



HAL
open science

Systèmes conjugués moléculaires à base de Triarylamines et d'analogues thiophéniques du Spirobi(fluorène) : de la synthèse aux matériaux

Victorien Jeux

► **To cite this version:**

Victorien Jeux. Systèmes conjugués moléculaires à base de Triarylamines et d'analogues thiophéniques du Spirobi(fluorène) : de la synthèse aux matériaux. Chimie organique. Université d'Angers, 2013. Français. NNT: . tel-01010088

HAL Id: tel-01010088

<https://theses.hal.science/tel-01010088>

Submitted on 19 Jun 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.

Thèse de Doctorat

Victorien JEUX

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'Université d'Angers
sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans*

École doctorale : 3MPL

Discipline : CHIMIE

Spécialité : CHIMIE ORGANIQUE

Unité de recherche : Laboratoire MOLTECH-Anjou

Soutenue le 03 Décembre 2013

Thèse N° : 1354

Systemes conjugués moléculaires à base de Triarylamines et d'analogues thiophéniques du Spirobi(fluorène) : de la synthèse aux matériaux.

JURY

Rapporteurs :	Joëlle RAULT-BERTHELOT Olivier SIRI	Directeur de Recherche Directeur de Recherche	Université de Rennes 1. Université d'Aix-Marseille.
Examineurs :	Jean RONCALI Guillaume WANTZ Lionel SANGUINET	Directeur de Recherche Maitre de Conférences Maitre de Conférences	Université d'Angers. Université de Bordeaux. Université d'Angers.
Directeur de Thèse :	Philippe LERICHE	Professeur	Université d'Angers.

Sommaire

Liste des abréviations et symboles.	6
Introduction générale.	9
Chapitre 1 : Les semi-conducteurs organiques.	13
A. Introduction.	14
B. Les semi-conducteurs organiques.....	14
1. Conductivité des polyaromatiques sous formes dopées.	15
2. Caractère semi-conducteur à l'état neutre et contrôle du gap.....	18
3. Vers les systèmes moléculaires.	21
C. Applications en électronique organique.	22
1. Les transistors organiques à effet de champ (OFET).	22
2. Les diodes organiques électroluminescentes (OLED).....	24
3. Les cellules solaires organiques (OSC).	26
Chapitre 2 : Systèmes conjugués pour l'OPV.	27
I - Généralités sur le photovoltaïque organique.	28
A. Introduction.	28
B. Cellules solaires organiques.	30
1. Cellules solaires hybrides à colorants (DSSC).	30
2. Cellules solaires tout organique.....	32
a. Cellules solaires bicouches (BL-SC).	32
b. Cellules solaires en réseaux interpénétrés (BHJ-SC).....	34
c. Caractérisations et principe de fonctionnement des cellules solaires organiques....	35
d. Matériaux donneurs pour l'OPV.....	38
C. Le photovoltaïque organique à Angers.....	43
II - Systèmes conjugués linéaires D-A-D.	49
A. Synthèse des composés cibles.	49
1. Synthèse des aldéhydes A1 et A2.	50
2. Synthèse des aldéhydes A3 et A4.	52
3. Obtention des cibles DAD1-4.....	53
a. Bibliographie.....	53
b. Synthèse de DAD1-4.	55
B. Caractérisations physico-chimiques.	64
1. Voltampérométrie cyclique.	64
2. Spectroscopie UV-Visible.	66
a. En solution.	66
b. Sur film.	68

3. Spectroscopie d'émission.	69
4. Analyses thermiques.	71
C. Optimisations géométriques	71
D. Caractérisations en cellules solaires.	75
1. Cellules bicouches Donneur / C ₆₀	75
2. Optimisations des composants à base de DAD1.	79
a. Cellules bicouches Donneur / C ₆₀ / Ca.	79
b. Cellules à réseaux interpénétrés donneurs / PC ₆₁ BM.	81
E. Conclusion.	82
III - Systèmes conjugués Donneur-Accepteur.	84
A. Synthèse des composés cibles.	85
1. Synthèse de l'aldéhyde A5.	86
2. Synthèse des composés DA1-5.	86
3. Synthèse des composés DA6 et DA7.	87
4. Synthèses des composés DA8 et DA9.	88
5. Synthèse des composés DA10 et DA11.	88
6. Synthèse du composé DA12.	89
7. Analyse cristallographique de DA4 et DA8.	90
B. Caractérisations des propriétés optiques en solution.	94
C. Caractérisation des propriétés électrochimiques.	99
D. Modélisations moléculaires.	103
E. Caractérisations optiques des films et analyses thermiques.	107
F. Caractérisations en cellules solaires.	110
G. Conclusion.	116
IV. Bilan.	118
Chapitre 3 : Nouveaux analogues thiophéniques du Spirobifluorène.....	119
A. Introduction.	120
B. Synthèse d'analogues thiophéniques du Spirobi(fluorène).	124
1. Etat de l'art.	124
2. Synthèse des produits de départ.	131
a. Synthèse de la 4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophén-4-one.	131
b. Synthèse du 3,3'-dibromo-2,2'-bithiophène.	132
c. Synthèse du 3-bromo-2,2'-bithiophène.	133
3. Reproduction des travaux de la littérature : S1 et S2.	133
4. Synthèse du composé S2 par une stratégie de protection des positions terminales des produits de départ.	138

a. Littérature.....	138
b. Synthèse des produits de départ.....	142
c. Synthèse du composé S2.....	144
d. Vers le composé S3.....	152
5. Nouvelle méthode : synthèse par double cyclisation.....	155
a. Littérature.....	155
b. Synthèse des composés S4 et S5.....	157
C. Conclusion.....	159
Conclusion générale.	165
Annexe A: Partie expérimentale.	169
Annexe B : Photovoltaïque organique.....	202
Annexe C : Analyses RX.....	209

Liste des abréviations et symboles.

A	Accepteur
AcOEt	Acétate d'éthyle
Al	Aluminium
AM	Nombre d'Air Masse
ATG	Analyse Thermo-Gravimétrique
C₆₀ /C₇₀	Fullerène
D	Donneur
DAMN	DiAminoMaléoNitrile
DCM	DiChloroMéthane
DFT	Théorie de la Fonctionnelle de Densité (<i>Density functional Density</i>)
DIFN	DiIminoFumaroNitrile
DMF	<i>N, N'</i> -DiMéthylFormamide
D.O.	Densité Optique
DRX	Diffraction des Rayons-X
ECS	Électrode au Calomel Saturé
EDOT	EthylèneDiOxyThiophène
E_{ox}	Potentiel d'Oxydation
E_{red}	Potentiel de Réduction
EQE	Efficacité quantique externe (<i>External Quantum Efficiency</i>)
Et₃N	Triéthylamine
Fc	Ferrocène
FF	Facteur de Forme (<i>Fill Factor</i>)
<i>h</i>	Constante de Planck (= 6,62617.10 ⁻³⁴ J.s)
HOMO	Orbitale moléculaire la plus haute occupée (<i>Highest Occupied Molecular Orbitals</i>)
HRMS	Spectrométrie de masse à haute résolution (<i>High Resolution Mass Spectroscopy</i>)
Maldi-TOF	Matrix-assisted laser desorption ionization – Time Of Flight
NBS	N-BromoSuccinimide
NiCl₂(dppp)	Chlorure de 1,3-(diphénylphosphinopropane)nickel (II)
IR	InfraRouge
IPCE	Internal Photon to Current Efficiency
ITO	Oxyde d'Indium et d'Étain (<i>Indium Tin Oxide</i>)

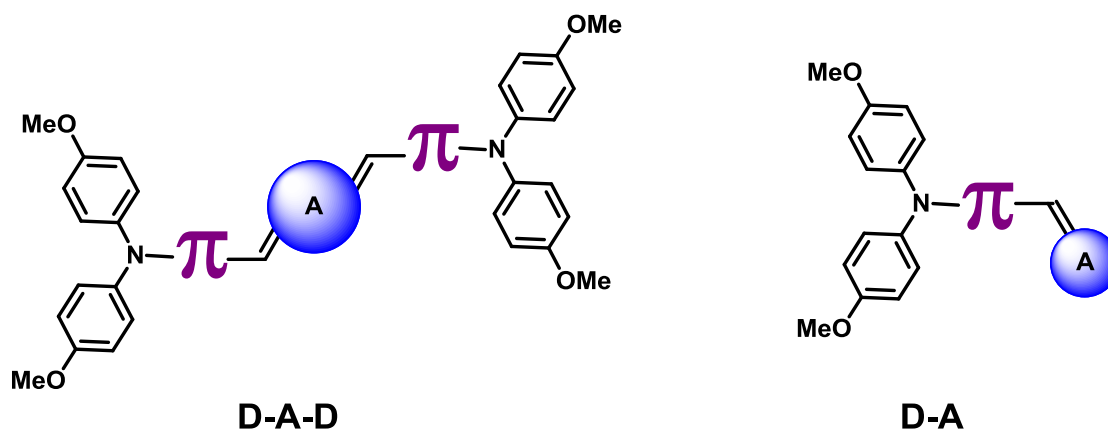
J_{sc}	Densité de courant de court-circuit (<i>Short-Circuit Photocurrent</i>)
λ	Longueur d'onde
LUMO	Orbitale moléculaire la plus basse vacante (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbitals</i>)
<i>n</i>-BuLi	<i>n</i> -ButylLithium
OLED	Diode ElectroLuminescente Organique (<i>Organic Light Emitting Diode</i>)
OPV	PhotoVoltaïque Organique (<i>Organic PhotoVoltaics</i>)
PC₆₁BM	[6,6]-Phényl-C ₆₁ -Butyrate de Méthyle
PdCl₂(dppf)	Chlorure de [1,1'-bis(diphénylphosphino)ferrocène]palladium (II)
Pd(PPh₃)₄	Tétrakis(triphénylphosphine)palladium(0)
Pd₂dba₃	Tris(dibenzylidèneacétone)dipalladium(0)
PEDOT-PSS	Poly(3,4-Ethylène DiOxyThiophène)-PolyStyrène Sulfonate
PhBr	Bromobenzène
η	Rendement de conversion photovoltaïque (%)
Φ	Rendement quantique de fluorescence (%)
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RPM	Tours par minutes (<i>Round Per Minutes</i>)
TBAPF₆	Tetra- <i>n</i> -butylammonium hexafluorophosphate
TBr	2-bromothiophène
TFA	Acide TriFluoroacétique (<i>TriFluoroacetic Acid</i>)
THF	TétraHydroFurane
TIPS	TriIsoPropylSilyle
TMS	TriMéthylSilyle
TPA	TriPhénylAmine
Voc	Tension à circuit ouvert (<i>Open Circuit Voltage</i>)

Introduction générale.

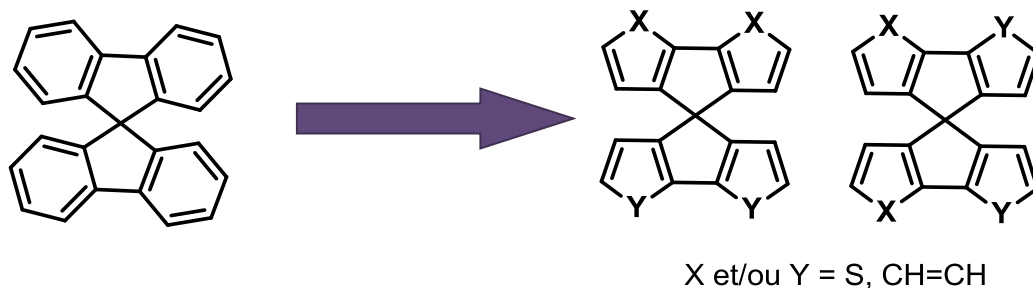
Le travail présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans le domaine pluridisciplinaire de l'électronique et la photonique organiques. En effet, certains composés moléculaires à base de systèmes conjugués peuvent présenter des propriétés conductrices (après dopage) ou semi-conductrices. Parmi ces derniers, les composés oligo-aromatiques, en particulier à base de thiophènes, possèdent des propriétés remarquables qui permettent leur intégration comme semi-conducteurs dans des composants pour l'électronique organique. Tous ces points sont abordés dans le premier chapitre introductif qui se termine par un rappel succinct sur le fonctionnement de dispositifs simples.

Le second chapitre est divisé en trois parties. La première regroupe des généralités sur le photovoltaïque organique notamment sur le principe de fonctionnement des cellules solaires, leur structure et l'évaluation de leurs performances. Quelques critères structuraux et énergétiques nécessaires (mais pas suffisants) à une incorporation réussie comme matériau actif dans un dispositif solaire sont rappelés.

Suivent deux parties décrivant les synthèses, caractérisations physico-chimiques puis l'intégration dans des composants de deux familles de composés à base de triarylamines. Elles ont en commun une préparation en peu d'étapes dont la dernière est une réaction de condensation basique. Ainsi, la partie II est consacrée à la synthèse et la caractérisation de systèmes donneur-accepteur-donneur (D-A-D) présentant un groupe DiIminoFumaroNitrile comme accepteur central. La dernière partie de ce chapitre porte sur l'obtention de composés donneur-accepteur (D-A) pour lesquels les propriétés électroniques et optiques ont été modulées par modification de l'accepteur et de l'espaceur conjugué. L'incorporation de ces composés, en tant que matériau donneur dans des dispositifs photovoltaïques simples est également discutée.



Enfin, le dernier chapitre est axé sur la synthèse d'analogues du Spirobi(fluorène) dans lesquels certains noyaux phényles sont remplacés par des motifs thiophènes. De nombreux systèmes à base de Spirobi(fluorène) sont développés particulièrement pour une application en électronique organique tels que les OLEDs ou l'OPV. L'introduction de motifs thiophènes sur ces composés tridimensionnels est susceptible de moduler les propriétés électroniques des matériaux. En effet, la présence d'unités thiophènes pourrait permettre une meilleure conjugaison au sein de la molécule, et des fonctionnalisations très sélectives des cycles aromatiques. Ce chapitre débute par un bref état de l'art dont l'analyse justifie les stratégies de synthèse développées lors du travail décrit. Trois voies de synthèse des composés spiro sont alors présentées, explorées et comparées.



Chapitre 1 : Les semi-conducteurs organiques.

A. Introduction.

Un semi-conducteur organique présente des propriétés intermédiaires entre celles d'un conducteur et d'un isolant. De ce fait, dans certaines conditions, il peut contribuer à la conduction de l'électricité. Comme les isolants, les semi-conducteurs organiques présentent une bande interdite (gap) entre leurs bandes de valence (BV ou HOMO) et de conduction (BC ou LUMO). Cependant, ce gap est suffisamment faible pour que dans certaines conditions (de température par exemple) ou par dopage (par des trous ou des électrons selon que le semi-conducteur est *p* ou *n*), l'électricité puisse passer.

