



Synthèse et caractérisation de systèmes conjugués dérivés de l'indéno[1,2-b]thiophène pour l'électronique organique

Laurent Pouchain

► To cite this version:

Laurent Pouchain. Synthèse et caractérisation de systèmes conjugués dérivés de l'indéno[1,2-b]thiophène pour l'électronique organique. Chimie. Université d'Angers, 2010. Français. NNT : . tel-00583380

HAL Id: tel-00583380

<https://theses.hal.science/tel-00583380>

Submitted on 5 Apr 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.

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE SYSTEMES CONJUGUES DERIVES DE L'INDENO[1,2-*b*]THIOPHENE POUR L'ELECTRONIQUE ORGANIQUE

Thèse de Doctorat
Spécialité : Chimie Organique

Ecole Doctorale 3MPL

Présentée et soutenue publiquement
le 2 juillet 2010
à Angers
par **Laurent POUCHAIN**

Devant le jury ci-dessous :

J. RAULT-BERTHELOT	Directeur de recherche CNRS	Université de Rennes I	Rapporteur
Y. FORT	Professeur	Université Henri Poincaré de Nancy I	Rapporteur
R. DEMADRILLE	Ingénieur-Chercheur CEA	Université Joseph Fourier de Grenoble I	Examineur
F. LE DERF	Maître de conférences	Université d'Angers	Examineur
J. RONCALI	Directeur de recherche CNRS	Université d'Angers	Examineur
P. BLANCHARD	Directeur de recherche CNRS	Université d'Angers	Directeur de thèse

Remerciements

Tout d'abord je remercie le Docteur Patrick Batail, Directeur de Recherche au CNRS, de m'avoir accueilli dans son laboratoire, l'Institut des Sciences et Technologies Moléculaires d'Angers (MOLTECH ANJOU).

Je remercie de même le Docteur Jean Roncali, Directeur de Recherche au CNRS, du groupe Systèmes Conjugués Linéaires pour m'avoir accueilli dans son équipe et pour les discussions scientifiques autour de mon sujet ainsi que d'avoir participé à mon jury de thèse.

Je remercie vivement le Docteur Joëlle Rault-Berthelot, Directrice de Recherche au CNRS, et le Professeur Yves Fort, Professeur de l'Université de Nancy I, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit et également Renaud Demadrille, Ingénieur-Chercheur au CEA, et Franck Le Derf, Maître de Conférences à l'Université d'Angers pour leur participation au jury.

Je tiens tout particulièrement à manifester ma profonde reconnaissance au Docteur Philippe Blanchard, Directeur de Recherche au CNRS, de m'avoir proposé ce sujet de thèse et de m'avoir encadré tout au long de ces années, d'avoir su faire preuve de pédagogie et de compréhension.

Je remercie aussi pour avoir contribué à ce travail : Olivier Alévêque pour la partie OFET ; Antonio Cravino pour la partie photovoltaïque ; Magali Allain pour la résolution des structures cristallines et Nicolas Mercier pour l'analyse RX sur film ; Jean-Claude Soutif de l'Université du Maine, Marie Lagrée, Jacques Delaunay et Benjamin Siegler pour les analyses MALDI-TOF et RMN ; Romain Mallet pour l'étude AFM ; Sagrario Pascual et Dao Le pour leur aide lors des études par chromatographie par exclusion stérique à l'Université du Maine.

Je n'oublie pas non plus Agathe Oger, Charles-Henri Le Régent et Aurore Jabiole pour leur participation au projet.

Un grand merci aux enseignants pour leurs conseils, leur aide et leur disponibilité et tout particulièrement à Valérie Bonnin avec qui cela a toujours été un plaisir d'encadrer une séance de travaux pratiques, et qui ainsi ont pu faire en sorte que mes vacances et bien sur plus particulièrement mon poste d'ATER aient pu se passer sans accros sur le plan de l'enseignement.

Remerciements

Je remercie aussi bien sûr tout le personnel permanent du laboratoire MOLTECH Anjou qui a contribué, chacun à sa manière, à la bonne entente présente en ces locaux (vives les soirées jeux de Christelle !).

Enfin, je pense très fort à ceux qui sont partis, il me semble, il y a une éternité, Jean-Yves et sa bonne humeur communicative, Noémie qui m'a fait découvrir le laboratoire K108, Nicolas avec son groupe Tsunami et Quentin pour m'avoir supporté dans son bureau pendant deux ans.

Un grand merci aussi à mes collègues de promo, qui ont su finir plus dans les temps que moi mais ont été particulièrement coupables de la bonne ambiance lors de ces trois années et neuf mois, François pour nos soirées au Welsh, Anne-Lise pour son sourire dans le bus le matin, David pour les discussions à propos de HIMYM et autres, et bien sûr Matthieu sans qui le début de thèse n'aurait pas été pareil.

Je remercie aussi, en leur souhaitant bon courage car ça arrive très bientôt, Charlotte et son « peps », Emilie pour sa gentillesse, Deni pour ses délires et Cyprien, Herr Wunderbar, dont le surnom parle de lui-même.

C'est pour plus tard, mais je pense aussi à Marie, qui a bien grandi depuis notre première rencontre, Nicolas, bon compagnon de voyage en Roumanie et Canada, Ali who kept my english up to date, Théo le danseur qui met du soleil où il passe, Sébastien et sa nonchalance tranquille, Thomas le cinéphile, même si le temps a manqué pour se faire des toiles, et enfin Antoine, rôleur professionnel qui a su montrer que la relève était là.

Merci à tous les gens formidables qui sont passés de façon plus ou moins rapide au laboratoire, Aurélie, Diana, Dora, Guillaume (qui a signé pour trois ans maintenant), Paul, Sandrine, Savitha et évidemment Flavia, qui ont permis que l'on n'y s'ennuie jamais, ni en dehors d'ailleurs.

Merci aussi à tous mes collègues et amis de Rennes, avec une pensée spéciale pour Irène, toujours là, et Yann (coloc' un jour...).

Enfin, merci à toute ma famille, et particulièrement à ma sœur et mes parents qui sont en grande partie responsables de la personne que je suis devenu et de ce que j'ai accompli.

INTRODUCTION.....	1
 CHAPITRE 1 INTRODUCTION AUX SYSTEMES CONJUGUES POUR L'ELECTRONIQUE ORGANIQUE	7
1.1 Propriétés électroniques des systèmes conjugués à l'état neutre	11
1.2 Exemples de contrôle du gap E_g par ingénierie moléculaire	13
1.3 Contrôle du gap E_g par rigidification de systèmes conjugués.....	19
1.3.1 Auto-rigidification de systèmes conjugués dérivés de l'EDOT	19
1.3.2 Rigidification par pontage covalent de systèmes conjugués.....	21
1.4 Dérivés du fluorène et du cyclopentadithiophène pour l'électronique organique.....	26
1.4.1 Principe de fonctionnement des OLEDs, OFETS et cellules photovoltaïques.....	26
1.4.2 Dérivés du fluorène pour l'électronique organique	31
1.4.3 Dérivés du cyclopenta[2,1-b:3',4'-b']dithiophène pour l'électronique organique	35
1.5 Dérivés de l'indéno[1,2-b]thiophène.....	39
 CHAPITRE 2 SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION D'OLIGOTHIOPHÈNES FONCTIONNALISÉS PAR DES UNITÉS INDÉNO[1,2-B]THIOPHÈNE TERMINALES	43
2.1 Introduction.....	45
2.2 Synthèse	47
2.2.1 4H-indéno[1,2-b]thiophène.....	47
2.2.2 Fonctionnalisation du 2,2'-bithiophène	49
2.2.3 5,5'-Di(4H-indéno[1,2-b]thiophén-2-yl)-2,2'-bithiophène IT-4T.....	50
2.2.4 5,5'-bis(4,4-dioctyl-4H-indéno[1,2-b]thiophén-2-yl)-2,2'-bithiophène OIT-4T.....	54
2.2.5 5,5'-bis(4,4-di-p-tolyl-4H-indéno[1,2-b]thiophén-2-yl)-2,2'-bithiophène TIT-4T	57
2.3 Caractérisation des molécules en solution	58
2.3.1 Propriétés électrochimiques	58
2.3.2 Propriétés optiques	61
2.3.3 Calculs théoriques	63
2.4 Caractérisation de l'état solide	65
2.4.1 Analyse thermique	65
2.4.2 Caractérisation optique des films.....	67
2.4.3 Caractérisation par diffraction des rayons X	71
2.4.4 Elaboration d'OFET et mesure de mobilité	73
2.5 Conclusion	75
 CHAPITRE 3 SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE DÉRIVÉS STILBÉNIQUES À BASE DE FLUORÈNE ET INDÉNO[1,2-B]THIOPHÈNE	77
3.1 Introduction.....	79
3.2 Synthèse	79
3.3 Caractérisation des molécules en solution	84
3.3.1 Propriétés électrochimiques	84
3.3.2 Propriétés optiques	86
3.4 Caractérisation de l'état solide	87
3.4.1 Analyse thermique	87
3.4.2 Caractérisation optique des films.....	89
3.4.3 Caractérisation par diffraction des rayons X	92
3.4.4 Stabilité photochimique	96
3.4.5 Elaboration d'OFET et mesure de mobilité	99
3.4.6 Analyse des surfaces par microscopie à force atomique (AFM).....	101
3.5 Conclusion	102

CHAPITRE 4 POLYMERES CONJUGUES DERIVES DE L'INDENO[1,2-B]THIOPHENE	103
4.1 Introduction.....	105
4.2 Homopolymères	107
4.2.1 Méthode oxydative	108
4.2.2 Couplage de Yamamoto	109
4.2.3 Couplage de Stille	110
4.2.4 Couplage de Suzuki.....	110
4.2.5 Caractérisation des homopolymères.....	112
4.2.5.1 Propriétés optiques	112
4.2.5.2 Caractérisation électrochimique de POIT-ST et POIT-SU	115
4.2.6 Caractérisation à l'état solide	117
4.3 Copolymères alternés à base d'unités indéno[1,2-b]thiophène et 2,1,3-benzothiadiazole.....	118
4.3.1 Synthèse	118
4.3.1.1 Copolymères alternés substitués par des chaînes linéaires	119
4.3.1.2 Copolymères alternés substitués par des chaînes ramifiées	120
4.3.1.3 Synthèse du DEHITBT.....	121
4.3.2 Caractérisation	122
4.3.2.1 Voltampérométrie cyclique	122
4.3.2.2 Propriétés optiques	124
4.3.3 Analyses thermiques	126
4.3.4 Propriétés électrochimique et électronique à l'état solide	127
4.3.5 Evaluation préliminaire des performances de dispositifs électroniques.....	131
4.4 Conclusion	134
 CONCLUSION.....	 137
 PARTIE EXPERIMENTALE	 141
5.1 Conditions générales.....	141
5.2 Dispositifs Photovoltaïques et Transistors	142
5.2.1 Cellules photovoltaïques organiques à réseaux interpénétrés	142
5.2.2 Transistors à effet de champ organique (OFET)	144
5.3 Les abréviations utilisées	144
5.4 Purification et séchage des solvants.....	145
5.5 Synthèse	145
5.6 Analyses RMN 2D.....	170
5.7 Cristallographie.....	172

Introduction

Les propriétés électroniques spécifiques des systèmes conjugués, oligomères et polymères, sont à l'origine de l'essor actuel de l'électronique organique. Cette thématique vise à développer des composants électroniques organiques tels que des diodes électroluminescentes (OLED) pour l'affichage ou l'éclairage, des transistors à effet de champ (OFET) pour la réalisation de dispositifs électroniques tels que des puces radiofréquences ou des capteurs, et des cellules photovoltaïques pour la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique.

L'intérêt de cette nouvelle génération de composants repose sur l'utilisation de matériaux organiques permettant la mise en forme de dispositifs légers, flexibles, de grandes surfaces et potentiellement à bas prix de revient.

Bien que ce domaine fût peu en vogue à l'époque, les chercheurs se sont très tôt intéressés aux propriétés électroniques des matériaux organiques. Les premiers travaux sur l'électroluminescence organique ne datent pas d'hier puisque dès 1963 et 1965, Pope puis Helfrich ont mis en évidence ce phénomène sur des monocristaux d'anthracène,¹ avant que Tang et van Slyke ne décrivent en 1987 la première OLED constituée d'une couche de triarylamine et d'une couche de tris(8-hydroxyquinoline)aluminium (Alq₃) prises en sandwich entre deux électrodes.² Cependant, le réel démarrage de l'électronique organique est généralement associé à la découverte, en 1990 par le groupe de Friend à Cambridge, de l'électroluminescence d'un polymère conjugué, le poly(*para*-phénylènevinylène).³ Des améliorations technologiques et le développement de nouveaux matériaux organiques plus performants s'en sont suivis pour aboutir en 1997 au premier écran à base d'OLED commercialisé par Pioneer au Japon.

Ces avancées relatives aux OLED, ont eu un impact bénéfique sur les recherches menées sur les matériaux organiques semi-conducteurs employés dans les OFET et les cellules photovoltaïques. Bien qu'elles ne concurrencent pas encore les cellules commerciales à base de silicium amorphe, l'évolution des performances des cellules photovoltaïques organiques peut être comparée à celle des OLED. En effet, si la première cellule bicouche à haut

¹ (a) Pope, M.; Kallmann, H.; Magnante, P. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2042. (b) Helfrich *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **1965**, *14*, 229.

² Tang, C.W.; van Slyke, S.A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.

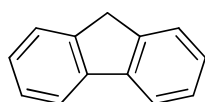
³ Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackey, K.; Friend, R. H.; Burn, P.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, *347*, 539.

rendement de conversion (0.95%), tout organique constituée de 3,4,9,10-pérylène tétracarboxylique bisbenzimidazole (comme accepteur d'électrons) et une phthalocyanine de cuivre (comme donneur d'électrons) ait été décrite par Tang en 1986,⁴ un pas décisif a été franchi en 2001 par le groupe de Sariciftci en utilisant un mélange d'un dérivé du poly(*para*-phénylènevinylène) et d'un dérivé soluble du C₆₀ pour préparer des cellules avec un rendement de 2.5%.⁵

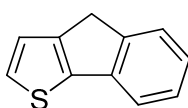
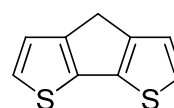
Depuis, en jouant sur la structure du polymère conjugué ainsi qu'en remplaçant le C₆₀ par du C₇₀, des progrès réguliers et significatifs ont été enregistrés aux cours des cinq dernières années pour donner actuellement un rendement record de près de 8% avec un polymère de type poly(benzodithiophène),⁶ valeur qui se rapproche de celle du silicium amorphe (9.5%).

Cette brève présentation historique montre à quel point les progrès réalisés en électronique organique sont étroitement liés à la recherche et la synthèse de nouvelles structures conjuguées. Parmi elles, les dérivés du fluorène tels que le polyfluorène, matériau électroluminescent très utilisé dans les OLED, ou bien les dérivés du cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophène présentant de bonnes performances en termes de transport de charge et de conversion photovoltaïque, représentent deux classes de composés très développées.

L'objectif de ce travail de thèse porte sur la synthèse de systèmes conjugués dérivés de l'indéno[1,2-*b*]thiophène, molécule hybride entre le fluorène et le cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophène et relativement peu utilisée pour l'électronique organique.



Fluorène

Indéno[1,2-*b*]thiophèneCyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophène

⁴ Tang, C.W. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, 183-185.

⁵ Shaheen, S.; Brabec, C.; Sariciftci, N.S.; Padinger, F.; Fromherz, T.; Hummelen, J.C. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 841-843.

⁶ Liang, Y.; Xu, Z.; Xia, J.; Tsai, S.-T.; Wu, Y.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. *Adv. Mater.* **2010**, 22, 1-4.

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré aux propriétés électroniques des systèmes conjugués et montre comment les modifier par différentes approches d'ingénierie moléculaire. Après une brève description du fonctionnement des OLED, des OFET et des cellules photovoltaïques, l'intérêt des systèmes conjugués rigides tels que le fluorène et le cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophène pour des applications en électronique organique sera étayé avant de faire le point sur les quelques exemples, souvent décrits ultérieurement au démarrage de cette thèse, de systèmes conjugués dérivés de l'indéno[1,2-*b*]thiophène.

Le second chapitre décrira la synthèse et la caractérisation d'une série de quaterthiophènes fonctionnalisés par des unités indéno[1,2-*b*]thiophène terminales et le troisième chapitre s'intéressera à des dérivés stilbéniques constitués d'unités indéno[1,2-*b*]thiophène ou fluorène. Des OFET seront préparés à partir de ces composés dans le but d'évaluer les propriétés de transport de charge des matériaux correspondants.

Enfin, le dernier chapitre abordera la synthèse et la caractérisation d'homopolymères de l'indéno[1,2-*b*]thiophène ainsi que celles de copolymères alternés combinant les motifs indéno[1,2-*b*]thiophène et 2,1,3-benzothiadiazole afin de préparer des polymères à faible bande interdite ayant une application potentielle en photovoltaïque.

Chapitre 1

Introduction aux systèmes conjugués pour l'électronique organique

Depuis la découverte de la conduction de type métallique dans le polyacétylène (**PA**) à l'état dopé à la fin des années 70 par Heeger, MacDiarmid et Shirakawa,⁷ les polymères conjugués ont connu un essor considérable. Pendant la décennie qui a suivi, d'importants efforts de recherche ont été consacrés à la préparation de polymères conducteurs associant la souplesse des polymères classiques aux propriétés électriques des métaux.⁸

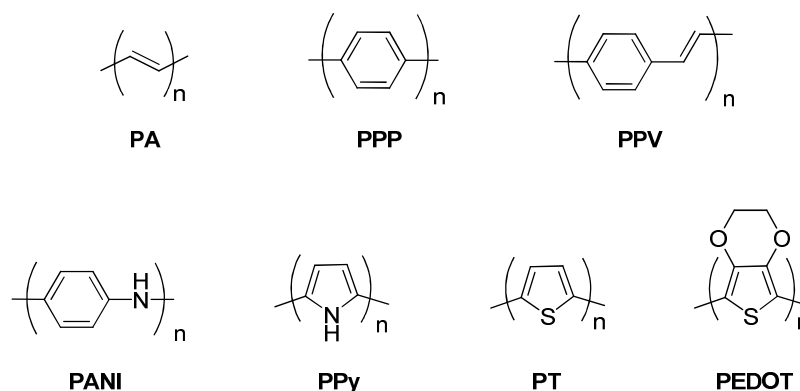


Schéma 1-1 : Exemples de polymères conjugués

Pour remédier à l'instabilité du **PA**, de nombreuses études ont conduit au début des années 80, à la mise au point de polymères conjugués plus stables constitués de motifs aromatiques. Par exemple, le polyparaphénylène (**PPP**),⁹ le polyparaphénylènevinylène (**PPV**),¹⁰ le polyaniline (**PANI**),¹¹ le polypyrrole (**PPy**)¹² ou bien le polythiophène (**PT**)^{13,14} ont été utilisés dans des applications liées aux propriétés conductrices de leur état dopé (Schéma 1-1). Les applications visées concernaient des domaines aussi variés que la protection antistatique, le blindage électromagnétique, la furtivité ou bien la réalisation d'électrodes pour les batteries. Cependant, le manque récurrent de stabilité de ce type de polymères conducteurs n'a pas permis à l'époque le développement escompté de ces applications de masse.

⁷ Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578.

⁸ *Handbook of Conducting Polymers*, 2nd Edn., ed. T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer and J.R. Reynolds, Marcel Dekker, New York, **1998**.

⁹ Ivory, D. M.; Miller, G. G.; Sowa, J. M.; Shacklette, L. W.; Chance, R. R.; Baughmann, R. H.; *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 1506.

¹⁰ Wnek, G.E.; Chien, J.C.W.; Karasz, F.E.; Lillja, C.P. *Polymer* **1979**, *20*, 1441.

¹¹ Diaz, A. F.; Logan, J. A. *J. Electroanal. Chem.* **1980**, *111*, 111.

¹² Diaz, A. F.; Kanazawa, K. K.; Gardini, G. P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 635.

¹³ Tourillon, G.; Garnier, F. *J. Electroanal. Chem.* **1982**, *135*, 173.

¹⁴ Roncali, J. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 703.

A la fin des années 80, des travaux réalisés par des chimistes de chez BAYER ont montré que le poly(3,4-éthylènedioxythiophène)¹⁵ (**PEDOT**) associait de nombreux avantages comme un potentiel d'oxydation faible ainsi qu'une bonne conductivité, une grande stabilité et une transparence optique dans le visible des films correspondants à l'état dopé. Cette découverte est à l'origine de nombreux développements portant sur le 3,4-éthylènedioxythiophène (**EDOT**) tant sur le plan académique qu'industriel.¹⁶ Par ailleurs, l'utilisation des polymères conducteurs reste toujours d'actualité notamment pour l'élaboration d'électrodes modifiées¹⁷ ou bien de matériaux électrochromes.¹⁸

Parallèlement au développement des polymères conducteurs, la démonstration en 1989 par Garnier que des oligothiophènes tels que le α -sexithiophène **6T** pouvaient être utilisés comme matériau semi-conducteur dans des transistors à effet de champ,¹⁹ et l'observation en 1990 par Friend²⁰ du phénomène d'électroluminescence dans le **PPV** à l'état neutre, ont marqué un net regain d'intérêt pour les systèmes conjugués, oligomères ou polymères. En effet, ces derniers peuvent présenter à l'état neutre un caractère semi-conducteur ainsi que des propriétés d'électroluminescence et photovoltaïques qui ont permis d'envisager la réalisation de composants électroniques organiques tels que des transistors à effet de champ (OFET : *Organic Field Effect Transistors*), des diodes électroluminescentes organiques (OLED : *Organic Light-Emitting Diodes*) et des cellules photovoltaïques organiques. Le développement de cette nouvelle « *électronique organique* » tant sur le plan fondamental qu'au niveau industriel, en particulier pour les OLED, est sans doute une des raisons

¹⁵ (a) Jonas, F.; Schrader, L. *Synth. Met.* **1991**, *41* (3), 831. (b) Heywang, G. Jonas, F. *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 116. (c) Dietrich, Heinze, Heywang, Jonas, J. *Electroanal. Chem.* **1994**, *369*, 87. (d) Jonas, F.; Morisson, J. T. *Synth. Met.* **1997**, *85*, 1397.

¹⁶ (a) Groenendaal, L. B.; Friedrich, J.; Freitag, D.; Pielartzik, H.; Reynolds, J. R. *Adv. Mater.* **2000**, *12* (7), 481. (b) Groenendaal, L. B.; Zotti, G.; Aubert, P.-H.; Waybright, S.M.; Reynolds, J. R. *Adv. Mater.* **2003**, *15* (11), 855. (c) Kirchmeyer, S.; Reuter, K. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2077. (d) Roncali, J.; Blanchard, P.; Frère, P. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1589.

¹⁷ (a) Roncali, J. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1875. (b) Goldenberg, L.M.; Bryce M.R.; Petty. M.C. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1957. (c) Leclerc, M. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1491. (d) McQuade, D. T.; Pullen A. E. and Swager, T. M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2537. (e) Blanchard, P.; Leriche, P.; Frère, P.; Roncali, J. "Advanced functional π -conjugated polythiophenes based on tailored precursors" (Chapter 13) in *Handbook of Conducting Polymers*, 3rd edn., ed. T.A. Skotheim and J.R. Reynolds, CRC Press, **2007**.

¹⁸ Beaujuge, P.M.; Reynolds, J.R. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 268.

¹⁹ (a) Horowitz, G.; Fichou, D.; Peng, X.; Xu, Z.; Garnier, F. *Solid State Commun.* **1989**, *72*, 381. (b) Garnier, F.; Horowitz, G.; Peng, X.; Fichou, D. *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 592.

²⁰ Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackey, K.; Friend, R. H.; Burn, P.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, *347*, 539.

majeures de l'attribution du prix Nobel de chimie 2000 à Heeger, MacDiarmid et Shirakawa.²¹

1.1 Propriétés électroniques des systèmes conjugués à l'état neutre

Les systèmes conjugués sont constitués d'une alternance de liaisons σ et de liaisons π . Dans le cas d'une délocalisation totale, toutes les liaisons C-C devraient présenter une longueur identique et l'allongement de la chaîne conjuguée conduirait alors à une réduction progressive de l'écart HOMO-LUMO et de la bande interdite du matériau correspondant qui devrait alors présenter une conductivité de type métallique (Schéma 1-2).

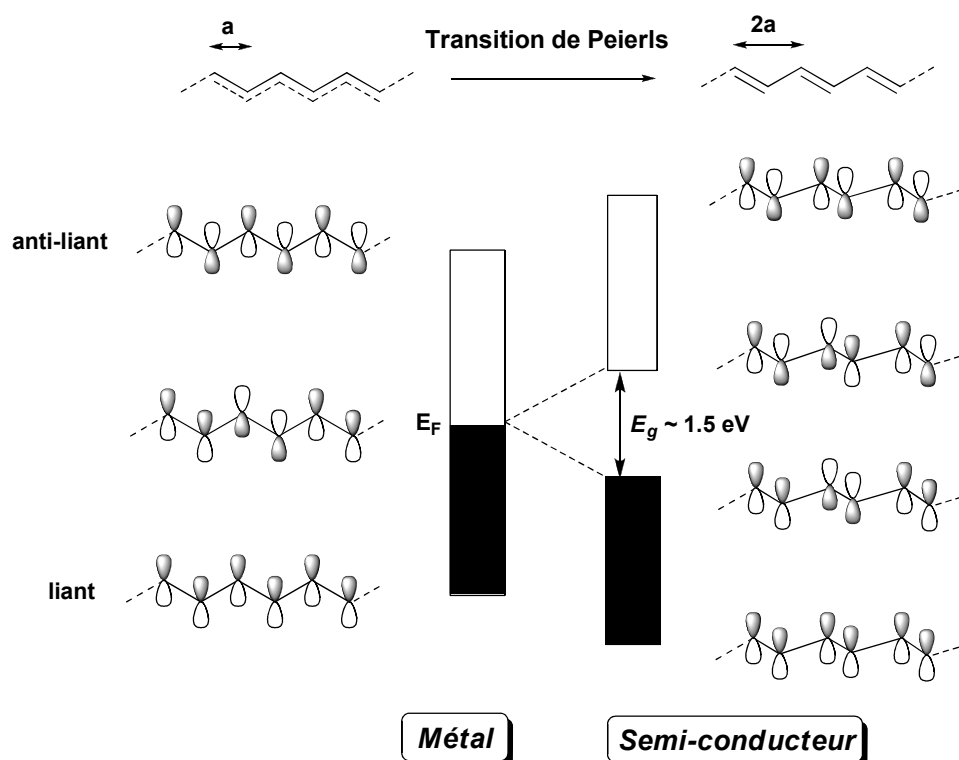


Schéma 1-2 : Transition de Peierls dans le cas du polyacétylène

Cependant, comme le prévoit la théorie, la basse dimensionnalité de ces systèmes conjugués conduit à un couplage de l'onde électronique avec les vibrations du réseau cristallin (distorsion de Peierls). Ceci se traduit par une déformation du squelette carboné entraînant une localisation des électrons π et conduisant à l'ouverture au niveau de Fermi d'une bande interdite ou « gap » (E_g) de largeur en général supérieure à 1.5 eV, valeur

²¹ "Nobel Lectures": a) Shirakawa, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2574. b) MacDiarmid A.G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2581. c) Heeger, A.J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2591.

correspondant à celle du **PA**.²² La valeur de E_g est généralement estimée soit à l'aide du spectre d'absorption d'un film de polymère en tenant compte du seuil d'absorption du polymère à faible énergie ou bien, par différence des potentiels des seuils d'oxydation et de réduction du polymère mesurés par voltampérométrie cyclique. Ainsi les valeurs suivantes de E_g ont été déterminées pour les polyaromatiques suivants : **PPP** ($E_g = 3.0$ eV),²³ le **PT** ($E_g = 2.0$ - 2.2 eV),²⁴ le **PPy** ($E_g = 2.8$ eV)²⁵ et le **PEDOT** ($E_g = 1.6$ - 1.7 eV).^{16a}

Le caractère semi-conducteur commun aux polymères et oligomères conjugués à l'état neutre est à la base du développement des OLED, des OFET et des cellules photovoltaïques. L'optimisation des performances des composants organiques peut être envisagée en contrôlant et en ajustant les spectres d'absorption et d'émission des systèmes conjugués, leurs rendements de photoluminescence ainsi que leurs potentiels d'oxydation et de réduction. Ces paramètres sont directement liés au potentiel d'ionisation, à l'affinité électronique et finalement à la largeur du gap E_g des systèmes conjugués.

Dans ce contexte, le contrôle du gap E_g est devenu un des principaux défis pour les chimistes organiciens impliqués dans les matériaux organiques semi-conducteurs.^{26,27} Le Schéma 1-3 représente différents facteurs structuraux sur lesquels on peut agir pour contrôler la largeur du gap E_g d'un système conjugué de longueur définie.

Le degré d'alternance des liaisons (δr), c'est-à-dire la différence entre la longueur moyenne des liaisons simples et doubles, consécutive à la localisation des électrons π , représente la cause essentielle de l'existence d'un gap. Dans le cas des systèmes polyaromatiques, la présence d'une liaison simple entre deux cycles voisins peut conduire à un angle de torsion θ diminuant alors les recouvrements orbitaux des électrons π le long du squelette conjugué. D'autre part, plus l'énergie de résonance ($E^{\text{Rés}}$) d'un cycle aromatique est élevée plus les électrons π vont rester confinés au sein même de ce cycle, limitant ainsi la délocalisation électronique sur l'ensemble de la chaîne. Les effets électroniques mésomères et/ou inductifs inhérents au greffage de substituants (E^{Sub}) jouent également de façon significative sur les positions des niveaux HOMO et LUMO et donc sur la valeur de E_g . Des

²² Peierls, R. E. Quantum Theory of Solid, Oxford University Press, London, **1956**.

²³ Lee, C.H.; Kang, G.W.; Jeon, J.W.; Song, W.J.; Kim, S.Y.; Seoul, C. *Synth. Met.* **2001**, *117*, 75.

²⁴ Chung T.C.; Kaufmann, T.C.; Heeger, A.J.; Wudl, F. *Phys. Rev. B.* **1984**, *30*, 702.

²⁵ Zotti, G.; Martina, S.; Wegner, G.; Schluter, A.-D. *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 798.

²⁶ van Müllekom, H. A. M.; Vekemans, J. A. J. M.; Havinga, E. E.; Meijer, E. W. *Mater. Sci. Eng. R* **2001**, *32*, 1-40

²⁷ Roncali, J. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 173.

interactions entre chaînes conjuguées dans le matériau peuvent aussi contribuer à modifier d'un facteur E^{Int} la valeur du gap.

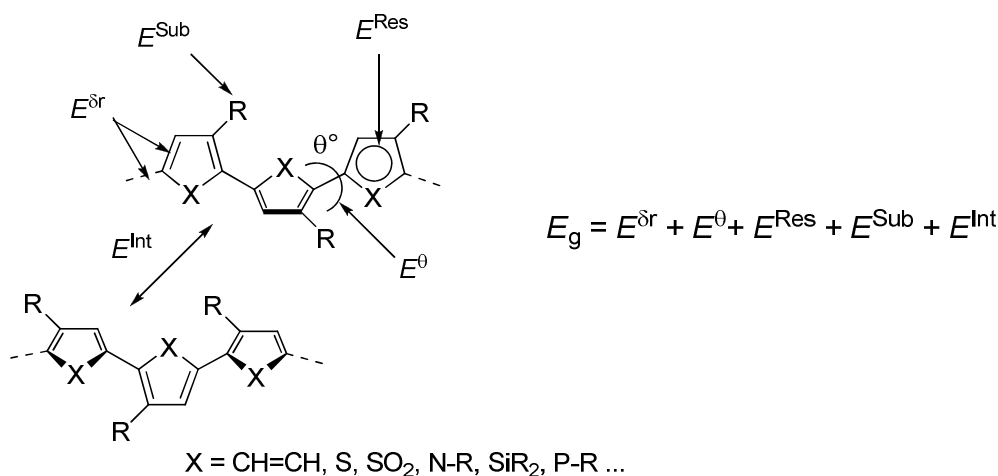


Schéma 1-3 : Relations entre E_g et structure moléculaire

Enfin, les performances d'un composant électronique organique dépendent non seulement des propriétés électroniques intrinsèques de la molécule ou du polymère conjugué (niveaux HOMO et LUMO ainsi que le gap HOMO-LUMO) mais aussi de l'organisation moléculaire à l'état solide. Ainsi, l'existence ou non d'interactions intermoléculaires au sein d'un matériau et l'orientation des molécules par rapport à un substrat par exemple, vont conditionner les performances des composants électroniques.

1.2 Exemples de contrôle du gap E_g par ingénierie moléculaire

Différentes approches d'ingénierie moléculaire ont été développées dans la littérature afin de contrôler la largeur du gap E_g en vue d'applications diverses.^{17e,26,27,28} La synthèse du poly(isothianaphtène) (**PITN**) par Wudl en 1984 représente la première tentative de réduction de gap E_g des polymères conjugués.²⁹ Cette approche repose sur l'augmentation du caractère quinoïde du thiophène par rapport à sa forme aromatique. En effet, contrairement au **PA**, les systèmes polyaromatiques tels que le **PT** présentent la particularité d'avoir un état fondamental non-dégénéré avec une structure aromatique et une structure quinoïde (Schéma 1-4).³⁰ Bien que la forme aromatique soit énergétiquement plus stable, des travaux théoriques ont montré que la forme quinoïde présentait un gap E_g plus faible.³¹

²⁸ Roncali, J. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 1761.

²⁹ Wudl, F.; Kobayashi, M.; Heeger, A.J. *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 3382.

³⁰ Kertesz, M.; Choi, C.H.; Yang, S. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 3448.

³¹ Brédas, J.-L. *J Chem Phys* **1985**, 82, 3808.

L'énergie de résonance du benzène (152 kJ/mol) étant plus grande que celle du thiophène (122 kJ/mol), la fusion du cycle benzénique et du noyau thiophène dans le cas du **PITN**, contribue à stabiliser la forme quinoïde de l'état fondamental du **PITN**. En accord avec la théorie, la valeur expérimentale de E_g passe de 2.0-2.2 eV pour le **PT** à 1.0-1.1 eV pour le **PITN**.

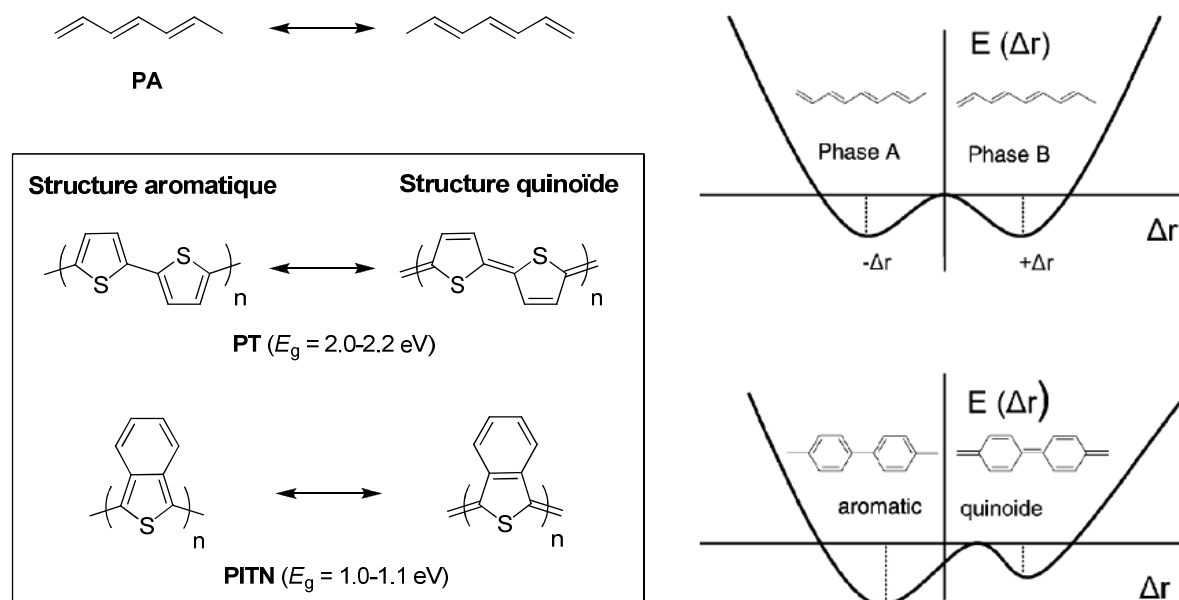


Schéma 1-4 : Réduction de E_g par « quinoïdisation » et évolution de l'énergie potentielle en fonction de Δr pour le **PA** et le **PPP**³²

Cette approche de « quinoïdisation » a été mise à profit pour préparer par voie chimique ou électrochimique d'autres polythiophènes à faible gap incluant par exemple des motifs thiéno[3,4-*b*]pyrazine (**P1**)³³ ou thiéno[3,4-*b*]thiophène (**P2**).³⁴ Des poly(hétéroarylèneméthines) **P3** où les formes aromatique et quinoïdique coexistent, ont également été décrits (Schéma 1-5).³⁵ L'introduction du motif résultant de la fusion d'une unité thiéno[3,4-*b*]pyrazine et d'un cycle [1,2,5]thiadiazole au sein d'un terthiophène a permis d'accéder à un monomère dont l'électrooxydation conduit au polymère **P4** présentant un gap E_g extrêmement faible d'après la différence de potentiels mesurée entre

³² Winder, C.; Sariciftci, N.S. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1077.

³³ (a) Pomerantz, M.; Chaloner-Gill, B.; Harding, L.O.; Tseng, J.J.; Pomerantz, W.J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1672. (b) Kastner, J.; Kuzmany, H.; Vegh, D.; Landl, M.; Cuff, L.; Kertesz, M. *Macromolecules* **1995**, *28*, 2922. (c) Kitamura, C.; Tanaka, S.; Yamashita, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1585. (d) Wen, L.; Duck, B.C.; Dastoor, P.C.; Rasmussen, S.C. *Macromolecules* **2008**, *41*, 4576.

³⁴ (a) Neef, C.J.; Brotherston, I.D.; Ferraris, J.P. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1957. (b) Pomerantz, M.; Gu, X.M.; Zhang, S.X. *Macromolecules* **2001**, *34*, 1817. (c) Lee, K.; Sotzing, G.A. *Macromolecules* **2001**, *34*, 5746. (d) Sotzing, G.A.; Lee, K. H. *Macromolecules* **2002**, *35*, 7281.

³⁵ Chen, W.C.; Jenekhe, S.A. *Macromolecules* **1995**, *28*, 465.

les seuils d'oxydation et de réduction par voltampérométrie cyclique ainsi que d'après le seuil d'absorption à faible énergie.³⁶

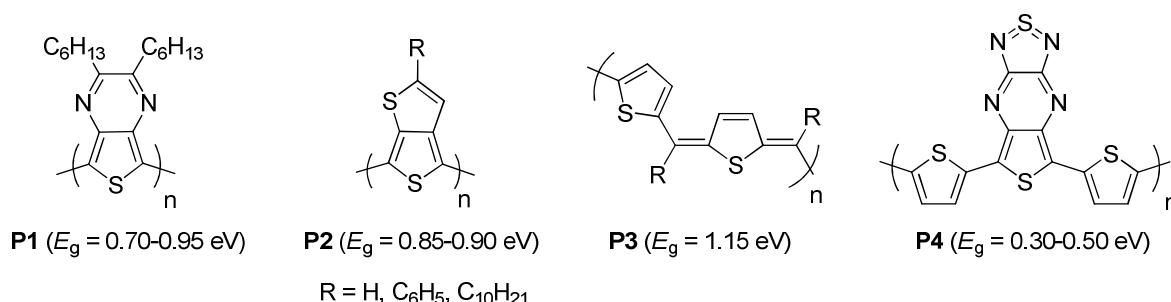


Schéma 1-5 : Polythiophènes à caractère quinoïde renforcé

L'insertion de liaisons éthyléniques entre les cycles thiophéniques d'un polythiophène représente une autre approche intéressante pour réduire le gap E_g (Schéma 1-6). En effet, le polythiénylènevinylène **PTV** présente un gap de 1.74 eV³⁷ alors que celui du **PT** est de 2.0-2.2 eV.¹⁴ Ce résultat provient des effets combinés d'une diminution du désordre rotationnel associé à des contraintes stériques entre deux unités thiophène consécutives, et de l'affaiblissement du caractère aromatique global du système conjugué. Une observation analogue peut être faite pour le **PPP** et le **PPV**.^{38,39} Cette approche a aussi été développée pour des oligomères du thiophène au laboratoire.⁴⁰

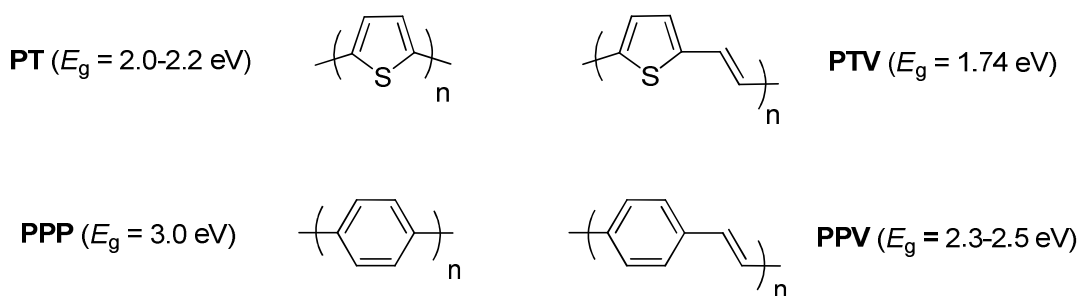


Schéma 1-6 : Réduction de E_g par diminution du caractère aromatique

La largeur de bande interdite peut être réduite en introduisant des unités riche et pauvre en électrons en alternance le long du système conjugué (Schéma 1-7). A titre d'exemple, le

³⁶ (a) Tanaka, S.; Yamashita, Y. *Synth. Met.* **1995**, 69, 599. (b) Tanaka, S.; Yamashita, Y. *Synth. Met.* **1997**, 84, 229.

³⁷ (a) Jen, K.Y.; Maxfield, M.R.; Shacklette, L.W.; Elsenbaumer, R.L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 309. (b) Yamada, S.; Tokito, S.; Tsutsui, T.; Saito, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 1448.

³⁸ Kraft, A.; Grimsdale, A. C.; Holmes, A. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 402.

³⁹ Bernius, M.T.; Inbasekaran, M.; O'Brien, J.; Wu, W. *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1737.

⁴⁰ (a) Elandalousi, E.; Frère, P.; Richomme, P.; Orduna, J.; Garin, J.; Roncali, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10774. (b) Jestin, I.; Frère, P.; Blanchard, P.; Roncali, J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 942. (c) Jestin, I.; Frère, P.; Mercier, N.; Levillain, E.; Stiévenard, D.; Roncali, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8150. (d) Frère, P.; Raimundo, J.-M.; Blanchard, P.; Delaunay, J.; Richomme, P.; Sauvajol, J.-L.; Orduna, J.; Garin, J.; Roncali, J. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 7254.

groupe de Ferraris a décrit la synthèse d'un 2,2'-bithiophène ponté en positions 3 et 3' par une fonction cétone. L'électropolymérisation de ce précurseur conduit au polymère **P5** qui présente un gap $E_g = 1.10-1.20$ eV.⁴¹ La transformation de la cétone en groupe dicyanométhylène, attracteur plus fort, permet d'abaisser le niveau LUMO du monomère et conduit alors à une réduction supplémentaire du gap ($E_g = 0.80$ eV pour **P6**).⁴² De même, l'électrosynthèse de **P7**,⁴³ **P8**,⁴⁴ **P9**⁴⁵ et **P10**,⁴⁶ dérivés du **PTV** possédant un groupe cyano sur la double liaison carbone-carbone, conduit à des polymères à faible gap. L'introduction d'unités riches en électrons tels que l'**EDOT** ou le 3,4-éthylènedioxy pyrrole (**EDOP**) permet de faciliter le processus d'électropolymérisation et contribue à élever le niveau HOMO des monomères. Cependant on peut remarquer que le polymère **P7** présente la valeur de E_g plus faible que celle de **P9** probablement en raison d'interactions entre chaînes conjuguées plus importantes à l'état solide. Dans la continuité des travaux de Ferraris, le groupe de Berlin a décrit l'électrosynthèse du polymère **P11** qui présente un gap optique et électrochimique de 0.95 eV et 0.80 eV, respectivement.⁴⁷ Bien que le gap optique n'ait pas été déterminé, l'analogue de type fluorène **P12** décrit par Rault-Berthelot donne un gap électrochimique très faible de 0.38 eV.⁴⁸

Selon la même approche « donneur-accepteur », les polymères **P13** et **P14** ont été préparés par condensation de Knoevenagel. Comparé au **PPV**, l'insertion de groupe cyano a conduit à une augmentation de l'affinité électronique de **P13** dont l'utilisation comme couche injectrice d'électrons dans des OLEDs a été démontrée.⁴⁹ Le polymère **P14** a été utilisé comme matériau actif dans des cellules photovoltaïques, son faible gap de 1.7 eV permettant une bonne couverture du spectre du visible.⁵⁰

⁴¹ Lambert, T.M.; Ferraris, J.P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 752.

⁴² Ferraris, J.P.; Lambert, T.M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1268.

⁴³ Ho, H.A.; Brisset, H.; Frère, P.; Roncali, J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2309.

⁴⁴ Seshadri, V.; Sotzing, G.A. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5644.

⁴⁵ Sotzing, G.A.; Thomas, C.A.; Reynolds, J.R. *Macromolecules* **1998**, *31*, 3750.

⁴⁶ Thomas, C.A.; Zong, K.W.; Abboud, K.A.; Steel, P.J.; Reynolds, J.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16440.

⁴⁷ Berlin, A.; Zotti, G.; Zecchin, S.; Schiavon, G.; Vercelli, B.; Zanelli, A. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3667.

⁴⁸ Rault Berthelot, J.; Raoult, E.; Le Floch, F. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *546*, 29.

⁴⁹ Greenham, N.C.; Moratti, S.C.; Bradley, D.D.C.; Friend, R.H.; Holmes, A.B. *Nature* **1993**, *365*, 628.

⁵⁰ (a) Thompson, B.C.; Kim, Y.-G.; Reynolds, J.R. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5359. (b) Thompson, B.C.; Kim, Y.-G.; McCarley, T.D.; Reynolds, J.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12714.

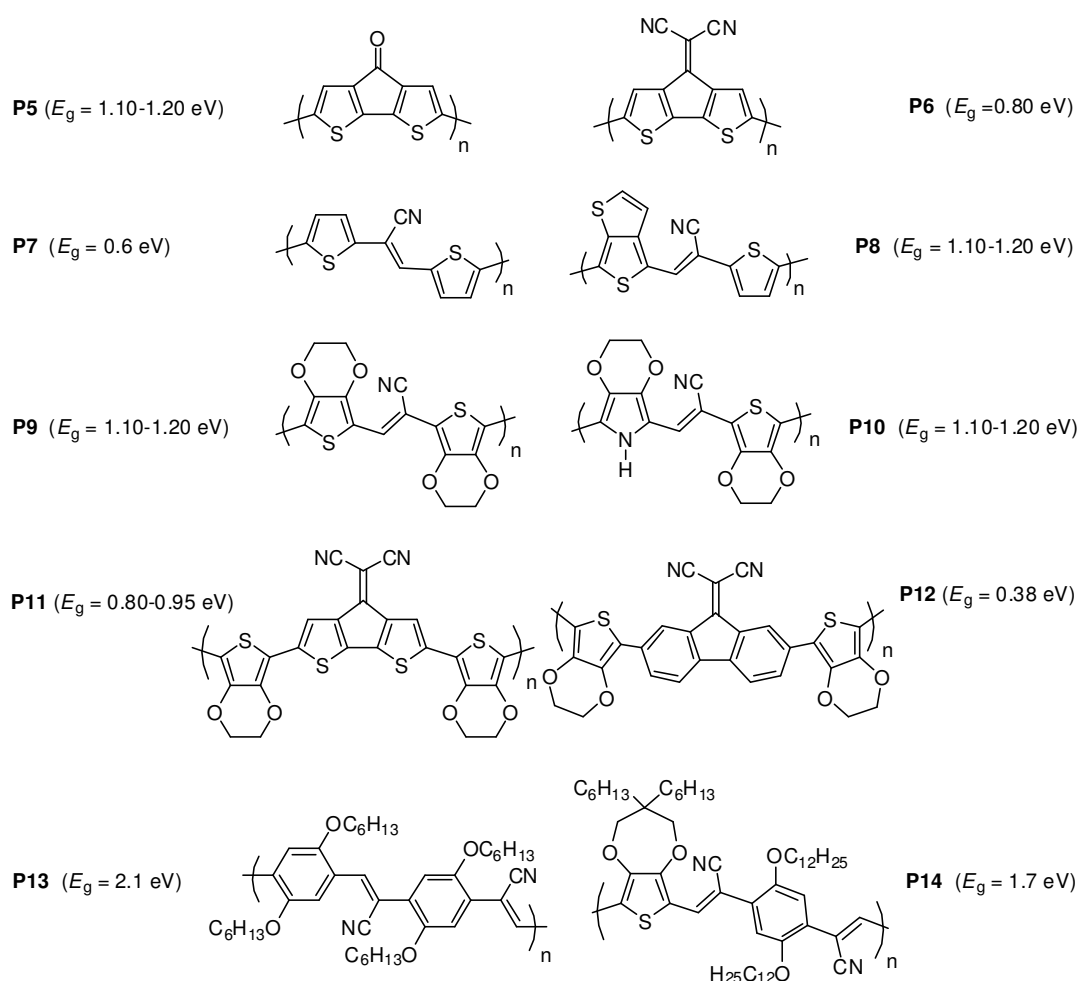


Schéma 1-7 : Réduction de E_g par introduction de groupes donneur et accepteur

L'électropolymérisation de systèmes conjugués où un motif déficient en électron est inséré entre deux unités **EDOT** constitue une approche très attractive pour synthétiser des polymères à faible gap (Schéma 1-8).^{16a,d} On peut citer par exemple les travaux de Wudl⁵¹ portant sur l'unité centrale benzo[c]thiophène-*N*-(2'-éthylhexyl)-4,5-dicarboximide (**P15**) et ceux de Roncali^{52,53} et Zotti⁵⁴ sur des dérivés de la thiéno[3,4-*b*]pyrazine (**P16**, **P17**). Les analyses réalisées par voltampérométrie cyclique ($\Delta E = E_{ox}^{seuil} - E_{red}^{seuil} = 0.5-0.6$ V) et par absorption électronique ($\lambda_{max} = 1430$ nm = 0.86 eV et $\lambda^{seuil} = 0.36$ eV) sont concordantes et montrent que le polythiophène **P17** présente un gap E_g d'environ 0.4 eV.⁵³ Il est intéressant de noter que cette valeur très faible est bien inférieure à celle obtenue pour les polymères **P16**, issus de l'électropolymérisation d'un terthiophène, ce qui souligne l'impact de l'alternance entre motifs donneur et accepteur sur la valeur du gap E_g .

⁵¹ Sonmez, G.; Meng, H.; Wudl, F. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4923.

⁵² Casado, J.; Ortiz, R.P.; Delgado, M.C.R.; Hernandez, V.; Navarrete, J.T.L.; Raimundo, J.M.; Blanchard, P.; Allain, M.; Roncali, J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 16616.

⁵³ Akoudad, S.; Roncali, J. *Chem. Commun.* **1998**, 2081.

⁵⁴ Berlin, A.; Zotti, G.; Zecchin, S.; Schiavon, G.; Vercelli, B.; Zanelli, A. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3667.

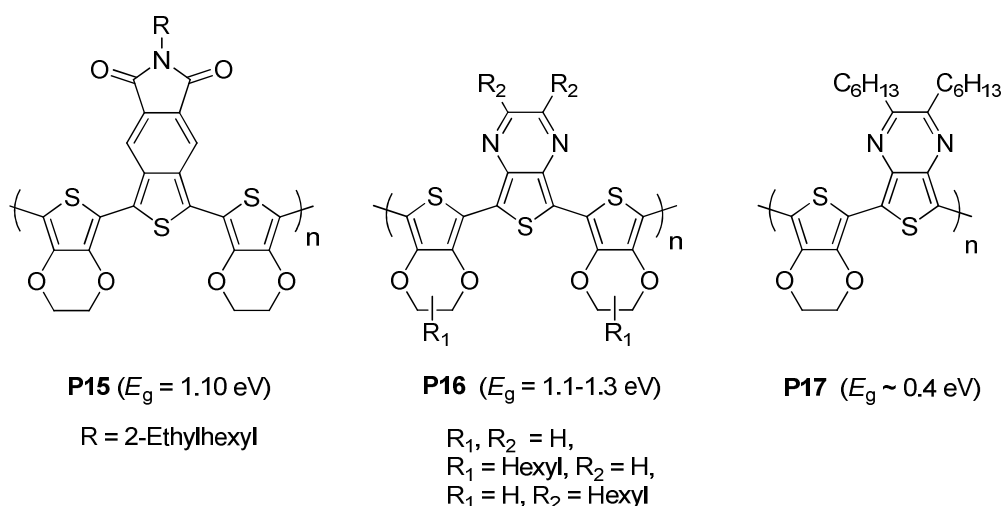


Schéma 1-8 : Réduction de E_g par synthèse d'enchaînements EDOT / Accepteur

La synthèse de systèmes conjugués dérivés d'hétérocycles tels que le phosphole ou le silole, a connu un essor significatif ces dernières années (Schéma 1-9). Contrairement à l'atome de soufre du thiophène ou l'azote du pyrrole, l'atome de phosphore du phosphole adopte une géométrie pyramidale et sa paire libre présente un caractère s marqué. Ainsi le phosphole est moins aromatique que le thiophène ou le pyrrole et la grande réactivité de l'atome de phosphore peut être mise à profit pour moduler les propriétés électroniques.⁵⁵ L'équipe de Réau s'est particulièrement intéressée à la modulation des propriétés électroniques d'oligomères ou polymères mixtes thiophène-phosphole comme par exemple le dérivé **P18**.⁵⁶ Quant au silole, c'est un hétérocycle déficient en électron dû à son niveau LUMO relativement bas. De plus son association avec le thiophène, riche en électrons, conduit à un transfert de charge interne.^{57,58} Ainsi des polymères mixtes thiophène-silole tels que **P19** obtenu par voie chimique, présentent des maxima d'absorption à faible énergie.^{58,59,60} De façon similaire au phosphole, les propriétés électroniques des oligomères ou polymères dérivés du thiophène peuvent être modifiées en jouant sur le degré d'oxydation de l'atome de soufre. Les travaux de Barbarella ont montré que l'oxydation du soufre en sulfone conduit à une augmentation de l'affinité électronique ainsi qu'à une amélioration de la délocalisation électronique qui se traduit par un décalage du spectre

⁵⁵ (a) Hissler, M.; Lescop, C.; Réau, R. *Pure Appl. Chem.* **2005**, 77, 2099. (b) Baumgartner, T.; Réau, R. *Chem. Rev.* **2006**, 106, 4681.

⁵⁶ Hay, C.; Hissler, M.; Fischmeister, C.; Rault-Berthelot, J.; Toupet, L.; Nyulaszi, L.; Réau, R. *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 4222.

⁵⁷ Dubac, J.; Laporterie, A.; Manuel, G. *Chem. Rev.* **1990**, 90, 215.

⁵⁸ Yamaguchi, S.; Tamao, K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1998**, 3693.

⁵⁹ Tamao, K.; Yamaguchi, S.; Shiozaki, M.; Nakagawa, Y.; Ito, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5867.

⁶⁰ Lee, Y.; Sadki, S.; Tsui, B.; Reynolds, J.R. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 2234.

d'absorption vers le rouge associé à une réduction de la différence HOMO-LUMO des oligomères correspondants comme dans le cas de **O1**.⁶¹ Notons aussi que les propriétés de photoluminescence à l'état solide de ce type d'oligomères ont été utilisées pour la réalisation d'OLEDs.⁶²

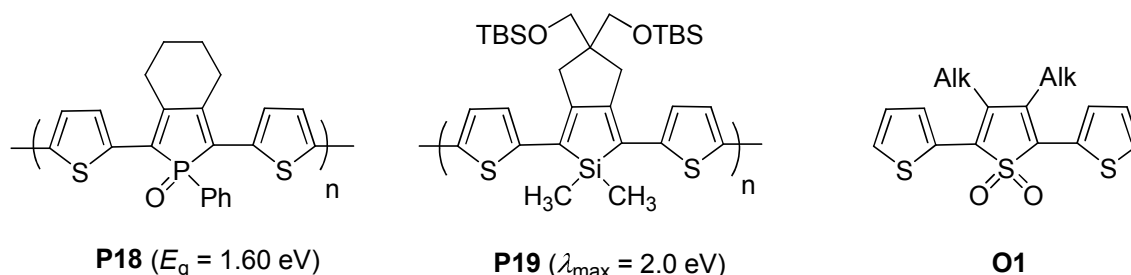


Schéma 1-9 : Réduction de E_g par insertion d'hétérocycles à caractère moins aromatique

1.3 Contrôle du gap E_g par rigidification de systèmes conjugués

Une autre stratégie qui sera développée au cours de cette thèse, consiste à imposer une planéité parfaite au système conjugué de manière à favoriser les recouvrements entre orbitales p_z le long du squelette conjugué et par conséquent à améliorer la délocalisation électronique. Dans ce contexte, l'insertion d'unité(s) **EDOT** dans un système conjugué et le pontage covalent de doubles liaisons C=C ou de cycles (hétéro)aromatiques ont permis d'optimiser les propriétés électroniques des systèmes conjugués.

1.3.1 Auto-rigidification de systèmes conjugués dérivés de l'EDOT

Cette approche repose sur l'établissement d'interactions intramoléculaires de type chalcogène-chalcogène. Par exemple, la structure cristalline du 2,2'-bi(3,4-éthylènedioxythiophène) (**BEDOT**) montre l'existence de distances intramoléculaires S...O (2.92 Å) inférieures à la somme des rayons de van der Waals du soufre et de l'oxygène (3.25 Å) (Figure 1-1) ainsi qu'un système conjugué parfaitement plan.⁶³ De plus, la comparaison des spectres d'absorption du 2,2-bithiophène **2T** et du **BEDOT** dans le dichlorométhane, montre l'existence d'une structure vibronique fine dans le cas du **BEDOT** associée à une

⁶¹ (a) Barbarella, G.; Pudova, O.; Arbizzani, C.; Mastragostino, M.; Bongini, A. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 1742. (b) Barbarella, G.; Favaretto, L.; Sotgiu, G.; Zambianchi, M.; Bongini, A.; Arbizzani, C.; Mastragostino, M.; Anni, M.; Gigli, G.; Cingolani, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11971.

⁶² Gigli, G.; Barbarella, G.; Favaretto, L.; Cacialli, F.; Cingolani, R. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 439.

⁶³ Raimundo, J.M.; Blanchard, P.; Frère, P.; Mercier, N.; Ledoux-Rak, I.; Hierle, R.; Roncali, J. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 1507.

diminution significative du désordre rotationnel.⁶⁴ Ces résultats suggèrent l'existence d'interactions intramoléculaires S---O à l'état solide qui persistent en solution, favorisant la planéité du système conjugué. Par conséquent, en plus de l'effet donneur d'électrons lié aux substituants alcoxydes, l'**EDOT** peut induire un effet d'auto-structuration au sein des systèmes conjugués dans lesquels il est introduit.^{16d}

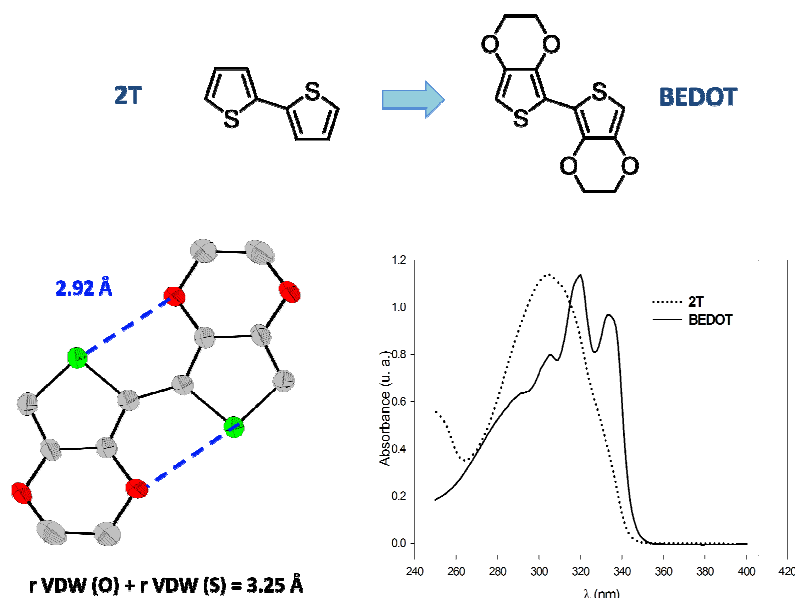


Figure 1-1 : Structure cristalline du **BEDOT** et spectres d'absorption du **BEDOT** et du 2,2'-bithiophène **2T** dans CH_2Cl_2

L'effet structurant de l'**EDOT** a été mis à profit pour préparer des polymères à faible gap tels que **P16** et **P17**⁵²⁻⁵⁴ mais aussi des oligothiophènes comme les composés hybrides thiophène-EDOT de type **O2-O3** où il a été montré que le nombre d'unités **EDOT** et leurs positions avaient une influence considérable sur la largeur du gap HOMO-LUMO et sur la rigidité du système conjugué.⁶⁵ De plus, comme le montre la série de terthiophènes **3T**, **O4** et **O5**, la rigidification liée à la présence d'unités **EDOT**, combinée à un effet de quinoïdisation, améliore significativement les propriétés d'émission (Schéma 1-10).⁶⁶

⁶⁴ Raimundo, J.-M.; Blanchard, P.; Gallego-Planas, N.; Mercier, N.; Ledoux-Rak, I.; Hierle, R.; Roncali, J. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 205.

⁶⁵ Turbiez, M.; Frère, P.; Allain, M.; Videlot, C.; Ackermann, J.; Roncali, J. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3742.

⁶⁶ Raimundo, J.-M.; Blanchard, P.; Brisset, H.; Akoudad, S.; Roncali, J. *Chem. Commun.* **2000**, 939.

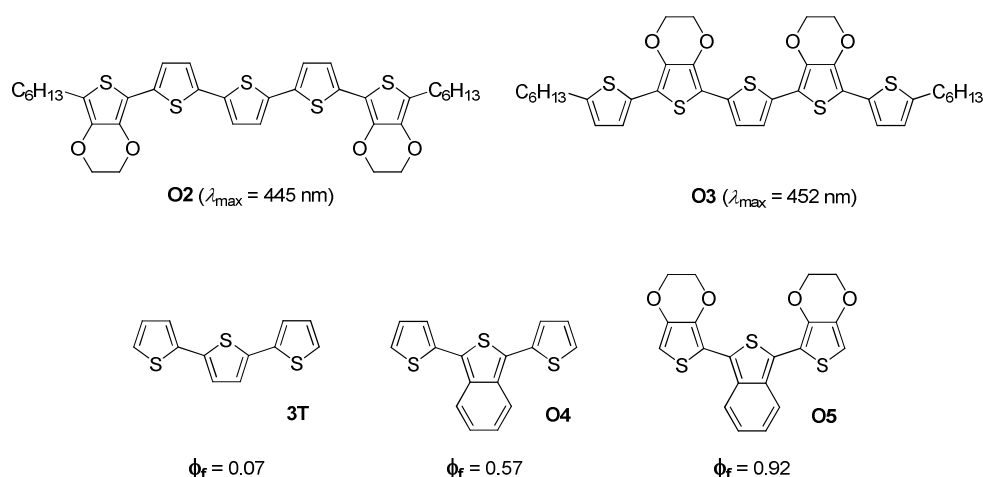


Schéma 1-10 : Propriétés optiques de systèmes conjugués dérivés de l'EDOT

1.3.2 Rigidification par pontage covalent de systèmes conjugués

Parmi les différents modes de pontage covalent tels que l'utilisation de pont imine⁶⁷ ou bien d'hétéroatomes pour conduire à des systèmes aromatiques fusionnés,^{68,69} le pontage covalent de deux carbones sp^2 à l'aide d'une chaîne alcane courte représente une voie efficace permettant de modifier les propriétés électroniques d'un système conjugué.

Le **PPP** est un polymère électroluminescent émettant dans le bleu ($\lambda_{\max} = 459 \text{ nm}$).⁷⁰ Cependant ce matériau obtenu après traitement thermique de précurseurs solubles, est insoluble et infusible.^{38,71} L'introduction de groupements alkyle ou alcoxyde solubilisants a donc été envisagée afin de préparer des dérivés solubles du **PPP**.^{38,72,73} L'encombrement stérique résultant de cette modification structurale peut entraîner une augmentation de l'angle de torsion de 23° à 60° entre deux phényle voisins selon la nature du substituant.⁷² Cela se traduit par un déplacement hypsochrome des maxima d'absorption et d'émission, les dérivés du **PPP** fonctionnalisés émettant alors dans le violet avec généralement une diminution du rendement de fluorescence.⁷⁴ De nombreux travaux ont porté sur le pontage covalent du **PPP** principalement en vue d'obtenir de nouveaux polymères émettant dans le bleu.

⁶⁷ Zhang, Q. T.; Tour, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9624.

⁶⁸ Wu, W.; Liu, Y.; Zhu, D. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1489-1502.

⁶⁹ Chen, R.-F.; Fan, Q.-L.; Zhang, C.; Huang, W. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 203-205.

⁷⁰ (a) Grem, G.; Leditzky, G.; Ullrich, B.; Leising, G. *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 36. (b) Grem, G.; Leditzky, G.; Ullrich, B.; Leising, G. *Synth. Met.* **1992**, *51*, 383.

⁷¹ Grimsdale, A.C.; Chan, K.L.; Martin, R.E.; Jokiisz, P.G.; Holmes, A.B. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 897.

⁷² Grimsdale, A.C.; Müllen, K. *Chem. Rec.* **2001**, *1*, 243.

⁷³ Schlüter, A.D.; Wegner, G. *Acta Polym.* **1993**, *44*, 59.

⁷⁴ Grimsdale, A.C.; Müllen, K. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1676.

Le pontage de la structure biphenyle par un groupe méthylène conduisant au fluorène permet d'accéder à une structure parfaitement plane, l'angle de torsion entre les deux unités phényle passant de 42° à 0° (Schéma 1-11).^{74,75} Lorsque la chaîne alcane servant au pontage s'allonge, l'angle de torsion entre deux cycles phényle augmente rapidement pour atteindre une valeur de 20° pour un pont éthane et 46° pour un pont propane (cf. Müllen⁷⁴ et optimisation géométrique MM2 – Chem 3D). Un double pontage par deux chaînes éthane permet de réduire l'angle de torsion à 17°.

En plus de sa planéité et de son rendement quantique d'émission supérieur à celui du biphenyle, le noyau fluorène présente l'avantage de pouvoir être substitué en position 9 afin d'introduire des groupes solubilisants sans modifier considérablement ses propriétés électroniques. Ainsi, le poly(fluorène) **PF** et plus généralement les poly(9,9-dialkylfluorènes) **PDAF** montrent des rendements de photoluminescence à l'état solide bien supérieurs à ceux des dérivés du **PPP** ainsi qu'une plus grande délocalisation électronique et des maxima d'émission décalés vers les plus grandes longueurs d'onde. Les **PDAF** tels que le poly(9,9-dihexylfluorène) présentent en solution une bande d'absorption non structurée associée à une transition électronique π - π^* avec un maximum d'absorption vers $\lambda_{\text{max}} = 380$ nm tandis que le spectre d'émission est structuré avec trois maxima d'émission à 420 nm (λ_{0-0}), 448 nm (λ_{0-1}) et 472 nm (λ_{0-2}), la transition λ_{0-0} étant la plus intense.^{76,77} Le poly(9,9-dihexylfluorène) est considéré comme étant le premier polymère ayant montré des propriétés d'émission dans le bleu ($\lambda_{\text{max}} = 470$ nm) à l'état solide. Notons que le poly(4,9-dioctyl-4,5,9,10-tétrahydropyrène) **P20** préparé par couplage de Yamamoto à partir du monomère dibromé, émet aussi dans le bleu mais à une longueur d'onde ($\lambda_{\text{max}} = 457$ nm) inférieure à celle du poly(9,9'-dihexylfluorène) en raison de sa moins bonne planéité.⁷⁸

⁷⁵ Park, K.C.; Dodd, L.R.; Levon, K.; Kwei, T.K. *Macromolecules* **1996**, *29*, 7149.

⁷⁶ (a) Fukuda, M.; Sawada, K.; Yoshino, K.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1993**, *31*, 2465. (b) Ohmori, Y.; Uchida, K.; Muro, K.; Yoshino, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, *30*, L1941

⁷⁷ Neher, D. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1365.

⁷⁸ Kreyenschmidt, M.; Uckert, F.; Müllen, K. *Macromolecules* **1995**, *28*, 4577.

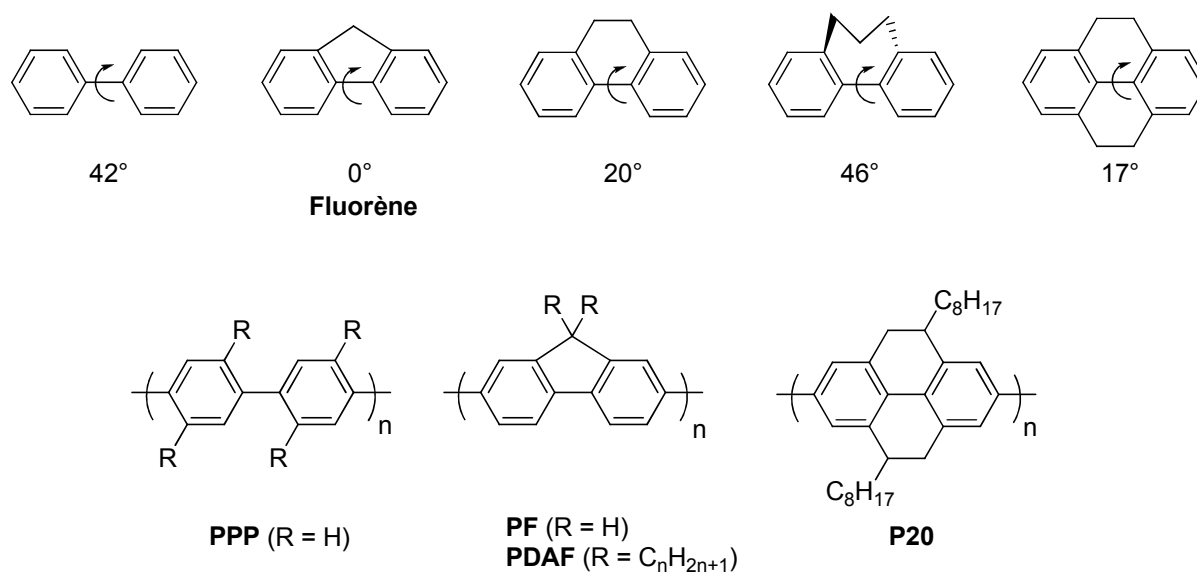


Schéma 1-11 : Angles de torsion de structures biphenyle pontées et exemples de **PPP** rigidifiés par pontage covalent

Une approche similaire à celle du fluorène a été développée en série thiophène (Schéma 1-12). Plusieurs cyclopenta[2,1-*b*:3',4'-*b'*]dithiophènes (**CPDT**) mono- et disubstitués en position 4 par des chaînes alcane ($n = 1, 3, 4, 6, 8, 16$) ont été décrits par Zotti et Pagani.⁷⁹ Le pontage du 2,2'-bithiophène (**2T**, $\lambda_{\max} = 302$ nm) par un pont méthylène conduit à un déplacement bathochrome du $\lambda_{\max}$ de 14-18 nm dû à la suppression du désordre rotationnel. De plus l'électropolymérisation de ces dérivés du **CPDT** conduit à des polymères conjugués à plus faibles gaps E_g que celui du poly(2,2-bithiophène) **P(2T)** ($E_g \approx 2.0$ eV) montrant à nouveau l'effet de la rigidification sur les propriétés électroniques. Il apparaît aussi que la disubstitution du pont méthylène augmente la solubilité des polymères et améliore, à partir d'une certaine longueur de chaîne alcane ($n=8$ et 16), l'organisation à l'état solide induisant une diminution de gap supplémentaire ($E_g = 1.40$ eV pour **P(C₈)₂CPDT**).

Comme déjà évoqué, le pontage par une cétone (**P5**) a permis de diminuer significativement le gap ($E_g = 1.1-1.2$ eV).⁴¹ Suite aux travaux de Ferraris, Roncali et coll. ont montré que l'électropolymérisation du dioxolane, précurseur de la cétone précédente, permettait la synthèse du polymère **P21**.⁸⁰ L'effet moins attracteur du dioxolane comparé à celui de la cétone se manifeste par le plus bas potentiel d'oxydation de **P21** (0.70 V/ECS) par

⁷⁹ Zotti, G.; Schiavon, G.; Berlin, A.; Fontana, A.; Pagani, G. *Macromolecules* **1994**, 27, 1938.

⁸⁰ Brisset, H.; Thobie-Gautier, C.; Gorgues, A.; Jubault, M.; Roncali, J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1305.

rapport à **P5** (0.85 V/ECS). L'analyse du spectre d'absorption montre que **P21** possède un gap E_g de 1.1-1.2 eV plus faible que celui de **P(2T)** et comparable à celui de **P5**.

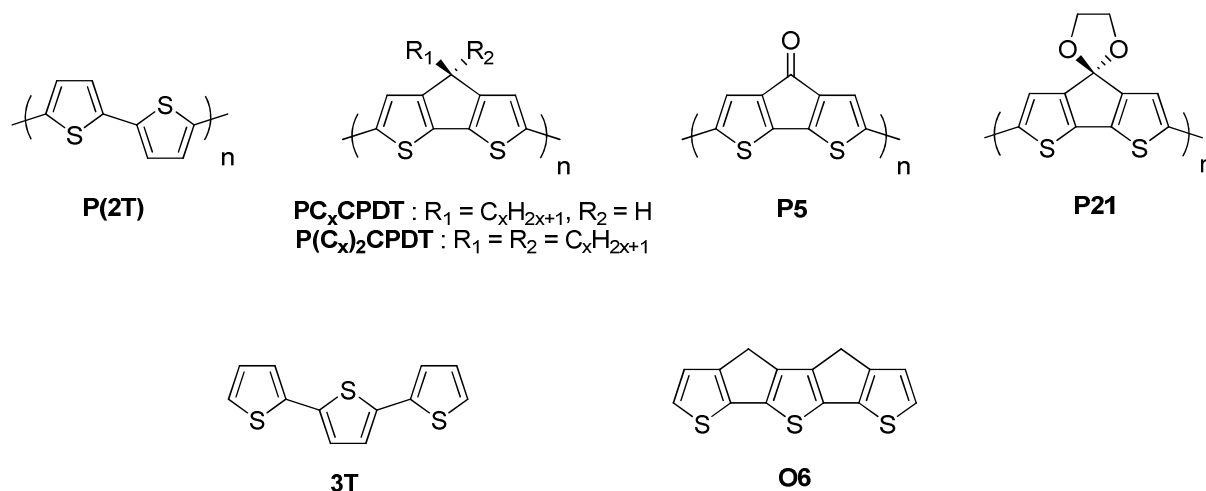


Schéma 1-12 : Systèmes conjugués dérivés du cyclopenta[2,1-b:3',4'-b']dithiophène

La synthèse d'un terthiophène totalement rigidifié par pontage covalent **O6** a également été décrite et montre bien l'intérêt de cette approche de rigidification.⁸¹ En effet, la comparaison des gaps HOMO-LUMO (ΔE) déterminés à partir du seuil d'absorption des composés **3T** et **O6**, indique que le pontage du **3T** ($\Delta E = 3.20$ eV) induit une diminution significative de 0.55 eV de la valeur de ΔE .

Les travaux réalisés au laboratoire sur les oligothiénylènevinylènes **nTV** dérivés du **PTV**⁴⁰ ont montré que parmi tous les systèmes conjugués connus, cette famille de composés présentait une délocalisation électronique optimale pour un même nombre de carbone sp^2 voire sp .⁸² Afin d'améliorer encore l'efficacité de la délocalisation dans ces systèmes, la synthèse de versions rigides a été entreprise par pontage covalent de la double liaison centrale du 1,2-dithiényléthène (Schéma 1-13). L'électrooxydation de ce monomère génère la formation de **P23** ($R = H$) à l'électrode de travail.⁸³ Comme espéré, le pontage covalent entraîne une diminution significative du gap de **P23** ($R = H$, $E_g = 1.3$ -1.4 eV) par rapport au polymère correspondant non ponté **P22**. L'introduction de substituants sur le pont éthylène permet de faciliter le processus d'électropolymérisation et conduit à des polymères présentant des potentiels d'oxydation plus bas : 0.90 V (**P22**), 0.60 (**P23**, $R = H$), 0.56 V (**P23**,

⁸¹ Roncali, J.; Thobie-Gautier, C. *Adv. Mater.* **1994**, 6, 846.

⁸² Roncali, J. *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 147.

⁸³ Roncali, J.; Thobie-Gautier, C.; Elandaloussi, E.; Frère, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2249.

