Miller, J. M. Sowa, L. W. Shacklette, R. R. Chance, R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.*, **1979**, *71*, 3, 1506-1507 ; (d) A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 635-636.
4. <http://www.solarmer.com> ; <http://www.heliatek.com>
5. (a) The History of Solar, US Department of Energy, Energy Efficiency and Renewable Energy ; (b) The History of Solar Energy, Solar Energy Industries Association, <http://www.seia.org>, **29.09.2009**.
6. (a) A. E. Becquerel, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **1839**, *9*, 145 ; (b) A. E. Becquerel, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **1839**, *9*, 561-567.
7. H. R. Hertz, *Annalen der Physik*, **1887**, *267*, 8, 983-1000.
8. A. Einstein, *Annalen der Physik*, **1905**, *XVII*, 132-148.
9. W. G. Adams, R. E. Day, *Proc. Roy. Soc.*, **15.06.1876**, *XXV*, 113.
10. (a) C. E. Fritts, *Proc. Am. Assoc. Adv. Sci.*, **1883**, *33*, 97 ; (b) C. E. Fritts, *Amer. J. Sci.*, **1883**, *26*, 465-472 ; (c) C. E. Fritts, *Science*, **1883**, *2*, 30, 283.
11. D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, *J. Appl. Phys.*, **1954**, *25*, 676-677.
12. R. L. Easton, M. J. Votaw, *Rev. Sci. Instr.*, **1959**, *30*, 70 ; (b) R. Tousey, "Highlights of Twenty Years of Optical Space Research", *Appl. Opt.*, **1967**, *6*, 2044-2069 ; (c) S. Bailey, R. Raffaele, Chap. 10, Space Solar Cells and Arrays, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, Ed. by A. Luque & S. Hegedus, **2003**, John Wiley and Sons, Ltd, ISBN : 0-471-49196-9, 412-448.
13. M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, *Progr. Photovolt. Res. Appl.*, **août 2010**, *18*, 346-352.
14. <http://www.nrel.gov>, **avril 2010**.
15. A. J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2591-2611.
16. (a) J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka Jr, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 948-949 ; (b) L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Solid State Commun.*, **1973**, *12*, 11, 1125-1132.
17. A. J. Heeger, *Rev. Mod. Phys.*, **2001**, *73*, 681-700.
18. A. Pochettino, *Acad. Lincei Rend.*, **1906**, *15*, 355.
19. M. Volmer, *Ann. Physik.*, **1913**, *40*, 775-796.
20. D. Kearns, M. J. Calvin, *Chem. Phys.*, **1958**, *29*, 950-951.
21. A. K. Ghosh, D. L. Morel, T. Feng, R. F. Shaw, C. A. Rowe Jr, *J. Appl. Phys.*, **1974**, *45*, 1, 230-236.
22. (a) C. W. Tang, A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.*, **1975**, *63*, 2, 953-961 ; (b) C. W. Tang, A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.*, **1975**, *62*, 6, 2139-2149 ; (c) C. W. Tang, A. C. Albrecht, *Nature (London)*, **1975**, *254*, 507-509.
23. (a) V. Y. Merritt, *IBM J. Res. Develop.*, **1978**, *22*, 353-371 ; (b) V. Y. Merritt, H. J. Hovel, *Appl. Phys. Lett.*, **1976**, *29*, 7, 414-415.
24. (a) D. L. Morel, A. K. Ghosh, T. Feng, E. L. Stogryn, P. E. Purwin, R. F. Shaw, C. Fishman, *Appl. Phys. Lett.*, **1978**, *32*, 8, 495-497 ; (b) A. K. Ghosh, T. Feng, *J. Appl. Phys.*, **1978**, *49*, 12, 5982-5989.
25. (a) S. Glenis, G. Horowitz, G. Tourillon, F. Garnier, *Thin Solid Films*, **1984**, *111*, 93-103 ; (b) S. Glenis, G. Tourillon, F. Garnier, *Thin Solid Films*, **1984**, *122*, 9-17.
26. C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **1986**, *48*, 2, 183-185.



27. C. J. Brabec, S. E. Shaheen, C. Winder, P. Denk, N. S. Sariciftci, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, *80*, 7, 1288-1290.
28. (a) D. Wöhrle, D. Meissner, *Adv. Mater.*, **1991**, *3*, 129-138 ; (b) S. Siebentritt, S. Günster, D. Meissner, *Synth. Met.*, **1991**, *41-43*, 1173-1176.
29. P. Peumans, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, *79*, 126-128.
30. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature*, **1990**, *347*, 539-541.
31. N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science*, **1992**, *258*, 1474-1476.
32. (a) N. S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, G. Stucky, F. Wudl, *Appl. Phys. Lett.*, **1993**, *62*, 585-587 ; (b) N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Synth. Met.*, **1993**, *59*, 333.
33. G. Yu, K. Pakbaz, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 3422-3424.
34. (a) J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Nature*, **1995**, *376*, 498-500 ; (b) N. C. Greenham, S. C. Moratti, R. H. Friend, A. B. Holmes, *Nature*, **1993**, *365*, 628-630.
35. (a) G. Yu, A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.* **1995**, *78*, 4510-4515 ; (b) G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science*, **1995**, *270*, 5243, 1789-1791 ; (c) N. S. Sariciftci, A. J. Heeger, US Patent, **1994**, *5*, 331, 183, University of California, USA ; (d) N. S. Sariciftci, A. J. Heeger, US Patent, **1995**, *5*, 454, 880.
36. (a) S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, *78*, 841-843 ; (b) C. J. Brabec, S. E. Shaheen, T. Fromherz, F. Padinger, J. C. Hummelen, A. Dhanabalan, R. A. J. Janssen, N. S. Sariciftci, *Synth. Metals*, **2001**, *121*, 1517-1520.
37. F. Padinger, R. S. Rittberger, N. S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.*, **2003**, *13*, 85-88.
38. M. Hiramoto, H. Fukusumi, M. Yokoyama, *Appl. Phys. Lett.*, **1991**, *58*, 1062-1064.
39. N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science*, **1992**, *258*, 5087, 1474-1476.
40. (a) F. Wudl, *Acc. Chem. Res.*, **1992**, *25*, 3, 157-161 ; (b) J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. Lepeq, F. Wudl, J. Yao, C. L. Wilkins, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 532-538 ; (c) G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science*, **1995**, *270*, 1789-1791 ; 1791 ; (d) N. S. Sariciftci, *Prog. Quant. Electr.* **1995**, *19*, 131.
41. (a) M. Reyes-Reyes, K. Kim, D. L. Carroll, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, *87*, 083506 ; (b) W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, *15*, 1617-1622.
42. (a) A. Cravino, P. Schilinsky, C. J. Brabec, *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, *17*, 3906-3910 ; (b) E. A. Katz, D. Faiman, Y. Cohen, F. Padinger, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, *SPIE Proceedings 2000*, **2001**, *4108*, 117-124 ; (c) L. J. A. Koster, V. D. Mihailetschi, P. W. M. Blom, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, *87*, 203502.
43. (a) D. Gupta, S. Mukhopadhyay, K. S. Narayan, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2010**, *94*, 1309-1313 ; (b) M.-S. Kim, B.-G. Kim, J. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2009**, *1*, 6, 1264-1269.
44. (a) A. Cravino, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, *91*, 243502 ; (b) P. W. M. Blom, V. D. Mihailetschi, L. J. A. Koster, D. E. Markov, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 1551-1566 ; (c) C. Zhang, S.-W. Tong, C.-Y. Jiang, E.-T. Kang, D. S. H. Chan, C. Zhu, *IEEE Trans. On Electron. Devices*, **2010**, *57*, 2, 397-405 ; (d) C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispens, L. Sanchez, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.*, **2001**, *11*, 374-380.
45. (a) L. Zhu, H. Tang, Y. Harima, Y. Kunugi, K. Yamashita, J. Ohshita, A. Kunai, *Thin Solid Films*, **2001**, *396*, 214-219 ; (b) C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, M. T. Rispens, L. Sanchez, J. C. Hummelen, T. Fromherz, *Thin Solid Films*, **2002**, *403-404*, 368-372.
46. P. Heremans, D. Cheyns, B. P. Rand, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, *42*, 11, 1740-1747.
47. S. R. Forrest, *J. Luminescence*, **2004**, *110*, 4, 378-383.
48. (a) J. Frenkel, *Phys. Rev.*, **1931**, *38*, 309-320 ; (b) Z. G. Soos, M. H. Hennessy, G. Wen, *Chem. Phys.*, **1998**, *227*, 19-32.
49. G. H. Wannier, *Phys. Rev.*, **1937**, *52*, 191-197.
50. (a) M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 789-794 ; (b) A. Gadisa, M. Svensson, M. R. Andersson, O. Inganäs, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, *84*, 1609-1611 ; (c) L. J. A. Koster, V. D. Mihailetschi, P. W. M. Blom, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, *88*, 093511 ; (d) C. J. Brabec, C. Winder, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, J. C. Dhanabalan, P. A. Van Hal, R. A. J. Janssen, *Adv. Funct. Mater.*, **2002**, *12*, 10, 709-712 ; (e) K. Vandewal, K. Tvingstedt, A. Gadisa, O. Inganäs, J. V. Manca, *Nat. Mater.*, **2009**, *8*, 904-909.
51. J. Roncali, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 173-206.
52. (a) J. J. M. Halls, J. Cornil, D. A. Dos Santos, R. Silbey, D.-H. Hwang, A. B. Holmes, J.-L. Brédas, R. H. Friend, *Phys. Rev. B*, **1999**, *60*, 5721-5727 ; (b) V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J.-L. Brédas, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 4, 926-952.

53. G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *Nat. Mater.*, **2005**, *4*, 864-868.
54. (a) J. J. M. Halls, K. Pichler, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, *68*, 22, 3120-3122 ; (b) A. Haugeneder, M. Neges, C. Kallinger, W. Spirkel, U. Lemmer, J. Feldmann, U. Scherf, E. Harth, A. Gügel, K. Müllen, *Phys. Rev. B-Condens. Matter Mat. Phys.*, **1999**, *59*, 23, 15346-15351 ; (c) K. Yamashita, Y. Harima, H. Iwashima, *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 3055-3059.
55. (a) N. S. Sariciftci, *Materials Today*, **2004**, *7*, 9, 36-40 ; (b) A.-J. Attias, *Techniques de l'Ingénieur*, **2002**, E 1862, 1-19 ; (c) A. J. Mozer, N. S. Sariciftci, *C. R. Chimie*, **2006**, *9*, 568-577 ; (d) F. Padinger, R. S. Rittberger, N. S. Sariciftci, *Adv. Func. Mater.*, **2003**, *13*, 1, 85-88 ; (e) K. M. Coakley, M. D. McGehee, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 4533-4542 ; (f) P. Peumans, S. Uchida, S. R. Forrest, *Nature*, **2003**, *425*, 158-162.
56. (a) P. Schilinsky, U. Asawapirom, U. Scherf, M. Biele, C. J. Brabec, *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 2175-2180 ; (b) Y. Kim, S. Cook, S. M. Tuladhar, S. A. Choulis, J. Nelson, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C. S. Ha, M. Ree, *Nat. Mater.*, **2006**, *5*, 197-203 ; (c) K. Sivula, C. K. Luscombe, B. C. Thompson, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 13988-13989.
57. T.-A. Chen, X. Wu, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 233-244.
58. S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 1324-1338.
59. G. Dennler, M. C. Scharber, C. J. Brabec, *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 13, 1323-1338.
60. (a) M. Prato, V. Lucchini, M. Maggini, E. Stimpfl, G. Scorrano, M. Eirmann, T. Suzuki, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 8479-8480 ; (b) L. Isaacs, A. Wehrsigg, F. Diedrich, *Helv. Chim. Acta*, **1993**, *76*, 1231-1250 ; (c) J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. Lepeq, F. Wudl, J. Yao, C. L. Wilkins, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 532-538.
61. C. Soci, I. W. Hwang, D. Moses, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C. J. Brabec, A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, *17*, 632-636.
62. J. L. Delgado, P.-A. Bouilt, S. Filippone, M. A. Herranz, N. Martín, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 4853-4865.
63. (a) V. D. Mihailetschi, J. K. J. Van Duren, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen, J. M. Kroon, M. T. Rispens, W. J. H. Verhees, M. M. Wienk, *Adv. Func. Mater.*, **2003**, *13*, 43-46 ; (b) C. Waldauf, P. Schilinsky, M. Perisutti, J. Hauch, C. J. Brabec, *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 24, 2084-2088 ; (c) R. Pacios, J. Nelson, D. D. C. Bradley, C. J. Brabec, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, *83*, 4764-4766.
64. L. A. A. Petterson, L. S. Roman, O. Inganäs, *J. Appl. Phys.*, **1999**, *86*, 487.
65. M. M. Wienk, J. M. Kroon, W. J. H. Verhees, J. Knol, J. C. Hummelen, P. A. Van Hal, R. A. J. Janssen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 3371-3375.
66. (a) F. Würthner, *Chem. Commun.*, **2004**, 1564-1579 ; (b) J. Li, F. Dierschke, J. Wu, A. C. Grimsdale, K. Müllen, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 96-100 ; (c) Y. Shibano, H. Imahori, C. Adachi, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 15454-15466 ; (d) X. Zhan, Z. Tan, B. Domercq, Z. An, X. Zhang, S. Barlow, Y. Li, D. Zhu, B. Kippelen, S. R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 7246-7247 ; (e) I. A. Howard, F. Laquai, P. E. Keivanidis, R. H. Friend, N. C. Greenham, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 21225-21232.
67. (a) <http://www.vinazene.com/home> ; (b) E. Ooi, T. L. Tam, R. Y. C. Shin, Z.-K. Chen, T. Kietzke, A. Sellinger, M. Baumgarten, K. Müllen, J. C. Demello, *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, 4619-4622 ; (c) R. Y. C. Shin, P. Sonar, Z.-K. Chen, A. Sellinger, *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, 3293-3298 ; (d) T. Kietzke, R. Y. C. Shin, D. A. M. Egbe, Z.-K. Chen, A. Sellinger, *Macromolecules*, **2007**, *40*, 4424-4428 ; (e) M. Schubert, C. Yin, M. Castellani, S. Bange, T. L. Tam, A. Sellinger, H. H. Hörhold, T. Kietzke, D. Neher, *J. Chem. Phys.*, **2009**, *130*, 094703 ; (f) S. Inal, M. Castellani, A. Sellinger, D. Neher, *Macromol. Rapid Commun.*, **2009**, *30*, 1263-1268 ; (g) R. Y. C. Shin, T. Kietzke, S. Sudhakar, A. Dodabalapur, Z. K. Chen, A. Sellinger, *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 8, 1892-1894 ; (h) W. Zeng, K. S. L. Chong, H. Y. Low, E. L. Williams, T. L. Tam, A. Sellinger, *Thin Solid Films*, **2009**, *517*, 6833-6836 ; (i) C. H. Woo, T. W. Holcombe, D. A. Unruh, A. Sellinger, J. M. J. Fréchet, *Chem. Mater.*, **2010**, *22*, 1673-1679.
68. M. M. Alam, S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 4647-4656.
69. J. Baffreau, S. Leroy-Lhez, N. Vän Anh, R. M. Williams, P. Hudhomme, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 4974-4992.
70. (a) X. Zhan, D. Zhu, *Polym. Chem.*, **2010**, *1*, 409-419 ; (b) G. Dennler, M. C. Scharber, C. J. Brabec, *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 1-16.
71. P. M. Beaujuge, J. R. Reynolds, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 268-320.
72. (a) Y.-J. Cheng, S.-H. Yang, C.-S. Hsu, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 5868-5923 ; (b) J. Chen, Y. Cao, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, *42*, 11, 1709-1718 ; (c) A. J. Heeger, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 2354-2371.
73. A. Dhanabalan, J. K. J. Van Duren, P. A. Van Hal, J. L. J. Van Dongen, R. A. J. Janssen, *Adv. Funct. Mater.*, **2001**, *11*, 255-262.
74. (a) Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, L. Yu, *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, E135-E138 ; (b) H.-Y. Chen, J. Hou, S. Zhang, Y. Liang, G. Yang, Y. Yang, L. Yu, Y. Wu, G. Li, *Nat. Photon.*, **2009**, *3*, 649-653.
75. M. Svensson, F. Zhang, S. C. Veenstra, W. J. H. Verhees, J. C. Hummelen, J. M. Kroon, O. Inganäs, M. R. Andersson, *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 12, 988-991.

76. E. Zhou, M. Nakamura, T. Nishizawa, Y. Zhang, Q. Wei, K. Tajima, C. Yang, K. Hashimoto, *Macromolecules*, **2008**, *41*, 8302-8305.
77. L. H. Sloof, S. C. Veenstra, J. M. Kroon, D. J. D. Moet, J. Sweelssen, M. M. Koetse, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, *90*, 143506.
78. L. Huo, H.-Y. Chen, J. Hou, T. L. Chen, Y. Yang, *Chem. Commun.*, **2009**, 5570-5572.
79. E. Wang, L. Wang, L. Lan, C. Luo, W. Zhuang, J. Peng, Y. Cao, *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, *92*, 033307.
80. (a) J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *Nat. Mater.*, **2007**, *6*, 497-500 ; (b) J. K. Lee, W. L. Ma, C. J. Brabec, J. Yuen, J. S. Moon, J. Y. Kim, K. Lee, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 11, 3619-3623 ; (c) D. Mühlbacher, M. Scharber, M. Morana, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C. J. Brabec, *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 2884-2889.
81. (a) J. Hou, H.-Y. Chen, S. Zhang, G. Li, Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 16144-16145 ; (b) H.-Y. Chen, J. Hou, A. E. Hayden, H. Yang, K. N. Houk, Y. Yang, *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, 371-375.
82. M. Zhang, H. Fan, X. Guo, Y. He, Z. Zhang, J. Min, J. Zhang, G. Zhao, X. Zhang, Y. Li, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 5706-5712.
83. J. Kim, S. H. Park, S. Cho, Y. Jin, J. Kim, I. Kim, J. S. Lee, J. H. Kim, H. Y. Woo, K. Lee, H. Suh, *Polymer*, **2010**, *51*, 390-396.
84. (a) S. H. Park, A. Roy, S. Beaupré, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, A. J. Heeger, *Nature Photonics*, **2009**, *3*, 5, 297-303 ; (b) N. Blouin, A. Michaud, D. Gendron, S. Wakim, E. Blair, R. Neagu-Plusu, M. Belletête, G. Durocher, Y. Tao, M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 732-742 ; (c) N. Blouin, A. Michaud, M. Leclerc, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 2295-2300.
85. F. Huang, K.-S. Chen, H.-L. Yip, S. K. Hau, O. Acton, Y. Zhang, J. Luo, A. K.-Y. Jen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 13886-13887.
86. B. Peng, A. Najari, B. Liu, P. Berrouard, D. Gendron, Y. He, K. Zhou, M. Leclerc, Y. Zou, *Macromol. Chem. Phys.*, **2010**, *211*, 2026-2033.
87. J. Hou, Z. Tan, Y. Yan, Y. He, C. Yang, Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 4911-4916.
88. J. C. Bijleveld, A. P. Zoombelt, S. G. J. Mathijssen, M. M. Wienk, M. Turbiez, D. M. de Leeuw, R. A. J. Janssen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 16616-16117.
89. J. C. Bijleveld, V. S. Gevaerts, D. Di Nuzzo, M. Turbiez, S. G. J. Mathijssen, D. M. de Leeuw, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, E242-E246.
90. Q. Shi, H. Fan, Y. Liu, W. Hu, Y. Li, X. Zhan, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, DOI : 10.1021/jp106319x.
91. Y. Zou, A. Najari, P. Berrouard, S. Beaupré, B. R. Aïch, Y. Tao, M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 5330-5331.
92. S. C. Price, A. C. Stuart, W. You, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 4609-4612.
93. M. Zhang, H. Fan, X. Guo, Y. He, Z.-G. Zhang, J. Min, J. Zhang, G. Zhao, X. Zhan, Y. Li, *Macromolecules*, **2010**, DOI : 10.1021/ma1018654.
94. L. Huo, J. Hou, S. Zhang, H.-Y. Chen, Y. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 1500-1503.
95. M.-C. Yuan, M.-Y. Chiu, S.-P. Liu, C.-M. Chen, K.-H. Wei, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 17, 6936-6938.
96. S. Ko, R. Mondal, C. Risko, J. K. Lee, S. Hong, M. D. McGehee, J.-L. Brédas, Z. Bao, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 16, 6685-6698.
97. J. A. Mikroyannidis, A. N. Kabanakis, P. Balraju, G. D. Sharma, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 13, 5544-5553.
98. L. Blakenburg, M. D. Hager, S. Sell, S. Sensfuss, E. Klemm, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2009**, *111*, 1850-1861.
99. Y. Xia, X. Su, Z. He, X. Ren, H. Wu, Y. Cao, D. Fan, *Macromol. Rapid Commun.*, **2010**, *31*, 1287-1292.
100. C. Duan, W. Cai, F. Huang, J. Zhang, M. Wang, T. Yang, C. Zhong, X. Gong, Y. Cao, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 12, 5262-5268.
101. Z.-G. Zhang, Y.-L. Liu, Y. Yang, K. Hou, B. Peng, G. Zhao, M. Zhang, X. Guo, E.-T. Kang, Y. Li, *Macromolecules*, **2010**, DOI : 10.1021/ma101491c.
102. Y. Liang, L. Yu, *Acc. Chem. Res.*, **2010**, *43*, 9, 1227-1236.
103. B. P. Karsten, J. C. Bijleveld, R. A. J. Janssen, *Macromol. Rapid Commun.*, **2010**, *31*, 17, 1554-1559.
104. (a) J. Roncali, P. Frère, P. Blanchard, R. De Bettignies, M. Turbiez, S. Roquet, P. Leriche, Y. Nicolas, *Thin Solid Films*, **2006**, *511-512*, 567-575 ; (b) R. De Bettignies, Y. Nicolas, P. Blanchard, E. Levillain, J.-M. Nunzi, J. Roncali, *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 1939-1943.
105. (a) L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, *Science*, **2001**, *293*, 1119-1122 ; (b) C. D. Simpson, J. Wu, M. D. Watson, K. Müllen, *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*, 494-504 ; (c) A. Tracz, J. K. Jeszka, M. D. Watson, W. Pisula, K. Müllen, T. Pakula, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 1682-1683.

106. (a) T. Hassheider, S. A. Benning, H. S. Kitzerow, M. F. Achard, H. Bock, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40, 2060-2063 ; (b) S. Tanaka, C. Adachi, T. Koyama, Y. Taniguchi, *Chem. Lett.*, 1998, 27, 10, 975 ; (c) S. Zimmermann, J. H. Wendorff, C. Weder, *Chem. Mater.*, 2002, 14, 2218-2223 ; (d) M. Saleh, Y.-S. Park, M. Baumgarten, J.-J. Kim, K. Müllen, *Macromol. Rapid Commun.*, 2009, 30, 14, 1279-1283.
107. (a) P. Turek, P. Petit, J. J. André, J. Simon, R. Even, B. Boudjema, G. Guillaud, M. Maitrot, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, 17, 5119-5122 ; (b) D. Wöhrle, D. Meissner, *Adv. Mater.*, 1991, 3, 3, 129-138 ; (c) Z. Bao, A. J. Lovinger, J. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 207-208 ; (d) J. Locklin, K. Shinbo, K. Onishi, F. Kaneko, Z. Bao, R. C. Advincula, *Chem. Mater.*, 2003, 15, 7, 1404-1412 ; (e) H. Ohta, T. Kambayashi, K. Nomura, M. Hirano, K. Ishikawa, H. Takezoe, H. Hosono, *Adv. Mater.*, 2004, 16, 4, 312-316.
108. (a) Y. Y. Noh, J. J. Kim, Y. Yoshida, K. Yase, *Adv. Mater.*, 2003, 15, 9, 699-702 ; (b) P. Checcoli, G. Conte, S. Salvatori, R. Paolesse, A. Bolognesi, M. Berliocchi, F. Brunetti, A. D'Amico, A. Di Carlo, P. Lugli, *Synth. Met.*, 2003, 138, 1-2, 261-266 ; (c) J. C. Ostrowski, K. Susumu, M. R. Robinson, M. J. Therien, G. C. Bazan, *Adv. Mater.*, 2003, 15, 15, 1296-1300 ; (d) T. Minari, M. Seto, T. Nemoto, S. Isoda, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91, 123501.
109. (a) C. Videlot, A. El Kassmi, D. Fichou, *Sol. En. Mater. Solar Cells*, 2000, 63, 1, 69-82 ; (b) C. Videlot, D. Fichou, *Synth. Metals*, 1999, 102, 1-3, 885-888 ; (c) C. Videlot, V. Grayer, J. Ackermann, A. El Kassmi, D. Fichou, G. Hadziioannou, *Synth. Met.*, 2003, 139, 1, 115-122 ; (d) N. Noma, T. Tsuzuki, Y. Shirota, *Adv. Mater.*, 1995, 7, 7, 647-648.
110. (a) J. Roncali, P. Leriche, A. Cravino, *Adv. Mater.*, 2007, 19, 2045-2060 ; (b) M. T. Lloyd, J. E. Anthony, G. G. Malliaras, *Materials Today*, 2007, 10, 11, 34-41 ; (c) A. L. Kanibolotsky, I. F. Perepichka, P. J. Skabara, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39, 2695-2728 ; (d) A. Mishra, C.-Q. Ma, P. Bäuerle, *Chem. Rev.*, 2009, 109, 3, 1141-1276 ; (e) M. Thelakkat, *Macromol. Mater. Eng.*, 2002, 287, 442-461.
111. J. Roncali, *Acc. Chem. Res.*, 2009, 42, 11, 1719-1730.
112. X. Sun, Y. Zhu, W. Wu, Y. Liu, W. Tian, G. Yu, W. Qiu, S. Chen, D. Zhu, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 7702-7707.
113. S. Karpe, A. Cravino, P. Frère, M. Allain, G. Mabon, J. Roncali, *Adv. Funct. Mater.*, 2007, 17, 1163-1171.
114. C. Q. Ma, E. Mena-Osteritz, T. Debaerdemaeker, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, P. Bäuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46, 1379-1683.
115. C. Q. Ma, M. Fonrodona, M. C. Shikora, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, P. Bäuerle, *Adv. Funct. Mater.*, 2008, 18, 3323-3331.
116. N. Kopidakis, W. J. Mitchell, J. Van de Lagemaat, D. S. Ginley, G. Rumbles, S. E. Shaheen, W. L. Rance, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89, 103524.
117. S. Roquet, R. De Bettignies, P. Leriche, A. Cravino, J. Roncali, *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, 1-7.
118. A. Cravino, S. Roquet, O. Alévêque, P. Leriche, P. Frère, J. Roncali, *Chem. Mater.*, 2006, 18, 2584-2590.
119. P. Leriche, D. Aillerie, S. Roquet, M. Allain, A. Cravino, P. Frère, J. Roncali, *Org. Biomol. Chem.*, 2008, 6, 3202-3207.
120. M. T. Lloyd, A. C. Mayer, S. Subramanian, D. A. Mourey, D. J. Herman, A. V. Bapat, J. E. Anthony, G. G. Malliaras, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 9144-9149.
121. J. Kwon, W. Lee, J.-Y. Kim, S. Noh, C. Lee, J.-I. Hong, *New J. Chem.*, 2010, 34, 744-749.
122. O. Alévêque, P. Leriche, N. Cocherel, P. Frère, A. Cravino, J. Roncali, *Sol. En. Mat. Solar. Cells*, 2008, 92, 1170-1174.
123. D. S. Chung, J. W. Park, W. M. Yun, H. Cha, Y.-H. Kim, S.-K. Kwon, C. E. Park, *ChemSusChem.*, 2010, 3, 742-748.
124. H. Kageyama, H. Ohishi, M. Tanaka, Y. Ohmori, Y. Shirota, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19, 3948-3955.
125. L. Valentini, D. Bagnis, A. Marrocchi, M. Seri, A. Taticchi, J. M. Kenny, *Chem. Mater.*, 2008, 20, 1, 32-34.
126. J. Cremer, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, 874-884.
127. (a) A. Cravino, P. Leriche, O. Alévêque, S. Roquet, J. Roncali, *Adv. Mater.*, 2006, 18, 3033-3037 ; (b) A. Cravino, S. Roquet, P. Leriche, O. Alévêque, P. Frère, J. Roncali, *Chem. Commun.*, 2006, 1416-1418.
128. S. Roquet, A. Cravino, P. Leriche, O. Alévêque, P. Frère, J. Roncali, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 10, 3459-3466.
129. P. F. Xia, X. J. Feng, J. Lu, S.-W. Tsang, R. Movileanu, Y. Tao, M. S. Wong, *Adv. Mater.*, 2008, 20, 4810-4815.
130. J. Zhang, D. Deng, C. He, Y. He, M. Zhang, Z.-G. Zhang, Z. Zhang, Y. Li, *Chem. Mater.*, 2010, DOI : 10.1021/cm102077j.
131. C. He, Q. He, Y. He, Y. Li, F. Bai, C. Yang, Y. Ding, L. Wang, J. Ye, *Sol. En. Mat. Solar Cells*, 2006, 90, 1815-1827.
132. J. Zhang, Y. Yang, C. He, Y. He, G. Zhao, Y. Li, *Macromolecules*, 2009, 42, 20, 7619-7622.
133. C. He, Q. He, X. Yang, G. Wu, C. Yang, F. Bai, Z. Shuai, L. Wang, Y. Li, *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 8661-8666.
134. C. He, Q. He, Y. Yi, G. Wu, F. Bai, Z. Shuai, Y. Li, *J. Mater. Chem.*, 2008, 18, 4085-4090.
135. G. Wu, G. Zhao, C. He, J. Zhang, Q. He, X. Chen, Y. Li, *Sol. En. Mat. Solar Cells*, 2009, 93, 108-113.

136. H. Shang, H. Fan, Q. Shi, S. Li, Y. Li, X. Zhan, *Sol. En. Mat. Solar Cells*, **2010**, *94*, 457-464.
137. Y. Yang, J. Zhang, Y. Zhou, G. Zhao, C. He, Y. Li, M. Andersson, O. Inganäs, F. Zhang, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 3701-3706.
138. W. Li, C. Du, F. Li, Y. Zhou, M. Fahlman, Z. Bo, F. Zhang, *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, 5327-5334.
139. H. Wang, T. Ye, H. Fan, Y. Liu, X. Zhan, D. Ma, Y. Li, W. Hu, D. Zhu, *Chem. Mater.*, **2010**, DOI : cm-2010-02067v.
140. L. Xue, J. He, Z. Yang, B. Xu, W. Tian, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 29, 12911-12917.
141. J.-L. Wang, Z. He, H. Wu, H. Cui, Y. Li, Q. Gong, Y. Cao, J. Pei, *Chem. Asian J.*, **2010**, *5*, 1455-1465.
142. (a) B. Walker, A. B. Tamayo, X.-D. Dang, P. Zalar, J. H. Seo, A. Garcia, M. Tantiwiwat, T.-Q. Nguyen, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, *19*, 3063-3069 ; (b) X.-D. Dang, A. B. Tamayo, J. Seo, C. V. Hoven, B. Walker, T.-Q. Nguyen, *Adv. Funct. Mater.*, **2010**, *20*, 3314-3321.
143. (a) H. Bürckstümmer, N. M. Kronenberg, M. Gsänger, M. Stolte, K. Meerholz, F. Würthner, *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 240-243 ; (b) H. Bürckstümmer, N. M. Kronenberg, K. Meerholz, F. Würthner, *Org. Lett.*, **2010**, *12*, 16, 3666-3669.
144. N. M. Kronenberg, M. Deppisch, F. Würthner, H. W. A. Lademann, K. Deing, K. Meerholz, *Chem. Commun.*, **2008**, 6489-6491.
145. G. Wei, S. Wang, K. Renshaw, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *ACS Nano*, **2010**, *4*, 4, 1927-1934.
146. K. Schulze, C. Uhrich, R. Schüppel, K. Leo, M. Pfeiffer, E. Brier, E. Reinold, P. Bäuerle, *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 2872-2875.
147. F. Silvestri, M. D. Irwin, L. Beverina, A. Facchetti, G. A. Pagani, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 17640-17641.
148. F. Lincker, N. Delbosc, S. Bailly, R. De Bettignies, M. Billon, A. Pron, R. Demadrille, *Adv. Funct. Mater.*, **2008**, *18*, 3444-3453.
149. (a) B. Yin, L. Yang, Y. Liu, Y. Chen, Q. Qi, F. Zhang, S. Yin, *Appl. Phys. Lett.*, **2010**, *97*, 023303 ; (b) Y. Liu, W. Wan, B. Yin, J. Zhou, G. Long, S. Yin, Y. Chen, *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 2464-2468.
150. J. Mei, K. R. Graham, R. Stalder, J. R. Reynolds, *Org. Lett.*, **2010**, *12*, 4, 660-663.
151. U. Mayerhöffer, K. Deing, K. Größ, H. Braunschweig, K. Meerholz, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 46, 8776-8779.
152. (a) T. Rousseau, A. Cravino, T. Bura, G. Ulrich, R. Ziessel, J. Roncali, *Chem. Commun.*, **2009**, 1673-1675 ; (b) T. Rousseau, A. Cravino, T. Bura, G. Ulrich, R. Ziessel, J. Roncali, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 2298-2300.
153. T. Rousseau, A. Cravino, E. Ripaud, P. Leriche, S. Rihn, A. De Nicola, R. Ziessel, J. Roncali, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 5082-5084.
154. (a) S. Sista, M.-H. Park, Z. Hong, Y. Wu, J. Hou, W. L. Kwan, G. Li, Y. Yang, *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, 3, 380-383 ; (b) M. Koppe, H.-J. Egelhaaf, G. Dennler, M. C. Schraber, C. J. Brabec, P. Schilinsky, C. N. Hoth, *Adv. Funct. Mater.*, **2010**, *20*, 338-346.
155. P.-A. Bouilt, D. Rauh, S. Neugebauer, J. L. Delgado, E. Di Piazza, S. Rigaud, O. Maury, C. Andraud, V. Dyakonov, N. Martín, *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 21, 4806-4809.
156. M. A. Green, *Physica E* **14**, **2002**, 11-17.
157. H. Spanggaard, F. C. Krebs, *Sol. En. Mat. Solar Cells*, **2004**, *83*, 125-146.
158. J. C. Bernède, *J. Chil. Chem. Soc.*, **2008**, *53*, 3, 1549.
159. J.-M. Nunzi, *C. R. Physique*, **2002**, *3*, 523-542.
160. P. Destruel, I. Séguy, *Techniques de l'Ingénieur*, RE-25, **Nov. 2004**, 1-11.
161. C. Deibel, V. Dyakonov, C. J. Brabec, *IEEE J. Sel. Top. Quant. Elect.*, **2010**, DOI : 10.1109/JSTQE.2010.2048892.
162. F. Würthner, K. Meerholz, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 9366-9373.
163. H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Res.*, **2004**, *19*, 7.
164. J.-L. Brédas, J. E. Norton, J. Cornil, V. Coropceanu, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, *42*, 11, 1691-1699.
165. W. Tang, J. Hai, Y. Dai, Z. Huang, B. Lu, F. Yuan, J. Tang, F. Zhang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2010**, DOI : 10.1016/j.solmat.2010.07.003.
166. A. W. Hains, Z. Liang, M. A. Woodhouse, B. A. Gregg, *Chem. Rev.*, **2010**, DOI : 10.1021/cr9002984.
167. G. Chidichimo, L. Filippelli, *Int. J. Photoenergy*, **2010**, *2010*, 123534-123545, DOI : 10.1155/2010/123534.
168. (a) F. Babudri, G. M. Farinola, F. Naso, R. Ragni, *Chem. Commun.*, **2007**, 1003-1022 ; (b) S. B. Heidenhain, Y. Sakamoto, T. Suzuki, A. Miura, H. Fujikawa, T. Mori, S. Tokito, Y. Taga, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 10240-10241 ; (c) Y. Sakamoto, T. Suzuki, A. Miura, H. Fujikawa, S. Tokito, Y. Taga, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 1832-1833 ; (d) M.-H. Yoon, A. Facchetti, C. E. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 5792-5801 ; (e) A. Facchetti, M.-H. Yoon, C. L. Stern, H. E. Katz, T. J. Marks, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 3900-3903 ; (f) J. A. Letizia, A. Facchetti, C. L. Stern, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 13476-13477.