Les semi-conducteurs inorganiques tels que le silicium ou le germanium sont depuis longtemps largement exploités et utilisés dans le domaine de l'électronique (transistors, circuits intégrés, diodes, cellules solaires...).

L'idée d'utiliser des produits organiques pour l'électronique est beaucoup plus récente. Il peut être considéré que ce sont les travaux de Heeger et al qui ont lancé le sujet. D'abord en 1973 par la découverte des métaux organiques avec la démonstration de la conductivité d'un complexe de transfert de charge à base de tétrathiafulvalène (TTF) et de tétracyanoquinodiméthane (TCNQ)¹ puis, en 1977, avec celle de la conductivité métallique d'un polyacétylène dopé. Très vite, la communauté s'intéresse aux propriétés semi-conductrices de ces classes de composés organiques tous conjugués, moléculaires ou polymères. Ainsi, 1977 marque la naissance de l'électronique organique. Ses pères, Heeger², MacDiarmid³ et Shirakawa⁴, recevront le prix Nobel de chimie en 2000, ce qui témoigne de l'importance prise aujourd'hui par cette nouvelle branche de la chimie moléculaire.

B. Les semi-conducteurs organiques.

En 1977, Heeger⁵, MacDiarmid et Shirakawa mettent en évidence la conduction de type métallique d'un polyacétylène à l'état dopé. Comme rappelé ci-dessus, cette découverte est à l'origine d'un nouvel axe de recherche pluridisciplinaire sur les systèmes conjugués linéaires (polymères, oligomères, moléculaires) et du développement de l'électronique organique. Les propriétés électroniques du polyacétylène (et des conducteurs et semi-

¹ (a) Coleman, L. B.; Cohen, M. J.; Sandman, D. J.; Yamagishi, F. G.; Garito, A. F.; Heeger, A. J., *Solid State Commun* **1973**, *12*, 1125-1132. (b) Ferraris, J.; Cowan, D. O.; Walatka, V.; Perlstein, J. H., *J Am Chem Soc* **1973**, *95*, 948-949.

² Heeger, A. J., *Angew Chem Int Edit* **2001**, *40*, 2591-2611.

³ MacDiarmid, A. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2581-2590.

⁴ Shirakawa, H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2575-2580.

⁵ Chiang, C. K.; Fincher, C. R., Jr.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G., *Phys Rev Lett* **1977**, *39*, 1098-1101.

conducteurs organiques en général) résultent de la présence d'un système d'électrons π délocalisés sur l'ensemble de la structure par alternance de liaisons simples et doubles (Figure 1 - 1).

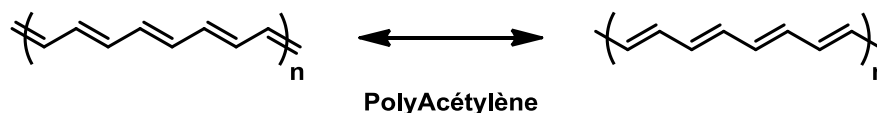


Figure 1 - 1 : Structure du Polyacétylène.

Bien que le polyacétylène représente l'archétype du système conjugué linéaire (SCL) parfait, son caractère infusible et son instabilité ont conduit au développement d'autres systèmes conjugués linéaires, à base de noyaux aromatiques (benzène) ou hétéroaromatiques (thiophène, pyrrole). Parmi ceux-ci, le polyparaphénylène-vinylène (PPV), la polyaniline (PANI), le polypyrrole (PPy) et le polythiophène (PT) sont les polymères conjugués les plus étudiés⁶ (Figure 1 - 2).

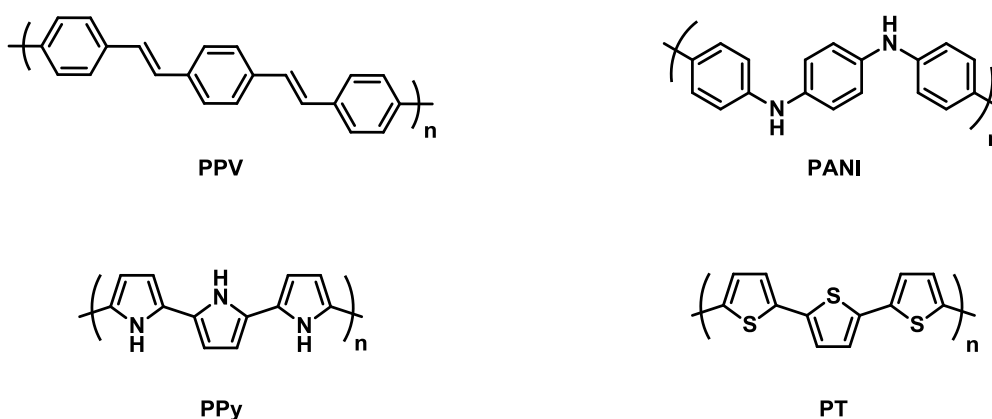


Figure 1 - 2 : Exemples de polymères conjugués.

1. Conductivité des polyaromatiques sous formes dopées.

A l'état neutre, un système conjugué linéaire comme le polythiophène présente des propriétés semi-conductrices. Ce système étant facilement oxydable (riche en électrons), son dopage p conduit à des espèces chargées d'abord polaroniques puis bipolaroniques⁷ (Figure 1 - 3). La délocalisation de ces charges au sein d'une chaîne mais aussi entre brins de polymères explique les propriétés de ces matériaux.

⁶ Skotheim, T. A.; Reynolds, J. R.; Handbook of conducting polymers **2007**.

⁷ (a) Chung, T. C.; Kaufman, J. H.; Heeger, A. J.; Wudl, F., *Phys Rev B* **1984**, *30*, 702-710. (b) Lauchlan, L.; Etemad, S.; Chung, T. C.; Heeger, A. J.; MacDiarmid, A. G., *Phys Rev B* **1981**, *24*, 3701-3711.

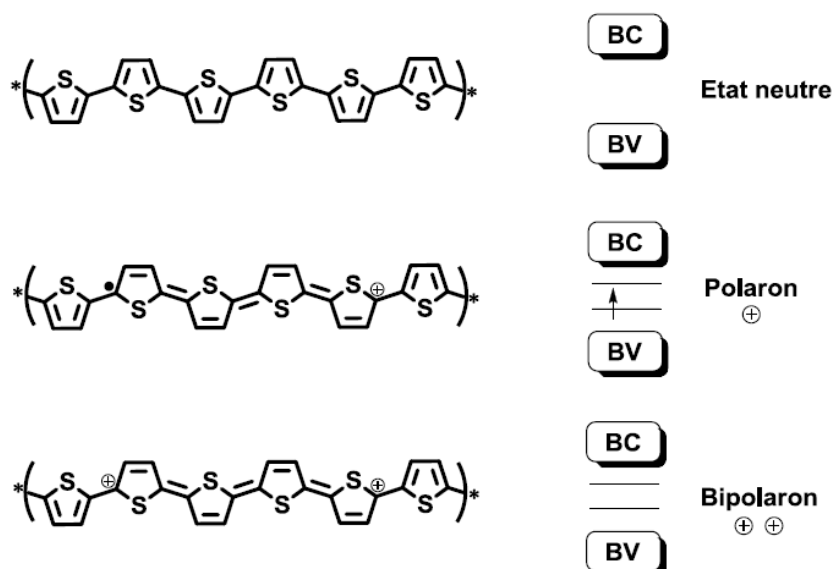


Figure 1 - 3

Les formations des polarons et des bipolarons induisent un défaut quinodiméthanique, délocalisé sur quelques motifs, dans le squelette conjugué supposé infini. Ce défaut, se traduit par l'établissement au sein de la bande interdite de deux nouveaux niveaux électroniques⁸. A faible taux de dopage, la présence de ces niveaux confère un caractère semi-conducteur marqué au matériau. A fort taux de dopage, l'apparition d'une bande entre la HOMO (orbitale moléculaire plus haute occupée) et la LUMO (orbitale moléculaire la plus basse vacante) conduit à un caractère conducteur du matériau.

Les trois espèces présentées sur la Figure 1 - 3 se différencient par leur spectre d'absorption UV-Visible en solution ou à l'état solide (Figure 1 - 4). La forme neutre est caractérisée par une seule bande d'absorption dans le visible, qui correspond à la transition électronique HOMO-LUMO (analogie aux BV et BC d'un matériau). Le radical cation présente quant à lui deux bandes d'absorption, une dans le proche infrarouge et l'autre, plus intense, dans le visible. Enfin, la forme dicationique présente à nouveau une seule bande d'absorption, généralement située à une longueur d'onde intermédiaire entre celles de la forme neutre et la bande 2 du radical cation. Cette variation de la longueur d'onde d'absorption induit un changement de couleur du matériau, et permet ainsi leur intégration dans des dispositifs électrochromes⁹.

⁸ Bredas, J. L.; Themans, B.; Andre, J. M.; Chance, R. R.; Silbey, R., *Synthetic Met* **1984**, 9, 265-274.

⁹ Beaujuge, P. M.; Reynolds, J. R., *Chem Rev* **2010**, 110, 268-320.

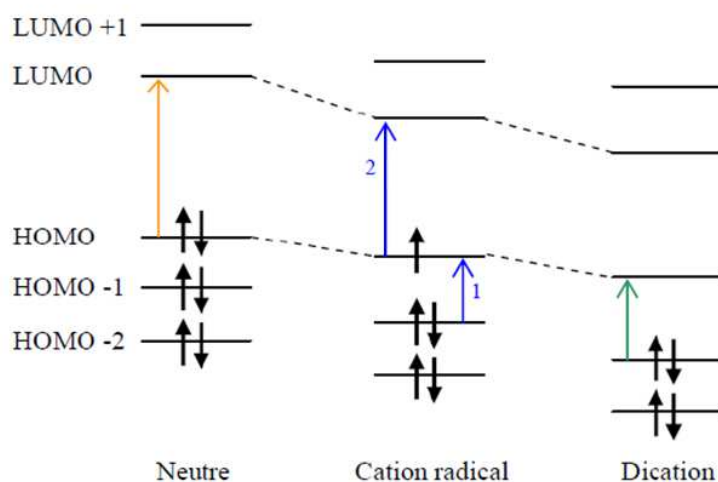


Figure 1 - 4 : Transitions électroniques en fonction des états d'oxydation pour un système conjugués en solution.

A titre d'exemple, le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) représente un exemple de polymère conducteur intéressant. En effet, la société Bayer a montré que le PEDOT dopé *p* (Figure 1 - 5), associé à du poly(styrène-acide sulfonique) (PSS) permettait l'élaboration de films conducteurs stables et présentant une grande transmissivité de la lumière. Pour ces raisons, le PEDOT-PSS est aujourd'hui produit à la tonne, et est utilisé pour de nombreuses applications¹⁰ comme la préparation de films protecteurs antistatiques, la modification de surface ou encore comme injecteur de trous dans les OLEDs et les cellules solaires organiques.

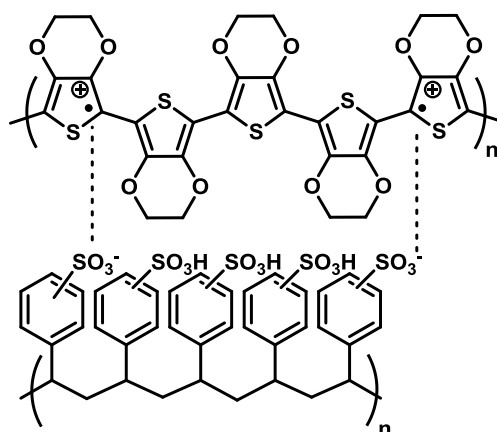


Figure 1 - 5 : Structure de PEDOT-PSS.

Cependant, le peu de stabilité des formes oxydées de la plupart des polymères polyaromatiques, limite leurs applications comme conducteurs pour l'électronique organique.

¹⁰ Kirchmeyer, S.; Reuter, K., *J Mater Chem* **2005**, *15*, 2077-2088.

Ils sont aujourd'hui principalement utilisés comme matériaux d'électrodes pour des capteurs¹¹ par exemple ou pour l'élaboration de surfaces électroactives. En 1990, Friend et al découvrent les propriétés d'électroluminescence du polyparaphénylènevinylène (PPV)¹². Cette découverte marque un nouveau tournant dans les recherches sur les systèmes conjugués, qui depuis, s'orientent également vers l'étude des propriétés semi-conductrices de matériaux sous leur forme neutre.

2. Caractère semi-conducteur à l'état neutre et contrôle du gap.

L'allongement du système conjugué conduit à une diminution graduelle du gap qui pourrait laisser supposer qu'à longueur infinie, une conductivité de type métallique pourrait être observée. En fait, les travaux théoriques de Peierls¹³ sur les systèmes monodimensionnels tels que les polymères conjugués ont mis en évidence que le couplage entre l'onde électronique et les vibrations du squelette carboné conduit à une localisation des électrons et donc à l'ouverture d'une bande interdite appelée gap (E_g). De ce fait, à l'état neutre, les systèmes conjugués linéaires présentent des gaps généralement supérieurs à 1.5 eV, qui les classent dans la catégorie des semi conducteur¹⁴.

Pour développer de nouveaux semi-conducteurs organiques, il est nécessaire de contrôler le gap électronique du matériau et donc l'écart entre les niveaux HOMO et LUMO (pour un système conjugué isolé). En effet, les propriétés électroniques des semi-conducteurs dépendent fortement des valeurs des niveaux HOMO et LUMO mais aussi du gap HOMO-LUMO. Afin de mieux appréhender la largeur du gap électronique, J. Roncali a montré que la valeur de E_g pouvait être corrélée à une somme de différents facteurs déterminants¹⁵ (Figure 1 - 6).

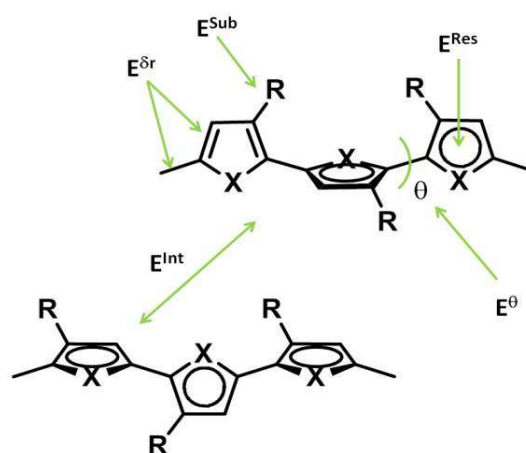
¹¹ Cosnier, S.; Holzinger, M. *Chem Soc Rev* **2011**, *40*, 2146-2156.