R = CH₃), 0.34 V/ECS (**P23**, R = C₄H₉).⁸⁴ La réduction supplémentaire du gap E_g attendue pour le dérivé **P23** (R = C₄H₉) d'après la valeur plus faible de son potentiel d'oxydation, n'est pas observée probablement en raison du manque d'interactions entre systèmes conjugués à l'état solide dû à la présence des substituants.

Les spectres d'absorption électronique d'une série de **nTV** pontés **O7-O9** comparés à celui du composé de référence **4TV** montrent que la rigidification s'accompagne d'un déplacement bathochrome du maximum d'absorption associé à un rapprochement des niveaux HOMO et LUMO.⁸⁵ Ces composés pontés sont réversiblement oxydables en radical-cation et en dication, la rigidification entraînant un déplacement négatif du premier pic d'oxydation en accord avec une élévation du niveau HOMO. Enfin le pontage covalent du 1,6-dithiényl-1,3,5-hexatriène **O10** a pu être réalisé en utilisant une réaction d'annélation de Robinson pour donner le composé **O11**.⁸⁶ En plus d'une réduction du gap HOMO-LUMO, ce dernier présente un rendement de fluorescence bien supérieur au composé de référence **O10** (ϕ_f = 0.70 vs 0.20).

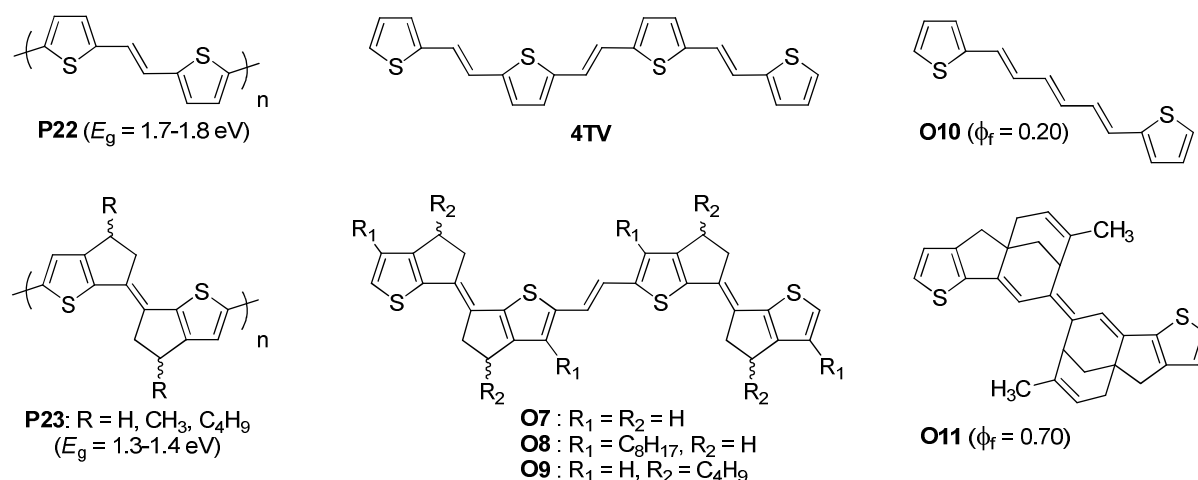


Schéma 1-13 : Pontage covalent de systèmes hybrides thiénylène-oligoène

L'ensemble de ces résultats montre l'impact de la rigidification par pontage covalent sur les propriétés électroniques des systèmes conjugués que ce soit en série benzène ou thiophène. Dans ce contexte, les dérivés du fluorène et plus récemment ceux du cyclopenta[2,1-*b*:3',4'-*b'*]dithiophène ont connu un vif intérêt en tant qu'unité de base pour

⁸⁴ Blanchard, P.; Brisset, H.; Riou, A.; Roncali, J. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 2401.

⁸⁵ Blanchard, P.; Verlhac, P.; Michaux, L.; Frère, P.; Roncali, J. *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 1244.

⁸⁶ Blanchard, P.; Brisset, H.; Riou, A.; Hierle, R.; Roncali, J. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 8310.

la préparation d'oligomères ou de polymères conjugués en vue d'applications en électronique organique.

1.4 Dérivés du fluorène et du cyclopentadithiophène pour l'électronique organique

Les propriétés électroniques des dérivés du fluorène et du cyclopenta[2,1-*b*:3',4'-*b'*]dithiophène ont été mises à profit pour la réalisation d'OLED, d'OFET et de cellules photovoltaïques organiques. Avant de décrire quelques exemples de structure moléculaire significatifs pour chacune de ses applications, le paragraphe suivant rappelle succinctement le principe de fonctionnement des dispositifs électroniques précités.

1.4.1 Principe de fonctionnement des OLEDs, OFETS et cellules photovoltaïques

Depuis environ dix années, de nombreuses revues ont été consacrées aux OLED,^{38,39,71,87} aux OFET,^{87f,88} aux cellules photovoltaïques organiques^{32,87f,89,90} et aux performances des matériaux actifs correspondants.

- **Diodes électroluminescentes organiques (OLED)**

Les composants les plus matures dans leur développement sont sans conteste les OLED. Leurs bonnes performances (luminosité, résolution en couleur, angle d'émission), leur faible

⁸⁷ Pour des revues sur les OLED : (a) Mitschke, U.; Bäuerle, P. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1471-1507. (b) Shirota, Y. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1-25. (c) Kim, D.Y.; Cho, H.N.; Kim, C.Y. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 1089. (d) Perepichka, I.F.; Perepichka, D.F.; Meng, H.; Wudl, F. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2281. (e) Lo, S.-C.; Burn, P. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1097. (f) Hwang, S.H.; Moorefield, C.N.; Newkome, G.R. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2543. (g) Shirota, Y.; Kageyama, H. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 953.

⁸⁸ Pour des revues sur les OFET : (a) Horowitz, G. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 365. (b) Garnier, F. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 209. (c) Horowitz, G. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2021. (d) Katz, H. E.; Bao, Z.; Gilat, S. L. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 359. (e) Würthner, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 1037. (f) Dimitrakopoulos, C.D.; Malenfant, P.R.L. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99. (g) Newman, C. R.; Frisbie, C. D.; da Silva, D. A.; Brédas, J. L.; Ewbank, P. C.; Mann, K. R. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4436. (h) Ling, M. M.; Bao, Z. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4824. (i) Anthony, J. E. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028. (j) Sirringhaus, H. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2411. (k) Zaumseil, J.; Sirringhaus, H. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1296. (l) Murphy, A. R.; Fréchet, J. M. J. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1066. (m) Allard, S.; Forster, M.; Souharce, B.; Thiem, H.; Scherf, U. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 4070.

⁸⁹ Pour des revues sur les cellules photovoltaïques organiques : (a) Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 15. (b) Otsubo, T.; Aso, Y.; Takimiya, K. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2565. (c) Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N.S. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324. (d) Hoppe, H.; Sariciftci, N.S. *Adv. Polym. Sci.* **2008**, *214*, 1-86. (e) Cheng, Y.J.; Yang, S.-H.; Hsu, C.-S. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5868. (f) Dennler, G.; Schraber, M.C.; Brabec, C.J. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1323. (g) Peet, J.; Heeger, A.J.; Bazan, G.C. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1700. (h) Chen, J.; Cao, Y. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1709. (i) Inganäs, O.; Zhang, F.; Andersson, M.R. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1731. (j) Cai, W.; Gong, X.; Cao, Y. *Solar En. Mater. Solar Cells* **2010**, *194*, 114. (k) Po, R.; Maggini, M.; Camaioni, N. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 695.

⁹⁰ (a) Roncali, J. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 483. (b) Roncali, J.; Leriche, P.; Cravino, A. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2045. (c) Roncali, J. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1719.

consommation et les techniques de fabrication ont permis la mise au point d'écrans plats de haute qualité à l'architecture simplifiée et à faible coût. Les nombreux avantages des OLED permettent déjà des applications dans divers domaines de l'affichage tels que la téléphonie, l'électronique grand public, l'informatique, la télévision et également l'éclairage à lumière blanche.⁹¹

La structure et le principe de fonctionnement des OLED sont représentés ci-dessous (Schéma 1-14). Une couche de composé organique semi-conducteur (voire plusieurs couches) est prise en sandwich entre deux électrodes, en général une anode transparente d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) souvent recouverte d'une couche de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) dopé par du poly(styrènesulfonate) (PEDOT-PSS), et une cathode constituée d'un métal électro-donneur tel que le calcium, le magnésium ou l'aluminium. L'application d'une tension suffisante aux bornes des électrodes conduit au passage d'un courant électrique accompagné d'une émission lumineuse. Le fonctionnement des OLED peut se décomposer en quatre étapes : l'injection de trous par l'anode dans la HOMO du matériau et d'électrons par la cathode dans la LUMO (1), le transport des charges à travers le matériau semi-conducteur (2), la recombinaison d'une fraction des charges positives et négatives générant un exciton (molécule à l'état excité) (3) et enfin la désexcitation radiative de cet exciton permettant l'émission d'un photon à travers l'anode transparente (4). La longueur d'onde de la lumière émise lors de la dernière étape dépend de la différence HOMO-LUMO de la molécule ou du polymère conjugué considéré. L'existence ou non de la fluorescence est soumise à la nature des interactions intermoléculaires au sein du matériau. En effet, des recouvrements orbitaux π trop importants sont souvent à l'origine d'une modification du spectre d'émission (formation d'excimères) voire d'une extinction de la fluorescence. *A contrario* un minimum d'interactions intermoléculaires est nécessaire afin de permettre le processus de transport de charge (étape 2) qui se caractérise par la mobilité μ des porteurs de charge.

⁹¹ Wu, H.; Ying, L.; Yang, W.; Cao, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 391.

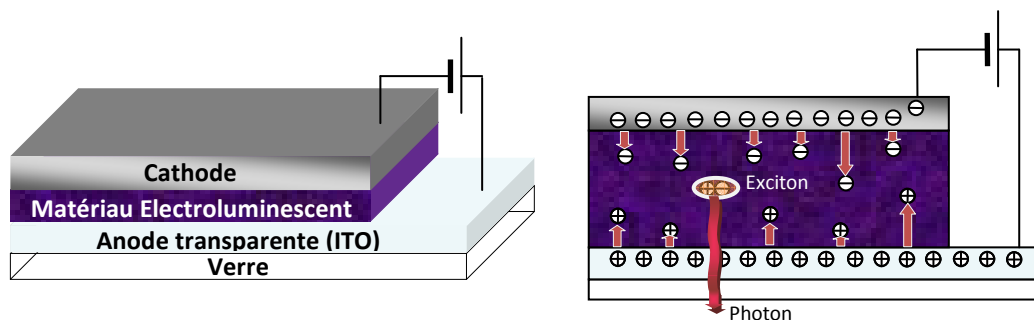


Schéma 1-14 : Structure et fonctionnement d'une OLED

- **Transistors à effet de champ (OFET)**

Parallèlement, les recherches sur les OFET ont connu un essor considérable ces dernières années en particulier dans le but de mettre au point des matrices de transistors pour l'adressage d'écrans flexibles à base d'OLED. Ces composants, plus lents que les transistors au silicium, sont plus flexibles et surtout potentiellement moins chers en raison de leurs techniques de fabrication : ils peuvent être obtenus par sublimation de composés organiques, par dépôt à la tournette lorsque ces derniers sont suffisamment solubles ou mieux encore par des procédés d'impression. Ils offrent de nombreuses perspectives pour des applications où les performances supérieures du silicium ne sont pas nécessaires comme pour la réalisation d'étiquettes d'identification (codes barres), de cartes électroniques, de capteurs ou de produits plus futuristes comme le papier électronique ou les habits intelligents.^{92,93}

Un OFET est un composant à trois électrodes (Schéma 1-15). Le principe consiste à accumuler des charges à l'interface du semi-conducteur organique et de l'isolant par l'application d'une tension V_g entre la source et la grille. La couche "dopée" à l'interface, appelée canal conducteur, va permettre le passage d'un courant I_d entre la source et le drain après application d'une tension V_d entre ces deux électrodes. Le dispositif ainsi obtenu, permet de moduler le courant I_d en fonction du nombre de porteurs de charges créé par la tension V_g . Selon la nature des porteurs de charge majoritaires, le matériau semi-conducteur peut être de type p (trous) ou de type n (électrons). L'analyse des caractéristiques électriques d'un OFET permet de mesurer : i) la mobilité des porteurs de charge μ au sein du

⁹² Kraft, A. *Chem. Phys. Chem* **2001**, 2, 163.

⁹³ « Les Composants Electroniques Organiques », *Etats-Unis Microélectronique*, **2001**, n°24 (<http://france-science.org>).

semi-conducteur et ii) le rapport I_{on}/I_{off} qui correspond au rapport du courant I_d lorsque le transistor est en fonctionnement ou bien à l'arrêt.^{88a,c}

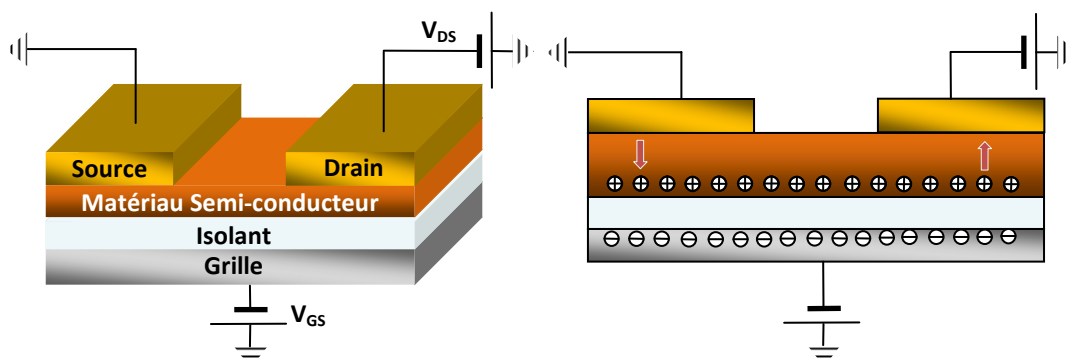


Schéma 1-15 : Structure et fonctionnement d'un OFET en configuration « top-contact »

- **Cellules photovoltaïques organiques**

Bien que les performances du silicium amorphe en termes de stabilité et d'efficacité de conversion photovoltaïque ($\eta = 9.5\%$) restent actuellement supérieures, les publications récurrentes de Green depuis 1993 rassemblant les efficacités confirmées des différents types de cellules solaires inorganique et organique, montrent que l'écart avec les cellules solaires organiques s'est considérablement réduit au cours des dernières années.⁹⁴ En effet l'article de Green de 2010 confirme qu'un rendement de conversion de 7.9% a été mesuré pour une cellule photovoltaïque organique.⁹⁴

La structure d'une cellule photovoltaïque organique est très proche de celle d'une OLED. Cependant, l'effet photovoltaïque correspond à l'inverse du processus mis en jeu au sein des OLED.⁹⁵ Les structures dites « bicouches » et à « réseaux interpénétrés », constituant des jonctions *pn*, sont les plus souvent rencontrées (Schéma 1-16). Dans le premier cas, deux couches organiques, l'une correspondant à un matériau semi-conducteur donneur d'électron (**D**) et l'autre à un matériau accepteur d'électron (**A**), sont prises en sandwich entre deux électrodes. L'absorption d'un photon généralement par le matériau **D** conduit à la formation d'un exciton qui peut se dissocier au voisinage de l'interface **D/A** en charges positives et négatives. Le transport des électrons dans le matériau **A** et celui des trous dans le matériau **D**, suivi de leur collecte aux électrodes fournit un courant électrique.

⁹⁴ Green, M.A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2010**, *18*, 144.

⁹⁵ Brédas, J.-L.; Norton, J.E.; Cornil, J.; Coropceanu, V. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1691.

Parallèlement à la structure précédente, une alternative efficace consiste à réaliser des cellules à réseaux interpénétrés en mélangeant simplement les composés **D** et **A** de manière à augmenter la surface de contact entre **D** et **A**. Cette approche trouve son origine dans les travaux de Heeger *et al.* qui ont montré en 1992 que l'irradiation d'un mélange de C₆₀ et d'un polymère conjugué dérivé du **PPV** donnait lieu à un transfert d'électron photo-induit ultra rapide et ultra efficace.⁹⁶ Le groupe de Sariciftci a ensuite développé des cellules photovoltaïques dans lesquelles le matériau actif est constitué de réseaux interpénétrés d'un polymère conjugué dérivé du **PPV** et de l'ester [6,6]phényl-C₆₁-butyrate de méthyle (**PC₆₁BM**), un dérivé soluble du C₆₀.⁹⁷

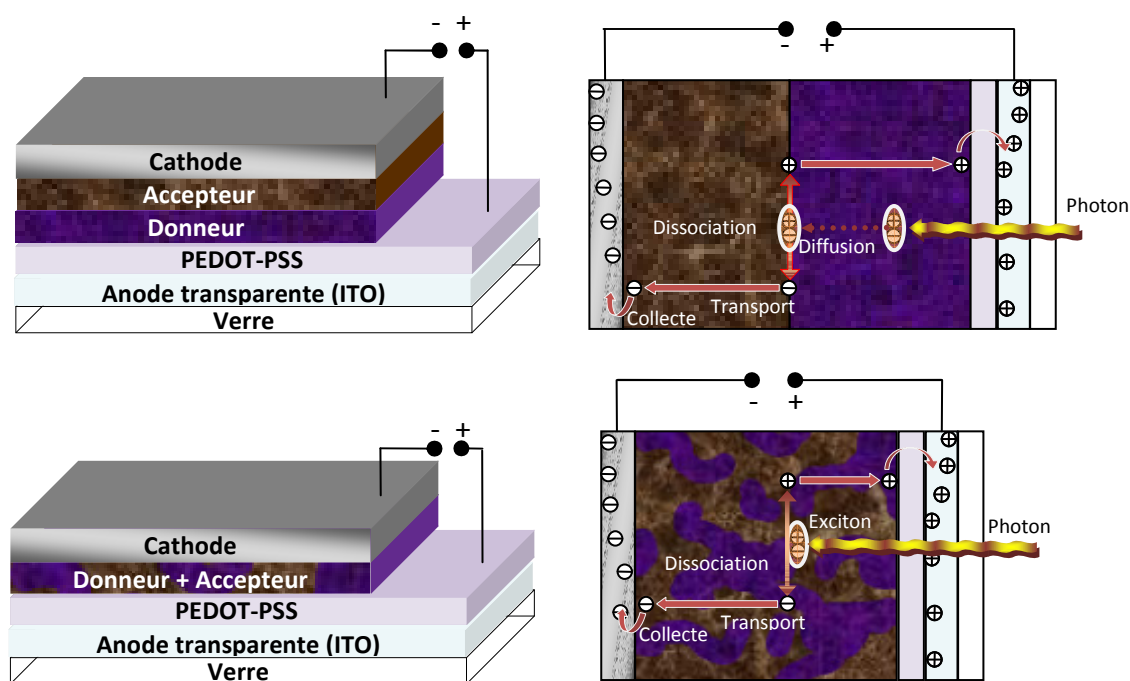
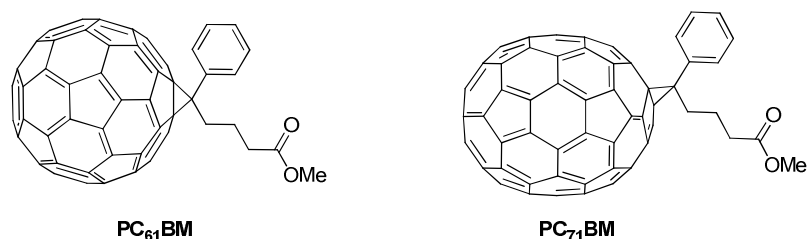


Schéma 1-16 : Structure et fonctionnement d'une cellule PV.



Les performances des cellules peuvent être optimisées en jouant sur différents facteurs parmi lesquels : i) le contrôle du spectre d'absorption du matériau organique, en général le donneur, de façon à absorber efficacement le maximum du spectre du visible, ii) de transport des charges (électrons et trous) vers les électrodes collectrices, iii) la modification des interfaces pour faciliter l'injection des charges et iv) l'ajustement des niveaux HOMO du donneur et LUMO de l'accepteur, l'un par rapport à l'autre ainsi que par rapport aux travaux de sortie de l'anode et de la cathode.

Au bilan, on s'aperçoit que la direction du transport de charge est liée à la structure même de ces composants. Dans le cas des OLED ou des cellules photovoltaïques, les charges se déplacent perpendiculairement au support alors que pour les OFET, ce déplacement est parallèle. Cette différence pose le problème de l'orientation des molécules par rapport au substrat. En effet, il apparaît clairement qu'une orientation horizontale des molécules par rapport au support sera bénéfique à la fois pour le transport de charge et pour l'absorption de lumière dans le cas des cellules PV. Au contraire, une orientation perpendiculaire des molécules par rapport au substrat sera mieux adaptée au transport de charges entre la source et le drain dans les OFET.

En résumé, la conception d'une molécule pour une application donnée implique d'une part le contrôle des propriétés électroniques de la molécule à l'état isolé et d'autre part la capacité de prévoir ou d'imposer une organisation particulière des molécules au sein du matériau.

1.4.2 Dérivés du fluorène pour l'électronique organique

Les poly(9,9-dialkylfluorène)s **PDAF** représentent une classe de polymères conjugués très développée dans le domaine de l'affichage en raison de leurs propriétés d'électroluminescence dans le bleu pur avec une efficacité inégalée, leur capacité à transporter des charges et leur facilité de mise en œuvre.^{39,77,87c,98,99}

La première synthèse d'un poly(2,7-fluorène) soluble décrite par Yoshino en 1989 est basée sur le couplage oxydatif du 9,9-dihexylfluorène en présence de FeCl₃, mais ce couplage n'est pas complètement régiosélectif et peu efficace puisqu'il conduit à des poids

⁹⁸ Leclerc, M. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. **2001**, 39, 2867.

⁹⁹ Scherf, U.; List, E.J.W. Adv. Mater. **2002**, 14, 477.

moléculaires relativement faibles.⁷⁶ L'utilisation de méthodes de couplage catalysé par des métaux de transition a conduit à d'énormes progrès.¹⁰⁰ Le couplage réductif de dérivés fluorène dihalogénés de Yamamoto, et les couplages croisés entre un dérivé fluorène diacide (ou diester) boronique ou un dérivé distannique avec un dérivé fluorène dihalogéné selon la méthode de Suzuki ou Stille, sont les méthodes les plus efficaces pour la synthèse des **PDAF** (Schéma 1-18). Pei et Yang sont les premiers à avoir mis en œuvre le couplage de Yamamoto en présence de sel de Ni(II) pour préparer des **PDAF** à partir de 2,7-dibromo-9,9-dialkylfluorène.¹⁰¹ Peu de temps après, des chercheurs de DOW Chemical¹⁰² et Leclerc¹⁰³ ont synthétisé des **PDAF** par couplage de Suzuki entre différents diacides (ou diesters) 9,9-dialkylfluorène-2,7-boronique et des 2,7-dibromo-9,9-dialkylfluorène. Des valeurs de masse en nombre M_n de quelques 10000 sont obtenues pour les polymères issus de la méthode de Suzuki alors que le couplage de Yamamoto peut conduire à des valeurs maximales de 200000 unités correspondant environ à 500 monomères.⁹⁹ Des travaux de Scherf sur le poly[(9,9-bis(2-éthylhexyl)fluorène)-2,7-diyl] ont montré que la technique de diffusion de la lumière donne des valeurs de poids moléculaires M_w environ 50 à 70% plus faibles que dans le cas de la technique de chromatographie d'exclusion stérique généralement utilisée qui utilise le polystyrène pour la calibration.¹⁰⁴

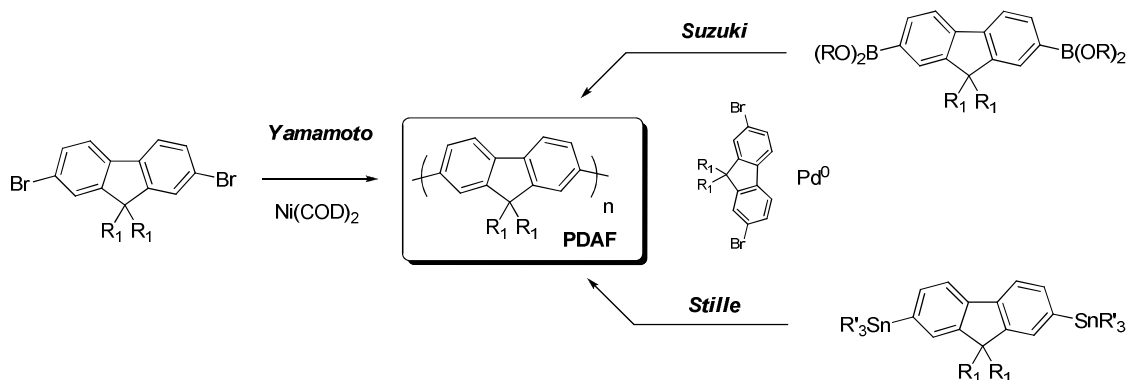


Schéma 1-18 : Synthèse de poly(9,9'-dialkylfluorène)s

De nombreux copolymères statistiques, préparés selon la réaction de Yamamoto, ou alternés, préparés selon la réaction de Stille ou Suzuki, à base de fluorène et de systèmes aromatiques variés ont été décrits pour des applications OLED^{39,87c,98,99} et pour des cellules

¹⁰⁰ Hassan, J.; Sevignon, M.; Gozzi, C.; Schulz, E.; Lemaire, M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359.

¹⁰¹ Pei, Q.B.; Yang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7416.

¹⁰² Woo, E.P.; Inbasekaran, M.; Shiang, W.; Roof, G.R. *Int. Patent Appl. WO97/05184*, **1997**.

¹⁰³ Ranger, M.; Leclerc, M. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7686.

¹⁰⁴ Fytas, G.; Nothofer, H.-G.; Scherf, U.; Vlassopoulos, D.; Meier, G. *Macromolecules* **2002**, *35*, 481.

solaires (Schéma 1-19).^{89e,89j} De plus, des copolymères alternés comme **F8T2** et **F8BT** incluant des unités 2,2-bithiophène et benzothiadiazole respectivement ainsi que l'homopolymère poly(9,9-dioctylfluorène) **F8** (**PDAF**, $R = C_8H_{17}$) ont été utilisés pour réaliser des OFET.^{88k,105,106,107} Le copolymère **F8BT** a été très étudié en raison de sa bonne solubilité dans de nombreux solvants et des OFET ont pu être fabriqués par des techniques d'impression jet d'encre à partir de ce matériau qui présente des mobilités de trou de $0.02 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.¹⁰⁸

Le cas du poly(9,9-di-*n*-octylfluorène-*alt*-benzothiadiazole) **F8BT** est particulièrement intéressant car il rassemble plusieurs caractéristiques compatibles avec plusieurs applications. En raison de l'unité benzothiadiazole acceptrice, **F8BT** possède d'une part une grande affinité électronique et un potentiel d'ionisation élevé ($AE = 3.3 \text{ eV}$, $PI = 5.9 \text{ eV}$, $E_g = 2.6 \text{ eV}$) et d'autre part c'est un émetteur efficace dans le vert avec une efficacité de photoluminescence à l'état solide de 50-60%. Il est donc souvent utilisé comme transporteur d'électrons pour la fabrication d'OLED¹⁰⁹ et de cellules photovoltaïques.¹¹⁰ De plus, des transistors à base de **F8BT** peuvent fonctionner lorsque qu'une tension de grille négative ou positive est appliquée, soulignant le caractère ambipolaire *p* ou *n* de ce polymère avec une mobilité des trous ou des électrons de $\mu \approx 8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. En fonctionnement, ce type de transistor présente aussi l'intérêt d'émettre de la lumière verte.^{88k}

¹⁰⁵ Chua, L.L.; Zaumseil, J.; Chang, J.F.; Ou, E.C.W.; Ho, P.K.H.; Sirringhaus, H.R.; Friend, H. *Nature* **2005**, *434*, 194.

¹⁰⁶ Ficker, J.; Ullmann, A.; Fix, W.; Rost, H.; Clemens, W. *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 2638.

¹⁰⁷ Lu, G.; Usta, H.; Risko, C.; Wang, L.; Facchetti, A.; Ratner, M.A.; Marks, T.J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7670.

¹⁰⁸ (a) Sirringhaus, H.; Kawase, T.; Friend, R. H.; Shimoda, T.; Inbasekaran, M.; Wu, W.; Woo, E. P. *et al.*, *Science*, **2000**, *290*,

2123. (b) Sirringhaus, H.; Wilson, R. J.; Friend, R. H.; Inbasekaran, M.; Wu, W.; Woo, E. P.; Grell M.; Bradley, D. D. C. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 406.

¹⁰⁹ (a) Kim, J. S.; Ho, P. K. H.; Murphy, C. E.; Friend, R. H. *Macromolecules* **2004**, *37*, 2861. (b) Corcoran, N.; Arias, A. C.; Kim, J. S.; MacKenzie, J. D.; Friend, R.H. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 299. (c) Xia, Y. J.; Friend, R. H. *Macromolecules* **2005**, *38*, 6466.

¹¹⁰ (a) Kim, Y.; Cook, S.; Choulis, S. A.; Nelson, J.; Durrant, J. R.; Bradley, D. D. C. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4812. (b) Snaith, H. J.; Arias, A. C.; Morteani, A. C.; Silva, C.; Friend, R. H. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 1353. (c) Arias, A. C.; Corcoran, N.; Banach, M.; Friend, R. H.; MacKenzie, J. D.; Huck, W. T. S. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 1695.

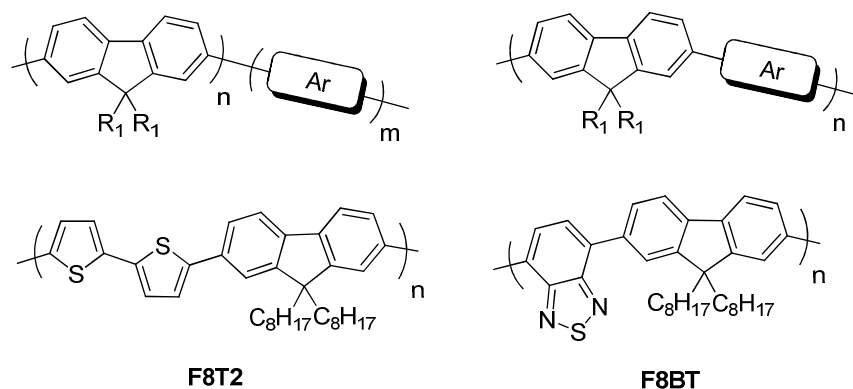


Schéma 1-19 : Copolymères du fluorène

Parallèlement aux travaux portant sur les polyfluorènes, l'extension du principe de pontage covalent à des oligophénylènes a connu un grand intérêt (Schéma 1-20).^{71,74} Scherf et Müllen ont décrit la synthèse et les propriétés électroniques de polymères **P(IF)**¹¹¹ dérivés de l'indénofluorène ou bien d'oligo- et polymères pontés **P24** de type pentaphénylène¹¹² ainsi que des polymères dérivés du **PPP** appelés « ladder » polymères **LPPP**,¹¹³ complètement plans et rigides. Le groupe de Salbeck¹¹⁴ s'est intéressé à la mise au point de dérivés de type 9,9'-spirobifluorène pour l'optoélectronique tels que l'oligomère **O12**, et a suscité le développement de nouvelles approches dérivées telles que le concept 3 π -2spiro de Rault-Berthelot pour la réalisation d'OLED émettant dans le bleu (**O13**).¹¹⁵ Enfin on peut citer aussi les travaux de Pei sur l'électroluminescence de dendrimères dérivés du truxène¹¹⁶ et le greffage d'oligofluorènes sur un cœur truxène.¹¹⁷ Des oligomères du thiophène ont également été greffés sur du truxène pour moduler les propriétés d'émission^{118a} ou pour la réalisation d'OFET^{118b} dans le cas des composés **O14** ou bien pour des applications en photovoltaïque avec d'autres dérivés.^{118c}

¹¹¹ (a) Setayesh, S.; Marsitzky, D.; Müllen K. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2016. (b) Grimsdale, A.C.; Leclère, P.; Lazzaroni, R.; MacKenzie, J.D.; Murphy, C.; Setayesh, S.; Silva, C.; Friend, R.H.; Müllen, K. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 729.

¹¹² Jacob, J.; Sax, S.; Piok, T.; List, E.J.W.; Grimsdale, A.C.; Müllen K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6987.

¹¹³ Scherf, U. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1853.

¹¹⁴ Saragi, T.P.I.; Spehr, T.; Siebert, A.; Fuhrmann-Lieker, T.; Salbeck, J. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1011.

¹¹⁵ Cocherel, N.; Poriol, C.; Rault-Berthelot, J.; Barrière, F.; Audebrand, N.; Slawin, A.M.Z.; Vignau, L. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11328-11342.

¹¹⁶ (a) Cao, X.-Y.; Zhang, W.-B.; Wang, J.-L.; Zhou, X.-H.; Lu, H.; Pei, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12430-12431. (b) Cao, X.-Y.; Liu, X.-H.; Zhou, X.-H.; Zhang, Y.; Jiang, Y.; Cao, Y.; Cui, Y.-X.; Pei, J. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6050-6058.

¹¹⁷ (a) Kanibolotsky, A. L.; Berridge, R.; Skabara, P. J.; Perepichka, I. F.; Bradley, D. D. C.; Koeberg, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13695-13702. (b) Lai, W.-Y.; Zhu, R.; Fan, Q.-L.; Hou, L.-T.; Cao, Y.; Huang, W. *Macromolecules* **2006**, *39*, 3707-3709.

¹¹⁸ (a) Pei, J.; Wang, J.-L.; Cao, X.-Y.; Zhou, X.-H.; Zhang, W.-B. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9944-9945. (b) Sun, Y. Xiao, K. Liu, Y. Wang, J. Pei, J. Yu G.; Zhu, D. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 818. (c) Wang, J.-L.; Zhong, C.; Tang, Z.-M.; Wu, H.; Ma, Y.; Cao, Y.; Pei, J. *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 105-113.

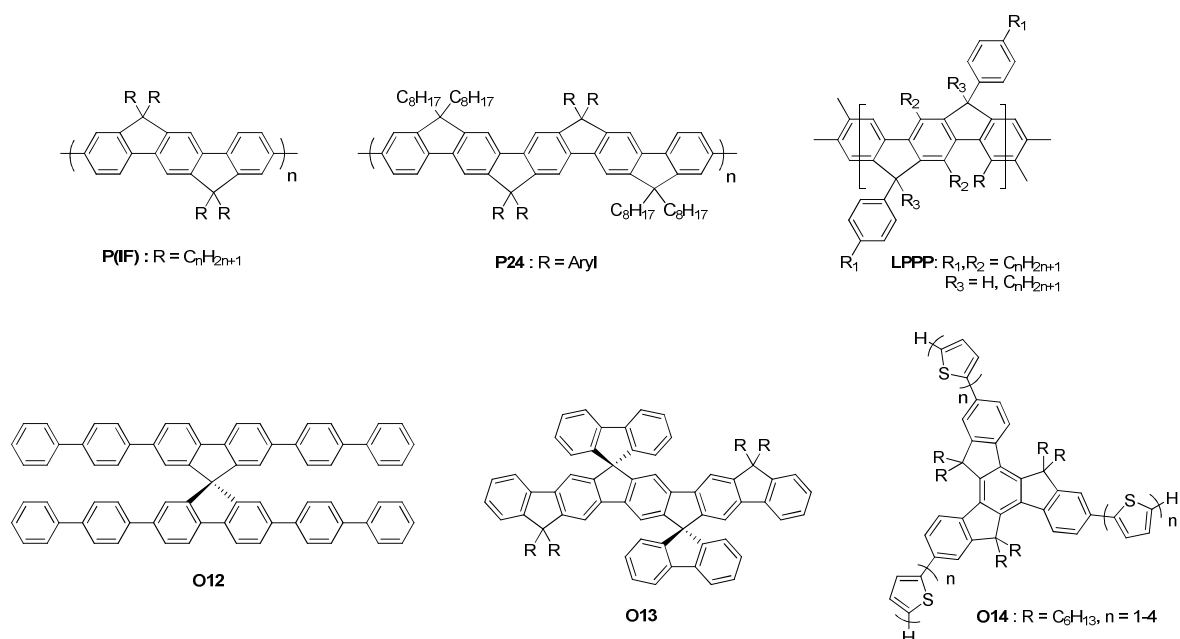


Schéma 1-20 : Exemples de dérivés du fluorène pour l'électronique organique

1.4.3 Dérivés du cyclopenta[2,1-b:3',4'-b']dithiophène pour l'électronique organique

Depuis la synthèse du cyclopenta[2,1-b:3',4'-b']dithiophène **CPDT** et de ses isomères par Wynberg¹¹⁹ et MacDowell,¹²⁰ de nombreux dérivés du **CPDT** ont été décrits dans la littérature, la revue de Turner en 2005 faisant un point sur ce sujet.¹²¹ Comme pour la position 9 du fluorène, Zotti *et al.* ont montré qu'il était possible d'introduire des substituants en position 4 du **CPDT** après un traitement en milieu basique suivi d'une réaction d'alkylation.⁷⁹ Les polymères correspondants peuvent être préparés soit par électropolymérisation⁷⁹ ou bien par voie chimique. Par exemple, le couplage de Yamamoto du dérivé **CPDT** 2,6-dibromé en présence de Ni⁰ fournit le polymère **P25** qui présente des propriétés d'émission dans le rouge ($\lambda_{\text{max}} = 639 \text{ nm}$).¹²² Sannicolo *et al.*¹²³ ont décrit la synthèse et l'électropolymérisation d'un précurseur bithiophénique **O15** porteur d'un motif C₆₀ pour donner un polymère potentiellement intéressant pour le photovoltaïque puisqu'il associe de manière covalente un système conjugué donneur d'électron et un accepteur C₆₀.^{90a} Plus récemment, Facchetti et Marks ont publié la synthèse des oligomères **O16** et **O17**

¹¹⁹ Kraak, A.; Wieser, A. K.; Jordens, P.; Wynberg, H. *Tetrahedron* **1968**, *24*, 3381.

¹²⁰ Jeffries, A. T.; Moore, K. C.; Ondeyka, D. M.; Sringsteen, A. W.; Mac Dowell, D. W. H. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2885.

¹²¹ Coppo, P.; Turner, M. L. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1123-1133.

¹²² Asawapirom, U.; Scherf, U. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 746-749.

¹²³ T. Benincori, E. Brenna, F. Sannicolò, L. Trimarco, G. Zotti, P. Sozzani, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 648.

contenant soit une unité centrale **CPDT**-dioxolane ou **CPDT**-cétone ainsi que la préparation des OFET correspondants. Tandis que le composé **O16** se comporte uniquement comme un semi-conducteur de type *p* avec une mobilité relativement faible de $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, l'oligomère **O17** présente un caractère ambipolaire avec une mobilité pour les électrons et les trous respectivement de $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.¹²⁴ Un matériau purement de type *n* ($\mu = 1.8 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) a pu être obtenu grâce au quaterthiophène ponté par un groupe difluorométhylène **O18**.¹²⁵ Enfin des oligomères conjugués **O19** et **O20** constitués d'une unité fluorénone centrale substituée par deux motifs dérivés du **CPDT** ont été utilisés pour la fabrication de cellules photovoltaïques à réseaux interpénétrés avec le **PC₆₁BM**.¹²⁶ Ce résultat constitue un exemple d'utilisation d'oligomères conjugués à la place de polymères conjugués dans des cellules photovoltaïques à réseaux interpénétrés.^{90b,c}

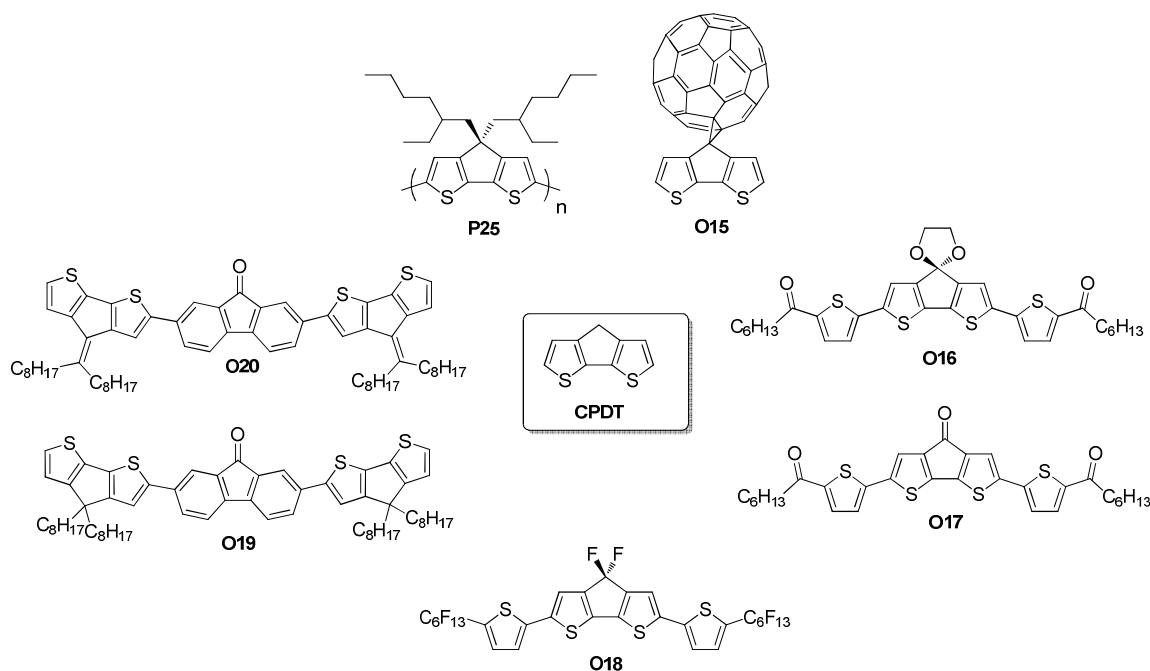


Schéma 1-21 : Exemples de dérivés du CPDT pour l'électronique organique

La mise au point de cellules photovoltaïques atteignant des rendements de conversion allant, selon les conditions de préparation, de 3.2 à 5.5% à l'aide d'un mélange de **PC₇₁BM** et d'un copolymère alterné à faible gap **PCPDTBT** ($E_g = 1.4 \text{ eV}$) incorporant un noyau 2,1,3-

¹²⁴ (a) M.-H. Yoon, S. A. DiBenedetto, M. T. Russell, A. Facchetti and T. J. Marks, *Chem. Mater.*, **19**, 4864 (2007).

(b) M.-H. Yoon, S. DiBenedetto, A. Facchetti and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 1348 (2005).

¹²⁵ Ie, Y.; Nitani, M.; Ishikawa, M.; Nakayama, K.-I.; Tada, H.; Kaneda, T.; Aso, Y. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2115-2118.

¹²⁶ Lincker, F.; Delbosc, N.; Bailly, S.; De Bettignies, R.; Billon, M.; Pron, A.; Demadrille, R. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 3444-3453.

benzothiadiazole **BT**,¹²⁷ est à l'origine d'une activité de recherche plus soutenue autour du noyau **CPDT** pour le photovoltaïque depuis 2006.¹²⁸

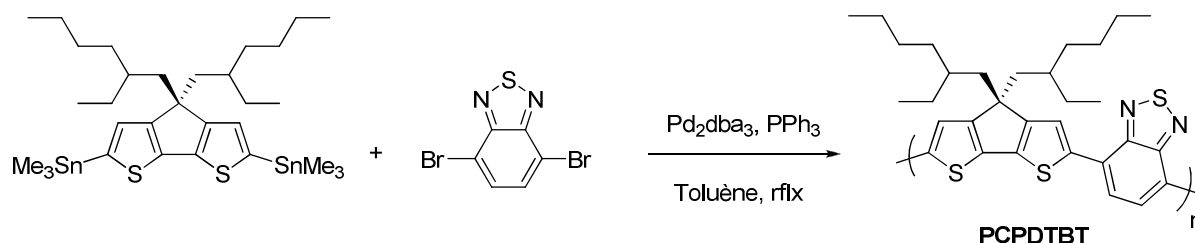


Schéma 1-22 : Synthèse du poly[2,6-(4,4-bis(2-éthylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophène)-*alt*-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)] PCPDTBT^{128a}

Des variations structurales autour du **PCPDTBT** telles que le remplacement du carbone de pontage du **CPDT** par un atome de silicium (**Si-PCPDTBT**)¹²⁹ ou bien la substitution de l'atome de soufre du noyau **BT** par un atome de sélénium conduisant à un gap plus faible (**PCPDTBSe**, $E_g = 1.3$ eV),¹³⁰ ont été proposées en vue d'améliorer les performances des cellules solaires (Schéma 1-23). Les cellules photovoltaïques réalisées avec le **Si-PCPDTBT** et le **PC₇₁BM** donnent des rendements de conversion remarquables de 5 à 5.2%, cette amélioration par rapport au dérivé carboné s'explique par de meilleures interactions π - π à l'état solide et donc par une meilleure mobilité des charges (10^{-2} cm².V⁻¹.s⁻¹).¹²⁹ Par ailleurs, l'analogue du **PCPDTBT** avec deux chaînes alcanes linéaires (C₁₆H₃₃) décrit par Müllen et coll. présente des propriétés électroniques intéressantes mais aussi des avantages au niveau de sa mise en forme (**P26**). Le dépôt de gouttes sur un substrat d'une solution de **P26** dans le 1,2,4-trichlorobenzène à chaud (1 mg/mL) permet de réaliser des films semi-conducteurs de

¹²⁷ (a) Mühlbacher, D.; Scharber, M.; Morana, M.; Zhu, Z.; Waller, D.; Gaudiana, R.; Brabec, C. *Adv Mater.* **2006**, *18*, 2884-2889. (b) Peet, J.; Kim, J. Y.; Coates, N. E.; Ma, W. L.; Moses, D.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 497-500. (c) Lee, J. K.; Ma, W. L.; Brabec, C. J.; Yuen, J.; Moon, J. S.; Kim, J. Y.; Lee, K.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3619-3623.

¹²⁸ (a) Zhu, Z.; Waller, D.; Gaudiana, R.; Morana, M.; Mühlbacher, D.; Scharber, M.; Brabec, C. *Macromolecules* **2007**, *40*, 1981-1986. (b) Moulé, A. J.; Tsami, A.; Bünnagel, T. W.; Forster, M.; Kronenberg, N. M.; Scharber, M.; Koppe, M.; Morana, M.; Brabec, C. J.; Meerholz, K.; Scherf, U. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4045-4050. (c) Xiao, S.; Zhou, H.; You, W. *Macromolecules* **2008**, *41*, 5688-5696. (d) Li, K.-C.; Hsu, Y.-C.; Lin, J.-T.; Yang, C.-C.; Wei, K.-H.; Lin, H.-C. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 2073-2092.

¹²⁹ (a) Hou, J.; Chen, H.-Y.; Zhang, S.; Li, G.; Yang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16144. (b) Chen, H.-Y.; Hou, J.; Hayden, A.E.; Yang, H.; Houk, K.N.; Yang, Y. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 371-375. (c) Morana, M.; Azimi, H.; Dennler, G.; Egelhaaf, H.-J.; Scharber, M.; Forberich, K.; Hauch, J.; Gaudiana, R.; Waller, D.; Zhu, Z.; Hingerl, K.; van Bavel, S.S.; Loos, J.; Brabec, C.J. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 1180-1188. (d) Scharber, M.C.; Koppe, M.; Gao, J.; Cordella, F.; Loi, M.A.; Denk, P.; Morana, M.; Egelhaaf, H.-J.; Forberich, K.; Dennler, G.; Gaudiana, R.; Waller, D.; Shi, X.; Brabec, C.J. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 367-370.

¹³⁰ Hou, J.; Chen, T.L.; Zhang, S.; Chen, H.-Y.; Yang, Y. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 1601-1605.

type *p* dont la mobilité est significativement augmentée de $4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à $0.11 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ lorsque ces films subissent un recuit à 200°C pendant 2h.¹³¹

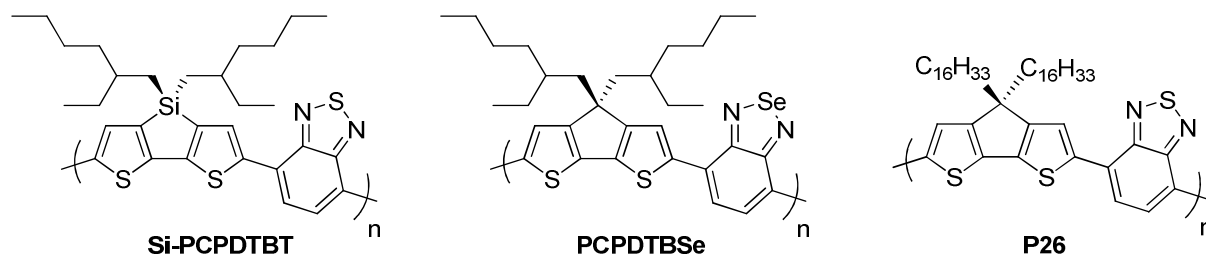


Schéma 1-23 : Analogues du PCPDTBT

De nombreux autres copolymères alternant l'unité **CPDT** et des motifs accepteurs de différentes natures ont été préparés par couplages palladiés (Schéma 1-24). Le groupe de Janssen a étudié l'influence du remplacement du noyau benzothiadiazole du **PCPDTBT** ($E_g = 1.43 \text{ eV}$) par un noyau quinoxaline (**PCPDT-Q**, $E_g = 1.54 \text{ eV}$), benzo[c][1,2,5]oxadiazole (**PCPDT-BO**, $E_g = 1.47 \text{ eV}$), bis(benzothiadiazole) (**PCPDT-BBT**, $E_g = 1.53 \text{ eV}$) ou thiéno[3,4-b]pyrazine (**PCPDT-TP**, $E_g = 1.18 \text{ eV}$) sur les rendements de cellules réalisées avec du **PC₆₁BM**.¹³² Dans cette série, les meilleures performances sont obtenues dans le cas du **PCPDT-BO** ($\eta = 2.5\%$) alors que le remplacement du noyau benzothiadiazole par la thiéno[3,4-b]pyrazine entraîne une diminution importante de l'efficacité de conversion liée au trop faible potentiel d'oxydation et au gap E_g plus petit du **PCPDT-TP** ($\eta = 0.1\%$). L'insertion du motif accepteur thiazolo[5,4-*d*]thiazole conduit également à des cellules performantes.¹³³ Bien que les résultats suivants aient été obtenus dans deux laboratoires différents, il est intéressant de noter que les cellules photovoltaïques conçues à partir de **PC₆₁BM** et du polymère **P28** ($E_g = 1.24 \text{ eV}$, $\eta = 1.2\%$) sont plus efficaces que celles réalisées avec le **PCPDT-TP**.¹³⁴ De plus **P28** présente des fonctions ester thermo-clivables qui sont utiles pour l'étape de mise en forme puis éliminées par traitement thermique à 225°C pour donner des polymères plus stables mais cependant moins efficaces en termes de conversion photovoltaïque ($\eta = 0.64\%$). Enfin, le copolymère **P29** ($E_g = 1.39 \text{ eV}$) associant le **CPDT** et une

¹³¹ (a) Zhang, M.; Tsao, H.N.; Pisula, W.; Yang, C.; Mishra, A.K.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3472-3473. (b) Tsao, H.N.; Cho, D.; Andreasen, J.W.; Rouhanipour, A.; Breiby, D.W.; Pisula, W.; Müllen, K. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 209-212.

¹³² Bijleveld, J.C.; Shahid, M.; Gilot, J.; Wienk, M.M.; Janssen, R.A.J. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3262-3270.

¹³³ Jung, H.; Yu, J.; Jeong, E.; Kim, J.; Kwon, S.; Kong, H.; Lee, K.; Woo, H.Y.; Shim, H-K. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3743-3752.

¹³⁴ Helgesen, M.; Krebs, F.C. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1253-1260.

unité acceptrice d'électron de type dicétopyrrolopyrrole a récemment été synthétisé et mélangé au **PC₆₁BM** pour préparer des cellules prometteuses ($\eta = 1.7\%$).¹³⁵

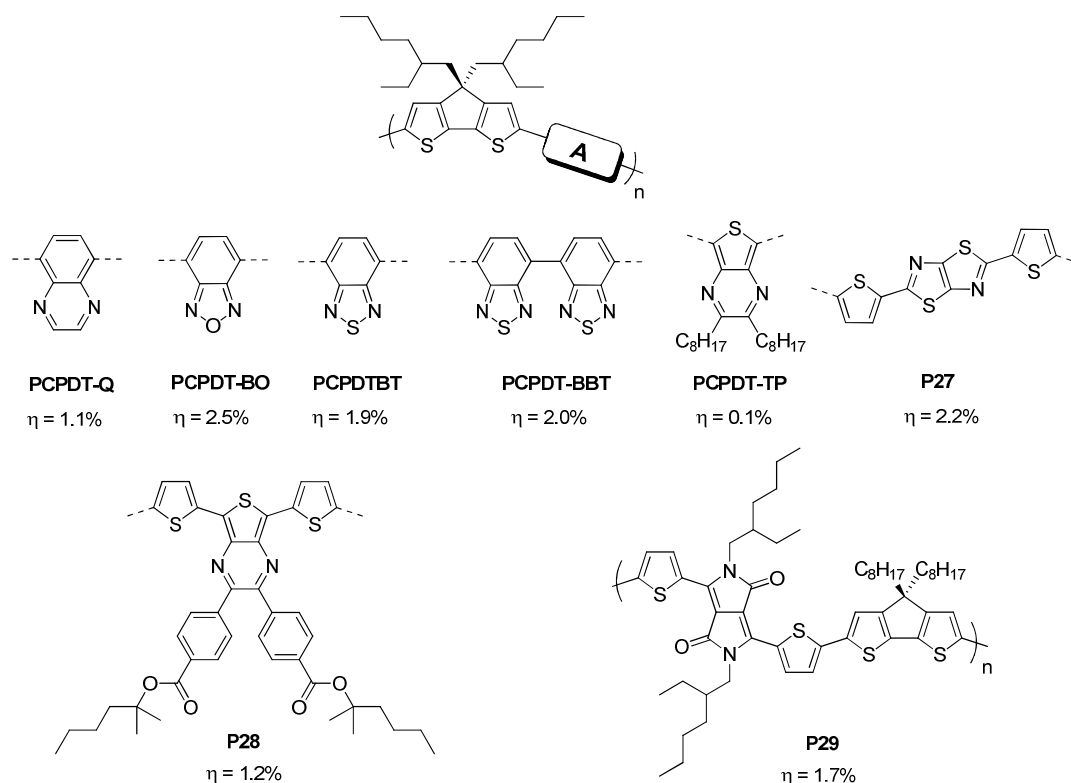


Schéma 1-24 : Copolymères alternés incluant des unités aromatiques déficientes en électron et rendement de conversion de cellules solaires en présence de **PC₆₁BM**

1.5 Dérivés de l'indéno[1,2-*b*]thiophène

Contrairement au fluorène et au cyclopenta[2,1-*b*:3',4'-*b'*]dithiophène, le composé hybride correspondant 4H-indéno[1,2-*b*]thiophène **IT**, n'a que très peu été utilisé pour la synthèse de systèmes conjugués étendus. De plus, la majeure partie des publications relatives à cette thématique est parue à partir de 2005. Présent naturellement dans le pétrole comme d'autres cycles aromatiques soufrés,¹³⁶ le 4H-indéno[1,2-*b*]thiophène a été synthétisé par MacDowell en 1970.¹³⁷ Ce motif se retrouve dans des systèmes conjugués tels que les dérivés **O21** du diindénothiophène décrits par plusieurs auteurs^{81,138,139,140} ou dans les oligomères **O22**,¹⁴¹ **O23**¹³⁹ et **O24**.¹⁴² Les mesures de mobilités effectuées sur des OFET à

¹³⁵ Zoombelt, A.P.; Mathijssen, S.G.J.; Turbiez, M.G.R.; Wienka, M.M.; Janssen, R.A.J. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2240-2246.

¹³⁶ Panda, S.K.; Schrader, W.; al-Hajji, A.; Andersson, J.T. *Energy & Fuels* **2007**, *21*, 1071-1077.

¹³⁷ MacDowell, D. W. H.; Jeffries, A. T. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 871-875.

¹³⁸ Baierweck, P.; Simmross, U.; Müllen, K. *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 2195-2200

¹³⁹ Wong, K.-T.; Hwu, T.-Y.; Balaiah, A.; Chao, T.-C.; Fang, F.-C.; Lee, C.-T.; Peng, Y.-C. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1415-1418

¹⁴⁰ (a) Kowada, T.; Kuwabara, T.; Ohe, K. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 906-913. (b) Kowada, T.; Matsuyama, Y.; Ohe, K. *Synlett* **2008**, *12*, 1902-1906.

¹⁴¹ Wang, C.-H.; Hu, R.-R.; Liang, S.; Chen, J.-H.; Yang, Z.; Pei, J. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 8153-8157.

base d'oligomères **O21** et **O24** ont donné des valeurs de l'ordre de $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.¹⁴³ Des composés de type *spiro* à base de 4H-indéno[1,2-*b*]thiophène ont aussi été décrits.^{140,141,144} Par ailleurs l'accès au 4,9-dihydro-*s*-indacéno[1,2-*b*:5,6-*b'*]dithiophène-4,9-dione a permis de préparer des oligomères tels que le composé **O25** dont les propriétés électroniques et la structure des films correspondants sont compatibles avec la réalisation d'OFET.¹⁴⁵

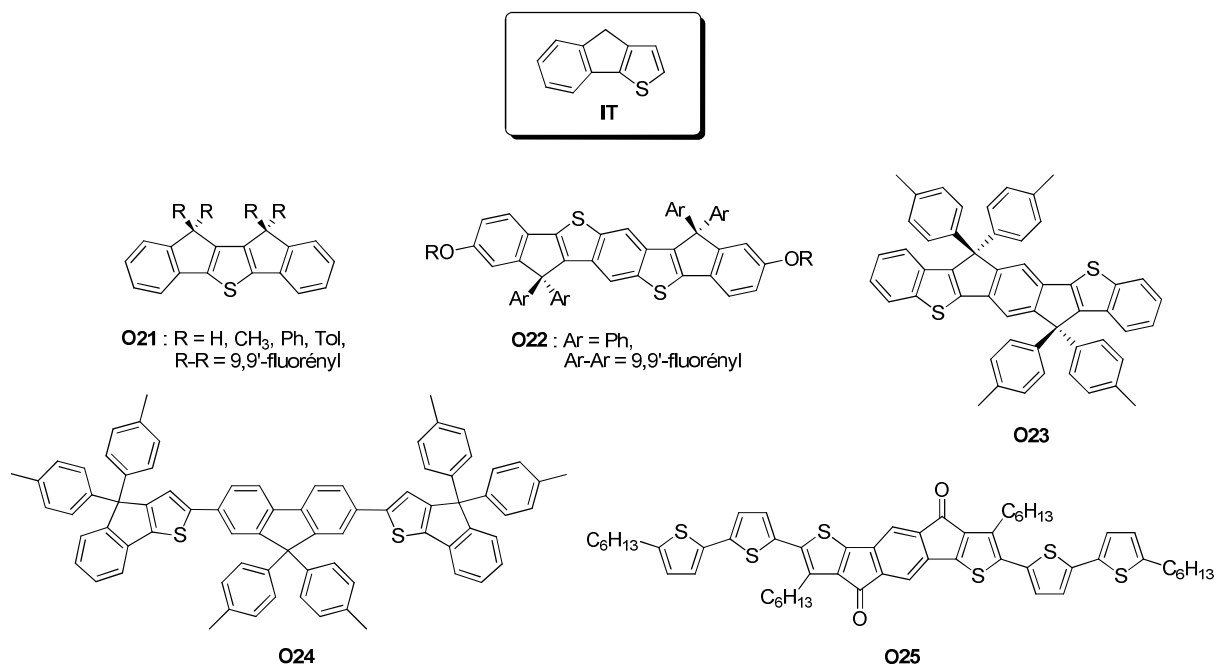


Schéma 1-25 : Oligomères conjugués dérivés de l'indéno[1,2-*b*]thiophène

Des polymères conjugués incluant le motif 4H-indéno[1,2-*b*]thiophène ont également été décrits (Schéma 1-26). Dès 1999, Scherf a synthétisé un polymère complètement rigide de type « ladder » **LPPPT** (Schéma 1-26), qui présente un maximum d'absorption décalé vers le rouge par rapport à son analogue purement benzénique **LPPP** (Schéma 1-20).¹⁴⁶ Les polymères **P30** et **P31**, de structure moins rigide que celle du **LPPPT**, ont été obtenus en 2008 par couplage de Stille sous microondes puis réaction de cyclisation conduisant au pontage.¹⁴⁷

¹⁴² Wong, K.-T.; Hwu, T.-Y.; Balaiah, A.; Chao, T.-C.; Fang, F.-C.; Lee, C.-T.; Peng, Y.-C. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1415-1418.

¹⁴³ Chao, T.-C.; Wong, K.-T.; Hung, W.-Y.; Hou, T.-H.; Chen, W.-J. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 3422-3424.

¹⁴⁴ Xie, L.H.; Hou, X.-Y.; Tang, C.; Hua, Y.-R.; Wang, R.-J.; Chen, R.-F.; Fan, Q.-L.; Wang, L.-H.; Wei, W. Peng, B.; Huang, W. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1363-1366.

¹⁴⁵ Zhao, C.; Zhang, Y.; Ng, M.-K. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6364-6371.

¹⁴⁶ Forster, M.; Annan, K.O.; Scherf, U. *Macromolecules* **1999**, *32*, 3159-3162.

¹⁴⁷ (a) Bünnagel, T.W.; Nehls, B.S.; Galbrecht, F.; Schottler, K.; Kudla, C.J.; Volk, M.; Pina, J.; Seixas de Melo, J.; Burrows, H.D.; Scherf, U. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2008**, *46*, 7342-7353. (b) Pina, J.; Seixas de Melo, J.; Burrows, H.D.; Bünnagel, T.W.; Dolfen, D.; Kudla, C.J.; Scherf, U. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 15928-15936.

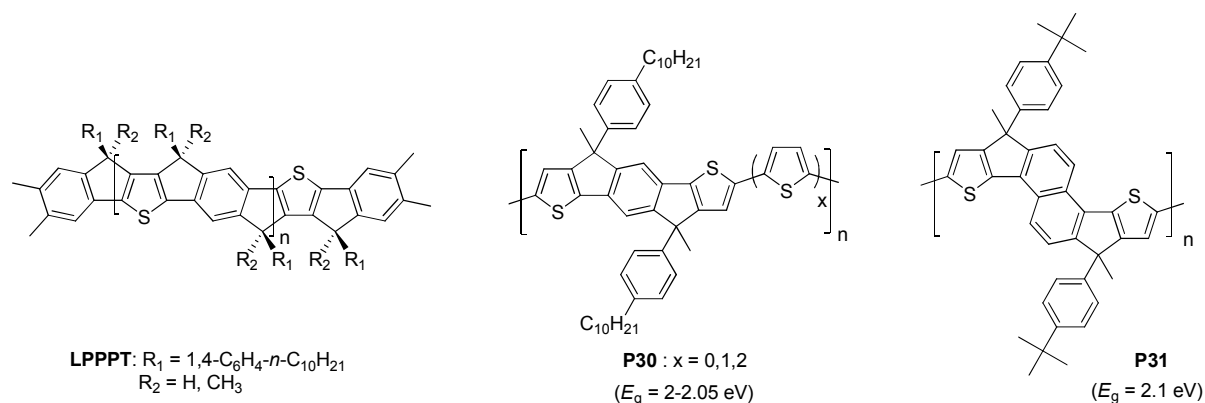


Schéma 1-26 : Polymères de type « Ladder » à base de thiophène

Enfin, le groupe de Ting a très récemment mis à profit le même motif thiophène-phénylène-thiophène ponté pour préparer des copolymères conjugués alternés **P32-P37** par couplage de Stille (Schéma 1-27).¹⁴⁸ L'incorporation d'unités acceptrices d'électrons dans **P32-P37** conduit à une réduction du gap correspondant. De plus des cellules solaires performantes ($\eta = 4.2\text{-}4.4\%$) ont été élaborées en associant les polymères **P32-P34** au **PC₇₁BM**. En jouant sur les conditions de dépôt du mélange pour modifier la morphologie des films (solvant : 1,2-dichlorobenzène et additif : 1,8-octanedithiol), un rendement de conversion 5.8% a été obtenu avec le polymère **P33**.^{148c} La chute des rendements de conversion observée pour **P35-P37** est attribuée à l'augmentation du caractère attracteur des motifs thiéno[3,4-*b*]pyrazine et thiadiazolo[3,4-*g*]quinoxaline.

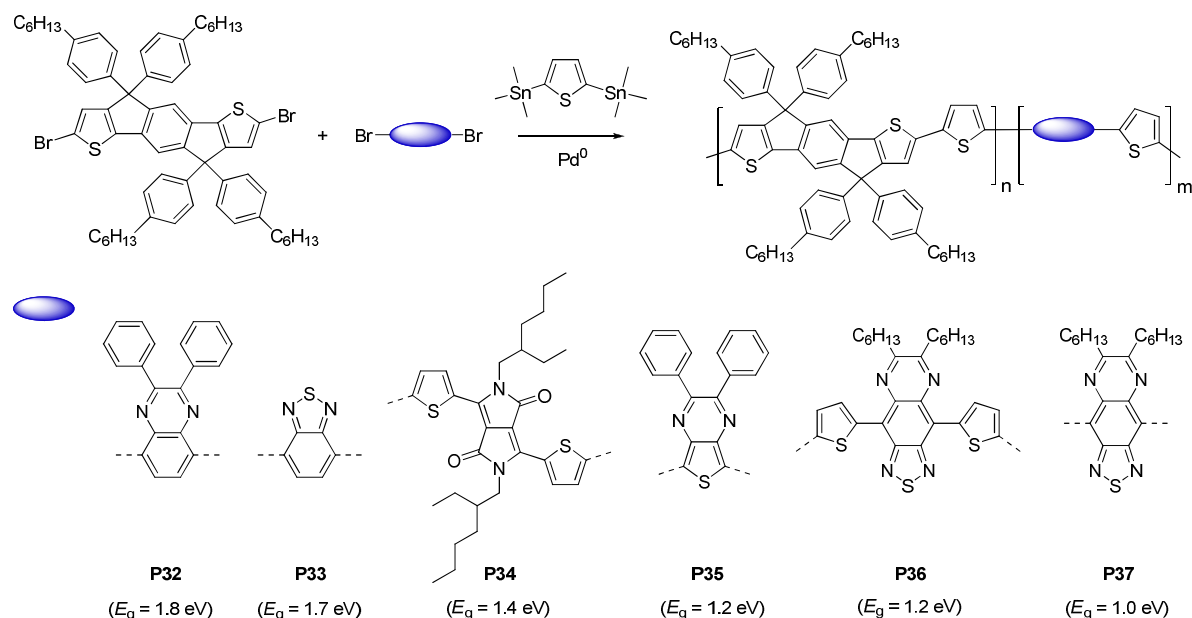


Schéma 1-27 : copolymères alternés à base d'unités thiophène-phénylène-thiophène pontées

¹⁴⁸ (a) Chen, C.-P.; Chan, S.-H.; Chao, T.-C.; Ting, C.; Ko, B.-T. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12828-12833. (b) Yu, C.-Y.; Chen, C.-P.; Chan, S.-H.; Hwang, G.-W.; Ting, C. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3262-3269. (c) Chan, S.-H.; Hsiao, Y.-S.; Hung, L.-I.; Hwang, G.-W.; Chen, H.-L.; Ting, C.; Chen, C.-P. *Macromolecules* **2010**, *43*, 3399-3405.

Dans ce contexte général, nous avons entrepris dès 2006 de développer de nouveaux systèmes conjugués dérivés du 4*H*-indéno[1,2-*b*]thiophène pour des applications en électronique organique. Au cours de ce travail de thèse, nous décrirons la synthèse de deux nouvelles familles d'oligomères conjugués dont les propriétés électroniques en solution et sous forme de films seront présentées avant d'évaluer leurs propriétés de transport de charge en réalisant des OFET. Des homo- et copolymères dérivés du motif 4*H*-indéno[1,2-*b*]thiophène seront également décrits en vue d'une application potentielle pour la conversion photovoltaïque.

Chapitre 2

Synthèse et caractérisation d'oligothiophènes fonctionnalisés par des unités indéno[1,2-*b*]thiophène terminales

2.1 Introduction

Les dérivés des acènes^{88f,149,150,151} tels que le pentacène et les oligomères du thiophène^{88b,152,153,154,155} comme le α,ω -dihexylsexithiophène (**α,ω -diHex-6T**), sont deux classes de semi-conducteurs très largement développées pour l'élaboration d'OFET.⁸⁸ Par ailleurs, les systèmes conjugués hybrides phénylène-thiénylène ont connu un intérêt croissant de par leurs propriétés optiques permettant la réalisation d'OLED ou de diodes laser organiques,¹⁵⁶ et de par les valeurs élevées de mobilité de charge mesurées dans ce type de semi-conducteur.¹⁵⁷ Ces dérivés hybrides présentent aussi l'avantage d'avoir des potentiels d'oxydation plus élevés que les analogues purement thiophéniques conduisant à des matériaux plus stables dans les conditions atmosphériques.

Parmi les nombreuses structures de type phénylène-thiénylène, le composé **O26** présente l'intérêt de pouvoir former des films minces semi-conducteurs avec des mobilités

¹⁴⁹ Anthony, J. E. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028-5048.

¹⁵⁰ (a) Bendikov, M.; Wudl, F.; Perepichka, D. F. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4891-4946. (b) Ito, K.; Suzuki, T.; Sakamoto, Y.; Kubota, D.; Inoue, Y.; Sato, F.; Tokito, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1159-1162. (c) Meng, H.; Bendikov, M.; Mitchell, G.; Helgeson, R.; Wudl, F.; Bao, Z.; Siegrist, T.; Kloc, C.; Chen, C.-H. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1090-1093. (d) Moon, H.; Zeis, R.; Borkent, E.-J.; Besnard, C.; Lovinger, A. J.; Siegrist, T.; Kloc, C.; Bao, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15322-15323. (e) Brisenio, A. L.; Miao, Q.; Ling, M.-M.; Reese, C.; Meng, H.; Bao, Z.; Wudl, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15576-15577.

¹⁵¹ Li, Y.; Wu, Y.; Liu, P.; Prostran, Z.; Gardner, S.; Ong, B. S. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 418-423.

¹⁵² Katz, H. E.; Bao, Z.; Gilat, S. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 359-369.

¹⁵³ (a) Garnier, F.; Yassar, A.; Hajlaoui, R.; Horowitz, G.; Deloffre, F.; Servet, B.; Ries, S.; Alnot, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8716-8721. (b) Katz, H. E.; Torsi, L.; Dodabalapur, A. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2235-2237. (c) Yassar, A.; Horowitz, G.; Valat, P.; Wintgens, V.; Hmyene, M.; Deloffre, F.; Srivastava, P.; Lang, P.; Garnier, F. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9155-9159. (d) Katz, H. E.; Lovinger, A. J.; Laquindanum, J. G. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 457-459. (e) Barbarella, G.; Zambianchi, M.; Antolini, L.; Ostoj, P.; Maccagnani, P.; Bongini, A.; Marseglia, E. A.; Tedesco, E.; Gigli, G.; Cingolani, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8920-8926. (f) Halik, M.; Klauk, H.; Zshieschang, U.; Schmid, G.; Ponomarenko, S.; Kirchmeyer, S.; Weber, W. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 917-922.

¹⁵⁴ Videt, C.; Ackermann, J.; Blanchard, P.; Raimundo, J.-M.; Frère, P.; Allain, M.; de Bettignies, R.; Levillain, E.; Roncali, J. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 306-310.

¹⁵⁵ Electroactive Oligothiophenes and Polythiophenes for Organic Field Effect Transistors. A. Facchetti in *Thiophene-Based Materials for Electronics and Photonics*. Eds. I. F. Perepichka, D. F. Perepichka; Wiley, **2009**. Chapter 16.

¹⁵⁶ (a) Hotta, S.; Lee, S.A. *Synth. Met.* **1999**, *101*, 551. (b) Dingemans, T. J.; Bacher, C. J.; Thelakkat, M.; Pederson, L.G.; Samulski E. T.; Schmidt, H.-W. *Synth. Met.* **1999**, *105*, 171. (c) Ichikawa, M.; Hibino, R.; Inoue, M.; Haritani, T.; Hotta, S.; Koyama T.; Taniguchi, Y. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 213. (d) Nagawa, M.; Hibino, R.; Hotta, S.; Yanagi H.; Ichikawa, M.; Koyama T.; Taniguchi, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 544.

¹⁵⁷ (a) Hong, X. M.; Katz, H. E.; Lovinger, A. J.; Wang, B.-C.; Raghavachari, K. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4686-4691. (b) Ichikawa, M.; Yanagi, H.; Shimizu, Y.; Hotta, S.; Suganuma, N.; Koyama, T.; Taniguchi, Y. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1272-1275. (c) Mushrush, M.; Facchetti, A.; Lefenfeld, M.; Katz, H. E.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9414-9423. (d) Yanagi, H.; Araki, Y.; Ohara, T.; Hotta, S.; Ichikawa, M.; Taniguchi, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 767-773. (e) Facchetti, A.; Letizia, J.; Yoon, M.-H.; Mushrush, M.; Katz, H. E.; Marks, T. J. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4715-4727. (f) Mohapatra, S.; Holmes, B. T.; Newman, C. R.; Prendergast, C. F.; Frisbie, C. D. Ward, M. D. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 605-609. (g) Hotta, S.; Goto, M.; Azumi, R.; Inoue, M.; Ichikawa, M.; Taniguchi, Y. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 237-241. (h) Ponomarenko, S. A.; Kirchmeyer, S.; Elschner, A.; Alpatova, N. M.; Halik, M.; Klauk, H.; Zshieschang, U.; Schmid, G. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 579-586. (i) Maunoury, J. C.; Howse, J. R.; Turner, M. L. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 805-809. (j) Huang, J.; Sun, J.; Katz, H. E. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2567-2572. (k) Becerril, H. A.; Roberts, M. E.; Liu, Z.; Locklin, J.; Bao, Z. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2588-2594.

de trous élevées aussi bien par dépôt de solutions dans lesquelles il est dissous que par sublimation. En effet, des OFETs fabriqués à partir de ce composé, quelle que soit la méthode de dépôt, ont permis d'obtenir une mobilité des trous de $0.02 \text{ cm}^2/\text{V.s.}$ ^{157a} Des valeurs encore plus élevées de $0.09 \text{ cm}^2/\text{V.s.}$ ont été mesurées à partir d'OFET dérivés du quaterthiophène substitué par deux motifs 4-hexylphényl (**O27**).^{157c}

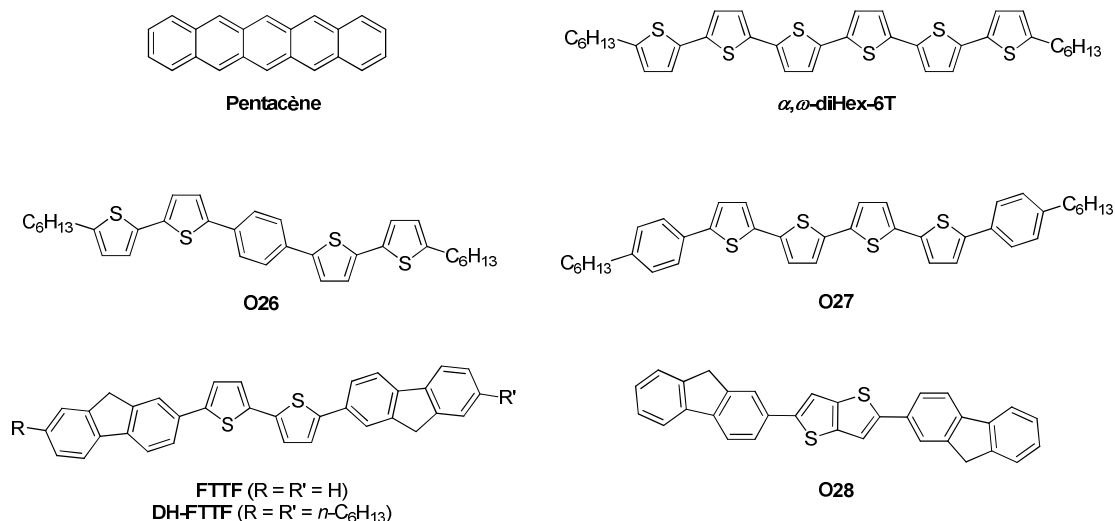


Schéma 2-1

Cependant, les dérivés phénylène-thiénylène présentent une déviation à la planéité en raison d'interactions stériques entre unités thiophène et benzène reliées par liaison covalente. Or des résultats théoriques montrent que les systèmes conjugués plans conduisent en général à un meilleur couplage électronique entre orbitales moléculaires à l'état solide facilitant alors le transport de charge.¹⁵⁸ Ainsi, le pontage covalent d'un motif phénylène-thiénylène par un groupe méthylène pour donner un noyau indéno[1,2-b]thiophène plan peut être envisagé pour supprimer le désordre rotationnel. Une approche analogue basée sur l'utilisation de motifs fluorène terminaux à la place d'unités biphenyl a déjà été décrite dans la littérature (**FTTF**, **O28**).^{159,160,161} Les dérivés du **FTTF** synthétisés par

¹⁵⁸ Coropceanu, V.; Cornil, J.; Filho, D. A. da Silva; Olivier, Y.; Silbey, R.; Brédas, J.-L. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 926-952.