169. I. Jestin, P. Frère, E. Levillain, J. Roncali, *Adv. Mater.*, **1999**, *11*, 134-138.
170. A. R. Murphy, J. M. J. Fréchet, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 1066-1096.
171. (a) Y. Shirota, T. Kobata, N. Noma, *Chem. Lett.*, **1989**, 1145 ; (b) A. Higuchi, H. Inada, T. Kobata, Y. Shirota, *Adv. Mater.*, **1991**, *3*, 11, 549-550 ; (c) M. Thelakkat, H.-W. Schmidt, *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 3, 219-223 ; (d) T. Noda, H. Ogawa, N. Noma, Y. Shirota, *Adv. Mater.*, **1997**, *9*, 9, 720-722 ; (e) Y. Shirota, Y. Kuwabara, H. Inada, T. Wakimoto, H. Nakada, Y. Yonemoto, S. Kawami, K. Imai, *Appl. Phys. Lett.*, **1994**, *65*, 7, 807-809.
172. (a) Y. Shirota, *J. Mater. Chem.*, **2000**, *10*, 1-25 ; (b) Y. Shirota, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 75-93 ; (c) Y. Shirota, H. Kageyama, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 953-1010.
173. Y. Y. Lin, D. J. Gundlach, S. F. Nelson, T. N. Jackson, *IEEE Electron Device Lett.*, **1997**, *18*, 606 ; (b) H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, F. Eder, G. Schmid, C. Dehm, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, *82*, 23, 4175-4177 ; (c) H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, G. Schmid, W. Radlik, W. Weber, *J. Appl. Phys.*, **2002**, *92*, 5259-5263 ; (d) Y. Guang-Cai, X. Zheng, Z. Su-Ling, Z. Fu-Jun, J. Wei-Wei, S. Dan-Dan, Z. Hai-Na, L. Shao-Yan, H. Jin-Ying, H. Hao, X. Xu-Rong, *Chinese Phys. B*, **2008**, *17*, 1887-1892.
174. (a) F. Garnier, G. Horowitz, D. Fichou, A. Yassar, *Synth. Met.*, **1996**, *81*, 2-3, 163-171. (b) H. E. Katz, Z. Bao, S. L. Gilat, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, 5, 359-369 ; (c) F. Garnier, *Acc. Chem. Res.*, **1999**, *32*, 3, 209-215 ; (d) D. Fichou, *J. Mater. Chem.*, **2000**, *10*, 571-588 ; (e) M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, W. Radlik, S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, W. Weber, *J. Appl. Phys.*, **2003**, *93*, 5, 2977-2981 ; (f) A. R. Murphy, J. M. J. Fréchet, P. Chang, J. Lee, V. Subramanian, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 6, 1596-1597.
175. (a) H. Sirringhaus ; N. Tessler ; R. H. Friend, *Science*, **1998**, *280*, 1741-1744 ; (b) H. Sirringhaus ; N. Tessler ; R. H. Friend, *Synth. Met.*, **1999**, *102*, 857-860 ; (c) R. J. Kline, M. D. McGehee, E. N. Kadnikova, J. Liu, J.-M. J. Fréchet, M. F. Toney, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 8, 3312-3319.
176. H. Ohishi, M. Tanaka, H. Kageyama, Y. Shirota, *Chem. Lett.*, **2004**, *33*, 10, 1266.
177. (a) T. P. I. Saragi, T. Fuhrmann-Lieker, J. Salbeck, *Synth. Met.*, **2005**, *148*, 267-270 ; (b) T. P. I. Saragi, T. Fuhrmann-Lieker, J. Salbeck, *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, *16*, 966-974.
178. M. Sonntag, K. Kreger, D. Hanft, P. Stroehriegel, S. Setayesh, D. Leeuw, *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 11, 3031-3039.
179. Y. Song, C. Di, X. Yang, S. Li, W. Xu, Y. Liu, L. Yang, Z. Shuai, D. Zhang, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 50, 15940-15941.
180. Y. Song, C.-A. Di, W. Xu, Y. Liu, D. Zhang, D. Zhu, *J. Mater. Chem.*, **2007**, *17*, 4483-4491.
181. R. Li, H. Li, Y. Song, Q. Tang, Y. Liu, W. Xu, W. Hu, D. Zhu, *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 16, 1605-1608.
182. (a) J. L. Segura, N. Martín, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, *40*, 8, 1372-1409 ; (b) A. Gorgues, P. Hudhomme, M. Sallé, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 5151-5184 ; (c) M. Bendikov, F. Wudl, D. F. Perepichka, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 4891-4945.
183. (a) Naraso, J. I. Nishida, S. Ando, J. Yamaguchi, K. Itaka, H. Koinuma, H. Tada, S. Tokito, Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 29, 10142-10143 ; (b) X. Gao, W. Qiu, Y. Liu, G. Yu, D. Zhu, *Pure Appl. Chem.*, **2008**, *80*, 11, 2405-2423 ; (c) Naraso, J. I. Nishida, D. Kumaki, S. Tokito, Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 30, 9598-9599 ; (d) M. Mas-Torrent, C. Rovira, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 433-436 ; (e) X. Gao, Y. Wang, X. Yang, Y. Liu, W. Qiu, W. Wu, H. Zhang, T. Qi, Y. Liu, K. Lu, C. Du, Z. Shuai, G. Yu, D. Zhu, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 19, 3037-3042 ; (f) M. Mas-Torrent, C. Rovira, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, 827-838 ; (g) O. Alévêque, P. Frère, P. Leriche, T. Breton, A. Cravino, J. Roncali, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 3648-3651.
184. M. Mas-Torrent, M. Durkut, P. Hadley, X. Ribas, C. Rovira, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 4, 984-985.
185. P. Leriche, S. Roquet, N. Pillere, G. Mabon, P. Frère, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, *44*, 8, 1623-1626.
186. T. N. Baker, W. P. Doherty, W. S. Kelley, W. Newmeyer, J. E. Rogers, R. E. Spalding, R. I. Walter, *J. Org. Chem.*, **1965**, *30*, 3714-3718.
187. D. R. Coulson, *Inorg. Synth.*, **1990**, *28*, 107.
188. N. Cocherel, P. Leriche, E. Ripaud, N. Gallego-Planas, P. Frère, J. Roncali, *New. J. Chem.*, **2009**, *33*, 801-806.
189. (a) R. Mayer, H. Kröber, *J. Prakt. Chem.*, **1974**, *316*, 907 ; (b) A. Benahmed-Gasmi, P. Frère, J. Roncali, E. Elandaloussi, J. Orduna, J. Garín, M. Jubault, A. Gorgues, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *36*, 17, 2983-2986.
190. E. T. Seo, R. F. Nelson, J. M. Fritsch, L. S. Marcoux, D. W. Leedy, R. N. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, *88*, 15, 3498-3503.
191. (a) M. Sallé, M. Jubault, A. Gorgues, K. Boubekour, M. Fourmigué, P. Batail, E. Canadell, *Chem. Mater.*, **1993**, *5*, 1196-1198 ; (b) H. Brisset, C. Thobie-Gautier, M. Jubault, A. Gorgues, J. Roncali, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1765-1766 ; (c) D. Lorcy, P. Le Maguerès, C. Rimbaud, L. Ouahab, P. Delhaès, R. Carliera, A. Tallec, A. Robert, *Synth. Met.*, **1997**, *86*, 1-3, 1831-1832 ; (d) Y. Yamashita, M. Tomura, M. B. Zaman, K. Imaeda, *Chem. Commun.*, **1998**, 1657-1658 ; (e) C. Boule, O. Desmars, N. Gautier, P. Hudhomme, M. Cariou, A. Gorgues, *Chem. Commun.*, **1998**, 2197-2198 ; (f) S. González, N. Martín, L. Sánchez, J. L. Segura, C. Seoane, I. Fonseca, F. H. Cano, J. Sedó, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 10, 3498-3506 ; (g) D. Lorcy, J. Rault-Berthelot, C. Poriel, *Electrochem. Commun.*, **2000**, *2*, 382-385 ; (h) J. Massue, J. Ghilane, N. Bellec, D. Lorcy, P. Hapiot, *Electrochem. Commun.*, **2007**, *9*, 677-682 ; (i) G.-S. Liou, Y.-L. Yang, W.-C. Chen, Y. O. Su, *J. Polym.*

- Science: Part A : Polym. Chem.*, **2007**, *45*, 3292-3302 ; (j) K. Naka, S. Inagi, Y. Chujo, *J. Polym. Science: Part A : Polym. Chem.*, **2005**, *43*, 19, 4600-4608.
192. (a) D. Lorcy, L. Mattiello, C. Poriol, J. Rault-Berthelot, *J. Electroanal. Chem.*, **2002**, *530*, 33 ; (b) R. Berridge, P. J. Skabara, R. Andreu, J. Garín, J. Orduna, M. Torra, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, *46*, 7871-7875 ; (c) P. Frère, P. J. Skabara, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, *34*, 69-98.
193. K. Naka, S. Inagi, Y. Murachi, Y. Chujo, *J. Polym. Science : Part A: Polym. Chem.*, **2006**, *44*, 2027-2033.
194. M. R. Bryce, M. A. Coffin, P. J. Skabara, A. J. Moore, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 11, 1955-1962.
195. (a) Y. Pang, X. Li, H. Ding, G. Shi, L. Jin, *Electrochimica Acta*, **2007**, *52*, 20, 6172-6177 ; (b) M.-Y. Chou, M.-K. Leung, Y. O. Su, C. L. Chiang, C.-C. Lin, J.-H. Liu, C.-K. Kuo, C.-Y. Mou, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 4, 654-661 ; (c) H. W. Heuer, R. Wehrmann, S. Kirchmeyer, *Adv. Funct. Mater.*, **2002**, *12*, 2, 89-94 ; (d) A. A. Argun, P.-H. Aubert, B. C. Thompson, I. Schwendeman, C. L. Gaupp, J. Hwang, N. J. Pinto, D. B. Tanner, A. G. MacDiarmid, J. R. Reynolds, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 23, 4401-4412 ; (e) G. A. Sotzing, J. R. Reynolds, P. J. Steel, *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 4, 882-889.
196. (a) C. Wang, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, *Chem. Commun.*, **2004**, 578-879 ; (b) S. Inagi, K. Naka, Y. Chujo, *J. Mater. Chem.*, **2007**, *17*, 4122-4135 ; (c) M. Guerro, R. Carlier, K. Boubekeur, D. Lorcy, P. Hapiot, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 10, 3159-3167 ; (d) J. Natera, L. Otero, L. Sereno, F. Fungo, N.-S. Wang, Y.-M. Tsai, T.-Y. Hwu, K.-T. Wong, *Macromolecules*, **2007**, *40*, 13, 4456-4463.
197. A. Papagni, S. Maiorana, P. Del Buttero, D. Perdicchia, F. Cariati, E. Cariati, W. Marcolli, *Eur. J. Org. Chem.*, **2002**, 1380-1384.
198. (a) J. H. Williams, J. K. Cockcroft, A. N. Fitch, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1992**, *31*, 12, 1655-1657 ; (b) J. H. Williams, *Acc. Chem. Res.*, **1993**, *26*, 21, 593-598 ; (c) K. Reichenbacher, H. I. Süß, J. Hulliger, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 22-30 ; (d) G. W. Coates, A. R. Dunn, L. M. Henling, J. W. Ziller, E. B. Lobkovsky, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 15, 3641-3649 ; (e) A. Collas, R. De Borger, T. Amanova, F. Blockhuys, *CrystEngComm.*, **2010**, DOI: 10.1039/C0CE00319K.
199. S. Roquet, Thèse de doctorat de l'Université d'Angers, « Semi-conducteurs organiques dérivés de systèmes  $\pi$ -conjugués bi-et tri-dimensionnels : de la molécule au dispositif », **15 novembre 2006**.
200. P. Leriche, P. Frère, A. Cravino, O. Alévêque, J. Roncali, *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*, 22, 8332-8336.
201. K. Tamao, S. Kodama, I. Nakajima, M. Kumada, A. Mimato, K. Suzuki, *Tetrahedron*, **1982**, *38*, 3347-3354.
202. F. Ç. Cebeci, H. Geyik, E. Sezer, A. S. Sarac, *J. of Electroanalytical Chem.*, **2007**, *610*, 2, 113-121.
203. N. Leclerc, A. Michaud, K. Sirois, J.-F. Morin, M. Leclerc, *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, *16*, 13, 1694-1704.
204. T. Mallegol, S. Gmouh, M. Aït Amer Meziane, M. Blanchard-Desce, O. Mongin, *Synthesis*, **2005**, *11*, 1771-1774.
205. (a) H. Seeboth, S. Siegried, *Z. Chem.*, **1976**, *16*, 10, 399 ; (b) I. Jestin, Thèse de doctorat de l'Université d'Angers, "Systèmes conjugués linéaires multianométriques dérivés d'oligothiénylènevinylènes", **2 octobre 1998**.
206. (a) M. J. Kamlet, J. L. Abboud, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 18, 6027-6038 ; (b) M. J. Kamlet, J. L. Abboud, M. H. Abraham, R. W. Taft, *J. Org. Chem.*, **1983**, *48*, 17, 2877-2887 ; (c) C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.*, **1991**, *91*, 2, 165-195.
207. J. Gierschner, J. Cornil, H.-J. Egelhaaf, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 173-191.
208. T. D. M. Bell, A. Stefan, V. Lemaure, S. Bernhardt, K. Müllen, J. Cornil, D. Beljonne, J. Hofkens, M. Van der Auweraer, F. C. De Schryver, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2007**, *6*, 406-415.
209. E. H. A. Beckers, S. C. J. Meskers, A. P. H. J. Schenning, Z. Chen, F. Würthner, P. Marsal, D. Beljonne, J. Cornil, R. A. J. Janssen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 2, 649-657.
210. B. Valeur, *Molecular Fluorescence, Principles and Applications*, **2002**, Wiley VCH, ISBN 3-527-29919-X.
211. (a) T. Förster, *Ann. Phys.*, **1948**, *2*, 55 ; (b) T. H. Förster, *Discuss. Faraday Soc.*, **1959**, *27*, 7.
212. D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, **1953**, *21*, 836.
213. P. R. Selvin, J. E. Hearst, *Proc. Nat. Acad. Sci., USA*, **1994**, *91*, 10024.
214. D. G. Farnum, G. Mehta, G. G. I. Moore, F. P. M. Siegal, *Tetrahedron Letters*, **1974**, *29*, 2549-2552.
215. (a) E. E. Blaise, *Compt. rend.*, **1901**, *132*, 478 ; (b) E. E. Blaise, *Compt. rend.*, **1901**, *132*, 987 ; (c) E. E. Blaise, Courtot, *Bull. soc. chim.*, **1906**, *35*, 599 ; (d) M. W. Rathke, P. Weipert, Zinc Enolates, *The Reformatsky and Blaise reaction in Comprehensive Organic reactions, Trost B. M. Ed. Pergamon : Oxford*, **1991**, Vol. 2, 277-299 ; (e) R. Ocamo, W. R. Jr. Dolbier, *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 42, 9325-9374.
216. D. Ranganathan, S. Ranganathan, « Further Challenging Problems in Organic Reaction Mechanisms », *Academic Press, New York*, **1980**, 206.
217. J. Mizuguchi, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 1817-1821.

218. (a) A. Iqbal, L. Cassar, *European Patent 61426*, Ciba-Geigy, **29.09.1982** ; (b) L. Cassar, A. Iqbal, A. C. Rochat, *EP 98808*, Ciba-Geigy, **18.01.1984** ; (c) A. Iqbal, J. Pfenninger, A. C. Rochat, F. Babler, *EP 181290*, Ciba-Geigy, **18.01.1986** ; (d) A. Iqbal, L. Cassar *US Patent 4415685*, Ciba-Geigy, **15.11.1983** ; (e) A. C. Rochat, L. Cassar, A. Iqbal, *EP 94911*, **23.11.1983**.
219. L. Cassar, A. Iqbal, A. C. Rochat, J. Pfenninger, J. O. Wallquist, *J. Coat. Technol.*, **1988**, *60*, 37.
220. (a) Tokyo Ink Mfg. K.K., *Japan Patent 2055-362-A*, **1990**; (b) Fuji Photo Film K.K., *Japan Patent 2039-159-A*, **1990** ; (c) Dainippon Ink Chem. K.K., *Japan Patent 3011-357-A*, **1991**; (d) A. C. Rochat, O. Wallquist, A. Iqbal, J. Mizuguchi, Ciba-Geigy Ltd., *European Patent 0353184-A*, **1990**.
221. A. Iqbal, R. Kirchmayr, J. Pfenninger, A. C. Rochat, O. Wallquist, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **1988**, *97*, 615-643.
222. (a) J. M. Sprake, K. D. Watson, *J. Chem. Perkin Trans. I*, **1976**, 5-8 ; (b) M. Jost, A. Iqbal, A. C. Rochat, *US Patent 4585878*, **29.04.1986** ; (c) F. Gloss, R. Gompfer, *Angew. Chem.*, **1987**, *99*, 6, 564 ; (d) T. R. Chamberlain, C. Thornley, *WO 02/068422*, **06.09.2002**.
223. (a) J. Hofkens, W. Verheijen, R. Shukla, W. Dehaen, F. C. De Schryver, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 4493 ; (b) S. H. Eldin, A. Iqbal, Z. Hao, B. Lamatsch, *EP 0787730*, Ciba Specialty Chem., **22.01.1997** ; (c) S. H. Eldin, A. Iqbal, *Chem. Abstr.*, **1997**, *127*, 191921 ; (d) O. Wallquist, *High Performance Pigments*, Ed. H. M. Smith, **2002**, Chap 11, Part 3, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., ISBNs : 3-527-40307-8.
224. (a) Z. Hao, A. Iqbal, *Chem. Soc. Rev.*, **1997**, *26*, 203-213 ; (b) J. S. Zambounis, Z. Hao, A. Iqbal, *Nature*, **1997**, *388*, 131-132 ; (c) H. Langhals, T. Grundei, T. Potrawa, K. Polborn, *Liebigs Ann.*, **1996**, *1996*, *5*, 679-682.
225. K. Zhang, B. Tieke, *Macromolecules*, **2008**, *41*, 7287-7295 ; (b) D. R. Cao, Q. L. Liu, W. J. Zeng, S. H. Han, J. B. Peng, S.P. Liu, *J. Polym. Sci. A; Polym. Chem.*, **2006**, *44*, 2395-2405 ; (c) M. Behnke, B. Tieke, *Langmuir*, **2002**, *18*, 3815-3821 ; (d) S. H. Eldin, A. Iqbal, Ciba-Geigy, *EP 0787731*, **1997** ; (e) J. Hou, T. L. Chen, S. Zhang, H.-Y. Chen, Y. Yang, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, *4*, 1601-1605.
226. (a) J. C. Bijleveld, A. P. Zoombelt, S. G. J. Mathijssen, M. M. Wienk, M. Turbiez, D. M. de Leeuw, R. A. J. Janssen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 16616-16617 ; (b) M. Turbiez, R. A. J. Janssen, M. M. Wienk, H. J. Kirner, M. Dueggeli, B. Tieke, Y. Zhu, *WO 2008000664*, **2008**.
227. W. K. Chan, Y. Chen, Z. Peng, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, *25*, 11735-11743.
228. (a) G. Lange, B. Tieke, *Macromol. Chem. Phys.*, **1999**, *200*, 106 ; (b) T. Beyerlein, B. Tieke, *Macromol. Rapid Commun.*, **2000**, *21*, 182 ; (c) A. R. Rabindranath, B. Tieke, *Polymer*, **2009**, *50*, 1637 ; (d) Y. Zhu, A. R. Rabindranath, T. Beyerlein, B. Tieke, *Macromolecules*, **2007**, *40*, 6981-6989 ; (e) A. R. Rabindranath, Y. Zhu, I. Heim, B. Tieke, *Macromolecules*, **2006**, *39*, 8250-8256.
229. S. Qu, W. Wu, J. Hua, C. Kong, Y. Long, H. Tian, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 1343-1349.
230. M. M. Wienk, M. Turbiez, J. Gilot, R. A. J. Janssen, *Adv. Mater.*, **2008**, *20*, 2256-2560.
231. Y. Zou, D. Gendron, R. Badrou-Aïch, A. Najari, Y. Tao, M. Leclerc, *Macromolecules*, **2009**, *42*, 2891-2894.
232. R. Badrou-Aïch, Y. Zou, M. Leclerc, Y. Tao, *Org. Elec.*, **2010**, *11*, *6*, 1053-1058.
233. E. Zhou, Q. Wei, S. Yamakawa, Y. Zhang, K. Tajima, C. Yang, K. Hashimoto, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 821-826.
234. E. Zhou, S. Yamakawa, K. Tajima, C. Yang, K. Hashimoto, *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, 4055-4061.
235. A. P. Zoombelt, S. G. J. Mathijssen, M. Turbiez, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 2240-2246.
236. C. Kanimozhi, P. Balraju, G. D. Sharma, S. Patil, *J. Phys. Chem. B*, **2010**, *114*, 3095-3103.
237. L. Huo, J. Hou, H.-Y. Chen, S. Zhang, Y. Jiang, T. L. Chen, Y. Yang, *Macromolecules*, **2009**, *42*, 6564-6571.
238. A. B. Tamayo, M. Tantiwiwat, B. Walker, T.-Q. Nguyen, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, *30*, 15543-15552.
239. M. Tantiwiwat, A. B. Tamayo, N. Luu, X.-D. Dang, T.-Q. Nguyen, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 17402-17407.
240. A. B. Tamayo, B. Walker, T.-Q. Nguyen, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 11545-11551.
241. J. Peet, A. B. Tamayo, X.-D. Dang, J. H. Seo, T.-Q. Nguyen, *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, *93*, 163306.
242. A. B. Tamayo, X.-D. Dang, B. Walker, J. Seo, T. Kent, T.-Q. Nguyen, *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, *94*, 103301.
243. A. B. Tamayo, T. Kent, M. Tantiwiwat, M. A. Dante, J. Rogers, T.-Q. Nguyen, *Energy Environ. Sci.*, **2009**, *2*, 1180-1186.
244. (a) A. C. Rochat, L. Cassar, A. Iqbal, *US Patent 4579949*, Ciba-Geigy, **1.04.1986** ; (b) S. H. Eldin, A. Iqbal, *Eur. Pat. 0787731*, Ciba Specialty Chemicals, **1997** ; (c) D. Cao, Q. Liu, W. Zeng, S. Han, J. Peng, S. Liu, *J. of Polym. Science: Part A: Polym. Chemistry*, **2006**, *44*, 2395-2405 ; (d) M. Jost, A. Iqbal, A. C. Rochat, *U.S. Patent 4791204*, **1988** ; (e) G. Wooden, G. de Weck, O. Wallquist *U.S. Patent 5424452*, **1995** ; (f) B. Lamatsch, O. Wallquist, I. Scloeder, *U.S. Patent 5672716*, **1997** ; (g) S. B. Hendi, *U.S. Patent 5786487*, **1998** ; (h) O. Wallquist, B. Lamatsch, T. Ruch *U.S. Patent 5817832*, **1998**.



245. (a) F. Cherioux, L. Guyard, P. Audebert, *Chem. Commun.*, **1998**, 2225-2226 ; (b) F. Cherioux, L. Guyard, P. Audebert, J. Zyss, *Chem. Commun.*, **1999**, 2083-2084 ; (c) M. Ak, M. S. Ak, L. Toppare, *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 1351-1358 ; (d) P. Leriche, F. Piron, E. Ripaud, P. Frère, M. Allain, J. Roncali, *Tetrahedron Letters*, **2009**, *50*, 40, 5673-5676.
246. U. Frei, R. Kirchmayr, *US Patent 4904814*, Ciba-Geigy, **27.02.1990**, Process for the preparation of tert-alkyl esters.
247. C. J. H. Morton, R. Gilmour, D. M. Smith, P. Lightfoot, A. M. Z. Slawin, E. J. MacLean, *Tetrahedron*, **2002**, *58*, 5547-5565.
248. (a) M. Jost, A. Iqbal, A. C. Rochat, *US Patent 4585878*, **29.04.1986** ; (b) Th. Potrawa, H. Langhals, *Chem. Ber.*, **1987**, *120*, 1075-1078 ; (c) J. Zambounis, H. Hao, A. Iqbal, *Nature*, **1997**, *388*, 131 ; (d) J. Hofkens, W. Verheijen, R. Shukla, W. Dehaen, F. C. De Schryver, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 4493 ; (e) G. Lange, B. Tieke, *Macromol. Chem. Phys.*, **1999**, *200*, 106 ; (f) M. Smet, B. Metten, W. Dehean, *Tetrahedron Letters*, **2001**, *42*, 6527 ; (g) O. Wallquist, R. Lenz, *Macromol. Symp.*, **2002**, *187*, 617 ; (h) B. Song, S. Wang, X. Zhang, Y. Fu, M. Smet, W. Dehean, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 4731 ; (i) D. Cao, Q. Liu, W. Zeng, S. Han, J. Peng, S. Liu, *Macromolecules*, **2006**, *39*, 8347 ; (j) B. Song, H. Wei, Z. Wang, X. Zhang, M. Smet, W. Dehean, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 416.
249. C. Mallet, Thèse de doctorat de l'Université d'Angers, **10 novembre 2010**, « Nouveaux semi-conducteurs organiques à base de motifs furylène-vinylènes ou de systèmes condensés dérivés du benzofurane et du benzothiénothiophène ».
250. (a) J. Mizuguchi, A. C. Rochat, *J. Imaging Sci.*, **1988**, *132*, 135 ; (b) J. Mizuguchi, *J. Appl. Phys.*, **1989**, *66*, 3111 ; H. Langhals, *German Patent 3901988*, **1990** ; (c) A. C. Rochat, O. Wallquist, A. Iqbal, J. Mizuguchi, *EP 353184 A*, **1990** ; (d) J. Mizuguchi, A. C. Rochat, G. Rihs, *Ber. Bunsenges. Phys.Chem.*, **1992**, *96*, 607 ; (e) J. Mizuguchi, *Chimia*, **1994**, *48*, 439 ; (f) J. Mizuguchi, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 1817-1821 ; (g) J. Mizuguchi, *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105*, 1125 ; (h) M. Fukuda, K. Kodama, H. Yamamoto, K. Mito, *Dyes Pigm.*, **2002**, *53*, 67 ; (i) M. Fukuda, K. Kodama, H. Yamamoto, K. Mito, *Dyes Pigm.*, **2004**, *63*, 115 ; (j) H. Takahashi, J. Mizuguchi, *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, *152*, 69 ; (k) J. Mizuguchi, T. Imoda, H. Takahashi, H. Yamakami, *Dyes Pigm.*, **2005**, *68*, 47 ; (l) H. Takahashi, J. Mizuguchi, *J. Appl. Phys.*, **2006**, *100*, 034908/1 ; (m) R. Lenz, O. Wallquist, *Surface Coat. Intern. Part B: Coatings Trans.*, **2002**, *85*, 1, 19-26 ; (n) M. Vala, M. Weiter, J. Vyňuchal, P. Toman, S. Luňák, *J. Fluoresc.*, **2008**, *18*, 1181-1186.
251. J. David, M. Weiter, M. Vala, J. Vynuchal, J. Kucerík, *Dyes Pigments*, **2010**, DOI :10.1016/j.dyepig.2010.10.001.
252. S. Luňák, L. Havela, J. Vyňuchal, P. Horáková, J. Kucerík, M. Weiter, R. Hrdina, *Dyes Pigm.*, **2010**, *85*, 1-2, 27-36.
253. (a) B. Song, H. Wei, Z. Wang, X. Zhang, M. Smet, W. Dehaen, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 416 ; (b) B. Song, S. Wang, X. Zhang, Y. Fu, M. Smet, W. Dehaen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 4731.
254. (a) F. Nourmohammadiana, I. Yavarib, A. R. Mirhabibic, S. Moradi, *Dyes and Pigments*, **2005**, *67*, 15-20 ; (b) P. Sonar, S. P. Singh, P. Leclère, M. Surin, R. Lazzaroni, T. T. Lin, A. Dodabalapur, A. Sellinger, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 3228 ; (c) J. Kuwabara, T. Yamagata, T. Kanbara, *Tetrahedron*, **2010**, *66*, 21, 3736-3741.

## *Annexe expérimentale*

---

## A. Conditions générales

- \* **Les spectres de RMN** ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER AVANCE DRX 500 ( $^1\text{H}$  500 MHz et  $^{13}\text{C}$  125,7 MHz) et BRUKER AV III 300 ( $^1\text{H}$  300 MHz et  $^{13}\text{C}$  75,4 MHz). Les déplacements chimiques  $\delta$  sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS) pour  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et pour  $^{19}\text{F}$  par rapport au trichlorofluoro-méthane ( $\text{CFCl}_3$ ). Les constantes de couplage  $J$  sont exprimées en Hz. Les multiplicités sont exprimées par les abréviations suivantes : s : singulet, d : doublet, dd : doublet dédoublé, t : triplet, td : triplet dédoublé, q : quadruplet, quint : quintuplet, sext : sextuplet, m : multiplet. Les spectres  $^1\text{H}$  sont décrits selon :  $\delta$  (multiplicité, nombre de protons, constante de couplage) et les  $^{13}\text{C}$  mentionnent les déplacements chimiques  $\delta$  en ppm. Les spectres DEPT 135° (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) mentionnent les déplacements chimiques  $\delta$  en ppm des carbones protonés ( $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_3$  en intensité positive et  $\text{CH}_2$  en intensité négative, les carbones quaternaires sont exclus) Les spectres  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ou  $^{19}\text{F}$  ont été effectués dans  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$  ou  $\text{DMSO } d_6$ . Les spectres sont ensuite traités grâce à MestreC.
- \* **Les spectres de masse (SM)** de type MALDI-TOF (Matrix-Assisted Laser Desorption Ionisation Time-Of-Flight) ont été enregistrés sur un appareil BRUKER Biflex-III™, équipé d'un laser  $\text{N}_2$  à 337 nm, à analyseur fonctionnant en mode linéaire ou réflectron. La matrice utilisée est le dithranol (en solution). Le pic moléculaire est noté :  $[\text{M}^{**}]$ . Ces analyses ont été effectuées au PIAM Plateforme d'Ingénierie et Analyses Moléculaires à Angers. Les spectres de masse Haute Résolution (HRMS) ont été effectués par impact électronique au service du CRMPO de l'Université de Rennes (Centre Régional de Mesures Physiques de l'Ouest). Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre de masse haute résolution à double focalisation VARIAN MAT 311. Les principaux pics sont décrits selon  $m/z$ . Le pic moléculaire est noté  $[\text{M}^{**}]$  ou  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .
- \* **Les analyses élémentaires** ont été effectuées par le service d'Analyses du CNRS à Vernaison, par le service de microanalyse de l'ICSN-CNRS à Gif-sur-Yvette ou au laboratoire MOLTECH-Anjou. Les résultats sont exprimés en pourcentage et comparés à la théorie.
- \* **Les spectres d'absorption UV-Visible** ont été enregistrés sur des spectrophotomètres Perkin Elmer Lambda 19 et 950. Les positions des bandes d'absorption sont exprimées en nanomètre (nm) et les coefficients d'extinction molaire  $\epsilon$  en  $\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- \* **Les spectres d'émission** ont été enregistrés avec un spectrofluorimètre PhotonTechnology International QuantaMaster 4/2003. La pureté des solvants HPLC utilisés a été vérifiée par mesure d'un spectre de référence avant toute analyse. Les positions des bandes sont exprimées en nanomètre (nm). Les références ici utilisées sont la rhodamine B dans l'éthanol, le crésyl violet dans l'éthanol ou le pérylène dans le cyclohexane.  
 Rhodamine B dans l'éthanol,  $\Phi = 70 \%$ ,  $\lambda_{\text{abs}} = 355, 543 \text{ nm}$  ;  $\lambda_{\text{ém}} = 565 \text{ nm}$   
 Pérylène dans le cyclohexane,  $\Phi = 94 \%$ ,  $\lambda_{\text{abs}} = 388, 409, 436 \text{ nm}$  ;  $\lambda_{\text{ém}} = 436, 464, 499 \text{ nm}$   
 Crésyl violet dans l'éthanol,  $\Phi = 54 \%$ ,  $\lambda_{\text{abs}} = 320, 603 \text{ nm}$  ;  $\lambda_{\text{ém}} = 622 \text{ nm}$
- \* **Les spectres infrarouges** ont été enregistrés avec un spectromètre Perkin Elmer. Les produits sont analysés par dépôt sur un disque de diamant. Les positions des bandes sont exprimées en  $\text{cm}^{-1}$ .
- \* **Les points de fusion** ont été mesurés sur un banc Köfler ou avec un microscope à platine chauffante Reichert-Thermovar muni d'un transformateur de réglage Reichert-Jung. Les températures sont données en degré Celsius ( $^{\circ}\text{C}$ ).
- \* **Les analyses thermiques** ont été déterminés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) avec un appareil DSC Q20 (TA instruments). Les analyses thermogravimétriques sont effectuées avec un appareil ATG Q500 (TA instruments) sous  $\text{N}_2$  avec une rampe de chauffage de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Les températures sont données en degré Celsius ( $^{\circ}\text{C}$ ).
- \* Les études de voltampérométrie cyclique ont été réalisées avec un potentiostat-galvanostat EG&G PAR 273A et Biologic SP150. L'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium ( $\text{TBAPF}_6$ ) est l'électrolyte

support utilisé à une concentration de 0,1 M. La cellule d'électrolyse est équipée de 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 de contre-électrode et une pseudo-référence constituée d'un fil d'argent calibré par rapport au ferrocène (Fec). Les mesures sont collectées grâce au programme d'acquisition EC-Lab. Les données ensuite traitées sur Sigma Plot sont exprimées par rapport à l'Electrode au Calomel Saturé (ECS). Les études de déconvolution ont été effectuées grâce au logiciel CondeCon ou grâce à une macro tournant sur Sigma Plot.  $E(\text{Fec}^+/\text{Fec}) = +0,405 \text{ V/ECS}$ . La concentration du composé à analyser est de l'ordre de  $10^{-3} \text{ M}$  et les solvants utilisés de qualité HPLC.

- \* **Les chromatographies sur colonne** ont été réalisées sur gel de silice 60 Å de granulométrie 5-40  $\mu\text{m}$  (Kieselgel) ou 40-63  $\mu\text{m}$  (SDS) ou sur oxyde d'aluminium basique ( $\text{pH} = 9,5 \pm 0,5$ , Fluka). Les chromatographies sur couche mince (CCM) ont été réalisées sur feuilles de gel de silice 60 F<sub>254</sub> (Merck) ou d'oxyde d'aluminium neutre 60 F<sub>254</sub> (Merck) pour les produits sensibles sur silice.
- \* **Les optimisations géométriques** ont été réalisées aux laboratoires Matéria Nova de Mons en Belgique et MOLTECH-Anjou sous Gaussian 09 en utilisant la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la base 6-31 g(d,p). Les orbitales HOMO-LUMO ont ensuite été générés sur ZoA à Matéria Nova et sur GaussView à MOLTECH-Anjou.

