



**HAL**  
open science

# Synthèse et caractérisation de molécules conjuguées pour le photovoltaïque organique

Antoine Leliège

► **To cite this version:**

Antoine Leliège. Synthèse et caractérisation de molécules conjuguées pour le photovoltaïque organique. Chimie organique. Université d'Angers, 2012. Français. NNT: . tel-00994852

**HAL Id: tel-00994852**

**<https://theses.hal.science/tel-00994852>**

Submitted on 22 May 2014

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

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

# Synthèse et caractérisation de molécules conjuguées pour le photovoltaïque organique

**Thèse de doctorat**  
spécialité : Chimie Organique  
Ecole doctorale Matière, Molécules, Matériaux en Pays de la Loire  
(3MPL)

Présentée et soutenue publiquement le 19 octobre 2012  
à la Faculté des Sciences  
d'ANGERS

par **Antoine Leliège**

Devant le jury ci-dessous :

R. ZIESEL	Directeur de Recherche CNRS	Université de Strasbourg	Rapporteur
B. RATIER	Professeur	Université de Limoges	Rapporteur
B. GEFFROY	Ingénieur-Chercheur CEA	Ecole Polytechnique	Examineur
F. ODOBEL	Directeur de Recherche CNRS	Université de Nantes	Examineur
J. RONCALI	Directeur de Recherche CNRS	Université d'Angers	Examineur
P. BLANCHARD	Directeur de Recherche CNRS	Université d'Angers	Directeur de thèse

Laboratoire MOLTECH-Anjou  
UMR CNRS 6200, Université d'Angers  
2, Bd Lavoisier 49045 Angers Cedex

ED500





Liste des abréviations et symboles .....	7
Chapitre 1. Photovoltaïque organique.....	9
1.1 Introduction.....	10
1.2 Cellules solaires hybrides .....	14
1.2.1 Cellules solaires hybrides à colorant.....	15
1.2.2 Hétérojonctions volumiques organique/inorganique .....	17
1.3 Cellules solaires organiques.....	20
1.3.1 Evolution des dispositifs OPV .....	21
1.3.1.1 Cellules Schottky .....	21
1.3.1.2 Concept d'hétérojonction D/A et cellules bicouches.....	22
1.3.1.3 Cellules à hétérojonction D/A volumique (BHJ).....	23
1.3.1.4 Interfaces et nouvelles architectures OPV .....	24
1.3.2 Caractérisations des cellules solaires .....	28
1.3.3 Principe de fonctionnement des cellules à hétérojonction.....	30
1.3.4 Matériaux organiques pour l'OPV .....	33
1.3.4.1 Polymères conjugués de type <i>p</i> .....	33
1.3.4.2 Molécules conjuguées pour l'élaboration de matériaux de type <i>p</i> ....	37
1.4 Objectifs de la thèse .....	52
Chapitre 2. Oligothiophènes bidimensionnels .....	55
2.1 Introduction.....	56
2.2 Synthèse .....	59
2.2.1 Synthèse du benzo[1,2- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i> :4,5- <i>b''</i> ]trithiophène Btt.....	59
2.2.1.1 Première voie de synthèse du Btt .....	59
2.2.1.2 Deuxième voie de synthèse du Btt .....	59
2.2.2 Synthèse du composé Btt(T <sub>2</sub> H) <sub>3</sub> .....	60
2.2.2.1 Première voie de synthèse.....	60
2.2.2.2 Deuxième voie de synthèse.....	61
2.2.3 Synthèse du benzo[1,2- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i> :6,5- <i>b''</i> ]trithiophène d-Btt.....	62
2.2.4 Synthèse du composé d-Btt(T <sub>2</sub> H) <sub>3</sub> .....	63
2.2.5 Synthèse du composé Btt(BztTH) <sub>3</sub> .....	63
2.2.5.1 Première voie de synthèse de Btt(BztTH) <sub>3</sub> .....	63
2.2.5.2 Deuxième voie de synthèse de Btt(BztTH) <sub>3</sub> .....	64

2.3	Caractérisation des propriétés optiques en solution.....	65
2.4	Caractérisation des propriétés électrochimiques.....	69
2.5	Analyses thermiques .....	70
2.6	Caractérisation optique des films.....	71
2.7	Analyse des films par diffraction des rayons X.....	73
2.8	Elaboration et caractérisations des cellules solaires .....	73
2.9	Conclusion .....	80
Chapitre 3. Systèmes conjugués D-A-D à cœur accepteur tétracyanobutadiène ..		81
3.1	Introduction.....	82
3.2	Synthèse .....	86
3.2.1	Synthèse des composés TCBD1-TCBD3 .....	86
3.2.1.1	Synthèse convergente des acétyléniques 26-28 .....	86
3.2.1.2	Synthèse divergente des acétyléniques 7-9.....	88
3.2.2	Accès aux composés TCBD1-3 par formation du fragment TCBD ....	88
3.2.3	Synthèse du composé TCBD4 .....	89
3.2.4	Synthèse du composé TCBD5 .....	90
3.3	Caractérisation des propriétés optiques en solution.....	91
3.4	Caractérisation des propriétés électrochimiques.....	95
3.5	Modélisation moléculaire.....	99
3.6	Analyses thermiques .....	102
3.7	Caractérisation optique des films.....	103
3.8	Elaboration et caractérisations des cellules solaires .....	104
3.8.1	Cellules bicouches Donneur/C <sub>60</sub> .....	104
3.8.2	Cellules bicouches Donneur/C <sub>70</sub> .....	110
3.8.3	Hétérojonctions volumiques élaborées par co-évaporation .....	112
3.9	Conclusion .....	113
Chapitre 4. Systèmes conjugués push-pull D-A .....		115
4.1	Introduction.....	116
4.2	Synthèse des composés cibles.....	118
4.2.1	Synthèse du composé de référence DA-1 .....	118
4.2.2	Synthèse du composé DA-2.....	119

4.2.3	Synthèse du composé DA-3 .....	121
4.2.4	Synthèse du composé DA-4 .....	122
4.2.5	Synthèse des composés DA-5 et DA-6 .....	122
4.3	Caractérisation des propriétés optiques en solution.....	123
4.4	Caractérisation des propriétés électrochimiques.....	127
4.5	Modélisation moléculaire.....	132
4.6	Analyses thermiques .....	134
4.7	Caractérisation optique des films.....	134
4.8	Analyses cristallographiques .....	136
4.9	Elaboration et caractérisations des cellules solaires .....	141
4.9.1	Cellules bicouches Donneur/C <sub>60</sub> .....	141
4.9.2	Cellules bicouches Donneur/C <sub>70</sub> .....	148
4.9.3	Hétérojonctions volumiques D/A élaborées en solution.....	151
4.9.4	Optimisation de cellules bicouches dérivées de DA-1.....	153
4.10	Conclusion.....	155
	Conclusion générale.....	157
	Partie expérimentale .....	161
	Préparation des cellules .....	198
	Annexe cristallographique .....	201

# Liste des abréviations et symboles

<b>A</b>	Accepteur
<b>AcOEt</b>	Acétate d'éthyle
<b>Al</b>	Aluminium
<b>AM</b>	Nombre d'Air Masse
<b>ATG</b>	Analyse Thermo-Gravimétrique
<b>BCP</b>	Bathocuproïne
<b>BODIPY</b>	BoronDIPYrométhène
<b>CIGS</b>	CuInGaSe <sub>2</sub>
<b>C<sub>60</sub> /C<sub>70</sub></b>	Fullerène
<b>D</b>	Donneur
<b>DCM</b>	DiChloroMéthane
<b>DIPA</b>	DiIsoPropylAmine
<b>DMF</b>	<i>N,N'</i> -DiMéthylFormamide
<b>DMSO</b>	DiMéthylSulfOxide
<b>D.O</b>	Densité Optique
<b>DSC</b>	Calorimétrie différentielle à balayage ( <i>Differential Scanning Calorimetry</i> )
<b>DSSC</b>	Cellules solaires sensibilisées par un colorant ( <i>Dye Sensitized Solar Cells</i> )
<b>ECS</b>	Électrode au Calomel Saturé
<b>E<sub>ox</sub></b>	Potentiel d'Oxydation
<b>E<sub>red</sub></b>	Potentiel de Réduction
<b>EQE</b>	Efficacité quantique externe ( <i>External Quantum Efficiency</i> )
<b>Et<sub>3</sub>N</b>	Triéthylamine
<b>Fc</b>	Ferrocène
<b>FF</b>	Facteur de Forme ( <i>Fill Factor</i> )
<b>h</b>	Constante de Planck (= 6,62617.10 <sup>-34</sup> J.s)
<b>HOMO</b>	Orbitale moléculaire la plus haute occupée ( <i>Highest Occupied Molecular Orbitals</i> )
<b>HRMS</b>	Spectrométrie de masse à haute résolution ( <i>High Resolution Mass Spectroscopy</i> )
<b>Maldi-TOF</b>	Matrix-assisted laser desorption ionization – Time Of Flight
<b>MgSO<sub>4</sub></b>	Sulfate de Magnésium
<b>NBS</b>	N-BromoSuccinimide
<b>NREL</b>	<i>National Renewable Energy Laboratory</i>
<b>Ni(dppp)Cl<sub>2</sub></b>	Chlorure de 1,3-(diphénylphosphinopropane)nickel (II)
<b>NMP</b>	N-Méthyl-2-Pyrrolidone
<b>IR</b>	InfraRouge
<b>IPCE</b>	Internal Photon to Current Efficiency
<b>ITO</b>	Oxyde d'Indium et d'Étain ( <i>Indium Tin Oxide</i> )
<b>J<sub>sc</sub></b>	Courant de court-circuit ( <i>Short-Circuit Photocurrent</i> )
<b>K</b>	Kelvin
<b>λ</b>	Longueur d'onde
<b>LDA</b>	Lithium DiisopropylAmide
<b>LiF</b>	Fluorure de lithium (Lithium Fluoride)
<b>LUMO</b>	Orbitale moléculaire la plus basse vacante ( <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbitals</i> )

$\mu$	Mobilité des porteurs de charge
<i>n</i> -BuLi	n-ButylLithium
OPV	Organic PhotoVoltaics
P <sub>3</sub> HT	Poly(3-hexylthiophène)
PC <sub>61</sub> BM	Phenyl-C61-Butyric-Acid-Methyl Ester
PC <sub>71</sub> BM	Phenyl-C71-Butyric-Acid-Methyl Ester
Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Tétrakis(triphénylphosphine)palladium(0)
PEDOT-PSS	Poly(3,4-Ethylène DiOxyThiophène)-PolyStyrène Sulfonate
$\eta$	Rendement de conversion photovoltaïque (%)
$\Phi$	Rendement quantique de fluorescence
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RPM	Tours par minutes : <i>Round Per Minutes</i>
SCO	Semi-Conducteur Organique
TBAPF <sub>6</sub>	Tetra-n-butylammonium hexafluorophosphate
THF	TétraHydroFurane
TMS	Triméthylsilyle
TPA	TriPhénylAmine
V <sub>oc</sub>	Tension à circuit ouvert ( <i>Open Circuit Voltage</i> )

# **Chapitre 1. Photovoltaïque organique**

### 1.1 Introduction

Devant la raréfaction des énergies fossiles il devient primordial pour l'humanité de trouver de nouvelles sources d'énergie. Le soleil fournit à la Terre en permanence une source d'énergie inépuisable, en quantité et à peu près partout à la surface du globe. L'énergie solaire semble donc être une excellente alternative face aux besoins croissants en énergie. Il existe trois manières d'exploiter l'énergie solaire : la filière thermique pour le chauffage direct de l'eau ou de locaux, la filière thermodynamique consistant à réchauffer un fluide caloporteur servant à chauffer de la vapeur d'eau qui entraîne un turboalternateur pour produire de l'électricité, et la filière photovoltaïque très attractive puisqu'elle transforme directement le rayonnement solaire en électricité.

Des avancées significatives ont été réalisées ces dernières années dans le domaine du photovoltaïque rendant cette filière prometteuse pour l'avenir. A l'instar de l'éolien, la production d'électricité issue du soleil n'étant pas continue et modulable, il est nécessaire de stocker l'énergie afin de pouvoir la fournir à la demande comme le font par exemple les centrales de production d'électricité thermique. Le développement de la filière photovoltaïque repose donc non seulement sur les progrès réalisés dans le domaine de la conversion de la lumière en électricité mais aussi dans celui du stockage de l'énergie.

On s'intéressera ici au problème de la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire.<sup>1</sup> Découvert en 1839 par A. E. Becquerel, l'effet photovoltaïque résulte de l'absorption de photons dans un matériau semi-conducteur qui génère alors des paires électrons-trous créant une tension ou un courant électrique continu. Dans la gamme spectrale solaire, l'énergie d'un photon est de l'ordre de l'électron-volt. Le silicium dont la bande interdite est de 1,1 eV, est actuellement le matériau semi-conducteur le plus utilisé pour la conversion photovoltaïque : dès 1954 des rendements de 6% sont obtenus pour des cellules réalisées par les laboratoires *Bell Labs* aux Etats-Unis.<sup>2</sup>

Des panneaux photovoltaïques à base de silicium sont commercialisés depuis plusieurs années. L'utilisation de silicium monocristallin permet d'obtenir des cellules solaires performantes atteignant des rendements de conversion de 25% en laboratoire.<sup>3</sup> Malheureusement la production de silicium monocristallin est très onéreuse car très énergivore. De plus les rendements de conversion chutent pour des cellules réalisées avec

---

<sup>1</sup> Lincot, D. *L'actualité chimique* **2012**, 360-361, 127-128.

<sup>2</sup> Chapin, D. M.; Fuller, C. S.; Pearson, G. L.; *J. Appl. Phys.* **1954**, 25, 676-677.

<sup>3</sup> (a) Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W.; Dunlop, E. D. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2012**, 20, 606-614. (b) <http://www.nrel.gov/>.

du silicium polycristallin (20%) et du silicium amorphe (autour de 10%). Les panneaux photovoltaïques à base de silicium cristallin ne sont donc pas très bon marché en raison de leurs coûts de fabrication. Par ailleurs ils ne restituent l'énergie consommée à leur fabrication qu'après au moins deux années de fonctionnement et le recyclage de ces panneaux solaires reste difficile.

Plusieurs alternatives sont actuellement développées afin de rendre les dispositifs photovoltaïques plus abordables en termes de coûts de fabrication et donc de compétitivité pour la production d'énergie. La Figure 1.1 présente une vue d'ensemble des différentes filières photovoltaïques actuelles, leurs performances et leurs coûts. On s'aperçoit d'abord que la technologie du silicium cristallin (mono- et polycristallin) est de loin la plus répandue avec 85 à 90% de part de marché. Peu introduites sur le marché pour l'instant, d'autres filières technologiques basées sur d'autres matériaux semi-conducteurs inorganiques ou bien organiques, constituent des technologies d'avenir car moins onéreuses que celle du silicium cristallin.

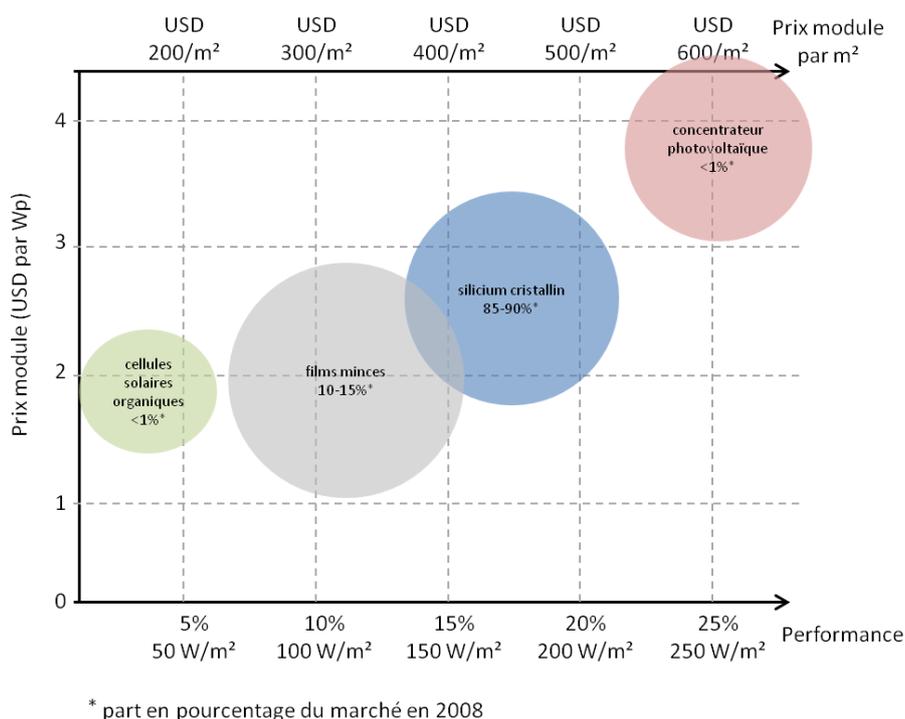


Figure 1.1 : Vue d'ensemble du coût et des performances des différentes technologies photovoltaïques – reproduite d'après un rapport de l'IEA sur la base de données de 2008.<sup>4</sup>

<sup>4</sup> Transforming global markets for clean energy products: energy efficient equipment, vehicles and solar photovoltaics. 2010 International Energy Agency (IEA) Report, [www.iea.org](http://www.iea.org)

Les articles de Green *et al.* dans *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* font régulièrement le point sur l'évolution des performances des cellules photovoltaïques (surface d'environ 1 cm<sup>2</sup>) et des modules correspondants constitués de plusieurs cellules reliées entre elles (surface d'environ 800 cm<sup>2</sup>).<sup>3</sup> La Figure 1.2 résume les meilleures performances des cellules solaires préparées à partir de différentes classes de matériaux actifs.

Une première alternative au silicium cristallin consiste à utiliser des couches minces de semi-conducteurs inorganiques tels que du silicium, du tellure de cadmium (CdTe), du CuInGaSe<sub>2</sub> (CIGS), ou encore de l'arséniure de gallium (AsGa). Les dérivés chalcogénure (CdTe et CIGS) sont dotés d'une absorbance optique plus élevée que celle du silicium cristallin, ce qui permet leur utilisation en plus faible épaisseur de l'ordre du micron. C'est vrai aussi pour le silicium amorphe qui possède un coefficient d'absorption environ 100 fois plus élevé dans le visible que celui du silicium cristallin. Parmi ces cellules solaires qualifiées de « **2<sup>nde</sup> génération** », le meilleur rendement photovoltaïque obtenu à ce jour est de 28,8% pour une cellule à base d'un film mince d'AsGa.<sup>3,5</sup>

Cette classe de dispositifs paraît donc intéressante pour concurrencer le silicium cristallin. De plus, des dispositifs flexibles peuvent être fabriqués selon cette approche « films minces ». Cependant, le cadmium et l'arsenic sont toxiques pour l'environnement ce qui rend leur recyclage plus onéreux et indispensable. Par ailleurs, les cellules CIGS présentent plusieurs inconvénients : i) l'indium est de plus en plus rare et donc de plus en plus cher et, ii) les paramètres de dépôts pour leur fabrication sont assez complexes et doivent être parfaitement contrôlés. Quant aux cellules réalisées à partir de couches minces de silicium, les rendements photovoltaïques restent moins élevés (10-12%).

---

<sup>5</sup> (a) <https://www.altadevices.com>. (b) <http://www.greentechmedia.com/articles/read/stealthy-altadevices-next-gen-pv-challenging-the-status-quo/>

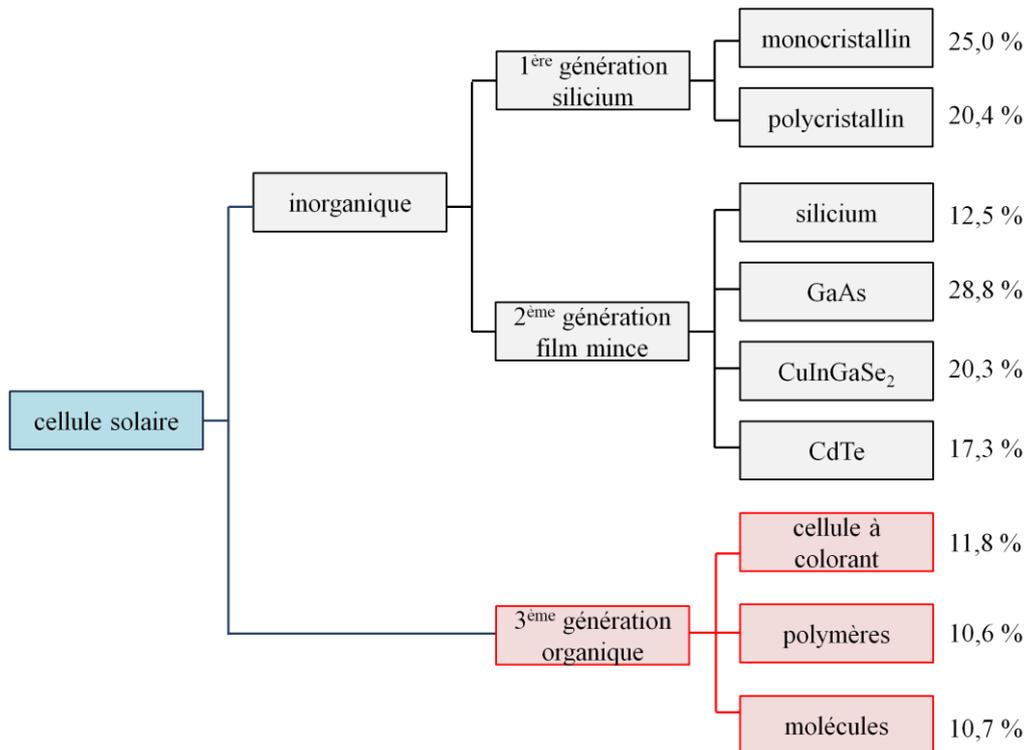


Figure 1.2 : Différentes classes de matériaux utilisés pour les cellules photovoltaïques et rendements obtenus en laboratoire (d'après Green et al. et le National Renewable Energy Laboratory<sup>3</sup>).

Les cellules photovoltaïques dites de « **3<sup>ème</sup> génération** » regroupent différents types de dispositifs issus de nouvelles approches liées à des développements technologiques ou à l'utilisation de nouveaux matériaux.

Ainsi des cellules à concentration, placées au sein d'un foyer optique qui concentre la lumière, peuvent conduire à des rendements de 30% pour des cellules à simple jonction mais elles doivent être placées sur un support mobile afin d'être constamment positionnées face au soleil. De même des performances encore plus élevées peuvent être atteintes en fabricant des cellules à jonctions tandem ou multiples ; Sharp a obtenu une efficacité de 37,5% pour une cellule multi-jonctions InGaP/GaAs/InGaAs.<sup>3</sup> Cette approche permet d'atteindre à la fois une absorption maximale par la multiplication des couches et une efficacité de conversion très importante. Cependant, ces avancées requièrent une technologie toujours plus complexe et induisent un coût supplémentaire qui peut être acceptable uniquement pour des applications de haute technologie comme la recherche spatiale.

Parallèlement à ces développements liés à des procédés technologiques, les matériaux organiques pour les cellules solaires de 3<sup>ème</sup> génération constituent aussi une

filière d'avenir en raison de leur plus faible coût et des simplifications potentielles du processus de fabrication des dispositifs.

Parmi ces cellules organiques, on distingue les cellules solaires hybrides et les cellules solaires « tout organique » ou cellules OPV (*Organic PhotoVoltaics*) à base de molécules ou de polymères conjugués.

Les travaux de cette thèse portent sur la synthèse et la caractérisation de nouvelles molécules conjuguées et leur utilisation comme matériau donneur d'électron pour la fabrication de cellules OPV.

Bien que le développement des polymères conjugués semi-conducteurs de type *p* a conduit à une amélioration considérable des performances des cellules OPV au cours des dix dernières années pour atteindre actuellement des rendements de conversion records proches de 10%, Konarka (9%),<sup>6</sup> Solarmer et South China University of Technology (9,3%),<sup>7</sup> Polyera (9,1%)<sup>8</sup> égalant ceux du silicium amorphe, les donneurs moléculaires représentent une autre classe de matériaux semi-conducteurs prometteurs pour le photovoltaïque. En effet, à l'origine des tout premiers développements du photovoltaïque organique<sup>9</sup> les molécules conjuguées ont connu un regain d'intérêt considérable depuis cinq ans environ, cette classe de composés représente une alternative crédible aux polymères conjugués puisqu'il est maintenant possible de concevoir des dispositifs à base de molécules affichant des rendements photovoltaïques supérieurs à 10%.<sup>10,11</sup>

Ce chapitre d'introduction a pour objectif de dresser un rapide panorama du photovoltaïque organique. Après une brève description des cellules solaires hybrides, le principe et le fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques seront présentés. L'accent sera ensuite mis sur le développement des matériaux donneurs d'électron pour le photovoltaïque en se focalisant essentiellement sur les progrès réalisés à partir de molécules conjuguées.

### 1.2 Cellules solaires hybrides

On distingue deux types de cellules solaires hybrides organique/inorganique : les cellules à colorant et les hétérojonctions volumiques organique/inorganique.

---

<sup>6</sup> <http://www.konarka.com>.

<sup>7</sup> <http://www.solarmer.com>.

<sup>8</sup> <http://www.polyera.com>.

<sup>9</sup> (a) Chamberlain, G. A. *Solar cells* **1983**, 8, 47. (b) Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, 183-185. (c) Wöhrlé, D. Meissner, D. *Adv. Mater.* **1991**, 3, 129.

<sup>10</sup> <http://www.heliatek.com>.

<sup>11</sup> [www.mitsubishichem-hd.co.jp](http://www.mitsubishichem-hd.co.jp).

### 1.2.1 Cellules solaires hybrides à colorant

Les cellules solaires hybrides à colorant ont été développées initialement par l'équipe de M. Grätzel au début des années 90 et depuis, de nombreux prototypes de panneaux solaires utilisant cette approche ont été mis au point.<sup>12,13</sup> Ces dispositifs photoélectrochimiques (Figure 1.3) sont constitués : i) d'un oxyde semi-conducteur inorganique mésoporeux à large bande interdite  $E_g$  tel que le dioxyde de titane  $TiO_2$ , semi-conducteur de type  $n$  ( $E_g = 3,2$  eV), ii) d'un colorant de synthèse greffé de manière covalente à la surface de l'oxyde pour sensibiliser ce dernier et iii) d'un électrolyte tel que le couple triiodure/iodure  $I_3^-/I^-$  dans l'acétonitrile, le tout étant pris en sandwich entre deux électrodes collectrices dont l'une est transparente (verre conducteur FTO, *Fluorine doped Tin Oxide*).

Le principe de fonctionnement est décrit sur la Figure 1.3. A travers la photo-anode, la lumière est absorbée par le colorant S qui passe dans son état excité  $S^*$  (étape 1) qui peut alors injecter un électron dans la bande de conduction de  $TiO_2$  (étape 2). Ce dernier transfère ensuite cet électron au circuit extérieur *via* l'électrode (étape 3), fournissant ainsi un courant électrique. Le colorant photo-oxydé  $S^+$  est réduit par le médiateur redox ( $I_3^-/I^-$ ) présent dans l'électrolyte pour revenir à son état initial S (étape 4). Puis les ions  $I_3^-$  diffusent à la contre-électrode en FTO (cathode) où ils sont réduits en ions  $I^-$  en présence d'un catalyseur au platine déposé sur l'électrode (étape 5)

L'efficacité de ces dispositifs dépend de la rapidité avec laquelle le médiateur redox réduit le colorant oxydé, afin d'éviter le processus de recombinaison entre l'électron promu dans la bande de conduction de  $TiO_2$  et le colorant oxydé  $S^+$ . En pratique, le niveau HOMO du colorant doit se situer en dessous du niveau énergétique du médiateur redox ( $I^-$ ).

---

<sup>12</sup> O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737-740. (b) Grätzel, M. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6841-6851. Grätzel, M. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1788-1798. (c) O'Regan, B. C.; Durrant, J. R. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1799-1808.

<sup>13</sup> Pour des revues récentes : (a) Mishra, A.; Fischer, M. K. R.; Bäuerle, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2474-2499. (b) Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595-6663. (c) Yen, Y.-S.; Chou, H.-H.; Chen, Y.-C.; Hsu, C.-Y.; Lin, J. T. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 8734-8747.

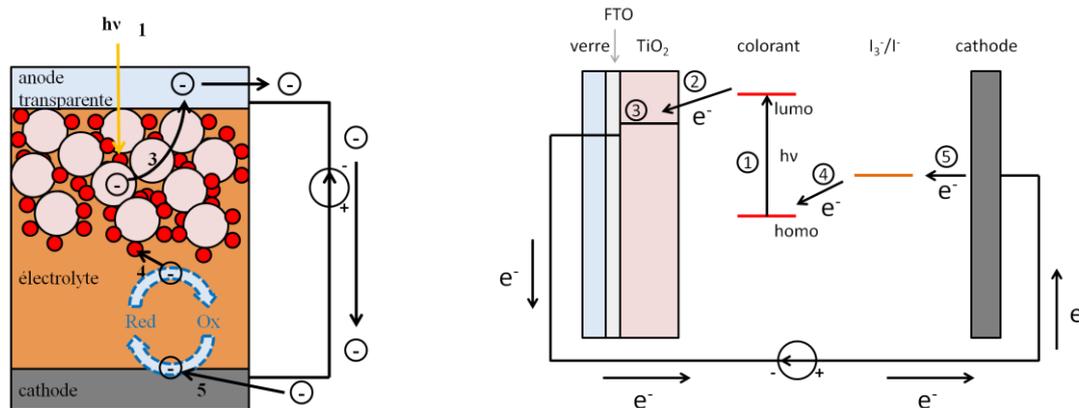


Figure 1.3 : Principe de fonctionnement d'une cellule à colorant à base de  $\text{TiO}_2$ .

Depuis deux décennies, les complexes de ruthénium fonctionnalisés par des ligands bi- ou terpyridines constituent la famille de colorants la plus développée.<sup>12,13</sup> Par exemple, le complexe **N719**, chimisorbé sur  $\text{TiO}_2$  grâce à ses deux fonctions acide carboxylique, a conduit à des dispositifs atteignant 11,2% d'efficacité photovoltaïque.<sup>14</sup> Des molécules aromatiques à grande extension spatiale présentant des coefficients d'absorption plus élevés comme des dérivés de porphyrine, de phtalocyanine ou de pérylène ont aussi été utilisés comme colorants.<sup>15</sup> Actuellement, les molécules push-pull de type D- $\pi$ -A, exemptes de métaux de transition, connaissent un essor considérable.<sup>13</sup> A titre d'exemple, le colorant **C219**, constitué d'une triphénylamine comme donneur, d'un pont conjugué thiophénique à base de 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT) et d'un motif accepteur dérivé de l'acide cyanoacrylique, a permis d'élaborer des cellules présentant un rendement de 10,3%.<sup>16</sup> Enfin, le record actuel d'efficacité d'une cellule à colorant de 12,3% a été obtenu récemment à partir du composé push-pull **YD2-o-C8**, incluant une porphyrine de zinc comme espaceur  $\pi$ -conjugué.<sup>17</sup>

<sup>14</sup> Nazeeruddin, M. K. ; De Angelis, F. ; Fantacci, S.; Selloni, A.; Viscardi, G.; Liska, P.; Ito, S.; Takeru, B.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16835-16847.

<sup>15</sup> Imahori, H.; Umeyama, T.; Ito, S. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1809-1818.

<sup>16</sup> Zeng, W.; Cao, Y.; Bai, Y.; Wang, Y.; Shi, Y.; Zhang, M.; Wang, F.; Pan, C.; Wang, P. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1915-1925.

<sup>17</sup> Yella, A.; Lee, H-W.; Tsao, H. N.; Yi, C.; Chandiran, A. K.; Nazeeruddin, Md. K.; Diau, E. W.-G.; Yeh, C.-Y.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Science* **2011**, *334*, 629-634

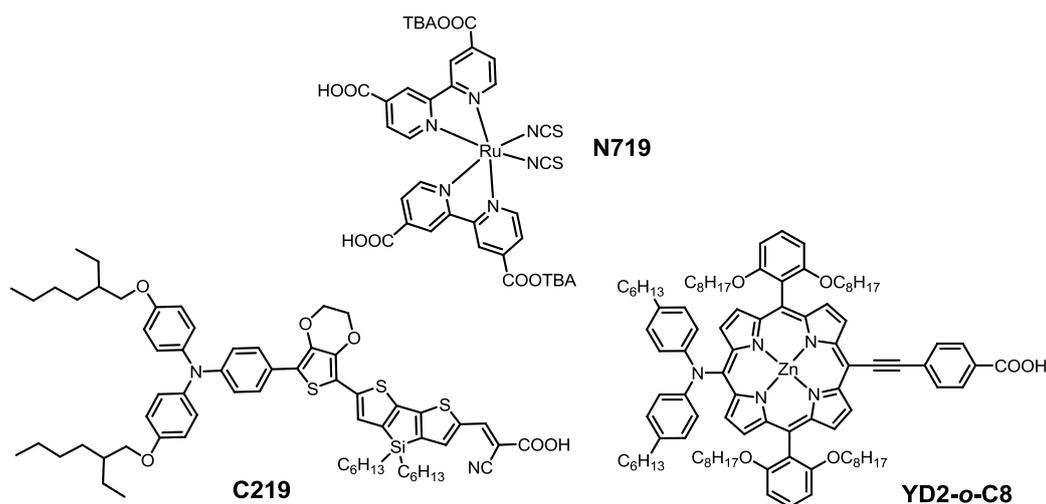


Figure 1.4 : Exemples de composés utilisés pour des cellules à colorant.

Ce dernier résultat est en fait le fruit d'optimisations réalisées à différents niveaux. Le couple  $I_3^-/I^-$  a été remplacé par un électrolyte à base d'un complexe tris(2,2'-bipyridine) de cobalt (II/III) permettant à la cellule de délivrer une tension supérieure, proche de 1 V. De plus, le rendement de 12,3% est atteint lorsque  $TiO_2$  est co-sensibilisé à l'aide d'un colorant supplémentaire permettant une absorption complémentaire du spectre du visible.

Les performances des cellules peuvent donc être améliorées en jouant sur les divers constituants de la cellule et leurs niveaux électroniques. Une voie de recherche actuelle porte sur le remplacement du couple  $I_3^-/I^-$  dans l'acétonitrile, sujet à des fuites au sein de la cellule, par un électrolyte solide ou bien par des liquides ioniques. Enfin une autre approche explorée par peu de groupes consiste à sensibiliser un semi-conducteur de type  $p$ , comme par exemple l'oxyde de nickel(II)  $NiO$ .<sup>18</sup> Si les rendements photovoltaïques sont nettement moins bons qu'avec les semi-conducteurs  $n$ , ces travaux pourraient déboucher à l'avenir sur des cellules tandem associant deux photo-électrodes de type  $p$  et  $n$ .

### 1.2.2 Hétérojonctions volumiques organique/inorganique

Ces cellules qualifiées d'« hybride » sont constituées d'un mélange de polymères conjugués donneurs d'électron et de matériaux inorganiques semi-conducteurs nanostructurés de type  $n$ , accepteurs d'électron, tels que  $CdS$ ,  $CdSe$ ,  $CdTe$ ,  $CuInS_2$ ,  $PbS$ ,  $PbSe$ ,

<sup>18</sup> (a) Odobel, F.; Le Pleux, L.; Pellegrin, Y.; Blart, E. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1063-1071. (b) Nattestad, A.; Mozer, A. J.; Fischer, M. K. R.; Cheng, Y.-B.; Mishra, A.; Bäuerle, P.; Bach, U. *Nature Mater.* **2010**, *9*, 31-35.

TiO<sub>2</sub> ou ZnO.<sup>19</sup> Actuellement, les meilleurs rendements de conversion photovoltaïque pour ces dispositifs atteignent 3-4%.

Les composés inorganiques dérivés de chalcogénure présentent des coefficients d'absorption élevés et des valeurs de  $E_g$  relativement faibles ce qui leur permet de contribuer à l'absorption dans le spectre visible, de façon complémentaire aux polymères conjugués. De plus, en jouant sur les conditions de synthèse de ces nanostructures inorganiques (solvants, ligands, ...), il est possible de contrôler leur taille (5-100 nm) et leur forme (nanoparticules sphériques, nanobâtonnets, tétrapodes, ...) et ainsi de moduler leurs propriétés électroniques (absorption et transport de charges). Le séléniure de cadmium CdSe est le plus étudié des composés inorganiques car il participe à l'absorption de la lumière et c'est un bon transporteur d'électrons. De plus il est relativement aisé de contrôler ses propriétés électroniques : sa bande interdite  $E_g$  varie de 1,7 eV dans les conditions classiques à 2,5 eV lorsqu'il est obtenu sous la forme de nanoparticules sphériques de 2 nm.

L'élaboration de la couche active organique/inorganique s'effectue simplement en solution puisque les nanostructures inorganiques sont fonctionnalisées par des ligands organiques, en général éliminés en fin de dépôt.

Le principe de fonctionnement est le suivant : le polymère conjugué ou le matériau inorganique absorbe la lumière générant des excitons en leur sein, qui peuvent diffuser à l'interface organique/inorganique où un transfert électronique se produit. Après séparation des charges, le trou et l'électron sont transportés vers les électrodes par sauts, respectivement, entre chaînes conjuguées et entre les nanostructures inorganiques.

La première cellule hybride polymère a été décrite en 1996 par l'équipe d'Alivisatos en mélangeant des nanoparticules sphériques de CdSe de 5 nm de diamètre et le poly[2-méthoxy-5-(2-éthyl-hexyloxy)-1,4-phénylène-vinylène] (**MEH-PPV**).<sup>20</sup> Pour une concentration de CdSe de 90% en masse, nécessaire pour assurer la percolation entre nanoparticules inorganiques et ainsi le transport des électrons, une efficacité proche de 0,1% a été atteinte.

Des progrès considérables ont été réalisés depuis en remplaçant le **MEH-PPV** par le poly(3-hexylthiophène) (**P3HT**) dont le gap  $E_g$  est plus faible (1,9-2,0 eV, seuil

---

<sup>19</sup> (a) Greenham, N. C. *Hybrid Polymer/Nanocrystal Photovoltaic Devices in Organic Photovoltaics: Materials, Device Physics, and Manufacturing Technologies*. Eds. C. Brabec, V. Dyakonov, U. Scherf. **2008** Wiley-VCH. (b) Moulé, A. J.; Chang, L.; Thambidurai, C.; Vidu, R.; Stroeve, P. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 2351-2368.

<sup>20</sup> Greenham, N. C.; Peng, X.; Alivisatos, A. P. *Phys. Rev. B: Condens. Mater.* **1996**, *54*, 17628.

d'absorption vers 650 nm) et en jouant sur les conditions de dépôt de la couche active pour atteindre des rendements de conversion de à 1,7 à 2,6%.<sup>21</sup> La structure ainsi que le diagramme énergétique de cette cellule sont représentés sur la Figure 1.5. La couche active est prise en sandwich entre une anode souvent constituée d'une lame de verre recouverte d'oxyde d'indium et d'étain (ITO, *Indium Tin Oxide*) transparent et une cathode en aluminium. Une couche interfaciale transparente et conductrice de poly(3,4-éthylènedioxythiophène)-polystyrène sulfonate (PEDOT-PSS) est souvent déposée à la tournette sur l'ITO.

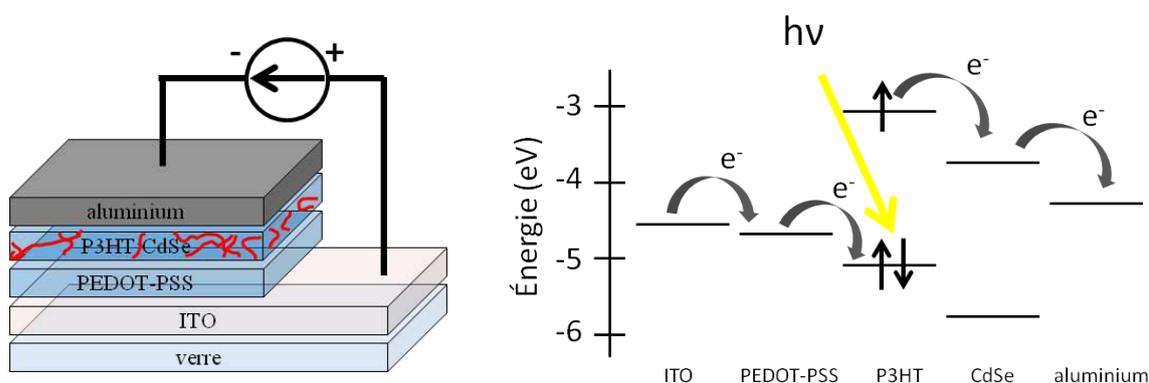


Figure 1.5 : Structure de la cellule hybride CdSe/P3HT et diagramme énergétique.

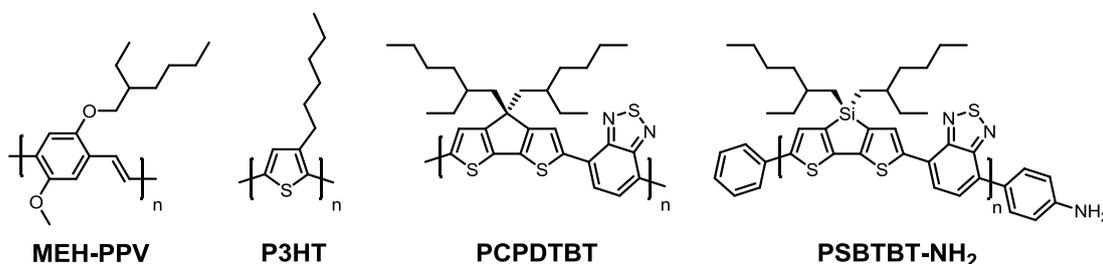


Figure 1.6 : Exemples de polymères conjugués utilisés pour des cellules hybrides.

Le **PCPDTBT**, un polymère conjugué à faible gap ( $E_g = 1,4$  eV), associé à des nano-cristaux de CdSe sous forme de tétrapodes a conduit à un rendement de 3,13%.<sup>22</sup> Une efficacité de 3.2% a été décrite très récemment en utilisant des tétrapodes de CdTe, semi-conducteur inorganique à plus faible gap que le CdSe, et un polymère conjugué à faible gap **PSBTBT-NH<sub>2</sub>** ( $E_g = 1,45$  eV) fonctionnalisé par une fonction amine capable de se

<sup>21</sup> (a) Huynh, W. U.; Peng, X.; Alivisatos, A. P. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 923-927. (b) Huynh, W. U.; Dittmer, J. J.; Alivisatos, A. P. *Science*, **2002**, *295*, 2425-2427. (c) Sun, B. Q.; Greenham, N. C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 3557-3560.

<sup>22</sup> Dayal, S.; Kopidakis, N.; Olson, D. C.; Ginley, D. S.; Rumbles, G. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 239-242.

greffer sur CdTe.<sup>23</sup> De même en améliorant les interactions électroniques entre le **P3HT** et des « quantum-dots » à base de CdS par des procédés de greffage et d'échange de ligands, une efficacité record de 4,1% a été publiée en 2011.<sup>24</sup>

Les cellules hybrides à hétérojonctions volumiques organique/inorganique présentent un intérêt car leur mise en œuvre est aisée et leur coût de production est faible. Par ailleurs, cette approche paraît prometteuse puisque les matériaux utilisés possèdent des propriétés d'absorption efficaces, et qu'il est envisageable d'améliorer les performances en jouant sur différents paramètres, notamment sur la nanostructuration des semi-conducteurs inorganiques. Cependant, et ce malgré les progrès récents très encourageants, ces performances restent encore faibles comparées aux autres filières « organiques ». De plus la toxicité de certains semi-conducteurs inorganiques (CdSe, CdTe) associée à leur concentration dans la couche active souvent élevée (> 80%), pose des problèmes pour leur mise sur le marché du photovoltaïque.

### 1.3 Cellules solaires organiques

Les cellules solaires organiques ou OPV (*Organic PhotoVoltaics*) se distinguent des cellules solaires hybrides précédentes, par leur couche active constituée uniquement de matériaux semi-conducteurs organiques (SCO), ces derniers devant assurer à la fois l'absorption de la lumière et le transport des charges générées vers les électrodes collectrices.

Depuis les premiers travaux sur les cellules OPV portant sur des molécules conjuguées au cours des années 70 et décrivant des efficacités souvent inférieures à 0,1%,<sup>9a,9c</sup> des découvertes majeures, espacées dans le temps, ont marqué le développement de l'OPV. Actuellement, des efficacités records ont été annoncées pour des cellules OPV réalisées à partir de polymères conjugués (Konarka Technologies 9%,<sup>6</sup> Solarmer Energy Inc et SCUT 9,3%,<sup>7</sup> Polyera-Imec- 9,1%<sup>8</sup>) ou bien de molécules conjuguées (Heliatek 10,7%<sup>10</sup>, Mitsubishi Chemical 11,0%<sup>11</sup>) égalant les performances du silicium amorphe.<sup>25</sup>

---

<sup>23</sup> Chen, H.-C.; Lai, C.-W.; Wu, I.-C.; Pan, H.-R.; Chen, I.-W. P.; Peng, Y.-K.; Liu, C.-L.; Chen, C.-h.; Chou, P.-T. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5451-5455.

<sup>24</sup> Ren, S.; Chang, L.-Y.; Lim, S.-K.; Zhao, J.; Smith, M.; Zhao, N.; Bulovic, V.; Bawendi, M.; Gradecak, S. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3998-4002.

<sup>25</sup> (a) Service, R. F. *Science* **2011**, *332*, 293. (b) Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W.; Dunlop, E. D. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2012**, *20*, 12-20.

De plus, d'un point de vue technologique, les SCO offrent la possibilité de fabriquer des dispositifs OPV légers, flexibles et de grandes surfaces par des procédés peu coûteux ouvrant ainsi des perspectives de commercialisation.

L'évolution des dispositifs OPV, le principe de fonctionnement des cellules OPV et les matériaux organiques utilisés sont présentés dans les paragraphes suivants avant de décrire plus précisément nos objectifs portant sur la synthèse, la caractérisation et l'utilisation de nouveaux donneurs moléculaires pour l'OPV.

### 1.3.1 Evolution des dispositifs OPV

#### 1.3.1.1 Cellules Schottky

Les premières cellules OPV ont été réalisées à partir de petites molécules conjuguées incorporées dans des diodes de type Schottky.<sup>9a,9b</sup> Dans ce dispositif, une couche de SCO est prise en sandwich entre deux électrodes métalliques différentes (Figure 1.7). La tension de circuit ouvert  $V_{oc}$  est liée à la différence des travaux de sortie des électrodes métalliques ou au potentiel de barrière Schottky entre métal et composé organique. Sous illumination, un photo-courant est généré dû à l'absorption des photons par les molécules constituant le matériau organique. Les molécules passent à l'état excité et génèrent un exciton (paire électron-trou) qui peut diffuser au sein du matériau organique et se dissocier à l'interface SCO/métal pour fournir un courant.

En 1976, H. J. Hovel *et al.* obtiennent un rendement de 0,2% avec un dérivé squaraine sous illumination monochromatique de 745 nm et de puissance 1 mW/cm<sup>2</sup>.<sup>26</sup> En 1978, T. Feng *et al.* mesurent 0,7% de rendement avec une mérocyanine dans les conditions AM 1 sous 78 mW/cm<sup>2</sup>.<sup>27,28</sup> Pour la première fois, le groupe de F. Garnier décrit en 1984 une cellule de type Schottky, réalisée à partir d'un polymère conjugué, le poly(3-méthylthiophène), fournissant un rendement de 0,007%.<sup>29</sup>

Ces architectures simples conduisent à des performances limitées en raison de l'extinction des excitons à l'interface SCO/métal et la recombinaison possible des charges transportées au sein d'un même matériau.

---

<sup>26</sup> Merritt, V. Y.; Hovel, H. J. *Appl. Phys. Lett.*, **1976**, *29*, 414-415.

<sup>27</sup> Morel, D. L.; Ghosh, A. K.; Feng, T.; Stogryn, E. L.; Purwin, P. E.; Shaw, R. F.; Fishman, C. *Applied Physics Letters* **1978**, *32*, 495-497.

<sup>28</sup> A. K. Ghosh, T. Feng, *J. Appl. Phys.*, **1978**, *49*, 12, 5982-5989.

<sup>29</sup> S. T. Glenis, G. Garnier, F., *Thin Solid Films*, **1984**, *122*, 9-17.

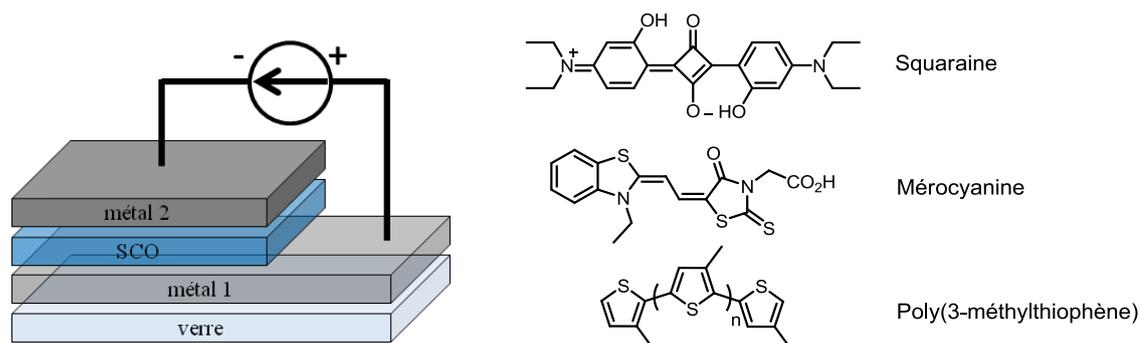


Figure 1.7 : Structure d'une cellule Schottky et exemples de molécules utilisées.

### 1.3.1.2 Concept d'hétérojonction D/A et cellules bicouches

Pour éviter l'extinction des excitons à l'interface métal/SCO, Tang<sup>9b</sup> proposa en 1986 de réaliser des cellules solaires de type bicouche préparées à partir de deux films minces de matériaux organiques, l'un donneur (D) et l'autre accepteur (A) d'électron. La dissociation de l'exciton en charges séparées se produit alors à l'interface (ou à l'hétérojonction) D/A.

La cellule de Tang est constituée d'une couche de 30 nm de phtalocyanine de cuivre **CuPC** (matériau D) et d'une couche de 50 nm de 3,4,9,10-pérylène tétracarboxilique bisbenzimidazole **PTCBI** (matériau A), déposées successivement par évaporation sous vide sur un substrat de verre recouvert d'ITO. Pour finir, une cathode en argent est déposée par évaporation sur le **PTCBI**. Ce dispositif de 0,1 cm<sup>2</sup> de surface conduit à un rendement photovoltaïque de 0,95% sous un éclairage de 75 mW.cm<sup>-2</sup>.

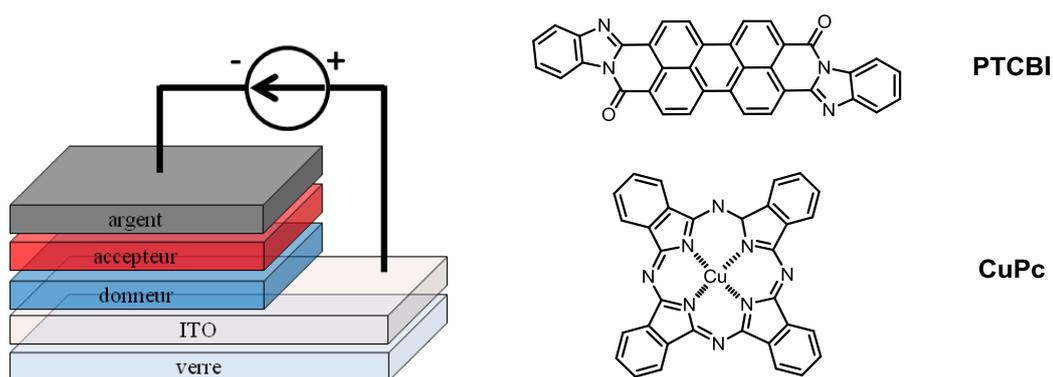


Figure 1.8 : Cellule bicouche et structures de **CuPc** et **PTCBI**.

Les travaux de Tang constituent une étape clé du développement de l'OPV. Cependant, cette approche bicouche présente aussi quelques limites. En effet, la longueur

de diffusion des excitons étant de l'ordre de 10 à 20 nm,<sup>30,31</sup> l'épaisseur efficace de la couche de donneur qui participe réellement au photo-courant est réduite à ces dimensions. Idéalement une longueur de diffusion des excitons supérieure permettrait d'augmenter l'épaisseur de la couche photoactive du matériau D, donc le nombre de photons absorbés et le rendement de la cellule. D'autre part, la dissociation des excitons est aussi limitée par la surface de l'interface planaire D/A.

### 1.3.1.3 Cellules à hétérojonction D/A volumique ou *Bulk Heterojunction* (BHJ)

Dans ce type de cellules, la couche active est constituée d'un réseau interpénétré de donneur et d'accepteur obtenu en mélangeant les composés D et A (Figure 1.9). L'interface donneur/accepteur est alors beaucoup plus grande que pour les cellules bicouches car elle ne se limite pas à la surface de la cellule. Néanmoins il devient important de maîtriser la ségrégation de phase entre les deux matériaux afin de contrôler la taille des domaines de D et A, qui doit être proche de la longueur de diffusion des excitons. Si tel est le cas, c'est l'avantage des cellules BHJ, les excitons pourront se dissocier avant de relaxer à leur état fondamental. La morphologie du matériau composite doit également être contrôlée pour favoriser la continuité des domaines de D ou A afin de permettre le transport des charges séparées jusqu'aux électrodes.

La couche active est en général déposée à partir d'une solution du mélange D/A par la technique de la tournette ou par co-évaporation sous vide de D et de A.

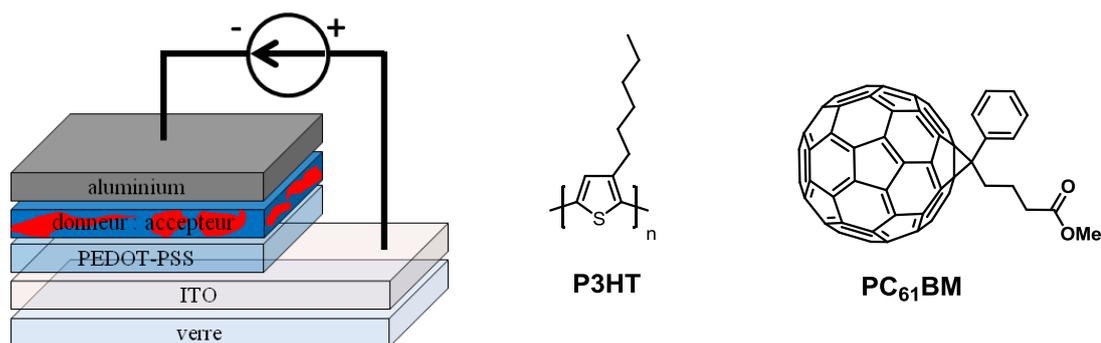


Figure 1.9 : Cellule en réseaux interpénétrés ou BHJ et structure du P3HT et PC<sub>61</sub>BM.

Le couple **P3HT/PC<sub>61</sub>BM** où l'accepteur correspond à l'ester [6,6]phényl-C<sub>61</sub>-butyrate de méthyle,<sup>32</sup> un dérivé soluble du C<sub>60</sub>, représente le couple D/A le plus étudié

<sup>30</sup> Peumans, P.; Yakimov, A.; Forrest, S. R. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 3693-3723.

<sup>31</sup> Heremans, P.; Cheyns, D.; Rand, B. P. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1740-1747.

<sup>32</sup> Hummelen, J. C.; Knight, B. W.; LePeg, F.; Wudl, F. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 532-538.

pour la fabrication de cellules BHJ.<sup>33</sup> Suite à nombreuses améliorations technologiques, des rendements de plus de 5% ont été décrits pour des dispositifs réalisés avec le couple **P3HT/PC<sub>61</sub>BM**.<sup>33,34,35</sup> Actuellement, les cellules BHJ à base de polymères donnant des valeurs de rendement supérieures à 7% sont obtenues avec des polymères conjugués à faible gap (*vide infra*).<sup>36</sup>

Cette approche BHJ ne se limite plus aux polymères conjugués comme nous le verrons par la suite. En effet, on assiste actuellement à un développement considérable de petites molécules conjuguées comme matériau donneur pour la réalisation de cellules BHJ préparées soit en solution ou soit par co-évaporation sous vide.

### 1.3.1.4 Interfaces et nouvelles architectures OPV

Parallèlement à la recherche de nouveaux matériaux organiques, des améliorations significatives des performances des cellules OPV ont été apportées en variant la nature des interfaces ou en développant de nouvelles architectures.<sup>37,38</sup>

Le rôle des interfaces est multiple. Elles peuvent servir à réduire la barrière énergétique entre la couche photocative et les électrodes en formant des contacts ohmiques pour une meilleure extraction des charges. Elles peuvent être sélectives à un type de porteurs (trou ou électrons) et jouer par exemple le rôle de transporteur d'électron et également servir de couche bloquante pour les excitons comme le fait la bathocuproïne (**BCP**) au niveau de la cathode.<sup>39</sup> Au niveau de l'anode en ITO, de nombreux dérivés de triphénylamine (TPA) ont été décrits pour servir de couche de transport des trous.<sup>40</sup>

L'électrode d'ITO transparente dont le travail de sortie est de 4,7-4,8 eV est généralement utilisée comme anode. Elle est habituellement recouverte par une couche de **PEDOT-PSS** dont le travail de sortie est de 5,0-5,2 eV. Ce matériau polymère transparent combine le caractère conducteur du PEDOT oxydé et les propriétés mécaniques du

---

<sup>33</sup> Pour une revue sur le couple P3HT/PC<sub>61</sub>BM : Dang, M. T.; Hirsch, L.; Wantz, G. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3597-3602.

<sup>34</sup> (a) Reyes-Reyes, M.; Kim, K.; Carroll, D. L. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, *87*, 083506 ; (b) Ma, W.; Yang, C.; Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, *15*, 1617-1622.

<sup>35</sup> (a) Lee, S.-H.; Kim, D.-H.; Kim, J.-H.; Lee, G.-S.; Park, J.-G. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 21915-21920. (b) Lee, S.-H.; Kim, J.-H.; Shim, T.-H.; Park, J.-G. *Electron. Mater. Lett.* **2009**, *5*, 47-50.

<sup>36</sup> Son, H. J.; He, F.; Carsten, B.; Yu, L. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 18934-18945.

<sup>37</sup> Yip, H.-L.; Jen, A. K.-Y. *Nature Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5994-6011.

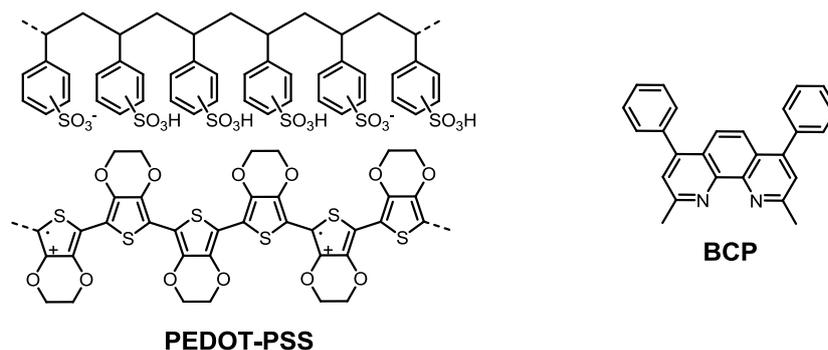
<sup>38</sup> Li, G.; Zhu, R.; Yang, Y. *Nature Photonics* **2012**, *6*, 153-161.

<sup>39</sup> (a) Peumans, P.; Forrest, S. R. *Applied Physics Letters* **2001**, *79*, 126-128. (b) Xue, J.; Uchida, S.; Rand, B. P.; Forrest, S. R. *Applied Physics Letters* **2004**, *84*, 3013-3015.

<sup>40</sup> (a) Shirota, Y. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1-25. (b) Shirota, Y. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 75-93. (c) Shirota, Y.; Kageyama, H. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 953-1010.

polystyrène pour former un contact ohmique avec la couche photoactive afin d'améliorer la collecte des charges positives. Le **PEDOT-PSS** permet aussi de lisser la surface d'ITO.

En raison du caractère acide, le **PEDOT-PSS** est de plus en plus remplacé par des oxydes de métaux de transition tels que  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  ou  $\text{NiO}$  afin d'augmenter la stabilité du dispositif et ses performances.<sup>41</sup> De plus, des méthodes de dépôt de ces oxydes en solution se développent de plus en plus.<sup>37,42,43</sup>



*Figure 1.10 : Structures du **PEDOT-PSS** et de la bathocuproïne **BCP**.*

Au niveau de la cathode, des métaux présentant des travaux de sortie plus faibles (Ca, Ba, Mg) peuvent être utilisés et déposés avant une cathode plus stable en aluminium. Il est possible d'obtenir des résultats analogues en introduisant une fine couche de LiF ou CsF avant l'aluminium.<sup>44</sup>

Des polymères conjugués fonctionnalisés par des amines tertiaires ou les dérivés ammonium correspondant sont été également utilisés comme matériau d'interface entre la couche photoactive et la cathode.<sup>37,45,46</sup> Suivant cette approche, l'équipe de Y. Cao a montré récemment que l'insertion du polymère **PFN** entre la couche active, constituée d'un réseau interpénétré de polymère conjugué à faible gap **PTB7** et de fullerène accepteur

<sup>41</sup> Sun, Y.; Takacs, C. J.; Cowan, S. R.; Seo, J. H.; Gong, X.; Roy, A.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2226-2230.

<sup>42</sup> Steirer, K. X.; Ndione, P. F.; Widjonarko, N. E.; Lloyd, M. T.; Meyer, J.; Ratcliff, E. L.; Kahn, A.; Armstrong, N. R.; Curtis, C. J.; Ginley, D. S.; Berry, J. J.; Olson D. C. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 813-820.

<sup>43</sup> Chen, C. P.; Chen, Y. D.; Chuang, S. C. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3859-3863.

<sup>44</sup> (a) Brabec, C. J.; Shaheen, S. E.; Winder, C.; Sariciftci, N. S.; Denk, P. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 1288-1290. (b) Jabbour, G. E.; Kippelen, B.; Armstrong, N. R.; Peyghambarian, N. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 1185-1187.

<sup>45</sup> Huang, F.; Wu, H. B.; Cao, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2500-2521.

<sup>46</sup> J. Seo, A. Gutacker, Y. M. Sun, H. B. Wu, F. Huang, Y. Cao, U. Scherf, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8416.

PC<sub>71</sub>BM (*vide infra*), et la cathode conduisait à une augmentation de l'efficacité pour atteindre 8,37%.<sup>47</sup>

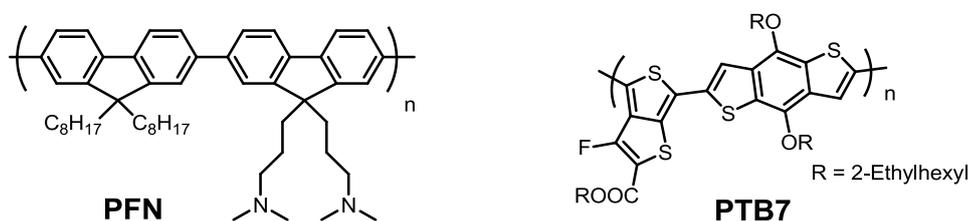


Figure 1.11 : Structures du **PFN** et du **PTB7**.

Certains matériaux d'interface tels que des oxydes semi-conducteurs de type *n* comme TiO<sub>x</sub> et ZnO, ou Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, insérés entre l'ITO et la couche organique active, peuvent modifier le travail de sortie de l'électrode au point de pouvoir réaliser des cellules à structure inversée dans lesquelles l'électrode d'ITO va pouvoir collecter les électrons.<sup>48</sup> Il est alors possible d'utiliser en haut du dispositif, des métaux plus stables à plus grand travail de sortie comme de l'or qui va jouer le rôle de l'anode et collecter les trous.<sup>37</sup> Ces dispositifs sont en général plus stables que les cellules conventionnelles (Figure 1.12) ; le groupe de M. D. McGehee a publié une durée de vie proche de 7 ans pour un dispositif de ce type.<sup>49</sup>

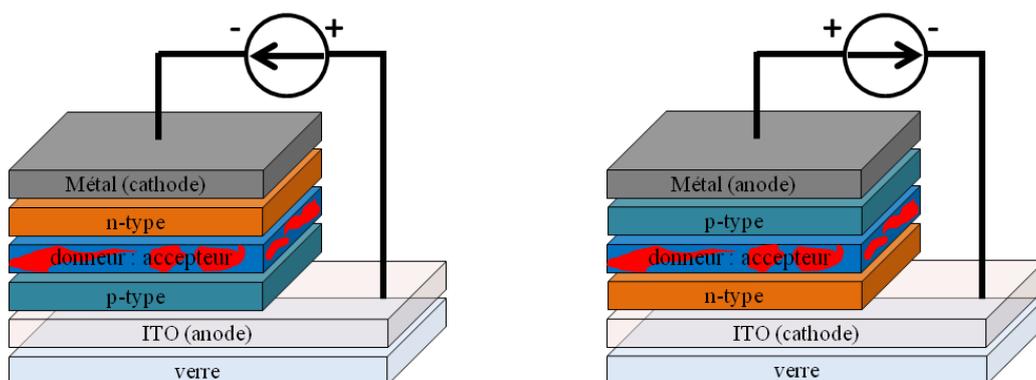


Figure 1.12 : Structure d'une cellule conventionnelle (à gauche) et d'une cellule inversée (à droite).

<sup>47</sup> He, Z.; Zhong, C.; Huang, X.; Wong, W.-Y.; Wu, H.; Chen, L.; Su, S.; Cao, Y. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4636–4643.

<sup>48</sup> (a) Li, G.; Chu, C. W.; Shrotriya, V.; Huang, J.; Yang, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 253503. (b) Waldauf, C.; Morana, M.; Denk, P.; Schilinsky, P.; Coakley, K.; Choulis, S. A.; Brabec, C. J. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 233517. (c) Liao, H. H.; Chen, L. M.; Xu, Z.; Li, G.; Yang, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 173303.

<sup>49</sup> Peters, C. H.; Sachs-Quintana, I. T.; Kastrop, J. P.; Beaupré, S.; Leclerc, M.; McGehee, M. D. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 491-494.

Le groupe de K. Leo<sup>50</sup> a développé des cellules, par évaporations successives sous vide, où la couche active est prise en sandwich entre deux couches de matériaux semi-conducteurs dopés. Cette stratégie améliore ainsi le transport des électrons vers la cathode et celui des trous vers l'anode et évite la recombinaison des charges aux interfaces électrodes/couche active.

Une autre innovation importante a consisté à élaborer des cellules de structure tandem.<sup>51</sup> Dans ces structures, deux cellules, ou plus, constituées de matériaux absorbant dans différentes régions du spectre visible, sont branchées en série ce qui permet d'une part de collecter un maximum de photons du spectre solaire et d'autre part, d'additionner les tensions de circuit ouvert de chaque jonction *pn*. Récemment un rendement de 8,8% a été mesuré par le groupe de Y. Yang avec une cellule tandem inversée. Celle-ci utilise le **P3HT** et un polymère conjugué à faible gap, le **PBDTT-DPP**, comme matériaux donneurs, associés respectivement à des accepteurs dérivés du fullerène, le **IC<sub>60</sub>BA** et le **PC<sub>71</sub>BM** (*vide infra*).<sup>52,53</sup> Il est intéressant de noter que la cellule BHJ simple couche pour ce composé **PBDTT-DPP** avec du **PC<sub>71</sub>BM** comme accepteur donne un rendement de 6,5%, montrant l'intérêt de la cellule tandem. Le même groupe vient d'annoncer un nouveau record certifié de 10,6% pour ce type de cellules tandem.<sup>38</sup>

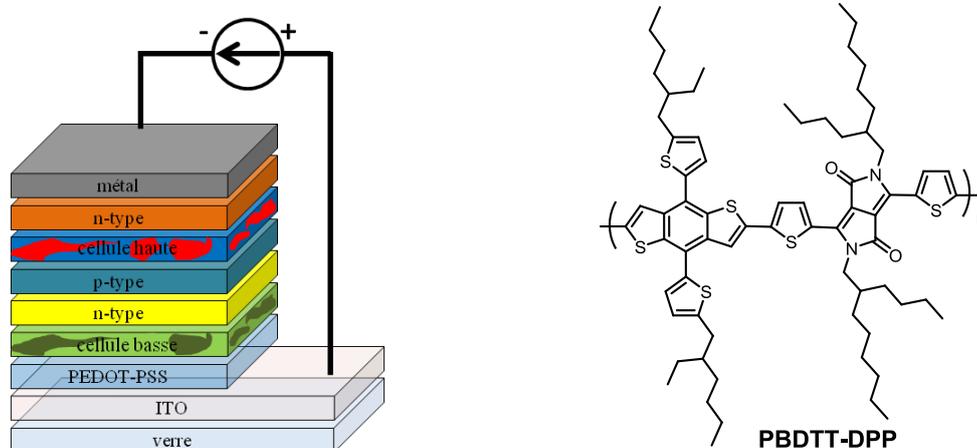


Figure 1.13 : Structure d'une cellule tandem conventionnelle et structure moléculaire de **PBDTT-DPP**.

Ces différentes optimisations démontrent l'importance de la structure du dispositif et des couches d'interface sur les performances des cellules OPV. Néanmoins, la cellule

<sup>50</sup> (a) Gebeyehu, D.; Maennig, B.; Drechsel, J.; Leo, K.; Pfeiffer, M. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2003**, *79*, 81-92. (b) Drechsel, J.; Männig, B.; Kozłowski, F.; Gebeyehu, D.; Werner, A.; Koch, M.; Leo, K.; Pfeiffer, M. *Thin Solid Films* **2004**, *451-452*, 515-517.

<sup>51</sup> Ameri, T.; Dennler, G.; Lungenschmied, C.; Brabec, C. J. *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 347-363.

<sup>52</sup> Dou, L.; Gao, J.; Richard, E.; You, J.; Chen, C.-C.; Cha, K. C.; He, Y.; Li, G.; Yang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10071-10079.

<sup>53</sup> Dou, L.; You, J.; Yang, J.; Chen, C.-C.; He, Y.; Murase, S.; Moriarty, T.; Emery, K.; Li, G.; Yang, Y. *Nature Photonics* **2012**, *6*, 180-185.

bicouche de Tang reste un dispositif simple et pratique pour évaluer le potentiel de nouveaux matériaux SCO.

### 1.3.2 Caractérisations des cellules solaires

Les cellules solaires sont caractérisées en représentant la courbe de la densité de courant en fonction de la tension appliquée sous illumination et dans l'obscurité (Figure 1.14). Les performances d'une cellule solaire sont évaluées en mesurant quatre caractéristiques principales : la tension de circuit ouvert ( $V_{oc}$ ), la densité de courant de court circuit ( $J_{sc}$ ), le facteur de forme de la courbe ( $FF$ ) et le rendement de conversion ( $\eta$ ).

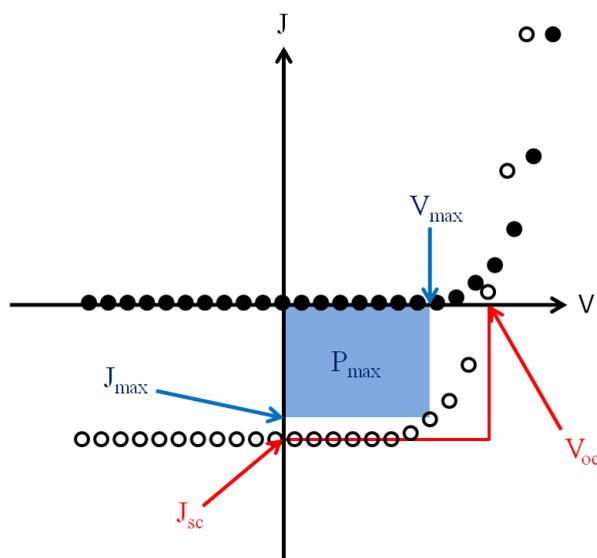


Figure 1.14 : Courbes densité de courant-tension ( $J/V$ ) dans l'obscurité (ronds noirs) et sous illumination (ronds blancs) et caractéristiques principales des cellules solaires.

La tension de circuit ouvert  $V_{oc}$  correspond à la tension mesurée lorsque le courant généré par le dispositif est nul. Cette tension est proportionnelle à l'écart entre la HOMO du composé donneur et la LUMO du composé accepteur.<sup>54</sup> Elle est cependant influencée par la recombinaison des charges qui ne peut être totalement évitée et qui va donc provoquer une diminution de  $V_{oc}$ .<sup>55</sup>

Le paramètre  $J_{sc}$  correspond à la densité de courant maximale générée par le dispositif sous illumination. Il est mesuré lorsque la tension appliquée aux bornes du dispositif est nulle. Sa valeur dépend du nombre de photons absorbés par le matériau et donc de l'épaisseur de la couche active ainsi que de son spectre d'absorption. La mobilité

<sup>54</sup> Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789-794.

<sup>55</sup> Mishra, A.; Bäuerle, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2020-2067.

des porteurs de charge et l'efficacité de la séparation des charges à l'interface donneur/accepteur jouent aussi un rôle important sur la valeur du  $J_{sc}$ .

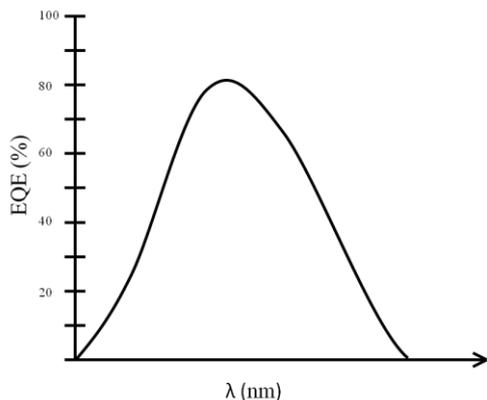
Le facteur de forme correspond au rapport de puissance maximale sur la puissance théorique idéale. Il informe sur la capacité du transport des charges dans le dispositif et sur la qualité de l'interface entre le donneur et l'accepteur.

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

Le rendement de conversion est déterminé par le rapport de la puissance maximale délivrée par le dispositif sur la puissance lumineuse incidente  $P_i$  :

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

Une caractérisation spectrale des dispositifs solaires est aussi souvent réalisée, il s'agit du rendement quantique externe (EQE). L'EQE est obtenu par irradiation monochromatique de la cellule et est défini par le rapport entre le nombre de charges collectées sur le nombre de photons incidents.



$$EQE = \frac{\text{nombre de charges créées}}{\text{nombre de photons incidents}}$$

Figure 1.15 : Exemple de spectre de rendement quantique externe d'un dispositif photovoltaïque.

Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus par différents laboratoires, les rendements de conversion doivent être donnés en précisant les conditions standards d'enregistrement qui dépendent des conditions atmosphériques.

Le soleil émet de la lumière dont les longueurs d'onde vont de l'ultraviolet (UV) et le visible jusqu'au proche infrarouge. Lors de son passage dans l'atmosphère, la lumière est filtrée. Les UV sont filtrés par l'ozone et l'eau tandis que le  $CO_2$  absorbe essentiellement dans l'infrarouge, ce qui provoque des trous dans le spectre de la lumière

reçue sur terre à 900, 1100, 1400 et 1900 nm (H<sub>2</sub>O) et à 1800 et 2600 nm (CO<sub>2</sub>) (Figure 1.16).<sup>13b</sup>

De plus, l'énergie lumineuse reçue sur la Terre est caractérisée par la masse d'air (noté AM X) traversée par les rayons du soleil et dépend leur inclinaison par rapport à la Terre (Figure 1.16). La plupart des laboratoires utilisent des simulateurs solaires dans les conditions AM 1,5 ce qui correspond à une puissance reçue de 100 mW/cm<sup>2</sup>.

$$\text{AM } X, \text{ avec } X = \frac{1}{\cos \theta}$$

$\theta$  est l'angle du soleil par rapport à son zénith

$$\begin{aligned} X = 0 & \quad \theta = 0^\circ \\ X = 1 & \quad \theta = 0^\circ \\ X = 1,5 & \quad \theta = 48,2^\circ \end{aligned}$$

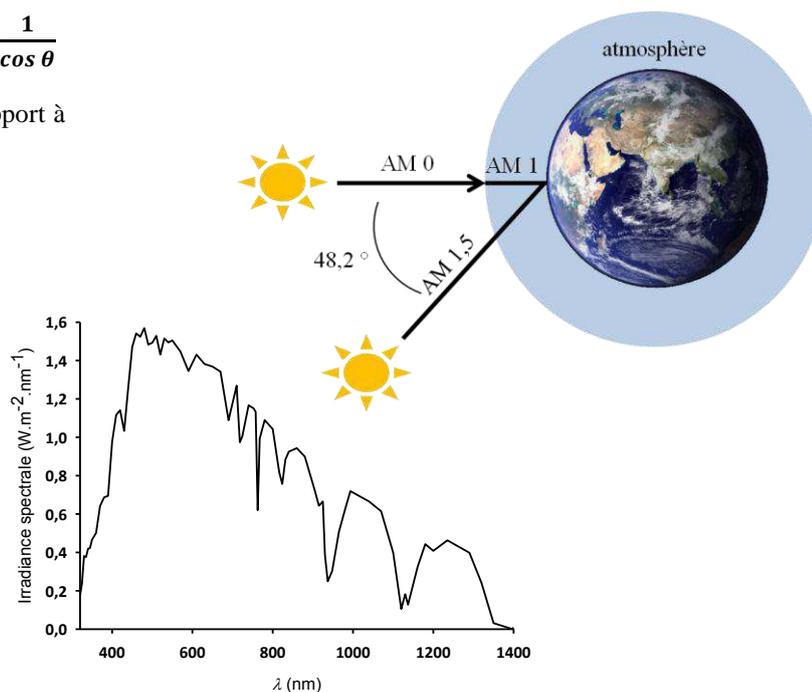


Figure 1.16 : Représentation de l'unité de masse d'air en fonction de l'angle du zénith et variation spectrale de la puissance reçue du soleil dans les conditions AM1,5.

### 1.3.3 Principe de fonctionnement des cellules à hétérojonction

Le principe général de fonctionnement d'une cellule à hétérojonction D/A (bicouche ou BHJ) est représenté sur la Figure 1.17 et peut être décrit par les étapes suivantes :

1. Absorption de la lumière par le matériau donneur (et accepteur).
2. Formation d'excitons.
3. Diffusions des excitons jusqu'à l'interface D/A.
4. Dissociation des excitons à l'interface par transfert de l'électron vers le matériau accepteur et création d'un trou dans le matériau donneur.
5. Migration des charges jusqu'aux électrodes et production d'un courant.

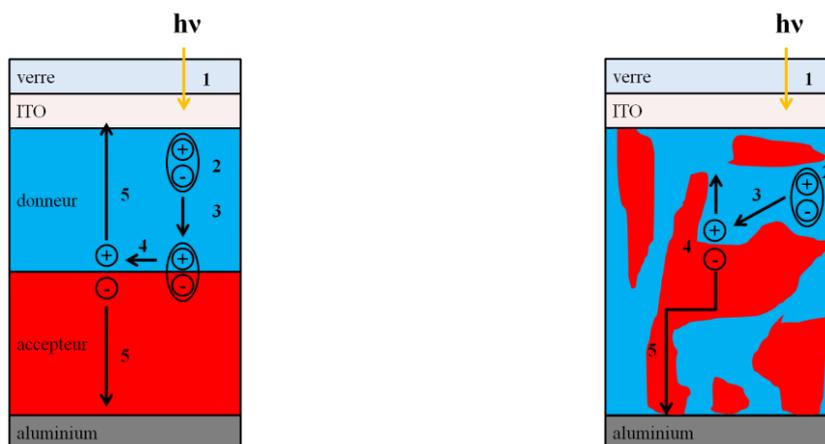


Figure 1.17 : Étapes du fonctionnement d'une cellule à hétérojonction D/A bicouche ou BHJ.

Un diagramme énergétique et les étapes élémentaires de l'absorption à la génération de charges libres sont représentés sur la Figure 1.18. Après absorption des photons, les molécules D passent à l'état excité  $D^*$  (passage d'un électron du niveau HOMO au niveau LUMO) et génèrent des excitons au sein du matériau D (équation 1). Un exciton correspond à une paire neutre électron-trou où l'électron et le trou au sein du matériau donneur sont peu séparés en distance (exciton de Frenkel)<sup>31</sup> et en très forte interaction coulombienne (typiquement 0,5-1,5 eV).<sup>56,57,58</sup> Ces excitons peuvent diffuser au sein du matériau organique D et certains vont se diriger vers l'interface D/A (équation 2). Il est généralement admis qu'une différence d'énergie minimale et proche de 0,3 eV entre le niveau LUMO des molécules D et le niveau LUMO des molécules A est nécessaire. Cette différence permet à la fois i) la dissociation de l'exciton par transfert de l'électron du niveau LUMO de D vers le niveau LUMO de A pour former ainsi une paire géminée (équation 3), et ii) la séparation des charges pour donner  $D^+$  et  $A^-$ . Cette dernière étape est favorisée thermiquement ( $kT = 25$  meV à 20°C) et par le champ électrique interne au sein du dispositif lié à la différence des travaux de sortie des électrodes d'ITO et d'aluminium.<sup>59,60,61</sup>

<sup>56</sup> Barth, S.; Bäessler, H. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 4445-4448.

<sup>57</sup> Thompson, B. C.; Fréchet, J. M. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 58-77.

<sup>58</sup> Schlenker, C. W.; Thompson, M. E. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3702-3716.

<sup>59</sup> Brabec, C. J.; Winder, C.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C.; Dhanabalan, A.; van Hal, P. A.; Janssen, R. A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 709-712.

<sup>60</sup> Winder, C.; Matt, G.; Hummelen, J. C.; Janssen, R. A. J.; Sariciftci, N. S.; Brabec, C. J. *Thin Solid Films* **2002**, *403-404*, 373-379.

<sup>61</sup> Brédas, J. L.; Beljonne, D.; Coropceanu, V.; Cornil, J. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4971-5003.

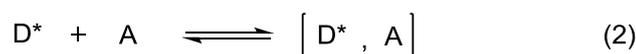
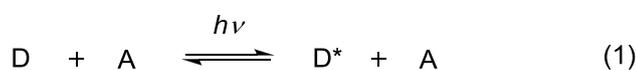
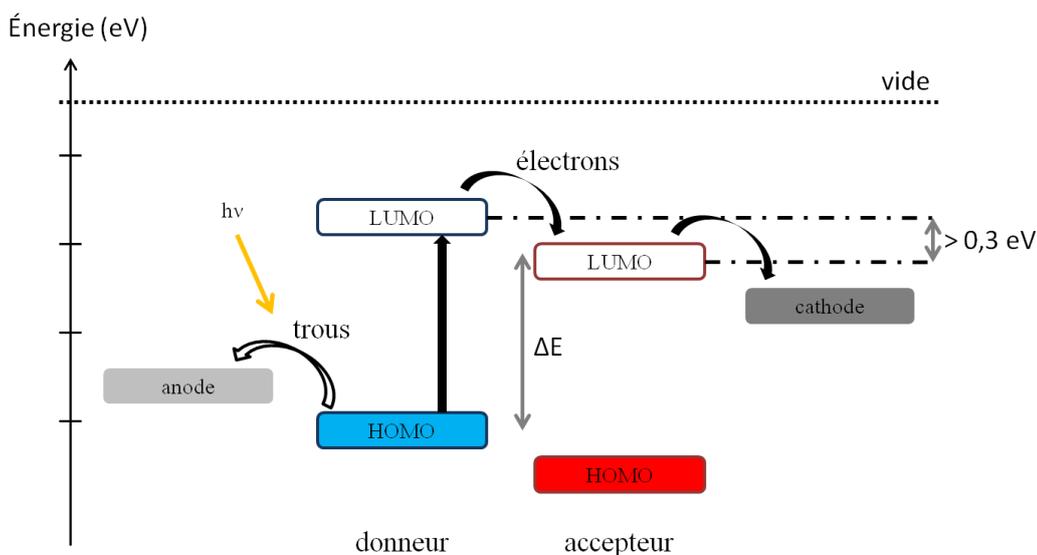


Figure 1.18 : Diagramme énergétique et étapes élémentaires de la séparation de charge photoinduite pour une hétérojonction D/A.

Le maximum d'intensité du spectre solaire se situe entre 400 et 700 nm, l'intensité décroît régulièrement au-delà jusqu'à 1400 nm. Il est généralement admis que la meilleure couverture du spectre solaire est atteinte pour des matériaux présentant un gap  $E_g = 1,5$  eV.<sup>57,62</sup> A partir de ce constat et sur la base du principe de fonctionnement d'une hétérojonction D/A, on peut, pour un accepteur donné, prévoir à l'avance les propriétés électroniques idéales d'un matériau donneur (niveaux HOMO et LUMO).

Comparés aux semi-conducteurs inorganiques, le transport des charges dans un SCO est réalisé par saut intermoléculaires, ce qui confère à ces derniers des mobilités plus faibles. Les matériaux donneur et accepteur devront néanmoins présenter des mobilités de charge suffisantes ( $\mu_h$  et  $\mu_e \geq 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) pour pouvoir transporter efficacement les trous et les électrons vers les électrodes.

<sup>62</sup> 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.

La conception d'un matériau semi-conducteur donneur doit prendre en compte ces différents aspects et le chimiste doit tenter en suivant certaines règles d'ingénierie moléculaire d'imaginer et de synthétiser de nouveaux composés présentant des propriétés électroniques adaptées pour une application photovoltaïque.<sup>36,63</sup>

### 1.3.4 Matériaux organiques pour l'OPV

Sans être exhaustifs, nous présentons au cours des paragraphes suivants différentes familles de composés organiques utilisés comme matériaux donneurs dans des cellules OPV. Des exemples de composés accepteurs seront présentés quand ce sera utile. Une première partie sera consacrée aux polymères conjugués et la seconde partie concernera les oligomères et petites molécules conjuguées.

#### 1.3.4.1 Polymères conjugués de type *p*

Les premières cellules BHJ ont été préparées en 1995 à partir d'un mélange de polymères de type poly-*para*-phénylène donneur (**MEH-PPV**) et accepteur (**CN-PPV**) solubilisés dans un même solvant pour donner un rendement de 0,9%.<sup>64</sup>

Suite aux travaux de A. G. Heeger *et al.* en 1992 montrant que l'irradiation d'un mélange de **C<sub>60</sub>** et d'un polymère conjugué donnait lieu à un transfert d'électron photo-induit ultra rapide et ultra efficace,<sup>65</sup> le groupe de N. S. Sariciftci développa en 2001 des cellules BHJ extrêmement efficaces ( $\eta = 2,5\%$ ) à base de poly[2-méthyl,5-(3,7-diméthyl-octyloxy)]-*p*-phénylène vinylène (**MDMO-PPV**) et de **PC<sub>61</sub>BM** comme accepteur.<sup>66</sup> Ce résultat est extrêmement lié à la morphologie du matériau composite qui peut être contrôlée en fonction du choix du solvant de dépôt de manière à diminuer la ségrégation de phase naturelle du **PC<sub>61</sub>BM**. Par ailleurs, le **PC<sub>61</sub>BM**<sup>32</sup> a largement été utilisé ensuite puisqu'il est soluble dans de nombreux solvants et présente à l'état solide de bonnes propriétés de transport des électrons ( $\mu_e = 0,1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).<sup>57,67</sup>

Les performances ont progressivement été améliorées en associant le **P3HT** régiorégulier ( $E_g = 1,9\text{-}2,0 \text{ eV}$ ), de plus faible gap que les dérivés PPV, au **PC<sub>61</sub>BM**.<sup>33</sup> En 2003, le **P3HT** est utilisé pour la première fois dans des cellules BHJ avec le **PC<sub>61</sub>BM** ( $\eta =$

---

<sup>63</sup> Roncali, J. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 173-206.

<sup>64</sup> Yu, G.; Heeger, A. J. *Journal of Applied Physics* **1995**, 78, 4510-4515.

<sup>65</sup> Sariciftci, N.S.; Smilowitz, L.; Heeger, A.J.; Wudl F. *Science* **1992**, 258, 1474.

<sup>66</sup> Shaheen, S.; Brabec, C.; Sariciftci, N.S.; Padinger, F.; Fromherz, T.; Hummelen, J.C. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 841-843.

<sup>67</sup> Singh, T. B.; Marjanovic, N.; Stadler, P. Auinger, M. Matt, G. J. Gunes, S.; Sariciftci, N. S.; Schwodiauer, R.; Bauer, S. *J. Appl. Phys.* **2005**, 97, 083714.