¹⁵⁹ Meng, H.; Bao, Z.; Lovinger, A. J.; Wang, B.-C.; Muzsca, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9214-9215.

¹⁶⁰ (a) Meng, H.; Zheng, J.; Lovinger, A. J.; Wang, B.-C.; van Patten, P. G.; Bao, Z. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1778-1787. (b) Locklin, J.; Li, D.; Mannsfeld, S. C. B.; Borkent, E.-J.; Meng, H.; Advincula, R.; Bao, Z. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3366-3374. (c) Tang, M. L.; Roberts, M. E.; Locklin, J. J.; Ling, M. M.; Meng, H.; Bao, Z. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 6250-6257. (d) Shin, T. J.; Yang, H.; Ling, M.-M.; Locklin, J.; Yang, L.; Lee, B.; Roberts, M. E.; Mallik, A. B.; Bao, Z. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5882-5889. (e) Yuan, Q.; Mannsfeld, S. C. B.; Tang, M. L.; Roberts, M.; Toney, M. F.; DeLongchamp, D. M.; Bao, Z. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2763-2772.

¹⁶¹ Noh, Y.-Y.; Azumi, R.; Goto, M.; Jung, B.-J.; Lim, E.; Shim, H.-K.; Yoshida, Y.; Yase, K.; Kim, D.-Y. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3861-3870.

le groupe de Bao, ont démontré une grande stabilité ainsi que des performances électroniques élevées ($\mu = 0.1\text{-}0.2 \text{ cm}^2/\text{V.s}$).^{159,160}

Dans ce contexte, nous décrivons dans ce chapitre la synthèse et la caractérisation d'une série de quaterthiophènes possédant des unités indéno[1,2-*b*]thiophène terminales, version pontée de l'oligomère **O27** ou version thiophénique du **FTTF**.

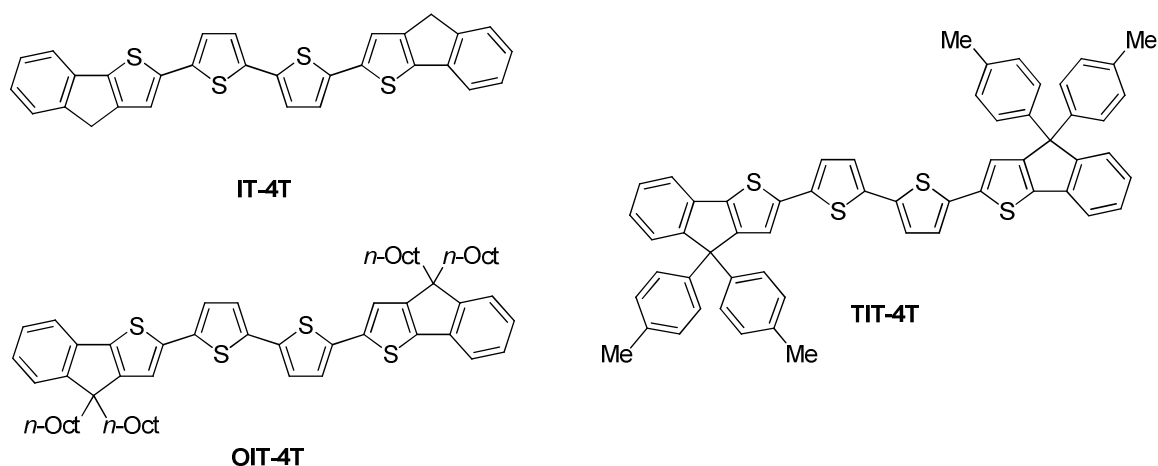


Schéma 2-2

2.2 Synthèse

Les composés **IT-4T**, **OIT-4T** et **TIT-4T** ont été synthétisés par couplage de Stille ou de Suzuki à partir des fragments 2,2'-bithiophène et des dérivés 2-halogéno ou 2-trialkylstannanes des indénothiophènes correspondants selon le schéma rétrosynthétique suivant.

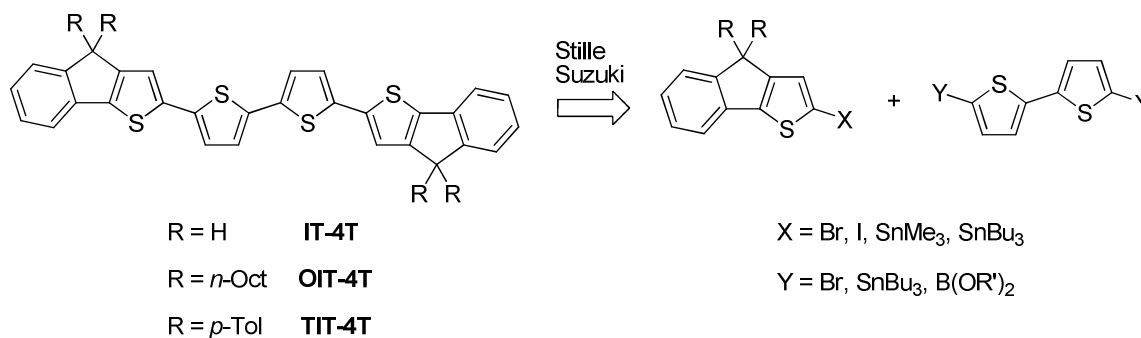


Schéma 2-3

2.2.1 4H-indéno[1,2-*b*]thiophène

La synthèse du motif 4H-indéno[1,2-*b*]thiophène a été effectuée en optimisant une

méthode de la littérature¹⁶² (Schéma 2-4). Le 2-(thién-2-yl)benzoate de méthyle **1** est obtenu avec un très bon rendement par couplage de Stille¹⁶³ entre le bromobenzoate de méthyle et le 2-tributylstannylthiophène. Une saponification à l'aide de NaOH suivie d'un traitement en milieu acide donne l'acide carboxylique **2** correspondant avec un rendement global de 93%. L'utilisation d'une réaction de couplage moderne telle que la réaction de Stille, a permis d'améliorer nettement le rendement global en acide **2**. En effet, ce dernier avait été obtenu par couplage d'Ullmann entre le 2-iodobenzoate de méthyle et le 2-iodothiophène suivi d'une réaction de saponification avec un rendement global de 32%.¹⁶² Cet acide est transformé en chlorure d'acide par ajout de SOCl₂ puis une réaction d'acylation de Friedel et Crafts intramoléculaire en présence de SnCl₄ comme acide de Lewis conduit à la cétone **3**. Celle-ci est ensuite réduite par réaction de Wolff-Kishner pour donner le 4H-Indéno[1,2-b]thiophène **4**.

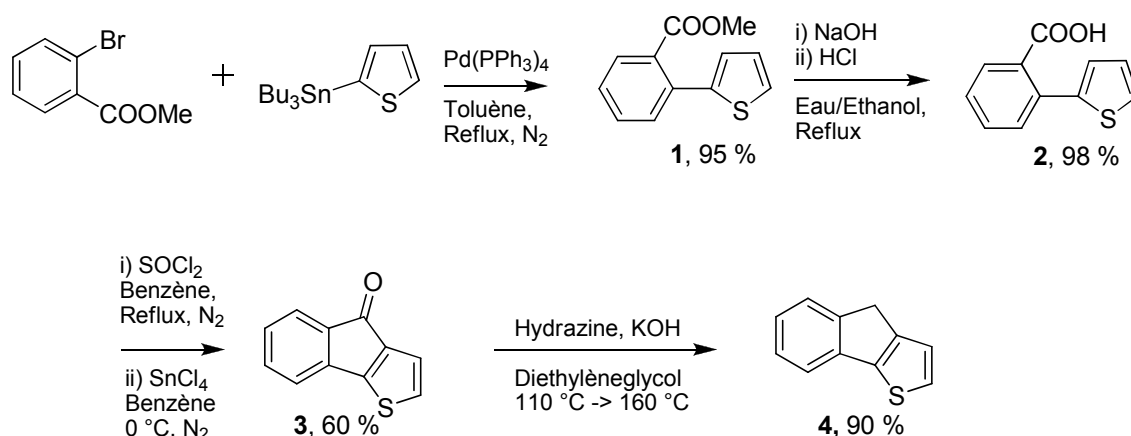


Schéma 2-4

Le composé **4** est alors halogéné de façon régiosélective en position 2 par ajout d'un équivalent de N-bromosuccinimide ou de N-iodosuccinimide dans le DMF¹⁶⁴ pour donner respectivement les composés **5** et **7** (Schéma 2-5). Du fait du caractère acide des protons du pont méthylène du composé **4**, la réaction de déprotonation en position 2 du thiophène en présence de *n*-BuLi n'est pas possible. Pour obtenir le dérivé stannique **6**, on opère un échange lithium-brome à basse température sur le composé **5** suivi d'un ajout de chlorure de tributylétain.

¹⁶² MacDowell, D. W. H.; Jeffries, A. T. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 871-875.

¹⁶³ (a) Stille, J. K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508-524. (b) Espinet, P.; Echevarren, A. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 4704-4734.

¹⁶⁴ (a) Bäuerle, P.; Würthner, F.; Götz, G.; Effenberger, F. *Synthesis* **1993**, 1099-1103. (b) Bäuerle, P.; Götz, G.; Synowczyk, A.; Heinze, J. *Liebigs Ann.* **1996**, 279-284.

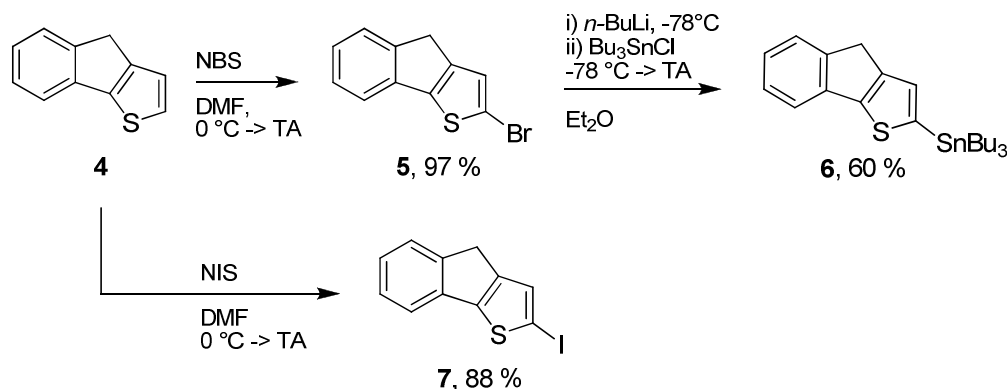


Schéma 2-5

2.2.2 Fonctionnalisation du 2,2'-bithiophène

Afin d'être engagés dans des réactions de couplage organométallique avec les motifs indénothiophènes **5-7**, les composés **8-10** dérivés du 2,2'-bithiophène ont été synthétisés (Schéma 2-6). Le bithiophène diester boronique **8** est obtenu par ajout de 2-isopropoxy-4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolane sur le dilithien du 2,2'-bithiophène préparé au préalable par action de *n*-BuLi en présence TMEDA sur le 2,2'-bithiophène dans le THF.¹⁶⁵ Le composé distannique **9** a été synthétisé de façon analogue par ajout de chlorure de tributylétain sur le dilithien du 2,2'-bithiophène.¹⁶⁶ La réaction de deux équivalents de N-bromosuccinimide sur le 2,2'-bithiophène conduit à une double bromation régiosélective en position 5 et 5' pour donner le composé **10**.¹⁶⁷

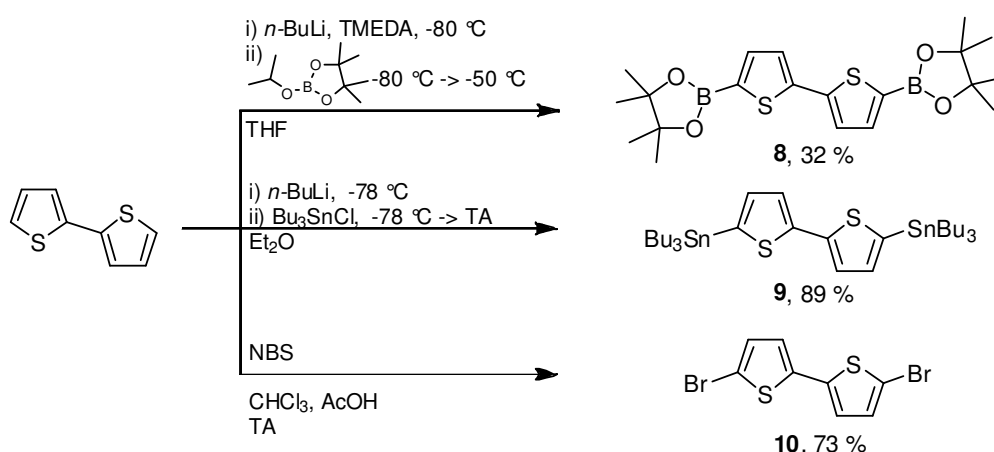


Schéma 2-6

¹⁶⁵ Usta, H.; Lu, G.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9034–9035.

¹⁶⁶ (a) Wie, Y.; Yang, Y.; Yeh, J.-M. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2659–2666. (b) Jusselme, B.; Blanchard, P.; Levillain, E.; Delaunay, J.; Allain, M.; Richomme, P.; Rondeau, D.; Gallego-Planas, N.; Roncali, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1363–1370.

¹⁶⁷ Tamao, K.; Kodama, S.; Nakajima, I.; Kumada, M.; Minato, A.; Suzuki, K. *Tetrahedron* **1982**, *38*, 3347–3354.

2.2.3 5,5'-Di(4H-indéno[1,2-b]thiophén-2-yl)-2,2'-bithiophène IT-4T

Les différentes routes empruntées pour obtenir le composé **IT-4T** sont résumées dans le Schéma 2-7. Un couplage de Miyaura-Suzuki¹⁶⁸ entre le dérivé iodé **7** et le composé diboronique **8** donne le composé **IT-4T** avec un rendement de 32 %. L'utilisation de couplages de Stille, avec dans un cas les groupements tributylétain sur la partie bithiophène (**9**) réagissant avec le dérivé bromé **5**, et dans un autre cas le groupe tributylétain sur la partie indénothiophène (**6**) en présence du bithiophène dibromé **10**, donne respectivement des rendements de 44 % et de 48 %.

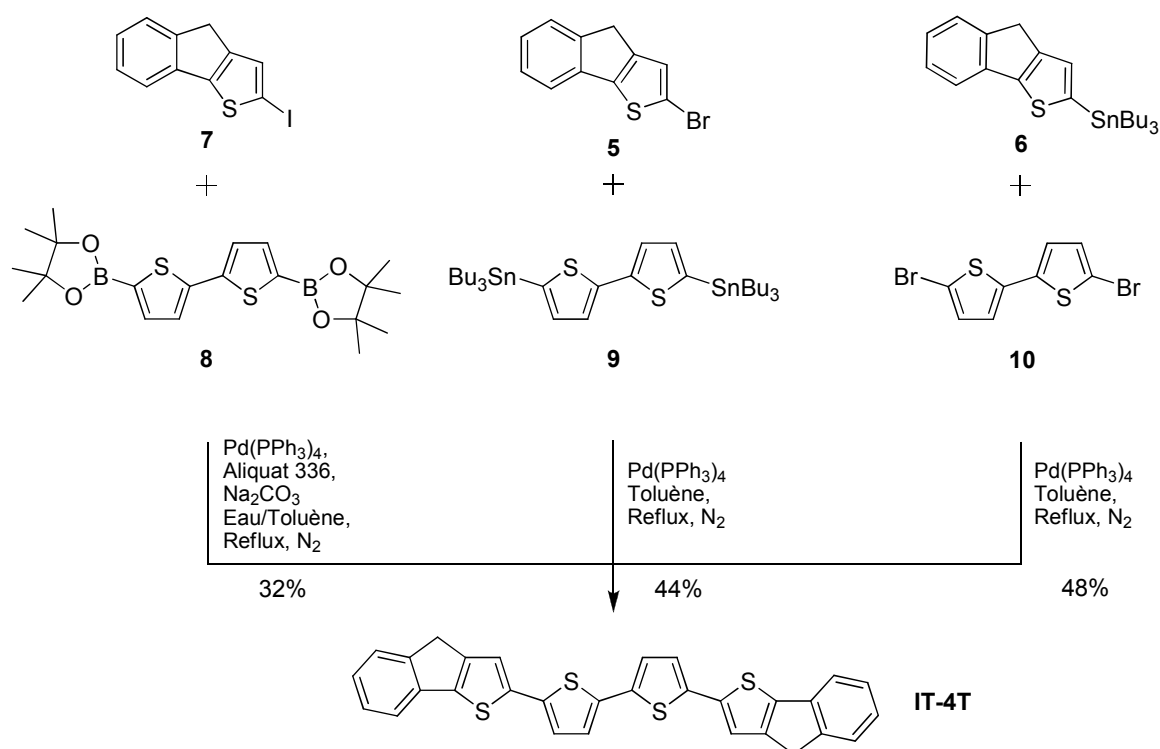


Schéma 2-7

Du fait de sa faible solubilité dans le solvant de réaction (toluène), le composé **IT-4T** précipite dans le milieu réactionnel et est récupéré par filtration. Sa purification est effectuée à l'aide d'un extracteur de Soxhlet, en utilisant successivement comme solvants d'extraction l'hexane, l'acétone, le dichlorométhane, le toluène et finalement le chlorobenzène. La majorité du produit est obtenue dans la fraction chlorobenzène ainsi que dans la fraction toluénique. La nature du composé **IT-4T** a été vérifiée par spectrométrie de masse MALDI-TOF. La fraction chlorobenzène présente un pic principal à $m/z = 506$ (100 %, $\text{M}^{+\bullet}$) associé aux pics isotopiques moins intenses $m/z = 507$ (35 %) et 508 (19 %) (Figure 2-1).

¹⁶⁸ Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457-2483

Cependant un massif de faible intensité est observé avec un pic principal à $m/z = 670$ (6 %) correspondant à une faible quantité de composé **IT-6T** (Schéma 2-8). Ce sous-produit provient d'une réaction d'homocouplage entre les motifs bithiophènes **8-10** durant les couplages de Miyaura-Suzuki et Stille. De telles réactions parasites ont déjà été observées lors de la synthèse d'oligothiophènes par couplage palladié.¹⁶⁹ Il est intéressant de signaler que le sous-produit **IT-6T** n'apparaît plus dans le spectre de masse MALDI-TOF de l'extrait toluénique, indiquant une plus grande pureté en composé **IT-4T** de cet extrait (Figure 2-1). Enfin, au cours des différentes réactions de couplage, les motifs **5-7** ont eux aussi été sujets à homocouplage puisque le composé **IT-2T** a été isolé à partir des extraits réalisés avec le dichlorométhane.

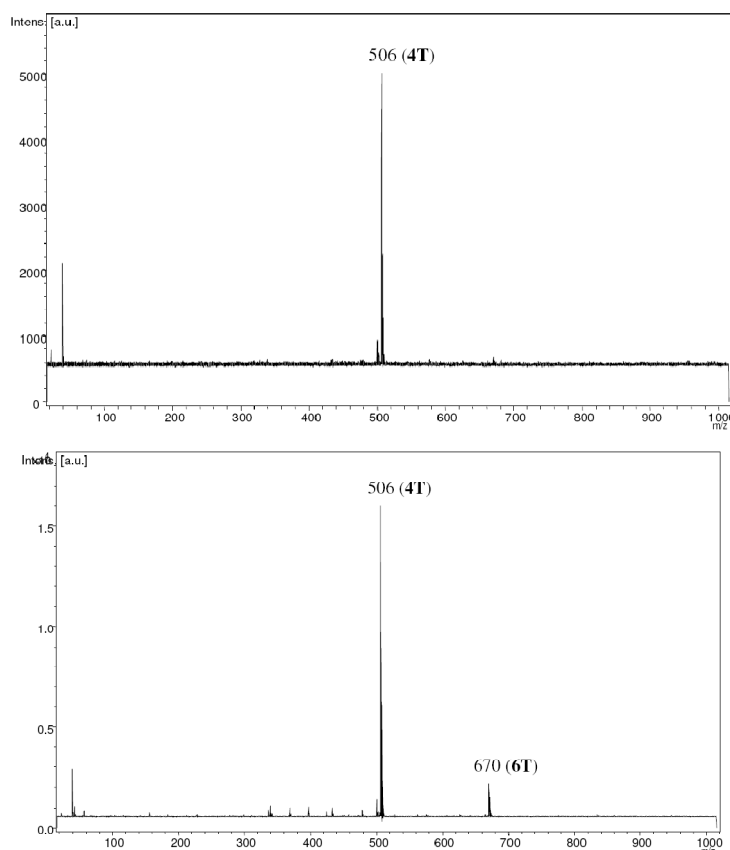
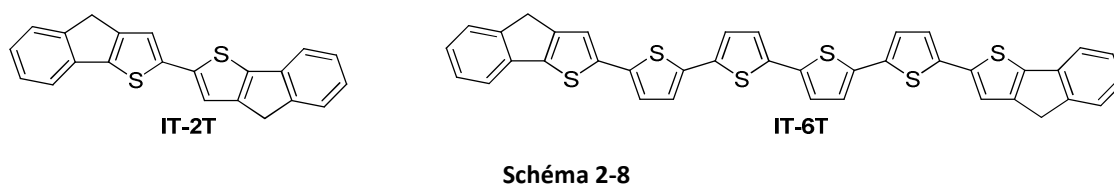


Figure 2-1 : Spectres Maldi TOF des fractions toluène (au dessus) et chlorobenzène (en dessous)

¹⁶⁹ Van Hal, P. A.; Beckers, E. H. A.; Meskers, S. C. J.; Janssen, R. A. J.; Joussetme, B.; Blanchard, P.; Roncali, J. *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 5415–5429

Afin de mettre au point une voie de synthèse plus sélective de **IT-4T**, la préparation du précurseur soluble **12** a été envisagée. Cette approche a déjà été utilisée dans le groupe pour la synthèse d'un matériau semi-conducteur de type hybride acène-oligothiophène.¹⁷⁰ Elle repose sur l'élimination des groupes triméthylsilyle du précurseur soluble **12** à l'aide d'ion fluorure. Ces groupes entraînent une gêne stérique responsable d'une torsion voisine de 90° au niveau de la liaison centrale σ reliant les deux noyaux thiophéniques centraux comme cela a été démontré à l'aide de la structure cristalline d'un système conjugué analogue à **12**.¹⁷⁰ Les interactions intermoléculaires π sont alors limitées ce qui rend la molécule plus soluble.

Au cours de ce travail, le composé **12** a été synthétisé par couplage de Stille entre le dérivé stannique **6** et le dérivé bithiophène dibromé disilylé **11** déjà décrit (Schéma 2-9).¹⁷⁰ Comme attendu, le composé **12** est suffisamment soluble pour être purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice puis sur couche épaisse de silice pour éliminer toute trace de sexithiophène résultant d'un homocouplage. Le clivage des fonctions silyles en présence d'anion fluorure permet alors d'obtenir le composé **IT-4T** par simple filtration.

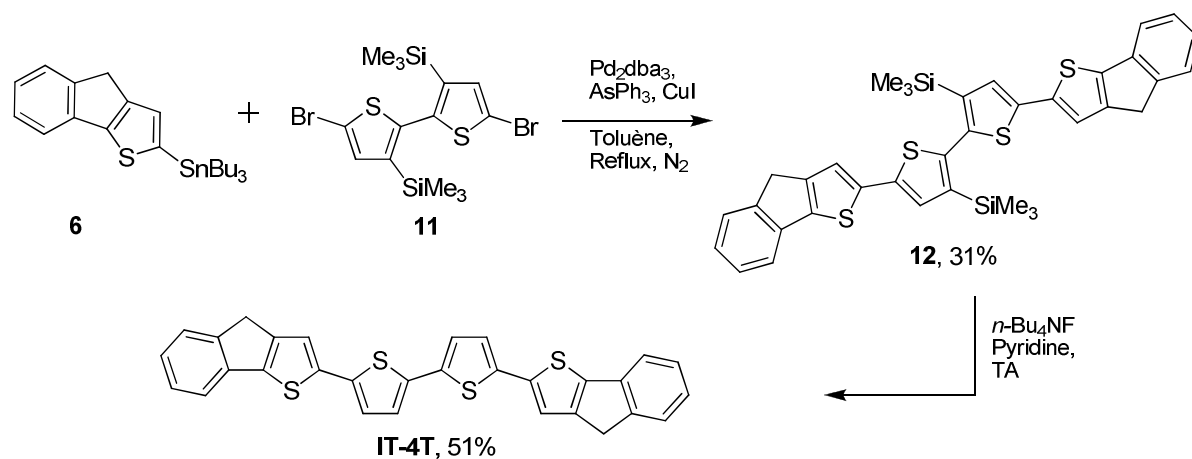


Schéma 2-9

Le spectre MALDI-TOF du composé **IT-4T** obtenu via le précurseur **12** ne présente aucune trace de **IT-6T** (Figure 2-2), ainsi qu'aucune autre impureté de $m/z = 0$ à $m/z = 1500$, ceci suggérant la pureté de l'échantillon.

¹⁷⁰ Nicolas, Y.; Blanchard, P.; Roncali, J.; Allain, M.; Mercier, N.; Deman, A.-L.; Tardy, J. *Org. Lett.* **2005**, 7, 3513–3516.

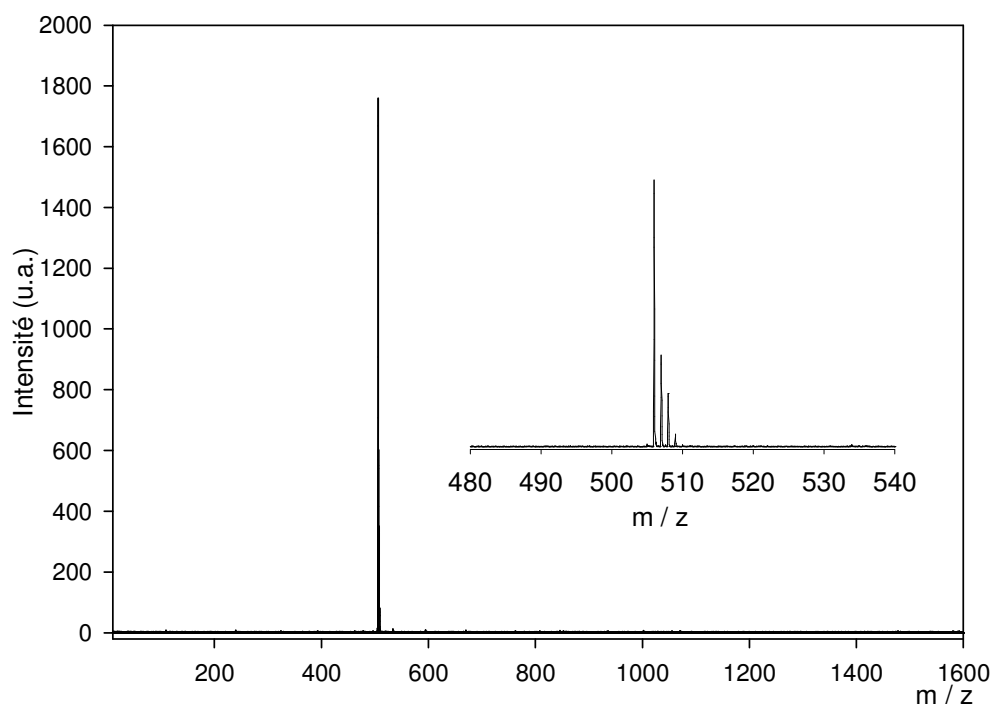


Figure 2-2 : Spectre Maldi-TOF de **IT-4T** obtenu *via* **12**.

En raison de sa très faible solubilité dans les solvants deutérés, l'analyse RMN ^1H de **IT-4T** n'a pas été possible dans les conditions habituelles. Afin d'obtenir des signaux convenables, il a été nécessaire d'enregistrer les spectres RMN ^1H à des températures plus élevées que la température ambiante. Ainsi, le spectre RMN ^1H dans le CDCl_3 à 55°C ou dans le $\text{DMSO}-d_6$ à 90°C (Figure 2-3) montre la présence d'un pic singulet à 3.72 ppm ou 3.80 ppm respectivement, caractéristique des deux ponts méthylènes de **IT-4T**. Si ce résultat tend à montrer la pureté de l'échantillon de **IT-4T**, l'attribution des protons aromatiques reste cependant toujours difficile en raison de la faible intensité des pics correspondants.

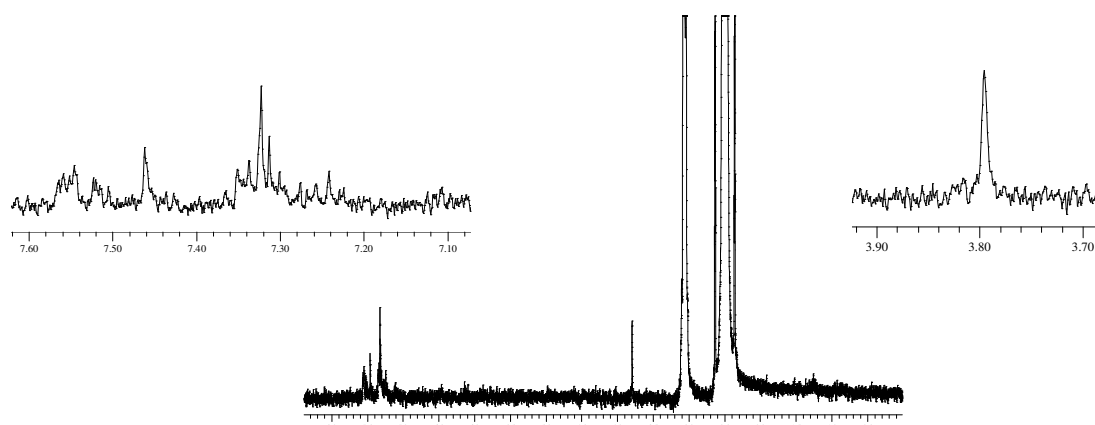


Figure 2-3 : Spectre RMN ^1H du composé **IT-4T** dans le DMSO à 90°C

Dans le but de mieux caractériser ce type de quaterthiophène, la synthèse d'analogues solubles du **IT-4T** a été entreprise en introduisant des chaînes octyles (**OIT-4T**) ou des groupes toluyles (**TIT-4T**) sur les ponts méthylènes.

2.2.4 5,5'-bis(4,4-dioctyl-4H-indéno[1,2-b]thiophén-2-yl)-2,2'-bithiophène **OIT-4T**

Le composé **OIT-4T** a été préparé soit par couplage de Miyaura-Suzuki à partir du dérivé diboronique **8** et du composé iodé **14** ou soit par couplage de Stille à partir du composé dibromé **10** et du dérivé stannique **15** (Schéma 2-10). Ce dernier est obtenu à partir du composé **14** par échange lithium-iodure suivi de l'addition de chlorure de triméthylétain, le composé **14** étant préparé par halogénéation du 4,4-dioctyl-4H-indéno[1,2-b]thiophène **13** en présence de N-iodosuccinimide. La double alkylation du pont méthylène du noyau 4H-indéno[1,2-b]thiophène **4** s'effectue dans des conditions basiques en présence de deux équivalents de 1-bromooctane et de quantité catalytique de KI selon une procédure similaire à celle employée dans le cas du fluorène¹⁷¹ ou du cyclopentadithiophène.¹⁷²

Lors du couplage de Miyaura-Suzuki entre les composés **8** et **14**, le composé attendu **OIT-4T** est obtenu avec un rendement de 24 % tandis que le composé majoritaire **OIT-2T** (27%) est issu de l'homocouplage du dérivé indénothiophène **14**. On décèle aussi quelques traces du composé **OIT-6T**. Par ailleurs, le couplage de Stille conduit plus aisément au composé **OIT-4T** avec un rendement de 66 % tandis que les composés **OIT-2T** et **OIT-6T** sont isolés respectivement à l'état de traces et avec 16 % de rendement.

¹⁷¹ (a) Ranger, M.; Rondeau, D.; Leclerc, M. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7686-7691. (b) Belfield, K. D.; Schafer, K. J.; Mourad, W.; Reinhardt, B. A. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 4475-4481. (c) Setayesh, S.; Grimsdale, A.C.; Weil, T.; Enkelmann, V.; Müllen, K.; Meghdadi, F.; List, E.J.W.; Leising, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 946-953. (d) Chen, X.; Liao, J.-L.; Liang, Y.; Ahmed, M.O.; Tseng, H.-E.; Chen, S.-A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 636-637. (e) Liu, S.-J.; Zhao, Q.; Chen, R.-F.; Deng, Y.; Fan, Q.-L.; Li, F.-Y.; Wang, L.-H.; Huang, C.-H.; Huang, W. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4351-4361.

¹⁷² Coppo, P.; Cupertino, D. C.; Yeates, S. G.; Turner, M. L. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2705-2711.

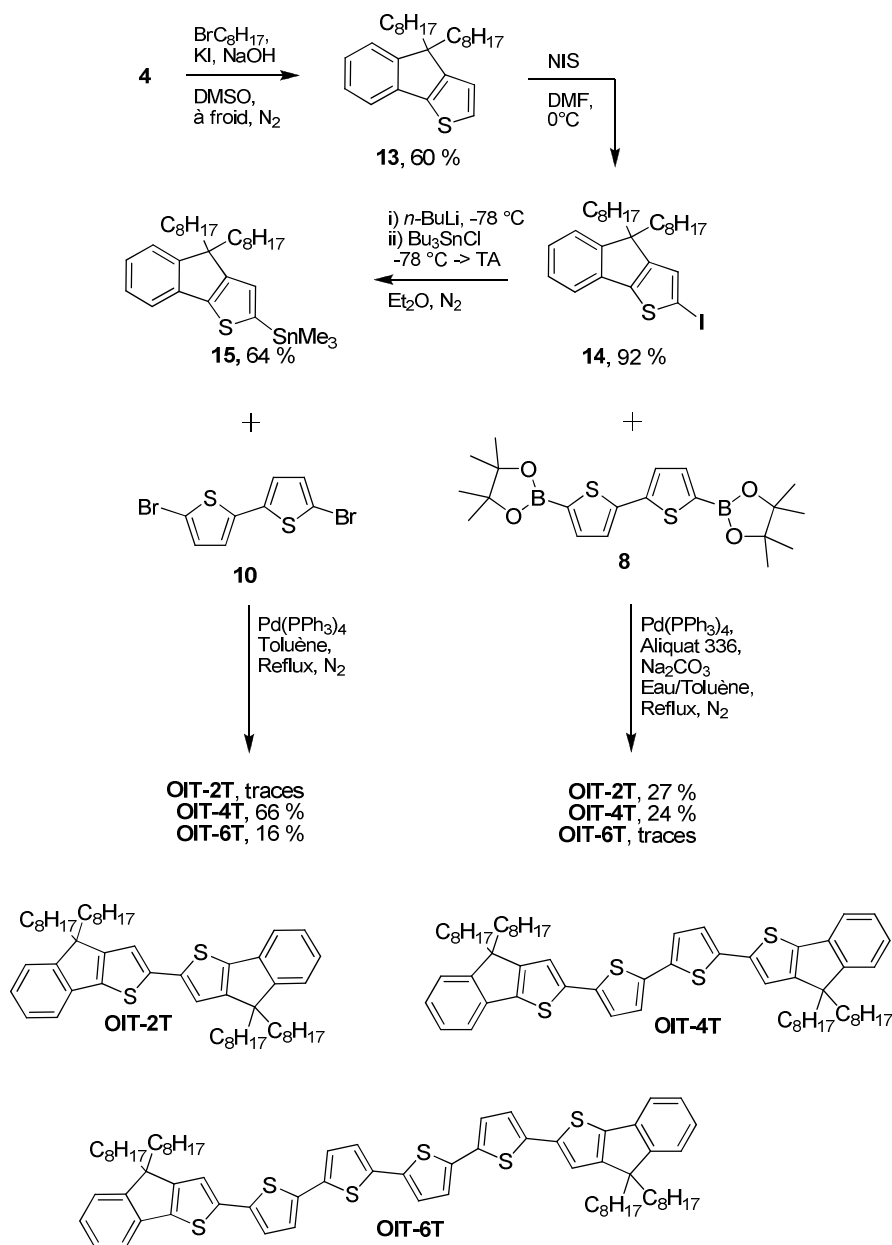


Schéma 2-10

Comme attendu, l'introduction de chaînes octyles conduit bien à une amélioration de la solubilité des composés **OIT-nT**, ce qui permet de les purifier par chromatographie sur gel de silice. De plus l'analyse par RMN ^1H en est également facilitée. Le spectre RMN ^1H de **OIT-4T** est représenté ci-dessous. Par ailleurs, une étude COSY-HMQC-HMBC (cf. annexes) a permis de déterminer le déplacement chimique inhabituel des protons en position 7 de la chaîne octyle de **OIT-4T**. Le spectre HMBC montrant un couplage entre le carbone quaternaire aliphatique et les protons en position 8, nous avons pu déterminer le déplacement chimique de ces derniers vers 1.90 ppm. Le couplage présent entre ces protons et ceux de la position 7 est observable en COSY ce qui nous a permis d'établir leur déplacement chimique aux

alentours de 0.70 et 0.95, soit au pied du triplet caractéristique des groupements méthyles des chaînes octyles. Ce blindage des protons en β d'un pont reliant deux systèmes aromatiques a déjà été observé en série fluorène.¹⁷³ Cependant, la dissymétrie introduite par le motif indénothiophène est probablement à l'origine du dédoublement des massifs correspondants aux protons 7 et 8.

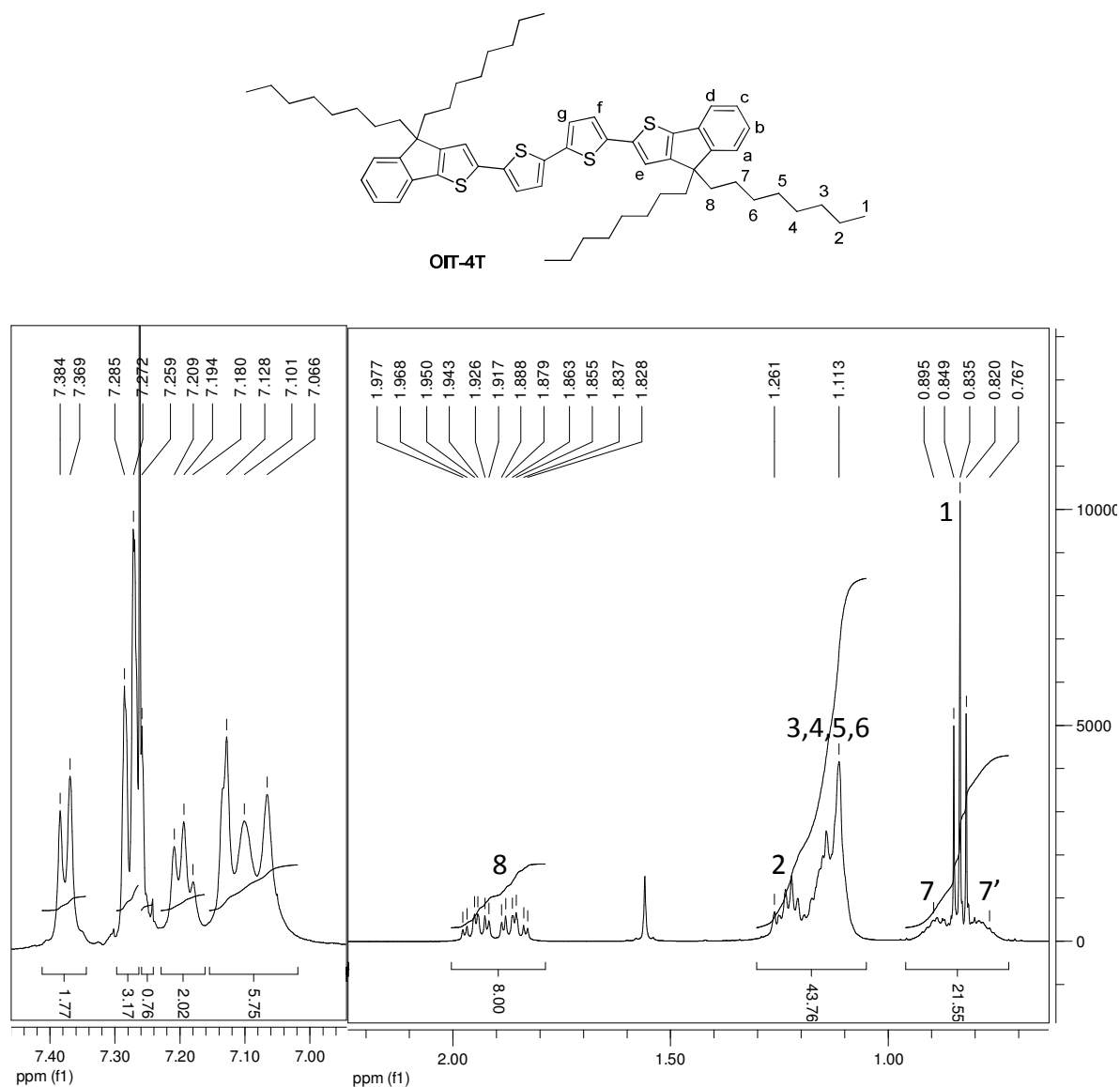


Figure 2-4 : Spectre RMN ¹H (500 MHz) de OIT-4T dans CDCl₃

¹⁷³ Cocherel, N.; Poriel, C.; Rault-Berthelot, J.; Barrière, F.; Audebrand, N.; Slawin, A.M.Z.; Vignau, L. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11328-11342.

2.2.5 5,5'-bis(4,4-di-*p*-tolyl-4H-indéno[1,2-b]thiophén-2-yl)-2,2'-bithiophène TIT-4T

Par analogie avec la synthèse optimisée de **OIT-4T**, le composé **TIT-4T** a été synthétisé par couplage de Stille du dibromobithiophène **10** et du dérivé stannique **18** en présence de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ avec un rendement de 53 % (Schéma 2-11). Le composé **18** est obtenu à partir du dérivé bromé **17** par échange lithium-brome suivi d'une addition de chlorure de tributylétain. La synthèse du dérivé **17** est décrite dans la littérature.¹⁷⁴ Une réaction de bromation du 4,4-di-*p*-tolyl-4H-indéno[1,2-b]thiophène **16** en présence de NBS dans le DMF fournit le dérivé bromé **17**, tandis que le composé **16** est préparé par addition d'un excès de *p*-tolyllithium sur l'ester **1** suivie d'une cyclisation en milieu acide.

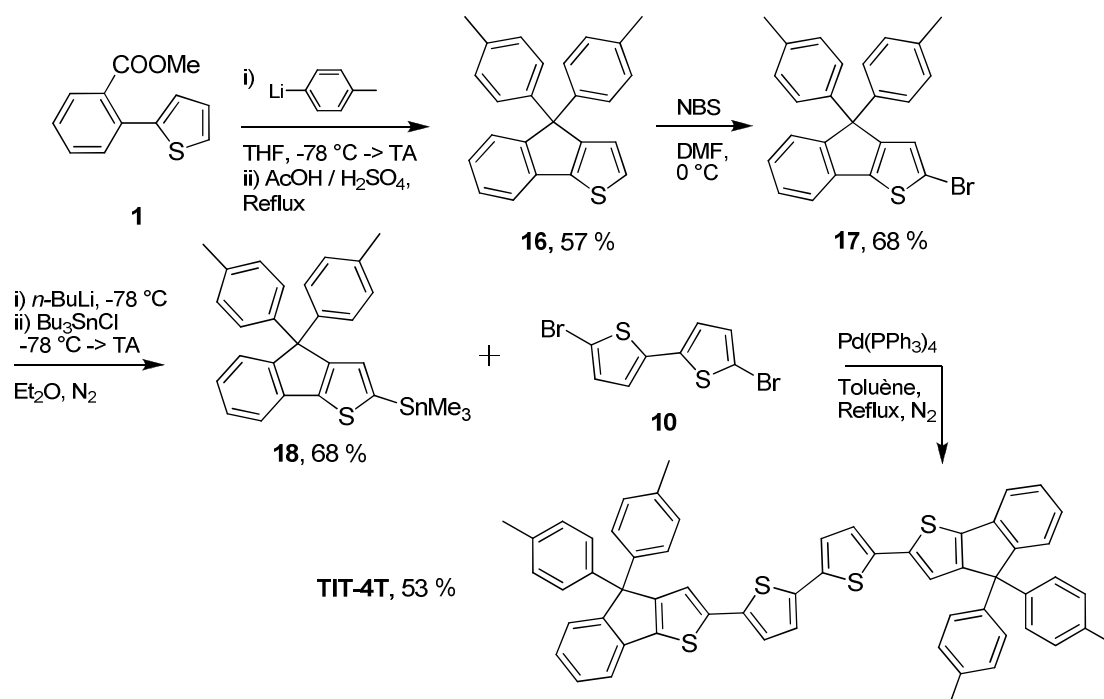


Schéma 2-11

Des monocristaux ont été obtenus par diffusion lente d'une solution de **TIT-4T** dans le chloroforme dans un mélange d'acétonitrile et de cyclohexane (3:1). Le composé **TIT-4T** cristallise dans un système triclinique appartenant au groupe d'espace P-1. La Figure 2-5 montre que la maille est composée de deux molécules de **TIT-4T** indépendantes, dans des conformations différentes, et d'une molécule de cyclohexane. Dans l'une des conformations, les cycles thiophéniques sont en position *anti* tout le long de la molécule (conformère *aaa*)

¹⁷⁴ Wong, K.-T.; Hwu, T.-Y.; Balaiah, A.; Chao, T.-C.; Fang, F.-C.; Lee, C.-T.; Peng, Y.-C. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1415-1418

tandis que l'autre conformation est de type *syn-anti-syn* (conformère *sas*).¹⁷⁵ Dans les deux conformères, le bithiophène central est totalement plan alors que l'angle dièdre entre le thiophène de l'indénothiophène et l'unité thiophène voisine est de 18° pour le conformère *aaa* et de 12° pour le conformère *sas*. La longueur de l'axe principale de la molécule atteint une valeur de 24.0 Å quelque soit le conformère *aaa* ou *sas*. Les distances intermoléculaires C-C ou C-S les plus faibles sont de l'ordre de 3.7 Å ce qui suggère l'absence d'interaction significative entre systèmes conjugués à l'état solide.

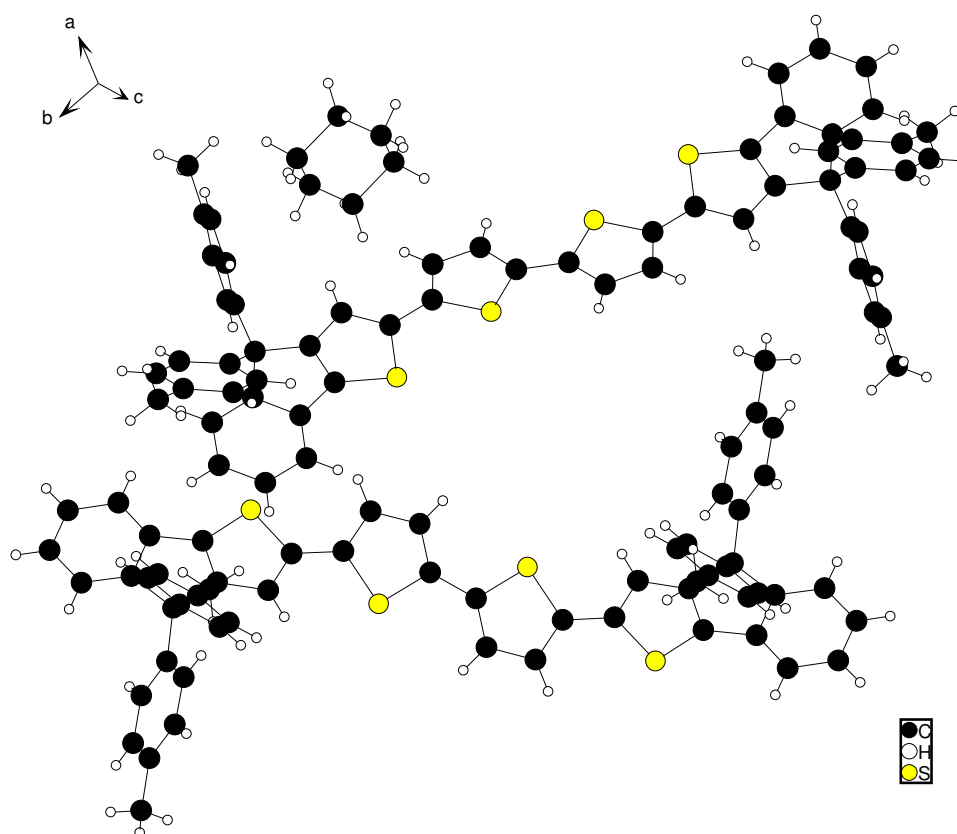


Figure 2-5 : Structure cristalline de TIT-4T

2.3 Caractérisation des molécules en solution

2.3.1 Propriétés électrochimiques

Les propriétés électrochimiques de nos composés ont été analysées par voltampérométrie cyclique. Le tableau 2.1 récapitule les différents potentiels d'oxydation mesurés dans le dichlorométhane à une concentration de 1 mM en présence

¹⁷⁵ Pour quelques articles sur les conformations *syn* et *anti* dans les oligothiophènes à l'état solide voir par exemples : (a) Fichou, D. *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 571-588. (b) Azumi, R.; Mena-Osteritz, E.; Boese, R.; Benet-Buchholz, J.; Bäuerle, P. *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 728-735. (c) Sokolov A.N.; Sumrak, J.C.; MacGillivray, L.R. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 82-84.

d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium comme sel de fond à une concentration de 0.1 M. En raison de sa faible solubilité le composé **IT-4T** n'a pas pu être étudié.

Tableau 2.1 : Potentiels des pics d'oxydation enregistrés par voltampérométrie cyclique

Composé	E_{pa}^1 (V)	E_{pa}^2 (V)
IT-2T	0.85	1.33 (irr)
OIT-2T	0.84	1.30 (irr)
OIT-4T	0.75	0.93
OIT-6T	0.68	0.82
TIT-4T	0.79	1.00

Mesures effectuées avec une concentration de 1mM dans TBAPF₆/CH₂Cl₂ à 0.1 M, contre-électrode et électrode de travail en platine, $v = 100$ mV/s, réf ECS

Le voltampérogramme cyclique (CV) du composé **IT-2T** montre un premier pic d'oxydation réversible à un électron à 0.85 V correspondant à la formation d'un radical cation stable suivi d'un deuxième pic, qui est lui irréversible, à 1.33 V (Figure 2-6).

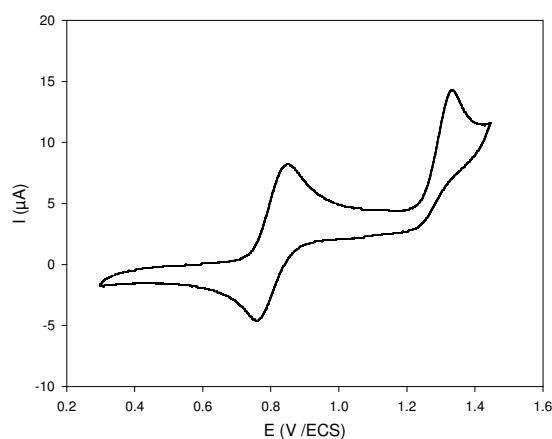


Figure 2-6 : CV de IT-2T à 1mM dans TBAPF₆/CH₂Cl₂ 0.1 M, $v = 100$ mV/s, réf ECS

Les différents CV des composés **OIT-2T**, **OIT-4T** et **OIT-6T** sont présentés sur la Figure 2-7. Le composé **OIT-2T** présente un pic réversible à un électron à 0.84 V et une vague d'oxydation irréversible et mal définie à 1.30 V (non visible). Le CV du composé **OIT-4T** montre deux pics d'oxydation réversibles à un électron à 0.75 V et 0.93 V associés à la formation d'un radical cation et d'un dication stables. Comme attendu le passage au système **OIT-6T** entraîne une diminution des potentiels d'oxydation ainsi qu'un rapprochement des deux pics, l'écart entre les deux pics passant de 180 mV pour **OIT-4T** à

140 mV pour **OIT-6T** en raison de la diminution de la répulsion coulombique de la forme dicationique de **OIT-6T**.

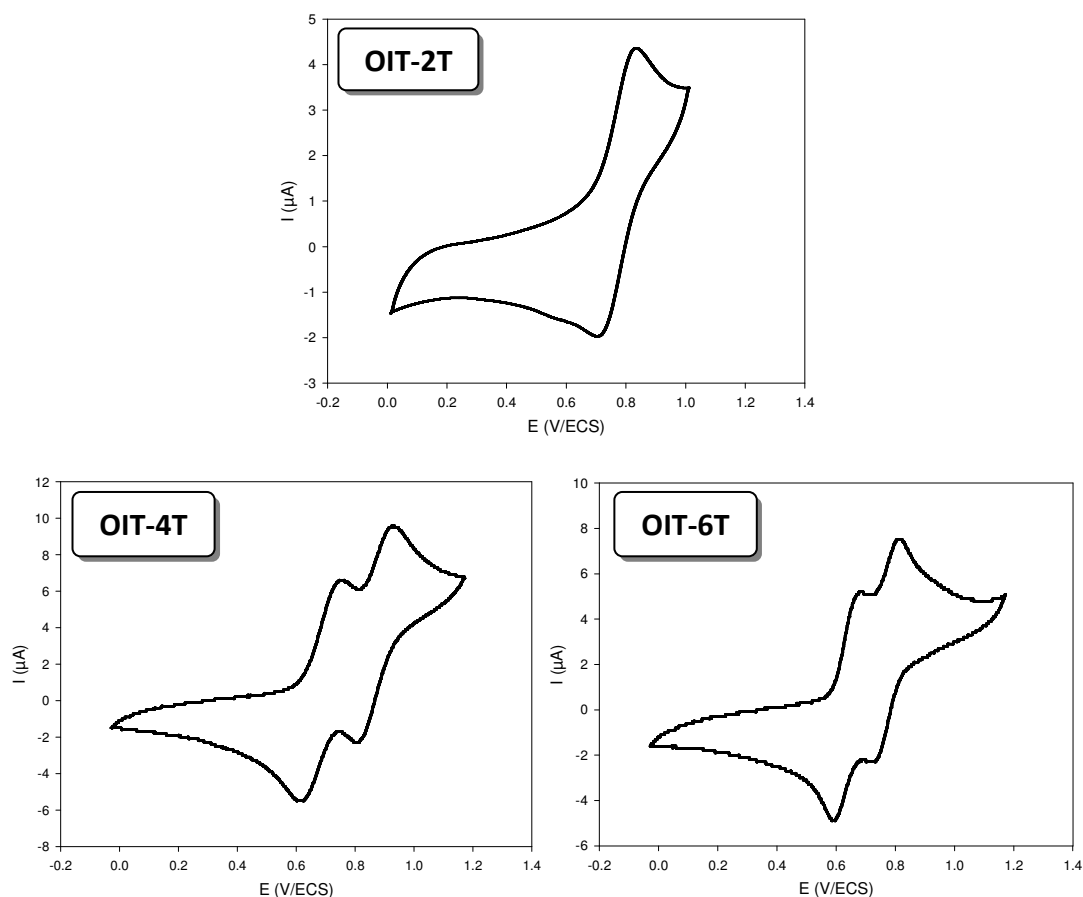


Figure 2-7 : CVs de **OIT-2T**, **OIT-4T** et **OIT-6T** à 1mM dans TBAPF₆/CH₂Cl₂ 0.1 M, $\nu = 100$ mV/s, réf ECS

Le remplacement des chaînes octyles par des groupements toyles entraîne un déplacement positif de 40 mV et de 70 mV respectivement pour la formation du radical cation et du dication.

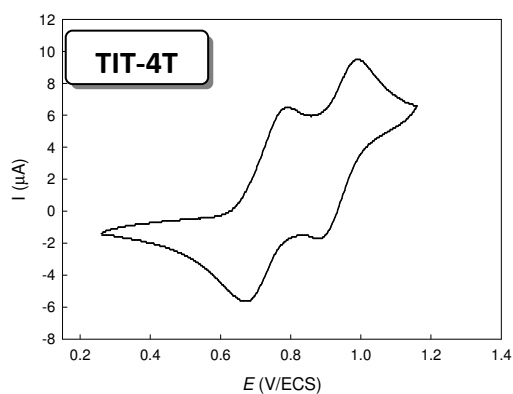


Figure 2-8 : CVs de **TIT-4T** à 1mM dans TBAPF₆/CH₂Cl₂ 0.1 M, $\nu = 100$ mV/s, réf ECS

2.3.2 Propriétés optiques

Les propriétés optiques des différents composés ont été analysées par spectroscopie UV-visible et d'émission dans le dichlorométhane, le Tableau 2.2 rassemble ces données.

Tableau 2.2 : Maxima d'absorption, d'émission de fluorescence, rendements quantiques et déplacement de Stokes.

Composé	λ_{max} , nm	λ_{em} , nm	Φ , %	DS, nm
IT-2T	380 ^a , 397 , 417 ^a	440 , 466, 495 ^a	6	43
IT-4T	442	512, 545, 595 ^a	26	70
OIT-2T	391 ^a , 408 , 427 ^a	451 , 477, 510 ^a	4	43
OIT-4T	450	516, 550, 600 ^a	31	66
OIT-6T	470	544, 582, 640 ^a	18	74
TIT-4T	452	517, 550, 600 ^a	27	65

Valeurs obtenues dans le dichlorométhane à 25°C. ^{a)} épaulements

Le spectre d'absorption de la molécule **IT-4T** montre la présence d'une large bande d'absorption caractéristique d'une transition électronique π - π^* dont le maximum se situe à 442 nm. Le spectre d'émission de **IT-4T** montre une structure vibronique plus résolue avec deux maxima à 512 nm et 545 nm, et un épaulement à 595 nm. Ces résultats, ainsi que la valeur du déplacement de Stokes relativement élevée (70 nm), sont en accord avec une structure de type aromatique associée à un désordre rotationnel plus important à l'état fondamental et une structure de type quinoïde plus rigide à l'état excité.

Des spectres similaires sont observés pour **OIT-4T** et **TIT-4T**, bien que la substitution des atomes d'hydrogène des ponts méthylène de l'indénothiophène par des groupements alkyles ou aryles induise un léger déplacement bathochrome des maxima d'absorption et d'émission.

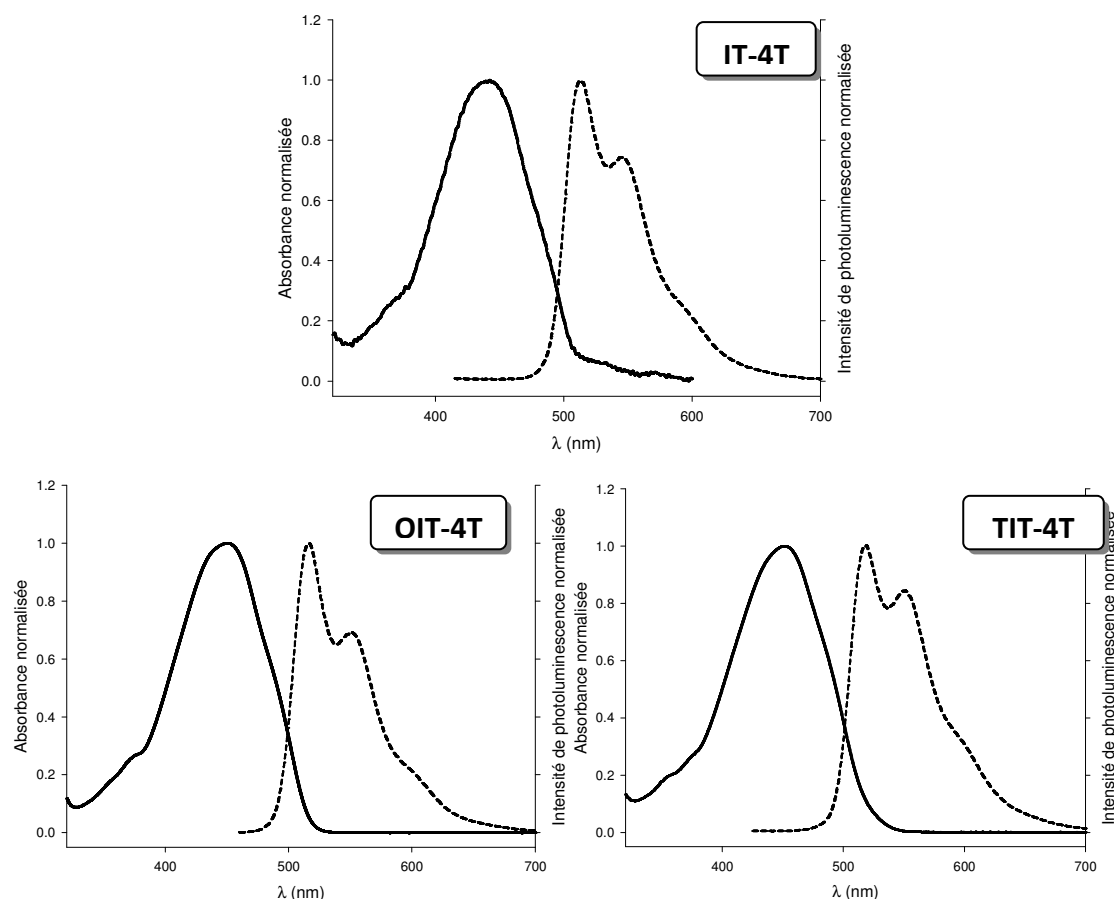


Figure 2-9 : Spectres d'absorption (trait plein) et d'émission (tirets) normalisés de **IT-4T**, **OIT-4T** et **TIT-4T** dans CH_2Cl_2

Le spectre UV-visible du composé disylilé **12**, précurseur soluble de **IT-4T**, montre une bande d'absorption avec un maximum à 379 nm (Figure 2-10). Le décalage hypsochrome par rapport à **IT-4T** ($\lambda_{\text{max}} = 442$ nm) traduit la rupture de la conjugaison imposée par les groupements silylés encombrants, ce qui est à l'origine de la solubilité du composé **12**.

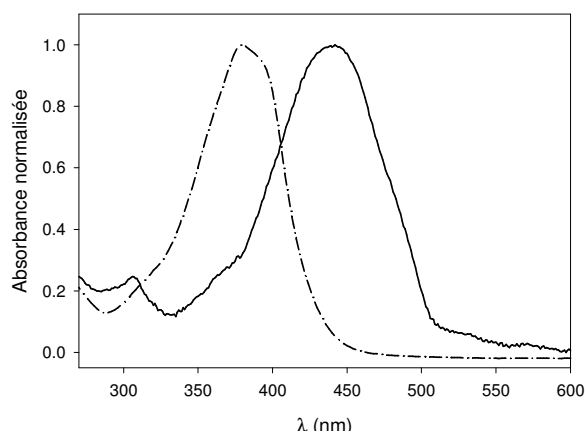


Figure 2-10 : Spectres d'absorption normalisés de **IT-4T** (trait plein) et du composé **12** (trait en pointillés) dans CH_2Cl_2 .

Par ailleurs, l'allongement du système conjugué dans la série **OIT-nT**, conduit comme attendu à un décalage bathochrome progressif des maxima d'absorption et d'émission associé à une réduction de l'écart HOMO-LUMO (Figure 2-11). Ce dernier peut être estimé à partir du seuil d'absorption à faible énergie mesuré sur le spectre UV-visible de **OIT-2T** ($\Delta E = 2.7$ eV), **OIT-4T** ($\Delta E = 2.4$ eV) et **OIT-6T** ($\Delta E = 2.3$ eV).

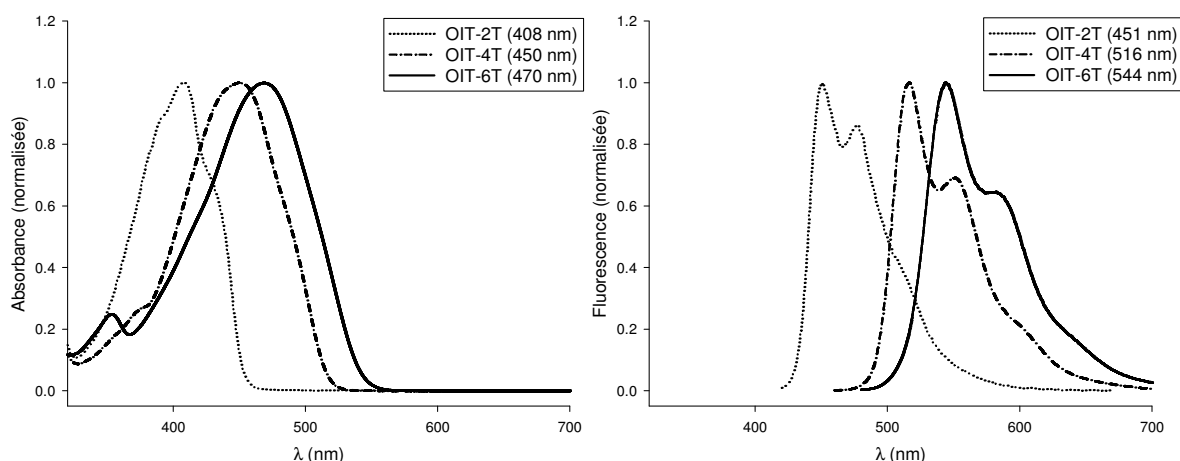


Figure 2-11 : Spectres d'absorption et d'émission normalisés de **OIT-2T**, **OIT-4T** et **OIT-6T** dans le DCM.

L'analyse des rendements quantiques de fluorescence mesurés en solution montre que les dérivés 4T (**IT-4T**, **OIT-4T** et **TIT-4T**) présentent des rendements compris entre 26 et 31%, supérieurs à ceux mesurés pour les dérivés 2T (**IT-2T** et **OIT-2T**) proches de 5%. Si on allonge encore le système conjugué comme dans le cas de **OIT-6T**, le rendement quantique diminue pour atteindre une valeur de 18%. Ce phénomène est analogue à celui observé dans la famille des α,α' -oligothiophènes nT où le maximum de rendement de fluorescence est observé pour le sexithiophène ($n = 6$).¹⁷⁶ Dans notre cas, ce maximum est atteint plutôt en raison de la participation des noyaux benzéniques des unités terminales indénothiophène à la conjugaison.

2.3.3 Calculs théoriques

Des calculs théoriques ont été réalisés sur **IT-4T** et un composé de référence, le fluorène-thiophène-thiophène-fluorène (**FTTF**) qui a démontré un grand potentiel comme matériau semi-conducteur dans des transistors à effet de champs organiques.^{177,178} Dans ce

¹⁷⁶ Becker, R. S.; Seixas de Melo, J.; Maçanita, A. L.; Elisei, F. *Pure Appl. Chem.* **1995**, 67, 9

¹⁷⁷ Meng, H.; Bao, Z.; Lovinger, A. J.; Wang, B.-C.; Muijsce, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9214-9215.

¹⁷⁸ (a) Meng, H.; Zheng, J.; Lovinger, A. J.; Wang, B.-C.; van Patten, P. G.; Bao, Z. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 1778-1787. (b) Locklin, J.; Li, D.; Mannsfeld, S. C. B.; Borkent, E.-J.; Meng, H.; Advincula, R.; Bao, Z. *Chem. Mater.*

dernier, les deux unités terminales indénothiophène de **IT-4T** sont remplacées par deux unités fluorène. L'optimisation géométrique et le calcul des structures électroniques ont été effectués avec le Prof. Pierre Frère, à l'aide du programme Gaussian03 via la méthode de la fonctionnelle de densité (B3LYP) avec la base polarisée 6-31G(d,p).

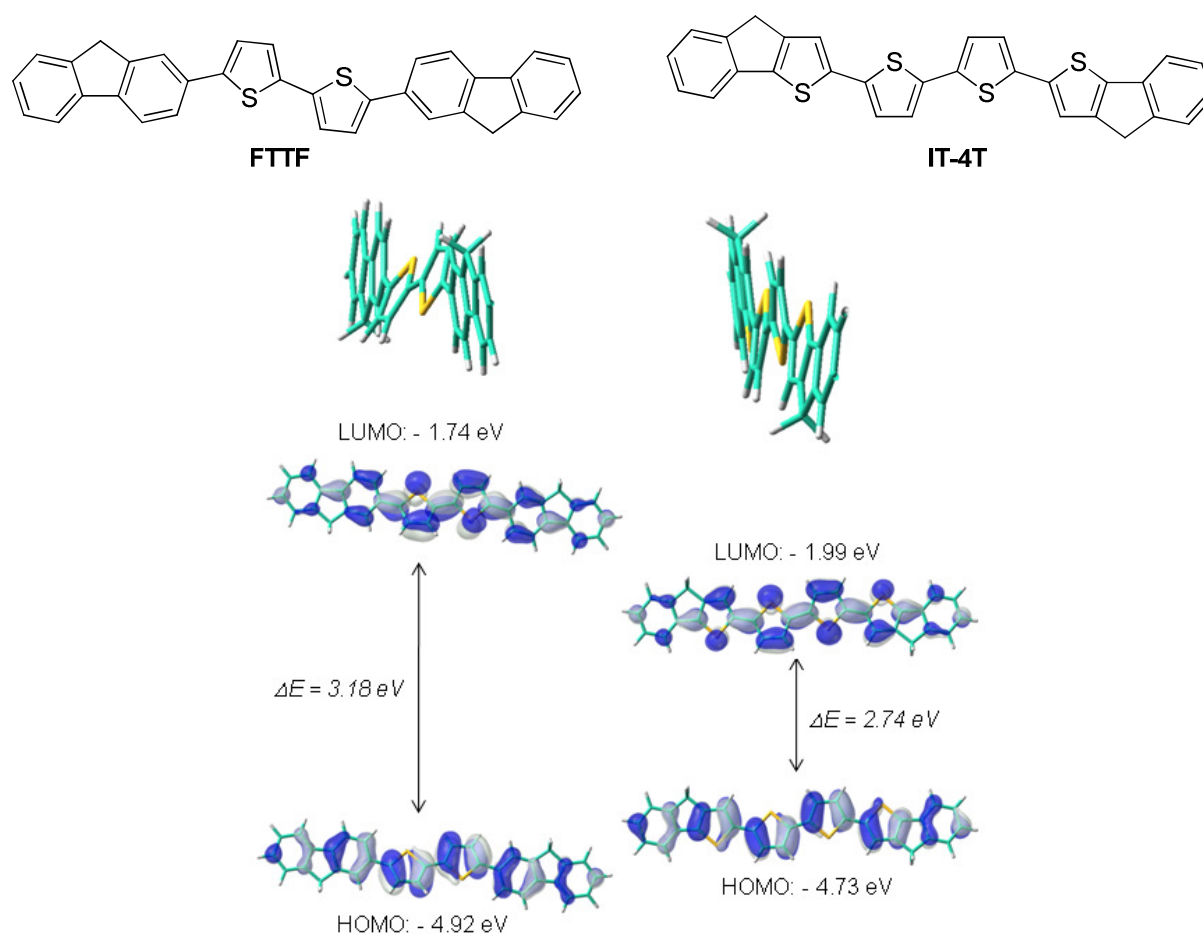


Figure 2-12 : Structures optimisées et niveaux d'énergie des HOMOs et LUMOs du **FTTF** et **IT-4T**.

Dans les deux cas, le segment oligothiophène adopte une conformation totalement *anti*. Comme attendu, **IT-4T** présente une conformation plus plane que **FTTF**. Tandis que les angles dièdres entre les thiophènes du motif bithiophène central sont analogues (13° pour **IT-4T** et 10° pour **FTTF**), la différence entre les angles dièdres formés par le motif terminal indénothiophène (14°) ou le motif fluorène (25°) avec le cycle thiophène le plus proche est significative. Cette différence structurale conduit à une diminution de l'écart HOMO-LUMO (ΔE) en passant du composé **FTTF** ($\Delta E = 3.18$ eV) au composé **IT-4T** ($\Delta E = 2.74$ eV). Ce

2005, *17*, 3366-3374. (c) Tang, M. L.; Roberts, M. E.; Locklin, J. J.; Ling, M. M.; Meng, H.; Bao, Z. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 6250-6257. (d) Shin, T. J.; Yang, H.; Ling, M.-M.; Locklin, J.; Yang, L.; Lee, B.; Roberts, M. E.; Mallik, A. B.; Bao, Z. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5882-5889. (e) Yuan, Q.; Mannsfeld, S. C. B.; Tang, M. L.; Roberts, M.; Toney, M. F.; DeLongchamp, D. M.; Bao, Z. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2763-2772.

résultat est dû à l'augmentation de 0.19 eV du niveau HOMO et à la diminution du niveau LUMO de 0.25 eV. Il est intéressant de voir que le niveau de la LUMO est plus affecté que celui de la HOMO. On peut aussi observer que les deux molécules présentent des orbitales frontières avec de forts coefficients sur l'ensemble du système π . Dans le cas de l'orbitale moléculaire HOMO, ces coefficients se répartissent au sein des cycles thiophéniques soulignant son caractère aromatique alors que les orbitales moléculaires LUMO présentent un caractère quinoïde prononcé. Ce résultat est en accord avec l'interprétation proposée sur la base des spectres d'absorption et de fluorescence ainsi que la nature de la transition électronique π - π^* mise en jeu. De plus, la valeur de $\Delta E = 2.74$ eV obtenue pour **IT-4T** est relativement proche de celle déduite à partir du seuil d'absorption mesuré à faible énergie sur le spectre UV-visible de **IT-4T** ($\lambda_{\text{seuil}} \sim 500\text{-}510$ nm, $\Delta E = 2.45\text{-}2.50$ eV).

2.4 Caractérisation de l'état solide

2.4.1 Analyse thermique

La stabilité thermique des quaterthiophènes **IT-4T**, **OIT-4T** et **TIT-4T** a été étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG) et par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Les analyses ATG montrent que ces composés présentent une bonne stabilité thermique ce qui permet d'envisager leur dépôt par sublimation sous vide. Comme le montre la courbe ATG de la Figure 2-13, une perte de 5% en masse est observée à 370°C pour **IT-4T**. Par comparaison, le composé **OIT-4T** perd le même pourcentage en masse à 386°C.

Dans le cas de **TIT-4T**, la courbe ATG montre une première perte en masse de 4.5 % aux environs de 200°C. Cette perte correspond au départ d'une molécule de cyclohexane présente dans la maille cristalline de **TIT-4T** qui contient deux molécules de **TIT-4T** pour une molécule de cyclohexane (cf structure cristalline de **TIT-4T**). De plus, le cyclohexane est libéré lors du processus de fusion qui a lieu dans ce domaine de températures (vide infra). A des températures plus élevées, on observe ensuite une perte de 5% en masse vers 423°C.

A la première montée en température, la courbe DSC de **IT-4T** présente un pic endothermique à 362°C associé à la fusion, puis lors du refroidissement, un pic exothermique à 326°C associé à la recristallisation (Figure 2-13). Dans le cas de **OIT-4T**, on observe un pic endothermique à 95°C lors de la première montée en température, et

l'absence de pic lors de la descente en température jusqu'à 30°C. De plus, à la seconde montée en température, le pic endothermique initial a disparu. L'échantillon de **OIT-4T** utilisé pour l'étude DSC a été analysé en solution par spectroscopie UV-visible ; le spectre d'absorption obtenu est parfaitement superposable avec celui du produit n'ayant pas subi de traitement thermique, ce qui démontre l'absence de dégradation lors de l'expérience DSC. Le comportement thermique de **TIT-4T** (fusion à 197°C) est analogue à celui de **OIT-4T** et se retrouve dans des matériaux de type « verres » moléculaires.¹⁷⁹

Tableau 2.3 : Températures de fusion et de décomposition des quaterthiophènes

Composé	T _F °	T _D °
IT-4T	362 °C	370 °C
OIT-4T	95 °C	386 °C
TIT-4T	197 °C	423 °C

Valeurs déterminées par DSC et ATG sous N₂ avec chauffage de 10 °C.min⁻¹.

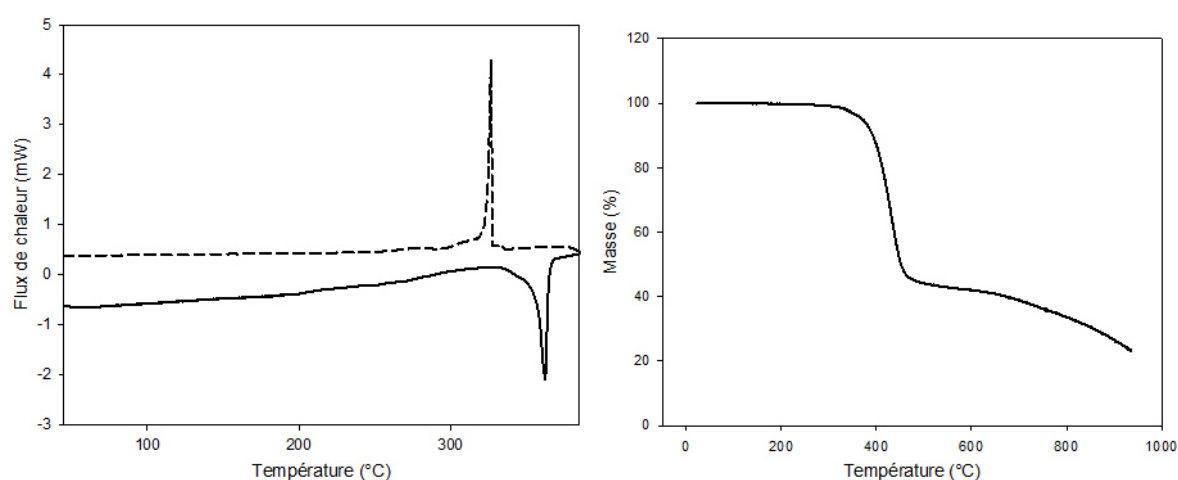


Figure 2-13 : Courbes de DSC à 10 °C.min⁻¹ et ATG à 10 °C.min⁻¹ de la molécule **IT-4T**

¹⁷⁹ Shirota, Y. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 75-93.