¹² Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, *347*, 539-541.

¹³ Peierls, R.E., *Quantum Theory of Solids*, Oxford University Press, London, **1955**.

¹⁴ Kertesz, M.; Choi, C. H.; Yang, S. J. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3448-3481.

¹⁵ (a) Roncali, J., *Chem Rev* **1997**, *97*, 173-205. (b) Roncali, J., *Macromol Rapid Comm* **2007**, *28*, 1761-1775.



$$E_g = E^{\delta r} + E^{\theta} + E^{\text{Res}} + E^{\text{Sub}} + E^{\text{Int}}$$

$E^{\delta r}$ = degré d'alternance des simples et doubles liaisons

E^{θ} = Planéité du système conjugué

E^{Res} = énergie de résonance du cycle aromatique

E^{Sub} = effets électroniques d'éventuels substituants

E^{Int} = interactions interchaînes dans la phase solide

Figure 1 - 6 : Contributions intervenant dans la largeur du gap d'un système polyaromatique.

Un système sera d'autant mieux conjugué qu'il sera plan ou que les énergies de résonance des cycles aromatiques qui le composent seront faibles. Le gap (comme les niveaux HOMO et LUMO) du matériau sera également fortement conditionné par les effets électroniques aussi bien inductifs que mésomères des substituants greffés sur le squelette conjugué¹⁶. Enfin, les interactions intermoléculaires à l'état solide auront une incidence importante sur les propriétés du matériau. Très souvent, lorsqu'il est possible d'obtenir la structure X d'un semi-conducteur linéaire, la qualité de la conjugaison au sein du système moléculaire peut être évaluée grâce à la différence de longueur de liaison (BLA = Bond Length Alternation) entre les simples et doubles liaisons. Plus la BLA sera faible, meilleure sera, *a priori*, la conjugaison. Par exemple, les systèmes polyéniques, tels que le polyacétylène, présentent une BLA moins importante que les polyaromatiques (polythiophène, polypyrrole...) indiquant une meilleur délocalisation des électrons dans les premiers. En effet, dans le cas des systèmes polyaromatiques, les formes mésomères limites

¹⁶ (a) Hergue, N.; Mallet, C.; Frère, P.; Allain, M.; Roncali, J., *Macromolecules* **2009**, *42*, 5593-5599. (b) Turbiez, M.; Frère, P.; Allain, M.; Gallego-Planas, N.; Roncali, J., *Macromolecules* **2005**, *38*, 6806-6812.

qui permettent de décrire leurs états fondamental et excité (Figure 1 - 7) ont des structures différentes (aromatique et quinoïde).

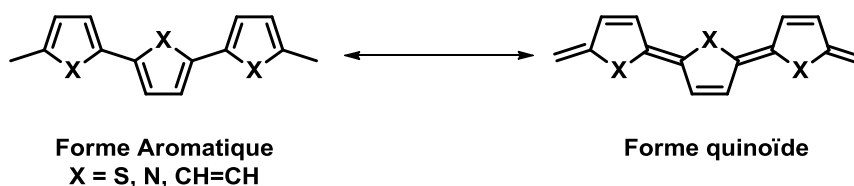


Figure 1 - 7 : Formes limites de résonance des systèmes polyaromatiques.

A titre d'exemple, la Figure 1 - 8 met en évidence l'influence de l'énergie de résonance sur le gap électronique des semi-conducteurs linéaires. Le polyacétylène non aromatique présente un gap de 1.5 eV plus faible que les systèmes polyaromatiques. De même, le polythiophène présente un gap électronique plus faible (2.00 eV) que celui du polyphénylène (3.20 eV) en raison d'une énergie de résonance E^{res} plus faible pour le motif thiophène (de 1.26 eV contre 1.56 eV pour le benzène). Ceci induit une meilleure conjugaison au sein du système conjugué polythiophène.

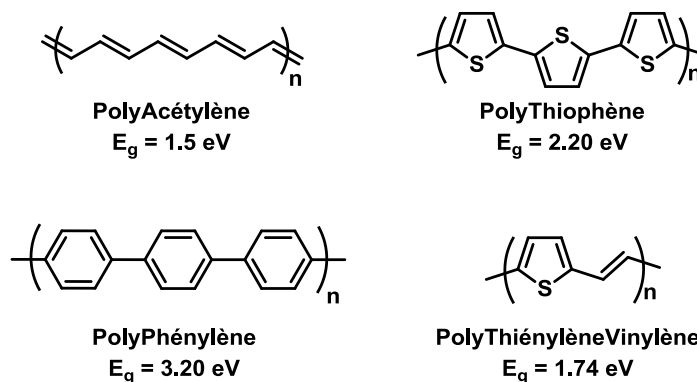


Figure 1 - 8 : Structures et E_g des polyacétylène, polyphénylène, polythiophène et polythiénylènevinylène.

Par ailleurs, l'introduction par exemple d'unités rigides¹⁷, ou de motifs vinylènes¹⁸ (motif non aromatique) au sein d'un système conjugué conduit à une diminution du gap électronique du matériau¹⁵. Néanmoins, il est difficile d'intervenir indépendamment sur

¹⁷ (a) Blanchard, P.; Verlhac, P.; Michaux, L.; Frère, P.; Roncali, J., *Chem-Eur J* **2006**, *12*, 1244-1255. (b) Blanchard, P.; Brisset, H.; Riou, A.; Hierle, R.; Roncali, J., *New J Chem* **1998**, *22*, 547-549. (c) Blanchard, P.; Brisset, H.; Illien, B.; Riou, A.; Roncali, J., *J Org Chem* **1997**, *62*, 2401-2408.

¹⁸ Frère, P.; Raimundo, J. M.; Blanchard, P.; Delaunay, J.; Richomme, P.; Sauvajol, J. L.; Orduna, J.; Garin, J.; Roncali, J., *J Org Chem* **2003**, *68*, 7254-7265.

chaque paramètre qui contribue au gap d'un matériau. Aujourd'hui, même si l'ingénierie moléculaire permet de moduler les niveaux HOMO et LUMO d'une molécule, il reste très difficile de contrôler à coup sûr les interactions interchaînes dans un matériau moléculaire.

3. Vers les systèmes moléculaires.

Actuellement, beaucoup de travaux sont consacrés au développement de semi-conducteurs organiques de type oligomère ou moléculaire. Contrairement aux polymères, ces composés sont monodisperses et ils possèdent une structure parfaitement définie. Les systèmes moléculaires sont plus faciles à purifier et à caractériser. De ce fait, les performances des matériaux n'en sont que plus reproductibles. Initialement, les oligomères ont été synthétisés comme modèle des polymères afin d'établir une meilleure compréhension des relations structures-propriétés¹⁹. Aujourd'hui, ils sont suffisamment efficaces pour être incorporés dans des composants électroniques pouvant atteindre les mêmes performances que ceux à base de polymères.

Lors du criblage des relations structures-propriétés d'un système moléculaire, une méthode de travail inspirée de celle présentée dans la Figure 1 - 9 peut être appliquée. Pour cela, le chimiste dispose d'un certain nombre d'outils de synthèse et d'analyses physico-chimiques permettant d'établir un cahier des charges pour l'optimisation des matériaux. En amont de la synthèse, des calculs théoriques permettent de cibler les molécules qui auraient les propriétés électroniques souhaitées. Après la synthèse, les propriétés électroniques des produits en solution sont évaluées par spectroscopies optiques et par voltampérométrie cyclique. Leur stabilité thermique à l'état solide est également vérifiée. Si un point n'est pas satisfaisant, le processus est repris à zéro. Les produits stables et présentant des niveaux énergétiques *a priori* adéquats pour une intégration dans le composant visé peuvent alors être testés. L'étude est alors validée, ou non, par l'élaboration de dispositifs et par leurs caractérisations (performances, stabilité).

¹⁹ Martin, R. E.; Diederich, F., *Angewandte Chemie International Edition* **1999**, 38, 1350-1377.

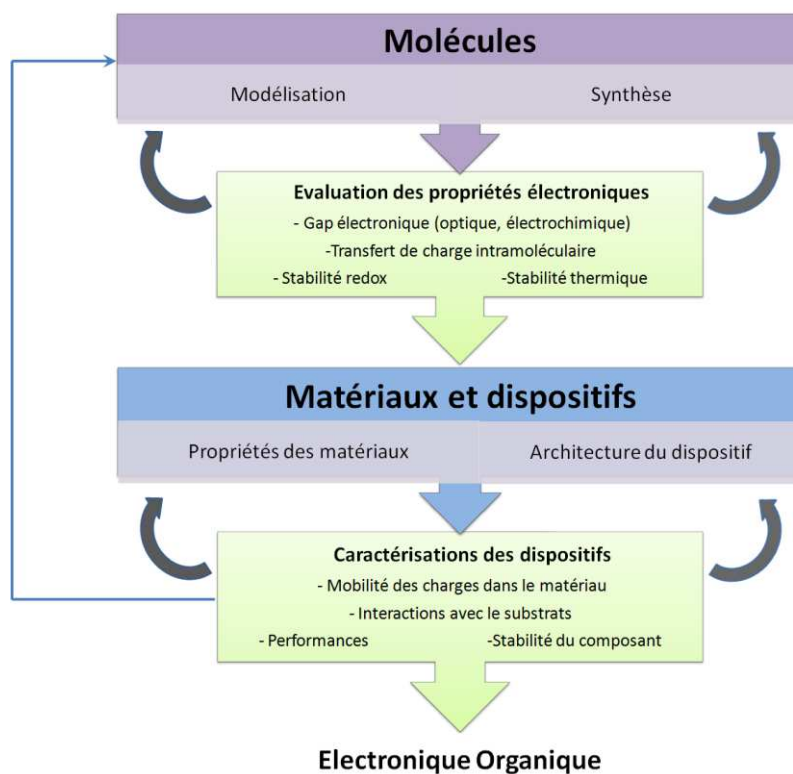


Figure 1 - 9 : De la molécule à l'électronique organique.

C. Applications en électronique organique.

L'électronique organique, si elle a déjà fait ses preuves n'en est encore qu'à ses balbutiements. Pour le moment, la plupart des idées qui après avoir vu le jour se sont approchées de l'application étaient largement inspirées de l'électronique déjà existante²⁰ : OLEDs, OFETs, OPV (*vide infra*)... Néanmoins d'autres technologies (capteurs, batteries, dispositifs électrochromes...), non présentées ci-dessous, sont aujourd'hui en développement et permettront bientôt, notamment grâce aux nanotechnologies (électronique moléculaire), des développements insoupçonnés.

1. Les transistors organiques à effet de champ (OFET).

Ces deux dernières décennies, les transistors à effet de champ organiques (OFET) ont connu un fort développement. Bien que les OFETs soient plus lents que leurs homologues inorganiques, ils offrent tout de même des performances intéressantes pour la réalisation de circuits intégrés, de composants pour l'affichage voire pour une application en micro-

²⁰ Pron, A.; Gawrys, P.; Zagorska, M.; Djurado, D.; Demadrille, R., *Chem Soc Rev* **2010**, 39, 2577.

électronique. De plus, les OFETs peuvent être élaborés sur supports flexibles par dépôt de semi-conducteur organique par sublimation ou par impression à partir du matériau en solution²¹.

Un transistor est constitué de trois électrodes : la source, le drain et la grille. Deux modes de fabrication, dits « top-contact » ou « bottom-contact », peuvent être employés lors de l'élaboration d'OFETs (Figure 1 - 10). Trois étapes sont nécessaires pour réaliser un transistor. Tout d'abord, un composé isolant est déposé sur un substrat conducteur pour former le contact de grille. En mode « top-contact » le semi-conducteur organique est déposé par sublimation ou par voie humide, et les deux électrodes d'or déposées par évaporation sous vide. En mode « bottom-contact », le film organique est déposé par spin-coating ou drop casting, après dépôt des électrodes²².

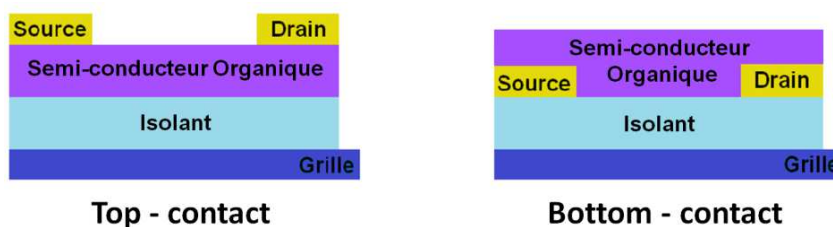


Figure 1 - 10 : Principales architectures d'OFETs.

L'effet de champ correspond au changement de conductivité d'un semi-conducteur lorsqu'un champ électrique lui est imposé. L'application d'une tension de grille V_G , entre la source et la grille conduit à une accumulation de charges à l'interface entre le semi-conducteur et l'isolant ce qui forme une couche dopée nommée canal conducteur (Figure 1 - 11). Ce canal permet le passage d'un courant I_D lorsqu'une tension V_D est appliquée entre la source et le drain. La caractérisation d'un transistor à effet de champ permet d'obtenir deux propriétés importantes :

- la mobilité de porteurs de charges (μ) (positives ou négatives suivant le type de semi-conducteur intégré, n ou p).
- le rapport I_{on}/I_{off} qui détermine les performances potentielles du dispositif.

²¹ Arias, A. C.; MacKenzie, J. D.; McCulloch, I.; Rivnay, J.; Salleo, A., *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3-24. (b) Savage, R. C.; Mativetsky, J. M.; Orgiu, E.; Palma, M.; Gbabode, G.; Geerts, Y. H.; Samori, P., *J Mater Chem* **2011**, *21*, 206-213

²² (a) Mas-Torrent, M.; Rovira, C., *Chem Soc Rev* **2008**, *37*, 827-838. (b) Klauk, H., *Chem Soc Rev* **2010**, *39*, 2643-2666. (c) Wu, W. P.; Liu, Y. Q.; Zhu, D. B., *Chem Soc Rev* **2010**, *39*, 1489-1502.