## B. Modes opératoires

Les solvants de synthèse sont purifiés et/ou séchés suivant les protocoles usuels (sodium/benzophénone pour le THF et l'éther éthylique, sodium pour le toluène). Les autres solvants (diméthylformamide, méthanol, chloroforme) sont dégazés avant utilisation. Les dernières réactions ont été effectuées en utilisant des solvants séchés grâce à machine à solvant.(LC Technology)

AcOEt : Acétate d'éthyle

Hex. : Hexane

DCM : Dichlorométhane

HPLC : High Performance Liquid Chromatography

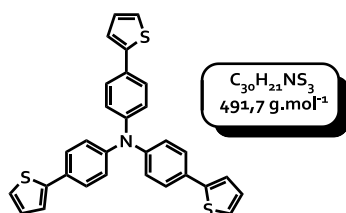
EP : Ether de pétrole

MgSO<sub>4</sub> : Sulfate de magnésium

THF : Tétrahydrofurane

## Chapitres 2 et 3

\* **1 : tris[4-(2-thiényl)-phényl]amine :**



Sous atmosphère inerte, 5 g de tris(4-bromophényl)amine commercial [ $C_{18}H_{12}NBr_3$ , 10,38 mmol, 481,7 g.mol<sup>-1</sup>] sont dissous dans du toluène HPLC (500 mL). Puis, 4,4 équivalents de 2-tributylstannylythiophène commercial [ $C_{16}H_{30}SSn$ ,

45,67 mmol, 14,5 mL, 17 g, d = 1,175, 373,2 g.mol<sup>-1</sup>] et 1,1 % molaire de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> [0,11 mmol, 132 mg, 1155 g.mol<sup>-1</sup>] sont ajoutés après dégazage de la solution pendant 15 minutes. Le mélange est porté à reflux pendant une nuit sous atmosphère inerte. Après retour à température ambiante, la solution est lavée avec une solution aqueuse saturée en NaCl (3x250 mL). La phase organique est ensuite séchée sur MgSO<sub>4</sub> puis filtrée sur coton. Après évaporation partielle du solvant, le résidu est précipité à l'éther de pétrole. Après filtration sur fritté, 4,8 g de solide **1** de couleur marron sont isolés.

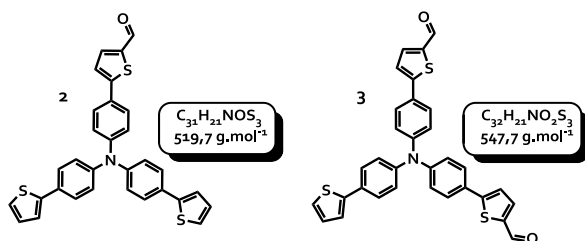
Rendement = 94 %

Rf (DCM/EP : 1/2) = 0,55

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 7,52 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 9 Hz) ; 7,25 (m, 2H) ; 7,14 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 9 Hz) ; 7,07 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 3,5 Hz, <sup>3</sup>J = 5,5 Hz).

T <sub>f</sub> (°C)	Maldi-TOF (g.mol <sup>-1</sup> ) [M <sup>+</sup> ]	
	Calc.	Mes.
135-138 (Köfler)	491,1	491,0

\* **2 : {[4-(2-thiénylformyl)phényl]bis[4-(2-thiényl)phényl]}amine et 3 : {bis[4-(2-thiénylformyl)phényl]mono[4-(2-thiényl)phényl]}amine :**



Sous atmosphère inerte, 500 mg de tris[4-(2-thiényl)phényl]amine [ $C_{30}H_{21}NS_3$ , 1,02 mmol, 491,7 g.mol<sup>-1</sup>] sont dissous dans du 1,2-dichloroéthane (30 mL). Puis, 1,5 équivalents de N,N'-diméthylformamide [ $C_3H_7NO$ , 1,53 mmol, 0,12 mL, 112 mg, d = 0,95, 73,1 g.mol<sup>-1</sup>] et 1,5 équivalents d'oxychlorure de phosphore [POCl<sub>3</sub>, 1,53 mmol, 0,14 mL, 234 mg, d = 1,64,

153,5 g.mol<sup>-1</sup>] sont ajoutés. Le mélange est porté à reflux sous N<sub>2</sub> et sous agitation pendant une nuit. Après retour à température ambiante, du dichlorométhane (50 mL) et une solution aqueuse saturée d'acétate de sodium (100 mL) sont ajoutés. Le mélange est agité pendant 1 heure puis est versé dans de l'eau et extrait au dichlorométhane. La phase organique est séparée et lavée à l'eau, puis séchée sur MgSO<sub>4</sub>. Après évaporation du solvant, le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (DCM/EP : 2/1 puis DCM) et 140 mg de {4-(2-thiénylformyl)phényl}bis[4-(2-thiényl)phényl]amine (**2**) et 140 mg de {bis[4-(2-thiénylformyl)phényl]mono[4-(2-thiényl)phényl]}amine (**3**) sont récupérés.

Rendement de **2** = 27 %

Rendement de **3** = 25 %

**Composé 2 :**

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm) : 9,87 (s, 1H) ; 7,72 (d, 1H,  $^3J = 3,9$  Hz) ; 7,55 (m, 6H) ; 7,33 (d, 1H,  $^3J = 3,9$  Hz) ; 7,27 (m, 4H) ; 7,15 (m, 6H) ; 7,08 (dd, 2H,  $^3J = 3,9$  Hz,  $^3J = 5$  Hz).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm) : 182,6 ; 154,3 ; 148,4 ; 145,9 ; 143,8 ; 141,5 ; 137,7 ; 130,0 ; 128,1 ; 127,4 ; 127,0 ; 126,8 ; 125,0 ; 124,5 ; 123,11 ; 123,08 ; 122,7.

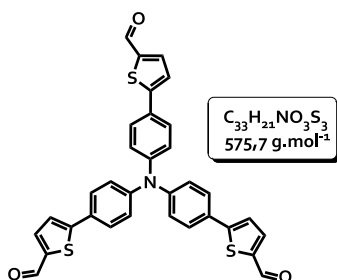
IR ( $\text{cm}^{-1}$ )	$T_f$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Maldi-TOF ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) [ $\text{M}^+$ ]		HRMS ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) [ $\text{M}^+$ ]	
		Calc.	Mes.	Calc.	Mes.
1647 (-C=O)	158-160 (Köfler)	519,08	519,10	519,07798	519,0780

**Composé 3 :**

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm) : 9,87 (s, 2H) ; 7,73 (d, 2H,  $^3J = 4$  Hz) ; 7,58 (m, 6H) ; 7,34 (d, 2H,  $^3J = 4$  Hz) ; 7,28 (m, 2H) ; 7,17 (m, 6H) ; 7,09 (dd, 1H,  $^3J = 3,5$  Hz,  $^3J = 5$  Hz).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm) : 182,7 ; 153,9 ; 147,9 ; 145,5 ; 143,6 ; 141,7 ; 137,7 ; 130,6 ; 128,1 ; 127,7 ; 127,5 ; 127,1 ; 125,6 ; 124,7 ; 123,9 ; 123,3 ; 122,9.

IR ( $\text{cm}^{-1}$ )	$T_f$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Maldi-TOF ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) [ $\text{M}^+$ ]		HRMS ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) [ $\text{M}+\text{Na}^+$ ]	
		Calc.	Mes.	Calc.	Mes.
1655 (-C=O)	168-170 (Köfler)	547,07	547,09	570,06266	570,0629

\* **4: tris[4-(5-formyl-2-thiényl)phényl]amine :**

Sous atmosphère inerte, 500 mg de tris[4-(2-thiényl)phényl]amine (**1**) [ $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{NS}_3$ , 1,02 mmol, 491,7  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] sont dissous dans du 1,2-dichloroéthane (30 mL). 5 équivalents de  $N,N'$ -diméthylformamide [ $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ , 5,1 mmol, 0,39 mL,

372 mg,  $d = 0,95$ , 73,1  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] et 5 équivalents d'oxychlorure de phosphore [ $\text{POCl}_3$ , 5,1 mmol, 0,48 mL, 783 mg,  $d = 1,64$ , 153,5  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] sont ajoutés. Le mélange est porté à reflux sous  $\text{N}_2$  pendant une nuit. Puis, du dichlorométhane (50 mL) et une solution saturée d'acétate de sodium ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ ) (100 mL) sont ajoutés. Le mélange est agité à température ambiante pendant 2 heures. Après décantation et lavage à l'eau, la phase organique est séchée sur  $\text{MgSO}_4$ . Après évaporation des solvants, le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice au dichlorométhane. 530 mg d'un solide orange sont obtenus.

Rendement = 91 %

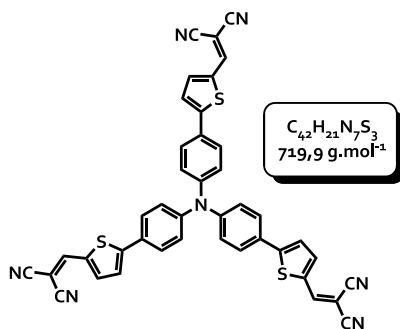
Rf (DCM) = 0,1

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm) : 9,90 (s, 1H) ; 7,70 (d, 1H,  $^3J = 3,8$  Hz) ; 7,60 (d, 1H,  $^3J = 3,8$  Hz) ; 7,30 (d, 2H,  $^3J = 8$  Hz) ; 7,20 (d, 2H,  $^3J = 8$  Hz).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm) : 182,7 ; 153,6 ; 147,5 ; 142,0 ; 137,6 ; 128,4 ; 127,6 ; 124,6 ; 123,6.

IR (cm <sup>-1</sup> )	E <sub>ox</sub> (V/ECS)	T <sub>f</sub> (°C)	UV (DCM)	Maldi-TOF (g.mol <sup>-1</sup> ) [M <sup>+</sup> ]	
			λ <sub>abs</sub> (nm)-(log ε)	Calc.	Mes.
1660 (-C=O)	1,02-1,60*	229-230 (Köfler)	288 (4,6)	575,07	575,01
			422 (4,91)		

\* **A : tris(4-(5-dicyanométhylidène-méthyl-2-thiényl)phényl)amine :**



Sous atmosphère inerte et à température ambiante, 100 mg de tris[4-(5-formyl-2-thiényl)phényl]amine (4) [C<sub>33</sub>H<sub>21</sub>S<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N, 1,74 10<sup>-4</sup> mol, 575 g.mol<sup>-1</sup>] ainsi que

5 équivalents de malonodinitrile [C<sub>3</sub>N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 0,87 mmol, 57 mg 66,06 g.mol<sup>-1</sup>] sont dissous dans du chloroforme (50 mL). Trois gouttes de triéthylamine sont ensuite additionnées. Le mélange est porté à reflux pendant une nuit sous azote. Après retour à température ambiante, du dichlorométhane (50 mL) est ajouté. Le mélange est lavé à l'eau (3x100 mL). La phase organique est ensuite séchée sur MgSO<sub>4</sub> et filtrée sur coton. Après évaporation du solvant, une chromatographie sur gel de silice au dichlorométhane puis enrichie au DCM/ACOEt : 20/1 permet de récupérer 110 mg de produit violet.

Rendement = 88 %

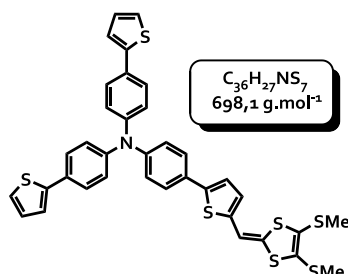
R<sub>f</sub> (DCM) = 0,1

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 7,8 (s, 1H) ; 7,7 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 4,5 Hz) ; 7,65 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 9 Hz) ; 7,41 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 4,5 Hz) ; 7,2 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 9 Hz).

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 155,6 ; 150,4 ; 147,8 ; 140,2 ; 133,9 ; 128,0 ; 127,8 ; 124,8 ; 124,1 ; 114,2 ; 113,4 ; 76,3.

E <sub>ox</sub> (V/ECS)	E <sub>réd</sub> (V/ECS)	IR (cm <sup>-1</sup> )	T <sub>d</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	UV (DCM)		Maldi-TOF (g.mol <sup>-1</sup> ) [M <sup>+</sup> ]		HRMS (g.mol <sup>-1</sup> ) [M <sup>+</sup> ]	
					λ <sub>abs</sub> (nm)-(log ε)	Film	Calc.	Mes.	Calc.	Mes.
1,04-1,67*	-1,2*	2218 (-CN)	325 (ATG)	200 (DSC)	370-(4,66)	377- 539	719,10	719,35	719,1021	719,1020
					510-(5,02)					

\* **5 : mono[4-((4,5-bis(méthylthio)-1,3-dithiol-2-ylidène)méthyl)thiénylphényl]-bis[4-(2-thiényl)phényl]amine :**



Dans un tricol, 100 mg de 4-(5-formyl-2-thiényl)phényl]-bis[4-(2-thiényl)phényl]amine (2) [C<sub>31</sub>H<sub>21</sub>NOS<sub>3</sub>, 1,92.10<sup>-4</sup> mol, 519,7 g.mol<sup>-1</sup>] et 2

équivalents de 4,5-diméthoxy-2-thioxo-1,3-dithiole [C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>S<sub>5</sub>, 3,85.10<sup>-4</sup> mol, 87 mg, 226 g.mol<sup>-1</sup>] sont dissous dans du toluène à reflux (2 mL). 2 mL de triéthylphosphite fraîchement distillé sont ensuite additionnés. Le reflux est maintenu pendant 4 heures sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>). Après retour à température ambiante et addition de dichlorométhane, le mélange est lavé à l'eau saumurée. Après extraction, la phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub> puis filtrée sur coton et le solvant est évaporé. Le résidu est ensuite lavé au méthanol et 51 mg d'un solide visqueux sont récupérés.

Rendement = 38 %

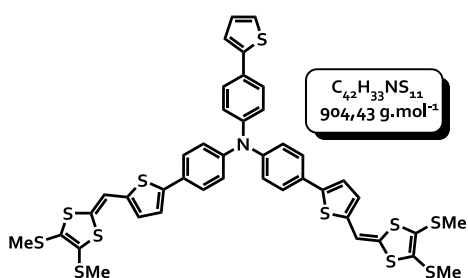
Rf (DCM/EP : 1/2) = 0,39

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 7,52 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 8,5 Hz) ; 7,50 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8,5 Hz) ; 7,25 (m, 4H) ; 7,19 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 4 Hz) ; 7,14 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 9 Hz) ; 7,12 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8,5 Hz) ; 7,08 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 4 Hz, <sup>3</sup>J = 5 Hz) ; 6,82 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 4 Hz) ; 6,66 (s, 1H) ; 2,47 (s, 3H) ; 2,45 (s, 3H).

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 146,4 ; 146,3 ; 144,0 ; 142,5 ; 139,3 ; 130,1 ; 129,3 ; 129,1 ; 128,1 ; 128,0 ; 126,9 ; 126,4 ; 125,3 ; 125,2 ; 125,1 ; 124,4 ; 124,3 ; 122,8 ; 122,5 ; 108,5 ; 19,2 ; 19,0.

E <sub>ox</sub> (V/ECS)	T <sub>d</sub> (°C)	UV (nm) DCM	Maldi-TOF (g.mol <sup>-1</sup> ) [M <sup>+</sup> ]		HRMS (g.mol <sup>-1</sup> ) [M <sup>+</sup> ]	
			Calc.	Mes.	Calc.	Mes.
0,56-0,71	95 (Köfler)	376-422	697,02	696,90	697,0188	697,0201

\* **6 : bis-[4-((4,5-diméthylthio)-1,3-dithiol-2-ylidène)méthyl-2-thiénylphényl]-mono[4-(2-thiénylphényl)amine] :**



Dans un tricol, 50 mg de bis-[4-(5-formyl-2-thiényl)phényl]-[4-(2-thiényl)phényl]amine (3) [C<sub>32</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 9,14 10<sup>-5</sup> mol, 547 g.mol<sup>-1</sup>] et 100

mg de 4,5-diméthoxy-2-thioxo-1,3-dithiole [C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>S<sub>5</sub>, 0,44 mmol, 226 g.mol<sup>-1</sup>, 4,8 équiv.] sont dissous dans du toluène à reflux (5 mL). 1 mL de triéthylphosphite fraîchement distillé est ensuite additionné. Le reflux est maintenu pendant 1 h 30 sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>). Après retour à température ambiante, de l'éther de pétrole (30 mL) est additionné. Le mélange est agité pendant 1 heure. La poudre jaune obtenue est ensuite filtrée, lavée avec de l'éther de pétrole puis séchée. 58 mg de solide orangé sont récupérés.

Rendement = 70 %

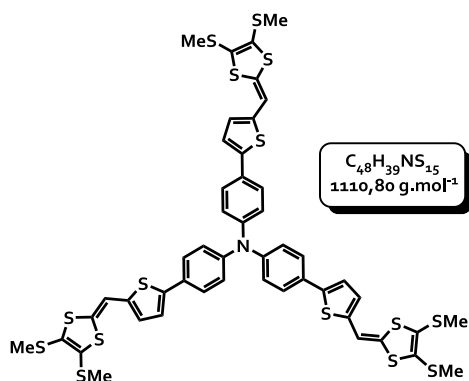
Rf (DCM/EP : 1/1) = 0,7.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 7,51 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8,5 Hz) ; 7,50 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 8,5 Hz) ; 7,25 (m, 2H) ; 7,19 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 4 Hz) ; 7,13 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8,5 Hz) ; 7,12 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 8,5 Hz) ; 7,07 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 5 Hz, <sup>3</sup>J = 3,5 Hz) ; 6,82 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 4 Hz) ; 6,66 (s, 2H) ; 2,47 (s, 6H) ; 2,45 (s, 6H).

RMN <sup>13</sup>C (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ppm) : 147,0 ; 146,9 ; 144,5 ; 143,0 ; 138,8 ; 130,8 ; 129,8 ; 129,6 ; 128,8 ; 128,6 ; 127,3 ; 126,8 ; 125,8 ; 125,6 ; 125,0 ; 124,9 ; 124,8 ; 123,4 ; 123,0 ; 108,8 ; 19,5 ; 19,3.

E <sub>ox</sub> (V/ECS)	T <sub>f</sub> (°C)	UV (nm) DCM	Maldi-TOF (g.mol <sup>-1</sup> ) [M <sup>+</sup> ]		HRMS (g.mol <sup>-1</sup> ) [M <sup>+</sup> ]	
			Calc.	Mes.	Calc.	Mes.
0,54-0,6 et 0,87	107 (Köfler)	424	902,9	902,8	902,95353	902,95279



\* **7 : tris-[4-((4,5-diméthylthio)-1,3-dithiol-2-ylidène)méthyl]-2-thiénylphényl]amine :**

Dans un tricol, 200 mg de tris-[4-(5-formyl-2-thiényl)phényl]-amine (4) [0,348 mmol,  $C_{33}H_{21}NO_3S_3$ , 575  $g.mol^{-1}$ ] et 472 mg de 4,5-diméthoxy-2-thioxo-1,3-dithiole [ $C_5H_6S_5$ , 2,1 mmol, 226  $g.mol^{-1}$ , 6 équiv.] sont dissous dans du toluène

à reflux (8 mL). 2 mL de triéthylphosphite fraîchement distillé sont ensuite additionnés. Le reflux est maintenu pendant 1 heure sous atmosphère inerte ( $N_2$ ). Après retour à température ambiante, de l'éther de pétrole (30 mL) est additionné. Le mélange est agité pendant 1 heure. La poudre jaune obtenue est ensuite filtrée, lavée avec de l'éther de pétrole puis séchée. Cette poudre est ensuite extraite au DCM. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur  $MgSO_4$  puis filtrée sur coton. Après évaporation du solvant, le résidu est chromatographié très rapidement sur gel de silice au DCM/EP :1/1 puis enrichi à 2/1 puis 1/0. 300 mg sont isolés. L'éluant est enrichi de 1 % de triéthylamine pour éviter toute dégradation pendant la chromatographie.

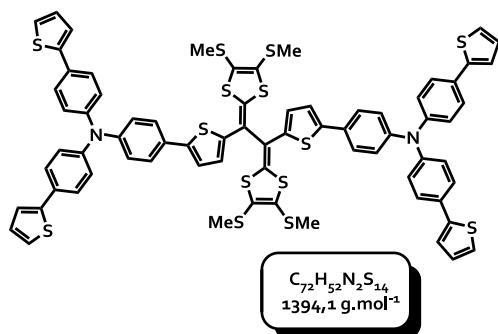
Rendement = 82 %

Rf (DCM/EP : 1/1) = 0,6

RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , ppm) : 7,49 (d, 2H,  $^3J = 8,5$  Hz) ; 7,18 (d, 1H,  $^3J = 3,5$  Hz) ; 7,01 (d, 2H,  $^3J = 8,5$  Hz) ; 6,81 (d, 1H,  $^3J = 3,5$  Hz) ; 6,65 (s, 1H) ; 2,46 (s, 3H) ; 2,44 (s, 3H).

RMN  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , ppm) : 146,2 ; 142,4 ; 139,2 ; 130,0 ; 129,1 ; 128,0 ; 126,3 ; 125,2 ; 125,1 ; 124,3 ; 122,8 ; 108,5 ; 19,1 ; 19,0.

$E_{ox}$ (V/ECS)	$T_d$ (°C)	UV (nm) DCM	HRMS ( $g.mol^{-1}$ ) [ $M$ ] $^+$		Maldi-TOF ( $g.mol^{-1}$ ) [ $M$ ] $^+$	
			Calc.	Mes.	Calc.	Mes.
0,54-0,89	189 (Köfler)	432	1108,8893	1108,8893	1108,9	1109,0

\* **Composé 8 :**

Dans un tricol, 50 mg du [4-((4,5-bis(méthylthio)-1,3-dithiol-2-ylidène)méthyl)thiénylphényl]-bis[4-(2-thiényl)phényl]amine (5) [7,16  $10^{-5}$  mol,  $C_{36}H_{27}NS_7$ , 698,1  $g.mol^{-1}$ ] sont dissous dans de l'éther diéthylique anhydre (50 mL). 30 mg de 2,3-dichloro-5,6-

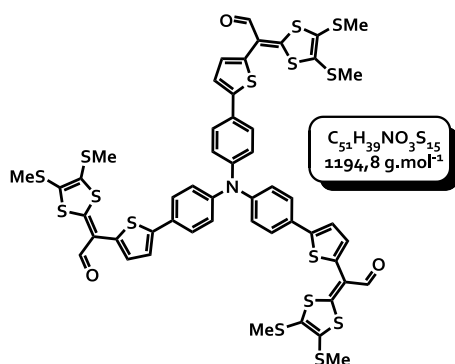
dicyanobenzoquinone (DDQ) ainsi que 0,4 mL de  $HBf_4.H_2O$  et deux gouttes d'acide chlorhydrique concentré sont ajoutés. La solution jaune verdit (verte foncée) et est agitée pendant 1 heure à température ambiante. L'addition d'éther diéthylique anhydre (50 mL), permet la précipitation d'une poudre verte qui est récupérée sur célite. Elle est ensuite redissoute dans l'acétonitrile et un excès de zinc est ajouté. Le mélange est agité pendant 45 minutes à température ambiante. Après filtration du zinc, le solvant est évaporé et le résidu est dissous dans du dichlorométhane. La phase organique est lavée à l'eau puis séchée sur  $MgSO_4$ . Après évaporation du solvant, le résidu est chromatographié sur gel de silice (DCM/EP : 2/1) permettant de récupérer 15 mg du solide jaune (8).

Rendement = 30 %

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 7,52 (d, 8H, <sup>3</sup>J = 8,5 Hz) ; 7,50 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 8,5 Hz) ; 7,25 (m, 10H) ; 7,19 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 4 Hz) ; 7,14 (d, 8H, <sup>3</sup>J = 8,5 Hz) ; 7,12 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 8,5 Hz) ; 7,01 (dd, 4H, <sup>3</sup>J = 5 Hz, <sup>3</sup>J = 4 Hz) ; 2,49 (s, 6H), 2,45 (s, 6H).

E <sub>ox</sub> (V/ECS)	UV (nm) DCM
0,70-0,86	374-417

\* **Composé 9 :**



Dans un tricol, 0,2 mL d'oxychlorure de phosphore [POCl<sub>3</sub>, 153,5 g.mol<sup>-1</sup>, 328 mg, 2,14 mmol, d = 1,64] ainsi que 0,3 mL de *N,N'*-diméthylformamide HPLC [C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO, 73,09 g.mol<sup>-1</sup>, 285 mg, 3,99 mmol,

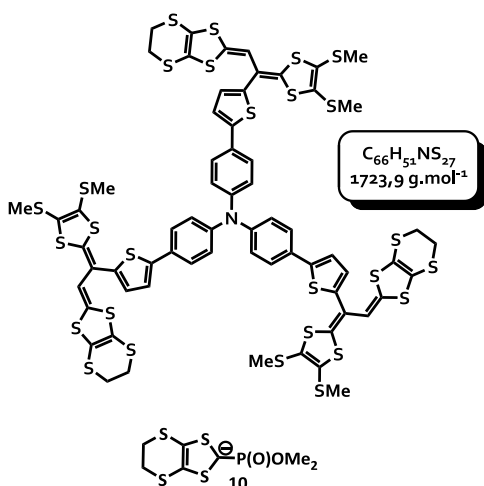
d = 0,95] sont introduits à 0°C sous atmosphère inerte dans du dichlorométhane (30 mL). 50 mg du tris-[4-((4,5-diméthylthio)-1,3-dithiol-2-ylidène)méthyl)-2-thiénylphényl]amine (**7**) sont ajoutés [C<sub>48</sub>H<sub>39</sub>NS<sub>15</sub>, 1110,8 g.mol<sup>-1</sup>, 4,5 10<sup>-5</sup> mol] et le mélange est porté à reflux pendant une nuit. Après retour à température ambiante, 50 mL d'une solution aqueuse d'acétate de sodium (CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Na) (4 mol.L<sup>-1</sup>) sont ajoutés et le mélange est agité pendant 2 h. La phase organique est ensuite lavée à l'eau puis séchée sur MgSO<sub>4</sub> et filtrée sur coton. Après évaporation du solvant, le résidu est chromatographié sur gel de silice au DCM. 30 mg d'un film rouge sont isolés.

Rendement = 56 %

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 9,53 (s, 3H) ; 7,54 (d, 6H, <sup>3</sup>J = 8,5 Hz) ; 7,27 (d, 3H, <sup>3</sup>J = 4,5 Hz) ; 7,15 (d, 6H, <sup>3</sup>J = 8,5 Hz) ; 7,13 (d, 3H, <sup>3</sup>J = 3,5 Hz) ; 2,56 (s, 9H) ; 2,46 (s, 9H).

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 183,3 ; 161,3 ; 146,5 ; 143,9 ; 136,9 ; 134,2 ; 128,8 ; 127,4 ; 126,8 ; 126,4 ; 124,4 ; 122,8 ; 115,5 ; 19,3 ; 18,8.

IR (cm <sup>-1</sup> )	HRMS (g.mol <sup>-1</sup> ) [M <sup>+</sup> ]	
	Calc.	Mes.
1618 (-C=O)	1192,8755	1192,8735

\* **Composé 11 :**

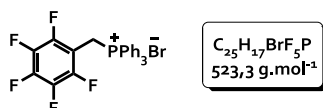
Dans un tricol, 18 mg de l'aldéhyde **9** [ $C_{51}H_{39}NO_3S_{15}$ ,  $1,5 \cdot 10^{-5}$  mol,  $1194,8 \text{ g.mol}^{-1}$ ] et 60 mg du phosphonate **10** [ $C_7H_{11}O_2PS_4$ ,  $0,21$  mmol,  $286 \text{ g.mol}^{-1}$ ] sont dissous dans du THF anhydre (5 mL) sous atmosphère inerte. Dix équivalents d'une solution de tert-butoxide de potassium (*t*-BuOK) [ $1,5 \cdot 10^{-4}$  mol,  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $150 \mu\text{L}$ ] sont ensuite additionnés et un solide jaune apparaît immédiatement. Le mélange est agité pendant 1 heure et 5 mL de méthanol sont ajoutés. Après 1 heure de floculation, la poudre est filtrée puis lavée au méthanol. 23 mg du composé jaune sont récupérés.

Rendement = 89 %

Rf (DCM/EP : 1/1) = 0,4 ; oxydation sur la plaque.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , ppm) : 7,55 (d, 6H,  $^3\text{J} = 8,5$  Hz) ; 7,26 (d, 3H,  $^3\text{J} = 4$  Hz) ; 7,14 (d, 6H,  $^3\text{J} = 8,5$  Hz) ; 6,94 (d, 3H,  $^3\text{J} = 4$  Hz) ; 5,20 (s, 3H) ; 3,25 (m, 12H) ; 2,44 (s, 9H) ; 2,38 (s, 9H).

Maldi-TOF ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) $[\text{M}+\text{H}]^+$	
Calc.	Mes.
1721,64	1721,90

\* **12 : Sel du (2,3,4,5,6-pentafluorobenzylidène)triphénylphosphonium :**

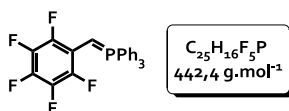
7 g de 2,3,4,5,6-bromo-pentafluorotoluène commercial [ $C_7H_2BrF_5$ ,  $26,83$  mmol,  $260,9 \text{ g.mol}^{-1}$ ] sont dissous dans de l'acétone (100 mL). Attention : Le produit est fortement lacrymogène et doit être

manipulé strictement sous hotte ! 2 équivalents de triphénylphosphine  $\text{PPh}_3$  [ $C_{18}H_{15}P$ ,  $53,66$  mmol,  $14 \text{ g}$ ,  $262 \text{ g.mol}^{-1}$ ] sont ensuite ajoutés. Le mélange est agité pendant une nuit sous  $\text{N}_2$ . Le solvant est évaporé jusqu'à l'obtention d'une huile blanchâtre qui précipite par ajout d'éther de pétrole. Le solide blanc obtenu est filtré sur fritté. 10,5 g sont récupérés.

Rendement = 75 %

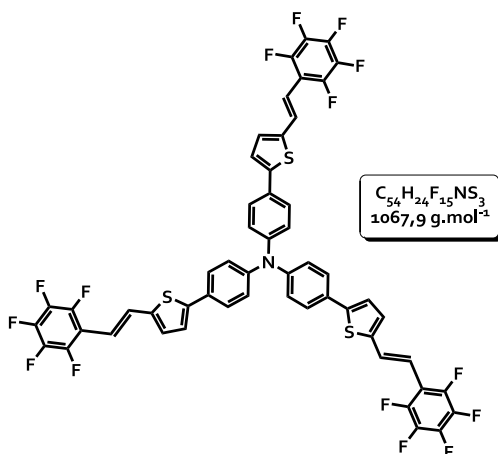
RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm) : 7,97-7,26 (m, 15H) ; 5,39 ( $s_{\text{elr}}$ , 2H).

RMN  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm) : -137,8 (s, 2F) ; -152,3 (t, 1F) ; -161,4 (t, 2F).

\* **13 : (2,3,4,5,6,-pentafluorobenzylidène)triphénylphosphorane :**

Sous atmosphère inerte, 800 mg du sel de phosphonium (**12**) [ $C_{25}H_{17}BrF_5P$ , 1,53 mmol,

$523,3 \text{ g.mol}^{-1}$ ] sont dissous dans du THF anhydre (20 mL) sous  $N_2$ . 1,1 équivalents de *n*-BuLi [2,5 M dans l'hexane, 1,68 mmol, 0,7 mL] sont ajoutés goutte à goutte à  $-78^\circ\text{C}$ . Le mélange est maintenu à  $-78^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes sous agitation et sous  $N_2$ . L'ylure généré est utilisé in situ (voir ci-après).

\* **14 : tris(4-(pentafluorobenzène-2-vinyl)-5-thiénylphényl)amine :**

À l'ylure préalablement formé (**13**) [ $C_{25}H_{16}F_5P$ ,  $442,4 \text{ g.mol}^{-1}$ ] sont ajoutés 200 mg de tris[4-(5-formyl-2-thiényl)phényl]amine (**4**) [ $C_{33}H_{21}NO_3S_3$ ,  $3,47 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ ,  $575,7 \text{ g.mol}^{-1}$ ]

solubilisé dans du THF anhydre (30 mL). L'ajout se fait à  $-78^\circ\text{C}$  sous atmosphère inerte. Le mélange est maintenu pendant 1 heure à cette température puis agité jusqu'à retour à température ambiante. La solution est ensuite laissée sous agitation pendant une nuit à température ambiante sous  $N_2$ . Le THF est évaporé et le résidu est extrait au dichlorométhane (30 mL). Le mélange est lavé à l'eau (3x100 mL). La phase organique est séchée sur  $MgSO_4$  et filtrée sur coton. Après évaporation du solvant, une première filtration sur gel de silice à l'hexane permet d'éliminer l'oxyde de triphénylphosphine  $OPPh_3$  formé lors de la réaction. Une seconde chromatographie sur gel de silice au toluène permet de récupérer 130 mg du produit **14** jaune fluorescent.

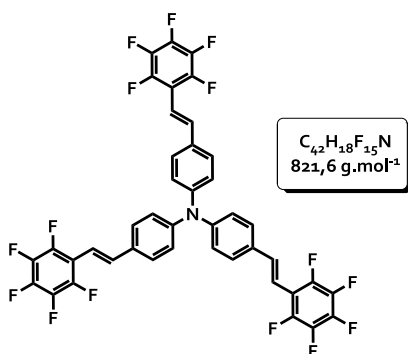
Rendement = 35 %

RMN  $^1\text{H}$  ( $C_6D_6$ , ppm) : 7,47 (d, 2H,  $^3J = 8,5 \text{ Hz}$ ) ; 7,40 (d, 1H,  $^3J = 16,5 \text{ Hz}$ ) ; 7,09 (d, 2H,  $^3J = 8,5 \text{ Hz}$ ) ; 6,92 (d, 1H,  $^3J = 3,5 \text{ Hz}$ ) ; 6,73 (d, 1H,  $^3J = 16,5 \text{ Hz}$ ) ; 6,72 (d, 1H,  $^3J = 3,5 \text{ Hz}$ ).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $C_6D_6$ , ppm) : 147,1 ; 145,1 ; 141,2 ; 132,5 ; 132,4 ; 130,2 ; 129,5 ; 127,3 ; 124,9 ; 123,7 ; 111,5. (Rq : Les carbones portant les fluors connus pour produire des signaux larges et peu intenses n'ont pas été observés dans les conditions d'enregistrement).

RMN  $^{19}\text{F}$  ( $C_6D_6$ , ppm) : -163,8 (td, 2F) ; -157,7 (t, 1F) ; -144,0 (dd, 2F).

$E_{ox}$ (V/ECS)	$T_d$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_f$ ( $^\circ\text{C}$ )	UV (nm)		Emission (nm)-Tol.		Maldi-TOF ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) [ $M^+$ ]		HRMS ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) [ $M^+$ ]	
			$\lambda_{abs}$ (nm) (log $\epsilon$ ) DCM	Film	$\lambda_{ém}$ (nm)	$\Phi$ (%)	Calc.	Mes.	Calc.	Mes.
0,85-1,29	213 (ATG)	213 (DSC)	342 (4,75)- 431 (5,06)	352- 456	494	65	1067,95	1068,90	1067,08259	1067,0828

\* **15 : tris(4-(pentafluorobenzène-vinyl)-phényl)amine :**

Dans un tricol, sous  $N_2$ , 140 mg de tris(4-formylphényl)amine commercial [ $C_{21}H_{15}NO_3$ ,  $4,25 \cdot 10^{-4}$  mol,  $329,3 \text{ g.mol}^{-1}$ ] solubilisée dans du THF anhydre

Rendement = 25 %

Rf = 0,8 (Hex./Tol. : 7/3).