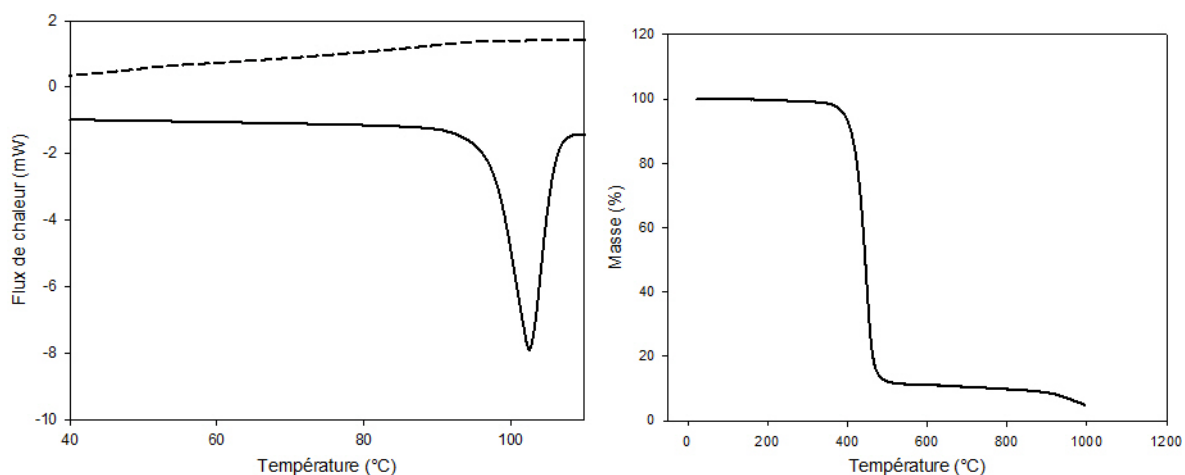


Figure 2-14 : Courbes de DSC à $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ et ATG à $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ de la molécule **OIT-4T**

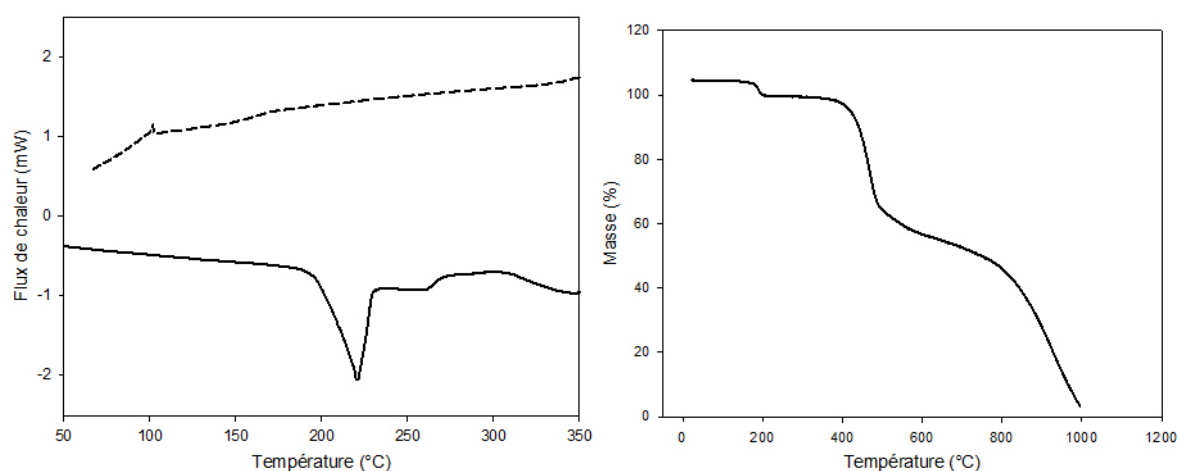


Figure 2-15 : Courbes de DSC à $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ et ATG à $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ de la molécule **TIT-4T**

2.4.2 Caractérisation optique des films

Après avoir démontré la grande stabilité thermique des différents quaterthiophènes, des films sur verre ont été réalisés par sublimation sous pression réduite. Le dépôt de 50 nm d'épaisseur s'effectue sur substrat de verre à température ambiante (20°C), à une pression de 6×10^{-7} mbar et à la vitesse 0.2 nm.s^{-1} . Dans chaque cas, le processus de sublimation n'entraîne aucune dégradation des molécules comme le confirme la superposition parfaite des spectres d'absorption des quaterthiophènes dans le dichlorométhane et ceux des films redissous dans le dichlorométhane. Les spectres d'absorption des molécules en solution et des films sont représentés sur la Figure 2-16.

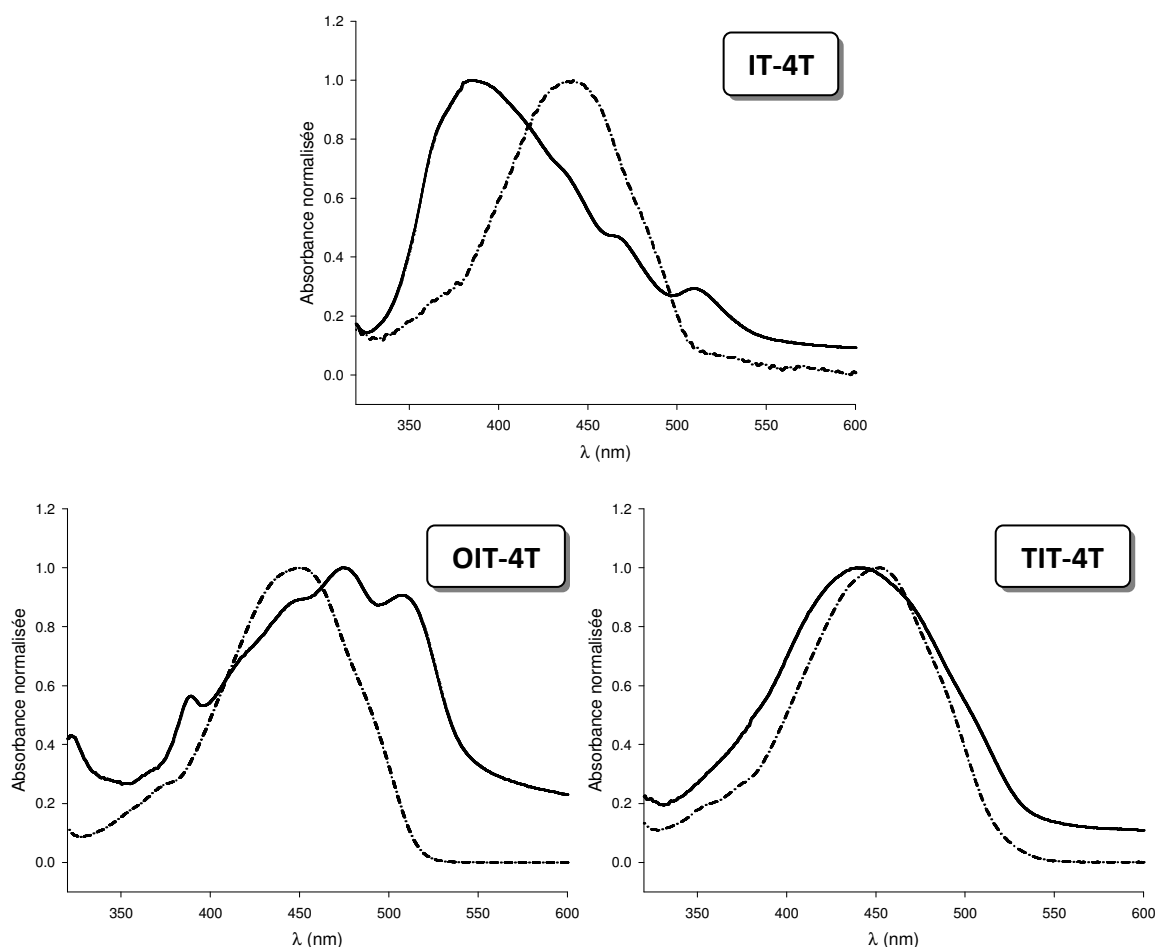


Figure 2-16 : Spectres d'absorption dans CH_2Cl_2 (tirets) et sous forme de films (trait plein) de **IT-4T**, **OIT-4T** et **TIT-4T**.

Alors que les composés **IT-4T**, **OIT-4T** et **TIT-4T** présentent des spectres d'absorption comparables en solution, la comparaison des propriétés optiques des films correspondants montre trois situations très différentes (Figure 2-16).

Dans le cas de **IT-4T**, le passage de la solution au film induit un déplacement hypsochrome du λ_{max} (442 nm en solution) de 57 nm ainsi que l'apparition d'une transition électronique de faible intensité à 510 nm. Cet éclatement du spectre, appelé dédoublement de Davydov, a déjà été observé dans des films d'oligothiophènes^{152,180,181,182} ou de

¹⁸⁰ Garnier, F. *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 209-215.

¹⁸¹ (a) Garnier, F.; Yassar, A.; Hajlaoui, R.; Horowitz, G.; Deloffre, F.; Servet, B.; Ries, S.; Alnot, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8716-8721. (b) Servet, B.; Horowitz, G.; Ries, S.; Lagorsse, O.; Alnot, P.; Yassar, A.; Deloffre, F.; Srivastava, P.; Hajlaoui, R.; Lang, P.; Garnier, F. *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1809-1815. (c) Yassar, A.; Horowitz, G.; Valat, P.; Wintgens, V.; Hmyene, M.; Deloffre, F.; Srivastava, P.; Lang, P.; Garnier, F. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 9155-9159.

¹⁸² Roncali, J.; Frère, P.; Blanchard, P.; de Bettignies, R.; Turbiez, M.; Roquet, S.; Leriche, P.; Nicolas, Y. *Thin Solid Films* **2006**, 511-512, 567-575

thiénylènevinylènes.¹⁸³ Il résulte d'un couplage excitonique entre états excités singulets associé à de fortes interactions entre systèmes π à l'état solide.

Le spectre d'absorption du film de **OIT-4T** présente une bande d'absorption plus large avec une structure vibronique fine mais, à l'inverse de **IT-4T**, le maximum d'absorption observé en solution ($\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$) subit un déplacement bathochrome de 24 nm. De plus, on note aussi la présence d'une transition de forte intensité à faible énergie (508 nm) et celle d'une transition de faible intensité à grande énergie (389 nm). Ces résultats suggèrent une organisation moléculaire différente de celle des films de **IT-4T** et des interactions plus faibles entre systèmes π .

Les propriétés optiques des films de **IT-4T** et de **OIT-4T** peuvent s'interpréter dans le cadre du modèle excitonique décrit par Kasha¹⁸⁴ qui montre que selon le type d'interaction entre deux molécules, de nouvelles transitions électroniques sont permises à plus faible ou à plus haute énergie. Ces modifications spectrales se retrouvent lors de la formation d'agrégats en solution de type *H*, où les molécules s'arrangent quasiment face à face pour maximiser les interactions intermoléculaires (cas de **IT-4T**), et d'agrégats de type *J*, où les molécules interagissent en ligne entre elles et plus faiblement (cas de **OIT-4T**).^{185,186} On peut observer sur le Schéma 2-12¹⁸⁷ les cas extrêmes de dimères ($\alpha = 90^\circ$ et $\alpha' = 0^\circ$) où les interactions entre les molécules entraînent un dédoublement du niveau S_1 et l'apparition de transitions interdites et autorisées, ce qui est représentatif de ce qui peut se passer au niveau d'agrégats et au-delà, au niveau du matériau.

¹⁸³ Videlot, C.; Ackermann, J.; Blanchard, P.; Raimundo, J.-M.; Frère, P.; Allain, M.; de Bettignies, R.; Levillain, E.; Roncali, J. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 306-310.

¹⁸⁴ Kasha, M.; Rawls, H.R.; El-Bayoumi, M.A. *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371.

¹⁸⁵ (a) Valdes-Aguilera, O.; Neckers, D.C. *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 171-177. (b) Mishra, A.; Behera, R. K.; Behera, P. K.; Mishra, B. K.; Behera, G. B. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1973-2011. (c) Dautel, O. J.; Wantz, G.; Almairac, R.; Flot, D.; Hirsch, L.; Lère-Porte, J.-P.; Parneix, J.-P.; Serein-Spirau, F.; Vignau, L.; Moreau, J. J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4892-4901.

¹⁸⁶ (a) Yagai, S.; Seki, T.; Karatsu, T.; Kitamura, A.; Würthner, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3367-3371. (b) Kaiser, T.E.; Stepanenko, V.; Würthner, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6719-6732.

¹⁸⁷ Wang, M.; Silva, G. L.; Armitage, B. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9977-9986.

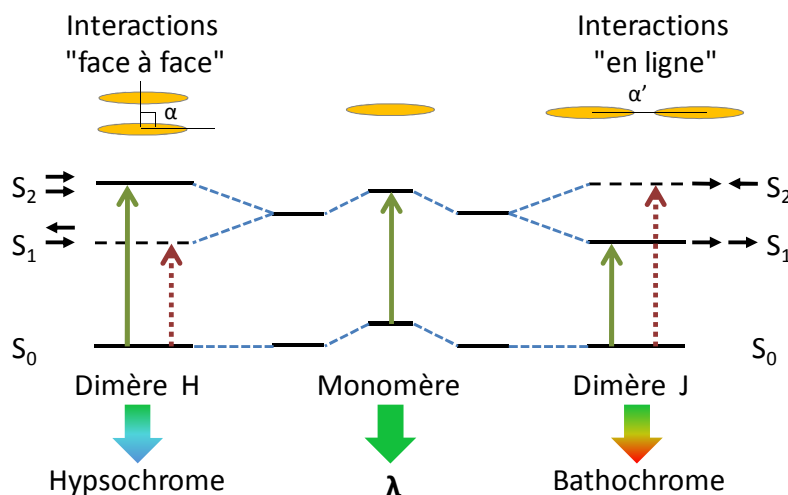


Schéma 2-12 : Représentation de la relation entre l'arrangement des chromophores et le déplacement spectral basée sur la théorie de l'exciton moléculaire (flèche verte : transition permise, flèche rouge : transition interdite).

Dans le cas de **TIT-4T**, les spectres d'absorption des molécules en solution ou à l'état de film sont quasiment identiques, la bande d'absorption s'élargissant légèrement et le maximum se décalant de seulement 10 nm vers le rouge dans les films, suggérant que les interactions intermoléculaires sont très faibles à l'état solide.

De plus, l'extinction de la fluorescence des molécules de **IT-4T** au sein des films, confirme l'existence de fortes interactions intermoléculaires. Au contraire, la mise en évidence des propriétés de photoluminescence des films de **OIT-4T** et de **TIT-4T**, tend à confirmer la diminution voire l'absence des interactions intermoléculaires à l'état solide.

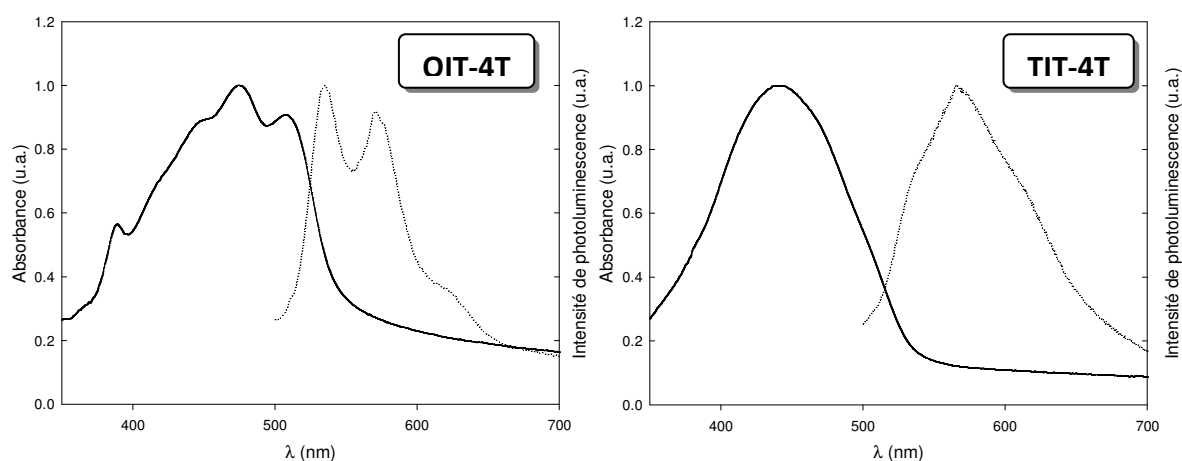


Figure 2-17 : Spectres d'absorption (trait plein) et d'émission (tirets) de **OIT-4T** et **TIT-4T** sous forme de films.

2.4.3 Caractérisation par diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction X ont été réalisés à partir des films précédents déposés sur verre (Figure 2-18). Les raies dont les distances réticulaires sont calculées avec la formule de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$ avec $\lambda_{\text{Cu-}\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$), correspondent toutes à des harmoniques qui par convention sont indexées en $00l$. Ceci révèle la présence de domaines cristallins orientés et permet l'accès à la périodicité c suivant l'axe normal au support.

Dans le cas de **TIT-4T**, l'absence de raie de diffraction montre le caractère amorphe des films correspondants. L'absence d'organisation moléculaire au sein des films de **TIT-4T** rend bien compte *a posteriori* du peu de différences observées entre le spectre optique du film et celui des molécules de **TIT-4T** en solution.

Au contraire, les films des composés **IT-4T** et **OIT-4T** présentent un caractère cristallin marqué et sont bien organisés, comme en témoigne la présence de pics de diffraction fins et intenses. Le diagramme du composé **IT-4T** montre différents pics, parmi lesquels trois pics différents de premier ordre (001), ($001'$) et ($001''$) à des valeurs de 2θ de 3.83° , 4.76° et 4.84° , qui correspondent respectivement à des distances de $23.0 \text{ \AA}$, $18.5 \text{ \AA}$ et $18.2 \text{ \AA}$. En supposant que **IT-4T** adopte une structure étendue avec une conformation *aaa* des cycles thiophéniques consécutifs, la longueur de **IT-4T** selon son axe principal est estimée à $25 \text{ \AA}$ d'après une optimisation géométrique MM2, valeur proche de celle mesurée à partir de la structure cristalline de **TIT-4T** (*vide supra*). On en déduit donc la présence de trois domaines cristallins qui coexistent dans le film et dont les angles formés par l'axe le plus long de la molécule et la normale au plan de la surface de verre sont de 23° , 42° et 43° , comme on peut le voir sur Figure 2-19. La coexistence de deux phases au sein d'un film de pentacène a déjà été observée par Dimitrakopoulos *et al.*,¹⁸⁸ ces auteurs montrant que ce polymorphisme dépendait de la température du substrat lors du dépôt de pentacène ainsi que de la vitesse de dépôt.

Le diagramme de diffraction RX du film de **OIT-4T** montre une raie de diffraction intense (001) à $2\theta = 3.65^\circ$ et deux autres pics plus petits correspondant à des ordres supérieurs de diffraction (002) et (004). Ce résultat indique l'existence d'une seule phase. On peut déduire de ces pics une épaisseur de couche de $24.2 \text{ \AA}$. En utilisant la même longueur moléculaire

¹⁸⁸ Dimitrakopoulos, C. D.; Malenfant, P. R. L. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99-117.

calculée pour **IT-4T**, on peut estimer que la molécule est quasiment verticale, adoptant un angle de déviation avec la normale à la surface d'environ 15°. Cependant, malgré le caractère cristallin et l'organisation structurale parfaite de ces films, la présence des chaînes octyles dans **OIT-4T** va nécessairement limiter les interactions intermoléculaires, ce qui est conforme avec les résultats obtenus par spectroscopie UV-Visible.

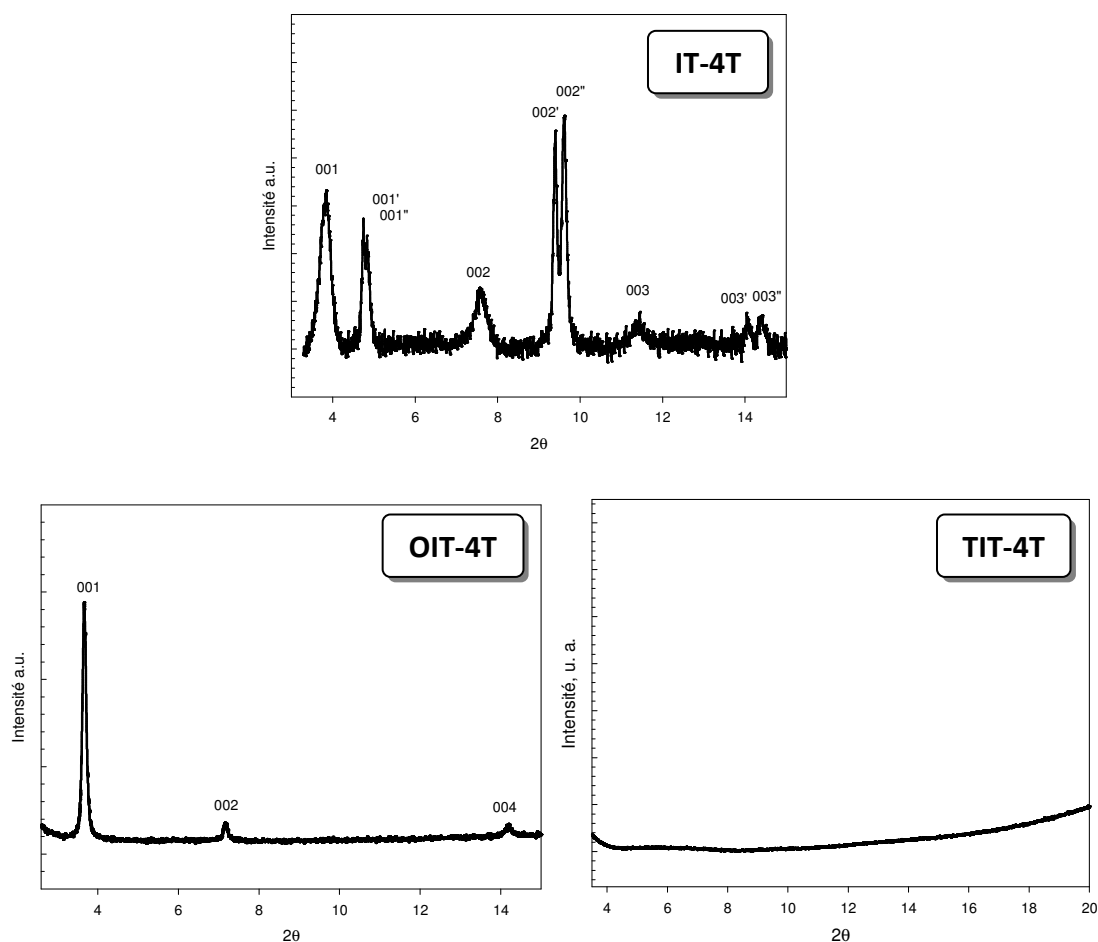


Figure 2-18 : Diagrammes de diffraction de rayons X des films de **IT-4T**, **OIT-4T** et **TIT-4T** sur verre.

Sur la base des résultats obtenus par spectroscopie UV-visible et par diffraction des rayons X, la Figure 2-19 propose des hypothèses d'organisation structurale des films de **IT-4T**, **OIT-4T** et **TIT-4T**.

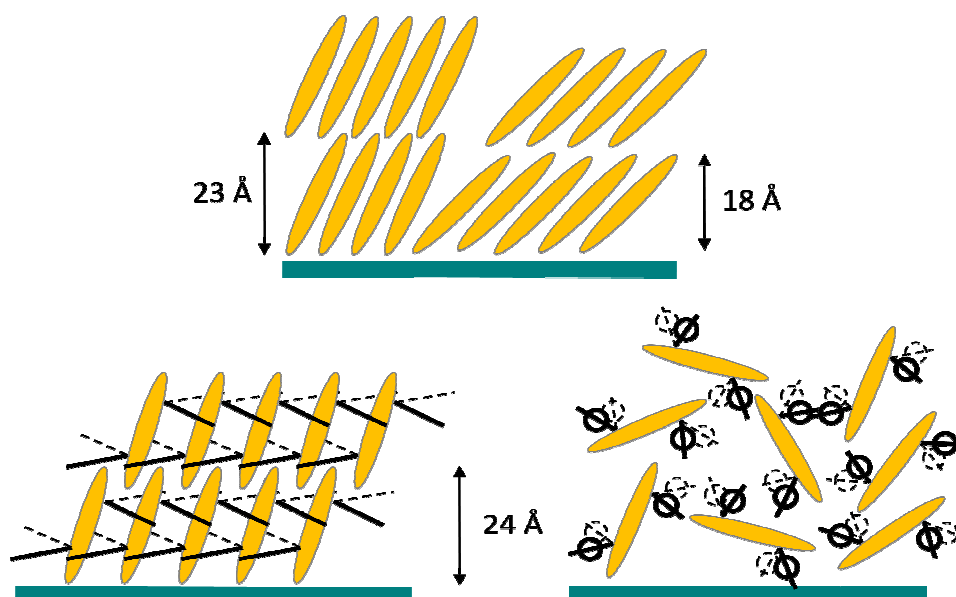


Figure 2-19 : Hypothèses d'organisation structurale des différents films (IT-4T en haut, et en bas OIT-4T à gauche et TIT-4T à droite).

2.4.4 Elaboration d'OFET et mesure de mobilité

Ce travail a été réalisé en collaboration avec Olivier Alévêque, Ingénieur d'étude au CNRS au Laboratoire CIMA. Les OFET sont réalisés en mode top contact (Schéma 2-13) avec une grille de silicium dopée moins. L'isolant est constitué de 200 nm de SiO₂. L'étude thermique des composés ainsi que la redissolution des films sur verre, nous a confirmé la stabilité des molécules aux hautes températures et leur capacité à subir une sublimation sans dégradation. Les conditions de dépôt de 50 nm de semi-conducteur organique sont décrites dans la partie expérimentale. Enfin, les électrodes source et drain sont déposées par sublimation d'or à travers un masque.

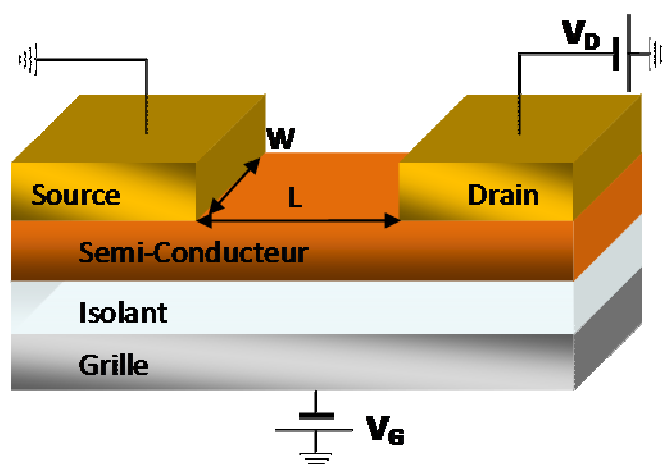


Schéma 2-13 : Structure « top-contact » d'un OFET.

Les courbes caractéristiques du courant de drain (I_D) en fonction de la tension de drain (V_D) sous différentes valeurs de tension de grille (V_G) font apparaître deux régimes : l'un linéaire et l'autre de saturation. La mobilité μ est calculée en régime de saturation suivant l'équation ci-dessous. La mobilité correspond alors à la pente du tracé de $|I_D|^{1/2}$ en fonction de V_G .

$$I_{D,sat} = \frac{W}{2L} \mu C_i (V_G - V_T)^2$$

W et L correspondent à la largeur et la longueur du canal, C_i à la capacité de l'isolant et V_T la tension de seuil (tension à partir de laquelle un effet transistor est observé).

On peut observer sur la Figure 2-20 le courant de drain en fonction de la tension drain-source (I_D/V_D) à différentes tension de grille (V_G) d'un OFET basé sur **IT-4T**. Une mobilité par effet de champs de $2.23 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, correspondant à une moyenne de 8 dispositifs et à une tension de drain de -80 V, a été obtenue.

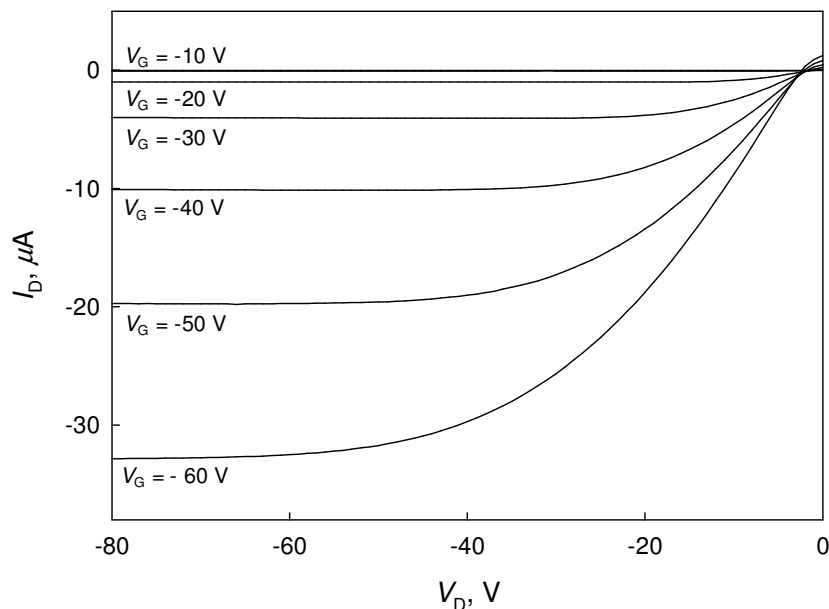


Figure 2-20 : Caractéristiques I_D vs V_D d'un transistor réalisé avec SiO_2 comme isolant de grille et 50 nm de **IT-4T**.

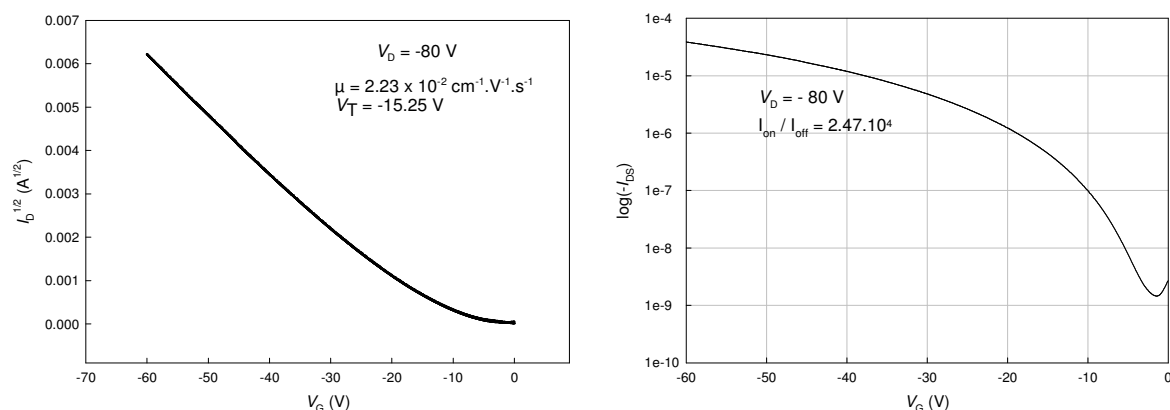


Figure 2-21 : Caractéristiques de transfert d'un transistor à base de **IT-4T**.

A partir de la courbe $\text{Log}(I_{D,\text{sat}}) = f(V_G)$ nous avons pu extraire le rapport I_{on}/I_{off} (Figure 2-21). Les signes négatifs des tensions de grille V_G et du courant entre la source et le drain I_d indiquent que les porteurs majoritaires sont des trous et donc que nos matériaux sont bien des semi-conducteurs de type p. Les caractéristiques de transfert et la courbe de $\log(I_{DS})$ par rapport à V_G nous donne une tension de seuil V_T de -15.25 V et un rapport moyen I_{on}/I_{off} de $2.47 \cdot 10^4$.

En utilisant des conditions de fabrication similaires, Bao *et al.* ont préparé des OFETs à partir du **FTTF** et obtenu des mobilités de trou de l'ordre de $2\text{-}3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ avec un rapport I_{on}/I_{off} de $10^5\text{-}10^6$.¹⁷⁷ Les performances des OFETs réalisés à partir de **IT-4T** sont donc proches de celles de **FTTF**. Comme le suggèrent les travaux de Dimitrakopoulos dans le cas du pentacène,¹⁸⁸ une optimisation des conditions de dépôt, notamment en jouant sur la température du substrat, devrait permettre d'obtenir des films de **IT-4T** présentant une seule phase, ce qui devrait être plus favorable pour le transport de charge au sein des films.

Enfin, comme attendu, les composants réalisés à l'aide d'**OIT-4T** et d'**TIT-4T** ne démontrent aucun comportement de transistor à effet de champ, ce qui est cohérent avec les hypothèses de leurs organisations et du manque d'interaction entre les molécules à l'état solide.

2.5 Conclusion

Au cours de ce chapitre, les quaterthiophènes **IT-4T**, **OIT-4T** et **TIT-4T** à base d'indéno[1,2-b]thiophène ont été synthétisés par des méthodes de couplage

organométallique telles que la réaction de Stille et celle de Suzuki. Dans le cas de **IT-4T**, particulièrement insoluble, nous avons développé une stratégie de synthèse originale basée sur la préparation d'un intermédiaire soluble **12** qui a pu être purifié plus facilement avant l'accès à la molécule cible.

Les différents oligothiophènes obtenus au cours de ce travail ont été caractérisés en solution par voltampérométrie cyclique et spectroscopies UV-visible et de fluorescence. Après avoir vérifié la bonne stabilité thermique des quaterthiophènes **IT-4T**, **OIT-4T** et **TIT-4T**, les films minces correspondants ont été préparés par sublimation sous vide puis caractérisés par spectroscopie d'absorption et d'émission ainsi que par diffraction des rayons X. Sur la base des résultats obtenus à l'aide de ces techniques de caractérisation, trois types d'organisation structurales des films associés à des propriétés électroniques spécifiques ont été obtenus en fonction de la substitution du squelette de base **IT-4T**.

L'absence de substituants sur les ponts méthylène de **IT-4T** conduit au sein des films correspondants, à de fortes interactions intermoléculaires et à une orientation des molécules quasiment verticale par rapport au substrat de verre. Ces facteurs structuraux et électroniques ont été mis à profit pour réaliser des transistors à effet de champ performants à partir de **IT-4T**. Ce dernier présente en effet un caractère de semi-conducteur de type *p* à l'état solide avec une valeur de mobilité de $2.2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, un rapport $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ de $2.5 \cdot 10^4$ et une tension de seuil de -15.25 V.

Dès lors que des substituants tels que des chaînes octyles (**OIT-4T**) ou des groupes *p*-tolyles (**TIT-4T**) sont introduits sur les ponts méthylène des unités indénothiophène, les interactions intermoléculaires deviennent plus faibles ce qui explique l'absence d'effet de champ dans les composants réalisés à partir de **OIT-4T** et **TIT-4T**.

Les résultats de ce chapitre sont rassemblés dans une publication parue en 2009.¹⁸⁹ A noter que des travaux portant sur des composés de la famille du **IT-4T** ont été publiés très peu de temps après la parution de nos résultats.¹⁹⁰

¹⁸⁹ Pouchain, L.; Alévêque, O.; Nicolas, Y.; Oger, A.; Le Régent, C-H.; Allain, M.; Blanchard, P.; Roncali, J. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 1054-1064.

¹⁹⁰ Zhao, C.; Chen, X.; Ng, M-K.; Ding, H.; Park, K.; Gao, Y. *Synth. Met.* **2009**, *159*, 995-1001.

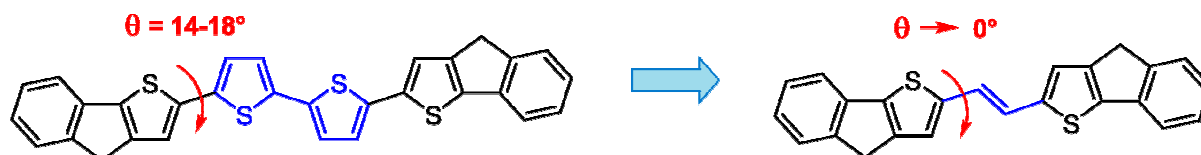
Chapitre 3

Synthèse et caractérisation de dérivés stilbéniques à base de fluorène et indéno[1,2-*b*]thiophène

3.1 Introduction

Au cours du chapitre précédent, la structure cristalline du composé **TIT-4T** a montré que l'angle de torsion entre une unité thiophène et le noyau indéno[1,2-*b*]thiophène voisin était de 18° pour l'isomère conformationnel *anti-anti-anti*. Ce résultat expérimental est en accord avec la valeur d'angle de torsion de 14° obtenue après optimisation géométrique de la structure **IT-4T** en partant d'une conformation initiale *anti-anti-anti*.

D'autre part, des résultats de la littérature mentionnent que l'introduction d'une double liaison C=C entre deux unités thiophène entraîne une amélioration de la planéité du système conjugué.^{40,82} Dans ce contexte, il nous a paru intéressant de remplacer le 2,2'-bithiophène central des dérivés **IT-4T** par une double liaison. Cette modification structurale couplée à une économie d'atomes devrait permettre d'une part de réduire le désordre rotationnel observé au sein des dérivés **IT-4T** et ainsi favoriser les interactions π - π intermoléculaires, et d'autre part d'évaluer les propriétés de transport de charge dans des systèmes conjugués plus courts.



Dans un second temps, nous avons choisi de remplacer le noyau indéno[1,2-*b*]thiophène par le noyau fluorène, celui-ci, *a priori* moins oxydable, devrait conduire à des matériaux plus stables. Les propriétés électroniques de l'ensemble de ces dérivés de type stilbénique seront analysées en solution et à l'état solide et leur capacité à transporter les charges sera évaluée.

3.2 Synthèse

Les molécules cibles **dITE**, **dFE** et **dOFE** sont obtenues par formation de la double liaison centrale carbone-carbone à partir des composés aldéhydiques correspondants par couplage

de Mc Murry¹⁹¹. Parmi ces trois composés, seul **dFE** a été décrit dans la littérature et obtenu soit en utilisant la réaction de Wittig¹⁹² ou bien par thermolyse d'aldazines aromatiques.¹⁹³

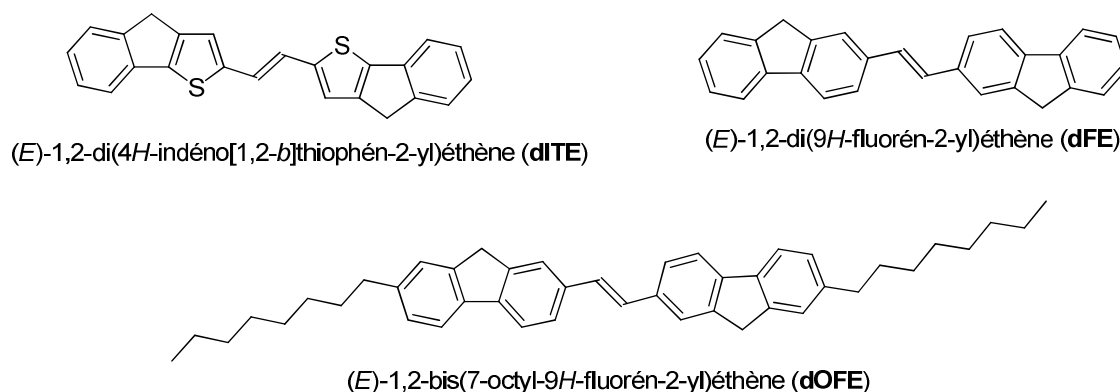


Schéma 3-1

Le dérivé **dITE** est préparé en deux étapes à partir de l'indénothiophène **4** décrit au chapitre précédent. Ce dernier est d'abord soumis à une réaction de formylation de Vilsmeier-Haack en présence de DMF et de POCl₃ dans le 1,2-dichloroéthane pour conduire de façon régiosélective à l'aldéhyde **19**. Celui-ci est couplé sur lui-même en présence de titane métal, généré *in situ* par ajout de zinc sur le tétrachlorure de titane dans le THF. Tout comme les analogues fluorène **dFE** et **dOFE**, le dérivé thiophénique **dITE** précipite dans le milieu réactionnel ; il est purifié par filtration, rinçages, extraction au chloroforme et précipitation à l'aide d'éthanol.

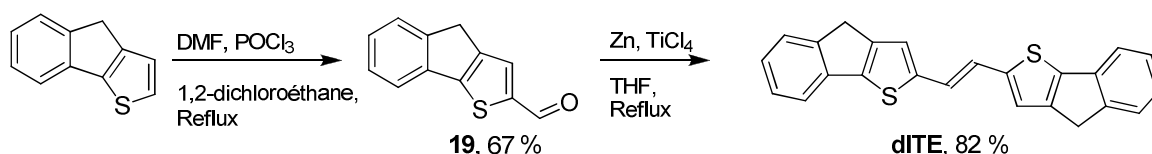


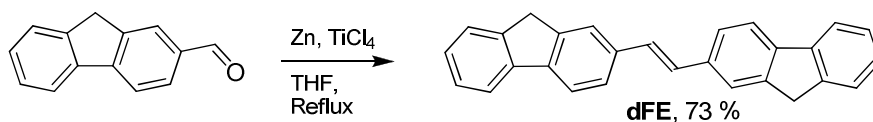
Schéma 3-2

L'analogue **dFE** est quant à lui obtenu par couplage de McMurry à partir du 9H-fluorène-2-carbaldéhyde commercial. Ce produit insoluble est purifié par filtration du mélange réactionnel et plusieurs rinçages successifs.

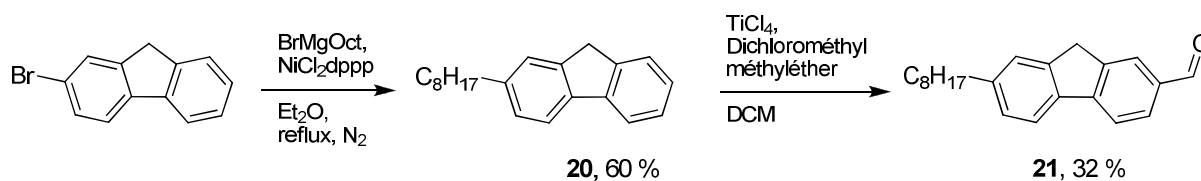
¹⁹¹ McMurry, J.E. *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1513.

¹⁹² (a) Takeuchi, Y.; Yasuhara, A.; Akiyama, S.; Nakagawa, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, 46, 2822-2827. (b) Kossmehl, G.; Hatscher, K.H.; Manecke, G. *Makromolekulare Chemie* **1975**, 176, 539-559.

¹⁹³ Saint-Ruf, G.; Buu-Hoï, N.P. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, 525-527.



Le composé **dOFE** présentant deux chaînes *n*-octyle latérales, est préparé à partir du 2-bromo-9*H*-fluorène sur lequel on réalise un couplage de Kumada¹⁹⁴ avec le bromure d'octylmagnésium en présence de Ni(dppp)Cl_2 dans l'éther diéthylique. Le réactif de Grignard est préparé par action de magnésium sur le 1-bromooctane dans l'éther diéthylique. Le 2-octyl-9*H*-fluorène **20** ainsi obtenu est ensuite formylé à l'aide de dichlorométhylméthyléther en présence de TiCl_4 , dans le dichlorométhane pour donner l'aldéhyde **21**.¹⁹⁵



Des monocristaux ont pu être obtenus par évaporation lente d'une solution de **21** dans le dichlorométhane. Une analyse par diffraction des rayons X nous a permis de déterminer la structure de la molécule, qui cristallise dans un système triclinique et le groupe d'espace P-1 (Figure 3-1). Ces résultats confirment que la réaction de formylation s'effectue bien en position 2 du cycle fluorène. De plus, la chaîne *n*-octyle et le système conjugué plan fluorénylcarbaldéhyde sont quasiment coplanaires.

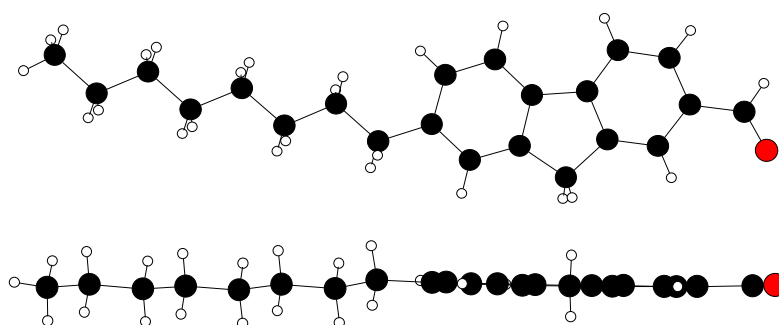


Figure 3-1 : Structure cristalline de **21**.

¹⁹⁴ (a) Corriu, R. J. P.; Masse, J. P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 144. (b) Tamao, K.; Sumitani, K.; Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4374. (c) Tamao, K. Kodama, S. Nakajima, I.; Kumada, M. Minato, A.; Suzuki, K. *Tetrahedron* **1982**, 38, 3347.

¹⁹⁵ Stalmach, U.; Kolshorn, H.; Brehm, I.; Meier, H. *Liebigs Ann.*, **1996**, 1449.

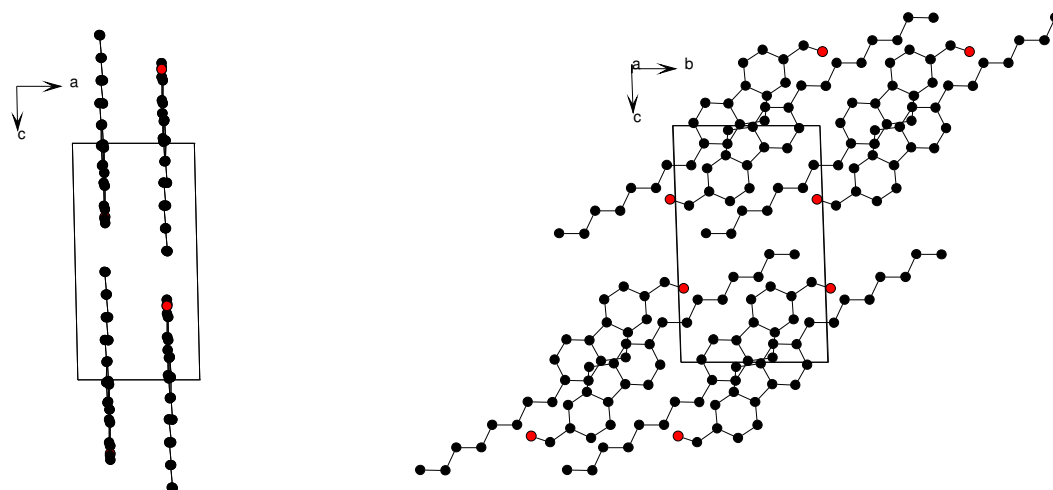


Figure 3-2 : Empilement des molécules **21** vues selon l'axe *a* et selon l'axe *b*.

Comme le montre la Figure 3-2, les molécules forment des plans perpendiculaires à l'axe *a*. Le long de cet axe, les molécules voisines s'arrangent de manière tête-bêche d'une part, et d'autre part elles ne se superposent pas mais sont légèrement décalées l'une par rapport à l'autre. La distance moyenne entre deux plans consécutifs est de l'ordre de 3.54 Å et la distance intermoléculaire la plus courte entre deux atomes de carbone hybridés sp^2 est de 3.59 Å.

Finalement, le couplage de McMurry sur l'aldéhyde **21** donne le composé **dOFE**. Celui-ci précipite dans le milieu réactionnel. Après essorage et rinçage, il est ensuite purifié par recristallisation dans le benzène.

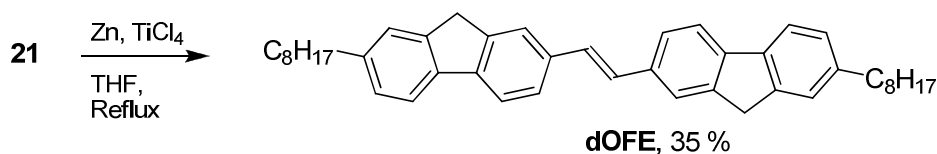


Schéma 3-5

Les composés **dITE**, **dFE** et **dOFE** ont été analysés par RMN du proton, en spectrométrie de masse et présentent des analyses élémentaires en accord avec les structures proposées. La Figure 3-3 présente la partie aromatique du spectre RMN proton du composé **dOFE**. On observe comme attendu quatre doublets associés aux huit protons benzéniques *b*, *c*, *d* et *e* couplés entre eux ainsi que trois singulets correspondant à quatre protons benzéniques *f* et *g* et les deux protons éthylénique *a*. Sur la base des données RMN, il est difficile d'affirmer que la double liaison carbone-carbone adopte une configuration *E* car les deux protons

éthyléniques a ne sont pas couplés entre eux en raison de la symétrie des molécules cibles et apparaissent nécessairement sous forme de singulet. Cependant, il est connu que le couplage de McMurry conduit en général à la formation de double liaison en configuration *E*.¹⁹¹

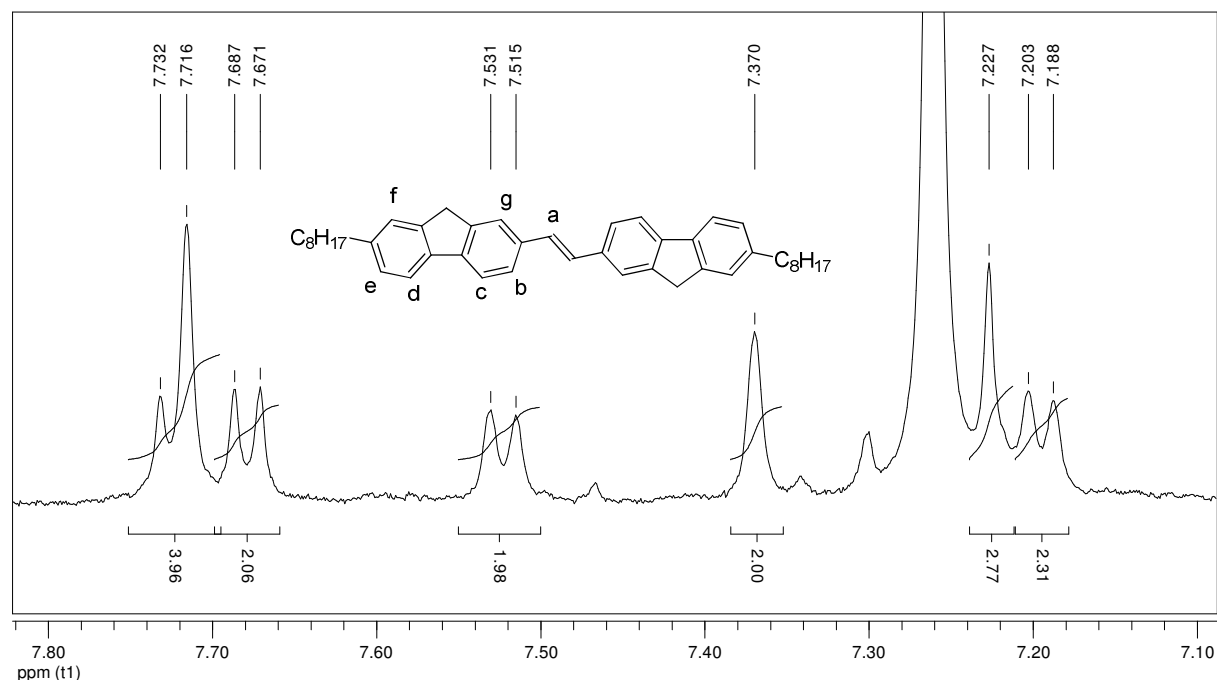


Figure 3-3 : Spectre RMN Proton du composé **dOFE** dans le chloroforme deutéré, section aromatique.

La synthèse de l'analogue cyclopentadithiophène **dCPDTE** a également été envisagée au cours de ce travail de thèse. Elle s'appuie sur la procédure décrite par Breau.¹⁹⁶ Un échange métal-halogène est d'abord réalisé sur le 3-bromothiophène à l'aide de *n*-BuLi, le dérivé lithien correspondant réagissant ensuite sur le 3-thiophène-carbaldéhyde pour donner l'alcool dithiophén-3-ylméthanol **22**. Celui-ci est oxydé par du chrome VI en solution dans l'eau et l'acide acétique pour donner la cétone **23**. La fonction cétone est ensuite protégée par ajout de bis(triméthylsilyloxy)éthane en présence de triméthylsilyl trifluorométhanesulfonate pour donner le 2,2-di(thiophén-3-yl)-1,3-dioxolane **24**. Une halogénéation en position 2 des thiophènes est effectuée par ajout de *n*-BuLi suivi de diiode. A partir de la molécule **25** ainsi obtenue, on effectue un couplage de Ullmann en présence de cuivre pour obtenir la cyclopentadithiophénone protégée **26** ainsi que la cétone **27**, résultant d'une déprotection *in situ* et qui est séparée lors du traitement.

¹⁹⁶ Lucas, P.; Mehdi, N. E.; Ho, H. A.; Bélanger, D.; Breau, L. *Synthesis* **2000**, 9, 1253

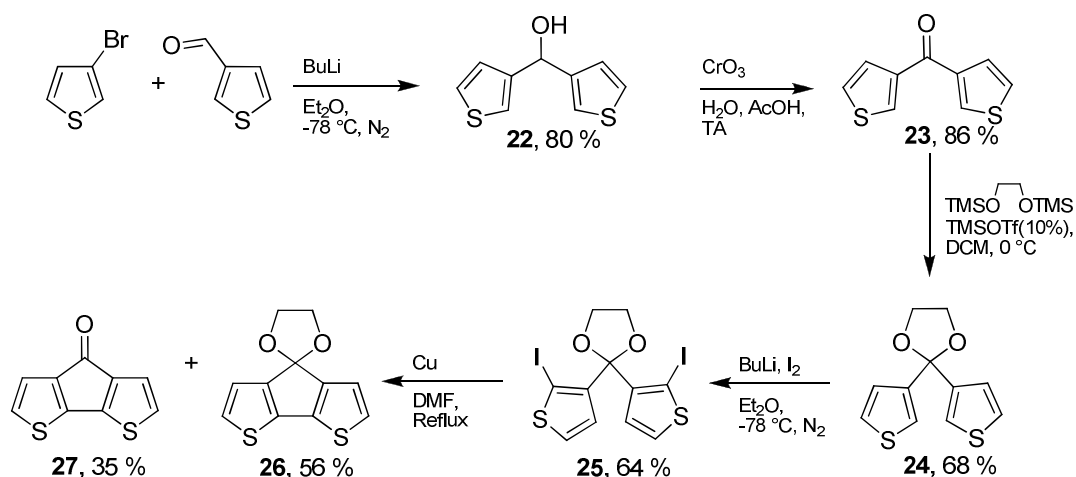


Schéma 3-6

Le traitement de l'acétal **26** par une solution aqueuse de HCl conduit à la cétone **27**, qui est réduite en cyclopentadithiophène **28** par réaction de Wolff-Kishner. La formylation de Vilsmeier-Haack fournit régiosélectivement l'aldéhyde **29**. A ce stade, plusieurs essais de couplage de **29** selon les conditions de McMurry se sont malheureusement soldés par des échecs ; le suivi de la réaction par chromatographie sur couche mince de silice met en évidence la disparition de l'aldéhyde de départ mais le composé **dCPDTE** n'a pu être ni isolé, ni observé par spectrométrie de masse.

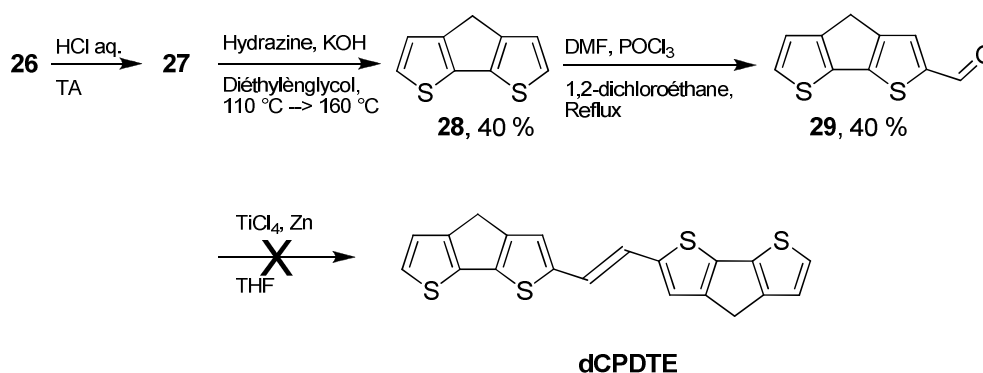


Schéma 3-7

3.3 Caractérisation des molécules en solution

3.3.1 Propriétés électrochimiques

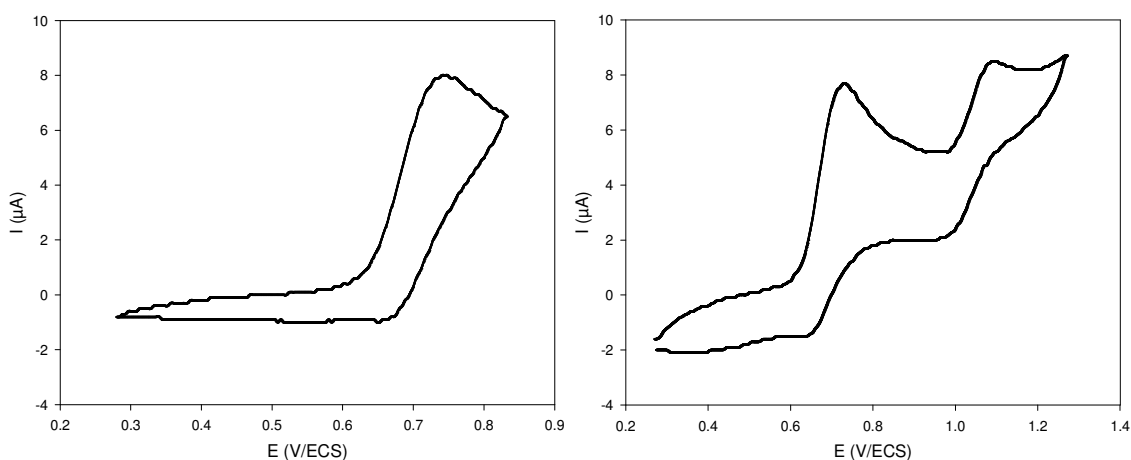
Les propriétés électrochimiques des molécules cibles **dITE**, **dFE** et **dOFE** ont été analysées par voltampérométrie cyclique dans le dichlorométhane en présence d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium comme sel de fond à une concentration de 0.1 M. Le Tableau 3.1 rassemble les potentiels des pics d'oxydation.

Tableau 3.1 : Potentiels des pics d'oxydation enregistrés par voltampérométrie cyclique

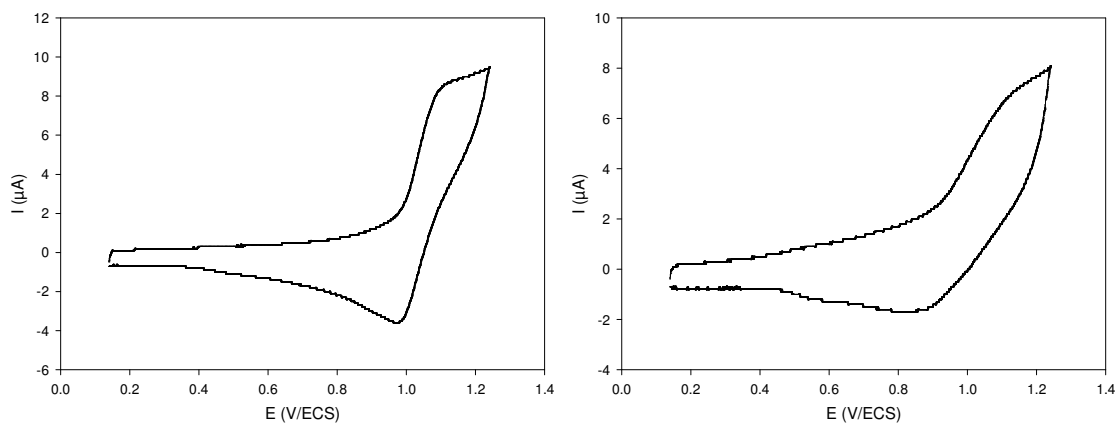
Composé	E_{pa}^1 (V)	E_{pa}^2 (V)
dITE^a	0.72	1.08
dFE^b	1.10	-
dOFE^b	1.14	-

Mesures effectuées à une concentration de ^a 1 mM ou ^b 0.5 mM dans TBAPF₆/CH₂Cl₂ à 0.1 M, contre-électrode et électrode de travail en platine, $v = 100$ mV/s, réf ECS.

Dans le cas du **dITE**, on observe deux vagues d'oxydation la première à 0.72 V/ECS étant irréversible et la seconde 1.08 V/ECS plus réversible.

**Figure 3-4** : CV de **dITE** à 1 mM dans TBAPF₆/CH₂Cl₂ 0.1 M, $v = 100$ mV/s, réf ECS.

Comme attendu en raison du caractère aromatique plus prononcé du noyau benzène par rapport au noyau thiophène, les composés dérivés du fluorène **dFE** ($E_{pa}^1 = 1.10$ V) et **dOFE** ($E_{pa}^1 = 1.14$ V) s'oxyde à des potentiels plus positifs que celui du premier pic d'oxydation du dérivé thiophénique **dITE**. De plus, ces dérivés ne présentent plus qu'une seule vague d'oxydation irréversible.

**Figure 3-5** : CV de **dFE** et **dOFE** à 0.5 mM dans TBAPF₆/CH₂Cl₂ 0.1 M, $v = 100$ mV/s, réf ECS.

3.3.2 Propriétés optiques

Les propriétés optiques des différents composés ainsi que celles des différents précurseurs (Fluorène **F**, indénothiophène **IT** (**4**) et cyclopentadithiophène **CPDT** (**28**)) ont été analysées par spectroscopie UV-visible et d'émission dans le dichlorométhane, le Tableau 3.2 rassemble les données optiques.

Tableau 3.2 : Maxima d'absorption, d'émission de fluorescence, rendements quantiques et déplacement de Stokes.

Composé	λ_{max} , nm	λ_{em} , nm	Φ , %	DS, nm
F ¹⁹⁷	265, 290, 300	304, 311	68 ^b	4
IT	288, 292, 300 ^a , 305	328	7 ^c	23
CPDT	309, 323 ^a	364	0.5 ^c	41
dITE	399 ^a , 421, 447	467, 498, 533 ^a	18 ^c	20
dFE	348 ^a , 362, 382	394, 417, 440 ^a	67 ^c	12
dOFE	354 ^a , 368, 388	400, 424, 448 ^a	64 ^c	12

Valeurs obtenues dans CH₂Cl₂ à 25°C. ^a épaulements ^b dans l'EtOH ^c dans le DCM

Comme attendu, le remplacement progressif des noyaux benzène du fluorène **F** par des motifs thiophène conduit à une diminution significative du rendement de fluorescence mesuré pour **IT** et **CPDT**. Contrairement aux composés **IT-4T** du chapitre précédent, les spectres d'absorption de **dITE**, **dFE** et **dOFE** montrent trois maxima d'absorption et présentent clairement une structure vibronique fine associée à une diminution du désordre rotationnel. La différence d'énergie entre les trois différents maxima du composé **dITE** (0.16 eV et 0.18 eV), par exemple, correspond approximativement à l'énergie du mode d'élongation d'une double liaison carbone-carbone (0.16-0.17 eV).¹⁹⁸ Ces résultats suggèrent que l'introduction d'une double liaison carbone-carbone entre les motifs indénothiophènes ou fluorènes entraîne une rigidification des molécules. Ceci est en accord avec les faibles déplacements de Stokes des composés **dITE**, **dFE** et **dOFE** (10-20 nm), mesurés par différence entre le pic de plus faible énergie du spectre d'absorption et le pic de plus grande énergie du spectre d'émission.

¹⁹⁷ Dawson, W. R.; Windsor, M. W. *J. Phys. Chem.* **1968**, 72, 3251-3260.

¹⁹⁸ Rughooputh, S. D. D.V.; Hotta, S.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *J. Polym. Sci.* **1987**, 25, 1071.

La comparaison des spectres d'absorption de **dITE**, **dFE** et **dOFE** montre que le remplacement d'un cycle benzénique par un cycle thiophénique entraîne un déplacement bathochrome significatif des maxima d'absorption. Ce résultat est cohérent avec la diminution du caractère aromatique du système conjugué π et donc avec une plus grande délocalisation des électrons π lorsque que le noyau benzène est substitué par un noyau thiophène. D'autre part, l'ajout de deux chaînes *n*-octyles sur **dFE** conduisant au composé **dOFE**, provoque un léger déplacement bathochrome d'environ 6 nm dû à l'effet inductif des chaînes alkyles sur les noyaux fluorènes.

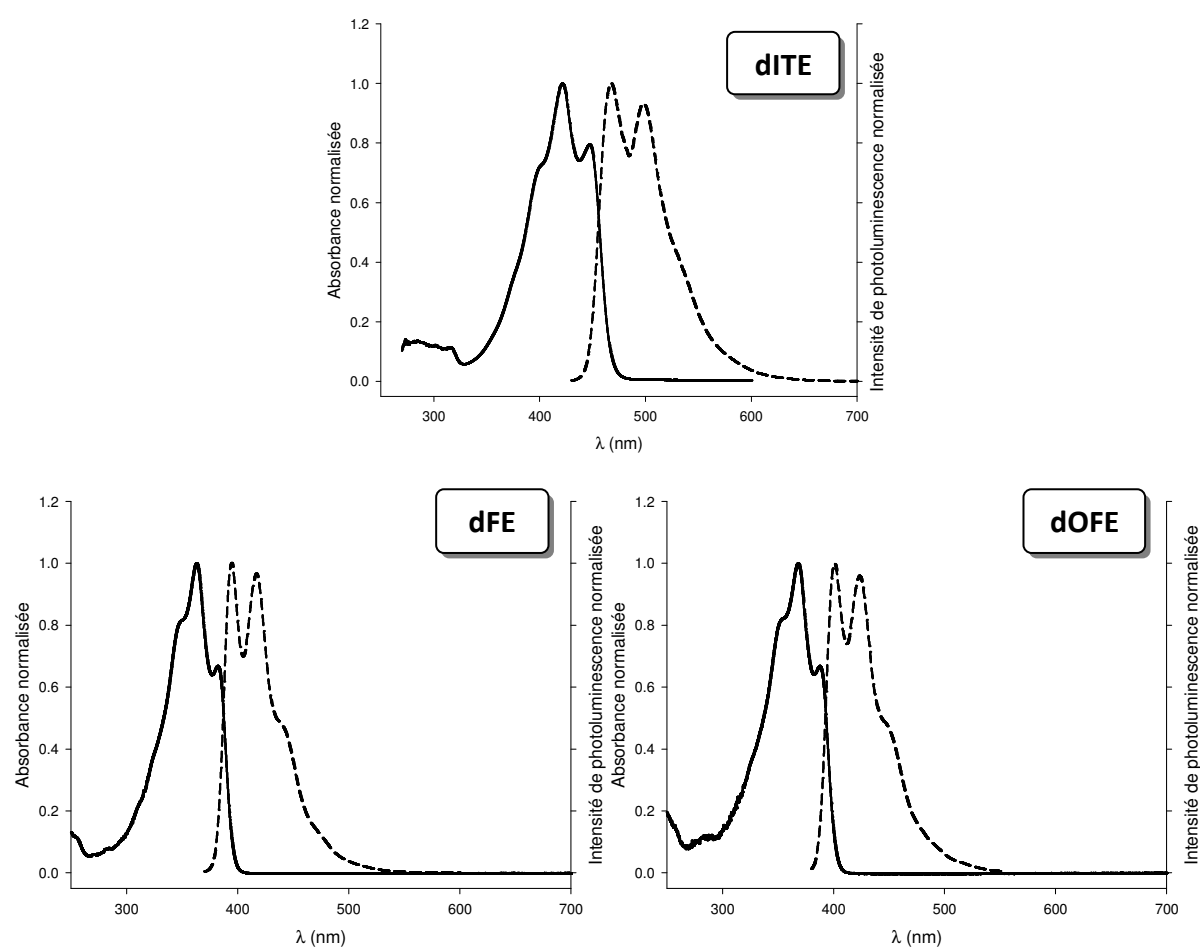


Figure 3-6 : Spectres d'absorption (trait plein) et d'émission (tirets) normalisés de **dITE**, **dFE** et **dOFE** dans CH_2Cl_2 .

3.4 Caractérisation de l'état solide

3.4.1 Analyse thermique

Les températures de fusion et de décomposition des composés **dITE**, **dFE** et **dOFE** ont été déterminées respectivement par DSC et par ATG, et sont rassemblées dans le Tableau 3.3.

Tableau 3.3 : Températures de fusion et de décomposition des composés diaryléthènes

Composé	T _F ^a	T _D ^a
dITE	294°C	297°C
dFE	325°C	327°C
dOFE	279°C	368°C

Valeurs déterminées par DSC et ATG sous N₂ avec chauffage de 10°C.min⁻¹.

Les composés **dITE** et **dFE** présentent un point de fusion très proche de leur température de dégradation, ce qui pourrait poser un problème lors de l'étape de sublimation pour former les couches minces correspondantes. La comparaison des températures de décomposition montre que les dérivés du fluorène **dFE** et **dOFE** offrent une meilleure stabilité thermique. Ainsi, l'ajout de chaînes octyles aux extrémités de la molécule **dOFE** entraîne une baisse du point de fusion (275°C), ce qui peut être attendu lors de l'introduction de groupements solubilisants, mais aussi une augmentation de la température de décomposition (368°C) indiquant une plus grande stabilité thermique.

Alors que les courbes DSC des composés **dITE** et **dFE** présentent un seul pic endothermique correspondant à la fusion lors de la montée en température et un seul pic exothermique correspondant à la recristallisation au cours du refroidissement, le cas du composé **dOFE** est sensiblement différent. En effet, la courbe DSC de **dOFE** présente une première transition réversible aux alentours de 230-235°C avant le processus de fusion/recristallisation vers 280°C. Ce résultat suggère l'existence d'un domaine de températures intermédiaires où **dOFE** se comporte comme un cristal liquide,¹⁹⁹ cependant, l'analyse de la texture de ce composé sous un microscope optique à lumière polarisée n'a pas été réalisée.

¹⁹⁹ Pour quelques références sur des cristaux liquides à base de systèmes conjugués dérivés du thiophène, voir : (a) Funahashi, M.; Hanna, J. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 2574. (b) Méry, S.; Haristoy, D.; Nicoud, J.-F.; Guillon, D.; Diele, S.; Monobe, H.; Shimizu, Y. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 37. (c) O'Neill, M.; Kelly, S.M. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1135-1146. (d) Funahashi, M.; Hanna, J.-I. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 594-598. (e) Yasuda, T.; Ooi, H.; Morita, J.; Akama, Y.; Minoura, K.; Funahashi, M.; Shimomura, T.; Kato, T. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 411-419. (f) Zang, S.; Guo, Y.; Wang, L.; Li, Q.; Zheng, K.; Zhan, X.; Liu, Y.; Liu, R.; Wan, L.-J. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 16232-16237.

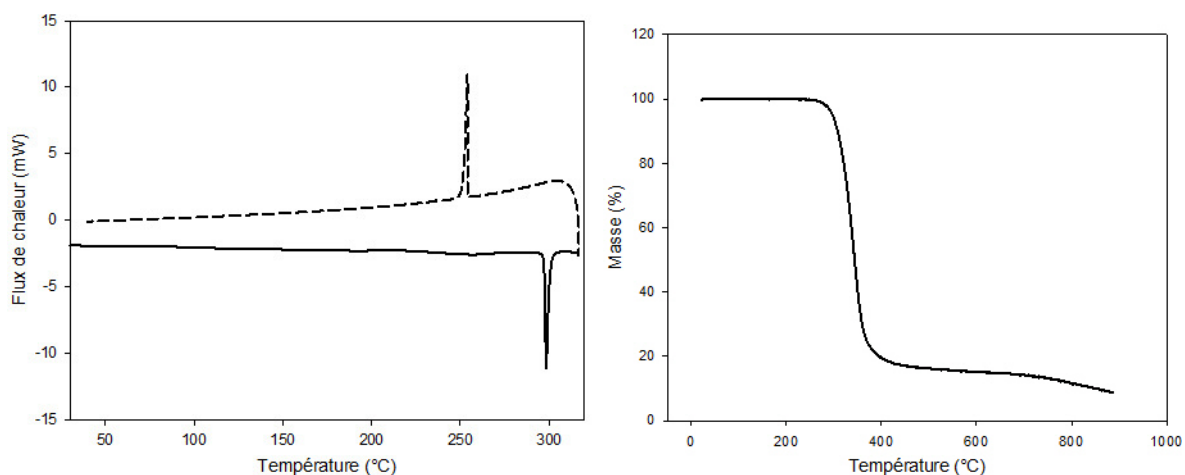


Figure 3-7 : Courbes DSC à $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ et ATG à $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ de la molécule **dITE**

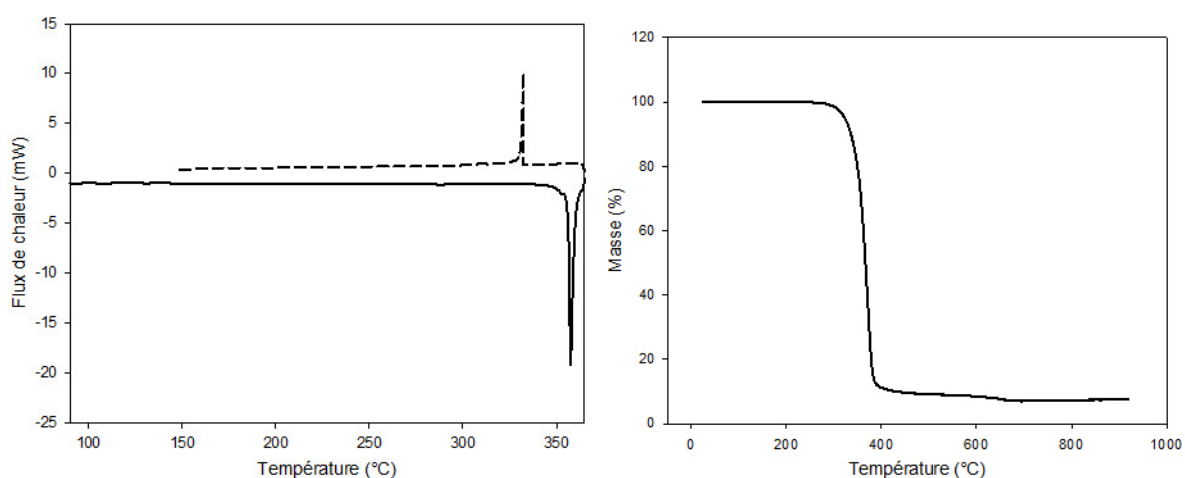


Figure 3-8 : Courbes de DSC à $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ et ATG à $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ de la molécule **dFE**

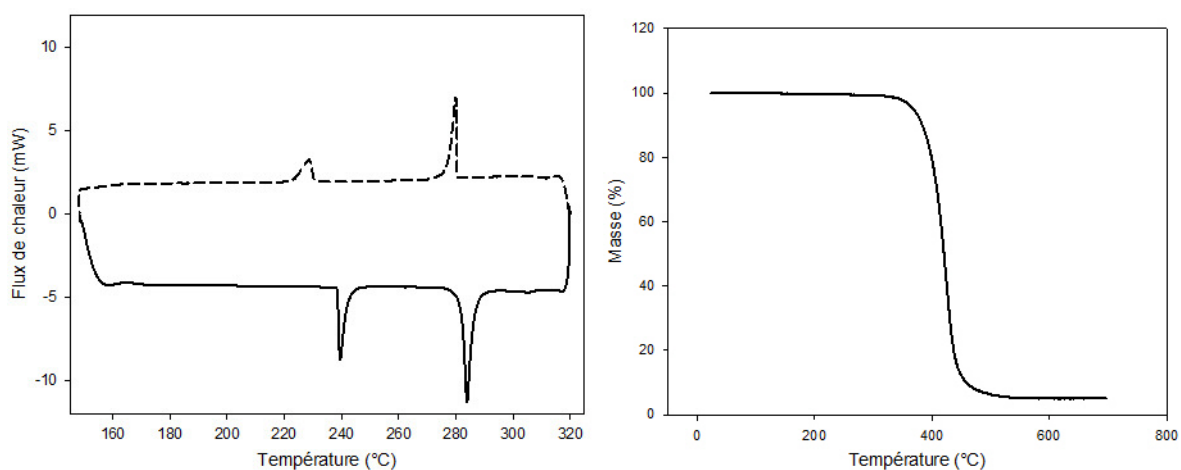


Figure 3-9 : Courbes de DSC à $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ et ATG à $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ de la molécule **dOFE**

3.4.2 Caractérisation optique des films

Des films de 50 nm d'épaisseur sur verre ont été obtenus par sublimation des composés **dITE**, **dFE** et **dOFE** dans les mêmes conditions que celles décrites au chapitre précédent.