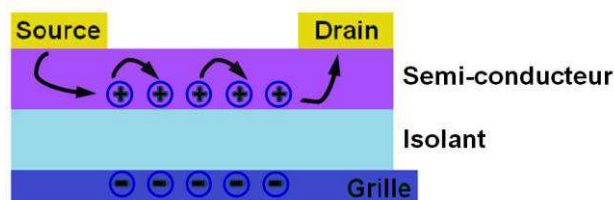


Figure 1 - 11 : Principe d'un OFET avec un semi conducteur de type *p*.

Dans un dispositif OFET le déplacement des charges est parallèle au substrat. Ainsi des molécules qui s'empilent perpendiculairement à la surface peuvent permettre un transport optimisé entre la source et le drain²³. La Figure 1 - 12 présente quelques exemples de molécules incorporées dans des OFETs ainsi que leurs performances (non exhaustif).

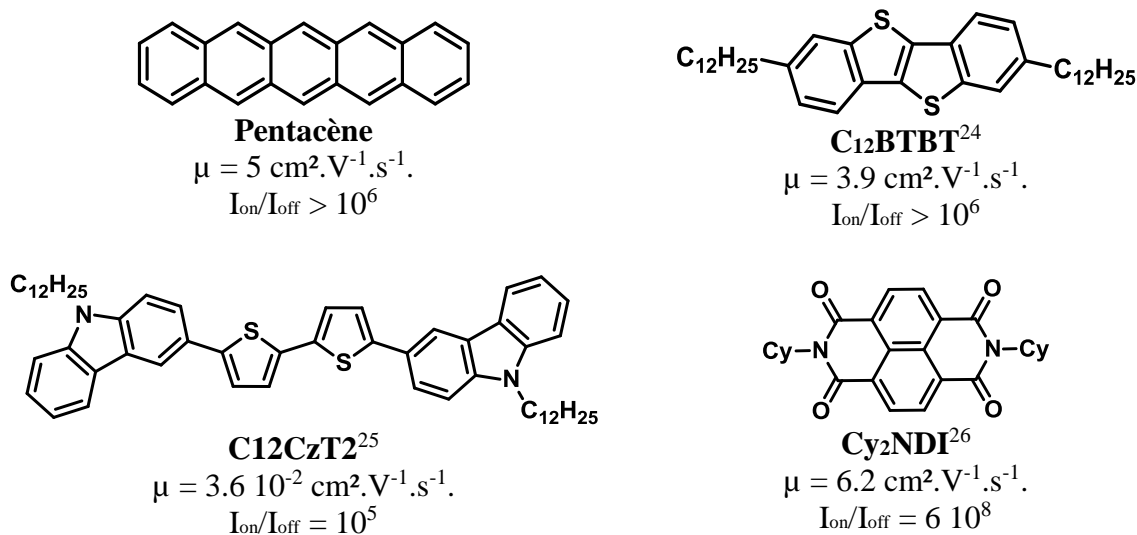


Figure 1 - 12 : Exemples de molécules incorporées en OFETs.

2. Les diodes organiques électroluminescentes (OLED).

L'application la plus développée et commercialisée aujourd'hui est celle des diodes organiques électroluminescente (OLEDs). Cette technologie est utilisée pour l'affichage notamment dans la fabrication d'écrans plats de haute qualité ou de panneaux d'éclairage. Les composants OLEDs sont relativement économes en énergie, financièrement abordables et leur

²³ (a) Wang, C.; Dong, H.; Hu, W.; Liu, Y.; Zhu, D. *Chem Rev* **2012**, *112*, 2208-2267. (b) Mas-Torrent, M.; Rovira, C., *Chem Rev* **2011**, *111*, 4833-4856.

²⁴ (a) Izawa, T.; Miyazaki, E.; Takimiya, K., *Adv Mater* **2008**, *20*, 3388-3392. (b) Ebata, H.; Izawa, T.; Miyazaki, E.; Takimiya, K.; Ikeda, M.; Kuwabara, H.; Yui, T., *J Am Chem Soc* **2007**, *129*, 15732-15733.

²⁵ Chang, G. P.; Hsieh, K. H., *Thin Solid Films* **2013**, *527*, 291-29

²⁶ Shukla, D.; Nelson, S. F.; Freeman, D. C.; Rajeswaran, M.; Ahearn, W. G.; Meyer, D. M.; Carey, J. T., *Chem Mater* **2008**, *20*, 7486-7491

flexibilité potentielle permet de les intégrer sur d'autres supports tels que des plastiques ou des tissus^{21,27}.



Figure 1 - 13 : Exemples récents d'OLEDs incurvés (non flexibles). Nouveau téléviseur Samsung (à gauche), et Samsung Galaxy Round (à droite).

Une diode électroluminescente est un dispositif qui permet l'émission de lumière par action d'un courant électrique. Classiquement, les OLEDs sont constituées d'une couche de semi-conducteur organique (fluorophore) intercalée entre une cathode de calcium ou d'aluminium et une anode transparente telle que l'oxyde d'étain et d'indium (ITO) recouverte de PEDOT PSS. Une tension électrique adéquate appliquée aux bornes du dispositif permet d'injecter dans le semi-conducteur organique des électrons et des trous. Les charges migrent alors au sein du matériau et se recombinent de manière radiative (Figure 1 - 14).

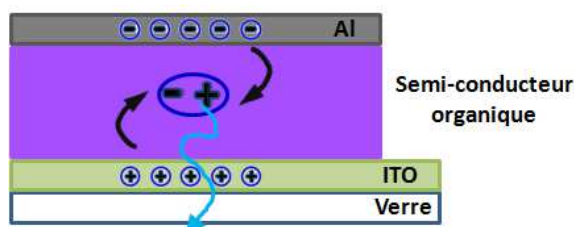


Figure 1 - 14 : Structure et principe de fonctionnement d'une OLED.

La Figure 1 - 15 présente quelques exemples choisis de systèmes moléculaires intégrés dans de tels dispositifs.

²⁷ Zhu, X. H.; Peng, J. B.; Cao, Y.; Roncali, J., *Chem Soc Rev* **2011**, *40*, 3509-3524.

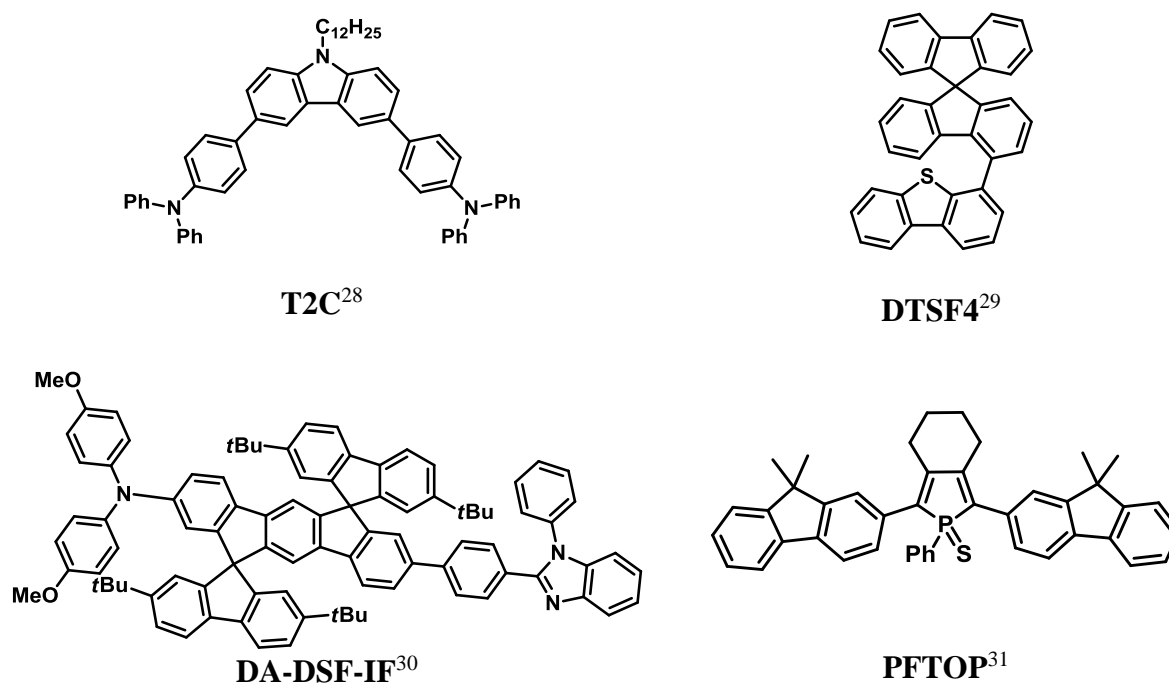


Figure 1 - 15 : Exemples de molécules incorporées dans des dispositifs OLEDs.

3. Les cellules solaires organiques (OSC).

Les cellules solaires organiques (OSC) constituent la troisième génération de composants pour le photovoltaïque dans lesquels le silicium classiquement utilisé peut être remplacé par un semi-conducteur organique³². Même si de meilleures performances sont obtenues en série inorganique, les OSC présentent d'autres avantages tels qu'un faible coût potentiel et une plus grande flexibilité par rapport au silicium. Le photovoltaïque organique n'est aujourd'hui pas mûr pour des applications de masse (production d'électricité domestique ou en centrales), mais il commence à investir le marché de niche du transportable autonome (matériel de camping, sacs chargeurs...).

L'effet photovoltaïque, découvert par A. E. Becquerel en 1839, conduit à la création d'un courant électrique par absorption de lumière. De manière générale, l'architecture d'un dispositif photovoltaïque est de type électrode transparente / couche(s) active(s) organique / électrode métallique. Le principe de fonctionnement d'une cellule solaire, les différents modes de fabrications ainsi que des exemples récents de matériaux moléculaires performants sont présentés ci-après (chapitre 2).

²⁸ Kochapradist, P.; Prachumrak, N.; Tarsang, R.; Keawin, T.; Jungstittiwong, S.; Sudyoasuk, T.; Promarak, V., *Tetrahedron Lett* **2013**, *54*, 3683-3687

²⁹ Dong, S. C.; Gao, C. H.; Yuan, X. D.; Cui, L. S.; Jiang, Z. Q.; Lee, S. T.; Liao, L. S., *Org Electron* **2013**, *14*, 902-908.

³⁰ Thirion, D.; Rault-Berthelot, J.; Vignau, L.; Poriel, C. *Org Lett* **2011**, *13*, 4418-4421.

³¹ Joly, D.; Tondelier, D.; Deborde, V.; Geffroy, B.; Hissler, M.; Reau, R., *New J Chem* **2010**, *34*, 1603-1611.

³² Helgesen, M.; Sondergaard, R.; Krebs, F. C., *J Mater Chem* **2010**, *20*, 36-60.

Chapitre 2 : Systèmes conjugués pour l'OPV.

I - Généralités sur le photovoltaïque organique.

A. Introduction.

Aujourd'hui, l'épuisement des ressources fossiles (telles que le pétrole ou le gaz), leur coût et leurs impacts environnementaux rendent nécessaire le développement d'énergies renouvelables. La filière photovoltaïque semble être une alternative intéressante (parmi d'autres) dans la mesure où l'énergie solaire est quasi-inépuisable et disponible en abondance partout dans le monde.

L'effet photovoltaïque est un effet photoélectrique au cours duquel l'absorption de photons par un matériau semi-conducteur, placé entre deux électrodes génère une tension électrique. Différents semi-conducteurs, inorganiques ou organiques sont utilisés pour transformer la lumière directement en énergie électrique. Régulièrement, le *National Renewable Energy Laboratory* (NREL) et les articles de Green M. A. résument les performances des cellules photovoltaïques³³. La Figure 2 - 1 compile les meilleurs résultats de cellules solaires élaborées à partir de divers matériaux actifs.

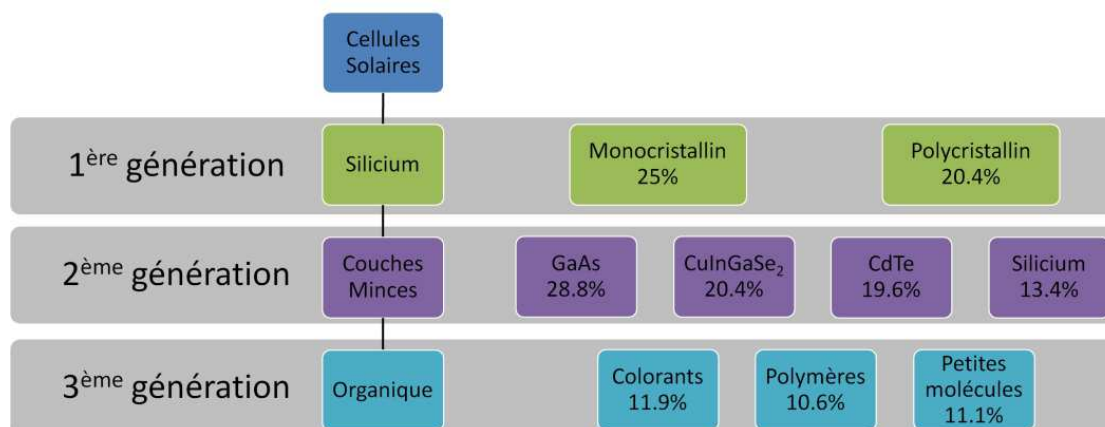


Figure 2 - 1 : Différentes classes de cellules solaires : matériaux actifs utilisés et performances obtenues en laboratoire (été 2013).

Les cellules solaires à base de silicium cristallin représentent aujourd'hui la plus grande part du marché du photovoltaïque. Cette technologie, dite de « première génération », permet d'obtenir des rendements de photoconversion allant jusqu'à 25% (en laboratoire) et repose sur l'utilisation de silicium mono-ou polycristallin dopé. La production de silicium

³³ (a) <http://www.nrel.gov/ncpv/> (voir annexe B) (b) Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W.; Dunlop, E. D., *Prog Photovoltaics* **2013**, *21*, 827-837.

cristallin restant onéreuse et énergétivore, du silicium amorphe est aussi incorporé dans des modules photovoltaïques mais conduit à une chute de la photoconversion (10%).

Pour diminuer les couts de fabrication des cellules solaires et rendre le photovoltaïque plus compétitif sur le marché des énergies renouvelables, d'autres technologies sont développées. En premier lieu, des technologies utilisant des couches minces de matériaux inorganiques (deuxième génération), tels que de l'arséniure de gallium (GaAs), le tellure de cadmium (CdTe) ou encore du CuInGaSe_2 , sont développées. Ces matériaux présentent une absorbance optique plus importante que celle du silicium cristallin, ce qui permet l'élaboration de composants avec une couche active de faible épaisseur (de l'ordre du micron). Actuellement, les meilleures performances sont détenues par des prototypes à base de GaAs qui permettent des rendements de photoconversion atteignant 28.8%. Cette technologie paraît être une bonne alternative au silicium cristallin, et qui plus est, permet de réaliser des dispositifs flexibles pour un spectre d'applications plus large. Néanmoins, certains éléments des matériaux utilisés, toxiques pour l'environnement (cadmium, arsenic), nécessitent un recyclage spécifique et donc onéreux.