RMN  $^1H$  ( $C_6D_6$ , ppm) : 7,31 (d, 1H,  $^3J = 16,5 \text{ Hz}$ ) ; 7,20 (d, 2H,  $^3J = 9 \text{ Hz}$ ) ; 7,08 (d, 2H,  $^3J = 9 \text{ Hz}$ ) ; 6,75 (d, 1H,  $^3J = 16,5 \text{ Hz}$ ).

RMN  $^{13}C$  ( $C_6D_6$ , ppm) : 147,8 ; 132,2 ; 128,5 ; 128,1 ; 127,8 ; 124,7 ; 111,7.

(40 mL) sont additionnés à  $-78^\circ\text{C}$  au (2,3,4,5,6-pentafluorobenzylidène)triphénylphosphorane (**13**), l'ylure préalablement formé. Le mélange est agité à cette température pendant 1 heure sous  $N_2$  puis pendant une nuit à température ambiante. 50 mL d'une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium ( $NH_4Cl$ ) sont additionnés pour stopper la réaction. Le mélange est agité pendant 15 minutes puis extrait au dichlorométhane. La phase organique est séchée sur  $MgSO_4$  puis filtrée sur coton. Après évaporation du solvant, une chromatographie sur gel de silice (Hex/Tol : 7/3) permet d'isoler 87 mg de solide jaune.

E <sub>ox</sub> (V/ECS)	T <sub>d</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	UV (nm)		Emission (nm)-Tol.		Maldi-TOF (g.mol <sup>-1</sup> ) [M <sup>+</sup> ]		HRMS (g.mol <sup>-1</sup> ) [M <sup>+</sup> ]	
			λ <sub>abs</sub> (nm) (log ε) DCM	Film	λ <sub>em</sub> (nm)	RQ (%)	Calc.	Mes.	Calc.	Mes.
1,03-1,68	265 (ATG)	212 (DSC)	292 (4,67)- 405 (4,91)	326- 426	451	73	821,12	821,30	821,11942	821,1192

\* **16 : 2,2'-bithiophène :**

Sous atmosphère inerte et à température ambiante, dans une ampoule à brome, 1 équivalent de 2-bromothiophène [ $C_4H_3SBr$ , 0,177 mol, 17 mL, 28,9 g, d = 1,7,  $163,04 \text{ g.mol}^{-1}$ ] dans de l'éther anhydre (100 mL) est ajouté goutte à goutte à 1,3 équivalents de copeaux de magnésium [0,23 mol, 5,6 g,  $24,3 \text{ g.mol}^{-1}$ ] recouverts d'éther diéthylique anhydre (10 mL). La réaction est amorcée par ajout goutte à goutte d'un quart environ du contenu de l'ampoule à brome, puis le goutte à goutte suffit à entretenir le reflux. Ce dernier est à surveiller. Après addition totale, le mélange réactionnel est maintenu à reflux pendant

Rendement = 88 %

2 heures. Parallèlement, dans un tricol, 0,9 équivalent de 2-bromothiophène [ $C_4H_3SBr$ , 0,16 mol, 15,3 mL, 26,1 g, d = 1,7,  $163,04 \text{ g.mol}^{-1}$ ] ainsi qu'1 % molaire de  $Ni(dppp)Cl_2$  [1,77 mmol, 928 mg,  $524,04 \text{ g.mol}^{-1}$ ] dans de l'éther diéthylique anhydre (75 mL) sont additionnés. Après refroidissement le magnésien est additionné goutte à goutte à la deuxième préparation. Attention : Réaction très exothermique ! Au terme de l'addition, le mélange est maintenu au reflux pendant 4 heures. Après retour à température ambiante, la solution est extraite à l'éther diéthylique puis lavée à l'eau. Attention à l'ajout de l'eau : risque de projection ! Après séchage sur  $MgSO_4$  et filtration, le solvant est évaporé. Une chromatographie sur gel de silice (EP) permet d'obtenir 25,9 g de produit propre.

Rf (EP) = 0,5

T<sub>f</sub> (Köfler) = 34-35 °C

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 7,22 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 5,2 Hz, <sup>4</sup>J = 1,0 Hz) ; 7,18 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 3,5 Hz, <sup>4</sup>J = 1,0 Hz) ; 7,02 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 5,2 Hz, <sup>3</sup>J = 3,5 Hz).

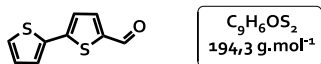
\* **17 : 5-triméthylstannane-2,2'-bithiophène :**

Sous atmosphère inerte, 2 g de 2,2' bithiophène (**16**) sont dissous dans de l'éther diéthylique anhydre (40 mL) [C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>S<sub>2</sub>, 12,05 mmol, 166,3 g.mol<sup>-1</sup>]. À -78°C, 1,1 équivalents de *n*-butyllithium [1,6 M dans l'hexane, 13,26 mmol, 8,3 mL] sont additionnés goutte à goutte. Le mélange maintenu sous agitation pendant 1 heure à -78°C. Ensuite, 1,1 équivalents de chlorure de triméthylétain [C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>SnCl, 13,26 mmol, 30,2 mL, 2,64 g, 199,3 g.mol<sup>-1</sup>] dans de l'éther diéthylique anhydre sont ajoutés à -78°C au mélange. Celui-ci est agité pendant 2 heures à cette même température et toute une nuit à température

ambiante. De l'eau est ensuite ajoutée sous agitation vigoureuse (≈ 100 mL). La phase aqueuse est séparée de la phase organique qui est lavée à l'eau (3x150 mL). La phase organique est ensuite séchée sur MgSO<sub>4</sub> et le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu est ensuite solubilisé dans de l'acétate d'éthyle (≈ 50 mL) et une solution aqueuse saturée de fluorure de sodium (NaF) (≈ 100 mL) est ajoutée. Après 30 minutes d'agitation vigoureuse, le précipité de Me<sub>3</sub>SnF est éliminé par filtration sur célite. Le filtrat est lavé par une solution aqueuse saturée de NaCl. La phase organique est ensuite séchée sur MgSO<sub>4</sub> puis filtrée sur coton et concentrée. 3,3 g de produit propre sont isolés

Rendement = 83 %

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 7,30 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 3,5 Hz) ; 7,20 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 5 Hz) ; 7,18 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 3,5 Hz) ; 7,10 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 3,5 Hz) ; 7,02 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 3,5 Hz, <sup>3</sup>J = 5 Hz) ; 0,4 (s, 9H).

\* **18 : 5-formyl-2,2'-bithiophène :**

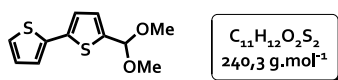
Sous atmosphère inerte, 5 g de 2,2'-bithiophène (**16**) [C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>S<sub>2</sub>, 30,1 mmol, 166 g.mol<sup>-1</sup>] sont dissous dans du 1,2-dichloroéthane (60 mL). Ensuite, 1,1 équivalents de *N,N'*-diméthylformamide HPLC [C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO, 33,1 mmol, 2,6 mL, 2,42 g, d = 0,95, 73,1 g.mol<sup>-1</sup>] et 1,1 équivalents d'oxychlorure de phosphore [POCl<sub>3</sub>, 33,1 mmol, 3,1 mL, 5,1 g, d = 1,64, 153,5 g.mol<sup>-1</sup>] sont additionnés. Le mélange est porté

à reflux pendant 3 heures. Après retour à température ambiante, il est hydrolysé par une solution aqueuse d'acétate de sodium (CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Na) (150 mL). Pour cela, 150 mL de dichlorométhane sont rajoutés. Pour qu'elle soit complète, l'hydrolyse se poursuit pendant toute une nuit. Le mélange est extrait au dichlorométhane et lavé à l'eau saumurée (3x200 mL). La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub> puis filtrée sur coton. Les solvants sont ensuite évaporés. 5,8 g de 5-formyl-2,2'-bithiophène (**18**) sont récupérés.

Rendement = 99 %

Rf (DCM) = 0,3

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 9,86 (s, 1H) ; 7,68 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 4 Hz) ; 7,37 (m, 2H) ; 7,25 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 4 Hz) ; 7,08 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 4,8 Hz, <sup>3</sup>J = 4 Hz).

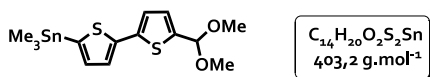
\* **19 : 5-diméthoxyméthyl-2-2'-bithiophène :**

Sous atmosphère inerte, 6 g de 5-formyl-2,2'-bithiophène (**18**) [ $C_9H_6S_2O$ , 30,9 mmol, 194 g.mol<sup>-1</sup>] sont introduits avec 0,1 équivalent d'acide *para*-toluène sulfonique (APTS) [ $C_7H_8O_3S$ , 3,09 mmol, 533 mg, 172,2 g.mol<sup>-1</sup>] et une quantité catalytique de tamis moléculaire préalablement séché à l'étuve (110 °C). 5 équivalents de triméthylorthoformate [ $CH(OMe)_3$ , 0,155 mol, 16,9 mL, 16,4 g, d = 0,97, 106 g.mol<sup>-1</sup>] sont ensuite ajoutés au mélange dans du méthanol distillé (35 mL). Le mélange est porté à

reflux, sous agitation et sous argon pendant une nuit. Après retour à température ambiante, le résidu brut est lavé avec une solution d'hydroxyde de sodium à 10<sup>-3</sup> M. Le produit est ensuite extrait au dichlorométhane. Les phases organique et aqueuse sont séparées et cette dernière est extraite au dichlorométhane (30 mL). Les phases organiques sont rassemblées puis séchées sur MgSO<sub>4</sub> et filtrées sur coton. Une RMN <sup>1</sup>H du brut est réalisée afin de déterminer les proportions d'aldéhyde et d'acétal formé. 7,2 g de produit brut sont récupérés. La RMN indique la présence de 10 % d'aldéhyde de départ ce qui correspond à une quantité d'acétal (**19**) de 6,6 g.

Rendement = 89 %

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 7,10 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 5 Hz) ; 7,06 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 3,5 Hz) ; 6,97 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 3,5 Hz) ; 6,90 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 3,5 Hz, <sup>3</sup>J = 5 Hz) ; 6,87 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 3,5 Hz) ; 5,51 (s, 1H) ; 3,28 (s, 6H).

\* **20 : (5'-diméthoxyméthyl-[2,2']-bithiophényl-5-yl)-triméthyl-stannane :**

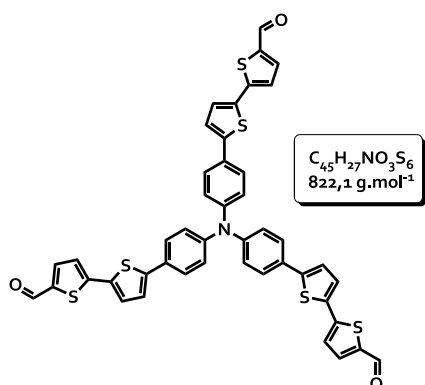
Sous atmosphère inerte, 6,6 g de 5-diméthoxyméthyl-2-2'-bithiophène (**19**) [ $C_{11}H_{12}O_2S_2$ , 27,5 mmol, 240,3 g.mol<sup>-1</sup>] sont dissous dans du THF anhydre (105 mL). À -78°C, 1,5 équivalents de *n*-butyllithium [2,5 M dans l'hexane, 41,25 mmol, 16,5 mL] sont additionnés goutte à goutte. Le mélange jaunit légèrement et est maintenu sous agitation pendant 2 heures à -78°C. Ensuite, 1,1 équivalents d'une solution de chlorure de triméthylétain dans le THF à 1 mol.L<sup>-1</sup> [ $C_3H_9SnCl$ , 30,2 mmol, 30,2 mL, 6,02 g, 199,3 g.mol<sup>-1</sup>] sont ajoutés goutte à goutte à -78°C au mélange. Celui-ci est agité pendant 2 heures à cette même température et toute une nuit à

température ambiante. De l'eau est ensuite ajoutée sous agitation vigoureuse (≈ 200 mL). La phase aqueuse est séparée de la phase organique qui est lavée à l'eau (3x200 mL). La phase organique est ensuite séchée sur MgSO<sub>4</sub> et le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu est ensuite solubilisé dans de l'acétate d'éthyle (75 mL) et une solution aqueuse saturée de fluorure de sodium (NaF) (100 mL) est ajoutée. Après 30 minutes d'agitation vigoureuse, le précipité de Me<sub>3</sub>SnF est éliminé par filtration sur célite. Le filtrat est lavé par une solution aqueuse saturée de NaCl. La phase organique est ensuite séchée sur MgSO<sub>4</sub> puis filtrée sur coton et concentrée. Le résidu brut obtenu (10,8 g) est engagé dans la réaction suivante sans aucune purification.

Rendement = 97 %

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 7,26 (d, 1H, 4 Hz) ; 7,08 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 3,5 Hz) ; 7,06 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 3,5 Hz) ; 6,96 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 4 Hz) ; 5,61 (s, 1H) ; 3,38 (s, 6H) ; 0,38 (s, 9H) ; 0,09 (m, 9H).

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 142,8 ; 139,97 ; 137,9 ; 137,6 ; 135,8 ; 126,1 ; 124,97 ; 123,1 ; 99,9 ; 52,6 ; -8,22.

\* **21: tris[4-(5-formyl-2'-bithiophène)phényl]amine :**

Sous atmosphère inerte, 1,9 g de tris-(4-bromo)phénylamine commercial [ $C_{18}H_{12}Br_3N$ , 3,9 mmol, 482  $g \cdot mol^{-1}$ ] sont ajoutés dans du toluène anhydre (200 mL). 6 équivalents du stannique de l'acétal (20) [ $C_{14}H_{19}S_2O_2Sn$ , 23,7 mmol, 9,6 g, 404,8  $g \cdot mol^{-1}$ ] sont additionnés. Un dégazage pendant environ 15 minutes à  $N_2$  est nécessaire avant

l'ajout de 10 % molaire de catalyseur  $Pd(PPh_3)_4$  [450 mg,  $3,9 \cdot 10^{-4}$  mol, 1155  $g \cdot mol^{-1}$ ]. Le mélange est ensuite porté à reflux pendant une nuit sous atmosphère inerte. Après retour à température ambiante, 200 mL d'une solution aqueuse saturée d'hydrogénocarbonate de sodium  $NaHCO_3$  sont ajoutés. La phase organique est lavée à l'eau (3x200 mL) puis séchée sur  $MgSO_4$  et filtrée sur coton. Après évaporation du solvant, une déprotection à l'acide chlorhydrique à 2 M (75 mL) est effectuée en solubilisant le résidu dans du THF (50 mL). Du dichlorométhane (150 mL) est ensuite ajouté afin de procéder à l'extraction. La phase organique est lavée à l'eau (2x100 mL) puis séchée sur  $MgSO_4$  et filtrée sur coton. Une chromatographie sur gel de silice au dichlorométhane enrichie ensuite de 5 % d'acétate d'éthyle permet de récupérer 2,32 g d'une poudre orange.

Rendement = 72 %

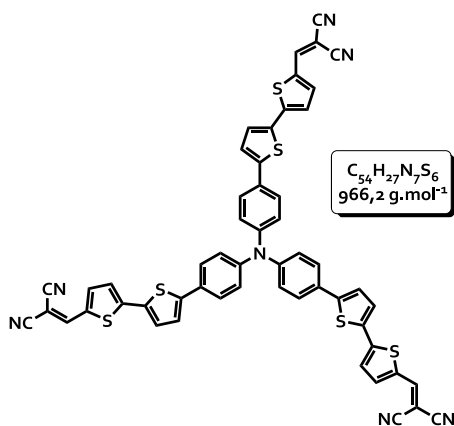
Rf (DCM) = 0,1 ; (DCM/AcOEt) : 9/1) = 0,6

RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , ppm) : 9,86 (s, 1H) ; 7,68 (d, 1H,  $^3J = 4$  Hz) ; 7,53 (d, 2H,  $^3J = 8,5$  Hz) ; 7,34 (d, 1H,  $^3J = 4$  Hz) ; 7,26 (d, 1H,  $^3J = 4$  Hz) ; 7,22 (d, 1H,  $^3J = 4$  Hz) ; 7,17 (d, 2H,  $^3J = 8,5$  Hz).

RMN  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , ppm) : 182,5 ; 147,2 ; 146,8 ; 145,6 ; 141,4 ; 137,5 ; 134,6 ; 128,6 ; 127,2 ; 126,9 ; 124,5 ; 123,9 ; 123,6.

IR ( $cm^{-1}$ ).	$E_{ox}$ (V/ECS)	$T_d$ ( $^{\circ}C$ )	$T_f$ ( $^{\circ}C$ )	UV (nm)	Maldi-TOF ( $g \cdot mol^{-1}$ ) [ $M^+$ ]		HRMS ( $g \cdot mol^{-1}$ ) [ $M^+$ ]		Analyse élémentaire (%) 21, THF		
				$\lambda_{abs}(nm) - (log \epsilon)$	Calc.	Mes.	Calc.	Mes.		Calc.	Mes.
1652 (-C=O)	0,82-1,23	211 (ATG)	155 (DSC)	444-(4,94)	821,031	821,062	821,0315	821,0300	%C	65,82	65,89
									%H	3,95	3,76
									%N	1,57	1,54
									%S	21,52	22,59



\* **22 : Tris[4-(5-dicyanométhylidèneméthyl-2,2'-bithiophène)phényle]amine :**

À température ambiante et sous  $N_2$ , 150 mg de tris[4-(5-formyl-2,2'-bithiophène)phényle]amine (21)

[ $C_{45}H_{27}NO_3S_6$ , 0,182 mmol, 822  $g \cdot mol^{-1}$ ] sont dissous dans du chloroforme (150 mL). 10 équivalents de malonodinitrile [ $C_3H_2N_2$ , 1,82 mmol, 121 mg, 66,06  $g \cdot mol^{-1}$ ] et deux gouttes de triéthylamine ( $Et_3N$ ) sont ensuite ajoutés. Le mélange est porté à reflux pendant une nuit sous  $N_2$ . Après retour à température ambiante, 50 mL de chloroforme sont rajoutés et le mélange est lavé avec une solution d'hydroxyde de sodium NaOH à 10 % (3x150 mL) puis à l'eau jusqu'à retour à pH neutre. La phase organique est séchée sur  $MgSO_4$  puis filtrée sur coton. Après évaporation du solvant, 100 mg d'une poudre violette sont isolés par chromatographie sur gel de silice au dichlorométhane.

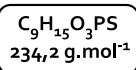
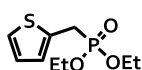
Rendement = 57 %

Rf (DCM) = 0,5

RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , ppm) : 7,75 (s, 1H) ; 7,63 (d, 1H,  $^3J = 4$  Hz) ; 7,51 (d, 2H,  $^3J = 8,5$  Hz) ; 7,41 (d, 1H,  $^3J = 4$  Hz) ; 7,18 (m, 2H) ; 7,13 (d, 2H,  $^3J = 8,5$  Hz).

RMN  $^{13}C$  ( $CD_2Cl_2$ , ppm) : 150,2 ; 149,1 ; 146,9 ; 142,9 ; 140,4 ; 134,9 ; 133,7 ; 133,2 ; 128,4 ; 127,9 ; 126,7 ; 126,5 ; 124,2 ; 124,1 ; 114,2 ; 113,5.

E <sub>ox</sub> (V/ECS)	E <sub>red</sub> (V/ECS)	T <sub>d</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	UV (nm)	Maldi-TOF ( $g \cdot mol^{-1}$ ) [M+H] <sup>+</sup>		HRMS ( $g \cdot mol^{-1}$ ) [M <sup>+</sup> ]	
				$\lambda_{abs}(nm)$ -(log $\epsilon$ )	Calc.	Mes.	Calc.	Mes.
0,89-1,32	-1,1*	201 (ATG)	181 (DSC)	454-(4,84) 527-(4,92)	966,06	966,04	965,06467	965,0638

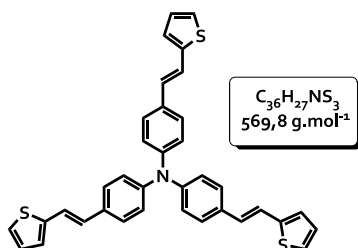
\* **25 : 2-(diéthoxyphosphorylméthyl)thiophène :**

Sous atmosphère inerte, à  $-20^\circ C$ , 4 équivalents de phosphite de diéthyle [ $C_4H_{11}O_3P$ , 0,176 mol, 22,6 mL, 24,2 g,  $d = 1,072$ , 138  $g \cdot mol^{-1}$ ] en solution dans du THF anhydre (70 mL) sont additionnés goutte à goutte à 6,7 équivalents d'hydrure de sodium NaH (60 % dans l'huile) [0,29 mol, 7,06 g, 24  $g \cdot mol^{-1}$ ] en suspension dans du THF anhydre (100 mL). Le mélange est agité pendant 1 heure à  $-20^\circ C$ . En parallèle, sous atmosphère inerte, 0,35 équivalent de  $PBr_3$  [15,37 mmol, 1,4 mL, 4,16 g,  $d = 2,88$ , 270,7  $g \cdot mol^{-1}$ ] sont additionnés rapidement à 1 équivalent de 2-thiénylméthanol

[ $C_5H_6SO$ , 43,9 mmol, 5,6 mL, 5 g,  $d = 0,9$ , 114  $g \cdot mol^{-1}$ ] en solution dans un mélange toluène/benzène : 2/1 (200 mL) préalablement refroidi à  $-5^\circ C$ . Au moyen d'une canule, le dérivé bromé ainsi obtenu est additionné sur l'anion phosphonate préalablement formé. Au terme de l'addition, le mélange réactionnel est maintenu pendant 2 heures à  $-5^\circ C$  sous atmosphère inerte. Après retour à température ambiante, la solution est versée sur un mélange eau/glace. Après 1 heure d'agitation, le mélange est extrait par de l'éther éthylique. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur  $MgSO_4$  puis filtrée sur coton et concentrée. Le résidu obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice au DCM/ACOEt : 9/1. 8,72 g d'une huile jaune sont récupérés.

Rendement = 85 %

Rf (DCM/AcOEt : g/l) = 0,3

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 7,17 (m, 1H) ; 6,97 (m, 1H) ; 6,94 (m, 1H) ; 4,05 (m, 4H) ; 3,35 (d, 2H, <sup>2</sup>J = 20 Hz) ; 1,26 (t, 6H).\* **26 : tris(4-(5-(thiophèn-2-yl)vinyl)phényl)amine :**

Sous atmosphère inerte, à température ambiante, 500 mg de tris[4-formylphényl]amine commercial [C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>, 1,52 mmol, 329,1 g.mol<sup>-1</sup>] ainsi que 5 équivalents du

2-(diéthoxyphosphorylméthyl)thiophène (25) [C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>PS, 7,6 mmol, 1,78 g, 234,05 g.mol<sup>-1</sup>] sont ajoutés dans du THF anhydre (70 mL). 5 équivalents de *t*-BuOK (20 % w/t) en solution dans le THF [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>KO, 3,8 10<sup>-2</sup> mol, 4,6 mL, 4,26 g, 112,03 g.mol<sup>-1</sup>] sont ensuite additionnés. Le mélange est agité pendant une nuit sous N<sub>2</sub>. Après évaporation du THF, le mélange est purifié par chromatographie sur gel de silice (DCM/EP : 1/2). Le produit recueilli est ensuite précipité dans un mélange DCM/EP et 580 mg de solide 26 sont isolés.

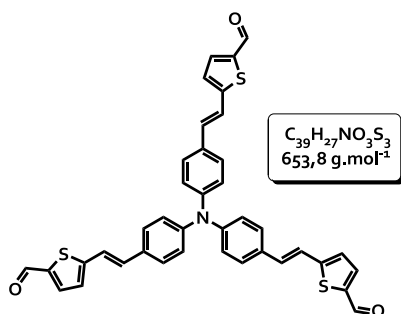
Rendement = 67 %

Rf (DCM) = 0,8 ; Rf (DCM/EP : 1/2) = 0,4.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 7,37 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8,5 Hz) ; 7,17 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 5,5 Hz) ; 7,15 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 16 Hz) ; 7,08 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8,5 Hz) ; 7,045 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 3,5 Hz) ; 7,00 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 5 Hz, <sup>3</sup>J = 3,5 Hz) ; 6,89 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 16 Hz).

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 146,5 ; 143,1 ; 131,8 ; 127,7 ; 127,6 ; 127,2 ; 125,7 ; 124,2 ; 124,0 ; 120,5.

E <sub>ox</sub> (V/ECS)	T <sub>f</sub> (°C)	UV (nm)	Maldi-TOF (g.mol <sup>-1</sup> ) [M <sup>+</sup> ]		HRMS (g.mol <sup>-1</sup> ) [M <sup>+</sup> ]	
0,73	> 260 (Köfler)	λ <sub>abs</sub> (nm)-(log ε)	Calc.	Mes.	Calc.	Mes.
		402-(4,88)	569,13	569,41	569,1300	569,1300

\* **27 : tris[4-(5-formyl-2-(vinylthiophène)phényl)amine :**

Sous atmosphère inerte, 280 mg de tris(4-(5-(thiophèn-2-yl)vinyl)phényl)amine (26) [C<sub>36</sub>H<sub>27</sub>S<sub>3</sub>N, 0,49 mmol, 569,1 g.mol<sup>-1</sup>] sont dissous dans du 1,2-dichloroéthane (80 mL). 4 équivalents de *N,N'*-diméthylformamide HPLC [C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>ON, 1,97 mmol,

0,15 mL, 144 mg, d = 0,95, 73,1 g.mol<sup>-1</sup>] ainsi que 4 équivalents d'oxychlorure de phosphore [POCl<sub>3</sub>, 1,96 mmol, 0,18 mL, d = 1,64, 153,5 g.mol<sup>-1</sup>] sont ensuite additionnés. Le mélange est porté à reflux pendant une nuit sous N<sub>2</sub>. Après retour à température ambiante, du dichlorométhane (50 mL) et une solution aqueuse d'acétate de sodium (CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Na) (150 mL) sont ajoutés. Le résidu est lavé à l'eau (3x200 mL). La phase organique est ensuite séchée sur MgSO<sub>4</sub> puis filtrée sur coton. Après évaporation des solvants, une chromatographie sur gel de silice au dichlorométhane puis avec un mélange DCM/AcOEt : 95/5 permet d'isoler 96 mg d'une poudre orange.

Rendement = 30 %

Rf (DCM) = 0,1

RMN <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, ppm) : 9,52 (s, 1H) ; 7,07 (m, 4 H) ; 6,92 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 16 Hz) ; 6,89 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 4 Hz) ; 6,78 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 16 Hz) ; 6,55 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 4 Hz).

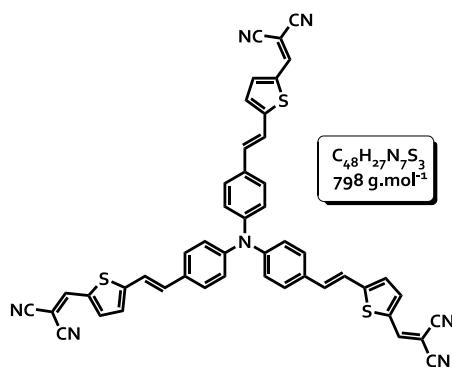
RMN <sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, ppm) : 181,8 ; 151,8 ; 147,5 ; 142,4 ; 136,6 ; 131,8 ; 128,5 ; 128,1 ; 126,3 ; 124,6 ; 120,3.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 9,85 (s, 1H) ; 7,66 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 4 Hz) ; 7,42 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8,5 Hz) ; 7,12 (m, 5H).

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 182,5 ; 152,7 ; 147,1 ; 141,2 ; 137,4 ; 132,1 ; 131,1 ; 128,1 ; 126,3 ; 124,4 ; 119,7.

IR (cm <sup>-1</sup> )	E <sub>ox</sub> (V/ECS)	T <sub>d</sub> (°C)	UV (nm)	Maldi-TOF (g.mol <sup>-1</sup> ) [M <sup>+</sup> ]		HRMS (g.mol <sup>-1</sup> ) [M+Na] <sup>+</sup>	
			λ <sub>abs</sub> (nm)-(log ε)	Calc.	Mes.	Calc.	Mes.
1646 (-C=O)	0,84	123 (Köfler)	454-(4,84)	653,10	653,17	676,10453	676,10450

\* **28 : tris(4-(5-dicyanométhylidène-méthyl-2-vinyl)phényl)amine :**



À température ambiante et sous N<sub>2</sub>, 250 mg de tris[4-(5-formyl-2-(vinylthiophène)phényl)amine (**27**) [C<sub>39</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>3</sub>S<sub>3</sub>, 0,38 mmol, 653 g.mol<sup>-1</sup>] sont

dissous dans du chloroforme (300 mL). 10 équivalents de malonodinitrile [C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, 3,8 mmol, 253 mg, 66,06 g.mol<sup>-1</sup>] sont ensuite additionnés ainsi qu'environ deux gouttes de triéthylamine. Le mélange est agité à température ambiante pendant une nuit sous N<sub>2</sub>. 100 mL de chloroforme sont rajoutés puis la phase organique est lavée avec une solution d'hydroxyde de sodium 1 M (3x150 mL). La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub> puis filtrée sur coton. Après évaporation du solvant, le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice au dichlorométhane. 265 mg d'une poudre violette sont isolés.

Rendement = 87 %

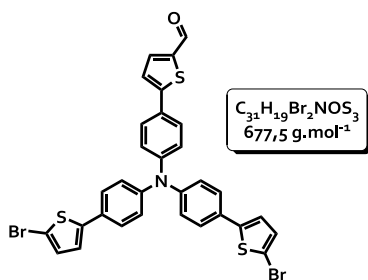
Rf (DCM) = 0,6

RMN <sup>1</sup>H (DMSO d<sub>6</sub>, ppm) : 8,61 (s, 1H) ; 7,87 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 4 Hz) ; 7,67 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8,5 Hz) ; 7,55 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 16 Hz) ; 7,5 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 4,5 Hz) ; 7,36 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 16 Hz) ; 7,08 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8,5 Hz).

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 7,76 (s, 1H) ; 7,60 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 4 Hz) ; 7,46 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 9 Hz) ; 7,19-7,13 (m, 5H).

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 155,2 ; 150,1 ; 147,4 ; 140,3 ; 134,0 ; 133,5 ; 131,0 ; 128,5 ; 126,8 ; 124,5 ; 119,1 ; 114,4 ; 113,6 ; 75,8.

IR (cm <sup>-1</sup> )	E <sub>ox</sub> (V/ECS)	E <sub>red</sub> (V/ECS)	T <sub>d</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	UV (nm)	Maldi-TOF (g.mol <sup>-1</sup> ) [M <sup>+</sup> ]		HRMS (g.mol <sup>-1</sup> ) [M+Na] <sup>+</sup>	
					λ <sub>abs</sub> (nm)-(log ε)	Calc.	Mes.	Calc.	Mes.
2216 (-CN)	0,92-1,40*	-1,1*	357 (ATG)	259 (DSC)	407-(4,45)	797,15	797,20	820,1382	820,1380
					538-(4,76)				

\* **29 : {4-(2-thiénylformyl)phényl}bis[4-(5-bromo-2-thiényl)phényl]amine :**

À température ambiante, 200 mg de {4-(2-thiénylformyl)phényl}bis[4-(2-thiényl)phényl]amine (2) [ $C_{31}H_{21}NS_3$ , 0,38 mmol, 519  $g \cdot mol^{-1}$ ] sont dissous dans un mélange de chloroforme (30 mL) et d'acide acétique glacial (30 mL). Lorsque tout est dissous, 2,2 équivalents de N-bromosuccinimide [ $C_4H_4BrNO_2$ , 0,85 mmol, 150 mg, 177,98  $g \cdot mol^{-1}$ ] solubilisés dans du chloroforme (30 mL) sont additionnés goutte à goutte, à 0°C et à

l'abri de la lumière. Le mélange est agité pendant 1 heure à 0°C puis une nuit à température ambiante. Un contrôle RMN  $^1H$  du brut permet de vérifier que la réaction est terminée. Un ajout supplémentaire de NBS peut parfois s'avérer nécessaire. À la fin de la réaction, 40 mL de chloroforme sont ajoutés. Le mélange est lavé à l'eau (2x100 mL) puis avec une solution aqueuse saturée d'hydrogénocarbonate de sodium  $NaHCO_3$  (4x100 mL) puis de nouveau à l'eau (2x100 mL). La phase organique est séchée sur  $MgSO_4$  et filtrée sur coton. Après évaporation du solvant, le résidu est chromatographié sur gel de silice au DCM/EP : 2/1. 260 mg d'une poudre orange sont isolés. Le suivi CCM s'avère difficile car la différence de polarité des deux produits n'est pas notable. La fin de la réaction est donc repérée par suivi RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ ).

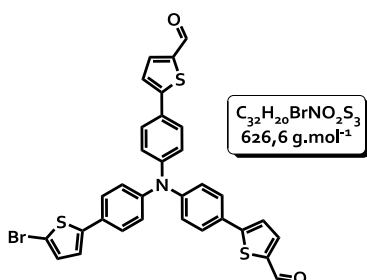
Rendement = 88 %

Rf (DCM/EP : 2/1) = 0,5.

RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , ppm) : 9,87 (s, 1H) ; 7,73 (d, 1H,  $^3J = 4$  Hz) ; 7,57 (d, 2H,  $^3J = 8,5$  Hz) ; 7,43 (d, 4H,  $^3J = 9$  Hz) ; 7,33 (d, 1H,  $^3J = 4$  Hz) ; 7,14 (d, 2H,  $^3J = 9$  Hz) ; 7,13 (d, 2H,  $^3J = 8,5$  Hz) ; 7,02 (d, 2H,  $^3J = 3,5$  Hz) ; 6,99 (d, 2H,  $^3J = 3,5$  Hz).

RMN  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , ppm) : 182,6 ; 154,06 ; 148,1 ; 146,2 ; 145,2 ; 141,6 ; 137,7 ; 130,9 ; 129,2 ; 127,4 ; 127,3 ; 126,7 ; 124,98 ; 123,5 ; 123,2 ; 122,8 ; 110,96.

IR ( $cm^{-1}$ )	$T_f$ (°C)	Maldi-TOF ( $g \cdot mol^{-1}$ ) [ $M^+$ ]		HRMS ( $g \cdot mol^{-1}$ ) [ $M^+$ ]	
		Calc.	Mes.	Calc.	Mes.
1650 (-C=O)	222-224 (Köfler)	676,90	676,93	676,8975	676,8979

\* **30 : {bis[4-(2-thiénylformyl)phényl]mono[4-(2-bromothiényl)phényl]}amine**

À température ambiante, 100 mg de [bis[4-(2-thiénylformyl)phényl]mono[4-(2-thiényl)phényl]}amine (3) [ $C_{31}H_{21}NO_2S_3$ , 1,83.10 $^{-4}$  mol 547,7  $g \cdot mol^{-1}$ ] sont dissous dans un mélange de chloroforme (30 mL) et d'acide acétique glacial (30 mL). Lorsque tout est dissous, 1,1 équivalents de N-bromosuccinimide [ $C_4H_4BrNO_2$ , 2.10 $^{-4}$  mol, 36 mg, 177,98  $g \cdot mol^{-1}$ ] solubilisés dans du chloroforme (10

mL) sont additionnés goutte à goutte, à 0°C et à l'abri de la lumière. Le mélange est agité pendant 1 heure à 0°C puis une nuit à température ambiante. Un contrôle RMN  $^1H$  du brut permet de vérifier que la réaction est terminée. Un ajout supplémentaire de NBS peut parfois s'avérer nécessaire. À la fin de la réaction, 20 mL de chloroforme sont ajoutés. Le mélange est lavé à l'eau (2x100 mL) puis avec une solution aqueuse saturée d'hydrogénocarbonate de sodium  $NaHCO_3$  (4x100 mL) puis de nouveau à l'eau (2x100 mL). La phase organique est séchée sur  $MgSO_4$  et filtrée sur coton. Après évaporation du solvant, le résidu est chromatographié sur gel de silice au DCM/EP : 2/1. 106 mg d'une poudre orange sont isolés.