Dans tous les cas, l'analyse des spectres d'absorption des solutions des films redissous a confirmé l'absence de dégradation des molécules lors de la sublimation, même dans le cas de **dITE** et **dFE** qui possèdent des températures de décomposition très proches des températures de fusion.

La Figure 3-10 décrit les spectres d'absorption en solution et à l'état de film pour chacun des composés.

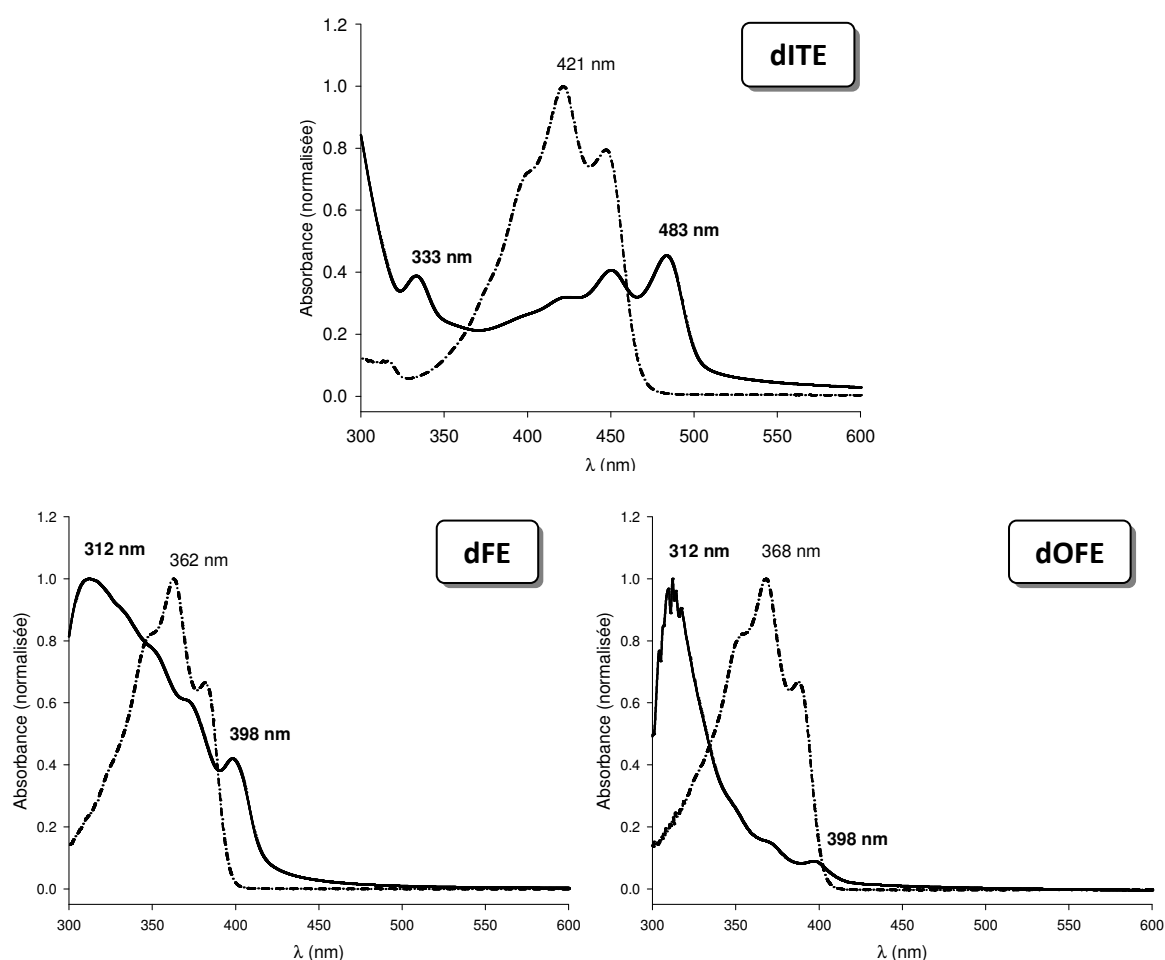


Figure 3-10 : Spectres d'absorption normalisés de **dITE**, **dFE** et **dOFE** déposés sous la forme de films sur verre à température ambiante (trait plein) et dans CH_2Cl_2 (tirets).

Les spectres optiques des films sont différents de ceux obtenus en solution. On peut distinguer deux cas.

Les dérivés du fluorène **dFE** et **dOFE** présentent des caractéristiques communes. Alors que les spectres UV-visible en solution sont légèrement décalés en raison de l'effet inductif des chaînes octyles de **dOFE**, les spectres optiques des films montrent des maxima ou épaulements à des valeurs de longueur d'onde identiques. Deux maxima d'absorption sont

observés à haute ($\lambda_{\text{max}} = 312 \text{ nm}$) et faible énergies ($\lambda_{\text{max}} = 398 \text{ nm}$) ainsi que plusieurs épaulements à des longueurs d'onde intermédiaires (332 nm -absent pour **dOFE**-, 349 nm et 370 nm). La bande d'intensité maximale correspond à $\lambda_{\text{max}} = 312 \text{ nm}$ et l'intensité des bandes décroît avec la longueur d'onde. Le passage de la solution au film conduit donc à l'apparition de nouvelles transitions électroniques et notamment à un déplacement hypsochrome important de la bande d'absorption principale ($\Delta\lambda_{\text{max}} = 50\text{-}52 \text{ nm}$). On observe aussi une nouvelle transition à 398 nm décalée vers le rouge par rapport au spectre en solution. Comme déjà décrit dans le chapitre précédent, ce comportement est caractéristique d'un dédoublement de Davydov associé à la formation d'agrégats *H* conduisant à un couplage excitonique entre molécules voisines dont les dipôles de transition sont parallèles.^{152,180,181,182,183} Par ailleurs, si on compare les spectres optiques des films de **dFE** et **dOFE**, l'introduction de chaînes octyles dans **dOFE** produit une diminution de la largeur de la bande à 312 nm et une perte significative de l'intensité de la bande à 398 nm. Ces résultats de spectroscopie d'absorption, tout à fait comparables à ceux observés par l'équipe de F. Garnier sur des films de α,α -sexithiophène **6T** et de α,ω -dihexylsexithiophène **α,ω -diHex-6T** traduisent un renforcement des interactions intermoléculaires entre systèmes π attribué à des effets d'auto-assemblages dus à l'existence d'interactions lipophiles entre chaînes alcanes.¹⁸¹

Dans le cas de **dITE** dont le spectre optique en solution est décalé vers le rouge par rapport à **dFE** et **dOFE**, un éclatement de la bande principale est également observé avec notamment l'apparition d'une bande d'absorption à haute énergie ($\lambda_{\text{max}} = 333 \text{ nm}$) et une autre à faible énergie ($\lambda_{\text{max}} = 483 \text{ nm}$). Cependant, contrairement à **dFE** et **dOFE**, ces deux bandes présentent des intensités comparables ce qui suggère l'existence de plus faibles interactions électroniques intermoléculaires au sein des films de **dITE**.

La Figure 3-11 compare les spectres de fluorescence de **dITE** et **dOFE** en solution et à l'état de films. Le spectre de photoluminescence du film de **dITE** présente deux maxima à 500 nm et 532 nm et un épaulement à *ca.* 570 nm. Ce spectre correspond à celui enregistré en solution avec un décalage bathochrome de 33-35 nm.

Dans le cas du film de **dOFE**, on assiste aussi à un décalage vers le rouge des deux maxima d'émission observés en solution d'environ 45-50 nm pour donner deux maxima

situés à 446 nm et 475 nm. Notons que ce décalage est sensiblement supérieur à celui de **dITE** ce qui suggère l'existence de plus fortes interactions intermoléculaires. De plus, l'épaule attendue vers 500 nm est probablement masquée par l'apparition de deux larges bandes d'absorption centrées à 516 nm et 558 nm. Ce type de bande parasite dans le « vert » à l'état solide a été décrit pour des composés de la famille des polyphénylènes, ladder-phénylènes et fluorènes.^{115,200,201,202} L'existence de cette bande dans le vert est généralement associée soit à la formation d'excimères²⁰⁰ (espèces formées par interaction d'une molécule conjuguée à l'état excité avec un ou plusieurs voisin(s) non-excité(s), formant un complexe plus délocalisé et donc de plus faible énergie à l'état excité²⁰³), soit à la présence de défauts cétoniques issus de l'oxydation des ponts méthylène des unités fluorène.²⁰¹ Puisque le spectre d'absorption des films de **dOFE** met en évidence l'existence de fortes interactions entre systèmes conjugués π , il est probable que les bandes d'émission observées dans la région 500-600 nm soient liées à la formation d'excimères.

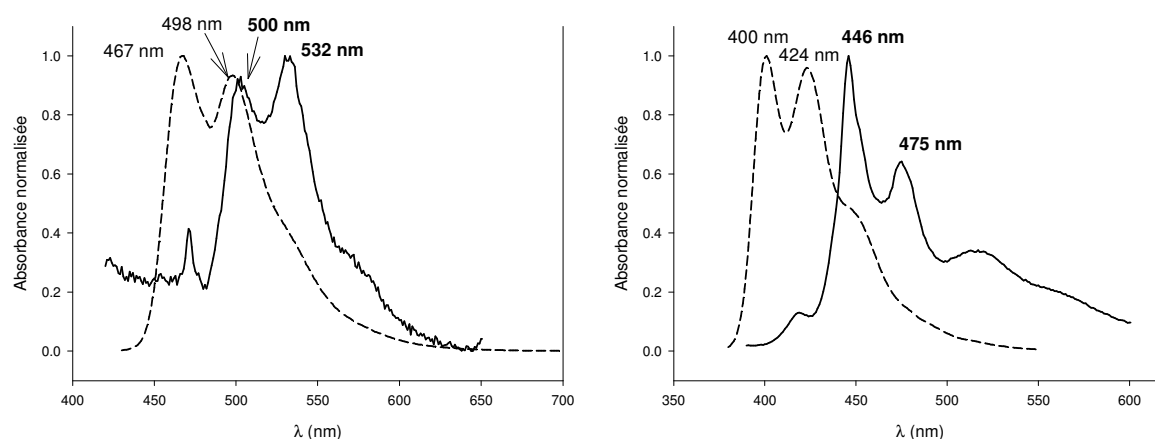


Figure 3-11 : Spectres de fluorescence de **dITE** et **dOFE** à l'état de films (trait plein) et dans CH_2Cl_2 (tirets).

3.4.3 Caractérisation par diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction X ont été réalisés à partir des films précédents déposés sur verre (Figure 3-12). Les valeurs d'angle 2θ , les distances réticulaires d obtenues en utilisant la relation de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$ avec $\lambda_{\text{Cu-}\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$) et les indexations correspondantes sont rassemblées dans le Tableau 3.4. Les valeurs de $2\theta_{\text{corr}}$ correspondent à des valeurs d'angle $2\theta_{\text{exp}}$ obtenues après une translation appliquée à toutes les raies de

²⁰⁰ (a) Bliznyuk, V.N.; Carter, S.A.; Scott, J.C.; Klerner, G.; Miller, R.D.; Miller, D. C. *Macromolecules* **1999**, *32*, 361-369. (b) Lee, J.-I.; Klaerner, G.; Miller, R.D. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1083-1086.

²⁰¹ (a) Romaner, L.; Pogantsch, A.; Scanducci de Freitas, P.; Scherf, U.; Gaal, M.; Zojer, E.; List, E. J. W. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 597-601. (b) Gaal, M.; List, E. J. W.; Scherf, U. *Macromolecules* **2003**, *36*, 4236-4237.

²⁰² Jacob, J.; Sax, S.; Gaal, M.; List, E.J.W.; Grimsdale, A.C.; Müllen, K. *Macromolecules* **2005**, *38*, 9933.

²⁰³ Jenekhe, S.A. *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 309.

diffraction du diagramme de manière à obtenir des indexations à chiffre entier à 0.02 près. L'écart entre $2\theta_{\text{exp}}$ et $2\theta_{\text{corr}}$ provient d'une erreur expérimentale liée à la mise en place de l'échantillon sur le porte échantillon du diffractomètre.

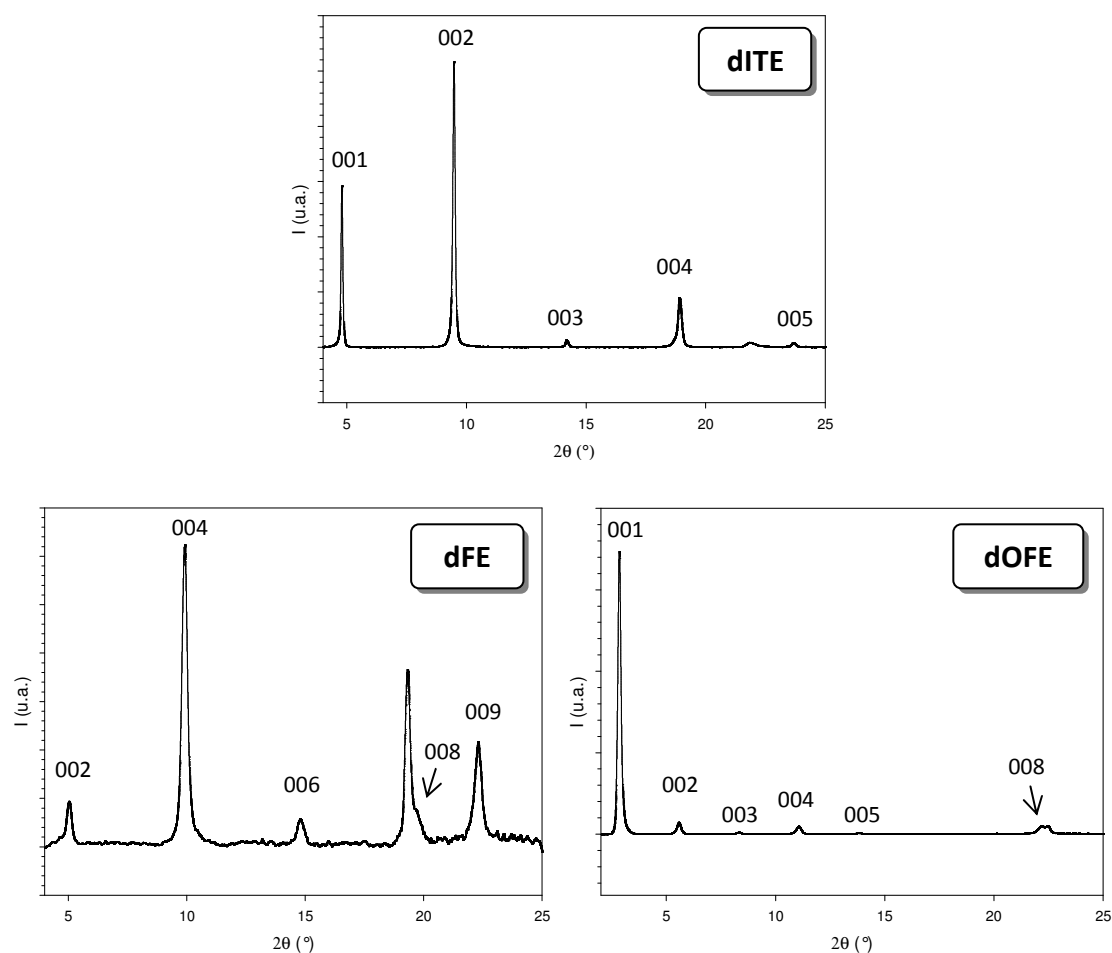


Figure 3-12 : Diagrammes de diffraction de rayons X des films de **dITE**, **dFE** et **dOFE**

Tableau 3.4 : Valeurs expérimentales et corrigées de 2θ , distances réticulaires et indexations

dITE	$2\theta_{\text{exp}}$ (°)	4.79	9.48	14.18	18.90	21.84	23.66	-
	$2\theta_{\text{corr}}$ (°)	4.68	9.37	14.07	18.79	21.73	23.55	-
	d (Å)	18.87	9.43	6.29	4.72	4.09	3.77	-
	00l	001	002	003	004	?	005	-
dFE	$2\theta_{\text{exp}}$ (°)	5.02	9.92	14.78	19.32	19.67 ^a	22.30	-
	$2\theta_{\text{corr}}$ (°)	4.89	9.79	14.65	19.19	19.54	22.17	-
	d (Å)	18.06	9.03	6.04	4.62	4.54	4.01	-
	00l	002	004	006	?	008	009	-
dOFE	$2\theta_{\text{exp}}$ (°)	2.84	5.57	8.31	11.04	13.80	22.18	22.47
	$2\theta_{\text{corr}}$ (°)	2.73	5.46	8.20	10.93	13.69	22.07	22.36
	d (Å)	32.34	16.17	10.77	8.09	6.46	4.02	3.97
	00l	001	002	003	004	005	008	?

^a épaulement

Les diagrammes de diffraction de **dITE**, **dFE** et **dOEF** présentent tous des raies de diffraction indiquant le caractère cristallin des films. Les raies correspondent principalement à des harmoniques (00 *l*) allant jusqu'au cinquième ordre pour **dITE**, au huitième ordre pour **dOFE** et au neuvième ordre pour **dFE**. Ceci révèle le degré important de cristallinité et d'orientation moléculaire des films. Toutefois il faut noter la présence d'une raie de diffraction non attribuée dans chacun des diagrammes ; dans le cas de **dFE**, cette raie ($2\theta_{\text{exp}} = 19.32^\circ$, $d = 4.62 \text{ \AA}$) est particulièrement intense et pourrait correspondre à d'autres plans réticulaires.

Les pics de diffraction (00 *l*) permettent d'accéder à la périodicité *c* (valeur de *d* pour la raie 001) suivant la normale au substrat. Si on considère que les molécules adoptent une configuration *E* pour la double liaison centrale et que pour **dOFE**, les chaînes octyles présentent une extension maximale dans l'axe principal de la molécule, la longueur des molécules **dITE**, **dFE** et **dOFE** a pu être estimée à l'aide du logiciel ChemDraw 3D respectivement à 19.1 Å, 19.8 Å et 39.8 Å (Figure 3-13). Ces valeurs et les périodicités *c* mesurées pour **dITE** et **dOFE**, suggèrent que les films correspondants sont constitués de couches moléculaires qui s'empilent successivement selon *c* avec des molécules qui présentent des angles d'inclinaison α par rapport à la normale au substrat voisins de 8° et 36° , respectivement pour **dITE** et **dOFE**.

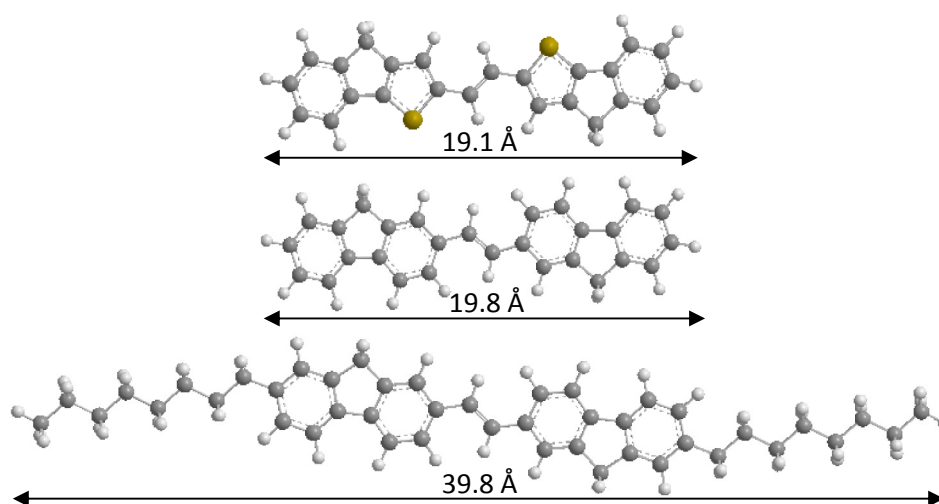


Figure 3-13 : Structures moléculaires optimisées et longueurs de **dITE**, **dFE** et **dOFE** déterminées à l'aide de ChemDraw 3D

Dans le cas de **dFE** (Tableau 3.4), la raie de diffraction obtenue aux bas angles à $2\theta_{\text{corr}} = 4.89^\circ$ a été attribuée à une raie d'indexation (002) conduisant à une périodicité $c = 36.1 \text{ \AA}$.

Celle-ci correspondrait à la superposition de deux couches moléculaires différentes non images l'une de l'autre par translation selon l'axe c , où au sein de chaque couche, l'axe principal des molécules dévierait d'un angle de 25° par rapport à la normale.

Sur la base des résultats obtenus par diffraction des rayons X, une hypothèse raisonnable d'organisation structurale des films de **dITE**, **dFE** et **dOEF** peut être proposée (Schéma 3-8). Dans le cas de **dOFE**, les chaînes octyles isolent les squelettes conjugués le long de l'axe c , empêchant toute interaction latérale comme dans les agrégats de type *J*. Cette observation est en accord avec la quasi inexistence de la transition électronique à faible énergie ($\lambda_{\text{max}} = 398 \text{ nm}$) sur le spectre d'absorption des films de **dOFE** ce qui leur confère une signature optique purement d'agrégats de type *H*. En revanche, ces interactions latérales sont possibles d'après la structure proposée pour **dITE** et **dFE**. Cependant elles sont plus (cas de **dITE**) ou moins (cas de **dFE**) prononcées d'après les spectres optiques des films correspondants.

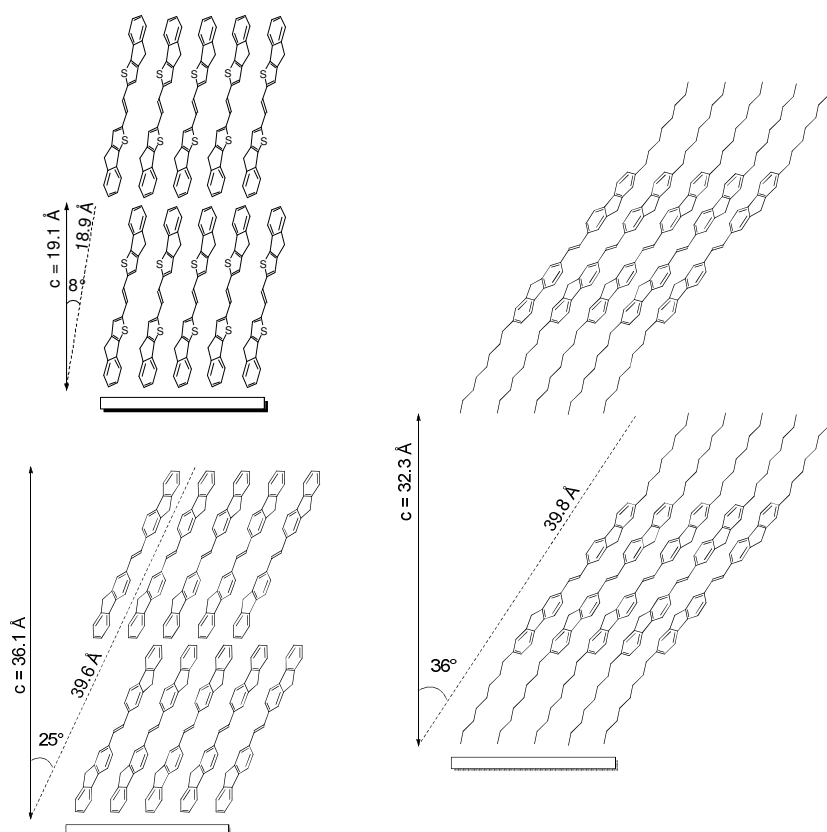


Schéma 3-8 : Hypothèses d'organisation des films de **dITE**, **dFE** et **dOFE**.

Enfin, l'orientation plutôt verticale des molécules par rapport au substrat et celle des orbitales *p* parallèles au substrat sont *a priori* favorables au transport de charge entre les électrodes source et drain d'un transistor à effet de champ.

3.4.4 Stabilité photochimique

L'évolution des spectres d'absorption d'une solution de **dITE** dans le dichlorométhane exposée à la lumière visible (lampe commerciale au tungstène de 20 W distante d'environ 10 cm) a été analysée. La Figure 3-14 représente les spectres d'absorption d'une solution de **dITE** de concentration 10^{-5} mol.L⁻¹ dans le dichlorométhane à différents temps d'irradiation.

Au cours des cinq premières minutes d'irradiation, la Figure 3-14 montre une diminution progressive des maxima d'absorption de **dITE** (399 nm, 421 nm et 447 nm) et l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption au voisinage de 300 nm avec trois maxima à 290 nm, 302 nm et 315 nm. La présence de deux points isobestiques à 257 nm et à 369 nm traduit l'existence de deux espèces en équilibre en solution. Comme le montre la Figure 3-15, un état « pseudo photostationnaire » est atteint au bout de 5 minutes d'irradiation. L'ensemble de ces résultats suggèrent que l'irradiation conduit probablement à une isomérisation de configuration partielle de l'isomère de départ **E-dITE** en isomère **Z-dITE**.

Si l'irradiation est poursuivie plus longtemps, bien au-delà de cinq minutes et jusqu'à cinq heures, la Figure 3-14 montre que la signature optique du composé initial **E-dITE** diminue à nouveau d'intensité, et parallèlement une nouvelle bande structurée apparaît sur le spectre d'absorption dans la région 330-390 nm avec trois maxima à 342 nm, 360 nm et 380 nm. Cette évolution peut s'interpréter en invoquant la formation du produit de photodéhydrocyclisation dithiénobenzène (**DTB**) en présence d'un oxydant tel que le dioxygène ici, processus connu pour la synthèse photochimique d'hélicènes,²⁰⁴ de phénacènes²⁰⁵ ou de (thia)hélicènes.²⁰⁶ Le Schéma 3-9 résume les transformations possibles associées à l'irradiation d'une solution de **E-dITE**.

²⁰⁴ (a) Mallory, F. B.; Mallory, C. W. *Org. React.* **1984**, *30*, 1-456. (b) Martin, R.H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1974**, *13*, 649-660. (c) El Abed, R.; Ben Hassine, B.; Genêt, J-P.; Gorsane, M.; Marinetti, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1517-1522.

²⁰⁵ Mallory, F.B.; Butler, K.E.; Evans, A.C.; Brondyke, E.J.; Mallory, C.W.; Yang, C.; Ellenstein, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2119-2124.

²⁰⁶ (a) Wynberg, H.; Groen, M.B. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5339-5341. (b) Wynberg, H.; Groen, M.B. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6664-6665. (c) Maiorana, S.; Papagani, A.; Licandro, E.; Annunziata, R.; Paravidino, P.; Perdicchia, D.; Giannini, C.; Bencini, M.; Clays, K.; Persoons, A. *Tetrahedron*, **2003**, 6481-6488.

Enfin, après 22 heures d'irradiation, une disparition totale de la bande d'absorption initiale attribuée à l'isomère **E-dITE**, ainsi qu'une diminution significative des bandes d'absorption des produits issus de **E-dITE**, sont observées ce qui tend à indiquer une dégradation des molécules.

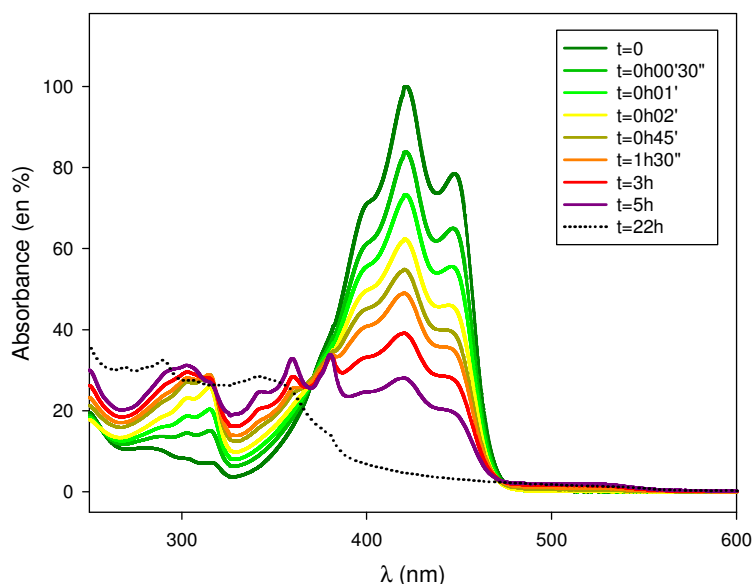


Figure 3-14 : Spectres d'absorption d'une solution de **dITE** dans le CH_2Cl_2 (1.10^{-5} M) à différents intervalles d'exposition.

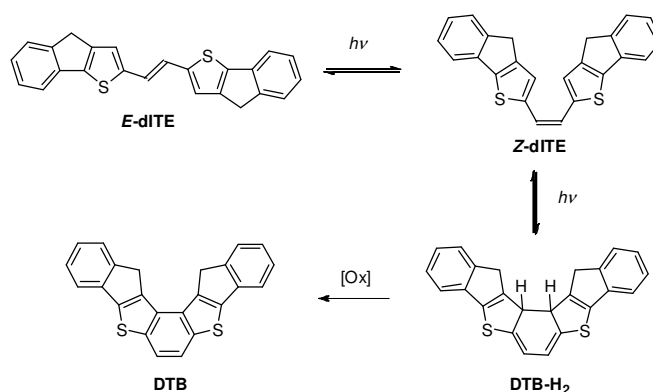


Schéma 3-9 : Hypothèse d'évolution de **E-dITE** en solution et sous éclairage d'une lampe au tungstène

La stabilité photochimique de l'analogue fluorène **dFE** en solution dans le dichlorométhane (10^{-5} mol.L $^{-1}$) a été testée dans les mêmes conditions d'irradiation que pour **dITE**. La Figure 3-15 montre l'évolution de l'absorbance du maximum d'absorption à 417 nm en fonction du temps d'irradiation. Contrairement à **dITE**, on n'observe pas de rupture de pente sur la courbe mais une diminution progressive de l'intensité du maximum d'absorption de **dFE**. De plus, après cinq heures d'irradiation, la diminution d'absorbance

pour **dFE** n'est que de 28% alors qu'elle atteint 71% pour **dITE**. Ce résultat indique que le composé fluorénique **dFE** est plus stable en solution que le composé **dITE**.

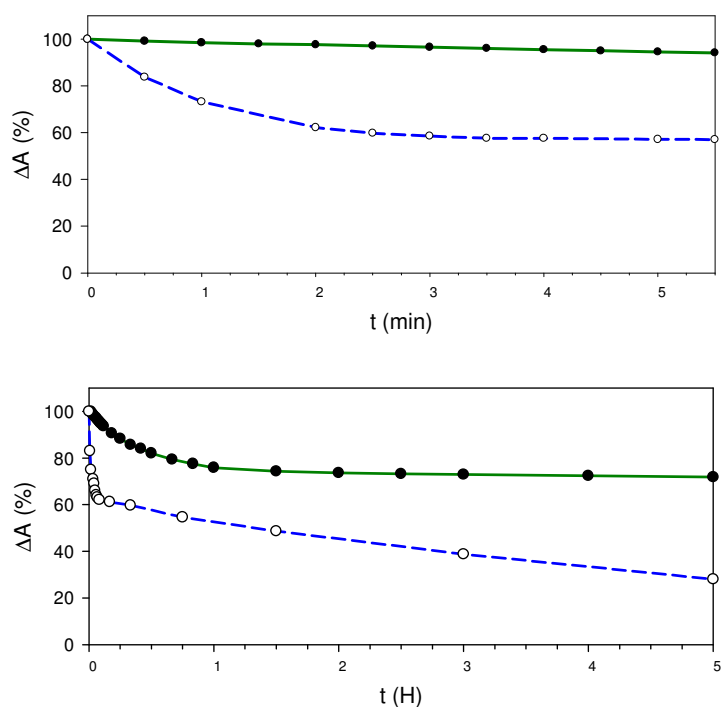


Figure 3-15 : Variation de l'intensité du maximum d'absorption des composés **dITE** ($\lambda_{\max} = 498$ nm) et **dFE** ($\lambda_{\max} = 417$ nm) dans CH_2Cl_2 (1.10^{-5} M) en fonction du temps d'irradiation sur l'échelle de quelques minutes (haut) et sur l'échelle de quelques heures (bas).

Une étude de stabilité des films de **dITE** et **dOFE** à la lumière du jour et en fonction du temps a aussi été réalisée (Figure 3-16). Contrairement aux solutions précédentes, les films montrent une grande stabilité dans le temps, les faibles variations d'absorbance observées sur la Figure 3-16 étant plutôt liées à la mesure expérimentale qu'à une dégradation.

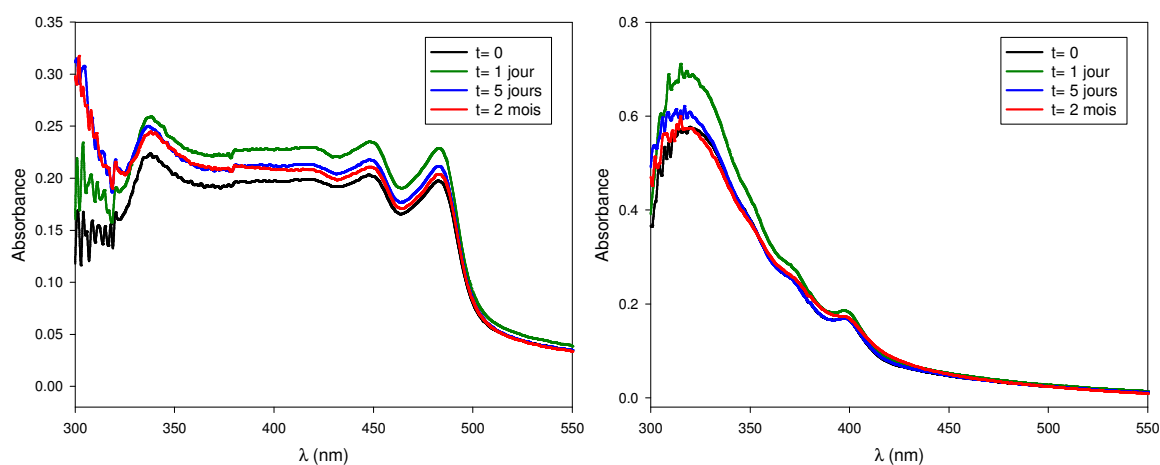


Figure 3-16 : Spectres d'absorption de films de **dITE** (à gauche) et **dOFE** (à droite) à différents intervalles d'exposition.

3.4.5 Elaboration d'OFET et mesure de mobilité

Des transistors à effet de champ ont été fabriqués selon la même démarche expérimentale que lors du chapitre 2. Les trois composés cibles ont été déposés sur des substrats à 20°C.

Les courbes représentant l'évolution du courant de drain I_D en fonction de la tension de drain V_D pour les transistors réalisés à partir de **dITE** et **dOFE** sont présentées sur la Figure 3-17. L'application d'une tension de grille V_G négative conduit bien à un effet de champ pour les trois composés ce qui est en accord avec leur caractère semi-conducteur de type p . Les meilleures caractéristiques sont obtenues avec **dOFE**, le courant à saturation étant plus important que dans le cas de **dITE**.

L'étude des courbes de la Figure 3-18 permet d'extraire les valeurs de mobilités et de rapport I_{on}/I_{off} qui sont réunies dans le Tableau 3.5.

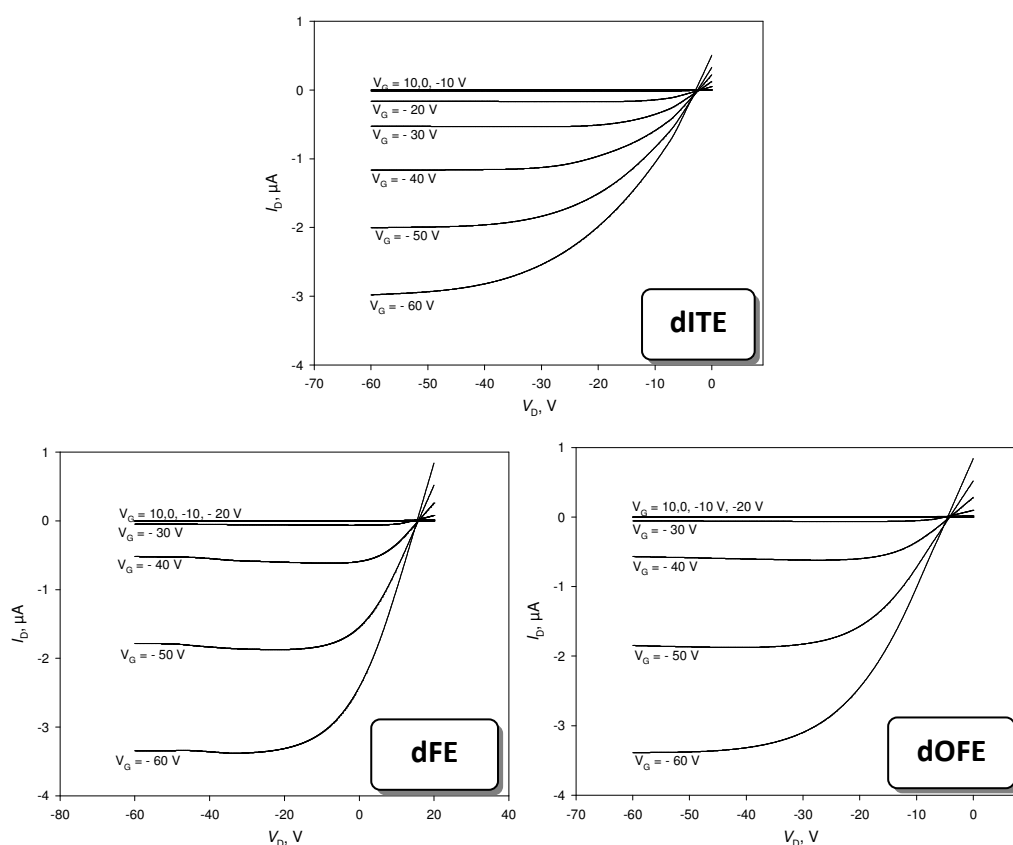


Figure 3-17 : Caractéristiques I_D / V_D d'un transistor réalisé avec SiO_2 comme isolant de grille et 50 nm de **dITE**, **dFE** et **dOFE**

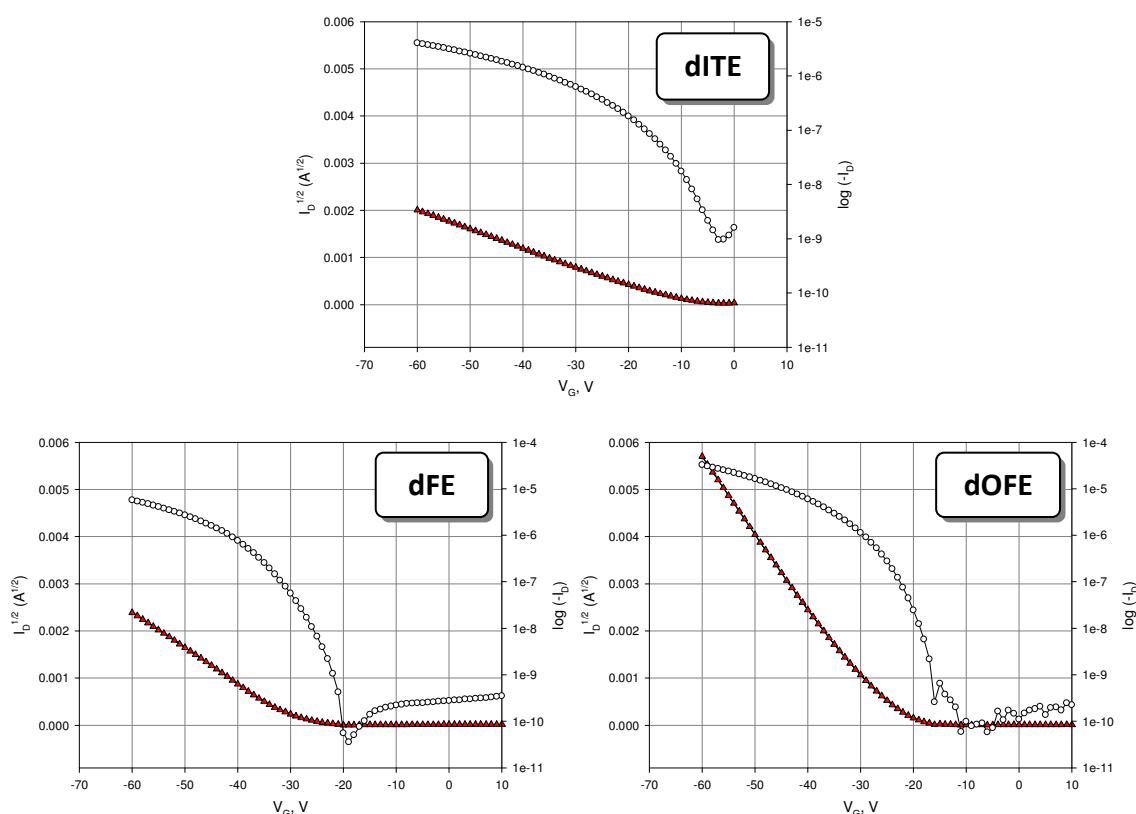


Figure 3-18 : Caractéristiques $I_D^{1/2}$ (triangles rouges) et $\log(-I_D)$ (ronds blancs) en fonction de V_G à une V_D de -60 V des transistors réalisés à partir de **dITE**, **dFE** et **dOFE**.

Tableau 3.5 : Caractéristiques des transistors à base de **dITE**, **dFE** et **dOFE**.

Composé	μ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$	V_T (V)	α ($^\circ$) ^a
dITE	$2.7 \cdot 10^{-3}$	$3.6 \cdot 10^3$	-11	8
dFE	$8.7 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^5$	-28	25
dOFE	$3.9 \cdot 10^{-2}$	$1.1 \cdot 10^6$	-21	36

^a angle d'inclinaison des molécules déduites par diffraction des RX

Le Tableau 3.5 montre clairement que les performances des transistors réalisés avec le dérivé fluorène **dFE** sont meilleures que celles des transistors préparés à l'aide du dérivé thiophénique **dITE** aussi bien en termes de mobilité que de rapport $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$. La tension de seuil V_T nécessaire pour mettre en évidence un effet de champ est comme attendue plus faible dans le cas de **dITE** ce qui est cohérent avec son plus faible potentiel d'oxydation. L'ajout de chaînes octyles dans **dOFE** conduit à une multiplication de la mobilité par plus de quatre par rapport à **dFE** pour atteindre une valeur de $3.9 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette modification structurale s'accompagne également d'une augmentation d'un ordre de grandeur du rapport $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ dont la valeur est de 1.1×10^6 . De plus, les effets inductifs de chaînes alcanes associés aux plus fortes interactions entre systèmes conjugués à l'état solide contribuent à

diminuer la tension de seuil V_T qui passe de -28 V pour **dFE** à -21 V pour **dOFE**. Enfin, comme le suggère le Tableau 3.5, une orientation des molécules s'écartant de la normale par rapport au substrat n'est pas rédhibitoire pour accéder à des mobilités élevées dans une architecture de type transistor, la force des interactions entre systèmes π étant un facteur aussi, voire plus important comme le démontre les performances obtenues dans les transistors à base de **dOFE**.

3.4.6 Analyse des surfaces par microscopie à force atomique (AFM)

La morphologie des films de **dITE** et **dOFE** déposés par sublimation sur verre à 20°C a été analysée par microscopie à force atomique (AFM). Les mesures ont été réalisées par Romain Mallet au Service Commun d'Imageries et d'Analyses Microscopiques de l'Université d'Angers.

L'image AFM 5 x 5 μm du film de **dITE** souligne l'aspect cristallin de la surface avec des domaines cristallins dont la taille est le plus souvent inférieure à 500 nm. Dans le cas de **dOFE**, la taille des grains cristallins devient plus importante pour atteindre une dimension maximale d'environ 750 nm. Cette augmentation de la taille des domaines cristallins est en accord avec l'augmentation de la mobilité observée dans les films de **dOFE**.

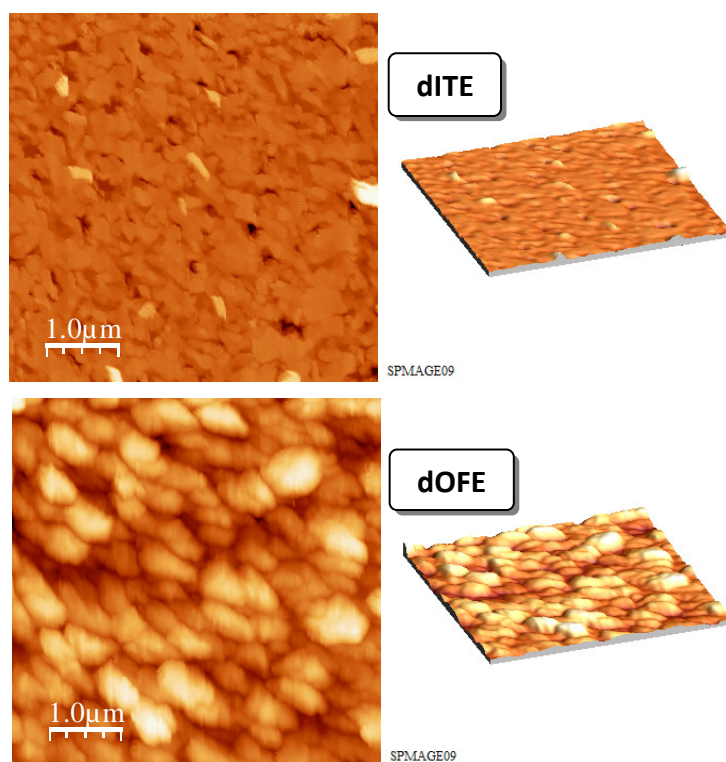


Figure 3-19 : Images AFM 5x5 μm de la surface des films de **dITE** et **dOFE** déposé par sublimation sur verre.

3.5 Conclusion

Une série de dérivés de type diaryléthène **dITE**, **dFE** et **dOFE** a été synthétisée par couplage de McMurry du 4*H*-indéno[1,2-*b*]thiophène-2-carbaldéhyde, du 9*H*-fluorène-2-carbaldéhyde et du 2-octyl-9*H*-fluorène-2-carbaldéhyde, respectivement. L'analyse de ces composés cibles par voltampérométrie cyclique a montré que les dérivés fluorène **dFE** et **dOFE** étaient moins facilement oxydables que le dérivé thiophénique **dITE**. D'après les mesures réalisées par spectroscopie d'absorption et d'émission, ces composés présentent tous une grande rigidité liée à l'introduction d'une double liaison centrale carbone-carbone entre les deux groupements aryles. La stabilité thermique des différents composés a été démontrée à l'aide d'analyses ATG et DSC, le dérivé fluorénique **dOFE** substitué par des chaînes octyles montrant la température de dégradation la plus élevée. Des films de ces molécules déposées sur verre ont été obtenus par sublimation sous vide. Les propriétés optiques et l'organisation structurale des films ont été analysées par spectroscopie d'absorption et d'émission et par diffraction des rayons X. Sur la base de ces résultats, de fortes interactions entre systèmes π ont été mises en évidence pour le composé **dOFE**, la présence de chaînes octyles contribuant à renforcer ces interactions. Des transistors à effet de champ ont été réalisés à partir des trois composés cibles. Ceux-ci se comportent comme des matériaux semi-conducteurs de type *p*. En accord avec les résultats précédents, les transistors préparés avec le composé **dOFE** présentent les meilleures performances en termes de mobilité ($\mu = 3.9 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et de rapport $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ (1.1×10^6). Par conséquent, le dérivé **dOFE**, peu oxydable, stable thermiquement et photochimiquement, et présentant de bonnes propriétés de transport de charge, représente un matériau semi-conducteur performant.

Chapitre 4

Polymères conjugués dérivés de l'indéno[1,2-*b*]thiophène

4.1 Introduction

Après la découverte en 1992 d'un transfert d'électron photo-induit ultra rapide et ultra efficace entre un polymère conjugué dérivé du **PPV** et le **C₆₀**,⁹⁶ et l'exploitation de ce résultat en 1995 pour la réalisation de cellules photovoltaïques à réseaux interpénétrés de polymères conjugués donneurs d'électron et d'un accepteur dérivé du **C₆₀**,²⁰⁷ le groupe de Sariciftci a décrit en 2001 des cellules photovoltaïques à base de **MDMO-PPV** et **PC₆₁BM** présentant un haut rendement de conversion de 2.5%.²⁰⁸ Depuis, l'utilisation de ce type de cellules associée au développement de nouvelles familles de polymères conjugués a permis d'améliorer significativement les rendements de conversion photovoltaïque.

Le poly(3-hexylthiophène) régiorégulier **P3HT** représente un des polymères les plus étudiés pour la conversion photovoltaïque. Par exemple, l'optimisation de la morphologie de films de **P3HT** et **PC₆₁BM** après traitement thermique a conduit à l'obtention de cellules avec un rendement atteignant 3.5%.²⁰⁹ Plus récemment en 2005, en jouant sur la formulation du mélange **P3HT** et **PC₆₁BM**, notamment en y ajoutant du 1,8-octanedithiol, des rendements d'environ 5% ont été atteints.^{210,211}

Des études ont montré que des polymères à plus faibles gaps que le **MDMO-PPV** ou le **P3HT** ayant des propriétés d'absorption décalées vers le rouge, permettraient d'absorber une plus grande partie du spectre du visible. Tandis que la bande d'absorption du **P3HT** qui s'étend de 350 à 650 nm ne conduit qu'à 46% d'absorption des photons émis, une valeur de 77% serait atteinte avec un polymère absorbant jusqu'à 1100 nm.^{212,213}

Dans ce contexte, la synthèse de polymères conjugués à faible gap pour le photovoltaïque connaît actuellement un essor considérable. L'article de Cheng et Hsu paru dans *Chemical Reviews* en 2009 passe en revue les différents types de polymères conjugués pour des applications en photovoltaïque.^{89e} Les rendements records actuels de 6% et 7.4%

²⁰⁷ Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J.C.; Wudl, F.; Heeger, A.J. *Science* **1995**, 270, 1789-1791.

²⁰⁸ Shaheen, S.; Brabec, C.; Sariciftci, N.S.; Padinger, F.; Fromherz, T.; Hummelen, J.C. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 841-843.

²⁰⁹ Padinger, F.; Rittberger, R.S.; Sariciftci, N.S. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13, 85-88.

²¹⁰ (a) Li, G.; Shrotriya, V.; Huang, J.; Yao, Y.; Moriarty, T.; Emery, K.; Yang, Y. *Nat. Mater.* **2005**, 4, 864-868. (b) Ma, W.; Yang, C.; Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 1617-1622.

²¹¹ Yao, Y.; Hou, J. H.; Xu, Z.; Li, G.; Yang, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 1783.

²¹² Soci, C.; Hwang, I. W.; Moses, D.; Zhu, Z.; Waller, D.; Gaudiana, R.; Brabec, C. J.; Heeger, A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 632-636.

²¹³ Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1324-1338.

ont été obtenus grâce à des réseaux interpénétrés de **PC₇₁BM** (Schéma 1-17) et de polymères conjugués à faible gap tels que le poly(2,7-carbazole) **P38** décrit par Leclerc en 2009²¹⁴ et le poly(benzodithiophène) **P39** décrit par Li et Yu en 2010.²¹⁵ Ces performances résultent d'une part de la réduction du gap des polymères par enchaînement de motifs donneurs d'électron (noyaux carbazole ou benzodithiophène, respectivement) et accepteurs de type quinoïde (noyaux 2,1,3-benzothiadiazole ou thiéno[3,4-*b*]thiophène) et d'autre part, de l'utilisation de **PC₇₁BM** comme accepteur qui présente une meilleure absorption du visible et des coefficients d'extinction molaires supérieurs comparativement au **PC₆₁BM**.

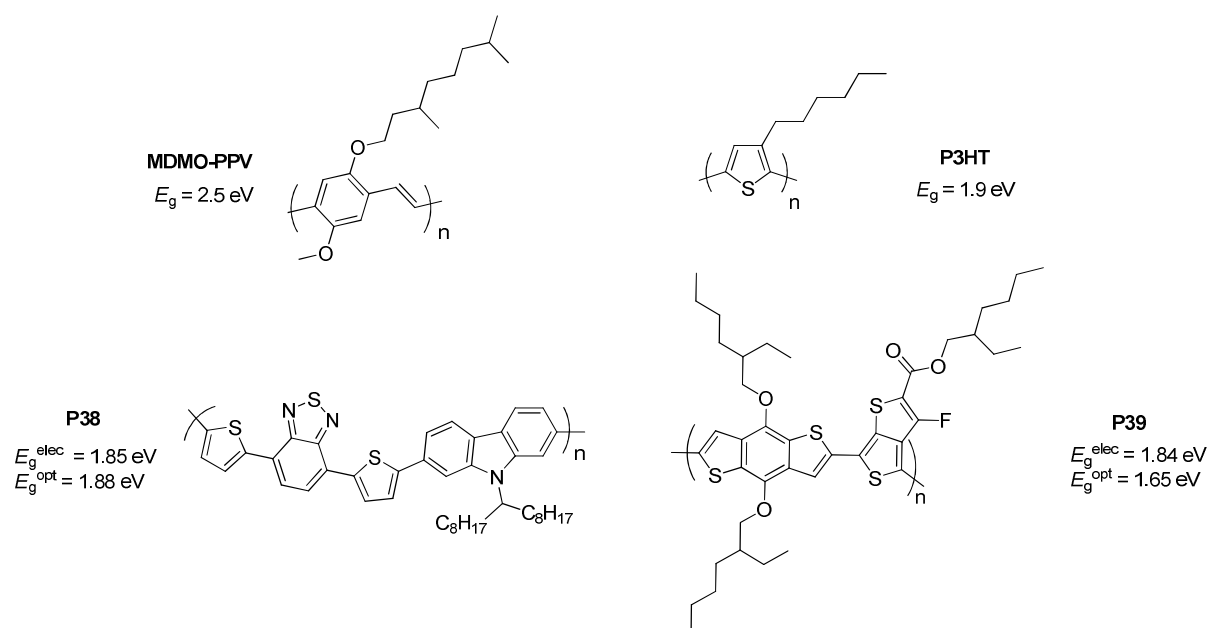


Schéma 4-1

Comme le suggère le schéma précédent pour les polymères à faible gap, le motif donneur est souvent constitué d'une plateforme rigide. Les dérivés du fluorène représentent des structures rigides qui ont été utilisées pour concevoir des cellules photovoltaïques efficaces. Ainsi dès 2003 le copolymère à faible gap **PFDTBT** à base de fluorène et de 2,1,3-benzothiadiazole comme unité acceptrice ($E_g = 1.9$ eV) a été associé au **PC₆₁BM** pour donner un rendement de conversion de 2.2%.²¹⁶ La version thiophénique du fluorène, le cyclopenta[2,1-*b*:3',4'-*b'*]dithiophène (**CPDT**), a aussi été associée au 2,1,3-benzothiadiazole

²¹⁴ (a) Park, S. H.; Roy, A.; Beaupré, S.; Cho, S.; Coates, N.; Moon, J. S.; Moses, D.; Leclerc, M.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Nat. Photonics* **2009**, 3, 297-302. (b) Wakim, S.; Beaupré, S.; Blouin, N.; Aich, B.-R.; Rodman, S.; Gaudiana, R.; Tao, Y.; Leclerc, M. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 5351-5358.

²¹⁵ (a) Liang, Y.; Xu, Z.; Xia, J.; Tsai, S.-T.; Wu, Y.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. *Adv. Mater.* **2010**, 22, 1-4. (b) Liang, Y.; Wu, Y.; Feng, D.; Tsai, S.-T.; Son, H.-J.; Li, G.; Yu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 56-57.

²¹⁶ Svensson, M.; Zhang, F.; Veenstra, S.; Verhees, W.; Hummelen, J.; Kroon, J.; Inganäs, O.; Andersson, M. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 988-991.

pour conduire au copolymère alterné poly[2,6-(4,4-bis(2-éthylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]-dithiophène)-*alt*-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)] (**PCPDTBT**) à faible gap ($E_g = 1.4$ eV). En 2006, des cellules photovoltaïques à base de réseaux interpénétrés de **PCPDTBT** et de **PC₆₁BM** ou **PC₇₁BM** ont produit des rendements de 2.7% et 3.5%, respectivement.^{129a} Un peu plus tard, la modification de la morphologie des films de **PCPDTBT-PC₇₁BM** par addition d'un faible pourcentage de 1,8-octanedithiol ou 1,8-diiodooctane a permis d'améliorer les rendements des cellules correspondantes pour atteindre une valeur maximale de 5.5%.^{129b,c}

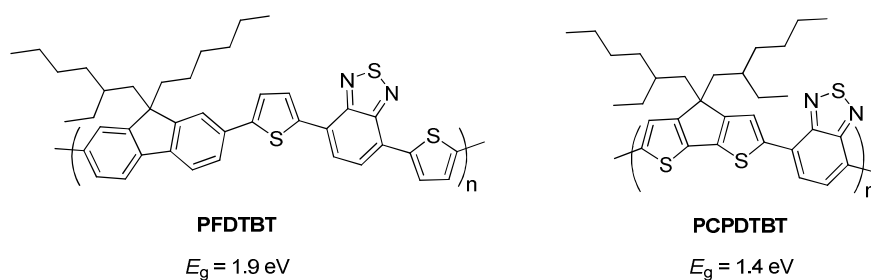


Schéma 4-2

Au cours de ce chapitre de thèse, il nous a donc paru intéressant de préparer des polymères conjugués basés sur le motif indéno[1,2-*b*]thiophène, structure rigide intermédiaire entre le fluorène et le motif **CPDT**. Dans un premier temps, la synthèse d'homopolymères **POIT** de l'indéno[1,2-*b*]thiophène par diverses voies ainsi que leurs caractérisations seront présentées. Les copolymères à faible gap alternant unités indéno[1,2-*b*]thiophène et 2,1,3-benzothiadiazole **POITBT** et **PEHIBT** seront ensuite décrits, caractérisés et une étude préliminaire évaluera leur potentiel pour des applications en électronique organique.

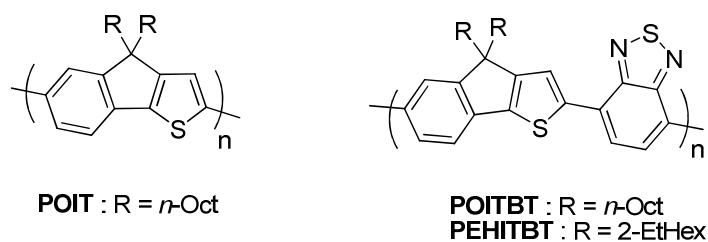


Schéma 4-3

4.2 Homopolymères

La synthèse d'un homopolymère basé sur le motif indéno[1,2-*b*]thiophène a été envisagée selon différentes méthodes de couplage. Afin d'obtenir des polymères solubles, deux chaînes *n*-octyles ont été introduites sur le pont méthylène.

4.2.1 Méthode oxydative

Cette méthode classiquement utilisée pour la préparation de polymères conjugués tels que le **PT** et le **PPP**, consiste à oxyder à l'aide d'un oxydant chimique, le monomère en cation radical qui va subir une réaction de dimérisation suivie d'une double déprotonation favorisée par une réaromatisation. Le dimère, plus facilement oxydable que le monomère, est immédiatement oxydé en cation radical et la polymérisation se poursuit comme décrit dans le schéma suivant.

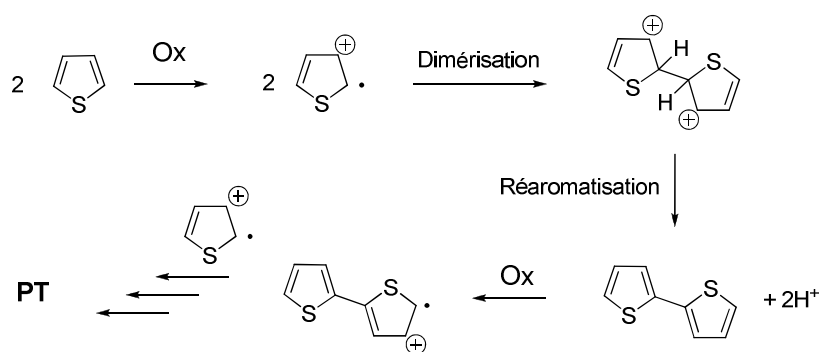


Schéma 4-4 : Principe de la polymérisation chimique du thiophène

La synthèse de l'homopolymère **POIT-OX** a été réalisée par oxydation chimique du monomère **13** en présence de FeCl_3 comme agent oxydant. Après 24 h de réaction, le précipité obtenu par floculation dans le méthanol est purifié par extraction solide-liquide à l'aide d'un soxhlet et de différents solvants successifs (acétone, hexane puis chloroforme) pour donner différentes fractions. L'analyse par MALDI-TOF indique que des oligomères de longueurs relativement modestes et substitués par un atome de chlore sont obtenus (3 unités monomère pour la fraction extraite à l'hexane et de 4 à 5 unités maximum pour la fraction chloroforme).

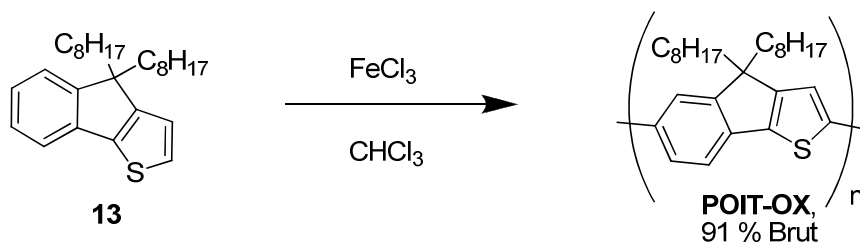


Schéma 4-5

4.2.2 Couplage de Yamamoto

Une réaction de polymérisation par couplage de Yamamoto^{217,218} a été réalisée à partir du composé dibromé **31** en présence de Ni(COD)₂ et de 2,2-bipyridine pour conduire au polymère **POIT-Y**. Après une première précipitation dans le méthanol, le solide résultant a été purifié par soxhlet selon la procédure habituelle pour ce type de couplage : lavage à l'acétone puis extraction au THF. La quantité de solide restant dans la cartouche d'extraction étant importante, une extraction au chlorobenzène a été réalisée.

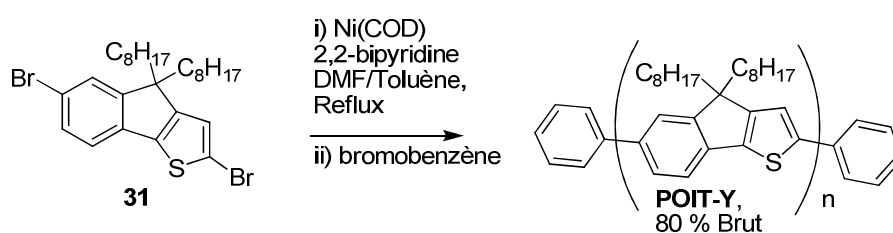


Schéma 4-6

Différentes méthodes de synthèse ont été développées pour accéder au composé dibromé **31**. Une réaction de bromation à l'aide de dibrome a été tentée sur le composé déjà alkylé **13** en présence de diiode comme catalyseur, mais la séparation sur colonne de silice des différents produits mono-, di- et tribromés obtenus s'est avérée extrêmement difficile vue la faible différence de polarité. Dans les mêmes conditions, la bromation de l'indénothiophène **4** sans chaîne alcane conduit toujours aux dérivés mono-, di- et tribromés mais qui sont plus facilement séparables malgré la nécessité d'effectuer des chromatographies successives. Le remplacement du diiode comme catalyseur par du FeCl₃ et l'ajout d'un stabilisant, le 2,6-di-*tert*-butyl-4-méthylphénol (BHT), ont permis de favoriser la proportion de composé dibromé **30** ce qui a facilité l'étape de purification pour conduire à un rendement de 65 %. L'alkylation qui suit est réalisée comme dans le chapitre 2 par ajout de 1-bromooctane dans une solution de **30** dans le DMSO en milieu basique et en présence de quantité catalytique d'iodure de potassium.

²¹⁷ Yamamoto, T. *Prog. Polym. Sci.* **1992**, 17, 1153-1205.

²¹⁸ Jacob, J.; Sax, S.; Piok, T.; List, E. J. W.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6987-6995.

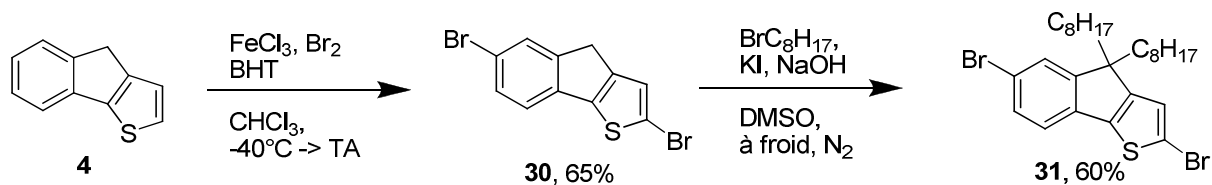


Schéma 4-7

4.2.3 Couplage de Stille

La méthode de Stille ayant conduit à de bons rendements lors de la synthèse des composés **IT4** du chapitre 2, nous avons donc tout naturellement pensé à cette méthode pour la synthèse des homopolymères. La synthèse de l'intermédiaire stannique a été réalisée à partir de **31** par ajout de *n*-butyllithium afin d'effectuer un échange brome-lithium sélectivement en position 2 de l'indénothiophène, puis par ajout de chlorotriméthylétain. Après évaporation et traitement par du fluorure de sodium, l'huile obtenue est engagée immédiatement dans une réaction de polymérisation en présence de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ dans du toluène au reflux pendant 48h. En fin de réaction, après précipitation dans le méthanol, le solide obtenu (rendement brut : 91%) est purifié par extraction solide-liquide à l'aide de méthanol, hexane et chloroforme.

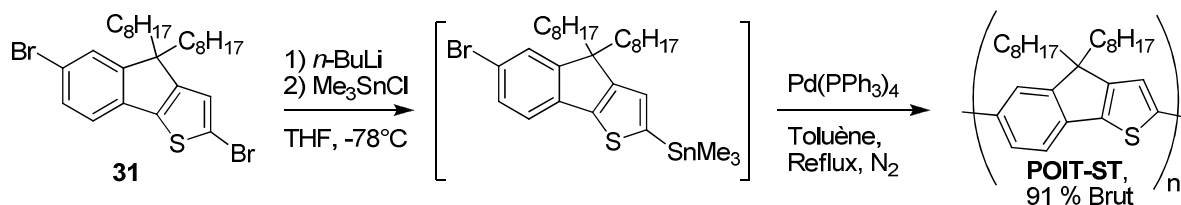
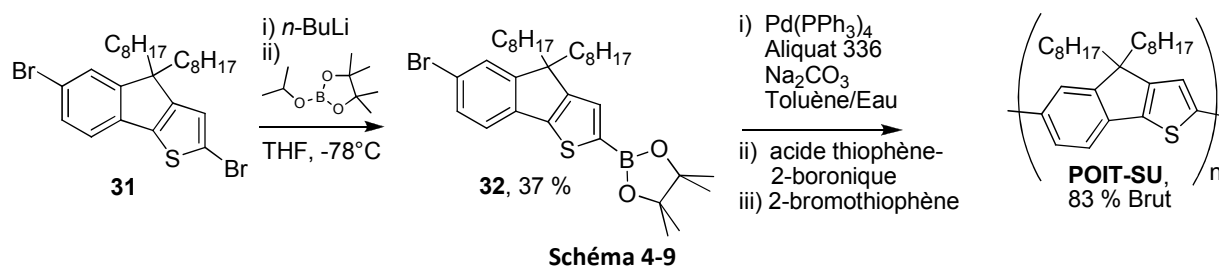


Schéma 4-8

4.2.4 Couplage de Suzuki

Vue la difficulté d'isoler de façon satisfaisante l'intermédiaire stannique précédent, nous avons choisi de préparer l'ester boronique correspondant **32**. Celui-ci a pu être isolé et purifié relativement facilement avant d'être engagé dans une réaction de polymérisation de type Suzuki. Le composé **32** a donc été synthétisé à partir de **31** par ajout de *n*-butyllithium puis de 2-isopropoxy-4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolane dans le THF maintenu à -78°C . L'ester **32** est ensuite mis en solution dans le toluène tandis qu'est rajoutée une solution aqueuse de carbonate de sodium 1 M, l'aliquat 336 et du palladium tétrakis-(triphénylphosphine).



Après avoir été précipité dans le méthanol, le polymère est lavé abondamment au méthanol et à l'acétone pour donner un solide marron (83 %). Celui-ci est ensuite placé dans un soxhlet et extrait à l'aide d'hexane puis au chloroforme.

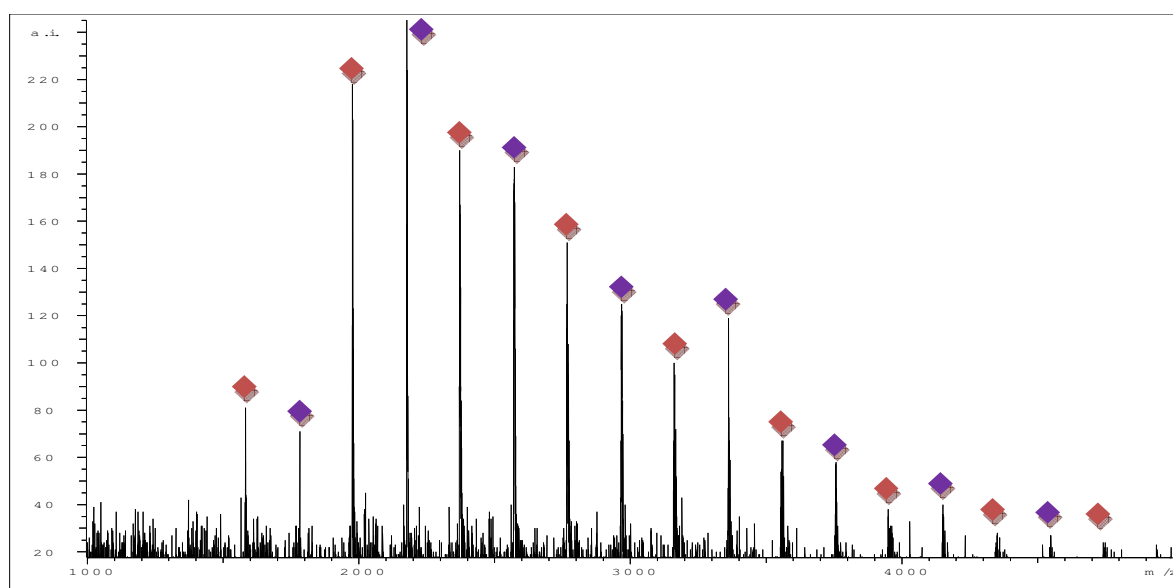


Figure 4-1 : Spectre de masse MALDI-TOF de la fraction chloroforme de **POIT-SU** (matrice : 2,2':5',2''-terthiophène)

La fraction chloroforme de **POIT-SU** a été analysée par spectrométrie de masse MALDI-TOF par Jean-Claude Soutif, Ingénieur de recherche à l'Université du Maine. L'analyse a été faite en utilisant le 2,2':5',2''-terthiophène (**3T**) comme matrice. Sur le spectre de masse MALDI-TOF, on distingue deux familles de pics séparés de 394 unités de masse correspondant à $M-2$, M étant la masse molaire d'un monomère **13**. La première famille correspond à des oligomères terminés par des atomes d'hydrogène ($m/z = 1579, 1973, 2368, \dots$) alors que pour l'autre famille, les oligomères possèdent un groupe ester boronique et un thiophène terminaux ($m/z = 1787, 2181, 2575, \dots$) (Schéma 4-10). Les pics de base pour chaque famille sont à $m/z = 1973$ et $m/z = 2181$ ce qui correspond à 5 unités en monomère. La longueur de chaîne maximale atteint 12 unités de monomère.

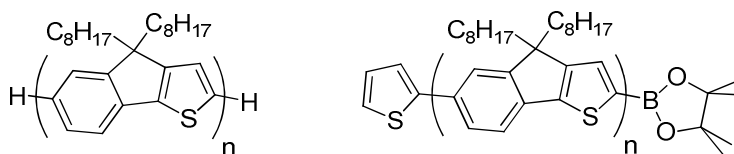


Schéma 4-10 : Familles d'oligomères conjugués observées par MALDI-TOF dans la fraction chloroforme de **POIT-SU**

4.2.5 Caractérisation des homopolymères

Les différentes fractions obtenues ont été analysées par spectroscopie UV-Visible et pour certaines par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) avec l'aide de Sagrario Pascual, Maître de conférences à l'Université du Maine. Toutes ces données sont réunies dans le Tableau 4-1.

Tableau 4-1 : Rendements de polymérisation, masses molaires en équivalent polystyrène, indice de polymolécularité et maxima d'absorption des différents polymères

Composé	Fraction	Rendement	M_n	M_w	I_p	$\lambda_{\max}^a$, nm
POIT-OX	<i>Brut</i>	91 %				436
"	Méthanol	10 %				409
"	Hexane	74 %	1504	1528	1.2	437
"	Chloroforme	7 %				465
POIT-Y	<i>Brut</i>	80 %				428
"	Acétone	traces				418
"	THF	20 %	11188	35619	3.2	428
"	Chlorobenzène	20 %				428
POIT-ST	<i>Brut</i>	91 %				442
"	Méthanol	2 %				385
"	Hexane	43 %				426
"	Chloroforme	32 %	3291	4955	1.5	460
POIT-SU	<i>Brut</i>	83 %	22775	72839	4.2	462
"	Hexane	32 %				448
"	Chloroforme	48 %				482

^a Valeurs obtenues dans le dichlorométhane à 25°C

4.2.5.1 Propriétés optiques

Les spectres d'absorption des différentes fractions correspondantes à chaque homopolymère sont présentés ci-dessous. Une bande d'absorption plus ou moins structurée est observée entre 300 et 600 nm.

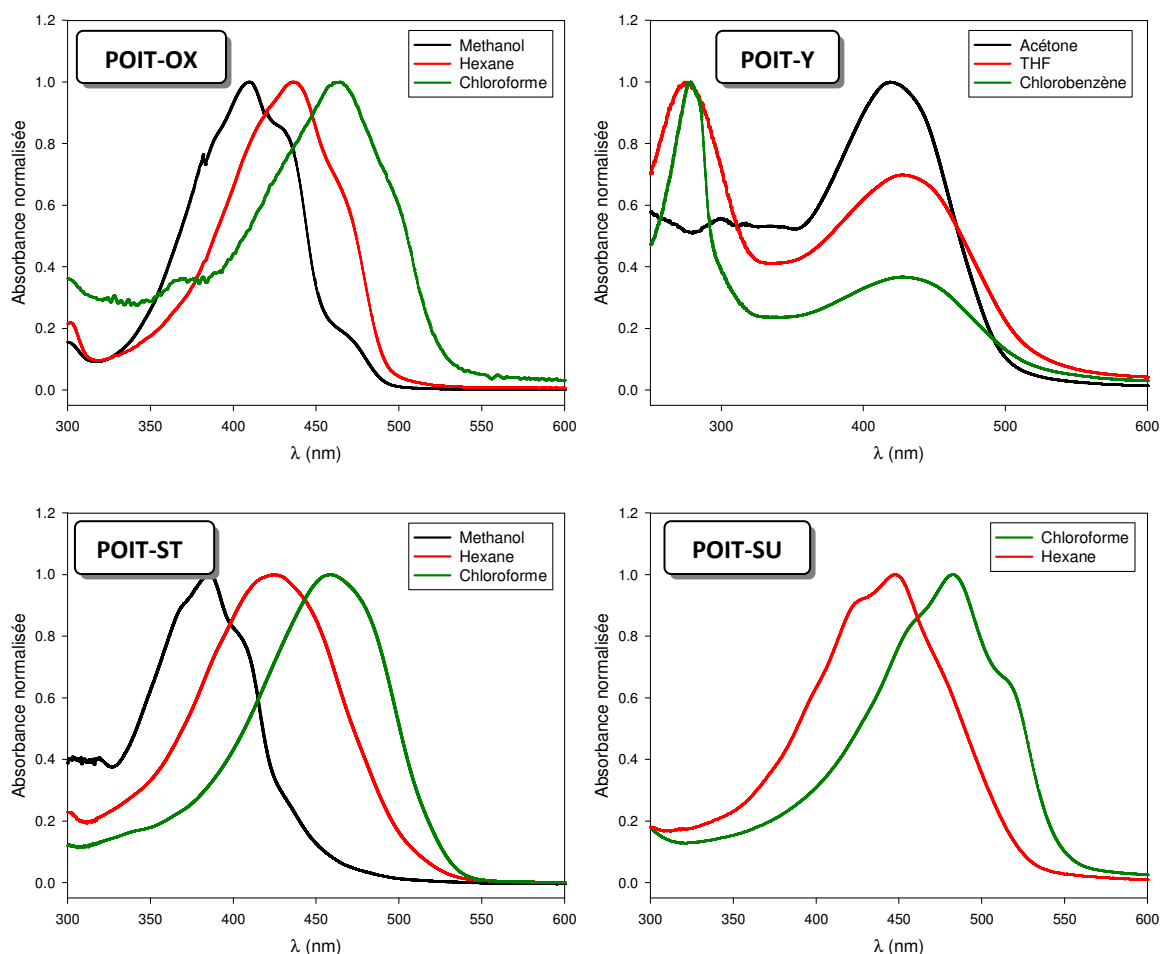


Figure 4-2 : Spectres d'absorption normalisés des différents polymères dans CH_2Cl_2 .