0,2%).<sup>68</sup> Suite à de nombreuses améliorations technologiques des dispositifs réalisés avec le couple **P3HT/PC<sub>61</sub>BM**, des rendements de plus de 5% ont été décrits.<sup>33,34,35</sup> La mise au point de nouveaux modes de synthèse du **P3HT** régiorégulier est toujours d'actualité.<sup>69</sup>

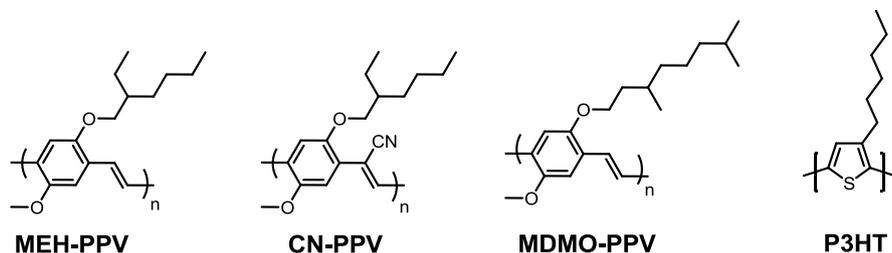


Figure 1.19 : Exemples de polymères conjugués utilisés dans des cellules BHJ.

Les performances des dispositifs à base de **P3HT/PC<sub>61</sub>BM** sont limitées par l'absorption de ce couple dans le visible, en effet le **P3HT** n'absorbe pas au delà de 650 nm et donc moins de la moitié des photons du spectre solaire est absorbée.<sup>62</sup> Ainsi, de nouveaux polymères conjugués à faible gap ont été développés afin de mieux recouvrir le spectre solaire ; de nombreuses revues abordent ce thème.<sup>36,38,57,70,71,72,73,74,75,76,77,78</sup> Il est possible désormais de préparer des cellules BHJ à base polymères conjugués à faible gap atteignant des rendements supérieurs à 7%.

Les polymères conjugués à faible gap sont en général obtenus en alternant un bloc donneur d'électron et un bloc accepteur le long du système conjugué ou bien en rigidifiant la structure de ces blocs par pontages covalents ou par fusion de cycles (hétéro)aromatiques.<sup>36,63,76</sup>

La première cellule BHJ avec un polymère à faible gap a été conçue par les équipes de N. S. Sariciftci et R. A. J. Janssen en utilisant le couple D/A **PFDTBT/PC<sub>61</sub>BM**.<sup>59</sup> L'insertion du bloc accepteur 2,1,3-benzothiadiazole permet d'augmenter significativement le potentiel d'oxydation du polymère ce qui permet d'atteindre une tension de court circuit  $V_{oc}$  très élevée de 1,04 V et un rendement proche de l'unité. Depuis

<sup>68</sup> F. Padinger, R. S. Rittberger, N. S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.*, **2003**, *13*, 85-88.

<sup>69</sup> Marrocchi, A.; Lanari, D.; Facchetti, A.; Vaccaro, L. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8457-8474.

<sup>70</sup> Winder, C.; Sariciftci, N. S. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1077-1086.

<sup>71</sup> Günes, S.; Neugebauer H.; Sariciftci, N. S. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324-1338.

<sup>72</sup> Dennler, G.; Scharber, M. C.; Brabec, C. J. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1323-1338.

<sup>73</sup> Brabec, C. J.; Gowrisanker, S.; Halls, J. J. M.; Laird, D.; Jia, S.; Williams, S. P. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3839-3856.

<sup>74</sup> Po, R.; Maggini, M.; Camaioni, N. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 695-706.

<sup>75</sup> (a) Boudreault, P.-L. T.; Najari, A.; Leclerc, M. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 456-469. (b) Gendron, D.; Leclerc, M. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1225-1237.

<sup>76</sup> Zhang, Z.-G.; Wang, J. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4178-4187.

<sup>77</sup> He, F.; Yu, L. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 3102-3113.

<sup>78</sup> Zhou, H.; Yang, L.; You, W. *Macromolecules* **2012**, *45*, 607-632.

ce résultat, la combinaison de blocs donneurs et accepteurs plus ou moins rigides a conduit à de nombreux polymères conjugués et à une amélioration importante des performances des cellules BHJ.

En 2006, l'équipe de C. Brabec et celle de A. G. Heeger décrivent des cellules BHJ à base de **PCPDTBT**, un polymère conjugué constitué en alternance d'un noyau cyclopentadithiophène et d'une unité 2,1,3-benzothiadiazole, et de **PC<sub>61</sub>BM** donnant une efficacité de 3,5%.<sup>54,79</sup> Dans l'année qui suit, A. G. Heeger *et al.*<sup>80</sup> obtiennent un rendement de 5,5% avec le **PCPDTBT** et le **PC<sub>71</sub>BM** à la place du **PC<sub>61</sub>BM**. En 2009, un rendement de 6,1% est obtenu avec le couple **PCDTBT/PC<sub>71</sub>BM**, où le **PCDTBT**, décrit par l'équipe de M. Leclerc, alterne une unité thiophène-2,1,3-benzothiadiazole-thiophène et une unité carbazole.<sup>81</sup> La même année, L. Yu *et al.* décrivent un polymère **PTB** à base de benzodithiophène (donneur) et de thiéno[3,4-*b*]thiophène (accepteur), qui lorsqu'il est associé au **PC<sub>71</sub>BM**, permet de fabriquer des cellules BHJ avec un rendement de conversion photovoltaïque de 7,4%.<sup>82</sup> Le polymère **a-PTPTBT**, possédant un bloc donneur thiophène-phényl-thiophène complètement ponté, conduit à des cellules BHJ avec le **PC<sub>71</sub>BM** de 6,4% d'efficacité.<sup>83</sup> Enfin on peut aussi citer un exemple de cellule BHJ réalisée à partir du polymère conjugué **PBnDTDTffBT** incorporant une unité 2,1,3-benzothiadiazole difluorée qui donne avec le **PC<sub>61</sub>BM** un rendement de 7,2%.<sup>84</sup> Notons que, toutes ces performantes sont obtenues en cellule BHJ simple jonction. Dans ces systèmes, l'effet attracteur des motifs 2,1,3-benzothiadiazole et thiéno[3,4-*b*]thiophène se manifeste par une quinoïdisation du système conjugué.

---

<sup>79</sup> Mühlbacher, D.; Scharber, M.; Morana, M.; Zhu, Z.; Waller, D.; Gaudiana, R.; Brabec, C. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2884-2889.

<sup>80</sup> 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.

<sup>81</sup> Park, S. H.; Roy, A.; Beaupre, S.; Cho, S.; Coates, N.; Moon, J. S.; Moses, D.; Leclerc, M.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Nat Photon* **2009**, *3*, 297-302.

<sup>82</sup> Liang, Y.; Wu, Y.; Feng, D.; Tsai, S.-T.; Son, H.-J.; Li, G.; Yu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 56-57.

<sup>83</sup> Chen, Y.-C.; Yu, C.-Y.; Fan, Y.-L.; Hung, L.-I.; Chen, C.-P.; Ting, C. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6503-6505.

<sup>84</sup> Zhou, H.; Yang, L.; Stuart, A. C.; Price, S. C.; Liu, S.; You, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 2995-2998.

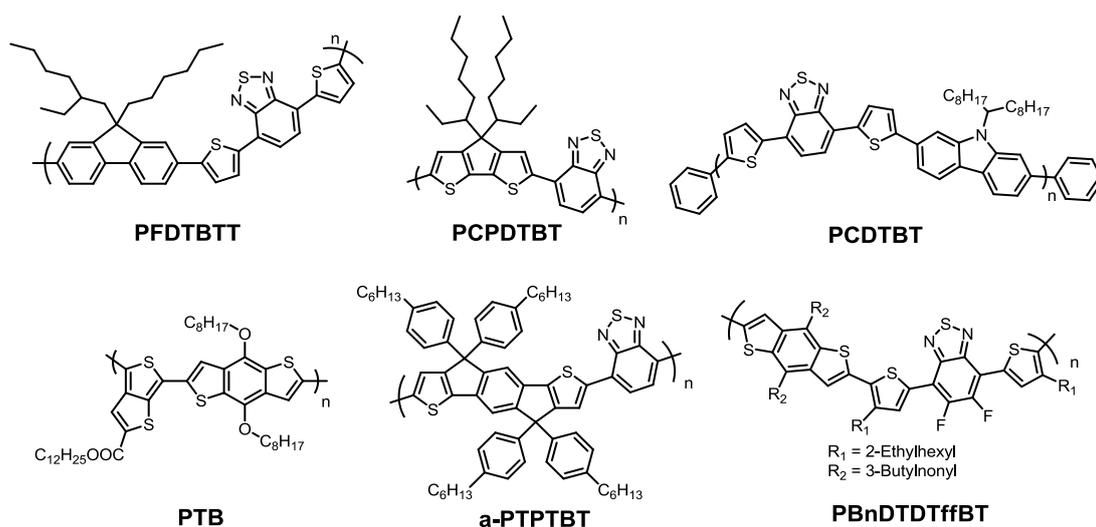


Figure 1.20 : Exemples de polymères conjugués à faible gap pour cellules BHJ.

Ce rapide tour d'horizon montre que des optimisations des cellules BHJ peuvent être apportées en remplaçant le **PC<sub>61</sub>BM** par le **PC<sub>71</sub>BM** dont l'absorption est décalée vers le rouge par rapport à celle du **PC<sub>61</sub>BM**. L'amélioration des rendements de conversion n'est donc pas due uniquement qu'à la nature du matériau donneur mais aussi à celle de l'accepteur.

La Figure 1.21 montre les principaux accepteurs solubles de la famille du fullerène qui sont le plus utilisés actuellement dans des cellules BHJ préparées en solution avec des polymères conjugués. De nouveaux accepteurs de la famille des fullerènes différents du **PC<sub>61</sub>BM** et **PC<sub>71</sub>BM** ont été développés.<sup>85</sup> Par exemple en 2001, Y. Li *et al.* ont montré que le remplacement du **PC<sub>61</sub>BM** par l'**IC<sub>60</sub>BA**, un di-adduit du C<sub>60</sub> dont le niveau LUMO est plus élevé, conduisait à des cellules BHJ avec le **P3HT** présentant 6,5% d'efficacité.<sup>86</sup>

D'autres accepteurs sont décrit dans la littérature<sup>87</sup> comme de nombreux dérivés du pérylène<sup>88</sup> ou encore de petites molécules,<sup>89</sup> mais le dérivés du fullerène restent pour le moment les plus efficaces et les plus utilisés.

<sup>85</sup> He, Y.; Li, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 1970-1983.

<sup>86</sup> Zhao, G.; He, Y.; Li, Y. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4355-4358.

<sup>87</sup> Lin, Y.; Li, Y.; Zhan, X. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4245-4272.

<sup>88</sup> (a) Shin, W. S.; Jeong, H.-H.; Kim, M.-K.; Jin, S.-H.; Kim, M.-R.; Lee, J.-K.; Lee, J. W.; Gal, Y.-S. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 384-390. (b) Ren, G.; Ahmed, E.; Jenekhe, S. A. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 946-953.

<sup>89</sup> (a) Bloking, J. T.; Han, X.; Higgs, A. T.; Kastrop, J. P.; Pandey, L.; Norton, J. E.; Risko, C.; Chen, C. E.; Brédas, J.-L.; McGehee, M. D.; Sellinger, A. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 5484-5490. (b) Zhou, Y.; Ding, L.; Shi, K.; Dai, Y.-Z.; Ai, N.; Wang, J.; Pei, J. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 957-961. (c) Brunetti, F. G.; Gong, X.; Tong, M.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 532-536.

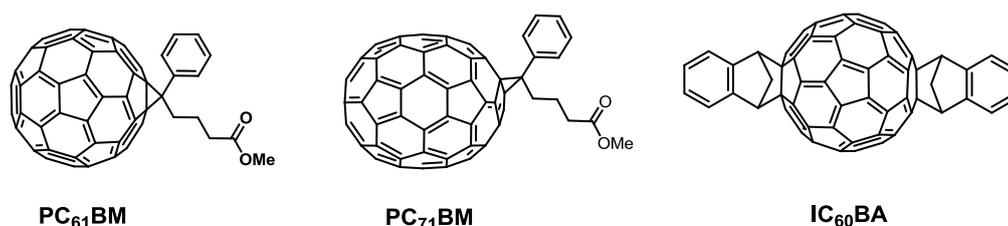


Figure 1.21 : Exemples d'accepteurs solubles de la famille des fullerènes utilisés en cellules BHJ.

Bien que le développement des cellules BHJ de polymères conjugués et de dérivés du fullerène ait conduit à des avancées significatives au cours de la dernière décennie, les petites molécules ou oligomères conjugués offrent certains avantages par rapport aux polymères. Leur synthèse est plus facilement reproductible et leur purification est plus simple. L'établissement de relations structure/propriétés est donc plus précis. De plus les petites molécules présentent aussi l'avantage de pouvoir être mises en forme par des techniques de dépôt en solution ou/et par sublimation sous vide permettant ainsi d'élaborer des cellules multi-couches ou en réseaux interpénétrés.<sup>90</sup> L'évaporation sous vide est particulièrement utile lorsque les molécules présentent une faible solubilité dans les solvants.

#### 1.3.4.2 Molécules conjuguées pour l'élaboration de matériaux de type *p*

L'intense activité de ces dernières années sur les semi-conducteurs organiques de type *p* à base de molécules conjuguées pour le photovoltaïque est résumée dans plusieurs revues d'ordre général<sup>55,87,91</sup> ou se focalisant sur les molécules déposées par évaporation sous vide<sup>30,92</sup> ou bien en solution pour l'élaboration de cellules BHJ.<sup>90,93</sup>

Afin d'organiser le manuscrit, on peut diviser les molécules impliquées en deux catégories : les molécules conjuguées fonctionnalisées par des groupes accepteurs d'électrons, ce qui paraît contre-intuitif pour élaborer un matériau semi-conducteur de type *p*, et celles qui ne le sont pas.

##### a. Molécules conjuguées sans groupe accepteur

Depuis la cellule bicouche de Tang,<sup>9(b)</sup> de nombreux travaux ont porté sur l'élaboration de cellules multi-couches par évaporation de molécules souvent peu solubles. Ces dispositifs permettent d'évaluer le potentiel des matériaux assez simplement et avec

<sup>90</sup> J. Roncali, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1719-1730.

<sup>91</sup> Zhang, F.; Wu, D.; Xu, Y.; Feng, X. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 17590-17600.

<sup>92</sup> Riede, M.; Mueller, T.; Tress, W.; Schüppel, R.; Leo, K. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 424001.

<sup>93</sup> (a) Li, Y.; Guo, Q.; Li, Z.; Pei, J.; Tian, W. *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1427-1436. (b) Tang, W.; Hai, J.; Dai, Y.; Huang, Z.; Lu, B.; Yuan, F.; Tang, J.; Zhang, F. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 1963-1979. (c) Walker, B.; Kim, C.; Nguyen, T.-Q. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 470-482.

une bonne reproductibilité des résultats en s'affranchissant des problèmes de ségrégation de phases inhérents aux cellules BHJ.

Les travaux de S. R. Forrest ont montré que la phtalocyanine de cuivre **CuPc**, initialement utilisée par Tang, pouvait être utilisée en cellule bicouche avec le **C<sub>60</sub>**, matériau accepteur, pour donner un rendement de 3,6%.<sup>94</sup> En réalisant une couche de **CuPc:C<sub>60</sub>** co-évaporée prise en sandwich entre une fine couche de **CuPc** et **C<sub>60</sub>**, l'efficacité peut monter à 5%.<sup>94</sup> Enfin, une cellule tandem où deux jonction *pn* **CuPc:C<sub>60</sub>**, sont en série a conduit à un rendement de 5,7%.<sup>95</sup>

En 2004, B. Kippelen *et al.*<sup>96</sup> ont utilisé le pentacène comme matériau donneur et le fullerène **C<sub>60</sub>** pour l'élaboration, par évaporations successives, d'une cellule bicouche montrant un rendement de conversion de 2,7%. J.-M. Nunzi *et al.*<sup>97</sup> ont conçu en 2007, une cellule bicouche avec du rubrène et du **C<sub>60</sub>**, présentant un rendement de 3,0%.

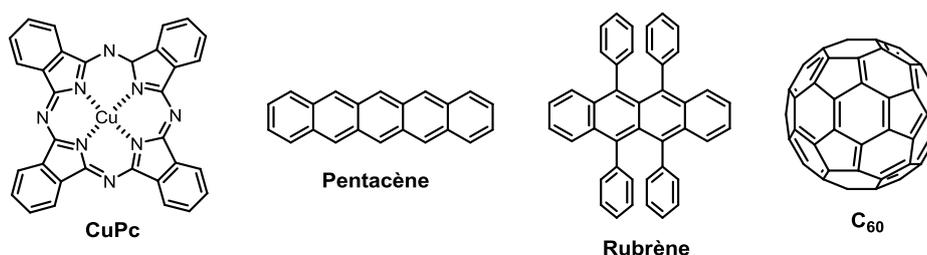


Figure 1.22 : Exemples de matériaux utilisés dans des cellules multi-couches élaborées par évaporation.

Comme les acènes, les oligothiophènes possèdent généralement de très bonnes propriétés de transport de charges. En 1995, Y. Shirota *et al.* obtiennent 0,59% de rendement de conversion photovoltaïque dans une cellule bicouche, avec l'octithiophène **8T** comme donneur et le **PTCBI** comme accepteur.<sup>98</sup> En 2008, le groupe de J. Sakai mesure un rendement de 0,75% pour une cellule bicouche avec le sexithiophène **6T** et du **C<sub>60</sub>**.<sup>99</sup> Ces performances limitées peuvent être liées à la tendance naturelle des oligothiophènes linéaires non substitués en position  $\beta$  à se déposer quasi-verticalement par

<sup>94</sup> Xue, J.; Rand, B. P.; Uchida, S.; Forrest, S. R. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 66.

<sup>95</sup> Xue, J.; Uchida, S.; Rand, B. P.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 5757.

<sup>96</sup> Yoo, S.; Domercq, B.; Kippelen, B. *Applied Physics Letters* **2004**, *85*, 5427-5429.

<sup>97</sup> Pandey, A. K.; Nunzi, J.-M. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3613-3617.

<sup>98</sup> Noma, N.; Tsuzuki, T.; Shirota, Y. *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 647-648.

<sup>99</sup> Sakai, J.; Taima, T.; Saito, K. *Organic Electronics* **2008**, *9*, 582-590.

rapport au substrat. Cette orientation verticale, devenant plus marquée en présence d'une chaîne alcane en position  $\alpha$ ,<sup>100</sup> n'est pas favorable à l'absorption de la lumière.

Le rendement de 2,38% obtenu pour une cellule de type BHJ réalisée par co-évaporation du **6T** et du **C<sub>70</sub>** conforte l'hypothèse précédente puisque dans ce cas, les molécules **6T** ne peuvent pas garder leur orientation préférentielle verticale sur le substrat.<sup>101</sup>

Dans ce contexte, notre groupe a montré en 2003 que l'étoile **Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** de structure bidimensionnelle conduisait après sublimation à des films amorphes, indiquant que les molécules n'adoptent pas d'orientation privilégiée. Des cellules bicouches ont été réalisées par évaporations successives du **Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** puis de *N,N'*-ditridécylpérylène-dicarboxydiimide comme accepteur. Un rendement de 0,77% a été obtenu alors que celui de la cellule réalisée avec la branche linéaire correspondante de **Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>**, qui s'oriente verticalement sur le substrat, est 20 fois moins élevé.<sup>102</sup>

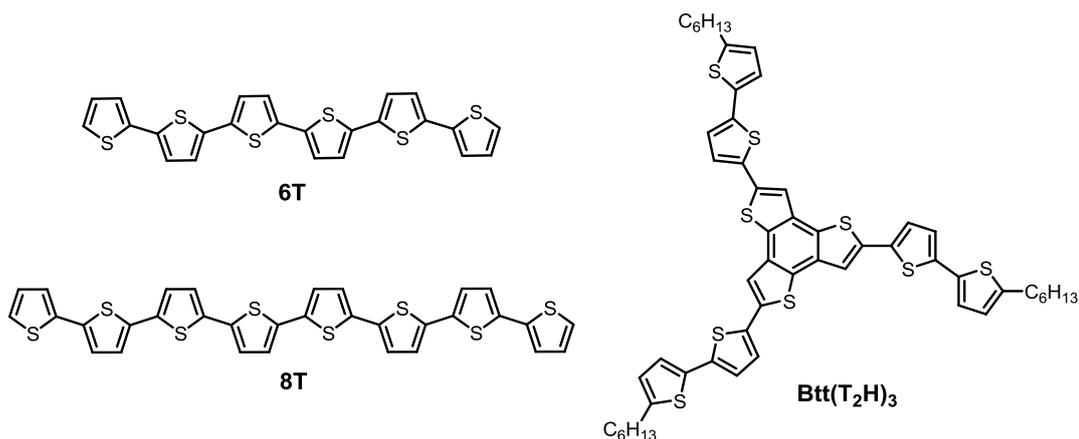


Figure 1.23 : Oligothiophènes linéaires et bidimensionnels.

Des oligothiophènes tridimensionnels (3D) ont également été testés pour l'OPV. Ici, l'idée est de préparer des matériaux semi-conducteurs présentant un transport de charge isotrope en tirant profit d'interactions intermoléculaires entre les branches des molécules.<sup>103</sup> En 2006, l'équipe de J. Roncali a mis au point une cellule BHJ préparée en solution à partir du composé **A** et de **PC<sub>61</sub>BM** pour donner un rendement de 0,29%.<sup>104</sup> Si

<sup>100</sup> 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.

<sup>101</sup> Sakai, J.; Taima, T.; Yamanari, T.; Saito, K. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2009**, *93*, 1149-1153.

<sup>102</sup> de Bettignies, R.; Nicolas, Y.; Blanchard, P.; Levillain, E.; Nunzi, J.; Roncali, J. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1939-1943.

<sup>103</sup> Roncali, J.; Leriche, P.; Cravino, A. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2045-2060.

<sup>104</sup> Roquet, S.; de Bettignies, R.; Leriche, P.; Cravino, A.; Roncali, J. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3040-3045.

ce rendement n'est pas très élevé, il valide néanmoins le concept de semi-conducteurs organiques 3D. La même année, D. Zhu *et al.* obtiennent 0,8% de rendement pour une cellule BHJ avec le composé **B** et le **PC<sub>61</sub>BM**.<sup>105</sup> En 2008, P. Bäuerle *et al.* élaborent des cellules BHJ avec le composé **C** de structure dendritique et le **PC<sub>61</sub>BM** et mesurent un rendement de 1,72%.<sup>106</sup>

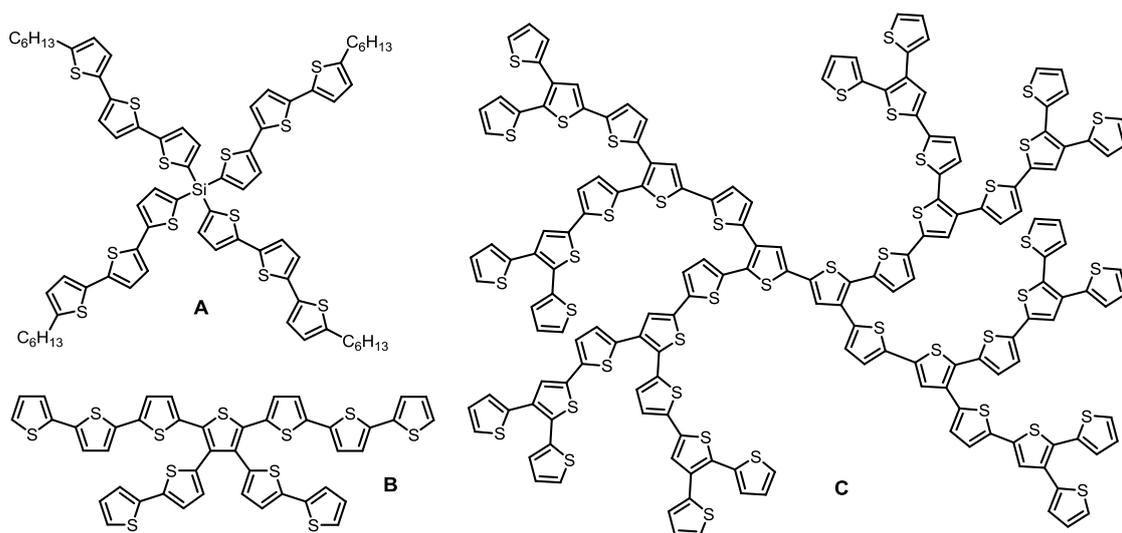


Figure 1.24 : Exemples d'oligothiophènes tridimensionnels pour l'OPV.

Les matériaux moléculaires difficilement solubles dans les solvants courants nécessitent des dépôts par évaporation sous vide plus coûteux que les dépôts en solution. Le groupe de Y. Matsuo et E. Nakamura a développé un procédé original consistant à préparer un précurseur soluble **CP** dérivé de porphyrine possédant des groupes thermiquement labiles. Le précurseur **CP** est mélangé en solution à un dérivé soluble bis-silylé du **C<sub>60</sub>**, le **SIMEF** possédant un niveau LUMO plus élevé que le **PC<sub>61</sub>BM** de 0,1 eV (Figure 1.25). Un traitement thermique de la couche mixte permet de libérer la tértabenzoporphyrine **BP** insoluble (Figure 1.25) et de générer une séparation de phase conduisant à une couche photoactive de matériaux **BP** et **SIMEF** interdigités. Une cellule de type *p-i-n* réalisée à partir de ce procédé a conduit à un rendement de 5,2%.<sup>107</sup> C'est probablement une approche similaire qui a permis à la firme japonaise Mitsubishi

<sup>105</sup> Sun, X.; Zhou, Y.; Wu, W.; Liu, Y.; Tian, W.; Yu, G.; Qiu, W.; Chen, S.; Zhu, D. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7702-7707.

<sup>106</sup> Ma, C.-Q.; Fonrodona, M.; Schikora, M. C.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J.; Bäuerle, P. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 3323-3331.

<sup>107</sup> Matsuo, Y.; Sato, Y.; Niinomi, T.; Soga, I.; Tanaka, H.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16048-16050.

Chemical d'obtenir récemment un rendement record de 10,1% pour une cellule OPV à base de porphyrines.<sup>11</sup>

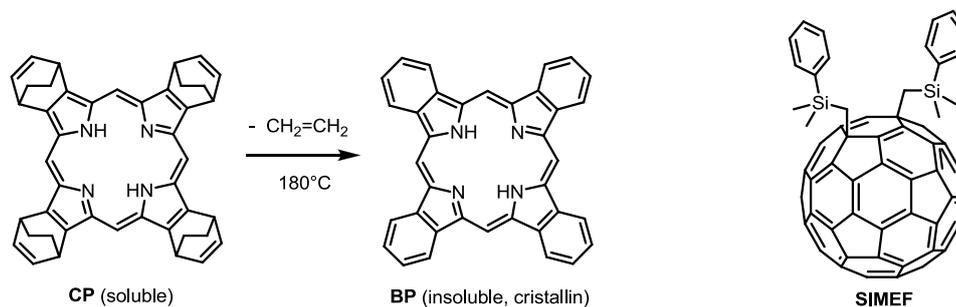


Figure 1.25 : Matériaux et procédé utilisés pour la réalisation de la cellule p-i-n de Matsuo et Nakamura.

## b. Molécules conjuguées fonctionnalisées par un ou plusieurs groupes accepteurs

Afin de mieux recouvrir le spectre solaire, une solution développée à Angers a consisté à créer une bande de transfert de charge interne au sein des molécules conjuguées de manière à déplacer leur spectre optique vers le rouge. Pour cela, les molécules sont fonctionnalisées par un ou plusieurs groupements accepteurs d'électrons.

Ainsi en 2006, les étoiles push-pull **D** et **E**, incorporant des groupements accepteurs dicyanovinylène et un coeur triphénylamine (TPA) donneur d'électron ont été synthétisées et utilisées en cellules bicouches pour donner des rendements supérieurs à 1%,<sup>108</sup> allant même jusqu'à 1,85% pour le composé **E** après ajout d'une fine couche de LiF avant de déposer la cathode en aluminium.<sup>109</sup> De plus, cette approche permet d'obtenir des composés présentant un potentiel d'oxydation élevé, améliorant leur stabilité vis-à-vis du dioxygène, et des tensions de court circuit élevées comme la valeur obtenue pour le composé **E** de 1,15 V.

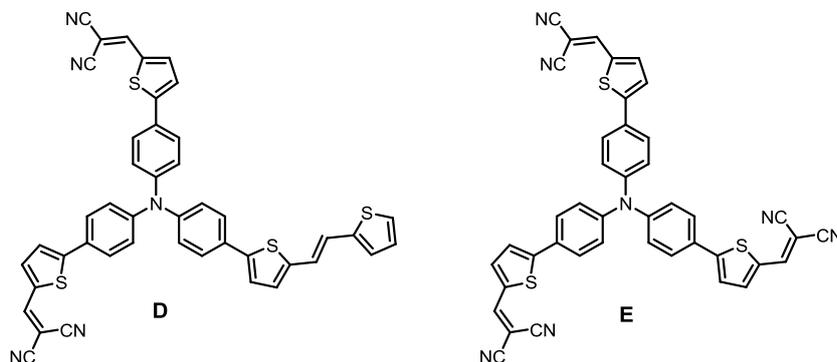


Figure 1.26 : Exemples de composés donneur-accepteur en forme d'étoile.

<sup>108</sup> Roquet, S.; Cravino, A.; Leriche, P.; Alévêque, O.; Frère, P.; Roncali, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3459-3466.

<sup>109</sup> Cravino, A.; Leriche, P.; Alévêque, O.; Roquet, S.; Roncali, J. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 3033-3037.

Par la suite, de nombreuses molécules push-pull, incluant souvent une ou plusieurs unités TPA comme bloc donneur associés à divers blocs accepteurs, ont été décrites pour l'OPV (*vide infra*).

Suivant une stratégie analogue, des oligothiophènes A-D-A fonctionnalisés en position  $\alpha,\omega$  terminales par des blocs accepteurs ont été synthétisés pour l'OPV.

En 2006, les groupes de P. Bäuerle et K. Leo ont développé le pentathiophène **F** à faible gap, fonctionnalisé par deux groupements dicyanovinylène aux extrémités. Ce type de composés présente une bande  $\pi$ - $\pi^*$  intense décalée vers le rouge. Une cellule bicouche entièrement réalisée par des procédés sous vide en utilisant du **C<sub>60</sub>** comme accepteur, a donné un rendement de 3,4% après introduction d'une couche de 4,7-diphényl-1,10-phénanthroline (BPhen), analogue de la BCP, à la cathode et d'un transporteur de trou (HTL pour *Hole Transporting Layer*) à l'anode.<sup>110</sup>

En 2011, les mêmes groupes décrivent une cellule BHJ assez complexe de structure inversée, préparée par co-évaporation du composé **G** et de **C<sub>60</sub>**, donnant un rendement élevé de 5,2%.<sup>111</sup> Par comparaison, une cellule à hétérojonction planaire D/A de structure inversée, toujours préparée par sublimation de **G** et de **C<sub>60</sub>**, donne un rendement de 2,8%, ce résultat mettant en lumière à nouveau l'importance de l'architecture des cellules sur leurs performances. Dans cette même série, des cellules BHJ de structure *p-i-n* réalisée par co-évaporation du composé **H** et de **C<sub>60</sub>** et constituées de plusieurs interfaces à la cathode et à l'anode ont permis très récemment d'obtenir un rendement très élevé de 6,9%.<sup>112</sup>

En 2011, P. Bäuerle *et al.* ont synthétisé le terthiophène **I** possédant deux groupements accepteurs terminaux thiadiazolopyridine. Les cellules à hétérojonction planaire correspondantes avec du **C<sub>60</sub>** ont donné une efficacité de 3,15% tandis que les cellules réalisées avec l'analogue de **I** à base de benzothiadiazole ne dépassent pas 1,73%.<sup>113</sup>

---

<sup>110</sup> Schulze, K.; Urich, C.; Schüppel, R.; Leo, K.; Pfeiffer, M.; Brier, E.; Reinold, E.; Bäuerle, P. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2872-2875.

<sup>111</sup> Fitzner, R.; Reinold, E.; Mishra, A.; Mena-Osteritz, E.; Ziehlke, H.; Körner, C.; Leo, K.; Riede, M.; Weil, M.; Tsaryova, O.; Weiß, A.; Urich, C.; Pfeiffer, M.; Bäuerle, P. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 897-910.

<sup>112</sup> Fitzner, R.; Mena-Osteritz, E.; Mishra, A.; Schulz, G.; Reinold, E.; Weil, M.; Körner, C.; Ziehlke, H.; Elschner, C.; Leo, K.; Riede, M.; Pfeiffer, M.; Urich, C.; Bäuerle, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11064-11067.

<sup>113</sup> Steinberger, S.; Mishra, A.; Reinold, E.; Levichkov, J.; Urich, C.; Pfeiffer, M.; Bäuerle, P. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1982-1984.

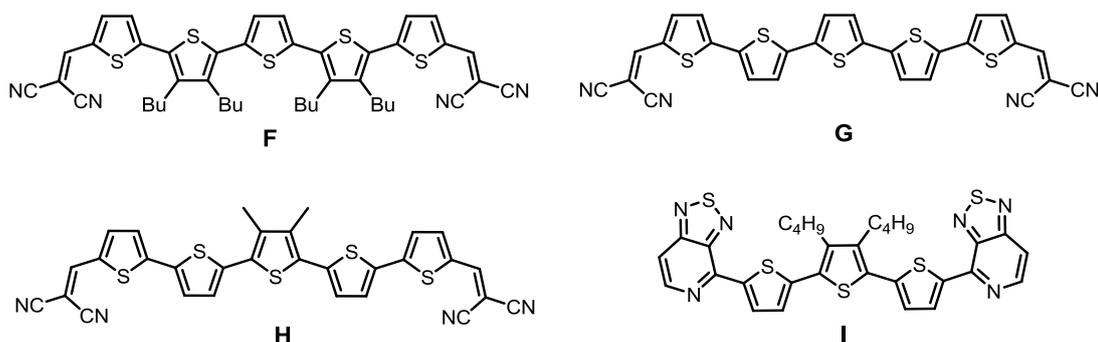


Figure 1.27 : Exemples d'oligothiophènes A-D-A pour cellules OPV élaborées par des procédés sous vide.

Une série de septithiophènes **J**, **K**, **L** et **M** de type A-D-A porteurs de chaînes alcanes a aussi été synthétisée par Y. Chen *et al.* et utilisée dans des cellules BHJ réalisées par dépôt en solution en présence de **PC<sub>61</sub>BM** (Figure 1.28). Les performances varient selon la nature de l'accepteur dicyanovinylène (**J**, 3,7%),<sup>114</sup> cyanoacétate d'octyle (**K**, 5,08%)<sup>115</sup> et éthylrhodanine (**L**, 6,10%).<sup>116</sup> L'équipe de J. Roncali a montré que la désymétrisation introduite dans le composé **M** permettait d'augmenter la tension de circuit ouvert  $V_{oc}$  de ces systèmes.<sup>117</sup>

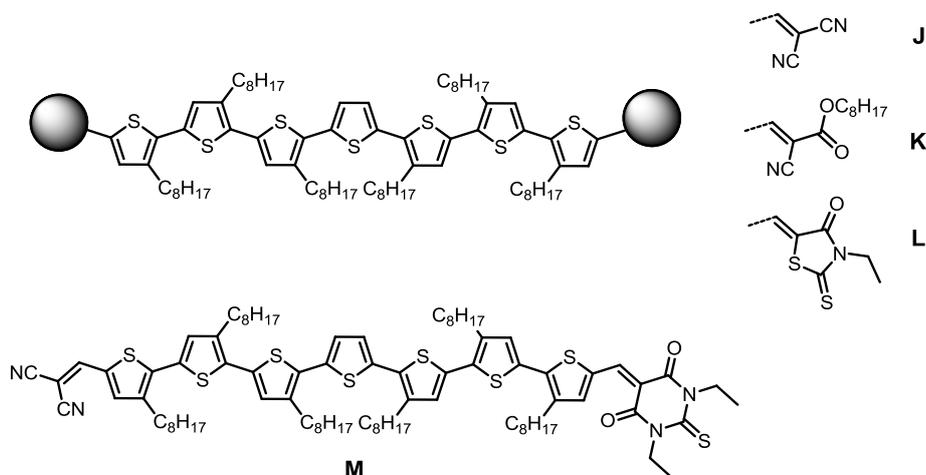


Figure 1.28 : Systèmes A-D-A solubles dérivés du septithiophène.

Très récemment, les groupes de A. G. Heeger, G. Bazan et T.-Q. Nguyen ont développé la synthèse de systèmes solubles **N** et **O** de type D-A-D-A-D pour donner des cellules BHJ avec le **PC<sub>71</sub>BM**. Après addition de 1,8-diiodooctane en faible pourcentage

<sup>114</sup> Yin, B.; Yang, L.; Liu, Y.; Chen, Y.; Qi, Q.; Zhang, F.; Yin, S. *Applied Physics Letters* **2010**, *97*, 023303.

<sup>115</sup> Liu, Y.; Wan, X.; Wang, F.; Zhou, J.; Long, G.; Tian, J.; You, J.; Yang, Y.; Chen, Y. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 771-775.

<sup>116</sup> Li, Z.; He, G.; Wan, X.; Liu, Y.; Zhou, J.; Long, G.; Zuo, Y.; Zhang, M.; Chen, Y. *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 74-77.

<sup>117</sup> Demeter, D.; Rousseau, T.; Leriche, P.; Cauchy, T.; Po, R.; Roncali, J. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 4379-4387.

pour structurer la couche active, des rendements très élevés de 6,7% et 7,0%, respectivement, ont été publiés. Ces systèmes associent un cyclopentadithiophène silylé à des unités thiadiazolopyridine (**N**)<sup>118</sup> ou benzothiadiazole fluoré (**O**).<sup>119</sup> Le composé **O** détient à l'heure actuelle le record de rendement obtenu pour une cellule BHJ « moléculaire » élaborée par voie humide.

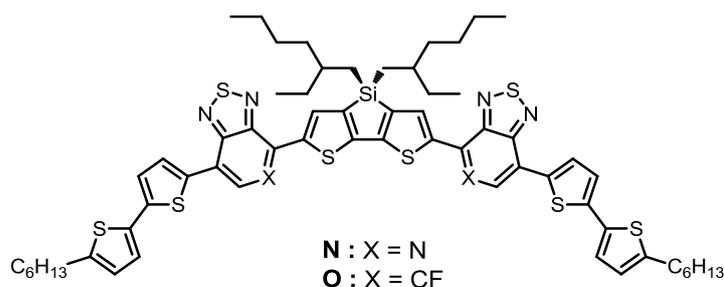


Figure 1.29 : Systèmes D-A-D-A-D pour cellules OPV élaborées par des procédés en solution.

composé	Structure du dispositif	$P_i$ (mW/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$FF$	$\eta$ (%)
<b>6T</b> <sup>99,101</sup>	ITO/PEDOT-PSS/ <b>6T</b> /C <sub>60</sub> /BCP/Ag:Mg	100	0,35	3,9	0,55	0,75
	ITO/PEDOT-PSS/ <b>6T</b> :C <sub>70</sub> (1:5, par volume)/BCP/Al:Mg	100	0,58	9,2	0,45	2,38
<b>8T</b> <sup>98</sup>	ITO/PTCBI/ <b>8T</b> /Au	105	0,42	2,9	0,50	0,59
<b>F</b> <sup>110</sup>	ITO/Au/HTL/ <b>F</b> /C <sub>60</sub> / BPhen/Al	118	0,98	10,6	0,49	3,4
<b>G</b> <sup>111</sup>	ITO/C <sub>60</sub> dopé /C <sub>60</sub> / <b>G</b> :C <sub>60</sub> /HTLs/Al	100	0,97	11,1	0,49	5,2
<b>H</b> <sup>112</sup>	ITO/C <sub>60</sub> :W <sub>2</sub> (hpp) <sub>4</sub> /C <sub>60</sub> / <b>H</b> :C <sub>60</sub> /BPAF/ BPAF:NDP9/NDP9/Al	100	0,95	11,5	0,63	6,9
<b>I</b> <sup>113</sup>	ITO/C <sub>60</sub> /I/Di-NPB /Di-NPB:NDP9 (5 wt%)/NDP9/Au	100	1,00	4,7	0,67	3,15
<b>J</b> <sup>114</sup>	ITO/PEDOT-PSS/ <b>J</b> :PC <sub>61</sub> BM(1:1,4)/LiF/ Al	100	0,88	12,4	0,34	3,7
<b>K</b> <sup>115</sup>	ITO/PEDOT-PSS/ <b>K</b> :PC <sub>61</sub> BM(2:1)/Ca/Al	100	0,86	10,74	0,55	5,08
<b>L</b> <sup>116</sup>	ITO/PEDOT-PSS/	100	0,92	13,98	0,47	6,10

<sup>118</sup> Sun, Y.; Welch, G. C.; Leong, W. L.; Takacs, C. J.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *Nat Mater* **2012**, *11*, 44-48.

<sup>119</sup> van der Poll, T. S.; Love, J. A.; Nguyen, T.-Q.; Bazan, G. C. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3646-3649.

	<b>L</b> :PC <sub>61</sub> BM(2:1)/ LiF/Al					
<b>M</b> <sup>117</sup>	ITO/PEDOT-PSS/ <b>M</b> /C <sub>60</sub> /Al	90	0,81	3,70	0,36	1,21
<b>N</b> <sup>118</sup>	ITO/MoOx/ <b>N</b> :PC <sub>71</sub> BM(7:3)/Al (+ additive DIO)	100	0,78	14,4	0,59	6,70
<b>O</b> <sup>119</sup>	ITO/PEDOT-PSS/ <b>O</b> :PC <sub>71</sub> BM(6:4)/Ca/Al (+ additive DIO)	100	0,81	12,8	0,68	7,0

Les dérivés de triarylamine sont aussi très développés pour la conception de matériaux semi-conducteurs donneurs. Ces matériaux sont de très bons transporteurs de trou et ont la capacité de participer au transfert de charge interne, comme donneur, dans des systèmes push-pull. Ainsi, les unités triarylamine reliées par un pont conjugué à un groupement accepteur permettent d'obtenir des molécules qui présentent une bonne absorption dans le visible. Depuis la synthèse des composés **D** et **E** développés à Angers, de nombreux composés à base de triarylamine ont été synthétisés. En 2010, le groupe de Y. Li obtient un rendement de 3,0% avec le composé **P** en forme d'étoile dans une cellule de type BHJ avec le **PC<sub>61</sub>BM** comme accepteur.<sup>120</sup> En 2011, avec le même type de dispositif, un rendement de conversion de 2,02% a ensuite été mesuré à Angers avec l'étoile dissymétrique **Q** et le **PC<sub>61</sub>BM**<sup>121</sup> tandis que le groupe de Y. Li, à nouveau, a publié une efficacité de 4,3% avec le composé symétrique **R**, lorsqu'il est associé au **PC<sub>71</sub>BM**.<sup>122</sup>

<sup>120</sup> Zhang, J.; Deng, D.; He, C.; He, Y.; Zhang, M.; Zhang, Z.-G.; Zhang, Z.; Li, Y. *Chem. Mater.* **2010**, *23*, 817-822.

<sup>121</sup> Ripaud, E.; Rousseau, T.; Leriche, P.; Roncali, J. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 540-545.

<sup>122</sup> Shang, H.; Fan, H.; Liu, Y.; Hu, W.; Li, Y.; Zhan, X. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1554-1557.

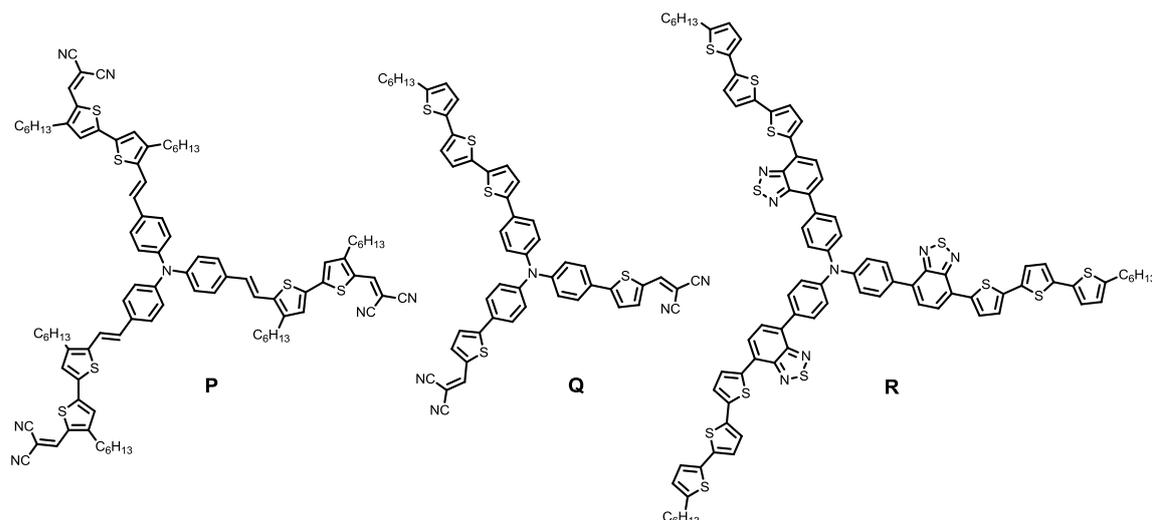


Figure 1.30 : Composés en forme d'étoile dérivés de TPA comme donneurs dans des cellules solaires.

composé	Structure du dispositif	$P_i$ (mW/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$FF$	$\eta$ (%)
<b>E</b> <sup>109</sup>	ITO/PEDOT-PSS/E/C <sub>60</sub> /LiF/Al	80	1,15	4,59	0,28	1,85
<b>P</b> <sup>120</sup>	ITO/PEDOT-PSS/P:PC <sub>71</sub> BM(1:2)/Ca/Al	100	0,88	7,76	0,44	3,0
<b>Q</b> <sup>121</sup>	ITO/PEDOT-PSS/Q:PC <sub>61</sub> BM(1:2)/Al	95	1,07	5,83	0,31	2,02
<b>R</b> <sup>122</sup>	ITO/PEDOT-PSS/R:PC <sub>71</sub> BM(1:2)/Ca/Al	100	0,87	9,51	0,52	4,3

Les unités triarylamine ne sont pas uniquement utilisées comme bloc donneur D central dans des systèmes en étoile. Des systèmes « linéaires » de type D-A-D ou D-A ont été décrits.

Enfin quelques exemples de systèmes D-A-D sont représentés ci-dessous avec différents blocs accepteurs comme le dicyanométhylène-pyrane (**S**),<sup>123</sup> un dérivé du pérylène dicarboxydiimide (**T**),<sup>124</sup> le benzothiadiazole (**U**<sup>125</sup> et **V**<sup>126</sup>) ou encore le thiazolothiazole (**X**).<sup>127</sup> Des dispositifs de type BHJ avec ces donneurs (à l'exception de **T**) et le **PC<sub>71</sub>BM** ont donné des rendements de conversion supérieurs à 2% et jusqu'à 3,73%

<sup>123</sup> Zhang, J.; Wu, G.; He, C.; Deng, D.; Li, Y. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3768-3774.

<sup>124</sup> Choi, H.; Paek, S.; Song, J.; Kim, C.; Cho, N.; Ko, J. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5509-5511.

<sup>125</sup> Fan, H.; Shang, H.; Li, Y.; Zhan, X. *Applied Physics Letters* **2010**, *97*, 133302.

<sup>126</sup> Dutta, P.; Yang, W.; Eom, S. H.; Lee, W.-H.; Kang, I. N.; Lee, S.-H. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 573-575.

<sup>127</sup> Shi, Q.; Cheng, P.; Li, Y.; Zhan, X. *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 63-67.

pour le composé **X**. Dans les mêmes conditions avec le **PC<sub>61</sub>BM**, le composé **T** produit un rendement de 1,42%.

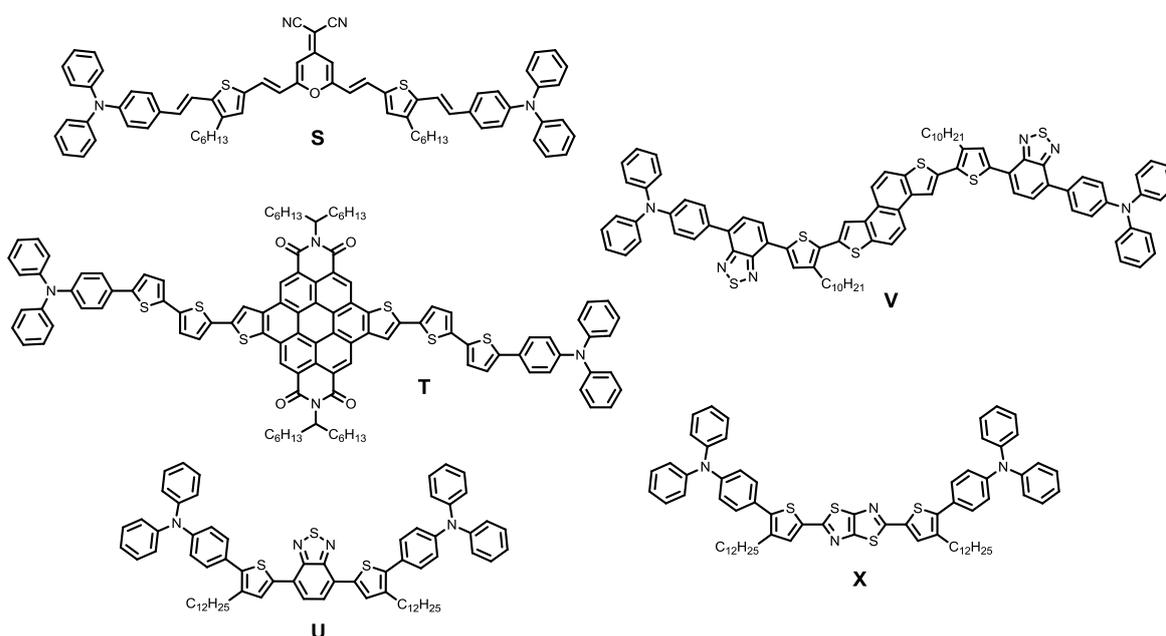


Figure 1.31 : Systèmes D-A-D dérivés de la TPA utilisés comme donneurs dans des cellules solaires.

composé	Structure du dispositif	$P_i$ (mW/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$FF$	$\eta$ (%)
<b>S</b> <sup>123</sup>	ITO/PEDOT-PSS/ S:PC <sub>71</sub> BM(1:3)/Al	100	0,78	6,78	0,39	2,10
<b>T</b> <sup>124</sup>	ITO/PEDOT- PSS/T:PC <sub>61</sub> BM(1:2)/A I	100	0,78	5,94	0,31	1,42
<b>U</b> <sup>125</sup>	ITO/PEDOT- PSS/U:PC <sub>71</sub> BM(1:3)/ Ca/Al+add	100	0,93	7,49	0,41	2,86
<b>V</b> <sup>126</sup>	ITO/PEDOT-PSS/ V:PC <sub>71</sub> BM(1:4)/LiF/Al	100	0,95	6,18	0,37	2,20
<b>X</b> <sup>127</sup>	ITO/PEDOT- PSS/X:PC <sub>71</sub> BM(1:4)/ Ca/Al	100	0,91	9,39	0,44	3,73

Quelques exemples significatifs de systèmes D-A à base de TPA sont représentés ci-dessous. Le groupe de M. S.Wong est le premier en 2008 à mettre à profit un système push-pull D-A de structure linéaire pour l'OPV. En effet, un dispositif de type bicouche constitué du système  $\pi$  étendu donneur **Y** et de **C<sub>60</sub>** a conduit à un rendement de 2,67%.<sup>128</sup>

<sup>128</sup> Xia, P. F.; Feng, X. J.; Lu, J.; Tsang, S.-W.; Movileanu, R.; Tao, Y.; Wong, M. S. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4810-4815.

Une série de composé push-pull avec un pont bithiophène a été préparée par différentes équipes. Les composés **Z** et **A'** synthétisés par le groupe de R. A. Evans, ont donné respectivement des rendements de 1,64 et 2,25% pour des dispositifs de type BHJ avec le **PC<sub>61</sub>BM**.<sup>129</sup> Le composé **B'** développé par J. Ko *et al.* pour des cellules de type BHJ avec le **PC<sub>71</sub>BM** a donné un rendement de conversion de 3,66%.<sup>130</sup> En 2011 l'équipe de K.-T.Wong *et al.* a réussi à fabriquer des cellules BHJ par co-évaporation du donneur **C'** et de **C<sub>60</sub>**, la couche photoactive étant prise en sandwich entre une couche de donneur pur et une couche de **C<sub>60</sub>** pur. Dans cette configuration, un rendement de 3,82% est obtenu avec le composé **C'**.<sup>131</sup>

Très récemment le groupe de K.-T.Wong, a également décrit la synthèse de systèmes push-pull D-A-A d'extension spatiale très limitée. Dans des configurations BHJ similaires à celle conçue pour le composé **C'**, les petites molécules **D'** et **E'** ont permis d'obtenir des rendements de conversion photovoltaïque très élevés de 5,81 et 6,4%, respectivement.<sup>132,133</sup> La structure de ces composés est relativement simple puisqu'elle repose sur un motif diphénylthiénylamine relié directement à bloc accepteur benzothiadiazole-dicyanovinylène (**D'**) ou pyrimidine-dicyanovinylène (**E'**). Enfin, en utilisant le composé **F'**, où le noyau thiophène du composé **D'** est remplacé par un noyau benzène, et en optimisant les conditions de fabrication, un rendement record de 6,8% vient d'être établi pour une cellule BHJ « moléculaire » préparée par co-évaporation de **F'** et **C<sub>70</sub>**.<sup>134</sup>

---

<sup>129</sup> Gupta, A.; Ali, A.; Bilic, A.; Gao, M.; Hegedus, K.; Singh, B.; Watkins, S. E.; Wilson, G. J.; Bach, U.; Evans, R. A. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 1889-1891.

<sup>130</sup> Ko, H. M.; Choi, H.; Paek, S.; Kim, K.; Song, K.; Lee, J. K.; Ko, J. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 7248-7253.

<sup>131</sup> Lin, H.-W.; Lin, L.-Y.; Chen, Y.-H.; Chen, C.-W.; Lin, Y.-T.; Chiu, S.-W.; Wong, K.-T. *Chem. Commun.* **2011**, 47.

<sup>132</sup> Lin, L.-Y.; Chen, Y.-H.; Huang, Z.-Y.; Lin, H.-W.; Chou, S.-H.; Lin, F.; Chen, C.-W.; Liu, Y.-H.; Wong, K.-T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 15822-15825.

<sup>133</sup> Chiu, S.-W.; Lin, L.-Y.; Lin, H.-W.; Chen, Y.-H.; Huang, Z.-Y.; Lin, Y.-T.; Lin, F.; Liu, Y.-H.; Wong, K.-T. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 1857-1859.

<sup>134</sup> Chen, Y.-H.; Lin, L.-Y.; Lu, C.-W.; Lin, F.; Huang, Z.-Y.; Lin, H.-W.; Wang, P.-H.; Liu, Y.-H.; Wong, K.-T.; Wen, J.; Miller, D. J.; Darling, S. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 13616-13623.

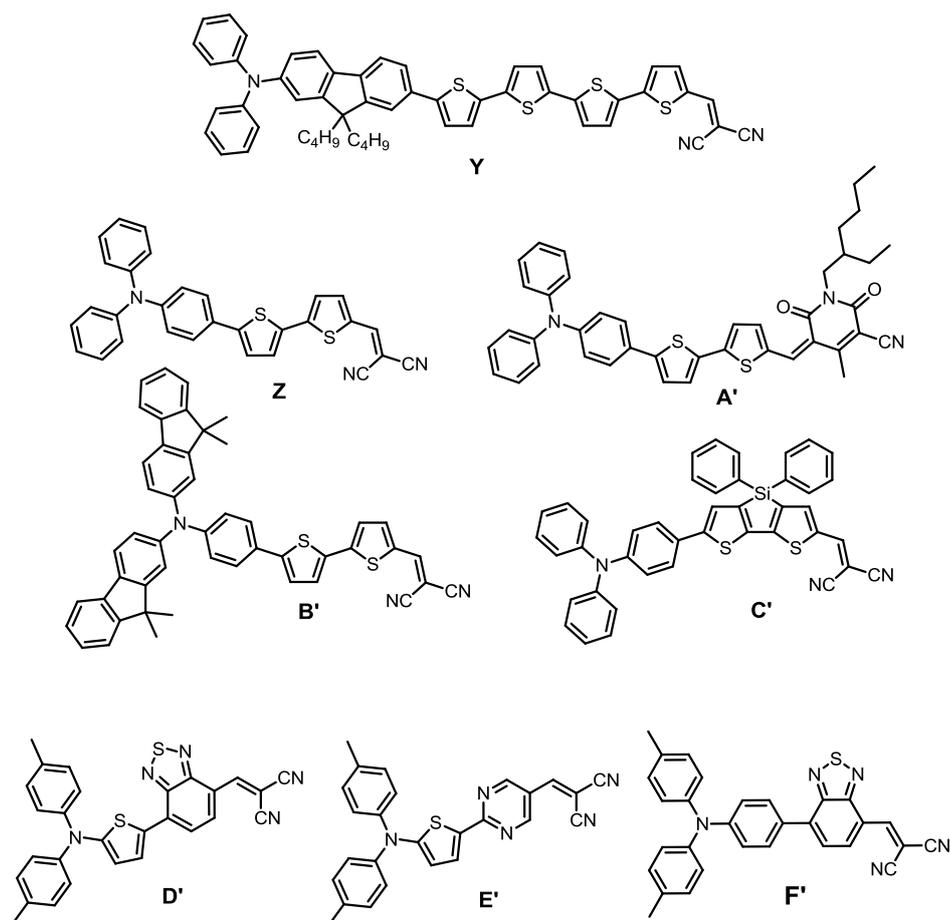


Figure 1.32 : Systèmes D-A dérivés de TPA utilisés comme donneurs dans des cellules solaires.

composé	Structure du dispositif	$P_i$ (mW/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$FF$	$\eta$ (%)
<b>Y</b> <sup>128</sup>	ITO/PEDOT-PSS/ Y/C <sub>60</sub> /BCP/Ag	100	0,91	6,05	0,48	2,67
<b>Z</b> <sup>129</sup>	ITO/PEDOT-PSS/ Z:PC <sub>61</sub> BM(1:1)/Ca/Al	100	0,98	4,70	0,36	1,64
<b>A'</b> <sup>129</sup>	ITO/PEDOT-PSS/ A':PC <sub>61</sub> BM(1:1)/Ca/Al	100	0,87	6,77	0,38	2,25
<b>B'</b> <sup>130</sup>	ITO/PEDOT-PSS/ B':PC <sub>71</sub> BM(1:2)/Al, Additif (3%) : 1-chloronaphtalène	100	0,90	11,82	0,35	3,66
<b>C'</b> <sup>131</sup>	ITO/MoO <sub>3</sub> /C'/C':C <sub>70</sub> (1:1)/C <sub>70</sub> / BCP/Ag	100	0,83	9,53	0,48	3,82
<b>D'</b> <sup>132</sup>	ITO/MoO <sub>3</sub> /D'/D':C <sub>70</sub> (1:1)/C <sub>70</sub> / BCP/Ag	100	0,79	14,68	0,50	5,81
<b>E'</b> <sup>133</sup>	ITO/MoO <sub>3</sub> /E'/E':C <sub>70</sub> (1:1)/C <sub>70</sub> /BCP/Ag	100	0,95	12,1	0,56	6,4
<b>F'</b> <sup>134</sup>	ITO/MoO <sub>3</sub> /F'/F':C <sub>70</sub>	100	0,95	13,7	0,55	6,8

	(1:1,6)/C <sub>70</sub> /BCP/Ag					
--	---------------------------------	--	--	--	--	--

De nombreux colorants ont été utilisés comme semi-conducteurs donneurs dans des dispositifs photovoltaïques, comme les dérivés du borondipyrrométhène (BODIPY), du dicétopyrrolopyrrole (DPP), les squaraines et les mérocyanines. Ces colorants possèdent un fort coefficient d'extinction molaire et leur synthèse est connue depuis longtemps. Différents exemples de ces familles sont décrits ci-dessous.

Les équipes de R. Ziessel et J. Roncali ont montré pour la première fois qu'il était possible d'obtenir des cellules BHJ présentant des performances intéressantes avec des dérivés du BODIPY tels que composés **G'** (1,34%)<sup>135</sup> et **H'** (3,01%).<sup>136</sup> Dans le dernier cas, l'introduction d'un bras bithiophène permet d'améliorer le transport des trous et donc le rendement. Depuis ces résultats, d'autres dérivés du BODIPY ont été développés pour l'OPV, un rendement de 3,22% ayant été obtenu très récemment.<sup>137,138</sup>

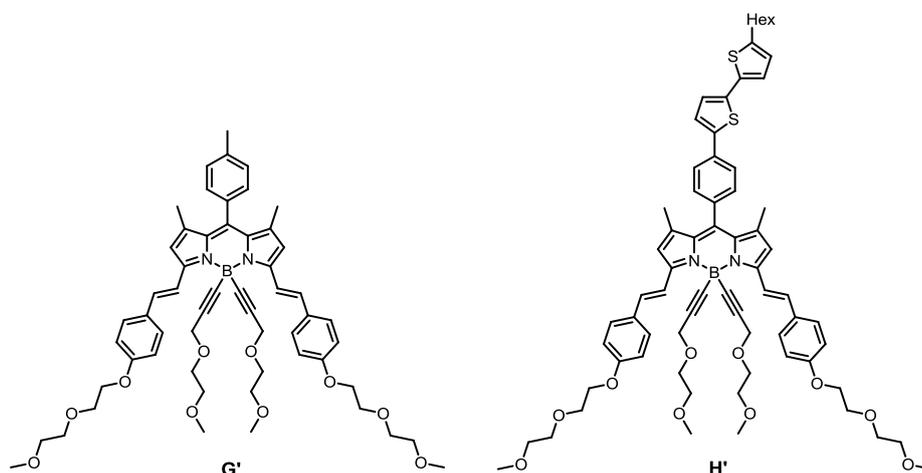


Figure 1.33 : Exemples de dérivés du BODIPY utilisés comme donneurs dans des cellules solaires.

En 2009, les groupes de K. Meerholz et de F. Würthner ont mesuré un rendement de 1,79% dans une cellule BHJ avec le **PC<sub>71</sub>BM** comme accepteur et avec le dérivé squaraine **I'**.<sup>139</sup> En 2011, S. R. Forrest *et al.* ont obtenu un rendement de 5,2% avec le composé **J'** dans un cellule BHJ avec le **PC<sub>71</sub>BM** comme accepteur.<sup>140</sup> Avec le même

<sup>135</sup> Rousseau, T.; Cravino, A.; Bura, T.; Ulrich, G.; Ziessel, R.; Roncali, J. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2298-2300.

<sup>136</sup> Rousseau, T.; Cravino, A.; Ripaud, E.; Leriche, P.; Rihn, S.; De Nicola, A.; Ziessel, R.; Roncali, J. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5082-5084.

<sup>137</sup> Bura, T.; Leclerc, N.; Fall, S.; Lévêque, P.; Heiser, T.; Ziessel, R. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6030-6033

<sup>138</sup> Lin, H.-Y.; Huang, W.-C.; Chen, Y.-C.; Chou, H.-H.; Hsu, C.-Y.; Lin, J. T.; Lin, H.-W. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8913-8914.

<sup>139</sup> Mayerhöffer, U.; Deing, K.; Groß, K.; Braunschweig, H.; Meerholz, K.; Würthner, F. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 8776-8779.

<sup>140</sup> Wei, G.; Wang, S.; Sun, K.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 184-187.

composé, le groupe de J. Kido a montré un rendement de 6,1% en réalisant une cellule BHJ par co-évaporation de **J'** et du **C<sub>70</sub>**.<sup>141</sup> Enfin, une cellule multi-couche préparée par le groupe de S. R. Forrest avec le composé **K'** et le **C<sub>60</sub>** a conduit à un rendement de 5,7%.<sup>142</sup>

De très bons résultats ont aussi été obtenus par les groupes de K. Meerholz et F. Würthner avec des mérocyanines **L'** et **M'**. En 2008, une cellule BHJ dont la couche active est préparée à partir d'un mélange en solution du donneur **L'** et de **PC<sub>61</sub>BM**, a donné un rendement de conversion de 1,74%.<sup>143</sup> Un peu plus tard, dans les mêmes conditions, le rendement augmente à 2,59% avec le composé **M'**.<sup>144</sup> En 2011, une cellule réalisée par co-évaporation du composé **M'** avec du **C<sub>60</sub>** a permis une amélioration significative de l'efficacité de conversion pour atteindre 6,1%.<sup>145</sup>

Enfin, le groupe de T.-Q. Nguyen a pour la première fois en 2009 montré l'intérêt du DPP pour des systèmes moléculaires actifs en OPV. En effet, le composé **N'** associé au **PC<sub>71</sub>BM** a permis de réaliser une cellule BHJ dont le rendement atteint 4,4%.<sup>146</sup>

composé	Structure du dispositif	$P_i$ (mW/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$FF$	$\eta$ (%)
<b>G'</b> <sup>135</sup>	ITO/PEDOT-PSS/ <b>G'</b> :PC <sub>61</sub> BM(1:2)/Al	90	0,75	4,14	0,44	1,34
<b>H'</b> <sup>136</sup>	ITO/PEDOT-PSS/ <b>H'</b> :PC <sub>61</sub> BM(1:2)/Al	90	0,75 0,73	7,00 11,85	0,38 0,31	2,17 3,01
<b>I'</b> <sup>139</sup>	ITO/PEDOT-PSS/ <b>I'</b> :PC <sub>71</sub> BM(6:4)/Ca/Al	100	0,31	12,6	0,47	1,79
<b>J'</b> <sup>140,141</sup>	ITO/MoO <sub>3</sub> / <b>J'</b> :PC <sub>71</sub> BM (1:6)/C <sub>60</sub> /BCP/LiF/Al	100	0,92	12,0	0,50	5,2
	ITO/MoO <sub>3</sub> / <b>J'</b> :C <sub>70</sub> (1:5)/BCP/Al	100	0,86	13,6	0,52	6,1
<b>K'</b> <sup>142</sup>	ITO/MoO <sub>3</sub> / <b>K'</b> /C <sub>60</sub> /BCP/Ag	100	0,90	10,0	0,64	5,7
<b>L'</b> <sup>143</sup>	ITO/PEDOT-PSS/	100	0,76	6,3	0,36	1,74

<sup>141</sup> Chen, G.; Sasabe, H.; Wang, Z.; Wang, X.-F.; Hong, Z.; Yang, Y.; Kido, J. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2768-2773.

<sup>142</sup> Wei, G.; Xiao, X.; Wang, S.; Zimmerman, J. D.; Sun, K.; Diev, V. V.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 4261-4264.

<sup>143</sup> Kronenberg, N. M.; Deppisch, M.; Würthner, F.; Lademann, H. W. A.; Deing, K.; Meerholz, K. *Chem. Commun.* **2008**, 6489-6491.

<sup>144</sup> Burckstummer, H.; Kronenberg, N. M.; Gsanger, M.; Stolte, M.; Meerholz, K.; Würthner, F. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 240-243.

<sup>145</sup> Steinmann, V.; Kronenberg, N. M.; Lenze, M. R.; Graf, S. M.; Hertel, D.; Meerholz, K.; Bürckstümmer, H.; Tulyakova, E. V.; Würthner, F. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 888-893.

<sup>146</sup> Walker, B.; Tamayo, A. B.; Dang, X.-D.; Zalar, P.; Seo, J. H.; Garcia, A.; Tantiwivat, M.; Nguyen, T.-Q. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3063-3069.

	L':PC <sub>61</sub> BM(3:7)/Al					
<b>M'</b> <sup>144,145</sup>	ITO/MoO <sub>3</sub> /M':PC <sub>61</sub> BM (9:11)/BCP/Ag	100	0,94	8,24	0,34	2,59
	ITO/MoO <sub>3</sub> /M':C <sub>60</sub> (9:11)/BCP/Ag	100	0,96	12,6	0,47	6,1
<b>N'</b> <sup>146</sup>	ITO/PEDOT-PSS/ N':PC <sub>71</sub> BM(6:4)/Al	100	0,92	10,0	0,48	4,4

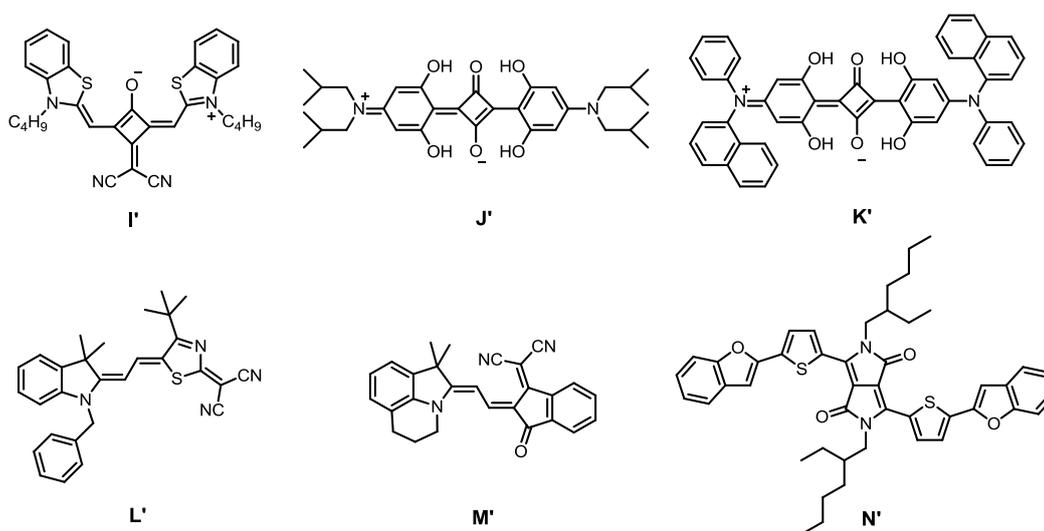


Figure 1. 34 : Autres colorants de type squaraine, mérocyanine et dicétyrrolopyrrole pour l'OPV.

## 1.4 Objectifs de la thèse

La suite de ce manuscrit présente la synthèse et la caractérisation de nouvelles molécules conjuguées pour l'élaboration de matériau semi-conducteur de type *p*. Ces matériaux donneurs ont été mis à profit pour fabriquer des cellules photovoltaïques performantes à base d'hétérojonction donneur/accepteur.

Notre stratégie repose sur le développement de molécules présentant à la fois un gap HOMO-LUMO faible, de manière à bien recouvrir le spectre solaire, et un niveau HOMO relativement bas en énergie afin de maximiser l'écart HOMO (donneur)-LUMO (accepteur) qui est connu pour être proportionnel à la valeur de la tension de court-circuit  $V_{oc}$  du dispositif photovoltaïque correspondant.

Poursuivant ces objectifs, trois familles de molécules conjuguées ont été développées.

Au cours du chapitre 2, la synthèse de molécules conjuguées en forme d'étoile de structure 2D sera décrite. L'effet de la désymétrisation du cœur de ces molécules et celui

de l'introduction d'unités acceptrices d'électrons dans les branches sur les propriétés électroniques seront analysés.

Le chapitre 3 s'intéressera à des molécules conjuguées de type D-A-D constituées de dérivés TPA comme bloc donneur D et d'un accepteur central A, le tétracyanobutadiène, jamais utilisé auparavant en OPV.

Enfin, le chapitre 4 sera consacré à la description d'une série de molécules push-pull de type D-A de petite taille à base de TPA et de nouveaux accepteurs dérivés de l'indénothiophénylidène malononitrile.

Après avoir été caractérisées, ces molécules seront mises en forme dans des cellules solaires de type bicouche, architecture simple permettant d'évaluer leur potentiel en OPV.



## **Chapitre 2. Oligothiophènes bidimensionnels**

## 2.1 Introduction

Les oligomères conjugués dérivés du thiophène ont fait l'objet de nombreuses études pour leur utilisation comme semi-conducteur organique dans l'élaboration de cellules photovoltaïques.<sup>91</sup> Parmi ces dérivés, souvent de structure linéaire, des composés présentant une structure en branches, plane bidimensionnelle ou dendritique tridimensionnelle, ont été décrits pour le photovoltaïque.

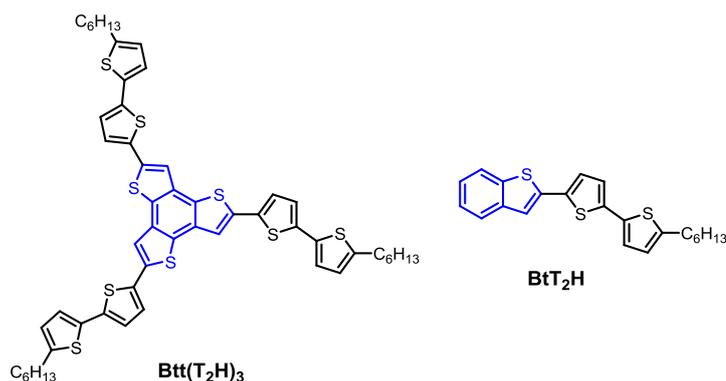


Figure 2. 1 : Structures des composés **Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** et **BtT<sub>2</sub>H**.

Dans ce contexte, les oligothiophènes de structure bidimensionnelle et de symétrie  $C_3$  dérivés du benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*:4,5-*b''*]trithiophène **Btt**, tel que le composé **Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>**, constituent des matériaux intéressants pour le photovoltaïque.<sup>102,147,148,149</sup> Dans ces systèmes, le cœur central **Btt** de structure plane et rigide améliore la délocalisation électronique intramoléculaire et impose une conformation plane à la molécule favorisant les interactions intermoléculaires et donc le transport de charges à l'état solide. De plus, contrairement aux oligothiophènes linéaires (1D) qui par sublimation conduisent préférentiellement à des films minces cristallins avec une orientation quasi verticale des molécules par rapport au substrat, les oligothiophènes de symétrie  $C_3$  (2D) permettent d'accéder à des films amorphes où les molécules adoptent une orientation parallèle au substrat plus marquée favorisant ainsi l'absorption de lumière et l'efficacité de conversion photovoltaïque.

<sup>147</sup> Nicolas, Y. « Ingénierie Moléculaire d'Oligothiophènes pour l'Electronique Plastique : Approche Mono-ou Bidimensionnelle », Thèse de Doctorat de l'université d'Angers, 24/11/2004.

<sup>148</sup> Nicolas, Y.; Blanchard, P.; Levillain, E.; Allain, M.; Mercier, N.; Roncali, J. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 273-276.

<sup>149</sup> 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.

Ainsi, des cellules photovoltaïques de type bicouche ont été élaborées par évaporations successives du composé **Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** ou de la branche linéaire correspondante **BtT<sub>2</sub>H** comme matériau donneur d'électron et de *N,N'*-ditridécylpérylènedicarboxydiimide comme accepteur.<sup>102,147</sup> Comme attendu (Tableau 2.1), les performances des cellules solaires préparées à partir de l'étoile sont bien meilleures justifiant l'intérêt de l'approche 2D.

Tableau 2.1 : Caractéristiques des cellules photovoltaïques sous éclairnement de 77 mW/cm<sup>2</sup>.

composés	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	η(%)
<b>Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub></b>	0,86	1,35	0,51	0,77
<b>BtT<sub>2</sub>H</b>	0,74	0,09	0,46	0,04

Il est intéressant de noter que le spectre d'absorption d'un film de **Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** montre un maximum à 420 nm et un seuil d'absorption aux basses énergies à 500 nm. Ce matériau ne présente donc pas une bonne couverture du spectre visible.

Afin d'améliorer l'absorption des composés dérivés de **Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** dans le spectre visible, deux stratégies ont été développées dans ce chapitre.

La première piste consiste à remplacer le cœur central symétrique **Btt** par un cœur central dissymétrique **d-Btt**. En effet un analogue dissymétrique **d-Btt(TH)<sub>3</sub>** de la molécule **Btt(TH)<sub>3</sub>** a été synthétisé au laboratoire précédemment<sup>147</sup> et l'analyse par spectroscopie d'absorption a montré que le dérivé dissymétrique présentait une bande d'absorption décalée vers le rouge (Figure 2.2). Par analogie avec la désymétrisation du C<sub>70</sub> par rapport au C<sub>60</sub> qui conduit à de nouvelles transitions électroniques et à des meilleures propriétés d'absorption,<sup>150</sup> le cœur dissymétrique **d-Btt** peut conduire à une absorption plus efficace du spectre visible et ainsi améliorer les performances des cellules photovoltaïques correspondantes.

---

<sup>150</sup> Wienk, M. M.; Kroon, J. M.; Verhees, W. J. H.; Knol, J.; Hummelen, J. C.; van Hal, P. A.; Janssen, R. A. *J. Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3371-3375.

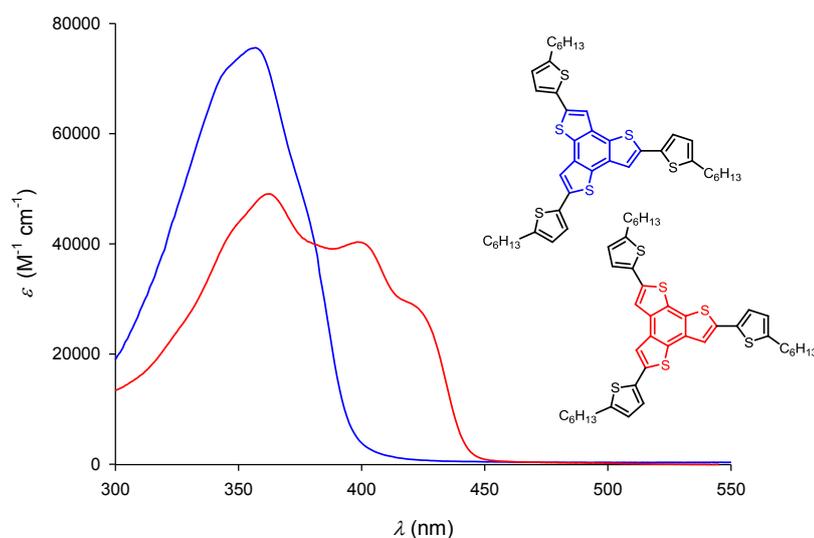


Figure 2.2 : Spectres d'absorption du **Btt(TH)<sub>3</sub>** (bleu) et du **d-Btt(TH)<sub>3</sub>** (rouge) dans  $CH_2Cl_2$ .

La seconde stratégie repose sur la substitution d'un noyau thiophène de chaque branche de l'étoile symétrique **Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** par une unité acceptrice d'électron telle que le benzo[*c*][1,2,5]thiadiazole (**Bzt**). L'insertion de ce motif accepteur peut conduire à la création d'une bande de transfert de charge dans le spectre visible.

Dans ce contexte, la synthèse du composé dissymétrique étendu **d-Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** et celle du composé symétrique **Btt(BztTH)<sub>3</sub>** ont été entreprises. D'autre part, la préparation du composé de référence **Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** a été reproduite<sup>148</sup> et une nouvelle voie de synthèse a également été mise au point. Les propriétés de ces nouveaux composés **d-Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** et **Btt(BztTH)<sub>3</sub>** et leurs performances en terme de conversion photovoltaïque seront comparées à celle du composé de référence **Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>**.

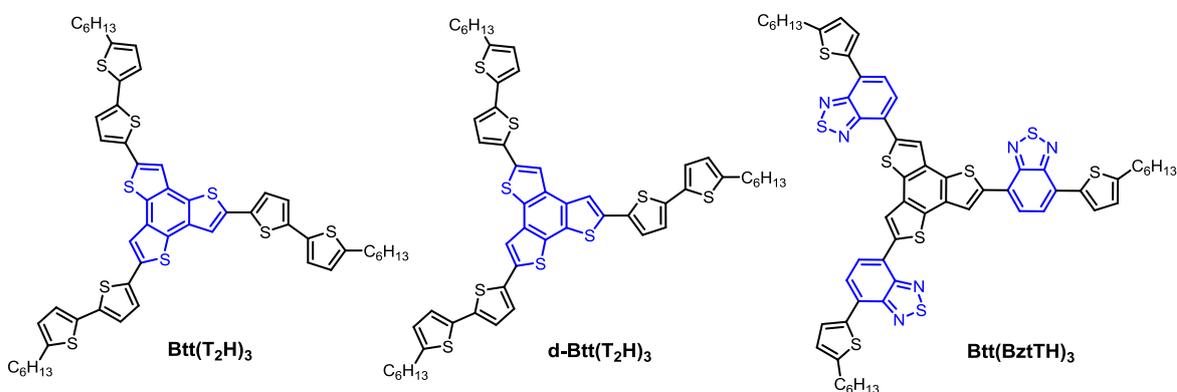


Figure 2.3 : Structures des molécules cibles.

## 2.2 Synthèse

### 2.2.1 Synthèse du benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*:4,5-*b''*]trithiophène **Btt**

Parmi les différentes synthèses du benzotrithiophène décrites dans la littérature,<sup>148,151,152,153,154</sup> deux voies ont été utilisées au cours de ce travail.

#### 2.2.1.1 Première voie de synthèse du **Btt**<sup>152</sup>

Le bithiophène **2** est préparé à partir du 2,3-dibromothiophène commercial. La première étape consiste à former un lithien en position 2 du thiophène, par échange métal-halogène, en additionnant à -78°C un équivalent de *n*-BuLi sur le 2,3-dibromothiophène. Le lithien ainsi formé va ensuite réagir sur la fonction cétone de la tétrahydrothiophén-3-one pour donner l'alcool **1** qui n'est pas isolé. Le composé **2** est obtenu par déshydratation suivie d'une oxydation du cycle dihydrothiophène intermédiaire, en versant l'alcool **1** sur une solution de chloranil dans l'éthylène glycol. Le terthiophène **3** est ensuite obtenu par couplage de Kumada entre le dérivé bromé **2** et le magnésien du 2-bromothiophène. La dernière étape consiste en une photocyclisation oxydative du composé **3** sous irradiation d'une lampe UV en présence d'une quantité catalytique de diiode sous barbotage d'air.

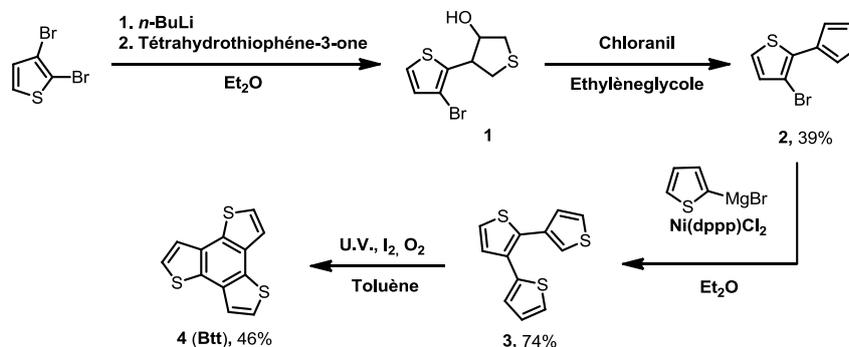


Schéma 2.1

#### 2.2.1.2 Deuxième voie de synthèse du **Btt**<sup>153</sup>

Une autre voie de synthèse de **Btt** a été décrite plus récemment par Takimiya,<sup>153</sup> la première étape consiste à obtenir le 1,3,5-trichloro-2,4,6-triiodobenzène **5** par iodation

<sup>151</sup> Proetzsch, R.; Bieniek, D.; Korte, F. *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 543–544.

<sup>152</sup> Jayasuriya, N.; Kagan, J.; Owens, J. E.; Kornak, E. P.; Perrine, D. M. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4203–4205.

<sup>153</sup> Kashiki, T.; Shinamura, S.; Kohara, M.; Miyazaki, E.; Takimiya, K.; Ikeda, M.; Kuwabara, H. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2473–2475.

<sup>154</sup> Taerum, T.; Lukyanova, O.; Wylie, R. G.; Perepichka, D. F. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3230–3233.

direct<sup>155,156</sup> du 1,3,5-trichlorobenzène en présence d'acide périodique et d'un large excès de diiode dans de l'acide sulfurique à température ambiante. Le composé **5** est obtenu par filtration du mélange réactionnel. Le composé **6** est préparé par couplage de Sonogashira,<sup>153,157</sup> entre le composé **5** et trois équivalents de triméthylsilylacétylène (TMSA) en présence de quantités catalytiques de CuI et Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> dans un mélange de diisopropylamine et THF. Le composé **Btt 4** est ensuite obtenu simplement par substitution nucléophile aromatique du sulfure de sodium sur le composé triacétylénique à haute température (185°C) dans la *N*-méthyl-2-pyrrolidone (NMP). Malgré un rendement de seulement 37% pour le couplage de Sonogashira (62% annoncé dans la littérature),<sup>157</sup> le rendement global de cette voie de synthèse (16%) est légèrement supérieur à celui de la première voie de synthèse décrite au paragraphe précédent (13%). De plus cette voie de synthèse permet d'obtenir plus rapidement le dérivé Btt **4**.

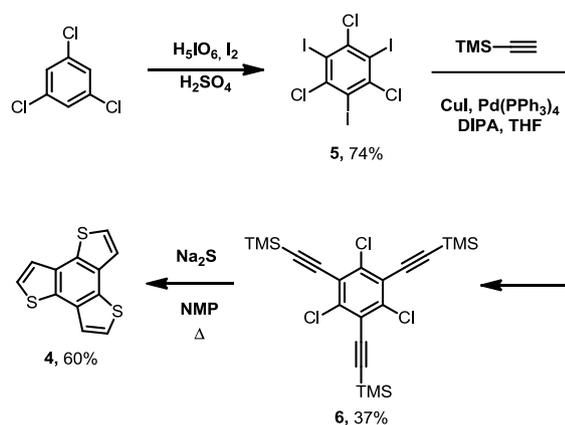


Schéma 2.2

### 2.2.2 Synthèse du composé Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>

#### 2.2.2.1 Première voie de synthèse

La voie de synthèse décrite au laboratoire par Y. Nicolas<sup>147,148</sup> a été reproduite ici selon le Schéma 2.3. La branche 5-bromo-5'-hexyl-2,2'-bithiophène **7** est facilement obtenue par bromation sélective à l'aide de NBS sur la position libre α du 5-hexyl-2,2'-bithiophène commercial. Le dérivé tristannique **8** est préparé par ajout de 6 équivalents de

<sup>155</sup> Mattern, D. L. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3051–3053.

<sup>156</sup> Wolff, J. J.; Gredel, F.; Oeser, T.; Irgartinger, H.; Pritzkow, H. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 29-38.

<sup>157</sup> Sonoda, M.; Inaba, A.; Itahashi, K.; Tobe, Y. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2419–2421.

*n*-BuLi sur une solution de **Btt** dans le THF à -5°C, puis par ajout de 6 équivalents de Bu<sub>3</sub>SnCl.

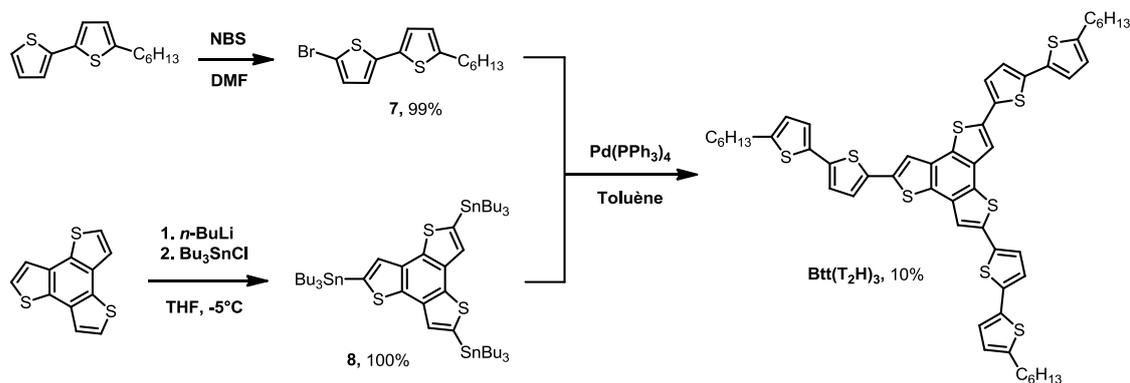


Schéma 2.3

Le 2,5,8-tris[5-(5'-hexyl)-2,2'-bithiényl]benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*:5,6-*b''*]trithiophène **Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** est synthétisé par couplage de Stille entre le dérivé stannique **8** et un excès du composé bromé **7** en présence d'une quantité catalytique de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> dans le toluène à reflux. En raison de la formation de produits de mono et difonctionnalisation ainsi que celle de produits d'homocouplage, notamment le dihexyl-quaterthiophène, d'une part, et de la faible solubilité de ces espèces et de celle du produit cible dans les solvants usuels d'autre part, la purification de **Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** est très difficile. Le précipité observé dans le mélange réactionnel en fin de réaction, est essoré puis soumis à des extractions au Soxhlet avec différents solvants. La fraction extraite par CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> est ensuite purifiée par plusieurs chromatographies sur gel de silice avec du CS<sub>2</sub> comme éluant, celui-ci étant aussi un bon solvant du **Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>**. Le rendement est finalement de 10%.