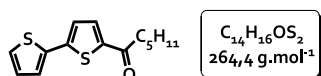
Rendement = 93 %

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 9,88 (s, 2H) ; 7,73 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 3,9 Hz) ; 7,59 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 9 Hz) ; 7,46 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8,7 Hz) ; 7,35 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 3,9 Hz) ; 7,16 (m, 6H) ; 7,03 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 3,9 Hz) ; 7,01 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 3,9 Hz).

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 182,6 ; 153,8 ; 147,8 ; 145,9 ; 145,1 ; 141,8 ; 137,6 ; 130,9 ; 129,6 ; 127,9 ; 127,5 ; 126,8 ; 125,4 ; 124,1 ; 123,4 ; 122,9 ; 111,1.

T <sub>f</sub> (°C)	Maldi-TOF (g.mol <sup>-1</sup> ) [M <sup>+</sup> ]		HRMS (g.mol <sup>-1</sup> ) [M <sup>+</sup> ]	
	Calc.	Mes.	Calc.	Mes.
221-222 (Köfler)	624,98	625,00	624,984	624,980

\* **31 : 5-hexanoyl-2,2'-bithiophène** :



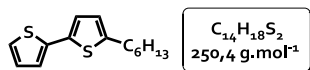
Sous atmosphère inerte, 5 g de 2,2'-bithiophène (**16**) [C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>S<sub>2</sub>, 30,1 mmol, 166 g.mol<sup>-1</sup>] sont dissous dans du dichlorométhane HPLC (50 mL). 1,1 équivalents d'anhydride hexanoïque [C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>, 33,1 mmol, 8,6 mL, 8 g, d = 0,928, 214 g.mol<sup>-1</sup>] sont ensuite additionnés rapidement. Puis, 1,1 équivalents de tétrachlorure d'étain [SnCl<sub>4</sub>, 33,1 mmol, 3,9 mL, 8,6 g, d = 2,226, 260,5 g.mol<sup>-1</sup>] sont ajoutés goutte à goutte pendant 15 minutes. Le mélange est agité à température ambiante 5

heures sous atmosphère inerte. La solution verte obtenue est additionnée à un mélange glace/acide acétique : 3/1 (213 mL). Le mélange est agité 30 minutes. La solution est extraite au dichlorométhane. Les phases organiques rassemblées sont ensuite lavées à l'eau (2x200 mL) puis avec une solution d'hydroxyde de sodium à 10 % (2x100 mL) puis à l'eau jusqu'à retour à pH neutre. La phase organique est ensuite lavée à l'eau puis séchée sur MgSO<sub>4</sub> et filtrée sur coton. Après évaporation du solvant, une chromatographie sur gel de silice au DCM/EP : 1/2 permet de récupérer 4 g d'un solide jaune.

Rendement = 50 %

R<sub>f</sub> (DCM/EP : 1/2) = 0,22.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 7,60 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 4 Hz) ; 7,32 (m, 2H) ; 7,17 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 4 Hz) ; 7,06 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 4 Hz, <sup>3</sup>J = 5 Hz) ; 2,86 (t, 2H, 7,5 Hz) ; 1,54 (quint., 2H, 7 Hz) ; 1,37 (m, 4H) ; 0,91 (t, 3H, 7 Hz).

\* **32 : 5-hexyl-2,2'-bithiophène :**

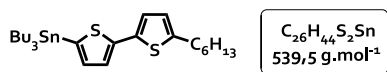
Sous atmosphère inerte, 4 g de 5-hexanoyl-2,2'-bithiophène (**31**) [ $C_{14}H_{16}OS_2$ , 15,2 mmol, 264  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] dissous dans du toluène (50 mL) sont additionnés lentement au goutte à goutte à 8 équivalents de tétrahydrure de lithium et d'aluminium [ $LiAlH_4$ , 121,2 mmol, 4,6 g, 37,9  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] et 2 équivalents de trichlorure d'aluminium [ $AlCl_3$ , 30,4 mmol, 4,1 g, 133,5  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] en suspension de l'éther diéthylique anhydre (100 mL). Après 4 heures d'agitation à température ambiante, de l'acétate d'éthyle

(20 mL) et de l'acide chlorhydrique à 6 M (50 mL) sont additionnés successivement et prudemment. Si besoin est, le début de l'ajout peut se faire à  $0^\circ\text{C}$ . Le mélange est ensuite agité à température ambiante pendant 30 minutes. Après séparation par décantation, la phase aqueuse est extraite par de l'éther diéthylique (250 mL). Les phases organiques sont rassemblées puis lavées avec une solution aqueuse saturée de carbonate de sodium ( $Na_2CO_3$ ). La phase organique est ensuite séchée sur  $MgSO_4$  et filtrée sur coton. Après évaporation du solvant, le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice à l'éther de pétrole ce qui permet d'isoler 3 g d'une huile.

Rendement = 79 %

Rf (EP) = 0,45.

RMN  $^1\text{H}$  ( $CDCl_3$ , ppm) : 7,16 (dd, 1H,  $^3J = 5,1 \text{ Hz}$ ,  $^4J = 1,2 \text{ Hz}$ ) ; 7,09 (dd, 1H,  $^3J = 3,6 \text{ Hz}$ ,  $^4J = 1,2 \text{ Hz}$ ) ; 7,00 (d, 1H,  $^3J = 3,6 \text{ Hz}$ ) ; 6,99 (dd, 1H,  $^3J = 3,6 \text{ Hz}$ ;  $^3J = 5,1 \text{ Hz}$ ) ; 6,98 (d, 1H, 3,6 Hz) ; 2,79 (t, 2H,  $^3J = 7,8 \text{ Hz}$ ) ; 1,68 (m, 2H) ; 1,32 (m, 6H) ; 0,89 (m, 3H).

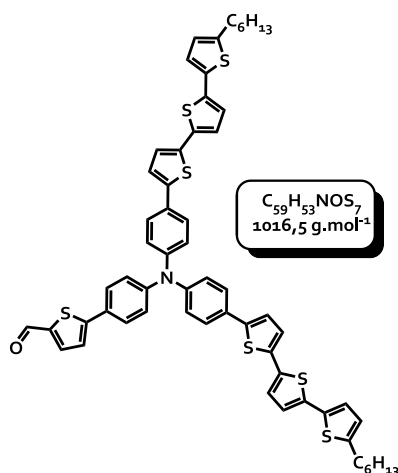
\* **33 : 5'-hexyl-5-tributylstannyl-2,2'-bithiophène :**

Sous atmosphère inerte, à  $-78^\circ\text{C}$ , 1,1 équivalents de *n*-butyllithium [1,6 M dans l'hexane, 22,4 mmol, 14 mL] sont additionnés goutte à goutte à 1 équivalent de 5-hexyl-2,2'-bithiophène (**32**) [ $C_{14}H_{18}S_2$ , 18,7 mmol, 4,7 g, 250  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] dissous dans du THF anhydre (180 mL). Après 1 heure d'agitation à  $-20^\circ\text{C}$ , 1,2 équivalents de chlorure de tributyle étain [ $Bu_3SnCl$ , 18,7 mmol, 6,1 mL, 7,3 g,  $d = 1,2$ , 325  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] sont additionnés au mélange réactionnel à cette même température. Le mélange est ensuite agité pendant 1 heure à  $-20^\circ\text{C}$  puis une nuit à température ambiante.

Après évaporation du THF, du dichlorométhane (100 mL) est ajouté. La phase organique est lavée par une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium ( $NH_4Cl$ ) (2x150 mL) puis par de l'eau (2x150 mL) avant d'être séchée sur  $MgSO_4$  puis filtrée sur coton et concentrée. L'huile obtenue est solubilisée dans de l'acétate d'éthyle (100 mL) et une solution aqueuse saturée de fluorure de sodium ( $NaF$ ) (100 mL) est ajoutée. Après 30 minutes d'agitation vigoureuse, le précipité de  $Bu_3SnF$  est éliminé par filtration sur célite. Le filtrat est lavé par une solution aqueuse saturée de  $NaCl$  et est ensuite séché sur  $MgSO_4$  puis filtré sur coton et concentré pour conduire à 9,7 g d'une huile incolore.

Rendement = 96 %

RMN  $^1\text{H}$  ( $CDCl_3$ , ppm) : 7,21 (d, 1H,  $^3J = 3,5 \text{ Hz}$ ) ; 7,04 (d, 1H,  $^3J = 3,5 \text{ Hz}$ ) ; 6,97 (d, 1H,  $^3J = 3,5 \text{ Hz}$ ) ; 6,63 (d, 1H,  $^3J = 3,5 \text{ Hz}$ ) ; 2,78 (t, 2H,  $^3J = 7,5 \text{ Hz}$ ) ; 1,66 (m, 6H) ; 1,56 (m, 8H) ; 1,35 (m, 8H) ; 1,31 (m, 4H) ; 0,93 (m, 9H) ; 0,90 (m, 3H).

\* **34 : {4-(2-thiénylformyl)phényl}-bis[4-(5''-hexyle-5-terthiényl)phényl]amine :**

Dans un schlenk, sous argon, 2 g de {4-(2-thiénylformyl)phényl}bis[4-(5-bromo-2-thiényl)phényl]amine (**29**) [ $C_{31}H_{19}Br_2NOS_3$ , 2,95 mmol, 677,5 g.mol<sup>-1</sup>] sont dissous dans du THF

anhydre (80 mL). 4 équivalents de 5'-hexyl-5-triméthylstannyl-2,2'-bithiophène (**33**) sont ajoutés [ $C_{17}H_{26}S_2Sn$ , 11,8 mmol, 6,4 g, 413,2 g.mol<sup>-1</sup>] ainsi que 10 % molaire de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> [ $2,95 \cdot 10^{-4}$  mol, 340 mg, 1155 g.mol<sup>-1</sup>]. Le mélange est chauffé à 70 °C sous atmosphère d'argon et sous agitation pendant une nuit. La réaction est suivie par CCM, un rajout de stannique et de catalyseur peut s'avérer nécessaire. Après retour à température ambiante, le THF est évaporé puis le résidu est solubilisé dans du dichlorométhane (100 mL) et lavé à l'eau (3x200 mL). La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub> puis filtrée sur coton. Après évaporation du solvant, une chromatographie sur gel de silice (DCM/EP : 7/3) est réalisée. Le produit est enfin solubilisé dans du dichlorométhane et précipité à l'hexane, ce qui permet de récupérer 1,35 g du solide **34**.

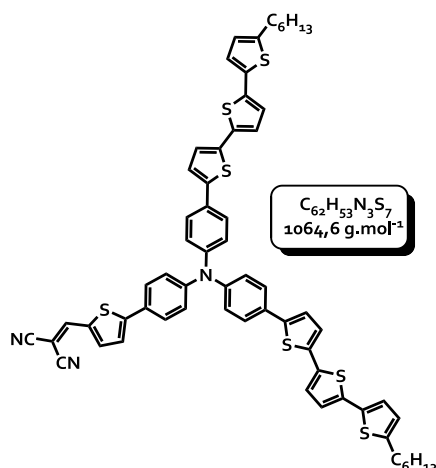
Rendement = 45 %

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 9,87 (s, 1H) ; 7,72 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 3,9 Hz) ; 7,57 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8,7 Hz) ; 7,53 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 8,7 Hz) ; 7,33 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 3,9 Hz) ; 7,18-7,14 (m, 10H) ; 7,12 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 3,9 Hz) ; 7,07 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 3,9 Hz) ; 7,01 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 3,9 Hz) ; 6,99 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 3,9 Hz) ; 2,80 (t, 4H, <sup>3</sup>J = 6 Hz) ; 1,69 (m, 4H) ; 1,33 (m, 12H) ; 0,9 (m, 6H).

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 182,6 ; 154,1 ; 148,2 ; 145,9 ; 145,7 ; 142,3 ; 141,5 ; 137,7 ; 137,6 ; 136,8 ; 136,2 ; 135,4 ; 134,4 ; 129,5 ; 127,4 ; 127,1 ; 126,6 ; 125,0 ; 124,8 ; 124,4 ; 124,1 ; 123,5 ; 123,36 ; 123,34 ; 123,1 ; 31,57 ; 31,55 ; 30,2 ; 28,8 ; 22,6 ; 14,1.

RMN DEPT 135° (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : (CH, CH<sub>3</sub>) 182,6 ; 145,9 ; 141,5 ; 137,7 ; 127,4 ; 126,6 ; 125,0 ; 124,8 ; 124,4 ; 124,1 ; 123,5 ; 123,4 ; 123,1 ; 14,1 ; (CH<sub>2</sub>) 31,57 ; 31,55 ; 30,2 ; 28,8 ; 22,6.

IR (cm <sup>-1</sup> )	E <sub>ox</sub> (V/ECS)	E <sub>red</sub> (V/ECS)	T <sub>f</sub> (°C) (DSC)	UV (nm)	Maldi TOF (g.mol <sup>-1</sup> ) [M <sup>+</sup> ]		HRMS (g.mol <sup>-1</sup> ) [M <sup>+</sup> ]	
				λ <sub>abs</sub> (nm)-(log ε)	Calc.	Mes.	Calc.	Mes.
1661 (-C=O)	0,79-0,95	-1,37*	316	427-5,04	1015,22	1014,80	1015,21667	1015,2132

\* **36 : {4-(5-dicyanométhylidène-méthyl-2-thiényle)phényl}bis[4-(5''-hexyle-5-terthiényle)phényl]amine :**

Dans un schlenk, sous argon, 100 mg de {4-(2-thiénylformyl)phényl}-bis[4-(5''-hexyle-5-

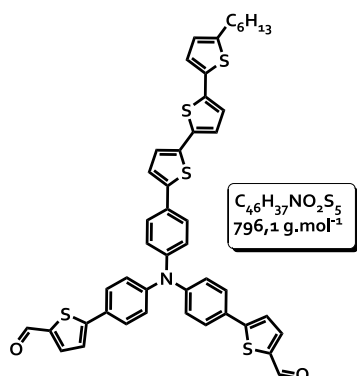
terthiényle)phényl]amine (**35**) [ $C_{59}H_{53}NOS_7$ ,  $9,84 \cdot 10^{-5}$  mol,  $1016,51$  g.mol $^{-1}$ ] sont dissous dans du 1,2-dichloroéthane (15 mL). Après solubilisation complète, 1,2 équivalents de malonodinitrile [ $C_3H_2N_2$ ,  $1,97 \cdot 10^{-4}$  mol, 13 mg,  $66,06$  g.mol $^{-1}$ ] sont ajoutés ainsi que deux gouttes de triéthylamine. Le mélange est chauffé à 90 °C pendant une nuit sous agitation et sous flux d'argon. Après retour à température ambiante, 50 mL de dichlorométhane sont ajoutés et le mélange est lavé à l'eau (3x100 mL). La phase organique est séchée sur  $MgSO_4$  puis filtrée sur coton et les solvants sont évaporés. Une chromatographie sur gel de silice dans un mélange DCM/EP : 7/3 permet de récupérer 64 mg d'un produit rouge-violet.

Rendement = 61 %

RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , ppm) : 7,75 (s, 1H) ; 7,70 (d, 1H,  $^3J = 4,2$  Hz) ; 7,58 (d, 2H,  $^3J = 8,7$  Hz) ; 7,54 (d, 4H,  $^3J = 8,4$  Hz) ; 7,36 (d, 1H,  $^3J = 4,2$  Hz) ; 7,2-7,15 (m, 8H) ; 7,12 (d, 2H,  $^3J = 3,9$  Hz) ; 7,08 (d, 2H,  $^3J = 3,9$  Hz) ; 7,01 (d, 2H,  $^3J = 3,9$  Hz) ; 6,99 (d, 2H,  $^3J = 3,6$  Hz) ; 6,69 (d, 2H,  $^3J = 3,6$  Hz) ; 2,80 (t, 4H,  $^3J = 7,2$  Hz) ; 1,69 (m, 4H) ; 1,33 (m, 12H) ; 0,9 (t, 6H,  $^3J = 7,5$  Hz).

RMN  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , ppm) : 156,6 ; 150,3 ; 148,99 ; 145,7 ; 145,6 ; 142,2 ; 140,3 ; 136,9 ; 136,4 ; 135,4 ; 134,4 ; 133,3 ; 130,0 ; 127,7 ; 126,7 ; 125,8 ; 125,3 ; 124,8 ; 124,4 ; 124,1 ; 123,55 ; 123,57 ; 123,5 ; 123,4 ; 122,8 ; 114,5 ; 113,6 ; 75,3 ; 31,57 ; 31,55 ; 30,2 ; 28,8 ; 22,6 ; 14,1.

IR (cm $^{-1}$ )	E $_{ox}$ (V/ECS)	E $_{red}$ (V/ECS)	T $_d$ (°C)	T $_f$ (°C)	UV (nm)		HRMS (g.mol $^{-1}$ ) [M] $^{+}$		Maldi-TOF (g.mol $^{-1}$ ) [M] $^{+}$	
					$\lambda_{abs}(nm)$ -(log $\epsilon$ )	Film	Calc.	Mes.	Calc.	Mes.
2221 (-CN)	0,76-0,84-1,08-1,70*	-1,16*	384 (ATG)	100 (DSC)	421-(5,02) 518-(4,69)	432- 542	1063,2279	1063,2274	1063,2	1063,3

\* **35 : {bis[4-(2-thiénylformyl)phényl]mono[4-(5''-hexyle-5-terthiényle)phényl]amine}**

Dans un schlenk, sous argon, 2 g de {4-(2-thiénylformyl)phényl}bis[4-(5-bromo-2-thiényl)phényl]amine (**30**) [ $C_{32}H_{20}NO_2S_3$ , 3,19 mmol,

$626,6$  g.mol $^{-1}$ ] sont dissous dans du THF anhydre (90 mL). 2 équivalents du stannique, 5'-hexyl-5-tributylstannyl-2,2'-bithiophène (**33**) sont ajoutés [ $C_{26}H_{44}S_2Sn$ , 6,4 mmol, 3,4 g,  $539,5$  g.mol $^{-1}$ ] ainsi que 5 % molaire de  $Pd(PPh_3)_4$  [ $1,6 \cdot 10^{-4}$  mol, 185 mg,  $1155$  g.mol $^{-1}$ ]. Le mélange est chauffé à 70 °C sous flux d'argon et maintenu pendant une nuit sous agitation. Le lendemain, le THF est évaporé puis le résidu est solubilisé dans du dichlorométhane (100 mL) et lavé à l'eau (3x200 mL). La phase organique est séchée sur  $MgSO_4$  puis filtrée sur coton et le solvant est évaporé. Une chromatographie sur gel de silice avec DCM/EP : 2/1 permet de récupérer 1,7 g d'aldéhyde **35**.



Rendement = 66 %

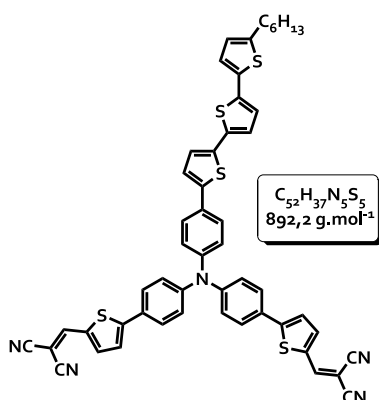
RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 9,87 (s, 2H) ; 7,72 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 3,9 Hz) ; 7,58 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 8,7 Hz) ; 7,53 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8,7 Hz) ; 7,33 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 3,9 Hz) ; 7,16 (m, 6H) ; 7,14 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 3,3 Hz) ; 7,11 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 3,6 Hz) ; 7,06 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 3,6 Hz) ; 6,98 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 3,6 Hz) ; 6,97 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 3,6 Hz) ; 6,68 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 3,6 Hz) ; 2,79 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 7,5 Hz) ; 1,68 (sext., 2H) ; 1,32 (quint., 6H) ; 0,9 (t, 3 H, <sup>3</sup>J = 6,3 Hz).

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 182,6 ; 153,8 ; 147,8 ; 145,7 ; 145,6 ; 142,1 ; 141,7 ; 137,6 ; 136,9 ; 136,4 ; 135,3 ; 134,3 ; 130,1 ; 127,8 ; 127,5 ; 126,7 ; 125,4 ; 124,8 ; 124,4 ; 124,1 ; 124,0 ; 123,9 ; 123,5 ; 123,4 ; 123,3 ; 31,57 ; 31,55 ; 30,2 ; 28,7 ; 22,5 ; 14,1.

RMN DEPT 135° (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : (CH, CH<sub>3</sub>) 182,6 ; 141,7 ; 137,6 ; 127,5 ; 126,7 ; 125,4 ; 124,8 ; 124,4 ; 124,1 ; 124,0 ; 123,5 ; 123,4 ; 123,3 ; 14,1 (CH<sub>2</sub>) 31,57 ; 31,55 ; 30,2 ; 28,7 ; 22,5.

IR (cm <sup>-1</sup> )	E <sub>ox</sub> (V/ECS)	UV (nm)-DCM λ <sub>abs</sub> (nm)-(log ε)	HRMS (g.mol <sup>-1</sup> ) [M] <sup>+</sup>		Maldi-TOF (g.mol <sup>-1</sup> ) [M] <sup>+</sup>	
			Calc.	Mes.	Calc.	Mes.
1654 (-C=O) 2923 (alkyle)	0,75-0,85-1,08	425-(4,86)	795,1428	795,1430	795,1	795,2

\* **37 : {bis[4-(5-dicyanométhylidéneméthyl-2-thiényl)phényl]mono[4-(5''-hexyle-5-terthiényl)phényl]}amine :**



terthiényl)phényl]}amine (**35**) [C<sub>46</sub>H<sub>37</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, 6,28.10<sup>-4</sup> mol, 796,1 g.mol<sup>-1</sup>] sont dissous dans du chloroforme anhydre (20 mL). 3 équivalents de malonodinitrile [C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, 1,88 mmol, 124 mg, 66,06 g.mol<sup>-1</sup>] sont ajoutés ainsi qu'une goutte de triéthylamine. Le mélange est chauffé à 70°C sous atmosphère d'argon et agité pendant une nuit. Après retour à température ambiante, le mélange est lavé à l'eau (3x200 mL). La phase organique est ensuite séchée sur MgSO<sub>4</sub> puis filtrée sur coton. Après évaporation du solvant, une chromatographie sur gel de silice au dichlorométhane permet de récupérer 320 mg d'un produit rouge-orangé.

Dans un schlenk, sous argon, 500 mg de {bis[4-(2-thiénylformyl)phényl]mono[4-(5''-hexyle-5-

Rendement = 57 %

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 7,78 (s, 2H) ; 7,71 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 4,5 Hz) ; 7,62 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 8,7 Hz) ; 7,57 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8,4 Hz) ; 7,39 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 4,2 Hz) ; 7,18 (m, 6H) ; 7,16 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 3,9 Hz) ; 7,13 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 3,9 Hz) ; 7,09 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 3,9 Hz) ; 7,01 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 3,9 Hz) ; 6,99 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 3,6 Hz) ; 6,69 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 3,6 Hz) ; 2,80 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 7,8 Hz) ; 1,7 (m, 2H, 7,5 Hz) ; 1,29 (m, 6H) ; 0,9 (t, 3H, 6,9 Hz).

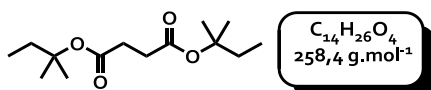
RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 156,1 ; 150,3 ; 148,3 ; 145,8 ; 145,1 ; 141,9 ; 140,2 ; 137,0 ; 136,7 ; 135,2 ; 134,3 ; 133,7 ; 130,8 ; 127,85 ; 126,99 ; 126,84 ; 125,9 ; 124,9 ; 124,4 ; 124,2 ; 123,96 ; 123,9 ; 123,8 ; 123,6 ; 123,5 ; 114,3 ; 113,5 ; 75,9 ; 31,55 ; 31,57 ; 30,2 ; 28,7 ; 22,66 ; 14,1.

RMN DEPT 135° (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : (CH, CH<sub>3</sub>) 150,3 ; 140,2, 127,9 ; 126,99 ; 126,84 ; 125,9 ; 124,9, 124,4 ; 124,2 ; 123,96 ; 123,9 ; 123,8 ; 123,6 ; 14,1 ; (CH<sub>2</sub>) 31,55 ; 31,57 ; 30,2 ; 28,7 ; 22,5.

IR (cm <sup>-1</sup> )	E <sub>ox</sub> (V/ECS)	E <sub>red</sub> (V/ECS)	T <sub>d</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	UV (nm)-DCM		HRMS (g.mol <sup>-1</sup> ) [M] <sup>+</sup>		Maldo-TOF (g.mol <sup>-1</sup> ) [M] <sup>+</sup>	
					λ <sub>abs</sub> (nm)-(log ε)	Film	Calc.	Mes.	Calc.	Mes.
2219 (-CN)	0,82-0,97-1,40*	-1,05*	188 (ATG)	124 (DSC)	391-(4,68) 514-(4,76)	404-518	891,16471	891,1626	891,2	891,3

## Chapitre 4 :

### \* 38 : Di-tertio-amyle succinate :



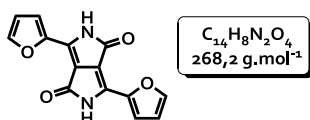
Dans un tricol, 1 équivalent de diméthylsuccinate [C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, 0,55 mol, 80 g, 72 mL, 146,1 g.mol<sup>-1</sup>] sont introduits dans du 2-méthylbutan-2-ol (300 mL) [C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O, 2,7 mol, 5 équiv., 240 g, 88,1 g.mol<sup>-1</sup>]. Un réfrigérant et un montage à distiller sont adaptés sur le tricol. 1 équivalent de lithium découpé en petits morceaux, pour maximiser la surface de contact est ajouté au mélange [0,55 mol, 3,8 g,

6,9 g.mol<sup>-1</sup>]. Le mélange est agité vigoureusement et chauffé à 120°C sous flux d'argon (le ballon doit être placé au sommet du réfrigérant). La réaction est suivie par RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) par disparition du pic à 3,5 ppm. L'ajout de lithium et d'alcool peut s'avérer nécessaire tout au long de la réaction. Une fois la réaction terminée, l'alcool restant est évaporé. Le résidu dissous dans du dichlorométhane (200 mL), est lavé à l'eau (3x300 mL). La phase organique est ensuite séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée sur coton et le dichlorométhane est évaporé.

Rendement = 90 %

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 2,48 (s, 2H) ; 1,75 (q, 2H, <sup>3</sup>J = 7,5 Hz) ; 1,39 (s, 6H) ; 0,86 (t, 3H, <sup>3</sup>J = 7,5 Hz).

### \* 39 : 3,6-difuran-2-yl-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione :



Sous atmosphère inerte, 4,5 équivalents de sodium [Na, 0,36 mol, 8,26 g, 23 g.mol<sup>-1</sup>] et une pointe de spatule de chlorure ferrique FeCl<sub>3</sub> sont additionnés dans du 2-méthylbutan-2-ol (90 mL). Le mélange est porté à 130 °C pendant 1 heure. Puis, 2 équivalents de furan-2-carbonitrile [C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>NO, 0,16 mol, 14,9 g, 93,1 g.mol<sup>-1</sup>] et 1 équivalent de DTAS

(38) [C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>, 96 mmol, 24,7 g, 258,3 g.mol<sup>-1</sup>] sont introduits à l'aide d'un pousse-seringue (3 heures-10 mL/h). Quelques mL de toluène peuvent être ajoutés en cours de réaction si trop de produit précipité sur les bords du ballon. Après l'addition, le mélange est agité pendant 3 heures toujours à 130°C. Une fois la réaction terminée, le composé obtenu est précipité en ajoutant un mélange glace/méthanol : 3/1 (200 mL) puis filtré et lavé au méthanol jusqu'à obtention d'un filtrat transparent. 10,9 g sont isolés.

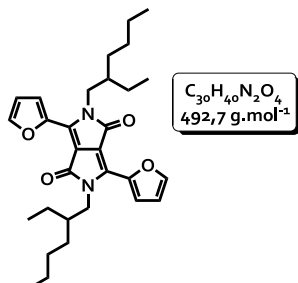
Rendement = 51 %

RMN <sup>1</sup>H (DMSO d<sub>6</sub>, ppm) : 11,13 (s, 2H) ; 8,02 (s<sub>el</sub>, 2H) ; 7,65 (s<sub>el</sub>, 2H) ; 6,82 (s<sub>el</sub>, 2H).

RMN <sup>13</sup>C (DMSO d<sub>6</sub>, ppm) : 161,6 ; 146,5 ; 144,1 ; 131,8 ; 116,3 ; 113,5 ; 107,9.

IR (cm <sup>-1</sup> )	T <sub>f</sub> (°C)	Maldi-TOF (g.mol <sup>-1</sup> ) [M <sup>+</sup> ]	
		Calc.	Mes.
1645 (-C=O) 3112 (-N-H)	>260°C	268,05	268,50

\* **41 : 2,5-Bis-(2-éthyl-hexyl)-3,6-difuran-2-ylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione :**



Sous atmosphère inerte, 1 équivalent de 3,6-difuran-2-yl-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (**39**) [0,04 mol, 10,8 g, 268,2 g.mol<sup>-1</sup>] ainsi que 5 équivalents de 1-bromo-2-éthylhexane [0,20 mol,

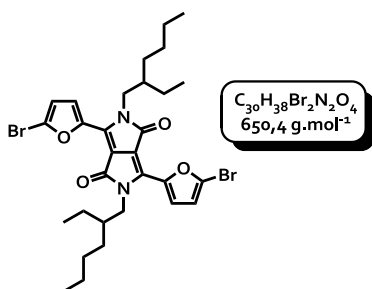
39 g, 36,1 mL, 193,1 g.mol<sup>-1</sup>] et 4 équivalents de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [0,16 mol, 22 g, 138,2 g.mol<sup>-1</sup>] sont introduits dans du N-N'-diméthylformamide (extra sec sur tamis moléculaire) (25 mL). Le mélange est porté à 130 °C, sous agitation et atmosphère inerte. La réaction est suivie par CCM. Après retour à température ambiante, 400 mL de dichlorométhane sont ajoutés. La phase organique est alors lavée à l'eau (3x300 mL) puis séchée sur MgSO<sub>4</sub>. Après évaporation du solvant, le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (DCM/EP : 2/1) et 13 g de produit propre sont isolés.

Rendement = 66 %

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 8,33 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 3,6 Hz) ; 7,61 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 1,8 Hz) ; 6,69 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 1,8 Hz, <sup>3</sup>J = 3,6 Hz) ; 4,06 (m, 4H) ; 1,5-1,6 (m, 2H) ; 1,2-1,4 (m, 16H) ; 0,8-1,0 (m, 12H).

IR (cm <sup>-1</sup> )	T <sub>f</sub> (°C)	UV (nm)	HRMS (g.mol <sup>-1</sup> ) [M <sup>+</sup> ]	
		λ <sub>abs</sub> (nm) - DCM	Calc.	Mes.
1659 (-C=O) 3112 (-N-R) 2856, 2925, 2957 (-alkyle)	148 (Köfler)	344, 354, 502, 540	492,29826	492,2978

\* **43 : 2,5-bis-(2-éthyl-hexyl)-3,6-di(2-bromofurane)-5-ylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione :**



À l'abri de la lumière, 1 équivalent de 2,5-bis-(2-éthyl-hexyl)-3,6-difuran-2-ylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (**41**) [25,6 mmol, 12,6 g, 492,6 g.mol<sup>-1</sup>] et 2,2

équivalents de N-bromosuccinimide [56,5 mmol, 10 g, 177,98 g.mol<sup>-1</sup>] sont dissous dans du chloroforme HPLC (100 mL) à 0°C. Après l'ajout, le mélange est agité sous atmosphère inerte d'argon à température ambiante pendant une nuit. Le mélange réactionnel est lavé à l'eau (3x300 mL). La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub> et filtrée sur coton. Après évaporation du solvant, le résidu est isolé par précipitation à l'hexane. Notons qu'une colonne sur alumine neutre peut parfois s'avérer nécessaire (DCM/Hex : 2/1). 9 g d'une poudre violette sont isolés.

Rendement = 54 %

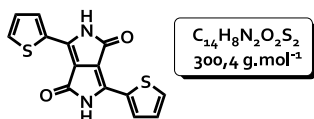
R<sub>f</sub> (DCM/Hex : 2/1) = 0,7

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 8,30 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 3,6 Hz) ; 6,62 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 3,6 Hz) ; 3,99 (m, 4H) ; 1,5-1,6 (m, 2H) ; 1,2-1,4 (m, 16H) ; 0,8-1,0 (m, 12H).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm) : 160,9 ; 146,2 ; 132,8 ; 126,3 ; 122,2 ; 115,5 ; 106,3 ; 46,3 ; 40,1 ; 30,5 ; 28,7 ; 23,8 ; 23,2 ; 14,1 ; 10,7.

$T_f$ (°C)	Maldi-TOF ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) [ $\text{M}^+$ ]	
	Calc.	Mes.
182-184 (Köfler)	650,12	682,10

\* **40 : 3,6-dithiophèn-2-yl-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione :**



Sous atmosphère inerte, 4,5 équivalents de sodium [0,31 mol, 7,12 g, 23  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] et une pointe de spatule de chlorure ferrique  $\text{FeCl}_3$  sont additionnés dans du 2-méthylbutan-2-ol (90 mL). Le mélange est porté à 130 °C pendant 1 heure. Puis, 2 équivalents de thiophèn-2-carbonitrile [0,14 mol, 15 g, 109,1  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] et 1 équivalent de DTAS (39)

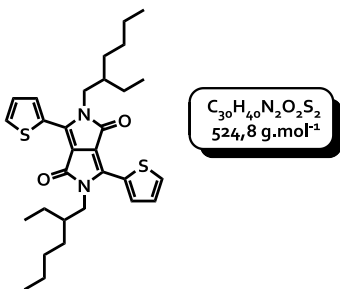
[82 mmol, 21,3 g, 258,3  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] sont introduits à l'aide d'un pousse-seringue (3 heures-10 mL/h). Quelques mL de toluène peuvent être ajoutés en cours de réaction si trop de produit précipité sur les bords du ballon. Après l'addition, le mélange est agité pendant 3 heures toujours à 130°C. Une fois la réaction terminée le composé obtenu est précipité en ajoutant un mélange glace/méthanol : 3/1 (200 mL) puis filtré et lavé au méthanol jusqu'à obtention d'un filtrat transparent. 15,3 g d'une poudre rose-violacée sont obtenues.

Rendement = 73 %

$T_f > 260^\circ\text{C}$

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO } d_6$ , ppm) : 11,2 (s, 2H) ; 8,21 (d, 2H,  $^3J = 3,2$  Hz) ; 7,94 (d, 2H,  $^3J = 4,6$  Hz) ; 7,29 (m, 2H).

\* **42 : 2,5-bis-(2-éthyl-hexyl)-3,6-dithiophèn-2-ylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione :**



Sous atmosphère inerte, 1 équivalent de 3,6-dithiophèn-2-yl-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (40) [22,8 mmol, 6,9 g, 300,4  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] ainsi que 5 équivalents de 1-bromo-2-éthylhexane [0,114 mol, 22,1 g, 20,5 mL, 193,1  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] et 4

équivalents de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  [0,092 mol, 12,6 g, 138,2  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] sont introduits dans du N-N'-diméthylformamide (extra sec sur tamis moléculaire) (25 mL). Le mélange est porté à 130 °C, sous agitation et atmosphère inerte. La réaction est suivie par CCM. Après retour à température ambiante, 400 mL de dichlorométhane sont ajoutés. La phase organique est alors lavée à l'eau (3x300 mL) puis séchée sur  $\text{MgSO}_4$ . Après évaporation du solvant, le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (DCM/EP : 2/1) et 3,7 g de produit propre sont isolés.