Pour les polymères **POIT-OX**, **POIT-ST** et **POIT-SU**, on observe un déplacement bathochrome des maxima d'absorption selon la séquence d'extraction méthanol-hexane-chloroforme en accord avec la longueur de conjugaison croissante des polymères.

Dans le cas de **POIT-Y**, les différentes fractions obtenues présentent quasiment les mêmes valeurs de λ_{max} (418-428 nm). La comparaison des maxima d'absorption mesurées pour les extraits réalisés avec du chloroforme pour **POIT-ST** et **POIT-SU**, ou le THF pour **POIT-Y**, montre que la polymérisation de Yamamoto conduit à la valeur de λ_{max} la plus faible ($\lambda_{\text{max}} = 428$ nm). L'ensemble de ces résultats est cohérent avec le fait que la polymérisation de Yamamoto produit des polymères non régioréguliers. La forte probabilité de former des liaisons phényl-phényl qui sont associées à un désordre rotationnel important, est à l'origine d'une saturation rapide de la valeur de λ_{max} même pour des oligomères courts. Cependant, alors que les propriétés électroniques saturent rapidement, la taille des polymères **POIT-Y** est relativement importante selon les analyses effectuées par SEC.

La plus grande valeur de λ_{max} mesurée pour l'extrait de chloroforme de **POIT-OX** ($\lambda_{\text{max}} = 465 \text{ nm}$) comparée à celle de **POIT-Y** ($\lambda_{\text{max}} = 428 \text{ nm}$) peut être due aux effets électroniques des atomes de chlore présents dans le **POIT-OX** (cf. MALDI-TOF) et probablement aussi à une plus grande régiorégularité liée à la localisation préférentielle du cation radical sur la partie thiophénique de l'indénothiophène lors de la polymérisation oxydative.

La comparaison des spectres d'absorption des extraits de chloroforme de **POIT-ST** ($\lambda_{\text{max}} = 460 \text{ nm}$) et **POIT-SU** ($\lambda_{\text{max}} = 482 \text{ nm}$) indique clairement que la polymérisation de Suzuki conduit à des polymères régioréguliers plus longs que ceux obtenus par la méthode de Stille et présentant une plus grande délocalisation électronique. De plus le spectre d'absorption de **POIT-SU** montre une structure vibronique fine beaucoup plus prononcée (épaulements à 459 nm et 516 nm) contrairement aux polymères obtenus par les autres méthodes. Par ailleurs, les déterminations de masse réalisées par SEC montrent que la polymérisation de Suzuki conduit aux polymères les plus longs.

La Figure 4-3 présente les spectres d'émission des fractions hexane et chloroforme de **POIT-ST** en faisant varier la longueur d'onde d'excitation. Dans le cas de la fraction hexane, les spectres d'émission à différentes longueurs d'onde d'excitation présentent plusieurs maxima d'émission différents, témoignant ainsi de la présence de chaînes conjuguées dont la longueur de conjugaison est différente. En revanche, l'excitation à différentes longueurs d'onde de la fraction chloroforme conduit à des spectres d'émission de différentes intensités mais de même allure avec un seul maximum d'émission à 517 nm. Ce dernier résultat suggère que l'ensemble des chaînes conjuguées de la fraction chloroforme présente des propriétés électroniques très proches.

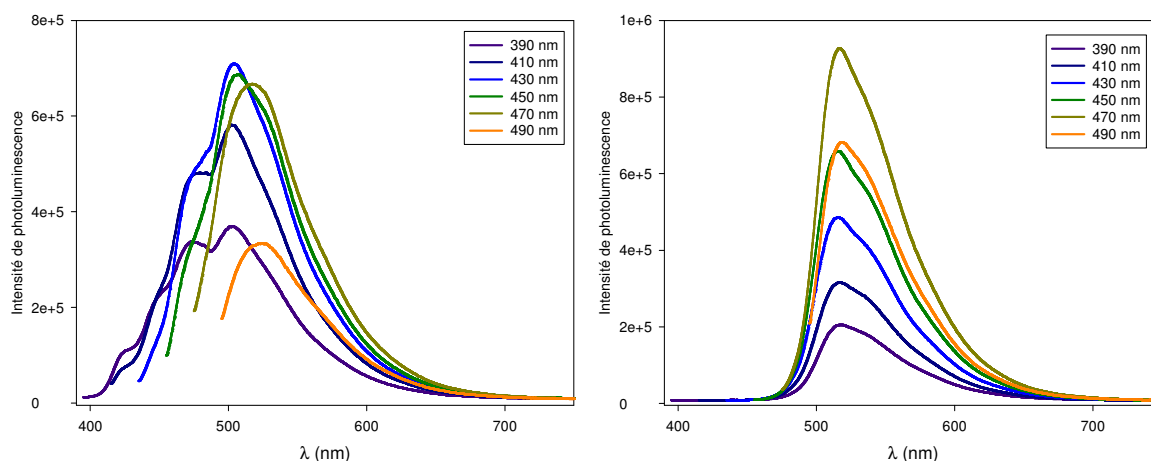


Figure 4-3 : Spectres d'émission des fractions Hexane (à gauche) et Chloroforme (à droite) de **POIT-ST** à différentes longueur d'ondes d'excitation dans CH_2Cl_2 .

La même observation peut être faite pour les fractions hexane et chloroforme de **POIT-SU** (Figure 4-4). Cependant, la fraction chloroforme de **POIT-SU** présente un maximum d'émission décalé vers le rouge à 527 nm, en accord avec une extension de la conjugaison par rapport à **POIT-ST**.

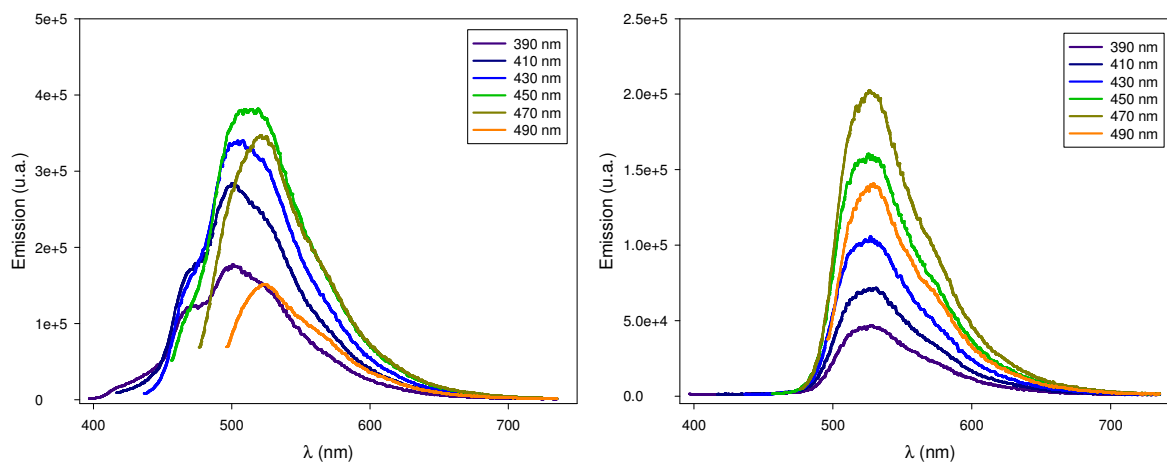


Figure 4-4 : Spectres d'émission des fractions Hexane (à gauche) et Chloroforme (à droite) de **POIT-SU** à différentes longueur d'ondes d'excitation dans CH_2Cl_2 .

4.2.5.2 Caractérisation électrochimique de **POIT-ST** et **POIT-SU**

Les fractions hexane et chloroforme des homopolymères **POIT-ST** et **POIT-SU** ont été analysées par voltampérométrie cyclique dans le dichlorométhane en présence de 0.1 M de tétrabutylammonium hexafluorophosphate. Dans chaque cas, on distingue plus ou moins deux pics d'oxydation quasi-réversibles. Pour **POIT-ST** et **POIT-SU**, les fractions chloroforme montrent des potentiels d'oxydation à des valeurs de E_{pa}^1 et E_{pa}^2 inférieures à celles des fractions hexane, ce qui est cohérent avec la plus grande longueur de conjugaison observée

par spectroscopie UV-visible pour les extraits réalisés au chloroforme. De même, pour les fractions chloroforme, la valeur de E_{pa}^1 du premier pic d'oxydation de **POIT-SU** ($E_{pa}^1 = 0.73$ V/ECS) est inférieure à celle du **POIT-ST** ($E_{pa}^1 = 0.77$ V/ECS) suggérant, en accord avec les résultats de spectroscopie UV-visible, que le couplage de Suzuki fournit des polymères conjugués plus longs que ceux obtenus par couplage de Stille.

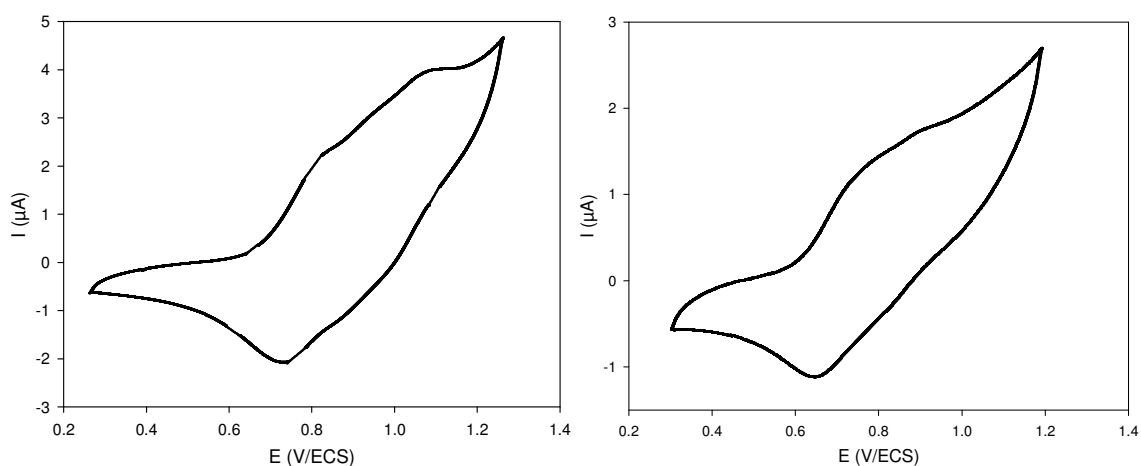


Figure 4-5 : CVs de **POIT-ST** (à gauche fraction Hexane et à droite fraction Chloroforme) à 1 g.L^{-1} dans $\text{TBAPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 0.1 M , $v = 100 \text{ mV/s}$, réf ECS

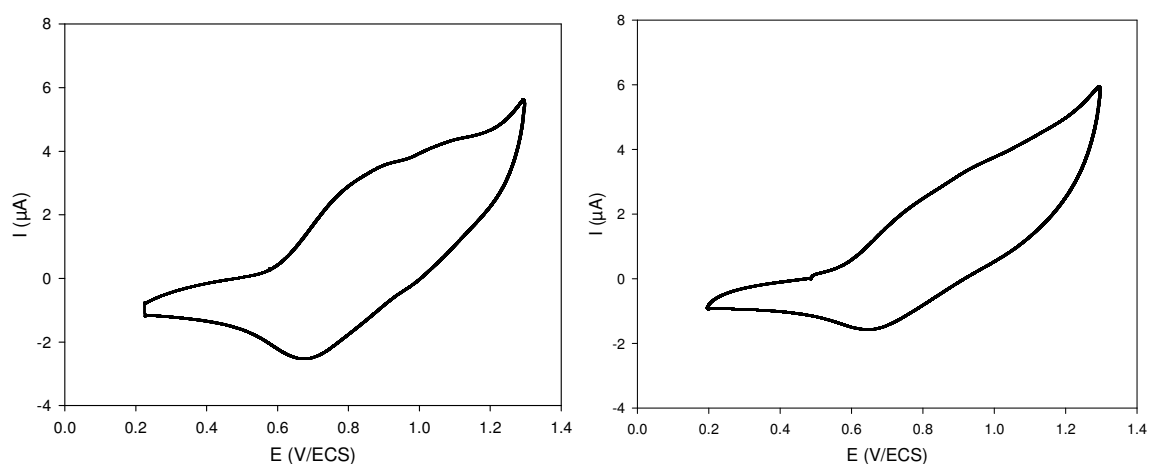


Figure 4-6 : CVs de **POIT-SU** (à gauche fraction Hexane et à droite fraction Chloroforme) à 1 g.L^{-1} dans $\text{TBAPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ $0,1 \text{ M}$, $v = 100 \text{ mV/s}$, réf ECS

Tableau 4-2 : Potentiels d'oxydation de **POIT-ST** et **POIT-SU** dans $\text{TBAPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 0.1 M , $v = 100 \text{ mV/s}$, réf ECS

Composé	E_{pa}^1 (V)	E_{pa}^2 (V)
POIT-ST (Hexane)	0.82	1.08
POIT-ST (Chloroforme)	0.77	0.90
POIT-SU (Hexane)	0.89	1.08
POIT-SU (Chloroforme)	0.73	≈ 0.90

4.2.6 Caractérisation à l'état solide

Un film de **POIT-SU** a été obtenu par évaporation d'une goutte d'une solution de **POIT-SU** à 1g.L^{-1} dans le chloroforme sur une électrode de travail en platine. L'analyse par voltampérométrie cyclique de ce film donne un pic d'oxydation à $E_{\text{pa}} = 1.12\text{ V/ECS}$ et un seuil d'oxydation à 0.73 V/ECS .

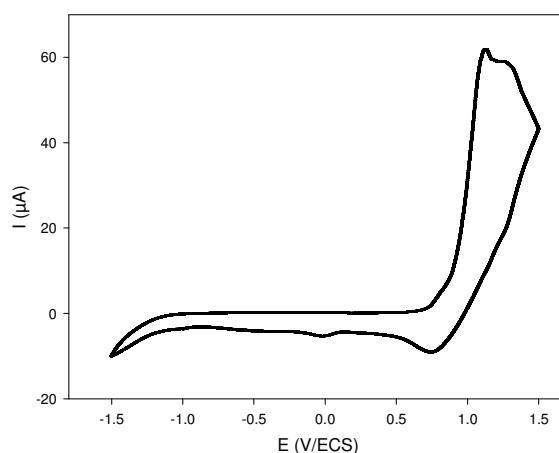


Figure 4-7 : CVs du film de **POIT-SU** sur électrode de platine dans $\text{TBAPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ 0.1 M, 100 mV/s, réf : ECS.

Un film sur verre a ensuite été préparé à partir d'une solution de **POIT-SU** à 1g.L^{-1} dans le chloroforme par dépôt à la tournette avec une vitesse de rotation de 500 cycles par minute. Le spectre UV-Visible du film montre un élargissement de la bande principale et une accentuation des épaulements pour conduire à une structure fine avec des maxima d'absorption à 453 nm, 480 nm et 512 nm. Le gap optique E_g^{opt} de **POIT-SU** peut être estimé à 2.18 eV à partir du seuil d'absorption à 570 nm. Le spectre d'émission du film est décalé vers le rouge comparativement au polymère en solution ($\Delta\lambda = 25\text{ nm}$). De plus, le très léger épaulement que l'on pouvait observer en solution devient ici beaucoup plus marqué et deux maxima d'émission sont donc observés à 552 nm et 588 nm.

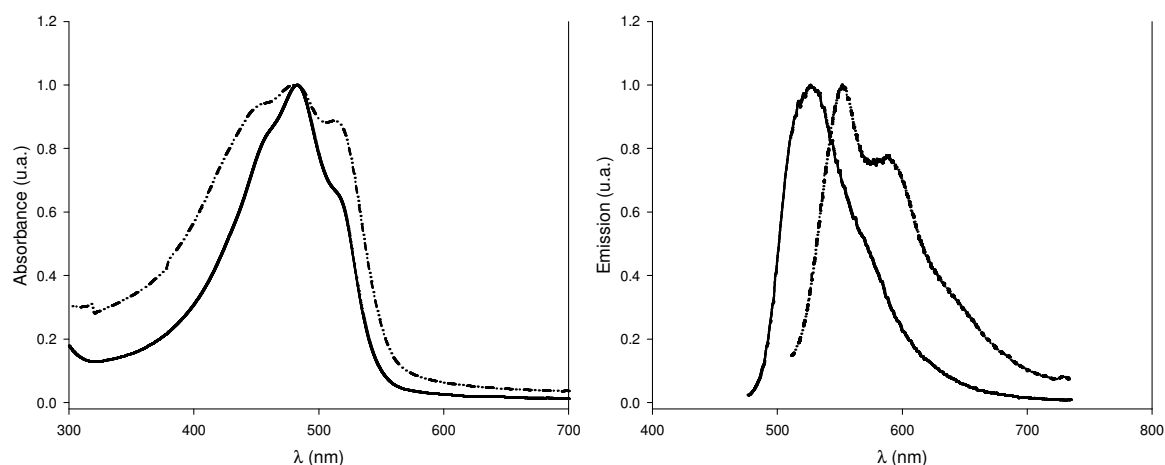


Figure 4-8 : Spectres d'absorption et d'émission de **POIT-SU** en solution dans CHCl_3 (trait plein) et sous forme de film (pointillés).

L'analyse par ATG de la fraction chloroforme du **POIT-SU** indique que le polymère présente une bonne stabilité thermique puisqu'une diminution en masse de 5% est observée à 360°C. Aucune transition thermique n'a été mise en évidence jusqu'à 350°C.

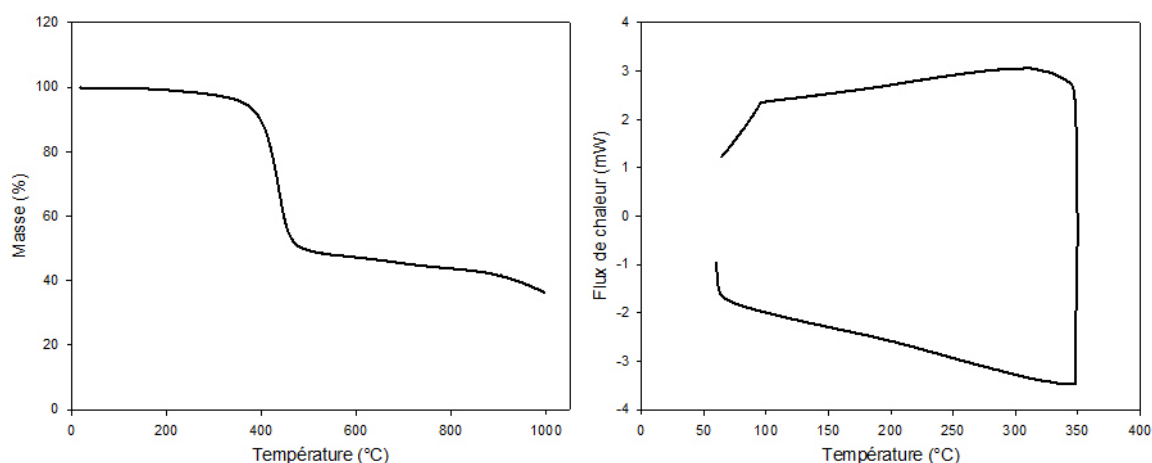


Figure 4-9 : Courbes ATG et DSC (2^{de} montée/descente en température) de **POIT-SU**. Conditions : atmosphère contrôlée (N_2) et $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.3 Copolymères alternés à base d'unités indéno[1,2-b]thiophène et 2,1,3-benzothiadiazole

4.3.1 Synthèse

Compte-tenu des résultats précédents, l'efficacité du couplage de Suzuki a été mise à profit pour la synthèse de copolymères alternés en vue de synthétiser des polymères à faible gap pour une application potentielle en photovoltaïque.

4.3.1.1 Copolymères alternés substitués par des chaînes linéaires

La synthèse de **POITBT** consiste à faire réagir le composé dibromé **31** sur le diester boronique du benzothiadiazole commercial, en présence de catalyseur $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ et d'aliquat 336 dans un mélange de toluène et d'une solution aqueuse de carbonate de sodium. Une réaction de terminaison a été réalisée en faisant réagir l'acide thiophén-2-yl boronique puis le 2-bromothiophène en fin de polymérisation. Le brut obtenu après précipitation (82%) est placé dans une cartouche de soxhlet et extrait successivement par de l'acétone (Rdt = 10%), par du chloroforme (Rdt = 50%) et par du chlorobenzène (Rdt = 2%). La fraction principale chloroforme donne une poudre violet foncé.

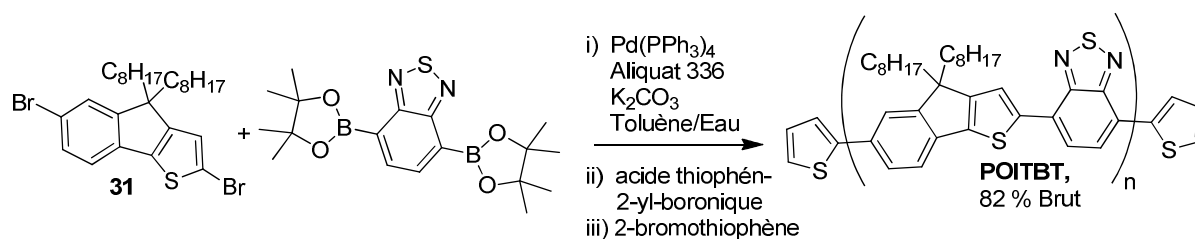
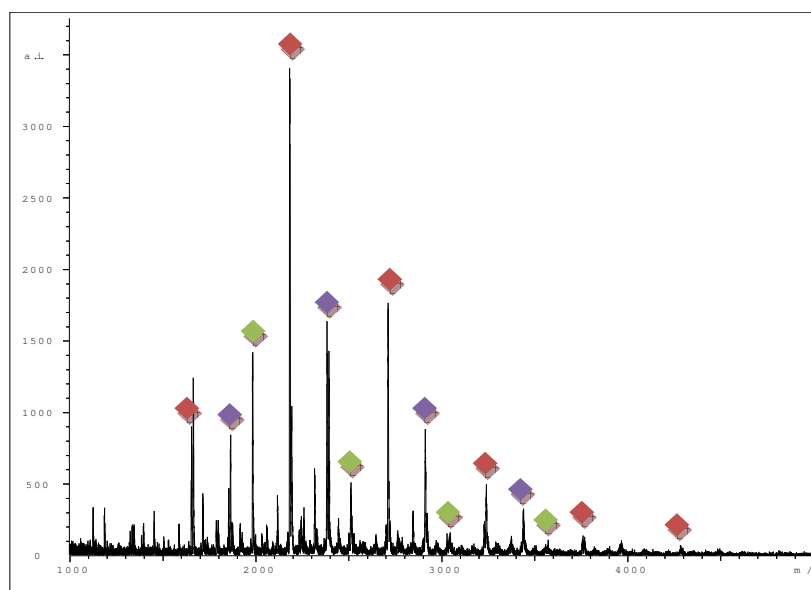


Schéma 4-11

Le spectre de masse MALDI-TOF de **POITBT** réalisé à l'aide de (E)-2-(3-(4-(tert-butyl)phényl)-2-méthylallylidène)malononitrile (DCTB) comme matrice présente un pic de base à $m/z = 2182$ correspondant à 4 unités monomère, et la taille maximale des polymères observés correspond à 8 unités.

Figure 4-10 : Spectre MALDI de la fraction Chloroforme de **POITBT** (matrice : DCTB)

L'analyse par SEC montre cependant que la longueur moyenne des polymères obtenus est beaucoup plus importante. En effet les valeurs obtenues en équivalent polystyrène sont pour M_n de 9020, M_w de 33999 et une polydispersité élevée de 3.77.

4.3.1.2 Copolymères alternés substitués par des chaînes ramifiées

Le composé **33** substitué par deux chaînes 2-éthylhexyle a été préparé par action d'un léger excès de 1-bromo-2-éthylhexane en milieu basique dans le DMSO en présence d'iodure de potassium. Le polymère ramifié **PEHITBT**, a été synthétisé et purifié de manière analogue à **POITBT**. Après une séquence d'extractions par soxhlet acétone-hexane-chloroforme, la fraction majoritaire est issue de l'extrait au chloroforme qui fournit une poudre violet foncé avec un rendement de 58%.

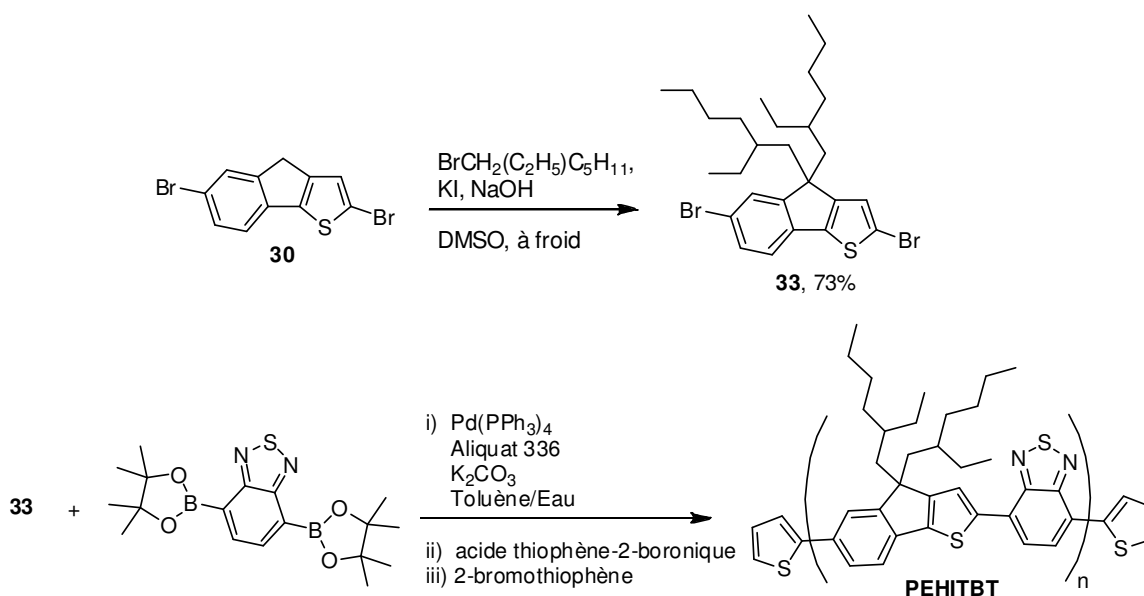


Schéma 4-12

Le spectre MALDI-TOF de **PEHITBT** montre en particulier trois familles de pics séparés en masse par un motif **EHITBT**-2H (528) ce qui est en accord avec la structure d'un copolymère alterné attendu. Cependant il reste assez difficile de déterminer la nature des radicaux terminaux. Certaines hypothèses ont pu être émises grâce à la masse résiduelle obtenue par retrait de l'unité **EHITBT**. On peut en effet envisager la formation d'un polymère de type H-BT-(EHITBT) $_n$ -H ainsi que la formule suivante H-BT-(EHITBT) $_n$ -BT-H.

La taille maximale des polymères observés en MALDI-TOF correspond au maximum à 8 unités.

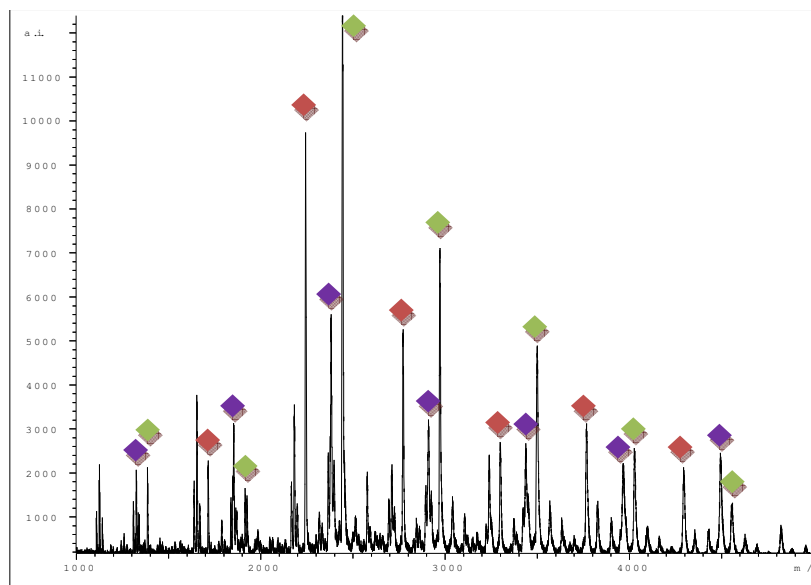


Figure 4-11 : Spectre MALDI de la fraction Chloroforme de **PEHITBT** (matrice : DCTB)

L'analyse des polymères par SEC conduit à des tailles de polymères beaucoup plus importantes. Les valeurs obtenues en équivalent polystyrène sont pour M_n de 10838 et pour M_w de 20859 avec une polydispersité de 1.92.

4.3.1.3 Synthèse du **DEHITBT**

La synthèse de l'oligomère **DEHITBT** a été envisagée afin de comparer ses propriétés électronique et électrochimique à celles des polymères précédents. Après une double alkylation du pont méthylène à l'aide de 1-bromo-2-éthylhexane pour donner le composé **34**, une réaction de bromation régiosélective en position 2 du thiophène conduit au composé monobromé **35**. Le composé **DEHITBT** est alors obtenu par double couplage de Suzuki entre l'esther 2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diacide boronique et un excès de **35** (2.5 éq.)

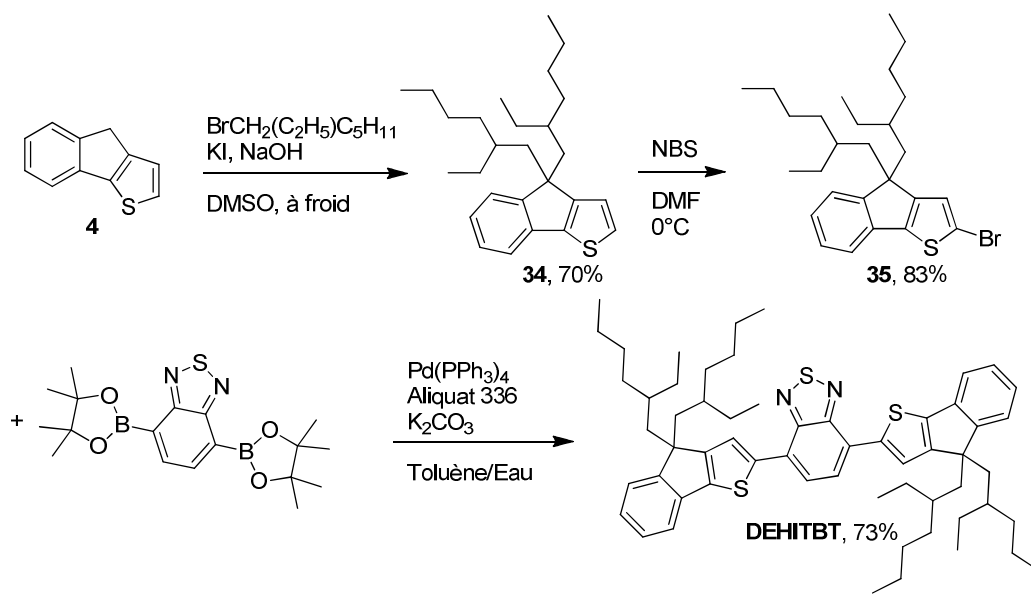


Schéma 4-13

4.3.2 Caractérisation

4.3.2.1 Voltampérométrie cyclique

L'analyse par voltampérométrie cyclique des copolymères **POITBT** et **PEHITBT** ainsi que de l'oligomère **DEHITBT** a été réalisée dans le dichlorométhane en présence de TBAPF_6 0.1 M. Les voltampérogrammes cycliques sont représentés ci-dessous et le Tableau 4-3 rassemble les valeurs de potentiels d'oxydation et de réduction.

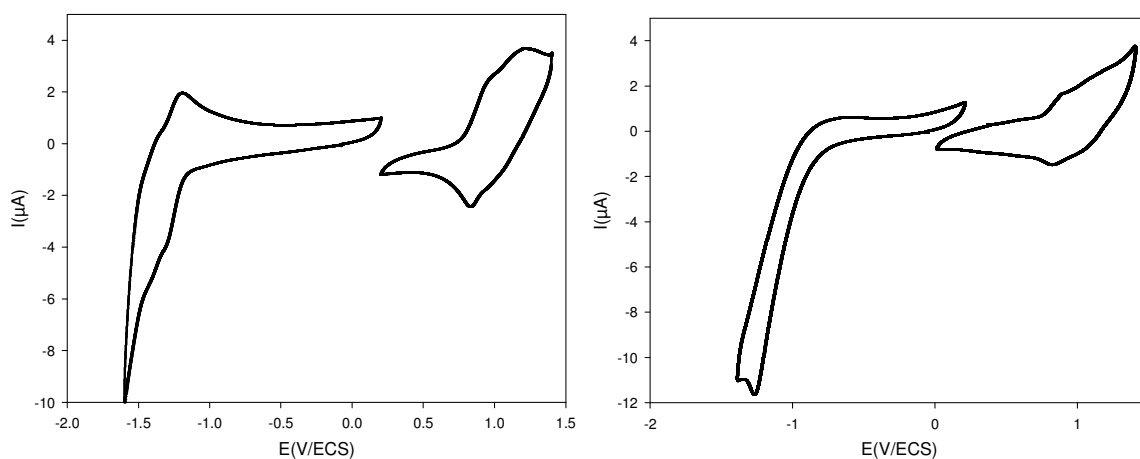


Figure 4-12 : CVs de **POITBT** (gauche) et **PEHITBT** (droite) à 1 g.L^{-1} dans $\text{TBAPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 0.1 M, $v = 100 \text{ mV/s}$, réf ECS

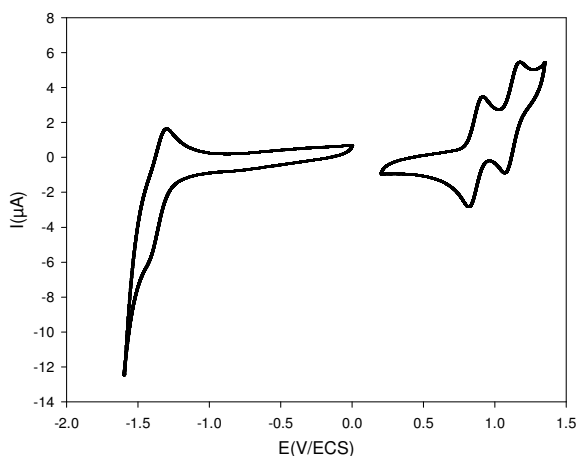


Figure 4-13 : CVs de **DEHITBT** à 0.5 mM dans TBAPF₆/CH₂Cl₂ 0.1 M, $v = 100$ mV/s, réf ECS

Le composé **DEHITBT** présente deux vagues d'oxydation réversibles à un électron à $E_{pa}^1 = 0.91$ V et $E_{pa}^2 = 1.17$ V qui correspondent successivement à la formation d'un radical cation puis d'un dication. La réversibilité de ces processus indique que le radical cation mais aussi le dication sont des espèces stables dans les conditions de l'expérience. Lors du balayage vers les potentiels négatifs, on observe la présence d'un pic de réduction quasi réversible à $E_{pc}^1 = -1.43$ V, ce pic étant associé à la formation d'un radical anion. Ces résultats montrent que **DEHITBT** se comporte à la fois comme un donneur d'électron mais aussi comme un accepteur d'électron en raison du motif 2,1,3- benzothiadiazole électrodéficient.

Tableau 4-3 : Potentiels d'oxydation de **POITBT**, **PEHITBT** et **DEHITBT** dans TBAPF₆/CH₂Cl₂ 0.1 M, $v = 100$ mV/s, réf ECS

Composé	E_{pc}^2 (V)	E_{pc}^1 (V)	E_{pa}^1 (V)	E_{pa}^2 (V)
POITBT	-1.41	-1.31	0.88	1.22
PEHITBT	-	-1.26	0.87	1.08
DEHITBT	-	-1.43	0.91	1.17

Les CV des polymères **POITBT** et **PEHITBT** présentent aussi deux vagues d'oxydation réversibles à des potentiels de pic voisins et légèrement plus faibles que ceux de **DEHITBT**. Le balayage vers les potentiels négatifs met en évidence un pic de réduction à $E_{pc}^1 = -1.26$ V pour **PEHITBT** tandis qu'on distingue deux pics de réduction pour **POITBT** à $E_{pc}^1 = -1.31$ V et $E_{pc}^2 = -1.41$ V.

4.3.2.2 Propriétés optiques

Les propriétés électroniques de **POITBT**, **PEHITBT** et de **DEHITBT** ont été analysées par spectroscopies d'absorption et d'émission en solution et sous forme de films. Les maxima d'absorption et d'émission sont rassemblés dans le Tableau 4-4.

Tableau 4-4 : Maxima d'absorption, d'émission et rendements quantiques de **POITBT**, **PEHITBT** et **DEHITBT** dans CHCl_3 .

Composé	λ_{max} , nm (ϵ , $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	λ_{em} , nm	Φ , %
POITBT	266, 318, 371, 561	663	11
PEHITBT	319, 370, 560	661	14
DEHITBT	257 (29400), 365 (38200), 529 (32600)	645	24

Référence standard : Rhodamine B $\Phi = 71\%$ dans EtOH

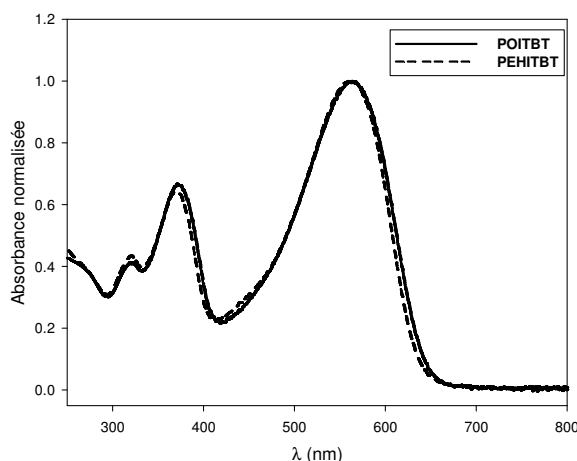


Figure 4-14 : Spectres d'absorption normalisés de **POITBT** (trait plein) et **PEHITBT** (tirets) dans CHCl_3 .

Comme le montre la Figure 4-14, les spectres d'absorption de **POITBT** et **PEHITBT** sont quasiment superposables. La bande la plus intense est celle située à plus faible énergie à 561 nm et 560 nm, respectivement. Ce résultat indique que la ramification introduite dans **PEHITBT** dans le but d'obtenir des polymères plus longs solubles n'a pas d'effet significatif sur les propriétés d'absorption. Dans le cas de l'oligomère **DEHITBT**, le maximum d'absorption à plus faible énergie est observé à 529 nm. Cette valeur plus faible que pour les polymères **POITBT** et **PEHITBT** est en accord avec une délocalisation électronique plus étendue pour ces derniers. Cependant, la faible différence $\Delta\lambda_{\text{max}} = 31\text{-}32$ nm entre l'oligomère **DEHITBT** et les polymères alternés souligne que la valeur de λ_{max} des copolymères atteint rapidement un palier qui est probablement lié à l'existence de liaisons

entre noyaux phényle qui tendent à limiter la délocalisation (Schéma 4-14). D'autre part, compte-tenu de la dissymétrie intrinsèque de l'indéno[1,2-b]thiophène et de la méthode de polymérisation choisie, plusieurs structures aléatoires avec un taux différent de liaisons phényle-phényle, comme les structures représentées sur le Schéma 4-14 et leurs combinaisons, sont attendues pour les copolymères alternés **POITBT** et **PEHITBT**.

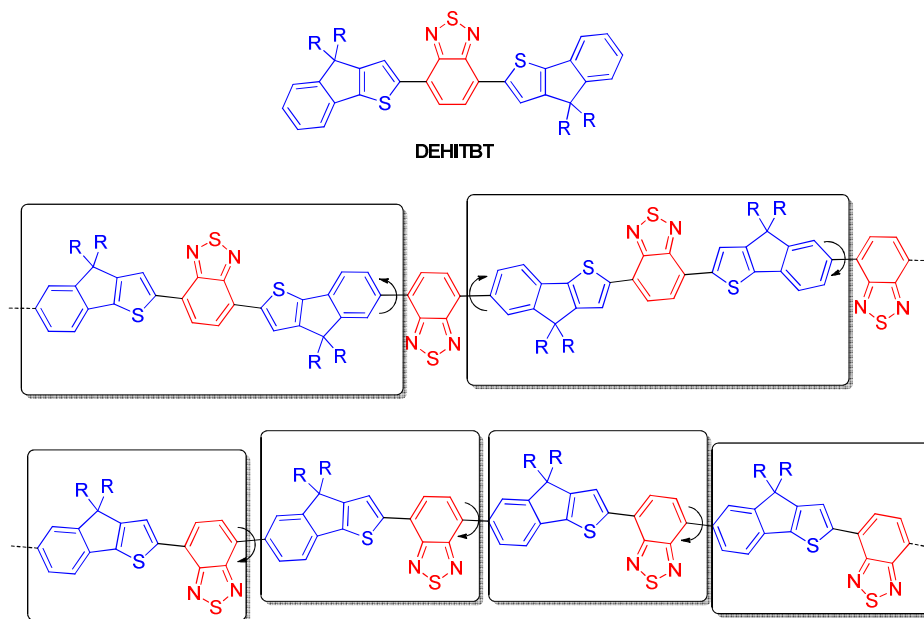


Schéma 4-14 : DEHITBT et exemples d'enchaînements possibles pour POITBT et PEHITBT

Les figures ci-dessous présentent les spectres d'absorption et d'émission de **DEHITBT**, **POITBT** et **PEHITBT** dans le chloroforme. Ces composés émettent dans le rouge. Tous les spectres d'émission montrent essentiellement une large bande d'émission centrée vers 645 nm pour **DEHITBT**, 663 nm pour **POITBT** et 661 nm pour **PEHITBT**.

En résumé, les propriétés optiques des copolymères **POITBT** et **PEHITBT** en solution sont comparables.

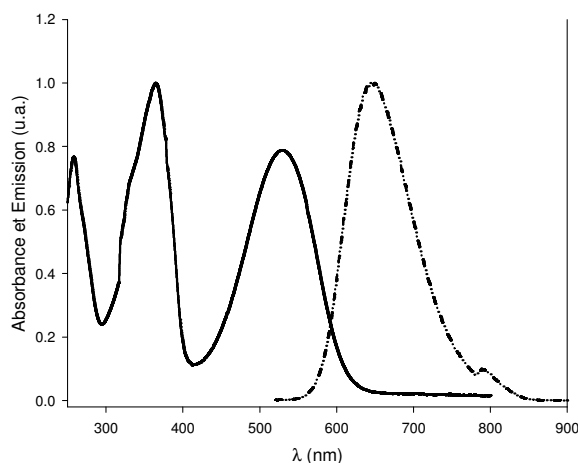


Figure 4-15 : Spectres d'absorption (trait plein) et d'émission (tirets) normalisés de **DEHITBT** dans CHCl_3 .

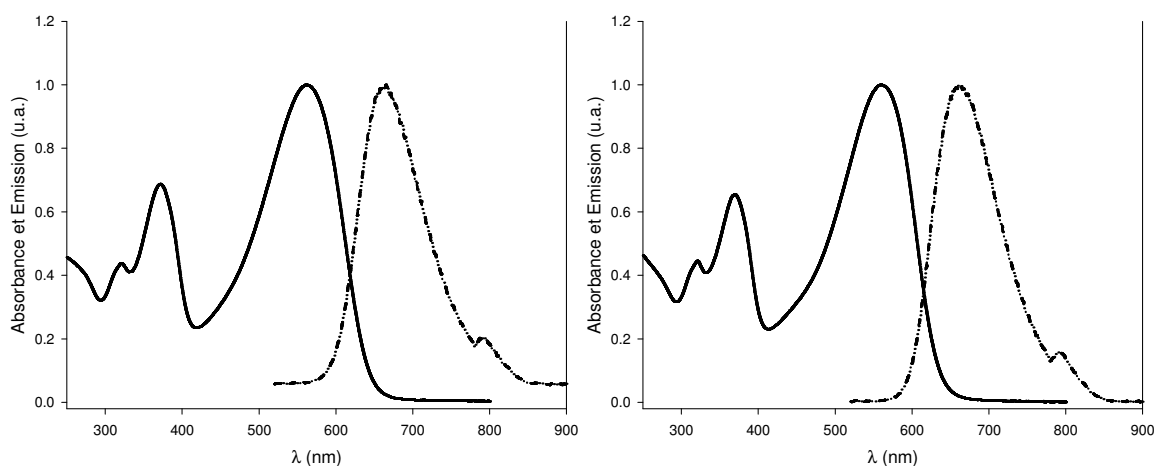


Figure 4-16 : Spectres d'absorption (trait plein) et d'émission (tirets) normalisés de **POITBT** (à gauche) et **PEHITBT** (à droite) dans CHCl_3 .

4.3.3 Analyses thermiques

L'analyse thermique réalisée par ATG indique une grande stabilité des copolymères. En effet, une perte de 5% en masse est observée à 388°C pour **POITBT** et à 385°C pour **PEHITBT**. Les courbes de DSC correspondant à la 2^{ème} montée et la 2^{ème} descente en température sont représentées ci-dessous. Jusqu'à 350°C, la courbe DSC de **POITBT** ne présente aucun phénomène thermique majeur. Dans le cas de **PEHITBT**, on observe clairement une transition exothermique lors de la descente en température entre 290°C et 300°C. Lors de la montée en température qui précède, on distingue à peine une transition endothermique correspondante assez large entre 300°C et 320°C. Ces résultats préliminaires demandent à être confirmés mais pourraient indiquer que le **PEHITBT** peut présenter une transition cristal-liquide thermotrope à hautes températures comme c'est le cas pour les 9,9-

dialkylpolyfluorènes²¹⁹ à des températures de 100°C à 180°C ou pour le copolymère alternant des unités 9,9-alkylfluorène et 2,2'-bithiophène (**F8T2**) à plus hautes températures (275-285°C).²²⁰

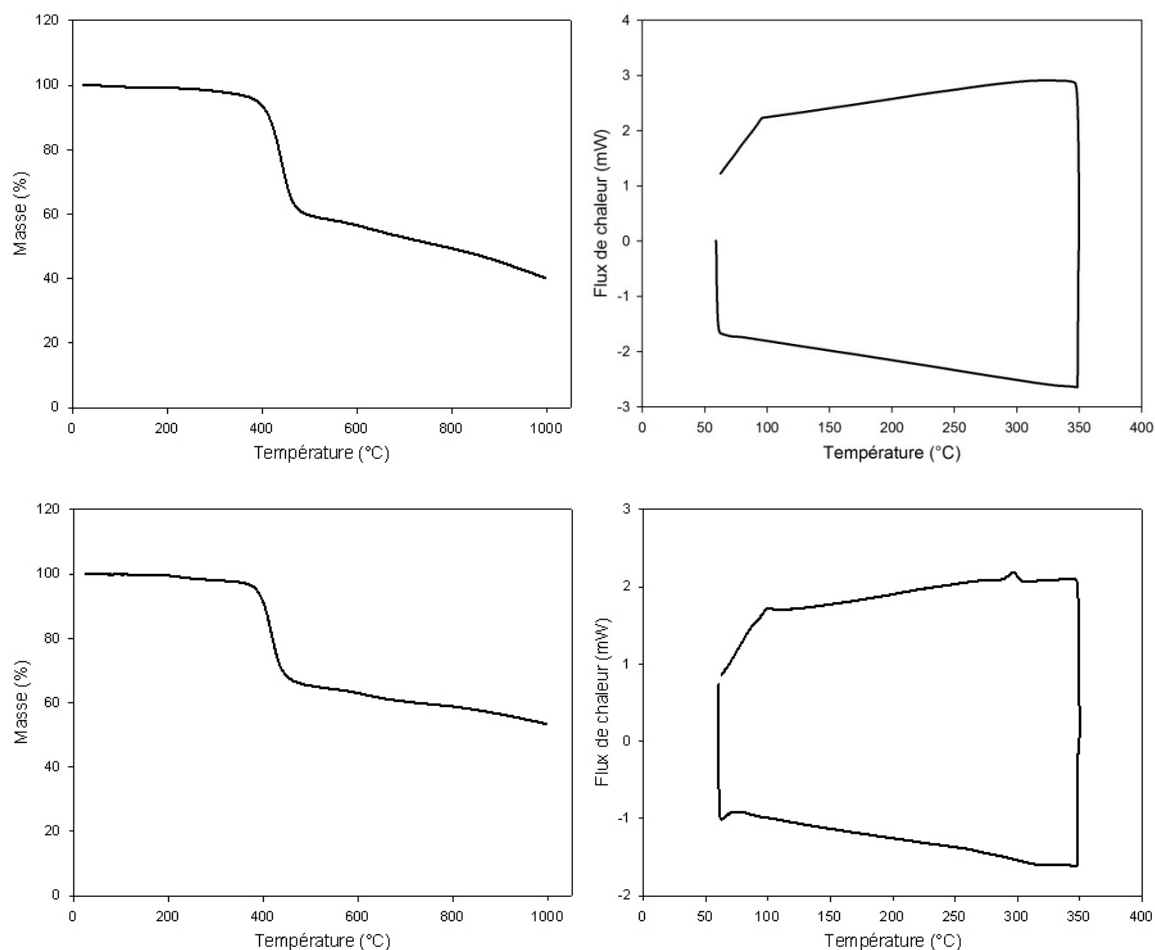


Figure 4-17 : Courbes ATG et DSC (2^{nde} montée/descente en température) de **POITBT** (en haut) et **PEHITBT** (en bas). Conditions : atmosphère contrôlée (N₂) et 10 °C.min⁻¹.

4.3.4 Propriétés électrochimique et électronique à l'état solide

Des films de **POITBT** et **PEHITBT** ont été obtenus par évaporation d'une goutte de solution du copolymère correspondant dans du chloroforme (1 g/L) déposée sur la surface plane de platine d'une électrode de travail. L'analyse par voltampérométrie cyclique de ces films a été réalisée dans l'acétonitrile en présence de TBAPF₆ comme sel de fond.

²¹⁹ Grell M.; Bradley, D. D. C.; Inbasekaran, M.; Woo, E. *Adv. Mater.* **1997**, 9, 798.

²²⁰ Sirringhaus, H.; Wilson, R. J.; Friend, R. H.; Inbasekaran, M.; Wu, W.; Woo, E.; Grell M.; Bradley, D. D. *C. Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77, 406.

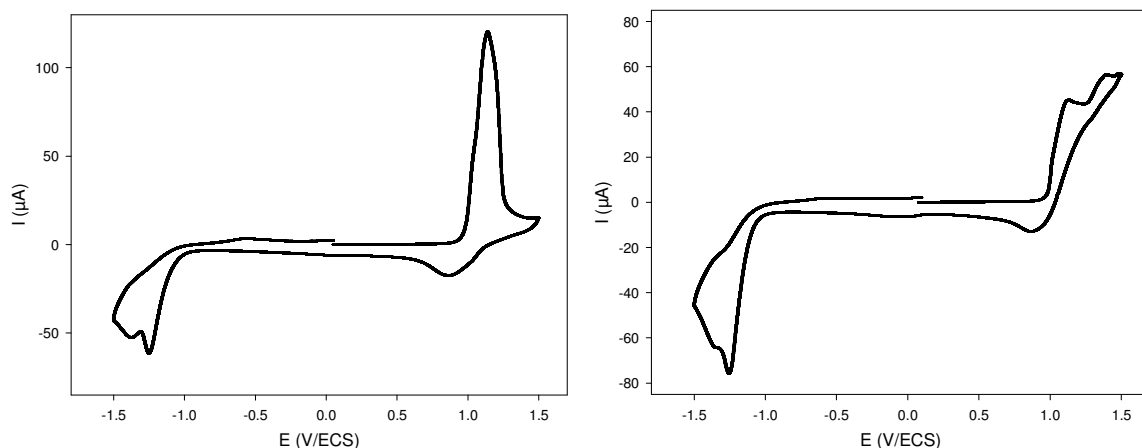


Figure 4-18 : CVs des films de **POITBT** (à gauche) et **PEHITBT** (à droite) sur électrode de platine dans TBAPF₆/CH₃CN 0.1 M, 100 mV/s, réf : ECS.

Tableau 4-5 : Potentiels d'oxydation et de réduction des films de **POITBT** et **PEHITBT**, niveaux d'énergie et gap électrochimique.

Composé ^a	E_{pc}^1 , V	E_{red}^{seuil} , V	E_{ox}^{seuil} , V	E_{pa}^1 , V	LUMO, ^b eV	HOMO, ^b eV	E_g^{elec} , eV
POITBT	-1.25	-1.00	0.97	1.13	-3.70	-5.67	1.97
PEHITBT	-1.26	-1.04	0.97	1.12	-3.66	-5.67	2.01

^a Les potentiels sont exprimés par rapport à ECS. ^b L'énergie de ECS par rapport au vide est supposée être à 4.7 eV.

Les deux copolymères présentent un pic d'oxydation et un pic de réduction à des potentiels de pic quasiment identiques ($E_{pa}^1 = 1.12$ et 1.13 V/ECS et $E_{pc}^1 = -1.25$ et -1.26 V/ECS). A partir des seuils d'oxydation et de réduction, les niveaux des HOMO et LUMO respectivement ont pu être estimés à partir des relations suivantes en admettant que le niveau de l'électrode ECS par rapport au vide se situe à 4.7 eV^{50b,221} :

$$E_{HOMO} \text{ (eV)} = E_{ox}^{seuil} \text{ (V/ECS)} + 4.7 \text{ eV}$$

$$E_{LUMO} \text{ (eV)} = E_{red}^{seuil} \text{ (V/ECS)} + 4.7 \text{ eV}$$

La différence énergétique des niveaux HOMO et LUMO donne une estimation du gap déterminée par voie électrochimique. Ainsi **POITBT** et **PEHITBT** présentent des valeurs de E_g^{elec} quasiment identiques et proches de 2.0 eV.

Les gaps optiques E_g^{opt} ont également été estimés en préparant des films déposés sur verre à la tournette à partir d'une solution de **DEHITBT**, **POITBT** (500 cycles/min) et **PEHITBT** (5000 cycles/min) dans du chloroforme. La vitesse de rotation a été augmentée dans le cas

²²¹ Hansen, W. N.; Hansen, G. J. *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* **1987**, 36, 1396-1402.

de **PEHITBT** en raison de sa plus grande viscosité apparente. Les spectres d'absorption des films ont ensuite été enregistrés afin de déterminer les maxima d'absorption ainsi que les seuils d'absorption à faible énergie, ces derniers permettant d'estimer directement le gap optique E_g^{opt} . De plus, tous les films présentent également des propriétés de photoluminescence avec une large bande d'émission. Le Tableau 4-6 rassemble les données caractéristiques des spectres d'absorption et d'émission.

Tableau 4-6 : Maxima d'absorption et d'émission, seuils d'absorption et gaps optiques des films de **POITBT**, **PEHITBT** et **DEHITBT** sur verre.

	λ_{max} , nm	λ^{seuil} , nm	E_g^{opt} , eV	λ_{em} , nm
POITBT	371, 562	657	1.89	649
PEHITBT	372, 558	650	1.91	646
DEHITBT	365, 531	622	1.99	638

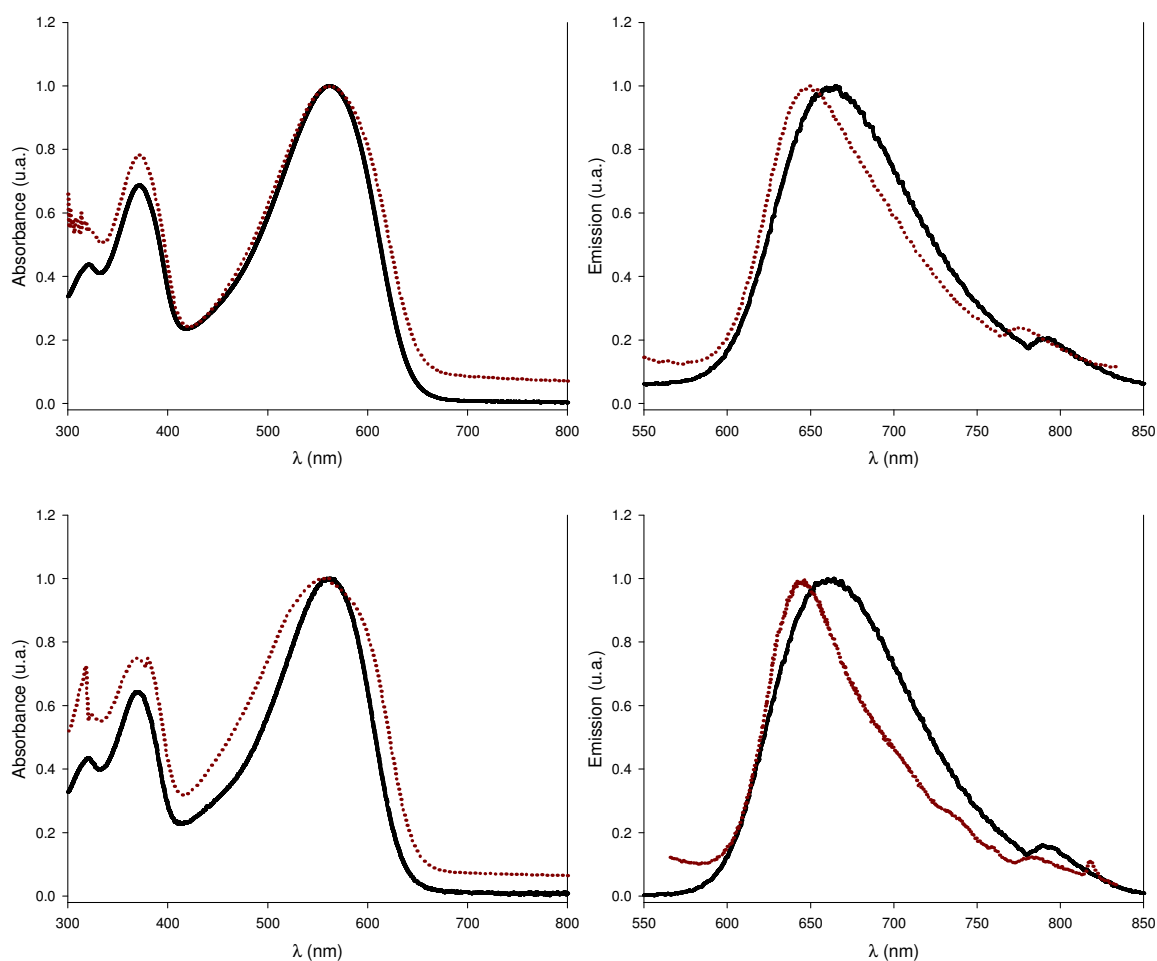


Figure 4-19 : Spectres d'absorption et d'émission de **POITBT** (en haut) et de **PEHITBT** (en bas) en solution dans CHCl_3 (trait plein noir) et sous formes de films (pointillés rouges) déposés sur verre.

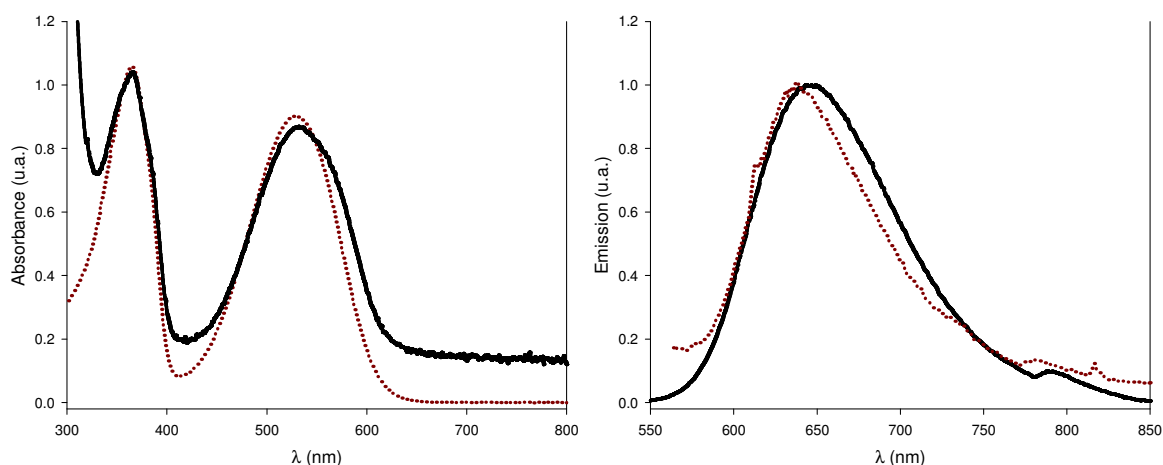


Figure 4-20 : Spectres d'absorption et d'émission d'un film de **DEHITBT** en solution dans CHCl_3 (trait plein noir) et sous forme de film (pointillés rouges).

La comparaison des caractéristiques du Tableau 4-4 et du Tableau 4-6 montre que les spectres d'absorption de **DEHITBT** en solution et à l'état solide présentent des maxima d'absorption quasiment identiques. De plus le passage de la solution à l'état solide s'accompagne d'un faible déplacement hypsochrome du maximum d'émission contrairement au déplacement bathochrome généralement observé. On peut remarquer d'une part que les gaps déterminés par voltampérométrie cyclique ($E_g^{\text{élec}} = 2.0 \text{ eV}$) ou à l'aide des spectres optiques ($E_g^{\text{opt}} = 1.9 \text{ eV}$) pour les polymères **POITBT** et **PEHITBT** sont cohérents et d'autre part que l'oligomère **DEHIBT** présente un gap très proche de ceux des polymères ($E_g^{\text{opt}} = 2.0 \text{ eV}$). La Figure 4-21 résume les positions relatives des HOMO et LUMO des polymères **POITBT** et **PEHITBT** et les compare avec celles du **PC₆₁BM**, en précisant les travaux de sortie de l'ITO, du PEDOT-PSS et de l'aluminium en vue d'une application en photovoltaïque.

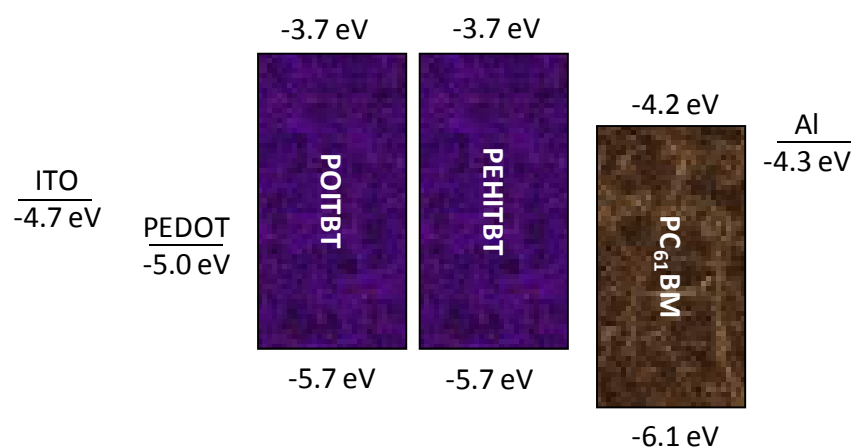


Figure 4-21 : Positions relatives des HOMO et LUMO de **POITBT** et **PEHITBT** déterminées par CV, et des niveaux du **PC₆₁BM**, du PEDOT, de l'ITO et de l'aluminium.

4.3.5 Evaluation préliminaire des performances de dispositifs électroniques

La Figure 4-22 représente les courbes densité de courant (J) - tension (V) classiquement obtenues pour une cellule photovoltaïque organique dans l'obscurité et sous éclairage. Dans l'obscurité le dispositif se comporte comme une diode. Sous éclairage la cellule délivre un courant résultant de l'absorption de photons par le matériau actif. Les différents paramètres nécessaires au calcul du rendement de conversion photovoltaïque η sont déterminés à partir de la courbe $J = f(V)$ sous éclairage. Le rendement η qui s'exprime par le rapport entre la puissance délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente (P_i en W/cm^2), est donné par la relation :

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

- V_{oc} : tension en circuit ouvert à courant nul
- J_{sc} : densité de courant de court-circuit à tension nulle
- $V_{\max}$ et $J_{\max}$: tension et courant correspondant à la puissance maximale susceptible d'être fournie par la cellule : $P_{\max} = V_{\max} \times J_{\max}$
- FF : le facteur de remplissage (ou facteur de forme) correspondant au rapport des aires des deux rectangles de la Figure 4-22 permettant d'évaluer la qualité de la caractéristique $J = f(V)$

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

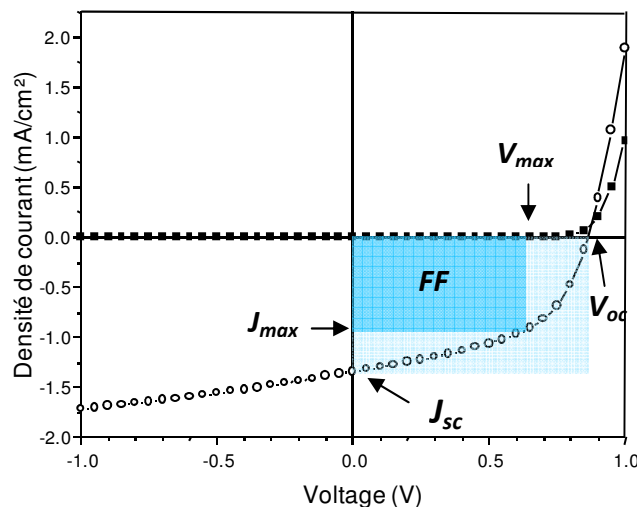


Figure 4-22 : Courbes densité de courant-tension typiques d'une cellule photovoltaïque enregistrées dans l'obscurité (carrés noirs) et sous lumière blanche (cercles blancs) et définitions des paramètres photovoltaïques.

Les premiers essais de réalisation de cellules photovoltaïques ont été menés à partir des copolymères **POITBT** et **PEHITBT** avec l'aide d'Antonio Cravino, chargé de recherche CNRS au laboratoire. Ces cellules sont constituées de réseaux interpénétrés de **POITBT** ou **PEHITBT** et de **PC₆₁BM**.

Ainsi une solution de **POITBT** ou **PEHITBT** (7.5 g.L^{-1}) et de **PC₆₁BM** (15 g.L^{-1}) dans du chloroforme a été préparée. Des films ont été obtenus par dépôt du mélange précédent à la tournette respectivement à la vitesse de 500 et 5000 cycles par minute, sur des plaques d'ITO recouvertes de PEDOT-PSS (voir partie expérimentale). Une couche d'aluminium (50 nm) a ensuite été déposée par sublimation dans une enceinte sous vide (10^{-6} mbar) pour obtenir une cellule de structure ITO/PEDO-PSS/**polymère-PC₆₁BM** (1:2)/Al.

Les figures suivantes montrent les spectres d'absorption des films de **polymère-PC₆₁BM** (1:2) sur ITO recouvert de PEDOT-PSS. En plus de la bande d'absorption des polymères vers 570 nm, on observe une bande intense avec un maximum à 336 nm correspondant à la signature optique du **PC₆₁BM**.

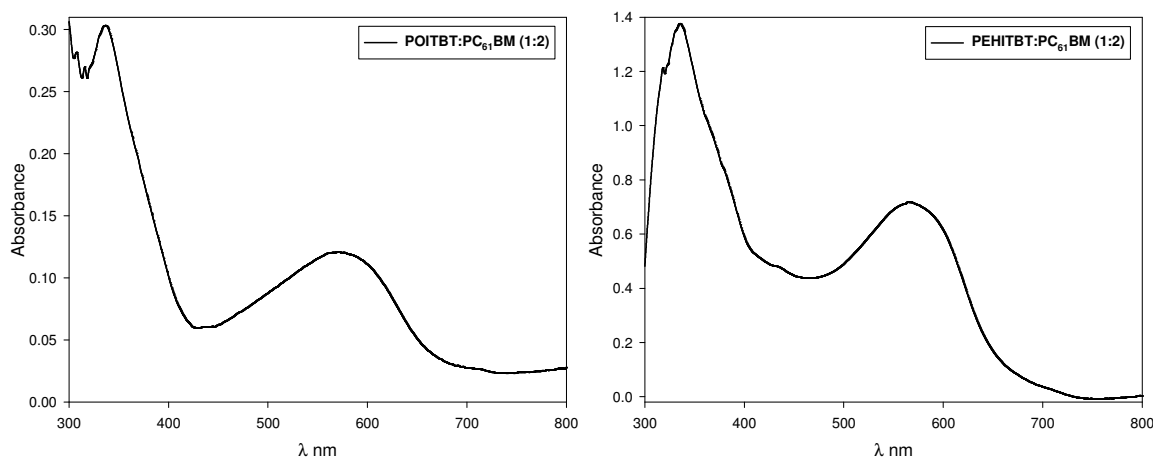


Figure 4-23 : Spectres d'absorption des films du mélange **polymère-PC₆₁BM** (1:2) sur ITO.

Les courbes $J = f(V)$ des cellules ITO/PEDO-PSS/**polymère-PC₆₁BM** (1:2)/Al élaborées à partir de **POITB** ou **PEHITBT** sont présentées ci-dessous. Le Tableau 4-7 rassemble les paramètres clés des cellules photovoltaïques. Dans le cas de **POITBT** aucun effet de rectification du courant dans l'obscurité n'est observé. Dans le cas de **PEHITBT**, une rectification relativement faible d'environ 150 est observée à + 1 V. Sous éclairage, les cellules délivrent des courants de densité J_{sc} relativement faible de $100 \mu\text{A/cm}^2$ pour **POITBT** et $703 \mu\text{A/cm}^2$ pour **PEHITBT**. Si on compare ces valeurs, on s'aperçoit que l'utilisation de

branches ramifiées dans **PEHITBT** n'a pas d'effet négatif sur le transport de charge. L'ensemble de ces résultats met en évidence une limitation du transport des charges dans le matériau actif. Par ailleurs, quelque soit le matériau utilisé, les caractéristiques $J = f(V)$ des cellules présentent des facteurs de forme FF très faibles (0.2) ce qui conduit à des rendements de conversion η inférieurs à 0.1%.

Bien que ces résultats préliminaires soient décevants, des améliorations peuvent être attendues en optimisant la morphologie du matériau actif par des traitements thermiques ce qui pourrait avoir un impact positif sur le transport de charge. Le facteur de forme FF est souvent relié à la qualité des interfaces entre couches. Ainsi l'utilisation de nouvelles conditions de dépôt des films organiques en changeant de solvant peuvent être également envisagées.

Par ailleurs, le gap de **POITB** ou **PEHITBT** de 1.9-2.00 eV est probablement trop grand pour permettre une bonne couverture du spectre visible. Enfin, bien que de nouvelles cellules doivent être réalisées avant de tirer des conclusions définitives, nos premiers résultats semblent indiquer que la dissymétrie intrinsèque au noyau indéno[1,2-b]thiophène conduisant à la formation de copolymères alternés de différentes séquences, est peut être à l'origine des problèmes de transport observés dans les cellules photovoltaïques. La mesure des mobilités de charge au sein de ces matériaux serait riche d'informations.

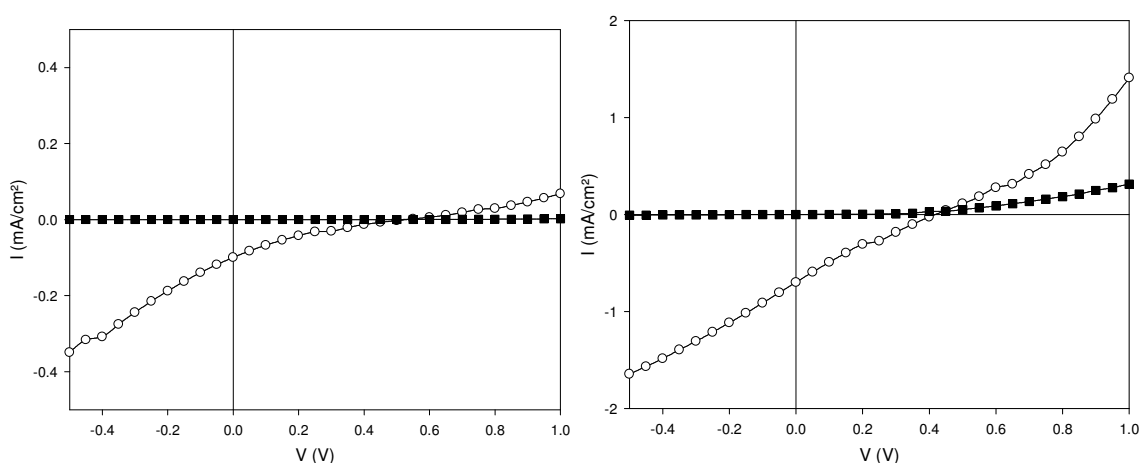


Figure 4-24 : Courbes I-V de cellules réalisées avec **POITBT** (à gauche) et **PEHITBT** (à droite) dans l'obscurité (ronds noirs) et sous lumière blanche à 80 mW/cm^2 (cercles blancs).

Tableau 4-7 : Paramètres caractéristiques des cellules photovoltaïques sous éclairnement de 80 mW/cm²

Composé	V _{oc} (V)	J _{sc} (μA/cm ²)	FF	η (%)
POITBT	0.526	100	0.17	0.009
PEHITBT	0.426	703	0.21	0.066

Ayant montré que les films de **POITBT** ou **PEHITBT** présentaient des propriétés de photoluminescence dans le rouge à l'état solide, nous avons voulu tester les propriétés d'électroluminescence de nos nouveaux matériaux en réalisant des OLED. Une série d'OLED de structure basique ITO/PEDOT-PSS/**POITBT**/Al a été préparée de manière analogue à la fabrication des cellules photovoltaïques précédentes. Le dépôt de la couche organique a été effectué à la tournette à l'aide d'une solution de **POITBT** (7.5 g/L) dans le chloroforme et l'électrode d'aluminium déposée par sublimation sous vide. L'application d'une tension de 4 V aux bornes du dispositif conduit effectivement à l'émission d'une lumière rouge perceptible à l'œil. La caractéristique courant-tension du dispositif montre l'apparition d'un courant significatif à partir d'une tension seuil d'environ 2 V (Figure 4-25). Le spectre d'électroluminescence des OLED a été enregistré dans les conditions atmosphériques à l'aide d'un spectrofluorimètre en soumettant le dispositif à une tension de 9 V générée par une pile commerciale. Une bande d'émission est observée à 646 nm valeur très proche de celle observée sur le spectre de photoluminescence à l'état solide (649 nm).

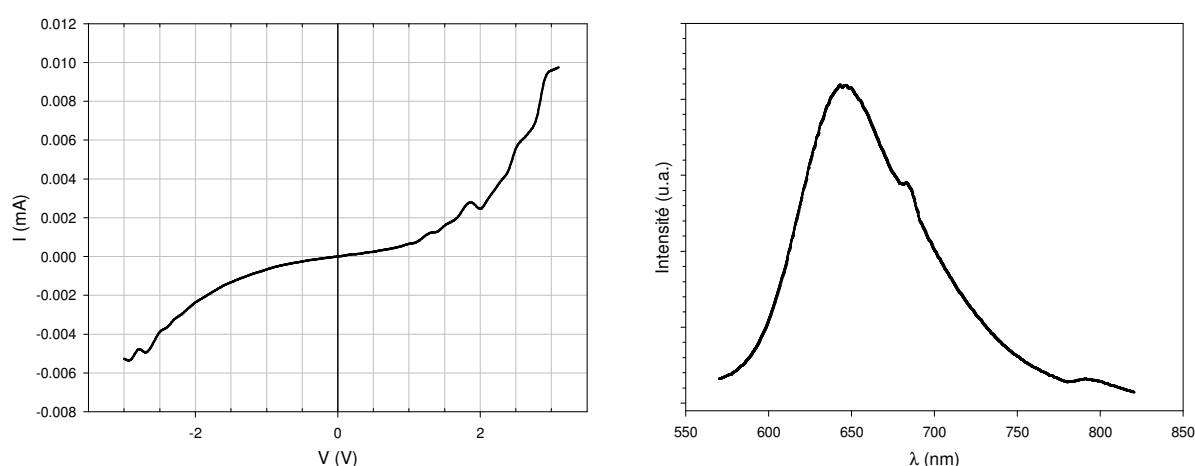


Figure 4-25 : Caractéristique courant/tension du dispositif Al/**POITBT**/PEDOT-PSS/ITO (gauche). Spectre d'électroluminescence du dispositif Al/ **POITBT**/PEDOT-PSS/ITO sous une tension de 9 V (droite).

4.4 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la synthèse et la caractérisation d'homopolymères de l'indéno[1,2-b]thiophène ainsi qu'à des copolymères alternant une

unité indéno[1,2-*b*]thiophène et une unité déficiente en électron 2,1,3-benzothiadiazole en vue de préparer des polymères à faible gap.

Parmi les différentes voies de synthèse développées pour les homopolymères, la polymérisation par couplage de Suzuki à partir d'un monomère indéno[1,2-*b*]thiophène dissymétrique substitué par deux chaînes *n*-octyle et possédant une fonction ester boronique et un atome de brome, a permis de synthétiser efficacement un homopolymère régiorégulier **POIT-SU**. L'analyse des propriétés électrochimique et électronique des différents homopolymères par voltampérométrie cyclique et par spectroscopie d'absorption et d'émission a montré que **POIT-SU** présentait une délocalisation optimale.