Une autre alternative, également très prometteuse, est basée sur l'intégration de semi-conducteurs organiques dans des dispositifs photovoltaïques. Ces composants, qualifiés de « troisième génération », connaissent actuellement un fort développement en raison de leurs flexibilité, légèreté, coût et impact environnemental potentiellement modérés³⁴. Dans cette catégorie, deux types de composants permettent l'incorporation de matériaux organiques. Les cellules solaires sensibilisées par un colorant (DSSC³⁵ ou cellules à hétérojonction volumiques inorganique / organique³⁶) constituent une première approche et conduisent aujourd'hui à des performances supérieures au silicium amorphe (11.9%).

Une dernière alternative consiste à réaliser des cellules solaires « tout organique » (OSC), à base de polymères et / ou de petites molécules. Les rendements de photoconversion n'ont cessé d'augmenter ces dernières années (> 10%) et en janvier 2013, la société Héliatek a annoncé avoir atteint les 12% de photoconversion avec des dispositifs de 1.1 cm² de surface (cellules tandem)³⁷.

³⁴ Krebs, F. C.; Espinosa, N.; Hösel, M.; Søndergaard, R. R.; Jørgensen, M., *Adv Mater* **2013**

³⁵ (a) Nazeeruddin, M. K.; Baranoff, E.; Grätzel, M., *Sol Energy* **2011**, *85*, 1172-1178. (b) Grätzel, M., *J Photoch Photobio C* **2003**, *4*, 145-153.

³⁶ (a) Mawyin, J.; Shupyk, I.; Wang, M. Q.; Poize, G.; Atienzar, P.; Ishwara, T.; Durrant, J. R.; Nelson, J.; Kanehira, D.; Yoshimoto, N.; Martini, C.; Shilova, E.; Secondo, P.; Brisset, H.; Fages, F.; Ackermann, J., *J Phys Chem C* **2011**, *115*, 10881-10888. (b) Boucle, J.; Ackermann, J., *Polym Int* **2012**, *61*, 355-373.

³⁷ <http://www.heliatek.com>

B. Cellules solaires organiques.

1. Cellules solaires hybrides à colorants (DSSC).

Au début des années 90, l'équipe de M. Grätzel a développé des cellules solaires sensibilisées par un colorant³⁸. Ces dispositifs hybrides sont typiquement constitués d'un colorant organique greffé de manière covalente sur un oxyde semi-conducteur inorganique de type n (dioxyde de titane en général) et d'un médiateur redox en solution tel que le couple triiodure / iodure (I^3^- / I^-). L'ensemble est intercalé entre deux électrodes d'oxyde d'étain dopé fluor (FTO) dont l'une est transparente (verre) et la seconde recouverte de platine (Figure 2 - 2). Le fonctionnement de ces cellules repose sur un principe photoélectrochimique. Le colorant absorbe un photon pour passer à l'état excité et peut transmettre un électron dans la bande de conduction du TiO_2 . Cet électron est conduit au circuit extérieur *via* l'anode en FTO. Le colorant photo-oxydé est régénéré à son état fondamental par réaction avec le médiateur redox avec formation d'ions I^3^- . Ce dernier diffuse jusqu'à l'électrode où la présence de platine permet sa réduction en I^- . Ainsi, la tension de circuit ouvert V_{oc} et le facteur de forme FF sont des paramètres intrinsèques au dispositif alors que la densité de courant J_{sc} est conditionnée par le colorant et la rapidité avec laquelle le médiateur redox le régénère.

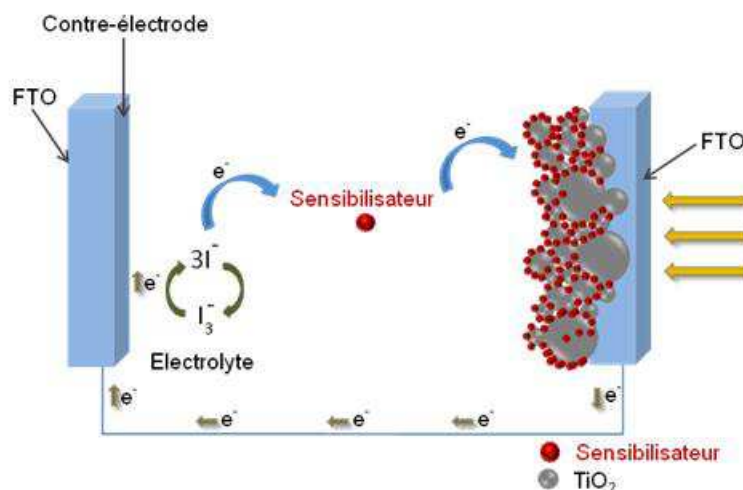


Figure 2 - 2 : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire à colorant.

Les complexes organométalliques tels que des complexes de ruthénium fonctionnalisés par des ligands bi- ou terpyridine représentent le type de colorant le plus

³⁸ Kay, A.; Gratzel, M., *Sol Energ Mat Sol C* **1996**, *44*, 99-117.

utilisé dans ces dispositifs. A titre d'exemple le dérivé **N179**³⁹, greffé sur le TiO₂ grâce à deux fonctions acide carboxylique, a permis d'obtenir une efficacité de photoconversion de 11.2% (Figure 2 - 3).

Une alternative à ces composés organométalliques consiste à utiliser un colorant organique, très souvent de type push-pull. Dans ce cas, il est constitué d'un centre donneur (oligothiophène, triphénylamine..) substitué par un motif électro-attracteur avec une fonction d'accroche telle qu'un acide carboxylique (COOH)⁴⁰.

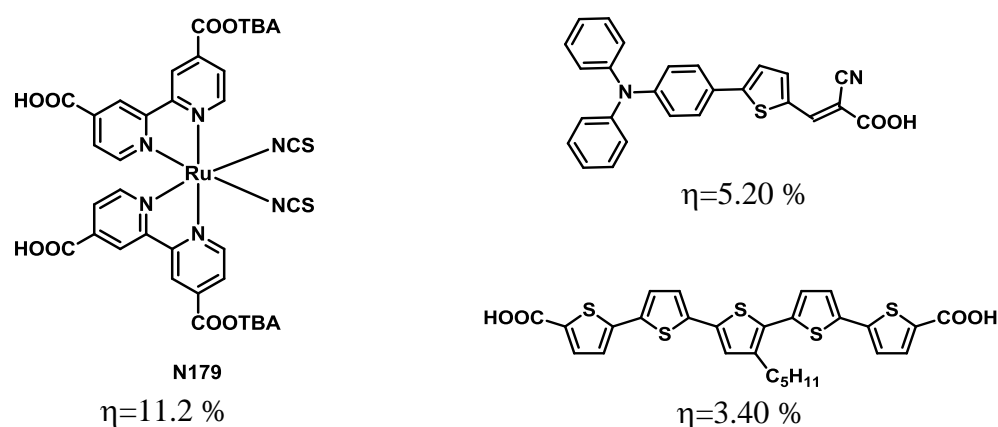


Figure 2 - 3 : Exemples de colorants pour les DSSCs.

Des modifications ont été apportées à ces dispositifs notamment en remplaçant l'électrolyte I³⁻ / I⁻ par un complexe de cobalt (II / III)⁴¹ ou un transporteur de trous solide tel que le Spiro(MeOTAD)⁴² (voir chapitre 3). Enfin, une autre voie de recherche consiste à immobiliser le colorant sur un semi-conducteur inorganique de type *p* tel que l'oxyde de nickel NiO⁴³.

Enfin, notons les récents résultats de Snaith et al⁴⁴ qui ont obtenu un rendement de photoconversion record de 15.4% avec des cellules à hétérojonction planaire d'architecture FTO / TiO₂ / Pervovskite⁴⁵ / SpiroMeOTAD / Ag.

³⁹ Nazeeruddin, M. K.; De Angelis, F.; Fantacci, S.; Selloni, A.; Viscardi, G.; Liska, P.; Ito, S.; Bessho, T.; Grätzel, M., *J Am Chem Soc* **2005**, *127*, 16835-16847.

⁴⁰ (a) Liang, M.; Chen, J., *Chem Soc Rev* **2013**, *42*, 3453-3488. (b) Mishra, A.; Fischer, M. K. R.; Bauerle, P., *Angew Chem Int Edit* **2009**, *48*, 2474-2499.

⁴¹ Yella, A.; Lee, H. W.; Tsao, H. N.; Yi, C. Y.; Chandiran, A. K.; Nazeeruddin, M. K.; Diau, E. W. G.; Yeh, C. Y.; Zakeeruddin, S. M.; Gratzel, M., *Science* **2011**, *334*, 629-634.

⁴² Nguyen, W. H.; Bailie, C. D.; Burschka, J.; Moehl, T.; Grätzel, M.; McGehee, M. D.; Sellinger, A., *Chem Mater* **2013**, *25*, 1519-1525.

⁴³ (a) Odobel, F.; Le Pleux, L.; Pellegrin, Y.; Blart, E., *Accounts Chem Res* **2010**, *43*, 1063-1071. (b) Odobel, F.; Pellegrin, Y., *J Phys Chem Lett* **2013**, *4*, 2551-2564.

⁴⁴ Liu, M. Z.; Johnston, M. B.; Snaith, H. J., *Nature* **2013**, *501*, 395-398.

⁴⁵ Burschka, J.; Pellet, N.; Moon, S. J.; Humphry-Baker, R.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M., *Nature* **2013**, *499*, 316-319.

2. Cellules solaires tout organique.

Les premiers prototypes de cellules solaires organiques, développés dans les années 70', sont constitués d'une seule couche organique intercalée entre deux électrodes métalliques (cellule Schottky)⁴⁶. Ici, la tension de circuit ouvert V_{oc} est modulée par la différence entre les travaux de sortie des électrodes métalliques ou par le potentiel de barrière Schottky entre la couche organique et le métal. L'absorption de photons par la couche active organique (moléculaire ou polymère) génère un exciton (paire électron-trou) qui peut migrer jusqu'à l'interface matériau organique / métal où il se dissocie pour fournir un photo-courant. Cependant cette architecture simple limite les rendements de photoconversion en raison de recombinaisons possibles des charges au sein de la couche active, et d'extinction des excitons à l'interface semi-conducteur organique / métal. Afin d'améliorer les performances des composants, d'autres architectures ont été développées. Il s'agit d'incorporer deux matériaux organiques, un donneur d'électron D et un accepteur A, dans des dispositifs de type bicouche (hétérojonction D / A planaire) ou en réseaux interpénétrés (hétérojonction D / A volumique).

a. Cellules solaires bicouches (BL-SC).

Le concept d'hétérojonction planaire Donneur / Accepteur a été proposé par Tang en 1986. Contrairement aux cellules de type Schottky, la dissociation de l'exciton en charges distinctes a lieu à la jonction D / A et la tension de circuit ouvert (V_{oc}) est conditionnée par les niveaux électroniques des deux matériaux.

Initialement, la cellule de Tang⁴⁷ était constituée d'une couche de phtalocyanine de cuivre **CuPc** (Donneur) et d'une couche de 3,4,9,10-pérylène tétracarboxylique bisbenzimidazole **PTCBI** (Accepteur), le tout pris en sandwich entre une électrode transparente d'ITO (Oxyde d'Indium et d'Étain) et une électrode d'argent. Ce dispositif conduisait à une efficacité photovoltaïque de 0.95%⁴⁷ (surface de 0.1 cm², sous éclairage de 75 mW/cm²). Ce résultat représente une étape importante dans le développement de l'OPV et depuis, beaucoup de travaux se sont portés sur la structure des matériaux organiques (donneur et accepteur) et sur l'architecture des dispositifs (couches d'injection ou de blocage...).

⁴⁶ (a) Ghosh, A. K.; Feng, T., *J Appl Phys* **1978**, 49, 5982-5989. (b) Morel, D. L.; Ghosh, A. K.; Feng, T.; Stogryn, E. L.; Purwin, P. E.; Shaw, R. F.; Fishman, C., *Appl Phys Lett* **1978**, 32, 495-497. (c) Glenis, S.; Tourillon, G.; Garnier, F., *Thin Solid Films* **1984**, 122, 9-17. (d) Chamberlain, G. A., *Solar Cells* **1983**, 8, 47-83.

⁴⁷ Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, 183-185.

L'architecture d'un dispositif bicouche standard est présentée sur la Figure 2 - 4. Ce type de composant est largement utilisé, car simple à élaborer, pour une première estimation des performances d'un matériau donneur ou accepteur. Ainsi, le substrat d'ITO est recouvert par un film de PEDOT-PSS pour améliorer la collecte des charges positives. Les matériaux donneur et accepteur peuvent être déposés soit par sublimation sous vide, soit par voie humide. L'accepteur le plus utilisé et le plus efficace est le C₆₀ et l'aluminium forme généralement la seconde électrode métallique. Par exemple, S. R. Forrest a incorporé la phtalocyanine de cuivre (matériau donneur de Tang) dans ce type de cellule avec le C₆₀ comme accepteur et une couche de bathocuproïne (BCP). Sous illumination de 100 mW/cm², le dispositif délivrait un rendement de photoconversion de 3.6%⁴⁸.