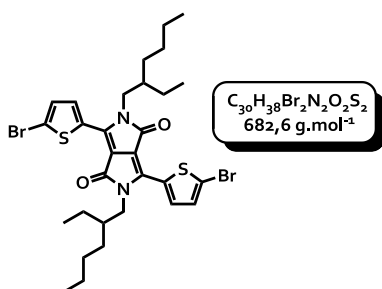
Rendement = 31 %

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm) : 8,89 ( $s_{\text{él}}$ , 2H) ; 7,62 ( $s_{\text{él}}$ , 2H) ; 7,27 ( $s_{\text{él}}$ , 2H) ; 4,02 (m, 4H) ; 1,86 (m, 2H) ; 1,31-1,26 (m, 16H) ; 0,87 (m, 12H).

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 161,8 ; 140,4 ; 135,2 ; 130,5 ; 129,8 ; 128,4 ; 107,9 ; 45,9 ; 39,1 ; 30,2 ; 28,4 ; 23,6 ; 23,05 ; 14,0 ; 10,5.

T <sub>f</sub> (°C)	Maldi-TOF (g.mol <sup>-1</sup> ) [M+H] <sup>+</sup>	
	Calc.	Mes.
119-120 (Köfler)	525,25	525,30

\* **44 : 2,5-bis-(2-éthyl-hexyl)-3,6-di(2-bromothiophène)-5-ylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione :**



À l'abri de la lumière, 1 équivalent de 2,5-bis-(2-éthyl-hexyl)-3,6-dithiophène-2-ylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (**42** [7,9 mmol, 4,1 g, 524,8 g.mol<sup>-1</sup>]) et 2,2

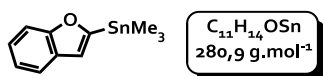
équivalents de N-bromosuccinimide [17,4 mol, 3,1 g, 177,98 g.mol<sup>-1</sup>] sont dissous dans du chloroforme HPLC (50 mL) à 0°C. Après l'ajout, le mélange est agité sous atmosphère inerte d'argon à température ambiante pendant une nuit. La réaction est suivie par CCM. Le mélange réactionnel est lavé à l'eau (3x200 mL). La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub> et filtrée sur coton. Après évaporation du solvant, le résidu est isolé par précipitation à l'hexane. Notons qu'une colonne sur alumine neutre peut parfois s'avérer nécessaire (DCM/Hex : 2/1). 2,3 g de produit propre sont isolés.

Rendement = 43 %

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 8,63 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 4 Hz) ; 7,21 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 4 Hz) ; 3,93 (m, 4H) ; 1,5-1,6 (m, 2H) ; 1,2-1,4 (m, 16H) ; 0,8-1,0 (m, 12H).

T <sub>f</sub> (°C)	Maldi-TOF (g.mol <sup>-1</sup> ) [M <sup>+</sup> ]	
	Calc.	Mes.
208-210 (Köfler)	682,07	682,10

\* **45: 2-triméthylstannybenzo[b]furane<sup>249</sup> :**

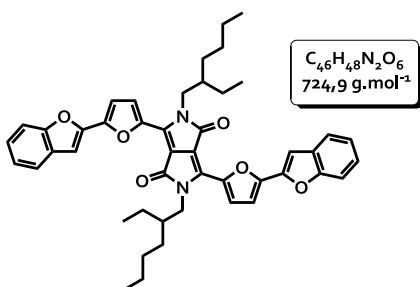


Sous atmosphère d'argon, 10 g de benzo[b]furane [C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O, 8,5.10<sup>-2</sup> mol, 118,1 g.mol<sup>-1</sup>] sont dissous dans du THF anhydre (25 mL). À -10 °C, 1,2 équivalents d'une solution de *n*-butyllithium à 1,6 M dans l'hexane [0,102 mol, 67,5 mL] sont ajoutés goutte à goutte. Après 1 heure d'agitation à cette température, 1,2 équivalents d'une solution de chlorure de triméthyl étain (Me<sub>3</sub>SnCl) à 1 M dans le THF [0,102 mol, 102 mL, 199,7 g.mol<sup>-1</sup>] sont additionnés à -10 °C. Le mélange est ensuite agité une nuit à température

ambiante. Le THF est évaporé puis le résidu est dissous dans de l'acétate d'éthyle (100 mL). Une solution aqueuse saturée de fluorure de sodium (NaF) est additionnée et le mélange est agité vigoureusement pendant 20 minutes. Le mélange est filtré sur célite. Le résidu est rincé à l'acétate d'éthyle puis le filtrat est lavé par une solution aqueuse saturée en NaCl (100 mL). La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub> et concentrée. 18 g d'une huile orange qui cristallise à 10°C sont obtenus.

Rendement = 75 %

---

\* **47 : 2,5-bis(2-éthylhexyl)-3,6-bis(5-(benzofuran-2-yl)furan-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione :**

Dans un schlenk, sous atmosphère inerte, 1 équivalent de 2,5-bis(2-éthyl-hexyl)-3,6-di(2-bromofurane)-5-ylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (**43**) [0,307 mmol, 200 mg, 650,4 g.mol<sup>-1</sup>] est solubilisé dans du toluène HPLC (20 mL) ; la solution est dégazée par de l'argon pendant 20 minutes puis 2,2 équivalents du

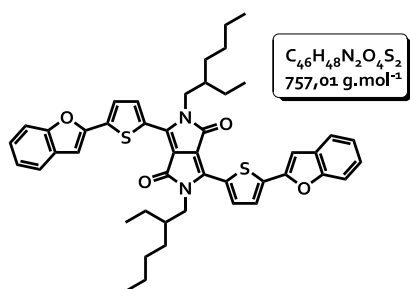
2-triméthylstannylbenzo[b]furane (**45**) [C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>OSn, 6,76.10<sup>-4</sup> mol, 190 mg, 281 g.mol<sup>-1</sup>] sont ajoutés. La solution est de nouveau dégazée pendant 15 minutes puis 0,2 équivalent de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> [6,15.10<sup>-5</sup> mol, 71 mg, 1155 g.mol<sup>-1</sup>] sont ajoutés et le mélange est porté à 120 °C avec agitation et sous atmosphère inerte pendant une nuit. Une fois la réaction terminée, le toluène est éliminé par évaporation ; le solide est solubilisé dans le minimum de dichlorométhane puis une grande quantité d'hexane est ajoutée. Le mélange est laissé sans agitation 1 heure ce qui permet au produit de précipiter et de flocculer. Le solide obtenu est ensuite filtré sur fritté puis rincé à l'hexane. 167 mg de produit bleu-violet sont isolés.

Rendement = 75 %

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 8,5 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 3,8 Hz) ; 7,6 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 7,5 Hz) ; 7,5 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 7,5 Hz) ; 7,3 (m, 4H) ; 7,06 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 4 Hz) ; 7,05 (s, 2H) ; 4,15 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 7,6 Hz) ; 1,5-1,6 (m, 2H) ; 1,2-1,4 (m, 16H) ; 1,0-0,8 (m, 12H).

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 161,0 ; 155,1 ; 148,3 ; 146,6 ; 144,7 ; 132,7 ; 128,3 ; 125,5 ; 123,58 ; 122,4 ; 121,4 ; 111,3 ; 111,3 ; 107,6 ; 103,8 ; 46,7 ; 39,6 ; 30,3 ; 28,5 ; 23,5 ; 23,2 ; 14,1 ; 10,5.

E <sub>ox</sub> (V/ECS)	E <sub>réd</sub> (V/ECS)	T <sub>d</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	UV (nm)-DCM		Maldi-TOF (g.mol <sup>-1</sup> ) [M <sup>+</sup> ]		HRMS (g.mol <sup>-1</sup> ) [M <sup>+</sup> ]	
				λ <sub>abs</sub> (nm)-(log ε)	Film	Calc.	Mes.	Calc.	Mes.
0,75-1,01	-1,076*	195 (ATG)	180 (exothermique) 240 (endothermique) (DSC)	352-(4,51) 566-(4,72) 616-(4,93)	358 586 648	724,35	724,40	724,3507	724,3497

\* **49 : 2,5-bis(2-éthylhexyl)-3,6-bis(5-(benzofuran-2-yl)thiophène-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione :**

Dans un schlenk, sous atmosphère inerte, 1 équivalent de 2,5-bis(2-éthyl-hexyl)-3,6-di(2-bromothiophène)-5-ylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (**44**) [0,461 mmol, 300 mg, 650,4 g.mol<sup>-1</sup>] est solubilisé dans du toluène HPLC (25 mL) ; la solution est dégazée par de l'argon pendant 20

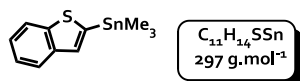
minutes puis 2,2 équivalents du stannique du benzofurane (**45**) [C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>OSn, 1,01 mmol, 285 mg, 281 g.mol<sup>-1</sup>] sont ajoutés. La solution est de nouveau dégazée pendant 15 minutes puis 0,2 équivalent de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> [9,2.10<sup>-5</sup> mol, 107 mg, 1155 g.mol<sup>-1</sup>] sont ajoutés et le mélange est porté à 120 °C avec agitation et sous atmosphère inerte pendant une nuit. Une fois la réaction terminée, le toluène est éliminé par évaporation ; le solide est solubilisé dans un minimum de dichlorométhane puis une grande quantité d'hexane est ajoutée. Le mélange est laissé sans agitation 1 heure ce qui permet au produit de précipiter et de flocculer. Le solide obtenu est ensuite filtré sur fritté puis rincé à l'hexane. 230 mg de produit bleu-violet sont isolés.

Rendement = 66 %

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 9,05 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 4 Hz) ; 7,6 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 7,5 Hz) ; 7,58 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 7,5 Hz) ; 7,5 (m, 4H) ; 7,36-7,28 (m, 2H) ; 7,06 (s, 2H) ; 4,10 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 7,6 Hz) ; 1,55 (m, 2H) ; 1,41-1,25 (m, 16H) ; 0,96-0,87 (m, 12H).

E <sub>ox</sub> (V/ECS)	E <sub>red</sub> (V/ECS)	T <sub>d</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	UV (nm)		Maldi-TOF (g.mol <sup>-1</sup> ) [M <sup>+</sup> ]		HRMS (g.mol <sup>-1</sup> ) [M <sup>+</sup> ]	
				λ <sub>abs</sub> (nm)-(log ε)	Film	Calc.	Mes.	Calc.	Mes.
0,774-1,041	-1,086*	280 (ATG)	222 (DSC)	354-(4,59) 583-(4,70) 628-(4,74)	360 598 664	756,3	756,3	756,3055	756,3056

\* **46 : 2-triméthylstannylbenzo[b]thiophène :**

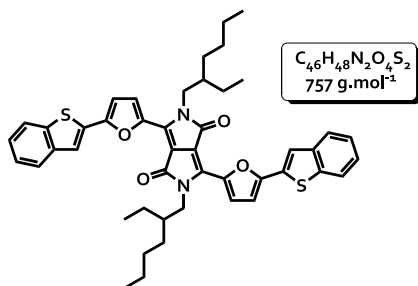


Sous atmosphère d'argon, 5 g de benzo[b]thiophène [C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>S, 37,3 mmol, 134,2 g.mol<sup>-1</sup>] sont dissous dans du THF anhydre (70 mL). À -20 °C, 1,2 équivalents d'une solution de *n*-butyllithium à 2,5 M dans l'hexane [45 mmol, 17,9 mL] sont ajoutés goutte à goutte. Après 1 heure d'agitation à cette température, 1,2 équivalents de chlorure de triméthyl étain (Me<sub>3</sub>SnCl) [45 mmol, 44,7 mL,

199,7 g.mol<sup>-1</sup>] sont additionnés à -20 °C. Le mélange est ensuite agité une nuit à température ambiante. Le THF est évaporé puis le résidu est dissous dans de l'acétate d'éthyle (100 mL). Une solution aqueuse saturée de fluorure de sodium (NaF) est additionnée et le mélange est agité vigoureusement pendant 20 minutes. Le mélange est filtré sur célite. Le résidu est rincé à l'acétate d'éthyle puis le filtrat est lavé par une solution aqueuse saturée en NaCl (100 mL). La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub> et concentrée. Le produit peu stable n'est pas purifié et engagé directement.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 7,93 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 7,5 Hz) ; 7,85 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 7,5 Hz) ; 7,46 (s, 1H) ; 7,34 (m, 2H) ; 0,47 (s, 9H).

\* **48 : 2,5-bis(2-éthylhexyl)-3,6-bis(5-(benzothiophèn-2-yl)furan-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione :**



Dans un schlenk, sous atmosphère inerte, 1 équivalent de 2,5-bis-(2-éthyl-hexyl)-3,6-di(2-bromofurane)-5-ylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (**43**) [0,31 mmol, 200 mg, 650,4 g.mol<sup>-1</sup>] est solubilisé dans du toluène HPLC (20 mL) ; la solution est dégazée à l'argon pendant 20 minutes

puis 2,2 équivalents du stannique du benzothiophène (**46**) [C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>SSn, 6,76.10<sup>-4</sup> mol, 201 mg, 297 g.mol<sup>-1</sup>] sont ajoutés. La solution est de nouveau dégazée pendant 15 minutes puis 0,2 équivalent de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> [6,15.10<sup>-5</sup> mol, 71 mg, 1155 g.mol<sup>-1</sup>] sont ajoutés et le mélange est porté à 120 °C sous agitation et atmosphère inerte pendant une nuit. Une fois la réaction terminée, le toluène est éliminé par évaporation. Le solide est solubilisé dans le minimum de dichlorométhane puis une grande quantité d'hexane est ajoutée. Le mélange est laissé sans agitation 1 heure ce qui permet au produit de précipiter et de flocculer. Le solide obtenu est ensuite filtré sur fritté puis rincé à l'hexane. 235 mg de produit bleu-violet sont isolés.

Rendement = 47 %

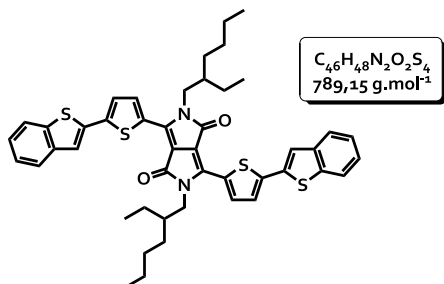
RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 8,48 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 3,8 Hz) ; 7,8 (m, 4H) ; 7,56 (s, 2H) ; 7,35 (m, 4H) ; 6,90 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 3,8 Hz) ; 4,12 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 7,6 Hz) ; 1,5-1,6 (m, 2H) ; 1,2-1,4 (m, 16H) ; 0,8-1,0 (m, 12H).

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 161,2 ; 152,0 ; 144,4 ; 140,0 ; 132,8 ; 131,7 ; 131,0 ; 128,9 ; 125,4 ; 125,1 ; 124,1 ; 122,9 ; 122,4 ; 121,0 ; 110,9 ; 46,8 ; 39,5 ; 30,4 ; 28,6 ; 23,5 ; 23,3 ; 14,1 ; 10,6.



E <sub>ox</sub> (V/ECS)	E <sub>réd</sub> (V/ECS)	T <sub>d</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	UV (nm)-DCM		HRMS (g.mol <sup>-1</sup> ) [M <sup>+</sup> ]		Maldi-TOF (g.mol <sup>-1</sup> ) [M+H] <sup>+</sup>	
				λ <sub>abs</sub> (nm)-(log ε)	Film	Calc.	Mes.	Calc.	Mes.
0,714-0,976	-1,059*	347 (ATG)	247 (DSC)	358-(4,43) 570-(4,69) 620-(4,86)	368 596 656	756,3055	756,3029	757,3	757,5

\* **50 : 2,5-bis(2-éthylhexyl)-3,6-bis(5-(benzothiophèn-2-yl)thiophèn-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione :**



Dans un schlenk, sous atmosphère inerte, 1 équivalent de 2,5-bis-(2-éthyl-hexyl)-3,6-di(2-bromothiophène)-5-ylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (**44**) [C<sub>30</sub>H<sub>38</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, 2,93.10<sup>-4</sup> mol, 200 mg, 682,6 g.mol<sup>-1</sup>] est solubilisé dans du toluène HPLC (20 mL) ; la solution est dégazée à l'argon pendant 20 minutes puis 2,2 équivalents du stannique du

benzothiophène (**46**) [C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>SSn, 6,45.10<sup>-4</sup> mol, 191 mg, 297 g.mol<sup>-1</sup>] sont ajoutés. La solution est de nouveau dégazée pendant 15 minutes puis 0,2 équivalent de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> [5,86.10<sup>-5</sup> mol, 68 mg, 1155 g.mol<sup>-1</sup>] est ajouté et le mélange est porté à 120 °C avec agitation et sous atmosphère inerte pendant une nuit. Une fois la réaction terminée, le toluène est éliminé par évaporation ; le solide est solubilisé dans le minimum de dichlorométhane puis une grande quantité d'hexane est ajoutée. Le mélange est laissé 1 heure sans agitation ce qui permet au produit de précipiter et de flocculer. Le solide obtenu est ensuite filtré sur fritté puis rincé à l'hexane. Une chromatographie rapide sur colonne d'alumine neutre (DCM/Hex : 2/1) permet d'isoler 111 mg de produit bleu.

Rendement = 4,8 %

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 8,96 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 4 Hz) ; 7,79 (m, 4H) ; 7,55 (s, 2H) ; 7,43 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 4 Hz) ; 7,36 (m, 4H) ; 4,07 (dd, 4H, <sup>3</sup>J = 3,3 Hz, <sup>3</sup>J = 7,7 Hz) ; 1,50-1,60 (m, 2H) ; 1,20-1,40 (m, 16H) ; 0,80-1,0 (m, 12H).

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 161,6 ; 150,8 ; 142,6 ; 140,1 ; 135,8 ; 134,4 ; 129,2 ; 125,3 ; 125,0 ; 123,9 ; 122,2 ; 121,4 ; 121,4 ; 114,7 ; 108,7 ; 46,1 ; 31,9 ; 28,6 ; 23,7 ; 23,1 ; 22,7 ; 14,1 ; 10,6.

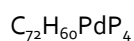
RMN DEPT 135 (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : (CH, CH<sub>3</sub>) 142,6 ; 135,8 ; 125,3 ; 125,0 ; 123,9 ; 122,2 ; 121,4 ; 46,1 ; 14,1 ; 10,6  
(CH<sub>2</sub>) 31,9 ; 28,6 ; 23,7 ; 23,1 ; 22,7.

E <sub>ox</sub> (V/ECS)	E <sub>réd</sub> (V/ECS)	T <sub>d</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	UV (nm)-DCM		Maldi-TOF (g.mol <sup>-1</sup> ) [M+H] <sup>+</sup>		HRMS (g.mol <sup>-1</sup> ) [M+Na] <sup>+</sup>		Analyse élémentaire (%)		
				λ <sub>abs</sub> (nm)-(log ε)	Film	Calc.	Mes.	Calc.	Mes.		Calc.	Mes.
0,805-1,038	-1,082*	327 (ATG)	265 (DSC)	356-(4,55)	368	789,3	789,4	811,2491	811,2492	% C	70,01	69,53
				584-(4,71)	606					% H	6,13	6,65
				624-(4,73)	670					% N	3,55	3,17

\*  $Pd(PPh_3)_4$ 

Dans un schlenk, sous argon et à température ambiante, 17,72 g de dichlorure de palladium [ $PdCl_2$ , 0,10 mol,  $177,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ], ainsi que 5 équivalents de triphénylphosphine [ $PPh_3$ , 0,50 mol, 131 g,  $262 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] et 1,2 L de DMSO sont ajoutés. Le mélange jaune est alors chauffé à  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  sous argon jusqu'à l'obtention d'un précipité. La solution est ensuite agitée plus vigoureusement pendant 15 minutes. 4 équivalents d'hydrazine sont ensuite rapidement ajoutés [0,40 mol, 20 g]. Une solution noire est immédiatement obtenue. Elle est ensuite refroidie avec un bain de glace et une cristallisation est observée vers  $125 \text{ }^\circ\text{C}$ . Le mélange est alors laissé refroidir tranquillement. A température ambiante le précipité est filtré sous atmosphère inerte (entonnoir sur le fritté avec un flux d'argon ou d'azote). Le solide obtenu est alors lavé successivement avec 2x50 mL d'éthanol et 2x50 mL d'éther diéthylique. Le produit est séché sous vide pendant une nuit. 105 g de produit jaune sont obtenus et conservé sous atmosphère inerte au congélateur.

Rendement = 92 %

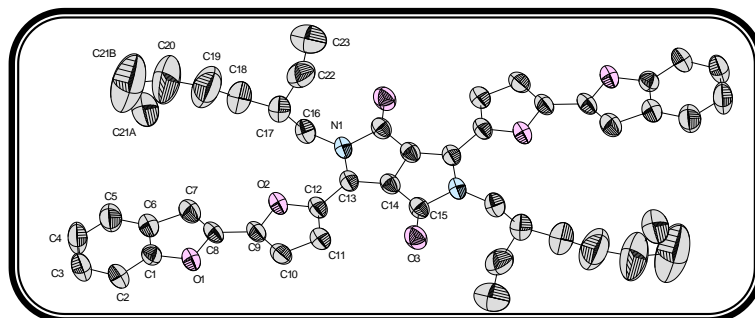


D'après D. R. Coulson, *Inorg. Synth.*, **1990**, 28, 107.

## C. Annexe cristallographique

**Les structures cristallines** des composés **15**, **47** et **42'** présentées ont été enregistrées par diffraction des rayons X sur monocristal. Les données ont été collectées à température ambiante sur un diffractomètre de type Kappa-CCD, équipé d'un tube Mo-K $\alpha$  comme source (0,71073 Å) avec un monochromateur graphite. La résolution de la structure et son affinement ont été menés à l'aide de la chaîne de programmes SHELX-97.

### Composé 47 :



Empirical formula	$C_{46}H_{48}N_2O_6$	
Formula weight	724.86	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 6.4896(9)$ Å	$\alpha = 84.85(1)^\circ$
	$b = 10.735(1)$ Å	$\beta = 84.31(1)^\circ$
	$c = 14.779(3)$ Å	$\gamma = 76.30(1)^\circ$
Volume	$993.0(3)$ Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Density (calculated)	1.212 mg.m <sup>-3</sup>	
Absorption coefficient	0.080 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	386	
Crystal size	0.45 × 0.34 × 0.03 mm	
$\theta$ range for data collection	2.32 to 25.98 °.	
Limiting indices	$-7 \leq h \leq 7, -13 \leq k \leq 13, -18 \leq l \leq 18$	
Reflections collected / unique	26596 / 3840 [R(int) = 0.0834]	
Completeness to $\theta = 25.98^\circ$	98.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.998 and 0.799	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	3840 / 6 / 258	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.250	
Final R indices [ $i > 2 \sigma(i)$ ]	$R_1 = 0.1346, wR_2 = 0.3664$ [2163 Fo]	
R indices (all data)	$R_1 = 0.1989, wR_2 = 0.4165$	
Extinction coefficient	0.016(9)	
Largest diff. peak and hole	0.583 and -0.366 e.Å <sup>-3</sup>	

## Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters

$U(eq)$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U (eq)
C (1)	0.2239 (10)	0.4931 (6)	0.3622 (4)	0.0514 (15)
C (2)	0.0598 (12)	0.4300 (7)	0.3668 (5)	0.0648 (19)
C (3)	0.0642 (14)	0.3523 (8)	0.2963 (6)	0.076 (2)
C (4)	0.2191 (15)	0.3412 (9)	0.2257 (6)	0.089 (3)
C (5)	0.3868 (16)	0.4008 (10)	0.2227 (6)	0.091 (3)
C (6)	0.3841 (12)	0.4829 (7)	0.2916 (5)	0.0608 (17)
C (7)	0.5227 (11)	0.5619 (7)	0.3137 (5)	0.0620 (18)
C (8)	0.4380 (9)	0.6123 (6)	0.3932 (4)	0.0485 (15)
C (9)	0.4995 (9)	0.6983 (6)	0.4483 (4)	0.0485 (14)
C (10)	0.4234 (10)	0.7450 (6)	0.5301 (5)	0.0542 (16)
C (11)	0.5504 (10)	0.8266 (6)	0.5490 (5)	0.0515 (15)
C (12)	0.7008 (9)	0.8259 (5)	0.4768 (4)	0.0459 (14)
C (13)	0.8652 (9)	0.8961 (5)	0.4605 (4)	0.0439 (13)
C (14)	0.9180 (9)	0.9734 (5)	0.5205 (4)	0.0449 (13)
C (15)	0.8566 (9)	1.0206 (6)	0.6104 (4)	0.0462 (14)
C (16)	1.0033 (10)	0.8364 (6)	0.2978 (5)	0.0559 (16)
C (17)	0.8172 (13)	0.9009 (8)	0.2385 (5)	0.071 (2)
C (18)	0.8274 (19)	0.8179 (12)	0.1591 (7)	0.111 (4)
C (19)	0.625 (3)	0.845 (2)	0.1118 (10)	0.181 (8)
C (20)	0.657 (7)	0.744 (4)	0.0379 (17)	0.37 (2)
C (21A)	0.669 (15)	0.615 (8)	0.058 (3)	0.40 (6)
C (21B)	0.434 (9)	0.734 (7)	0.009 (5)	0.28 (4)
C (22)	0.8046 (19)	1.0417 (10)	0.2108 (7)	0.101 (3)
C (23)	0.966 (3)	1.0720 (16)	0.1448 (10)	0.169 (7)
N (1)	0.9978 (8)	0.8994 (5)	0.3815 (3)	0.0485 (13)
O (1)	0.2534 (7)	0.5728 (4)	0.4249 (3)	0.0513 (11)
O (2)	0.6713 (6)	0.7450 (4)	0.4146 (3)	0.0487 (11)
O (3)	0.7183 (7)	1.0044 (5)	0.6700 (3)	0.0641 (13)
H (2)	-0.0468	0.4391	0.4143	0.078
H (3)	-0.0410	0.3065	0.2970	0.092
H (4)	0.2114	0.2114	0.2918	0.107
H (5)	0.4969	0.3870	0.1768	0.109
H (7)	0.6453	0.5750	0.2799	0.074
H (10)	0.3083	0.7264	0.5669	0.065
H (11)	0.5357	0.8726	0.6006	0.062
H (16A)	0.9981	0.7474	0.3133	0.067
H (16B)	1.1371	0.8371	0.2624	0.067
H (17)	0.6855	0.8967	0.2761	0.085
H (18A)	0.9424	0.8314	0.1150	0.133
H (18B)	0.8608	0.7282	0.1815	0.133
H (19A)	0.5967	0.9314	0.0832	0.217
H (19B)	0.5064	0.8365	0.1553	0.217
H (20A)	0.5419	0.7743	-0.0013	0.443
H (20B)	0.7870	0.7504	0.0010	0.443
H (20C)	0.7291	0.7746	-0.0173	0.443
H (20D)	0.7458	0.6624	0.0590	0.443
H (21A)	0.5515	0.5917	0.0345	0.598
H (21B)	0.6651	0.5962	0.1226	0.598
H (21C)	0.8003	0.5661	0.0299	0.598
H (21D)	0.3680	0.8137	-0.0228	0.420
H (21E)	0.3442	0.7182	0.0622	0.420
H (21F)	0.4532	0.6654	-0.0306	0.420
H (22A)	0.6675	1.0778	0.1868	0.121
H (22B)	0.8078	1.0850	0.2653	0.121
H (23A)	1.0961	1.0624	0.1735	0.254
H (23B)	0.9214	1.1590	0.1201	0.254
H (23C)	0.9901	1.0147	0.0965	0.254

## Bond lengths [Å]

C (1) -O (1)	1.372 (7)	C (11) -H (11)	0.9300	C (19) -H (19B)	0.9700
C (1) -C (2)	1.385 (9)	C (12) -O (2)	1.376 (7)	C (20) -C (21A)	1.38 (6)
C (1) -C (6)	1.390 (10)	C (12) -C (13)	1.436 (8)	C (20) -C (21B)	1.58 (6)
C (2) -C (3)	1.386 (10)	C (13) -N (1)	1.384 (8)	C (20) -H (20A)	0.9700
C (2) -H (2)	0.9300	C (13) -C (14)	1.385 (8)	C (20) -H (20B)	0.9700
C (3) -C (4)	1.368 (12)	C (14) -C (14) #1	1.388 (11)	C (20) -H (20C)	0.9700
C (3) -H (3)	0.9300	C (14) -C (15)	1.448 (9)	C (20) -H (20D)	0.9700
C (4) -C (5)	1.382 (12)	C (15) -O (3)	1.225 (7)	C (21A) -H (20D)	0.7948
C (4) -H (4)	0.9300	C (15) -N (1) #1	1.439 (7)	C (21A) -H (21A)	0.9600
C (5) -C (6)	1.402 (11)	C (16) -N (1)	1.455 (8)	C (21A) -H (21B)	0.9600
C (5) -H (5)	0.9300	C (16) -C (17)	1.553 (10)	C (21A) -H (21C)	0.9600
C (6) -C (7)	1.450 (9)	C (16) -H (16A)	0.9700	C (21B) -H (21D)	0.9600
C (7) -C (8)	1.349 (10)	C (16) -H (16B)	0.9700	C (21B) -H (21E)	0.9600
C (7) -H (7)	0.9300	C (17) -C (22)	1.515 (12)	C (21B) -H (21F)	0.9600
C (8) -O (1)	1.388 (7)	C (17) -C (18)	1.524 (12)	C (22) -C (23)	1.436 (17)
C (8) -C (9)	1.431 (8)	C (17) -H (17)	0.9800	C (22) -H (22A)	0.9700
C (9) -C (10)	1.353 (9)	C (18) -C (19)	1.502 (17)	C (22) -H (22B)	0.9700
C (9) -O (2)	1.361 (7)	C (18) -H (18A)	0.9700	C (23) -H (23A)	0.9600
C (10) -C (11)	1.398 (9)	C (18) -H (18B)	0.9700	C (23) -H (23B)	0.9600
C (10) -H (10)	0.9300	C (19) -C (20)	1.57 (3)	C (23) -H (23C)	0.9600
C (11) -C (12)	1.372 (9)	C (19) -H (19A)	0.9700	N (1) -C (15) #1	1.439 (7)

## Annexe expérimentale

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+2,-y+2,-z+1

### Bond angles [°]

O(1)-C(1)-C(2)	125.9(6)	C(13)-C(14)-C(15)	141.6(6)	C(19)-C(20)-H(20C)	109.5
O(1)-C(1)-C(6)	110.5(5)	C(14)#1-C(14)-C(15)	109.2(6)	C(21B)-C(20)-H(20C)	104.7
C(2)-C(1)-C(6)	123.6(6)	O(3)-C(15)-N(1)#1	123.5(6)	H(20A)-C(20)-H(20C)	77.5
C(1)-C(2)-C(3)	115.8(7)	O(3)-C(15)-C(14)	133.2(6)	H(20B)-C(20)-H(20C)	29.5
C(1)-C(2)-H(2)	122.1	N(1)#1-C(15)-C(14)	103.3(5)	C(21A)-C(20)-H(20D)	34.4
C(3)-C(2)-H(2)	122.1	N(1)-C(16)-C(17)	113.3(5)	C(19)-C(20)-H(20D)	110.6
C(4)-C(3)-C(2)	121.8(7)	N(1)-C(16)-H(16A)	108.9	C(21B)-C(20)-H(20D)	114.2
C(4)-C(3)-H(3)	119.1	C(17)-C(16)-H(16A)	108.9	H(20A)-C(20)-H(20D)	137.9
C(2)-C(3)-H(3)	119.1	N(1)-C(16)-H(16B)	108.9	H(20B)-C(20)-H(20D)	82.2
C(3)-C(4)-C(5)	122.2(7)	C(17)-C(16)-H(16B)	108.9	H(20C)-C(20)-H(20D)	107.7
C(3)-C(4)-H(4)	118.9	H(16A)-C(16)-H(16B)	107.7	C(20)-C(21A)-H(21B)	43.5
C(5)-C(4)-H(4)	118.9	C(22)-C(17)-C(18)	114.3(8)	C(20)-C(21A)-H(21A)	109.5
C(4)-C(5)-C(6)	117.3(8)	C(22)-C(17)-C(16)	114.4(7)	H(20D)-C(21A)-H(21A)	151.2
C(4)-C(5)-H(5)	121.3	C(18)-C(17)-C(16)	108.0(7)	C(20)-C(21A)-H(21B)	109.5
C(6)-C(5)-H(5)	121.3	C(22)-C(17)-H(17)	106.5	H(20D)-C(21A)-H(21B)	92.5
C(1)-C(6)-C(5)	119.0(7)	C(18)-C(17)-H(17)	106.5	C(20)-C(21A)-H(21C)	109.5
C(1)-C(6)-H(6)	105.7(6)	C(16)-C(17)-H(17)	106.5	H(20D)-C(21A)-H(21C)	78.8
C(5)-C(6)-C(7)	135.2(7)	C(19)-C(18)-C(17)	114.0(11)	C(20)-C(21B)-H(21D)	109.5
C(8)-C(7)-C(6)	106.2(6)	C(19)-C(18)-H(18A)	108.8	C(20)-C(21B)-H(21E)	109.5
C(8)-C(7)-H(7)	126.9	C(17)-C(18)-H(18A)	108.8	H(21D)-C(21B)-H(21E)	109.5
C(6)-C(7)-H(7)	126.9	C(19)-C(18)-H(18B)	108.8	C(20)-C(21B)-H(21F)	109.5
C(7)-C(8)-O(1)	111.7(5)	C(17)-C(18)-H(18B)	108.8	H(21D)-C(21B)-H(21F)	109.5
C(7)-C(8)-C(9)	132.6(6)	H(18A)-C(18)-H(18B)	107.6	H(21E)-C(21B)-H(21F)	109.5
O(1)-C(8)-C(9)	115.7(5)	C(18)-C(19)-C(20)	107(2)	C(23)-C(22)-C(17)	117.2(11)
C(10)-C(9)-O(2)	110.3(5)	C(18)-C(19)-H(19A)	110.3	C(23)-C(22)-H(22A)	108.0
C(10)-C(9)-C(8)	133.6(6)	C(20)-C(19)-H(19A)	110.3	C(17)-C(22)-H(22A)	108.0
O(2)-C(9)-C(8)	116.2(5)	C(18)-C(19)-H(19B)	110.3	C(23)-C(22)-H(22B)	108.0
C(9)-C(10)-C(11)	107.2(6)	C(20)-C(19)-H(19B)	110.3	C(17)-C(22)-H(22B)	108.0
C(9)-C(10)-H(10)	126.4	H(19A)-C(19)-H(19B)	108.5	H(22A)-C(22)-H(22B)	107.2
C(11)-C(10)-H(10)	126.4	C(21A)-C(20)-C(19)	124(3)	C(22)-C(23)-H(23A)	109.5
C(12)-C(11)-C(10)	106.9(6)	C(21A)-C(20)-C(21B)	80(4)	C(22)-C(23)-H(23B)	109.5
C(12)-C(11)-H(11)	126.6	C(19)-C(20)-C(21B)	110(4)	H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5
C(10)-C(11)-H(11)	126.6	C(21A)-C(20)-H(20A)	106.3	C(22)-C(23)-H(23C)	109.5
C(11)-C(12)-O(2)	109.0(5)	C(19)-C(20)-H(20A)	106.3	H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5
C(11)-C(12)-C(13)	129.6(6)	C(21B)-C(20)-H(20A)	30.9	H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5
O(2)-C(12)-C(13)	121.3(5)	C(21A)-C(20)-H(20B)	106.3	C(13)-N(1)-C(15)#1	110.5(5)
N(1)-C(13)-C(14)	107.9(5)	C(19)-C(20)-H(20B)	106.3	C(13)-N(1)-C(16)	129.2(5)
N(1)-C(13)-C(12)	125.9(5)	C(21B)-C(20)-H(20B)	130.3	C(15)#1-N(1)-C(16)	120.4(5)
C(14)-C(13)-C(12)	126.3(6)	H(20A)-C(20)-H(20B)	106.4	C(1)-O(1)-C(8)	105.9(5)
C(13)-C(14)-C(14)#1	109.1(7)	C(21A)-C(20)-H(20C)	121.0	C(9)-O(2)-C(12)	106.7(5)

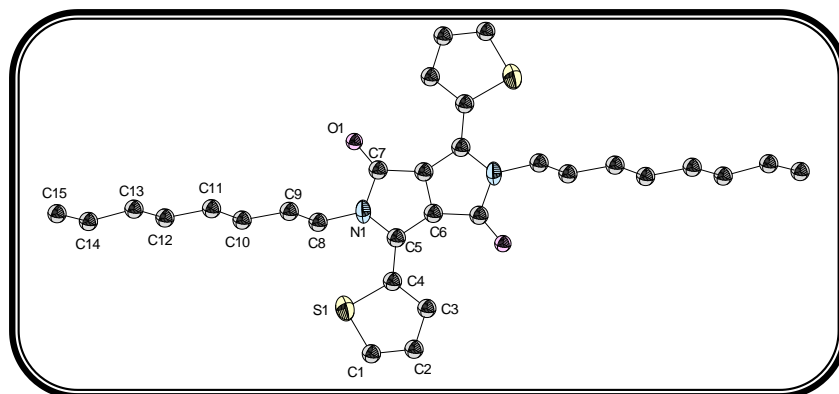
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:#1 -x+2,-y+2,-z+1.