Sur la base de ces résultats, la méthode de Suzuki a été appliquée à la synthèse des copolymères alternés **POITBT** et **PEHITBT**, le premier étant substitué par des chaînes *n*-octyle et le second par des chaînes ramifiées 2-éthylhexyle. Un oligomère **DEHITBT** constitué d'une unité 2,1,3-benzothiadiazole centrale substituée par deux unités indénothiophène terminales, a également été préparé en vue de comparer ses propriétés à celles des copolymères. Les deux copolymères **POITBT** et **PEHITBT** présentent des caractéristiques électrochimiques et optiques très proches avec un gap E_g de 1.9-2.0 eV.

Une première tentative de réalisation de cellules photovoltaïques en utilisant des réseaux interpénétrés de **POITBT** ou **PEHITBT** et de **PC₆₁BM** a conduit à des rendements de conversion inférieurs à 0.1%. D'autre part, ces copolymères présentent des propriétés de photoluminescence à l'état solide ainsi que d'électroluminescence dans le rouge comme l'ont confirmé les caractéristiques d'une OLED à base de **POITBT**.

Conclusion

Au cours de ce travail nous avons synthétisé et caractérisé des oligomères et des polymères conjugués dérivés de la plateforme rigide 4*H*-indéno[1,2-*b*]thiophène pour des applications en électronique organique. Ces composés ont été utilisés comme matériau actif dans des transistors à effet de champ pour évaluer leurs propriétés de transport de charges, et dans des cellules photovoltaïques afin de tester leur potentiel pour la conversion d'énergie solaire en courant électrique.

En premier lieu, quelques généralités sur les systèmes conjugués ainsi que différentes approches d'ingénierie moléculaire permettant de moduler leurs propriétés électroniques ont été présentées. Le principe de fonctionnement des diodes électroluminescentes, des transistors à effet de champ et des cellules photovoltaïques organiques a été brièvement décrit. La suite de ce chapitre d'introduction a souligné l'intérêt des dérivés du fluorène et du cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophène dans le domaine de l'électronique organique avant de faire un point sur les quelques exemples de systèmes conjugués dérivés du système hybride 4*H*-indéno[1,2-*b*]thiophène.

Dans le second chapitre, une série de quaterthiophènes diversement substitués et terminés par des motifs indéno[1,2-*b*]thiophène a été synthétisée et caractérisée. La synthèse de ces composés cibles met en œuvre des couplages de Stille ou de Myaura-Suzuki catalysés par du palladium. Ces composés présentent une grande stabilité thermique et ont ainsi pu être déposés par sublimation sous vide sous forme de films minces sur divers substrats. L'analyse des films par spectroscopie d'absorption et diffraction des rayons X a montré que l'orientation des molécules par rapport au substrat ainsi que les interactions intermoléculaires à l'état solide dépendaient de la nature des substituants introduits sur le squelette quaterthiophène. En absence de substituants dans le cas de **IT-4T**, les interactions intermoléculaires sont renforcées et les molécules adoptent une orientation quasi-verticale par rapport au substrat, ce qui est favorable au transport de charge entre les électrodes source et drain des OFET. En effet, les films du composé **IT-4T** présentent un caractère de semi-conducteur de type *p* avec une valeur de mobilité de trous élevée de $0.02 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Le troisième chapitre décrit la synthèse de dérivés stilbéniques à base d'indéno[1,2-*b*]thiophène et de fluorène obtenus par réaction de Mc Murry. Les propriétés électroniques de ces systèmes conjugués ont été analysées en solution et à l'état de films obtenus par

sublimation sous vide. Les propriétés optiques des films diffèrent selon les composés étudiés suggérant des interactions intermoléculaires plus ou moins fortes. L'analyse structurale par diffraction des rayons X montre que les films présentent un caractère cristallin et que les molécules adoptent une orientation verticale par rapport au substrat. Nos travaux ont montré que ces systèmes conjugués de courte taille présentaient tous un caractère semi-conducteur de type *p* avec des mobilités de trous variant de 0.003 à 0.04 cm² V⁻¹ s⁻¹. Il est intéressant de noter que les valeurs de mobilité les plus élevées sont mesurées pour les dérivés fluorène.

Au cours du dernier chapitre, la synthèse d'homopolymères de l'indéno[1,2-*b*]thiophène a été écrite selon diverses méthodes de couplage chimique. D'après les caractérisations des polymères effectuées par spectrométrie de masse MALDI-TOF, par chromatographie d'exclusion stérique, par voltampérométrie cyclique et spectroscopie d'absorption et d'émission, la polymérisation par couplage de Suzuki est la plus efficace car elle conduit aux polymères les plus longs et présentant la meilleure délocalisation électronique. Sur cette base, la polymérisation de Suzuki a été mise à profit pour préparer des copolymères conjugués à faible bande interdite alternant des unités indéno[1,2-*b*]thiophène et 2,1,3-benzothiadiazole. Après avoir été caractérisés, ces copolymères ont été évalués pour une application en photovoltaïque. Au cours d'une étude préliminaire, des cellules constituées de réseaux interpénétrés de copolymères et d'un dérivé soluble du C₆₀ ont été fabriquées et conduisent pour l'instant à des rendements de conversion malheureusement faibles. Bien que la fabrication des cellules doive être répétée et optimisée avant toute conclusion, il semble que la non-régiorégularité des copolymères alternés soit à l'origine de ce résultat décevant. Par ailleurs, nous avons montré que les copolymères alternés à faible bande interdite présentaient des propriétés d'électroluminescence dans le rouge, ce qui ouvre aussi des perspectives intéressantes.

PARTIE EXPERIMENTALE

5.1 Conditions générales

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

Les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS). Les constantes de couplages J sont exprimées en Hz.

Les multiplicités sont exprimées par les abréviations suivantes : s : singulet, d : doublet, dd : doublet dédoublé, t : triplet, td : triplet dédoublé, m : multiplet.

Les spectres ^1H sont décrits selon : δ (multiplicité, nombre de protons, constante de couplage).

Les spectres de masse (SM) de type DSQ ont été enregistrés sur un appareil ainsi que sur un appareil de type Biflex-IIITM, équipé d'un laser N_2 à 337 nm, à analyseur fonctionnant en mode linéaire ou réflectron. Les spectres MALDI-TOF ont été enregistrés en utilisant comme matrice du dithranol. Les spectres de masse haute résolution (SMHR) obtenus par FAB. Les principaux pics sont décrits selon : m/z ; le pic moléculaire est noté : $[\text{M}^{+\bullet}]$ (abondance relative exprimée en pourcentage).

Les spectres infrarouges (IR) ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin Elmer 841 ou FT/IR BIO-RAD FTS 155. Les produits solides sont dispersés dans KBr, les huiles sont sous la forme d'un film entre deux fenêtres de NaCl. Les positions des bandes d'absorption sont exprimées en cm^{-1} (attribution).

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

Les spectres d'émission UV-Visible ont été enregistrés sur un appareil PTI QuantaMaster QM-4/2003 en solution et sous forme de film. Les rendements quantiques (Φ) ont été obtenus suivant la procédure standard en utilisant la relation suivante :

$$\Phi_{ech} = \Phi_{ref} \times \frac{T_{ech}}{T_{ref}} \times \frac{A_{ref}}{A_{ech}} \times \left(\frac{n_{ech}}{n_{ref}} \right)^2$$

Avec T correspondant à l'aire sous la courbe d'émission résultant d'une excitation à une longueur d'onde λ , A l'absorbance à cette même longueur d'onde λ , n l'indice de réfraction du solvant utilisé.

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le Service d'Analyses du CNRS à Vernaison, les résultats sont exprimés en pourcentage.

Les points de fusion ont été pris sur un banc *Köfler* ou sur un microscope à platine chauffante Reichert-Thermovar. Certains points de fusion ont été déterminés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sur un appareil DSC 2010 CE et DSC Q 20 (TA instruments). Les températures sont données en degré Celsius ($^{\circ}\text{C}$).

Les analyses thermogravimétriques sont effectuées avec un appareil ATG 2050 CE et ATG Q 500 (TA instruments) sous N_2 avec chauffage de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Les études de voltampérométrie cyclique ont été réalisées avec un potentiostat-galvanostat EG&G PARC modèle 273 et Biologic SP-150. Le composé à analyser (de concentration de 10^{-3} à 10^{-4} mol.L $^{-1}$) est dissous dans un solvant contenant l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (TBAPF $_6$) comme électrolyte support. La cellule d'électrolyse utilisée comporte trois électrodes : une électrode de travail en platine (disque de platine de section connue $7.85 \cdot 10^{-3}$ cm 2), un fil de platine servant d'électrode auxiliaire et d'une électrode de référence (Ag/AgCl). La vitesse de balayage est de 100 mV.s $^{-1}$.

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

Les données pour les paramètres de maille et la détermination structurale ont été obtenues à température ambiante sur un diffractomètre KappaCCD BRUKER-NONIUS équipé d'un monochromateur graphite et utilisant la raie K alpha du molybdène (0.71073 Å).

Les films minces obtenus par sublimation ont été analysés par diffraction X avec un diffractomètre PW1050 (Philips) utilisant la méthode dites de "Bragg-Brentano" et une source au Cu ($\lambda = 1.5406$ Å).

Les études en AFM ont été réalisées au Service Commun d'Imageries et d'Analyses Microscopiques de l'Université d'Angers avec un appareil Thermomicroscope Autoprobe CP Research (Veeco Instruments) en mode contact. La taille des balayages est de 5000 nm sur 5000 nm en X-Y et de 2000 nm en Z au maximum.

Les analyses par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) ont été effectuées au laboratoire UCO2M à l'Université du Maine, sur un appareil Thermo Finningan équipé d'un injecteur automatique SpectraSystem AS1000, d'une précolonne (Polymer Laboratories, PL gel, 5 μ m Guard, 50x7,5mm) suivie de deux colonnes (Polymer Laboratories, PL gel, 5 μ m MIXED-D, 2X300x7,5mm) et d'un détecteur RI (SpectraSystem RI150). Le système de colonnes est thermostaté à 35°C. Le THF est utilisé comme éluant avec un débit de 1mL/min. L'étalonnage est assuré par des standards polystyrènes dont la gamme de masses molaires au pic s'étend de 580 g.mol $^{-1}$ à 483000 g.mol $^{-1}$.

Les résultats obtenus sont donnés suivant : M_n , la masse molaire moyenne en nombre, M_w , la masse molaire moyenne en poids, et I_p , l'indice de polymolécularité.

Les calculs de modélisation moléculaire de ce travail ont été réalisés avec le logiciel Gaussian 03. Les différents composés ont dans un premier temps été optimisés géométriquement en utilisant la méthode de la fonctionnelle de la densité (Becke3lyp) et les bases utilisées pour le calcul sont 6-31G* pour les atomes de carbone et soufre et 6-31G pour les atomes d'hydrogène. Les molécules de géométrie optimisées sont visualisées par Chem 3D ou Molekel 4.0 et les orbitales à l'aide de Molekel 4.0. Suite à cette optimisation, les niveaux HO et BV ont été déterminés.

5.2 Dispositifs Photovoltaïques et Transistors

5.2.1 Cellules photovoltaïques organiques à réseaux interpénétrés

Sur une plaque de verre recouverte d'ITO (oxyde d'indium et d'étain) préalablement gravée afin de créer une séparation entre anode et cathode, sont déposés successivement du PEDOT-PSS, une

couche donneur-accepteur, et finalement une couche d'aluminium. Cette dernière couche est déposée en utilisant un cache spécifique.

La préparation des composants commence par la gravure des plaques de verre recouvertes d'une pellicule d'ITO (2,5x2 cm). Pour cela chaque plaque est recouverte entièrement d'un morceau de scotch, puis une partie du scotch est retirée afin de former un « T ». Cette partie libre de scotch est nettoyée à l'acétone pour éliminer les traces de colle. Les plaques sont plongées dans l'acide chlorhydrique concentré pendant une demi-heure afin d'ôter l'ITO sur la partie non protégée. Après lavage abondant à l'eau et vérification de la gravure, la totalité du scotch est retirée. Ensuite les plaques gravées subissent un nettoyage aux ultrasons (cycles de 10 minutes dans l'eau distillée, puis l'acétone, et enfin l'éthanol).

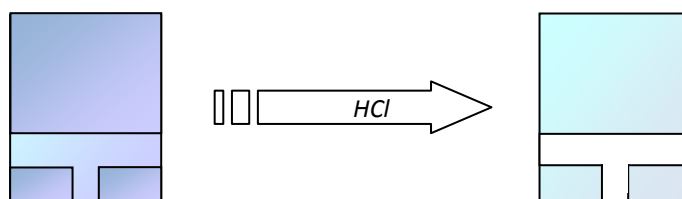


Schéma 5-1 : Schéma d'une plaque d'ITO avant (à gauche) et après (à droite) gravure

Après séchage par soufflage d'azote sous pression, l'ITO est recouvert d'un polymère, le PEDOT-PSS (poly(éthylènedioxythiophène):poly(styrènesulfonate), Baytron® P).

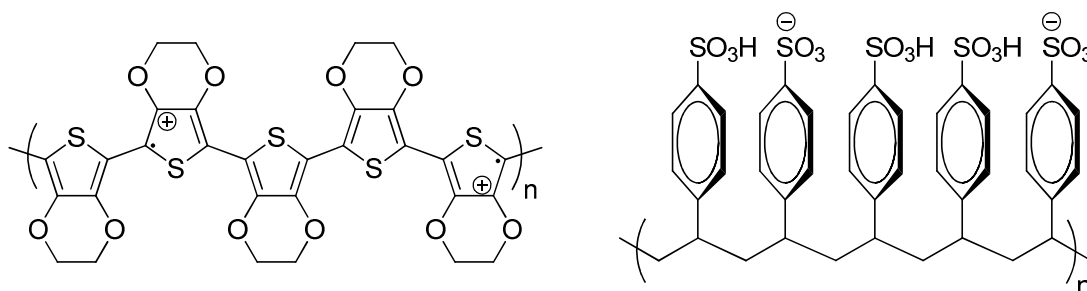


Schéma 5-2 : PEDOT-PSS (Baytron® P)

Le film de PEDOT-PSS est déposé par spin-coating (5000 tours/min). Avant le dépôt, le Baytron P en suspension, préalablement chauffé à 60°C, est filtré à l'aide d'une seringue sur laquelle est adapté un filtre (0.45 µm).

Après dépôt, l'excédent de polymère présent sur les parties inférieure et supérieure de la plaque est enlevé à l'aide d'un coton-tige imbibé d'eau distillée (2). Les plaques sont ensuite placées dans un dessiccateur à 130°C pendant 10 minutes.

On dépose par spin-coating une solution contenant le mélange du composé donneur d'électrons et du composé accepteur d'électrons, le PCBM (1-(3-méthoxycarbonyl)-propyl-1-1-phényl-(6,6)C₆₁, dérivé soluble du C₆₀), dans le chloroforme (3). Après les nettoyages au coton-tige, l'aluminium est déposé comme précédemment par évaporation (4). La surface active de la cellule est de 0,29 cm².

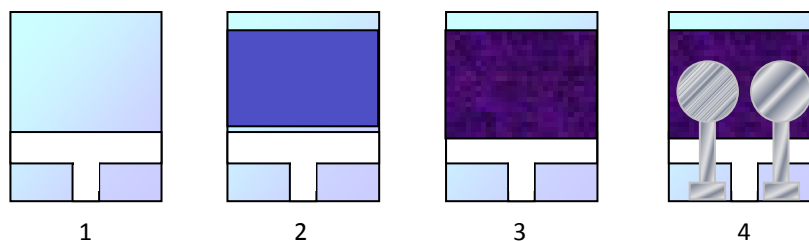


Schéma 5-3 : Etapes du procédé d'élaboration d'une cellule PV en réseaux interpénétrés

Les cellules sont ensuite conservées sous argon dans une boîte à gants (200B, MBraun) pour être testées. Les caractéristiques courant–tension $J = f(V)$ sont obtenues dans l'obscurité et sous éclairage grâce à une unité de source et mesure Keithley 236 et à un simulateur solaire (Solar Constant 575 PV, Steuernagel Lichttechnik GmbH) équipé d'une lampe aux halogénures métalliques, donnant accès à une source lumineuse dont la courbe de distribution spectrale est très proche du spectre solaire global (AM1.5). La puissance de l'éclairement incident, pouvant varier de 3 mW/cm² à 100 mW/cm², est mesurée grâce à un puissance-mètre (13PEM001, Melles Griot). L'échantillon connecté à chaque électrode est placé soit dans une boîte étanche à la lumière pour les mesures à l'obscurité, soit dans le champ du simulateur fixé sous la boîte à gants.

5.2.2 Transistors à effet de champ organique (OFET)

Avant toute utilisation, le « wafer » commercial constitué de silicium cristallin (dopé n⁺⁺) servant de grille et recouvert d'une fine couche (200 nm) d'isolant SiO₂, est nettoyé par soufflage d'azote sous pression afin d'ôter la poussière ou les impuretés résiduelles. A l'aide d'acide fluorhydrique, une partie de la silice est gravée afin de laisser apparaître le silicium cristallin. Cette étape sert à réaliser la grille du transistor et permet de venir positionner une des pointes du microcontacteur lors de la mesure du transistor. La couche de semi-conducteur organique est ensuite déposée par sublimation, l'épaisseur du dépôt étant contrôlée à l'aide d'une micro balance à quartz. Pour finir, un dépôt d'or réalisé par évaporation sous vide permet de former les électrodes de drain et de source grâce à l'utilisation d'un masque dont la géométrie conduit à l'élaboration de 10 transistors sur un même wafer. Chaque transistor a un canal d'une longueur de 5000 µm et d'une largeur de 60 µm. Ceux-ci sont ensuite testés en boîte à gants, à température ambiante à l'aide d'un appareil Agilent 4155C.

La série de mesures effectuées ainsi que les différents traitements mathématiques permettent d'évaluer la mobilité d'un transistor.

5.3 Les abréviations utilisées

AcOEt	Acétate d'éthyle
BHT	2,6-di- <i>tert</i> -butyl-4-méthylphénol ou Hydroxytoluène butylé
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -butyllithium
CCM	Chromatographie sur couche mince
DCM	Dichlorométhane
DMF	<i>N,N</i> -Diméthylformamide
EP	Ether de pétrole (Eb = 40-60°C)

Et ₂ O	Diéthyle éther
<i>i</i> -Pr ₂ O	Ether isopropylique
NBS	<i>N</i> -Bromosuccinimide
Ni(dppp)Cl ₂	Chlorure de 1,3-(diphénylphosphinopropane) nickel (II)
THF	Tétrahydrofurane

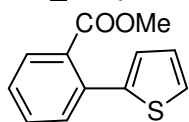
5.4 Purification et séchage des solvants

Le THF, l'Et₂O, le benzène et le toluène ont été obtenus de façon anhydre par distillation sous atmosphère de N₂ sur sodium et dans le cas des éthers, en présence de benzophénone afin de s'assurer de l'absence d'eau.

L'éthanol et le méthanol anhydre ont été obtenus par séchage sur hydrure de calcium et distillation. Le DCM et chloroforme ont été séchés sur oxyde orthophosphorique et distillés.

5.5 Synthèse

1 : 2-(Thién-2-yl)benzoate de méthyle.



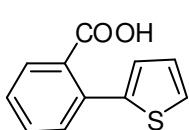
On ajoute du Pd(PPh₃)₄ (0.85 g, 0.74 mmol) dans un tricol de 250 mL, contenant un mélange de 2-bromobenzoate de méthyle (15.03 g, 69.91 mmol) et de 2-tributylstannylthiophène (29 g, 77.71 mmol) dans du toluène (150 mL) anhydre et dégazé à l'azote, le tout étant mis au reflux pendant 17h. Après concentration l'huile obtenue est directement purifiée par chromatographie sur gel de silice (EP/DCM 2:1) pour donner le composé attendu sous forme d'une huile légèrement jaune (14.99 g, 98 %).

RMN ¹H (CDCl₃) : δ 3.74 (s, 3H), 7.04 (dd, 1H, ³J = 3.5 Hz, ⁴J = 1.2 Hz), 7.07 (dd, 1H, ³J = 5.2 Hz, ³J = 3.5 Hz), 7.35 (dd, 1H, ³J = 5.2 Hz, ⁴J = 1.2 Hz), 7.38-7.42 (m, 1H), 7.48-7.51 (m, 2H), 7.73 (d, 1H, ³J = 8.7 Hz).

RMN ¹³C (CDCl₃) : δ 52.2, 125.9, 126.2, 127.2, 127.7, 129.4, 131.0, 131.1, 131.7, 134.1, 142.0, 169.1.

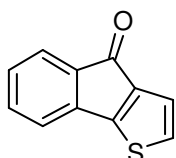
IR (NaCl) : ν = 1730 cm⁻¹ (C=O).

2 : Acide 2-(thién-2-yl)benzoïque.



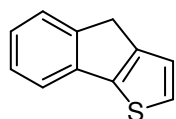
Une solution aqueuse de soude 4M (100 mL) est ajoutée à une solution éthanolique (125 mL) de **1** (11.75 g, 53.90 mmol) et le tout est mis à chauffer à 90 °C pendant 1h30. Après refroidissement à 0°C, une solution d'acide chlorhydrique concentré (50 mL) est ajoutée goutte à goutte sous agitation. Après addition d'eau (100 mL) et d'Et₂O (100 mL), la phase organique est séparée et la phase aqueuse extraite à l'Et₂O (2 × 100 mL). Les phases organiques sont réunies et agitées vigoureusement en présence d'une solution aqueuse de soude 1M (250 mL). La phase organique est séparée, et la phase aqueuse basique est acidifiée par l'ajout progressif d'une solution d'acide chlorhydrique concentrée afin de réobtenir un pH acide (pH < 1). Un précipité blanc apparaît qui est extrait de la phase aqueuse par ajout de DCM (2 × 100 mL). Les phases organiques sont réunies et séchées puis évaporées afin de donner le composé **2** sous la forme d'un solide blanc (10.9 g, 99 %).

Point de fusion :	92-94°C.
RMN ^1H (CDCl_3) :	δ 7.04-7.12 (m, 2H), 7.36 (dd, 1H, $^3J = 4.9$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz), 7.60-7.80 (m, 3H), 7.89 (d, 1H, $^3J = 7.6$ Hz).
RMN ^{13}C (CDCl_3) :	δ 126.1, 126.8, 127.3, 127.8, 130.4, 130.5, 131.8, 131.9, 135.1, 141.7, 173.9.
IR (NaCl) :	$\nu = 1689 \text{ cm}^{-1}$ (C=O).

3 : 4H-Indéno[1,2-b]thiophén-4-one.

Du chlorure de thionyle (5.5 mL) est ajouté à une solution de **2** (10.90 g, 53.43 mmol) dans du benzène anhydre (100 mL) en présence de DMF (2.75 mL). Le tout est mis au reflux pendant 2h. Après concentration sous vide, les dernières traces de chlorure de thionyle sont éliminées par ajout de benzène et évaporation successifs (4 × 10 mL). On obtient alors une huile brune (12.68 g) qui est diluée dans 75 mL de benzène. A cette solution refroidie à l'aide d'un bain de glace et placée sous atmosphère d'azote, on ajoute goutte à goutte une solution de chlorure d'étain(IV) (7.6 mL) dans 30 mL de benzène anhydre. Le bain de glace est alors retiré et le mélange est laissé remonter à 10°C. Il est ensuite versé dans un mélange de glace (150 mL) et d'acide chlorhydrique 2M (150 mL). Du toluène (300 mL) est utilisé pour rincer la verrerie recouverte d'un goudron noir et est ajouté au mélange glacé. La phase organique est séparée par décantation et la phase aqueuse est extraite au toluène (3 × 100 mL). Les phases organiques sont réunies, lavées successivement à l'eau (2 × 150 mL), une solution aqueuse de soude 1M (3 × 75 mL) et une solution aqueuse saturée de NaCl (150 mL), puis séchées sur MgSO_4 et évaporées à sec. Une filtration sur gel de silice (DCM) donne le composé **3** sous la forme d'un solide orangé (5.84 g, 59%).

Point de fusion :	104-106°C
RMN ^1H (CDCl_3) :	δ 7.13-7.19 (m, 4H), 7.31 (t, 1H, $^3J = 7.2$ Hz), 7.41 (d, 1H, $^3J = 7.1$ Hz).
RMN ^{13}C (CDCl_3) :	δ 119.3, 121.4, 123.6, 128.5, 129.1, 133.9, 136.4, 138.7, 142.0, 159.0, 187.2.
IR (KBr) :	$\nu = 1709 \text{ cm}^{-1}$ (C=O).

4 : 4H-Indéno[1,2-b]thiophène.

Un mélange de la cétone **3** (5 g, 26.85 mmol), de KOH (5 g) et d'hydrazine hydrate 80% dans l'eau (12 mL) dans le diéthylèneglycol (110 mL) est progressivement chauffé à 110°C sous vive agitation. Le mélange réactionnel est laissé à cette température pendant ½ h puis agité à 130°C pendant 1h et finalement à 160°C pendant 2h. Le montage est laissé redescendre à température ambiante et de l'eau est ajoutée. Après extraction au DCM (4 × 125 mL), les phases organiques réunies sont lavées à l'eau (2 × 150 mL), séchées sur MgSO_4 et évaporées à sec. Une chromatographie sur gel de silice (Cyclohexane/DCM 9:1) donne le composé **4** sous la forme d'un solide blanc (3.61 g, 78 %).

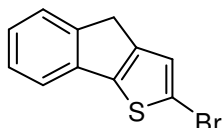
Point de fusion :	67-68°C
RMN ^1H (CDCl_3) :	δ 3.71 (s, 2H), 7.13 (d, 1H, $^3J = 4.8$ Hz), 7.20 (t, 1H, $^3J = 7.5$ Hz), 7.32 (d, 1H, $^3J = 4.8$ Hz), 7.33 (t, 1H, $^3J = 7.5$ Hz), 7.50 (d, 1H, $^3J = 7.5$ Hz), 7.51 (d, 1H, $^3J = 7.5$ Hz).

RMN ^{13}C (CDCl_3) : δ 34.0, 118.8, 122.7, 124.7, 125.1, 126.8, 127.1, 138.9, 143.2, 146.1, 147.2.

SM EI m/z (I %) : 172 (M^{+} , 100), 171 (56).

Analyse Élémentaire : Calculée : C, 76.70; H, 4.68; S, 18.62; trouvée : C, 77.03; H, 4.64.

5 : 2-Bromo-4H-indéno[1,2-b]thiophène.



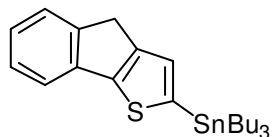
Une solution de NBS (1.08 g, 6.1 mmol) dans 30 mL de DMF est ajoutée goutte à goutte à l'abri de la lumière à une solution de **4** (1.00 g, 5.8 mmol) dans 30 mL de DMF refroidie dans un bain de glace. Le mélange est laissé remonter à température ambiante pendant 2h après la fin de l'ajout. Une fois concentrée, l'huile obtenue est reprise par de l' Et_2O (50 mL) et la solution est lavée à l'eau (3 $\times$ 50 mL), séchée sur MgSO_4 , filtrée, concentrée et purifiée sur gel de silice (Cyclohexane) pour donner le composé **5** sous la forme de cristaux blanc-jaune (1.41 g, 97 %).

Point de fusion : 58-59°C

RMN ^1H (CDCl_3) : δ 3.69 (s, 2H), 7.12 (s, 1H), 7.22 (t, 1H, $^3J = 7.4$ Hz), 7.32 (t, 1H, $^3J = 7.5$ Hz), 7.43 (d, 1H, $^3J = 7.4$ Hz), 7.48 (d, 1H, $^3J = 7.3$ Hz).

SM EI m/z (I %) : 252 ($[\text{M}+2]^+$, 90), 250 (M^{+} , 100), 171 (90).

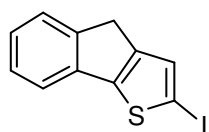
6 : 2-Tributylstannyl-4H-indéno[1,2-b]thiophène.



Sous atmosphère inerte (N_2) une solution de *n*-BuLi 1.6 M dans l'hexane (2.85 mL, 4.56 mmol) est ajoutée goutte à goutte à une solution de **5** (1.10 g, 4.38 mmol) dans l'éther anhydre (125 mL) refroidie à -78°C. Le mélange est agité à cette température pendant ½ h puis on ajoute goutte à goutte le chlorure de tributylétain (1.77 mL, 6.26 mmol) et le tout est laissé remonter à température ambiante. Après dilution à l'aide d' Et_2O (150 mL), le mélange est lavé successivement par une solution aqueuse saturée de NH_4Cl (40 mL) et une solution aqueuse saturée de NaCl (2 $\times$ 100 mL). La phase organique est ensuite concentrée sous pression réduite et l'huile résultante est reprise par de l'acétate d'éthyle (40 mL) afin d'être agitée vigoureusement en présence d'une solution aqueuse saturée de NaF (30 mL) pendant 20 min. Le précipité de fluorure de tributylétain est alors séparé par filtration. La phase organique est ensuite lavée par une solution aqueuse saturée de NaCl (50 mL), séchée sur MgSO_4 , et concentrée à sec. L'huile obtenue (2.03 g) est utilisée dans l'étape suivante sans plus de purification (pureté $\geq$ 90%).

RMN ^1H (CDCl_3) : δ 0.91 (t, 9H, $^3J = 7.2$ Hz), 1.08-1.25 (m, 6H), 1.34-1.39 (m, 6H), 1.56-1.65 (m, 6H), 3.68 (s, 2H), 7.15 (s, 1H), 7.16 (t, 1H, $^3J = 7.4$ Hz), 7.30 (t, 1H, $^3J = 7.4$ Hz), 7.46 (d, 1H, $^3J = 7.0$ Hz), 7.48 (d, 1H, $^3J = 7.4$ Hz).

7 : 2-Iodo-4H-indéno[1,2-b]thiophène.



Une solution de NIS (2.7 g, 12.7 mmol) dans 60 mL de DMF est ajoutée goutte à goutte à l'abri de la lumière à une solution de **4** (2.0 g, 11.6 mmol) dans 60 mL de DMF refroidie à l'aide d'un bain de glace. Le mélange est laissé à 0°C pendant 1h puis porté à température ambiante. On ajoute alors 450 mL d'eau et on filtre

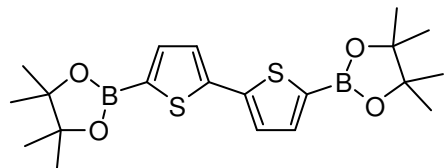
le précipité ainsi obtenu qui est lavé à l'eau (2 × 50 mL) pour donner après séchage une poudre blanche (3.06 g, 88 %).

Point de fusion : 91-92°C

RMN ^1H (CDCl_3) : δ 3.69 (s, 2H), 7.21 (t, 1H, $^3J = 7.5$ Hz), 7.29 (s, 1H), 7.32 (t, 1H, $^3J = 7.5$ Hz), 7.44 (d, 1H, $^3J = 7.5$ Hz), 7.48 (d, 1H, $^3J = 7.5$ Hz).

SM EI m/z (I %) : 298 ($\text{M}^{+\bullet}$, 100), 171 (55).

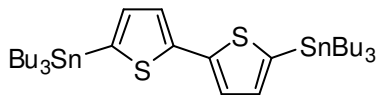
8 : 5,5-Bis(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2,2'-bithiophène.



Sous atmosphère inerte (N_2), une solution de 2,2'-bithiophène (1 g, 6.0 mmol) et TMEDA (2 mL, 13.8 mmol) dans le THF est refroidie à -80°C . On ajoute alors une solution de *n*-BuLi 2.5M dans l'hexane (5.2 mL, 12.9 mmol) et on observe un précipité blanc-jaune. Après avoir retiré le bain de refroidissement, le mélange est laissé sous agitation 15 min puis est porté au reflux pendant $\frac{1}{2}$ h. Après un retour lent à température ambiante, le mélange est refroidi à -80°C avant d'ajouter le 2-isopropoxy-4,4,5,5-tétraméthyl[1,3,2]dioxaborolane (2.8 g, 15 mmol). La température est maintenue aux environs de -50°C pendant $\frac{3}{4}$ h puis le mélange réactionnel est laissé remonter à température ambiante pendant la nuit. Après dilution dans le DCM (160 mL) et lavage par une solution aqueuse à 10% de NaHCO_3 (150 mL) puis une solution aqueuse saturée de NaCl (150 mL), la phase organique est séchée et concentrée à sec pour donner une poudre bleu-grise qui est recristallisée dans l'éther isopropylique pour donner des cristaux bleu clair (800 mg, 32 %).

RMN ^1H (CDCl_3) : δ 1.35 (s, 24H), 7.29 (d, 2H, $^3J = 3.5$ Hz), 7.52 (d, 2H, $^3J = 3.5$ Hz).

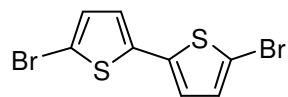
9 : 5,5'-Bis(tributylstannyl)-2,2'-bithiophène.



Une solution de *n*-BuLi (6.0 mL, 2.5M dans l'hexane, 2.5 éq.) est additionné sous atmosphère inerte (N_2) à une solution de 2,2'-bithiophène (1 g, 6 mmol) dans 40 mL de THF anhydre à -78°C . Après la formation d'un précipité, la solution est agitée une heure à température ambiante. Après l'addition du chlorure de tributylétain (3.6 mL, 2.2 éq.), le mélange est mis à reflux. Le milieu réactionnel est agité pendant 1 h à cette température avant de le laisser revenir à température ambiante. Après dilution avec 150 mL d'hexane, la phase organique est lavée par une solution aqueuse saturée de NH_4Cl , puis par H_2O , séchée par Na_2SO_4 et concentrée. Le produit pur est récupéré sous forme d'une huile légèrement bleutée, qui est directement engagée dans la réaction suivante.

RMN ^1H (CDCl_3) : δ 0.91 (t, 18H, $^3J = 7.1$ Hz, CH_3), 1.18 – 1.06 (m, 12H), 1.44 – 1.28 (m, 12H), 1.66 – 1.51 (m, 12H), 7.06 (d, 2H, $^3J = 3.4$ Hz, H_{thio}), 7.29 (d, 2H, $^3J = 3.4$ Hz, H_{thio}).

10 : 5,5'-Dibromo-2,2'-bithiophène.

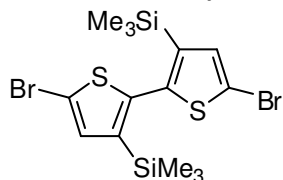


2.68 g de NBS (15.06 mmol) sont ajoutés par petites portions à une solution de 2,2'-bithiophène **1** (1.25 g, 7.53 mmol) dans 20 mL de CHCl_3 et 20 mL d'acide acétique. Après 30 min d'agitation, le précipité formé est essoré et lavé par de l'éther pour donner un solide blanc (1.80 g, Rdt 73%).

Point de fusion : 141-143°C

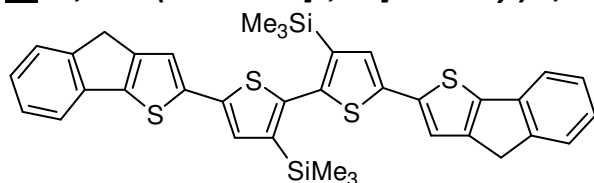
RMN ^1H (CDCl_3) : δ 6.96 (d, 2H, $^3J = 3.9\text{Hz}$), 6.85 (d, 2H, $^3J = 3.9\text{Hz}$)

11 : 3,3'-Bis(triméthylsilane)-5,5'-dibromo-2,2'-bithiophène.



Ce composé était disponible au laboratoire et a été synthétisé selon la procédure décrite dans la littérature.²²²

12 : 5,5'-Bis(4H-indéno[1,2-b]thién-2-yl)-3,3'-bis(triméthylsilyl)-2,2'-bithiophène.



Un mélange de 3,3'-bis(triméthylsilyl)-5,5'-dibromo-2,2'-bithiophène **11** (1 g, 2.14 mmol) et du dérivé stannique **6** (2.53 g, 5.41 mmol) en présence de AsPh_3 (0.35 g, 1.14 mmol) et de CuI (0.10 g, 0.53 mmol) dans du toluène anhydre

(60 mL) est dégazé par N_2 pendant 10 min avant l'addition de Pd_2dba_3 (0.15 g, 0.16 mmol). La réaction est laissée au reflux pendant 18 h sous flux de N_2 . Après concentration à pression réduite, le résidu est filtré sur gel de silice (éluant: DCM). Deux purifications supplémentaires par chromatographie sur gel de silice, la première avec un mélange cyclohexane/DCM 9:1 comme éluant et la deuxième avec du cyclohexane seul ($R_f = 0.37$) sont effectuées. Finalement une chromatographie préparatoire sur couche mince permet d'obtenir **12** (0.43 g, Rdt 31%) sous la forme d'un solide jaune.

Point de fusion: 193-194°C.

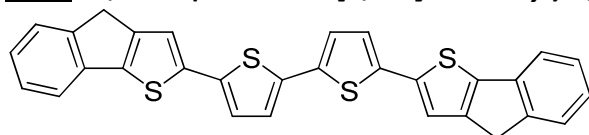
RMN ^1H (CDCl_3) : δ 0.19 (s, 18H), 3.71 (s, 4H), 7.18 (s, 2H), 7.21 (t, 2H, $^3J = 7.5\text{ Hz}$), 7.23 (s, 2H), 7.34 (t, 2H, $^3J = 7.3\text{ Hz}$), 7.47 (d, 2H, $^3J = 7.5\text{ Hz}$), 7.49 (d, 2H, $^3J = 7.5\text{ Hz}$).

RMN ^{13}C (CDCl_3) : δ 0.06, 34.3, 118.8, 119.8, 124.93, 124.99, 127.0, 128.7, 138.78, 138.81, 139.1, 140.3, 142.2, 143.5, 145.6, 147.7.

SM MALDI-Tof m/z : 650 (M^+).

UV-vis (CH_2Cl_2) : $\lambda_{\text{max}} = 379\text{ nm}$.

IT-4T : 5,5'-Bis(4H-indéno[1,2-b]thién-2-yl)-2,2'-bithiophène.



Couplage de Miyaura-Suzuki. (7 + 8)

Une solution de Na_2CO_3 (1.3 g, 12 mmol) et d'Aliquat 336 (480 mg, 1.2 mmol) dans l'eau (10 mL) est ajoutée à un mélange d'ester boronique **8** (500 mg, 1.2 mmol) et de dérivé iodé **7** (720 mg, 2.4 mmol) dans du toluène (15 mL). Le tout est dégazé par un courant de N_2 pendant ¼ h avant l'ajout

²²² Nicolas, Y.; Blanchard, P.; Roncali, J.; Allain, M.; Mercier, N.; Deman, A.; Tardy, J. *Org. Let.* **2005**, 7, 3513-3516.

du catalyseur $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (87 mg, 75 μmol) puis mis au reflux pendant 48h. Le mélange réactionnel est ramené à température ambiante et versé dans 100 mL de MeOH. Le précipité marron obtenu est filtré sur fritté, lavé par de l'eau (75 mL), par une solution aqueuse à 5% de HCl (75 mL) puis de nouveau par de l'eau (75 mL), par du MeOH chaud (4 $\times$ 75 mL) et enfin par de l'acétone à chaud (3 $\times$ 75 mL). Après séchage, le solide est purifié par extraction solide-liquide au soxhlet grâce à différents solvants : hexane (5h), acétone (15h), DCM (15h), toluène (24h) et finalement chlorobenzène (2 $\times$ 48h). Le précipité apparaissant dans la fraction toluénique est filtré pour donner 75 mg du composé **IT-4T** (analyse par MALDI et UV-Vis). La fraction chlorobenzène est évaporée et le résidu obtenu est trituré dans l'acétone et l'hexane, filtré et séché pour donner 120 mg du composé **IT-4T**, accompagné par des traces du composé **IT-6T** (rendement global en **IT-4T** 32 %). Le composé **IT-2T** peut aussi être isolé sous la forme d'une poudre jaune (65 mg) par évaporation de la fraction DCM et reprécipitation dans un mélange de CHCl_3 et EtOH.

Couplage de Stille. (5 + 9)

Un mélange de 5,5'-bis(tributylstannyl)-2,2'-bithiophène **9** (1 g, 1.34 mmol) et du dérivé bromé **5** (0.84 g, 3.35 mmol) dans du toluène anhydre (30 mL) est dégazé à l'aide de N_2 pendant 10 min avant l'addition de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (150 mg, 0.13 mmol). Le mélange réactionnel est laissé au reflux pendant 16 h sous atmosphère inerte. Une fois à température ambiante, le précipité orange obtenu est filtré, successivement lavé au toluène puis du pentane pour donner 0.53 g d'une poudre orange. La même séquence de Soxhlet utilisée précédemment a pu ainsi donner 80 mg de **IT-4T** obtenu par précipitation de la fraction toluène tandis que la fraction chlorobenzène donne 220 mg de **IT-4T**, accompagnées par des traces de **IT-6T** observées par MALDI (rendement global en **IT-4T** 44%).

Couplage de Stille. (6 + 10)

Un mélange de 5,5'-dibromo-2,2'-bithiophène **10** (0.27 g, 0.83 mmol) et du dérivé stannique **6** (1.02 g, 2.21 mmol) dans du toluène anhydre (30 mL) est dégazé au N_2 pendant 10 min avant l'addition de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (100 mg, 130 μmol). Le mélange réactionnel est mis au reflux pendant 21h sous atmosphère inerte. De retour à température ambiante, le précipité est filtré, lavé au toluène et au pentane pour donner 0.35 g de poudre orange. Celle-ci est purifiée par extraction solide-liquide au soxhlet de la même façon que précédemment. On a donc pu isoler 50 mg de **IT-4T** dans la fraction toluène, et 220 mg de **IT-4T** accompagné de traces de **IT-6T** dans le chlorobenzène (rendement global en **IT-4T** 48 %).

Déprotection de 12.

Une solution de *n*- Bu_4NF à 1 M dans le THF (1 mL) est ajoutée à une solution de **12** (100 mg, 0.15 mmol) dans la pyridine (10 mL) et le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 20h à température ambiante. Le précipité obtenu est alors filtré, lavé successivement par de l'eau (3 $\times$ 50 mL), de l'acétone (3 $\times$ 50 mL) et de l' Et_2O (2 $\times$ 50 mL) et enfin séché, donnant **IT-4T** (40 mg, 51%).

IT-4T

Point de fusion :	356°C.
RMN ^1H (CDCl_3) :	à 50°C on observe un singulet à δ 3.72 ppm correspondant aux deux ponts méthylène de IT-4T .
RMN ^1H ($\text{DMSO}-d_6$) :	à 90°C on observe un singulet à δ 3.80 ppm correspondant aux deux ponts méthylène de IT-4T .
SM MALDI-Tof m/z :	506 ($\text{M}^{+\bullet}$).

SMHR ESI⁺ m/z : Calculée pour C₃₀H₁₈S₄ : 506.02914, trouvée : 506.0293.

UV-vis (CH₂Cl₂) : $\lambda_{\max}$ = 442 nm.

IT-2T

Point de fusion : 124-125°C.

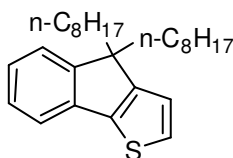
RMN ¹H (CDCl₃) : δ 3.72 (s, 4H), 7.21 (t, 2H, ³J = 7.5 Hz), 7.25 (s, 2H), 7.33 (t, 2H, ³J = 7.5 Hz), 7.47 (d, 2H, ³J = 7.5 Hz), 7.49 (d, 2H, ³J = 7.5 Hz).

SM MALDI-Tof m/z : 342 (M⁺).

SMHR ESI⁺ m/z : Calculée pour C₃₀H₁₈S₄ : 342.05369, trouvée : 342.0535

UV-vis (CH₂Cl₂) : $\lambda_{\max}$ = 380 nm (ép.), 397 nm, 417 (ép.)

13 : 4,4-Dioctyl-4H-indéno[1,2-b]thiophène.



2.5 g d'hydroxyde de potassium sont ajoutés par portions à un mélange de **4** (2.4 g, 13.9 mmol), de 1-bromooctane (5.97 g, 27.8 mmol) et d'iodure de potassium (70 mg, 0.4 mmol) dans le DMSO (60 mL) en maintenant la température inférieure à 20°C à l'aide d'un bain de glace. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante pendant la nuit. Le

mélange réactionnel est refroidi à l'aide d'un bain de glace avant d'ajouter lentement de l'eau (100 mL). La phase aqueuse est extraite par de l'Et₂O (2 × 80 mL), et les phases organiques réunies sont lavées par de l'eau, une solution aqueuse saturée de NaCl, puis une solution aqueuse saturée de NH₄Cl et finalement séchées sur MgSO₄ et concentrées sous pression réduite. L'excès de 1-bromooctane présent dans l'huile sombre obtenue est éliminé en grande partie par distillation à l'aide d'un Kugelrohr. Le résidu est ensuite purifié par chromatographie sur gel de silice (EP) pour donner le composé attendu sous la forme d'une huile incolore (3.4 g, 60%).

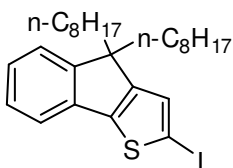
RMN ¹H (CDCl₃) : δ 0.72-0.85 (m, 4H), 0.84 (t, 6H, ³J = 7.3 Hz), 1.06-1.25 (m, 20H), 1.84 (m, 2H), 1.94 (m, 2H), 6.97 (d, 1H, ³J = 4.8 Hz), 7.18 (td, 1H, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1 Hz), 7.24-7.30 (m, 3H), 7.40 (d, 1H, ³J = 7.4 Hz).

RMN ¹³C (CDCl₃) : δ 14.1, 22.6, 24.1, 29.2, 29.3, 30.1, 31.8, 39.0, 53.8, 118.6, 121.5, 122.6, 124.9, 126.7, 127.1, 138.2, 141.1, 153.9, 155.4.

SM EI m/z (I %) : 396 (M⁺, 100).

Analyse Élémentaire : Calculée : C, 81.74; H, 10.16; S, 8.08 ; trouvée : C, 81.71; H, 10.42.

14 : 2-Iodo-4,4-dioctyl-4H-indéno[1,2-b]thiophène.

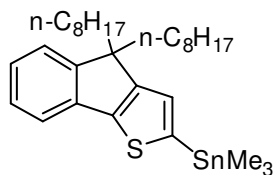


A l'abri de la lumière, une solution de N-iodosuccinimide (580 mg, 2.6 mmol) dans le DMF (30 mL) est ajoutée goutte à goutte à une solution de **13** (1 g, 2.5 mmol) dans le DMF (20 mL) refroidie à 0°C. Le mélange réactionnel est agité 1h à 0°C et laissé remonter à température ambiante. De l'eau (400 mL) est ajoutée et le mélange obtenu est extrait par du CH₂Cl₂ (4 × 100 mL). Les phases

organiques sont réunies, lavées avec de l'eau (4 × 60 mL), séchées sur MgSO₄ et concentrées. Une chromatographie sur gel de silice permet d'obtenir **14** (1.2 g, 92%) sous la forme d'une huile incolore.

RMN ^1H (CDCl_3) :	δ 0.66-0.77 (m, 4H), 0.84 (t, 6H, $^3J = 7.2$ Hz), 1.05-1.32 (m, 20H), 1.76-1.91 (m, 4H), 7.13 (s, 1H), 7.19 (t, 1H, $^3J = 7.5$ Hz), 7.25 (d+t, 2H, $^3J = 7.5$ Hz), 7.33 (d, 1H, $^3J = 7.5$ Hz).
RMN ^{13}C (CDCl_3) :	δ 14.3, 22.8, 24.2, 29.4, 29.4, 30.1, 31.9, 39.0, 54.5, 74.3, 118.9, 122.8, 125.5, 127.0, 131.2, 137.8, 146.4, 153.0, 156.0.
SM EI m/z (I %) :	522 ($\text{M}^{+\bullet}$, 100%).

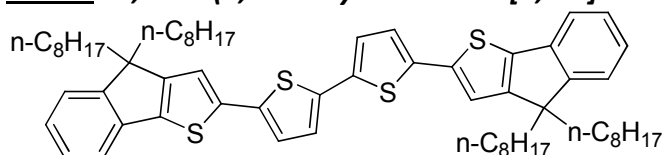
15 : 2-Triméthylstannyl-4,4-dioctyl-4H-indéno[1,2-b]thiophène.



Sous atmosphère inerte (N_2), une solution de *n*-BuLi 2.5 M dans l'hexane (1.75 mL, 4.38 mmol) est ajoutée goutte à goutte à une solution de **14** (2.1 g, 4.02 mmol) dans l'éther anhydre (50 mL) refroidie à -70°C . Le mélange réactionnel est agité à cette température pendant $\frac{1}{2}$ h, laissé remonter à 0°C puis refroidi à -70°C avant d'ajouter goutte à goutte une solution de chlorure de triméthylétain (920 mg, 4.62 mmol) dans de l'éther anhydre (10 mL). Le mélange réactionnel est lentement porté à température ambiante puis dilué avec de l'EP (100 mL). Après addition d'une solution aqueuse saturée de NH_4Cl (100 mL), le mélange est agité pendant $\frac{1}{2}$ h. La phase organique est ensuite séparée par décantation, concentrée sous pression réduite et diluée avec de l'acétate d'éthyle (50 mL). A cette solution sous agitation est ajoutée une solution aqueuse saturée de NaF (30 mL). Au bout de 20 min d'agitation, le fluorure de triméthylétain ayant précipité, est séparé par filtration. La solution organique est ensuite lavée par une solution aqueuse saturée de NaCl (50 mL), séchée sur MgSO_4 , et concentrée à sec. L'huile obtenue (1.80 g) est utilisée dans l'étape suivante sans plus de purification. L'analyse par RMN ^1H indique que l'huile correspond à un mélange de produit attendu (80%) et de composé **13** (20%).

RMN ^1H (CDCl_3) :	δ 0.95 (s, 9H), 0.66-0.77 (m, 4H), 0.83 (t, 6H, $^3J = 7.2$ Hz), 1.05-1.32 (m, 20H), 1.76-1.91 (m, 4H), 6.98 (s, 1H), 7.14 (t, 1H, $^3J = 7.5$ Hz), 7.23 (t, 1H, $^3J = 7.5$ Hz), 7.26 (d, 1H, $^3J = 7.5$ Hz), 7.37 (d, 1H, $^3J = 7.5$ Hz).
--	--

OIT-4T : 5,5'-Bis(4,4-dioctyl-4H-indéno[1,2-b]thiényl-2-yl)-2,2'-bithiophène.



Couplage de Miyaura-Suzuki. (8 + 14)

Une solution de Na_2CO_3 (0.65 g, 6 mmol) dans l'eau (5 mL) et d'aliquat 336 (240 mg, 0.6 mmol) est ajoutée à un mélange d'ester boronique **8** (250 mg, 0.6 mmol) et du dérivé iodé **14** (630 mg, 1.2 mmol) dans du toluène (10 mL). Le mélange réactionnel est dégazé par un courant de N_2 pendant $\frac{1}{2}$ h avant l'ajout du catalyseur $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (50 mg, 45 μmol) et porté à reflux pendant 65 h. Après addition d'eau (100 mL) et extraction par de l'EP (3×100 mL), les phases organiques sont réunies, lavées avec une solution aqueuse de HCl 1M (100 mL) puis une solution aqueuse saturée de NaCl (100 mL), séchées sur MgSO_4 et concentrées sous pression réduite. Une chromatographie sur gel de silice (EP) conduit à une fraction correspondant à **OIT-2T** sous la forme d'une huile jaune ($R_f = 0.62$, 80 mg, 27%) et une autre fraction correspondant à **OIT-4T** sous la forme d'une poudre rouge-orange ($R_f = 0.49$, 140 mg, 24%).

Couplage de Stille. (15 + 10)

Le catalyseur $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (120 mg, 0.11 mmol) est ajouté à une solution dégazée de **15** (1.80 g, 80% pur, 2.6 mmol) et de 5,5'-dibromo-2,2'-bithiophène **10** (0.36 g, 1.1 mmol) dans le toluène (50 mL). Le mélange est porté à reflux pendant 24 h. De retour à température ambiante, 60 mL d'eau et 50 mL d'EP sont rajoutés successivement. Après séparation de la phase aqueuse, la phase organique est lavée avec une solution aqueuse saturée de NaCl, séchée sur MgSO_4 et concentrée. L'huile rouge ainsi obtenue est purifiée comme précédemment pour donner **OIT-4T** (690 mg, 66%) et **OIT-6T** sous la forme d'une poudre rouge vif ($R_f = 0.27$, 120 mg, 16%).

OIT-2T

RMN ^1H (CDCl_3) : δ 0.71-0.98 (m, 8H), 0.82 (t, 12H, $^3J = 7.2$ Hz), 1.06-1.30 (m, 40H), 1.85 (m, 4H), 1.94 (m, 4H), 7.09 (s, 2H), 7.18 (t, 2H, $^3J = 7.5$ Hz), 7.26 (m, 4H), 7.36 (d, 2H, $^3J = 7.5$ Hz).

SM MALDI-Tof m/z : 790 (M^{+}).

UV-vis (CH_2Cl_2) : $\lambda_{\text{max}} = 391$ nm (ép.), 408 nm, 427 nm (ép.).

OIT-4T

Point de fusion : 101-102°C.

RMN ^1H (CDCl_3) : δ 0.75-0.92 (m, 8H), 0.83 (t, 12H, $^3J = 7.2$ Hz), 1.11-1.26 (m, 40H), 1.85 (m, 4H), 1.94 (m, 4H), 7.04-7.14 (m, 6H), 7.20 (t, 2H, $^3J = 7.5$ Hz), 7.25-7.30 (m, 4H), 7.39 (d, 2H, $^3J = 7.5$ Hz).

RMN ^{13}C (CDCl_3) : δ 14.1, 22.7, 24.2, 29.32, 29.35, 30.1, 31.8, 39.0, 54.4, 118.2, 118.7, 122.5, 123.7, 124.2, 125.3, 126.9, 135.5, 137.4, 138.0, 139.1, 140.4, 153.4, 156.1.

SM MALDI-Tof m/z : 954 (M^{+}).

Analyse Élémentaire : Calculée : C, 77.93; H, 8.65; S, 13.42 ; trouvée : C, 77.72; H, 8.72.

UV-vis (CH_2Cl_2) : $\lambda_{\text{max}} = 450$ nm.

OIT-6T

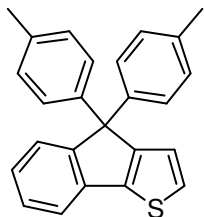
Point de fusion : 147-148°C.

RMN ^1H (CDCl_3) : δ 0.73-0.93 (m, 8H), 0.83 (t, 12H, $^3J = 7.2$ Hz), 1.08-1.26 (m, 40H), 1.86 (m, 4H), 1.94 (m, 4H), 7.04-7.15 (m, 10H), 7.20 (t, 2H, $^3J = 7.5$ Hz), 7.25-7.30 (m, 4H), 7.39 (d, 2H, $^3J = 7.5$ Hz).

RMN ^{13}C (CDCl_3) : δ 14.2, 22.7, 24.2, 29.3, 29.4, 30.1, 31.9, 39.0, 54.4, 118.2, 118.7, 122.6, 123.7, 124.3, 124.5, 124.5, 125.3, 127.0, 135.3, 135.9, 136.2, 137.6, 138.0, 139.1, 140.4, 153.5, 156.1.

SMHR ESI $^+$ m/z : Calculée pour $\text{C}_{62}\text{H}_{82}\text{S}_4$: 1118.50538, trouvée : 1118.5036.

UV-vis (CH_2Cl_2) : $\lambda_{\text{max}} = 470$ nm.

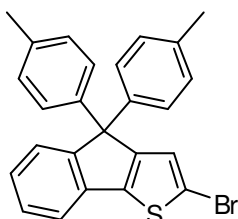
16 : 4,4-Di-*p*-tolyl-4H-indéno[1,2-*b*]thiophène.

Sous atmosphère inerte (N₂), une solution de *n*-BuLi 2.5 M dans l'hexane (5.4 mL, 13.5 mmol) est ajoutée goutte à goutte à une solution de 4-bromotoluène (1 g, 13.5 mmol) dans le THF anhydre (20 mL) refroidie à -78 °C. Le mélange réactionnel est lentement porté à -50°C puis refroidi à nouveau à -78°C avant d'ajouter goutte à goutte une solution de **1** (1 g, 4.5 mmol) dans du THF anhydre (20 mL). La solution est laissée remonter à température ambiante sous agitation. De l'eau (30 mL) et du DCM (50 mL) sont ajoutés. Les phases organiques sont séchées sur MgSO₄ et concentrées sous pression réduite pour donner l'alcool intermédiaire. Celui-ci est dissous dans l'acide acétique (15 mL) et une goutte d'acide sulfurique concentré est ajoutée. Le mélange est mis au reflux pendant 2 h. Après évaporation de l'acide acétique sous pression réduite, le résidu est purifié sur gel de silice (EP/ DCM 9:1) pour donner **16** sous la forme d'une poudre blanche (0.91 g, 57%).

Point de fusion : 157-158°C (lit.²²³ 160-161°C).

RMN ¹H (CDCl₃) : δ 2.28 (s, 6H), 7.00 (d, 1H, ³J = 4.9 Hz), 7.02 (d, 4H, ³J = 8.2 Hz), 7.09 (d, 4H, ³J = 8.2 Hz), 7.16 (dt, 1H, ⁴J = 1.1 Hz, ³J = 7.5 Hz), 7.28 (dt, 1H, ⁴J = 1.1 Hz, ³J = 7.5 Hz), 7.29 (d, 1H, ³J = 4.8 Hz), 7.35 (d, 1H, ³J = 7.5 Hz), 7.45 (d, 1H, ³J = 7.5 Hz).

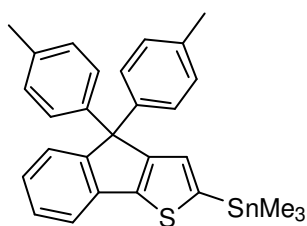
SM EI m/z (I %) : 352 (M+•, 100%).

17 : 2-Bromo-4,4-di-*p*-tolyl-4H-indéno[1,2-*b*]thiophène.

Sous atmosphère inerte, une solution de N-bromosuccinimide (0.57 g, 3.2 mmol) dans le DMF (15 mL) est ajoutée à une solution de **16** (1.02 g, 2.9 mmol) dans le DMF (30 mL) refroidie à 0°C et protégée de la lumière. Le mélange est laissé remonter à température ambiante et agité pendant 17 h. Après ajout d'une solution aqueuse de HCl 10% (30 mL), le mélange est extrait par du DCM (3 x 100 mL). Les phases organiques réunies sont ensuite lavées avec une solution aqueuse saturée de Na₂SO₃ (200 mL), une solution aqueuse de HCl 10% (150 mL), puis de l'eau (200 mL), séchées sur MgSO₄ et concentrées sous pression réduite. Le solide blanc obtenu est recristallisé dans un mélange CHCl₃/Hexane pour donner des cristaux blancs (0.85 g, 68%).

Point de fusion : 202-203°C (lit.²²³ 199-201°C).

RMN ¹H (CDCl₃) : δ 2.30 (s, 6H), 7.01 (s, 1H), 7.04 (d, 4H, ³J = 8.3 Hz), 7.07 (d, 4H, ³J = 8.4 Hz), 7.18 (dt, 1H, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.4 Hz), 7.28 (dt, 1H, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 0.8 Hz), 7.34 (d, 1H, ³J = 7.6 Hz), 7.38 (d, 1H, ³J = 7.5 Hz).

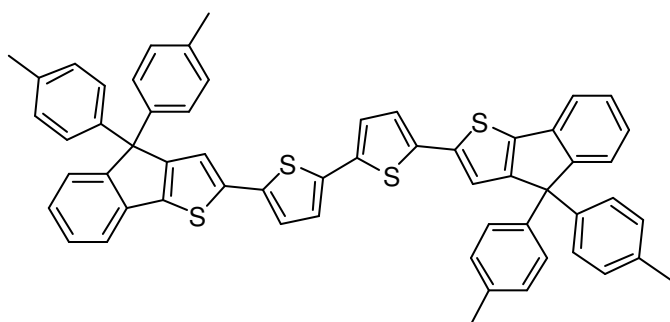
18 : 2-Triméthylstannyl-4,4-di-*p*-tolyl-4H-indéno[1,2-*b*]thiophène

Une solution de *n*-BuLi 1.6 M dans l'hexane (1.2 mL, 1.92 mmol) est ajoutée goutte à goutte à une solution de **17** (0.77 g, 1.78 mmol) dans du THF anhydre (35 mL) refroidie à -75°C sous atmosphère inerte. Après une ½ h d'agitation à cette température, une solution de chlorure de triméthylétain 1 M dans le THF (2.2 mL, 2.2 mmol) est ajoutée au mélange qui est laissé remonter à température ambiante et agiter pendant 12 h.

²²³ Wong, K.; Hwu, T.; Balaiah, A.; Chao, T.; Fang, F.; Lee, C.; Peng, Y. *Org. Let.* **2006**, 8, 1415-1418.

Après dilution avec de l'Et₂O (150 mL), le mélange réactionnel est lavé avec une solution aqueuse saturée de NH₄Cl (100 mL) puis concentrée sous pression réduite. L'huile obtenue est ensuite diluée avec de l'acétate d'éthyle (30 mL) et la solution est agitée vigoureusement en présence d'une solution aqueuse saturée de NaF (25 mL) pendant 20 min. Le précipité est filtré sur célite et la phase organique est lavée avec une solution aqueuse saturée de NaCl (15 mL), séchée sur MgSO₄ et concentrée sous pression réduite. D'après l'analyse RMN ¹H, l'huile obtenue (0.77 g) consiste en un mélange de **18** (70%) et de **16** (30%). L'huile est engagée sans purification supplémentaire dans la réaction suivante.

TIT-4T : 5,5'-Bis(4,4-di-*p*-tolyl-4*H*-indéno[1,2-*b*]thién-2-yl)-2,2'-bithiophène.



Un mélange de 5,5'-dibromo-2,2'-bithiophène **10** (0.19 g, 0.59 mmol) et de dérivé stannique **18** (0.77 g, 70% pur, 1.20 mmol) dans le toluène anhydre (30 mL) est dégazé pendant 15 min avant addition de Pd(PPh₃)₄ (0.17 g, 0.15 mmol). Le mélange réactionnel est mis au reflux pendant 21 h sous atmosphère inerte. Après concentration sous pression réduite, le résidu obtenu est

purifié par deux chromatographies successives sur gel de silice (Cyclohexane/DCM 9:1) pour donner un solide rouge-orange qui est recristallisé dans un mélange de DCM et d'EtOH pour fournir une poudre cristalline rouge-orange (0.27 g, 53%).

Point de fusion : 212-214°C.

RMN ¹H (CDCl₃) : δ 2.30 (s, 12H), 7.03 (d, 2H, ³J = 4.1 Hz), 7.05 (d, 8H, ³J = 8.2 Hz), 7.07 (d, 2H, ³J = 4.1 Hz), 7.08 (s, 2H), 7.13 (d, 8H, ³J = 8.3 Hz), 7.17 (dt, 2H, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.1 Hz), 7.28 (dt, 2H, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 0.8 Hz), 7.34 (d, 2H, ³J = 7.5 Hz), 7.42 (d, 2H, ³J = 7.4 Hz).

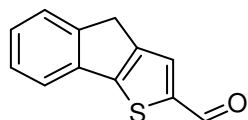
RMN ¹³C (CDCl₃) : δ 21.0, 63.2, 119.4, 119.5, 124.0, 124.2, 124.3, 124.5, 125.09, 126.14, 127.6, 127.8, 129.1, 135.7, 136.5, 136.96, 137.01, 140.0, 140.1, 141.6, 153.3, 156.4.

SM EI m/z (I %) : 866 (M+•, 100%), 433 (80 %).

SMHR ESI⁺ m/z : Calculée pour C₅₈H₄₂S₄ : 866.21694, trouvée : 866.2168.

UV-vis (CH₂Cl₂) : λ_{max} = 452 nm.

19 : 2-Formyl-4*H*-indéno[1,2-*b*]thiophène.



Dans une solution de **4** (500 mg, 2.9 mmol) dans le 1,2-dichloroéthane (8 mL) sont ajoutés successivement du DMF (0.45 mL, 5.8 mmol) et le trichlorure de phosphoryle (0.28 mL, 3 mmol) et le tout est mis au reflux pendant 2 h. Puis 30 mL d'une solution aqueuse d'acétate de sodium 1 M sont versés et le mélange réactionnel est laissé sous agitation 2 h de plus. La phase organique est séparée par décantation et la phase aqueuse est extraite par du DCM (2 × 20 mL). Les phases organiques sont réunies et lavées à l'eau (2 × 30 mL), puis séchées, filtrées et concentrées sous pression réduite.

L'huile ainsi obtenue est purifiée par chromatographie sur gel de silice (cyclohexane puis DCM) pour donner le composé **19** sous la forme d'un solide jaune pâle (390 mg, 67%).

Point de fusion : 97-98°C.

RMN ^1H (CDCl_3) : δ 3.78 (s, 2H), 7.34 (t, 1H, $^3J = 7.5$ Hz), 7.40 (t, 1H, $^3J = 7.5$ Hz), 7.55 (d, 1H, $^3J = 7.5$ Hz), 7.64 (d, 1H, $^3J = 7.5$ Hz), 7.77 (s, 1H), 9.91 (s, 1H).

RMN ^{13}C (CDCl_3) : δ 34.1, 120.8, 125.4, 127.4, 127.5, 131.9, 137.4, 145.4, 147.0, 147.2, 153.2, 183.1.

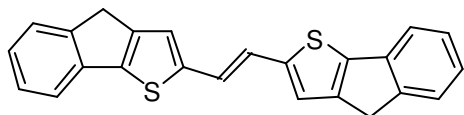
SM EI m/z (I %) : 200 ($\text{M}^{+\bullet}$, 100%).

Analyse Élémentaire : Calculée : C, 71.97; H, 4.03; O, 7.99; S, 16.01; trouvée : C, 71.91; H, 4.09; O, 7.82.

IR (KBr) : $\nu = 1657\text{ cm}^{-1}$ (C=O).

UV-vis (CH_2Cl_2) : $\lambda_{\text{max}} = 351\text{ nm}$ ($\epsilon = 2.8 \times 10^5\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

dITE : (E)-1,2-Di(4H-indéno[1,2-b]thiophén-2-yl)éthène.



Du chlorure de titane(IV) (0.39 mL, 3.5 mmol) est ajouté goutte à goutte à 15 mL de THF anhydre dans un tricol placé dans un bain de glace et sous atmosphère inerte (N_2). De la poudre de zinc (460 mg, 7.0 mmol) est ensuite ajoutée en une seule fois. Après 1 h de reflux, le mélange est de nouveau refroidi à 0°C et une solution de **19** (350 mg, 1.75 mmol) dans le THF (15 mL) est ajoutée goutte à goutte. Le mélange réactionnel est porté au reflux pendant 5 h. De retour à température ambiante, le mélange réactionnel est ensuite filtré sur célite. Le gâteau de célite est lavé au THF (50 mL) puis est mis en suspension dans le chloroforme. L'ensemble est filtré sur frité. Le filtrat obtenu est évaporé sous pression réduite pour donner un solide jaune-orange qui est recristallisé dans un mélange éthanol/chloroforme pour donner le composé **dITE** sous la forme d'une poudre jaune-orange (250 mg, 82%).

Point de fusion : 295°C.

RMN ^1H (CDCl_3) : δ 3.69 (s, 4H), 7.07 (s, 2H), 7.09 (s, 2H), 7.20 (t, 2H, $^3J = 8$ Hz), 7.32 (t, 2H, $^3J = 8$ Hz), 7.46 (d, 2H, $^3J = 7.5$ Hz), 7.48 (d, 2H, $^3J = 7.5$ Hz).

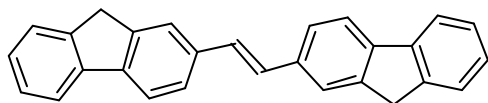
SM MALDI-Tof m/z : 369 ($\text{M}^{+\bullet}$, 100%).

SM EI m/z (I %) : 368.2 ($\text{M}^{+\bullet}$, 100%).

Analyse Élémentaire : Calculée : C, 78.22; H, 4.38; S, 17.40; trouvée : C, 78.08; H, 4.37.

UV-vis (CH_2Cl_2) : $\lambda_{\text{max}} = 421\text{ nm}$ ($\epsilon = 5.8 \times 10^5\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

dFE : (E)-1,2-Di(9H-fluorén-2-yl)éthène.



Du chlorure de titane(IV) (0.57 mL, 5.15 mmol) est ajouté goutte à goutte à 20 mL de THF anhydre dans un tricol placé dans un bain de glace et sous atmosphère inerte (N_2). De la poudre de zinc (670 mg, 10.3 mmol) est ensuite ajoutée en une seule portion. Après 1 h de reflux, le mélange est de nouveau refroidi à 0°C et une solution de 9H-fluorène-2-carbaldéhyde (500 mg, 2.6 mmol) dans le THF (20 mL) est ajoutée goutte à goutte. Le mélange réactionnel est

porté au reflux pendant 4 h et laissé à température ambiante pendant la nuit. Le précipité présent dans le mélange réactionnel est essoré par filtration, puis lavé au DCM, à l'acétone et à l'éther diéthylique pour donner le composé **dFE** sous la forme d'une poudre jaune claire (340 mg, 73%).

Point de fusion : 325 °C.

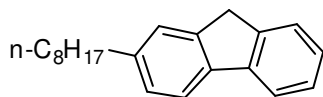
RMN ^1H (CDCl_3) : δ 3.95 (s, 4H), 7.31 (t, 2H, $^3J = 6.5$ Hz), 7.39 (t, 2H, $^3J = 7.7$ Hz), 7.41 (s, 2H), 7.59 (d, 2H, $^3J = 7.7$ Hz), 7.64 (d, 2H, $^3J = 7.7$ Hz), 7.87 (s, 2H), 7.89 (d, 2H, $^3J = 3$ Hz), 7.91 (d, 2H, $^3J = 3$ Hz).

SM EI m/z (I %) : 356 ($\text{M}^{+\bullet}$, 100%).

Analyse Élémentaire : Calculée : C, 94.34; H, 5.66; trouvée : C, 93.81; H, 5.83.

UV-vis (CH_2Cl_2) : $\lambda_{\text{max}} = 362$ nm ($\epsilon = 6.4 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

20 : 2-Octyl-9H-fluorène.

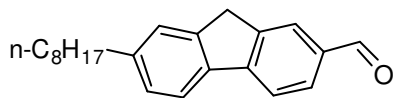


Une solution de bromure d'octylmagnésien est obtenue par addition lente d'une solution de 1-bromooctane (5.8 g, 30 mmol) dans l' Et_2O (30 mL) sur une suspension de magnésium (780 mg, 32 mmol) dans l' Et_2O (60 mL). Après la fin de l'addition, le mélange réactionnel est mis au reflux pendant 2 h ½. La solution est transférée dans une ampoule à addition isobar et ajoutée goutte à goutte à une solution de 2-bromofluorène (4.9 g, 19.9 mmol) et $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ (50 mg, 0.8 mmol) dans l'éther éthylique (50 mL). Le mélange réactionnel est mis au reflux pendant 18 h. De retour à température ambiante, une solution aqueuse de HCl 0.2 M (100 mL) est ajoutée au mélange réactionnel. La phase organique est séparée par décantation et la phase aqueuse est extraite par de l' Et_2O (50 mL). Les phases organiques réunies sont lavées à l'eau (2×50 mL), avec une solution aqueuse saturée de NaCl (50 mL) puis séchées sur MgSO_4 . Après évaporation du solvant sous pression réduite, le solide obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice (cyclohexane) pour donner le composé **20** (3.4 g, 61%) sous la forme d'une poudre blanche.

Point de fusion : 64-65 °C.

RMN ^1H (CDCl_3) : δ 0.89 (t, 3H, $^3J = 7$ Hz), 1.3 (m, 10H), 1.66 (quintuplet, 2H, $^3J = 7.5$ Hz), 2.68 (t, 2H, $^3J = 7.5$ Hz), 3.88 (s, 2H), 7.20 (d, 1H, $^3J = 7.5$ Hz), 7.27 (t, 1H, $^3J = 7.5$ Hz), 7.36 (t, 1H, $^3J = 7.5$ Hz), 7.37 (s, 1H), 7.52 (d, 1H, $^3J = 7.5$ Hz), 7.70 (d, 1H, $^3J = 7.5$ Hz), 7.75 (d, 1H, $^3J = 7.5$ Hz).

21 : 2-Formyl-7-octyl-9H-fluorène.



Sous atmosphère inerte (N_2), du chlorure de titane(IV) (0.8 mL, 7.2 mmol) et le méthyl dichlorométhyl éther (0.33 mL, 3.6 mmol) sont ajoutés successivement à une solution de **20** (1 g, 3.6 mmol) dans du DCM anhydre (30 mL) refroidie à 0°C. Le mélange est laissé remonter à température ambiante pendant la nuit et mis au reflux pendant 20 min. De retour à température ambiante, le mélange réactionnel est versé sur un mélange d'acide chlorhydrique concentré (20 mL) et de glace (50 mL). Après décantation, la phase organique séparée et la phase aqueuse est extraite par du DCM (20 mL). Les phases organiques sont réunies et lavées à l'eau (50 mL), avec une solution aqueuse saturée de NaHCO_3 (50 mL) puis de nouveau à l'eau (50 mL). Après concentration, le résidu obtenu est dissous dans l' Et_2O (10 mL) et agité pendant la nuit en présence d'une solution aqueuse saturée de NaHSO_3 (20 mL). L'émulsion ainsi obtenue est diluée dans l'eau (150 mL) et agité

vigoureusement. Le précipité en suspension est essoré par filtration, lavé à l'eau, à l'éthanol puis solubilisé dans l'Et₂O (50 mL). Cette solution est agitée 10 min à 35°C en présence d'une solution aqueuse saturée de NaHCO₃ (50 mL). La phase organique est séparée par décantation, puis lavée à l'eau (20 mL), séchée sur MgSO₄, concentrée et purifiée par chromatographie sur gel de silice (EP/DCM 1:1) pour donner le composé **21** sous la forme de cristaux jaune clair (350 mg, 32%).

Point de fusion : 54-56 °C.

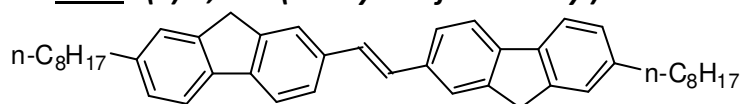
RMN ¹H (CDCl₃) : δ 0.88 (t, 3H, ³J = 7Hz), 1.3 (m, 10H), 1.66 (quintuplet, 2H, ³J = 7.5Hz), 2.70 (t, 2H, ³J = 7.5Hz), 3.94 (s, 2H), 7.25 (d, 1H, ³J = 7.5 Hz), 7.42 (s, 1H), 7.77 (d, 1H, ³J = 7.5 Hz), 7.86 (d, 1H, ³J = 7.5 Hz), 7.89 (d, 1H, ³J = 7.5 Hz), 8.03 (s, 1H), 10.04 (s, 1H).

RMN ¹³C (CDCl₃) : δ 14.1, 22.7, 29.2, 29.3, 29.4, 31.7, 31.9, 36.2, 36.6, 119.7, 120.9, 125.3, 125.6, 127.6, 129.9, 134.7, 137.9, 143.6, 143.9, 145.0, 148.1, 192.1.

SM EI m/z (I %) : 306 (M⁺, 100%).

UV-vis (CH₂Cl₂) : λ_{max} = 327 nm.

dOFE : (E)-1,2-Bis(7-octyl-9H-fluorén-2-yl)éthène.



Du chlorure de titane(IV) (0.22 mL, 1.96 mmol) est ajouté goutte à goutte à 10 mL de THF anhydre dans un tricol

placé dans un bain de glace et sous atmosphère inerte (N₂). De la poudre de zinc (260 mg, 3.9 mmol) est ajoutée en une seule fois et le mélange est porté à reflux pendant 1 h. Après refroidissement à 0°C, une solution de **21** (300 mg, 1.0 mmol) dans du THF anhydre (15 mL) est ajoutée goutte à goutte et le mélange réactionnel est mis au reflux pendant 3 h puis laissé à température ambiante pendant la nuit. Le précipité observé dans le mélange réactionnel est essoré puis lavé au DCM, à l'acétone, à l'Et₂O et enfin recristallisé dans le benzène pour donner le composé **dOFE** sous la forme d'une poudre jaune clair (100 mg, 35%).

Point de fusion : 282-284°C.

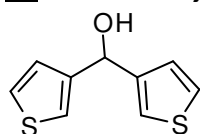
RMN ¹H (CDCl₃) : δ 0.88 (t, 6H, ³J = 7 Hz), 1.3 (m, 20H), 1.66 (quintuplet, 4H, ³J = 7.5 Hz), 2.68 (t, 4H, ³J = 7.5 Hz), 3.90 (s, 4H), 7.19 (d, 2H, ³J = 7.5 Hz), 7.23 (s, 2H), 7.37 (s, 2H), 7.52 (d, 2H, ³J = 7.5 Hz), 7.68 (d, 2H, ³J = 7.5 Hz), 7.72 (s, 2H), 7.73 (d, 2H, ³J = 7.5 Hz).

SM MALDI-Tof m/z : 580 (M⁺).

Analyse Élémentaire : Calculée : C, 90.98; H, 9.02; trouvée : C, 91.01; H, 8.91.

UV-vis (CH₂Cl₂) : λ_{max} = 368 nm (ε = 8.5 x 10⁴ L.mol⁻¹.cm⁻¹).