### 2.2.2.2 Deuxième voie de synthèse

La synthèse du dérivé **Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** peut s'envisager selon la méthodologie décrite lors de la seconde synthèse du **Btt 4** passant par un intermédiaire triacétylénique. Pour ce faire il est nécessaire de fonctionnaliser la branche bithiophène par une triple liaison, ce qui est réalisé par couplage de Sonogashira entre le dérivé bromé **7** et un équivalent de TMSA. Obtenu après déprotection du groupement TMS en présence de carbonate de potassium, l'acétylénique vrai **10** est engagé dans une triple réaction de Sonogashira avec le 1,3,5-trichloro-2,4,6-triiodobenzène **5** pour donner le composé **11**. Ce produit possède une solubilité suffisante pour pouvoir être purifié par chromatographie sur gel de silice en utilisant le dichlorométhane comme éluant.

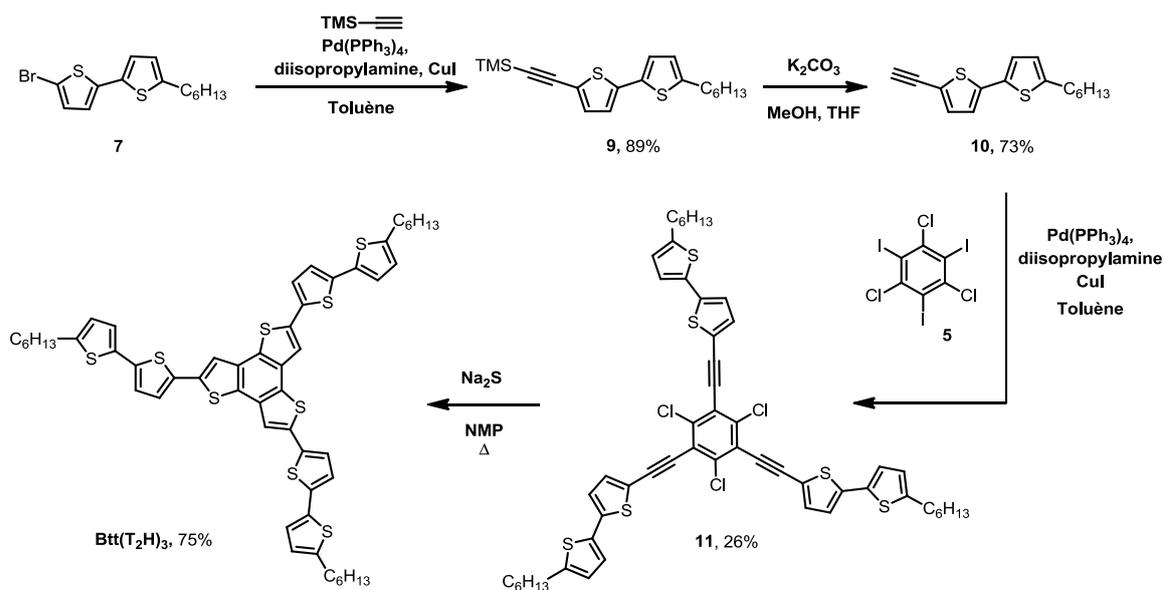


Schéma 2.4

Le cœur benzotrithiophène est formé par cyclisation à haute température (185°C) en présence de  $\text{Na}_2\text{S}$  dans le NMP pour conduire à la molécule cible **Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** avec 75% de rendement. Cette réaction est efficace ce qui rend la purification du composé cible beaucoup plus simple que par l'autre voie de synthèse de **Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>**. En effet le composé cible est obtenu pur après seulement deux colonnes de chromatographie sur gel de silice au  $\text{CS}_2$ . De plus le rendement global de 19% sur ces deux dernières réactions est quasiment deux fois supérieur à celui de la dernière réaction de la première voie de synthèse.

### 2.2.3 Synthèse du benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*:6,5-*b''*]trithiophène d-Btt

La synthèse du cœur central dissymétrique a aussi été décrite dans la littérature.<sup>152</sup> Elle est réalisée en deux étapes selon une stratégie similaire à la synthèse du composé symétrique (Schéma 2.5). Le composé **12**, synthétisé par couplage de Kumada entre le 2,3-dibromothiophène et deux équivalents du magnésien du 2-bromothiophène, est soumis à une réaction de photocyclisation oxydative pour conduire au composé dissymétrique **13**.

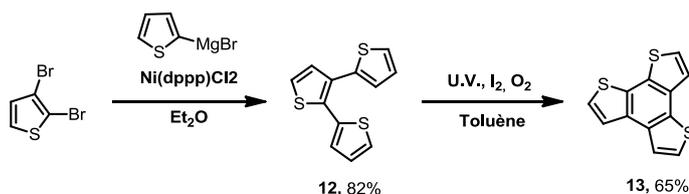


Schéma 2.5

### 2.2.4 Synthèse du composé **d-Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>**

Le dérivé stannique **14** de l'étoile dissymétrique est plus difficile à obtenir que celui de l'étoile symétrique **8**. En effet un mélange d'intermédiaires dilithiés précipite et limite la formation du trilitien. La synthèse du trilitien a été réalisée en effectuant successivement quatre séquences d'ajout de diisopropylamide de lithium (2 équivalents) et de chlorure de triméthyl étain (2 équivalents). Le LDA a été préféré comme base au *n*-BuLi, car il n'est pas nucléophile, ce qui permet d'éviter la substitution de l'étain des intermédiaires formés.

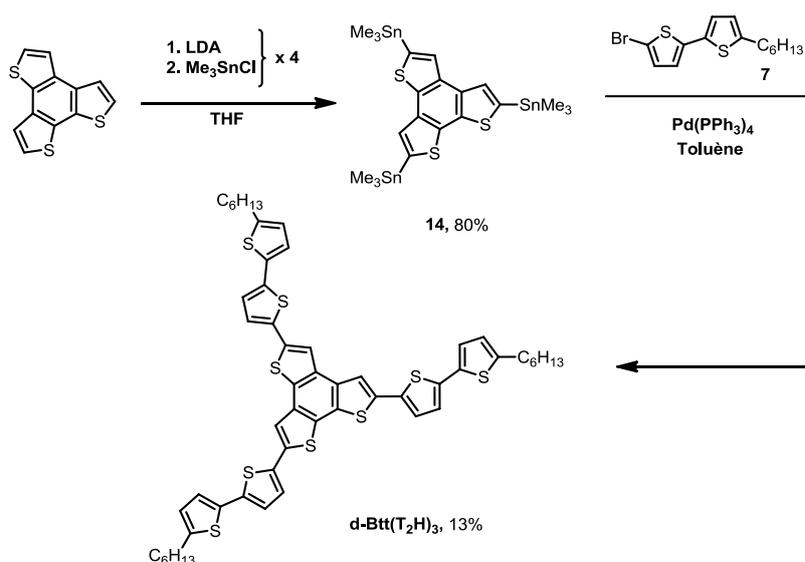


Schéma 2.6

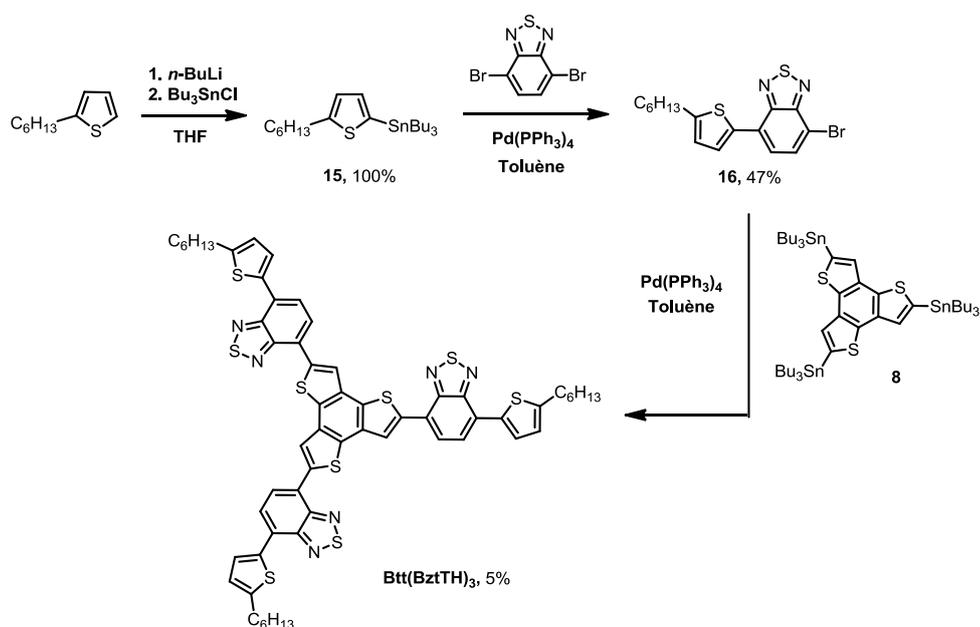
Un couplage de Stille entre le dérivé stannique **14** et le composé bromé **7** conduit au composé final 2,5,8-tris(5'-hexyl-(2,2'-bithiophén)-5-yl)benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*:6,5-*b''*]trithiophène **d-Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** avec un rendement de 13%. Comme précédemment pour le composé symétrique, des produits de mono et difonctionnalisation sont aussi formés ainsi que différents produits d'homocouplage. La purification de **d-Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** nécessite donc des extractions au Soxhlet et plusieurs colonnes de chromatographie sur gel de silice avec du CS<sub>2</sub> comme éluant.

### 2.2.5 Synthèse du composé **Btt(BztTH)<sub>3</sub>**

#### 2.2.5.1 Première voie de synthèse de **Btt(BztTH)<sub>3</sub>**

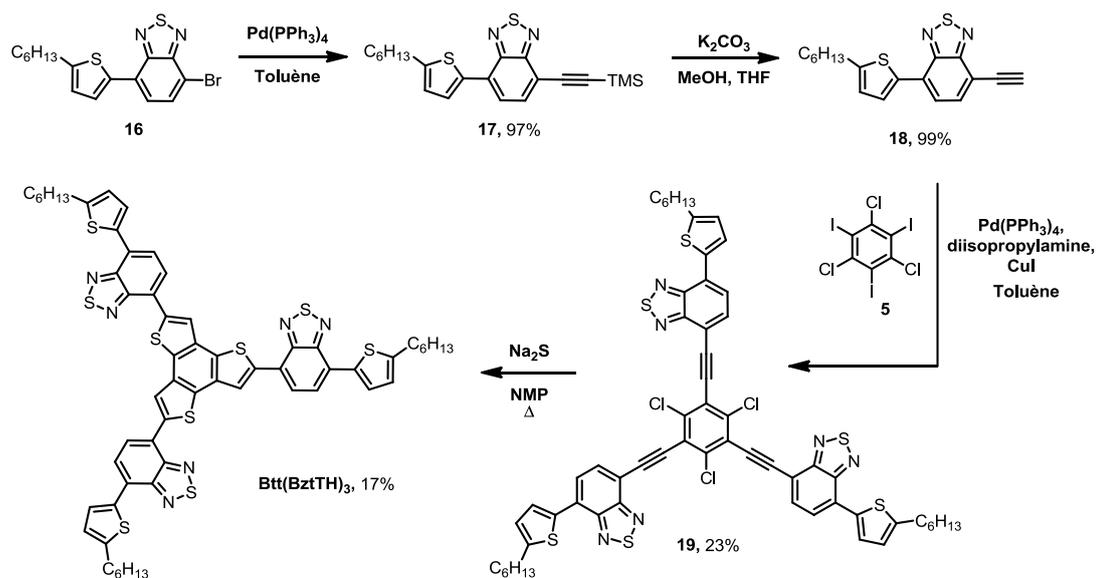
Cette voie repose sur un triple couplage de Stille sur le cœur central **Btt**. La branche **16** incorporant le groupement accepteur benzothiadiazole est synthétisée par couplage de Stille entre le dérivé stannique **15** et un léger excès de 4,7-dibromo-benzo[*c*][1,2,5]thiadiazole commercial.

L'étape suivante consiste en un couplage de Stille entre le composé bromé **16** et le dérivé tristannique **8** pour donner le 2,5,8-tris(7-(5-hexylthiophén-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4-yl)benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*:5,6-*b''*]trithiophène **Btt(BztTH)<sub>3</sub>**. Là encore, la purification est longue et difficile par Soxhlet puis par colonnes de chromatographie sur gel de silice avec le dichlorométhane comme éluant et enfin par précipitation (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexane).



### 2.2.5.2 Deuxième voie de synthèse de **Btt(BztTH)<sub>3</sub>**

Comme précédemment pour le composé **Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** il est possible d'adapter la voie de synthèse mise au point par Takimiya<sup>153</sup> pour préparer le **Btt(BztTH)<sub>3</sub>**. Il suffit pour cela de synthétiser l'acétylénique vrai **18** obtenu après couplage de Sonogashira entre **16** et le TMSA suivi d'une déprotection du groupement TMS.



L'acétylénique **18** est à nouveau engagé dans un couplage de Sonogashira avec le 1,3,5-trichloro-2,4,6-triiodobenzène **5** pour conduire au composé triacétylénique **19** avec 23% de rendement. La formation du cœur Btt est réalisée en présence de sulfure de sodium pour conduire à **Btt(BztTH)<sub>3</sub>** avec 17% de rendement. La purification du produit ne nécessite qu'une seule colonne de chromatographie sur gel de silice avec le dichlorométhane comme éluant.

### 2.3 Caractérisation des propriétés optiques en solution

Des analyses spectroscopiques UV-visible et de fluorescence ont été réalisées en solution dans le dichlorométhane afin d'évaluer les maxima d'absorption et d'émission des composés **Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>**, **d-Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** et **Btt(BztTH)<sub>3</sub>** ainsi que leurs coefficients d'absorption molaire et rendements quantiques de fluorescence. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le Tableau 2.2.

## Chapitre 2. Oligothiophènes bidimensionnels

Tableau 2.2 : Maxima d'absorption et démission des composés 2D dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et rendements quantiques ( $\lambda_{exc} = 402^a$  ou  $430^b$  nm ; standard dans l'éthanol : pérylène<sup>a</sup> :  $\phi_f = 0,92$ , anthracène<sup>b</sup> :  $\phi_f = 0,27$ ).

composés	$\lambda_{max}$ (nm)	$\epsilon$ (M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	$\Delta E^{opt}$ (eV) <sup>c</sup>	$\lambda_{ém}$ (nm)	$\phi_f$
<b>Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub></b> <sup>a</sup>	404	110300	2,68	444	0,06
				473	
				500	
<b>d-Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub></b> <sup>a</sup>	411	86400	2,47	497	0,20
				439	
				470	
<b>Btt(BztTH)<sub>3</sub></b> <sup>b</sup>	330	88700	2,21	608	0,04
				492	
				62200	

<sup>c</sup> calculé au seuil d'absorption par la méthode des tangentes à la bande d'absorption de faible énergie et à la courbe aux grandes longueurs d'onde

La Figure 2.4 montre les spectres UV-visible des composés symétrique **Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** et dissymétrique **d-Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>**, ainsi que le spectre d'émission de **d-Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** en solution. La comparaison de ces spectres d'absorption montre que la substitution du cœur central symétrique par un cœur dissymétrique entraîne un décalage bathochrome du maxima d'absorption de 404 nm à 411 nm ainsi qu'un élargissement de la bande d'absorption avec apparition de deux épaulements à 439 et 470 nm. On retrouve un comportement similaire à celui observé sur les analogues de taille inférieure **Btt(TH)<sub>3</sub>** et **d-Btt(TH)<sub>3</sub>**. En effet, le coefficient d'absorption molaire du maximum d'absorption de **d-Btt(TH)<sub>3</sub>** diminue par rapport au composé symétrique passant de 110300 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> pour **Btt(TH)<sub>3</sub>** à 86400 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> pour **d-Btt(TH)<sub>3</sub>**, ces valeurs restant relativement élevées. Le spectre d'émission de **d-Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** a été enregistré dans le dichlorométhane à une longueur d'onde d'excitation de 402 nm. Une structure fine est observée, deux maxima d'émission bien définis à 497 et 530 nm sont observés, ainsi qu'un épaulement à 576 nm. D'autre part, le passage de **Btt(TH)<sub>3</sub>** à **d-Btt(TH)<sub>3</sub>** conduit également à une augmentation significative du rendement de fluorescence d'un facteur 3.

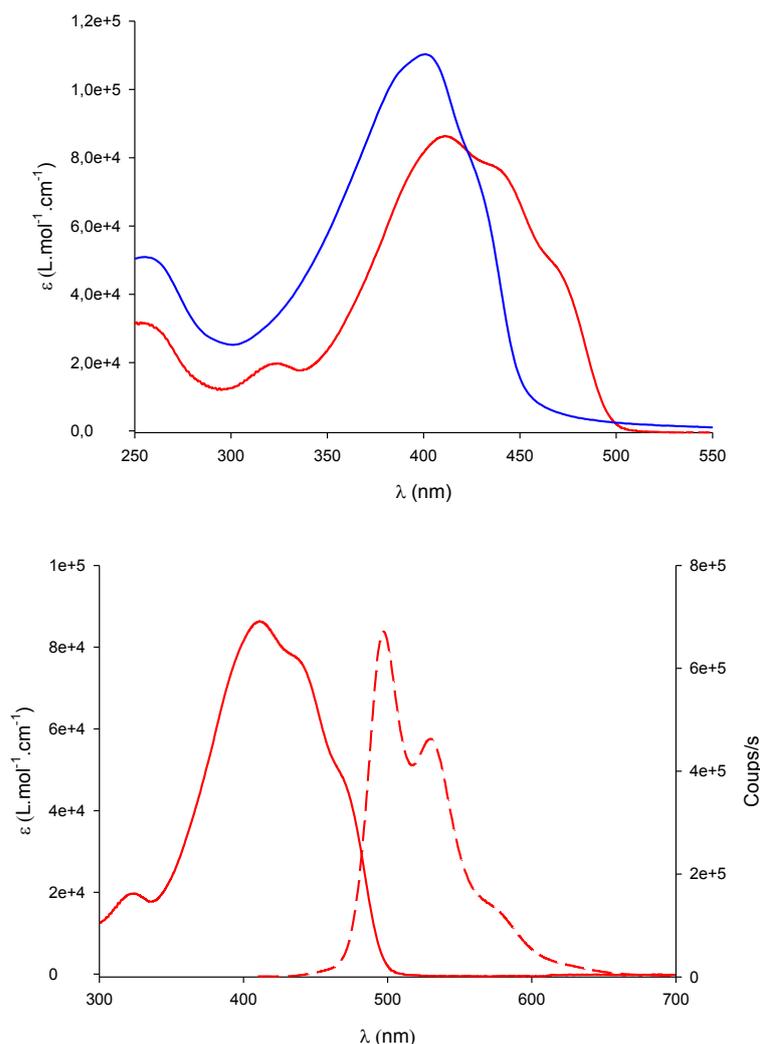
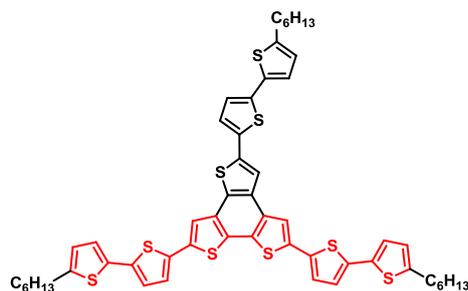


Figure 2.4 : Spectres UV-visible de  $\text{Btt}(\text{T}_2\text{H})_3$  (en bleu) et  $\text{d-Btt}(\text{T}_2\text{H})_3$  (en rouge) dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (en haut). Spectres UV-visible (trait plein) et d'émission (tirets) de  $\text{d-Btt}(\text{T}_2\text{H})_3$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 402$  nm) (en bas).

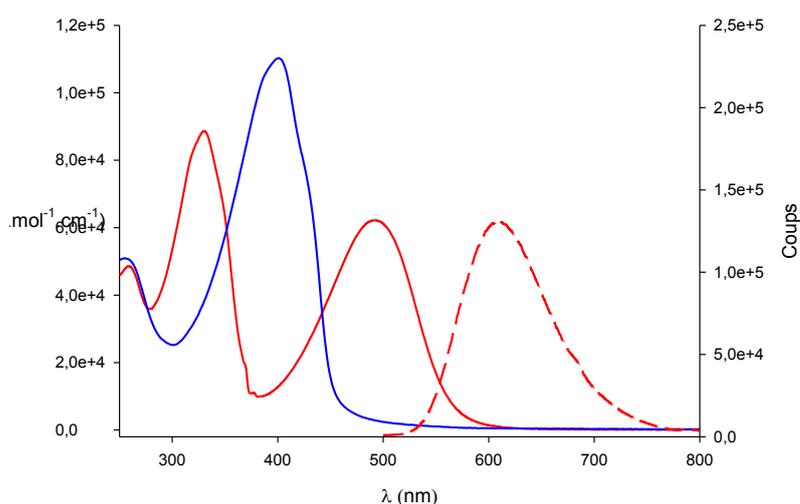
Ce décalage bathochrome des spectres d'absorption et d'émission de  $\text{d-Btt}(\text{T}_2\text{H})_3$  par rapport à  $\text{Btt}(\text{T}_2\text{H})_3$  peut s'expliquer par le fait que la molécule dissymétrique possède deux branches qui sont maintenant reliées chacune par l'intermédiaire des deux noyaux thiophène du cœur d-Btt connectés en positions 2 et 2' entre eux. Cette connexion 2,2' assure une meilleure conjugaison entre les deux branches concernées. Celles-ci peuvent alors être assimilées à un sexithiophène ponté au centre par un noyau benzène (Schéma 2.9), ce qui permet d'expliquer le décalage bathochrome ainsi que l'exaltation du rendement quantique de fluorescence de  $\text{d-Btt}(\text{T}_2\text{H})_3$  par rapport à  $\text{Btt}(\text{T}_2\text{H})_3$ . Par comparaison, le sexithiophène et le terthiophène présentent des maxima d'absorption à 434

nm et 354 nm dans l'acétonitrile à 25°C et leurs rendements quantiques de fluorescence sont de 0,40 et 0,07 respectivement.<sup>158</sup>



*Schéma 2.9 : Structure du **d-Btt(T<sub>2</sub>H**)<sub>3</sub> vue comme un assemblage de deux branches sexithiophène et terthiophène.*

La Figure 2.5 montre les spectres d'absorption UV-visible des composés **Btt(T<sub>2</sub>H**)<sub>3</sub> et **Btt(BztTH**)<sub>3</sub>, ainsi que le spectre d'émission de **Btt(BztTH**)<sub>3</sub> en solution. Dans ce dernier cas, deux maxima d'absorption à 330 nm et 492 nm sont observés alors que la molécule **Btt(T<sub>2</sub>H**)<sub>3</sub> possède un seul maximum à 404 nm. Comparativement au composé **Btt(T<sub>2</sub>H**)<sub>3</sub>, la substitution d'un noyau thiophène par une unité Bzt dans chaque branche, provoque l'apparition d'une large bande de transfert de charge interne à 492 nm, avec un coefficient d'extinction molaire élevé de 62200 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>. Cette modification structurale améliore significativement l'absorption dans le visible. D'autre part, le passage de **Btt(TH**)<sub>3</sub> à **Btt(BztTH**)<sub>3</sub> conduit à un décalage du λ<sub>max</sub> d'émission de 500 à 608 nm.



*Figure 2.5 : Spectres UV-visible de **Btt(T<sub>2</sub>H**)<sub>3</sub> (bleu) et **Btt(BztTH**)<sub>3</sub> (rouge) dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et spectre d'émission (tirets) de **Btt(BztTH**)<sub>3</sub> dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (λ<sub>exc</sub>=430 nm).*

<sup>158</sup> Becker, R. S.; Seixas de Melo, J.; Maçanita, A. L.; Elisei, F. *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 9-16

## 2.4 Caractérisation des propriétés électrochimiques

Les propriétés électrochimiques de **Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>**, **d-Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** et **Btt(BztTH)<sub>3</sub>** ont été analysées par voltampérométrie cyclique. Les voltampérogrammes cycliques (CV) ont été enregistrés à une concentration d'environ 0,5 mM de composé dans une solution de dichlorométhane contenant 0,1 M de Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>. L'électrode de travail utilisée est en platine et une vitesse de balayage de 100 mV/s est appliquée. Les valeurs des potentiels de pics d'oxydation et de réduction sont indiquées dans le Tableau 2.3.

Tableau 2.3 : Potentiels de pic d'oxydation et de réduction des composés à 0,5 mM dans 0,1 M de Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Electrode de travail Pt et contre électrode en Pt,  $v=100$  mV/s, réf. Ag/AgNO<sub>3</sub>.

composés	$E_{pa}$ (V/ECS)	$E_{pc}$ (V/ECS)
<b>Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub></b>	0,87 (rév.)	-
<b>d-Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub></b>	0,70 (rév); 1,11 (rév.)	-
<b>Btt(BztTH)<sub>3</sub></b>	1,28 (irrév.)	-1,19 (irrév.)

Le CV du composé dissymétrique **d-Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** montre deux vagues d'oxydation réversible à 0,70 et 1,11 V/ECS qui correspondent à la formation successive du radical cation puis du dication. Ces caractéristiques diffèrent de ce qui est observé pour le composé référence **Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>**, en effet seule la formation du radical cation est observée à un potentiel de 0,87 V/ECS. Un écart de 150 mV est donc mesuré entre la première vague d'oxydation du **d-Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** et celle du **Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>**. Comme il a été évoqué précédemment on peut assimiler le dérivé **d-Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** à un assemblage d'un sexithiophène et d'un terthiophène, dont la partie sexithiophène s'oxyde plus facilement. Il en résulte que le niveau énergétique de l'orbitale frontière HOMO de ce composé est supérieur à celui du **Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>**.

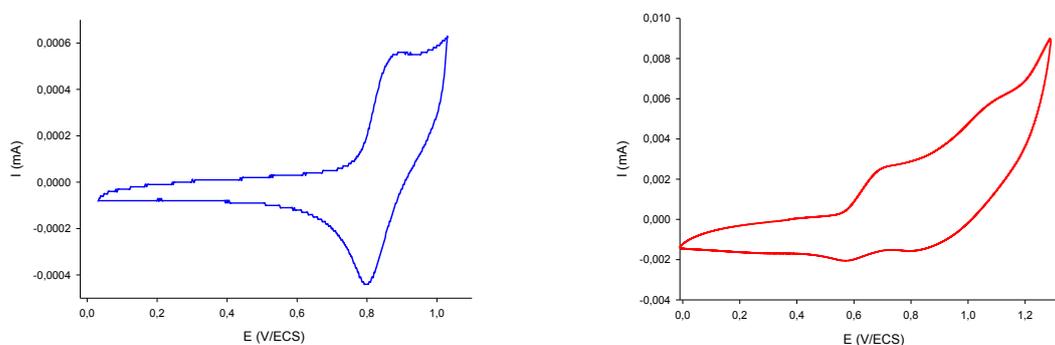


Figure 2.6 : CV de **Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** (bleu) et **d-Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** (rouge) à 0,5 mM dans 0,1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, électrode de Pt,  $v = 100$  mV/s.

Le CV du composé **Btt(BztTH)<sub>3</sub>** possède une vague d'oxydation irréversible à  $E_{pa} = 1,28$  V. La comparaison des CV de **Btt(BztTH)<sub>3</sub>** et **Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** montre un déplacement positif du pic d'oxydation de 430 mV associé au caractère électro-attracteur des unités benzothiadiazole. De même, la présence de ces derniers confère à la molécule **Btt(BztTH)<sub>3</sub>** un caractère attracteur d'électron comme en témoigne l'existence d'un pic de réduction non réversible à -1,19 V/ECS.

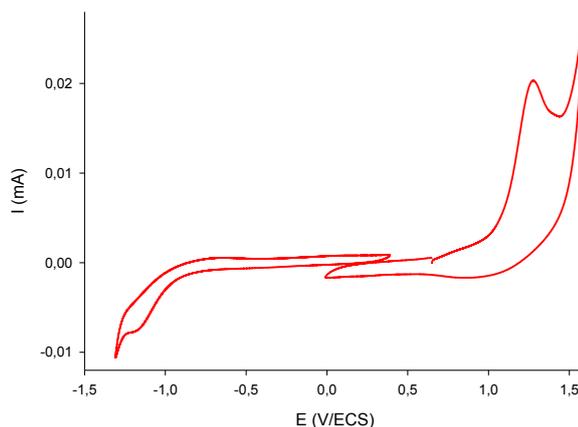


Figure 2.7 : CV de **Btt(BztTH)<sub>3</sub>** à 0.5 mM dans 0.1 M de  $Bu_4NPF_6/CH_2Cl_2$ , électrode de Pt,  $v = 100$  mV/s.

### 2.5 Analyses thermiques

L'analyse thermogravimétrique (ATG) des différents composés et la détermination de leurs températures de fusion par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été effectuées sous atmosphère d'azote avec une rampe de 10°C/min. Le Tableau 2.4 rassemble les températures de fusion et de décomposition des différents composés.

Tableau 2.4 : Températures de fusion et de décomposition.

composés	$T_f$ (°C)	$T_d$ (°C) <sup>a</sup>
<b>Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub></b>	159	430
<b>d-Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub></b>	140	413
<b>Btt(BztTH)<sub>3</sub></b>	150	348

<sup>a</sup>  $T_d$  déterminée pour une perte de 5% en masse

Les températures de décomposition de **Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** et **d-Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** dépassent 400°C indiquant la grande stabilité thermique de ces composés. D'autre part elles sont quasiment identiques ce qui montre que la désymétrisation n'a que très peu d'impact sur la stabilité thermique de **d-Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>**. Dans le cas de **Btt(BztTH)<sub>3</sub>**, la température de décomposition

diminue mais reste très largement supérieure à 300°C. Il faut noter l'écart assez important, entre les températures de fusion et de décomposition pour ces trois molécules, ce qui permet d'envisager de les sublimer pour former des films minces sans les dégrader.

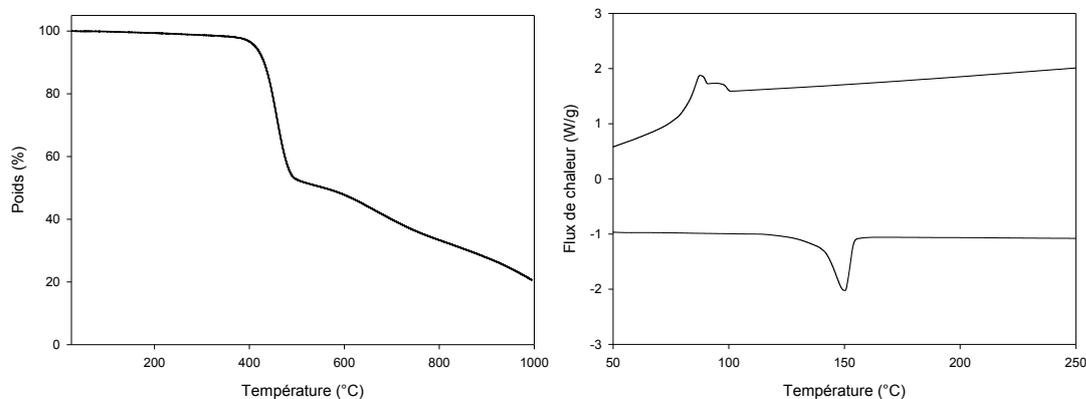


Figure 2.8 : Courbes d'ATG (à gauche) et de DSC (à droite) du composé **d-Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>**.

## 2.6 Caractérisation optique des films

Des films de 20 nm d'épaisseur, sur des substrats en verre, ont été préparés à partir de ces trois composés par sublimation sous vide ( $10^{-6}$  à  $10^{-7}$  mmbar), dans le but d'étudier leurs comportements à l'état solide par spectroscopie d'absorption UV-visible. La redissolution des films dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et l'analyse de ces solutions par spectroscopie UV-visible ont permis de confirmer que le processus de sublimation s'effectue sans dégradation.

Tableau 2.5 : Maxima d'absorption des composés sous forme de film de 20 nm d'épaisseur.

composés	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$E_g$ (eV) <sup>a</sup>
<b>Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub></b>	420	2,58
	450 (ép.)	
<b>d-Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub></b>	427	2,32
	464 (ép.)	
	500 (ép.)	
<b>Btt(BztTH)<sub>3</sub></b>	337	2,05
	518	

<sup>a</sup> déterminé au seuil d'absorption par la méthode des tangentes (Figure 2.9)

Le passage à l'état solide s'accompagne pour ces composés d'un décalage bathochrome des maxima d'absorption ainsi que d'un net élargissement des bandes d'absorption (Figure 2.9). Ces modifications conduisent à une meilleure couverture du spectre visible. Ce phénomène observé à l'état solide s'explique généralement par

l'existence d'interactions interchaînes et l'amélioration de la planéité des molécules induisant une meilleure délocalisation électronique.

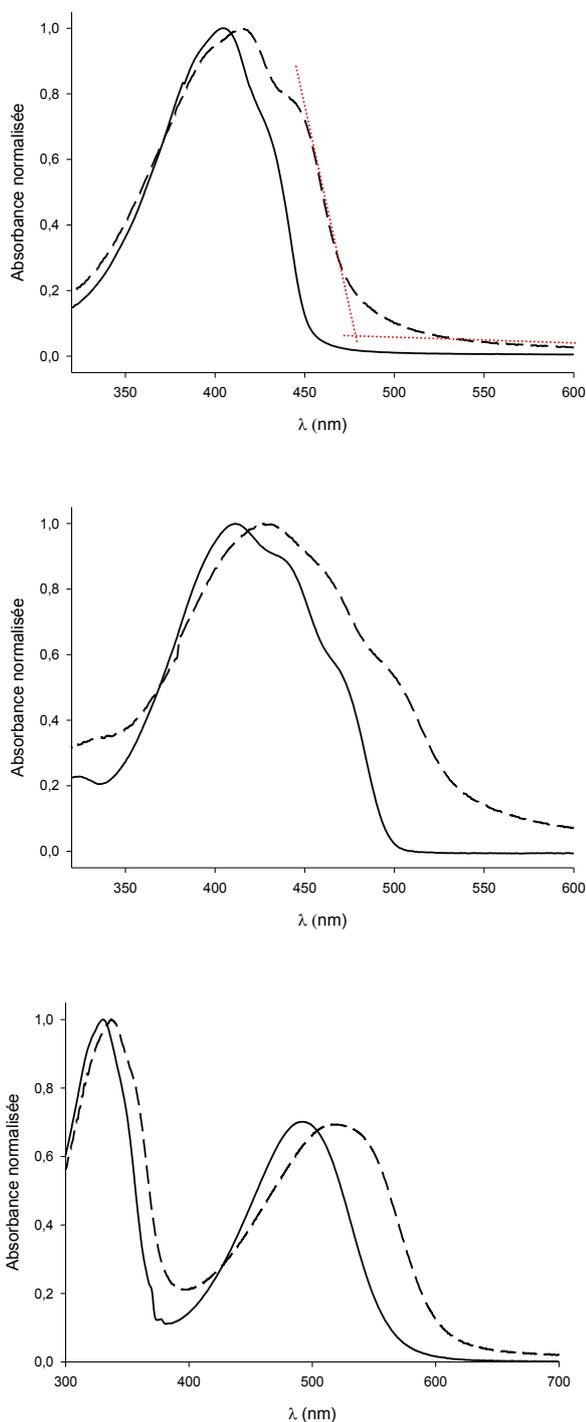


Figure 2.9 : Spectres UV-visible de  $\text{Btt}(\text{T}_2\text{H})_3$  (en haut),  $d\text{-Btt}(\text{T}_2\text{H})_3$  (au milieu) et  $\text{Btt}(\text{BztTH})_3$  (en bas) dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (trait plein) et sous forme de films de 20 nm d'épaisseur obtenus par sublimation (trait en pointillés).

Des traitements thermiques ( $T < T_f$ ) des films ont été réalisés mais aucun changement dans l'allure des spectres d'absorption n'a été observé.

## 2.7 Analyse des films par diffraction des rayons X

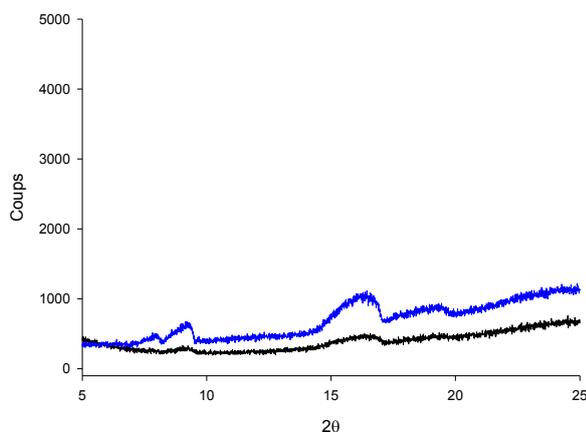


Figure 2.10 : Diagrammes de diffraction X d'un film de 20 nm de **d-Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** sur un substrat de verre (en noir) et d'un substrat de verre (en bleu).

L'analyse d'un film de **d-Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** de 20 nm d'épaisseur par diffraction des rayons X ne montre aucune raie de diffraction, les seuls pics observés de très faibles intensités étant dus au substrat de verre. Les films de **d-Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** présentent donc un caractère amorphe. Une étude identique réalisée sur les composés **Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** et **Btt(BztTH)<sub>3</sub>** indique aussi que les films déposés par sublimation sont amorphes. Le caractère amorphe de ces films montre que ces molécules ne s'orientent pas selon une direction préférentielle comme dans le cas des oligothiophènes 1D qui adoptent une orientation quasi verticale par rapport au substrat de verre sur lequel ils sont déposés par sublimation.<sup>159</sup> Cette orientation verticale n'est pas favorable au processus d'absorption de la lumière. Au contraire, les composés **Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>**, **d-Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** et **Btt(BztTH)<sub>3</sub>** de structure bidimensionnelle se prêtent donc mieux à une application en photovoltaïque.

## 2.8 Elaboration et caractérisations des cellules solaires

Les niveaux HOMO des composés **Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>**, **d-Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>**, et **Btt(BztTH)<sub>3</sub>** sont calculés à partir des potentiels d'oxydation standards  $E_{ox}$  mesurés en solution en considérant que  $E_{HOMO}$  (eV) =  $-(4.70 + E_{ox}$  (V/ESH)) ou encore  $E_{HOMO}$  (eV) =  $-(4.94 + E_{ox}$

<sup>159</sup> Yassar, A. ; Horowitz, G. ; Valat, P.; Wintgens, V.; Hmyene, M.; Deloffre, F. ; Srivastava, P. ; Lang, P. ; Garnier, F. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 9155.

(V/ECS)).<sup>160</sup> Pour le composé **Btt(BztTH)<sub>3</sub>** dont le pic d'oxydation n'est pas réversible, le niveau HOMO a été mesuré au seuil du pic d'oxydation.

Le niveau LUMO a ensuite été estimé à partir de la formule  $E_{\text{LUMO}} \text{ (eV)} = -(E_{\text{HOMO}} + \Delta E^{\text{opt}})$ ,  $\Delta E^{\text{opt}}$  ayant été déterminé sur les spectres UV-visible des composés en solution dans le dichlorométhane.

Les niveaux des orbitales HOMO et LUMO sont reportés sur la Figure 2.11, avec les niveaux de l'ITO, du PEDOT-PPS, du C<sub>60</sub> et de l'aluminium. Les positions relatives des orbitales HOMO et LUMO des trois composés par rapport à celles du C<sub>60</sub> montrent leur aptitude à être utilisés comme matériau donneur dans des dispositifs photovoltaïques de configuration ITO/PEDOT-PSS/donneur/C<sub>60</sub>/Al.

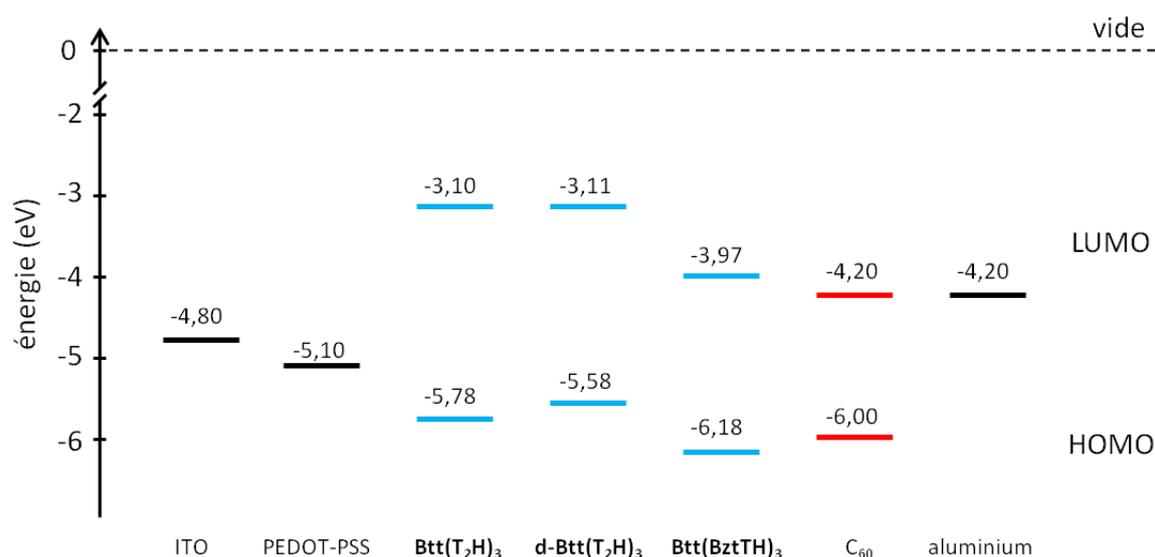


Figure 2.11 : Diagramme énergétique des différents matériaux.

Des cellules solaires de type bicouches ont été réalisées avec **Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>**, **d-Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>**, et **Btt(BztTH)<sub>3</sub>** afin d'évaluer leurs performances comme matériau semi-conducteur donneur. Les conditions expérimentales sont décrites en partie expérimentale. Comme accepteur d'électron, notre choix s'est porté sur le C<sub>60</sub> (MER Corporation, 99%+).

Sur un substrat d'ITO recouvert d'environ 40 nm de PEDOT-PSS déposés à la tournette, des films de 20 nm d'épaisseur de donneur et de 30 nm de C<sub>60</sub> sont successivement déposés par sublimation sans couper le vide. Pour finir, les cellules sont à nouveau placées dans l'évaporateur et 100 nm d'aluminium sont déposés. La structure des

<sup>160</sup> (a) Hansen, W. N.; Kolb, D. M. *J. Electronanal. Chem.* **1979**, *100*, 493-500. (b) Cardona, C. M.; Li, W.; Kaifer, A. E.; Stockdale D.; Bazan, G. C. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2367-2371.

cellules est présentée sur la Figure 2.12, la surface active des dispositifs réalisés est de 28 mm<sup>2</sup>.

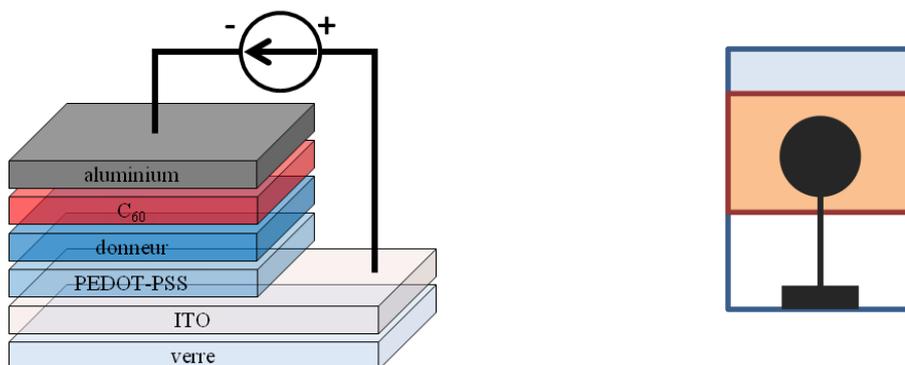


Figure 2.12 : Structure d'une cellule bicouche ITO/PEDOT-PSS/donneur/C<sub>60</sub>/aluminium (à gauche) et vue de dessus du dispositif indiquant le disque actif de 28 mm<sup>2</sup> de surface (à droite).

Les résultats obtenus, pour le composé référence **Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>**, avec le C<sub>60</sub> comme accepteur étant significatifs (Tableau 2.6), la même structure de cellule sera utilisée pour tester les autres composés **d-Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** et **Btt(BztTH)<sub>3</sub>**. Les caractéristiques de cellules sont reportées dans le Tableau 2.6 ci-dessous.

Tableau 2.6 : Caractéristiques moyennes des cellules photovoltaïques sous éclairnement de 90 mW/cm<sup>2</sup>, calculées sur une série de douze cellules.

composés	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	η (%)
<b>Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub></b>	0,44	1,92	0,33	0,25<0,31<0,37
<b>d-Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub></b>	0,46	2,55	0,41	0,46<0,54<0,66
<b>Btt(BztTH)<sub>3</sub></b>	0,65	2,53	0,39	0,66<0,71<0,77

Pour le composé de référence **Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>**, la combinaison d'une tension de circuit ouvert V<sub>oc</sub> de 0,44 V, d'un courant de court circuit J<sub>sc</sub> de 1,92 mA/cm<sup>2</sup> et d'un facteur de forme FF de la courbe de 33% conduit à un rendement moyen des dispositifs de 0,31 %. Sur une série de douze cellules, des rendements minimum et maximum de 0,25% et 0,37% ont été mesurés.

Pour les dispositifs réalisés avec le composé dissymétrique **d-Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>**, on observe une amélioration des performances. Un rendement de 0,54% est obtenu, résultant d'une tension de circuit ouvert de 0,46 V, d'un courant de court circuit de 2,55 mA/cm<sup>2</sup> et d'un facteur de forme de 41%. Par comparaison avec le composé **Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>**, on observe de façon surprenante que la valeur de V<sub>oc</sub> augmente légèrement dans le cas de **d-Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** alors que le potentiel de pic d'oxydation E<sub>pa</sub> de **d-Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** est inférieur à celui de

**Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>**. Cette augmentation de  $V_{oc}$  pourrait s'expliquer en tenant compte du fait que la désymétrisation conduit à l'apparition d'un moment dipolaire et à une organisation structurale probablement différente à l'état solide, comme cela a été mentionné récemment pour une série de composés dissymétriques A-D-A'.<sup>161</sup> De manière plus logique, l'augmentation de la densité de courant de **Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** ( $J_{sc} = 1,92 \text{ mA/cm}^2$ ) à **d-Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** ( $J_{sc} = 2,55 \text{ mA/cm}^2$ ) peut être corrélée à la meilleure couverture du spectre solaire par le composé dissymétrique.

Dans le cas du composé **Btt(BztTH)<sub>3</sub>**, des résultats encore meilleurs sont obtenus. Le rendement photovoltaïque moyen atteint 0,71% pour une tension de circuit ouvert de 0,65 V, un courant de court circuit de 2,53 mA/cm<sup>2</sup> et un facteur de forme de 39%. On peut noter ici l'augmentation significative de  $V_{oc}$  en accord à la valeur positive élevée du potentiel d'oxydation de **Btt(BztTH)<sub>3</sub>**. L'insertion d'une unité acceptrice Bzt au sein du composé **Btt(BztTH)<sub>3</sub>** conduit à la fois à un potentiel d'oxydation plus positif et une meilleure couverture du spectre solaire ce qui se traduit directement par des valeurs élevées de  $V_{oc}$  et de  $J_{sc}$ .

Ces premiers résultats montrent clairement l'intérêt de la désymétrisation de la molécule **Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** et celui de l'introduction du motif benzothiadiazole dans les branches de **Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** pour permettre une meilleure absorption du spectre solaire et ainsi améliorer les performances des cellules solaires correspondantes.

De plus, après traitements thermiques des dispositifs réalisés sous atmosphère inerte d'argon dans une boîte à gants, les rendements augmentent considérablement (Tableau 2.7). Après optimisation des conditions de traitement thermique, les meilleurs résultats, en termes de rendement des cellules, ont été obtenus après un traitement de 5 min à 160°C pour les composés **Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** et **Btt(BztTH)<sub>3</sub>** et de 120°C pour le composé **d-Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>**. En effet, suite à ce traitement thermique, pour les dispositifs de référence **Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>**, le photocourant passe de 1,92 à 3,89 mA/cm<sup>2</sup>, le facteur de forme passe de 33 à 49% et la tension de circuit ouvert reste quasiment inchangée à 0,47 V. L'amélioration de ces paramètres conduit à un accroissement du rendement de conversion à 1,00%. Pour le composé dissymétrique **d-Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>**, un rendement de conversion de 1,25% est obtenu après traitement thermique, avec des valeurs de  $V_{oc}$  de 0,59 V, un  $J_{sc}$  de 3,15 mA/cm<sup>2</sup> et un très bon facteur de forme de 61%. Enfin pour **Btt(BztTH)<sub>3</sub>**, un rendement de 1,32% est enregistré suite au traitement thermique, le photocourant augmente significativement de

---

<sup>161</sup> Demeter, D.; Rousseau, T.; Leriche, P.; Cauchy, T.; Po, R.; Roncali, J. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 4379-4387.

2,53 à 4,38 mA/cm<sup>2</sup>, la tension  $V_{oc}$  augmente légèrement jusqu'à 0,70 V, par contre le facteur de forme de la courbe reste inchangé.

Tableau 2.7 : Caractéristiques des cellules photovoltaïques sous éclairage de 90 mW/cm<sup>2</sup> calculées sur une moyenne de trois cellules. <sup>a</sup> Après traitement thermique de 160°C pendant 5 minutes ; <sup>b</sup> après traitement thermique de 120°C pendant 5 minutes.

composés	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	$\eta$ (%)
<b>Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub></b> <sup>a</sup>	0,47	3,89	0,49	0,95<1,00<1,09
<b>d-Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub></b> <sup>b</sup>	0,59	3,15	0,61	1,23<1,25<1,30
<b>Btt(BztTH)<sub>3</sub></b> <sup>a</sup>	0,70	4,38	0,39	1,22<1,32<1,38

Pour les trois composés, après traitement thermique, un accroissement de  $V_{oc}$  et du photocourant est observé, ainsi qu'une nette amélioration du facteur de forme pour les composés **Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** et **d-Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>**. Précédemment, l'analyse de film de 20 nm sur verre de ces matériaux par spectroscopie UV-visible n'a montré aucune évolution de leurs spectres d'absorption après traitement thermique. Cette augmentation de performances est donc très certainement à mettre au profit d'une amélioration de l'interface entre les différentes couches de matériaux.

Le spectre d'action de la molécule de référence **Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** présente un  $EQE_{max}$  de 46% pour une longueur d'onde de 450 nm. Pour la molécule dissymétrique **d-Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>**, le spectre d'action est de forme identique avec un  $EQE_{max}$  de 37% à 450 nm. Le comportement de **Btt(BztTH)<sub>3</sub>** est différent : une valeur de  $EQE_{max}$  plus faible de 23% à 480 nm est observée ainsi qu'un élargissement bénéfique de cette bande d'action. La bande de transfert de charge de **Btt(BztTH)<sub>3</sub>** participe donc de façon significative à la génération de courant par le dispositif.

Ce travail montre donc que l'amélioration de l'absorption dans le visible, par la création d'une bande de transfert de charge, conduit à une augmentation des performances photovoltaïques. En effet plus de charges peuvent ainsi être créées ce qui provoque une augmentation du photocourant. Il est à noter aussi que l'insertion d'un groupement accepteur sur la molécule hausse significativement le potentiel d'oxydation de cette molécule par rapport au composé de référence **Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>**, ce qui provoque une augmentation de la tension de circuit ouvert des dispositifs.

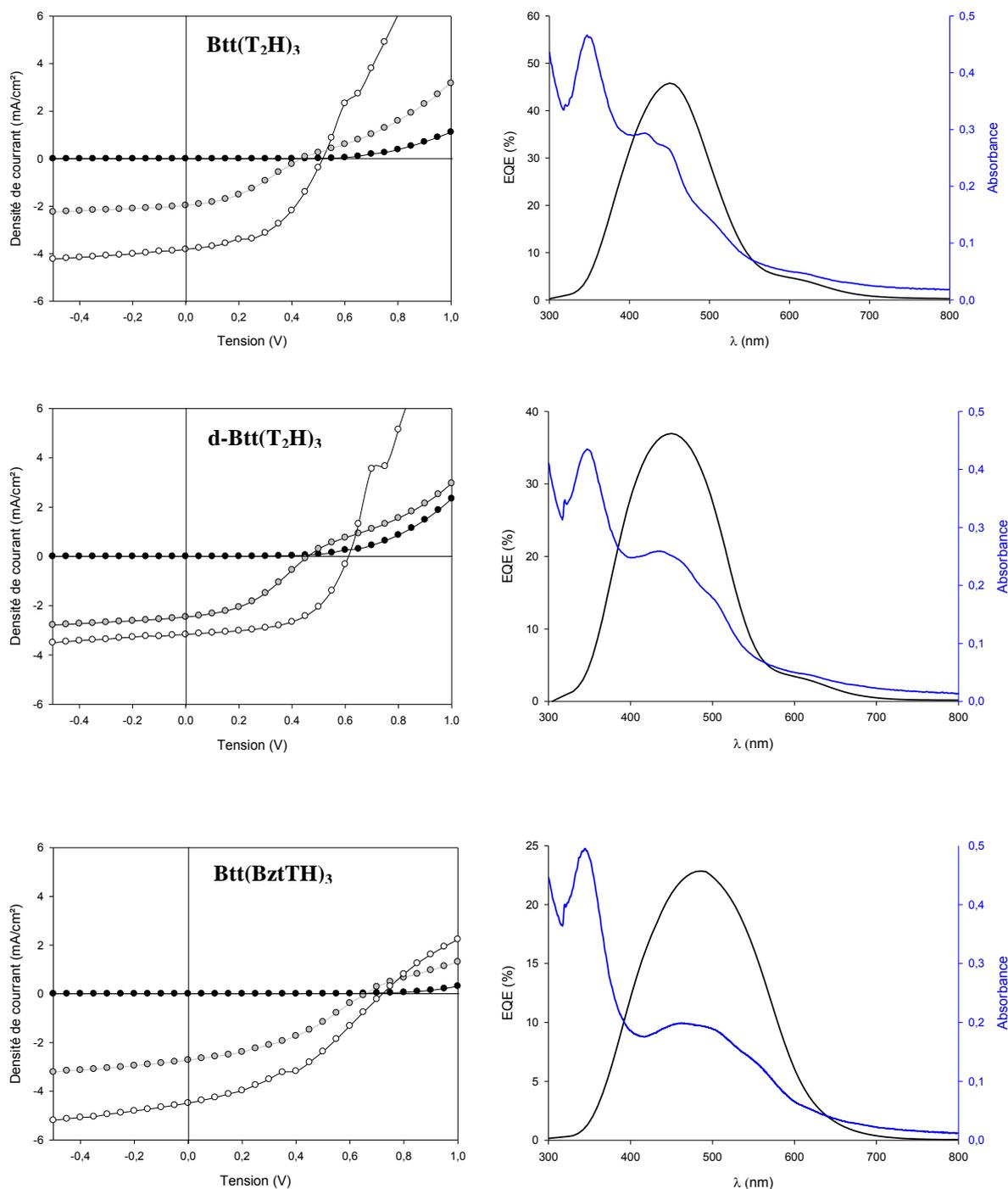


Figure 2.13 : A gauche, courbes  $J/V$  du meilleur dispositif ITO/PEDOT-PSS/Donneur/ $C_{60}$ /Al avant et après traitement thermique. A droite, spectres d'action du dispositif (en noir) et spectres d'absorption des films donneur- $C_{60}$  (en bleu).

Afin d'améliorer les résultats obtenus avec le composé dissymétrique **d-Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>**, une série de cellules a été réalisée en remplaçant le  $C_{60}$  par du  $C_{70}$ . Le  $C_{70}$  présente un gap HOMO-LUMO en solution légèrement inférieur à celui du  $C_{60}$  (2,22 eV contre 2,32 eV) et des potentiels de réduction ( $E_{\text{red}} = -0,97$  V contre  $E_{\text{red}} = -0,98$  V vs  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) et oxydation

( $E_{ox} = +1,20$  V contre  $E_{ox} = +1,26$  V vs Fc/Fc<sup>+</sup>) très proches.<sup>162</sup> Malgré ces faibles différences, le C<sub>70</sub> présente l'intérêt de posséder des coefficients d'extinction molaire plus élevés que ceux du C<sub>60</sub> notamment dans la région 400-700 nm.<sup>163</sup>

De plus une couche de bathocuproïne (BCP) de 10 nm a été déposée par sublimation avant le dépôt de la cathode en aluminium, la BCP jouant le rôle de bloqueur d'excitons. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2.8.

Tableau 2.8 Caractéristiques des cellules photovoltaïques sous éclairage de 90 mW/cm<sup>2</sup> calculées sur une moyenne de trois cellules, après traitement thermique 110°C pendant 5 minutes.

composé	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	η (%)
<b>d-Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub></b>	0,53	5,00	0,51	1,48<1,50<1,52

Sans traitement thermique, les cellules ne fonctionnent pas, la courbe présente bien un comportement de diode dans le noir mais les dispositifs ne génèrent pas de courant sous illumination. Après chauffage des cellules pendant 5 minutes à 110°C, elles délivrent alors un photocourant sous illumination. Le rendement de conversion de ces dispositifs est amélioré par rapport à celui réalisé avec le C<sub>60</sub> car le rendement atteint maintenant 1,50%. Ce résultat est lié à l'accroissement important du photocourant qui passe de 3,19 à 5,00 mA/cm<sup>2</sup>. Malheureusement, la tension V<sub>oc</sub> et le facteur de forme de la courbe passent respectivement de 0.59 à 0.53 V et de 61% à 51%. Par ailleurs, le spectre d'action présente un plateau d'efficacité à 31% de 450 à 500 nm.

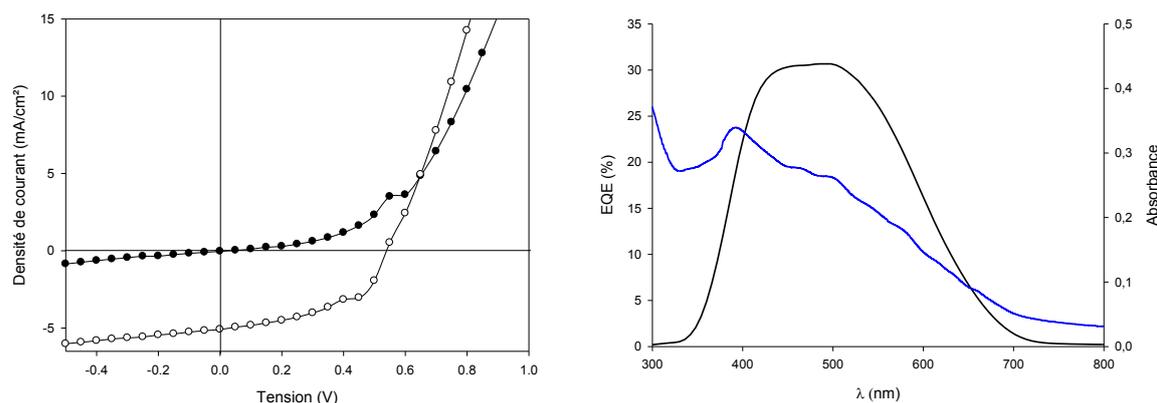


Figure 2.14 : A gauche, courbes J / V du meilleur dispositif après traitement thermique. A droite, spectre d'action du dispositif (en noir) et spectre d'absorption du film **d-Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>-C<sub>70</sub>** (en bleu).

<sup>162</sup> (a) Xie, Q. ; Arias, F. ; Echegoyen, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* , 9818-9819. (b) Echegoyen, L.; Echegoyen, L. E. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 593-601.

<sup>163</sup> Pfuetzner, S.; Meiss, J.; Petrich, A.; Riede M.; Leo, K. *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, *94*, 223307.

### 2.9 Conclusion

La synthèse de deux nouveaux oligothiophènes bidimensionnels **d-Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** et **Btt(BztTH)<sub>3</sub>** a été mise au point. Le premier, **d-Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>**, est constitué d'un cœur benzotrithiophène dissymétrique (d-Btt) sur lequel sont greffées trois branches oligothiophène. Dans le second cas, **Btt(BztTH)<sub>3</sub>**, un cœur symétrique benzotrithiophène (Btt) est fonctionnalisé par des branches conjuguées incorporant une unité benzothiadiazole (Bzt) acceptrice d'électron. Par ailleurs, une nouvelle synthèse efficace du composé de référence **Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>**, présentant un cœur Btt symétrique et déjà décrit précédemment, a été développée puis appliquée au composé **Btt(BztTH)<sub>3</sub>**.

Les analyses spectroscopiques et électrochimiques de ces composés en solution et à l'état solide ont montré que la désymétrisation du cœur Btt dans le cas de **d-Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** et l'insertion d'un motif accepteur Bzt au sein des branches conjuguées de l'étoile **Btt(BztTH)<sub>3</sub>** conduisaient à un décalage du spectre optique vers les grandes longueurs d'onde et donc à une meilleure couverture du spectre visible.

Ces composés présentent aussi une bonne stabilité thermique, ce qui nous a permis de préparer des films par évaporation sous vide. Leur analyse par diffraction aux rayons X a montré leur caractère amorphe.

Des cellules photovoltaïques de type bicouche ont été réalisées par la technique d'évaporation sous vide, en utilisant les trois composés cibles comme matériau donneur, et le C<sub>60</sub> ou le C<sub>70</sub> comme matériau accepteur. L'analyse des performances des dispositifs a montré que la rupture de symétrie du cœur Btt ou l'introduction de groupements accepteurs Bzt dans les branches conjuguées permet d'améliorer la conversion photovoltaïque, validant ainsi notre idée de départ. De plus des traitements thermiques de ces dispositifs ont permis d'optimiser leurs performances pour atteindre des rendements supérieurs à l'unité comme pour le composé **Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** ( $\eta = 1,50\%$ ).

Ce projet, à caractère fondamental, dont l'objectif était d'évaluer le potentiel des composés **Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>**, **d-Btt(T<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>** et **Btt(BztTH)<sub>3</sub>** pour le photovoltaïque en fabriquant des cellules dont l'architecture reste simple, a permis de dégager des règles d'ingénierie moléculaire utiles pour le développement du photovoltaïque. Cependant, des perspectives d'optimisation de nos résultats, par exemple en concevant des cellules de structures plus complexes, sont bien sûr envisageables.

**Chapitre 3. Systèmes conjugués D-A-D à cœur  
accepteur tétracyanobutadiène**

### 3.1 Introduction

Les premières cellules photovoltaïques organiques ont été réalisées à partir de petites molécules conjuguées.<sup>9</sup> Bien que le développement des cellules en réseaux interpénétrés de polymères conjugués (matériau donneur d'électron) et de dérivés du fullerène (matériau accepteur d'électron) ait conduit à des avancées significatives au cours de la dernière décennie, les petites molécules conjuguées restent compétitives et offrent l'avantage de pouvoir être utilisées comme matériau donneur à la fois pour la préparation de cellules de type bicouche par des techniques de sublimation sous vide ou bien, plus récemment pour la réalisation de cellules en réseaux interpénétrés par voie humide.

Une approche intéressante consiste à synthétiser des molécules incorporant un groupe accepteur d'électrons au sein du système conjugué donneur afin de créer un transfert de charge intramoléculaire (ICT pour *Internal Charge Transfer*).

Les dérivés de triarylamine sont connus pour être de très bons transporteurs de trou pour la réalisation de diodes électroluminescentes et de transistors à effet de champ organiques mais aussi comme matériau donneur dans les dispositifs photovoltaïques.<sup>40</sup>

Les systèmes conjugués linéaires constitués d'une unité triarylamine et d'un groupement accepteur d'électron constituent des molécules de type « push-pull ». Ces composés présentent en général une intense et large bande ICT dans le spectre visible. Ces molécules peuvent donc être intéressantes pour le photovoltaïque. Par exemple, les composés D-A dérivés de triarylamine conjuguée avec des oligothiophènes et porteurs d'une fonction acide carboxylique, sont actuellement très utilisés comme colorants dans les cellules de type Grätzel (Schéma 3.1).<sup>13,164,165</sup>

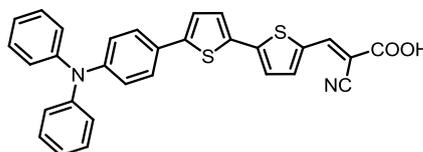


Schéma 3.1 : Exemple de molécule « push-pull » utilisée pour les cellules hybrides à colorant.<sup>164</sup>

<sup>164</sup> Moon, S.-J.; Yum, J.-H.; Humphry-Baker, R.; Karlsson, K. M.; Hagberg, D. P.; Marinado, T.; Hagfeldt, A.; Sun, L.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 16816-16820.

<sup>165</sup> Chang, Y. J.; Chow, T. J. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 4726-4734.

De même, ces composés de structure linéaire D-A ainsi que des architectures plus complexes tels que des systèmes symétriques D-A-D ou A-D-A et des étoiles DA<sub>3</sub> ont aussi conduit à des dispositifs photovoltaïques performants en bicouche ou en réseaux interpénétrés.<sup>90</sup> Ainsi, de nombreux systèmes conjugués D-A sont constitués d'oligothiophènes et/ou de dérivés de triphénylamine (TPA) associés à divers groupements accepteurs d'électrons A comme par exemples les blocs représentés sur le Schéma 3.2 : dicyanovinyl,<sup>108,110</sup> dicyanométhylèneopyrane,<sup>123</sup> fluorénone,<sup>166</sup> squaraine,<sup>139-142</sup> 2,1,3-benzo ou pyrido thiadiazole,<sup>113,118,125,167</sup> dicétopyrrolopyrrole,<sup>146</sup> isoindigo<sup>168</sup> ou boron-dipyrrométhène (BODIPY).<sup>135,136,137,138</sup>

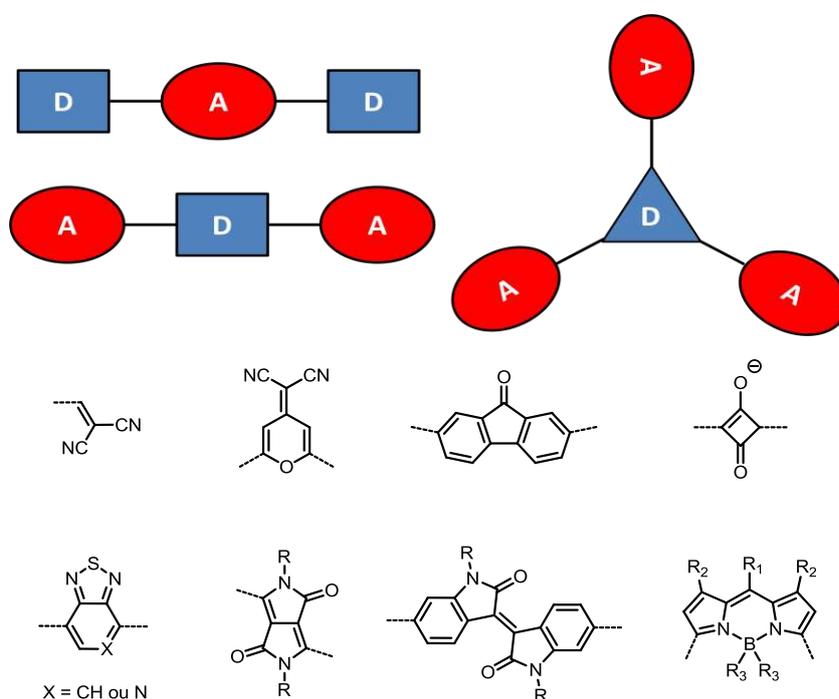


Schéma 3.2 : Exemples d'architectures de molécules « push-pull » pour le photovoltaïque organique et de divers blocs accepteurs d'électron A.

Dans ce contexte, nous présentons ici la synthèse de nouvelles molécules conjuguées D-A-D symétriques et dissymétriques incluant le motif 1,1,4,4-tétracyanobuta-1,3-diène (TCBD) encore jamais été utilisé comme accepteur pour des applications en photovoltaïque.

<sup>166</sup> Lincker, F.; Delbosc, N.; Bailly, S.; De Bettignies, R.; Billon, M.; Pron, A.; Demadrille, R. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 3444-3453.

<sup>167</sup> (a)Sun, M.; Wang, L.; Du, B.; Xiong, Y.; Liu, R.; Cao, Y. *Synthetic Metals* **2008**, *158*, 125-129.

(b)Steinberger, S.; Mishra, A.; Reinold, E.; Müller, C. M.; Urich, C.; Pfeiffer, M.; Bäuerle, P. *Org. Lett.* **2010**, *13*, 90-93.

<sup>168</sup> Mei, J.; Graham, K. R.; Stalder, R.; Reynolds, J. R. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 660-663.

Le TCBD a initialement été développé comme groupement accepteur d'électrons pour la synthèse de chromophores push-pull (D-A) pour l'optique non linéaire.<sup>169,170,171</sup> En 2001, l'équipe de H. S. Lackritz<sup>172</sup> décrit le TPAT-TCBD-Ph ; ce composé possède une large bande d'absorption centrée à 575 nm à l'état solide. En 2006, le groupe de F. Diederich<sup>173</sup> décrit la structure cristalline du T-TCBD-T. Ce dernier montre une forte distorsion produite par rotation autour de la liaison centrale, un angle de 88,5° est mesuré entre les deux moitiés dicyanovinylène. Ces caractéristiques font du TCBD, un groupement électroaccepteur intéressant pour le photovoltaïque organique. En effet il permet la création d'une bande de transfert de charge intramoléculaire qui va décaler fortement l'absorption du composé vers le rouge. De plus la distorsion intramoléculaire va tendre à augmenter la solubilité de ces molécules et en principe favoriser la fabrication de couches minces filmogènes.

A l'inverse, cette distorsion ne doit pas complètement empêcher les contacts intermoléculaires entre systèmes  $\pi$  afin de permettre le transport de charge à l'état solide. Le rubrène est un bon exemple de molécule non plane qui conduit à un matériau semi-conducteur performant.<sup>174</sup>

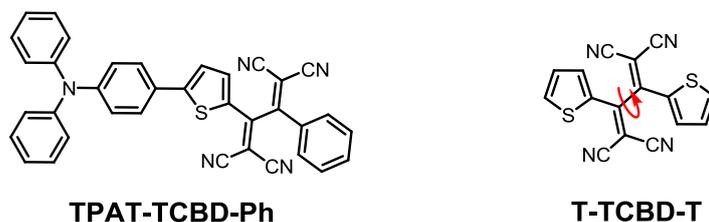


Schéma 3.3

Récemment des applications en électronique organique et en photovoltaïque ont été envisagées par différents groupes pour des dérivés du TCBD. Le groupe de P. J. Wang<sup>175</sup> a synthétisé une triphénylamine fonctionnalisée par un groupement TCBD, ce composé (TPA-TCBD) très court absorbe sur une très large bande spectrale autour de 600 nm en

<sup>169</sup> Cai, C.; Liakatas, I.; Wong, M.-S.; Bösch, M.; Bosshard, C.; Günter, P.; Concilio, S.; Tirelli, N.; Suter, U. *W. Org. Lett.* **1999**, *1*, 1847-1849.

<sup>170</sup> Wu, X.; Wu, J.; Liu, Y.; Jen, A. K.-Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *121*, 472-473.

<sup>171</sup> Pour une revue voir: Kato, S.-i.; Diederich, F. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1994-2006.

<sup>172</sup> Galvan-Gonzalez, A.; Stegeman, G. I.; Jen, A. K.-Y.; Wu, X.; Canva, M.; Kowalczyk, A. C.; Zhang, X. Q.; Lackritz, H. S.; Marder, S.; Thayumanavan, S.; Levina, G. *J. Opt. Soc. Am. B* **2001**, *18*, 1846-1853.

<sup>173</sup> Michinobu, T.; Boudon, C.; Gisselbrecht, J.-P.; Seiler, P.; Frank, B.; Moonen, N. N. P.; Gross, M.; Diederich, F. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1889-1905.

<sup>174</sup> Sundar, V. C.; Zaumseil, J.; Podzorov, V.; Menard, E.; Willett, R. L.; Someya, T.; Gershenson, M. E.; Rogers, J. A. *Science* **2004**, *303*, 1644-1646.

<sup>175</sup> Tang, X.; Liu, W.; Wu, J.; Lee, C.-S.; You, J.; Wang, P. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 7273-7278.

solution dans le dichlorométhane. Le groupe de T. M. Pappenfus<sup>176</sup> a aussi décrit le polymère T<sub>6</sub>-TCBD présentant un ratio de 6 unités thiophène pour un TCBD ; ce polymère a été obtenu par électropolymérisation, il absorbe à 594 nm à l'état solide. Enfin, R. Ziessel<sup>177,178</sup> *et al.* ont synthétisé des systèmes combinant le TCBD à une autre unité acceptrice, le BODIPY, qui offre en plus des propriétés de fluorescence. Le BODIPY-TCBD se caractérise en particulier par une large bande d'absorption s'étendant de 500 à 800 nm avec un coefficient d'extinction molaire assez élevé de 45000 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>. D'une manière générale, les dérivés du TCBD possèdent donc des propriétés intéressantes pour une application potentielle en photovoltaïque.

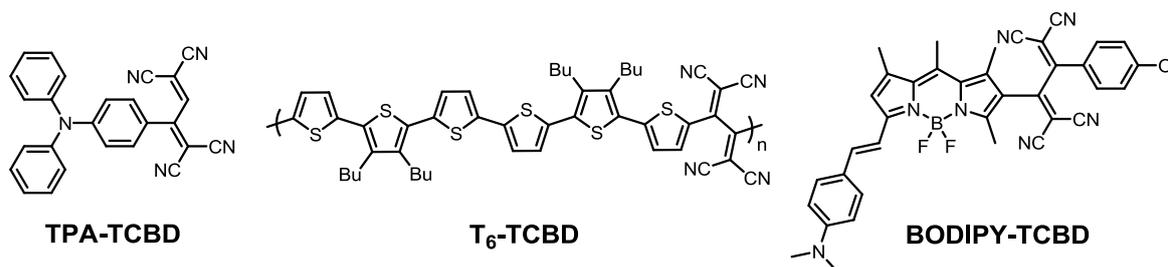


Schéma 3.4

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la synthèse et la caractérisation d'une série de systèmes D-A-D **TCBD1-5** (Schéma 3.5) incorporant l'unité TCBD comme unité acceptrice A et des chaînes triphénylamine (TPA)-thiophène comme groupements donneur D. Le potentiel des composés **TCBD1-TCBD4** a ensuite été évalué en concevant des dispositifs photovoltaïques.<sup>179</sup>

<sup>176</sup> Pappenfus, T. M.; Schneiderman, D. K.; Casado, J.; López Navarrete, J. T.; Ruiz Delgado, M. C.; Zotti, G.; Vercelli, B.; Lovander, M. D.; Hinkle, L. M.; Bohnsack, J. N.; Mann, K. R. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 823-831.

<sup>177</sup> Niu, S.; Ulrich, G.; Retailleau, P.; Ziessel, R. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4996-4999.

<sup>178</sup> Niu, S.; Ulrich, G.; Retailleau, P.; Ziessel, R. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 4848-4853.

<sup>179</sup> Leliège, A.; Blanchard, P.; Rousseau, T.; Roncali, J. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3098-3101.

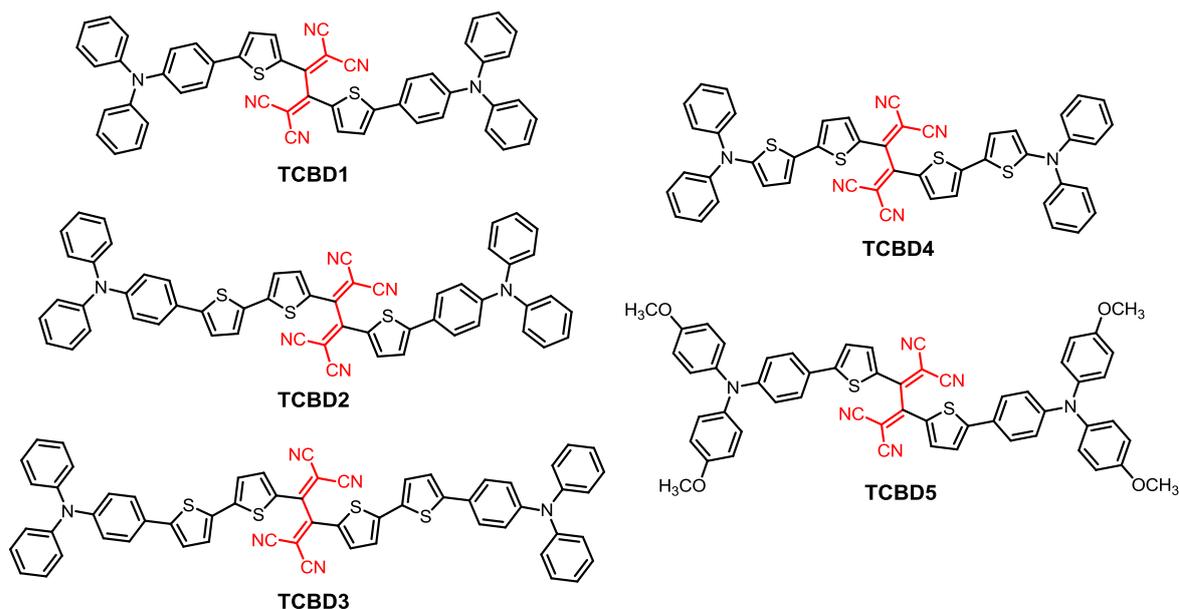


Schéma 3.5

## 3.2 Synthèse

### 3.2.1 Synthèse des composés TCBD1-TCBD3

Les molécules **TCBD1-TCBD3** sont préparées à partir des composés acétyléniques **26**, **27** et **28**. Deux voies d'accès ont été mises au point selon une synthèse « convergente », permettant d'accéder à un produit dissymétrique, et une synthèse « divergente » à partir d'un cœur acétylénique central.

#### 3.2.1.1 Synthèse convergente des acétyléniques 26-28

Le Schéma 3.6 présente la synthèse des branches bromées **21** et **23** obtenues par bromation des composés **20** et **22** avec un défaut de NBS. Il est nécessaire d'utiliser un défaut de NBS et d'effectuer la réaction à 0°C pour ne pas dibromer les molécules. En effet la réaction de bromation s'effectue préférentiellement sur la position 2 libre du thiophène mais peut aussi se faire assez facilement en position *para* non substituées des phényles de la TPA.

La synthèse des précurseurs **20** et **22** a été reproduite à partir des données de la littérature.<sup>180</sup> Le composé **20** est obtenu après couplage de Stille entre la 4-bromotriphénylamine et le 2-tributylstannylthiophène, tandis que le composé **22** est synthétisé selon la même procédure à partir du composé **21**.

<sup>180</sup> Li, W.; Du, C.; Li, F.; Zhou, Y.; Fahlman, M.; Bo, Z.; Zhang, F. *Chem. Mater.* **2009**, 21, 5327-5334.

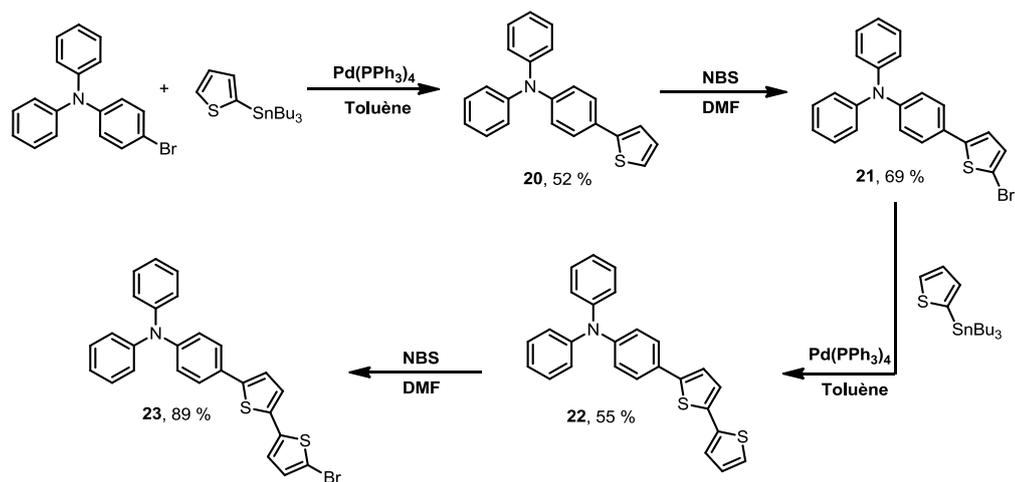


Schéma 3.6

Les acétylènes vrais **24** et **25** sont ensuite obtenus par couplage de Sonogashira entre les composés **21** ou **23** et un excès de triméthylsilylacétylène (TMSA) en présence de CuI et de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, suivi d'une déprotection du groupe triméthylsilyl (TMS) par le carbonate de potassium. Les molécules symétriques **26** et **28** et dissymétrique **27** sont synthétisées par couplage de Sonogashira, entre les composés bromés **21** ou **23** et les acétyléniques **24** ou **25**.

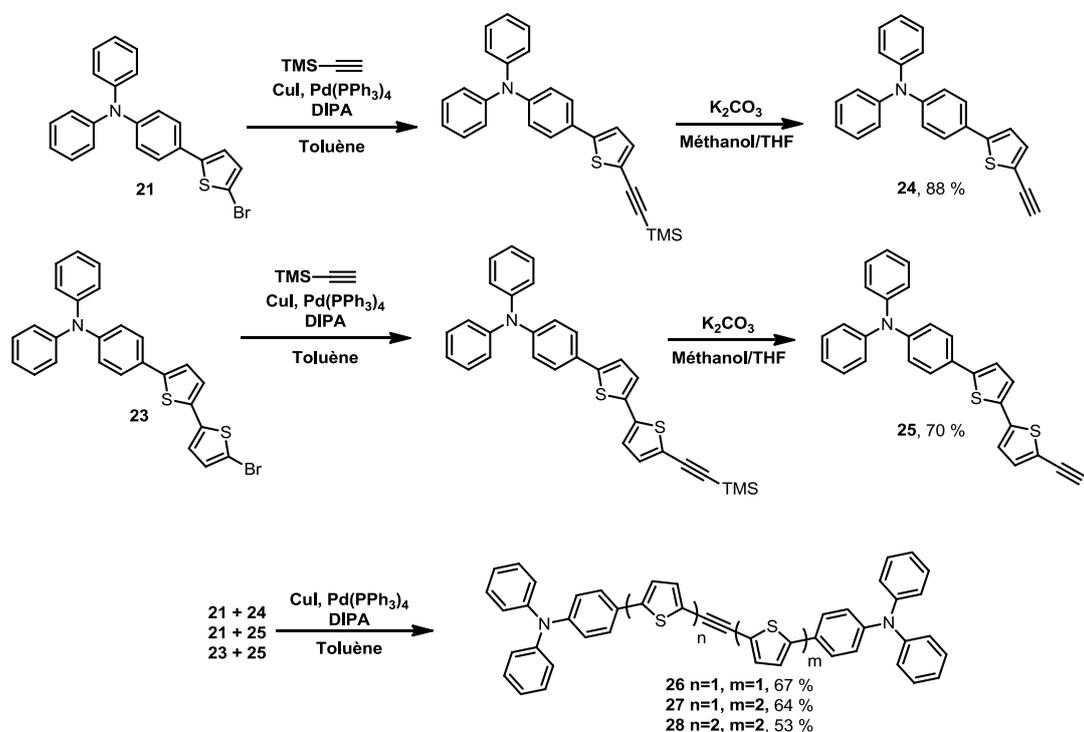


Schéma 3.7 : Synthèse des composés **26**, **27** et **28**.

### 3.2.1.2 Synthèse divergente des acétyléniques 7-9

Une seconde voie de synthèse des composés symétriques **26** et **28** repose sur le synthon clé dibromé **32** (Schéma 3.8). Ce dernier a déjà été décrit par une voie légèrement différente de celle proposée ici.<sup>181</sup> Le composé **29**, obtenu par bromation du 2-iodothiophène, est engagé dans un couplage de Sonogashira avec le 2-méthyl-3-butyn-2-ol, pour obtenir l'alcyne vrai **31** après déprotection du groupe isopropanol de l'alcyne intermédiaire **30**.<sup>182</sup> Un nouveau couplage de Sonogashira entre les composés **29** et **31** conduit alors au dérivé dibromé **32**. Les composés **26** et **28** sont ensuite obtenus par couplage de Stille entre **32** et les dérivés stanniques **33** et **34**. Cette voie de synthèse présente l'avantage d'éviter les étapes délicates de bromation des composés thiényl-triphénylamine **20** et **22**. Les dérivés stanniques **33** et **34** ont été préparés, respectivement, par échange métal-halogène en présence de *n*-BuLi à partir de la 4-bromotriphénylamine ou bien par déprotonation du composé **20** en présence de *n*-BuLi.

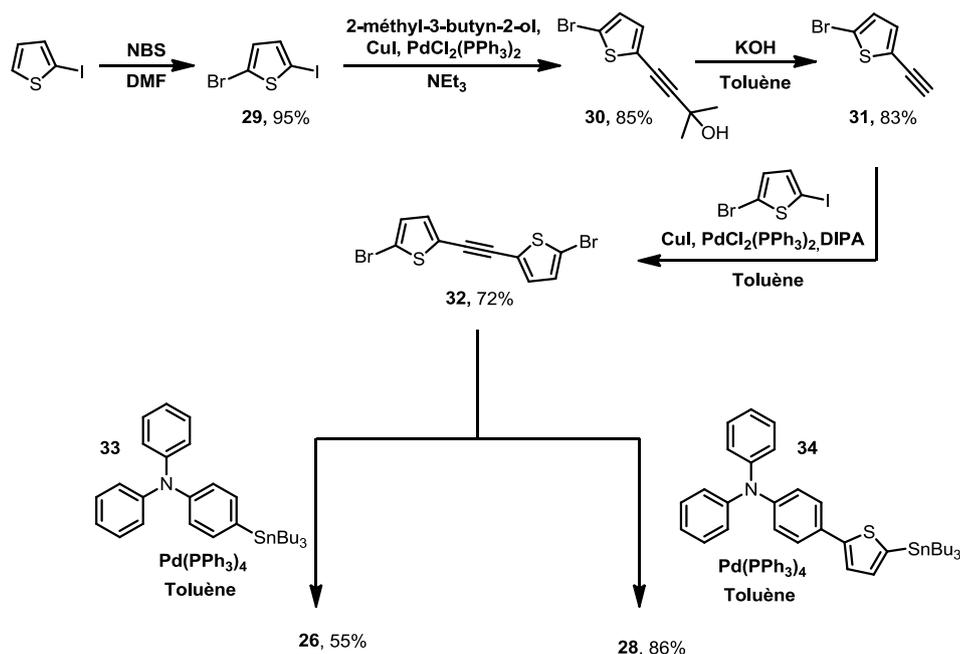


Schéma 3.8 : seconde voie de synthèse des composés **26** et **28**.

### 3.2.2 Accès aux composés TCBD1-3 par formation du fragment TCBD

La formation du motif TCBD s'effectue par cycloaddition [2+2] du tétracyanoéthylène (TCNE) sur une triple liaison suivie d'une étape de rétrocyclisation selon le mécanisme ci-dessous.<sup>171</sup>

<sup>181</sup> Notaras, E. G. A. ; Lucas, N. T. ; Humphrey, M. G. ; Willis, A. C. ; Rae, A. D. ; *Organometallics* **2003**, *22*, 3659-3670.

<sup>182</sup> Tormos, G. V. ; Nugara, P. N. ; Lakshmikantham, M. V. ; Cava, M. P. *Synth. Met.* **1993**, *53*, 271-281.

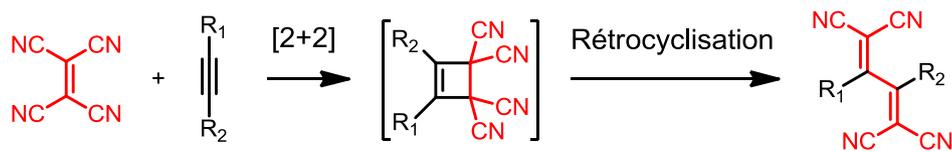
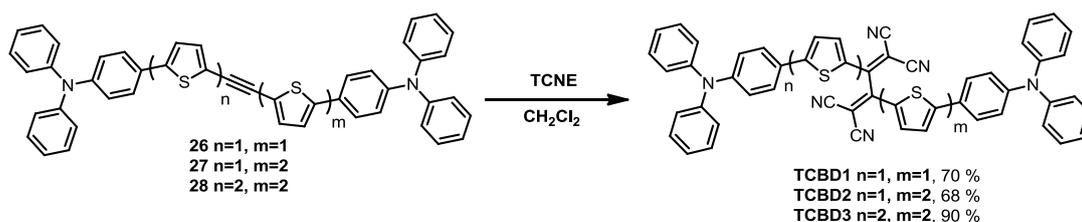


Schéma 3.9 : Mécanisme de la réaction du TCNE sur une triple liaison.