### Anisotropic displacement parameters

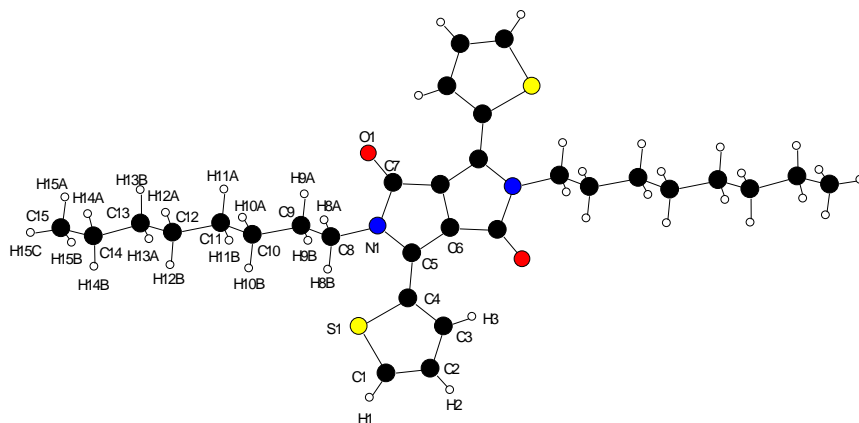
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-z \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	0.060(4)	0.041(3)	0.055(4)	0.002(3)	-0.014(3)	-0.015(3)
C(2)	0.065(4)	0.062(4)	0.077(5)	-0.005(3)	-0.007(4)	-0.034(3)
C(3)	0.077(5)	0.073(5)	0.093(6)	-0.019(4)	-0.010(4)	-0.039(4)
C(4)	0.089(6)	0.106(7)	0.091(6)	-0.042(5)	-0.006(5)	-0.048(5)
C(5)	0.108(7)	0.111(7)	0.074(5)	-0.029(5)	0.008(5)	-0.062(6)
C(6)	0.066(4)	0.061(4)	0.063(4)	-0.007(3)	-0.006(3)	-0.030(3)
C(7)	0.054(4)	0.066(4)	0.072(4)	-0.004(3)	-0.004(3)	-0.028(3)
C(8)	0.038(3)	0.044(3)	0.067(4)	0.000(3)	-0.005(3)	-0.019(2)
C(9)	0.046(3)	0.045(3)	0.061(4)	0.000(3)	-0.006(3)	-0.022(3)
C(10)	0.052(4)	0.047(3)	0.068(4)	0.009(3)	-0.013(3)	-0.020(3)
C(11)	0.051(3)	0.045(3)	0.060(4)	-0.004(3)	-0.005(3)	-0.014(3)
C(12)	0.043(3)	0.035(3)	0.062(4)	0.000(3)	-0.012(3)	-0.011(2)
C(13)	0.043(3)	0.038(3)	0.054(3)	-0.002(2)	-0.010(3)	-0.011(2)
C(14)	0.040(3)	0.038(3)	0.058(3)	0.003(2)	-0.010(3)	-0.010(2)
C(15)	0.035(3)	0.045(3)	0.059(4)	-0.002(3)	-0.005(3)	-0.011(2)
C(16)	0.054(4)	0.049(3)	0.067(4)	-0.013(3)	-0.004(3)	-0.014(3)
C(17)	0.074(5)	0.072(5)	0.070(5)	-0.014(4)	-0.011(4)	-0.022(4)
C(18)	0.133(9)	0.123(9)	0.093(7)	-0.021(6)	-0.030(6)	-0.049(7)
C(19)	0.172(15)	0.29(2)	0.121(11)	-0.040(12)	-0.038(10)	-0.104(15)
C(20)	0.64(7)	0.46(5)	0.157(19)	-0.09(3)	-0.05(3)	-0.38(5)
C(21A)	0.80(15)	0.47(9)	0.13(3)	0.03(4)	-0.09(5)	-0.54(11)
C(21B)	0.24(6)	0.40(10)	0.24(6)	-0.12(7)	-0.08(5)	-0.09(6)
C(22)	0.140(9)	0.087(6)	0.079(6)	0.011(5)	-0.036(6)	-0.027(6)
C(23)	0.25(2)	0.159(13)	0.123(11)	0.021(10)	-0.009(12)	-0.109(14)
N(1)	0.053(3)	0.045(3)	0.054(3)	-0.008(2)	-0.007(2)	-0.022(2)
O(1)	0.049(2)	0.048(2)	0.064(3)	-0.0071(19)	-0.0081(19)	-0.0209(18)
O(2)	0.045(2)	0.043(2)	0.063(3)	-0.0065(19)	-0.0059(19)	-0.0180(18)
O(3)	0.059(3)	0.071(3)	0.067(3)	-0.013(2)	0.010(2)	-0.030(2)

## Composé 42'



Empirical formula	$C_{30}H_{40}N_2O_2S_2$	
Formula weight	524.76	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P 1 2_1/c 1$	
Unit cell dimensions	$a = 16.896(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 5.317(1)$ Å	$\beta = 92.19(2)^\circ$
	$c = 15.929(4)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$1430.0(5)$ Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Calculated density	$1.219$ mg.m <sup>-3</sup>	
Absorption coefficient	$0.215$ mm <sup>-1</sup>	
F(000)	564	
Crystal size	$0.3 \times 0.14 \times 0.07$ mm	
$\theta$ range for data collection	$3.58$ to $27.54^\circ$	
Limiting indices	$-21 \leq h \leq 21, -5 \leq k \leq 6, -20 \leq l \leq 20$	
Reflections collected / unique	16368 / 3259 [R(int) = 0.1134]	
Completeness to $\theta = 27.54^\circ$	99.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.985 and 0.702	
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Data / restraints / parameters	3259 / 0 / 243	
Goodness-of-fit on $F^2$	1.089	
Final R indices [ $>2 \sigma(i)$ ]	$R_1 = 0.0730, wR_2 = 0.1131$ [1764 Fo]	
R indices (all data)	$R_1 = 0.1596, wR_2 = 0.1411$	
Largest diff. peak and hole	0.203 and -0.277 e.Å <sup>-3</sup>	



## Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters

$U(eq)$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(eq)$
C (1)	0.7019 (2)	0.2310 (8)	0.4124 (3)	0.0661 (11)
C (2)	0.6446 (2)	0.2868 (8)	0.3552 (2)	0.0571 (10)
C (3)	0.59346 (19)	0.4759 (7)	0.3814 (2)	0.0452 (8)
C (4)	0.61276 (17)	0.5641 (6)	0.46189 (19)	0.0415 (8)
C (5)	0.57089 (16)	0.7585 (6)	0.50401 (18)	0.0389 (7)
C (6)	0.51322 (16)	0.9156 (6)	0.46917 (17)	0.0391 (7)
C (7)	0.46906 (18)	0.9682 (7)	0.39118 (19)	0.0440 (8)
C (8)	0.6309 (2)	0.7128 (7)	0.6551 (2)	0.0459 (8)
C (9)	0.7105 (2)	0.8389 (8)	0.6670 (2)	0.0487 (9)
C (10)	0.7588 (2)	0.7257 (8)	0.7407 (2)	0.0505 (9)
C (11)	0.8390 (2)	0.8502 (9)	0.7565 (3)	0.0597 (11)
C (12)	0.8864 (2)	0.7337 (10)	0.8295 (3)	0.0641 (11)
C (13)	0.9693 (3)	0.8468 (10)	0.8431 (3)	0.0724 (13)
C (14)	1.0173 (3)	0.7163 (12)	0.9117 (3)	0.0843 (15)
C (15)	1.0998 (3)	0.8209 (17)	0.9263 (5)	0.109 (2)
N (1)	0.58100 (14)	0.8281 (5)	0.58814 (15)	0.0416 (7)
O (1)	0.46854 (13)	0.8739 (5)	0.32103 (13)	0.0554 (7)
S (1)	0.69536 (6)	0.4050 (2)	0.50158 (7)	0.0687 (4)
H (1)	0.741 (2)	0.112 (7)	0.411 (2)	0.073 (12)
H (2)	0.637 (2)	0.209 (7)	0.306 (2)	0.064 (12)
H (3)	0.5514 (17)	0.540 (5)	0.3512 (18)	0.039 (8)
H (8A)	0.5984 (18)	0.726 (6)	0.704 (2)	0.048 (9)
H (8B)	0.6367 (19)	0.524 (7)	0.645 (2)	0.060 (10)
H (9A)	0.7022 (17)	1.017 (6)	0.6784 (18)	0.044 (9)
H (9B)	0.7406 (16)	0.832 (5)	0.6205 (18)	0.033 (8)
H (10A)	0.730 (2)	0.738 (7)	0.794 (2)	0.071 (12)
H (10B)	0.7670 (18)	0.534 (7)	0.7293 (19)	0.050 (9)
H (11A)	0.828 (2)	1.035 (9)	0.771 (3)	0.093 (15)
H (11B)	0.871 (2)	0.836 (7)	0.704 (2)	0.072 (12)
H (12A)	0.854 (2)	0.764 (7)	0.880 (2)	0.064 (11)
H (12B)	0.893 (2)	0.549 (8)	0.817 (2)	0.074 (13)
H (13A)	0.999 (3)	0.840 (9)	0.793 (3)	0.12 (2)
H (13B)	0.963 (3)	1.029 (10)	0.862 (3)	0.111 (18)
H (14A)	0.975 (3)	0.745 (11)	0.968 (4)	0.16 (2)
H (14B)	1.015 (2)	0.536 (9)	0.900 (3)	0.087 (16)
H (15A)	1.096 (3)	1.006 (10)	0.932 (3)	0.097 (19)
H (15B)	1.134 (4)	0.836 (13)	0.868 (5)	0.20 (3)
H (15C)	1.127 (3)	0.750 (11)	0.975 (4)	0.14 (2)

## Bond lengths [Å]

C (1)–C (2)	1.337 (5)	C (7)–N (1) #1	1.421 (4)	C (12)–C (13)	1.532 (5)
C (1)–S (1)	1.702 (4)	C (8)–N (1)	1.467 (4)	C (12)–H (12A)	0.99 (4)
C (1)–H (1)	0.92 (4)	C (8)–C (9)	1.509 (5)	C (12)–H (12B)	1.01 (4)
C (2)–C (3)	1.400 (5)	C (8)–H (8A)	0.98 (3)	C (13)–C (14)	1.505 (6)
C (2)–H (2)	0.89 (4)	C (8)–H (8B)	1.02 (4)	C (13)–H (13A)	0.97 (5)
C (3)–C (4)	1.392 (4)	C (9)–C (10)	1.528 (4)	C (13)–H (13B)	1.02 (5)
C (3)–H (3)	0.91 (3)	C (9)–H (9A)	0.98 (3)	C (14)–C (15)	1.511 (7)
C (4)–C (5)	1.433 (4)	C (9)–H (9B)	0.92 (3)	C (14)–H (14A)	1.18 (6)
C (4)–S (1)	1.731 (3)	C (10)–C (11)	1.521 (5)	C (14)–H (14B)	0.98 (4)
C (5)–C (6)	1.383 (4)	C (10)–H (10A)	0.99 (4)	C (15)–C (15A)	0.99 (5)
C (5)–N (1)	1.395 (4)	C (10)–H (10B)	1.05 (3)	C (15)–H (15B)	1.11 (7)
C (6)–C (6) #1	1.415 (6)	C (11)–C (12)	1.518 (5)	C (15)–H (15C)	0.96 (6)
C (6)–C (7)	1.452 (4)	C (11)–H (11A)	1.03 (5)	N (1)–C (7) #1	1.421 (4)
C (7)–O (1)	1.225 (4)	C (11)–H (11B)	1.01 (4)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+1,-y+2,-z+1

## Bond angles [°]

C (2)–C (1)–S (1)	112.3 (3)	C (6)–C (5)–N (1)	106.5 (3)	N (1)–C (8)–H (8B)	110.4 (18)
C (2)–C (1)–H (1)	130 (2)	C (6)–C (5)–C (4)	126.9 (3)	C (9)–C (8)–H (8B)	111.4 (18)
S (1)–C (1)–H (1)	118 (2)	N (1)–C (5)–C (4)	126.6 (3)	H (8A)–C (8)–H (8B)	105 (3)
C (1)–C (2)–C (3)	113.3 (4)	C (5)–C (6)–C (6) #1	109.9 (3)	C (8)–C (9)–C (10)	111.7 (3)
C (1)–C (2)–H (2)	125 (2)	C (5)–C (6)–C (7)	142.3 (3)	C (8)–C (9)–H (9A)	108.7 (18)
C (3)–C (2)–H (2)	122 (2)	C (6) #1–C (6)–C (7)	107.8 (3)	C (10)–C (9)–H (9A)	108.4 (17)
C (4)–C (3)–C (2)	113.0 (3)	O (1)–C (7)–N (1) #1	122.7 (3)	C (8)–C (9)–H (9B)	113.6 (18)
C (4)–C (3)–H (3)	120.8 (19)	O (1)–C (7)–C (6)	133.4 (3)	C (10)–C (9)–H (9B)	108.0 (18)
C (2)–C (3)–H (3)	126.2 (19)	N (1) #1–C (7)–C (6)	103.9 (3)	H (9A)–C (9)–H (9B)	106 (3)
C (3)–C (4)–C (5)	124.9 (3)	N (1)–C (8)–C (9)	113.0 (3)	C (11)–C (10)–C (9)	113.7 (3)
C (3)–C (4)–S (1)	109.2 (3)	N (1)–C (8)–H (8A)	103.2 (18)	C (11)–C (10)–H (10A)	107 (2)
C (5)–C (4)–S (1)	125.9 (2)	C (9)–C (8)–H (8A)	113.0 (18)	C (9)–C (10)–H (10A)	111 (2)

**Annexe expérimentale**

C (11) -C (10) -H (10B)	109.3 (17)	C (13) -C (12) -H (12B)	108 (2)	H (14A) -C (14) -H (14B)	104 (4)
C (9) -C (10) -H (10B)	108.7 (17)	H (12A) -C (12) -H (12B)	113 (3)	C (14) -C (15) -H (15A)	109 (3)
H (10A) -C (10) -H (10B)	106 (3)	C (14) -C (13) -C (12)	112.7 (4)	C (14) -C (15) -H (15B)	113 (3)
C (12) -C (11) -C (10)	112.9 (3)	C (14) -C (13) -H (13A)	108 (3)	H (15A) -C (15) -H (15B)	92 (5)
C (12) -C (11) -H (11A)	108 (2)	C (12) -C (13) -H (13A)	112 (3)	C (14) -C (15) -H (15C)	113 (4)
C (10) -C (11) -H (11A)	107 (2)	C (14) -C (13) -H (13B)	107 (3)	H (15A) -C (15) -H (15C)	111 (5)
C (12) -C (11) -H (11B)	109 (2)	C (10) -C (11) -H (11B)	109 (2)	H (15B) -C (15) -H (15C)	117 (5)
C (10) -C (11) -H (11B)	109 (2)	H (13A) -C (13) -H (13B)	110 (4)	C (5) -N (1) -C (7) #1	111.9 (2)
H (11A) -C (11) -H (11B)	111 (3)	C (13) -C (14) -C (15)	114.2 (5)	C (5) -N (1) -C (8)	129.3 (3)
C (11) -C (12) -C (13)	113.6 (4)	C (13) -C (14) -H (14A)	100 (3)	C (7) #1 -N (1) -C (8)	118.7 (3)
C (11) -C (12) -H (12A)	105 (2)	C (15) -C (14) -H (14A)	115 (3)	C (1) -S (1) -C (4)	92.18 (18)
C (13) -C (12) -H (12A)	110 (2)	C (13) -C (14) -H (14B)	108 (2)		
C (11) -C (12) -H (12B)	108 (2)	C (15) -C (14) -H (14B)	115 (3)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+1, -y+2, -z+1

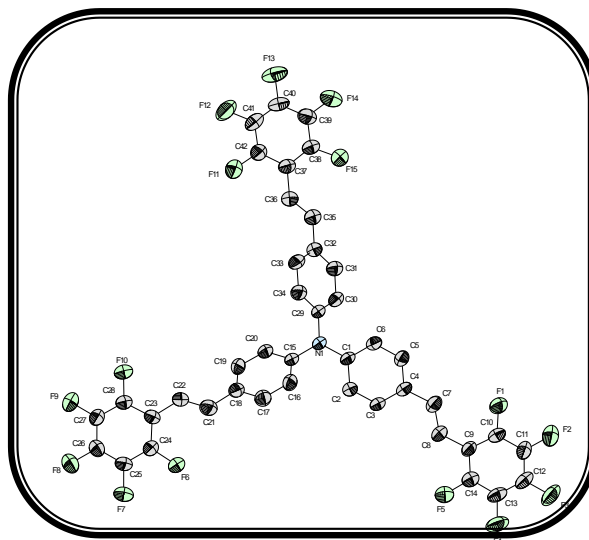
### Anisotropic displacement parameters

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C (1)	0.062 (2)	0.069 (3)	0.067 (3)	-0.009 (2)	-0.002 (2)	0.023 (2)
C (2)	0.059 (2)	0.064 (3)	0.048 (2)	-0.004 (2)	-0.0033 (18)	0.001 (2)
C (3)	0.0401 (18)	0.054 (2)	0.0418 (19)	0.0024 (16)	-0.0012 (15)	0.0028 (16)
C (4)	0.0350 (15)	0.050 (2)	0.0397 (17)	0.0072 (15)	-0.0026 (13)	0.0018 (14)
C (5)	0.0293 (15)	0.052 (2)	0.0350 (17)	0.0086 (15)	-0.0048 (12)	-0.0049 (14)
C (6)	0.0341 (15)	0.051 (2)	0.0316 (16)	0.0065 (14)	-0.0059 (12)	0.0006 (14)
C (7)	0.0402 (17)	0.058 (2)	0.0331 (17)	0.0050 (16)	-0.0066 (13)	0.0011 (15)
C (8)	0.0432 (18)	0.056 (2)	0.0377 (19)	0.0126 (17)	-0.0142 (15)	0.0028 (17)
C (9)	0.0441 (19)	0.057 (3)	0.044 (2)	0.0060 (18)	-0.0122 (16)	0.0014 (17)
C (10)	0.048 (2)	0.056 (2)	0.046 (2)	0.0058 (18)	-0.0172 (16)	0.0022 (17)
C (11)	0.048 (2)	0.072 (3)	0.058 (3)	0.006 (2)	-0.0199 (18)	-0.003 (2)
C (12)	0.048 (2)	0.083 (3)	0.059 (3)	0.007 (2)	-0.0203 (19)	0.000 (2)
C (13)	0.050 (2)	0.091 (4)	0.074 (3)	0.007 (3)	-0.022 (2)	-0.012 (2)
C (14)	0.055 (3)	0.112 (5)	0.083 (3)	0.003 (3)	-0.030 (2)	0.000 (3)
C (15)	0.059 (3)	0.148 (7)	0.116 (5)	-0.012 (5)	-0.037 (3)	-0.010 (3)
N (1)	0.0379 (14)	0.0551 (18)	0.0311 (14)	0.0061 (12)	-0.0095 (10)	0.0051 (12)
O (1)	0.0613 (15)	0.0709 (17)	0.0327 (12)	-0.0015 (12)	-0.0138 (10)	0.0126 (13)
S (1)	0.0593 (6)	0.0833 (8)	0.0616 (6)	-0.0102 (6)	-0.0219 (4)	0.0280 (6)



## Composé 15



Empirical formula	$C_{42}H_{18}F_{15}N$	
Formula weight	821.57	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 11.836(1)$ Å	$\alpha = 95.22(1)^\circ$
	$b = 12.166(3)$ Å	$\beta = 98.84(1)^\circ$
	$c = 13.015(2)$ Å	$\gamma = 109.04(1)^\circ$
Volume	$1730.4(5)$ Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Calculated density	$1.577$ mg.m <sup>-3</sup>	
Absorption coefficient	$0.149$ mm <sup>-1</sup>	
F(000)	824	
Crystal size	$0.27 \times 0.22 \times 0.04$ mm	
$\theta$ range for data collection	$2.20$ to $26.04^\circ$	
Limiting indices	$-14 \leq h \leq 14, -15 \leq k \leq 15, -16 \leq l \leq 16$	
Reflections collected / unique	33738 / 6749 [R(int) = 0.1006]	
Completeness to $\theta = 26.04^\circ$	99.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.994 and 0.752	
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Data / restraints / parameters	6749 / 0 / 523	
Goodness-of-fit on $F^2$	1.103	
Final R indices [ $I > 2 \sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0732, wR_2 = 0.1079$ [3429 Fo]	
R indices (all data)	$R_1 = 0.1617, wR_2 = 0.1365$	
Largest diff. peak and hole	$0.184$ and $-0.241$ e.Å <sup>-3</sup>	

## Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters

$U(eq)$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U (eq)
C (1)	0.2695 (3)	0.3529 (3)	0.5982 (3)	0.0465 (9)
C (2)	0.1832 (3)	0.2396 (3)	0.5742 (3)	0.0510 (10)
C (3)	0.1842 (3)	0.1634 (3)	0.4893 (3)	0.0503 (10)
C (4)	0.2656 (4)	0.1968 (3)	0.4228 (3)	0.0514 (10)
C (5)	0.3490 (4)	0.3103 (3)	0.4459 (3)	0.0657 (12)
C (6)	0.3519 (4)	0.3870 (3)	0.5324 (3)	0.0615 (11)
C (7)	0.2664 (4)	0.1184 (3)	0.3300 (3)	0.0584 (11)
C (8)	0.2036 (4)	0.0048 (3)	0.3047 (3)	0.0594 (11)
C (9)	0.2049 (3)	-0.0740 (3)	0.2138 (3)	0.0488 (9)
C (10)	0.2397 (3)	-0.0395 (3)	0.1217 (3)	0.0523 (10)
C (11)	0.2405 (4)	-0.1165 (4)	0.0386 (3)	0.0579 (10)
C (12)	0.2050 (4)	-0.2341 (3)	0.0447 (3)	0.0619 (11)
C (13)	0.1696 (4)	-0.2730 (3)	0.1340 (4)	0.0602 (11)
C (14)	0.1686 (4)	-0.1944 (3)	0.2151 (3)	0.0572 (10)
C (15)	0.2323 (3)	0.3864 (3)	0.7777 (3)	0.0445 (9)
C (16)	0.2522 (3)	0.2887 (3)	0.8104 (3)	0.0503 (9)
C (17)	0.2112 (3)	0.2458 (3)	0.8982 (3)	0.0551 (10)
C (18)	0.1538 (3)	0.3027 (3)	0.9583 (3)	0.0487 (9)
C (19)	0.1360 (4)	0.4022 (3)	0.9259 (3)	0.0554 (10)
C (20)	0.1732 (3)	0.4432 (3)	0.8365 (3)	0.0507 (10)
C (21)	0.1100 (4)	0.2533 (3)	1.0495 (3)	0.0578 (10)
C (22)	0.0768 (4)	0.3081 (3)	1.1257 (3)	0.0578 (11)
C (23)	0.0265 (3)	0.2601 (3)	1.2149 (3)	0.0512 (10)
C (24)	-0.0302 (4)	0.1414 (3)	1.2175 (3)	0.0552 (10)
C (25)	-0.0819 (4)	0.1007 (3)	1.3005 (3)	0.0601 (11)
C (26)	-0.0767 (4)	0.1781 (4)	1.3851 (3)	0.0587 (11)
C (27)	-0.0205 (4)	0.2961 (3)	1.3869 (3)	0.0570 (10)
C (28)	0.0282 (4)	0.3350 (3)	1.3032 (3)	0.0549 (10)
C (29)	0.3131 (3)	0.5553 (3)	0.6849 (3)	0.0456 (9)
C (30)	0.2782 (4)	0.6008 (3)	0.5979 (3)	0.0531 (10)
C (31)	0.3188 (4)	0.7216 (3)	0.5983 (3)	0.0557 (10)
C (32)	0.3896 (3)	0.7988 (3)	0.6867 (3)	0.0501 (9)
C (33)	0.4247 (4)	0.7521 (3)	0.7744 (3)	0.0576 (10)
C (34)	0.3882 (4)	0.6310 (3)	0.7737 (3)	0.0561 (10)
C (35)	0.4267 (4)	0.9271 (3)	0.6849 (3)	0.0590 (11)
C (36)	0.4626 (4)	1.0091 (3)	0.7677 (3)	0.0560 (10)
C (37)	0.5023 (3)	1.1379 (3)	0.7709 (3)	0.0520 (10)
C (38)	0.5384 (4)	1.1972 (3)	0.6890 (3)	0.0593 (11)
C (39)	0.5796 (4)	1.3184 (4)	0.6979 (4)	0.0648 (11)
C (40)	0.5834 (4)	1.3843 (3)	0.7896 (4)	0.0651 (12)
C (41)	0.5489 (4)	1.3304 (4)	0.8724 (3)	0.0636 (11)
C (42)	0.5089 (4)	1.2092 (3)	0.8623 (3)	0.0555 (10)
N (1)	0.2721 (3)	0.4308 (2)	0.6868 (2)	0.0523 (8)
F (1)	0.2744 (2)	0.07569 (18)	0.10934 (17)	0.0716 (7)
F (2)	0.2772 (3)	-0.0772 (2)	-0.04808 (19)	0.0852 (8)
F (3)	0.2079 (3)	-0.3104 (2)	-0.0355 (2)	0.0920 (9)
F (4)	0.1379 (2)	-0.38862 (19)	0.1417 (2)	0.0870 (8)
F (5)	0.1341 (3)	-0.1341 (3)	0.3020 (2)	0.0859 (8)
F (6)	-0.0384 (2)	0.05975 (18)	1.13653 (18)	0.0765 (7)
F (7)	-0.1354 (3)	-0.0154 (2)	1.2995 (2)	0.0965 (9)
F (8)	-0.1232 (2)	0.1381 (2)	1.46826 (19)	0.0838 (8)
F (9)	-0.0120 (2)	0.3724 (2)	1.47124 (18)	0.0773 (7)
F (10)	0.0822 (2)	0.45145 (18)	1.30641 (19)	0.0821 (8)
F (11)	0.4762 (2)	1.1593 (2)	0.94645 (18)	0.0824 (8)
F (12)	0.5499 (3)	1.3930 (2)	0.9629 (2)	0.0982 (9)
F (13)	0.6216 (3)	1.5021 (2)	0.7982 (2)	0.0995 (9)
F (14)	0.6190 (3)	1.3722 (2)	0.6182 (2)	0.0961 (9)
F (15)	0.5408 (3)	1.1379 (2)	0.5972 (2)	0.0914 (9)
H (2)	0.1247	0.2153	0.6155	0.061
H (3)	0.1282	0.0872	0.4764	0.060
H (5)	0.4044	0.3358	0.4022	0.079
H (6)	0.4099	0.4623	0.5465	0.074
H (7)	0.3162	0.1525	0.2844	0.070
H (8)	0.1529	-0.0287	0.3499	0.071
H (16)	0.2937	0.2510	0.7733	0.060
H (17)	0.2224	0.1777	0.9171	0.066
H (19)	0.0984	0.4424	0.9651	0.066
H (20)	0.1586	0.5092	0.8155	0.061
H (21)	0.1051	0.1762	1.0542	0.069
H (22)	0.0866	0.3866	1.1222	0.069
H (30)	0.2272	0.5507	0.5385	0.064
H (31)	0.2977	0.7511	0.5376	0.067
H (33)	0.4734	0.8025	0.8346	0.069
H (34)	0.4140	0.6008	0.8324	0.067
H (35)	0.4244	0.9518	0.6193	0.071
H (36)	0.4630	0.9827	0.8326	0.067

## Bond length [Å]

C (1) -C (6)	1.383 (5)	C (15) -C (16)	1.376 (5)	C (29) -C (30)	1.370 (5)
C (1) -C (2)	1.395 (5)	C (15) -C (20)	1.390 (5)	C (29) -C (34)	1.389 (5)
C (1) -N (1)	1.413 (4)	C (15) -N (1)	1.427 (4)	C (29) -N (1)	1.437 (4)
C (2) -C (3)	1.380 (5)	C (16) -C (17)	1.388 (5)	C (30) -C (31)	1.388 (5)
C (2) -H (2)	0.9300	C (16) -H (16)	0.9300	C (30) -H (30)	0.9300
C (3) -C (4)	1.381 (5)	C (17) -C (18)	1.386 (5)	C (31) -C (32)	1.379 (5)
C (3) -H (3)	0.9300	C (17) -H (17)	0.9300	C (31) -H (31)	0.9300
C (4) -C (5)	1.384 (5)	C (18) -C (19)	1.386 (5)	C (32) -C (33)	1.387 (5)
C (4) -C (7)	1.473 (5)	C (18) -C (21)	1.468 (5)	C (32) -C (35)	1.481 (5)
C (5) -C (6)	1.384 (5)	C (19) -C (20)	1.385 (5)	C (33) -C (34)	1.393 (5)
C (5) -H (5)	0.9300	C (19) -H (19)	0.9300	C (33) -H (33)	0.9300
C (6) -H (6)	0.9300	C (20) -H (20)	0.9300	C (34) -H (34)	0.9300
C (7) -C (8)	1.321 (5)	C (21) -C (22)	1.324 (5)	C (35) -C (36)	1.313 (5)
C (7) -H (7)	0.9300	C (21) -H (21)	0.9300	C (35) -H (35)	0.9300
C (8) -C (9)	1.459 (5)	C (22) -C (23)	1.467 (5)	C (36) -C (37)	1.476 (5)
C (8) -H (8)	0.9300	C (22) -H (22)	0.9300	C (36) -H (36)	0.9300
C (9) -C (10)	1.383 (5)	C (23) -C (24)	1.386 (5)	C (37) -C (42)	1.384 (5)
C (9) -C (14)	1.388 (5)	C (23) -C (28)	1.394 (5)	C (37) -C (38)	1.385 (5)
C (10) -F (1)	1.359 (4)	C (24) -F (6)	1.350 (4)	C (38) -F (15)	1.347 (4)
C (10) -C (11)	1.367 (5)	C (24) -C (25)	1.375 (5)	C (38) -C (39)	1.380 (5)
C (11) -F (2)	1.344 (4)	C (25) -F (7)	1.344 (4)	C (39) -F (14)	1.340 (4)
C (11) -C (12)	1.367 (5)	C (25) -C (26)	1.362 (5)	C (39) -C (40)	1.363 (6)
C (12) -F (3)	1.344 (4)	C (26) -F (8)	1.347 (4)	C (40) -F (13)	1.342 (4)
C (12) -C (13)	1.367 (6)	C (26) -C (27)	1.368 (5)	C (40) -C (41)	1.359 (6)
C (13) -F (4)	1.350 (4)	C (27) -F (9)	1.341 (4)	C (41) -F (12)	1.340 (4)
C (13) -C (14)	1.363 (5)	C (27) -C (28)	1.360 (5)	C (41) -C (42)	1.381 (5)
C (14) -F (5)	1.351 (4)	C (28) -F (10)	1.345 (4)	C (42) -F (11)	1.347 (4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+1,-y+2,-z+1