22 : Dithièn-3-ylméthanol

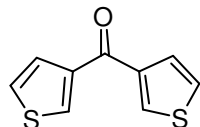


Sous atmosphère inerte (N₂), 28.5 mL de *n*-BuLi dans l'hexane (2.5 M) sont ajoutés à 100 mL d'une solution de 3-bromothiophène (11 g, 67.5 mmol) à -78°C. Le mélange est laissé sous agitation pendant 1/2h. On ajoute ensuite 50 mL d'une solution de thiophène-3-carbaldéhyde dans l'éther (8 g, 71 mmol). Le mélange réactionnel est laissé remonter doucement à température ambiante pendant 1h. Après

traitement par une solution aqueuse saturée de NH_4Cl , les phases sont séparées, et la phase organique est alors lavée à l'eau. Une fois évaporée, cette dernière donne une huile qui est purifiée par chromatographie pour donner le composé **22** sous forme d'une huile visqueuse (10.6 g, 80 %)

RMN ^1H (CDCl_3) : δ 2.27 (s, 1H), 5.97 (s, 1H), 7.04 (dd, 2H, $^3J = 5$ Hz, $^5J = 1$ Hz), 7.22 (dd, 2H, $^4J = 3$ Hz, $^5J = 1$ Hz), 7.30 (dd, 2H, $^3J = 5$ Hz, $^4J = 3$ Hz).

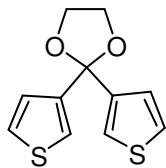
23 : Dithiën-3-ylméthanone



A 10.45 g (53.24 mmol) de composé **22** dans 80 mL d'acide acétique glacial, on ajoute une solution d'eau (25 mL) et d'acide acétique (50 mL) contenant 3.7 g (37 mmol) de CrO_3 . La solution devient alors marron-rouge et après une heure d'agitation, on extrait le mélange à l'aide de Et_2O (3 x 100 mL). Les phases organiques une fois réunies sont lavées à l'aide d'une solution aqueuse saturée de Na_2CO_3 (10 x 100 mL). Après évaporation, on obtient un solide marron. Ce dernier est dissous dans du MeOH à chaud et laissé recristalliser puis filtré. La procédure est répétée trois fois pour mener à 4.75 g (45 %) de **23** sous la forme de cristaux bruns et l'huile brune visqueuse obtenue par évaporation du filtrat est purifiée par chromatographie pour donner 4.3 g (41 %) de **23**.

RMN ^1H (CDCl_3) : 7.39 (dd, 2H, $^4J = 3$ Hz, $^5J = 1$ Hz), 7.61 (dd, 2H, $^3J = 5$ Hz, $^5J = 1$ Hz), 8.02 (dd, 2H, $^3J = 5$ Hz, $^4J = 3$ Hz).

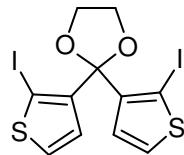
24 : 2,2-Dithiën-3-yl-1,3-dioxolane



4.3 g (22.13 mmol) de **23** sont placés dans 50 mL de DCM à 0 °C tandis qu'est ajouté 9.4 g (45.75 mmol) de 2,2,7,7-tétraméthyl-3,6-dioxa-2,7-disilaocane en présence de 0.4 mL (2.21 mmol) de triméthylsilyl trifluorométhanesulfonate. Le mélange réactionnel est laissé remonter à température ambiante, évaporé et purifié sur colonne de gel de silice (éluant : Cyclohexane) pour donner 3.6 g (68 %) de **24** sous la forme d'un solide blanc.

Point de fusion : 110-112°C (lit.²²⁴ 113-114°C).

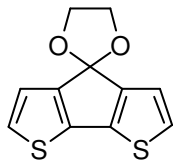
25 : 2,2-Bis(2-iodothiophén-3-yl)-1,3-dioxolane



A une solution de **24** (5.9 g, 24.8 mmol) dans l' Et_2O anhydre (50 mL) est ajouté à -50°C une solution de *n*-BuLi (32.5 mL, 1.6 M). Le mélange est laissé remonter à température ambiante et une solution d'iode (12.6 g, 49.6 mmol) dissous dans Et_2O est ajoutée. Le milieu réactionnel est agité pendant 1h à température ambiante, puis 200 mL d'eau sont ajoutés au mélange réactionnel. Les phases sont séparées et la phase organique est lavée par une solution aqueuse saturée de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (100 mL) puis de l'eau (100 mL). Après séchage à l'aide de MgSO_4 , la phase étherée est concentrée puis purifiée sur colonne chromatographique sur gel de silice (éluant : Cyclohexane) pour donner **25** sous la forme de cristaux beiges (7.8 g, 64 %).

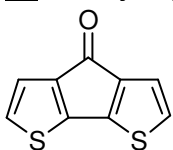
Point de fusion : 122°C (lit.²²⁴ 123-124°C).

²²⁴ Jordens, P.; Rawson, G.; Wynberg, H. *J. Chem. Soc., C* **1970**, 273-277.

26 : Spiro[cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophène-4,2'-[1,3]dioxolane]

Le composé **25** (7.7 g, 15.7 mmol) et du cuivre en poudre (3g, 47.1 mmol) sont placés en solution dans 70 mL de DMF qui est ensuite mis au reflux pendant 18h. Une fois revenu à l'ambiante le mélange est filtré sur papier filtre pour éliminer le cuivre en excès et le filtrat est lavé par 400 mL d'eau et 200 mL d'Et₂O. Après extraction la phase organique est lavée par une solution aqueuse saturée de Na₂CO₃ (100 mL) puis de nouveau par de l'eau (100 mL). Après séchage sur MgSO₄, filtration et concentration de la phase organique, le solide obtenu est recristallisé dans un minimum d'Et₂O pour donner **26** sous la forme des cristaux violets (2.04 g, 56 %). Le filtrat est utilisé directement pour obtenir le composé **27** (voir ci-dessous).

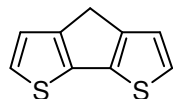
RMN ¹H (CDCl₃) : δ 4.31 (s, 4H), 6.96 (d, 2H, ³J = 5 Hz), 7.11 (d, 2H, ³J = 5 Hz).

27 : 4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophén-4-one

Le filtrat obtenu précédemment est agité en présence de HCl concentré (30 mL), lavé par de l'eau (60 mL), une solution aqueuse saturée de Na₂CO₃ (60 mL) et enfin de l'eau (60 mL). Séchée sur MgSO₄, filtrée et évaporée, la phase organique laisse place à un solide violet foncé qui est trituré dans l'EP. Après essorage, on obtient le composé **27** (1.06 g, 35% calculé à partir de **25**).

Point de fusion : 134-135°C (lit.²²⁴ 135-136°C).

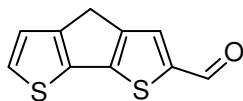
RMN ¹H (CDCl₃) : δ 7.00 (d, 2H, ³J = 5 Hz), 7.04 (d, 2H, ³J = 5 Hz).

28 : 4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophène.

Le composé **27** (1.6 g, 8.3 mmol) est mis en suspension dans 100 mL d'éthylène glycol contenant 1.36 g (24.9 mmol) d'hydroxyde de potassium. Le mélange est porté à 180 °C et de l'hydrazine hydrate (3.3 mL) est ajouté goutte à goutte à l'aide d'une seringue. Le tout est laissé à 180 °C sous agitation pendant 8 h. La solution brune est laissée redescendre à température ambiante et de l'eau est ajoutée (100 mL). Après extraction à l'aide de diéthyléther (2 x 100 mL), les phases organiques sont réunies et lavées trois fois à l'eau (100 mL), à l'aide de saumure (100 mL), et une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium avant d'être séchée sur sulfate de magnésium. Après évaporation du solvant sous pression réduite, on obtient une huile brune qui est purifiée par chromatographie sur gel de silice à l'aide de cyclohexane pour donner un solide blanc (1 g, 67 %).

Point de fusion : 74-75 °C (lit.²²⁵ 73.5-74.5 °C).

RMN ¹H (CDCl₃) : δ 3.55 (s, 2H), 7.09 (d, 2H, ³J = 5Hz), 7.19 (d, 2H, ³J = 5Hz).

29 : 4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophène-2-carbaldehyde

Le composé **28** (600 mg, 3.4 mmol) est dissous dans 10 mL de 1,2-dichloroéthane avant d'ajouter du POCl₃ (0.34 mL, 3.5 mmol) et le DMF (0.30 mL, 3.7 mmol). Le tout est mis au reflux pendant 2 h. Après retour à température ambiante, on ajoute 10 mL d'une solution aqueuse d'acétate de sodium 1M

²²⁵ Jeffries, A. T.; Moore, K. C.; Ondeyka, D. M.; Springsteen, A. W.; MacDowell, D. W. H. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2885-2889.

et le tout est laissé à température ambiante pendant 3 h. La phase organique est séparée et la phase aqueuse est extraite au DCM (3 x 20 mL). Une fois réunies, les phases organiques sont rassemblées, lavées à l'eau (2 x 50 mL) puis séchées sur MgSO₄. Après une première chromatographie sur gel de silice à l'aide de DCM, une seconde chromatographie avec comme éluant un mélange Et₂O/EP (2:1) permet d'obtenir le composé **29** (440 mg, 63 %) sous la forme d'un solide orange-foncé.

Point de fusion: 118-119 °C.

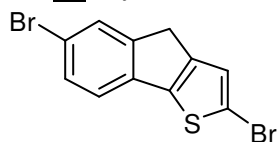
RMN ¹H (CDCl₃) : δ 3.64 (s, 2H), 7.15 (d, ³J = 5 Hz, 1H), 7.42 (d, ³J = 5 Hz, 1H), 7.72 (s, 1H), 9.85 (s, 1H).

SM EI m/z (I %) : 205.8 (M⁺, 100 %)

UV-vis (CH₂Cl₂) : λ_{max} = 371 nm, 470 nm

IR (KBr) : ν = 1647 cm⁻¹ (C=O).

30 : 2,6-Dibromo-4H-indéno[1,2-b]thiophène.



Sous atmosphère inerte (N₂), du FeCl₃ (20 mg) puis du dibrome (0.24 mL, 4.64 mmol) sont successivement ajoutés à une solution de **4** (0.4 g, 2.32 mmol) en présence de 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol (7 mg) dans du chloroforme fraîchement distillé sur P₂O₅ (20 mL) refroidie à -40°C. Le mélange réactionnel est laissé remonter à température ambiante pendant la nuit. Une solution aqueuse saturée de Na₂S₂O₃ est ajoutée (50 mL) et le mélange est agité pendant 20 min. La phase aqueuse est séparée par décantation et la phase aqueuse est extraite par du DCM (2 x 30 mL). Les phases organiques sont réunies, séchées et évaporées pour donner une huile noire qui est filtrée une première fois sur gel de silice (cyclohexane). Le solide blanc obtenu correspondant à un mélange de produits mono, di et tribromé, est ensuite purifié par chromatographie sur gel de silice (cyclohexane) pour conduire au composé dibromé **30** sous la forme d'une poudre cristalline blanche (250 mg, 30%).

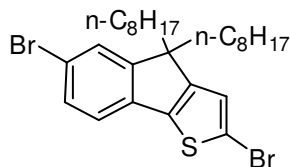
Point de fusion : 172-174 °C.

RMN ¹H (CDCl₃) : δ 3.67 (s, 2H), 7.11 (s, 1H), 7.27 (d, 1H, ³J = 7.5 Hz), 7.44 (dd, 1H, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.8 Hz), 7.61 (d, 1H, ⁴J = 1.8 Hz).

RMN ¹³C (CDCl₃) : δ 34.6, 113.9, 118.8, 119.8, 125.8, 128.4, 130.2, 137.5, 142.7, 146.2, 146.7.

SM EI m/z (I %) : 332 (M⁺, 50 %), 330 (M⁺, 100 %), 328 (M⁺, 54 %).

31 : 2,6-Dibromo-4,4-dioctyl-4H-indéno[1,2-b]thiophène.



650 mg d'hydroxyde de potassium sont ajoutés à un mélange de **30** (650 mg, 1.96 mmol), de 1-bromooctane (870 mg, 4.5 mmol) et d'iodure de potassium (20 mg, 0.12 mmol) dans du DMSO (20 mL) en maintenant la température inférieure à 20°C à l'aide d'un bain de glace. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante pendant la nuit. Après refroidissement du mélange réactionnel à l'aide d'un bain de glace, de l'eau (50 mL) est additionnée lentement. Après extraction par de l'Et₂O (2 x 50 mL), les phases organiques réunies sont lavées par de l'eau, une solution aqueuse saturée de NaCl, puis une solution aqueuse saturée

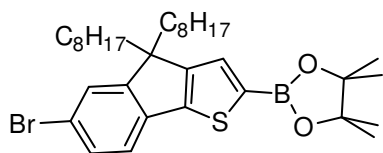
de NH_4Cl , séchées sur MgSO_4 et concentrées sous pression réduite pour conduire à une huile sombre. L'excès de 1-bromooctane est éliminé en grande partie par distillation sous vide à l'aide d'un Kugelrohr, puis le résidu est ensuite purifié par chromatographie sur gel de silice (cyclohexane) afin de donner le composé attendu sous la forme d'une huile incolore (400 mg, 62%).

RMN ^1H (CDCl_3) : δ 0.65 – 0.90 (m, 4H), 0.84 (t, 6H, $^3J = 7.1$ Hz), 1.05-1.30 (m, 20H), 1.77 (m, 2H), 1.87 (m, 2H), 6.95 (s, 1H), 7.18 (d, 1H, $^3J = 7.0$ Hz), 7.37 (s, 1H), 7.38 (d, 1H, $^3J = 7.0$ Hz).

RMN ^{13}C (CDCl_3) : δ 14.1, 22.6, 24.0, 29.2, 29.2, 29.9, 31.8, 38.7, 55.3, 114.0, 119.2, 119.8, 124.6, 125.9, 130.0, 136.8, 140.4, 154.4, 154.7.

SM EI m/z (I %) : 556 (M^+ , 47 %), 554 (M^+ , 100 %), 552 (M^+ , 50 %).

32 : 2-(6-Bromo-4,4-dioctyl-4H-indéno[1,2-b]thiophén-2-yl)-4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolane

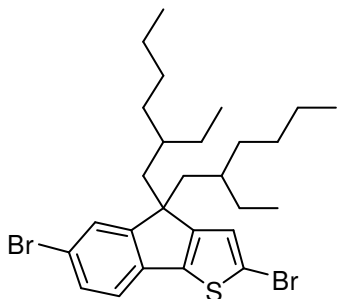


Une solution de 1 g (1.8 mmol) de **31** dans le THF dégazé à l'aide d'argon et maintenu sous atmosphère inerte est refroidie à -78°C . 1.2 mL d'une solution de *n*-BuLi est alors ajoutée goutte à goutte et le mélange est laissé remonter à -50°C puis est de nouveau refroidi à -78°C afin d'ajouter 0.55 mL de 2-isopropoxy-4,4,5,5-tétraméthyl[1,3,2]dioxaborolane (2.2 mmol). La température est maintenue aux environs de -50°C pendant 1 h puis le mélange réactionnel est laissé remonter à température ambiante pendant la nuit. Après dilution dans le DCM (160 mL) et lavage par une solution aqueuse à 10% de NaHCO_3 (150 mL) puis une solution aqueuse saturée de NaCl (150 mL), la phase organique est séchée et concentrée à sec pour donner une huile légèrement jaune. Après deux purifications successives par chromatographie sur gel de silice (éluant : cyclohexane) on obtient une huile légèrement bleutée (400 mg, 37 %).

RMN ^1H (CDCl_3) : δ 0.70 – 0.90 (m, 4H), 0.83 (t, 6H, $^3J = 7.2$ Hz), 1.05-1.29 (m, 20H), 1.37 (s, 12H), 1.77 (m, 2H), 1.90 (m, 2H), 7.30 (d, 1H, $^3J = 7.5$ Hz), 7.38 (d, 1H, $^3J = 7.5$ Hz), 7.39 (s, 1H), 7.44 (s, 1H).

RMN ^{13}C (CDCl_3) : δ 14.2, 22.7, 24.1, 24.9, 29.3, 30.0, 31.8, 39.0, 54.0, 84.2, 119.8, 120.7, 126.2, 129.9, 131.1, 136.8, 147.8, 157.0.

33 : 2,6-Dibromo-4,4-bis(2-éthylhexyl)-4H-indéno[1,2-b]thiophène.



1 g d'hydroxyde de potassium est ajouté à un mélange de **30** (1 g, 3.0 mmol), de 1-bromo-2-éthylhexane (1.35 g, 7 mmol) et d'iodure de potassium (20 mg, 0.12 mmol) dans du DMSO (40 mL) refroidi à l'aide d'un bain de glace. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante pendant la nuit. Après refroidissement du mélange réactionnel à l'aide d'un bain de glace, de l'eau (60 mL) est additionnée lentement. Après extraction par Et_2O (2×50 mL), les phases organiques réunies sont lavées par de l'eau, une solution aqueuse saturée de NaCl, puis une solution aqueuse saturée de NH_4Cl , séchées sur MgSO_4 et concentrées sous pression réduite pour donner une huile sombre. L'excès de 1-bromo-2-éthylhexane est éliminé en grande partie par distillation sous vide à l'aide d'un Kugelrohr, puis le

résidu est ensuite purifié par chromatographie sur gel de silice (cyclohexane) afin de donner le composé attendu sous la forme d'une huile incolore (1.2 g, 72%).

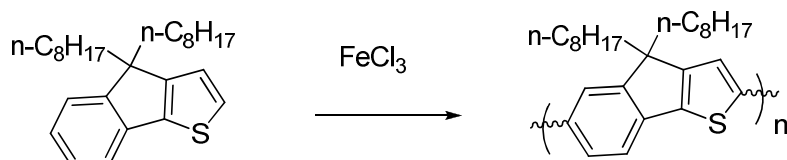
RMN ^1H (CDCl_3) : δ 0.49-0.60 (m, 2H), 0.56 et 0.57 (2t, 3H, $^3J = 7.5$ Hz), 0.61 et 0.62 (2t, 3H, $^3J = 7.5$ Hz), 0.74 (2t, 3H, $^3J = 7.5$ Hz), 0.78 (2t, 3H, $^3J = 7.5$ Hz), 0.80 (m, 16H), 1.81 (m, 4H), 6.97 et 6.98 (2d, 1H, $^3J = 5.2$ Hz), 7.17 et 7.19 (2s, 1H), 7.36 et 7.38 (2d, 1H, $^4J = 1.8$ Hz), 7.40 et 7.42 (2dd, 1H, $^3J = 5.2$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz).

RMN ^{13}C (CDCl_3) : δ 10.3, 10.7, 14.1, 22.7, 22.8, 27.1, 27.1, 27.3, 28.0, 28.1, 28.5, 33.6, 33.9, 34.8, 34.9, 43.3, 43.4, 43.5, 43.5, 55.0, 113.5, 118.7, 119.6, 125.7, 126.9, 129.9, 137.0, 140.6, 154.1, 154.4.

SM EI m/z (I %) : 556 ($\text{M}^{+\bullet}$, 47 %), 554 ($\text{M}^{+\bullet}$, 100 %), 552 ($\text{M}^{+\bullet}$, 50 %).

POIT : Poly-2,6-(4,4-dioctyl-4H-indéno[1,2-b]thiophène).

Méthode oxydative :



FeCl_3 (820 mg, 5.04 mmol) est dissous dans du chloroforme distillé (5 mL) et une solution de **13** (500 mg, 1.26 mmol) dans du chloroforme distillé (30 mL) est ajoutée goutte à goutte pendant 2 h. La solution devient bleue. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante pendant 24 h. La solution orange ainsi obtenue est versée dans du méthanol (400 mL), entraînant la formation d'un précipité marron. Le solide obtenu après essorage et rinçage au méthanol (480 mg, 96 %), est placé dans un soxhlet et extrait à l'acétone (50 mg, 10%), à l'hexane (370 mg, 74%) puis au chloroforme (35 mg, 7%).

Fraction méthanol :

SM MALDI-Tof m/z : 790.9 ($\text{M}^{+\bullet}$), 824.8 ($\text{Cl}+\text{M}^{+\bullet}$).

UV-vis (CH_2Cl_2) : $\lambda_{\text{max}} = 409$ nm.

Fraction hexane :

RMN ^1H (CDCl_3) : δ 0.75-1.00 (m, 10H), 1.12-1.29 (m, 20H), 1.84-2.05 (m, 3.5H), 2.28-2.37 (m, 0.5H), 7.09-7.10 (s+s, 0.2H), 7.16-7.31 (m, 1.4H), 7.33 (m, 1.2H), 7.52-7.54 (m, 0.3H), 7.59-7.63 (m, 0.3H).

SM MALDI-Tof m/z : 1185.1 ($\text{M}^{+\bullet}$), 1219.0 ($\text{Cl}+\text{M}^{+\bullet}$).

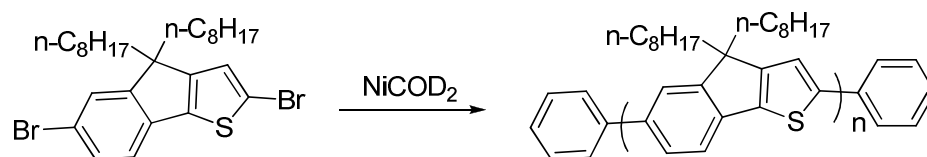
UV-vis (CH_2Cl_2) : $\lambda_{\text{max}} = 437$ nm.

Fraction chloroforme :

RMN ^1H (CDCl_3) : δ 0.75-0.98 (m, 10H), 1.09-1.27 (m, 20H), 1.82-2.05 (m, 3.5H), 7.10-7.14 (m, 0.3H), 7.16-7.31 (m, 1.5H), 7.34-7.42 (m, 1.0H), 7.52-7.54 (m, 0.7H), 7.59-7.63 (m, 0.6H).

SM MALDI-Tof m/z : 1974.5 ($\text{M}^{+\bullet}$), 2009.4 ($\text{Cl}+\text{M}^{+\bullet}$).

UV-vis (CH_2Cl_2) : $\lambda_{\text{max}} = 465$ nm.

Méthode de Yamamoto :

Dans une boîte à gants, la 2,2-bipyridine (312 mg, 2 mmol) et le bis(1,5-cyclooctadiène)nickel(0) [Ni(COD)₂] 550 mg, 2 mmol] sont placés dans un schlenk. Le schlenk est alors retiré de la boîte à gants, avant d'injecter du 1,5-cyclooctadiène (250 µL, 2 mmol) et le DMF anhydre (10 mL) dans le mélange réactionnel sous argon. Le mélange est agité pendant ½ h à 80°C afin d'obtenir une solution bleu marine. Dans un autre schlenk le composé **31** (700 mg, 1.26 mmol) est dissous dans le toluène (10 mL) sous argon. La solution catalytique est lentement transférée dans le second schlenk à l'aide d'une canule par suppression d'argon. La polymérisation est maintenue à 80°C pendant quatre jours sous agitation. Ensuite, 100 mg (0.6 mmol) de bromobenzène sont ajoutés au milieu réactionnel afin de terminer la réaction de polymérisation tout en maintenant ensuite le mélange à 80°C pendant une journée. Le mélange réactionnel est ensuite versé dans un mélange de méthanol et d'acide chlorhydrique concentré afin de précipiter un solide brun (400 mg, 80%). Ce solide est ensuite purifié par extraction solide-liquide à l'aide d'un Soxhlet suivant la séquence Acétone-THF-Chlorobenzène. La fraction Acétone ne contient que des traces de produit, tandis que l'on obtient une poudre par précipitation de la fraction THF (100 mg, 20%) ainsi que par précipitation de la fraction chlorobenzène (100 mg, 20%).

Fraction méthanol :

UV-vis (CH₂Cl₂) : $\lambda_{\text{max}} = 418 \text{ nm}$.

Fraction THF :

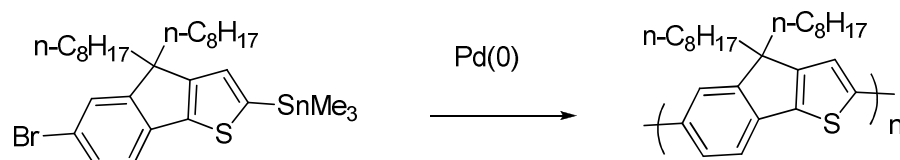
RMN ¹H (CDCl₃) : δ 0.80-1.2 (m, 30 H), 1.72-2.08 (m, 4 H), 6.95-7.60 (m, 4 H)

UV-vis (CH₂Cl₂) : $\lambda_{\text{max}} = 428 \text{ nm}$.

Fraction chlorobenzène :

RMN ¹H (CDCl₃) : Pas assez soluble.

UV-vis (CH₂Cl₂) : $\lambda_{\text{max}} = 428 \text{ nm}$.

Méthode de Stille :

Sous atmosphère inerte (N₂), une solution de *n*-BuLi 1.6 M dans l'hexane (0.8 mL, 1.28 mmol) est ajoutée goutte à goutte à une solution de **31** (560 mg, 1.0 mmol) dans du THF anhydre (20 mL) refroidie à -80 °C. Le mélange réactionnel est laissé remonter à -30 °C, puis refroidi à -80 °C avant d'ajouter une solution de chlorure de triméthylétain 1 M dans le THF (1 mL, 1.0 mmol). Le mélange est ensuite laissé remonter à température ambiante puis est dilué avec de l'EP (50 mL). Cette solution est agitée en présence d'une solution aqueuse saturée de NH₄Cl (50 mL) pendant ½ h. La phase organique est ensuite séparée par décantation et concentrée sous pression réduite. Le résidu est repris par de l'acétate d'éthyle (20 mL) et la solution est agitée vigoureusement en présence

d'une solution aqueuse saturée de NaF (40 mL) pendant 20 min faisant précipiter le fluorure de triméthylétain. Celui-ci est séparé par filtration et le filtrat est ensuite lavé par une solution aqueuse saturée de NaCl (30 mL), séché par MgSO_4 , et concentré à sec. L'huile obtenue (650 mg) est directement engagée dans la polymérisation de Stille sans plus de purification. Ainsi une solution constituée de cette huile dans du toluène (50 mL) est dégazée par barbotage d'azote avant d'ajouter du $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (100 mg, 0.1 mmol) et de porter l'ensemble au reflux pendant 24 h. 50 mg de catalyseur sont rajoutés et le mélange est remis au reflux pour 24h. Une fois de retour à l'ambiante, le mélange réactionnel est versé dans du méthanol froid et le précipité est laissé flocculer pendant la nuit. Le précipité obtenu est essoré, lavé par du méthanol, séché (360 mg, 90%) et placé dans un soxhlet puis extrait à l'acétone (< 10 mg, < 2%), à l'hexane (170 mg, 43%) puis au chloroforme (130 mg, 32%).

Fraction acétone :

UV-vis (CH_2Cl_2) : $\lambda_{\text{max}} = 385 \text{ nm}$.

Fraction hexane :

RMN ^1H (CDCl_3) : δ 0.76-0.95 (m, 10H), 1.05-1.30 (m, 22H), 1.80-2.10 (m, 4 H), 7.18-7.66 (m, 4H).

SM MALDI-Tof m/z : 870.22 (n=2, $\text{Br}+\text{M}^{++}$), 1264.43 (n=3, $\text{Br}+\text{M}^{++}$), 1658.63 (n=4, $\text{Br}+\text{M}^{++}$).

UV-vis (CH_2Cl_2) : $\lambda_{\text{max}} = 426 \text{ nm}$.

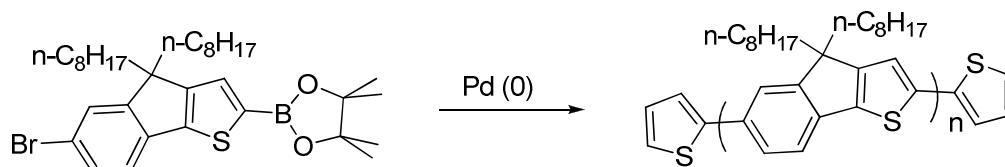
Fraction chloroforme :

RMN ^1H (CDCl_3) : δ 0.76-1.00 (m, 10H), 1.07-1.30 (m, 22H), 1.90-2.08 (m, 4H), 7.20-7.64 (m, 4H).

SM MALDI-Tof m/z : 1264.43 (n=3, $\text{Br}+\text{M}^{++}$), 1658.63 (n=4, $\text{Br}+\text{M}^{++}$), 2052.69 (n=5, $\text{Br}+\text{M}^{++}$).

UV-vis (CH_2Cl_2) : $\lambda_{\text{max}} = 460 \text{ nm}$.

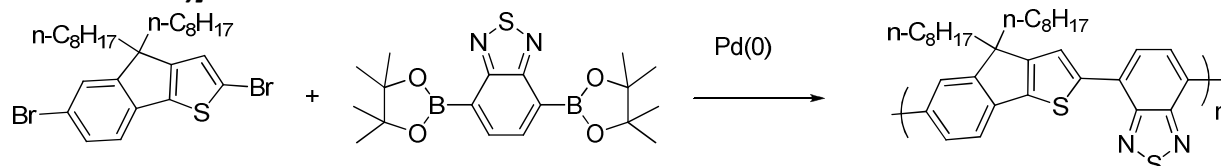
Méthode de Suzuki :



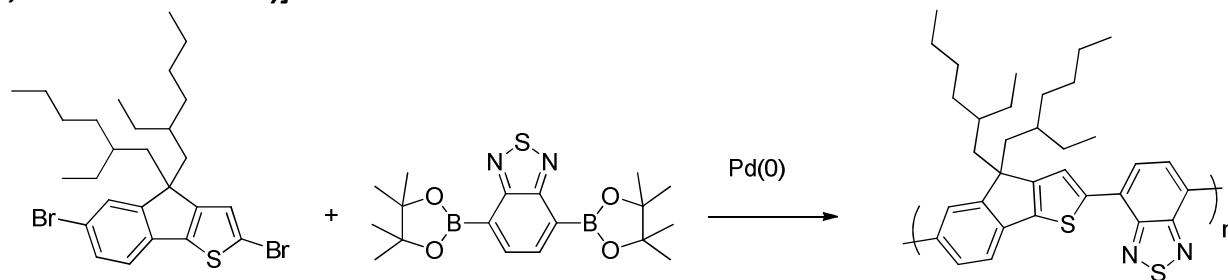
Une solution de Na_2CO_3 (0.500 g, 5 mmol) dans l'eau (5 mL) et d'aliquat 336 (120 mg, 0.3 mmol) est ajoutée à une solution de **32** (400 mg, 0.66 mmol) dans du toluène (10 mL). Le mélange réactionnel est dégazé par un courant de N_2 pendant $\frac{1}{2}$ h avant l'ajout du catalyseur $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (50 mg, 45 μmol) et porté à reflux pendant 48h. Afin de terminer la réaction de polymérisation, 50 mg (0.4 mmol) d'acide thiophène-2-boronique sont ajoutés puis le mélange est replacé au reflux pour 24h et enfin 50 mg (0.4 mmol) de 2-bromothiophène sont aussi ajoutés au mélange et le tout est remis au reflux pour 24h de nouveau. Après retour à température ambiante le mélange est versé dans du méthanol (500 mL) et laissé flocculer la nuit. Le précipité marron ainsi obtenu est ensuite filtré sur fritté et lavé abondamment au méthanol et à l'acétone chaud. On obtient ainsi une poudre marron d'une masse de 216 mg (rdt brut 83 %) qui est placée dans une cartouche de soxhlet et extrait à l'hexane (83 mg, 32 %) puis au chloroforme (125 mg, 48 %).

Fraction hexane :

UV-vis (CH_2Cl_2) : $\lambda_{\text{max}} = 448 \text{ nm}$

Fraction chloroforme :SM MALDI-Tof m/z : 1973 ($n=5$, H_2M^{+*}), 2181 ($n=5$, $T-BOR_2M^{+*}$)UV-vis (CH_2Cl_2) : $\lambda_{max} = 482$ nm**POITBT : Poly[2,6-(4,4-di-*n*-octyl-4H-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]-dithiophène)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazaole)]**

Une solution aqueuse de K_2CO_3 2 M (18 mL) et d'aliquat 336 (1 mL) est ajoutée à un mélange de 4,7-bis(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (700 mg, 1.8 mmol) et de dérivé dibromé **31** (1.0 g, 1.8 mmol) dans le toluène (30 mL). Le tout est dégazé par un courant d'argon pendant $\frac{1}{2}$ h avant l'ajout du catalyseur $Pd(PPh_3)_4$ (50 mg, 45 μ mol). Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 50 h sous atmosphère inerte (Ar). Après refroidissement, l'acide thiophén-2-boronique (25 mg, 0.2 mmol) est ajouté à l'ambiante, puis le mélange est remis au reflux pendant 6 h. De retour à température ambiante, on additionne du 2-bromothiophène (40 μ L, 0.4 mmol) et le mélange mis au reflux pendant 16 h. De retour à température ambiante, le mélange est versé dans 500 mL de MeOH et le précipité est laissé flocculer la nuit. Le précipité ainsi obtenu (790 mg, 82%) est placé dans un soxhlet pour extraction à l'acétone (95 mg, 10%), au chloroforme (480 mg, 50%) puis au chlorobenzène (20 mg, 2%).

Fraction acétone :RMN 1H ($CDCl_3$) : δ 0.76-0.94 (m, 10H), 1.04-1.32 (m, 24H), 1.87-2.15 (m, 4H), 7.28-8.19 (m, 10H).UV-vis (CH_2Cl_2) : $\lambda_{max} = 533$ nm.**Fraction chloroforme :**RMN 1H ($CDCl_3$) : δ 0.77-0.85 (m, 10H), 1.08-1.28 (m, 26H), 1.86-2.18 (m, 4H), 7.21-8.19 (m, 10H).UV-vis (CH_2Cl_2) : $\lambda_{max} = 562$ nm.**Fraction chlorobenzène :**UV-vis (CH_2Cl_2) : $\lambda_{max} = 564$ nm.**PEHITBT : Poly[2,6-(4,4-bis(2-éthylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]-dithiophène)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazaole)]**

Une solution aqueuse de K_2CO_3 2 M (18 mL) et d'aliquat 336 (1 mL) sont ajoutés à un mélange de 4,7-bis(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (700 mg, 1.8 mmol) et de dérivé dibromé **33** (1.0 g, 1.8 mmol) dans le toluène (30 mL). Le tout est dégazé par un courant d'argon pendant ½ h avant l'ajout du catalyseur $Pd(PPh_3)_4$ (50 mg, 45 μ mol). Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 50 h sous atmosphère inerte (Ar). Après refroidissement, l'acide thiophène-2-boronique (25 mg, 0.2 mmol) est ajouté à l'ambiante, puis le mélange est remis au reflux pendant 6 h. De retour à température ambiante, on additionne du 2-bromothiophène (40 μ L, 0.4 mmol) et le mélange mis au reflux pendant 16 h. De retour à température ambiante, le mélange est versé dans 500 mL de MeOH et le précipité est laissé flocculer la nuit. Le précipité ainsi obtenu (865 mg, 91%) est placé dans un soxhlet pour extraction à l'acétone (45 mg, 5%), à l'hexane (210 mg, 22%) puis au chloroforme (500 mg, 53%).

Fraction hexane :

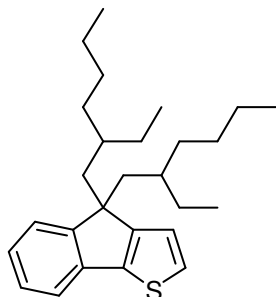
RMN 1H ($CDCl_3$) : δ 0.65 (m, 12 H), 0.97 (m, 18H), 2.12 (m, 4H), 7.50 (m, 2.75 H), 7.66 (m, 2.5 H), 8.01 (m, 3 H), 8.18 (m, 1.5 H)

UV-vis (CH_2Cl_2) : λ_{max} = 536 nm

Fraction chloroforme :

RMN 1H ($CDCl_3$) : δ 0.66 (m, 12 H), 0.99 (m, 18H), 2.12 (m, 4H), 7.52 (m, 1.25 H), 7.66 (m, 1.2 H), 7.85 (m, 0.5 H), 8.01 (m, 2.25 H), 8.20 (m, 1 H)

UV-vis (CH_2Cl_2) : λ_{max} = 560 nm

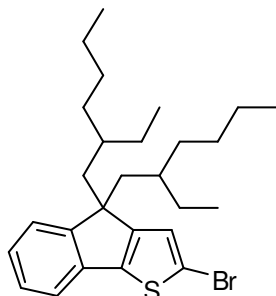
34 : 4,4-Bis(2-éthylhexyl)-4H-indéno[1,2-b]thiophène.

Dans un tube de Schlenk, un mélange de **4** (1 g, 5.81 mmol), de 1-bromo-2-éthylhexane (2.51 g, 13.0 mmol) et d'iodure de potassium (40 mg, 0.24 mmol) dans du DMSO (25 mL) est dégazé en effectuant plusieurs cycles vide-argon puis refroidi à l'aide d'un bain de glace avant d'ajouter de l'hydroxyde de potassium (1 g, 17.86 mmol). Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante pendant la nuit (15 h). Après refroidissement du mélange réactionnel à l'aide d'un bain de glace, de l'eau (50 mL) est additionnée lentement. Après extraction par de l' Et_2O (2 $\times$ 30 mL), les phases organiques réunies sont lavées par de l'eau, une solution aqueuse saturée de NaCl, puis une solution aqueuse saturée de NH_4Cl , séchées sur $MgSO_4$ et concentrées sous pression réduite. L'excès de 1-bromo-2-éthylhexane est éliminé en grande partie par distillation sous vide à l'aide d'un Kugelrohr, puis le résidu est ensuite purifié par chromatographie sur gel de silice (cyclohexane) afin de donner le composé attendu sous la forme d'une huile incolore (1.59 g, 70%).

RMN 1H ($CDCl_3$) : δ 0.50-0.60 (m, 6H), 0.67-0.80 (m, 6H), 0.80-1.04 (m, 18H), 1.84-1.97 (m, 4H), 6.96-6.98 (m, 1H), 7.14 (t, 1H, 3J = 7.4 Hz), 7.23 (t, 1H, 3J = 7.1 Hz), 7.24 (d, 1H, 3J = 5.1 Hz), 7.27-7.31 (m, 1H), 7.38 (d, 1H, 3J = 7.4 Hz).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : δ 10.3 et 10.5, 14.00 et 14.05, 22.6 et 22.7, 27.0 et 27.1, 28.2, 28.5, 33.8 et 33.9, 34.71 et 34.74, 43.6 et 43.7.

SM EI m/z (I %) : 396 (M^{+} , 100 %).

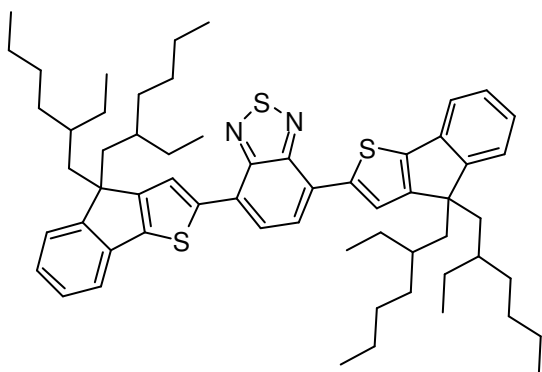
35 : 2-Bromo-4,4-bis(2-éthylhexyl)-4H-indéno[1,2-b]thiophène.

Une solution de NBS (0.71 g, 4.0 mmol, 1.05éq) dans du DMF (30 mL) est additionnée goutte à goutte à une solution de 4,4-bis(éthylhexyl)-4H-indéno[1,2,b]thiophène **34** (1.5 g, 3.8 mmol) dans du DMF (30 mL) à l'abri de la lumière, sous atmosphère inerte, à 0°C. Le milieu réactionnel est agité pendant 15 h à température ambiante. La solution est ensuite concentrée et le résidu est repris par de l'Et₂O (100 mL). Après lavages à l'eau (3 x 50 mL), la phase organique est séchée sur MgSO₄ puis concentrée. L'huile résiduelle est purifiée par chromatographie sur gel de silice (éluant : cyclohexane) pour donner le dérivé bromé **32** sous forme d'une huile (1.5 g, 83%).

RMN ¹H (CDCl₃) : δ 0.50-1.10 (m, 30H), 1.80-1.95 (m, 4H), 6.97-7.00 (m, 1H), 7.14-7.18 (m, 1H), 7.21-7.26 (m, 1H), 7.26-7.30 (m, 1H), 7.30-7.33 (m, 1H).

RMN ¹³C (CDCl₃) : δ 10.4, 10.6, 14.0, 14.1, 22.7, 22.8, 27.16, 27.21, 28.2, 28.5, 33.79, 33.82, 34.05, 34.8, 34.9, 43.7, 54.8, 112.51, 112.57, 112.65, 118.5, 123.59, 123.62, 124.8, 125.4, 125.5, 125.6, 126.9, 138.1, 138.2, 138.2, 141.7, 152.0, 152.1, 152.2, 153.9, 153.9, 154.0.

SM EI m/z (I %) : 476 (M⁺, 100 %), 474 (96 %).

dEHITBT : 4,7-Bis(4,4-bis(2-éthylhexyl)-4H-indénol[1,2-b]thiophén-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole

Une solution aqueuse de carbonate de potassium K₂CO₃ 2M (5 mL) est additionnée à un mélange de composé **35** (1.13 g, 2.38 mmol, 2.5 éq), de l'ester pinacolique du 2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diacide boronique commercial (0.37 g, 0.95 mmol, 1 éq) dans 15 mL de toluène sous atmosphère d'argon en présence de 1 mL d'aliquat 336. Après ajout de Pd(PPh₃)₄ (0.11g, 10% molaire), le milieu réactionnel est portée à reflux pendant 15 h. Après addition de 75 mL d'eau et extraction par de l'EP (3 x 75 mL), les phases organiques

sont rassemblées et lavées par une solution aqueuse de HCl 1M (100 mL) puis par une solution aqueuse saturée de NaCl (100 mL). Les phases organiques sont ensuite séchées sur MgSO₄, concentrées puis purifiées par chromatographie sur gel de silice (éluant : cyclohexane) pour conduire à une huile visqueuse de couleur rose foncée (0.64g, 73%).

RMN ¹H (CDCl₃) : δ 0.50-0.75 (m, 28H), 0.75-1.10 (m, 32H), 1.90-2.15 (m, 8H), 7.15-7.23 (m, 2H), 7.26-7.37 (m, 4H), 7.44-7.48 (m, 2H), 7.87-7.90 (s. e., 2H), 8.10-8.16 (m, 2H).

RMN ¹³C (CDCl₃) : δ 10.5, 10.6, 14.1, 22.75, 22.8, 27.0, 27.2, 27.4, 28.3, 28.5, 30.2, 34.03, 34.06, 34.11, 35.0, 43.5, 43.7, 54.2, 119.0, 122.9, 123.07, 123.10, 123.25, 123.59, 123.64, 123.67, 124.8, 125.1, 126.5, 127.0, 138.5, 141.27, 141.32, 141.35, 142.94, 143.00, 143.06, 152.7, 153.49, 153.52, 153.56, 155.86, 155.9, 155.93.

SM MALDI-Tof m/z: 925.584 [M⁺.] (M = 925.49 pour C₆₀H₈₀N₂S₃).

UV-vis (CH_2Cl_2) : $\lambda_{\text{max}} = 270 \text{ nm}$ ($\epsilon = 19500 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), 365 nm ($\epsilon = 38200 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), 528 nm ($\epsilon = 32600 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

Analyse Élémentaire : Calculée : C, 77.87; H, 8.71; N, 3.03; S, 10.39; trouvée : C, 78.16; H, 9.11; N, 2.82.

5.6 Analyses RMN 2D

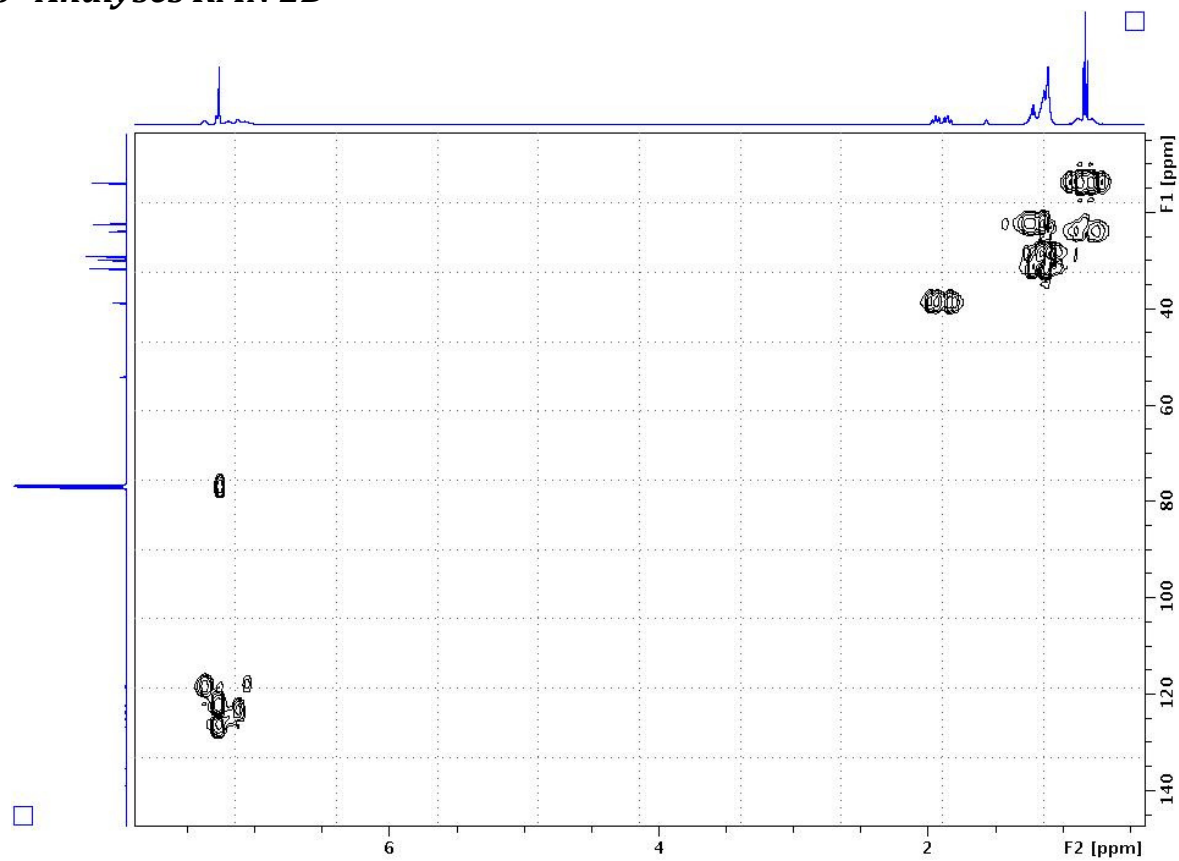


Figure 5-1 : Spectre 2D HMQC de OIT-T4

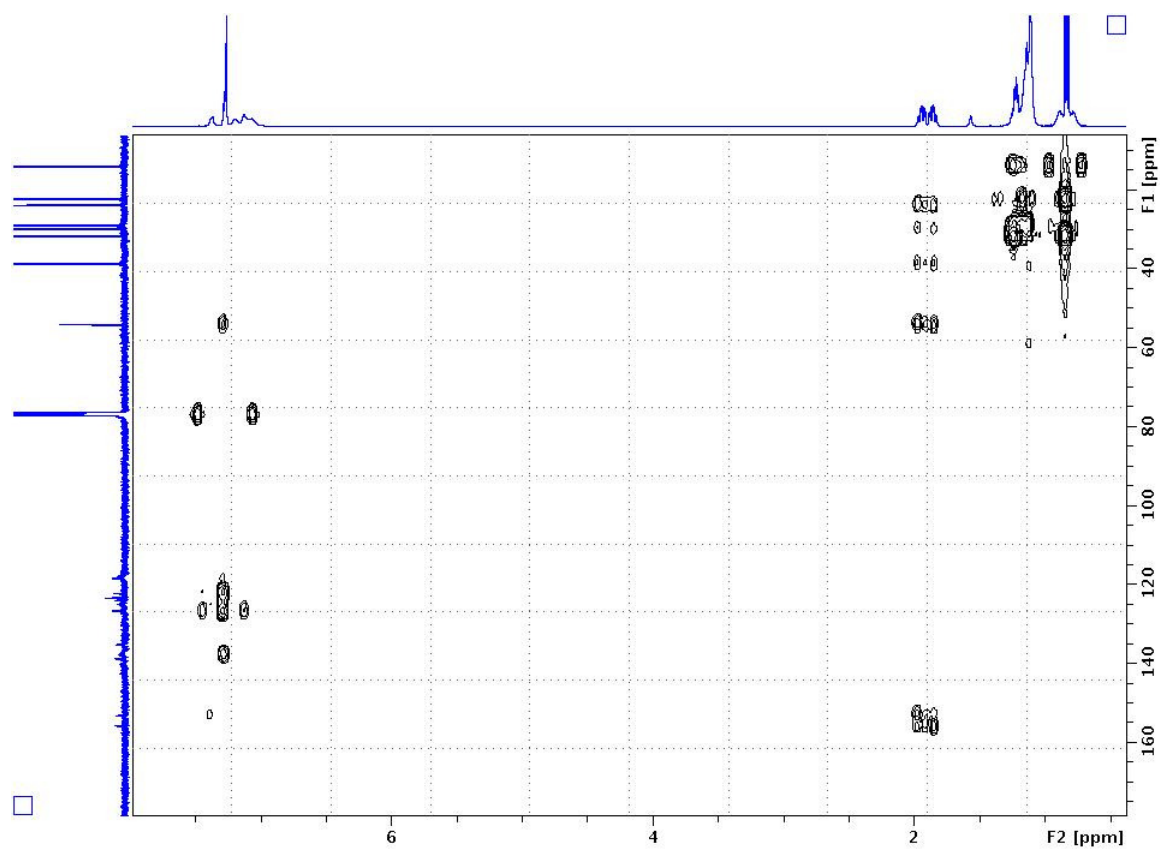


Figure 5-2 : Spectre 2D HMBC de OIT-T4

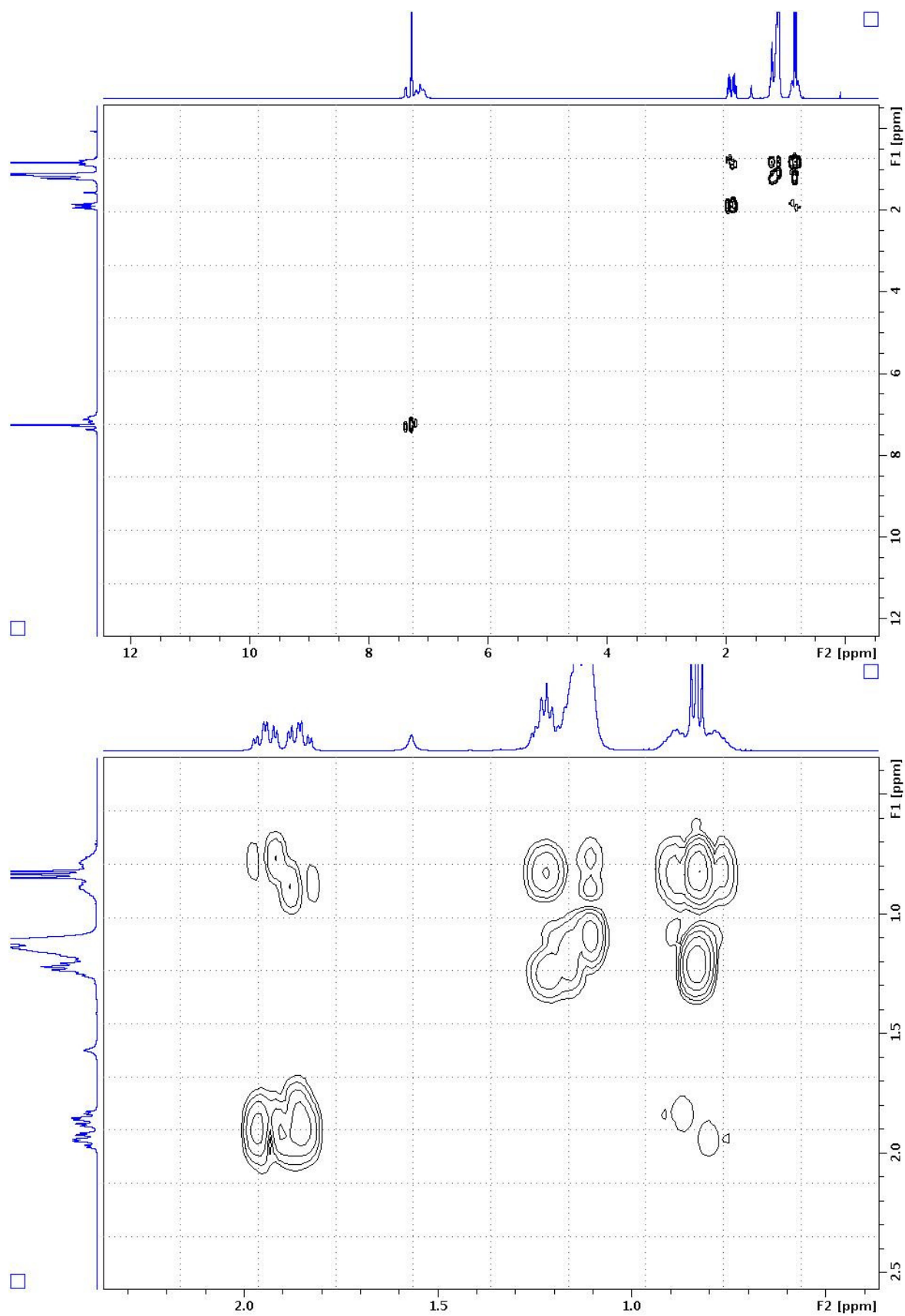
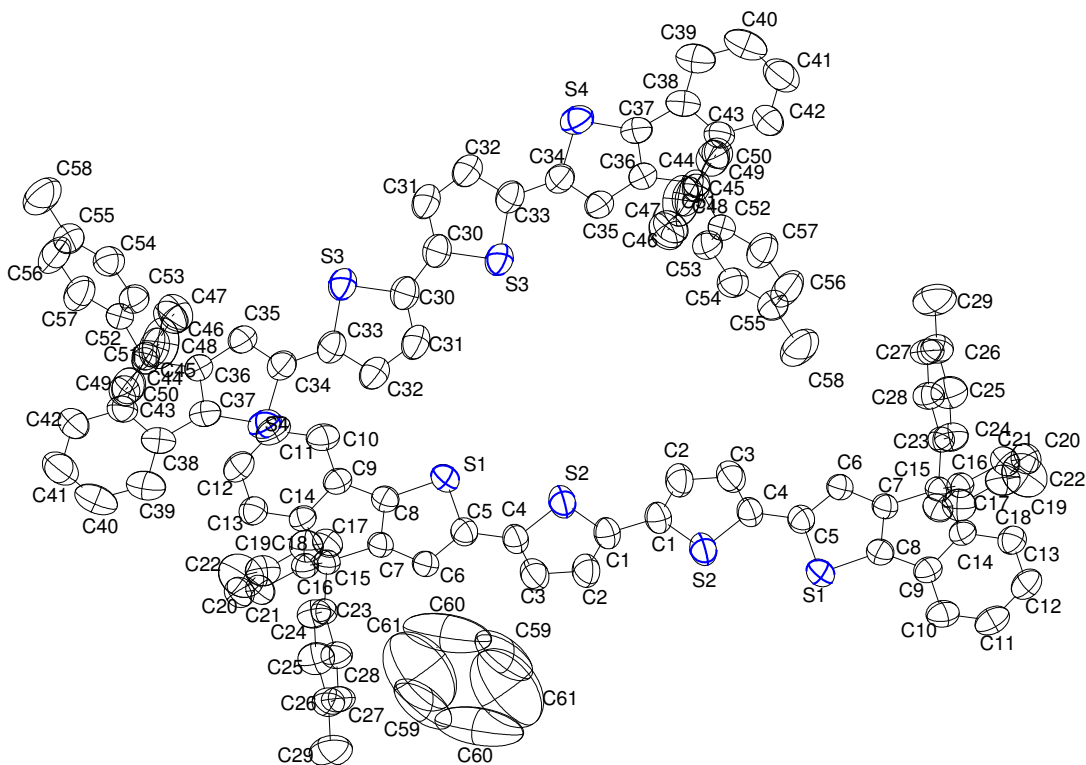
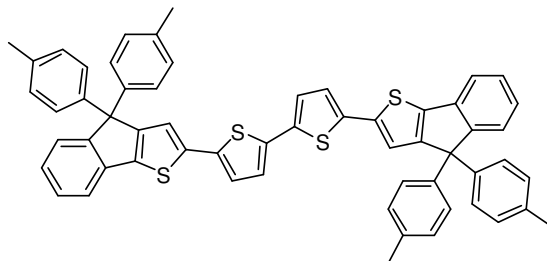


Figure 5-3 : Spectres 2D COSY de OIT-T4

5.7 Cristallographie

Identification		TIT4
Formule brute		$C_{61}H_{48}S_4$
Système cristallin		Triclinic
Groupe d'espace		P -1
Paramètres de maille	a (Å)	10.941 (1)
	b (Å)	12.209 (1)
	c (Å)	19.061 (2)
	α (°)	91.43 (1)
	β (°)	103.31 (1)
	γ (°)	101.65 (1)
Volume (Å ³)		2419.9 (4)
Z		2
Nb de réflexions utilisées dans l'affinement		5131
Nb de paramètres affinés		591
Reliabilités	R	0.0527
	R _w	0.1404
	G.O.F	0.920



Partie Expérimentale

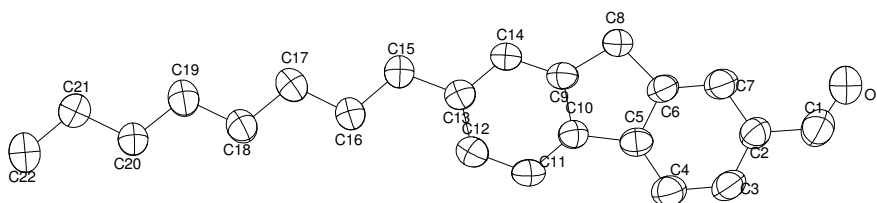
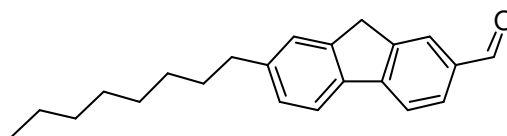
Atom	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]	Atom	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]
C1	0.5201(3)	0.0500(2)	0.98262(14)		C32	0.2122(4)	0.5610(3)	0.9218(2)	
C2	0.6394(3)	0.1154(3)	0.99036(17)		H32	0.28840	0.55180	0.91100	0.1040
H2	0.71260	0.09970	1.02060	0.0900	C33	0.1454(3)	0.6391(3)	0.89268(16)	
C3	0.6427(3)	0.2085(3)	0.94880(17)		C34	0.1783(3)	0.7243(3)	0.84443(16)	
H3	0.71770	0.26020	0.94860	0.0890	C35	0.0960(3)	0.7821(2)	0.80225(15)	
C4	0.5235(3)	0.2154(2)	0.90844(14)		H35	0.00800	0.76900	0.79860	0.0770
C5	0.4916(3)	0.3005(2)	0.85997(14)		C36	0.1621(3)	0.8633(2)	0.76551(15)	
C6	0.5758(3)	0.3802(2)	0.83491(14)		C37	0.2905(3)	0.8667(3)	0.78020(15)	
H6	0.66450	0.38710	0.84670	0.0680	C38	0.3560(3)	0.9560(3)	0.74438(16)	
C7	0.5113(3)	0.4502(2)	0.78910(13)		C39	0.4838(4)	0.9967(4)	0.7476(2)	
C8	0.3809(3)	0.4234(2)	0.77976(14)		H39	0.54640	0.96170	0.77330	0.1080
C9	0.3206(3)	0.4992(2)	0.73279(14)		C40	0.5174(4)	1.0921(4)	0.7114(2)	
C10	0.1940(3)	0.5095(3)	0.70948(17)		H40	0.60340	1.12100	0.71290	0.1260
H10	0.12830	0.45980	0.72280	0.0840	C41	0.4246(5)	1.1439(4)	0.6734(2)	
C11	0.1674(3)	0.5948(3)	0.66616(17)		H41	0.44840	1.20780	0.64990	0.1200
H11	0.08290	0.60290	0.65060	0.0910	C42	0.2961(4)	1.1013(3)	0.6701(2)	
C12	0.2640(3)	0.6680(3)	0.64570(16)		H42	0.23380	1.13630	0.64420	0.1010
H12	0.24390	0.72440	0.61610	0.0830	C43	0.2601(3)	1.0075(2)	0.70493(16)	
C13	0.3906(3)	0.6584(2)	0.66878(15)		C44	0.1264(3)	0.9487(2)	0.71126(15)	
H13	0.45570	0.70850	0.65530	0.0750	C45	0.0412(3)	0.8838(2)	0.64105(15)	
C14	0.4193(3)	0.5737(2)	0.71208(13)		C46	-0.0754(4)	0.8162(3)	0.64218(19)	
C15	0.5517(2)	0.5505(2)	0.74825(13)		H46	-0.10330	0.81500	0.68480	0.0990
C16	0.6296(3)	0.6523(2)	0.79903(13)		C47	-0.1518(4)	0.7506(3)	0.5824(2)	
C17	0.6309(3)	0.6581(3)	0.87204(15)		H47	-0.22970	0.70560	0.58540	0.1110
H17	0.58510	0.59840	0.89120	0.0760	C48	-0.1147(4)	0.7504(3)	0.51771(19)	
C18	0.6996(3)	0.7518(3)	0.91632(17)		C49	-0.0004(4)	0.8180(3)	0.51571(18)	
H18	0.69980	0.75360	0.96520	0.0890	H49	0.02580	0.82010	0.47260	0.1040
C19	0.7675(3)	0.8422(3)	0.89064(18)		C50	0.0786(3)	0.8844(3)	0.57635(17)	
C20	0.7639(3)	0.8383(3)	0.81756(18)		H50	0.15650	0.92910	0.57330	0.0900
H20	0.80810	0.89920	0.79860	0.0860	C51	-0.1978(6)	0.6748(4)	0.4523(2)	
C21	0.6955(3)	0.7447(2)	0.77234(15)		H51A	-0.16150	0.68990	0.41140	0.1870
H21	0.69370	0.74380	0.72330	0.0760	H51B	-0.28310	0.68890	0.44190	0.1870
C22	0.8472(5)	0.9423(4)	0.9405(3)		H51C	-0.20130	0.59770	0.46250	0.1870
H22A	0.82550	0.93820	0.98660	0.1850	C52	0.0599(3)	1.0325(2)	0.73996(16)	
H22B	0.82980	1.01000	0.91980	0.1850	C53	0.0810(3)	1.0600(3)	0.81337(16)	
H22C	0.93680	0.94210	0.94690	0.1850	H53	0.13180	1.02260	0.84610	0.0800
C23	0.6254(3)	0.5168(2)	0.69485(13)		C54	0.0286(3)	1.1414(3)	0.83877(18)	
C24	0.5654(3)	0.4790(3)	0.62371(15)		H54	0.04560	1.15810	0.88840	0.0860
H24	0.47920	0.48020	0.60590	0.0820	C55	-0.0477(4)	1.1988(3)	0.7935(2)	
C25	0.6322(4)	0.4394(3)	0.57880(17)		C56	-0.0702(5)	1.1719(4)	0.7210(2)	
H25	0.58970	0.41440	0.53130	0.0960	H56	-0.12240	1.20890	0.68870	0.1230
C26	0.7599(4)	0.4359(3)	0.60255(17)		C57	-0.0171(4)	1.0907(3)	0.69448(19)	
C27	0.8189(3)	0.4742(3)	0.67341(17)		H57	-0.03380	1.07500	0.64480	0.1080
H27	0.90550	0.47380	0.69090	0.0880	C58	-0.1077(5)	1.2861(4)	0.8224(3)	
C28	0.7538(3)	0.5129(3)	0.71879(15)		H58A	-0.05100	1.35840	0.82680	0.1790
H28	0.79650	0.53700	0.76640	0.0780	H58B	-0.12180	1.26760	0.86890	0.1790
C29	0.8338(5)	0.3929(4)	0.5541(2)		H58C	-0.18830	1.28780	0.78970	0.1790
H29A	0.78100	0.37800	0.50570	0.1670	C59	0.5940(16)	0.1080(11)	0.5028(9)	
H29B	0.85740	0.32510	0.57130	0.1670	H59A	0.60600	0.16710	0.54020	0.2730
H29C	0.90990	0.44830	0.55440	0.1670	H59B	0.64380	0.13730	0.46880	0.2730
C30	0.0429(3)	0.5238(3)	0.97795(16)		C60	0.6498(10)	0.002(2)	0.5399(6)	
C31	0.1532(4)	0.4959(3)	0.9699(2)		H60A	0.70710	-0.02400	0.51440	0.3690
H31	0.18670	0.43920	0.99390	0.1030	H60B	0.69250	0.01910	0.59060	0.3690

Partie Expérimentale

C61	0.520(3)	-0.0831(17)	0.5288(9)		S2	0.40907(8)	0.10501(7)	0.92250(4)
H61A	0.54600	-0.15180	0.51820	0.4690	S3	0.01037(9)	0.63233(7)	0.92539(4)
H61B	0.51260	-0.08700	0.57850	0.4690	S4	0.33495(8)	0.77016(8)	0.83844(4)
S1	0.33327(8)	0.31183(6)	0.82677(4)					

Atoms 1,2	d 1,2 [Å]	Atoms 1,2	d 1,2 [Å]	Atoms 1,2	d 1,2 [Å]	Atoms 1,2	d 1,2 [Å]
C1—C2	1.360(5)	C32—C33	1.368(4)	C17—C18	1.377(4)	C48—C51	1.521(5)
C1—C1 ⁱ	1.442(6)	C32—H32	0.9300	C17—H17	0.9300	C49—C50	1.396(5)
C1—S2	1.723(3)	C33—C34	1.452(4)	C18—C19	1.369(5)	C49—H49	0.9300
C2—C3	1.401(4)	C33—S3	1.719(4)	C18—H18	0.9300	C50—H50	0.9300
C2—H2	0.9300	C34—C35	1.381(4)	C19—C20	1.384(5)	C51—H51A	0.9600
C3—C4	1.373(4)	C34—S4	1.723(3)	C19—C22	1.513(5)	C51—H51B	0.9600
C3—H3	0.9300	C35—C36	1.405(4)	C20—C21	1.385(4)	C51—H51C	0.9600
C4—C5	1.449(4)	C35—H35	0.9300	C20—H20	0.9300	C52—C57	1.380(4)
C4—S2	1.717(3)	C36—C37	1.360(4)	C21—H21	0.9300	C52—C53	1.386(4)
C5—C6	1.374(4)	C36—C44	1.530(4)	C22—H22A	0.9600	C53—C54	1.373(4)
C5—S1	1.737(3)	C37—C38	1.454(4)	C22—H22B	0.9600	C53—H53	0.9300
C6—C7	1.410(4)	C37—S4	1.704(3)	C22—H22C	0.9600	C54—C55	1.366(5)
C6—H6	0.9300	C38—C39	1.373(5)	C23—C28	1.384(4)	C54—H54	0.9300
C7—C8	1.366(4)	C38—C43	1.410(4)	C23—C24	1.385(4)	C55—C56	1.368(5)
C7—C15	1.513(4)	C39—C40	1.397(6)	C24—C25	1.382(4)	C55—C58	1.512(5)
C8—C9	1.453(4)	C39—H39	0.9300	C24—H24	0.9300	C56—C57	1.385(5)
C8—S1	1.708(3)	C40—C41	1.378(6)	C25—C26	1.376(5)	C56—H56	0.9300
C9—C10	1.385(4)	C40—H40	0.9300	C25—H25	0.9300	C57—H57	0.9300
C9—C14	1.402(4)	C41—C42	1.383(6)	C26—C27	1.380(5)	C58—H58A	0.9600
C10—C11	1.381(4)	C41—H41	0.9300	C26—C29	1.507(4)	C58—H58B	0.9600
C10—H10	0.9300	C42—C43	1.372(4)	C27—C28	1.371(4)	C58—H58C	0.9600
C11—C12	1.376(5)	C42—H42	0.9300	C27—H27	0.9300	C59—C61 ⁱⁱⁱ	1.22(2)
C11—H11	0.9300	C43—C44	1.527(4)	C28—H28	0.9300	C59—C60	1.651(12)
C12—C13	1.383(4)	C44—C52	1.527(4)	C29—H29A	0.9600	C59—H59A	0.9700
C12—H12	0.9300	C44—C45	1.537(4)	C29—H29B	0.9600	C59—H59B	0.9700
C13—C14	1.380(4)	C45—C46	1.377(5)	C29—H29C	0.9600	C60—C61	1.547(13)
C13—H13	0.9300	C45—C50	1.386(4)	C30—C31	1.357(5)	C60—H60A	0.9700
C14—C15	1.540(3)	C46—C47	1.373(5)	C30—C30 ⁱⁱ	1.447(7)	C60—H60B	0.9700
C15—C16	1.530(4)	C46—H46	0.9300	C30—S3	1.726(3)	C61—C59 ⁱⁱⁱ	1.22(2)
C15—C23	1.532(4)	C47—C48	1.384(5)	C31—C32	1.411(5)	C61—H61A	0.9700
C16—C21	1.385(4)	C47—H47	0.9300	C31—H31	0.9300	C61—H61B	0.9700
C16—C17	1.388(4)	C48—C49	1.361(6)				

Identification		21
Formule brute		C ₂₂ H ₂₆ O
Système cristallin		Triclinic
Groupe d'espace		P -1
Paramètres de maille	a (Å)	7.270 (2)
	b (Å)	8.789 (2)
	c (Å)	14.176 (3)
	α (°)	87.90 (2)
	β (°)	88.49 (2)
	γ (°)	82.73 (2)
Volume (Å ³)		897.7 (4)
Z		2
Nb de réflexions utilisées dans l'affinement		1666
Nb de paramètres affinés		209
Reliabilités	R	0.0868
	R _w	0.1922
	G.O.F	1.036



Atom	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]
C1	0.2542(7)	0.0928(6)	1.3381(3)	
H1	0.25340	0.10440	1.40310	0.0950
C2	0.2553(6)	0.2324(5)	1.2794(3)	
C3	0.2523(6)	0.3727(5)	1.3197(3)	
H3	0.25390	0.37730	1.38510	0.0780
C4	0.2469(6)	0.5081(5)	1.2650(3)	
H4	0.24130	0.60270	1.29280	0.0770
C5	0.2502(5)	0.4971(4)	1.1679(3)	
C6	0.2567(5)	0.3541(5)	1.1259(2)	
C7	0.2582(6)	0.2240(5)	1.1807(3)	
H7	0.26120	0.12950	1.15290	0.0740
C8	0.2575(6)	0.3750(4)	1.0199(3)	
H8A	0.36890	0.32100	0.99160	0.0660
H8B	0.14970	0.33910	0.99340	0.0660
C9	0.2521(5)	0.5449(4)	1.0054(2)	

Atom	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]
C10	0.2463(5)	0.6178(4)	1.0925(2)	
C11	0.2402(6)	0.7746(4)	1.0958(3)	
H11	0.23990	0.82250	1.15320	0.0720
C12	0.2345(6)	0.8598(5)	1.0108(3)	
H12	0.22700	0.96610	1.01260	0.0750
C13	0.2396(6)	0.7928(4)	0.9240(3)	
C14	0.2475(5)	0.6330(4)	0.9222(3)	
H14	0.24960	0.58540	0.86450	0.0640
C15	0.2308(7)	0.8844(4)	0.8317(3)	
H15A	0.32360	0.83410	0.78900	0.0810
H15B	0.11060	0.87850	0.80480	0.0810
C16	0.2585(6)	1.0514(4)	0.8329(3)	
H16A	0.37970	1.05960	0.85780	0.0730
H16B	0.16610	1.10410	0.87500	0.0730
C17	0.2440(6)	1.1300(4)	0.7358(3)	
H17A	0.34060	1.08020	0.69490	0.0800

Partie Expérimentale

H17B	0.12550	1.11630	0.70960	0.0800	C21	0.2400(8)	1.6281(5)	0.5433(3)	
C18	0.2611(6)	1.2993(4)	0.7357(3)		H21A	0.12430	1.61010	0.51580	0.0970
H18A	0.16380	1.34900	0.77630	0.0800	H21B	0.34050	1.58240	0.50300	0.0970
H18B	0.37910	1.31280	0.76260	0.0800	C22	0.2472(9)	1.7997(6)	0.5448(4)	
C19	0.2488(7)	1.3780(5)	0.6399(3)		H22A	0.15080	1.84550	0.58620	0.1570
H19A	0.13410	1.35930	0.61150	0.0860	H22B	0.22990	1.84370	0.48220	0.1570
H19B	0.35040	1.33200	0.60040	0.0860	H22C	0.36560	1.81850	0.56700	0.1570
C20	0.2550(6)	1.5494(4)	0.6399(3)		O1	0.2541(6)	-0.0350(4)	1.3119(2)	
H20A	0.15440	1.59530	0.67990	0.0760					
H20B	0.37050	1.56810	0.66730	0.0760					

Atoms 1,2	d 1,2 [Å]	Atoms 1,2	d 1,2 [Å]
C1—O1	1.197(6)	C10—C11	1.376(5)
C1—C2	1.457(6)	C11—C12	1.394(5)
C2—C3	1.376(6)	C12—C13	1.380(5)
C2—C7	1.403(5)	C13—C14	1.400(5)
C3—C4	1.394(5)	C13—C15	1.510(5)
C4—C5	1.382(5)	C15—C16	1.507(5)
C5—C6	1.406(5)	C16—C17	1.518(5)
C5—C10	1.476(5)	C17—C18	1.508(5)
C6—C7	1.359(5)	C18—C19	1.502(5)
C6—C8	1.507(5)	C19—C20	1.513(6)
C8—C9	1.496(5)	C20—C21	1.512(5)
C9—C14	1.386(5)	C21—C22	1.516(6)
C9—C10	1.409(5)		

Synthèse et caractérisation de systèmes conjugués dérivés de l'indéno[1,2-*b*]thiophène pour l'électronique organique

Résumé : Les systèmes conjugués font l'objet d'un développement considérable en raison de leurs propriétés opto-électroniques qui, associées à la flexibilité des matériaux organiques, permettent de réaliser de nouveaux dispositifs électroniques. Dans ce contexte, les oligo- et polymères conjugués dérivés du fluorène et du cyclopenta[2,1-*b*:3',4'-*b'*]dithiophène ont été utilisés pour élaborer des diodes électroluminescentes, des transistors à effet de champ et des cellules photovoltaïques. Ce travail de thèse porte sur la synthèse et la caractérisation de systèmes conjugués dérivés de l'indéno[1,2-*b*]thiophène, hétérocycle hybride entre le fluorène et le cyclopentadithiophène, et explore le potentiel de ces nouveaux matériaux pour des applications en électronique organique.

Le premier chapitre bibliographique décrit différentes approches d'ingénierie moléculaire visant à contrôler les propriétés électroniques des systèmes conjugués et montre l'intérêt des dérivés du fluorène, du cyclopentadithiophène et des quelques dérivés de l'indéno[1,2-*b*]thiophène pour l'élaboration de dispositifs électroniques.

Le deuxième chapitre est consacré à la mise au point d'une série d'oligothiophènes terminés par des motifs indéno[1,2-*b*]thiophène. Le transport de charge dans ces matériaux dépend clairement de la substitution des molécules. Au cours du troisième chapitre, une série d'analogues du stilbène dérivés du fluorène et de l'indéno[1,2-*b*]thiophène est décrite et montre des propriétés de transport de charge intéressantes comme en témoignent les performances des transistors à effet de champ correspondants.

Enfin, le dernier chapitre concerne des polymères conjugués à faible gap dérivés de l'indéno[1,2-*b*]thiophène pour une application potentielle en photovoltaïque.

Mots clés : Systèmes conjugués, oligothiophène, polythiophène, transistors organiques à effet de champ, cellules photovoltaïques organiques.

Synthesis and characterization of conjugated systems derived from indeno[1,2-*b*]thiophene for organic electronics

Abstract: Conjugated systems are the subject of considerable interest due to the combination of their optoelectronic properties and the flexibility of organic materials which allow the realization of new electronic devices. In this context, conjugated oligo- and polymers based on fluorene and cyclopenta[2,1-*b*:3',4'-*b'*]dithiophene have been used as active materials for light-emitting diodes, field-effect transistors and photovoltaic cells. This work deals with the synthesis and characterization of conjugated systems based on a hybrid heterocycle between fluorene and cyclopentadithiophene, namely indeno[1,2-*b*]thiophene, the aim of this project being the exploration of the potentiality of such materials for organic electronics.

The first chapter describes different approaches aiming at controlling the electronic properties of conjugated systems whereas the interest of fluorene, cyclopentadithiophene and the few existing indeno[1,2-*b*]thiophene derivatives for the elaboration of electronic devices is reviewed.

The second chapter is devoted to the development of oligothiophene derivatives terminated with indeno[1,2-*b*]thiophene. The charge transport in these materials has been shown to strongly depend on the substitution of the molecules. In the third chapter, stilbene analogs derived from fluorene and indeno[1,2-*b*]thiophene have been described and have been shown to present interesting charge transport properties as demonstrated by the performance of the corresponding field-effect transistors.

In the last part, indeno[1,2-*b*]thiophene-based low bandgap polymers have been designed for potential application in photovoltaics.

Key words: Conjugated systems, oligothiophene, polythiophene, organic field-effect transistors, organic photovoltaic cells.