Dans notre cas, la réaction du TCNE sur les dérivés acétyléniques **26**, **27** et **28** au reflux du dichlorométhane conduit respectivement aux composés cibles **TCBD1**, **TCBD2** et **TCBD3** avec de bons rendements. Une analyse par chromatographie sur couche mince montre que la réaction conduit essentiellement au produit attendu, facilitant ainsi la purification. D'autre part, les composés **TCBD1-3** présentent une bonne solubilité dans de nombreux solvants tels que le dichlorométhane, le tétrahydrofurane et même le cyclohexane.


 Schéma 3.10 : Synthèse des composés **TCBD1**, **TCBD2** et **TCBD3**.

### 3.2.3 Synthèse du composé **TCBD4**

Le composé **TCBD4** présente une extension spatiale comparable à celle de **TCBD1**. Cependant, la substitution d'un noyau phényle de chaque TPA par une unité thiophène, moins aromatique, devrait induire une plus grande délocalisation électronique caractérisée par un décalage vers le rouge du spectre optique.

La diphenylthiénylamine **35** est obtenue par couplage de Buchwald-Hartwig<sup>183</sup> entre la diphenylamine et le 2-bromothiophène en présence de *tert*-butoxide de sodium et d'une solution catalytique de tris(dibenzylidèneacétone)dipalladium(0) et de tétrafluoroborate de tri-*tert*-butylphosphonium.<sup>184</sup> Cette réaction a nécessité une mise au point difficile ; il s'est avéré qu'il était dans notre cas essentiel de travailler dans des

<sup>183</sup> Guram A. S., Rennels R. A., Buchwald S.L. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1995, 34, 1348-1350.

<sup>184</sup> Fischer, M. K. R.; Wenger, S.; Wang, M.; Mishra, A.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Bäuerle, P. *Chem. Mater.* 2010, 22, 1836-1845.

conditions anhydres strictes. Le dérivé stannique **36** est obtenu après ajouts successifs de *n*-BuLi et de Bu<sub>3</sub>SnCl sur le composé **35**. Le réactif **36** est directement engagé dans le couplage de Stille avec le composé dibromé **32** pour conduire à la molécule **37** avec 56% de rendement. L'ajout de TCNE sur ce composé **37** conduit finalement au composé **TCBD4**.

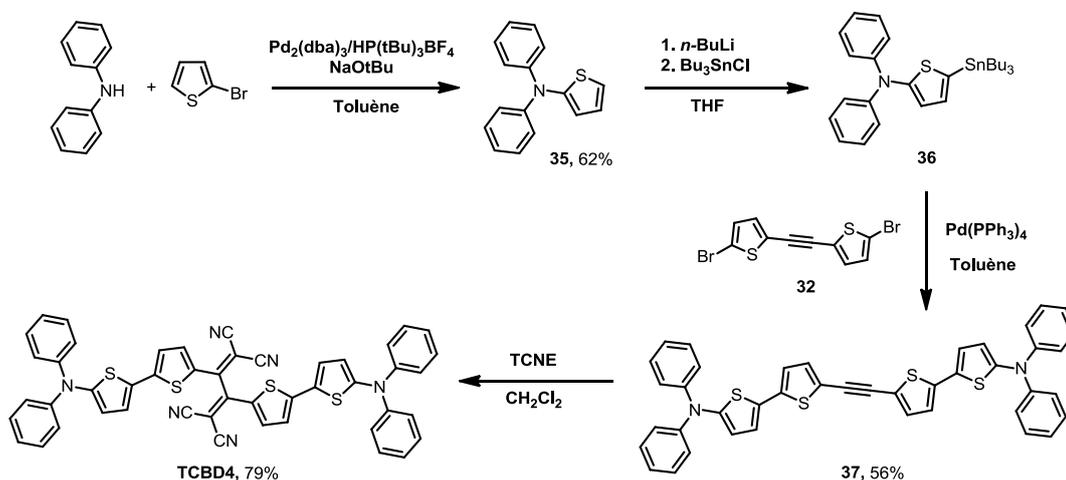


Schéma 3.11 : Synthèse du composé **TCBD4**.

### 3.2.4 Synthèse du composé **TCBD5**

La synthèse du composé **TCBD5**, dérivé **TCBD1** fonctionnalisé par des groupes méthoxy en position *para* des unités phényles des TPA, est présentée sur le Schéma 3.12. La 4-bromo-*N,N*-bis(4-méthoxyphényl)aniline **38** est obtenue, avec 43% de rendement, après un couplage de Goldberg-Ullmann entre le 4-iodoanisole et la 4-bromoaniline.<sup>185</sup> Le composé **40** est obtenu après couplage de Stille entre **38** et le 2-(tributylstannyl)thiophène puis bromation à la NBS de l'intermédiaire **39**. Cette réaction de bromation ne pose pas de difficulté car les positions *para* de la TPA sont substituées par les groupes méthoxy. L'acétylénique vrai **42** est obtenu après un couplage de Sonogashira entre le composé bromé **40** et le 2-méthylbut-3-yn-2-ol puis par déprotection au KOH. Un couplage de Stille entre le composé bromé **40** et l'acétylénique **42** conduit au composé **43** avec 89% de rendement. Après réaction avec le tétracyanoéthylène, le composé **TCBD5** est récupéré avec 45% de rendement.

<sup>185</sup> Chen, L. Zhang, B. Cheng, Y. Xie, Z. Wang, L. Jing, X. Wang, F. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 3143-3153.

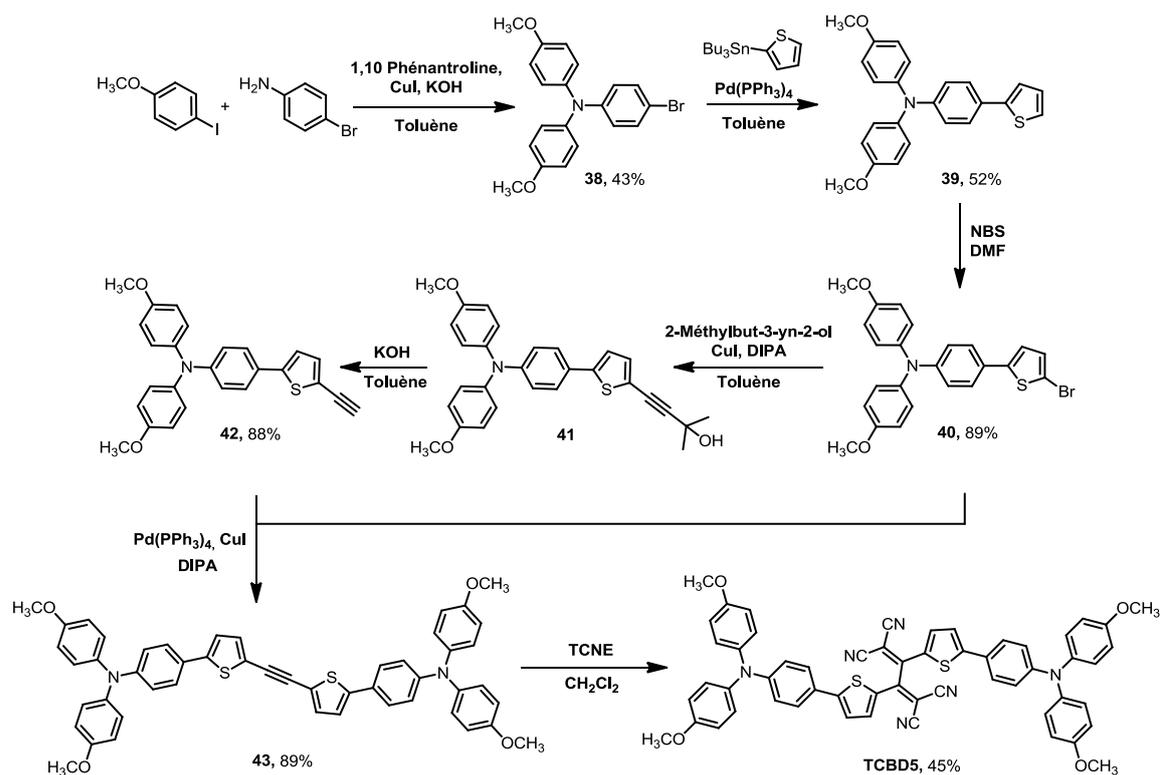


Schéma 3.12 : Synthèse du composé TCBD5.

### 3.3 Caractérisation des propriétés optiques en solution

Les propriétés électroniques des composés acétyléniques **26**, **27**, **28**, **37** et **43** et des composés TCBD1-TCBD5 ont été analysées par spectroscopie UV-visible dans le dichlorométhane. Les valeurs des maxima d'absorption ainsi que leurs coefficients d'extinction molaire sont reportés dans le Tableau 3.1 ci-dessous.

 Tableau 3.1 : Maxima d'absorption et coefficients d'extinction molaire des composés dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

composés	$\lambda_{\max}$ (nm)	composés	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon$ (M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	$\Delta E^{\text{opt}}$ (eV) <sup>a</sup>
<b>26</b>	408	<b>TCBD1</b>	569	46600	2,18
<b>27</b>	424	<b>TCBD2</b>	576	57400	2,15
<b>28</b>	430	<b>TCBD3</b>	586	61600	2,12
<b>37</b>	450	<b>TCBD4</b>	636	47200	1,95
<b>43</b>	430	<b>TCBD5</b>	594	53400	2,09

<sup>a</sup> déterminé par la méthode des tangentes au seuil d'absorption

Les spectres UV-visible des composés acétyléniques montrent principalement une bande d'absorption  $\pi$ - $\pi^*$  de forte intensité entre 320 et 520 nm. L'extension du système

conjugué conduit à un déplacement du maximum d'absorption vers le rouge. Le remplacement de la triphénylamine par la diphenylthiénylamine ou l'introduction de groupement méthoxys conduit aussi à un décalage bathochrome.

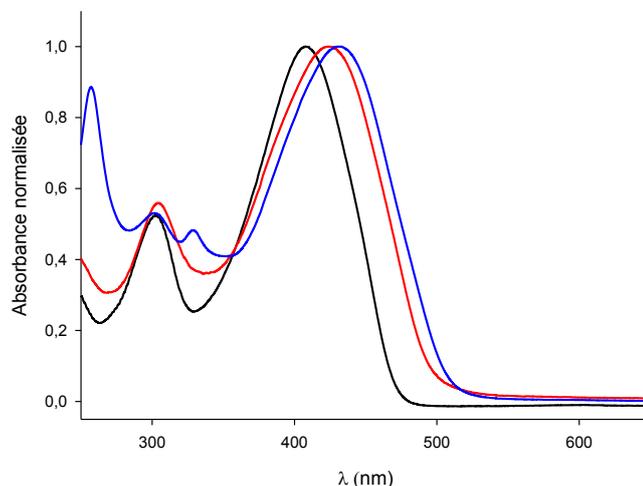


Figure 3.1 : Spectres UV-visible normalisés de **26** (en noir), **27** (en rouge) et **28** (en bleu) dans  $CH_2Cl_2$ .

Les spectres UV-visible des composés **TCBD1-TCBD5** dans le dichlorométhane présentent plusieurs bandes d'absorption de faible intensité entre 250 et 450 nm et surtout une bande de transfert de charge (ICT) large et intense s'étendant de 450 nm à 700 nm avec des coefficients d'extinction molaire relativement élevés.

La bande ICT du composé **TCBD1** est centrée à 569 nm et présente un coefficient d'extinction molaire de  $46600 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , ce qui confère à la solution une coloration violette.

L'allongement d'une des branches conjuguées conduit à un déplacement bathochrome de 7 nm du maximum d'absorption et hyperchrome avec une augmentation de  $\epsilon$  jusqu'à  $57400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  pour **TCBD2**. La bande ICT subit aussi un élargissement.

Ces effets sont amplifiés pour le dérivé **TCBD3**, qui possède un maximum d'absorption de 586 nm et un coefficient  $\epsilon$  de  $61600 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  pour donner une solution de coloration bleue. Comme le montre la Figure 3.2, plus la conjugaison est étendue plus les valeurs de  $\lambda_{\text{max}}$  et  $\epsilon$  de la bande ICT augmentent.

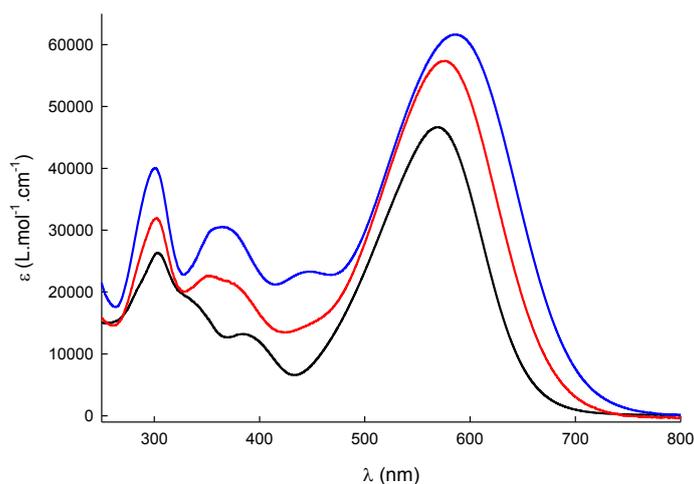


Figure 3.2 : Spectres UV-visible de **TCBD1** (en noir), **TCBD2** (en rouge) et **TCBD3** (en bleu) dans  $CH_2Cl_2$ .

La Figure 3.3 compare les spectres d'absorption des composés **TCBD1**, **TCBD4** et **TCBD5**. La bande de transfert de charge de **TCBD4** possède un coefficient d'extinction molaire semblable à celui de **TCBD1**, en revanche elle est décalée de 67 nm vers le rouge. Dans la série **TCBD1-TCBD5**, c'est le composé **TCBD4** qui présente la valeur de  $\lambda_{max}$  la plus élevée avec 636 nm. Par conséquent, le remplacement de la triphénylamine (**TCBD1**) par la diphenylthiénylamine (**TCBD4**) améliore significativement la conjugaison. Ceci peut s'expliquer par : i) le désordre rotationnel plus faible entre deux unités thiophène comparé à celui existant entre un noyau thiophène et un noyau phényle, et ii) l'énergie de résonance plus faible du thiophène ( $E_r = 121 \text{ kJ. mol}^{-1}$ ) que celle du benzène ( $E_r = 152 \text{ kJ. mol}^{-1}$ ).

Enfin, le composé **TCBD5** possède un maximum d'absorption à 594 nm et un coefficient d'extinction molaire de  $53400 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . Le décalage vers le rouge par rapport au composé **TCBD1** s'explique par le renforcement du caractère donneur lié aux groupements méthoxy.

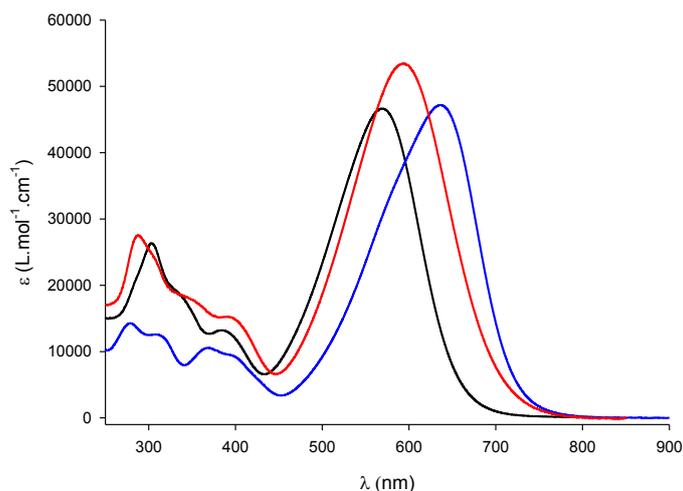


Figure 3.3 : Spectres UV-visible de **TCBD1** (en noir), **TCBD4** (en bleu) et **TCBD5** (en rouge) dans  $CH_2Cl_2$ .

On peut remarquer que l'évolution des spectres de la série **TCBD1-TCBD3** montre un déplacement bathochrome relativement faible lorsque le système conjugué s'allonge ( $\Delta\lambda_{\max} = 17$  nm entre **TCBD1** et **TCBD3**). Ce résultat semble indiquer que la conjugaison est interrompue au niveau du segment central TCBD ce qui peut s'expliquer par la torsion importante déjà évoquée au sein du motif TCBD.<sup>173</sup>

D'autre part, la comparaison des spectres UV-visible du composé **TCBD1** ( $\lambda_{\max} = 569$  nm ;  $\varepsilon = 46600$   $M^{-1}.cm^{-1}$ ) et de la molécule **DA-1** décrite dans le chapitre 4 ( $\lambda_{\max} = 501$  nm ;  $\varepsilon = 33900$   $M^{-1}.cm^{-1}$ ) (Figure 3.4) met en évidence un décalage bathochrome pour **TCBD1**. Par conséquent, malgré la torsion inhérente au cœur TCBD, les deux groupes cyano d'une branche exercent une influence électronique – *I* significative sur l'autre branche, et vice-versa. Le cœur TCBD apparaît donc comme un groupement accepteur plus fort que le groupement dicyanovinyle.

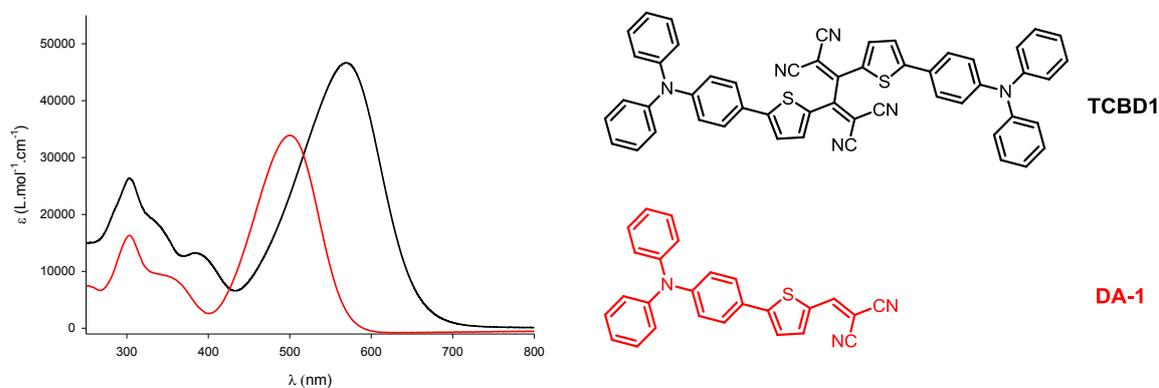


Figure 3.4 : Spectres UV-visible de **TCBD1** et **DA-1** dans  $CH_2Cl_2$ .

Une étude solvatochrome a été menée sur le composé **TCBD1** dans différents solvants (Figure 3.5). La polarité du solvant a un effet sur la bande d'absorption à faible énergie du composé **TCBD1**, qui passe d'un maximum d'absorption de 542 nm dans l'hexane à 570 nm dans l'éthanol. Cet effet solvatochrome positif indique que cette bande d'absorption possède un fort caractère de transfert de charge.

Tableau 3.2 : Maxima d'absorption de **TCBD1** dans différents solvants.

composé	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)			
	Hexane	toluène	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	éthanol
<b>TCBD1</b>	542	564	569	570

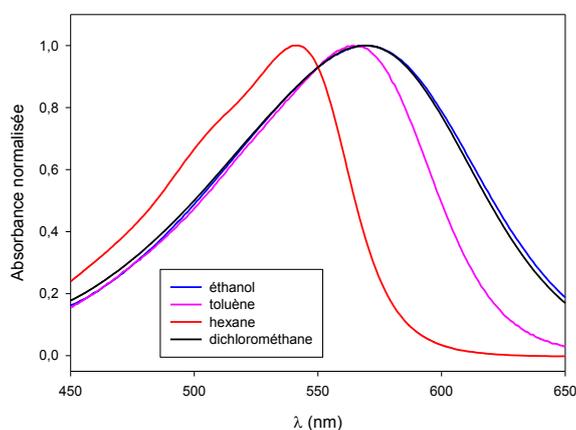


Figure 3.5 : Spectres UV-visible de **TCBD1** dans différents solvants de polarité croissante.

### 3.4 Caractérisation des propriétés électrochimiques

Les propriétés électrochimiques des précurseurs acétyléniques et des composés **TCBD1-TCBD5** ont été analysées par voltampérométrie cyclique. Les potentiels des pics d'oxydation et de réduction et les conditions sont reportés dans le Tableau 3.3 ci-dessous.

Tableau 3.3 : Potentiels de pic d'oxydation et de réduction. Electrode de travail Pt et contre électrode en Pt,  $\nu=100$  mV/s, réf. Ag/AgNO<sub>3</sub>, 0,5 mM dans 0,1 M de Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

composés	$E_{pc}^2$ (V/ECS)	$E_{pc}^1$ (V/ECS)	$E_{pa}^1$ (V/ECS)	$E_{pa}^2$ (V/ECS)	$E_{pa}^3$ (V/ECS)	$\Delta E^{elec}$ (eV)
<b>26</b>			0,83	1,41		
<b>27</b>			0,84	1,20	1,38	
<b>28</b>			0,83	1,17		
<b>37</b>			0,60	1,38		
<b>43</b>			0,68	1,19	1,42	
<b>TCBD1</b>	-0,71	-0,55	1,05			1,53
<b>TCBD2</b>	-0,68	-0,53	0,93	1,05	1,44	1,38
<b>TCBD3</b>	-0,67	-0,50	0,94	1,44		1,37
<b>TCBD4</b>	-0,72	-0,61	0,91	1,61 <sup>irr</sup>		1,45
<b>TCBD5</b>	-0,73	-0,61	0,77	1,35 <sup>irr</sup>		1,31

<sup>a</sup>  $\Delta E^{elec}$  mesuré par différence entre les potentiels standards des premiers pics d'oxydation et de réduction.

Les dérivés acétyléniques ne montrent pas de pics de réduction. En revanche ils présentent tous plusieurs pics d'oxydation réversible. Pour tous ces dérivés, le premier pic correspond à une oxydation à deux électrons résultant de l'oxydation concomitante de chaque unité TPA (ou TPA-thiényle) en radical-cation. Ce premier processus se réalise, selon les cas, à des potentiels de pic plus ou moins faibles. Tandis que pour les composés **26-28**, le premier pic se situe vers 0,83 V, l'introduction des groupes méthoxy sur les unités TPA (**43**) et surtout le remplacement des TPA par deux unités diphénylthiénylamine (**37**) conduisent à des potentiels d'oxydation sensiblement plus faibles.

Après ce premier pic, un ou deux pics d'oxydation monoélectronique supplémentaires, selon les cas, sont observés à des potentiels positifs croissants pour **26**, **27**, **37** et **43**. Dans le cas du système le plus étendu **28**, le deuxième pic d'oxydation, d'intensité égale au premier, correspond à un processus à 2 électrons, conduisant à une espèce tétracationique à un potentiel relativement faible de 1,17 V.

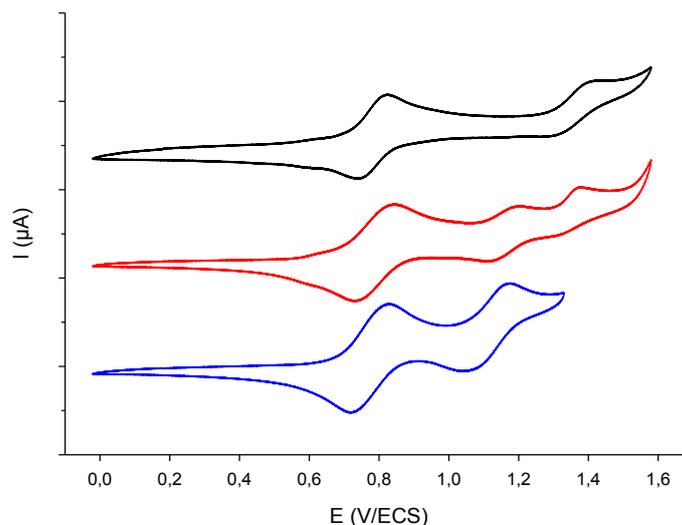


Figure 3.6 : CV de **26** (en noir), **27** (en rouge) et **28** (en bleu) à 0,5 mM dans 0.1 M de  $Bu_4NPF_6/CH_2Cl_2$ , électrode de Pt,  $v = 100$  mV/s.

Les CV de **TCBD1**, **TCBD2** et **TCBD3** montrent deux vagues successives de réduction réversible à un électron à environ - 0,55 et - 0,71 V associées à la réduction du motif TCBD central. Le CV de **TCBD1** (Figure 3.7) présente une vague d'oxydation réversible à deux électrons, avec un potentiel de pic anodique  $E_{pa}^1$  à 1,05 V attribué à l'oxydation simultanée des deux branches thiényl-TPA en radicaux-cations. L'allongement de la chaîne oligothiophène pour **TCBD2** et **TCBD3** induit un décalage négatif du premier pic d'oxydation à  $E_{pa}^1$  ainsi que l'apparition de pics d'oxydation supplémentaires à potentiels supérieurs. Ainsi, le CV du composé dissymétrique **TCBD2** montre trois vagues d'oxydation réversibles à un seul électron à 0,93 V, 1,04 V et 1,44 V. Le premier et le deuxième processus sont affectés à l'oxydation des branches bithiényl-TPA et thiényl-TPA en cations radicaux alors que le troisième est lié à l'oxydation de la branche bithiényl-TPA en dication. Cette hypothèse est en accord avec le CV de **TCBD3** qui ne présente plus que deux pics d'oxydation réversible à deux électrons à 0,94 V et 1,44 V correspondant à la formation successive du cation radical et dication de chacune des deux branches latérales bithiényl-TPA. L'examen des valeurs de potentiels montre que les branches latérales sont assez indépendantes ce qui suggère à nouveau que le TCBD central interrompt la conjugaison.

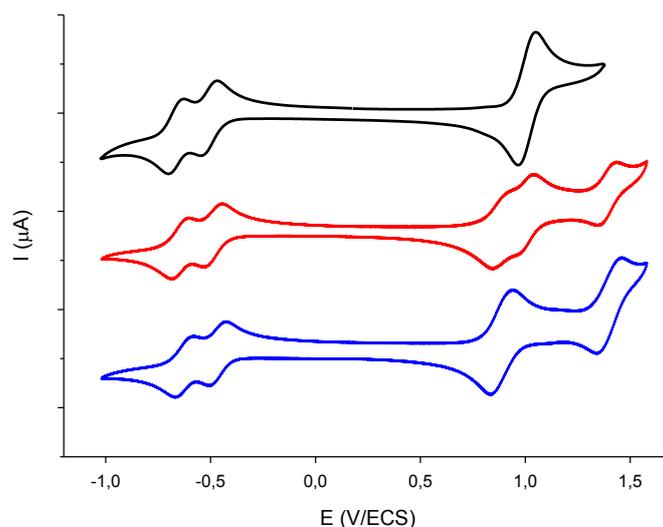


Figure 3.7 : CV de **TCBD1** (en noir), **TCBD2** (en rouge) et **TCBD3** (en bleu) à 0,5 mM dans 0.1 M de  $Bu_4NPF_6/CH_2Cl_2$ , électrode de Pt,  $v = 100$  mV/s.

En réduction, les dérivés **TCBD4** et **TCBD5** présentent un comportement analogue à celui des composés **TCBD1-3**, on note cependant des potentiels de réduction un peu plus négatifs. En oxydation, le remplacement d'un benzène par un thiophène (**TCBD4**) ou l'introduction de groupes donneurs d'électrons méthoxy (**TCBD5**) abaissent significativement la valeur de potentiel du premier pic d'oxydation réversible (formation de deux radicaux-cations) de 140 mV et 280 mV respectivement par rapport au composé de référence **TCBD1**. Si on poursuit l'oxydation on peut accéder à des espèces encore plus oxydées à des potentiels relativement accessibles en particulier pour **TCBD5** ( $E_{pa}^2$  à 1,35 V) mais ces processus deviennent irréversibles.

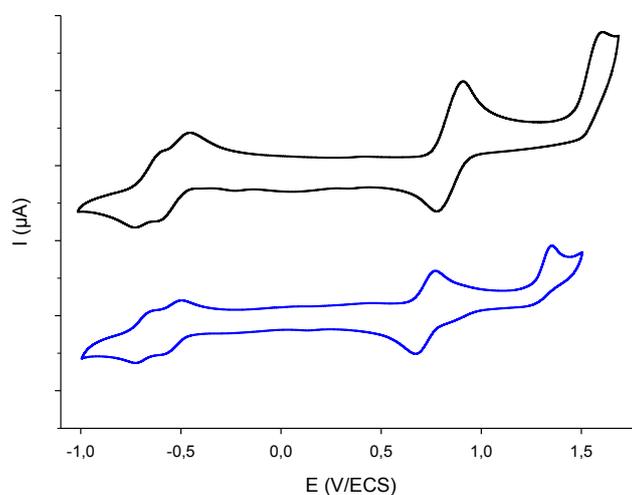


Figure 3.8 : CV de **TCBD4** (1 mM) en noir et de **TCBD5** (0,5 mM) en bleu dans 0.1 M de  $Bu_4NPF_6/CH_2Cl_2$ , électrode de Pt,  $v = 100$  mV/s.

### 3.5 Modélisation moléculaire

Afin d'étudier plus en détail les relations entre structure et propriétés électroniques, des optimisations géométriques et les calculs de la structure électronique des molécules **TCBD1-TCBD5** ont été effectués à l'aide du programme Gaussian 09 *via* la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (B3LYP/6-31G(d,p)).

Les valeurs des niveaux électroniques HOMO-1, HOMO, LUMO et LUMO+1, ainsi que la valeur des différences HOMO-LUMO ( $\Delta E^{\text{théo}}$ ) des composés sont reportées dans le Tableau 3.4 ci-dessous.

Tableau 3.4 : Niveaux électroniques théoriques des orbitales frontières et degré de torsion des molécules.

composés	HOMO-1 (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	LUMO+1 (eV)	$\Delta E^{\text{théo}}$ (eV)	angle dièdre (°)
<b>TCBD1</b>	-5,35	-5,35	-3,00	-2,89	2,35	95,8
<b>TCBD2</b>	-5,36	-5,19	-3,02	-2,95	2,17	92,4
<b>TCBD3</b>	-5,20	-5,20	-3,08	-3,04	2,12	94,3
<b>TCBD4</b>	-5,28	-5,24	-2,93	-2,86	2,31	94,4
<b>TCBD5</b>	-5,14	-5,13	-2,88	-2,77	2,25	95,8

Si on compare les résultats théoriques aux informations obtenues par voltampérométrie cyclique ou par spectroscopie d'absorption en solution, on retrouve certaines tendances.

Par exemple, les données théoriques et électrochimiques indiquent bien que les niveaux LUMO de **TCBD4** et **TCBD5** sont destabilisés par rapport aux autres composés en accord avec des potentiels de réduction plus négatifs. Les niveaux HOMO des composés **TCBD2-5** sont plus élevés que celui de **TCBD1** ce qui est cohérent avec les potentiels d'oxydation plus faibles observés sur les CV de **TCBD2-5**.

Comparé à **TCBD1**, les différences HOMO-LUMO estimées théoriquement ( $\Delta E^{\text{théo}}$ ), électrochimiquement ( $\Delta E^{\text{élec}}$ ) et par spectroscopie optique en solution ( $\Delta E^{\text{opt}}$ ) sont toutes plus faibles pour les composés **TCBD2-5**. En revanche, le composé présentant la différence  $\Delta E$  la plus faible n'est pas le même suivant la méthode choisie : la théorie prévoit le composé **TCBD3**, la voltampérométrie cyclique le composé **TCBD5** et la méthode optique le composé **TCBD4**. Enfin, si les valeurs de  $\Delta E^{\text{théo}}$  (2,12-2,35 eV) et de  $\Delta E^{\text{opt}}$  (1,95-2,18 eV) sont comparables, les valeurs de  $\Delta E^{\text{élec}}$  (1,31-1,53 eV) sont étonnamment plus faibles.

D'une manière générale, l'orbitale HOMO des différents composés est délocalisée le long des bras oligothiophène-TPA riches en électrons et la LUMO, essentiellement située sur le noyau TCBD appauvri en électron, s'étend au noyau thiophène voisin. Pour les composés symétriques **TCBD1** et **TCBD3** les niveaux HOMO-1 et HOMO sont au même niveau énergétique, et ces orbitales sont délocalisées de façon identique sur une branche de la molécule.

Pour le composé dissymétrique **TCBD2** l'orbitale HOMO-1 est localisée sur la plus petite des branches avec un niveau énergétique identique à celui de l'orbitale HOMO de **TCBD1**, tandis que l'orbitale HOMO est délocalisée sur la plus grande branche avec un niveau énergétique identique à celui de l'orbitale HOMO de **TCBD3**. L'orbitale LUMO des trois composés est quasiment à un niveau énergétique identique.

Dans tous les cas, l'optimisation géométrique en partant d'une conformation plane pour les molécules **TCBD1-TCBD5** conduit à une structure montrant une distorsion importante au centre de la molécule au niveau du cœur TCBD avec des angles dièdres entre les plans contenant les deux groupes dicyanovinyl variant de  $92,4^\circ$  à  $95,8^\circ$ . Ce résultat théorique confirme les données expérimentales de voltampérométrie cyclique et de spectroscopie UV-Visible qui suggèrent une délocalisation restreinte des électrons  $\pi$  au travers du noyau TCBD. De plus cette géométrie explique aussi la bonne solubilité de ces composés.

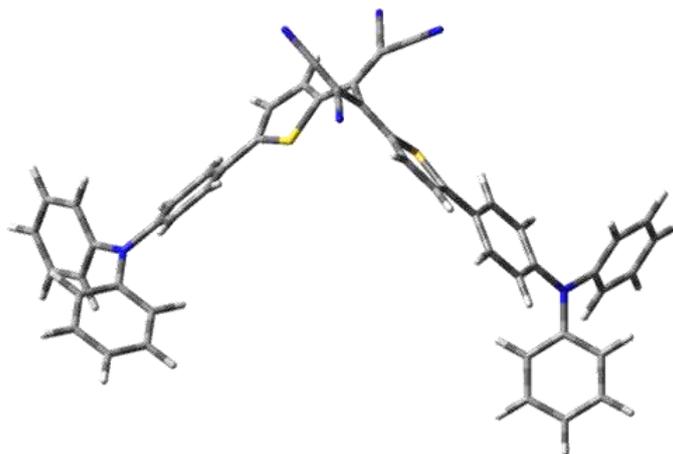


Figure 3.9 : Conformation « twistée » de **TCBD1** obtenue après optimisation géométrique avec Gaussian 09 via la méthode de la fonctionnelle de la densité DFT (B3LYP/6-31G(d,p)).

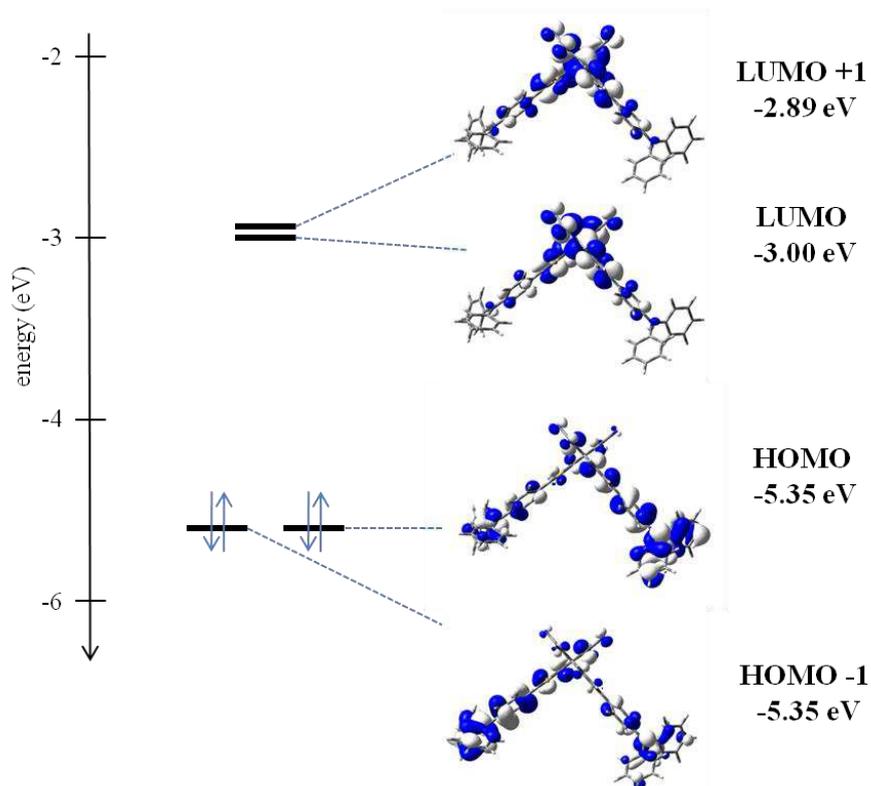


Schéma 3.13 : Diagramme des orbitales moléculaires frontières du composé TCBD1.

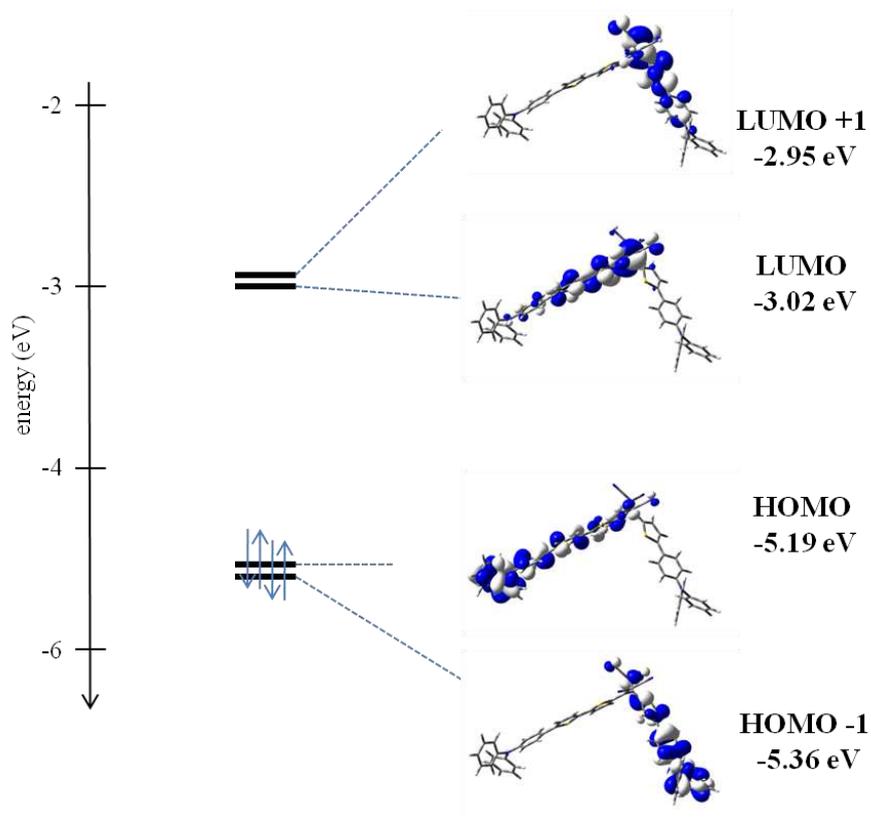


Schéma 3.14 : Diagramme des orbitales moléculaires frontières du composé TCBD2.

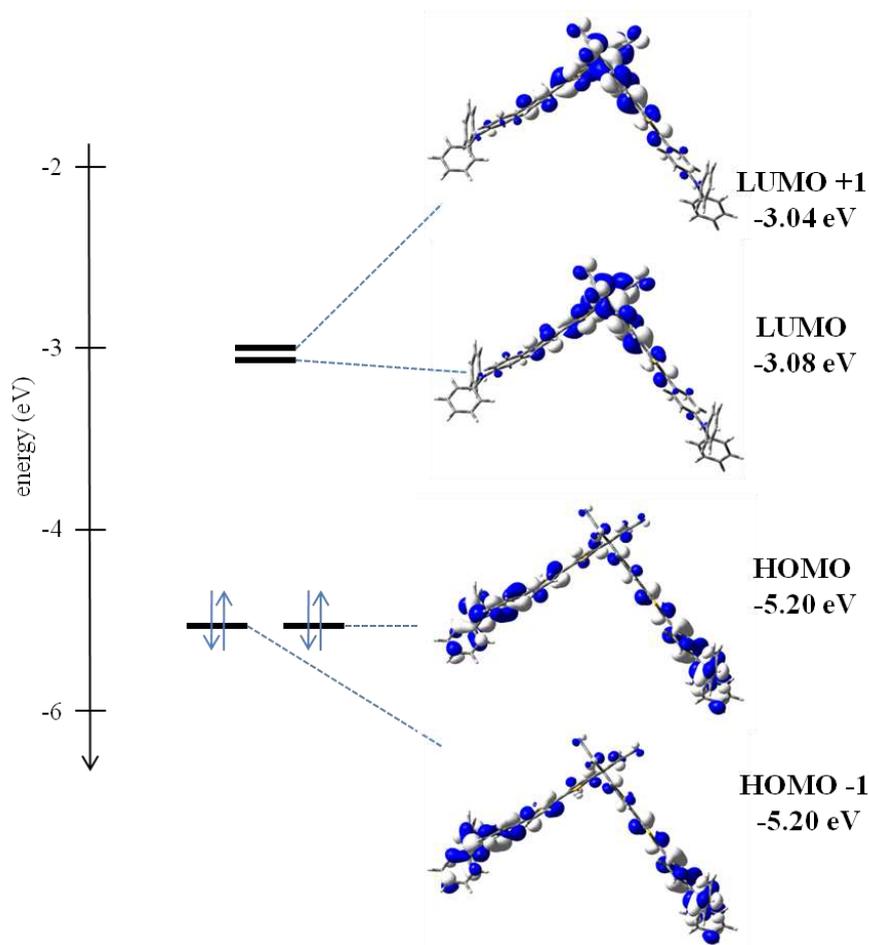


Schéma 3.15 : Diagramme des orbitales moléculaires frontières du composé TCBD3.

### 3.6 Analyses thermiques

Les températures de fusion des composés **TCBD1-TCBD5** ont été déterminées à l'aide d'un microscope à platine chauffante et leurs températures de décomposition par ATG sous atmosphère d'azote avec une rampe de 10°C/min.

Tableau 3.5 : Températures de fusion et décomposition correspondant à une perte de 5 % en masse.

composés	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>d</sub> (°C)
<b>TCBD1</b>	103-105	375
<b>TCBD2</b>	116-119	165
<b>TCBD3</b>	123-126	208
<b>TCBD4</b>	127-130	335
<b>TCBD5</b>	78-80	185

Comme le montre le Figure 3.5, le composé **TCBD1** présente une très bonne stabilité thermique ( $T_d = 375^\circ\text{C}$ ). La bonne stabilité thermique de ces composés permet d'obtenir des films de ces matériaux par sublimation sous vide sans dégradation.

### 3.7 Caractérisation optique des films

Des films des composés **TCBD1-TCBD4** ont été préparés à la tournette à partir de solutions de concentration massique d'environ 5 mg/mL dans le chloroforme sur des substrats en verre en utilisant les rampes de vitesse suivantes : 6000 rpm (*ring per minute*) pendant 3 s puis 10000 rpm pendant 9 s. Les spectres optiques de ces films permettent d'évaluer le gap optique de chacun des matériaux à partir de la longueur d'onde correspondant au seuil d'absorption de la bande ICT (méthode des tangentes) et en appliquant la loi de Planck :  $E_g^{\text{opt}} = hc/\lambda = 1240/\lambda$ .

Tableau 3.6 : Maxima d'absorption et gaps optiques des films.

composés	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$E_g^{\text{opt}}$ (eV)
<b>TCBD1</b>	592	1,65
<b>TCBD2</b>	602	1,59
<b>TCBD3</b>	620	1,55
<b>TCBD4</b>	670	1,51

A l'état solide, les maxima d'absorption des composés sont décalés vers le rouge par rapport aux maxima en solution suggérant l'existence des interactions intermoléculaires. De plus la bande ICT est élargie lors du passage à l'état solide. Le gap optique des matériaux  $E_g^{\text{opt}}$  décroît progressivement de 1,65 eV pour **TCBD1** à 1,51 eV **TCBD4**, ces valeurs de gap sont particulièrement adaptées à l'absorption de la lumière blanche.

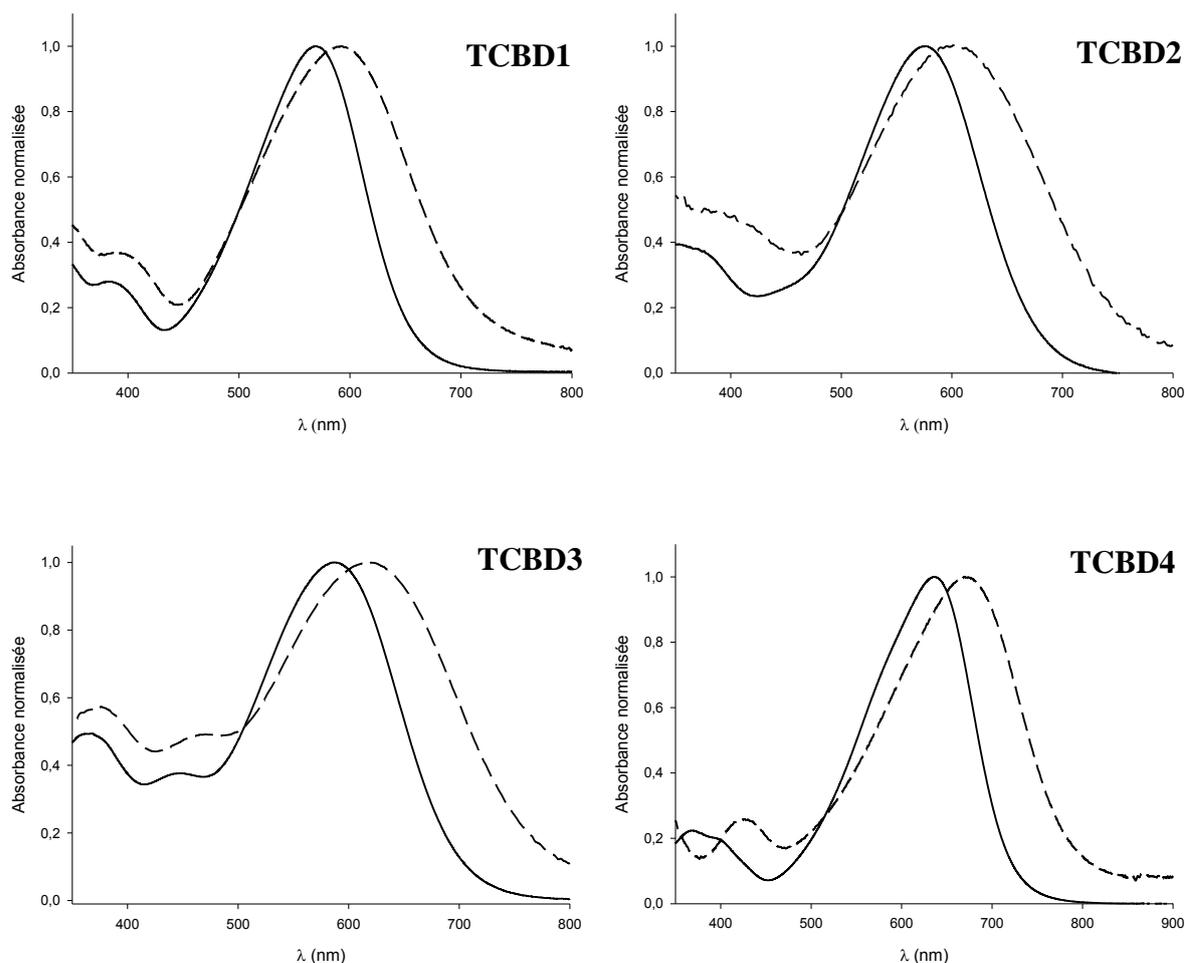


Figure 3.10 : Spectres UV-visible de **TCBD1**, **TCBD2**, **TCBD3** et **TCBD4** dans  $CH_2Cl_2$  (trait plein) et sous forme de films (trait en pointillés).

De plus, les films ont été analysés par diffraction des rayons X. Aucun pic de diffraction n'a été observé ce qui révèle le caractère amorphe des films.

## 3.8 Elaboration et caractérisations des cellules solaires

### 3.8.1 Cellules bicouches Donneur/ $C_{60}$

Des cellules solaires bicouches ont été fabriquées par dépôt à la tournette de solutions de **TCBD1-TCBD4** à 10 mM dans  $CHCl_3$  sur des substrats d'ITO revêtus de 40 nm de PEDOT-PSS. Un film de 20 ou 30 nm d'épaisseur de  $C_{60}$  a ensuite été déposé par évaporation sous vide et les dispositifs ont été complétés par un dépôt d'aluminium de 100 nm d'épaisseur. Les performances des différentes cellules ont été mesurées sous un éclairage solaire simulé dans des conditions AM 1,5.

Dans un premier temps nous avons cherché à optimiser les performances des cellules à base du composé **TCBD1** en faisant varier l'épaisseur du film déposé. Différents programmes de vitesse de dépôt à la tournette ont été testés dans le but d'obtenir des films d'épaisseurs différentes. Les performances des différents dispositifs ITO/PEDOT-PSS/**TCBD1**/C<sub>60</sub>/Al sont reportées dans le Tableau 3.7 ci-dessous.

Tableau 3.7 : Caractéristiques des cellules photovoltaïques en fonction de l'épaisseur de la couche de donneur **TCBD1** sous éclairement de 90 mW/cm<sup>2</sup>.

vitesse (rpm)		épaisseur (nm)	densité optique	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	η (%)
3s	9s						
6000	10000	27	0,23	0,91	3,00	0,34	1,04
2000	5200	31	0,26	0,79	2,82	0,33	0,82
900	2340	55	0,47	0,90	2,00	0,26	0,52
300	780	84	0,71	0,88	1,14	0,23	0,26

Les dépôts à la tournette ont été effectués selon deux paliers de vitesse : un premier palier de 3 secondes, suivi d'un palier de 9 secondes à une vitesse plus importante. Plus la vitesse de rotation est élevée, plus les couches obtenues sont minces. Les meilleures performances ont été obtenues pour les couches les plus minces d'environ 27 nm préparées avec des vitesses de rotation de 6000 rpm pour le premier palier et 10000 rpm pour le second. En effet, à l'exception de V<sub>oc</sub> qui évolue peu en fonction de l'épaisseur, se maintenant à des valeurs élevées (0,79-0,91 V), les autres paramètres J<sub>sc</sub>, FF et le rendement η augmentent progressivement lorsque l'épaisseur de la couche de **TCBD1** diminue de 84 à 27 nm. Cette diminution de J<sub>sc</sub> et FF avec l'augmentation de l'épaisseur suggère que le composé **TCBD1** ne présente probablement pas une mobilité des trous très élevée.

Nous n'avons pas cherché à optimiser les performances en diminuant encore l'épaisseur de la couche de **TCBD1** et nous avons appliqué nos meilleures conditions de dépôt aux autres composés. Cependant, il est probable qu'une épaisseur un peu plus faible aurait pu conduire à un rendement optimal, cet optimum dépendant de l'épaisseur, des propriétés d'absorption et de transport de la couche.

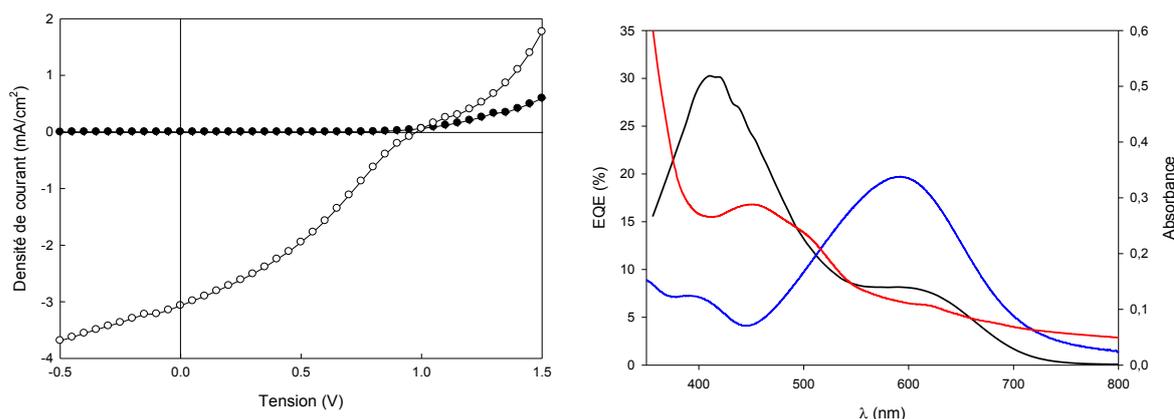
Le Tableau 3.8 compare les résultats obtenus pour les différents dispositifs réalisés à partir des composés **TCBD1-4**.

Tableau 3.8 : Caractéristiques moyennes des cellules photovoltaïques calculées sur une série de quatre cellules sous éclairement de 90 mW/cm<sup>2</sup>.

composés	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	η (%)
<b>TCBD1</b>	0,92	3,04	0,34	1,02<1,05<1,08
<b>TCBD2</b>	0,88	1,59	0,38	0,59<0,60<0,61
<b>TCBD3</b>	0,91	3,71	0,42	1,40<1,57<1,72
<b>TCBD4</b>	0,72	1,82	0,33	0,47<0,48<0,49

Une série de quatre cellules, réalisées avec le composé **TCBD1**, a donné un rendement moyen de conversion de 1,05%, avec une densité de court-circuit  $J_{sc}$  de 3,04 mA.cm<sup>-2</sup> et une tension en circuit ouvert  $V_{oc}$  de 0,92 V. Cette tension élevée peut être reliée à l'énergie relativement basse du niveau de l'orbitale HOMO de **TCBD1** due à la présence du cœur TCBD accepteur d'électron.

La Figure 3.11 présente les courbes de la densité de courant  $J$  en fonction de la tension appliquée  $V$  aux bornes de la cellule réalisée avec **TCBD1** ainsi que le spectre d'action correspondant. Ce dernier confirme que la bande ICT participe bien à la génération de photocourant dans la zone spectrale s'étendant de 550 à 700 nm. Toutefois, l'EQE<sub>max</sub> de 30% est compris entre 400 et 500 nm dans une région pouvant correspondre l'absorption du C<sub>60</sub> et aux transitions électroniques  $\pi$ - $\pi^*$  du composé **TCBD1**.


 Figure 3.11 : A gauche, courbes  $J/V$  du meilleur dispositif **TCBD1**/C<sub>60</sub>. A droite, spectre d'action du dispositif (en noir) et spectres d'absorption des films de **TCBD1** (en bleu) et de C<sub>60</sub> (45 nm) (en rouge).

Pour le composé **TCBD2** dissymétrique, en moyenne sur quatre cellules analysées, un rendement de 0,60 % a été obtenu résultant de la combinaison d'une tension  $V_{oc}$  de 0,88

$V$ , d'une densité de courant  $J_{sc}$  de 1,59 mA/cm<sup>2</sup> et d'un facteur de forme de 38%. Par rapport au composé **TCBD1** symétrique plus petit en taille, l'introduction d'une branche conjuguée plus étendue dans **TCBD2** peut expliquer la faible diminution de la valeur de  $V_{oc}$  en accord avec le potentiel d'oxydation  $E_{pa}^1$  plus faible. Mais c'est surtout la valeur de  $J_{sc}$  qui est affectée quand on passe de **TCBD1** à **TCBD2** puisqu'elle est presque divisée de moitié ( $J_{sc} = 3,04$  mA/cm<sup>2</sup> pour **TCBD1** et  $J_{sc} = 1,59$  mA/cm<sup>2</sup> pour **TCBD2**). Ces résultats suggèrent que la désymétrisation introduite dans **TCBD2** est néfaste pour les performances du matériau.

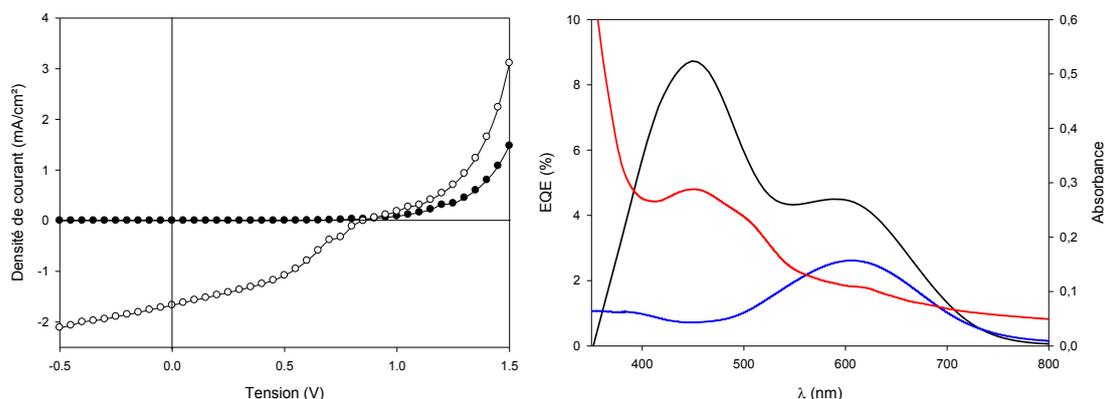


Figure 3.12 : A gauche, courbes  $J/V$  du meilleur dispositif **TCBD2/C<sub>60</sub>**. A droite, spectre d'action du dispositif (en noir) et spectres d'absorption des films de **TCBD2** (en bleu) et de **C<sub>60</sub>** (45 nm) (en rouge).

Les meilleures performances ont été obtenues avec le composé **TCBD3**, une tension  $V_{oc}$  de 0,91 V, un densité de courant  $J_{sc}$  de 3,71 mA/cm<sup>2</sup> et un facteur de forme de 42 % conduisent à un rendement moyen de 1,57% et un rendement maximal de 1,72%. Par comparaison avec le composé **TCBD1**, cette amélioration provient essentiellement d'une augmentation des valeurs de  $J_{sc}$  (3,04 mA/cm<sup>2</sup> pour **TCBD1** et 3,71 mA/cm<sup>2</sup> pour **TCBD3**) et du facteur de forme (34% pour **TCBD1** et 42% pour **TCBD3**). Ces modifications peuvent être dues aux meilleures propriétés d'absorption du composé étendu **TCBD3** en termes de couverture du spectre visible et de coefficient d'absorption, ainsi qu'à une meilleure mobilité des trous, l'allongement du système  $\pi$  favorisant les contacts intermoléculaires. Sur le spectre d'action, cela se traduit par des valeurs d'EQE plus élevées aussi bien pour la bande ICT (EQE = 16% à 620 nm) que pour la bande située entre 400 et 500 nm. Le maximum d'EQE est difficilement mesurable dans cette région en raison de parasites électriques observés lors de l'enregistrement du spectre.

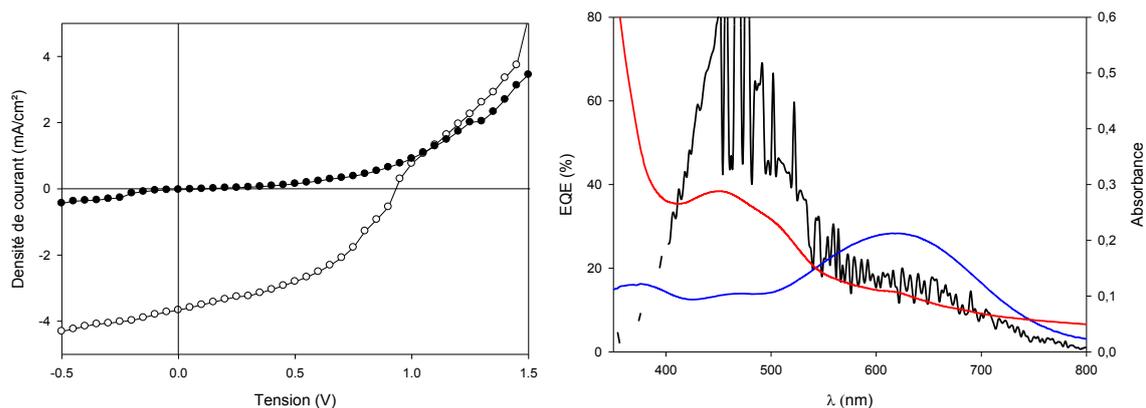


Figure 3.13 : A gauche, courbes  $J/V$  du meilleur dispositif **TCBD3**/ $C_{60}$ . A droite, spectre d'action du dispositif (en noir) et spectres d'absorption des films de **TCBD3** (en bleu) et de  $C_{60}$  (45 nm) (en rouge).

Enfin, le composé **TCBD4** conduit à des cellules présentant en moyenne un rendement de conversion de 0,48%. Logiquement, ces dispositifs possèdent la plus faible  $V_{oc}$  de la série ( $V_{oc} = 0,72$  V) en accord avec le plus faible potentiel d'oxydation de **TCBD4**. Bien que ce composé présente un spectre d'absorption décalé vers le rouge et un gap  $E_g^{opt}$  bien adapté, le courant généré n'est que de 1,82 mA/cm<sup>2</sup> et le facteur de forme de la courbe de 33%. Un traitement thermique de 5 minutes à 140°C effectué sur ces dispositifs, permet d'améliorer leurs performances. La tension  $V_{oc}$  augmente légèrement pour atteindre 0,75 V, le photocourant  $J_{sc}$  double et passe à 4,01 mA/cm<sup>2</sup> et le facteur de forme atteint 50%. Au bilan, un rendement de conversion nettement amélioré de 1,68% a été obtenu. Malheureusement aucun traitement thermique n'a été effectué sur les dispositifs réalisés avec les composés précédents ; il est probable que les rendements obtenus avec ces composés auraient été améliorés.

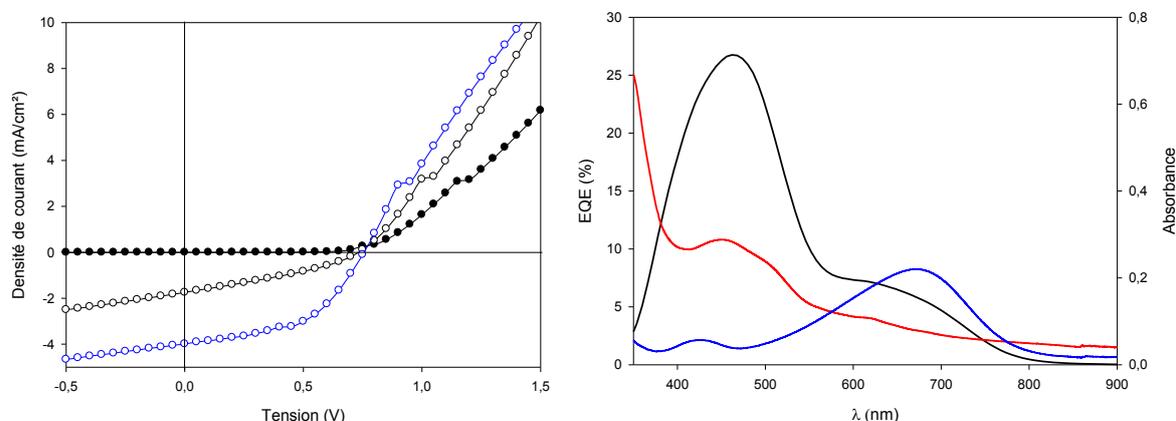


Figure 3.14 : A gauche, courbes  $J/V$  du meilleur dispositif **TCBD4**/ $C_{60}$  avant (cercles blancs) et après traitement thermique (cercles bleus). A droite, spectre d'action du dispositif (après traitement thermique) (en noir) et spectres d'absorption d'un film de **TCBD4** (en bleu) et d'un film de 45 nm de  $C_{60}$  (en rouge).

Pour **TCBD1-TCBD3**, les courbes  $J/V$  sous illumination décrivent une forme en S plus ou moins prononcée, suggérant que le transport des charges au sein des matériaux n'est sans doute pas optimum. De plus les dispositifs donnant les meilleurs rendements sont ceux pour lesquels l'épaisseur de donneur est la plus faible ; en effet, plus la couche de donneur est épaisse et plus la courbe présente une forme en S.

Les courbes EQE enregistrées ont toutes la même allure, la bande de transfert de charge participe au photocourant mais est moins photoactive que la bande  $\pi-\pi^*$  des donneurs et celle du  $C_{60}$ .

Enfin, à titre comparatif, des cellules bicouches ont aussi été préparées par évaporation sous vide du composé **TCBD1**. Une couche d'épaisseur de 13 nm de **TCBD1** a été préparée par sublimation sur un substrat d'ITO recouvert d'environ 40 nm de PEDOT-PSS, puis 20 nm de  $C_{60}$  ont été déposés sur la couche de donneur avant le dépôt de la cathode en aluminium toujours par sublimation. Les spectres optiques des films préparés par voie humide ou par évaporation sont presque superposables (Figure 3.15); on note toutefois un faible déplacement bathochrome du maximum d'absorption pour le film obtenu par évaporation ( $\lambda_{\max} = 598$  nm contre 592 nm pour le film obtenu à la tournette). Les caractéristiques moyennes des cellules photovoltaïques, calculées sur une série de quatre cellules, sont les suivantes :  $V_{oc} = 0,73$  V,  $J_{sc} = 2,56$  mA/cm<sup>2</sup>,  $FF = 0,29$  et  $\eta = 0,57\%$  avec  $\eta_{\min} = 0,54\%$  et  $\eta_{\max} = 0,59\%$ . Ces performances sont moins bonnes que celles obtenues pour les cellules précédentes où un film de 27 nm est déposé par voie humide. Il est probable qu'en augmentant l'épaisseur de la couche déposée par évaporation, les performances devraient s'améliorer pour un optimum d'épaisseur situé entre 13 et 27 nm.

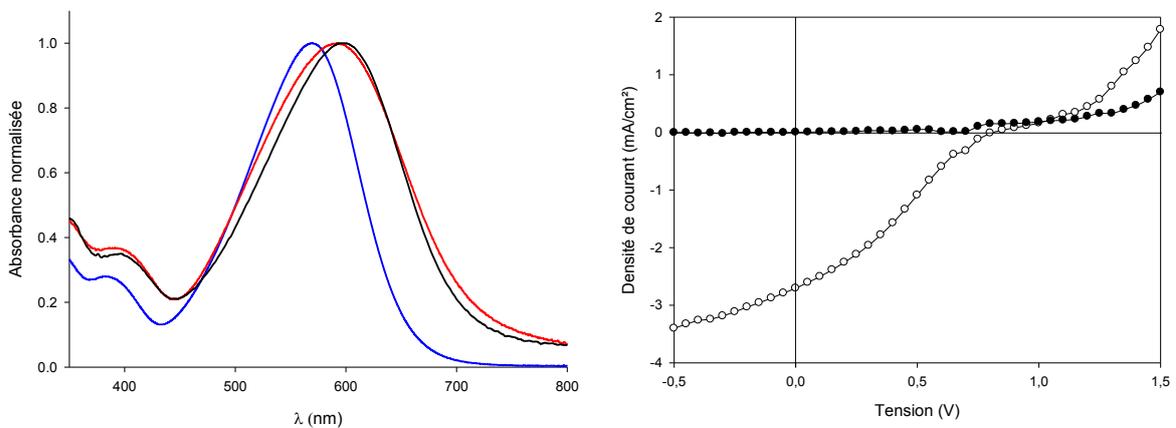


Figure 3.15 : A gauche, spectres d'absorption normalisés de **TCBD1** dans  $CH_2Cl_2$  (bleu), sous forme de films déposés par voie humide (rouge) et par évaporation (noir). A droite, courbes  $J/V$  d'une cellule bicouche **TCBD1/C<sub>60</sub>** réalisée par évaporation sous vide (éclairage de 90 mW/cm<sup>2</sup>).

### 3.8.2 Cellules bicouches Donneur/C<sub>70</sub>

Des cellules solaires bicouches ont été élaborées avec les composés **TCBD1** et **TCBD3**, par dépôt en voie humide dans les mêmes conditions que précédemment en remplaçant le C<sub>60</sub> par du C<sub>70</sub>.

Tableau 3.9 : Caractéristiques moyennes des cellules photovoltaïques calculées sur une série de quatre cellules sous éclairement de 90 mW/cm<sup>2</sup>.

composés	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	η (%)
<b>TCBD1</b>	0,70	2,96	0,31	0,69<0,72<0,76
<b>TCBD3</b>	0,66	3,18	0,40	0,84<0,93<1,04

Sur une série de quatre cellules des rendements de 0,72 et 0,93 % ont été mesurés respectivement pour les composés **TCBD1** et **TCBD3**. Le composé **TCBD3** présente une V<sub>oc</sub> légèrement inférieure à celle de **TCBD1**, mais une densité de courant J<sub>sc</sub> et un facteur de forme plus élevés. On retrouve la même tendance qu'avec les cellules obtenues avec du C<sub>60</sub> (Tableau 3.8) mais avec de moins bons rendements.

Ces performances sont très nettement améliorées après traitement thermique (Tableau 3.10). Pour le composé **TCBD1**, après 5 min à 150°C (au-delà de son point de fusion), le dispositif délivre un rendement de 2,32%. La tension V<sub>oc</sub> passe de 0,70 à 0,84 V, la densité de courant J<sub>sc</sub> de 2,96 à 5,56 mA/cm<sup>2</sup> et le facteur de forme de 31% à 45%. Pour le composé **TCBD3**, après 5 min à 170°C, la combinaison d'une tension V<sub>oc</sub> de 0,70 V, d'un courant de court circuit de 5,64 mA/cm<sup>2</sup> et d'un facteur de forme de 51% conduit à un rendement de 2,21%. Cette valeur est légèrement inférieure à celle mesurée pour **TCBD1**. En fait, le traitement thermique sur les cellules à base de **TCBD3** a malheureusement été effectué 7 jours après leur préparation ; il est probable que si le traitement thermique avait été réalisé peu de temps après la fabrication des dispositifs, un rendement supérieur à 2,21% aurait été enregistré.

Tableau 3.10 : Caractéristiques des cellules photovoltaïques sous éclairement de 90 mW/cm<sup>2</sup>, après traitements thermiques de 150°C pendant 5 minute<sup>a</sup> et 170°C pendant 5 min<sup>b</sup>.

composés	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	η (%)
<b>TCBD1<sup>a</sup></b>	0,84	5,56	0,45	2,32
<b>TCBD3<sup>b</sup></b>	0,70	5,64	0,51	2,21

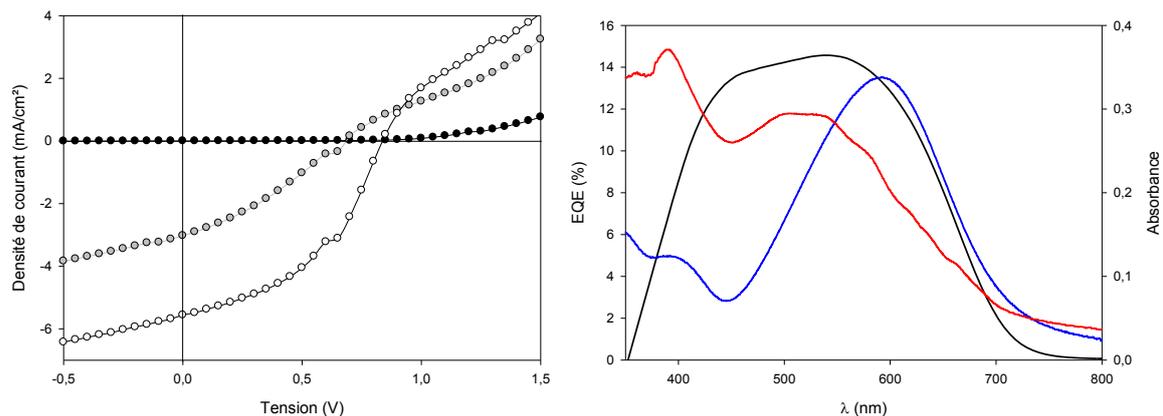


Figure 3.16 : A gauche, courbes  $J/V$  du meilleur dispositif **TCBD1**/ $C_{70}$  avant (cercles gris) et après traitement thermique à  $150^{\circ}\text{C}$  (cercles blancs). A droite, spectre d'action du dispositif (en noir) et spectres d'absorption d'un film de **TCBD1** (en bleu) et d'un film de 30 nm de  $C_{70}$  (en rouge) après traitement thermique.

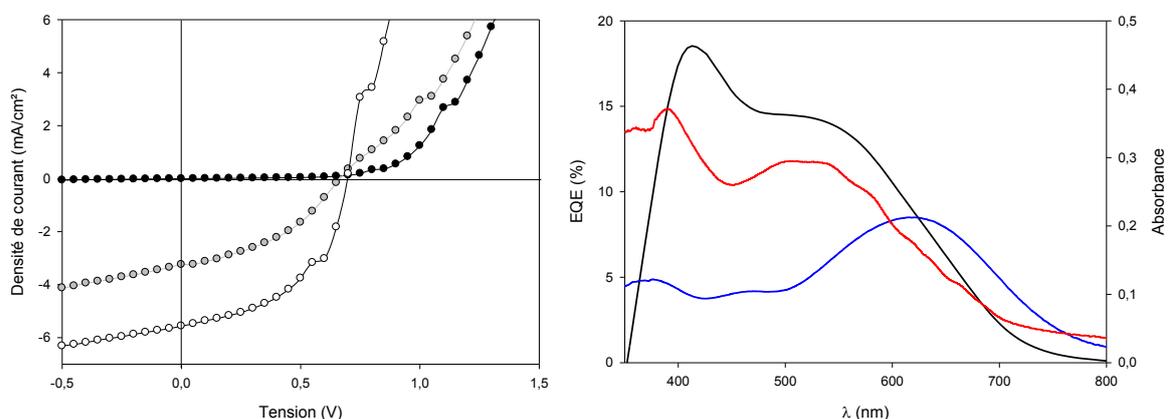


Figure 3.17 : A gauche, courbes  $J/V$  du meilleur dispositif **TCBD3**/ $C_{70}$  avant (cercles gris) et après traitement thermique à  $170^{\circ}\text{C}$  (cercles blancs). A droite, spectre d'action (en noir) d'un dispositif moins performant ( $V_{oc} = 0,70\text{ V}$ ,  $J_{sc} = 4,27\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $FF = 53\%$ ,  $\eta = 1,72\%$ ) et spectres d'absorption d'un film de **TCBD3** (en bleu) et d'un film de 30 nm de  $C_{70}$  (en rouge) après traitement thermique.

Les spectres optiques des films de **TCBD1** et de  $C_{70}$  présentent respectivement une bande ICT à 592 nm et une bande centrée à 518 nm. Le spectre d'action du dispositif ITO/PEDOT-PSS/**TCBD1**/ $C_{70}$ /Al présente une large bande de 400 à 700 nm, avec un plateau à environ 14% d'efficacité, qui semble correspondre à la résultante des bandes ICT de **TCBD1** et de la bande du  $C_{70}$ .

Dans le cas de **TCBD3**, le spectre optique du film est décalé vers le rouge avec un maximum de la bande ICT à 620 nm. Le spectre d'action du dispositif correspondant devrait donc se décaler d'autant vers le rouge. Or on retrouve quasiment le même spectre d'action que celui mesuré avec le composé **TCBD1**. Ce résultat suggère que la bande ICT de **TCBD3** participe peu au photocourant.

### 3.8.3 Hétérojonctions volumiques TCBD1/C<sub>60</sub> élaborées par co-évaporation

Des cellules à réseaux interpénétrés ont été réalisées par dépôt en solution du composé **TCBD1** et du PC<sub>61</sub>BM. Ces premiers essais n'ont pas été concluants. Aucun des dispositifs n'a permis de mesurer un photocourant, probablement dû à une mauvaise ségrégation de phase des constituants ou à des raisons électroniques, le PC<sub>61</sub>BM étant moins accepteur que le C<sub>60</sub>. L'élaboration de cellules BHJ par mélange du donneur et de l'accepteur en solution mérite d'être revue en changeant le solvant de dépôt, en y ajoutant un additif ou encore en testant d'autres paramètres de dépôt à la tournette. Cependant l'utilisation du C<sub>60</sub>, moins soluble que le PC<sub>61</sub>BM, comme accepteur dans des cellules de type BHJ est possible par co-évaporation du donneur et du C<sub>60</sub>.

Dans ce contexte, des travaux ont été menés en collaboration avec l'équipe de Bernard Geffroy et Denis Tondelier, au Laboratoire de Physique des Interfaces et Couches Minces (LPICM) lors d'un séjour à l'École Polytechnique de Palaiseau.

Des essais préliminaires de fabrication de cellules à réseaux interpénétrés ont été réalisés par co-évaporation du composé **TCBD1** et de C<sub>60</sub>. La structure du dispositif est décrite sur la Figure 3.18. Sur un substrat d'ITO, recouvert de PEDOT-PSS, on dépose successivement par évaporation une première couche de donneur **TCBD1** pur, un mélange **TCBD1** : C<sub>60</sub> (1:1) par co-évaporation de **TCBD1** et de C<sub>60</sub> disposés dans deux creusets différents, une couche de C<sub>60</sub> pur, une couche de BCP utilisée à la fois comme transporteur d'électrons et comme bloqueur d'excitons et enfin de l'aluminium.

Après quelques essais en faisant varier l'épaisseur de la couche de donneur déposée (de 5 à 20 nm) avant la couche co-évaporée, le meilleur résultat a été obtenu en utilisant la configuration suivante ITO/PEDOT-PSS (40 nm)/**TCBD1** (10 nm)/**TCBD1**:C<sub>60</sub> (1:1, 30 nm)/C<sub>60</sub> (20 nm)/BCP (10 nm)/Al (100 nm). Le dispositif délivre une  $V_{oc}$  de 0,74 V, un  $J_{sc}$  de 2,05 mA/cm<sup>2</sup> et un facteur de forme de 20 %, ce qui conduit à un rendement de 0,3 %. La courbe  $J$  en fonction de  $V$  sous illumination présente une forme en « S », très probablement due à la faible mobilité des charges dans le matériau donneur et donc à une trop grande épaisseur de ce matériau dans le dispositif.

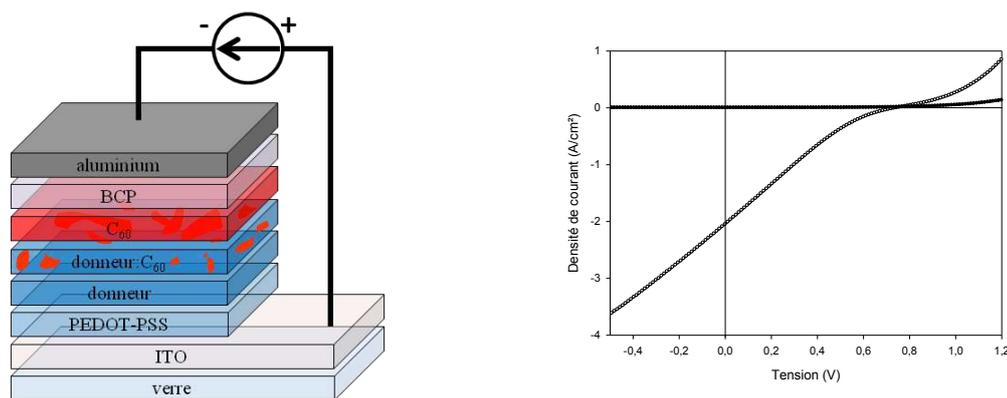


Figure 3.18 : Structure de la cellule ITO/PEDOT-PSS/TCBD1/TCBD1:C<sub>60</sub>(1:1)/C<sub>60</sub>/BCP/Al et courbes J/V du meilleur dispositif dans le noir et sous éclaircissement de 100 mW/cm<sup>2</sup>.

### 3.9 Conclusion

En résumé, la synthèse de nouveaux systèmes D-A-D, incorporant le tétracyanobutadiène (TCBD) comme motif accepteur, a été présentée dans ce chapitre. Les motifs donneurs D sont constitués d'enchaînements de type triarylamine-oligothiophène. La formation du groupement TCBD se fait par réaction du tétracyanoéthylène sur un dérivé acétylénique. Cette réaction est simple à mettre en œuvre et ne donne que très peu de sous-produits ; elle s'apparente à une réaction de type « click-chemistry ». Les composés D-A-D présentent à la fois une bonne solubilité dans les solvants courants, qui s'explique par leur conformation « twistée », et une bonne stabilité thermique permettant de préparer des films soit par voie humide soit par évaporation sous vide.

Les analyses spectroscopiques et électrochimiques montrent respectivement que les composés D-A-D possèdent une bande de transfert de charge interne de forte intensité située dans le visible et des potentiels d'oxydation relativement élevés se traduisant par des niveaux HOMO stabilisés en énergie.

Le potentiel de ces systèmes conjugués D-A-D pour le photovoltaïque a été évalué à l'aide de dispositifs solaires d'architecture simple de type bicouche. Ces composés ont été déposés soit par voie humide soit par évaporation sous vide. En fonction du choix du composé D-A-D et celui du matériau accepteur (C<sub>60</sub> ou C<sub>70</sub>), des conditions de dépôt, des traitements thermiques des dispositifs, des rendements de conversion photovoltaïque supérieurs à 2% ont été obtenus.

Ce travail ouvre des perspectives intéressantes puisqu'il a été montré pour la première fois que le bloc TCBD pouvait être utilisé comme groupement électro-accepteur dans des systèmes conjugués pour l'élaboration de matériaux semi-conducteurs donneurs

en photovoltaïque organique. Enfin, compte-tenu des performances des matériaux D-A-D décrits ici, il serait intéressant consacrer du temps à la conception et la fabrication de dispositifs photovoltaïques plus élaborés.

## **Chapitre 4. Systèmes conjugués push-pull D-A**

## 4.1 Introduction

Depuis les travaux de H. Arakawa *et al.* en 2003,<sup>186</sup> les molécules push-pull de type donneur-accepteur (D-A), fonctionnalisées par un groupe d'accroche COOH, ont connu un développement considérable comme colorants pour les cellules hybrides de type Grätzel.<sup>13a</sup>

Parallèlement pour l'OPV, l'équipe de J. Roncali a montré en 2006 qu'une molécule de type DA<sub>3</sub>, en forme d'étoile avec un cœur triphénylamine substitué par trois groupes thiophénylidène malononitrile, présentait un gap HOMO-LUMO réduit, un potentiel d'oxydation élevé et conduisait à des cellules bicouches avec le C<sub>60</sub> atteignant des rendements de 1 à 1,9% suivant les conditions de fabrication (Schéma 4.1).<sup>108,109</sup>

Selon la même approche, le groupe de M. S. Wong a décrit en 2008 des cellules bicouches d'une efficacité maximale de 2,7% avec du C<sub>60</sub> et une série de composés linéaires D-A push-pull à base d'oligothiophènes substitués en position  $\alpha$  et  $\omega$  terminales par un groupe donneur diphénylaminofluorényle et un motif accepteur dicyanovinyle.<sup>128</sup> Comme pour les cellules à colorant, ces systèmes linéaires D-A ont depuis connu un essor important et constituent une nouvelle classe de matériau semi-conducteur de type *p* présentant un gap HOMO-LUMO faible pour l'OPV.<sup>55</sup>

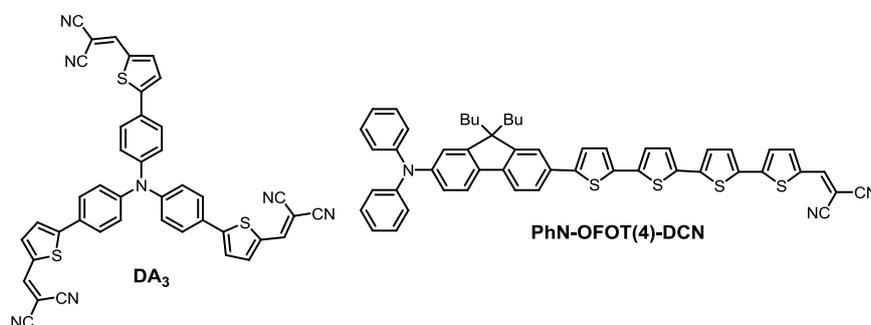


Schéma 4.1

Plus récemment, les groupes de F. Würthner et K. Meerholz ont montré la possibilité d'utiliser de molécules push-pull D-A de taille réduite comme matériau donneur dans des dispositifs solaires présentant de très bons rendements de conversion. Par exemple, le composé **HB366**, constitué simplement d'un noyau thiophène relié à un accepteur de type dicyanovinylindanone, a été utilisé comme matériau donneur et associé en solution au

<sup>186</sup> Hara, K.; Kurashige, M.; Ito, S.; Shinpo, A.; Suga, S.; Sayama, K.; Arakawa, H. *Chem. Commun.* **2003**, 252-253

PC<sub>71</sub>BM pour donner des cellules de 4,5% d'efficacité.<sup>187</sup> Les mêmes groupes ont également montré d'une part que le mélange de la mérocyanine **HB194** et du PC<sub>61</sub>BM pouvait être déposé en solution et conduire à des cellules BHJ présentant un rendement de 2,59%<sup>144</sup> et d'autre part, que la fabrication d'une cellule multi-couche plus complexe réalisée par co-évaporation de **HB194** et du C<sub>70</sub> permettait d'atteindre une valeur de rendement très élevée de 6,1%.<sup>145</sup> Plus récemment encore, plusieurs systèmes D-A de petites tailles tels que le composé **DTDCPB**, développés par l'équipe de K.-T. Wong, ont conduit, après évaporations successives, à des cellules pouvant atteindre des rendements de conversion photovoltaïque proches de 7%.<sup>134</sup>

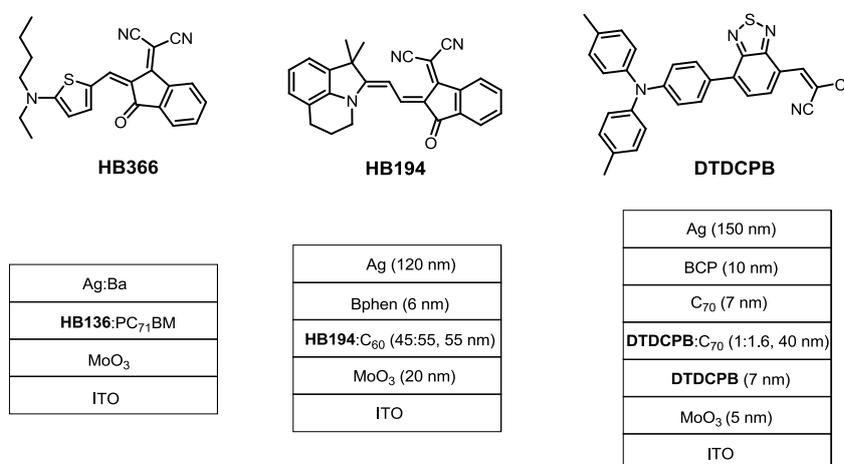


Schéma 4.2

Tous ces résultats montrent que des structures moléculaires D-A relativement simples peuvent conduire à des performances photovoltaïques élevées, voire très élevées moyennant la fabrication de dispositifs complexes. De plus, la synthèse de ces petites molécules ne nécessitant pas beaucoup d'étapes, la production de ces systèmes conjugués peut être envisagée à plus grande échelle. Cela pourrait à terme avoir des répercussions importantes sur certains aspects économiques de la production industrielle de matériaux actifs pour l'OPV. De plus, ces composés peuvent être déposés soit par évaporation ou par voie humide. Ils sont solubles dans de nombreux solvants organiques malgré l'absence de chaînes alcanes, permettant ainsi de les purifier et de les mettre en œuvre plus simplement.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la synthèse et la caractérisation de molécules conjuguées D-A de petite taille en optimisant leurs propriétés électroniques de façon à conserver des propriétés efficaces d'absorption de la lumière visible. L'originalité

<sup>187</sup> Bürckstümmer, H.; Tulyakova, E. V.; Deppisch, M.; Lenze, M. R.; Kronenberg, N. M.; Gsänger, M.; Stolte, M.; Meerholz, K.; Würthner, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11628-11632.

de ce travail réside dans l'utilisation de deux nouveaux blocs accepteurs A de type IndénoThiophénylidène Malononitrile (ITM) dérivés du noyau 8H-indéno[2,1-*b*]thiophène (ITM-2) et de son isomère 4H-indéno[1,2-*b*]thiophène (ITM-3) (Schéma 4.3). Leur pouvoir accepteur sera comparé à celui du Thiophénylidène Malononitrile (TM-2).