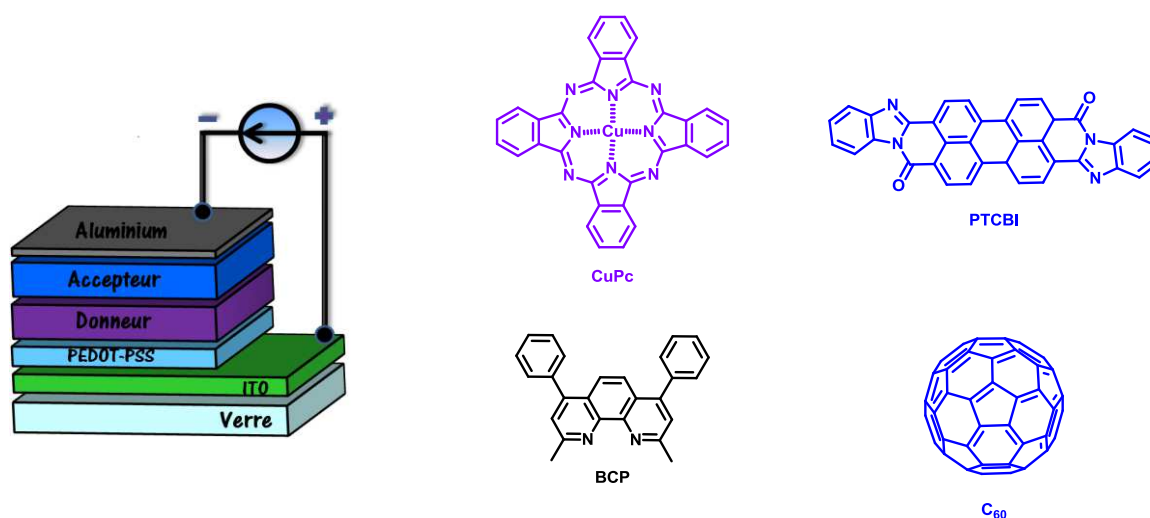


Figure 2 - 4 : Structure d'un dispositif bicouche et molécules utilisées par Tang et Forrest.

Les composants organiques de type bicouche présentent cependant quelques limitations. En effet, la séparation des excitons, qui a lieu à l'interface donneur-accepteur, est limitée dans la mesure où cette interface se résume à la surface de la cellule. De plus, la longueur de diffusion d'un exciton dans le matériau donneur étant de l'ordre de 10 à 20 nm⁴⁹, l'épaisseur efficace de la couche active se réduit donc à cette longueur. Ainsi lors de l'élaboration de ces dispositifs, une faible épaisseur de matériau donneur est déposée. Ceci réduit la densité optique du film et par conséquent limite le nombre de photons absorbés ainsi que l'efficacité photovoltaïque.

⁴⁸ Peumans, P.; Forrest, S. R., *Appl Phys Lett* **2001**, 79, 126-128.

⁴⁹ (a) Peumans, P.; Yakimov, A.; Forrest, S. R., *J Appl Phys* **2003**, 93, 3693-3723. (b) Heremans, P.; Cheyns, D.; Rand, B. P., *Accounts Chem Res* **2009**, 42, 1740-1747.

b. Cellules solaires en réseaux interpénétrés (BHJ-SC).

Dans les cellules en réseaux interpénétrés (hétérojonction volumique), les matériaux donneur et accepteur sont disposés au sein d'une unique couche active⁵⁰. Contrairement aux cellules à hétérojonction planaire, l'interface D / A est plus importante et ne se limite pas à la surface du dispositif permettant ainsi d'obtenir des rendements de photoconversion plus importants. Cependant, l'élaboration de ce type de cellule nécessite de contrôler d'autres paramètres tels que la ségrégation de phase entre donneur et accepteur, et la morphologie du matériau composite.

Le dépôt de la couche active est effectué soit par voie humide à partir d'un mélange de donneur et d'accepteur en solution, soit par co-évaporation sous vide des deux matériaux. Pour un dépôt en solution, des dérivés solubles du C₆₀⁵¹ tels que le PC₆₁BM ou le PC₇₁BM⁵² sont utilisés. D'autres accepteurs solubles à base de C₆₀ sont développés pour améliorer les performances⁵³. Un des systèmes les plus étudiés est le couple P3HT/ PC₆₁BM qui conduit actuellement à des rendements de photoconversion de l'ordre de 5%⁵⁴.

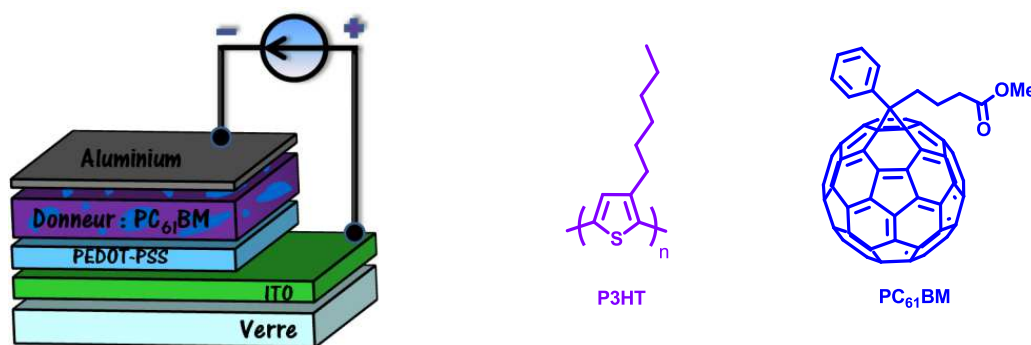


Figure 2 - 5 : Architecture d'un dispositif en réseaux interpénétrés et structures du P3HT et PC₆₁BM.

⁵⁰ (a) Halls, J. J. M.; Walsh, C. A.; Greenham, N. C.; Marseglia, E. A.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B., *Nature* **1995**, 376, 498-500. (b) Shaheen, S. E.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Padinger, F.; Fromherz, T.; Hummelen, J. C., *Appl Phys Lett* **2001**, 78, 841-843. (c) Brabec, C. J.; Shaheen, S. E.; Fromherz, T.; Padinger, F.; Hummelen, J. C.; Dhanabalan, A.; Janssen, R. A. J.; Sariciftci, N. S., *Synthetic Met* **2001**, 121, 1517-1520. (d) Padinger, F.; Rittberger, R. S.; Sariciftci, N. S., *Adv Funct Mater* **2003**, 13, 85-88. (e) Hiramoto, M.; Fujiwara, H.; Yokoyama, M., *Appl Phys Lett* **1991**, 58, 1062-1064.

⁵¹ Langa De La Puente, F.; Nierengarten, J.F.; Fullerenes principles and application **2011**.

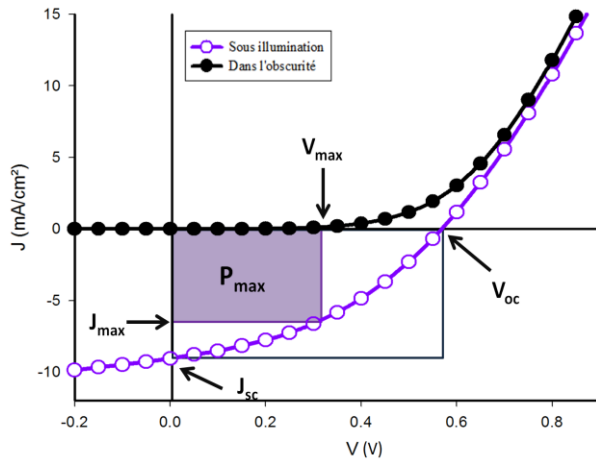
⁵² Liang, Y. Y.; Wu, Y.; Feng, D. Q.; Tsai, S. T.; Son, H. J.; Li, G.; Yu, L. P., *J Am Chem Soc* **2009**, 131, 56-57.

⁵³ (a) Zhao, G. J.; He, Y. J.; Li, Y. F., *Adv Mater* **2010**, 22, 4355-4358. (b) Baffreau, J.; Leroy-Lhez, S.; Van Anh, N.; Williams, R. M.; Hudhomme, P., *Chem-Eur J* **2008**, 14, 4974-4992.

⁵⁴ (a) Dang, M. T.; Hirsch, L.; Wantz, G., *Adv Mater* **2011**, 23, 3597-3602. (b) Dang, M. T.; Hirsch, L.; Wantz, G.; Wuest, J. D., *Chem Rev* **2013**, 113, 3734-3765.

c. Caractérisations et principe de fonctionnement des cellules solaires organiques.

Les propriétés photovoltaïques des composants sont obtenues par mesure de la densité de courant J , en fonction de la tension appliquée aux bornes du dispositif (courbe J / V) sous illumination et dans l'obscurité (Figure 2 - 6). Ainsi, quatre grandeurs caractéristiques des performances du dispositif sont obtenues : la tension de circuit ouvert V_{oc} , la densité de courant de court-circuit J_{sc} , le facteur de forme FF et le rendement de photoconversion η .



$$P_{\max} = V_{\max} \times J_{\max}$$

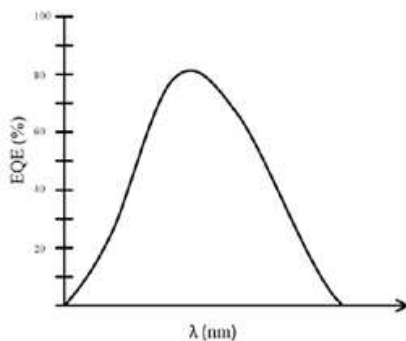
$$FF = \frac{P_{\max}}{V_{oc} \times J_{sc}}$$

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

$$P_{inc} = \text{Puissance incidente (W/cm}^2\text{)}$$

Figure 2 - 6 : Courbes J / V et grandeurs caractéristiques d'une cellule solaire.

Les cellules solaires sont aussi caractérisées par mesure du rendement quantique externe (EQE). Cette valeur est obtenue par irradiation monochromatique du dispositif et est définie par le rapport entre le nombre de charges collectées et le nombre de photons incidents (Figure 2 - 7).

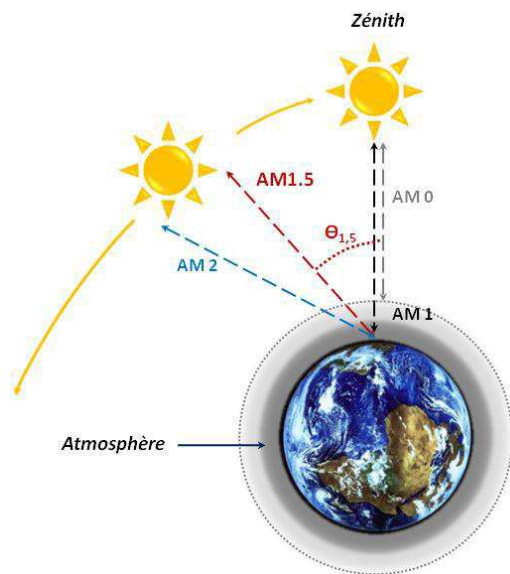


$$EQE = \frac{\text{nombre de charges créées}}{\text{nombre de photons incidents}}$$

Figure 2 - 7 : Spectre EQE d'une cellule photovoltaïque.

Pour permettre une comparaison des résultats obtenus par les différents laboratoires de recherche, les rendements de photoconversion η doivent être mesurés dans des conditions standard qui dépendent des conditions atmosphériques.

L'énergie solaire reçue sur la Terre est caractérisée par le nombre de masse d'air (noté AM X) traversé par les rayons du soleil. Elle dépend également de l'inclinaison du rayonnement solaire par rapport à la Terre (Figure 2 - 8). La plupart des mesures d'efficacité photovoltaïque sont effectuées sur des simulateurs solaires, dans les conditions AM 1.5, qui fournissent une puissance incidente (P_{inc}) d'environ 100 mW/cm².



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

θ = Angle du soleil par rapport au Zénith.

AM 0	$\theta = 0^\circ$
AM 1	$\theta = 0^\circ$
AM 1.5	$\theta_{1.5} = 48.2^\circ$
AM 2	$\theta = 60^\circ$

Figure 2 - 8 : Nombre d'Air Mass (AM).

Le principe de fonctionnement d'une cellule solaire bicouche incorporant un matériau donneur et un accepteur est présenté sur la Figure 2 - 9. Ce principe reste valable pour les dispositifs en réseaux interpénétrés dans lesquels l'interface donneur / accepteur est plus importante.

- 1** Absorption de photons et génération d'excitons (paires électron-trou).
- 2** Diffusion des excitons à l'interface Donneur / Accepteur.
- 3** Dissociation de l'exciton.
- 4** Transport des charges et collecte aux électrodes.

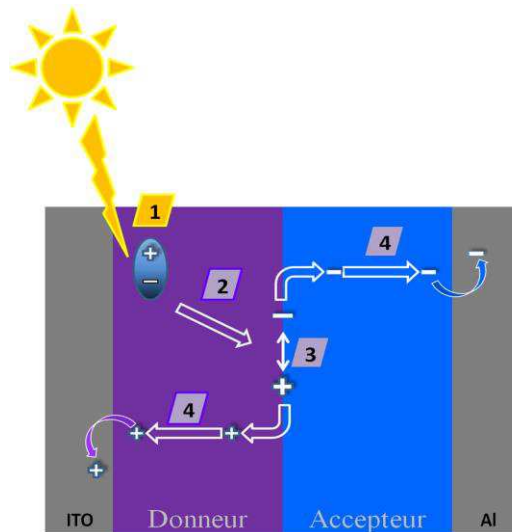


Figure 2 - 9 : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire à deux composants.

La Figure 2 - 10 présente le principe d'une cellule solaire organique d'un point de vue énergétique. L'absorption de photon par le donneur (par exemple), conduit, par passage d'un électron du niveau HOMO au niveau LUMO, à une espèce excitée D^* . L'exciton alors formé peut migrer et se dissocier à l'interface donneur / accepteur en deux charges distinctes (électron et trou). L'électron est cédé au C_{60} et diffuse jusqu'à la cathode alors que le trou reste dans le matériau donneur et est collecté au niveau de l'ITO.

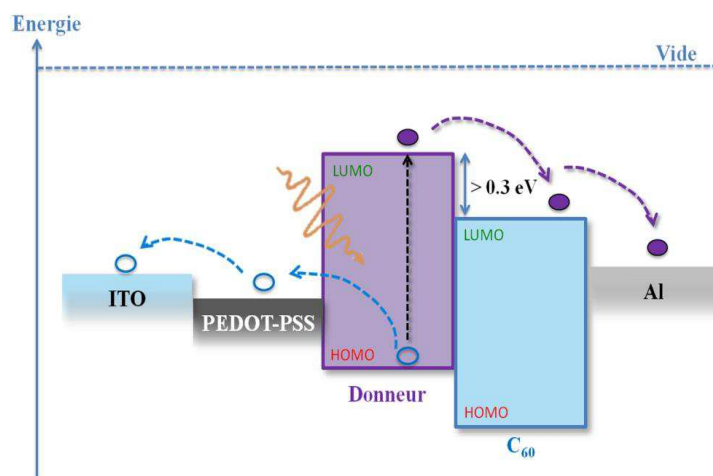


Figure 2 - 10 : Diagramme énergétique d'une cellule solaire à deux composants organiques.

d. Matériaux donneurs pour l'OPV.