## Bond angles [°]

C (6) -C (1) -C (2)	118.0 (3)	C (16) -C (15) -N (1)	121.6 (3)	C (34) -C (29) -N (1)	119.1 (3)
C (6) -C (1) -N (1)	121.0 (3)	C (20) -C (15) -N (1)	120.0 (3)	C (29) -C (30) -C (31)	120.1 (4)
C (2) -C (1) -N (1)	121.0 (3)	C (15) -C (16) -C (17)	120.8 (3)	C (29) -C (30) -H (30)	119.9
C (3) -C (2) -C (1)	120.2 (3)	C (15) -C (16) -H (16)	119.6	C (31) -C (30) -H (30)	119.9
C (3) -C (2) -H (2)	119.9	C (17) -C (16) -H (16)	119.6	C (32) -C (31) -C (30)	121.5 (4)
C (1) -C (2) -H (2)	119.9	C (18) -C (17) -C (16)	121.3 (4)	C (32) -C (31) -H (31)	119.3
C (2) -C (3) -C (4)	122.2 (3)	C (18) -C (17) -H (17)	119.4	C (30) -C (31) -H (31)	119.3
C (2) -C (3) -H (3)	118.9	C (16) -C (17) -H (17)	119.4	C (31) -C (32) -C (33)	118.0 (3)
C (4) -C (3) -H (3)	118.9	C (17) -C (18) -C (19)	117.6 (3)	C (31) -C (32) -C (35)	119.6 (3)
C (3) -C (4) -C (5)	117.1 (3)	C (17) -C (18) -C (21)	119.5 (3)	C (33) -C (32) -C (35)	122.4 (3)
C (3) -C (4) -C (7)	123.2 (3)	C (19) -C (18) -C (21)	122.8 (3)	C (32) -C (33) -C (34)	121.0 (4)
C (5) -C (4) -C (7)	119.6 (4)	C (20) -C (19) -C (18)	121.3 (3)	C (32) -C (33) -H (33)	119.5
C (6) -C (5) -C (4)	121.7 (4)	C (20) -C (19) -H (19)	119.3	C (34) -C (33) -H (33)	119.5
C (6) -C (5) -H (5)	119.2	C (18) -C (19) -H (19)	119.3	C (29) -C (34) -C (33)	119.8 (4)
C (4) -C (5) -H (5)	119.2	C (19) -C (20) -C (15)	120.5 (3)	C (29) -C (34) -H (34)	120.1
C (1) -C (6) -C (5)	120.8 (4)	C (19) -C (20) -H (20)	119.7	C (33) -C (34) -H (34)	120.1
C (1) -C (6) -H (6)	119.6	C (15) -C (20) -H (20)	119.7	C (36) -C (35) -C (32)	125.8 (4)
C (5) -C (6) -H (6)	119.6	C (22) -C (21) -C (18)	126.3 (4)	C (36) -C (35) -H (35)	117.1
C (8) -C (7) -C (4)	126.7 (4)	C (22) -C (21) -H (21)	116.9	C (32) -C (35) -H (35)	117.1
C (8) -C (7) -H (7)	116.6	C (18) -C (21) -H (21)	116.9	C (35) -C (36) -C (37)	128.2 (4)
C (4) -C (7) -H (7)	116.6	C (21) -C (22) -C (23)	128.0 (4)	C (35) -C (36) -H (36)	115.9
C (7) -C (8) -C (9)	127.2 (4)	C (21) -C (22) -H (22)	116.0	C (37) -C (36) -H (36)	115.9
C (7) -C (8) -H (8)	116.4	C (23) -C (22) -H (22)	116.0	C (42) -C (37) -C (38)	114.9 (3)
C (9) -C (8) -H (8)	116.4	C (24) -C (23) -C (28)	114.9 (3)	C (42) -C (37) -C (36)	119.7 (4)
C (10) -C (9) -C (14)	114.5 (3)	C (24) -C (23) -C (22)	124.5 (3)	C (38) -C (37) -C (36)	125.4 (4)
C (10) -C (9) -C (8)	125.4 (3)	C (28) -C (23) -C (22)	120.5 (3)	F (15) -C (38) -C (39)	116.5 (4)
C (14) -C (9) -C (8)	120.1 (3)	F (6) -C (24) -C (25)	116.7 (3)	F (15) -C (38) -C (37)	120.5 (3)
F (1) -C (10) -C (11)	116.2 (4)	F (6) -C (24) -C (23)	120.8 (3)	C (39) -C (38) -C (37)	122.8 (4)
F (1) -C (10) -C (9)	120.3 (3)	C (25) -C (24) -C (23)	122.5 (4)	F (14) -C (39) -C (40)	119.5 (4)
C (11) -C (10) -C (9)	123.4 (4)	F (7) -C (25) -C (26)	119.9 (4)	F (14) -C (39) -C (38)	120.7 (4)
F (2) -C (11) -C (12)	119.9 (4)	F (7) -C (25) -C (24)	120.2 (4)	C (40) -C (39) -C (38)	119.8 (4)
F (2) -C (11) -C (10)	120.5 (4)	C (26) -C (25) -C (24)	119.9 (4)	F (13) -C (40) -C (41)	120.3 (4)
C (12) -C (11) -C (10)	119.6 (4)	F (8) -C (26) -C (25)	120.0 (4)	F (13) -C (40) -C (39)	120.0 (4)
F (3) -C (12) -C (13)	120.4 (4)	F (8) -C (26) -C (27)	120.1 (4)	C (41) -C (40) -C (39)	119.7 (4)
F (3) -C (12) -C (11)	120.1 (4)	C (25) -C (26) -C (27)	119.8 (4)	F (12) -C (41) -C (40)	120.9 (4)
C (13) -C (12) -C (11)	119.4 (4)	F (9) -C (27) -C (28)	120.5 (4)	F (12) -C (41) -C (42)	119.4 (4)
F (4) -C (13) -C (14)	120.6 (4)	F (9) -C (27) -C (26)	120.0 (3)	C (40) -C (41) -C (42)	119.7 (4)
F (4) -C (13) -C (12)	119.7 (4)	C (28) -C (27) -C (26)	119.5 (4)	F (11) -C (42) -C (41)	117.7 (4)
C (14) -C (13) -C (12)	119.7 (4)	F (10) -C (28) -C (27)	118.4 (3)	F (11) -C (42) -C (37)	119.2 (3)
F (5) -C (14) -C (13)	117.5 (4)	F (10) -C (28) -C (23)	118.3 (3)	C (41) -C (42) -C (37)	123.1 (4)
F (5) -C (14) -C (9)	119.1 (3)	C (27) -C (28) -C (23)	123.3 (3)	C (1) -N (1) -C (15)	120.4 (3)
C (13) -C (14) -C (9)	123.4 (4)	C (30) -C (29) -C (34)	119.5 (3)	C (1) -N (1) -C (29)	120.0 (3)
C (16) -C (15) -C (20)	118.4 (3)	C (30) -C (29) -N (1)	121.3 (3)	C (15) -N (1) -C (29)	119.6 (3)

## Anisotropic displacement parameters

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hk a^* b^* U_{12}]$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C (1)	0.063 (3)	0.0287 (19)	0.045 (2)	-0.0016 (16)	0.0109 (19)	0.0135 (17)
C (2)	0.064 (3)	0.037 (2)	0.050 (2)	0.0027 (17)	0.0187 (19)	0.0118 (18)
C (3)	0.066 (3)	0.0307 (19)	0.048 (2)	-0.0019 (16)	0.012 (2)	0.0096 (18)
C (4)	0.062 (3)	0.034 (2)	0.053 (2)	-0.0055 (17)	0.013 (2)	0.0128 (18)
C (5)	0.074 (3)	0.049 (2)	0.066 (3)	-0.010 (2)	0.035 (2)	0.007 (2)
C (6)	0.071 (3)	0.037 (2)	0.067 (3)	-0.0073 (19)	0.030 (2)	0.0016 (19)
C (7)	0.066 (3)	0.049 (2)	0.058 (3)	-0.0070 (19)	0.016 (2)	0.018 (2)
C (8)	0.079 (3)	0.042 (2)	0.057 (3)	-0.0034 (19)	0.020 (2)	0.020 (2)
C (9)	0.060 (3)	0.039 (2)	0.046 (2)	-0.0034 (17)	0.0102 (19)	0.0188 (18)
C (10)	0.061 (3)	0.035 (2)	0.060 (3)	-0.0009 (18)	0.008 (2)	0.0187 (18)
C (11)	0.063 (3)	0.064 (3)	0.046 (2)	-0.004 (2)	0.012 (2)	0.023 (2)
C (12)	0.063 (3)	0.048 (3)	0.068 (3)	-0.019 (2)	0.005 (2)	0.021 (2)
C (13)	0.063 (3)	0.035 (2)	0.080 (3)	-0.006 (2)	0.009 (2)	0.0201 (19)
C (14)	0.066 (3)	0.043 (2)	0.060 (3)	0.002 (2)	0.012 (2)	0.017 (2)
C (15)	0.058 (2)	0.0282 (18)	0.042 (2)	-0.0004 (15)	0.0134 (18)	0.0075 (17)
C (16)	0.059 (3)	0.050 (2)	0.048 (2)	0.0026 (18)	0.0168 (19)	0.0238 (19)
C (17)	0.065 (3)	0.050 (2)	0.056 (2)	0.0095 (19)	0.015 (2)	0.025 (2)
C (18)	0.054 (2)	0.040 (2)	0.047 (2)	0.0034 (17)	0.0074 (19)	0.0121 (18)
C (19)	0.072 (3)	0.047 (2)	0.056 (2)	0.0044 (19)	0.030 (2)	0.025 (2)
C (20)	0.072 (3)	0.033 (2)	0.050 (2)	0.0033 (17)	0.018 (2)	0.0185 (18)
C (21)	0.066 (3)	0.049 (2)	0.060 (3)	0.014 (2)	0.013 (2)	0.018 (2)
C (22)	0.070 (3)	0.039 (2)	0.056 (2)	0.0054 (19)	0.018 (2)	0.0054 (19)
C (23)	0.058 (3)	0.041 (2)	0.051 (2)	0.0128 (18)	0.015 (2)	0.0091 (18)
C (24)	0.070 (3)	0.044 (2)	0.048 (2)	0.0005 (18)	0.013 (2)	0.015 (2)
C (25)	0.075 (3)	0.039 (2)	0.061 (3)	0.013 (2)	0.019 (2)	0.009 (2)
C (26)	0.073 (3)	0.057 (3)	0.051 (3)	0.016 (2)	0.022 (2)	0.022 (2)
C (27)	0.073 (3)	0.050 (2)	0.047 (2)	0.0006 (19)	0.014 (2)	0.021 (2)
C (28)	0.068 (3)	0.037 (2)	0.055 (3)	0.0046 (19)	0.014 (2)	0.0119 (19)
C (29)	0.058 (2)	0.0309 (19)	0.042 (2)	-0.0019 (16)	0.0153 (18)	0.0079 (17)
C (30)	0.067 (3)	0.040 (2)	0.044 (2)	-0.0042 (17)	0.0084 (19)	0.0116 (19)
C (31)	0.071 (3)	0.041 (2)	0.053 (2)	0.0076 (18)	0.013 (2)	0.016 (2)
C (32)	0.058 (2)	0.038 (2)	0.052 (2)	0.0030 (18)	0.016 (2)	0.0124 (18)
C (33)	0.068 (3)	0.042 (2)	0.048 (2)	-0.0061 (18)	0.004 (2)	0.0051 (19)
C (34)	0.075 (3)	0.043 (2)	0.046 (2)	0.0076 (18)	0.011 (2)	0.015 (2)
C (35)	0.071 (3)	0.045 (2)	0.056 (3)	0.005 (2)	0.014 (2)	0.015 (2)
C (36)	0.066 (3)	0.042 (2)	0.059 (3)	0.0075 (19)	0.017 (2)	0.0146 (19)
C (37)	0.053 (2)	0.038 (2)	0.061 (3)	0.0035 (19)	0.010 (2)	0.0130 (18)
C (38)	0.072 (3)	0.038 (2)	0.063 (3)	0.001 (2)	0.013 (2)	0.014 (2)
C (39)	0.070 (3)	0.051 (3)	0.071 (3)	0.017 (2)	0.017 (2)	0.013 (2)
C (40)	0.067 (3)	0.033 (2)	0.084 (3)	0.001 (2)	0.004 (2)	0.010 (2)
C (41)	0.064 (3)	0.052 (3)	0.065 (3)	-0.014 (2)	0.000 (2)	0.019 (2)
C (42)	0.061 (3)	0.051 (2)	0.052 (2)	0.004 (2)	0.009 (2)	0.017 (2)
N (1)	0.075 (2)	0.0310 (16)	0.0455 (18)	-0.0016 (13)	0.0211 (16)	0.0095 (15)
F (1)	0.107 (2)	0.0450 (13)	0.0632 (15)	0.0064 (11)	0.0198 (13)	0.0260 (13)
F (2)	0.113 (2)	0.0861 (18)	0.0585 (16)	0.0029 (13)	0.0271 (15)	0.0352 (16)
F (3)	0.118 (2)	0.0704 (17)	0.0853 (19)	-0.0278 (14)	0.0217 (16)	0.0383 (16)
F (4)	0.102 (2)	0.0383 (14)	0.115 (2)	-0.0046 (13)	0.0213 (17)	0.0210 (13)
F (5)	0.128 (2)	0.0497 (14)	0.0824 (18)	0.0125 (13)	0.0408 (17)	0.0236 (14)
F (6)	0.112 (2)	0.0434 (13)	0.0660 (16)	-0.0021 (11)	0.0337 (14)	0.0114 (13)
F (7)	0.146 (3)	0.0441 (15)	0.094 (2)	0.0181 (13)	0.0526 (18)	0.0108 (15)
F (8)	0.115 (2)	0.0754 (17)	0.0714 (17)	0.0253 (13)	0.0451 (16)	0.0308 (15)
F (9)	0.103 (2)	0.0660 (16)	0.0626 (16)	-0.0064 (12)	0.0265 (14)	0.0276 (14)
F (10)	0.117 (2)	0.0389 (13)	0.0814 (17)	0.0016 (11)	0.0361 (15)	0.0090 (13)
F (11)	0.115 (2)	0.0677 (16)	0.0617 (16)	0.0036 (13)	0.0263 (15)	0.0252 (15)
F (12)	0.131 (2)	0.0698 (18)	0.0812 (19)	-0.0216 (14)	0.0106 (17)	0.0306 (17)
F (13)	0.119 (2)	0.0404 (15)	0.125 (2)	0.0007 (14)	0.0081 (18)	0.0186 (14)
F (14)	0.127 (2)	0.0588 (16)	0.099 (2)	0.0290 (15)	0.0359 (18)	0.0163 (15)
F (15)	0.136 (2)	0.0570 (15)	0.0750 (18)	0.0033 (13)	0.0459 (17)	0.0161 (15)

## D. Préparation des cellules

### \* Principe général :

Certains composés synthétisés ont été incorporés dans des prototypes de cellules solaires (BHJ-SC et BL-SC) qui ont alors été caractérisées. Les cellules préparées contiennent des matériaux donneurs et accepteurs entre deux électrodes servant d'anode et de cathode. Pour créer une séparation entre les électrodes, les plaques de verre recouverte d'ITO (oxyde d'indium et d'étain) sont au préalable gravées. Du PEDOT-PSS est ensuite déposée à la tournette. Si des cellules bicouches sont réalisées, une couche de donneur est déposée en solution à la tournette (spin-coating). La couche d'accepteur est formée de C<sub>60</sub> et est déposée par sublimation sous vide. Si des cellules en réseaux interpénétrés sont effectuées, un mélange de donneur-accepteur est déposé par voie liquide à la tournette. Une couche d'aluminium est finalement évaporée sur ces couches actives par sublimation sous vide grâce à un masque spécifique.

Les étapes de nettoyage et les méthodes de préparation et de caractérisation des cellules sont ici détaillées.

### 1. La gravure

Les plaques sont tout d'abord gravées afin de dessiner les deux plots de contact et l'anode (Figure 1).

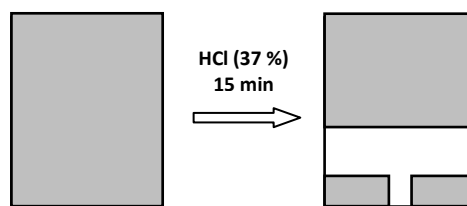


Figure 1 : Gravure d'une cellule.

Pour ce faire, à l'aide d'un multimètre, le côté conducteur de la plaque est préalablement repéré. Les cellules sont scotchées sur ce modèle ci-dessus sur les parties grisées en faisant attention aux bulles d'air. Les cellules ainsi protégées sont plongées dans un bain d'acide chlorhydrique à 37 % sous hotte pendant 15 minutes afin d'enlever l'ITO sur les parties non scotchées.

### 2. Les étapes de nettoyage

Ces étapes de nettoyage doivent être réalisées avec rigueur et soin. L'adhérence des matériaux déposés ensuite en dépend.

Après avoir rincé abondamment à l'eau du robinet les cellules, le scotch est retiré. Elles sont ensuite plongées dans différents contenants (Tableau 2).

Tableau 2 : Conditions des étapes de nettoyage des plaques d'ITO.

Ordre	Etapes	Temps	Conditions
1	Acétone	15 min	Ultrasons
2	H <sub>2</sub> O+Déconex (gouttes) ou produit vaisselle	15 min	
3	Ethanol	15 min	
4	Eau distillé	15 min	

Les plaques ainsi nettoyées sont séchées sous cloche à vide à environ 105°C pendant 10 minutes. Un jet d'azote peut éventuellement être effectué.

### 3. Le dépôt de PEDOT-PSS

L'ITO ainsi gravé et nettoyé est recouvert d'un polymère, le Baytron P qui est du PEDOT dopé avec du PSS dont la structure est détaillée dans le Schéma 1.

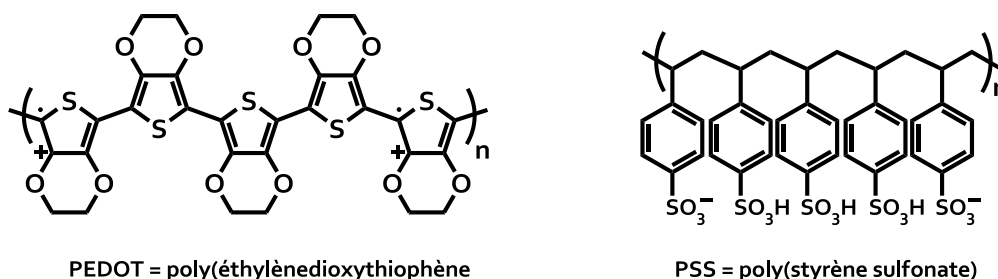


Schéma 1 : Structure du PEDOT-PSS (Baytron P).

Le PEDOT-PSS est un polymère conducteur utilisé comme couche d'injection de trous à travers l'interface couche/organique/ITO.<sup>255</sup> Le Baytron n'est pas en solution. Il est en suspension, c'est pourquoi son dépôt à la tournette (5000 tours par minute (RPM)) nécessite l'utilisation d'un filtre en cellulose hydrophile (0,45 µm) qui permet de limiter les phénomènes d'agrégation. Il a été montré de plus que le dépôt de PEDOT entre la couche active et l'ITO, permet un alignement des niveaux énergétiques de la couche active avec le niveau de vide du PEDOT.

Avant de placer les plaques sous la cloche à vide pendant 10 minutes à 135 °C, le surplus présent aux extrémités (haut et bas) de la plaque est nettoyé à l'aide d'un coton-tige imbibé d'eau distillée afin d'assurer de meilleurs contacts lors des mesures électriques.

### 4. Le dépôt de la couche active

La couche active peut être déposée soit par évaporation dans le cas des cellules bicouches soit par dépôt à la tournette (spin-coat) dans le cas des cellules en réseaux interpénétrés (Photo 1).

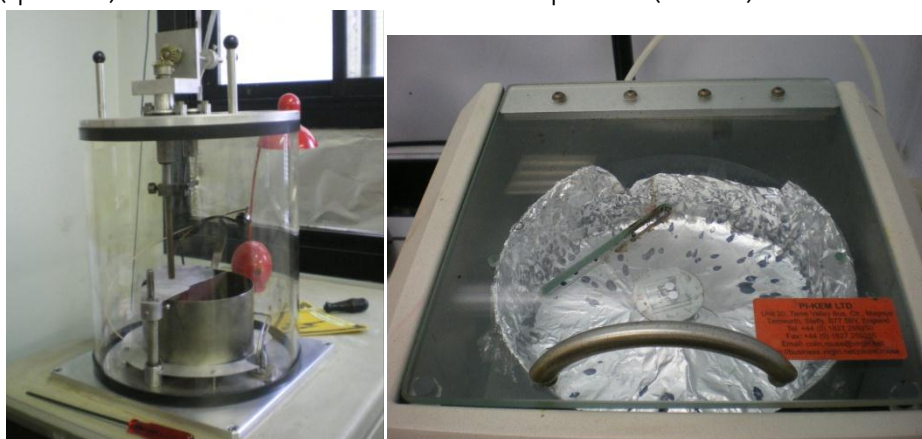


Photo 1 : Sublimateur (A gauche) et Spin-Coater (A droite).

<sup>255</sup> T. M. Brown, J. S. Kim, R. H. Friend, F. Cacialli, R. Daik, W. J. Feast, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 75, 1679-1681.

Dans le cas d'une réalisation de cellules solaires en réseaux interpénétrés la couche active composée du donneur et de l'accepteur (typiquement un dérivé soluble du fullerène, PC<sub>61</sub>BM ou PC<sub>71</sub>BM) est déposée en solution. Le solvant utilisé lors du dépôt ainsi que les ratio D/A peuvent jouer un rôle sur l'efficacité de la cellule.

## 5. L'électrode d'aluminium

L'électrode d'aluminium est évaporée sur les cellules en plaçant de du fil d'aluminium dans un creuset. Grâce à un masque adéquat, des surfaces d'action de 0,28-0,29 cm<sup>2</sup> pourront être ainsi matérialisées sur le substrat (Photo 2). Après cette sublimation, les cellules solaires sont stockées et caractérisées en boîte à gants sous atmosphère d'argon.



Photo 2 : Creuset pour le dépôt de l'aluminium (À gauche) ; Masque (Au centre) permettant d'évaporer l'aluminium sur les cellules (À droite).

## 6. Caractéristiques J-V

Les caractéristiques courant-tension (I-V) ont été réalisées en mesurant le courant généré par la cellule en fonction de la tension appliquée entre ses deux électrodes. Les caractéristiques sont enregistrées dans l'obscurité et sous illumination en utilisant un Keithley 236 et une interface d'acquisition programmée sous LabView. La puissance incidente est mesurée à l'emplacement de l'échantillon par un puissance-mètre « Melles Griot 13PEM001 ». La source de lumière est un simulateur solaire « AM1.5 Solar Constant 575 PV » (Steuernagel Lichttechnik GmbH KHS, équipé d'une lampe de 575 W aux halogénures métalliques). Le simulateur permet d'enregistrer les mesures pour une masse d'air de AM1.5 (norme ASTM E927). Un jeu de filtres (grilles métalliques) permet de varier l'éclairement de 1 mW/cm<sup>2</sup> à 100 mW/cm<sup>2</sup>.

Pour les mesures la cellule est placée au-dessus du faisceau du simulateur solaire. La cellule est connectée par deux fiches bananes, l'une sur l'ITO et l'autre sur l'aluminium (Photo 3). Le boîtier est ensuite relié à l'unité de Source et Mesure Keithley 236. Un ordinateur relié au Keithley236 permet l'acquisition et le traitement des données.

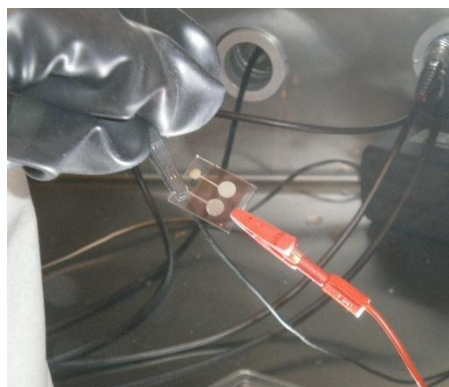


Photo 3 : Mesure des caractéristiques J-V d'une cellule solaire en réseaux interpénétrés

## 7. Mesure de l'efficacité quantique externe EQE

Le système de spectroscopie pour les mesures d'EQE comprend un monochromateur Acton Spectra Pro150, une source lumineuse (lampe Tungstène Halogène de 250 W-modèle TS-428-DC d'émission spectrale comprise entre 300 nm et 2,5  $\mu\text{m}$ ) alimentée par une source de courant stabilisée Kepco JQE25-10 et une sortie par une fibre optique (fibre multimode de 1000  $\mu\text{m}$ , connecteur SMA) pour récupérer le faisceau monochromatique, un amplificateur à détection synchrone (Perkin Elmer 7225) permettant de s'affranchir de l'effet de la lumière parasite. Une lame séparatrice permet de diviser le faisceau en deux parties. La première est dirigée vers une photodiode de référence (Hamamatsu S2281) et la seconde est utilisée pour irradier l'échantillon. Le faisceau d'excitation est modulé à l'aide d'un modulateur de lumière (Perkin Elmer 197E) à une fréquence de 210 Hz et illuminent les dispositifs du côté ITO. Le programme calcule et trace le spectre EQE correspondant en mesurant l'intensité lumineuse reçue par la diode de référence pour chaque longueur d'onde. Le programme tient compte de la réponse spectrale de la photodiode et des pertes dues à la lame séparatrice. Les mesures sont effectuées de 300 nm à 900 nm avec un pas de 2 nm. Le système est stabilisé pendant une seconde sous éclairage monochromatique avant de prendre la mesure du courant (échantillonnage de 16 lectures, avec une constante de temps de l'amplificateur de 100 ms).

## 8. Tableaux de mesures en ratio 1/2 des molécules 36 et 37

Dans les tableaux suivant sont rassemblés les résultats des séries de mesures ayant permis d'obtenir les rendements de conversion respectifs de 1,8 % avec la cible 36 (Tableau 3) et de 2,02 % avec la cible 37 (Tableau 4).

Tableau 3 : Valeurs des paramètres électriques obtenus lors de la réalisation des cellules solaires en réseaux interpénétrés de la cible 36 en ratio 1/2 (D/A).

Cellules en ratio 1/2 : 36(5 mg)/PC <sub>61</sub> BM(10 mg) dans le chloroforme à différentes vitesses							
Nom	Conditions	P <sub>i</sub> (mW/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	Rdt (%)	
1a1	800 RPM	94.72	0.753	2.92	0.269	0.625	
1b1	800 RPM	96.64	0.736	2.52	0.259	0.496	
2a1	800 RPM	96.64	0.834	3.89	0.317	1.07	
2b1	800 RPM	96.64	0.822	3.72	0.315	0.998	
2b12	800 RPM	42.24	0.787	2.06	0.31	1.19	
2b14	800 RPM	2.18	0.738	0.125	0.39	1.66	Faible P <sub>i</sub> = 2.18 mW/cm <sup>2</sup>
3a1	800 RPM	90.4	0.847	3.76	0.333	1.17	Meilleur résultat à 800 RPM
3b1	800 RPM	89.6	0.822	3.74	0.328	1.12	
3b12	800 RPM	94.72	0.805	4.17	0.328	1.16	
4a1	2000 RPM	94.72	0.865	4.08	0.348	1.3	
4a11	2000 RPM	88.06	0.806	4.22	0.36	1.39	
4a12	2000 RPM	40.45	0.78	1.83	0.357	1.26	
4a13	2000 RPM	23.04	0.795	0.983	0.333	1.13	
4a14	2000 RPM	14.98	0.79	0.657	0.356	1.23	
4a15	2000 RPM	6.78	0.772	0.292	0.382	1.27	
4a16	2000 RPM	54.4	0.78	2.29	0.321	1.06	
4b1	2000 RPM	54.4	0.764	3.59	0.317	1.6	meilleur résultat à 2000 RPM
4b11	2000 RPM	93.44	0.748	3.53	0.315	0.889	
5a1	9999 RPM	96.64	0.848	5.3	0.388	1.8	Meilleur résultat global à 9999 RPM



5a1	9999 RPM	96.64	0.821	5.42	0.386	1.78	
5bIPCE	9999 RPM	93.95	0.798	4.75	0.362	1.46	
5bl1	9999 RPM	96.64	0.789	4.56	0.389	1.45	
7a1	9999 RPM	96.64	0.816	4.73	0.391	1.56	
7bl	9999 RPM	96.64	0.814	5.19	0.368	1.61	
6a1	5000RPM	93.95	0.876	4.23	0.347	1.37	
6bl	5000RPM	93.95	0.853	4.69	0.367	1.56	meilleur résultat à 5000 RPM
8a1	5000RPM	96.64	0.748	4.81	0.39	1.45	
8bl	5000RPM	96.64	0.744	4.09	0.345	1.09	

Tableau 4 : Valeurs des paramètres électriques obtenus lors de la réalisation des cellules solaires en réseaux interpénétrés de la cible 37 en ratio 1/2 (D/A).

Cellules en ratio 1/2 : 37(2.5 mg)/PC <sub>61</sub> BM(5 mg) dans le chloroforme à différentes vitesses							
Nom	Conditions	P <sub>i</sub> (mW/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	Rdt (%)	
1a1	9999 RPM	94.72	0.929	4.74	0.312	1.45	
1bl	9999 RPM	94.72	0.913	4.76	0.311	1.43	
6a1	9999 RPM	94.72	1.07	5.83	0.307	2.02	Meilleur résultat global à 9999 RPM
6a11	9999 RPM	94.72	1.02	6.08	0.307	2.01	
6a12	9999 RPM	94.72	0.996	5.88	0.31	1.92	
6bl	9999 RPM	94.72	1.025	5.5	0.311	1.85	
6bl1	9999 RPM	94.72	1.01	5.83	0.31	1.93	
6bl2	9999 RPM	98.3	0.989	5.64	0.28	1.59	
2a1	7500 RPM	94.72	0.873	4.85	0.3	1.33	
2a11	7500 RPM	94.72	0.811	4.76	0.3	1.22	
2bl	7500 RPM	94.72	0.793	4.44	0.3	1.12	
3a1	7500 RPM	94.72	0.847	4.07	0.315	1.15	
3bl	7500 RPM	94.72	0.857	1.73	0.256	0.4	
3bl1	7500 RPM	94.72	0.835	4.28	0.31	1.17	
8a1	7500 RPM	98.3	1	5.95	0.311	1.88	Meilleur résultat à 7500 RPM
8a11	7500 RPM	98.3	0.971	5.7	0.313	1.76	
8bl	7500 RPM	98.3	0.959	4.96	0.308	1.49	
8bl1	7500 RPM	98.3	0.937	5.15	0.308	1.51	
4a1	5000 RPM	94.72	0.163	8.04	0.229	0.32	
4bl	5000 RPM	94.72	0.954	4.65	0.322	1.51	
5a1	5000 RPM	94.72	1.04	5.09	0.314	1.75	
5a11	5000 RPM	94.72	1.022	5.19	0.316	1.77	Meilleur résultat à 5000 RPM
5a12	5000 RPM	94.72	0.99	4.71	0.315	1.55	
5bl	5000 RPM	94.72	0.885	6.11	0.305	1.74	
7a1	800 RPM	98.3	0.981	5.48	0.313	1.71	Meilleur résultat à 800 RPM
7bl	800 RPM	98.3	0.97	3.74	0.312	1.15	
7bl1	800 RPM	98.3	0.931	3.4	0.298	0.96	

## E. Annexe de spectroscopie de fluorescence

Dans le Tableau 5 sont rassemblées, les valeurs des rendements quantiques pour les cibles dissymétriques en fonction de la longueur d'onde d'excitation dans le toluène, le cyclohexane, le dioxane et le dichlorométhane.

Tableau 5 : Rendements quantiques pour les cibles dissymétriques **36** et **37** en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour chaque solvant, Vers 400 nm-Référence = pérylène dans le cyclohexane ; Vers 500 nm- Référence= Rhodamine dans l'éthanol.

36-Toluène		36-CyHex		36-CCl <sub>4</sub>		36-Dioxane		36-DCM	
$\lambda_{em}(nm)$	$\Phi$ (%)	$\lambda_{em}(nm)$	$\Phi$ (%)	$\lambda_{em}(nm)$	$\Phi$ (%)	$\lambda_{em}(nm)$	$\Phi$ (%)	$\lambda_{em}(nm)$	$\Phi$ (%)
-	-	-	-	-	-	350	5.7	-	-
-	-	380	16.8	-	-	380	1.1	-	-
390	1.33	390	17.4	388	17.4	-	-	-	-
395	1.65	400	21.5	400	17.4	400	1.8	-	-
405	6.1	405	15.3	405	25.4	-	-	-	-
410	7.5	410	23.1	-	-	410	1.3	410	1.1
-	-	415	31	415	21.8	-	-	-	-
-	-	420	33.6	-	-	420	0.7	-	-
-	-	430	22	430	24.7	-	-	-	-
-	-	480	42	-	-	-	-	-	-
490	14.5	490	35	490	26.9	490	2.6	-	-
500	14.9	500	33.5	500	28.6	500	2.5	-	-
505	15.2	510	34	-	-	-	-	-	-
515	16.3			-	-	-	-	-	-
520	17.3			-	-	-	-	-	-

37-Toluène		37-CyHex		37-CCl <sub>4</sub>		37-Dioxane		37-DCM	
$\lambda_{em}(nm)$	$\Phi$ (%)	$\lambda_{em}(nm)$	$\Phi$ (%)	$\lambda_{em}(nm)$	$\Phi$ (%)	$\lambda_{em}(nm)$	$\Phi$ (%)	$\lambda_{em}(nm)$	$\Phi$ (%)
						350	0.15		
		380	12.5			380	1.5		
390	1.7	390	12.4	388	16.2				
395	1.9								
				400	15.8				
405	7.5	400	14.9	405	23.2	400	1.7	520	0.08
410	9.4	410	15.2	415	20.5	410	1.1		
		420	20.5			420	0.6		
		430	13.7	430	21.5				
		480	35.7					480	0.08
		490	29	490	6.2	490	3.7	490	0.08
505	21.9	500	26.6	500	18.1	500	3.6		
515	23.6	510	25.5	510	19				
520	25.1								

## F. Annexe géométrique

Dans le sont rassemblées les valeurs des longueurs de liaisons des bras accepteurs des cibles dissymétriques (un bras accepteur pour **36** et deux pour le composé **37**).

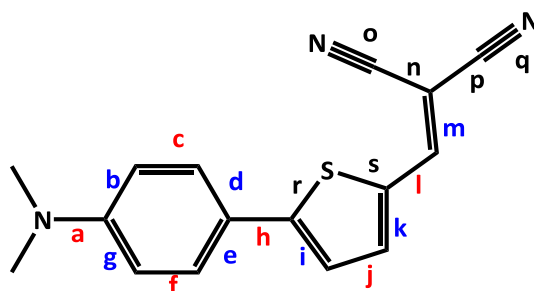


Tableau 6 : Longueurs de liaison (en Å) (indexées de a à s) des bras accepteurs des molécules **36** et **37** (Chapitre 3 – Partie B) ; liaisons les plus courtes en rouge et les plus longues en bleu

Liaison	36		37
	Bras LUMO	Autre bras	bras
a	1.41928	1.42325	1.41733
b	1.41033	1.40856	1.41068
c	1.38951	1.39038	1.38951
d	1.41328	1.41256	1.41317
e	1.41480	1.41432	1.41482
f	1.38903	1.38997	1.38889
g	1.41087	1.40987	1.41169
h	1.45397	1.45978	1.45598
i	1.38630	1.38343	1.38472
j	1.41068	1.41385	1.41278
k	1.39043	1.38776	1.38839
l	1.42053	1.42479	1.42344
m	1.37800	1.37002	1.37084
n	1.42663	1.42582	1.42534
o	1.17579	1.17552	1.17568
p	1.42948	1.38788	1.38827
q	1.17546	1.19261	1.19251
r	1.85513	1.81673	1.81784
s	1.82299	1.82209	1.82258

Dans le Tableau 7 sont rassemblées pour les premiers états excités (facteur d'oscillateur  $f > 0,1$ ), les transitions qui participent aux bandes d'absorption les plus intenses. Pour les trois cibles, les transitions HOMO→LUMO participent majoritairement (respectivement à 71 %, 54 % et 66 % pour **A**, **22** et **28**) à la bande de plus faible énergie.

Tableau 7 : Transitions participant aux maxima d'absorption des trois cibles **A**, **22**, **28** (chapitre 3-Partie A) par simulation TD-DFT, Gaussian 03 ;  $f$  = facteur d'oscillateur.

Composés	Etats excités	Energie (eV)	f	Transitions mises en jeu
<b>A</b>	1	2,98	1,56	HOMO→LUMO (71 %) HOMO-2→LUMO+2 (7 %)
	2	2,98	1,56	HOMO→LUMO+1 (71 %) HOMO-1→LUMO+2 (7 %)
	5	3,95	0,29	HOMO→LUMO (16 %) HOMO-2→LUMO+2 (17 %) HOMO-1→LUMO (21 %) HOMO-2→LUMO+1 (21 %)
	6	3,95	0,29	HOMO→LUMO+1 (16 %) HOMO-1→LUMO+2 (17 %) HOMO-2→LUMO (21 %) HOMO-1→LUMO+1 (21 %)
<b>22</b>	1	2,74	2,47	HOMO→LUMO (54 %) HOMO-2→LUMO+2 (13 %)
	2	2,74	2,47	HOMO→LUMO+1 (54 %) HOMO-1→LUMO+2 (13 %)
	4	3,54	0,29	HOMO→LUMO+1 (33 %) HOMO-2→LUMO+2 (16 %) HOMO-1→LUMO (13 %) HOMO-2→LUMO+1 (13 %)
	5	3,54	0,29	HOMO→LUMO (33 %) HOMO-1→LUMO+2 (16 %) HOMO-1→LUMO+1 (13 %) HOMO-2→LUMO (13 %)
<b>28</b>	1	2,73	2,47	HOMO→LUMO (66 %) HOMO-1→LUMO+2 (9 %)
	2	2,73	2,47	HOMO→LUMO+1 (54 %) HOMO-2→LUMO+2 (13 %)
	5	3,63	0,29	HOMO→LUMO (22 %) HOMO-1→LUMO+2 (17 %) HOMO-1→LUMO+1 (11 %) HOMO-2→LUMO (11 %)
	6	3,63	0,29	HOMO→LUMO+1 (22 %) HOMO-2→LUMO+2 (17 %) HOMO-2→LUMO+1 (11 %) HOMO-1→LUMO (11 %)