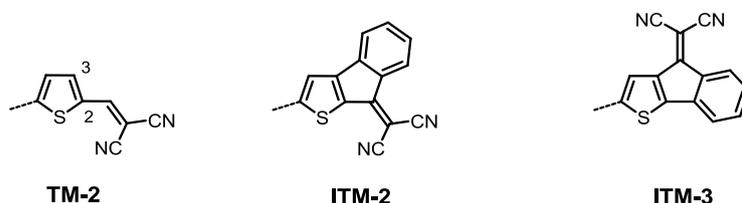


Schéma 4.3: Structures des blocs accepteurs.

Différentes molécules « push-pull » D-A ont été synthétisées en associant ces blocs accepteurs A à des dérivés triarylamine fonctionnalisés comme blocs donneurs D (Schéma 4.4). Les propriétés électroniques et électrochimiques de ces composés D-A seront présentées et leur potentiel pour l'OPV sera évalué à l'aide de dispositifs d'architecture simple. Une partie de ce travail a récemment été publiée.<sup>188</sup>

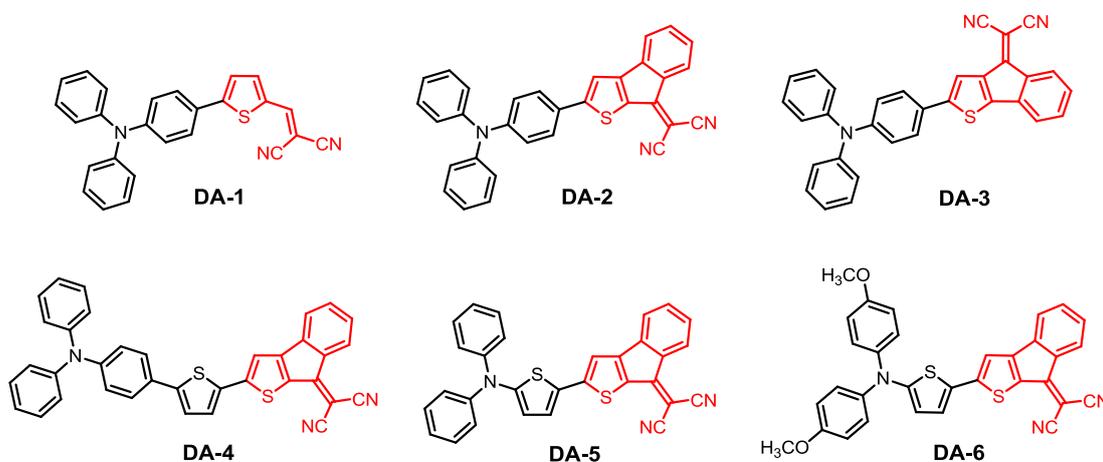


Schéma 4.4 : Structures des composés cibles D-A.

## 4.2 Synthèse des composés cibles

### 4.2.1 Synthèse du composé de référence DA-1

Le composé **DA-1** dont le groupe dicyanovinyl n'est pas ponté, constituera une référence pour analyser l'effet du pontage covalent de ce groupe au sein du composé **DA-2**. Étonnamment, compte-tenu de sa structure relativement simple, la synthèse du composé

<sup>188</sup> Leliège, A.; Le Régent, C-H.; Allain, M.; Blanchard, P.; Roncali, J. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 8907-8909

**DA-1** n'a été décrite que très récemment dans la littérature. Hormis trois brevets de 2000-2001 mentionnant l'utilisation de ce composé pour l'élaboration de dispositifs électroluminescents, seule une publication décrit une préparation de **DA-1**, assez proche de la notre.<sup>189</sup>

Le groupement accepteur dicyanovinylène de **DA-1** est formé classiquement par condensation de Knoevenagel du malonitrile sur la fonction aldéhyde du composé **44** en présence de triéthylamine. L'aldéhyde **44** est préparé par formylation de Vilsmeier-Haack du composé **20**, déjà décrit dans le chapitre précédent.

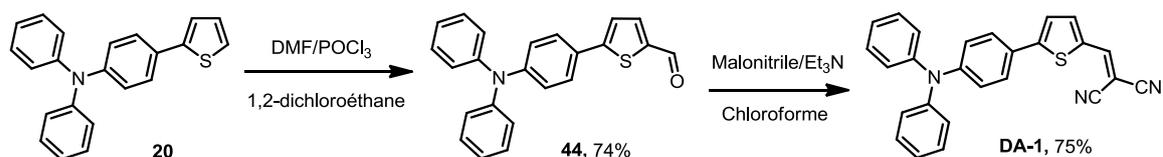


Schéma 4.5

#### 4.2.2 Synthèse du composé DA-2

La stratégie de synthèse du composé **DA-2** repose sur la préparation de la cétone bromée **49** et du dérivé dicyano **50**, non décrits précédemment. Ce dernier est préparé par condensation de Knoevenagel du malonitrile sur la cétone bromée **49**, celle-ci étant obtenue par bromation de la cétone **48** à l'aide de dibrome en présence de NaHCO<sub>3</sub> dans le chloroforme (Schéma 4.6). Ces conditions de bromation donnent de meilleurs rendements que ceux obtenus avec la NBS.

La synthèse de la cétone intermédiaire **48** a déjà été décrite dans la littérature par des méthodes différentes de celle présentée ici.<sup>190</sup> Elle est synthétisée en trois étapes. Tout d'abord, l'ester **46** est obtenu presque quantitativement par couplage de Stille entre le bromobenzoate de méthyle et le 3-(tributylstannyl)thiophène **45**. La saponification de cet ester en présence de NaOH suivie d'une acidification conduit à l'acide carboxylique **47**, avec 90% de rendement. Par ajout de SOCl<sub>2</sub> à 45°C, l'acide **47** est transformé en chlorure d'acide et est directement engagé dans une réaction d'acylation de Friedel et Crafts intramoléculaire en présence d'AlCl<sub>3</sub> comme acide de Lewis pour conduire à la cétone **48**.

<sup>189</sup> Sissa, C.; Parthasarathy, V.; Drouin-Kucma, D.; Werts, M. H. V.; Blanchard-Desce, M.; Terenziani, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 11715-11727

<sup>190</sup> (a) MacDowell, D.W.H.; Patrick, T.B. *J. Org. Chem.*, 1967, **32**, 2441-2445. (b) Campo, M. A.; Larock, R. C. *J. Org. Chem.*, 2002, **67**, 5616-5620. (c) Bancercz, M.; Huck, L. A.; Leigh, W. J.; Mladenova, G.; Najafian, K.; Zeng X.; Lee-Ruff, E. *J. Phys. Org. Chem.*, 2010, **23**, 1202-1213.

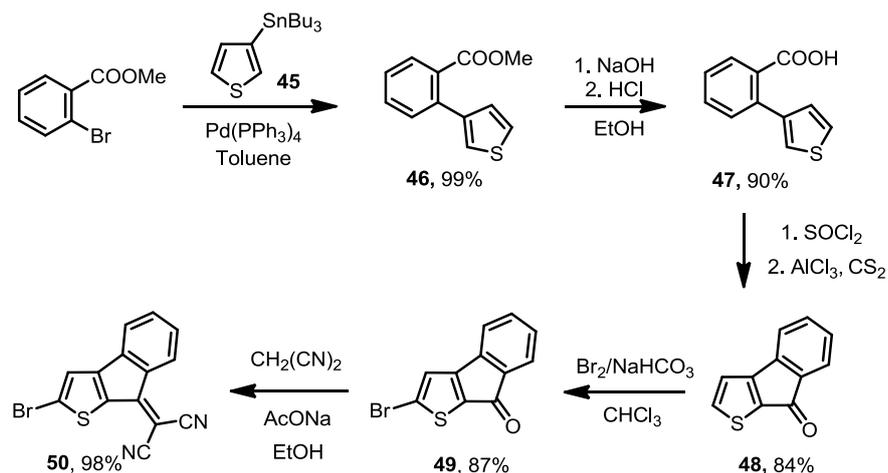


Schéma 4.6

Le composé **DA-2** a été préparé selon deux voies (Schéma 4.7). Après addition de *n*-BuLi à basse température sur la 4-bromotriphénylamine pour former le lithien correspondant, l'addition d'isopropoxytétraméthyldioxaborolane ou de Bu<sub>3</sub>SnCl conduit respectivement à l'ester boronique **51** ou au dérivé stannique **33**. Un couplage de Suzuki entre le composé bromé **49** et l'ester boronique **51** conduit à la cétone **52** avec 88% de rendement. Le composé final **6** est obtenu avec 90% de rendement après condensation du malonitrile sur **52** en présence de triéthylamine. D'autre part, un couplage de Stille réalisé entre le composé bromé **50** et le dérivé stannique **33** (cf chapitre 3) donne également le composé final **DA-2** avec un très bon rendement.

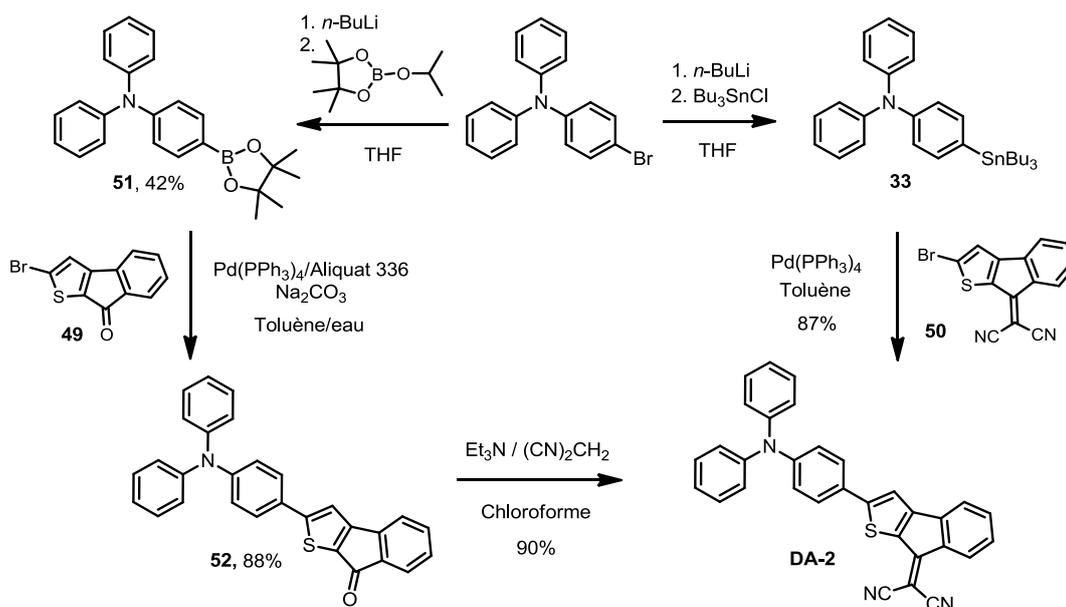


Schéma 4.7

### 4.2.3 Synthèse du composé DA-3

La synthèse du composé **DA-3** repose sur le synthon bromé **56** décrit sur le Schéma 4.8. De façon analogue au Schéma 4.6, l'ester **53** est obtenu par couplage de Stille entre le bromobenzoate de méthyle et le 2-(tributylstannyl)thiophène. Cet ester est transformé en acide par une séquence de saponification et d'acidification. Après réaction avec  $\text{SOCl}_2$  à  $45^\circ\text{C}$ , le chlorure d'acide obtenu est engagé dans une réaction d'acylation de Friedel et Crafts intramoléculaire en présence d' $\text{AlCl}_3$  pour conduire à la cétone **55**.<sup>191,192</sup> Ce composé est bromé en présence de NBS à l'abri de la lumière pour donner la cétone **56**.

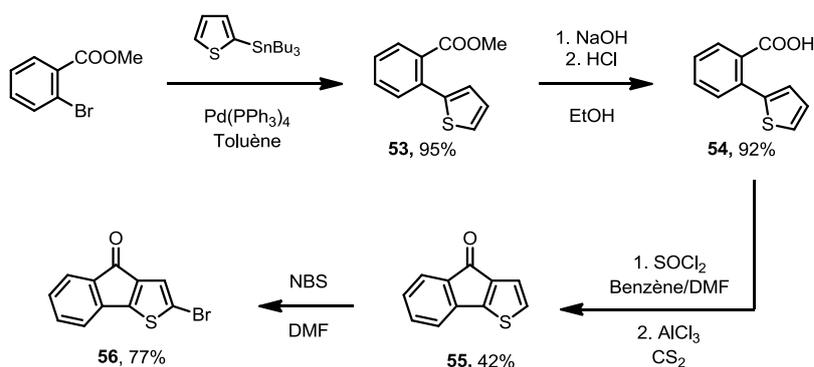


Schéma 4.8

Le composé **57** est alors synthétisé par couplage de Suzuki entre l'ester boronique de la TPA **51** et le composé bromé **56** (Rdt = 86%) puis la condensation de Knoevenagel sur cette cétone fournit le composé **DA-3** avec 67% de rendement.

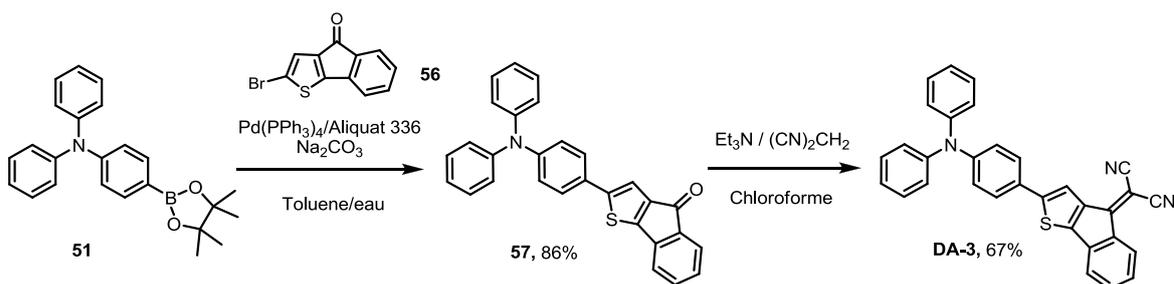


Schéma 4.9

<sup>191</sup> MacDowell, D. W. H.; Jeffries, A. T. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 871-875.

<sup>192</sup> 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.

#### 4.2.4 Synthèse du composé DA-4

Le système conjugué push-pull étendu **DA-4** est issu de l'insertion d'un noyau thiophène entre l'unité TPA et le bloc accepteur ITM-2 du composé **DA-2**.

Sa synthèse passe d'abord par celle de la cétone **58** obtenue par couplage de Stille entre le dérivé stannique **34** (cf chapitre 3) et le composé bromé **49** en présence de palladium (0). Puis, une condensation de Knoevenagel entre le malonitrile et la cétone **58** en présence de quelques gouttes de triéthylamine permet d'accéder à la molécule finale **DA-4**.

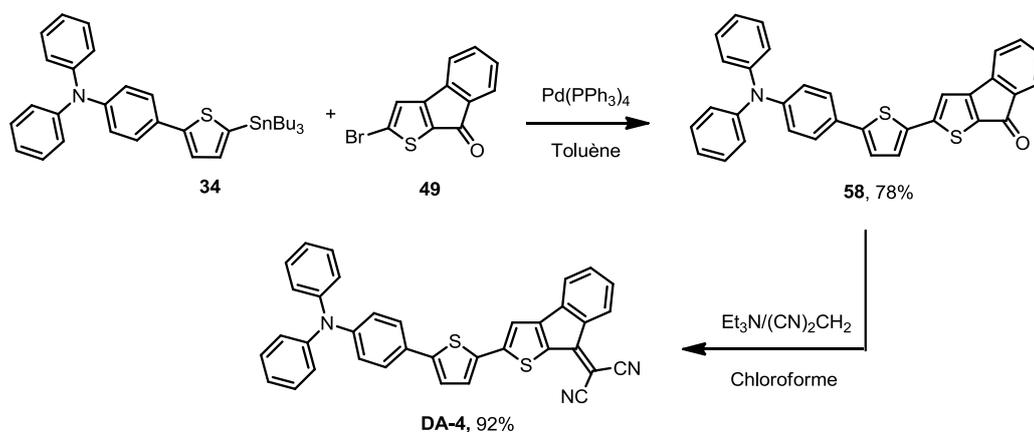


Schéma 4.10

#### 4.2.5 Synthèse des composés DA-5 et DA-6

L'action de *n*-BuLi à basse température sur la diphenylthiénylamine **35**, décrite au chapitre 3, conduit à une déprotonation sélective en position  $\alpha$  libre du noyau thiophène, puis l'addition de Bu<sub>3</sub>SnCl fournit le dérivé stannique **36**. Ce dernier est directement engagé dans un couplage de Stille avec le composé bromé **49** pour donner la cétone **61** avec 75% de rendement. Le composé final **DA-5** est obtenu avec 75% de rendement par condensation de Knoevenagel du malonitrile sur la cétone **61**.

La synthèse du composé **DA-6**, analogue diméthoxylé de **DA-5**, est similaire à celle du composé **DA-5** en remplaçant la *N,N*-diphényl-2-thiénylamine **35** par la *N,N*-bis(4-méthoxyphényl)-2-thiénylamine **59** disponible au laboratoire et synthétisée selon une procédure décrite dans la littérature.<sup>193</sup>

<sup>193</sup> (a) Odom, S. A.; Lancaster, K.; Beverina, L.; Lefler, K. M.; Thompson, N. J.; Coropceanu, V.; Brédas, J.-L.; Marder, S. R.; Barlow, S. *Chem.-Eur. J.*, **2007**, *13*, 9637-9646. (b) Lin, L.-Y.; Tsai, C.-H.; Wong, K.-T.; Huang, T.-W.; Wu, C.-C.; Chou, S.-H.; Lin, F.; Chen, S.-H.; Tsai, A.-I. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 5950-5958.

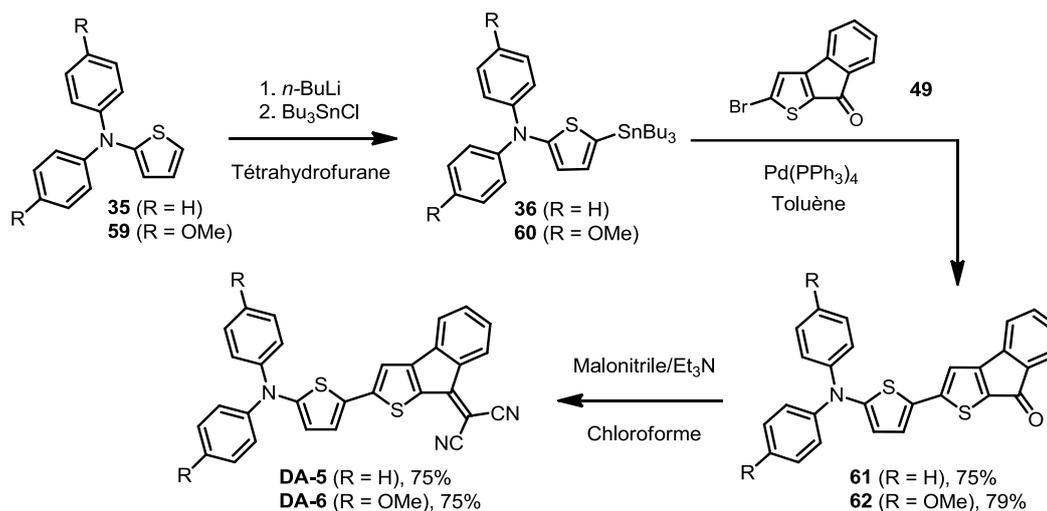


Schéma 4.11

### 4.3 Caractérisation des propriétés optiques en solution

Des analyses spectroscopiques UV-visible ont été réalisées en solution dans le dichlorométhane afin de déterminer les maxima d'absorption et les coefficients d'absorption molaire correspondants des composés cibles ainsi que des précurseurs carbonylés (Tableau 4.1).

 Tableau 4.1 : Maxima d'absorption et coefficients d'extinction molaire dans  $CH_2Cl_2$ .<sup>a</sup>

composés <sup>b</sup> (C=O)	$\lambda_{max}$ (nm)	$\epsilon$ ( $M^{-1}.cm^{-1}$ )	composés (C≡N)	$\lambda_{max}$ (nm)	$\epsilon$ ( $M^{-1}.cm^{-1}$ )
<b>44</b>	408	28700	<b>DA-1</b>	303	16300
				355	8800
<b>52</b>	484	12700	<b>DA-2</b>	501	33900
				284	23800
				349	28600
				485	7800
<b>57</b>	488	1600	<b>DA-3</b>	610	16200
				300	28500
				353	41800
<b>58</b>	499	10500	<b>DA-4</b>	600	500
				288	22300
				374	30100
<b>61</b>	516	12700	<b>DA-5</b>	621	17100
				280	20200
				366	19800
<b>62</b>	542	15700	<b>DA-6</b>	664	17600
				281	19300
				372	19400
				710	23100

<sup>a</sup> Les valeurs en italiques correspondent à la bande de transfert de charge interne (ICT). <sup>b</sup> Seules les bandes ICT sont indiquées.

Tous les composés possèdent une bande de transfert de charge interne (ICT pour *Internal Charge Transfer*) à faible énergie ( $> 400$  nm) et d'autres bandes d'absorption à plus forte énergie ( $< 400$  nm) dont la transition électronique  $\pi-\pi^*$ .

La Figure 4.1 montre l'effet du remplacement de la fonction aldéhyde de **44** ou la fonction cétone de **52** par un motif dicyanovinylène pour conduire respectivement aux composés **DA-1** et **DA-2**. Cela se manifeste par un décalage bathochrome significatif de l'ensemble des bandes d'absorption. Par exemple, la bande ICT de plus faible énergie des composés **44** ( $\lambda_{\max} = 408$  nm) et **52** ( $\lambda_{\max} = 484$  nm) subit un déplacement vers le rouge de 93 nm et 126 nm, respectivement ainsi qu'une augmentation des coefficients d'extinction molaire. Ce résultat attendu traduit à la fois une extension de conjugaison impliquant les fonctions nitrile ainsi que leur caractère électro-attracteur plus fort qu'un aldéhyde ou une cétone.

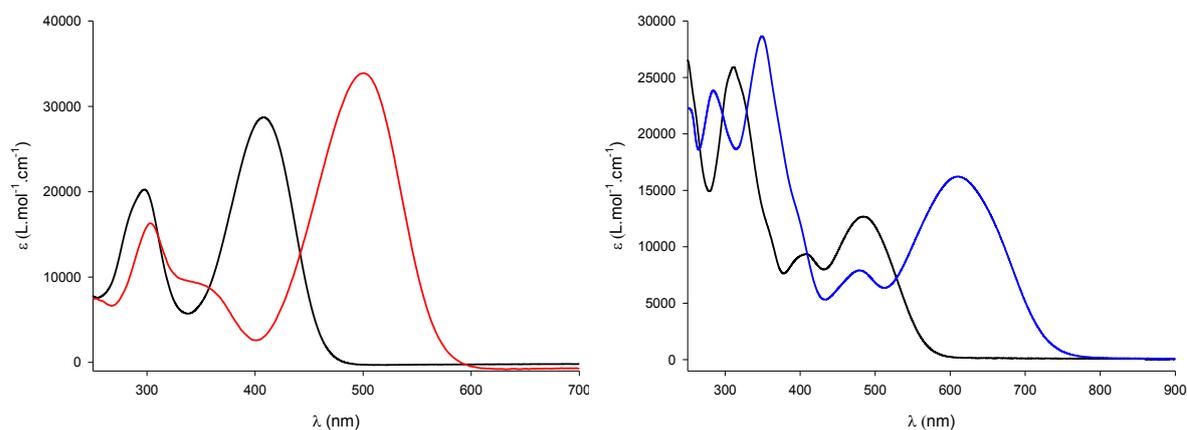


Figure 4.1 : Spectres UV-vis des composés **44** (noir) et **DA-1** (rouge) à gauche et des composés **52** (noir) et **DA-2** (bleu) à droite dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

La Figure 4.2 compare les spectres UV-visible des produits **DA-1**, **DA-2** et **DA-3**. La bande d'absorption la plus intense du spectre du composé de référence **DA-1** correspond à une bande ICT dont le maximum est situé à 501 nm ( $\epsilon = 33900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

Le composé **DA-2** présente une bande ICT nettement décalée vers le rouge ( $\lambda_{\max} = 610$  nm) montrant que le pontage du groupe dicyanovinyl conduit à une meilleure couverture du spectre visible et augmente la force de l'accepteur. Par ailleurs, l'intensité de cette bande diminue de moitié ( $16200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) au point que la transition électronique à  $\lambda_{\max} = 349$  nm, probablement une transition  $\pi-\pi^*$ , devient la plus intense.

Quant au composé **DA-3**, la transition électronique  $\pi-\pi^*$  devient prédominante et la bande ICT à  $\lambda_{\max} = 600$  nm est à peine observable. Cette diminution consécutive de la

bande ICT montre que l'introduction du groupe accepteur dicyanovinylène en position 3 du thiophène ne permet pas une conjugaison efficace avec la partie TPA. En revanche la bande  $\pi-\pi^*$  du composé **DA-3** devient plus intense et se décale légèrement vers le rouge par rapport à **DA-1** et à **DA-2**, en raison de l'allongement du système  $\pi$  qui englobe le noyau phényle de la partie indénothiophène en position  $\alpha$  du thiophène. Au bilan, le composé **DA-3** absorbe très peu au-delà de 420 nm, ce qui nous a incités à développer des systèmes D-A incorporant l'unité acceptrice ITM-2 et à abandonner ITM-3 pour le photovoltaïque.

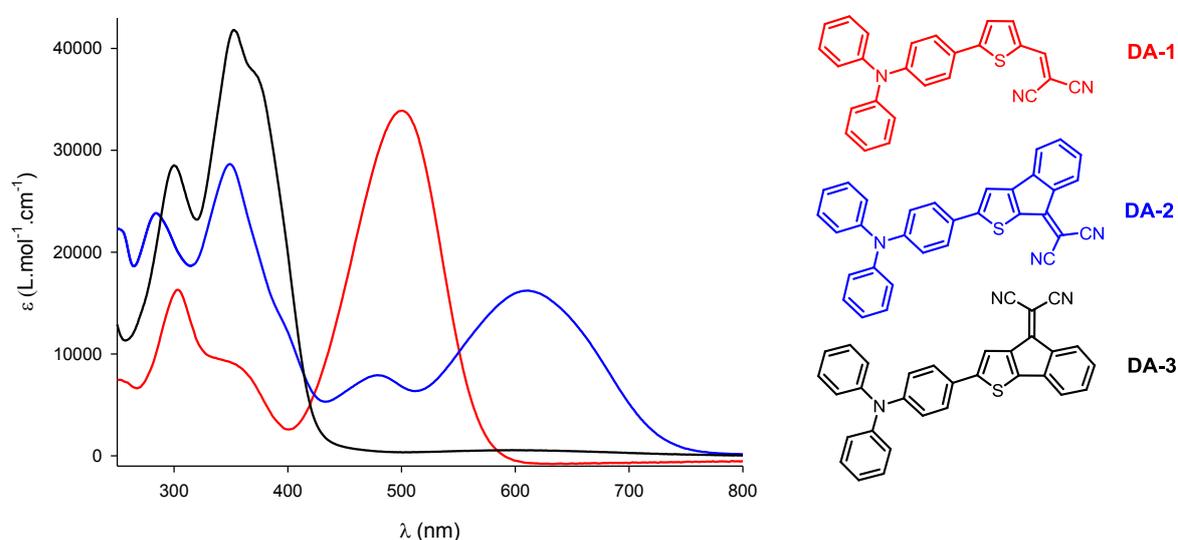


Figure 4.2 : Spectres UV-visible de **DA-1**, **DA-2** et **DA-3** dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

La Figure 4.3 montre les spectres d'absorption des molécules **DA-2** et **DA-4**. Dans le cas de **DA-4**, les bandes d'absorption  $\pi-\pi^*$  et ICT subissent un décalage bathochrome de 25 nm et 11 nm en accord avec l'allongement du système conjugué par insertion d'une unité thiophène supplémentaire. Ces déplacements sont aussi accompagnés d'une très faible augmentation de l'intensité des bandes.

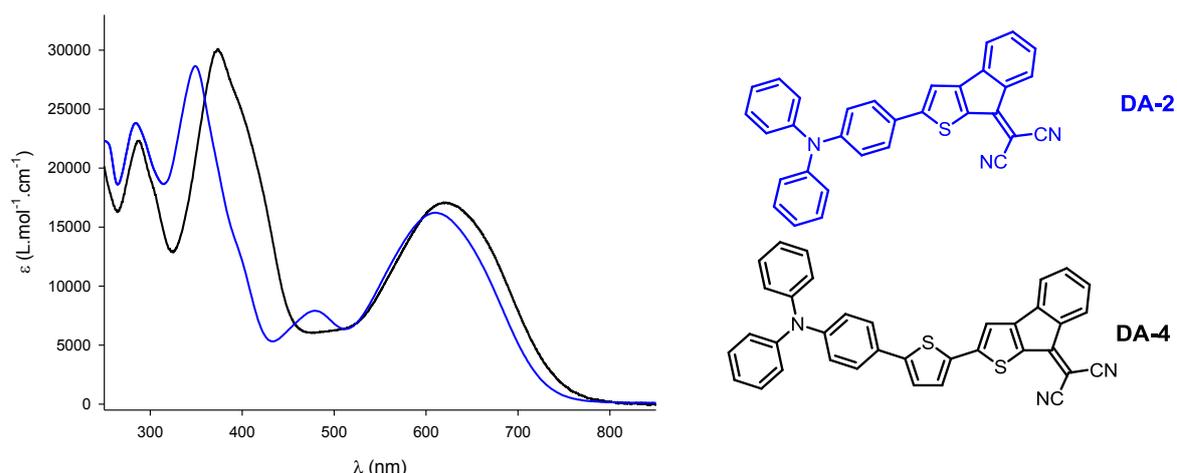


Figure 4.3 : Spectres UV-visible de **DA-2** et **DA-4** dans  $CH_2Cl_2$ .

L'analyse des spectres d'absorption des composés **DA-2** et **DA-5** (Figure 4.4) montre que le remplacement de l'unité TPA par la diphenylthiénylamine produit un décalage bathochrome de 17 nm de la bande  $\pi-\pi^*$  et de 54 nm de la bande ICT. La plus grande délocalisation électronique de **DA-5** est liée au caractère aromatique moins marqué du thiophène et aussi à la diminution du désordre rotationnel associée à l'existence d'une liaison thiophène-thiophène stériquement moins encombrée qu'une liaison benzène-thiophène.

Avec l'introduction de deux groupements méthoxy (**DA-6**), le décalage vers le rouge s'amplifie par rapport au composé **DA-5**, respectivement de 6 nm et 46 nm pour les bandes  $\pi-\pi^*$  et ICT, cette dernière ayant une valeur de  $\lambda_{max}$  de 710 nm et absorbant au-delà de 800 nm. Ces effets sont bien sûr dus au renforcement du caractère donneur de l'unité TPA fonctionnalisée en position *para* par des groupes méthoxy. On peut noter aussi que le coefficient d'extinction molaire de la bande  $\pi-\pi^*$  des composés **DA-5** et **DA-6** est inférieur à celui du composé **DA-2**, alors que celui de la bande ICT de **DA-6** est supérieur à ceux de **DA-2** et **DA-5**.

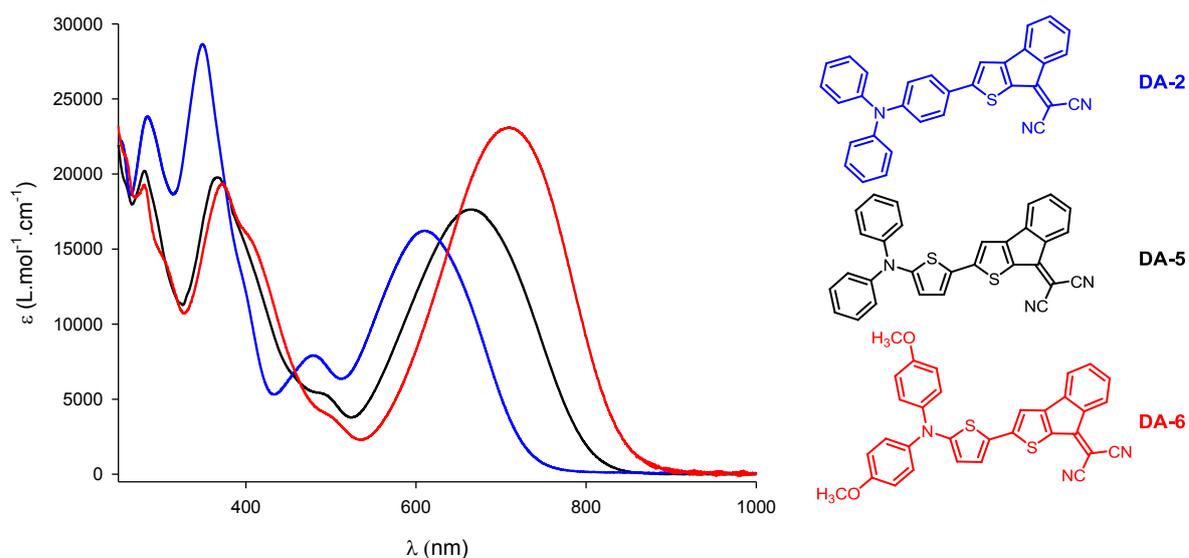


Figure 4.4 : Spectres UV-visible des composés **DA-2**, **DA-5** et **DA-6** dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Enfin, contrairement au composé **DA-1** qui présente des propriétés d'émission en solution avec un maximum d'émission à 651 nm (Figure 4.5), les composés de la série avec l'accepteur ponté ITM-2 ne présentent pas de fluorescence, celle-ci étant désactivée probablement par l'existence du transfert de charge interne efficace.

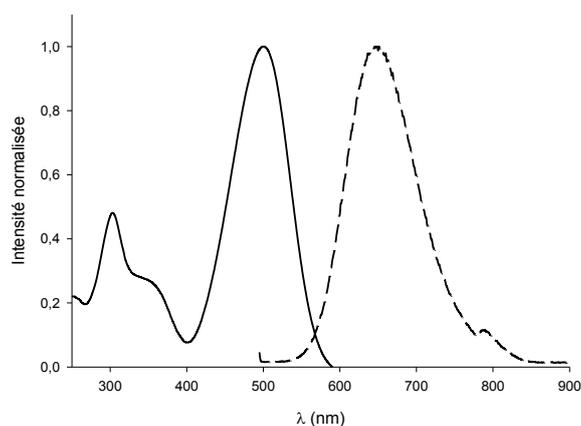


Figure 4.5 : Spectres d'absorption (trait plein) et d'émission (pointillés) de **DA-1** dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $\lambda_{exc} = 490$  nm.

#### 4.4 Caractérisation des propriétés électrochimiques

Les composés DA ont été analysés par voltampérométrie cyclique. Les valeurs des potentiels d'oxydation et de réduction sont reportées dans le Tableau 4.2 et les CV sont présentés sur la Figure 4.6.

Tableau 4.2 : Potentiels des pics d'oxydation et de réduction. Electrode de travail Pt et contre électrode en Pt,  $v=100$  mV/s, réf. Ag/AgNO<sub>3</sub>. 1 ou 0,5 mM dans 0,1 M de Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

composés	$E_{pc}$ (V/ECS)	$E_{pa}^1$ (V/ECS)	$E_{pa}^2$ (V/ECS)	HOMO <sup>a</sup> (eV)	LUMO <sup>a</sup> (eV)	$\Delta E^b$ (eV)
<b>DA-1</b>	-1,23 <sup>irr</sup>	1,01	-	- 5,92	- 3,74	2,18
<b>DA-2</b>	-0,80	1,00	-	- 5,91	- 4,17	1,74
<b>DA-3</b>	-0,83	0,92	1,42	- 5,86	- 4,14	1,72
<b>DA-4</b>	-0,76	0,85	1,28	- 5,76	- 4,21	1,55
<b>DA-5</b>	-0,78	0,81	-	- 5,72	- 4,19	1,53
<b>DA-6</b>	-0,79	0,70	1,34	- 5,61	- 4,18	1,43

<sup>a</sup> déterminés à partir de  $E_{ox}^1$  (HOMO) et  $E_{red}$  (LUMO) avec  $E_{ESH}^0 = - 4,70$  eV par rapport au vide, soit  $E_{ECS}^0 = - 4,94$  eV par rapport au vide. <sup>b</sup>  $\Delta E = LUMO - HOMO$ .

Le composé de référence **DA-1** présente un pic d'oxydation réversible à 1,01 V correspondant à la formation du radical cation et un pic de réduction irréversible à -1,23 V.

Le CV de la molécule **DA-2** montre une vague d'oxydation réversible à 1,00 V, ce potentiel est quasiment identique à celui de la molécule de référence **DA-1**. En revanche, la molécule **DA-2** se réduit de façon réversible et beaucoup plus facilement ( $E_{pc} = 0,80$  V) que le composé **DA-1**. Le déplacement positif de  $E_{pc}$  de 430 mV du composé **DA-1** au composé **DA-2**, montre que le pontage du motif dicyanovinyl pour donner l'accepteur ITM-2 produit une diminution importante du niveau LUMO de **DA-2**. Il apparaît clairement que le motif ITM-2 est un meilleur accepteur que TM-2 et qu'il stabilise mieux l'espèce radical anion.

Le composé **DA-3** présente deux vagues d'oxydation réversibles à 0,92 et 1,42 V correspondant à la formation du radical cation et du dication. Ce composé est plus facilement oxydable que les composés **DA-1** et **DA-2** pour les deux raisons suivantes déjà évoquées lors de la discussion des données optiques. D'abord, le composé **DA-3** possède une conjugaison qui s'étend au noyau phényle du motif ITM-2. De plus, le groupe dicyanovinylène en position 3 du thiophène exerce moins efficacement son effet attracteur  $-M$ . Le composé **DA-3** se réduit aussi réversiblement en radical anion à -0,83 V ; comme pour ITM-2, le motif ITM-3 conduit à une stabilisation du radical anion à un potentiel voisin.

Pour le composé **DA-4**, deux vagues d'oxydation réversible sont observées à 0,85 et 1,28 V. L'ajout d'une unité thiophène augmente le caractère donneur, ce qui se traduit par un déplacement négatif du pic d'oxydation de 0,15 V par rapport à **DA-2**. Une vague

de réduction réversible est présente à -0,76 V à un potentiel légèrement plus positif (+ 40 mV) que celui de **DA-2**. D'autre part, l'extension de la chaîne conjuguée induit une diminution de la solubilité de **DA-4** qui devient inférieure à 0,5 mM dans le dichlorométhane.

L'utilisation de la diphénylthiénylamine dans le composé **DA-5** permet de diminuer encore le potentiel du pic d'oxydation ( $E_{pa} = 0,81$  V). En revanche, la réduction réversible de **DA-5** en radical anion à -0,78 V s'effectue sensiblement au même potentiel que pour **DA-2**.

Enfin, le composé **DA-6** présente deux pics d'oxydation réversibles à un électron à 0,70 et 1,34 V. Ces potentiels sont les plus faibles de la série car les groupements méthoxy renforcent encore le caractère donneur de la diphénylthiénylamine.

Encore une fois, la réduction réversible du composé **DA-6** en radical anion, a lieu à un potentiel de pic ( $E_{pc} = 0,79$  V) quasiment identique à ceux des composés ayant l'accepteur ponté ITM-2. D'une manière générale il apparaît que le potentiel de réduction est fixé par les blocs accepteurs ITM-2 ou ITM-3, qui devient alors relativement indépendant des modifications réalisées sur la partie restante des molécules.

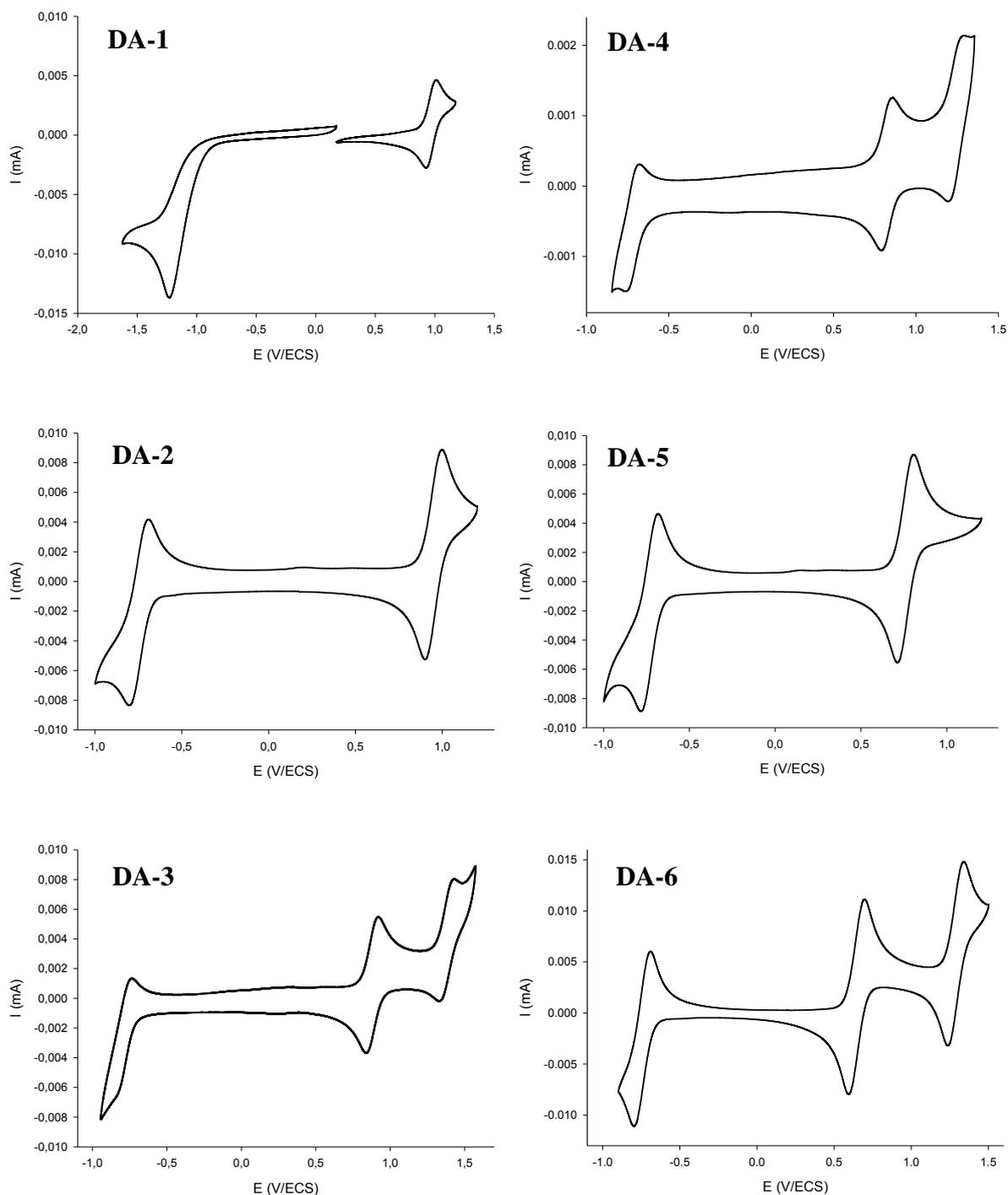


Figure 4.6 : CV de **DA-1** (0,5 mM), **DA-2** (1 mM), **DA-3** (0,5 mM), **DA-4** (<0,5 mM) **DA-5** (1 mM) et **DA-6** (1 mM) dans 0.1 M de  $Bu_4NPF_6/CH_2Cl_2$ , électrode de Pt,  $v = 100$  mV/s.

La stabilisation de l'anion radical par le bloc accepteur ITM-2 peut s'expliquer d'abord par l'effet mésomère – M des groupes nitrile qui peuvent participer à la délocalisation de la charge négative et conduire à une nouvelle forme mésomère ; c'est aussi le cas de TM-2 (Schéma 4.12). En revanche, dans le cas particulier de ITM-2, la

charge négative du radical anion peut aussi se situer sur une position benzylique stabilisante et surtout être délocalisée sur le noyau cyclopentadiène central qui peut devenir alors aromatique d'autant que l'énergie de résonance de l'anion cyclopentadiényle estimée à  $E_r = 100-113 \text{ kJ. mol}^{-1}$  est assez proche de celle du thiophène ( $E_r = 121 \text{ kJ. mol}^{-1}$ ).<sup>194</sup> L'anion cyclopentadiényle peut se former et rester confiné au centre du bloc ITM-2 ou bien, si les 14 électrons  $\pi$  et  $n$  de ITM-2 sont délocalisables sur l'ensemble du bloc, ce dernier peut être considéré aromatique comme c'est le cas pour le 9,9'-bifluorénylidène, récemment décrit par Wudl *et al.* comme possible substitut du PC<sub>61</sub>BM dans des cellules solaires.<sup>89c</sup>

Enfin, il est important de souligner que le bloc accepteur ITM-3 présente aussi la même propension à stabiliser l'anion radical correspondant.

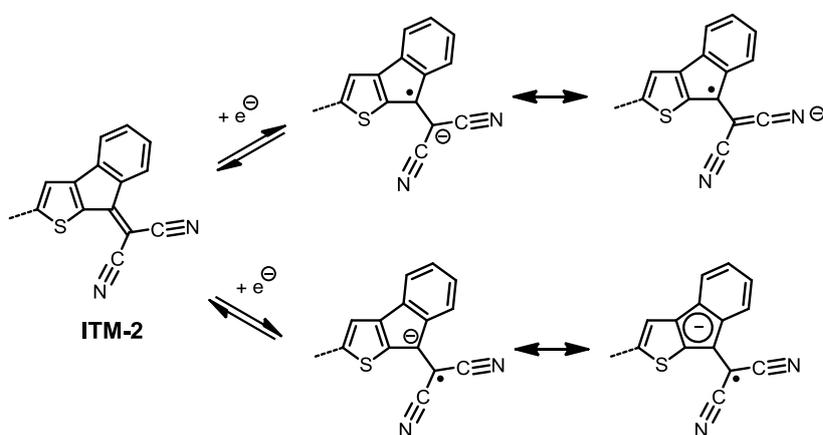


Schéma 4.12

Les niveaux HOMO et LUMO des composés cibles ont été estimés à partir des potentiels standards d'oxydation et de réduction respectivement, en prenant comme hypothèse que le niveau de l'électrode standard à hydrogène  $E^0_{ESH}$  se situe à  $-4,70 \text{ eV}$  par rapport au vide.<sup>195</sup> Ces niveaux sont portés sur le diagramme énergétique suivant, au côté des niveaux de l'ITO, du PEDOT-PSS, de l'aluminium<sup>196</sup> et du C<sub>60</sub>.<sup>111,197</sup>

<sup>194</sup> March, J. *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*. 4<sup>th</sup> Edition, John Wiley & Sons, **1992**.

<sup>195</sup> (a) Hansen, W. N.; Kolb, D. M. *J. Electronanal. Chem.* **1979**, *100*, 493-500. (b) Cardona, C. M.; Li, W.; Kaifer, A. E.; Stockdale D.; Bazan, G. C. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2367-2371.

<sup>196</sup> Yip, H.-L.; Jen A. K.-Y. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5994-6011.

<sup>197</sup> (a) Xie, Q.; Arias, F.; Echegoyen, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9818-9819. (b) Echegoyen, L.; Echegoyen, L. E. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 593-60.

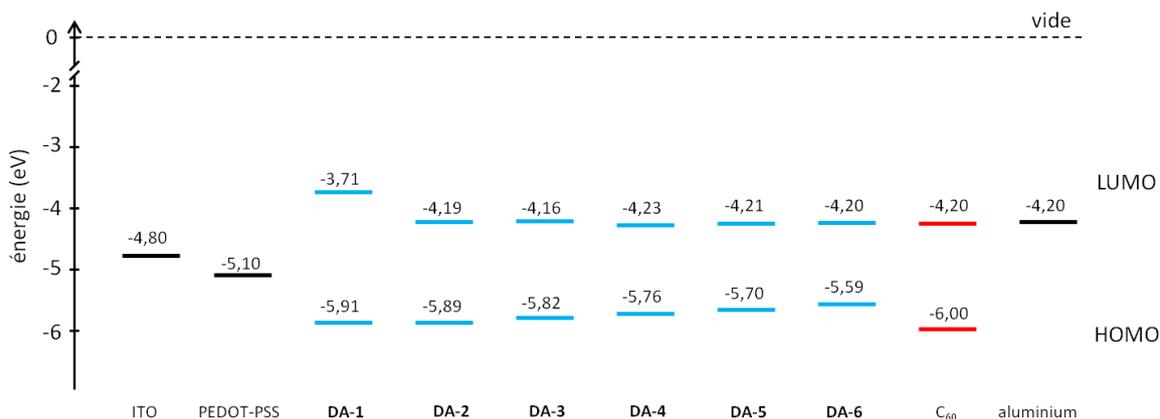


Figure 4.7 : Diagramme énergétique des différents matériaux établi à partir des données électrochimiques.

## 4.5 Modélisation moléculaire

Des calculs théoriques ont été réalisés sur les composés cibles afin d'évaluer les niveaux des orbitales HOMO et LUMO. L'optimisation géométrique ainsi que le calcul de la structure électronique ont été effectués avec le programme Gaussian 09 *via* la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (B3LYP/6-31G(d,p)). La Figure 4.8 présente les valeurs énergétiques des orbitales HOMO et LUMO des différents composés cibles ainsi que la différence HOMO-LUMO.

La comparaison des niveaux LUMO des composés **DA-1** et **DA-2** montre que le pontage abaisse de 0,33 eV le niveau LUMO et donc renforce le caractère accepteur de **DA-2**. Cette modification structurale affecte beaucoup moins le niveau HOMO. Ce résultat est en parfait accord avec les données spectroscopiques et électrochimiques. D'une manière générale, les niveaux LUMO des molécules incluant les accepteurs pontés ITM-2 ou ITM-3 sont abaissés par rapport à celui de la référence **DA-1**.

En cohérence avec leurs valeurs de potentiel d'oxydation plus faibles, les composés **DA-3**, **DA-4**, **DA-5** et **DA-6** présentent des niveaux HOMO plus élevés que ceux de **DA-1** et **DA-2**, soit en raison d'un système conjugué plus étendu (**DA-3** et **DA-4**) ou du caractère donneur plus marqué lié à la présence de la diphénylthiénylamine (**DA-5**) ou de son dérivé dialcoxylé (**DA-6**). Dans le dernier cas (**DA-6**), le niveau LUMO est nettement déstabilisé dû aux effets donateurs d'électron importants des groupements méthoxy.

De façon surprenante le composé **DA-3** avec l'accepteur ITM-3 présente la plus petite différence HOMO-LUMO de 1,92 eV. Cette transition électronique correspond à la bande ICT observée en spectroscopie d'absorption ( $\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ nm}$ ) mais qui est très peu peuplée.

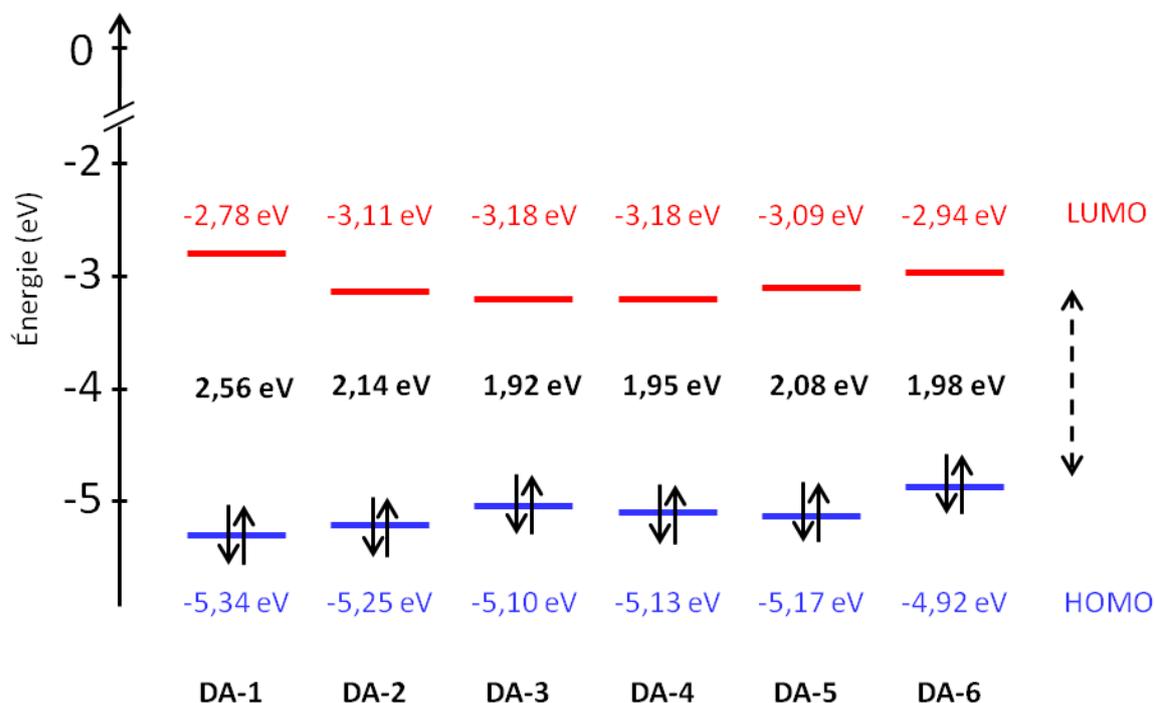


Figure 4.8 : Niveaux énergétiques des orbitales HOMO et LUMO.

La Figure 4.9 représente la structure électronique des orbitales frontières des composés **DA-1** et **DA-2**. Dans les deux cas, on observe que l'orbitale HOMO est principalement localisée sur la partie TPA-thiophène alors que l'orbitale LUMO est localisée sur le segment dicyanovinyl-thiophène TM-2 pour **DA-1** et ITM-2 pour **DA-2**. La transition HOMO  $\rightarrow$  LUMO présente donc un caractère de transfert de charge marqué. On retrouve les mêmes résultats pour les orbitales HOMO et LUMO de **DA-3**.

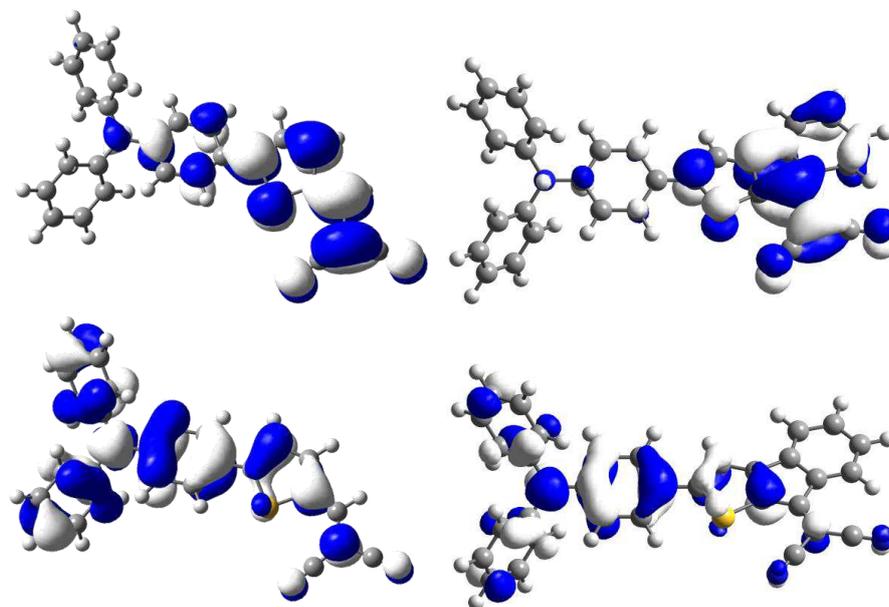


Figure 4.9 : Orbitales LUMO (en haut) et HOMO (en bas) de **DA-1** (à gauche) et **DA-2** (à droite).

## 4.6 Analyses thermiques

Les températures de fusion de décomposition des composés DA ont été déterminées respectivement à l'aide d'un microscope à platine chauffante et par ATG sous atmosphère d'azote avec une rampe de 10°C/min.

Tableau 4.3 : Températures de fusion et de décomposition correspondant à une perte de 5 % de la masse.

composés	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>d</sub> (°C)
<b>DA-1</b>	127-129	292
<b>DA-2</b>	249-251	334
<b>DA-3</b>	262-264	338
<b>DA-4</b>	>270	397
<b>DA-5</b>	228-231	324
<b>DA-6</b>	200-202	379

Les composés avec l'accepteur ponté ITM-2 et ITM-3, plus rigide, sont thermiquement plus stables que le composé **DA-1**. Le composé ponté **DA-2** a des températures de fusion et de décomposition supérieures de 122°C et de 42°C à celles de **DA-1**. Le composé **DA-3** présente des températures de fusion et de décomposition sensiblement identiques à celles de **DA-2**. L'allongement du système conjugué avec un thiophène augmente la température de fusion ainsi que la stabilité du composé. Le remplacement de l'unité TPA de **DA-2** par une unité diphénylthiénylamine dans **DA-5**, affecte peu les valeurs de T<sub>d</sub> puisqu'elles restent voisines dans une gamme de températures supérieures à 320°C. L'ajout de groupements méthoxy augmente la stabilité thermique du composé **DA-6** par rapport à **DA-5** de 55°C.

## 4.7 Caractérisation optique des films

De films sur des substrats en verre, ont été préparés à la tournette (6000 rpm pendant 3 s puis 10000 rpm pendant 9 s) à partir de solutions de chloroforme contenant environ 10 mg de composé par mL, à l'exception de **DA-4** dont la solubilité dans le chloroforme n'est pas suffisante et qui est donc déposé par évaporation. Ces films ont été analysés par spectroscopie UV-visible.

Tableau 4.4 : Maxima d'absorption et gaps optiques des composés sous forme de film.

composés	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$E_g$ (eV) <sup>a</sup>
<b>DA-1</b>	307	1,98
	523	
<b>DA-2</b>	353	1,58
	633	
<b>DA-3</b>	392	1,70
	644	
<b>DA-4</b>	375	1,50
	638	
<b>DA-5</b>	372	1,42
	688	
<b>DA-6</b>	394	1,28
	738	

<sup>a</sup> La valeur de  $E_g$  a été déterminée à partir de la valeur de  $\lambda$  mesurée à l'interception entre la tangente à la bande d'absorption au faible énergie et la tangente de la courbe aux plus grandes longueurs d'onde.

Pour les différents composés, le passage à l'état solide provoque un décalage bathochrome et un élargissement de la bande ICT (Figure 4.10). Ce résultat s'explique généralement par une amélioration de la planéité des molécules et l'existence de plus fortes interactions intermoléculaires. Les valeurs des gaps optiques des films ont été déterminées par la méthode des tangentes et en appliquant la loi de Planck ( $E = hc/\lambda = 1240/\lambda$  (nm)). La diminution du gap optique de 0,40 eV de la référence **DA-1** au composé ponté **DA-2** est en bon accord avec le déplacement positif de 430 mV du potentiel de réduction de **DA-2**.

Des films minces des composés **DA-1** et **DA-2** réalisés à la tournette, ont été analysés par diffraction des rayons X. Aucune raie de diffraction n'a été observée suggérant le caractère amorphe des films.

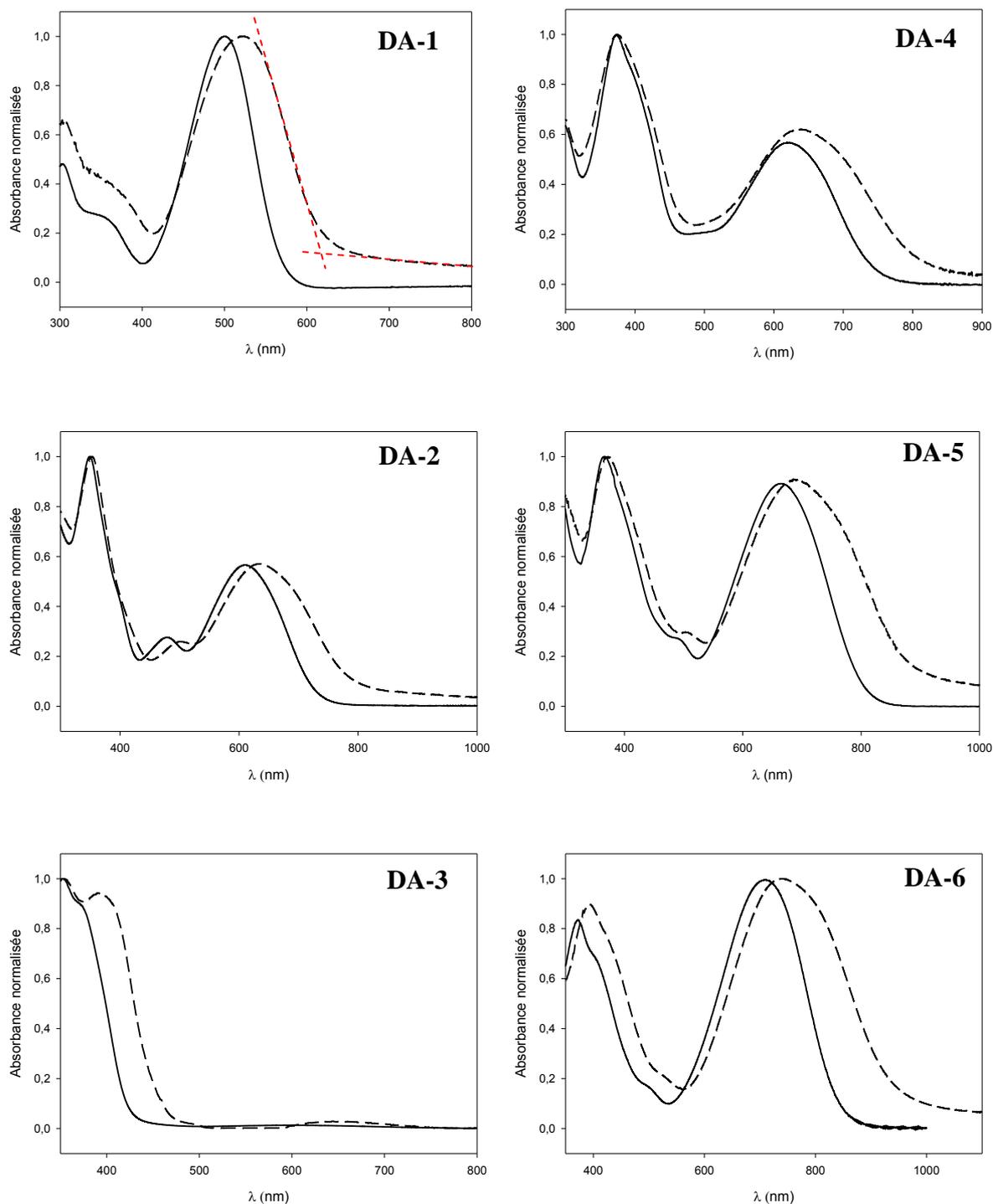


Figure 4.10 : Spectres UV-visible de **DA-1**, **DA-2**, **DA-3**, **DA-4**, **DA-5** et **DA-6** dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (trait plein) et sous forme de films sur verre (trait en pointillés).

## 4.8 Analyses cristallographiques

Des monocristaux ont été obtenus par évaporation lente de solutions des composés **DA-2**, **DA-3** et **DA-5** dans le dichlorométhane. Le composé **DA-1** a montré plus de

difficulté à cristalliser. Cependant il a été possible de préparer des monocristaux par diffusion lente de méthanol dans une solution de **DA-1** dans le dichlorométhane et d'obtenir une structure cristalline de qualité suffisante pour la discussion qui suit. L'analyse par diffraction X de ces monocristaux a été menée par Magali Allain, ingénieur d'études au laboratoire MOLTECH-Anjou. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont décrites à la fin de ce manuscrit.

A l'exception des deux noyaux phényles de la TPA qui sortent du plan, la molécule adopte une conformation quasiment plane avec un angle dièdre C7-C8-C9-C10 entre le thiophène et le benzène voisin de  $3,1^\circ$ . Le motif dicyanovinyle du composé **DA-1** adopte une conformation *syn* par rapport à l'atome de soufre du thiophène terminal. On retrouve cette conformation *syn* dans les oligothiophènes  $\alpha,\omega$  terminés par des groupes dicyanovinyles décrits par P. Bäuerle.<sup>111,198</sup> Le groupe dicyanovinyle est aussi coplanaire avec le noyau thiophène : en effet une déviation minimale à la planéité de  $0,1^\circ$  (C1-C2-C3-C4) à  $0,5^\circ$  (C1-C2-C3-C5) est observée.

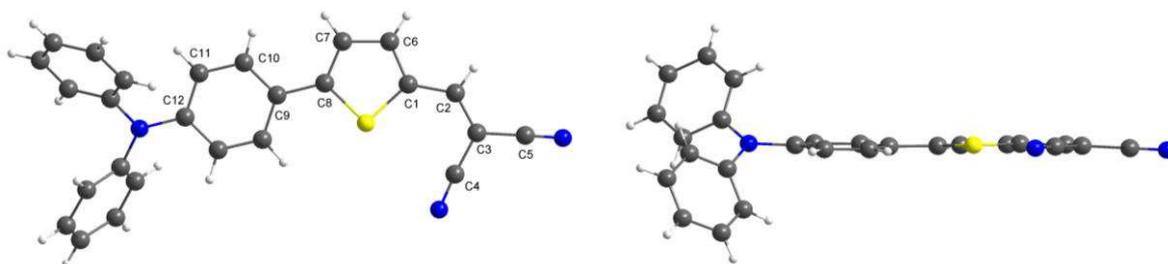


Figure 4.11 : Vues de face et profil de **DA-1**.

La vue de la structure cristalline de **DA-1** selon l'axe cristallographique b montre des feuillets au sein desquels les molécules adoptent la même direction relative tête-tête (Figure 4.12). D'un feuillet à l'autre, la configuration relative des molécules devient tête-à-queue. Entre feuillets, les molécules ne se recouvrent pas mais sont plutôt décalées. Ainsi la distance S...S entre deux molécules les plus proches appartenant à deux feuillets différents est supérieure à 4 Å.

<sup>198</sup> Fitzner, R.; Elschner, C.; Uhrich, C.; Körner, C.; Riede, M.; Leo, K.; Pfeiffer, M.; Reinold, E.; Mena-Osteritz, Bäuerle, P. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 675-680.

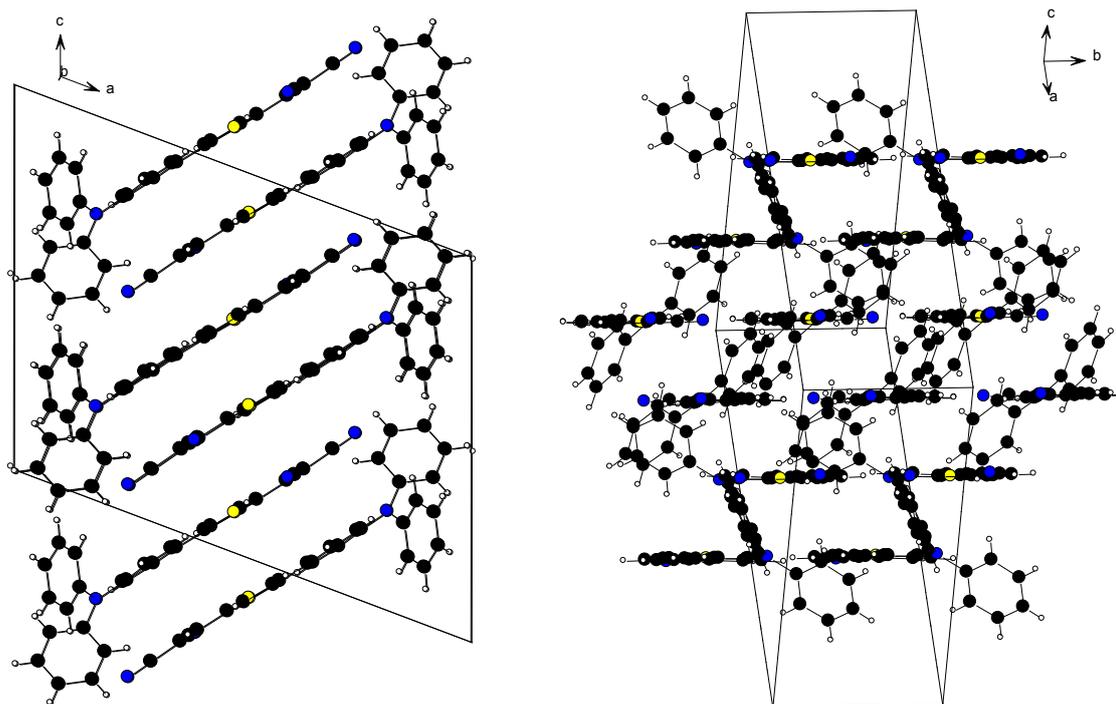


Figure 4.12 : Vues selon des directions différentes de la structure cristalline de **DA-1**. (certaines molécules débordant de la maille ont été supprimées pour une meilleure compréhension de la structure).

Pour le composé **DA-2**, la conformation *syn* du motif dicyanovinyle est imposée par le pontage covalent du noyau phényle de ITM-2 sur le noyau thiophène. La structure moléculaire de **DA-2** montre une conformation plus plane que pour le composé **DA-1** si on considère l'angle dièdre C2-C1-C15-C20 entre le thiophène et le benzène voisin de  $0,2^\circ$ . Cette conformation plane peut faciliter le transfert électronique entre le groupe donneur d'électrons et le groupe accepteur d'électrons, en accord avec le décalage de la bande de transfert de charge interne observée sur les spectres optiques. Comme attendu, le cycle indénothiophène ITM est complètement plan. Cependant, bien qu'il soit ponté, le groupe dicyanovinyle est un peu moins coplanaire que dans le cas de **DA-1** : on observe en effet pour les angles dièdres C4-C5-C6-C7 et C4-C5-C6-C8 des valeurs de  $2,8^\circ$  et  $4,1^\circ$ , respectivement.

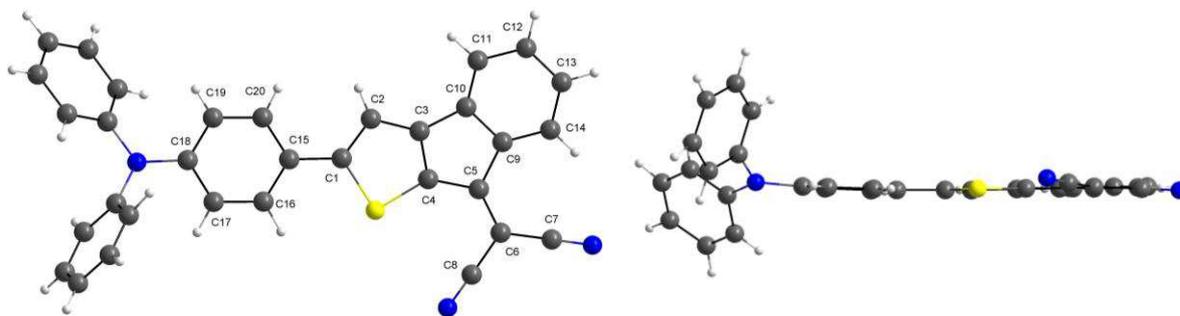


Figure 4.13 : Vues de face et profil de **DA-2**.

La structure cristalline de **DA-2** montre la présence de dimères le long de l'axe cristallographique *a*, avec un arrangement tête-à-queue et un centre de symétrie, comme on le rencontre souvent pour des systèmes dipolaires (Figure 4.14).<sup>132,133,199</sup> De plus, la distance intermoléculaire entre les plans moyens de chaque molécule du dimère est de 3,40 Å et ces molécules présentent un bon taux de recouvrement. Ces résultats montrent donc la possibilité d'interactions  $\pi$ - $\pi$  le long de l'axe *a* ce qui peut faciliter le transport des charges dans cette direction.

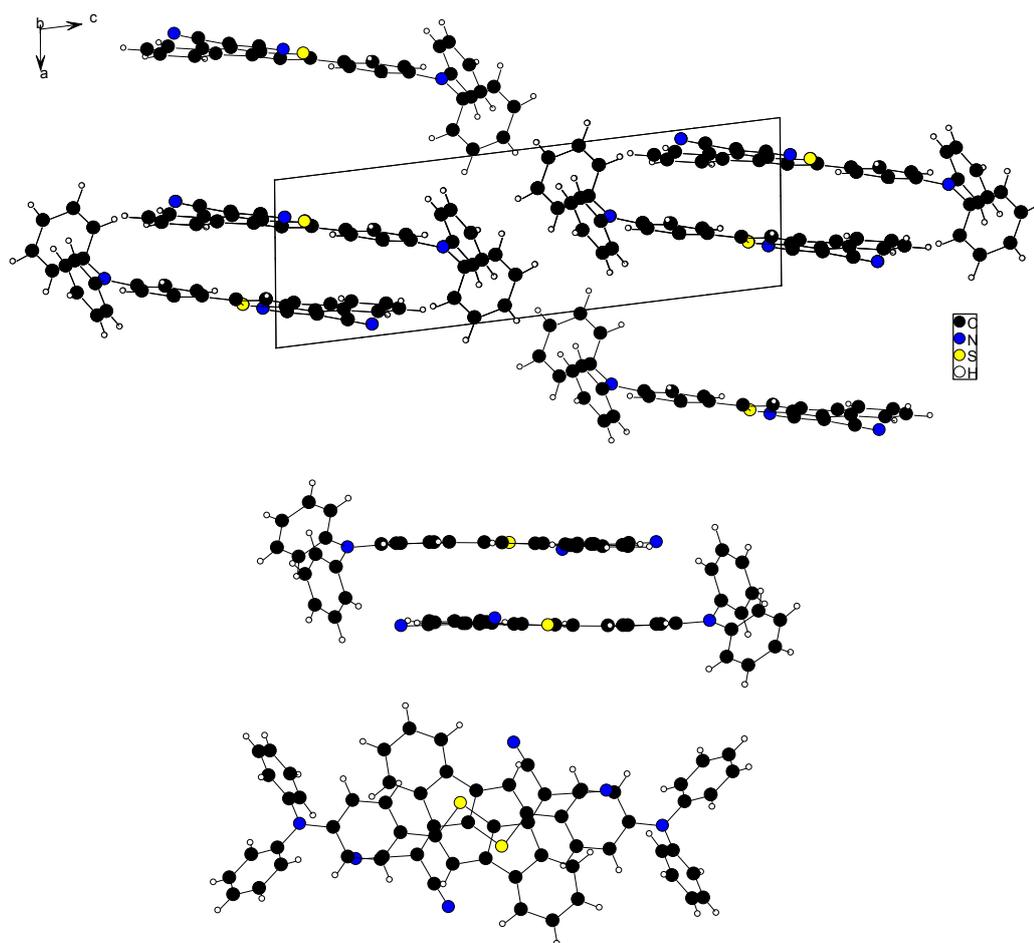


Figure 4.14 : Vue selon l'axe *b* de la structure cristalline de **DA-2** (en haut). Vue d'un dimère isolé et recouvrement moléculaire (en bas).

Comparé au composé **DA-2**, l'angle dièdre C2-C1-C15-C20 entre le phényle et le thiophène de **DA-3** est plus important avec une valeur de 15,4°. A l'état solide, la molécule **DA-3** est donc moins plane (Figure 4.15). Comme pour **DA-2**, on observe la formation de dimère tête-à-queue avec des distances interatomiques courtes (3,5-3,7 Å) entre les deux molécules d'un dimère. Ces dimères s'empilent le long de l'axe *c* avec des distances

<sup>199</sup> Würthner, F.; Meerholz, K. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9366-9373.

interatomiques faibles (3,5-3,7 Å) entre dimères suggérant la possibilité de transporter des charges dans cette direction.

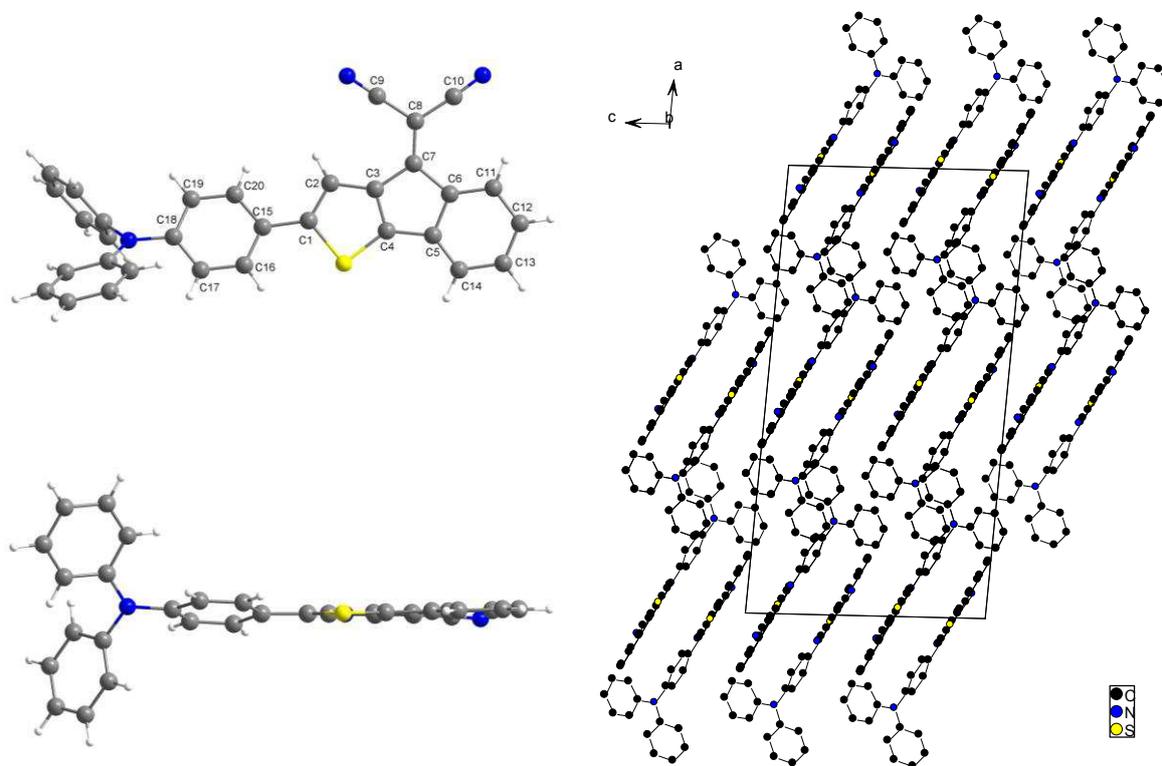


Figure 4.15 : Vues de face et profil de **DA-3** et empilements selon l'axe *c*.

Dans le cas du composé **DA-5**, deux conformères différents A et B cristallisent au sein de la maille élémentaire. Pour la molécule A, les deux noyaux thiophènes sont en *anti* l'un par rapport à l'autre avec un angle dièdre C3-C4-C5-C6 de 3,1°, tandis que pour la molécule B, ils sont en *syn* avec un angle dièdre C33-C34-C35-C36 de 4,0°. Dans le cas de la molécule B, un atome d'azote d'une des fonctions nitrile sort légèrement du plan de la molécule comme le souligne la valeur de l'angle dièdre C38-C39-C40-C42 de 5,1°.

La structure cristalline est constituée de dimères associant une molécule A à une molécule B, en position tête-à-queue l'une par rapport à l'autre. Des distances interatomiques intermoléculaires C...C ou C...S de 3,6-3,7 Å au sein des dimères suggèrent un couplage électronique entre molécules.

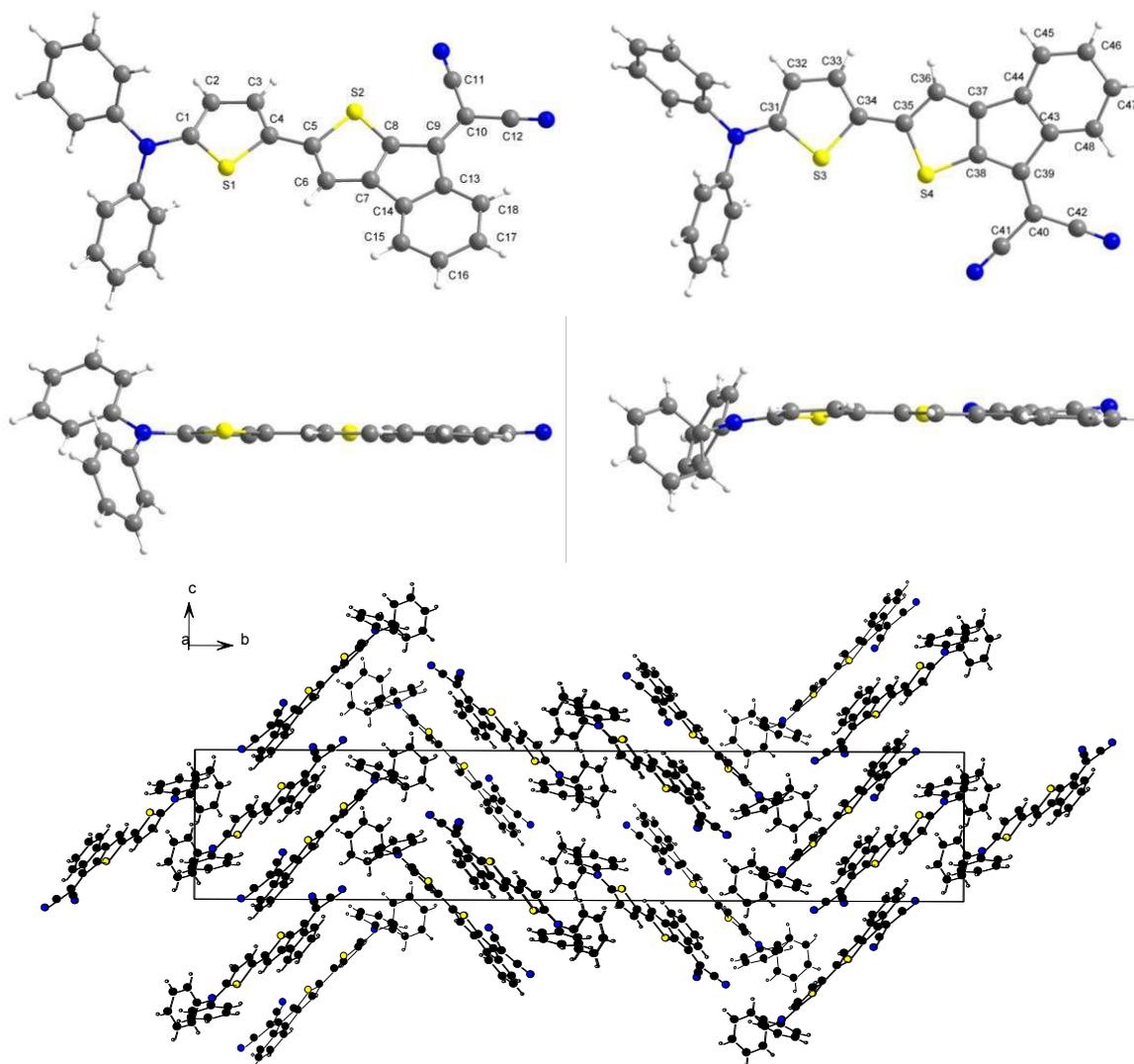


Figure 4.16 : Vues de face et de profil des molécules A (en haut à gauche) et B (en haut à droite), conformères de DA-5. Vue selon l'axe cristallographique a (en bas).

## 4.9 Elaboration et caractérisations des cellules solaires

### 4.9.1 Cellules bicouches Donneur/ $C_{60}$

A l'exception du composé DA-4, des cellules solaires de type bicouche ont été élaborées afin d'évaluer le potentiel des nouveaux matériaux donneurs DA. Sur un substrat d'ITO, une couche d'environ 40 nm de PEDOT-PSS est déposée à la tournette à partir d'une solution aqueuse commerciale. Les différents matériaux donneurs sont déposés à la tournette à partir de solutions à 10mg/mL dans le chloroforme (6000 rpm pendant 3 s puis 10000 rpm pendant 9 s). Une couche de 30 nm de  $C_{60}$  est ensuite déposée par évaporation sous vide, avant le dépôt de la cathode en aluminium (~100 nm). Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 4.5.

L'épaisseur des couches minces des composés **DA-1** et **DA-2** a été déterminée à l'aide de couches plus épaisses préparées en diminuant les vitesses de dépôt. L'épaisseur de ces dernières (typiquement *ca.* 80-100 nm) a pu ainsi être mesurée avec un profilomètre. Par extrapolation, en comparant les densités optiques de ces films épais avec celles des films minces de **DA-1** et **DA-2** à une même longueur d'onde, une épaisseur de 35 nm a été estimée pour **DA-1** et **DA-2**. Le même programme de dépôt ayant été utilisé pour la réalisation des couches minces des composés **DA-3**, **DA-5** et **DA-6**, nous avons considéré que ces couches faisaient aussi 35 nm d'épaisseur.

Tableau 4.5 : Caractéristiques moyennes des cellules photovoltaïques calculées sur une série de quatre<sup>a</sup> ou deux<sup>b</sup> cellules sous éclairage de 90 mW/cm<sup>2</sup>.

composés	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	$\eta$ (%)
<b>DA-1</b> <sup>a</sup>	0,84	5,05	0,42	1,96<2,00<2,04
<b>DA-2</b> <sup>b</sup>	0,83	3,42	0,41	1,24<1,30<1,37
<b>DA-3</b> <sup>a</sup>	0,68	0,35	0,34	0,09<0,09<0,09
<b>DA-5</b> <sup>a</sup>	0,73	1,87	0,37	0,50<0,56<0,62
<b>DA-6</b> <sup>a</sup>	0,38	1,68	0,34	0,17<0,24<0,32

Pour le composé **DA-1**, un rendement de conversion de 2,00% est obtenu résultant de la combinaison d'une tension  $V_{oc}$  de 0,84 V, d'une densité de courant  $J_{sc}$  de 5,05 mA/cm<sup>2</sup> et d'un facteur de forme  $FF$  de 42%.

Un rendement de conversion de 1,30% est obtenu pour **DA-2**. Ce plus faible rendement est lié essentiellement à la diminution du photocourant ( $J_{sc} = 3,42$  mA/cm<sup>2</sup>) puisque les valeurs de  $V_{oc}$  et  $FF$  sont quasiment identiques. Bien que le composé **DA-2** présente une meilleure couverture du spectre visible que celle **DA-1**, cette forte diminution  $J_{sc}$  est très probablement due au plus faible coefficient d'extinction molaire de la bande ICT de **DA-2** ( $\lambda_{max} = 610$  nm,  $\varepsilon = 16200$  M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) par rapport à celui de **DA-1** ( $\lambda_{max} = 501$  nm,  $\varepsilon = 33900$  M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>). Par contre, les valeurs voisines de  $V_{oc}$  pour ces cellules sont en accord avec les potentiels d'oxydation de **DA-1** et **DA-2** quasiment identiques.

Pour le composé **DA-3**, les valeurs de  $V_{oc}$  de 0,68 V, de  $J_{sc}$  de 0,35 mA/cm<sup>2</sup> et du facteur de forme de 34% conduisent à un rendement de conversion de 0,09 %. Ce composé n'absorbant presque pas dans le visible, logiquement, le photocourant généré n'est pas très important. De plus le facteur de forme diminue aussi par rapport aux composés précédents

indiquant un moins bon transport des charges pouvant être relié à la conformation non plane de la molécule **DA-3** observée dans la structure cristalline.

Les cellules à base du composé **DA-5** donnent un rendement de conversion photovoltaïque de 0,56%, avec des valeurs de  $V_{oc}$  de 0,73 V, de  $J_{sc}$  de 1,87 mA/cm<sup>2</sup> et un facteur de forme de 37%. Comme attendu, la tension  $V_{oc}$  diminue par rapport à celles obtenues pour les dispositifs préparés avec **DA-1** et **DA-2** car le potentiel d'oxydation du composé **DA-5** est plus faible (Tableau 4.2). Cette diminution est encore amplifiée dans le cas des cellules préparées avec le composé **DA-6** fonctionnalisé par des groupes électro-donneurs méthoxy. En effet, la valeur de  $V_{oc}$  passe de 0,73 V (**DA-5**) à 0,38 V (**DA-6**) en raison du plus faible potentiel d'oxydation de **DA-6** ( $E_{pa}^1 = 0,70$  V) comparé à celui de **DA-5** ( $E_{pa}^1 = 0,81$  V). Ceci contribue à diminuer le rendement des cellules issues de **DA-6** ( $\eta = 0,24\%$ ). De plus les composés **DA-5** et **DA-6** présentent des densités de courant  $J_{sc}$  deux fois plus faibles que celle du composé **DA-2**. Bien que présentant des gaps optiques *a priori* adaptés pour une couverture du spectre visible ( $E_g = 1,42$  eV pour **DA-5** et  $E_g = 1,28$  eV pour **DA-6**), une moins bonne absorption autour de 550 nm pourrait aussi expliquer cette différence par rapport au composé **DA-2** ( $E_g = 1,58$  eV).