Aujourd'hui, différents matériaux, tels que des polymères à faible gap⁵⁵ ou des petites molécules, conduisent à des dispositifs photovoltaïques organiques performants. Ce chapitre étant axé sur la synthèse et la caractérisation de systèmes moléculaires, les résultats obtenus grâce à des polymères ne seront pas présentés. Les systèmes moléculaires présentent plusieurs avantages, notamment une purification contrôlée et une taille de molécule définie.

Différents types de molécules peuvent être incorporés en tant que matériau donneur dans des cellules solaires, et ces dernières années un engouement particulier s'est porté sur des systèmes constitués d'une unité riche en électrons substituée par un ou plusieurs motifs électro-déficients. Cette approche, bien maîtrisée au laboratoire (*vide infra*), permet de créer un transfert de charge interne, entre centres donneur et électro-déficient, et par conséquent de décaler le spectre optique de la molécule vers les plus faibles énergies pour une meilleure couverture du spectre solaire. Ainsi, des composés de structure linéaire Donneur-Accepteur (D-A), des étoiles DA₃ ou encore des systèmes symétriques D-A-D ou A-D-A (Figure 2 - 11) ont permis l'élaboration de dispositifs photovoltaïques performants en bicouche ou en réseaux interpénétrés⁵⁶.

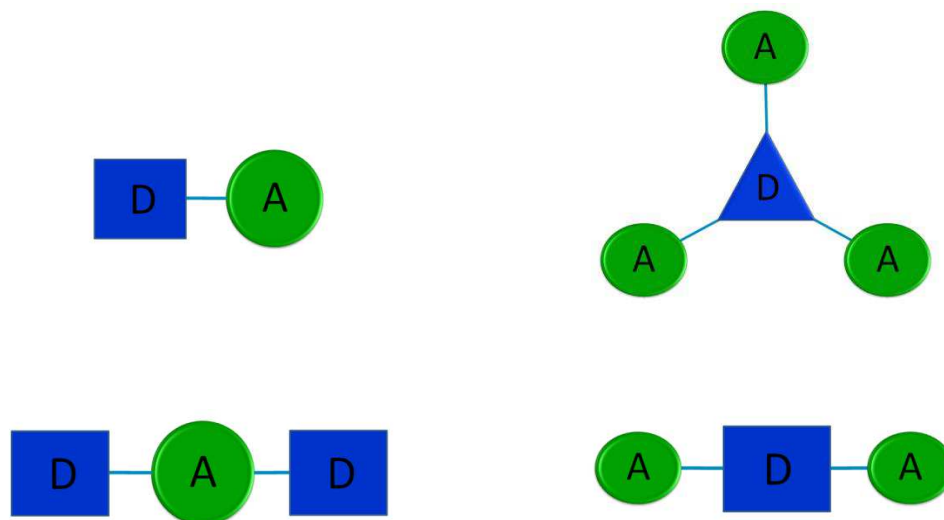


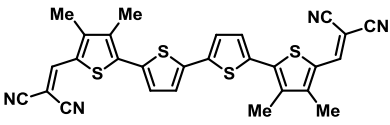
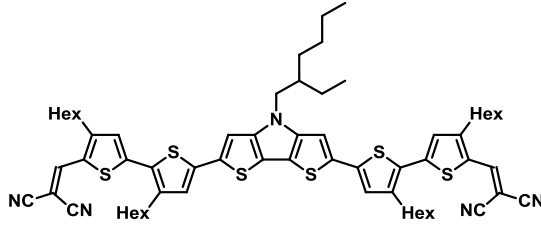
Figure 2 - 11 : Exemples de structures de molécules pour l'OPV.

⁵⁵ (a) Guenes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S., *Chem Rev* **2007**, *107*, 1324-1338. (b) Zhou, H. X.; Yang, L. Q.; You, W., *Macromolecules* **2012**, *45*, 607-632. (c) Boudreault, P. L. T.; Najari, A.; Leclerc, M., *Chem Mater* **2011**, *23*, 456-469.

⁵⁶ Pour une revue sur les petites molécules : (a) Mishra, A.; Bauerle, P., *Angew Chem Int Edit* **2012**, *51*, 2020-2067. (b) Walker, B.; Kim, C.; Nguyen, T. Q., *Chem Mater* **2011**, *23*, 470-482.

Le Tableau 2 - 1 présente, de manière non-exhaustive, quelques exemples récents de systèmes moléculaires donneur-accepteur ayant conduit à des efficacités de photoconversion intéressantes. Dans chaque cas, les performances ainsi que la structure (quand disponible) des cellules sont précisées. Les motifs donneurs généralement utilisés, connus pour permettre une bonne mobilité des excitons et des charges, peuvent être de type oligothiophène⁵⁷, dithiényrrole⁵⁸, dithiénosilole⁵⁹, benzodithiophène⁶⁰, triarylamine⁶¹ ou encore mérocyanine⁶². Ces derniers peuvent être fonctionnalisés par un ou plusieurs motifs électro-accepteurs tels que le groupe dicyanovinyle, l'indanedione, l'éthylrhodamine⁶³, le benzothiadiazole ou le dicétopyrrolopyrrole⁶⁴ (DPP).

Tableau 2 - 1 : Sélection de systèmes moléculaires pour l'OPV.

Structure	Résultats
 <p style="text-align: center;">DCV4TMe</p>	<p>BHJ-SC, co-évaporation DCV4TMe : C₆₀, S = 6 mm², AM 1.5 $V_{oc} = 0.98$ V $J_{sc} = 6.5$ mA /cm² $FF = 59$ % $\eta = 3.8\%$</p>
 <p style="text-align: center;">DTP1</p>	<p>BHJ-SC DTP1: PC₆₁BM, AM 1.5 $V_{oc} = 0.83$ V $J_{sc} = 8.8$ mA /cm² $FF = 66$ % $\eta = 4.8\%$</p>

⁵⁷ (a) Fitzner, R.; Elschner, C.; Weil, M.; Urich, C.; Korner, C.; Riede, M.; Leo, K.; Pfeiffer, M.; Reinold, E.; Mena-Osteritz, E.; Bauerle, P., *Adv Mater* **2012**, *24*, 675-680. (b) He, G.; Li, Z.; Wan, X.; Zhou, J.; Long, G.; Zhang, S.; Zhang, M.; Chen, Y., *J Mater Chem A* **2013**, *1*, 1801-1809.

⁵⁸ Bauerle, P.; Weidelehner, M.; Mena-Osteritz, E.; Schulz, G.; Gotz, G.; Mishra, A.; Wessendorf, C.; Hanisch, J.; Ahlswede, E.; Linden, M., *Chem Commun* **2013**.

⁵⁹ Kyaw, A. K. K.; Wang, D. H.; Gupta, V.; Zhang, J.; Chand, S.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J., *Adv Mater* **2013**, *25*, 2397-2402.

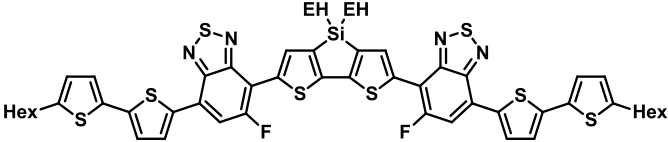
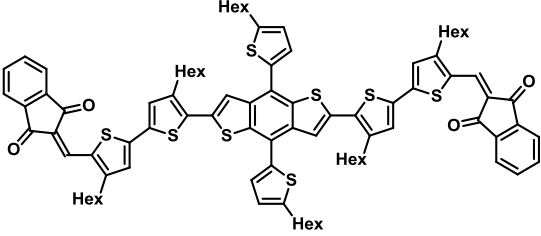
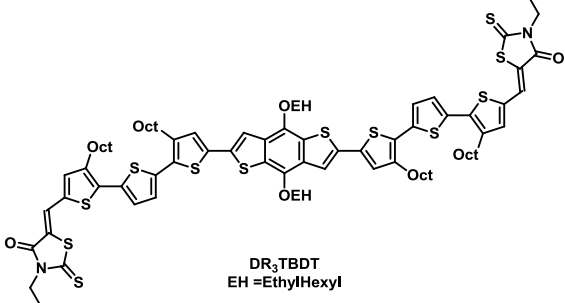
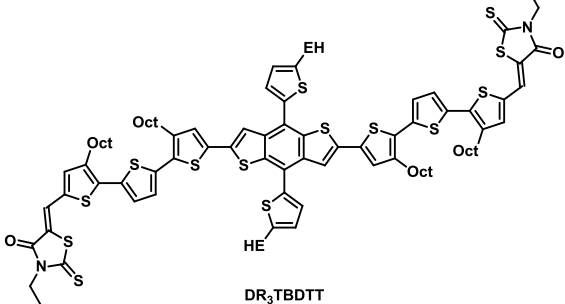
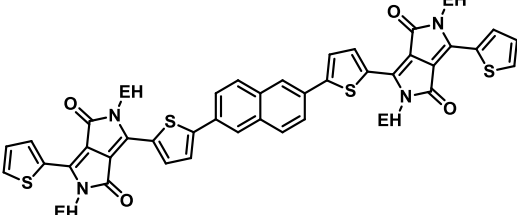
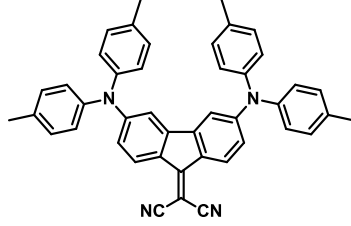
⁶⁰ (a) Shen, S.; Jiang, P.; He, C.; Zhang, J.; Shen, P.; Zhang, Y.; Yi, Y.; Zhang, Z.; Li, Z.; Li, Y., *Chem Mater* **2013**, *25*, 2274-2281. (b) Huang, J. H.; Zhan, C. L.; Zhang, X.; Zhao, Y.; Lu, Z. H.; Jia, H.; Jiang, B.; Ye, J.; Zhang, S. L.; Tang, A. L.; Liu, Y. Q.; Pei, Q. B.; Yao, J. N., *Acs Appl Mater Inter* **2013**, *5*, 2033-2039.

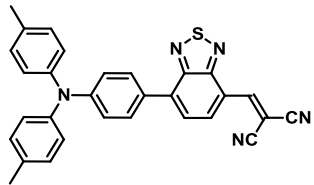
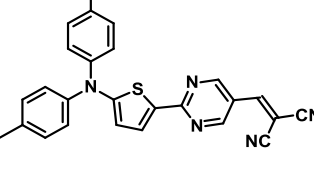
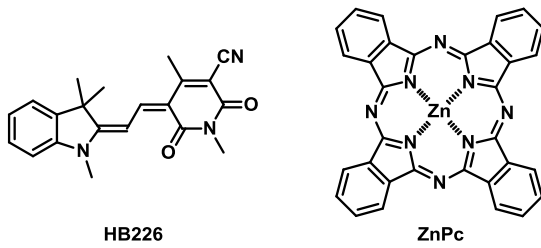
⁶¹ (a) Chi, L.-C.; Chen, H.-F.; Hung, W.-Y.; Hsu, Y.-H.; Feng, P.-C.; Chou, S.-H.; Liu, Y.-H.; Wong, K.-T., *Sol Energ Mat Sol C* **2013**, *109*, 33-39. (b) Chen, Y. H.; Lin, L. Y.; Lu, C. W.; Lin, F.; Huang, Z. Y.; Lin, H. W.; Wang, P. H.; Liu, Y. H.; Wong, K. T.; Wen, J. G.; Miller, D. J.; Darling, S. B., *J Am Chem Soc* **2012**, *134*, 13616-13623 (c) 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.

⁶² Steinmann, V.; Umbach, T. E.; Schadel, M.; Krumrain, J.; Lenze, M. R.; Burckstummer, H.; Wurthner, F.; Meerholz, K., *Org Electron* **2013**, *14*, 2029-2033.

⁶³ (a) Zhou, J.; Zuo, Y.; Wan, X.; Long, G.; Zhang, Q.; Ni, W.; Liu, Y.; Li, Z.; He, G.; Li, C.; Kan, B.; Li, M.; Chen, Y., *J Am Chem Soc* **2013**, *135*, 8484-8487. (b) Zhou, J. Y.; Wan, X. J.; Liu, Y. S.; Zuo, Y.; Li, Z.; He, G. R.; Long, G. K.; Ni, W.; Li, C. X.; Su, X. C.; Chen, Y. S., *J Am Chem Soc* **2012**, *134*, 16345-16351.

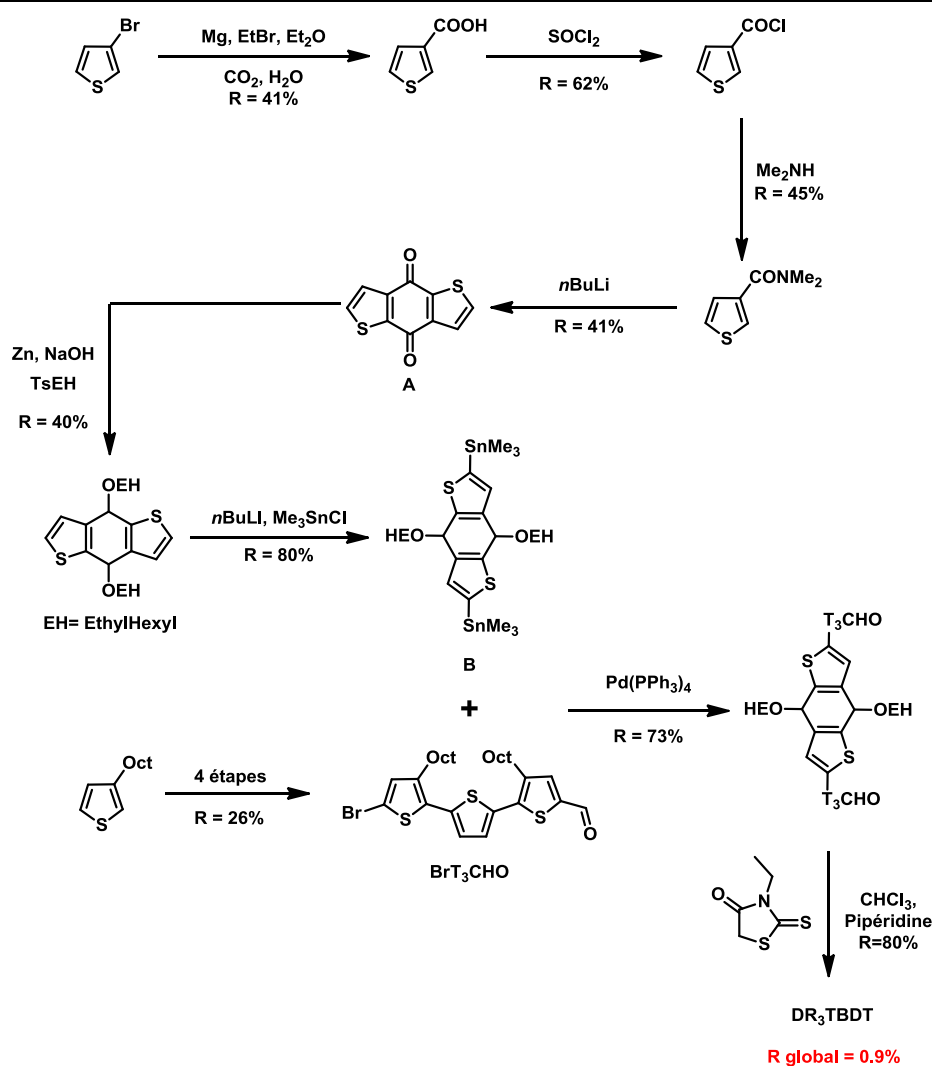
⁶⁴ Choi, Y. S.; Jo, W. H., *Org Electron* **2013**, *14*, 1621-1628.