Des traitements thermiques ont ensuite été effectués sur les dispositifs. Avant cela, nous avons vérifié la stabilité thermique des bicouches Donneur/C<sub>60</sub> par suivi des spectres d'absorption avant et après traitement thermique. A titre d'exemple, la Figure 4.17 montre le cas d'un film du composé **DA-5** déposé sur ITO/PEDOT-PPS et recouvert d'une couche mince de C<sub>60</sub>; cette bicouche ayant été préparée dans les mêmes conditions que pour les cellules correspondantes. Comme le montre cette figure, on n'observe pas de dégradation de la bicouche après un traitement thermique de 140°C pendant 5 minutes ; au contraire une légère augmentation de densité optique est notée. La stabilité thermique des autres bicouches a également été vérifiée.

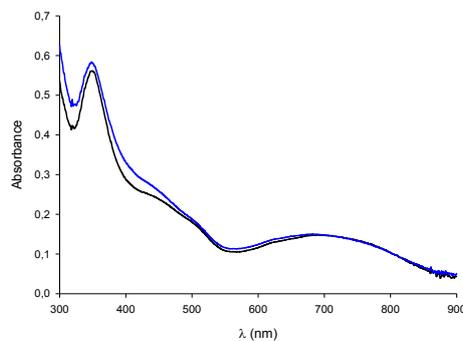


Figure 4.17 : Spectres UV-visible d'un dispositif ITO/PEDOT-PSS/DA-5/C<sub>60</sub> avant (en noir) et après (en bleu) traitement thermique de 5 min à 140 °C.

Les caractéristiques de tous les dispositifs sont nettement améliorées après traitements thermiques. Ceux-ci sont réalisés dans une boîte à gants sous atmosphère inerte d'argon en déposant les dispositifs sur une plaque chauffante de précision puis les performances des dispositifs sont ensuite mesurées sous illumination. Une durée de 5 minutes pour ces traitements thermiques s'est avérée suffisante, les performances obtenues restant identiques pour des traitements prolongés de 10 ou 20 minutes. La température initiale du premier traitement thermique est de 110°C, puis elle est augmentée par paliers de 10°C jusqu'à atteindre la meilleure efficacité  $\eta$  (Tableau 4.6), parfois au détriment d'autres paramètres, et l'expérience est stoppée lorsque les rendements diminuent. Pour les composés **DA-1**, **DA-2** et **DA-5** les meilleurs résultats ont été obtenus pour une température de 120°C. Pour **DA-3**, des améliorations sont enregistrées jusqu'à 150°C, et enfin pour **DA-6**, le maximum de conversion photovoltaïque est obtenu après un traitement thermique de 140°C.

Tableau 4.6 : Caractéristiques des cellules photovoltaïques sous éclairage de 90 mW/cm<sup>2</sup> après traitements thermiques à 120°C pendant 5 min,<sup>a</sup> à 150°C pendant 5 min<sup>b</sup> et à 140°C pendant 5 min.<sup>c</sup>

composés	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	$\eta$ (%)
<b>DA-1<sup>a</sup></b>	0,92	5,77	0,43	2,53
<b>DA-2<sup>a</sup></b>	0,97	5,32	0,52	2,97
<b>DA-3<sup>b</sup></b>	0,71	2,07	0,35	0,57
<b>DA-5<sup>a</sup></b>	0,73	3,83	0,44	1,35
<b>DA-6<sup>c</sup></b>	0,55	4,97	0,52	1,57

Pour les cellules dérivées du composé **DA-1** (Figure 4.18), le traitement thermique produit une augmentation du rendement de conversion, qui passe de 2,00% à 2,53%, due à une amélioration des paramètres  $V_{oc}$  et  $J_{sc}$  passant respectivement de 0,84 à 0,92 V et de 5,03 à 5,77 mA/cm<sup>2</sup>, alors que le facteur de forme reste inchangé. Le spectre d'action de la molécule **DA-1** présente une large bande de 350 à 660 nm avec un maximum d'efficacité de 46% atteint à 508 nm. La bande ICT de ce composé ( $\lambda_{max} = 523$  nm à l'état solide) participe donc efficacement au photocourant.

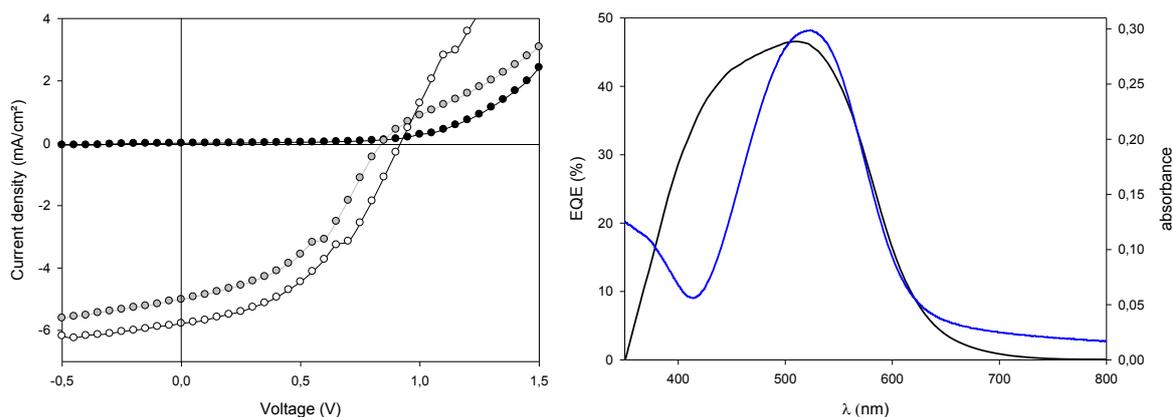


Figure 4.18 : A gauche, courbes  $J/V$  du meilleur dispositif bicouche **DA-1**/ $C_{60}$ , avant et après traitement thermique. A droite, spectre d'action du dispositif après traitement thermique (en noir) et spectre d'absorption d'un film de **DA-1** (en bleu).

L'amélioration des performances après traitement thermique est encore plus marquée dans le cas du composé **DA-2**. En effet, la tension  $V_{oc}$  atteint maintenant 0,97 V alors qu'elle n'était que de 0,83 V avant traitement thermique. De même la densité de courant  $J_{sc}$  passe de 3,42 à 5,32 mA/cm<sup>2</sup> et le facteur de forme de la courbe de 41% à 52%. Ces nouveaux paramètres conduisent à un rendement de conversion photovoltaïque de 2,97%, dépassant ainsi celui obtenu avec le composé de référence **DA-1** (Figure 4.19).

Le spectre d'action de la cellule à base du composé **DA-2**, présente une première bande dont le maximum d'efficacité de 42% à 445 nm, correspond essentiellement à la contribution du  $C_{60}$ . Puis une large bande s'étend de 550 nm à 820 nm avec un maximum de 17% à 630 nm provenant de la contribution de la bande ICT de **DA-2**. Cette dernière reste cependant moins photoactive que celle du composé **DA-1** probablement en raison de son coefficient d'extinction molaire deux fois plus faible.

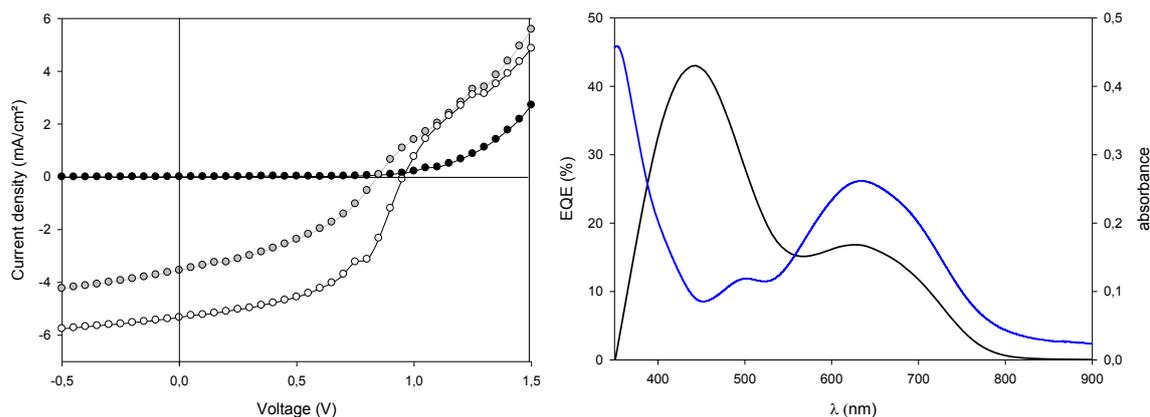


Figure 4.19 : A gauche, courbes  $J/V$  du meilleur dispositif bicouche **DA-2**/ $C_{60}$ , avant et après traitement thermique. Spectre d'action du dispositif après traitement thermique (en noir) et spectre d'absorption d'un film de **DA-2** (en bleu).

Une augmentation des performances des dispositifs est aussi observée pour le composé **DA-3** après traitement thermique pour atteindre un rendement maximal de 0,57%. La tension  $V_{oc}$  augmente légèrement passant de 0,68 à 0,71 V, le facteur de forme reste quasiment identique à 35%, alors que le courant généré par le dispositif atteint 2,07 mA/cm<sup>2</sup> au lieu de 0,35 mA/cm<sup>2</sup> (Figure 4.20). En accord avec un photocourant relativement faible, le maximum d'efficacité enregistré à 467 nm n'est que de 10%.

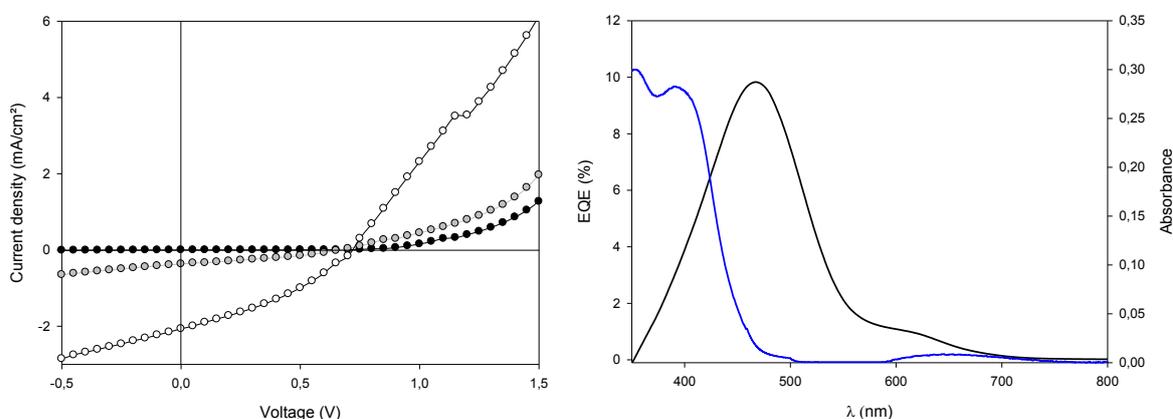


Figure 4.20 : A gauche, courbes  $J/V$  du meilleur dispositif bicouche **DA-3**/ $C_{60}$ , avant et après traitement thermique. A droite, spectre d'action du dispositif après traitement thermique (en noir) et spectre d'absorption d'un film de **DA-3** (en bleu).

Pour le composé **DA-5**, les cellules présentent un rendement de 1,35% après traitement thermique au lieu de 0,56% avant, une tension  $V_{oc}$  qui reste constante (0,73 V), une densité de courant  $J_{sc}$  qui augmente de 1,87 à 3,83 mA/cm<sup>2</sup> et un facteur de forme qui passe de 37 à 44% (Figure 4.21). Le spectre d'action de **DA-5** se caractérise par deux

bandes de maxima d'efficacité de 26% à 466 nm et de 11% pour la contribution de la bande ICT à 636 nm.

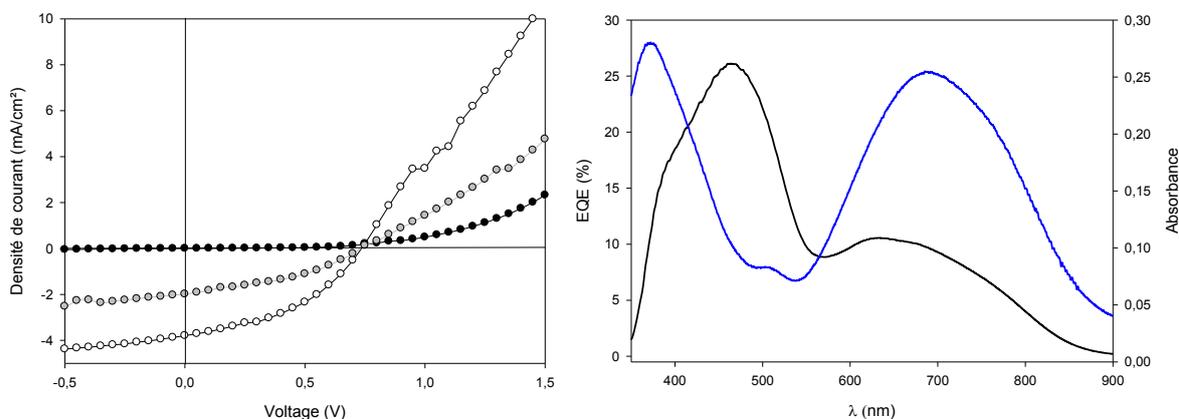


Figure 4.21 : A gauche, courbes  $J/V$  du meilleur dispositif bicouche **DA-5**/ $C_{60}$ , avant et après traitement thermique. A droite, spectre d'action du dispositif après traitement thermique (en noir) et spectre d'absorption d'un film de **DA-5** (en bleu).

Enfin, un rendement de 1,57% est atteint après traitement thermique pour la série de dispositifs réalisés avec le composé **DA-6**. Une nette amélioration des trois paramètres est observée : la tension  $V_{oc}$  passe de 0,38 à 0,55 V, la densité de courant  $J_{sc}$  de 1,68 à 4,97 mA/cm<sup>2</sup> et le facteur de forme atteint maintenant 52% au lieu de 34% (Figure 4.22). Pour le composé **DA-6**, le spectre d'action présente deux bandes d'action, l'une de 350 à 600 nm et l'autre de 550 à 900 nm avec des maxima de 33% à 454 nm et de 10% à 697 nm.

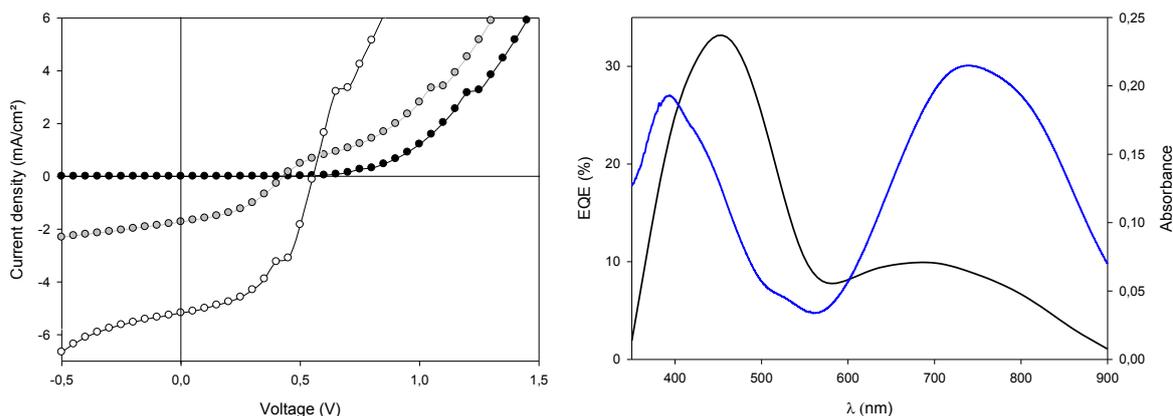


Figure 4.22 : A gauche, courbes  $J/V$  du meilleur dispositif bicouche **DA-6**/ $C_{60}$ , avant et après traitement thermique. A droite, spectre d'action du dispositif après traitement thermique (en noir) et spectre d'absorption du film **DA-6** (en bleu).

Au bilan, les dispositifs réalisés avec les composés **DA-1** et **DA-2** ont permis d'obtenir des performances très intéressantes après traitement thermique. Les cellules à

base du composé **DA-2** génèrent moins de courant qu'avec le composé **DA-1**, mais possèdent une tension  $V_{oc}$  légèrement supérieure et surtout un meilleur facteur de forme.

A l'exception du composé **DA-3**, qui absorbe trop peu dans le visible, les autres matériaux se sont révélés être des donneurs efficaces dans les dispositifs photovoltaïques. On peut noter que le pontage du groupement dicyanovinylène avec un cycle phényle pour donner le motif ITM-2 améliore le facteur de forme  $FF$  des courbes courant-tension des dispositifs. Ce pontage permet probablement un meilleur empilement des molécules entre elles, comme le suggère la structure cristalline du composé **DA-2**, et donc un meilleur transport des charges vers les électrodes. En revanche les coefficients d'extinction molaire de la bande ICT des composés pontés sont inférieurs à celui du composé **DA-1**, il en résulte une moins bonne photoactivité de cette bande, et donc une diminution du courant généré par les dispositifs utilisant les systèmes pontés.

D'autre part, le caractère donneur trop fort d'un composé, comme c'est le cas du composé **DA-6**, dû à la présence des groupements méthoxy, conduit à une tension  $V_{oc}$  trop faible et limite ainsi les performances des dispositifs.

Enfin, comme le montre la Figure 4.17 dans le cas du composé **DA-5**, le traitement thermique conduit à une très faible augmentation de l'intensité du spectre optique de la bicouche Donneur/ $C_{60}$  qui ne peut expliquer l'amélioration significative des performances des cellules solaires. Comme suggéré par Wong *et al.* pour une série d'oligothiophènes push-pull utilisés comme matériau donneur dans des cellules bicouches avec du  $C_{60}$ ,<sup>128</sup> le traitement thermique peut permettre une augmentation de l'interface D/A par interdiffusion des deux couches conduisant ainsi à une dissociation des excitons plus efficace.

#### 4.9.2 Cellules bicouches Donneur/ $C_{70}$

Des dispositifs ont été réalisés en remplaçant le  $C_{60}$  par du  $C_{70}$  avec les composés **DA-1** et **DA-2** qui ont donné les meilleurs résultats dans le paragraphe précédent. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.7 en incluant les résultats obtenus avec le  $C_{60}$  pour faciliter la comparaison.

Tableau 4.7 : Caractéristiques moyennes des cellules photovoltaïques calculées sur une série de trois cellules sous éclairement de 90 mW/cm<sup>2</sup>.

composés	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	$\eta$ (%)
DA-1/C <sub>70</sub>	0,77	3,95	0,37	1,25
DA-1/C <sub>60</sub>	0,84	5,05	0,42	2,00
DA-2/C <sub>70</sub>	0,72	3,89	0,42	1,32
DA-2/C <sub>60</sub>	0,83	3,42	0,41	1,30

Avant traitement thermique, un rendement moyen de 1,25% est obtenu pour les cellules bicouches **DA-1/C<sub>70</sub>**. Par rapport aux dispositifs avec le C<sub>60</sub>, on observe une diminution de la tension  $V_{oc}$ , de la densité de courant  $J_{sc}$  et du facteur de forme. La tension  $V_{oc}$  passe de 0,84 à 0,77 V ce qui s'explique assez difficilement puisque le C<sub>60</sub> et le C<sub>70</sub> ont un niveau LUMO identique et que par conséquent la tension  $V_{oc}$ , proportionnelle à la différence LUMO (accepteur)-HOMO (donneur), ne devrait pas être affectée. Par ailleurs, l'utilisation du C<sub>70</sub>, absorbant mieux le spectre visible, devrait conduire à un photocourant plus élevé, ce qui n'est pas le cas avant traitement thermique.

Pour le composé **DA-2**, la tension  $V_{oc}$  des cellules avec le C<sub>70</sub> est inférieure à celle mesurée avec le C<sub>60</sub>, comme pour **DA-1**. En revanche les paramètres  $J_{sc}$  et  $FF$  sont légèrement supérieurs avec le C<sub>70</sub>, ces valeurs conduisant à un rendement de conversion photovoltaïque de 1,32% pour la bicouche **DA-2/C<sub>70</sub>** comparable à celui obtenu avec du C<sub>60</sub> (1,30%) et celui de la bicouche **DA-1/C<sub>70</sub>** (1,25%).

Comme pour les dispositifs avec le C<sub>60</sub>, les rendements sont nettement améliorés après des traitements thermiques, les meilleures performances ont été obtenues après un traitement de 5 minutes à 120°C pour les deux composés.

Tableau 4.8 : Caractéristiques des cellules photovoltaïques sous éclairement de 90 mW/cm<sup>2</sup>, après traitement thermique de 5 min à 120°C.

composés	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	$\eta$ (%)
DA-1/C <sub>70</sub>	0,81	7,52	0,35	2,37
DA-1/C <sub>60</sub>	0,92	5,77	0,43	2,53
DA-2/C <sub>70</sub>	0,83	6,20	0,43	2,46
DA-2C <sub>60</sub>	0,97	5,32	0,52	2,97

Les rendements de conversion photovoltaïque des dispositifs **DA-1/C<sub>70</sub>** et **DA-2/C<sub>70</sub>** sont très proches. Plus important, ils sont quasiment doublés après traitement thermique : i) pour **DA-1**, le rendement passe de 1,25 à 2,37 % et ii) pour **DA-2**, le rendement passe de 1,32 à 2,46%. Si le traitement thermique conduit à une légère augmentation de  $V_{oc}$  pour **DA-1/C<sub>70</sub>** et **DA-2/C<sub>70</sub>**, c'est surtout le facteur  $J_{sc}$  qui fait l'objet d'une augmentation considérable passant de 3,95 à 7,52 mA/cm<sup>2</sup> pour **DA-1/C<sub>70</sub>** et de 3,89 à 6,20 mA/cm<sup>2</sup> pour **DA-2/C<sub>70</sub>**.

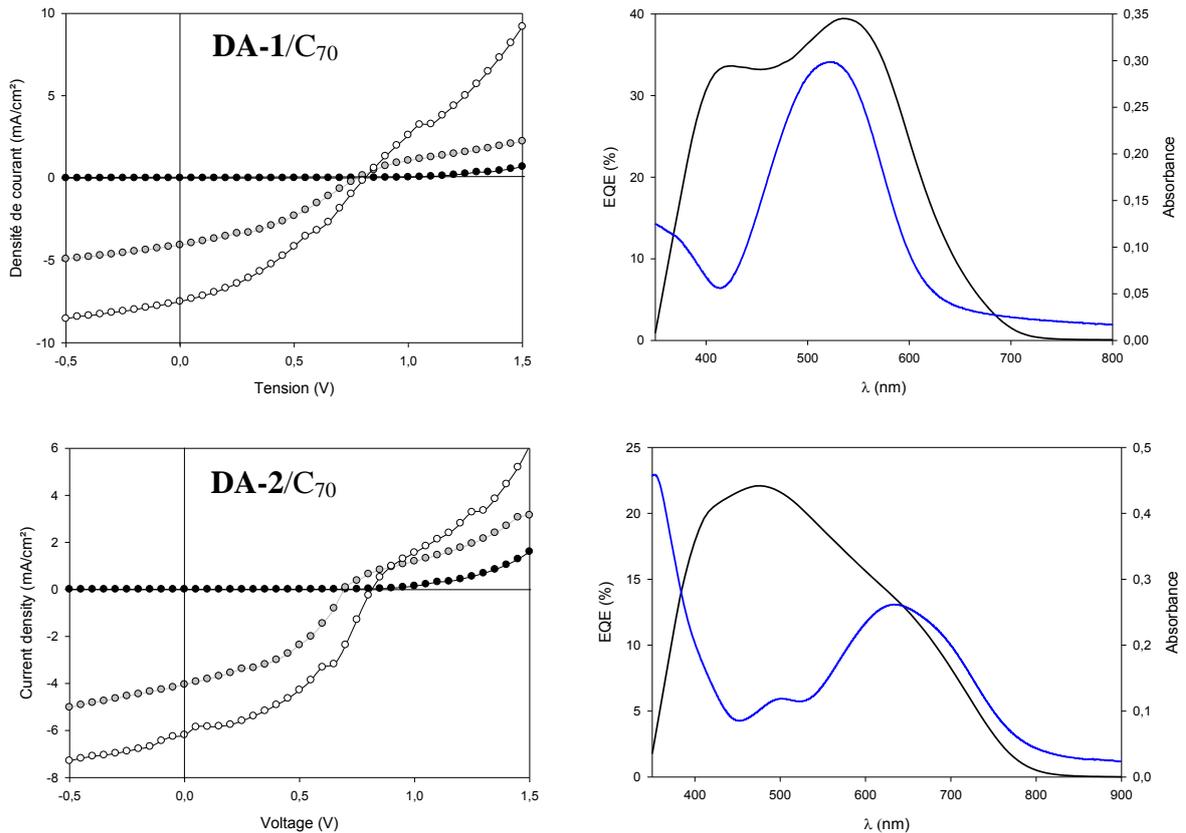


Figure 4.23 : A gauche, courbes  $J/V$  du meilleur dispositif avant et après traitement thermique. A droite, spectre d'action après traitement thermique (en noir) et spectre d'absorption du film (en bleu).

Globalement, les performances des dispositifs réalisés avec le C<sub>70</sub> sont légèrement moins bonnes que celles obtenues avec le C<sub>60</sub>. Par comparaison avec le C<sub>60</sub>, les valeurs des tensions  $V_{oc}$  et des facteurs de forme  $FF$  sont inférieures avec le C<sub>70</sub>.

Les plus faibles valeurs de  $FF$  obtenues avec le C<sub>70</sub> suggèrent une moins bonne collecte des charges dans ces dispositifs, qui est peut-être due à une interface donneur-accepteur moins bonne et peut-être à la mobilité des électrons du C<sub>70</sub> ( $\mu_e = 1,3 \times 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/V s) de deux ordres de grandeur inférieure à celle du C<sub>60</sub>.<sup>163</sup>

Enfin, il apparaît surtout que le remplacement du  $C_{60}$  par du  $C_{70}$ , qui présente un spectre d'absorption décalé vers le rouge avec de plus forts coefficients d'extinction molaire, permet d'augmenter significativement le paramètre  $J_{sc}$ .

### 4.9.3 Hétérojonctions volumiques D/A élaborées en solution

Afin d'augmenter l'interface entre donneur et accepteur, des essais préliminaires de fabrication de cellules en réseaux interpénétrés ont aussi été effectués par mélange en solution des composés **DA-1** ou **DA-2** avec le  $PC_{61}BM$ , comme accepteur. Une solution du mélange donneur/  $PC_{61}BM$  (10 mg : 10 mg) dans 1 mL de chloroforme est déposée à la tournette (6000 rpm pendant 3 s puis 10000 rpm pendant 9 s) pour former la couche active sur un substrat d'ITO recouvert d'une couche d'environ 40 nm de PEDOT-PSS. Cette couche présente une densité optique de 0,30 à  $\lambda = 512$  nm pour **DA-1** et 0,20 à  $\lambda = 645$  nm pour **DA-2**. Le dispositif est complété par une couche d'aluminium (~100 nm). La structure des dispositifs ainsi que les molécules utilisées sont représentées ci-dessous.

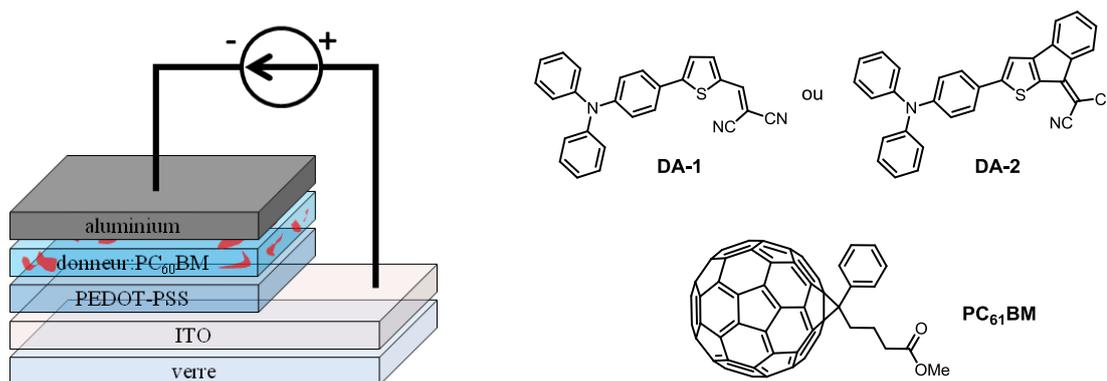


Figure 4.24 : Structure des dispositifs à hétérojonction volumique et molécules impliquées.

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 4.9 ci-dessous.

Tableau 4.9 : Caractéristiques moyennes des cellules photovoltaïques calculées sur une série de quatre cellules sous éclairement de  $90 \text{ mW/cm}^2$ .

composés	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ ( $\text{mA/cm}^2$ )	FF	$\eta$ (%)
<b>DA-1</b>	0,90	2,53	0,23	0,59
<b>DA-2</b>	0,74	1,27	0,25	0,27

Les cellules réalisées avec le composé **DA-1** donnent en moyenne un rendement de 0,59%, associé à un facteur de forme assez faible de 23%, une densité de courant  $J_{sc}$  de  $2,53 \text{ mA/cm}^2$  et une tension  $V_{oc}$  de 0,90 V. Que ce soit pour **DA-1** ou **DA-2**, la courbe  $J/V$

sous éclairage ne présente pas une rectification suffisante se traduisant par une valeur de  $FF$  très faible.

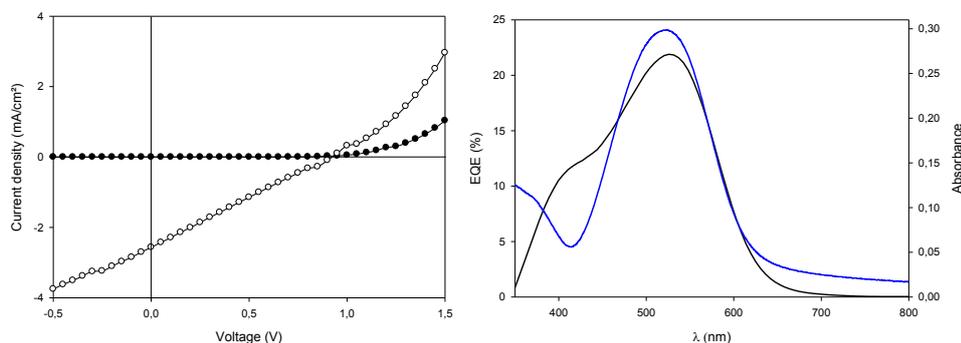


Figure 4.25 : A gauche, courbes  $J / V$  du meilleur dispositif **DA-1**:PC<sub>61</sub>BM. A droite, spectre d'action du dispositif (en noir) et spectre d'absorption d'un film de **DA-1** (en bleu).

Dans le cas du composé **DA-2**, la valeur de  $J_{sc}$  de 1,27 mA/cm<sup>2</sup>, une tension  $V_{oc}$  de 0,74 V et le facteur de forme de 25% conduisent à un rendement de 0,27% plus faible que celui obtenu avec le composé **DA-1**. Le spectre d'action montre une bande très large recouvrant bien la gamme de longueur d'onde s'étendant de 400 à 750 nm, mais malheureusement avec des efficacités faibles autour de 4-5%.

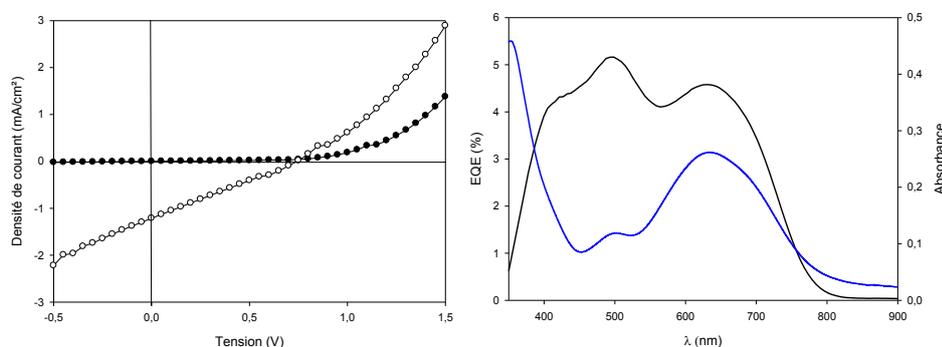


Figure 4. 26 : A gauche, courbes  $J / V$  du meilleur dispositif **DA-2**:PC<sub>61</sub>BM. A droite, spectre d'action du dispositif (en noir) et spectre d'absorption du film **DA-2** (en bleu).

Les traitements thermiques provoquent une chute de la tension  $V_{oc}$ , il en résulte une forte diminution des performances des dispositifs.

Les performances de ces cellules à hétérojonctions volumiques sont peu élevées par rapport à celles obtenues en cellules bicouches. Cependant, ils montrent que la combinaison de ces donneurs avec le PC<sub>61</sub>BM peut conduire à un photocourant. Les cellules en réseaux interpénétrés demandent beaucoup plus de mise au point que les dispositifs en bicouche. En effet de nombreux facteurs sont à prendre en compte comme le ratio entre la masse du donneur et de l'accepteur, les paramètres de spin-coating, le choix

du solvant et les traitements thermiques qui peuvent favoriser ou non la séparation des constituants du mélange en nanodomains.

#### 4.9.4 Optimisation de cellules bicouches dérivées de DA-1

Des travaux d'optimisation de cellules bicouches avec le composé **DA-1** ont été réalisés au laboratoire par Théodulf Rousseau, en stage post-doctoral. Des cellules bicouches ont été réalisées en évaporant sous vide, sur un substrat d'ITO recouvert de PEDOT-PSS, 25 nm de **DA-1** puis 20 nm de C<sub>70</sub>. Une couche de 40 nm de calcium est ensuite déposée par évaporation sous vide avant le dépôt de la cathode en aluminium (100 nm).

Le remplacement du C<sub>60</sub> par du C<sub>70</sub> se justifie par les meilleures propriétés d'absorption de ce dernier liées essentiellement à des coefficients d'extinction molaire plus élevés.<sup>163</sup> Le calcium présente un travail de sortie nettement plus faible (2,9 eV) que celui de l'aluminium (4,3 eV).<sup>196</sup> L'insertion d'une couche mince de calcium entre la couche d'aluminium et la couche de C<sub>70</sub> permet donc d'induire un champ électrique plus intense entre les électrodes ce qui peut faciliter le transport des charges au sein du dispositif.

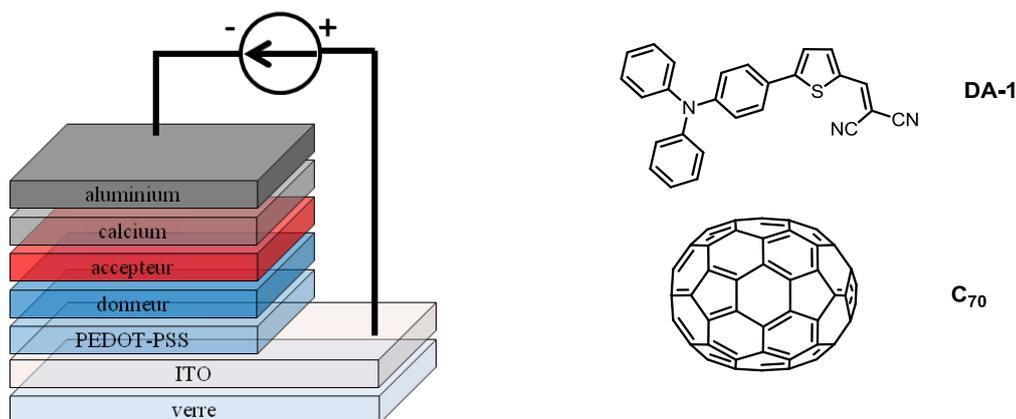


Figure 4.27 : Structure de la cellule ITO/PEDOT-PSS/DA-1/C<sub>70</sub>/Ca/Al et structure des composés utilisés.

Le meilleur dispositif a donné un rendement de 2,88%, résultant d'une tension de circuit ouvert de 0,93V, d'un photocourant de 7,03 mA/cm<sup>2</sup> et d'un facteur de forme de 44%. Ces valeurs de  $V_{oc}$  et de  $J_{sc}$  sont élevées pour ce type de dispositif. De plus, un traitement thermique du dispositif (100°C pendant 30 min) permet d'améliorer nettement le rendement qui passe alors à 3,68%, ce qui représente un résultat remarquable pour une cellule bicouche de structure relativement simple (Figure 4.27).

Ce résultat est surtout lié à une augmentation du paramètre  $J_{sc}$  qui atteint une valeur élevée de 9,81 mA/cm<sup>2</sup>. Comme dans les cellules bicouches réalisées avec de l'aluminium (sans calcium) comme matériau de cathode, on observe à nouveau que le C<sub>70</sub> conduit à des valeurs de  $J_{sc}$  plus élevées qu'avec le C<sub>60</sub> après traitement thermique. D'autre part, la tension  $V_{oc}$  augmente légèrement pour atteindre une valeur de 0,96 V proche de l'unité. En revanche le facteur de forme diminue légèrement de 44% à 39%.

Avant traitement thermique, le spectre d'action du dispositif montre un plateau d'efficacité de 35-40% entre 400 et 550 nm environ avec un maximum de conversion de 39% à 526 nm. Comme le montre la Figure 4.28, le traitement thermique permet d'augmenter l'intensité de la bande du spectre d'action, le maximum d'efficacité atteignant 60% à 526 nm.

Tableau 4.10 : Caractéristiques des cellules ITO/PEDOT-PPS/3/C<sub>70</sub>/Ca/Al sous éclairage de 100 mW/cm<sup>2</sup>.

composé	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	$\eta$ (%)
<b>DA-1</b>	0,93	7,03	0,44	2,88
<b>DA-1<sup>a</sup></b>	0,96	9,81	0,39	3,68

<sup>a</sup> Après traitement thermique de 100°C pendant 30 min

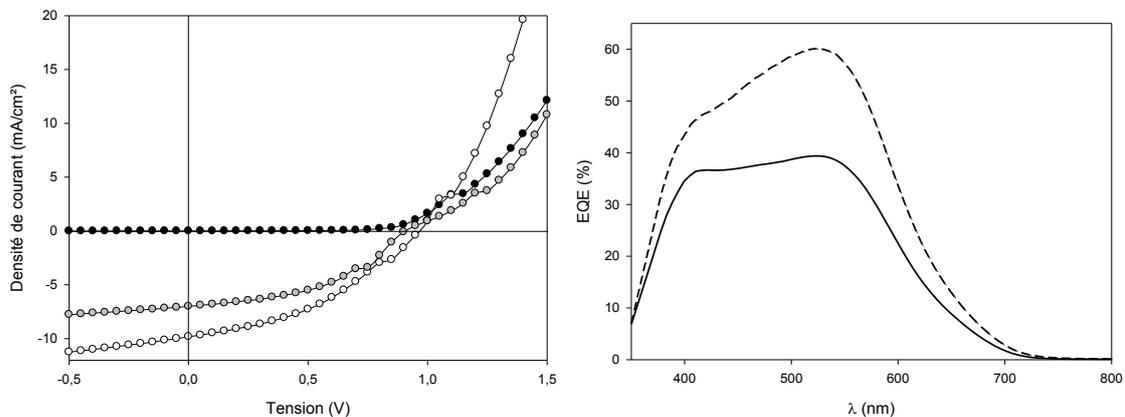


Figure 4.28 : A gauche, courbes  $J/V$  du dispositif ITO/PEDOT-PPS/DA-1/C<sub>70</sub>/Ca/Al avant et après traitement thermique. A droite, spectre d'action avant (trait plein) et après traitement thermique (trait en pointillés).

Ces résultats montrent donc que l'optimisation des cellules bicouches réalisées avec le composé **DA-1** ou bien la fabrication d'architectures plus complexes peut encore conduire à des améliorations.

Par ailleurs, la mobilité des trous des couches minces issues du composé **DA-1** a été déterminée par Théodulf Rousseau en réalisant des dispositifs du type ITO/PEDOT-PPS/**DA-1**/Au avec différentes épaisseurs de matériau donneur et en utilisant la méthode du courant limité par la charge d'espace.<sup>200</sup> Une valeur de  $\mu_{\text{h}} = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  a été mesurée. Des mesures sur le composé **DA-2** sont en cours.

Toutes ces caractéristiques associées à des structures relativement simples et facilement accessibles (surtout pour **DA-1**) montrent que les composés **DA-1** et **DA-2** présentent un réel potentiel pour l'OPV.

## 4.10 Conclusion

La synthèse de nouveaux systèmes conjugués linéaires push-pull Donneur-Accepteur (**DA-1** à **DA-6**), incorporant des motifs accepteurs de type IndénoThiophénylidène Malononitrile (ITM) dérivés du noyau 8H-indéno[2,1-*b*]thiophène (ITM-2) et de son isomère 4H-indéno[1,2-*b*]thiophène (ITM-3) ou Thiophénylidène Malononitrile (TM-2), a été présentée dans ce chapitre. Les motifs donneurs D sont constitués d'enchaînements de type triarylamine-oligothiophène.

Les analyses électrochimiques et spectroscopiques montrent que le pontage covalent du groupe accepteur TM-2 par un noyau phényle pour conduire au bloc accepteur ITM-2, permet de décaler le spectre d'absorption des composés vers le rouge et d'abaisser significativement leurs niveaux LUMO.

Le potentiel de ces systèmes conjugués D-A pour le photovoltaïque a été évalué à l'aide de dispositifs solaires d'architecture simple de type bicouche. Il s'est avéré que les systèmes les plus courts **DA-1** et **DA-2** constitués d'un noyau triphénylamine relié au motif accepteur TM-2 ou ITM2 respectivement, conduisaient aux cellules bicouches les plus performantes. De plus, il a été observé qu'un traitement thermique des dispositifs permettait d'améliorer les performances. Ainsi, après traitement thermique, les cellules bicouches ITO/PEDOT-PSS/**DA-1** ou **DA-2**/C<sub>60</sub>/Al présentent des rendements photovoltaïques respectivement de 2,5 ou 3%, ce résultat soulignant l'intérêt de l'accepteur ponté ITM2.

D'autre part, une cellule bicouche à base du composé **DA-1** a été optimisée en remplaçant le C<sub>60</sub> par le C<sub>70</sub> et en introduisant une couche de calcium avant de déposer

<sup>200</sup> Coropceanu, V.; Cornil, J.; da Silva Filho, D. A.; Olivier, Y.; Silbey, R.; Brédas, J.-L. *Chem. Rev.* 2007, 107, 926-952.

l'électrode d'aluminium. Dans ces conditions, un rendement photovoltaïque proche de 3,7% a été obtenu.

Compte-tenu de ces résultats et de la relative simplicité des dispositifs réalisés, l'élaboration de cellules présentant des architectures plus complexes devrait permettre d'obtenir des performances encore meilleures à partir des composés **DA-1** et **DA-2**.

Enfin, ce travail ouvre aussi des perspectives en termes de synthèse puisque de nombreux composés de petite taille analogues de **DA-1** ou **DA-2** peuvent être envisagés.

## **Conclusion générale**

L'objectif de ce travail de thèse concernait la synthèse et la caractérisation de molécules conjuguées originales pour des applications en photovoltaïque organique (OPV).

Ainsi, trois classes de molécules ont été synthétisées et analysées. Leur potentiel en photovoltaïque a été évalué en fabriquant des dispositifs photovoltaïques de type bicouche en utilisant ces composés comme matériau semi-conducteur de type *p*.

Au cours du premier chapitre, quelques généralités sur les cellules solaires ont été présentées ainsi que le principe de fonctionnement des cellules OPV. Après avoir décrit quelques dispositifs photovoltaïques d'architectures différentes et les performances obtenues avec les polymères conjugués, la suite de ce chapitre a tenté de montrer l'intérêt de différentes familles de molécules conjuguées et des matériaux moléculaires correspondants pour l'OPV.

Le deuxième chapitre présente la synthèse et la caractérisation d'une famille d'oligothiophènes de structure bidimensionnelle en forme d'étoile. L'ensemble de nos résultats montre qu'on peut modifier les propriétés électroniques des molécules en étoile soit en les désymétrisant par incorporation d'un cœur dissymétrique ou bien en insérant des motifs accepteurs tels que le benzothiadiazole dans les branches. Ces modifications conduisent à une meilleure absorption du spectre visible. Les caractéristiques électriques des cellules photovoltaïques bicouches constituées d'une couche de matériau donneur à base de ces molécules et d'un matériau accepteur, C<sub>60</sub> ou C<sub>70</sub>, ont montré que la rupture de symétrie des molécules ou l'introduction de groupements accepteurs dans les branches conjuguées permettait d'améliorer la conversion photovoltaïque.

Dans le troisième chapitre, la synthèse d'une série de composés D-A-D incorporant un groupement tétracyanobutadiène (TCBD) comme bloc central accepteur, a été effectuée selon différentes voies de synthèse. Ces composés présentent une forte absorption dans le visible avec de forts coefficients d'absorption, des potentiels d'oxydation élevés, une grande stabilité et une bonne solubilité dans les solvants organiques. Des cellules de type bicouche ont été fabriquées en déposant la couche de matériau donneur soit en solution ou par évaporation pour donner des efficacités photovoltaïques pouvant aller jusqu'à 2,3%.

Ces résultats prometteurs ont montré pour la première fois, la possibilité d'utiliser le motif TCBD comme bloc accepteur dans des systèmes conjugués pour l'OPV.

Dans le dernier chapitre, la synthèse de nouveaux systèmes conjugués push-pull D-A a été décrite. L'originalité de cette approche est basée sur l'utilisation d'un nouveau bloc accepteur terminal IndénoThiophénylidène Malononitrile (ITM), ce système ponté étant comparé au groupement plus commun Thiophénylidène Malononitrile (TM) non ponté.

Les analyses des composés D-A menées par voltampérométrie cyclique et spectroscopie d'absorption ont montré que le pontage covalent du groupe TM par un noyau phényle pour donner le bloc ITM augmentait significativement le caractère attracteur de ce dernier conduisant à un décalage important de la bande d'absorption vers le rouge. Les cellules solaires de type bicouche réalisées à partir de ces molécules D-A utilisées comme matériau donneur montrent un effet photovoltaïque sous éclairage. De manière intéressante, les molécules D-A de petite taille dont la synthèse est plus simple à mener conduisent aux meilleures performances. De plus, une étude comparative a montré l'effet bénéfique de l'accepteur ponté ITM en OPV.

Suivant les conditions de dépôt, la nature du matériau donneur D-A, celle du matériau accepteur ( $C_{60}$  ou  $C_{70}$ ) ainsi que celle des électrodes utilisées, un rendement de conversion photovoltaïque de 3,7% a pu être atteint pour l'une des molécules de petite taille. Compte-tenu de l'architecture assez simple de nos cellules bi-couches et des nombreuses optimisations possibles ainsi que de la simplicité de structure des molécules, ces résultats remarquables témoignent du réel potentiel des composés D-A décrits dans cette thèse pour l'OPV.



## **Partie expérimentale**

## Experimental conditions

NMR spectra were recorded with a Bruker AVANCE III 300 ( $^1\text{H}$ , 300 MHz and  $^{13}\text{C}$ , 75 MHz) or Bruker AVANCE DRX 500 ( $^1\text{H}$ , 500 MHz and  $^{13}\text{C}$ , 125 MHz). Chemical shifts are given in ppm relative to TMS.

Infrared spectra were recorded on a Bruker spectrometer Vertex 70 and UV-Vis spectra with a Perkin Elmer Lambda 19 or 950 spectrometer. Melting points are uncorrected.

Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization was performed on MALDI-TOF MS BIFLEX III Bruker Daltonics spectrometer using dithranol as matrix.

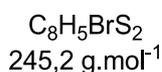
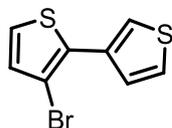
Cyclic voltammetry was performed in dichloromethane solutions purchased from SDS (HPLC grade). Tetrabutylammonium hexafluorophosphate (0.1 M as supporting electrolyte) was purchased from Acros and used without purification. Solutions were deaerated by nitrogen bubbling prior to each experiment. Experiments were carried out in a one-compartment cell equipped with a platinum working microelectrode ( $\varnothing = 2$  mm) and a platinum wire counter electrode. An Ag/AgNO<sub>3</sub> (0.01 M in CH<sub>3</sub>CN) electrode was used as reference and checked against the ferrocene/ferricinium couple (Fc/Fc<sup>+</sup>) before and after each experiment. Then the potentials were expressed relative to SCE reference electrode ( $E_{\text{ox}}$  (Ferrocene) = 0.405 V/SCE). Electrochemical experiments were carried out with a Biologic SP-150 potentiostat with positive feedback compensation.

Elemental analyses were performed with a thermo-electron instrument.

Column chromatography purifications were carried out on Acros silica gel Si 60 (35-70  $\mu\text{m}$ ).

DSC and TGA were performed with TA Instruments.

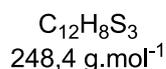
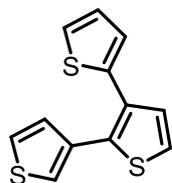
### 3-Bromo-2,3'-bithiophene 2.



A solution of *n*-BuLi 2.5 M in hexane (19.8 mL, 49.6 mmol) was added dropwise to a solution of 2,3-dibromothiophene (12 g, 49.6 mmol) in anhydrous Et<sub>2</sub>O (60 mL), cooled at -78°C under argon. After 45 min additional stirring at -78°C, tetrahydrothiophene-3-one (4.46 mL, 52.0 mmol) was added to the reaction mixture which was then slowly warmed to room temperature, then refluxed for 1 h and left under stirring for 12 h at room temperature. The reaction was carefully hydrolyzed with a saturated aqueous solution of NH<sub>4</sub>Cl (50 mL) and then with a 1 M aqueous solution of HCl (50 mL). After extraction with Et<sub>2</sub>O, the organic phases were dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated to dryness leading to a brown oil corresponding to the alcohol intermediate **1**. The latter was directly poured onto a solution of chloranil (16 g, 65 mmol) in ethyleneglycol (100 mL) and warmed to 100°C. The reaction mixture was refluxed for 90 min. After addition of water and extraction with petroleum ether (2 x 150 mL), the organic phases were dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated. Purification by column chromatography on silica gel (eluent: petroleum ether) afforded a colorless oil (4.78 g, 39% yield).

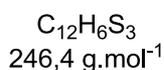
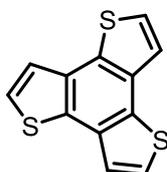
$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

$\delta$ : 7.73 (dd, 1H,  $^4\text{J}=1.3\text{Hz}$ ,  $^3\text{J}=3.0\text{Hz}$ ); 7.45 (dd, 1H,  $^4\text{J}=1.3\text{Hz}$ ,  $^3\text{J}=5.0\text{Hz}$ ); 7.38 (dd, 1H,  $^4\text{J}=3\text{Hz}$ ,  $^3\text{J}=5.0\text{Hz}$ ); 7.20 (d, 1H,  $^3\text{J}=5.4\text{Hz}$ ); 7.02 (d, 1H,  $^3\text{J}=5.4\text{Hz}$ ).

**2,3':2'',3''-Terthiophene 3.**

The Grignard reagent of 2-bromothiophene was prepared under nitrogen atmosphere by dropwise addition of a solution of 2-bromothiophene (2.12 mL, 21.8 mmol) in dry Et<sub>2</sub>O (30 mL) to a suspension of magnesium (680 mg, 28.0 mmol) and dry Et<sub>2</sub>O (3 mL). The reaction mixture was refluxed for 30 min. After dilution with dry Et<sub>2</sub>O (30 mL), the resulting Grignard reagent was added drop by drop during a period of 80 min to a solution of compound **2** (4.5 g, 18.35 mmol) in dry Et<sub>2</sub>O (30 mL) in the presence of catalytic amount of Ni(dppp)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (60 mg, 0.11 mmol). After refluxing overnight under a nitrogen atmosphere, the reaction mixture was hydrolyzed with a 1 M aqueous solution of HCl (50 mL). The organic phase was separated by decantation and the aqueous phase was extracted with Et<sub>2</sub>O (50 mL). The organic phases were dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated to dryness. Purification by column chromatography on silica gel (eluent: petroleum ether) afforded a white solid (3.38 g, 74% yield).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.31 (s, 1H); 7.29 (d, 1H, <sup>4</sup>J=1.5Hz); 7.24 (s, 1H); 7.23 (dd, 1H, <sup>3</sup>J=3.6Hz, <sup>4</sup>J=2.7Hz); 7.18 (d, 1H, <sup>3</sup>J=5.2Hz); 7.06 (dd, 1H, <sup>3</sup>J=3.9Hz, <sup>4</sup>J=2.4Hz); 6.98 (d, 1H, <sup>4</sup>J=1.0Hz); 6.97 (s, 1H).

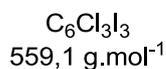
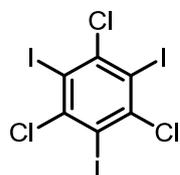
**Benzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b'']trithiophene 4.**

First route: In a photochemical quartz reactor equipped with a 150 W mercury lamp and an efficient cooling system, a solution of compound **3** (1.09 g, 4.38 mmol) and iodine (30 mg, 0.12 mmol) in toluene (500 mL) was irradiated for 16 h under magnetic stirring and air bubbling. The reaction mixture was washed with a saturated aqueous solution of Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (100 mL), dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated to dryness. After chromatography on silica gel (eluent: petroleum ether) a white solid was obtained (0.50 g, 46% yield).

Second route: To a suspension of Na<sub>2</sub>S(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub> (2.14 g, 8.9 mmol) in NMP (30 mL) was added **6** (700 mg, 1.49 mmol). The mixture was stirred at reflux (185°C) for 16 h. The solution was poured into a saturated aqueous solution of NH<sub>4</sub>Cl (50 mL), and the formed precipitate was filtered. The solid was dissolved in chloroform (350 mL), and washed with brine (4 x 300 mL). Organic layer was dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated to dryness. After chromatography on silica gel (eluent: petroleum ether) a white solid was obtained (0.22 g, 60% yield).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.64 (d, 3H, <sup>3</sup>J=5.4Hz); 7.54 (d, 3H, <sup>3</sup>J=5.4Hz).

EI MS: 245.6 [M<sup>+</sup>].

**1,3,5-Trichloro-2,4,6-triiodobenzene 5.**

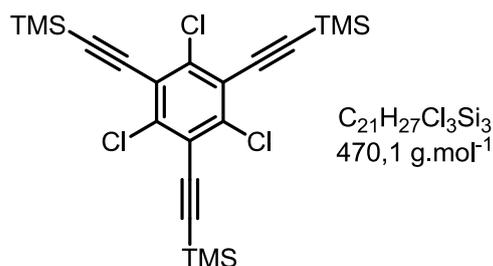
Under vigorous stirring, iodine (19.2 g, 75.1 mmol) was added to a solution of periodic acid (5.8 g, 25 mmol) in 180 mL of concentrated sulfuric acid. After about 15 min of stirring, trichlorobenzene (2.7 g, 14.9 mmol) was

added to the solution, and the mixture was stirred for 18 h at room temperature. It was poured into ice (~200 mL), and the formed precipitate was filtered, washed with water, a bisulfate solution, methanol and diethyl ether. After recrystallization from dioxane, colorless needles were obtained (6.16 g, 74% yield).

M. p. >260°C

EI MS: 557.1; 559.2 [M<sup>+</sup>].

**((2,4,6-Trichlorobenzene-1,3,5-triyl)tris(ethyne-2,1-diyl))tris(trimethylsilane) 6.**



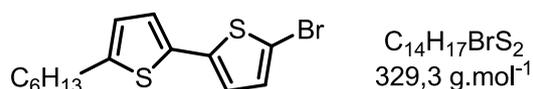
In a Schlenk flask, a mixture of compound **5** (2.2 g, 4.0 mmol), CuI (68 mg, 0.36 mmol) and diisopropylamine (1 g, 1 mL, 0.7 mmol) in distilled THF (20 mL) was degassed with argon during 15 min before addition of Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (400 mg, 0.35 mmol) and trimethylsilylacetylene (1.3 mL, 890 mg, 9 mmol). The reaction mixture was refluxed under argon overnight. At room temperature, water (20 mL) was added and the

aqueous layer was extracted with chloroforme (3 x 20 mL). The organic layer was washed with brine (3 x 50 mL), dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated to dryness. After two chromatography on silica gel (eluent: petroleum ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 10/1 for the first and cyclohexane for the second) a yellow solid was obtained (700 mg, 37% yield).

M. p. 161-162°C.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.29 (s, 27H).

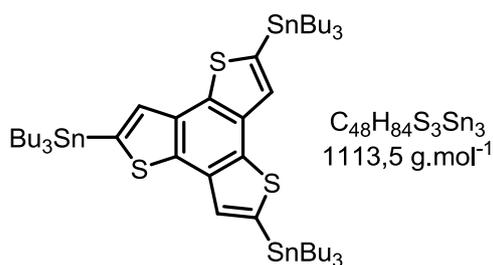
**5-Bromo-5'-hexyl-2,2'-bithiophene 7.**



In the absence of light, NBS (5.04 g, 28.4 mmol) was dissolved in DMF (40 mL), and added dropwise to a solution of compound 5-hexyl-2,2'-bithiophene (6.74 g, 26.9 mmol) in

DMF (200 mL) at -20°C. The reaction was stirred for 50 min. After dilution with petroleum ether (200 mL), the mixture was washed with a saturated aqueous solution of NH<sub>4</sub>Cl (200 mL), dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated to dryness. The residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: petroleum ether) to give a white solid (8.65 g, 98% yield).

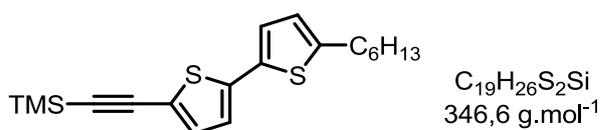
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 6.93 (d, 1H, <sup>3</sup>J=3.8Hz); 6.91 (d, 1H, <sup>3</sup>J=3.6Hz); 6.82 (d, 1H, <sup>3</sup>J=3.8Hz); 6.66 (d, 1H, <sup>3</sup>J=3.6Hz); 2.78 (t, 2H, <sup>3</sup>J=7.3Hz); 1.67 (m, 2H); 1.33 (m, 6H); 0.89 (t, 3H, <sup>3</sup>J=6.80Hz).

**2,5,8-Tris(tributylstannyl)benzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b'']trithiophene 8.**

Under argon a solution of *n*-BuLi 1.6 M in hexane (6.40 mL, 10.2 mmol) was added dropwise to a solution of compound **4** (0.42 g, 1.70 mmol) in anhydrous THF (50 mL) cooled to -5°C. After stirring for 2 h at -5°C, the reaction mixture was slowly warmed to room temperature, Bu<sub>3</sub>SnCl (3.00 mL, 11.1 mmol) was added and the stirring was maintained for 1 h.

After dilution with petroleum ether (200 mL), the mixture was washed with a saturated aqueous solution of NH<sub>4</sub>Cl (150 mL) and then water (150 mL), dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated to dryness. The resulting oil was dissolved in EtOAc (50 mL) before addition of a saturated aqueous solution of NaF (10 mL) and the mixture was vigorously stirred for 10 min. After filtration on Hyflo and washing of the hyflo cake by petroleum ether, the filtered solution was washed with a saturated aqueous solution of NaCl, dried over MgSO<sub>4</sub> and evaporated *in vacuo* leading to a pure yellow oil (1.88 g, 100% yield).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)      δ: 7.68 (s, 3H); 1.64 (m, 18H); 1.38 (m, 18H) ; 1.23 (m, 18H) ; 0.92 (m, 27H).

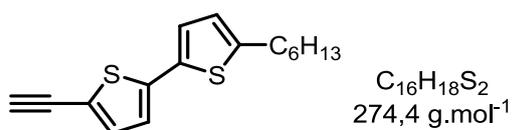
**((5'-Hexyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)ethynyl)trimethylsilane 9.**

A mixture of compound **7** (0.53 g, 1.61 mmol), CuI (30 mg, 0.16 mmol) and diisopropylamine (1 g, 1 mL, 0,7 mmol) in distilled THF (15 mL) was placed in a Schlenk flask and degassed with azote

during 15 min before addition of Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (100 mg, 0.09 mmol) and trimethylsilylacetylene (0.34 mL, 237 mg, 2.41 mmol). The reaction mixture was refluxed under nitrogen during 3 h. At room temperature, water (50 mL) was added and the aqueous layer was extracted with dichloromethane (2 x 150 mL). The organic layer was dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated to dryness. After chromatography on silica gel (eluent: petroleum ether) a yellow oil was obtained (500 mg, 89% yield).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)      δ: 7.09 (d, 1H, <sup>3</sup>J=3.8Hz); 6.98 (d, 1H, <sup>3</sup>J=3.6Hz); 6.91 (d, 1H, <sup>3</sup>J=3.8Hz); 6.67 (d, 1H, <sup>3</sup>J=3.6Hz); 2.78 (t, 2H, <sup>3</sup>J=7.5Hz); 1.67 (m, 2H); 1.32 (m, 6H); 0.89 (t, 3H, <sup>3</sup>J=6.80Hz); 0.25 (s, 9H).

EI MS:                                    345.7 [M<sup>+</sup>].

**5-Ethynyl-5'-hexyl-2,2'-bithiophene 10.**

Compound **9** (0.5 g, 1.44 mmol) was dissolved in methanol (15 mL) and THF (5 mL), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1 g, 7.20 mmol) was added. The reaction mixture was stirred for 12 h at room temperature. The product was extracted with dichloromethane (100 mL)

and the organic layer was washed with water (2 x 200 mL), dried over MgSO<sub>4</sub>, and the solvent was evaporated to give a yellow oil (290 mg, 73% yield).

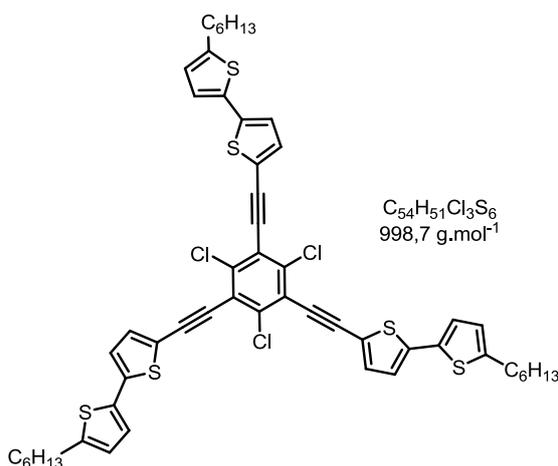
$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$ : 7.15 (d, 1H,  $^3J=3.8\text{Hz}$ ); 6.99 (d, 1H,  $^3J=3.6\text{Hz}$ ); 6.93 (d, 1H,  $^3J=3.8\text{Hz}$ ); 6.68 (d, 1H,  $^3J=3.6\text{Hz}$ ); 3.38 (s, 1H); 2.78 (t, 2H,  $^3J=7.4\text{Hz}$ ); 1.67 (m, 2H); 1.32 (m, 6H); 0.89 (t, 3H,  $^3J=6.80\text{Hz}$ ).

EI MS:

273.7 [ $\text{M}^+$ ].

**5',5''',5''''-(2,4,6-Trichlorobenzene-1,3,5-triyl)tris(ethyne-2,1-diyl)tris(5-hexyl-2,2'-bithiophene) 11.**



In a Schlenk flask, a mixture of compound **5** (0.61 g, 1.09 mmol), compound **10** (1.2 g, 4.37 mmol), CuI (130 mg, 0.68 mmol) and diisopropylamine (0.7 g, 0.7 mL, 0.5 mmol) in toluene (40 mL) was degassed with argon during 15 min before addition of  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (630 mg, 0.54 mmol). The reaction mixture was refluxed under argon during 14 h and stirred at room temperature for 24 h. Water (40 mL) was added and the aqueous layer was extracted with toluene (3 x 40 mL). The organic layer was washed with brine (3 x 100 mL), dried over  $\text{MgSO}_4$  and concentrated to dryness. After chromatography on silica gel (eluent:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) a yellow solid was obtained (290 mg, yield 26%).

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )

$\delta$ : 7.32 (d, 3H,  $^3J=3.8\text{Hz}$ ); 7.08 (d, 3H,  $^3J=3.6\text{Hz}$ ); 7.06 (d, 3H,  $^3J=3.8\text{Hz}$ ); 6.74 (d, 3H,  $^3J=3.6\text{Hz}$ ); 2.82 (t, 6H,  $^3J=7.6\text{Hz}$ ); 1.69 (m, 6H); 1.34 (m, 18H); 0.90 (t, 9H,  $^3J=6.80\text{Hz}$ ).

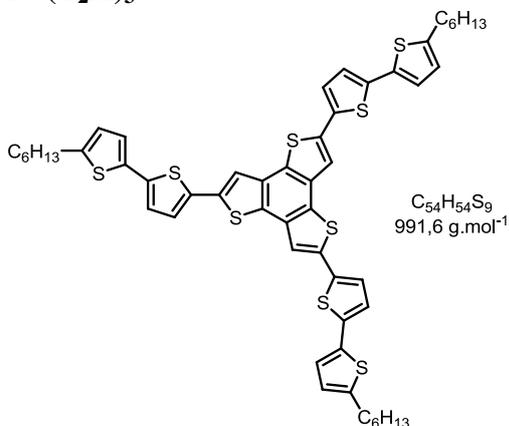
MALDI-TOF MS:

997.9 [ $\text{M}^+$ ].

Elemental Anal.

calcd for  $\text{C}_{54}\text{H}_{51}\text{Cl}_3\text{S}_6$  : C, 64.94; H, 5.15; S, 19.26; found: C, 64.94; H, 5.28; S, 19.26.

**2,5,8-Tris[5-(5-hexyl-2-thienyl)-2-thienyl]benzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b'']trithiophene Btt( $\text{T}_2\text{H}$ )<sub>3</sub>.**



First route: In a Schlenk flask, a mixture of compound **8** (1.88 g, 1.70 mmol), bromo derivative **7** (2.22 g, 6.7 mmol) in toluene (10 mL) was degassed with argon during 15 min before addition of  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0.30 g, 0.26 mmol). The solution was refluxed for 72 h under argon atmosphere. After filtration of the reaction mixture, the residue was subjected to successive Soxhlet extractions with *i*-Pr<sub>2</sub>O and  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Note that the brown solution obtained at the beginning of the extraction with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1<sup>st</sup> to 3<sup>th</sup> extracts) was separated whereas the following  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

extracts were recovered and evaporated *in vacuo* affording an orange solid. The residue was purified twice by column chromatography on silica gel (eluent: CS<sub>2</sub>) to give a yellow powder (170 mg, 10% yield).

**Second route:** To a suspension of Na<sub>2</sub>S(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub> (60 mg, 0.25 mmol) in NMP (6 mL), **11** (40 mg, 0.04 mmol) was added. The mixture was stirred at reflux (185°C) during 12 h. The solution was poured into a saturated aqueous solution of NH<sub>4</sub>Cl (100 mL) and the resulting precipitate was filtered and then purified twice by chromatography on silica gel (eluent: CS<sub>2</sub>). A yellow powder was obtained (30 mg, 75% yield).

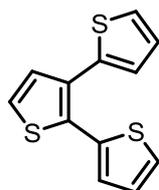
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>/CS<sub>2</sub> 2/1)

δ: 7.46 (s, 3H); 7.17 (d, 3H, <sup>3</sup>J=3.8Hz); 7.005 (d, 3H, <sup>3</sup>J=3.8Hz); 6.999 (d, 3H, <sup>3</sup>J=3.5Hz); 6.69 (d, 3H, <sup>3</sup>J=3.5Hz); 2.83 (t, 6H, <sup>3</sup>J=7.6Hz); 1.73 (m, 6H); 1.38 (m, 18H); 0.94 (t, 9H, <sup>3</sup>J=6.8Hz).

MALDI-TOF MS:

989.9 [M<sup>+</sup>].

### 2,2':3',2''-Terthiophene 12.



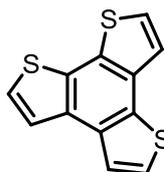
C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>S<sub>3</sub>  
248,4 g.mol<sup>-1</sup>

The Grignard reagent of 2-bromothiophene was prepared under nitrogen atmosphere by dropwise addition of a solution of 2-bromothiophene (9.34 mL, 96.5 mmol) in dry Et<sub>2</sub>O (120 mL) to a suspension of magnesium (2.7 g, 112.0 mmol) and dry Et<sub>2</sub>O (10 mL). The reaction mixture was refluxed for 30 min. After dilution with dry Et<sub>2</sub>O (50 mL), the resulting Grignard reagent was added drop by drop during a period of 1 h to a solution of 2,3-dibromothiophene (10.60 g, 43.8 mmol) in dry Et<sub>2</sub>O (50 mL) in the presence of catalytic amount of Ni(dppp)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (270 mg, 0.50 mmol). After refluxing during 2 h under a nitrogen atmosphere, the reaction mixture was hydrolyzed with a 1 M aqueous solution of HCl (50 mL). The organic phase was separated by decantation and the aqueous phase was extracted with Et<sub>2</sub>O (50 mL). The organic phases were dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated to dryness. A purification by column chromatography on silica gel (eluent: cyclohexane) afforded a white solid (8.92 g, 82% yield).

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

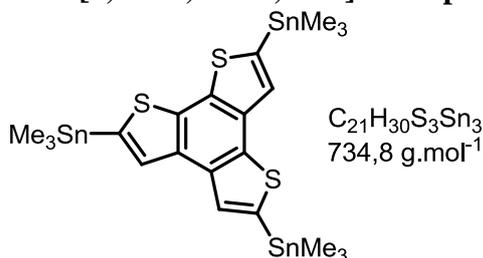
δ: 7.32 (dd, 1H, <sup>3</sup>J=5.1Hz, <sup>4</sup>J=1.1Hz); 7.28 (d, 1H, <sup>3</sup>J=5.3Hz); 7.26 (dd, 1H, <sup>3</sup>J=5.3Hz, <sup>4</sup>J=1.1Hz); 7.18 (d, 1H, <sup>3</sup>J=5.3Hz); 7.13 (dd, 1H, <sup>3</sup>J=3.7Hz, <sup>4</sup>J=1.1Hz); 7.06-6.99 (m, 3H).

### Benzo[1,2-b:3,4-b':6,5-b'']trithiophene 13.



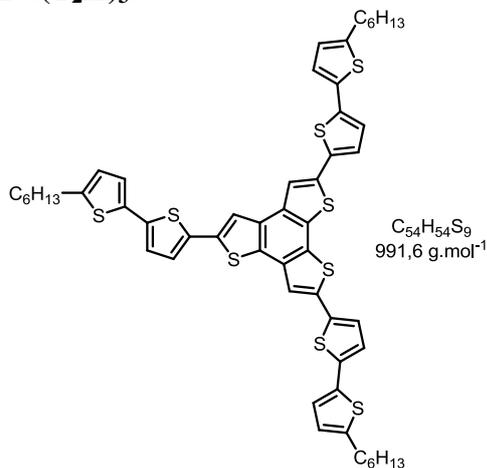
C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>S<sub>3</sub>  
246,4 g.mol<sup>-1</sup>

In a photochemical quartz reactor equipped with a 150 W mercury lamp and an efficient cooling system, a solution of compound **12** (2.3 g, 9.26 mmol) and iodine (30 mg, 0.12 mmol) in toluene (600 mL) was irradiated for 30 h under magnetic stirring and air bubbling. The reaction mixture was washed with a saturated aqueous solution of Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (100 mL), dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated to dryness. After chromatography on silica gel (eluent: hexane) a white solid was obtained (1.50 g, 65% yield).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ : 7.76 (d, 1H,  $^3J=5.3\text{Hz}$ ); 7.75 (d, 1H,  $^3J=5.3\text{Hz}$ ); 7.63 (d, 1H,  $^3J=5.3\text{Hz}$ ); 7.53 (d, 1H,  $^3J=5.3\text{Hz}$ ); 7.51 (d, 1H,  $^3J=3.6\text{Hz}$ ); 7.50 (d, 1H,  $^3J=3.6\text{Hz}$ ).**Benzo[1,2-b:3,4-b':6,5-b'']trithiophene-2,5,8-triyltris(trimethylstannane) 14.**

Under argon, a solution of lithium diisopropylamide (LDA) was prepared by dropwise addition of a solution of *n*-BuLi 1.6 M in hexane (2.54 mL, 4.06 mmol) to a solution of diisopropylamine (0.57 mL, 4.06 mmol) in distilled THF (7 mL). The LDA solution was added dropwise to a solution of compound **13** (0.50 g, 2.03 mmol) in anhydrous THF (20 mL)

cooled at  $0^\circ\text{C}$ . After stirring for 15 min at  $0^\circ\text{C}$   $\text{Me}_3\text{SnCl}$  (0.81 g, 4.06 mmol) was added and the stirring was maintained for 30 min. This operation was repeated three times. After dilution with petroleum ether (150 mL), the mixture was washed with a saturated aqueous solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (150 mL) and then water (150 mL), dried over  $\text{MgSO}_4$  and concentrated to dryness. The resulting oil was dissolved in EtOAc (50 mL) before addition of a saturated aqueous solution of NaF (10 mL) and the mixture was stirred vigorously for 10 min. After filtration on Hyflo and washing of the hyflo cake by petroleum ether, the filtered solution was washed with a saturated aqueous solution of NaCl, dried over  $\text{MgSO}_4$  and evaporated *in vacuo* leading to a pure yellow oil (1.20 g, 80% yield).

 $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ : 7.864 (s, 1H); 7.858 (s, 1H); 7.69 (s, 1H); 0.48 (s, 27H).**2,5,8-Tris(5'-hexyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)benzo[1,2-b:3,4-b':6,5-b'']trithiophene d-Btt( $\text{T}_2\text{H}$ )<sub>3</sub>.**

In a Schlenk flask, a mixture of compound **14** (1.20 g, 1.63 mmol), bromo derivative **7** (2.15 g, 6.52 mmol) in toluene (10 mL) was degassed with argon during 15 min before addition of  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0.29 g, 0.25 mmol). The solution was refluxed for 72 h under argon atmosphere. After filtration of the reaction mixture, the residue was subjected to successive Soxhlet extractions with hexane and  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Note that the brown solution obtained at the beginning of the extraction with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1<sup>st</sup> to 3<sup>th</sup> extracts) was separated whereas the following  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extracts were recovered and evaporated *in vacuo* affording an orange solid. The residue was

purified by two column chromatography on silica gel (eluent:  $\text{CS}_2$ ) to give a powder which was further triturated in hexane and filtered, to give an orange powder (210 mg, 13% yield).

M.p.

 $140^\circ\text{C}$

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CS}_2$  2/1)

$\delta$ : 7.70 (s, 1H); 7.68 (s, 1H); 7.51 (s, 1H); 7.24 (d, 1H,  $^3\text{J}=3.8\text{Hz}$ ); 7.22 (d, 1H,  $^3\text{J}=3.8\text{Hz}$ ); 7.21 (d, 1H,  $^3\text{J}=3.8\text{Hz}$ ); 7.07-7.02 (m, 6H); 6.73 (d, 3H,  $^3\text{J}=3.6\text{Hz}$ ); 2.85 (t, 6H,  $^3\text{J}=7.5\text{Hz}$ ); 1.74 (m, 6H); 1.39 (m, 18H); 0.95 (t, 9H,  $^3\text{J}=6.80\text{Hz}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$  2/1)

$\delta$ : 145.9; 145.84; 145.77; 138.2; 138.0; 137.9; 136.6; 136.1; 136.0; 135.4; 135.2; 134.9; 134.5; 134.45; 134.39; 133.2; 133.1; 131.9; 130.8; 129.6; 129.0; 125.7; 125.5; 125.4; 125.0; 123.8; 123.7; 118.3; 117.5; 31.84; 31.80; 30.4; 29.1; 22.9; 14.3

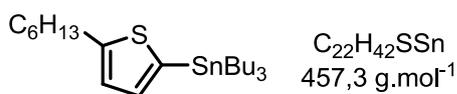
UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ : 411 ( $\epsilon=86370 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

MALDI-TOF MS: 989.7 [ $\text{M}^+$ ].

ESI HRMS: calcd for  $\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{S}_9$  990.17065, found 990.1701.

Elemental Anal. calcd for  $\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{S}_9$  : C, 65.41; H, 5.49; S, 29.10; found: C, 65.56; H, 5.47; S, 29.34.

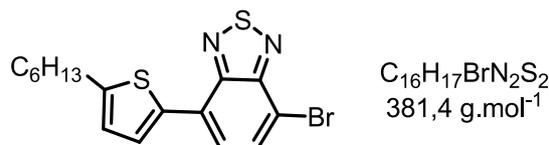
#### Tributyl(5-hexylthiophen-2-yl)stannane 15.



In a Schlenk, a solution of *n*-BuLi 2.5 M in hexane (11.2 mL, 28 mmol) was added slowly to a solution of 2-hexylthiophene (4.3 g, 25.5 mmol) in anhydrous THF (100 mL) cooled to  $-70^\circ\text{C}$  under argon atmosphere. After 30 min of stirring at  $-70^\circ\text{C}$  an 45 min at  $-40^\circ\text{C}$ ,  $\text{Bu}_3\text{SnCl}$  (7.6 mL, 28.1 mmol) was added slowly. The reaction mixture was allowed to reach room temperature. After addition of  $\text{Et}_2\text{O}$  (150 mL), the mixture was washed with a saturated aqueous solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (200 mL), dried over  $\text{MgSO}_4$  and concentrated to dryness. The residue was dissolved in  $\text{EtOAc}$  (100 mL) and treated with a saturated aqueous solution of  $\text{NaF}$  (30 mL). The resulting white precipitate was filtered off and the filtered solution was washed with a saturated aqueous solution of  $\text{NaCl}$  (150 mL) and finally dried over  $\text{MgSO}_4$  to give a yellow oil (11.66 g, 100% yield).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 6.98 (d, 1H,  $^3\text{J}=3.2\text{Hz}$ ); 6.90 (d, 1H,  $^3\text{J}=3.2\text{Hz}$ ); 2.86 (t, 2H,  $^3\text{J}=7.7\text{Hz}$ ); 1.68 (m, 2H); 1.32 (m, 6H); 0.89 (t, 3H,  $^3\text{J}=7.3\text{Hz}$ ).

#### 4-Bromo-7-(5-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazole 16.



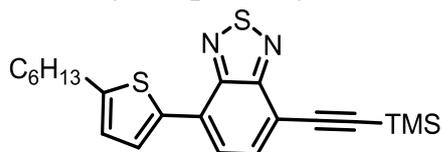
A mixture of compound **15** (7.73 g, 16.90 mmol), dibromobenzothiadiazole (5.8 g, 19.73 mmol) in toluene (180 mL) was degassed with argon during 30 min before addition of  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (1.10 g, 0.95 mmol). The solution was refluxed for 21 h under argon atmosphere. Water (150 mL) was added and the organic layer was washed, successively, with a saturated aqueous solution of  $\text{NaHCO}_3$  (100mL) and water (100 mL). Organic layer was dried over  $\text{MgSO}_4$  and concentrated to dryness. The residue was

purified by column chromatography on silica gel (eluent: petroleum ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 1/1), to give a yellow powder (3.04 g, 47% yield).

M.p. 62-64°C

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.92 (d, 1H, <sup>3</sup>J=3.7Hz); 7.82 (d, 1H, <sup>3</sup>J=7.7Hz); 7.63 (d, 1H, <sup>3</sup>J=7.7Hz); 6.87 (d, 1H, <sup>3</sup>J=3.7Hz); 2.87 (t, 2H, <sup>3</sup>J=7.4Hz); 1.74 (m, 2H); 1.34 (m, 6H); 0.90 (t, 3H, <sup>3</sup>J=7.0Hz).

**4-(5-Hexylthiophen-2-yl)-7-((trimethylsilyl)ethynyl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole 17.**



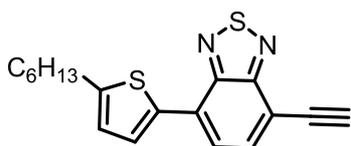
C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Si  
398,7 g.mol<sup>-1</sup>

In a Schlenk flask, a mixture of compound **16** (3.00 g, 7.87 mmol), CuI (30 mg, 0.16 mmol) and diisopropylamine (5 g, 5 mL, 3.5 mmol) in distilled THF (70 mL)

was degassed with azote during 15 min before addition of Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (150 mg, 0.13 mmol) and trimethylsilylacetylene (1.60 mL, 1.12 g, 11.4 mmol). The reaction mixture was refluxed under nitrogen during 3 h. At room temperature, water (150 mL) was added and the aqueous layer was extracted with dichloromethane (2 x 150 mL). The organic layer was dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated to dryness. After chromatography on silica gel (eluent: petroleum ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 1/1), a yellow solid was obtained (3.03 mg, 97% yield).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.98 (d, 1H, <sup>3</sup>J=3.7Hz); 7.75 (d, 1H, <sup>3</sup>J=7.5Hz); 7.71 (d, 1H, <sup>3</sup>J=7.5Hz); 6.88 (d, 1H, <sup>3</sup>J=3.7Hz); 2.88 (t, 2H, <sup>3</sup>J=7.5Hz); 1.74 (m, 2H); 1.34 (m, 6H); 0.90 (t, 3H, <sup>3</sup>J=7.0Hz); 0.34 (s, 9H).

**4-Ethynyl-7-(5-hexylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole 18.**



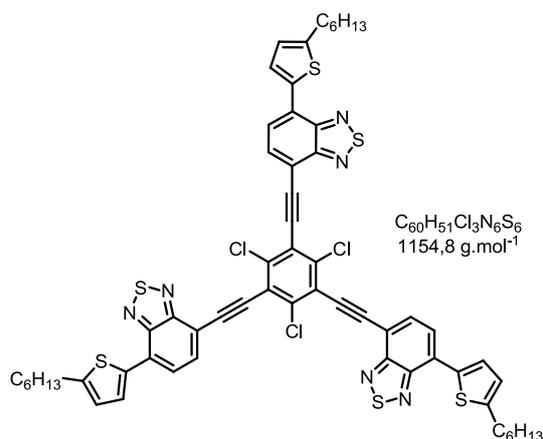
C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
326,5 g.mol<sup>-1</sup>

Compound **17** (3.00 g, 7.52 mmol) was dissolved in methanol (15 mL) and THF (5 mL), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (5.17 g, 37.4 mmol) was added. The reaction mixture was stirred for 15 h at room temperature. The product was

extracted with dichloromethane (200 mL) and the organic layer was washed with water (2x 200 mL), dried over MgSO<sub>4</sub>, and the solvent was evaporated to give a yellow brown solid (2.44 g, 99% yield).

M.p. 67-68°C

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.00 (d, 1H, <sup>3</sup>J=3.7Hz); 7.78 (d, 1H, <sup>3</sup>J=7.5Hz); 7.73 (d, 1H, <sup>3</sup>J=7.5Hz); 6.89 (d, 1H, <sup>3</sup>J=3.7Hz); 3.61 (s, 1H); 2.89 (t, 2H, <sup>3</sup>J=7.7Hz); 1.75 (m, 2H); 1.35 (m, 6H); 0.90 (t, 3H, <sup>3</sup>J=7.0Hz).

**7,7',7''-((2,4,6-Trichlorobenzene-1,3,5-triyl)tris(ethyne-2,1-diyl))tris(4-(5-hexylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole) 19.**


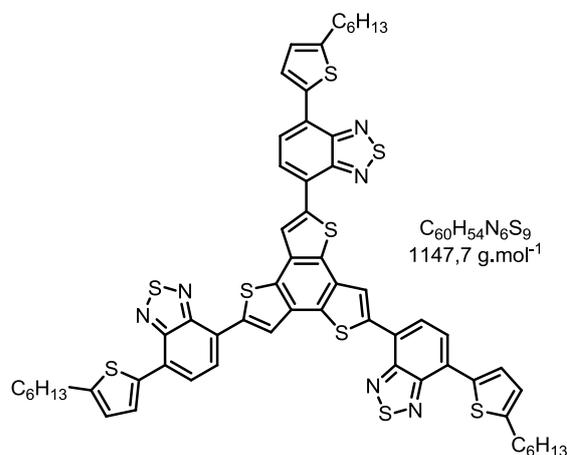
In a Schlenk flask, a mixture of compound **5** (108 mg, 0.19 mmol), compound **17** (190 mg, 0.58 mmol), CuI (20 mg, 0.10 mmol) and diisopropylamine (1 g, 1 mL, 0.7 mmol) in toluene (10 mL) was degassed with argon during 15 min before addition of Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (80 mg, 0.07 mmol). The reaction mixture was refluxed under argon during 30 h. Water (30 mL) was added and the aqueous layer was extracted with toluene (3 x 30 mL). The organic layer was washed with brine (3 x 100 mL), dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated to dryness. After two chromatography on silica gel (eluent: CS<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 1/1 for the first and toluene for the second) a yellow solid was obtained (50 mg, yield 23%).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

$\delta$ : 8.03 (d, 3H, <sup>3</sup>J=3.7Hz); 7.87 (d, 3H, <sup>3</sup>J=7.5Hz); 7.74 (d, 3H, <sup>3</sup>J=7.5Hz); 6.86 (d, 3H, <sup>3</sup>J=3.7Hz); 2.90 (t, 6H, <sup>3</sup>J=7.6Hz); 1.77 (m, 6H); 1.38 (m, 18H); 0.94 (t, 9H, <sup>3</sup>J=7.0Hz).

MALDI-TOF MS:

1153.6 [M<sup>+</sup>].

**2,5,8-Tris(7-(5-hexylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4-yl)benzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b'']trithiophene Btt(BztTH)<sub>3</sub>.**


washed in hexane, centrifuged to give a red-black powder (70 mg, 5% yield).

**First route:** In a Schlenk flask, a mixture of compound **8** (1.44 g, 1.30 mmol), bromo derivative **16** (1.98 g, 5.20 mmol) in toluene (15 mL) was degassed with argon during 15 min before addition of Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.27 g, 0.23 mmol). The solution was refluxed for 24 h under argon atmosphere. After precipitation with hexane, the reaction mixture was filtered, the residue was subjected to successive Soxhlet extractions with hexane, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and chloroform. The chloroform fraction was evaporated *in vacuo* affording a red-black solid. The residue was

**Second road:** To a suspension of Na<sub>2</sub>S(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub> (50 mg, 0.21 mmol) in NMP (6 mL) was added **19** (60 mg, 0.05 mmol). The mixture was stirred at reflux (185°C) during 19 h. The solution was poured into a saturated aqueous solution of NH<sub>4</sub>Cl (150 mL), and the precipitate was filtered and purified by chromatography on silica gel (eluent: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) to give a red-black powder (10 mg, 17% yield).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $50^\circ\text{C}$ )  $\delta$ : 7.43 (s, 3H); 7.26 (d, 3H); 6.76 (d, 3H,  $^3J=7.4\text{Hz}$ ); 6.71 (d, 3H,  $^3J=7.4\text{Hz}$ ); 6.43 (d, 3H,  $^3J=3.4\text{Hz}$ ); 2.69 (t, 6H,  $^3J=7.7\text{Hz}$ ); 1.68 (m, 6H); 1.40 (m, 18H); 0.99 (t, 9H,  $3J=7.0\text{Hz}$ ).

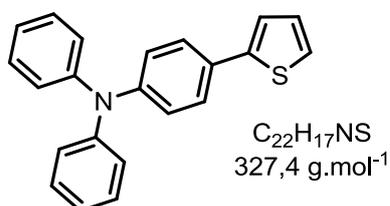
$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 151.1; 151.0; 146.8; 136.9; 136.1; 131.0; 130.4; 127.4; 125.0; 124.7; 124.2; 123.4; 122.9; 121.5; 31.9; 31.4; 30.3; 29.3; 22.9; 14.3.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ : 492 ( $\epsilon=62200 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

MALDI-TOF MS: 1145.9 [ $\text{M}^+$ ].

MALDI HRMS : calcd for  $\text{C}_{60}\text{H}_{54}\text{N}_6\text{S}_9$  1146.1896, found 1146.1880.

#### ***N,N*-Diphenyl-4-(thien-2-yl)aniline 20.**

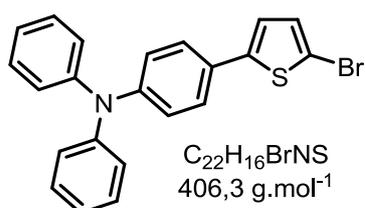


In a Schlenk flask, a mixture of 4-bromo-*N,N*-diphenylaniline (4 g, 12.34 mmol) and 2-(tributylstannyl)thiophene (6.88 g, 18.46 mmol) in toluene (150 mL) was degassed with argon during 15 min before addition of  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (820 mg, 0.71 mmol) as catalyst. The Schlenk flask was closed and the reaction mixture was warmed at  $110^\circ\text{C}$  for 18 h under argon atmosphere.

After evaporation of the solvent, the residue was dissolved in dichloromethane (250 mL) and the solution was washed with water (3 x 200 mL), dried over  $\text{MgSO}_4$  and evaporated to dryness. The crude product was purified twice by column chromatography on silica gel (eluent: cyclohexane first and then cyclohexane/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : 9/1) giving a slightly yellow solid (2.25 g, 56% yield).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$ : 7.48 (d, 2H,  $^3J=8.8\text{Hz}$ ); 7.31-7.22 (m, 6H); 7.13-7.01 (m, 9H).

#### **4-(5-Bromothiien-2-yl)-*N,N*-diphenylaniline 21.**



In the absence of light, a solution of NBS (440 mg, 2.48 mmol) in DMF (5 mL) was added dropwise to a solution of compound **20** (900 mg, 2.75 mmol) in DMF (20 mL) cooled to  $0^\circ\text{C}$  and the reaction was stirred during 2 h at this temperature and then 1 h at room temperature. After addition of a 1 M aqueous solution of HCl (40 mL), the product was extracted with dichloromethane (150 mL) and

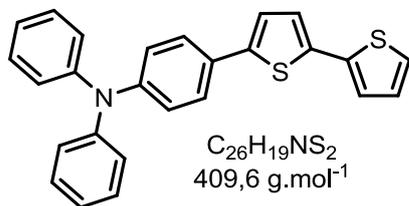
the resulting organic layer was washed with water (4 x 300 mL), dried over  $\text{MgSO}_4$  and concentrated to dryness. The product was purified by column chromatography on silica gel (eluent: hexane/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : 4/1) to give a pale yellow solid (770 mg, 69% yield).

M.p. 139-140 $^\circ\text{C}$ .

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.36 (d, 2H,  $^3J=8.8\text{Hz}$ ); 7.30-7.22 (m, 4H); 7.12-7.01 (m, 8H); 7.00 (d, 1H,  $^3J=3.8\text{Hz}$ ); 6.95 (d, 1H,  $^3J=3.8\text{Hz}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 147.8 ; 147.5 ; 145.9 ; 130.9 ; 129.5 ; 127.7 ; 126.6 ; 124.8 ; 123.6 ; 123.4 ; 122.4 ; 110.5.

MALDI-TOF MS: 406.5 [M+H].

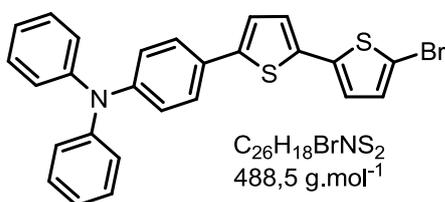
ESI HRMS : calcd for C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>BrNS 405.01868, found 405.0191.**4-(2,2'-Bithiophen-5-yl)-N,N-diphenylaniline 22.**

In a Schlenk flask, a mixture of compound **21** (1.8 g, 4.43 mmol) and 2-(tributylstannyl)thiophene (1.65 g, 4.43 mmol) in toluene (75 mL) was degassed with argon during 15 min before addition of Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (250 mg, 0.2 mmol) as catalyst. The reaction mixture was refluxed for 24 h under argon atmosphere. After evaporation of the solvent, the residue was dissolved in

dichloromethane (150 mL) and the solution was washed with water (2 x 200 mL), dried over MgSO<sub>4</sub> and evaporated to dryness. Purification by column chromatography on silica gel (eluent: hexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 9/1) gave a yellow solid (1.00 g, 55% yield).

M.p. 159-160°C.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ: 7.47 (d, 2H, <sup>3</sup>J=8.8Hz); 7.31-7.25 (m, 4H); 7.24 (dd, 1H, <sup>3</sup>J=5.1Hz, <sup>4</sup>J=1.1Hz); 7.20 (dd, 1H, <sup>3</sup>J=3.6Hz, <sup>4</sup>J=1.1Hz); 7.17 (d, 1H, <sup>3</sup>J=3.8Hz); 7.14 (d, 1H, <sup>3</sup>J=3.8Hz); 7.13-7.01 (m, 9H).

**4-(5'-Bromo-2,2'-bithiophen-5-yl)-N,N-diphenylaniline 23.**

In the absence of light, a solution of NBS (220 mg, 1.22 mmol) in DMF (4 mL) was added dropwise to a solution of compound **22** (500 mg, 1.22 mmol) in DMF (10 mL) cooled to 0°C and the reaction was stirred during 2 h at this temperature and then 1 h at room temperature. After addition of a 1 M aqueous solution of HCl (30 mL), the product was extracted

with dichloromethane (100 mL) and the resulting organic layer was washed with water (4 x 300 mL), dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated to dryness. The product was purified by column chromatography on silica gel (eluent: hexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 4/1) to give a yellow solid (530 mg, 89% yield).

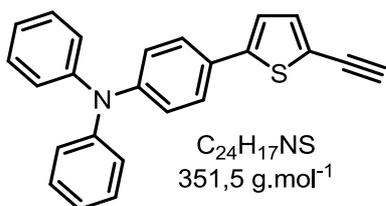
M.p. 147-148°C.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.45 (d, 2H, <sup>3</sup>J=8.7Hz); 7.32-7.24 (m, 4H); 7.16-7.02 (m, 10H); 6.97 (d, 1H, <sup>3</sup>J=3.9Hz); 6.91 (d, 1H, <sup>3</sup>J=3.9Hz).

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 147.6 ; 147.5 ; 143.7 ; 139.2 ; 134.8 ; 130.8 ; 129.5 ; 127.8 ; 126.5 ; 125.0 ; 124.7 ; 123.6 ; 123.5 ; 123.4 ; 122.9 ; 110.7.

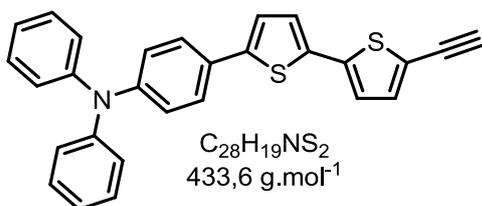
MALDI-TOF MS: 488.6 [M+H].

ESI HRMS : calcd for C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>BrNS<sub>2</sub> 487.00640, found 487.0069.

**4-(5-Ethynylthien-2-yl)-N,N-diphenylaniline 24.**

In a Schlenk flask, a mixture of compound **21** (300 mg, 0.74 mmol), CuI (10 mg, 0.05 mmol) and diisopropylamine (1 g, 1 mL, 0.7 mmol) in toluene (20 mL) was degassed with argon during 15 min before addition of Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (50 mg, 0.04 mmol) and trimethylsilylacetylene (0.2 mL, 140 mg, 1.42 mmol). The reaction mixture was refluxed under argon overnight. At room temperature, water (50 mL) was added and the aqueous layer was extracted with toluene (2 x 100 mL). The organic layer was washed with brine (200 mL) and with water (200 mL), dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated to dryness. After chromatography on silica gel (eluent: 1:4 dichloromethane/hexane) a yellow solid corresponding to a trimethylsilyl intermediate compound was obtained. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ: 7.44 (d, 2H, <sup>3</sup>J=8.9Hz); 7.30-7.22 (m, 4H); 7.12-7.05 (m, 8H); 7.03 (d, 2H, <sup>3</sup>J=8.9Hz); 0.24 (s, 9H). MALDI-TOF MS: 422.7 [M<sup>+</sup>]. The product was then dissolved in methanol (20 mL) and THF (5 mL) and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (300 mg, 2.18 mmol) was added. The reaction mixture was stirred for 5 h at room temperature. The product was extracted with dichloromethane (200 mL) and the organic layer was washed with water (3 x 200 mL), dried over MgSO<sub>4</sub>, and the solvent was evaporated. The product was purified by column chromatography on silica gel (eluent: hexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 4/1) to give a yellow solid (230 mg, 88% yield) which is rapidly used in the next step.

M.p.	107-109°C.
<sup>1</sup> H NMR (300 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	δ: 7.44 (d, 2H, <sup>3</sup> J=8.9Hz); 7.32-7.24 (m, 4H); 7.13-7.01 (m, 8H); 7.03 (d, 2H, <sup>3</sup> J=8.9Hz); 3.45 (s, 1H).
<sup>13</sup> C NMR (75 MHz, CDCl <sub>3</sub> )	δ: 148.0 ; 147.4 ; 146.3 ; 134.3 ; 129.5 ; 127.5 ; 126.9 ; 124.9 ; 123.5 ; 123.4 ; 121.9 ; 120.2 ; 81.8 ; 77.5.
MALDI-TOF MS:	350.6 [M <sup>+</sup> ].
ESI HRMS :	calcd for C <sub>24</sub> H <sub>17</sub> NS 351.10817, found 351.1078.

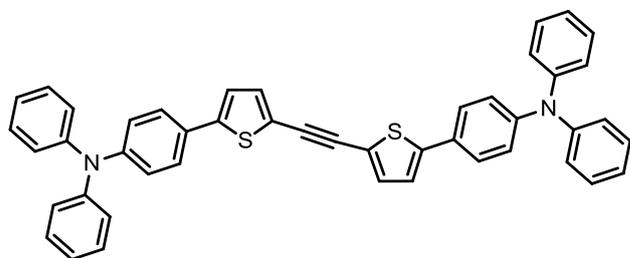
**4-(5-Ethynyl-2,2'-bithiophen-5-yl)-N,N-diphenylaniline 25.**

In a Schlenk flask, a mixture of compound **23** (200 mg, 0.4 mmol), CuI (8 mg, 0.04 mmol) and diisopropylamine (1 g, 1 mL, 0.7 mmol) in toluene (15 mL) was degassed with argon during 15 min before addition of Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (25 mg, 0.02 mmol) and trimethyl-silylacetylene (60 mg, 0.6 mmol). The reaction mixture was refluxed under argon overnight. At room temperature, water (50 mL) was added and the aqueous layer was extracted with toluene (2 x 100 mL). The organic layer was washed with brine (200 mL) and with water (200 mL), dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated to dryness. After chromatography on silica gel (eluent: 1:4 dichloromethane/hexane) a yellow solid corresponding to a trimethylsilyl intermediate compound was obtained. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ: 7.46 (d, 2H, <sup>3</sup>J=8.8Hz); 7.32-7.24 (m, 4H); 7.18-7.02 (m, 12H); 0.25 (s, 9H). MALDI-TOF MS: 504.6 [M<sup>+</sup>]. The product was then dissolved in methanol (20 mL) and THF (5 mL) and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (170 mg, 1.23 mmol) was added. The reaction mixture was stirred for 5 h at room temperature. The product was extracted with dichloromethane (150 mL) and the organic layer was washed with water (3 x 200 mL), dried over MgSO<sub>4</sub>, and

the solvent was evaporated. The product was purified by column chromatography on silica gel (eluent: hexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 4/1) to give a yellow solid (120 mg, 70% yield) which is rapidly used in the next step.

M.p.	118-120°C.
<sup>1</sup> H NMR (300 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	δ: 7.47 (d, 2H, <sup>3</sup> J=8.8Hz); 7.32-7.24 (m, 4H); 7.19 (d, 1H, <sup>3</sup> J=3.8 Hz); 7.17-7.02 (m, 11H); 3.48 (s, 1H).
<sup>13</sup> C NMR (125 MHz, CDCl <sub>3</sub> )	δ: 147.7 ; 147.5 ; 144.1 ; 139.5 ; 134.8 ; 134.1 ; 129.5 ; 127.8 ; 126.6 ; 125.5 ; 124.8 ; 123.5 ; 123.4 ; 123.0 ; 122.9 ; 120.3 ; 82.4 ; 77.1.
MALDI-TOF MS:	432.6 [M <sup>+</sup> ].
ESI HRMS :	calcd for C <sub>28</sub> H <sub>19</sub> NS <sub>2</sub> 433.09589, found 433.0955.

**4,4'-(5,5'-(ethyne-1,2-diyl)bis(thiophene-5,2-diyl))bis(N,N-diphenylaniline) **26**.**



C<sub>46</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
676,9 g.mol<sup>-1</sup>

First route: In a Schlenk flask, CuI (10 mg, 0.05 mmol) and diisopropylamine (1 g, 1 mL, 0.7 mmol) were added to a solution of compound **21** (280 mg, 0.68 mmol) and

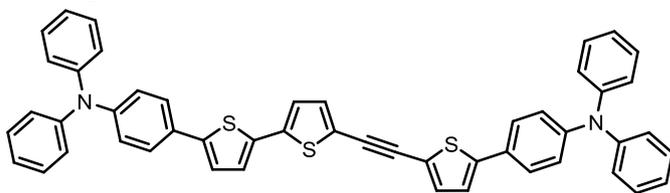
compound **24** (240 mg, 0.68 mmol) in toluene (20 mL). This mixture was previously degassed with argon during 15 min before addition of Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (100 mg, 0.09 mmol) and the reaction mixture was refluxed under argon overnight. After addition of water (200 mL), the aqueous layer was extracted with toluene (2 x 100 mL). The resulting organic layer was washed with brine (200 mL), with water (2 x 200 mL), dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated to dryness. After purification by chromatography on silica gel (eluent: hexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 4/1) a yellow solid was obtained (310 mg, 67% yield).

Second road: Under argon atmosphere, *n*-BuLi 2.5 M in hexane (1.5 mL, 3.75 mmol) was added dropwise to a solution of 4-bromo-*N,N*-diphenylaniline (1.21 g, 3.73 mmol) in anhydrous THF (20 mL) placed in a Schlenk flask and cooled to -78°C using a cooling bath of acetone/CO<sub>2</sub>. After 0.5 h of additional stirring at this temperature, Bu<sub>3</sub>SnCl 95% (1.10 mL, 3.92 mmol) was added dropwise. After 5 min, the cooling bath was withdrawn and the reaction mixture was allowed to reach room temperature. The mixture was stirred at 20°C for 2 h. After successive additions of water (50 mL) and Et<sub>2</sub>O (50 mL), the organic layer was separated and the aqueous layer was extracted with Et<sub>2</sub>O (2 x 50 mL). The combined organic layers were gathered and concentrated under reduced pressure. The residual oil was diluted with AcOEt (30 mL) and washed with a saturated aqueous solution of NaF (20 mL). The organic layer was separated and dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated to dryness to give yellow oil (1.98 g) corresponding to **33** which was used in the next step without further purification. In a Schlenk flask, a mixture of the preceding yellow oil and compound **32** (0.49 g, 1.41 mmol) in toluene (50 mL) was degassed with argon for 15 min. After addition of Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (120 mg, 0.10 mmol), the Schlenk flask was closed and the reaction mixture was stirred at 110°C for 15 h. After removal of the solvent by evaporation *in vacuo*, the residue was purified by chromatography on silica gel (eluent:

cyclohexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 4/1) to give compound **26** (0.53 g, 55% yield) as a yellow-orange powder.

M.p.	195-198°C.
<sup>1</sup> H NMR (300 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	δ: 7.47 (d, 4H, <sup>3</sup> J=8.7 Hz) ; 7.32-7.25 (m, 8H) ; 7,23 (d, 2H, <sup>3</sup> J=3.8Hz) ; 7.15 (d, 2H, <sup>3</sup> J=3.8Hz) ; 7.14-7.02 (m, 16H).
<sup>13</sup> C NMR (75 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	δ: 148.4 ; 147.7 ; 146.7 ; 133.7 ; 129.8 ; 127.7 ; 127.0 ; 125.2 ; 123.8 ; 123.5 ; 122.7 ; 121.3 ; 87.5.
MALDI-TOF MS:	676.4 [M <sup>+</sup> ].
UV-Vis (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) λ <sub>max</sub> /nm:	303; 408.
ESI HRMS :	calcd for C <sub>46</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> 676.20014, found 676.1995.

**4-(5-((5'-(4-(Diphenylamino)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)ethynyl)thiophen-2-yl)-N,N-diphenylaniline 27.**

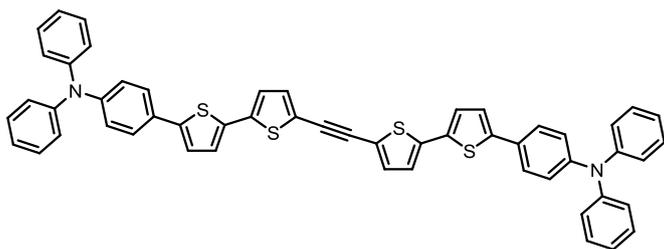


C<sub>50</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub>  
759,0 g.mol<sup>-1</sup>

In a Schlenk flask, CuI (2 mg, 0.01 mmol) and diisopropylamine (1 g, 1 mL, 0.7 mmol) were added to a solution of

compound **21** (120 mg, 0.29 mmol) and compound **25** (130 mg, 0.29 mmol) in toluene (10 mL). This mixture was previously degassed with argon during 15 min before addition of Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (25 mg, 0,03 mmol) and the reaction mixture was refluxed under argon overnight. After addition of water (200 mL), the aqueous layer was extracted with toluene (2 x 100 mL). The resulting organic layer was washed with brine (200 mL), with water (2 x 200 mL), dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated to dryness. After purification by chromatography on silica gel (eluent: hexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 4/1) a yellow-orange solid was obtained (140 mg, 64% yield).

M.p.	117-120°C.
<sup>1</sup> H NMR (300 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	δ: 7.48 (d, 2H, <sup>3</sup> J=8.8 Hz); 7.47 (d, 2H, <sup>3</sup> J=8.8Hz); 7.33-7.25 (m, 8H); 7,24 (d, 1H, <sup>3</sup> J=3.8Hz); 7.21-7.15 (m, 4H); 7.14-7.01 (m, 17H).
<sup>13</sup> C NMR (125 MHz, CDCl <sub>3</sub> )	δ: 147.0 ; 146.7 ; 146.5 ; 146.4 ; 145.5 ; 143.0 ; 138.5 ; 134.1 ; 132.5 ; 132.1 ; 128.5 ; 126.8 ; 126.5 ; 125.8 ; 125.6 ; 124.3 ; 123.9 ; 123.8 ; 123.7 ; 122.6 ; 122.5 ; 122.42 ; 122.39 ; 122.1 ; 121.3 ; 120.4 ; 120.0 ; 87.0 ; 86.1.
MALDI-TOF MS:	757.8 [M <sup>+</sup> ].
UV-Vis (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) λ <sub>max</sub> /nm:	304; 424.
ESI HRMS :	calcd for C <sub>50</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 758.18786, found 758.1878.

**4,4'-(5',5'''-(Ethyne-1,2-diyl)bis([2,2'-bithiophene]-5',5-diyl))bis(N,N-diphenylaniline)**  
**28.**

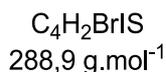
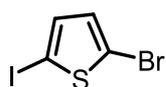
$C_{54}H_{36}N_2S_4$   
841,1 g.mol<sup>-1</sup>

First route: In a Schlenk flask, CuI (2 mg, 0.01 mmol) and diisopropylamine (1 g, 1 mL, 0.7 mmol) were added to a solution of compound **23** (90 mg,

0.18 mmol) and compound **25** (80 mg, 0.18 mmol) in toluene (10 mL). This mixture was previously degassed with argon during 15 min before addition of Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (20 mg, 0.02 mmol) and the reaction mixture was refluxed under argon overnight. After addition of water (100 mL), the aqueous layer was extracted with toluene (2 x 50 mL). The resulting organic layer was washed with brine (200 mL), with water (2 x 200 mL), dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated to dryness. After purification by chromatography on silica gel (eluent: hexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 3/1) an orange solid was obtained (80 mg, 53% yield).

Second road: Under argon atmosphere, *n*-BuLi 2.5 M in hexane (1.6 mL, 4.0 mmol) was added dropwise to a solution of *N,N*-diphenyl-4-(thiophen-2-yl)aniline (1.09 g, 3.34 mmol) in anhydrous THF (45 mL) placed in a Schlenk flask and cooled to -78°C using a cooling bath of acetone/CO<sub>2</sub> ice. After 1 h of additional stirring at this temperature, Bu<sub>3</sub>SnCl 95% (1.16 mL, 4.0 mmol) was added dropwise. After 5 min, the cooling bath was withdrawn and the reaction mixture was allowed to reach room temperature and stirred for 1 h. Most of the solvent was evaporated under reduced pressure. EtOAc (150 mL) was added and the organic layer was washed successively with a saturated aqueous solution of NaF (70 mL), a saturated aqueous solution of NaCl (2 x 100 mL), dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated to dryness to give compound **34** as orange oil which was used in the next step without further purification. In a Schlenk flask, a mixture of the stannyl derivative **34** (2.39 g, 3.88 mmol) and compound **32** (0.50 g, 1.44 mmol) in toluene (60 mL) was degassed with argon for 15 min. After addition of Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (120 mg, 0.10 mmol), the Schlenk flask was closed and the reaction mixture was stirred at 110°C for 3 days. After addition of water (100 mL), the organic phase was separated and the aqueous phase was extracted with toluene (2 x 150 mL). The organic phases were gathered, washed with a saturated aqueous solution of NaCl (2 x 250 mL), dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure. The residue was purified twice by chromatography on silica gel (the residue was adsorbed on silica before elution; 1<sup>st</sup> column: cyclohexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 1/1, 2<sup>nd</sup> column: cyclohexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 1/4) to give an orange powder. The latter was triturated in pentane, filtered, washed with pentane and dried to give compound **28** (1.04 g, 86% yield).

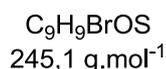
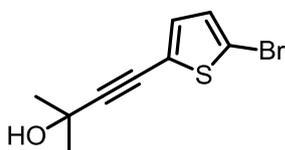
M.p.	225-227°C.
<sup>1</sup> H NMR (300 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	δ: 7.47 (d, 4H, <sup>3</sup> J=8.7 Hz); 7.33-7.24 (m, 8H) ; 7.22-7.01 (m, 24H).
<sup>13</sup> C NMR (125 MHz, CDCl <sub>3</sub> )	δ: 147.7 ; 147.5 ; 144.1 ; 139.7 ; 135.0 ; 133.2 ; 129.5 ; 127.8 ; 126.6 ; 125.4 ; 124.8 ; 123.6 ; 123.4 ; 123.4 ; 123.1 ; 121.2 ; 87.7.
UV-Vis (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) λ <sub>max</sub> /nm:	302; 430.
MALDI-TOF MS:	840.2 [M <sup>+</sup> ].
ESI HRMS :	calcd for C <sub>54</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> 840.17613, found 840.1756.

**2-Bromo-5-iodothiophene 29.**

In the absence of light, a solution of NBS (11.02 g, 61.9 mmol, 1.3 eq.) in DMF (120 mL) was slowly added to a solution of 2-iodothiophene (10.02 g, 47.6 mmol) in DMF (100 mL) cooled to  $-20^\circ\text{C}$  under a nitrogen atmosphere. The reaction mixture was then slowly warmed to  $20^\circ\text{C}$  and stirred overnight. After dilution with  $\text{Et}_2\text{O}$  (300 mL), the mixture was washed with a saturated aqueous solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (100 mL), water (2 x 100 mL), dried on  $\text{MgSO}_4$  and concentrated to dryness affording a slightly orange oil (13.08 g, 95% yield).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$ : 7.04 (d, 1H,  $^3\text{J} = 3.9$  Hz), 6.75 (d, 1H,  $^3\text{J} = 3.9$  Hz).

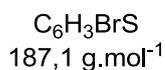
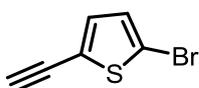
$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$ : 137.4, 131.7, 115.2, 72.2.

**4-(5-bromothiophen-2-yl)-2-methylbut-3-yn-2-ol 30.**

A solution of **29** (5.50 g, 19.12 mmol) in  $\text{Et}_3\text{N}$  (100 mL) was degassed with argon for 15 min before addition of  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (134 mg, 0.19 mmol) and  $\text{CuI}$  (36 mg, 0.19 mmol). After cooling to  $0^\circ\text{C}$ , 2-methyl-3-butyn-2-ol (1.7 mL, 1.47 g, 17.54 mmol) was added and the reaction mixture was stirred overnight at  $20^\circ\text{C}$  under argon atmosphere. After concentration, the residue was purified by chromatography on silica gel (eluent: petroleum ether/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : 1/1 first and then progressively petroleum ether/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : 1/2) to give compound **30** (3.96-4.43 g, 85-95% yields) as a slightly brown oil.

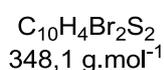
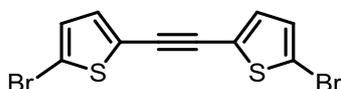
$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 6.92 (d, 1H,  $^3\text{J} = 3.7$  Hz), 6.90 (d, 1H,  $^3\text{J} = 3.7$  Hz), 2.01 (s, 1H, OH), 1.60 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 132.3, 129.9, 124.4, 112.9, 98.4, 74.6, 65.7 (C quat.), 31.2 ( $\text{CH}_3$ ).

**2-Bromo-5-ethynylthiophene 31.**

Under argon atmosphere, a solution of **30** (2.05 g, 8.40 mmol) in toluene (60 mL) in the presence of KOH pellets (0.85 g, 15.17 mmol, 1.8 eq.) was refluxed for 2 h. After cooling down to room temperature and dilution with  $\text{Et}_2\text{O}$  (100 mL), the organic phase was washed with water (3 x 75 mL), dried over  $\text{MgSO}_4$  and concentrated. The crude product was purified by chromatography on silica gel (eluent: cyclohexane) to give compound **31** (1.30 g, 83% yield) as a yellow oil.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$ : 7.02 (d, 1H,  $^3\text{J} = 3.8$  Hz), 6.93 (d, 1H,  $^3\text{J} = 3.8$  Hz), 3.37 (s, 1H, H  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ).

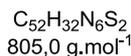
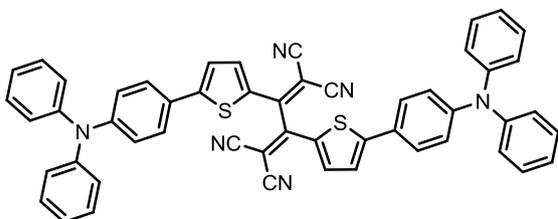
**1,2-Bis(5-bromothiophen-2-yl)ethyne 32.**

A solution of iodo compound **29** (1.85 g, 6.42 mmol) and acetylenic derivative **31** (1.2 g, 6.42 mmol) in toluene (100 mL) and diisopropylamine (100 mL) was degassed with

argon for 0.5 h before addition of PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (230 mg, 0.33 mmol) and CuI (2 mg, 0.01 mmol). The reaction mixture was stirred for 4 days at 20°C. The reaction mixture was concentrated to eliminate most of diisopropylamine. After addition of toluene (100 mL), the organic layer was washed with water (3 x 50 mL), dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduce pressure. One main product was observed in TLC (cyclohexane). After two successive column chromatography on silica gel using cyclohexane as eluent (the crude product was adsorbed on silica before elution), compound **32** (1.81 g, 72% yield) was obtained as a white powder. Note that compound **32** was previously described as oil. An analytical sample was recrystallized from EtOH.

M.p.	109-110°C.
<sup>1</sup> H NMR (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> )	δ: 7.02 (d, 1H, <sup>3</sup> J = 3.7 Hz), 6.97 (d, 1H, <sup>3</sup> J = 3.7 Hz).
<sup>13</sup> C NMR (75 MHz, CDCl <sub>3</sub> )	δ: 132.7, 130.2, 124.2, 114.0, 86.2.
MALDI-TOF MS:	345.3 [M <sup>+</sup> ].

**2,3-Bis(5-(4-(diphenylamino)phenyl)thiophen-2-yl)buta-1,3-diene-1,1,4,4-tetracarbonitrile TCBD1.**

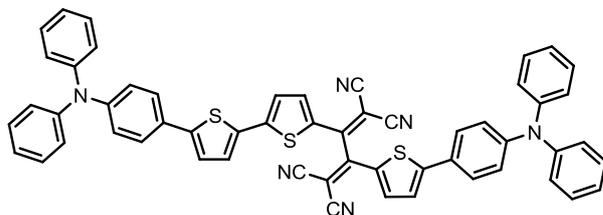


TCNE (50 mg, 0.39 mmol) was added to a solution of compound **26** (110 mg, 0.16 mmol) in dichloromethane (10 mL). The reaction mixture was refluxed for 12 h under argon atmosphere. The solvent was

evaporated and the residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) to give a purple solid (130 mg, 70% yield).

M. p.	103-105°C.
<sup>1</sup> H NMR (300 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	δ: 7.81 (d, 2H, <sup>3</sup> J=4.4Hz); 7.55 (d, 4H, <sup>3</sup> J=8.9Hz); 7.39 (d, 2H, <sup>3</sup> J=4.4Hz); 7.37-7.29 (m, 8H); 7.19-7.11 (m, 12H); 7.01 (d, 4H, <sup>3</sup> J=8.9Hz).
<sup>13</sup> C NMR (75 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	δ: 159.5 ; 156.3 ; 150.9 ; 146.8 ; 140.1 ; 132.2 ; 130.0 ; 128.2 ; 126.2 ; 125.1 ; 124.8 ; 124.5 ; 121.4 ; 113.9 ; 112.9 ; 76.6.
IR (neat):	$\tilde{\nu}$ = 2218 cm <sup>-1</sup> (C≡N).
UV-Vis (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) λ <sub>max</sub> /nm:	569 (ε=46600 L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ).
MALDI-TOF MS:	804.2 [M <sup>+</sup> ].
ESI HRMS:	calcd for C <sub>52</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Na 827.20221, found 827.2023.
Elemental Anal.	calcd. for C <sub>52</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub> : C, 77.59; H, 4.01; N, 10.44; S, 7.97; found: C, 77.23; H, 3.96; N, 10.52; S, 7.74.

**2-(5'-(4-(Diphenylamino)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-3-(5-(4-(diphenylamino)phenyl)thiophen-2-yl)buta-1,3-diene-1,1,4,4-tetracarbonitrile TCBD2.**



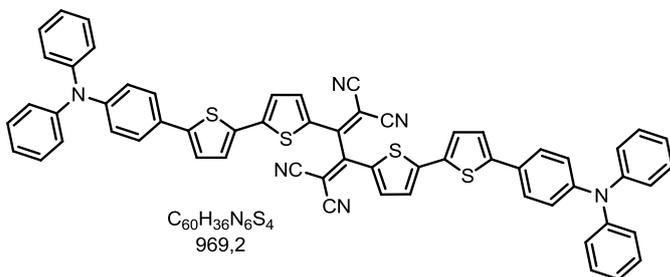
$C_{56}H_{34}N_6S_3$   
887,1 g.mol<sup>-1</sup>

TCNE (25 mg, 0.19 mmol) was added to a solution of compound **27** (50 mg, 0.07 mmol) in dichloromethane (10 mL). The reaction

mixture was refluxed for 12 h under argon atmosphere. The solvent was evaporated and the residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) to give a purple solid (40 mg, 68 % yield).

M. p.	116-119°C.
<sup>1</sup> H NMR (300 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	δ: 7.81 (d, 1H, <sup>3</sup> J=4.4Hz); 7.77 (d, 1H, <sup>3</sup> J=4.4Hz) 7.58-7.46 (m, 5H); 7.40 (d, 1H, <sup>3</sup> J=4.4Hz); 7.37-7.25 (m, 10H); 7.18-6.99 (m, 16H).
<sup>13</sup> C NMR (75 MHz, CDCl <sub>3</sub> , 35°C)	δ: 159.5 ; 155.8 ; 151.8 ; 150.7 ; 149.3 ; 148.8 ; 147.2 ; 146.5 ; 139.6 ; 139.4 ; 132.6 ; 131.9 ; 131.8 ; 129.8 ; 129.6 ; 128.7 ; 128.0 ; 126.9 ; 126.4 ; 125.9 ; 125.3 ; 125.2 ; 124.8 ; 124.5 ; 124.1 ; 123.93 ; 123.88 ; 122.8 ; 121.3 ; 112.5 ; 112.5 ; 111.3 ; 76.4.
IR (neat):	$\tilde{\nu} = 2218 \text{ cm}^{-1}$ (C≡N).
UV-Vis (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) $\lambda_{\text{max}}$ /nm:	576 ( $\epsilon=57400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).
MALDI-TOF MS:	896.7 [M <sup>+</sup> ].
ESI HRMS:	calcd for C <sub>56</sub> H <sub>34</sub> N <sub>6</sub> S <sub>3</sub> Na 909.18993, found 909.1899.

**2,3-Bis(5'-(4-(diphenylamino)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)buta-1,3-diene-1,1,4,4-tetracarbonitrile TCBD3.**



$C_{60}H_{36}N_6S_4$   
969,2

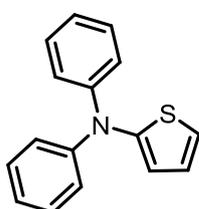
TCNE (25 mg, 0.2 mmol) was added to a solution of compound **28** (70 mg, 0.08 mmol) in dichloromethane (10 mL). The reaction mixture was refluxed for 6 h and stirred overnight at room temperature under argon atmosphere. The solvent was

evaporated and the residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) to give a blue solid (70 mg, 90% yield).

M. p.	123-126°C.
<sup>1</sup> H NMR (300 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	δ: 7.77 (d, 2H, <sup>3</sup> J=4.4Hz); 7.49 (d, 4H, <sup>3</sup> J=8.8Hz); 7.47 (d, 2H, <sup>3</sup> J=4.0Hz); 7.33 (d, 2H, <sup>3</sup> J=4.4Hz); 7.32- 7.27 (m, 8H); 7.26 (d, 2H, <sup>3</sup> J=4.0Hz); 7.16-7.06 (m, 12H); 7.04 (d, 4H, <sup>3</sup> J=8.8Hz).

$^{13}\text{C}$ NMR (75 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ : 155.8 ; 152.0 ; 149.5 ; 149.1 ; 147.4 ; 140.0 ; 133.4 ; 132.9 ; 132.2 ; 130.0 ; 129.8 ; 129.3 ; 128.5 ; 127.1 ; 126.6 ; 125.7 ; 125.5 ; 124.2 ; 122.9 ; 113.8 ; 112.7 ; 77.2.
IR (neat):	$\tilde{\nu}$ = 2217 $\text{cm}^{-1}$ (C $\equiv$ N).
UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) $\lambda_{\text{max}}$ /nm:	586 ( $\epsilon$ =61600 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ).
MALDI-TOF MS:	967.8 [ $\text{M}^+$ ].
ESI HRMS:	calcd for $\text{C}_{60}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{NaS}_4$ 991.17765, found 991.1778.
Elemental Anal.	calcd for $\text{C}_{60}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{NaS}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ : C, 69.50; H, 3.63; N, 7.97; S, 12.17; found: C, 69.63; H, 3.76; N, 7.62; S, 12.18.

### N,N-Diphenylthiophen-2-amine 35.

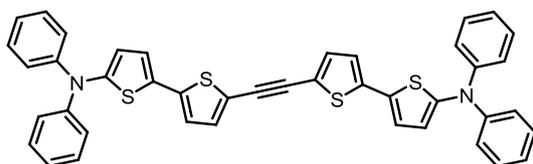


$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NS}$   
251,3  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

In a Schlenk flask, a mixture of 2-bromothiophene (489 mg, 3.0 mmol, 1.0 equiv.), diphenylamine (508 mg, 3.0 mmol, 1.0 equiv.) and  $\text{NaOtBu}$  (317 mg, 3.3 mmol, 1.1 equiv.) in anhydrous toluene (6 mL) was degassed with argon for 15 min.  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (31.1 mg, 30  $\mu\text{mol}$ , 0.01 equiv.) and  $\text{HP}(t\text{Bu})_3\text{BF}_4$  (17.4 mg, 60  $\mu\text{mol}$ , 0.02 equiv) were suspended in anhydrous degassed toluene (6 mL) and stirred for 15 min at  $90^\circ\text{C}$ . The catalyst suspension was transferred to the Schlenk. The reaction mixture was refluxed during 18 h under argon. Pentane (15 mL) was added and the solution was filtered. The filtered solution was concentrated under reduced pressure. The product was purified by column chromatography on silica gel (eluent: petroleum ether) to give a white solid (1 g, 62% yield). *Note 1*: diphenylamine was dried under vacuum (*ca.* 1 mbar) at room temperature for 4 h whereas  $\text{NaOtBu}$  was dried under vacuum (*ca.* 1 mbar) at  $100^\circ\text{C}$  for 2 days in order to get better yields. *Note 2*: the column chromatography was protected from light using aluminum sheets.

$^1\text{H}$ NMR (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ : 7.31-7.21 (m, 4H); 7.16-7.09 (m, 4H); 7.05-6.97 (m, 3H); 6.89 (dd, 1H, $J=3.7\text{Hz}$ , $J=5.6\text{Hz}$ ); 6.73 (dd, 1H, $J=1.3\text{Hz}$ , $J=3.7\text{Hz}$ ).
--	---

### 5',5'''-(Ethyne-1,2-diyl)bis(N,N-diphenyl-[2,2'-bithiophen]-5-amine) 37.



$\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{S}_4$   
688,9  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

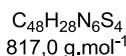
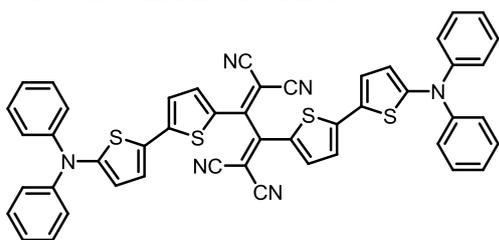
In a Schlenk flask, under argon atmosphere, *n*-BuLi 2.5 M in hexane (0.75 mL, 1.88 mmol) was added dropwise to a solution of *N,N*-diphenylthiophen-2-amine **35** (0.36 g, 1.43 mmol) in anhydrous THF (25 mL) cooled to  $-78^\circ\text{C}$  using a cooling bath of acetone/ $\text{CO}_2$  ice. After 0.5 h of additional stirring at this temperature,  $\text{Bu}_3\text{SnCl}$  95% (0.5 mL, 1.75 mmol) was added dropwise. After 5 min, the cooling bath was withdrawn and the reaction mixture was allowed to reach room temperature and stirred for 2 h. After dilution with  $\text{Et}_2\text{O}$  (100 mL), the organic phase was washed with water (50 mL) and then concentrated *in vacuo*. A saturated aqueous solution of NaF (20 mL) was added to the residue dissolved in EtOAc

(20 mL) and the mixture was stirred for 10 min. This mixture was filtered on a cake of celite which was washed with EtOAc (20 mL). The filtrate solution was washed with a saturated aqueous solution of NaCl (30 mL), dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure to give stannyl compound as a green oil (1.04 g) which was used in the next step without further purification.

In a Schlenk flask, a mixture of the stannyl derivative (0.77 g, 1.42 mmol) and compound **32** (0.20 g, 0.57 mmol) in toluene (25 mL) was degassed with argon for 10 min. After addition of Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (50 mg, 0.04 mmol), the Schlenk flask was closed and the reaction mixture was stirred at 110°C for 40 h. After addition of water (30 mL), the aqueous phase was extracted with toluene (2 x 30 mL). The organic phases were gathered, washed with a saturated aqueous solution of NH<sub>4</sub>Cl (100 mL), with a saturated aqueous solution of NaCl (2 x 100 mL), dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by chromatography on silica gel (eluent: cyclohexane/toluene: 4/1) to give **37** as an orange solid (220 mg, 56% yield).

M.p.	102-106°C
<sup>1</sup> H RMN (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> )	δ 7.33 – 7.27 (m, 8H), 7.23 – 7.14 (m, 8H), 7.11 (d, J = 3.8 Hz, 2H), 7.10 – 7.00 (m, 4H), 6.97 (d, J = 3.8 Hz, 2H), 6.90 (d, J = 3.7 Hz, 2H), 6.57 (d, J = 3.9 Hz, 2H).
UV-Vis (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) λ <sub>max</sub> /nm:	246; 416.
MALDI-TOF MS:	688.2[M <sup>+</sup> ]
ESI HRMS :	calcd for C <sub>42</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> 688.11298, found 688.11360.

**2,3-Bis(5'-(diphenylamino)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)buta-1,3-diene-1,1,4,4-tetracarbonitrile TCBD4.**



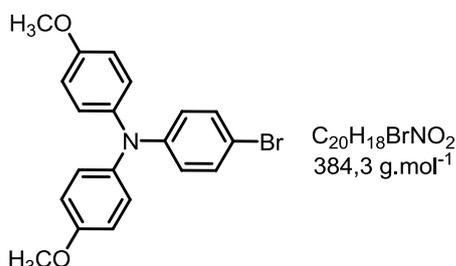
TCNE (80 mg, 0.62 mmol) was added to a solution of compound **37** (164 mg, 0.24 mmol) in dichloromethane (50 mL). The reaction mixture was refluxed for 5 h under argon atmosphere. An additional portion of TCNE (31 mg, 0.24 mmol) was added

and the reflux was continued for 2 h. The solvent was evaporated and the residue was purified twice by column chromatography on silica gel (1st column: toluene as eluent; 2<sup>nd</sup> column: cyclohexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 3/7 and then CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) to give a blue solid. The latter was triturated in pentane, filtered, washed with pentane and dried to give compound **TCBD4** as a blue powder (118 mg, 79 % yield).

M. p.	127-130°C.
<sup>1</sup> H NMR (300 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	δ 7.65 (d, J = 4.5 Hz, 2H), 7.41 – 7.30 (m, 8H), 7.26 – 7.24 (m, 6H), 7.24 – 7.15 (m, 8H), 7.02 (d, J = 4.4 Hz, 2H), 6.46 (d, J = 4.2 Hz, 2H).
IR (neat):	$\tilde{\nu}$ = 2212 cm <sup>-1</sup> (C≡N).

UV-Vis (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) $\lambda_{\max}$ /nm:	636 ( $\epsilon=47200 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).
MALDI-TOF MS:	816.4 [M <sup>+</sup> ].
ESI HRMS :	calcd for C <sub>48</sub> H <sub>28</sub> N <sub>6</sub> S <sub>4</sub> 816.12528, found 816.12537.

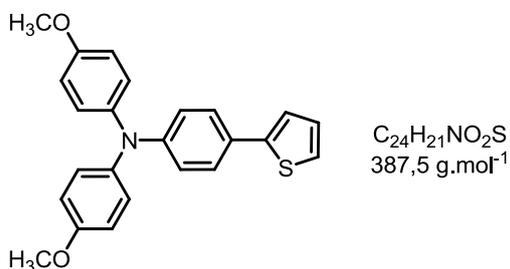
**4-Bromo-N,N-bis(4-methoxyphenyl)aniline 38.**



A mixture of 4-bromobenzenamine (3.4 g, 19.8 mmol), 4-iodoanisole (11.7 g, 50.0 mmol), 1,10-phenantroline (0.44 g, 2.4 mmol), CuI (0.40 g, 2.1 mmol), KOH (18 g, 320 mmol) in toluene (40 mL) was heated to reflux with a Dean-Stark trap during 24 h. At room temperature, dichloromethane (200 mL) were added and solution was washed successively with a solution of HCl 1M (100 mL) and with brine (100 mL). Organic layer was dried over MgSO<sub>4</sub> and the solvent was removed. The product was purified by column chromatography on silica gel (eluent: petroleum ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/triethylamine 8.5/1/0.5) and recrystallized from methanol to obtain a beige crystals (3.26 g, 43%).

M. p.	101-102°C.
<sup>1</sup> H NMR (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> )	$\delta$ : 7.23 (d, 2H, <sup>3</sup> J=9.0Hz); 7.02 (d, 4H, <sup>3</sup> J=8.8Hz); 6.85-6.75 (m, 6H); 3.79 (s, 6H).

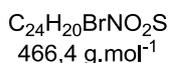
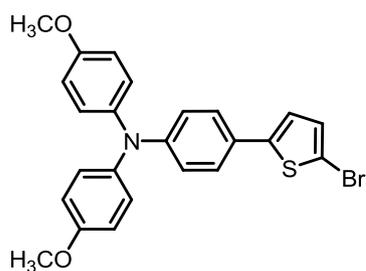
**4-Methoxy-N-(4-methoxyphenyl)-N-(4-(thiophen-2-yl)phenyl)aniline 39.**



In a Schlenk flask, a mixture of compound **38** (0.78 g, 2.0 mmol) and 2-(tributylstannyl)thiophene (1.49 g, 4.0 mmol) in toluene (25 mL) was degassed with argon during 15 min before addition of Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (120 mg, 0.10 mmol) as catalyst. The reaction mixture was refluxed for 20 h under argon atmosphere. After evaporation of the solvent, the residue was dissolved in dichloromethane (50 mL) and the solution was washed with water (2 x 100 mL), dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and evaporated to dryness. Purification by column chromatography on silica gel treated with triethylamine (eluent: petroleum ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 4/1 and only CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at the end) gave a white solid (0.4 g, 52% yield).

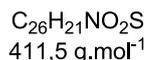
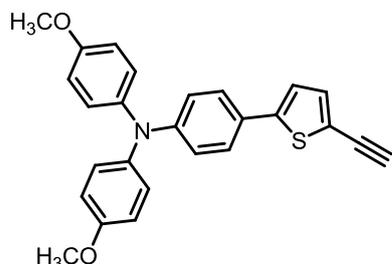
<sup>1</sup> H NMR (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> +NEt <sub>3</sub> )	$\delta$ : 7.41 (d, 2H, <sup>3</sup> J=8.7Hz); 7.20-7.15 (m, 2H); 7.07 (d, 4H, <sup>3</sup> J=8.7Hz); 7.02 (d, 1H, <sup>3</sup> J=3.9Hz); 6.92 (d, 2H, <sup>3</sup> J=8.6Hz); 6.84 (d, 4H, <sup>3</sup> J=8.9Hz); 3.80 (s, 6H).
--	---

MALDI-TOF MS:	386.6 [M <sup>+</sup> ].
---------------	--------------------------

**4-(5-Bromothiophen-2-yl)-N,N-bis(4-methoxyphenyl)aniline 40.**

In the absence of light, a solution of NBS (180 mg, 1.01 mmol) in DMF (5 mL) was added dropwise to a solution of compound **39** (400 mg, 1.03 mmol) in DMF (10 mL) cooled to 0°C and the reaction was stirred during 2 h at this temperature and then 1 h at room temperature. After addition of a 1 M aqueous solution of HCl (20 mL), the product was extracted with dichloromethane (100 mL) and the resulting organic layer was washed with water (4 x 200 mL), dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and concentrated to dryness. The product was purified by column chromatography on silica gel treated with triethylamine (eluent: petroleum ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 4/1 and only CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at the end) to give a pale yellow solid (430 mg, 89% yield).

MALDI-TOF MS:

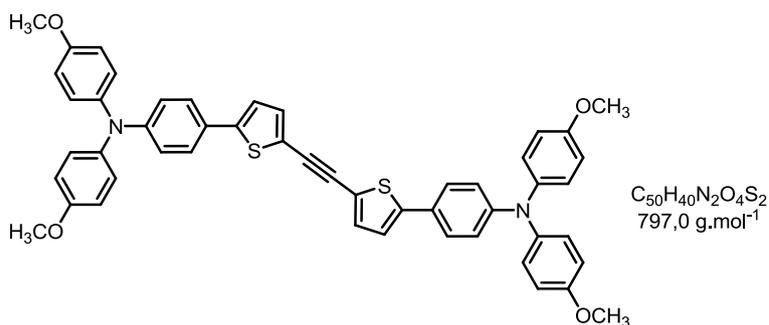
466.5 [M<sup>+</sup>]; 386.6[M<sup>+</sup>-Br].**4-(5-Ethynylthiophen-2-yl)-N,N-bis(4-methoxyphenyl)aniline 42.**

In a Schlenk flask, a mixture of compound **40** (430 mg, 0.92 mmol), CuI (2 mg, 0.01 mmol), 2-methylbut-3-yn-2-ol (87 mg, 0.1 mL, 1.03 mmol) and diisopropylamine (6 g, 6 mL, 4.2 mmol) in toluene (14 mL) was degassed with argon during 15 min before addition of Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (55 mg, 0.05 mmol). The reaction mixture was refluxed under argon overnight. After evaporation of the solvent, the residue was dissolved in dichloromethane (200 mL) and washed with brine (200 mL) and with water (200 mL), dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and concentrated to dryness. After chromatography on silica gel (eluent: petroleum ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 4/1 and only CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at the end) a yellow solid corresponding to compound **41** was obtained. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>+NEt<sub>3</sub>) δ: 7.35 (d, 2H, <sup>3</sup>J=8.7Hz); 7.11-7.02 (m, 5H); 7.00 (d, 1H, <sup>3</sup>J=3.8Hz); 6.89 (d, 2H, <sup>3</sup>J=8.7Hz); 6.83 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.9Hz); 3.80 (s, 6H); 1.61 (s, 6H). The product was then dissolved in toluene (15 mL) and KOH (17 mg, 0.30 mmol) was added. The reaction mixture was stirred for 1.5 h at reflux. The product was diluted with toluene (100 mL) and the organic layer was washed with water (3 x 200 mL), dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and the solvent was evaporated. The product was purified by column chromatography on silica gel (eluent: petroleum ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 4/1 and only CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at the end) to give a yellow solid (230 mg, 88% yield) which is rapidly used in the next step.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>+NEt<sub>3</sub>) δ: 7.37 (d, 2H, <sup>3</sup>J=8.8Hz); 7.12-7.05 (m, 5H); 7.02 (d, 1H, <sup>3</sup>J=3.8Hz); 6.91 (d, 2H, <sup>3</sup>J=8.8Hz); 6.86 (d, 4H, <sup>3</sup>J=9.0Hz); 3.81 (s, 6H); 3.38 (s, 1H).

MALDI-TOF MS:

410.6 [M<sup>+</sup>].

**4,4'-(5,5'-(Ethyne-1,2-diyl)bis(thiophene-5,2-diyl))bis(N,N-bis(4-methoxyphenyl)aniline) 43.**

In a Schlenk flask, CuI (2 mg, 0.01 mmol), compound **42** (100 mg, 0.24 mmol) and compound **40** (113 mg, 0.24 mmol) were dissolved in diisopropylamine (10 mL). This mixture was degassed with argon during 15 min before addition of Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (15 mg, 0.01 mmol) and the

reaction mixture was refluxed under argon overnight. After addition of water (100 mL), the aqueous layer was extracted with dichloromethane (2 x 50 mL). The resulting organic layer was washed with brine (100 mL), with water (2 x 100 mL), dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated to dryness. After purification by chromatography on silica gel treated with triethylamine (eluent: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) a yellow solid was obtained (170 mg, 89% yield).

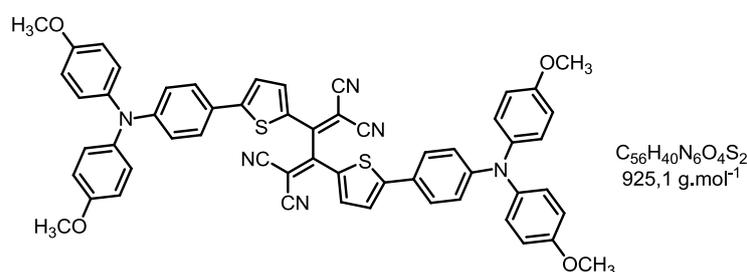
M.p. 85-88°C

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>+NEt<sub>3</sub>) δ: 7.37 (d, 2H, <sup>3</sup>J=8.7Hz); 7.20 (d, 2H, <sup>3</sup>J=3.8Hz); 7.11-7.02 (m, 10H); 6.92-6.80 (m, 12H); 3.80 (s, 12H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>+NEt<sub>3</sub>) δ: 156.3; 148.8; 146.7; 140.6; 133.2; 127.0; 126.6; 125.7; 121.7; 120.7; 120.3; 114.9; 87.4; 55.6.

MALDI-TOF MS: 795.9 [M<sup>+</sup>].

ESI HRMS : calcd for C<sub>50</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> 796.2424, found 796.2425.

**2,3-Bis(5-(4-(bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)thiophen-2-yl)buta-1,3-diene-1,1,4,4-tetracarbonitrile TCBD5.**

TCNE (16 mg, 0.12 mmol) was added to a solution of compound **43** (100 mg, 0.12 mmol) in dichloromethane (20 mL). The reaction mixture was refluxed for 6 h and stirred overnight at room temperature under argon atmosphere. The

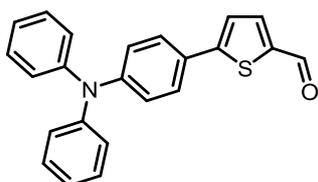
solvent was evaporated and the residue was purified four times by column chromatography on silica gel (eluent: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) to give a blue solid (50 mg, 45% yield).

M.p. 78-80°C

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>+NEt<sub>3</sub>) δ: 7.76 (d, 2H, <sup>3</sup>J=4.4Hz); 7.46 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz); 7.29 (d, 2H, <sup>3</sup>J=4.4Hz); 7.10 (d, 8H, <sup>3</sup>J=8.09Hz); 6.92-6.83 (m, 12H); 3.81 (s, 12H).

$^{13}\text{C}$ NMR (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ : 159.9 ; 157.2 ; 156.0 ; 151.5 ; 139.7 ; 139.3 ; 131.5 ; 128.0 ; 127.7 ; 124.0 ; 122.6 ; 118.7 ; 115.2 ; 113.8 ; 112.7 ; 75.6 ; 55.7.
UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) $\lambda_{\text{max}}$ /nm:	594 ( $\epsilon=53400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).
HRMS (M+Na):	calcd for $\text{C}_{56}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_2\text{Na}$ 947.24447, found 947.2432.
IR (neat):	$\tilde{\nu} = 2215 \text{ cm}^{-1}$ ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ).

**5-(4-(Diphenylamino)phenyl)thiophene-2-carbaldehyde 44.**



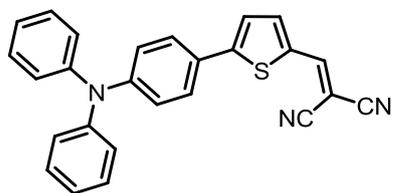
$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{NOS}$   
355,5 g.mol $^{-1}$

Under a  $\text{N}_2$  atmosphere,  $\text{POCl}_3$  (0.2 mL, 2.01 mmol) was added to a solution of *N,N*-diphenyl-4-(thiophen-2-yl)aniline **20** (600 mg, 1.83 mmol) and anhydrous DMF (0.2 mL, 2.51 mmol) in 1,2-dichloroethane (30 mL). The mixture was refluxed for 15 h under a  $\text{N}_2$

atmosphere and cooled to room temperature. A saturated aqueous solution of sodium acetate (40 mL) and  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL) were added and the mixture was stirred for further 6 h. After extraction with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 x 75 mL), the combined organic phases were washed with water (3 x 100 mL), dried over  $\text{MgSO}_4$  and concentrated. The product was purified by column chromatography on silica gel (eluent:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) affording **44** as a yellow solid (480 mg, 74% yield).

M. p.	88-90°C.
$^1\text{H}$ NMR (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ : 9.85 (s, 1H); 7.70 (d, 1H, $J=4.0\text{Hz}$ ); 7.52 (d, 2H, $J=9.0\text{Hz}$ ); 7.34-7.27 (m, 5H); 7.17-7.04 (m, 8H).
UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) $\lambda_{\text{max}}$ /nm:	408 ( $\epsilon=28700 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).
IR (neat):	$\tilde{\nu} = 1659 \text{ cm}^{-1}$ ( $\text{C}=\text{O}$ ).
MALDI-TOF MS:	355.2 [ $\text{M}^+$ ].

**2-((5-(4-(Diphenylamino)phenyl)thiophen-2-yl)methylene)malononitrile DA-1.**



$\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{S}$   
403,5 g.mol $^{-1}$

Two drops of  $\text{Et}_3\text{N}$  were added to a mixture of compound **44** (200 mg, 0.56 mmol) and malonitrile (74 mg, 1.12 mmol) in  $\text{CHCl}_3$  (15 mL). The reaction mixture was refluxed for 14 h. The solvent was evaporated under *vacuum* and the crude product was triturated with

hot EtOH (15 mL), filtered and washed with EtOH (15 mL) to give compound **3** as a red-brown powder (170 mg, 75% yield).

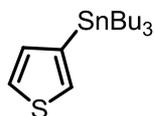
M. p.	127-129°C.
$^1\text{H}$ NMR (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ : 7.74 (s, 1H); 7.68 (d, 1H, $J=8.9\text{Hz}$ ); 7.53 (d, 2H, $J=8.9 \text{ Hz}$ ); 7.36-7.27 (m, 5H); 7.18-7.09 (m, 6H); 7.05 (d, 2H, $J=8.8\text{Hz}$ ).

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda_{\max}$ /nm: 501 ( $\epsilon=33900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

IR (neat):  $\tilde{\nu} = 2220 \text{ cm}^{-1}$  (C $\equiv$ N).

MALDI-TOF MS: 403.2 [M<sup>+</sup>].

### 3-Tributylstannylthiophene 45.

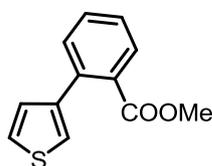


C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>SSn  
373,2 g.mol<sup>-1</sup>

In a 100 mL three-necked round bottom flask, a solution of *n*-BuLi 1.6 M in hexane (24.4 mL, 39 mmol, 1.1 equiv.) was added slowly to a solution of 3-bromothiophene (5.79 g, 35.5 mmol) in anhydrous Et<sub>2</sub>O (40 mL) cooled to -78°C under a N<sub>2</sub> atmosphere. After 0.5 h of stirring at -78°C, a white precipitate was observed and 96% pure Bu<sub>3</sub>SnCl (10.5 mL, 38.7 mmol, 1.1 equiv.) was added slowly. The reaction mixture was allowed to reach room temperature. After addition of Et<sub>2</sub>O (50 mL), the mixture was washed with a saturated aqueous solution of NH<sub>4</sub>Cl, dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated to dryness. The residue was dissolved in EtOAc (100 mL) and treated with a saturated aqueous solution of NaF (20 mL). The resulting white precipitate was filtered off and the filtered solution was washed with a saturated aqueous solution of NaCl (50 mL) and finally dried over MgSO<sub>4</sub> to give a colorless oil (9.89 g, 75% yield).

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.45 (dd, 1H, <sup>3</sup>J=4.7Hz, <sup>4</sup>J=2.5Hz); 7.34 (dd, 1H, <sup>4</sup>J=2.4Hz, <sup>4</sup>J=1.1Hz); 7.16 (dd, 1H, <sup>3</sup>J=4.8Hz, <sup>4</sup>J=0.8Hz); 1.50-1.57 (m, 6H); 1.28-1.37 (m, 6H); 0.96-1.12 (m, 6H); 0.89 (t, 9H, <sup>3</sup>J=7.4Hz).

### Methyl 2-(thien-3-yl)benzoate 46.



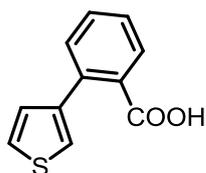
C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S  
218,3 g.mol<sup>-1</sup>

In a 100 mL three-necked round bottom flask equipped with a condenser, a mixture of compound **45** (9.89 g, 26.5 mmol, 1.1 equiv.) and methyl 2-bromobenzoate (5.12 g, 23.8 mmol) in toluene (50 mL) was degassed with N<sub>2</sub> for 10 min before addition of Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.54 g, 0.47 mmol, 2% mol.). The reaction mixture was refluxed for 24 h under a N<sub>2</sub> atmosphere. After evaporation of the solvent, the residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: petroleum ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 1/1) to give a colorless oil (5.16 g, 99% yield).

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.77 (dd, 1H, <sup>3</sup>J=7.7Hz, <sup>4</sup>J=1.2Hz); 7.50 (m, 1H, <sup>3</sup>J=7.5Hz, <sup>4</sup>J=1.4Hz); 7.42 (dd, 1H, <sup>3</sup>J=7.5Hz, <sup>4</sup>J=1.1Hz); 7.39 (m, 1H, <sup>3</sup>J=7.6Hz, <sup>4</sup>J=1.6Hz); 7.34 (dd, 1H, <sup>3</sup>J=5.0Hz, <sup>4</sup>J=3.0Hz, H<sub>thioph.</sub>); 7.25 (dd, 1H, <sup>4</sup>J=3.0Hz, <sup>4</sup>J=1.2Hz, H<sub>thioph.</sub>); 7.09 (dd, 1H, <sup>3</sup>J=5.0Hz, <sup>4</sup>J=1.2Hz, H<sub>thioph.</sub>); 3.72 (s, 3H).

EI MS: 217.9 [M<sup>+</sup>]

IR (neat):  $\tilde{\nu} = 1717 \text{ cm}^{-1}$  (C=O).

**2-(Thien-3-yl)benzoic acid 47**

$C_{11}H_8O_2S$   
204,2 g.mol<sup>-1</sup>

In a 100 mL three-necked round bottom flask equipped with a condenser, a 4 M solution of NaOH (30 mL) was added to a solution of **46** (3.47 g, 15.8 mmol) in EtOH (30 mL). The mixture was warmed and stirred at 90°C for 2 h. The mixture was cooled to 0°C before dropwise addition of concentrated HCl (10 mL). At room temperature, the mixture was diluted with Et<sub>2</sub>O (100 mL), washed with water (2 x 100 mL) and dried to afford the pure compound **47** as a yellowish solid (2.93 g, 90% yield).

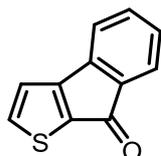
M. p.

90-91°C.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ: 11.0 (br. s, 1H); 7.93 (d, 1H, <sup>3</sup>J=7.6Hz); 7.55 (t, 1H, <sup>3</sup>J=7.5Hz); 7.43-7.40 (m, 2H); 7.33 (dd, 1H, <sup>4</sup>J=3.0Hz, <sup>3</sup>J=4.9Hz, H<sub>thioph.</sub>); 7.27 (dd, 1H, <sup>4</sup>J=3.0Hz, <sup>4</sup>J=1.3Hz, H<sub>thioph.</sub>); 7.13 (dd, 1H, <sup>3</sup>J=4.9Hz, <sup>4</sup>J=1.2Hz, H<sub>thioph.</sub>).

EI MS:

203.9 [M<sup>+</sup>].**8H-Indeno[2,1-b]thiophen-8-one 48.**

$C_{11}H_6OS$   
186,2 g.mol<sup>-1</sup>

A mixture of acid **47** (2.93 g, 14.3 mmol) and thionyl chloride (5 mL, 68.5 mmol) was stirred overnight at 45°C under N<sub>2</sub> atmosphere. After evaporation of the excess of thionyl chloride under vacuum, the resulting brown oil was directly engaged in the next reaction. Under a N<sub>2</sub> atmosphere, a solution of this oil dissolved in CS<sub>2</sub> (35 mL) was added dropwise over a period of 5 min through a dropping funnel to a 250 mL three-necked round bottom flask containing a suspension of AlCl<sub>3</sub> (4.4 g, 33 mmol, 2.3 equiv.) in CS<sub>2</sub> (50 mL) under stirring. The reaction mixture was then refluxed for 6 h. At room temperature, this solution was poured into a mixture of ice (100 mL) and concentrated HCl (20 mL). After separation, the organic phase was concentrated and diluted with Et<sub>2</sub>O (50 mL). The aqueous phase was extracted with Et<sub>2</sub>O (2 x 100 mL). All organic phases were gathered and washed with a saturated aqueous solution of NaCl, dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated to dryness. A purification by column chromatography on silica gel (eluent: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) gave a yellow solid (2.25 g, 84% yield).

M. p.

106-110°C.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

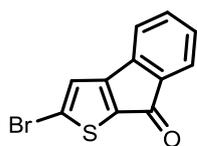
δ: 7.74 (d, 1H, <sup>3</sup>J=4.6Hz, H<sub>thioph.</sub>); 7.47 (d, 1H, <sup>3</sup>J=7.0Hz); 7.33 (m, 1H, <sup>3</sup>J=7.5Hz, <sup>4</sup>J=1.2Hz); 7.17 (d, 1H, <sup>3</sup>J=7.2Hz); 7.16 (m, 1H, <sup>3</sup>J=7.6Hz, <sup>4</sup>J=1.2Hz); 7.12 (d, 1H <sup>3</sup>J=4.7Hz, H<sub>thioph.</sub>).

IR (neat):

 $\tilde{\nu} = 1726 \text{ cm}^{-1}; 1687 \text{ cm}^{-1} (\text{C}=\text{O}).$ 

EI MS:

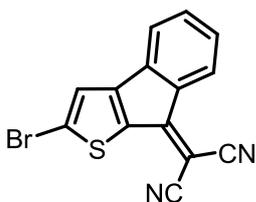
185.7 [M<sup>+</sup>].

**2-Bromo-8H-indeno[2,1-*b*]thiophen-8-one 49.**

$C_{11}H_5BrOS$   
265,1 g.mol<sup>-1</sup>

Br<sub>2</sub> (0.19 mL, 3.70 mmol) was added dropwise to a solution of ketone **48** (0.5 g, 2.68 mmol) and NaHCO<sub>3</sub> (241 mg, 2.87 mmol) in CHCl<sub>3</sub> (20 mL) cooled to 0°C. The reaction mixture was allowed to warm to room temperature and stirred for 7 h. Water (100 mL) was added and the mixture was extracted by CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 x 25 mL). The organic phases were washed with a saturated aqueous solution of NaHCO<sub>3</sub> (100 mL), water (2 x 100 mL), dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated. The residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: petroleum ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 1/1) to lead to **49** as a yellow-orange powder (0.62 g, 87% yield).

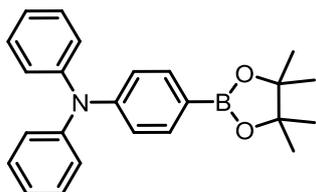
M. p.	135-136°C.
<sup>1</sup> H NMR (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> )	δ: 7.47 (ddd, 1H, J=7.2Hz, J=1.2Hz, J=0.7Hz); 7.34 (td, 1H, J=7.2Hz, J=1.2Hz); 7.19 (td, 1H, J=7.2Hz, J=1.0Hz); 7.17 (s, 1H); 7.13 (ddd, 1H, J=7.2Hz, J=0.9Hz, J=0.7Hz).
<sup>13</sup> C NMR (75 MHz, CDCl <sub>3</sub> )	δ: 184.7 ; 157.7 ; 139.2 ; 136.8 ; 136.5 ; 133.9 ; 128.8 ; 128.1 ; 124.5 ; 123.6 ; 119.9.
UV-Vis (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) λ <sub>max</sub> /nm:	408 (ε=800 L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ).
IR (neat):	$\tilde{\nu}$ = 1726 cm <sup>-1</sup> ; 1685 cm <sup>-1</sup> (C=O).
EI MS:	263.6/266.0 [M <sup>+</sup> ].
Elemental Anal.	calcd for C <sub>11</sub> H <sub>5</sub> BrOS : C, 49.83; H, 1.90; found: C, 49.76; H, 2.06.

**2-(2-Bromo-8H-indeno[2,1-*b*]thiophen-8-ylidene)malononitrile 50.**

$C_{14}H_5BrN_2S$   
313,2

Malononitrile (124 mg, 1.88 mmol) was added to a solution of **49** (250 mg, 0.94 mmol) and CH<sub>3</sub>COONa (100 mg, 1.22 mmol) in EtOH (10 mL). The reaction mixture was refluxed for 1.5 h and cooled with an ice bath. The precipitate was recovered by filtration and was washed with EtOH (2 x 10 mL) to give compound **7** as a brown powder (290 mg, 98% yield).

M. p.	254-258°C.
<sup>1</sup> H NMR (300 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	δ: 8.12 (d, 1H, J=7.7Hz); 7.39 (td, 1H, J=7.5Hz, J=1Hz); 7.29 (d, 1H, J=7.4Hz); 7.27 (s, 1H); 7.24 (td, 1H, J=7.6Hz, J=1.3Hz).
<sup>13</sup> C NMR (75 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	δ: 157.9 ; 154.4 ; 138.2 ; 136.7 ; 136.1 ; 134.1 ; 129.0 ; 128.8 ; 127.1 ; 124.1 ; 121.4 ; 114.2 ; 113.0 ; 74.0.
IR (neat):	$\tilde{\nu}$ = 2220 cm <sup>-1</sup> (C≡N).
EI MS:	311.7 [M <sup>+</sup> ].
Elemental Anal.	calcd for C <sub>32</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> S : C, 53.69; H, 1.61; N, 8.95; found: C, 53.23; H, 1.61; N, 8.83.

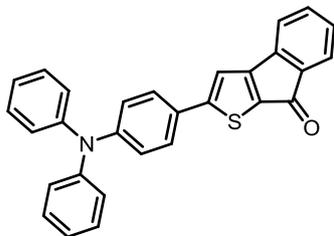
**N,N-Diphenyl-4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)aniline 51.**

$C_{24}H_{26}BNO_2$   
371,3 g.mol<sup>-1</sup>

Under argon atmosphere and using a Schlenk flask, *n*-BuLi 1.6 M in hexane (1.15 mL, 1.84 mmol) was added dropwise to a solution of 4-bromo-N,N-diphenylaniline (400 mg, 1.23 mmol) in anhydrous THF (2 mL) cooled to -78°C. After 0.5 h of stirring at this temperature,

2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (0.38 mL, 1.86 mmol) was added dropwise and the stirring was continued for 1.5 h at -78°C. The reaction mixture was allowed to warm to room temperature and stirred for further 4 h. The solvent was evaporated to give an oil which was purified by column chromatography on silica gel (eluent: Hexane/EtOAc 5:1). Compound **51** was obtained as a yellow oil (190 mg, 42% yield).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.66 (d, 2H, J=8.6Hz); 7.28-7.24 (m, 4H); 7.14-7.06 (m, 6H); 7.05-7.01 (m, 2H); 1.33 (s, 12H).

**2-(4-(Diphenylamino)phenyl)-8H-indeno[2,1-*b*]thiophen-8-one 52.**

$C_{29}H_{19}NOS$   
429,5 g.mol<sup>-1</sup>

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (540 mg, 5.1 mmol) in water (5 mL) and Aliquat 336 (200 mg) were added to a solution of ketone **49** (130 mg, 0.51 mmol) and boronate ester **51** (190 mg, 0.51 mmol) in a Schlenk tube. The mixture was degassed with argon for 15 min before addition of Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (60 mg, 0.05 mmol, 5% mol) and then refluxed

under argon atmosphere for 48 h. After addition of water (20 mL) at room temperature, the mixture was extracted with toluene (2 x 20 mL). The organic phases were washed with a saturated aqueous solution of NH<sub>4</sub>Cl (20 mL), with water (3 x 20 mL), dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated to dryness. The product was purified by column chromatography on silica gel (eluent: petroleum ether/EtOAc: 5/1) to give compound **52** as a red solid (190 mg, 88% yield).

M. p. 210-212°C.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.51 (d, 2H, J=8.9Hz); 7.47 (d, 1H, J=6.6Hz); 7.36-7.27 (m, 5H); 7.24 (s, 1H); 7.21-7.04 (m, 10H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 185.6 ; 159.7 ; 159.6 ; 149.2 ; 147.1 ; 139.7 ; 138.1 ; 133.8 ; 133.5 ; 129.6 ; 128.4 ; 127.0 ; 126.7 ; 125.3 ; 124.0 ; 123.7 ; 122.5 ; 119.6 ; 114.9.

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) $\lambda_{max}$ /nm: 484 ( $\epsilon$ =12700 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>).

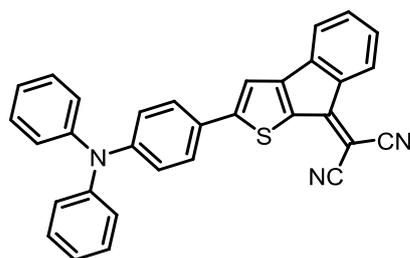
IR (neat):  $\tilde{\nu}$  = 1721 cm<sup>-1</sup>; 1684 cm<sup>-1</sup> (C=O).

EI MS: 428.8 [M<sup>+</sup>].

Elemental Anal. calcd. for C<sub>29</sub>H<sub>19</sub>NOS : C, 80.09; H, 4.46; N, 3.26; found: C, 80.32; H, 4.57; N, 3.12.

ESI HRMS: calcd. for C<sub>29</sub>H<sub>20</sub>ONS 430.12601, found 430.12589.

**2-(2-(4-(Diphenylamino)phenyl)-8H-indeno[2,1-b]thiophen-8-ylidene)malononitrile**  
**DA-2.**



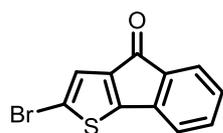
$C_{32}H_{19}N_3S$   
 477,6 g.mol<sup>-1</sup>

First route: Two drops of Et<sub>3</sub>N were added to a mixture of compound **52** (90 mg, 0.21 mmol) and malonitrile (28 mg, 0.42 mmol) in CHCl<sub>3</sub> (15 mL). The reaction mixture was refluxed for 14 h. The solvent was evaporated under *vacuum* and the crude product was triturated with hot EtOH (10 mL),

filtered and washed with EtOH (2 x 10 mL) to give compound **6** as a dark-blue powder (90 mg, 90% yield).

Second route: Under argon atmosphere and using a Schlenk flask protected from light, *n*-BuLi 2.5 M in hexane (0.50 mL, 1.25 mmol) was added dropwise to a solution of 4-bromotriphenylamine (250 mg, 0.77 mmol) in anhydrous THF (15 mL) cooled to -78°C. The reaction mixture was stirred at this temperature for 0.5 h before addition of Bu<sub>3</sub>SnCl (0.25 mL, 0.92 mmol). After 5 min at -78°C, the mixture was allowed to warm to room temperature and then stirred for 2 h. After dilution with Et<sub>2</sub>O (50 mL), the organic phase was washed with a saturated aqueous solution of NaF (100 mL), water (2 x 100 mL), dried over MgSO<sub>4</sub> and evaporated, affording 4-(tri-*n*-butylstannyl)triphenylamine as a light yellow oil which was directly used in the next Stille reaction. A mixture of 4-(tri-*n*-butylstannyl)triphenylamine and compound **50** (240 mg, 0.77 mmol) in toluene (10 mL) in a Schlenk flask was degassed with argon during 15 min before addition of Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (50 mg, 0.04 mmol). The reaction mixture was refluxed for 12 h under argon atmosphere. After addition of water (30 mL), the mixture was extracted with toluene (30 mL). The organic phase was washed with a saturated aqueous solution of NH<sub>4</sub>Cl (30 mL) and water (3 x 30 mL), dried over MgSO<sub>4</sub> and evaporated. The residue was purified twice by column chromatography on silica gel (eluent: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) to give a dark-blue solid (320 mg, 87% yield).

M. p.	249-251°C.
<sup>1</sup> H NMR (300 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	δ: 8.07 (d, 1H, J=7.6Hz); 7.55 (d, 2H, J=8.8Hz); 7.40-7.27 (m, 7H); 7.21 (m, 1H, J=7.3Hz, J=1.7Hz); 7.19-7.09 (m, 6H); 7.04 (d, 2H, J=8.8Hz).
<sup>13</sup> C NMR (75 MHz, CDCl <sub>3</sub> )	δ: 161.5 ; 157.5 ; 156.3 ; 149.9 ; 146.8 ; 138.2 ; 138.1 ; 133.2 ; 132.8 ; 129.7 ; 128.4 ; 127.2 ; 126.3 ; 125.9 ; 125.6 ; 124.4 ; 121.9 ; 120.8 ; 114.7 ; 114.4 ; 113.5 ; 70.7.
UV-Vis (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) λ <sub>max</sub> /nm:	610 (ε=16200 L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ).
IR (neat):	$\tilde{\nu}$ = 2219 cm <sup>-1</sup> (C≡N).
EI MS:	477.1 [M <sup>+</sup> ].
Elemental Anal.	calcd for C <sub>32</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> S : C, 80.48; H, 4.01; N, 8.80; S, 6.71; found: C, 80.08; H, 3.99; N, 8.72; S, 6.61.
ESI HRMS:	calcd for C <sub>32</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> S 478.13724, found 478.13720.

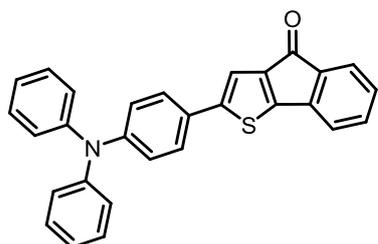
**2-Bromo-4H-indeno[1,2-*b*]thiophen-4-one 56.**

$C_{11}H_5BrOS$   
265,1 g.mol<sup>-1</sup>

Compound **55** was available in the lab and was previously prepared according to literature.<sup>192</sup> In the absence of light, a solution of NBS (110 mg, 061 mmol) in DMF (2 mL) was added dropwise to a solution of ketone **55** (100 mg, 0.54 mmol) in DMF (4

mL) cooled to 0°C. The reaction mixture was allowed to warm to room temperature and stirred for 12 h. An aqueous solution of 10% HCl (20 mL) was added and the mixture was extracted by CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 x 50 mL). The organic phases were washed with a saturated aqueous solution of Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (100 mL), water (4 x 100 mL), dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated. The residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: petroleum ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 1/1) to lead to **56** as an orange powder (0.11 g, 77% yield).

M. p.	104-105°C.
<sup>1</sup> H NMR (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> )	δ: 7.41 (ddd, 1H, J=7.2Hz, J=1.1Hz, J=0.6Hz); 7.31 (td, 1H, J=7.8Hz, J=1.2Hz); 7.17 (td, 1H, J=7.8Hz, J=1.0Hz); 7.09 (s, 1H); 7.05 (d, 1H, J=7.2Hz).
IR (neat):	$\tilde{\nu} = 1710 \text{ cm}^{-1}$ (C=O).
UV-Vis (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) $\lambda_{\text{max}}$ /nm:	273, 435.

**2-(4-(Diphenylamino)phenyl)-4H-indeno[1,2-*b*]thiophen-4-one 57.**

$C_{29}H_{19}NOS$   
429,5 g.mol<sup>-1</sup>

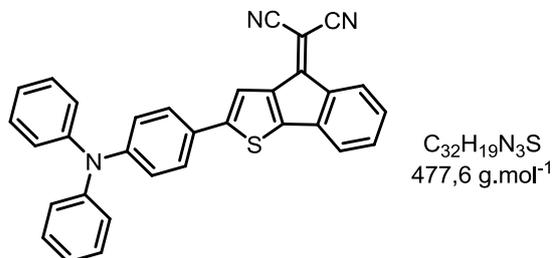
Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (290 mg, 2.7 mmol) in water (2.5 mL) and Aliquat 336 (100 mg) were added to a solution of ketone **56** (70 mg, 0.27 mmol) and boronate ester **51** (100 mg, 0.27 mmol) in a Schlenk tube. The mixture was degassed with argon for 15 min before addition of Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (30 mg, 0.026 mmol, 5% mol.) and then refluxed under argon atmosphere

for 48 h. After addition of water (20 mL) at room temperature, the mixture was extracted with toluene (2 x 20 mL). The gathered organic phases were washed with a saturated aqueous solution of NH<sub>4</sub>Cl (20 mL), with water (3 x 20 mL), dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated to dryness. The product was purified by column chromatography on silica gel (eluent: petroleum ether/EtOAc: 1/5) to give compound **57** as a red solid (100 mg, 86% yield).

M. p.	212-214°C.
<sup>1</sup> H NMR (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> )	δ: 7.47-7.39 (m, 3H); 7.37-7.26 (m, 5H); 7.22 (s, 1H); 7.20-7.03 (m, 10H).
<sup>13</sup> C NMR (75 MHz, CDCl <sub>3</sub> )	δ: 187.9 ; 156.7 ; 149.1 ; 148.2 ; 147.3 ; 142.7 ; 139.3 ; 136.0 ; 134.1 ; 129.6 ; 128.5 ; 127.3 ; 126.5 ; 124.9 ; 123.6 ; 123.2 ; 119.2 ; 115.7.
UV-Vis (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) $\lambda_{\text{max}}$ /nm:	488 ( $\epsilon=1600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).
IR (neat):	$\tilde{\nu} = 1701 \text{ cm}^{-1}$ (C=O).
EI MS:	428.5 [M <sup>+</sup> ].

MALDI-TOF MS: 429.2 [M<sup>+</sup>].  
ESI HRMS : calcd for C<sub>29</sub>H<sub>19</sub>ONS 429.11819, found 429.11849.

**2-(2-(4-(Diphenylamino)phenyl)-4H-indeno[1,2-*b*]thiophen-4-ylidene)malononitrile DA-3.**



Two drops of Et<sub>3</sub>N were added to a mixture of compound **57** (100 mg, 0.23 mmol) and malonitrile (30 mg, 0.46 mmol) in CHCl<sub>3</sub> (15 mL). The reaction mixture was refluxed for 14 h. The solvent was evaporated under vacuum and the crude product was triturated with hot EtOH (10 mL), filtered and washed with EtOH (2 x 10 mL) to give compound **9**

as a dark-green powder (90 mg, 67% yield).

M. p. 262-264°C.  
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.08 (d, 1H, J=8.3Hz); 7.61 (s, 1H); 7.43 (d, 2H, J=8.9Hz); 7.36-7.27 (m, 5H); 7.19-7.04 (m, 10H).

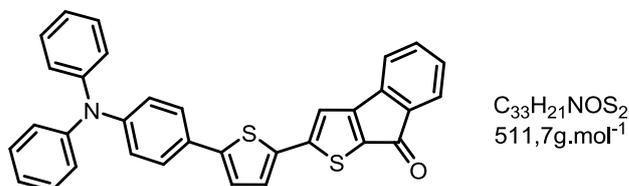
<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 157.9 ; 151.9 ; 149.5 ; 148.6 ; 147.2 ; 140.7 ; 138.1 ; 136.4 ; 134.2 ; 129.6 ; 128.2 ; 126.7 ; 126.6 ; 126.6 ; 125.0 ; 123.8 ; 123.0 ; 120.2 ; 117.1 ; 113.5 ; 113.0 ; 75.2.

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ<sub>max</sub>/nm: 600 (ε=500 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>).

IR (neat):  $\tilde{\nu}$  = 2224 cm<sup>-1</sup> (C≡N).

MALDI-TOF MS: 477.2 [M<sup>+</sup>].  
ESI HRMS: calcd for C<sub>32</sub>H<sub>20</sub>N<sub>3</sub>S 478.13724, found 478.13752.

**2-(5-(4-(Diphenylamino)phenyl)thiophen-2-yl)-8H-indeno[2,1-*b*]thiophen-8-one 58.**



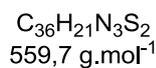
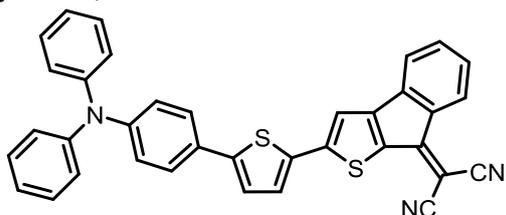
Under argon atmosphere, *n*-BuLi 2.5 M in hexane (0.28 mL, 0.7 mmol) was added dropwise to a solution of *N,N*-diphenyl-4-(thiophen-2-yl)aniline (190 mg, 0.58 mmol) in anhydrous THF (8 mL) placed in a Schlenk flask and

cooled to -78°C using a cooling bath of acetone/CO<sub>2</sub> ice. After 1 h of additional stirring at this temperature, Bu<sub>3</sub>SnCl 95% (0.20 mL, 0.7 mmol) was added dropwise. After 5 min, the cooling bath was withdrawn and the reaction mixture was allowed to reach room temperature and stirred for another 1 h. Most of the solvent was evaporated under reduced pressure. EtOAc (25 mL) was added and the organic layer was washed successively with a saturated aqueous solution of NaF (20 mL), a saturated aqueous solution of NaCl (2 x 20 mL), dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated to dryness to give compound **34** as orange oil which was used in the next step without further purification. In a Schlenk flask, a mixture of the stannyl derivative **34** (430 mg, 0.7 mmol) and compound **49** (200 mg, 0.75 mmol) in toluene (30 mL) was degassed with argon for 15 min. After addition of Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (45 mg,

0.04 mmol), the Schlenk flask was closed and the reaction mixture was stirred at 110°C for 3 days. After addition of water (30 mL), the organic phase was separated and the aqueous phase was extracted with toluene (2 x 100 mL). The organic phases were gathered, washed with a saturated aqueous solution of NaCl (2 x 200 mL), dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by chromatography on silica gel (eluent: cyclohexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 7/3) to give a red powder (300 mg, 78% yield).

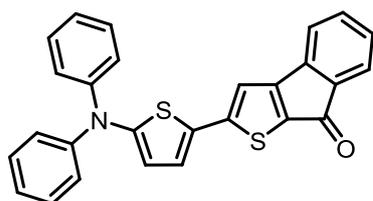
M. p.	210-212°C.
<sup>1</sup> H NMR (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> )	δ: 7.50-7.43 (m, 3H); 7.37-7.26 (m, 6H); 7.22-7.11 (m, 8H); 7.11-7.03 (m, 4H).
UV-Vis (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) λ <sub>max</sub> /nm:	499 (ε=20100 L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ).
IR (neat):	$\tilde{\nu}$ = 1720 cm <sup>-1</sup> ; 1681 cm <sup>-1</sup> (C=O).
MALDI-TOF MS:	510.6 [M <sup>+</sup> ].
ESI HRMS:	calcd for C <sub>33</sub> H <sub>21</sub> ONS <sub>2</sub> 511.10591, found 511.10526.

**2-(2-(5-(4-(Diphenylamino)phenyl)thiophen-2-yl)-8H-indeno[2,1-b]thiophen-8-ylidene)malononitrile DA-4.**



Four drops of Et<sub>3</sub>N were added to a mixture of malonitrile (60 mg, 0.90 mmol) and compound **58** (200 mg, 0.39 mmol) in chloroform (15 mL). The reaction mixture was refluxed overnight. The solvent was evaporated under vacuum and the crude product was triturated with hot EtOH (10 mL), filtered and washed with EtOH (2 x 10 mL) to give compound **11** as a green powder (180 mg, 83% yield).

M.p.	>260°C
<sup>1</sup> H NMR (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> )	δ: 8.12 (d, 1H, J=7.5Hz); 7.47 (d, 2H, J=8.7Hz); 7.39 (d, 1H, J=4.0Hz); 7.36-7.18 (m, 11H); 7.17-7.03 (m, 6H);
MALDI-TOF MS:	558.6 [M <sup>+</sup> ].
UV-Vis (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) λ <sub>max</sub> /nm:	620 (ε=17100 L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ).
IR (neat):	$\tilde{\nu}$ = 2213 cm <sup>-1</sup> (C≡N).
MALDI HRMS:	for C <sub>36</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> 559.1177, found 559.1186.

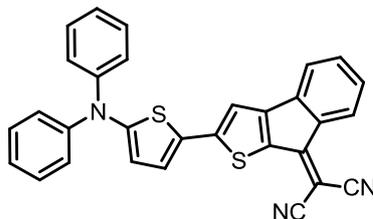
**2-(5-(N,N-Diphenylamino)thiophen-2-yl)-8H-indeno[2,1-b]thiophen-8-one 61.**

$C_{27}H_{17}NOS_2$   
435,6 g.mol<sup>-1</sup>

Under argon atmosphere and using a Schlenk flask protected from light, *n*-BuLi 2.5 M in hexane (0.35 mL, 0.87 mmol) was added dropwise to a solution of compound **35** (200 mg, 0.79 mmol) in anhydrous THF (15 mL) cooled to -78°C.

The reaction mixture was stirred at this temperature for 0.5 h before the addition of Bu<sub>3</sub>SnCl (0.27 mL, 0.99 mmol). After 5 min at -78°C, the mixture was allowed to warm to room temperature and then stirred for 2 h. After dilution with Et<sub>2</sub>O (50 mL), the organic phase was washed with a saturated aqueous solution of NaF (100 mL), water (2 x 100 mL), dried over MgSO<sub>4</sub> and evaporated affording N,N-diphenyl-5-(tri-*n*-butylstanny)thiophen-2-amine **36** as a light yellow oil which was directly used in the next Stille reaction. A mixture of **36** and compound **49** (200 mg, 0.80 mmol) in toluene (10 mL) in a Schlenk flask was degassed with argon during 15 min before addition of Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (46 mg, 0.04 mmol). The reaction mixture was refluxed for 14 h under argon atmosphere. After addition of water (30 mL), the mixture was extracted with toluene (30 mL). The organic phase was washed with a saturated aqueous solution of NH<sub>4</sub>Cl (30 mL) and water (3 x 30 mL), dried over MgSO<sub>4</sub> and evaporated. The residue was purified twice by column chromatography on silica gel (eluent: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) to give a purple solid (260 mg, 75% yield).

M.p.	170-172°C.
<sup>1</sup> H NMR (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> )	δ: 7.45 (d, 1H, J=7.2Hz); 7.36-7.27 (m, 5H); 7.24-7.08 (m, 9H); 7.01 (s, 1H); 6.55Hz (d, 1H, J=4.0Hz).
<sup>13</sup> C NMR (75 MHz, CDCl <sub>3</sub> )	δ: 185.2 ; 159.4 ; 154.4 ; 152.9 ; 147.3 ; 139.4 ; 138.2 ; 133.4 ; 132.8 ; 129.6 ; 128.5 ; 127.9 ; 125.1 ; 124.3 ; 123.7 ; 123.6 ; 119.6 ; 118.8 ; 114.8.
MALDI-TOF MS:	435.2 [M <sup>+</sup> ].
UV-Vis (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	λ <sub>max</sub> /nm: 516 (ε=12700 L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ).
IR (neat):	ν̃ = 1715 cm <sup>-1</sup> ; 1666 cm <sup>-1</sup> (C=O).
ESI HRMS:	calcd for C <sub>27</sub> H <sub>17</sub> ONS <sub>2</sub> 435.07461, found 435.07480.

**2-(2-(5-(Diphenylamino)thiophen-2-yl)-8H-indeno[2,1-b]thiophen-8-ylidene)malononitrile DA-5.**

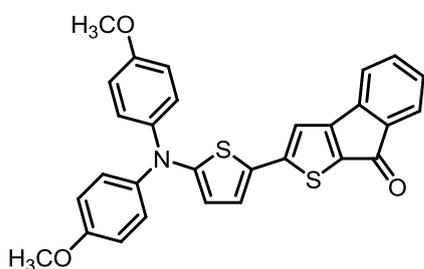
$C_{30}H_{17}N_3S_2$   
483,6 g.mol<sup>-1</sup>

Two drops of Et<sub>3</sub>N were added to a mixture of malonitrile (25 mg, 0.36 mmol) and compound **61** (60 mg, 0.14 mmol) in chloroform (15 mL). The reaction mixture was refluxed overnight. The solvent was evaporated and the residue was purified four times by column chromatography on silica

gel (eluent: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) to give a green solid (50 mg, 75% yield).

M.p.	228-231°C.
------	------------

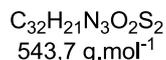
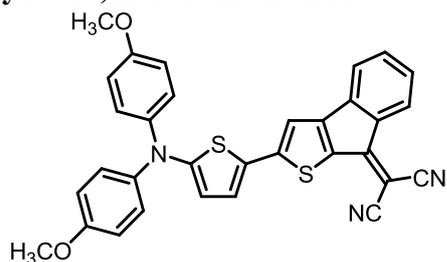
$^1\text{H}$ NMR (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ : 7.95 (d, 1H, $J=7.3\text{Hz}$ ); 7.40-7.30 (m, 4H); 7.29-7.07 (m, 10H); 6.87 (s, 1H); 6.48 (d, 1H, $J=4.0\text{Hz}$ ).
$^{13}\text{C}$ NMR (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ : 156.7 ; 156.3 ; 156.1 ; 146.9 ; 138.3 ; 137.8 ; 132.9 ; 131.4 ; 129.8 ; 128.5 ; 126.7 ; 126.2 ; 126.0 ; 125.0 ; 124.4 ; 120.7 ; 117.1 ; 114.7 ; 114.2 ; 113.7 ; 69.7.
MALDI-TOF MS:	483.3 [ $\text{M}^+$ ].
UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ :	664 ( $\epsilon=17600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).
IR (neat):	$\tilde{\nu} = 2217 \text{ cm}^{-1}$ ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ).
ESI HRMS:	calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{S}_2$ 483.08584, found 483.08534.

**2-(5-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)thiophen-2-yl)-8H-indeno[2,1-b]thiophen-8-one 62.**


$\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{S}_2$   
495,6 g.mol $^{-1}$

Under argon atmosphere and using a Schlenk flask protected from light, *n*-BuLi 2.5 M in hexane (0.4 mL, 1.00 mmol) was added dropwise to a solution of compound **59** (300 mg, 0.96 mmol) in anhydrous THF (15 mL) cooled to  $-78^\circ\text{C}$ . The reaction mixture was stirred at this temperature for 0.5 h before addition of  $\text{Bu}_3\text{SnCl}$  (0.27 mL, 0.99 mmol). After 5 min at  $-78^\circ\text{C}$ , the mixture was allowed to warm to room temperature and then stirred for 2 h. After dilution with  $\text{Et}_2\text{O}$  (50 mL), the organic phase was washed with a saturated aqueous solution of NaF (100 mL), water (2 x 100 mL), dried over  $\text{MgSO}_4$  and evaporated affording N,N-diphenyl-5-(tri-*n*-butylstannyl)thiophen-2-amine **60** as a light yellow oil which was directly used in the next Stille reaction. A mixture of **60** and compound **49** (250 mg, 0.94 mmol) in toluene (30 mL) in a Schlenk flask was degassed with argon during 15 min before addition of  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (55 mg, 0.05 mmol). The reaction mixture was refluxed for 14 h under argon atmosphere. After addition of water (30 mL), the mixture was extracted with toluene (60 mL). The organic phase was washed with a saturated aqueous solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (60 mL) and water (3 x 60 mL), dried over  $\text{MgSO}_4$  and evaporated. The residue was purified twice by column chromatography on silica gel (eluent:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) to give a purple solid (370 mg, 79% yield).

M.p.	153-154 $^\circ\text{C}$ .
$^1\text{H}$ NMR (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ : 7.42 (d, 1H, $J=7.1\text{Hz}$ ); 7.34-7.24 (m, 2H); 7.21-7.11 (m, 5H); 7.10-7.04 (m, 2H); 6.92 (s, 1H); 6.87 (d, 4H, $J=9.0\text{Hz}$ ); 6.27 (d, 1H, $J=4.1\text{Hz}$ ); 3.81 (s, 6H).
$^{13}\text{C}$ NMR (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ : 185.1; 159.5; 156.9; 153.6; 140.4; 139.4; 138.427; 133.2; 131.8; 128.4; 126.0; 125.6; 124.3; 123.5; 119.5; 114.9; 113.9; 113.5; 55.7.
MALDI-TOF MS:	495.3 [ $\text{M}^+$ ].
UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ : 542 ( $\epsilon=15700 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).
IR (neat):	$\tilde{\nu} = 1713 \text{ cm}^{-1}$ ; $1666 \text{ cm}^{-1}$ ( $\text{C}=\text{O}$ ).
ESI HRMS:	calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{NS}_2$ 495.09574, found 495.09544.

**2-(2-(5-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)thiophen-2-yl)-8H-indeno[2,1-b]thiophen-8-ylidene)malonitrile DA-6.**

Three drops of  $\text{Et}_3\text{N}$  were added to a mixture of compound **62** (205 mg, 0.41 mmol) and malonitrile (54 mg, 0.82 mmol) in  $\text{CHCl}_3$  (30 mL). The reaction mixture was refluxed for 12 h. The solvent was evaporated under vacuum and the crude product was triturated with hot EtOH (10 mL),

filtered and washed with EtOH (2 x 10 mL) to give compound **20** as a green powder (200 mg, 90% yield).

M. p.	200-202°C.
$^1\text{H}$ NMR (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ : 8.03 (d, 1H, $J=8.3\text{Hz}$ ); 7.30-7.11 (m, 8H); 6.93-6.85 (m, 5H); 6.24 (d, 1H, $J=4.2\text{Hz}$ ); 3.83 (s, 6H).
$^{13}\text{C}$ NMR (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ : 159.0; 157.5; 156.3; 155.7; 140.0; 139.8; 138.6; 137.7; 132.6; 128.4; 127.6; 126.6; 125.8; 124.4; 120.6; 115.0; 114.7; 114.0; 113.3; 113.3; 112.1; 68.3; 55.7.
UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) $\lambda_{\text{max}}$ /nm:	710 ( $\epsilon=23100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).
IR (neat):	$\tilde{\nu} = 2211 \text{ cm}^{-1}$ ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ).
MALDI TOF MS:	543.0 [ $\text{M}^+$ ].
ESI HRMS :	calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}_2$ 543.10697, found 543.10593.

### Préparation des cellules

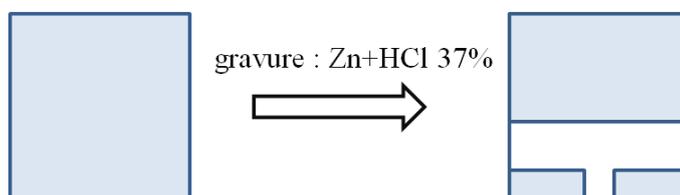
Les substrats de verre recouvert d'ITO ont été achetés chez PGO et possèdent une résistance  $\leq 10 \Omega/\square$ . Le PEDOT: PSS Baytron ® PH500 en suspension utilisé a été acheté chez HC Stark. Le C<sub>60</sub> (99%+) et C<sub>70</sub> (99%+) sont utilisés directement en provenance de chez MER corporation. Le chloroforme HPLC est distillé sur P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> avant utilisation pour les dépôts à la tournette. L'aluminium (99,95+%) est acheté chez Goodfellow.

Avant l'utilisation des substrats d'ITO, il est nécessaire de les graver et de bien les nettoyer. Ensuite une couche d'environ 40 nm de PEDOT-PSS est déposée à la tournette. Sur cette couche de PEDOT-PSS, la couche active est déposée et est recouverte d'une électrode en aluminium de 28 nm<sup>2</sup> déposée à l'aide d'un masque par évaporation sous vide. Les différentes étapes de fabrication des cellules solaire sont décrites ci-dessous.

Avant d'être testés dans les dispositifs solaires, les composés organiques sont purifiés au moins deux fois par chromatographie sur gel de silice.

### La gravure

Les plaques d'ITO sont gravées afin d'obtenir deux plots et l'anode, les plots serviront de contact avec la cathode lors de la caractérisation du dispositif. La plaque est recouverte de ruban adhésif, à l'exception de la zone à graver sur laquelle du zinc en poudre est disposé. La gravure est effectuée à l'aide d'un coton-tige imbibé d'acide chlorhydrique à 37% sur la surface d'ITO à éliminer.

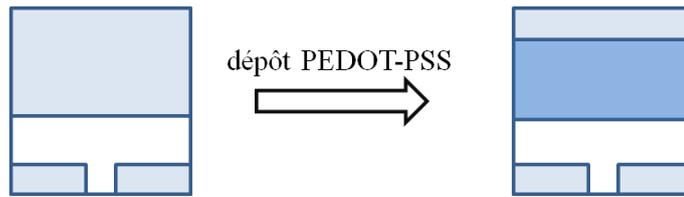


### Nettoyage des plaques

Les plaques d'ITO gravées sont ensuite lavées, cette étape est très importante car elle permet l'adhérence des matériaux déposés par la suite. Les substrats sont placés successivement dans différents bain aux ultrasons. Un premier bain de deconex de 15 min aux ultrasons est réalisé, puis 3 rinçages à l'eau déionisée de 15 min. Le nettoyage est poursuivi par un bain dans l'acétone de 15 min et un dans l'éthanol de 15 min. Les substrats d'ITO sont ensuite séchés sous vide à 100°C pendant 20 min. Le nettoyage est terminé par un traitement UV-Ozone de 15 min, qui permet d'éliminer les dernières traces de contaminants organiques et d'améliorer la mouillabilité des substrats, cette étape doit être réalisée juste avant le dépôt du PEDOT-PSS.

### Dépôt du PEDOT-PSS

Avant le dépôt de la couche active, une couche d'environ 40 nm PEDOT-PSS est déposée sur l'ITO à la tournette. La suspension de PEDOT-PSS est filtrée avec un filtre de 0,45µm avant d'être déposée sur le substrat. La vitesse de rotation est de 5000 rpm/min pendant 1 min précédé d'une rampe de 10 s. Immédiatement après le dépôt un recuit du PEDOT-PSS de 5 à 10 min à 110°C est réalisé afin d'éliminer totalement l'eau.

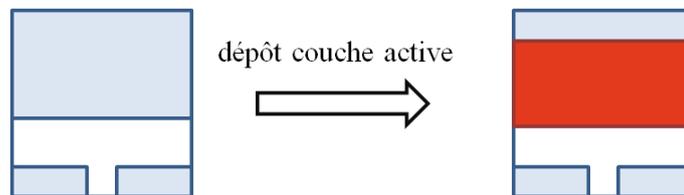


### Dépôt de la couche active

Dans le cas de cellules de type bicouche, le matériau donneur est déposé soit par spin-coating, soit par évaporation, puis recouvert d'une couche d'accepteur ( $C_{60}$  ou  $C_{70}$ ) déposée par évaporation.

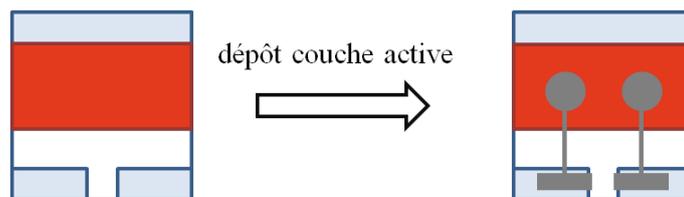
Dans le cas des cellules en réseaux interpénétrés, le donneur et l'accepteur sont soit évaporés simultanément à l'aide d'un évaporateur possédant deux sources indépendantes, soit mélangés en solution et déposés à la tournette.

La vitesse de dépôt par évaporation est généralement comprise entre 0,1 et 0,2 nm/s. Un spectre d'absorption électronique est enregistré après le dépôt de la couche active.



### Dépôt de la cathode

Les cellules sont complétées par évaporation de la cathode en aluminium à travers un masque perforé. La vitesse de dépôt est de 0,1 nm/s pour les 20 premiers nm et jusqu'à 1 nm/s ensuite, généralement 100 nm sont déposés. La surface active de chaque cellule est de 28 mm<sup>2</sup>.



### Caractéristiques Courant-Tension.

Après préparation, les cellules solaires sont entreposées et caractérisées dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon. Les caractéristiques courant-tension (I-V) sont réalisées en mesurant le courant produit par la cellule en fonction de la tension qui est appliquée entre ses deux bornes. Une première mesure est effectuée dans l'obscurité et une seconde sous illumination en utilisant un Keithley 236 et une interface d'acquisition programmée sous LabView. La puissance incidente est mesurée à l'emplacement de l'échantillon par un puissance-mètre « Melles Griot 13PEM001 ». La source lumineuse est un simulateur solaire « AM1.5 Solar Constant 575 PV » (Steuernagel Lichttechnik GmbH KHS, équipé d'une lampe de 575 W aux halogénures métalliques). Ce simulateur solaire permet d'enregistrer des mesures pour une masse d'air de AM1.5.

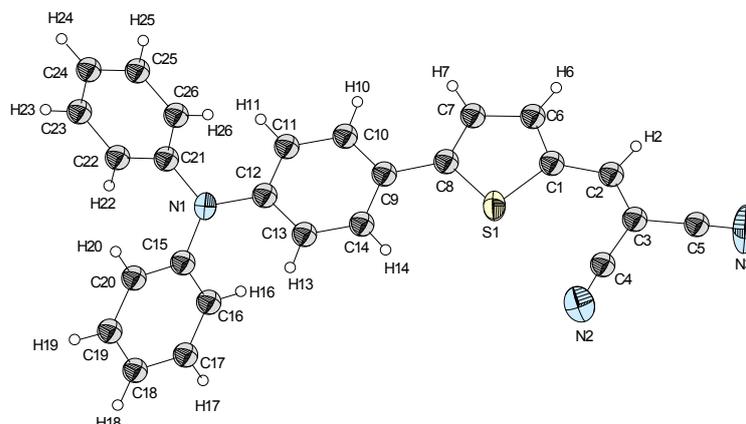
Pour les caractérisations la cellule est placée au-dessus du faisceau du simulateur solaire. La cellule est connectée par deux pinces crocodiles, l'une sur l'ITO et l'autre sur l'aluminium. Le boîtier est ensuite relié à l'unité de Source et Mesure Keithley 236.

### **Spectroscopie de photocourant.**

Le système de spectroscopie pour les mesures d'EQE comprend un monochromateur Acton Spectra Pro150, une source lumineuse (lampe Tungstène Halogène de 250 W-modèle TS-428-DC d'émission spectrale comprise entre 300 nm et 2,5  $\mu\text{m}$ ) alimentée par une source de courant stabilisée Kepco JQE25-10 et une sortie par une fibre optique pour récupérer le faisceau monochromatique, un amplificateur à détection synchrone (Perkin Elmer 7225) permettant de s'affranchir de l'effet de la lumière parasite. Une lame séparatrice permet de diviser le faisceau en deux parties. La première est dirigée vers une photodiode de référence (Hamamatsu S2281) et la seconde est utilisée pour irradier l'échantillon. Le faisceau d'excitation est modulé à l'aide d'un modulateur de lumière (Perkin Elmer 197E) à une fréquence de 210 Hz et illumine les cellules du côté ITO. Le programme calcule et trace le spectre EQE correspondant en mesurant l'intensité lumineuse reçue par la diode de référence pour chaque longueur d'onde. Le programme tient compte de la réponse spectrale de la photodiode et des pertes dues à la lame séparatrice. Les mesures sont effectuées de 300 nm à 900 nm avec un pas de 2 nm. Le système est stabilisé pendant une seconde sous éclairage monochromatique avant de prendre la mesure du courant.

## Annexe cristallographique

## Composé DA-1



Empirical formula	$C_{26}H_{17}N_3S$
Formula weight	403.49
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/c
Unit cell dimensions	$a = 19.837(4)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 7.1912(6)$ Å $\beta = 110.60(1)^\circ$ $c = 15.612(3)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	$2084.7(6)$ Å <sup>3</sup>
Z	4
Calculated density	1.286 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.173 mm <sup>-1</sup>
F(000)	840
Crystal size	0.38 x 0.17 x 0.04 mm
$\theta$ range for data collection	3.49 to 27.30°
Limiting indices	$-25 \leq h \leq 25$ , $-9 \leq k \leq 9$ , $-20 \leq l \leq 17$
Reflections collected / unique	21557 / 4619 [R(int) = 0.1608]
Completeness to $\theta = 27.30^\circ$	98.4%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.993 and 0.805
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	4619 / 0 / 271
Goodness-of-fit on $F^2$	1.060
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.1098, wR2 = 0.2260 [2033 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.2447, wR2 = 0.2986
Largest diff. peak and hole	1.017 and -0.314 e.Å <sup>-3</sup>

## Partie expérimentale

---

### Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters

$U(eq)$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

---

	x	y	z	$U(eq)$
C (1)	0.4690 (3)	-0.3974 (9)	-0.1593 (4)	0.0465 (15)
C (2)	0.4038 (3)	-0.3968 (9)	-0.2379 (4)	0.0463 (15)
C (3)	0.3657 (3)	-0.2489 (9)	-0.2840 (4)	0.0437 (15)
C (4)	0.3850 (3)	-0.0620 (10)	-0.2608 (4)	0.0456 (15)
C (5)	0.3019 (3)	-0.2756 (10)	-0.3650 (4)	0.0546 (17)
C (6)	0.5053 (3)	-0.5598 (9)	-0.1199 (4)	0.0512 (17)
C (7)	0.5692 (3)	-0.5251 (8)	-0.0456 (4)	0.0458 (15)
C (8)	0.5829 (3)	-0.3398 (9)	-0.0292 (4)	0.0442 (15)
C (9)	0.6443 (3)	-0.2547 (8)	0.0432 (3)	0.0364 (13)
C (10)	0.6949 (3)	-0.3633 (10)	0.1074 (4)	0.0553 (17)
C (11)	0.7521 (3)	-0.2856 (9)	0.1769 (4)	0.0443 (15)
C (12)	0.7610 (3)	-0.0945 (8)	0.1855 (4)	0.0398 (14)
C (13)	0.7113 (3)	0.0143 (9)	0.1187 (4)	0.0462 (16)
C (14)	0.6548 (3)	-0.0617 (8)	0.0508 (4)	0.0455 (15)
C (15)	0.8535 (3)	0.1518 (9)	0.2422 (4)	0.0460 (15)
C (16)	0.8631 (3)	0.1840 (10)	0.1587 (4)	0.0563 (18)
C (17)	0.8984 (4)	0.3392 (11)	0.1480 (5)	0.070 (2)
C (18)	0.9284 (4)	0.4633 (11)	0.2186 (5)	0.069 (2)
C (19)	0.9192 (4)	0.4294 (9)	0.3003 (5)	0.064 (2)
C (20)	0.8809 (3)	0.2765 (9)	0.3118 (4)	0.0501 (16)
C (21)	0.8453 (3)	-0.1055 (9)	0.3441 (4)	0.0446 (15)
C (22)	0.9189 (3)	-0.1211 (9)	0.3888 (4)	0.0539 (17)
C (23)	0.9448 (4)	-0.2087 (11)	0.4744 (4)	0.067 (2)
C (24)	0.9003 (4)	-0.2761 (10)	0.5138 (4)	0.062 (2)
C (25)	0.8268 (4)	-0.2610 (11)	0.4692 (5)	0.0634 (19)
C (26)	0.7996 (4)	-0.1765 (10)	0.3845 (4)	0.0564 (18)
N (1)	0.8178 (3)	-0.0123 (7)	0.2572 (3)	0.0476 (13)
N (2)	0.3984 (3)	0.0955 (10)	-0.2471 (4)	0.0658 (16)
N (3)	0.2523 (4)	-0.2937 (10)	-0.4282 (4)	0.089 (2)
S (1)	0.51663 (8)	-0.2056 (2)	-0.10397 (10)	0.0451 (5)
H (2)	0.3853	-0.5131	-0.2601	0.056
H (6)	0.4890	-0.6786	-0.1406	0.061
H (7)	0.5989	-0.6185	-0.0112	0.055
H (10)	0.6903	-0.4921	0.1037	0.066
H (11)	0.7852	-0.3630	0.2186	0.053
H (13)	0.7170	0.1428	0.1208	0.055
H (14)	0.6224	0.0160	0.0084	0.055
H (16)	0.8454	0.0996	0.1109	0.068
H (17)	0.9024	0.3624	0.0914	0.084
H (18)	0.9540	0.5664	0.2111	0.083
H (19)	0.9391	0.5109	0.3489	0.076
H (20)	0.8737	0.2587	0.3670	0.060
H (22)	0.9507	-0.0741	0.3625	0.065
H (23)	0.9942	-0.2201	0.5044	0.081
H (24)	0.9186	-0.3329	0.5708	0.075
H (25)	0.7954	-0.3079	0.4963	0.076
H (26)	0.7501	-0.1677	0.3546	0.068

---

## Partie expérimentale

---

### Bond lengths [Å]

---

C (1) - C (6)	1.397 (9)
C (1) - C (2)	1.436 (8)
C (1) - S (1)	1.722 (6)
C (2) - C (3)	1.355 (9)
C (2) - H (2)	0.9300
C (3) - C (4)	1.410 (9)
C (3) - C (5)	1.453 (8)
C (4) - N (2)	1.166 (8)
C (5) - N (3)	1.129 (7)
C (6) - C (7)	1.406 (8)
C (6) - H (6)	0.9300
C (7) - C (8)	1.366 (8)
C (7) - H (7)	0.9300
C (8) - C (9)	1.473 (7)
C (8) - S (1)	1.715 (6)
C (9) - C (10)	1.384 (8)
C (9) - C (14)	1.402 (8)
C (10) - C (11)	1.382 (8)
C (10) - H (10)	0.9300
C (11) - C (12)	1.386 (8)
C (11) - H (11)	0.9300
C (12) - C (13)	1.396 (8)
C (12) - N (1)	1.409 (7)
C (13) - C (14)	1.357 (8)
C (13) - H (13)	0.9300
C (14) - H (14)	0.9300
C (15) - C (20)	1.365 (8)
C (15) - C (16)	1.401 (9)
C (15) - N (1)	1.438 (8)
C (16) - C (17)	1.359 (9)
C (16) - H (16)	0.9300
C (17) - C (18)	1.380 (10)
C (17) - H (17)	0.9300
C (18) - C (19)	1.372 (10)
C (18) - H (18)	0.9300
C (19) - C (20)	1.385 (9)
C (19) - H (19)	0.9300
C (20) - H (20)	0.9300
C (21) - C (26)	1.372 (9)
C (21) - C (22)	1.382 (8)
C (21) - N (1)	1.438 (7)
C (22) - C (23)	1.401 (9)
C (22) - H (22)	0.9300
C (23) - C (24)	1.331 (10)
C (23) - H (23)	0.9300
C (24) - C (25)	1.381 (10)
C (24) - H (24)	0.9300
C (25) - C (26)	1.381 (9)
C (25) - H (25)	0.9300
C (26) - H (26)	0.9300

---

## Partie expérimentale

---

### Bond angles [°]

---

C(6)-C(1)-C(2)	123.3(6)
C(6)-C(1)-S(1)	110.0(4)
C(2)-C(1)-S(1)	126.6(5)
C(3)-C(2)-C(1)	128.5(6)
C(3)-C(2)-H(2)	115.8
C(1)-C(2)-H(2)	115.8
C(2)-C(3)-C(4)	124.2(5)
C(2)-C(3)-C(5)	120.7(6)
C(4)-C(3)-C(5)	115.1(6)
N(2)-C(4)-C(3)	175.8(7)
N(3)-C(5)-C(3)	179.0(8)
C(1)-C(6)-C(7)	113.0(6)
C(1)-C(6)-H(6)	123.5
C(7)-C(6)-H(6)	123.5
C(8)-C(7)-C(6)	112.9(6)
C(8)-C(7)-H(7)	123.5
C(6)-C(7)-H(7)	123.5
C(7)-C(8)-C(9)	127.3(5)
C(7)-C(8)-S(1)	111.6(4)
C(9)-C(8)-S(1)	121.2(5)
C(10)-C(9)-C(14)	116.7(5)
C(10)-C(9)-C(8)	121.0(5)
C(14)-C(9)-C(8)	122.3(5)
C(11)-C(10)-C(9)	121.7(6)
C(11)-C(10)-H(10)	119.1
C(9)-C(10)-H(10)	119.1
C(10)-C(11)-C(12)	121.3(5)
C(10)-C(11)-H(11)	119.4
C(12)-C(11)-H(11)	119.4
C(11)-C(12)-C(13)	116.8(5)
C(11)-C(12)-N(1)	122.2(5)
C(13)-C(12)-N(1)	121.0(5)
C(14)-C(13)-C(12)	122.0(6)
C(14)-C(13)-H(13)	119.0
C(12)-C(13)-H(13)	119.0
C(13)-C(14)-C(9)	121.5(5)
C(13)-C(14)-H(14)	119.3
C(9)-C(14)-H(14)	119.3
C(20)-C(15)-C(16)	119.1(6)
C(20)-C(15)-N(1)	119.3(6)
C(16)-C(15)-N(1)	121.6(5)
C(17)-C(16)-C(15)	119.6(7)
C(17)-C(16)-H(16)	120.2
C(15)-C(16)-H(16)	120.2
C(16)-C(17)-C(18)	121.9(7)
C(16)-C(17)-H(17)	119.0
C(18)-C(17)-H(17)	119.0
C(19)-C(18)-C(17)	117.8(7)
C(19)-C(18)-H(18)	121.1
C(17)-C(18)-H(18)	121.1
C(18)-C(19)-C(20)	121.4(6)
C(18)-C(19)-H(19)	119.3
C(20)-C(19)-H(19)	119.3
C(15)-C(20)-C(19)	120.0(7)
C(15)-C(20)-H(20)	120.0
C(19)-C(20)-H(20)	120.0
C(26)-C(21)-C(22)	119.2(6)
C(26)-C(21)-N(1)	120.9(5)
C(22)-C(21)-N(1)	119.9(6)
C(21)-C(22)-C(23)	119.1(7)
C(21)-C(22)-H(22)	120.5
C(23)-C(22)-H(22)	120.5
C(24)-C(23)-C(22)	121.5(7)
C(24)-C(23)-H(23)	119.2
C(22)-C(23)-H(23)	119.2
C(23)-C(24)-C(25)	119.5(6)

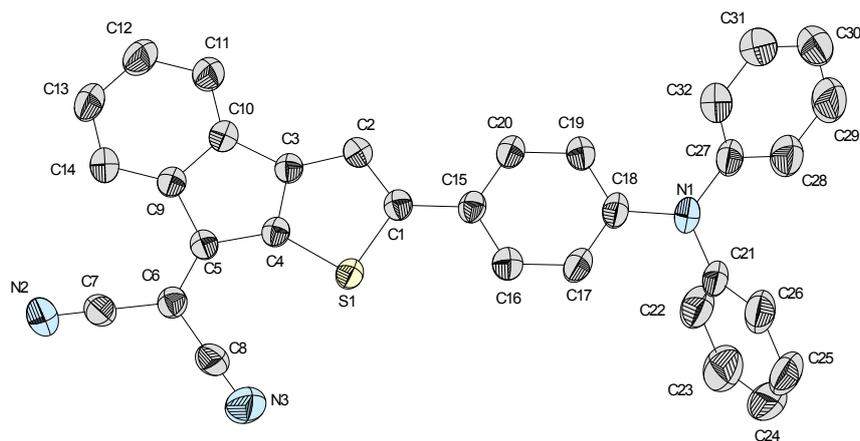
## Partie expérimentale

---

C (23) -C (24) -H (24)	120.2
C (25) -C (24) -H (24)	120.2
C (26) -C (25) -C (24)	120.3 (7)
C (26) -C (25) -H (25)	119.9
C (24) -C (25) -H (25)	119.9
C (21) -C (26) -C (25)	120.4 (6)
C (21) -C (26) -H (26)	119.8
C (25) -C (26) -H (26)	119.8
C (12) -N (1) -C (15)	121.2 (5)
C (12) -N (1) -C (21)	119.1 (5)
C (15) -N (1) -C (21)	119.4 (4)
C (8) -S (1) -C (1)	92.6 (3)

---

## Composé DA-2



Empirical formula	$C_{32}H_{19}N_3S$
Formula weight	477.56
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system,	Triclinic
Space group	P -1
Unit cell dimensions	$a = 6.8928(6)$ Å $\alpha = 96.347(6)^\circ$ $b = 9.1948(8)$ Å $\beta = 95.242(7)^\circ$ $c = 20.413(1)$ Å $\gamma = 100.897(8)^\circ$
Volume	$1254.24(17)$ Å <sup>3</sup>
Z	2
Calculated density	1.265 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.155 mm <sup>-1</sup>
F(000)	496
Crystal size	0.29 x 0.1 x 0.04 mm
$\theta$ for data collection	2.28 to 29.05°
Limiting indices	$-9 \leq h \leq 9, -11 \leq k \leq 12, -27 \leq l \leq 27$
Reflections collected / unique	38182 / 6586 [R(int) = 0.0688]
Completeness to $\theta = 29.05^\circ$	98.1%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.746 and 0.687
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	6586 / 0 / 401
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.117
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0617, wR2 = 0.0967 [3742 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.1401, wR2 = 0.1183
Largest diff. peak and hole	0.206 and -0.301 e.Å <sup>-3</sup>

## Partie expérimentale

### Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

---

	x	y	z	U(eq)
C (1)	0.3098 (3)	0.1549 (2)	0.07550 (9)	0.0342 (5)
C (2)	0.2896 (3)	0.2149 (2)	0.01637 (10)	0.0376 (5)
C (3)	0.2479 (3)	0.1047 (2)	-0.03864 (9)	0.0334 (4)
C (4)	0.2338 (3)	-0.0387 (2)	-0.02255 (9)	0.0329 (4)
C (5)	0.1867 (3)	-0.1468 (2)	-0.08109 (9)	0.0328 (4)
C (6)	0.1638 (3)	-0.2989 (2)	-0.08445 (10)	0.0379 (5)
C (7)	0.1081 (3)	-0.4002 (2)	-0.14490 (11)	0.0443 (5)
C (8)	0.2005 (4)	-0.3635 (2)	-0.02522 (12)	0.0491 (6)
C (9)	0.1730 (3)	-0.0573 (2)	-0.13752 (9)	0.0346 (5)
C (10)	0.2126 (3)	0.0953 (2)	-0.11128 (9)	0.0373 (5)
C (11)	0.2136 (4)	0.2039 (3)	-0.15243 (11)	0.0532 (6)
C (12)	0.1756 (4)	0.1606 (3)	-0.22102 (12)	0.0621 (7)
C (13)	0.1380 (4)	0.0114 (3)	-0.24663 (12)	0.0580 (7)
C (14)	0.1355 (4)	-0.0995 (3)	-0.20520 (11)	0.0478 (6)
C (15)	0.3573 (3)	0.2362 (2)	0.14252 (9)	0.0352 (5)
C (16)	0.3780 (3)	0.1635 (3)	0.19862 (11)	0.0465 (6)
C (17)	0.4307 (4)	0.2436 (3)	0.26142 (11)	0.0495 (6)
C (18)	0.4654 (3)	0.3989 (2)	0.27052 (10)	0.0437 (5)
C (19)	0.4421 (3)	0.4719 (3)	0.21517 (10)	0.0448 (5)
C (20)	0.3887 (3)	0.3920 (2)	0.15265 (10)	0.0416 (5)
C (21)	0.6650 (4)	0.4167 (2)	0.37692 (10)	0.0497 (6)
C (22)	0.8425 (4)	0.3932 (3)	0.35602 (14)	0.0652 (7)
C (23)	0.9717 (6)	0.3335 (4)	0.39538 (19)	0.0884 (10)
C (24)	0.9236 (8)	0.2971 (4)	0.4557 (2)	0.0972 (13)
C (25)	0.7489 (8)	0.3208 (4)	0.47747 (15)	0.0908 (12)
C (26)	0.6154 (5)	0.3800 (3)	0.43805 (12)	0.0663 (8)
C (27)	0.5081 (4)	0.6263 (3)	0.35281 (10)	0.0522 (6)
C (28)	0.6595 (5)	0.7283 (3)	0.39263 (13)	0.0712 (8)
C (29)	0.6358 (8)	0.8732 (4)	0.41109 (16)	0.0965 (12)
C (30)	0.4673 (8)	0.9195 (4)	0.38960 (16)	0.1012 (13)
C (31)	0.3170 (7)	0.8197 (4)	0.34960 (15)	0.0854 (10)
C (32)	0.3359 (5)	0.6733 (3)	0.33174 (13)	0.0642 (7)
N (1)	0.5301 (3)	0.4773 (2)	0.33498 (8)	0.0542 (5)
N (2)	0.0626 (3)	-0.4818 (2)	-0.19275 (10)	0.0620 (6)
N (3)	0.2373 (4)	-0.4115 (2)	0.02267 (12)	0.0786 (7)
S (1)	0.27463 (8)	-0.03876 (6)	0.06194 (2)	0.03667 (15)
H (2)	0.308 (3)	0.318 (2)	0.0143 (10)	0.043 (6)
H (11)	0.238 (3)	0.309 (3)	-0.1328 (11)	0.063 (7)
H (12)	0.180 (4)	0.237 (3)	-0.2507 (13)	0.075 (8)
H (13)	0.111 (4)	-0.015 (3)	-0.2936 (13)	0.074 (8)
H (14)	0.106 (3)	-0.201 (2)	-0.2235 (10)	0.043 (6)
H (16)	0.356 (3)	0.054 (3)	0.1933 (11)	0.055 (7)
H (17)	0.446 (3)	0.188 (2)	0.2989 (11)	0.052 (6)
H (19)	0.466 (3)	0.577 (2)	0.2206 (10)	0.041 (6)
H (20)	0.376 (3)	0.446 (2)	0.1171 (11)	0.052 (6)
H (22)	0.876 (4)	0.427 (3)	0.3143 (13)	0.077 (8)
H (23)	1.101 (5)	0.321 (4)	0.3782 (16)	0.113 (13)
H (24)	1.023 (5)	0.257 (4)	0.4791 (17)	0.114 (12)
H (25)	0.701 (5)	0.295 (3)	0.5161 (17)	0.107 (11)
H (26)	0.495 (4)	0.401 (3)	0.4510 (13)	0.079 (10)
H (28)	0.782 (4)	0.692 (3)	0.4049 (13)	0.080 (9)
H (29)	0.744 (5)	0.938 (4)	0.4350 (17)	0.118 (13)
H (30)	0.456 (5)	1.020 (4)	0.4031 (16)	0.112 (11)
H (31)	0.195 (5)	0.847 (3)	0.3359 (15)	0.096 (11)
H (32)	0.235 (4)	0.605 (3)	0.3059 (12)	0.064 (8)

---

**Bond lengths [Å]**

---

C (1) – C (2)	1.388 (3)
C (1) – C (15)	1.462 (3)
C (1) – S (1)	1.738 (2)
C (2) – C (3)	1.396 (3)
C (2) – H (2)	0.94 (2)
C (3) – C (4)	1.382 (3)
C (3) – C (10)	1.471 (3)
C (4) – C (5)	1.437 (3)
C (4) – S (1)	1.7220 (19)
C (5) – C (6)	1.371 (3)
C (5) – C (9)	1.494 (3)
C (6) – C (8)	1.428 (3)
C (6) – C (7)	1.436 (3)
C (7) – N (2)	1.144 (3)
C (8) – N (3)	1.143 (3)
C (9) – C (14)	1.380 (3)
C (9) – C (10)	1.411 (3)
C (10) – C (11)	1.374 (3)
C (11) – C (12)	1.399 (3)
C (11) – H (11)	0.98 (2)
C (12) – C (13)	1.380 (3)
C (12) – H (12)	0.98 (3)
C (13) – C (14)	1.394 (3)
C (13) – H (13)	0.95 (3)
C (14) – H (14)	0.94 (2)
C (15) – C (20)	1.396 (3)
C (15) – C (16)	1.398 (3)
C (16) – C (17)	1.386 (3)
C (16) – H (16)	0.98 (2)
C (17) – C (18)	1.391 (3)
C (17) – H (17)	0.98 (2)
C (18) – C (19)	1.389 (3)
C (18) – N (1)	1.418 (3)
C (19) – C (20)	1.382 (3)
C (19) – H (19)	0.94 (2)
C (20) – H (20)	0.93 (2)
C (21) – C (22)	1.378 (4)
C (21) – C (26)	1.384 (3)
C (21) – N (1)	1.437 (3)
C (22) – C (23)	1.376 (4)
C (22) – H (22)	0.97 (3)
C (23) – C (24)	1.365 (5)
C (23) – H (23)	1.01 (3)
C (24) – C (25)	1.368 (5)
C (24) – H (24)	0.95 (4)
C (25) – C (26)	1.393 (5)
C (25) – H (25)	0.92 (3)
C (26) – H (26)	0.94 (3)
C (27) – C (32)	1.387 (4)
C (27) – C (28)	1.392 (3)
C (27) – N (1)	1.418 (3)
C (28) – C (29)	1.387 (4)
C (28) – H (28)	0.98 (3)
C (29) – C (30)	1.363 (5)
C (29) – H (29)	0.92 (4)
C (30) – C (31)	1.380 (5)
C (30) – H (30)	0.95 (3)
C (31) – C (32)	1.388 (4)
C (31) – H (31)	0.95 (3)
C (32) – H (32)	0.92 (2)

---

**Bond angles [°]**

---

C (2) - C (1) - C (15)	127.27 (18)
C (2) - C (1) - S (1)	111.58 (15)
C (15) - C (1) - S (1)	121.14 (14)
C (1) - C (2) - C (3)	112.01 (19)
C (1) - C (2) - H (2)	123.1 (12)
C (3) - C (2) - H (2)	124.9 (12)
C (4) - C (3) - C (2)	113.76 (18)
C (4) - C (3) - C (10)	108.07 (16)
C (2) - C (3) - C (10)	138.17 (19)
C (3) - C (4) - C (5)	110.99 (17)
C (3) - C (4) - S (1)	111.39 (14)
C (5) - C (4) - S (1)	137.61 (16)
C (6) - C (5) - C (4)	127.38 (18)
C (6) - C (5) - C (9)	127.50 (17)
C (4) - C (5) - C (9)	105.11 (16)
C (5) - C (6) - C (8)	119.33 (18)
C (5) - C (6) - C (7)	124.00 (19)
C (8) - C (6) - C (7)	116.66 (18)
N (2) - C (7) - C (6)	179.4 (3)
N (3) - C (8) - C (6)	177.2 (3)
C (14) - C (9) - C (10)	120.29 (19)
C (14) - C (9) - C (5)	131.51 (19)
C (10) - C (9) - C (5)	108.18 (16)
C (11) - C (10) - C (9)	120.75 (19)
C (11) - C (10) - C (3)	131.61 (19)
C (9) - C (10) - C (3)	107.64 (16)
C (10) - C (11) - C (12)	118.8 (2)
C (10) - C (11) - H (11)	119.0 (13)
C (12) - C (11) - H (11)	122.2 (13)
C (13) - C (12) - C (11)	120.4 (2)
C (13) - C (12) - H (12)	120.3 (15)
C (11) - C (12) - H (12)	119.3 (15)
C (12) - C (13) - C (14)	121.2 (2)
C (12) - C (13) - H (13)	118.4 (15)
C (14) - C (13) - H (13)	120.4 (15)
C (9) - C (14) - C (13)	118.6 (2)
C (9) - C (14) - H (14)	121.4 (13)
C (13) - C (14) - H (14)	119.9 (13)
C (20) - C (15) - C (16)	117.19 (19)
C (20) - C (15) - C (1)	120.57 (18)
C (16) - C (15) - C (1)	122.22 (19)
C (17) - C (16) - C (15)	121.1 (2)
C (17) - C (16) - H (16)	119.5 (13)
C (15) - C (16) - H (16)	119.3 (13)
C (16) - C (17) - C (18)	121.0 (2)
C (16) - C (17) - H (17)	118.0 (13)
C (18) - C (17) - H (17)	121.0 (13)
C (19) - C (18) - C (17)	118.28 (19)
C (19) - C (18) - N (1)	122.3 (2)
C (17) - C (18) - N (1)	119.40 (19)
C (20) - C (19) - C (18)	120.7 (2)
C (20) - C (19) - H (19)	120.1 (12)
C (18) - C (19) - H (19)	119.2 (12)
C (19) - C (20) - C (15)	121.8 (2)
C (19) - C (20) - H (20)	117.5 (14)
C (15) - C (20) - H (20)	120.7 (13)
C (22) - C (21) - C (26)	120.0 (3)
C (22) - C (21) - N (1)	120.1 (2)
C (26) - C (21) - N (1)	119.9 (3)
C (23) - C (22) - C (21)	120.7 (3)
C (23) - C (22) - H (22)	122.0 (16)
C (21) - C (22) - H (22)	117.2 (16)
C (24) - C (23) - C (22)	119.6 (4)
C (24) - C (23) - H (23)	123.0 (19)

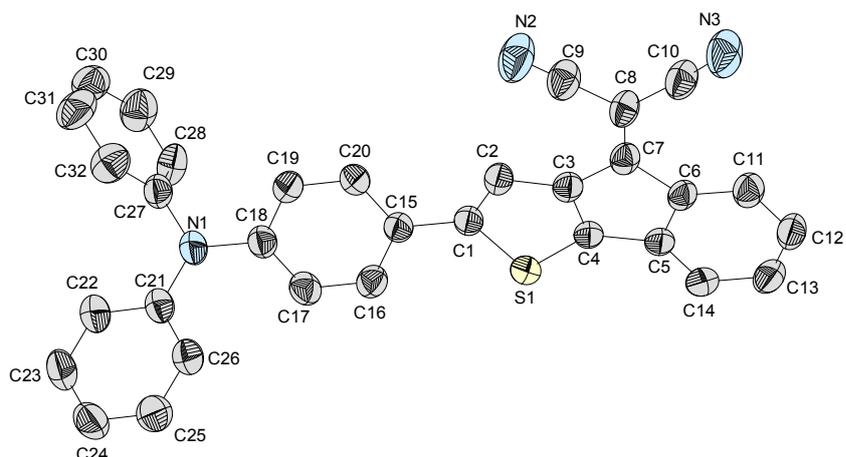
## Partie expérimentale

---

C (22) -C (23) -H (23)	117.4 (19)
C (23) -C (24) -C (25)	120.5 (3)
C (23) -C (24) -H (24)	113 (2)
C (25) -C (24) -H (24)	126 (2)
C (24) -C (25) -C (26)	120.7 (3)
C (24) -C (25) -H (25)	127 (2)
C (26) -C (25) -H (25)	113 (2)
C (21) -C (26) -C (25)	118.5 (3)
C (21) -C (26) -H (26)	117.3 (17)
C (25) -C (26) -H (26)	124.1 (17)
C (32) -C (27) -C (28)	118.5 (3)
C (32) -C (27) -N (1)	121.2 (2)
C (28) -C (27) -N (1)	120.3 (3)
C (29) -C (28) -C (27)	120.1 (3)
C (29) -C (28) -H (28)	123.6 (17)
C (27) -C (28) -H (28)	116.3 (16)
C (30) -C (29) -C (28)	121.2 (3)
C (30) -C (29) -H (29)	122 (2)
C (28) -C (29) -H (29)	116 (2)
C (29) -C (30) -C (31)	119.2 (3)
C (29) -C (30) -H (30)	119 (2)
C (31) -C (30) -H (30)	122 (2)
C (30) -C (31) -C (32)	120.6 (4)
C (30) -C (31) -H (31)	121.0 (19)
C (32) -C (31) -H (31)	118.3 (19)
C (27) -C (32) -C (31)	120.4 (3)
C (27) -C (32) -H (32)	118.5 (16)
C (31) -C (32) -H (32)	121.1 (16)
C (27) -N (1) -C (18)	122.45 (18)
C (27) -N (1) -C (21)	118.62 (17)
C (18) -N (1) -C (21)	117.03 (18)
C (4) -S (1) -C (1)	91.26 (9)

---

## Composé DA-3



Empirical formula	$C_{32}H_{19}N_3S$
Formula weight	477.56
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic,
Space group	C 2/c
Unit cell dimensions	$a = 30.113(3)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 9.893(1)$ Å $\beta = 94.178(6)^\circ$ $c = 16.037(1)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	$4764.9(7)$ Å <sup>3</sup>
Z	8
Calculated density	$1.331$ Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	$0.163$ mm <sup>-1</sup>
F(000)	1984
Crystal size	0.46 x 0.29 x 0.11 mm
$\theta$ for data collection	4.07 to 29.01 °
Limiting indices	$-35 \leq h \leq 40$ , $-13 \leq k \leq 11$ , $-21 \leq l \leq 21$
Reflections collected / unique	41226 / 6167 [R(int) = 0.0488]
Completeness to $\theta = 28.00$	98.1%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.746 and 0.630
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	6167 / 0 / 401
Goodness-of-fit on $F^2$	1.125
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0547, wR2 = 0.1058 [3775 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.1134, wR2 = 0.1306
Largest diff. peak and hole	0.264 and -0.280 e.Å <sup>-3</sup>

## Partie expérimentale

### Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
C (1)	0.44140 (6)	0.8711 (2)	0.17809 (12)	0.0411 (5)
C (2)	0.45072 (7)	1.0053 (2)	0.16981 (13)	0.0418 (5)
C (3)	0.49138 (7)	1.0268 (2)	0.13153 (12)	0.0412 (5)
C (4)	0.51195 (6)	0.9084 (2)	0.11173 (12)	0.0402 (5)
C (5)	0.55367 (7)	0.9352 (2)	0.07337 (12)	0.0422 (5)
C (6)	0.55793 (6)	1.0780 (2)	0.06971 (12)	0.0418 (5)
C (7)	0.51839 (7)	1.1402 (2)	0.10563 (13)	0.0417 (5)
C (8)	0.50832 (7)	1.2731 (2)	0.11223 (14)	0.0489 (5)
C (9)	0.46897 (8)	1.3167 (3)	0.15137 (18)	0.0613 (7)
C (10)	0.53445 (8)	1.3833 (3)	0.08309 (17)	0.0594 (6)
C (11)	0.59474 (7)	1.1351 (3)	0.03629 (14)	0.0505 (6)
C (12)	0.62683 (8)	1.0491 (3)	0.00625 (15)	0.0557 (6)
C (13)	0.62236 (8)	0.9109 (3)	0.00974 (16)	0.0598 (7)
C (14)	0.58519 (8)	0.8519 (3)	0.04340 (15)	0.0526 (6)
C (15)	0.40312 (7)	0.8103 (2)	0.21546 (12)	0.0406 (5)
C (16)	0.40255 (8)	0.6754 (2)	0.24025 (14)	0.0470 (5)
C (17)	0.36707 (8)	0.6212 (2)	0.27920 (15)	0.0482 (5)
C (18)	0.33103 (7)	0.7007 (2)	0.29611 (13)	0.0440 (5)
C (19)	0.33056 (8)	0.8340 (2)	0.26986 (16)	0.0521 (6)
C (20)	0.36578 (8)	0.8872 (3)	0.22972 (15)	0.0510 (6)
C (21)	0.29941 (7)	0.5637 (2)	0.40766 (13)	0.0446 (5)
C (22)	0.26314 (9)	0.4921 (3)	0.43468 (17)	0.0580 (6)
C (23)	0.26792 (10)	0.4110 (3)	0.50413 (19)	0.0698 (8)
C (24)	0.30874 (11)	0.3933 (3)	0.54781 (18)	0.0690 (8)
C (25)	0.34457 (10)	0.4629 (3)	0.52159 (16)	0.0603 (7)
C (26)	0.34004 (8)	0.5480 (2)	0.45348 (14)	0.0503 (6)
C (27)	0.25054 (7)	0.6885 (2)	0.30492 (14)	0.0461 (5)
C (28)	0.23673 (8)	0.6524 (3)	0.22482 (16)	0.0577 (7)
C (29)	0.19454 (9)	0.6879 (3)	0.19124 (19)	0.0687 (8)
C (30)	0.16602 (9)	0.7562 (3)	0.2380 (2)	0.0650 (7)
C (31)	0.17935 (10)	0.7925 (3)	0.3176 (2)	0.0738 (8)
C (32)	0.22189 (9)	0.7611 (3)	0.35211 (18)	0.0643 (7)
N (1)	0.29437 (6)	0.6500 (2)	0.33799 (12)	0.0515 (5)
N (2)	0.43867 (8)	1.3519 (2)	0.18365 (19)	0.0893 (9)
N (3)	0.55298 (8)	1.4750 (3)	0.06050 (18)	0.0865 (8)
S (1)	0.482694 (18)	0.76975 (6)	0.13806 (3)	0.04687 (16)
H (2)	0.4323 (7)	1.076 (2)	0.1895 (13)	0.045 (6)
H (11)	0.5986 (7)	1.231 (3)	0.0352 (14)	0.054 (7)
H (12)	0.6521 (9)	1.090 (3)	-0.0187 (16)	0.072 (8)
H (13)	0.6447 (8)	0.853 (3)	-0.0131 (15)	0.066 (7)
H (14)	0.5811 (8)	0.753 (3)	0.0451 (14)	0.061 (7)
H (16)	0.4259 (7)	0.621 (2)	0.2315 (13)	0.047 (6)
H (17)	0.3685 (8)	0.530 (3)	0.2955 (15)	0.062 (7)
H (19)	0.3064 (8)	0.891 (3)	0.2809 (15)	0.064 (7)
H (20)	0.3654 (8)	0.977 (3)	0.2127 (15)	0.063 (7)
H (22)	0.2355 (9)	0.500 (3)	0.4023 (16)	0.068 (8)
H (23)	0.2425 (10)	0.361 (3)	0.5222 (17)	0.089 (9)
H (24)	0.3134 (10)	0.330 (3)	0.593 (2)	0.101 (10)
H (25)	0.3726 (9)	0.454 (3)	0.5529 (16)	0.069 (8)
H (26)	0.3658 (7)	0.593 (2)	0.4367 (13)	0.053 (6)
H (28)	0.2561 (8)	0.603 (2)	0.1931 (15)	0.060 (7)
H (29)	0.1867 (11)	0.655 (3)	0.136 (2)	0.113 (12)
H (30)	0.1352 (10)	0.777 (3)	0.2127 (17)	0.082 (9)
H (31)	0.1600 (10)	0.840 (3)	0.3505 (19)	0.101 (11)
H (32)	0.2335 (9)	0.782 (3)	0.4069 (18)	0.078 (9)

**Bond lengths [Å]**

---

C (1) -C (2)	1.365 (3)
C (1) -C (15)	1.466 (3)
C (1) -S (1)	1.755 (2)
C (2) -C (3)	1.425 (3)
C (2) -H (2)	0.96 (2)
C (3) -C (4)	1.373 (3)
C (3) -C (7)	1.463 (3)
C (4) -C (5)	1.463 (3)
C (4) -S (1)	1.700 (2)
C (5) -C (14)	1.370 (3)
C (5) -C (6)	1.420 (3)
C (6) -C (11)	1.387 (3)
C (6) -C (7)	1.493 (3)
C (7) -C (8)	1.356 (3)
C (8) -C (10)	1.442 (3)
C (8) -C (9)	1.447 (3)
C (9) -N (2)	1.136 (3)
C (10) -N (3)	1.138 (3)
C (11) -C (12)	1.400 (3)
C (11) -H (11)	0.96 (2)
C (12) -C (13)	1.375 (4)
C (12) -H (12)	0.97 (3)
C (13) -C (14)	1.404 (3)
C (13) -H (13)	0.97 (3)
C (14) -H (14)	0.99 (2)
C (15) -C (20)	1.390 (3)
C (15) -C (16)	1.393 (3)
C (16) -C (17)	1.384 (3)
C (16) -H (16)	0.91 (2)
C (17) -C (18)	1.383 (3)
C (17) -H (17)	0.94 (2)
C (18) -C (19)	1.384 (3)
C (18) -N (1)	1.425 (3)
C (19) -C (20)	1.384 (3)
C (19) -H (19)	0.95 (2)
C (20) -H (20)	0.93 (3)
C (21) -C (26)	1.389 (3)
C (21) -C (22)	1.397 (3)
C (21) -N (1)	1.406 (3)
C (22) -C (23)	1.372 (4)
C (22) -H (22)	0.95 (3)
C (23) -C (24)	1.381 (4)
C (23) -H (23)	0.97 (3)
C (24) -C (25)	1.372 (4)
C (24) -H (24)	0.96 (3)
C (25) -C (26)	1.378 (3)
C (25) -H (25)	0.95 (3)
C (26) -H (26)	0.95 (2)
C (27) -C (28)	1.368 (3)
C (27) -C (32)	1.389 (3)
C (27) -N (1)	1.437 (3)
C (28) -C (29)	1.389 (4)
C (28) -H (28)	0.94 (2)
C (29) -C (30)	1.360 (4)
C (29) -H (29)	0.96 (3)
C (30) -C (31)	1.358 (4)
C (30) -H (30)	1.01 (3)
C (31) -C (32)	1.393 (4)
C (31) -H (31)	0.94 (3)
C (32) -H (32)	0.94 (3)

---

**Bond angles [°]**

---

C (2) -C (1) -C (15)	127.7 (2)
C (2) -C (1) -S (1)	111.33 (15)
C (15) -C (1) -S (1)	120.95 (16)
C (1) -C (2) -C (3)	112.1 (2)
C (1) -C (2) -H (2)	123.4 (13)
C (3) -C (2) -H (2)	124.4 (13)
C (4) -C (3) -C (2)	112.86 (19)
C (4) -C (3) -C (7)	108.57 (17)
C (2) -C (3) -C (7)	138.6 (2)
C (3) -C (4) -C (5)	111.03 (19)
C (3) -C (4) -S (1)	112.34 (15)
C (5) -C (4) -S (1)	136.63 (17)
C (14) -C (5) -C (6)	121.1 (2)
C (14) -C (5) -C (4)	132.6 (2)
C (6) -C (5) -C (4)	106.28 (18)
C (11) -C (6) -C (5)	119.9 (2)
C (11) -C (6) -C (7)	131.6 (2)
C (5) -C (6) -C (7)	108.49 (18)
C (8) -C (7) -C (3)	126.12 (19)
C (8) -C (7) -C (6)	128.25 (19)
C (3) -C (7) -C (6)	105.62 (18)
C (7) -C (8) -C (10)	125.3 (2)
C (7) -C (8) -C (9)	121.2 (2)
C (10) -C (8) -C (9)	113.5 (2)
N (2) -C (9) -C (8)	178.4 (3)
N (3) -C (10) -C (8)	176.0 (3)
C (6) -C (11) -C (12)	118.4 (2)
C (6) -C (11) -H (11)	120.9 (14)
C (12) -C (11) -H (11)	120.7 (14)
C (13) -C (12) -C (11)	121.2 (2)
C (13) -C (12) -H (12)	120.8 (16)
C (11) -C (12) -H (12)	118.0 (16)
C (12) -C (13) -C (14)	120.8 (2)
C (12) -C (13) -H (13)	119.6 (15)
C (14) -C (13) -H (13)	119.6 (15)
C (5) -C (14) -C (13)	118.5 (2)
C (5) -C (14) -H (14)	119.8 (14)
C (13) -C (14) -H (14)	121.8 (14)
C (20) -C (15) -C (16)	116.8 (2)
C (20) -C (15) -C (1)	120.8 (2)
C (16) -C (15) -C (1)	122.40 (19)
C (17) -C (16) -C (15)	121.7 (2)
C (17) -C (16) -H (16)	118.2 (14)
C (15) -C (16) -H (16)	120.1 (14)
C (18) -C (17) -C (16)	120.7 (2)
C (18) -C (17) -H (17)	120.8 (15)
C (16) -C (17) -H (17)	118.5 (15)
C (17) -C (18) -C (19)	118.2 (2)
C (17) -C (18) -N (1)	122.6 (2)
C (19) -C (18) -N (1)	119.2 (2)
C (20) -C (19) -C (18)	120.8 (2)
C (20) -C (19) -H (19)	119.2 (15)
C (18) -C (19) -H (19)	119.9 (15)
C (19) -C (20) -C (15)	121.7 (2)
C (19) -C (20) -H (20)	120.5 (15)
C (15) -C (20) -H (20)	117.8 (15)
C (26) -C (21) -C (22)	117.3 (2)
C (26) -C (21) -N (1)	121.87 (19)
C (22) -C (21) -N (1)	120.9 (2)
C (23) -C (22) -C (21)	120.7 (3)
C (23) -C (22) -H (22)	121.8 (16)
C (21) -C (22) -H (22)	117.4 (16)
C (22) -C (23) -C (24)	121.5 (3)
C (22) -C (23) -H (23)	120.1 (17)
C (24) -C (23) -H (23)	118.3 (17)

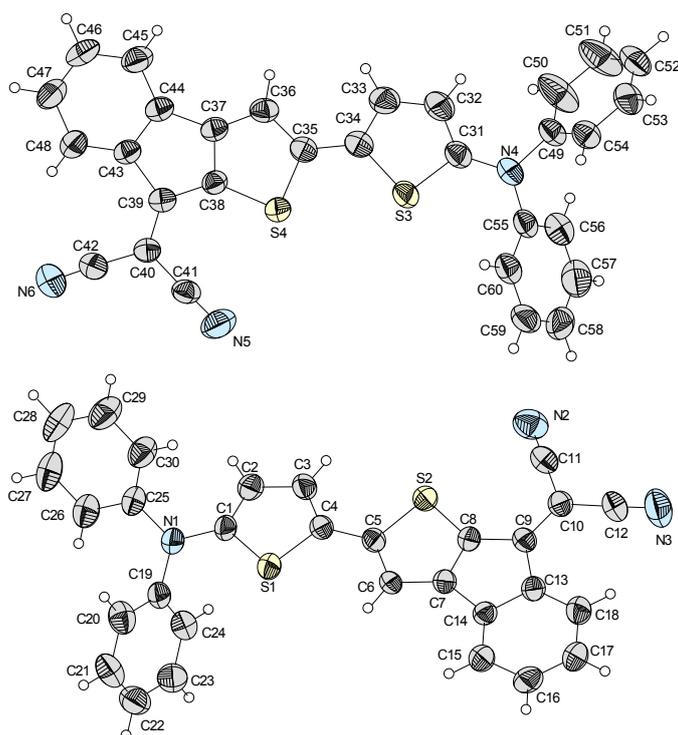
## Partie expérimentale

---

C (25) -C (24) -C (23)	118.2 (3)
C (25) -C (24) -H (24)	118.8 (19)
C (23) -C (24) -H (24)	122.9 (19)
C (24) -C (25) -C (26)	121.0 (3)
C (24) -C (25) -H (25)	118.6 (16)
C (26) -C (25) -H (25)	120.4 (16)
C (25) -C (26) -C (21)	121.3 (2)
C (25) -C (26) -H (26)	118.4 (14)
C (21) -C (26) -H (26)	120.2 (14)
C (28) -C (27) -C (32)	119.2 (2)
C (28) -C (27) -N (1)	119.0 (2)
C (32) -C (27) -N (1)	121.7 (2)
C (27) -C (28) -C (29)	120.3 (2)
C (27) -C (28) -H (28)	119.1 (15)
C (29) -C (28) -H (28)	120.6 (15)
C (30) -C (29) -C (28)	120.5 (3)
C (30) -C (29) -H (29)	124 (2)
C (28) -C (29) -H (29)	116 (2)
C (31) -C (30) -C (29)	119.6 (3)
C (31) -C (30) -H (30)	121.6 (16)
C (29) -C (30) -H (30)	118.8 (16)
C (30) -C (31) -C (32)	121.0 (3)
C (30) -C (31) -H (31)	120.5 (19)
C (32) -C (31) -H (31)	118.6 (19)
C (27) -C (32) -C (31)	119.2 (3)
C (27) -C (32) -H (32)	114.5 (17)
C (31) -C (32) -H (32)	126.2 (17)
C (21) -N (1) -C (18)	123.09 (18)
C (21) -N (1) -C (27)	119.81 (17)
C (18) -N (1) -C (27)	117.09 (17)
C (4) -S (1) -C (1)	91.36 (10)

---

Composé DA-4



Empirical formula	$C_{30}H_{17}N_3S_2$
Formula weight	483.59
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 1 21/n 1
Unit cell dimensions	$a = 9.364(2)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 50.978(8)$ Å $\beta = 102.22(1)^\circ$ $c = 10.154(1)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	$4737.3(13)$ Å <sup>3</sup>
Z	8
Calculated density	1.356 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.250 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2000
Crystal size	0.36 x 0.33 x 0.03 mm
$\theta$ for data collection	2.38 to 26.01°
Limiting indices	$-11 \leq h \leq 11, -62 \leq k \leq 62, -12 \leq l \leq 12$
Reflections collected / unique	31942 / 8467 [R(int) = 0.0432]
Completeness to $\theta = 25.00$	93.4 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.993 and 0.886
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	8467 / 0 / 631
Goodness-of-fit on $F^2$	1.078
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0516, wR2 = 0.0805 [5023 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.1149, wR2 = 0.0970
Largest diff. peak and hole	0.182 and -0.223 e.Å <sup>-3</sup>

## Partie expérimentale

### Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	0.3541 (3)	0.04386 (5)	0.4310 (3)	0.0423 (7)
C(2)	0.4549 (3)	0.05461 (6)	0.5317 (3)	0.0495 (8)
C(3)	0.3968 (3)	0.07304 (6)	0.6075 (3)	0.0476 (8)
C(4)	0.2498 (3)	0.07682 (5)	0.5647 (3)	0.0403 (7)
C(5)	0.1536 (3)	0.09365 (5)	0.6193 (3)	0.0382 (7)
C(6)	0.0035 (3)	0.09642 (5)	0.5783 (3)	0.0382 (7)
C(7)	-0.0516 (3)	0.11463 (5)	0.6568 (3)	0.0382 (7)
C(8)	0.0541 (3)	0.12580 (5)	0.7565 (3)	0.0391 (7)
C(9)	-0.0089 (3)	0.14438 (5)	0.8339 (3)	0.0393 (7)
C(10)	0.0628 (3)	0.15931 (5)	0.9381 (3)	0.0433 (7)
C(11)	0.2164 (4)	0.15685 (6)	0.9824 (3)	0.0492 (8)
C(12)	-0.0068 (4)	0.17800 (6)	1.0081 (3)	0.0555 (9)
C(13)	-0.1681 (3)	0.14370 (5)	0.7743 (3)	0.0404 (7)
C(14)	-0.1932 (3)	0.12599 (5)	0.6658 (3)	0.0385 (7)
C(15)	-0.3303 (3)	0.12219 (6)	0.5904 (3)	0.0489 (8)
C(16)	-0.4460 (3)	0.13611 (6)	0.6252 (3)	0.0554 (9)
C(17)	-0.4228 (3)	0.15287 (6)	0.7320 (3)	0.0569 (9)
C(18)	-0.2829 (3)	0.15699 (6)	0.8084 (3)	0.0533 (8)
C(19)	0.2608 (3)	0.00536 (6)	0.3027 (3)	0.0447 (8)
C(20)	0.2034 (4)	-0.00131 (6)	0.1707 (3)	0.0597 (9)
C(21)	0.0970 (4)	-0.02066 (7)	0.1428 (4)	0.0661 (10)
C(22)	0.0475 (4)	-0.03285 (7)	0.2444 (4)	0.0650 (10)
C(23)	0.1041 (4)	-0.02598 (6)	0.3753 (4)	0.0619 (9)
C(24)	0.2115 (3)	-0.00712 (6)	0.4048 (3)	0.0521 (8)
C(25)	0.5021 (3)	0.02396 (6)	0.2860 (3)	0.0472 (8)
C(26)	0.5498 (4)	-0.00014 (7)	0.2474 (3)	0.0622 (9)
C(27)	0.6804 (4)	-0.00149 (9)	0.2053 (4)	0.0805 (12)
C(28)	0.7648 (4)	0.02028 (10)	0.2021 (4)	0.0887 (13)
C(29)	0.7149 (4)	0.04415 (8)	0.2367 (4)	0.0782 (11)
C(30)	0.5830 (4)	0.04615 (6)	0.2771 (3)	0.0599 (9)
C(31)	0.0931 (3)	0.21682 (6)	0.7116 (3)	0.0482 (8)
C(32)	-0.0549 (4)	0.21359 (7)	0.6800 (3)	0.0621 (9)
C(33)	-0.1011 (3)	0.19472 (6)	0.5820 (3)	0.0564 (9)
C(34)	0.0093 (3)	0.18257 (6)	0.5358 (3)	0.0456 (8)
C(35)	-0.0034 (3)	0.16337 (6)	0.4318 (3)	0.0426 (7)
C(36)	-0.1311 (3)	0.15397 (6)	0.3497 (3)	0.0459 (8)
C(37)	-0.1032 (3)	0.13544 (6)	0.2578 (3)	0.0418 (7)
C(38)	0.0440 (3)	0.13027 (5)	0.2682 (3)	0.0400 (7)
C(39)	0.0660 (3)	0.11071 (5)	0.1734 (3)	0.0392 (7)
C(40)	0.1953 (3)	0.09992 (6)	0.1591 (3)	0.0422 (7)
C(41)	0.3279 (3)	0.10870 (6)	0.2425 (3)	0.0471 (8)
C(42)	0.2088 (3)	0.07904 (7)	0.0694 (3)	0.0530 (9)
C(43)	-0.0835 (3)	0.10397 (6)	0.0965 (3)	0.0420 (7)
C(44)	-0.1855 (3)	0.11919 (6)	0.1481 (3)	0.0442 (8)
C(45)	-0.3324 (3)	0.11695 (7)	0.0940 (3)	0.0584 (9)
C(46)	-0.3775 (4)	0.09943 (7)	-0.0111 (4)	0.0661 (10)
C(47)	-0.2792 (4)	0.08474 (7)	-0.0622 (3)	0.0654 (10)
C(48)	-0.1302 (3)	0.08702 (6)	-0.0095 (3)	0.0523 (8)
C(49)	0.0957 (3)	0.25656 (6)	0.8418 (3)	0.0487 (8)
C(50)	0.0277 (5)	0.27466 (8)	0.7520 (4)	0.0957 (15)
C(51)	-0.0369 (5)	0.29627 (8)	0.7964 (4)	0.0958 (14)
C(52)	-0.0371 (4)	0.29908 (7)	0.9285 (4)	0.0661 (10)
C(53)	0.0262 (4)	0.28045 (7)	1.0173 (4)	0.0612 (9)
C(54)	0.0929 (3)	0.25905 (6)	0.9733 (3)	0.0498 (8)
C(55)	0.3284 (3)	0.23631 (6)	0.8241 (3)	0.0469 (8)
C(56)	0.3962 (4)	0.25900 (6)	0.7979 (3)	0.0632 (9)
C(57)	0.5452 (5)	0.26103 (8)	0.8301 (4)	0.0768 (11)
C(58)	0.6291 (4)	0.24074 (9)	0.8873 (4)	0.0772 (12)
C(59)	0.5627 (4)	0.21766 (8)	0.9130 (3)	0.0694 (11)

## Partie expérimentale

---

C (60)	0.4115 (4)	0.21535 (6)	0.8817 (3)	0.0540 (8)
N (1)	0.3699 (3)	0.02536 (5)	0.3345 (3)	0.0510 (7)
N (2)	0.3405 (3)	0.15480 (5)	1.0162 (3)	0.0712 (9)
N (3)	-0.0606 (3)	0.19313 (6)	1.0643 (3)	0.0825 (10)
N (4)	0.1722 (3)	0.23478 (5)	0.7970 (3)	0.0547 (7)
N (5)	0.4325 (3)	0.11621 (6)	0.3106 (3)	0.0760 (9)
N (6)	0.2246 (3)	0.06219 (6)	0.0002 (3)	0.0804 (10)
S (1)	0.18283 (8)	0.057210 (15)	0.42641 (8)	0.0486 (2)
S (2)	0.22514 (8)	0.114179 (15)	0.75353 (8)	0.0461 (2)
S (3)	0.17681 (8)	0.195073 (15)	0.62004 (8)	0.0501 (2)
S (4)	0.15044 (8)	0.148876 (15)	0.39256 (8)	0.0466 (2)
H (2)	0.5534	0.0502	0.5487	0.059
H (3)	0.4530	0.0819	0.6804	0.057
H (6)	-0.0535	0.0872	0.5070	0.046
H (15)	-0.3467	0.1107	0.5178	0.059
H (16)	-0.5402	0.1339	0.5744	0.067
H (17)	-0.5015	0.1617	0.7540	0.068
H (18)	-0.2673	0.1685	0.8812	0.064
H (20)	0.2357	0.0071	0.1010	0.072
H (21)	0.0588	-0.0254	0.0538	0.079
H (22)	-0.0241	-0.0457	0.2247	0.078
H (23)	0.0699	-0.0341	0.4446	0.074
H (24)	0.2509	-0.0028	0.4941	0.063
H (26)	0.4942	-0.0152	0.2499	0.075
H (27)	0.7116	-0.0176	0.1786	0.097
H (28)	0.8545	0.0190	0.1771	0.106
H (29)	0.7704	0.0591	0.2328	0.094
H (30)	0.5493	0.0625	0.2982	0.072
H (32)	-0.1187	0.2231	0.7204	0.075
H (33)	-0.1992	0.1906	0.5501	0.068
H (36)	-0.2243	0.1594	0.3555	0.055
H (45)	-0.4001	0.1269	0.1271	0.070
H (46)	-0.4767	0.0976	-0.0478	0.079
H (47)	-0.3126	0.0732	-0.1328	0.078
H (48)	-0.0633	0.0773	-0.0451	0.063
H (50)	0.0247	0.2725	0.6605	0.115
H (51)	-0.0806	0.3090	0.7352	0.115
H (52)	-0.0803	0.3137	0.9585	0.079
H (53)	0.0246	0.2821	1.1082	0.073
H (54)	0.1361	0.2463	1.0345	0.060
H (56)	0.3404	0.2731	0.7579	0.076
H (57)	0.5895	0.2766	0.8124	0.092
H (58)	0.7303	0.2423	0.9091	0.093
H (59)	0.6197	0.2036	0.9516	0.083
H (60)	0.3669	0.1998	0.8994	0.065

---

### Bond lengths [Å]

---

C (1)–C (2)	1.352 (4)
C (1)–N (1)	1.390 (3)
C (1)–S (1)	1.733 (3)
C (2)–C (3)	1.396 (4)
C (2)–H (2)	0.9300
C (3)–C (4)	1.367 (4)
C (3)–H (3)	0.9300
C (4)–C (5)	1.437 (4)
C (4)–S (1)	1.729 (3)
C (5)–C (6)	1.387 (3)
C (5)–S (2)	1.736 (3)
C (6)–C (7)	1.392 (4)
C (6)–H (6)	0.9300
C (7)–C (8)	1.381 (4)
C (7)–C (14)	1.467 (4)
C (8)–C (9)	1.434 (4)
C (8)–S (2)	1.714 (3)

## Partie expérimentale

---

C (9) -C (10)	1.360 (4)
C (9) -C (13)	1.486 (4)
C (10) -C (11)	1.419 (4)
C (10) -C (12)	1.426 (4)
C (11) -N (2)	1.144 (4)
C (12) -N (3)	1.138 (4)
C (13) -C (18)	1.376 (4)
C (13) -C (14)	1.405 (4)
C (14) -C (15)	1.363 (4)
C (15) -C (16)	1.401 (4)
C (15) -H (15)	0.9300
C (16) -C (17)	1.361 (4)
C (16) -H (16)	0.9300
C (17) -C (18)	1.390 (4)
C (17) -H (17)	0.9300
C (18) -H (18)	0.9300
C (19) -C (24)	1.377 (4)
C (19) -C (20)	1.377 (4)
C (19) -N (1)	1.431 (4)
C (20) -C (21)	1.388 (4)
C (20) -H (20)	0.9300
C (21) -C (22)	1.366 (4)
C (21) -H (21)	0.9300
C (22) -C (23)	1.368 (4)
C (22) -H (22)	0.9300
C (23) -C (24)	1.377 (4)
C (23) -H (23)	0.9300
C (24) -H (24)	0.9300
C (25) -C (30)	1.375 (4)
C (25) -C (26)	1.391 (4)
C (25) -N (1)	1.428 (3)
C (26) -C (27)	1.379 (4)
C (26) -H (26)	0.9300
C (27) -C (28)	1.367 (5)
C (27) -H (27)	0.9300
C (28) -C (29)	1.375 (5)
C (28) -H (28)	0.9300
C (29) -C (30)	1.385 (4)
C (29) -H (29)	0.9300
C (30) -H (30)	0.9300
C (31) -C (32)	1.365 (4)
C (31) -N (4)	1.366 (4)
C (31) -S (3)	1.737 (3)
C (32) -C (33)	1.386 (4)
C (32) -H (32)	0.9300
C (33) -C (34)	1.370 (4)
C (33) -H (33)	0.9300
C (34) -C (35)	1.426 (4)
C (34) -S (3)	1.741 (3)
C (35) -C (36)	1.391 (4)
C (35) -S (4)	1.738 (3)
C (36) -C (37)	1.390 (4)
C (36) -H (36)	0.9300
C (37) -C (38)	1.386 (3)
C (37) -C (44)	1.469 (4)
C (38) -C (39)	1.430 (4)
C (38) -S (4)	1.719 (3)
C (39) -C (40)	1.365 (4)
C (39) -C (43)	1.492 (4)
C (40) -C (41)	1.419 (4)
C (40) -C (42)	1.424 (4)
C (41) -N (5)	1.139 (4)
C (42) -N (6)	1.139 (4)
C (43) -C (48)	1.377 (4)
C (43) -C (44)	1.415 (4)
C (44) -C (45)	1.374 (4)
C (45) -C (46)	1.387 (4)
C (45) -H (45)	0.9300

## Partie expérimentale

---

C (46) -C (47)	1.370 (4)
C (46) -H (46)	0.9300
C (47) -C (48)	1.390 (4)
C (47) -H (47)	0.9300
C (48) -H (48)	0.9300
C (49) -C (54)	1.347 (4)
C (49) -C (50)	1.358 (4)
C (49) -N (4)	1.446 (3)
C (50) -C (51)	1.378 (5)
C (50) -H (50)	0.9300
C (51) -C (52)	1.348 (5)
C (51) -H (51)	0.9300
C (52) -C (53)	1.357 (4)
C (52) -H (52)	0.9300
C (53) -C (54)	1.378 (4)
C (53) -H (53)	0.9300
C (54) -H (54)	0.9300
C (55) -C (56)	1.373 (4)
C (55) -C (60)	1.377 (4)
C (55) -N (4)	1.432 (4)
C (56) -C (57)	1.368 (5)
C (56) -H (56)	0.9300
C (57) -C (58)	1.353 (5)
C (57) -H (57)	0.9300
C (58) -C (59)	1.381 (5)
C (58) -H (58)	0.9300
C (59) -C (60)	1.390 (4)
C (59) -H (59)	0.9300
C (60) -H (60)	0.9300

---

### Bond angles [°]

---

C (2) -C (1) -N (1)	130.3 (3)
C (2) -C (1) -S (1)	110.8 (2)
N (1) -C (1) -S (1)	118.9 (2)
C (1) -C (2) -C (3)	113.5 (3)
C (1) -C (2) -H (2)	123.3
C (3) -C (2) -H (2)	123.3
C (4) -C (3) -C (2)	113.8 (3)
C (4) -C (3) -H (3)	123.1
C (2) -C (3) -H (3)	123.1
C (3) -C (4) -C (5)	129.2 (3)
C (3) -C (4) -S (1)	110.1 (2)
C (5) -C (4) -S (1)	120.6 (2)
C (6) -C (5) -C (4)	128.5 (3)
C (6) -C (5) -S (2)	111.9 (2)
C (4) -C (5) -S (2)	119.6 (2)
C (5) -C (6) -C (7)	111.8 (2)
C (5) -C (6) -H (6)	124.1
C (7) -C (6) -H (6)	124.1
C (8) -C (7) -C (6)	113.6 (2)
C (8) -C (7) -C (14)	108.0 (2)
C (6) -C (7) -C (14)	138.5 (3)
C (7) -C (8) -C (9)	111.1 (2)
C (7) -C (8) -S (2)	111.8 (2)
C (9) -C (8) -S (2)	137.1 (2)
C (10) -C (9) -C (8)	127.1 (3)
C (10) -C (9) -C (13)	128.1 (3)
C (8) -C (9) -C (13)	104.8 (2)
C (9) -C (10) -C (11)	119.8 (3)
C (9) -C (10) -C (12)	124.0 (3)
C (11) -C (10) -C (12)	116.2 (3)
N (2) -C (11) -C (10)	179.0 (4)
N (3) -C (12) -C (10)	179.0 (4)
C (18) -C (13) -C (14)	120.3 (3)

## Partie expérimentale

---

C (18) -C (13) -C (9)	131.0 (3)
C (14) -C (13) -C (9)	108.7 (2)
C (15) -C (14) -C (13)	120.9 (3)
C (15) -C (14) -C (7)	131.7 (3)
C (13) -C (14) -C (7)	107.4 (2)
C (14) -C (15) -C (16)	118.3 (3)
C (14) -C (15) -H (15)	120.9
C (16) -C (15) -H (15)	120.9
C (17) -C (16) -C (15)	121.1 (3)
C (17) -C (16) -H (16)	119.4
C (15) -C (16) -H (16)	119.4
C (16) -C (17) -C (18)	120.9 (3)
C (16) -C (17) -H (17)	119.6
C (18) -C (17) -H (17)	119.6
C (13) -C (18) -C (17)	118.6 (3)
C (13) -C (18) -H (18)	120.7
C (17) -C (18) -H (18)	120.7
C (24) -C (19) -C (20)	119.7 (3)
C (24) -C (19) -N (1)	119.8 (3)
C (20) -C (19) -N (1)	120.5 (3)
C (19) -C (20) -C (21)	119.3 (3)
C (19) -C (20) -H (20)	120.4
C (21) -C (20) -H (20)	120.4
C (22) -C (21) -C (20)	120.8 (3)
C (22) -C (21) -H (21)	119.6
C (20) -C (21) -H (21)	119.6
C (21) -C (22) -C (23)	119.6 (3)
C (21) -C (22) -H (22)	120.2
C (23) -C (22) -H (22)	120.2
C (22) -C (23) -C (24)	120.4 (3)
C (22) -C (23) -H (23)	119.8
C (24) -C (23) -H (23)	119.8
C (19) -C (24) -C (23)	120.3 (3)
C (19) -C (24) -H (24)	119.9
C (23) -C (24) -H (24)	119.9
C (30) -C (25) -C (26)	119.6 (3)
C (30) -C (25) -N (1)	120.7 (3)
C (26) -C (25) -N (1)	119.7 (3)
C (27) -C (26) -C (25)	119.3 (3)
C (27) -C (26) -H (26)	120.3
C (25) -C (26) -H (26)	120.3
C (28) -C (27) -C (26)	121.4 (4)
C (28) -C (27) -H (27)	119.3
C (26) -C (27) -H (27)	119.3
C (27) -C (28) -C (29)	118.8 (4)
C (27) -C (28) -H (28)	120.6
C (29) -C (28) -H (28)	120.6
C (28) -C (29) -C (30)	120.9 (4)
C (28) -C (29) -H (29)	119.6
C (30) -C (29) -H (29)	119.6
C (25) -C (30) -C (29)	119.8 (3)
C (25) -C (30) -H (30)	120.1
C (29) -C (30) -H (30)	120.1
C (32) -C (31) -N (4)	128.1 (3)
C (32) -C (31) -S (3)	110.4 (2)
N (4) -C (31) -S (3)	121.5 (2)
C (31) -C (32) -C (33)	113.6 (3)
C (31) -C (32) -H (32)	123.2
C (33) -C (32) -H (32)	123.2
C (34) -C (33) -C (32)	114.6 (3)
C (34) -C (33) -H (33)	122.7
C (32) -C (33) -H (33)	122.7
C (33) -C (34) -C (35)	127.8 (3)
C (33) -C (34) -S (3)	109.4 (2)
C (35) -C (34) -S (3)	122.7 (2)
C (36) -C (35) -C (34)	127.3 (3)
C (36) -C (35) -S (4)	111.4 (2)
C (34) -C (35) -S (4)	121.2 (2)

## Partie expérimentale

---

C (37) -C (36) -C (35)	112.1 (3)
C (37) -C (36) -H (36)	123.9
C (35) -C (36) -H (36)	123.9
C (38) -C (37) -C (36)	113.8 (3)
C (38) -C (37) -C (44)	107.7 (3)
C (36) -C (37) -C (44)	138.5 (3)
C (37) -C (38) -C (39)	111.3 (2)
C (37) -C (38) -S (4)	111.3 (2)
C (39) -C (38) -S (4)	137.4 (2)
C (40) -C (39) -C (38)	127.5 (3)
C (40) -C (39) -C (43)	127.3 (3)
C (38) -C (39) -C (43)	105.1 (2)
C (39) -C (40) -C (41)	119.5 (3)
C (39) -C (40) -C (42)	124.8 (3)
C (41) -C (40) -C (42)	115.6 (3)
N (5) -C (41) -C (40)	178.4 (4)
N (6) -C (42) -C (40)	177.5 (3)
C (48) -C (43) -C (44)	120.4 (3)
C (48) -C (43) -C (39)	131.4 (3)
C (44) -C (43) -C (39)	108.2 (3)
C (45) -C (44) -C (43)	120.2 (3)
C (45) -C (44) -C (37)	132.1 (3)
C (43) -C (44) -C (37)	107.7 (2)
C (44) -C (45) -C (46)	118.5 (3)
C (44) -C (45) -H (45)	120.8
C (46) -C (45) -H (45)	120.8
C (47) -C (46) -C (45)	121.6 (3)
C (47) -C (46) -H (46)	119.2
C (45) -C (46) -H (46)	119.2
C (46) -C (47) -C (48)	120.5 (3)
C (46) -C (47) -H (47)	119.7
C (48) -C (47) -H (47)	119.7
C (43) -C (48) -C (47)	118.7 (3)
C (43) -C (48) -H (48)	120.6
C (47) -C (48) -H (48)	120.6
C (54) -C (49) -C (50)	119.8 (3)
C (54) -C (49) -N (4)	119.9 (3)
C (50) -C (49) -N (4)	120.2 (3)
C (49) -C (50) -C (51)	119.9 (3)
C (49) -C (50) -H (50)	120.0
C (51) -C (50) -H (50)	120.0
C (52) -C (51) -C (50)	120.2 (3)
C (52) -C (51) -H (51)	119.9
C (50) -C (51) -H (51)	119.9
C (51) -C (52) -C (53)	119.7 (3)
C (51) -C (52) -H (52)	120.2
C (53) -C (52) -H (52)	120.2
C (52) -C (53) -C (54)	120.2 (3)
C (52) -C (53) -H (53)	119.9
C (54) -C (53) -H (53)	119.9
C (49) -C (54) -C (53)	120.1 (3)
C (49) -C (54) -H (54)	120.0
C (53) -C (54) -H (54)	120.0
C (56) -C (55) -C (60)	119.5 (3)
C (56) -C (55) -N (4)	120.3 (3)
C (60) -C (55) -N (4)	120.1 (3)
C (57) -C (56) -C (55)	120.5 (3)
C (57) -C (56) -H (56)	119.8
C (55) -C (56) -H (56)	119.8
C (58) -C (57) -C (56)	121.0 (4)
C (58) -C (57) -H (57)	119.5
C (56) -C (57) -H (57)	119.5
C (57) -C (58) -C (59)	119.2 (4)
C (57) -C (58) -H (58)	120.4
C (59) -C (58) -H (58)	120.4
C (58) -C (59) -C (60)	120.4 (3)
C (58) -C (59) -H (59)	119.8
C (60) -C (59) -H (59)	119.8

## Partie expérimentale

---

C (55) -C (60) -C (59)	119.3 (3)
C (55) -C (60) -H (60)	120.4
C (59) -C (60) -H (60)	120.4
C (1) -N (1) -C (25)	120.4 (2)
C (1) -N (1) -C (19)	117.7 (2)
C (25) -N (1) -C (19)	121.1 (2)
C (31) -N (4) -C (55)	123.6 (2)
C (31) -N (4) -C (49)	118.5 (2)
C (55) -N (4) -C (49)	116.8 (2)
C (4) -S (1) -C (1)	91.76 (14)
C (8) -S (2) -C (5)	90.91 (13)
C (31) -S (3) -C (34)	92.00 (15)
C (38) -S (4) -C (35)	91.34 (14)

---

## Synthèse et caractérisation de molécules conjuguées pour le photovoltaïque organique

Les systèmes conjugués sont actuellement très développés pour leur caractère semi-conducteur qui peut être mis à profit pour l'élaboration de composants électroniques. Ce travail porte sur la synthèse et la caractérisation de molécules conjuguées pour une utilisation dans des cellules photovoltaïques (PV).

Après une introduction générale décrivant le principe de la conversion PV et les différentes classes de matériaux actifs, l'accent est mis sur les systèmes conjugués qui représentent une alternative aux matériaux inorganiques. Un état de l'art présente les principales structures moléculaires conduisant à des cellules PV performantes.

Au cours de ce travail, différentes approches conduisant à des matériaux moléculaires donneurs d'électron ont été développées. La première est basée sur l'utilisation d'oligothiophènes de structure bidimensionnelle (chapitre 2). Ce travail a montré que la désymétrisation de ces systèmes ou bien l'insertion d'unités acceptrice d'électron en leur sein conduisait à une amélioration des performances des cellules PV correspondantes.

Une seconde approche a consisté à développer la synthèse de nouveaux systèmes conjugués donneur-accepteur (D-A) et donneur-accepteur-donneur (D-A-D). Les groupes donneurs d'électrons D sont constitués de dérivés d'oligothiényl triarylamine. L'originalité de ce travail réside dans l'utilisation de blocs accepteurs A dérivés du tétracyanobutadiène (chapitre 3) ou d'indénothiophénylidène malononitrile (chapitre 4). Des dispositifs PV d'architecture simple réalisés à l'aide de ces nouveaux matériaux moléculaires ont conduit à des performances élevées.

**Mots clés :** Systèmes conjugués, Triarylamine, Thiophène, Cellules photovoltaïques organiques, Electronique organique.

---

## Synthesis and characterization of conjugated molecules for organic photovoltaic

Conjugated systems are currently developed for their semi-conducting properties which can be used for the elaboration of electronic devices. This work focuses on the synthesis and the characterization of conjugated molecules as molecular donors for photovoltaic (PV) cells.

After an introduction describing the principle of PV conversion and the different classes of active materials, it is shown that conjugated systems can represent an alternative to inorganic materials. A state of the art presents the main molecular structures leading to efficient PV cells.

During this work, different approaches leading to molecular electron donor materials for PV cells have been developed. The first one is based on oligothiophenes showing a two-dimensional structure (Chapter 2). It is shown that desymmetrization of these systems or insertion of electron-accepting units leads to an improvement of the performances of the related solar cells.

A second approach deals with the synthesis of new donor-acceptor (D-A) and donor-acceptor-donor (D-A-D) conjugated systems. The electron donor groups D consist of oligothiényl triarylamine derivatives. The originality of this work lies in the use of tetracyanobutadiene (Chapter 3) and indenothiophenyl malononitrile (Chapter 4) as electron-accepting units A. PV devices of simple architecture elaborated with these molecular donors have shown good performances.

**Key words:** Conjugated systems, Triarylamine, Thiophene, Organic solar cells, Organic electronics.