 <p style="text-align: center;"> p-DTS(FBTTh₂)₂ EH = EthylHexyl </p>	<p style="text-align: center;">BHJ-SC</p> <p>p-DTS(FBTTh₂)₂ : PC₇₁BM, S = 5 mm², AM 1.5 $V_{oc} = 0.77$ V $J_{sc} = 15.2$ mA /cm² FF = 67 % $\eta = 7.88\%$</p>
 <p style="text-align: center;">D2</p>	<p style="text-align: center;">BHJ-SC</p> <p>D2 : PC₇₁BM, S = 4 mm², AM 1.5 $V_{oc} = 0.92$ V $J_{sc} = 11.05$ mA /cm² FF = 66 % $\eta = 6.75\%$</p>
 <p style="text-align: center;"> DR₃TBDT EH =EthylHexyl </p>	<p style="text-align: center;">BHJ-SC</p> <p>DR₃TBDT : PC₇₁BM, S = 4 mm², AM 1.5 $V_{oc} = 0.93$ V $J_{sc} = 12.21$ mA /cm² FF = 65 % $\eta = 7.38\%$</p>
 <p style="text-align: center;"> DR₃TBDTT EH =EthylHexyl </p>	<p style="text-align: center;">BHJ-SC</p> <p>DR₃TBDTT : PC₇₁BM, AM 1.5 $V_{oc} = 0.93$ V $J_{sc} = 13.17$ mA /cm² FF = 66.3 % $\eta = 8.12\%$</p>
 <p style="text-align: center;">NPT(TDPP)₂</p>	<p style="text-align: center;">PMHJ-SC,</p> <p>NPT(TDPP)₂ : PC₇₁BM, S = 4 mm², AM 1.5 $V_{oc} = 0.87$ V $J_{sc} = 9.5$ mA /cm² FF = 53 % $\eta = 4.4\%$</p>
 <p style="text-align: center;">BDTAFM</p>	<p style="text-align: center;">PMHJ-SC, co-évaporation</p> <p>BDTAFM : C₇₀, Cellule tandem S = 1 mm², AM 1.5 $V_{oc} = 1.92$ V $J_{sc} = 5$ mA /cm² FF = 55 % $\eta = 5.31\%$</p>

 <p style="text-align: center;">DTDCPB</p>	PMHJ-SC, co-évaporation DTDCPB : C ₇₀ , S = 2.5 mm ² , AM 1.5 $V_{oc} = 0.93 \text{ V}$ $J_{sc} = 13.48 \text{ mA /cm}^2$ $FF = 53 \%$ $\eta = 6.8\%$
 <p style="text-align: center;">DTDCTP</p>	PMHJ-SC, co-évaporation DTDCTP : C ₆₀ , S = 5 mm ² , AM 1.5 $V_{oc} = 0.95 \text{ V}$ $J_{sc} = 12.1 \text{ mA /cm}^2$ $FF = 56 \%$ $\eta = 6.4\%$
 <p style="text-align: center;">HB226 ZnPc</p>	BHJ-SC, co-évaporation HB226 : C ₆₀ ; ZnPc:C ₆₀ , Cellule tandem AM 1.5 $V_{oc} = 1.6 \text{ V}$ $J_{sc} = 5.7 \text{ mA /cm}^2$ $FF = 50 \%$ $\eta = 4.5\%$

Si de bons rendements de photoconversion sont obtenus avec ces systèmes, c'est essentiellement grâce à des optimisations structurales qui conduisent aujourd'hui à la conception de matériaux absorbant à faibles énergies et permettant des mobilités optimisées. L'ingénierie moléculaire n'est cependant pas la seule responsable de ces progrès et ces performances résultent également d'une large investigation au niveau de l'architecture des dispositifs (cellules tandem, cellules inverses, cellules à hétérojonction mixte planaire (PMHJ), ajout d'additifs lors du dépôt de la couche active, présence de couche d'injection et / ou de blocage, nouvelles interfaces).

De plus, même si les résultats présentés ci-dessus sont très prometteurs, il faut rappeler que certains de ces produits nécessitent un nombre d'étape de synthèse relativement important. A titre d'exemple, le Schéma 2 - 1 présente la synthèse convergente du matériau donneur DR₃TBDT. Il est obtenu en douze étapes avec un rendement global inférieur à 1% (séquence réactionnelle la plus longue) ce qui semble peu propice, pour des raisons de coût, à une mise sur le marché, même avec une efficacité supérieure à 8%.


 Schéma 2 - 1 : Synthèse du composé DR₃TBDT^{63b,65}

Aujourd'hui, pour approcher le marché du photovoltaïque avec des dérivés moléculaires, il faut pouvoir concevoir des molécules, efficaces dans des composants simples, obtenues en peu d'étapes avec de bons rendements de synthèse. Il faut également que les synthèses employées s'inscrivent, dans la mesure du possible, dans le concept de chimie verte⁶⁶, et qu'elles soient compatibles avec une production, à terme, peu polluante.

⁶⁵ (a) Liang, Y. Y.; Feng, D. Q.; Wu, Y.; Tsai, S. T.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. P., *J Am Chem Soc* **2009**, *131*, 7792-7799. (b) Zhou, J. Y.; Wan, X. J.; Liu, Y. S.; Long, G. K.; Wang, F.; Li, Z.; Zuo, Y.; Li, C. X.; Chen, Y. S., *Chem Mater* **2011**, *23*, 4666-4668. (c) Henderson, P. T.; Collard, D. M., *Chem Mater* **1995**, *7*, 1879-1889. (d) Slocum, D. W.; Gierer, P. L., *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3668-3673.

⁶⁶ (a) Moussallem C., Thèse de Doctorat, Université d'Angers **2013**. (b) Burke, D. J.; Lipomi, D. J., *Energy Environ. Sci.*, **2013**, *6*, 2053-2066.

C. Le photovoltaïque organique à Angers.

Depuis quelques années, au sein du laboratoire MOLTECH-*Anjou*, le groupe Systèmes conjugués Linéaires (SCL) s'intéresse à l'incorporation de petites molécules, de structures variables, en tant que matériau donneur dans des dispositifs solaires⁶⁷. Les travaux sont principalement orientés vers la synthèse et la caractérisation de systèmes DA₃, D-A-D⁶⁸, D-A⁶⁹ ou encore A-D-A dans lesquels, lorsque cela est possible, le groupement électro-déficient est introduit en dernier lieu par une réaction de condensation.

Comme rappelé précédemment, les premiers types de cellules solaires monocouches étaient à base de molécules⁷⁰. L'avènement des cellules solaires à deux matériaux (Donneur et Accepteur) et le succès des polymères dans les BHJ-SC⁵⁰ ont éclipsé momentanément les composés moléculaires. Au début des années 2000, le groupe SCL décrit une première série de molécules spécialement conçues pour l'OPV⁷¹. Ces systèmes plans sont spécifiquement développés pour une incorporation dans des dispositifs bicouches. Ils permettent des résultats prometteurs mais s'avèrent peu solubles et ne couvrent que très partiellement le spectre solaire. Très rapidement, le groupe se tourne vers des composés à base de triphénylamine, connus pour conduire à des semi-conducteurs de type *p* efficaces et isotropes⁷². Le composé **NPhT3**, triphénylamine substitué par trois unités terthiophènes permet alors des mobilités élevées, évaluées dans des OFETS, et est également utilisé comme matériau donneur dans des cellules solaires bicouches⁷³.

Si l'utilisation de ce premier dérivé permet une mobilité isotrope, son gap élevé conduit à des photocourants très faibles dans les OSC. Pour améliorer la couverture du spectre solaire, un autre dérivé de triphénylamine substitué par trois groupes dicyanovinyle est synthétisé. L'introduction de ces groupements électro-accepteurs en périphérie de la TPA permet d'une part l'établissement d'un transfert de charge interne (ICT) entre le motif donneur et les centres électro-déficients et d'autre part de réduire le gap HOMO-LUMO. De plus, la présence de groupes accepteurs dans la molécule conduit à une augmentation du

⁶⁷ (a) Roncali, J., *Accounts Chem Res* **2009**, *42*, 1719-1730. (b) Roncali, J.; Leriche, P.; Cravino, A., *Adv Mater* **2007**, *19*, 2045-2060.

⁶⁸ Yassin, A.; Savitha, G.; Leriche, P.; Frère, P.; Roncali, J., *New J Chem* **2012**, *36*, 2412-2416

⁶⁹ Demeter, D.; Rousseau, T.; Roncali, J., *Rsc Adv* **2013**, *3*, 704-707.

⁷⁰ (a) Tang, C. W.; Albrecht, A. C., *J Chem Phys* **1975**, *63*, 953-961. (b) Tang, C. W.; Albrecht, A. C., *J Chem Phys* **1975**, *62*, 2139-2149. (c) Merritt, V. Y.; Hovel, H. J., *Appl Phys Lett* **1976**, *29*, 414-415. (d) Wohrle, D.; Meissner, D., *Adv Mater* **1991**, *3*, 129-138.

⁷¹ (a) Nicolas, Y.; Blanchard, P.; Levillain, E.; Allain, M.; Mercier, N.; Roncali, J., *Org Lett* **2004**, *6*, 273-276. (b) Roncali, J.; Frère, P.; Blanchard, P.; de Bettignies, R.; Turbiez, M.; Roquet, S.; Leriche, P.; Nicolas, Y., *Thin Solid Films* **2006**, *511*, 567-575

⁷² Kageyama, H.; Ohishi, H.; Tanaka, M.; Ohmori, Y.; Shirota, Y., *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3948-3955.

⁷³ Cravino, A.; Roquet, S.; Aleveque, O.; Leriche, P.; Frère, P.; Roncali, J., *Chem Mater* **2006**, *18*, 2584-2590.

potentiel d'oxydation du produit, propice à une tension de circuit ouvert (V_{oc}) plus importante du dispositif, ainsi qu'à une meilleure stabilité atmosphérique des matériaux correspondants. L'incorporation du composé **NA₃** dans des cellules solaires de type bicouche a permis, au travers de différentes optimisations d'obtenir des rendements de photoconversion successivement de 1%⁷⁴, 1.9%⁷⁵ puis 2.5%⁷⁶ avec des tensions de circuit ouvert V_{oc} supérieures à 1 V.

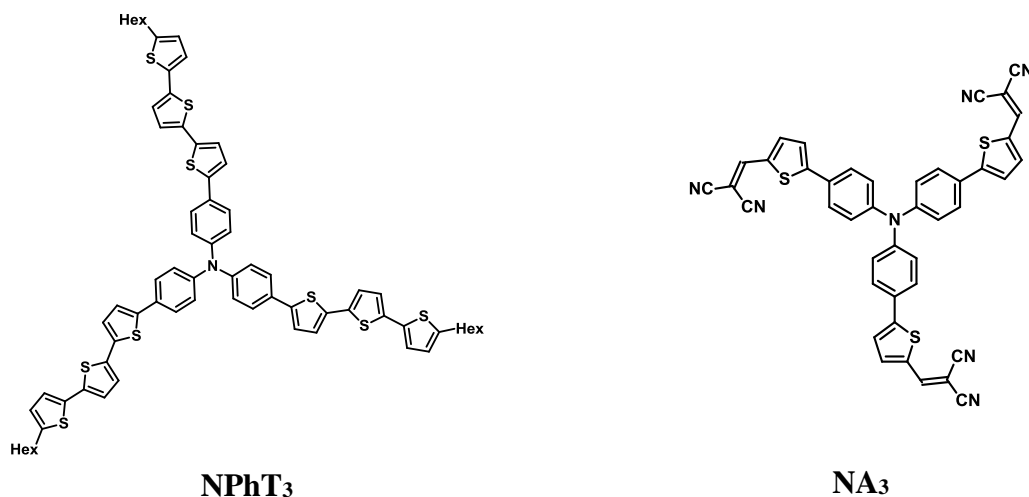


Figure 2 - 12 : Structure du NPhT₃ et NA₃.

Suite à ces résultats satisfaisants, des modifications structurales raisonnées ont été réalisées. Ainsi, le remplacement des entités dicyanovinyles par des groupements à plus fort caractère électro-attracteur a permis un décalage bathochrome de la bande de transfert de charge (centrée à 510 nm pour le composé **NA₃**)⁷⁷. En effet, l'introduction de motif indanedione, acide thiobarbiturique ou encore tricyanovinyle conduit à une diminution de l'écart HOMO-LUMO (Figure 2 - 13). Cependant, cette modification diminue le niveau LUMO des molécules qui dans certains cas se sont avérés être de meilleurs accepteurs que le C_{60} .

⁷⁴ (a) Cravino, A.; Roquet, S.; Leriche, P.; Aleveque, O.; Frère, P.; Roncali, J., *Chem Commun* **2006**, 1416-1418. (b) Roquet, S.; Cravino, A.; Leriche, P.; Aleveque, O.; Frère, P.; Roncali, J., *J Am Chem Soc* **2006**, *128*, 3459-3466.

⁷⁵ Cravino, A.; Leriche, P.; Aleveque, O.; Roquet, S.; Roncali, J., *Adv Mater* **2006**, *18*, 3033-3037.

⁷⁶ Bernede, J. C.; Cattin, L.; Makha, M.; Jeux, V.; Leriche, P.; Roncali, J.; Froger, V.; Morsli, M.; Addou, M., *Sol Energy Mat Sol C* **2013**, *110*, 107-114.

⁷⁷ Leriche, P.; Frère, P.; Cravino, A.; Aleveque, O.; Roncali, J., *J Org Chem* **2007**, *72*, 8332-8336.

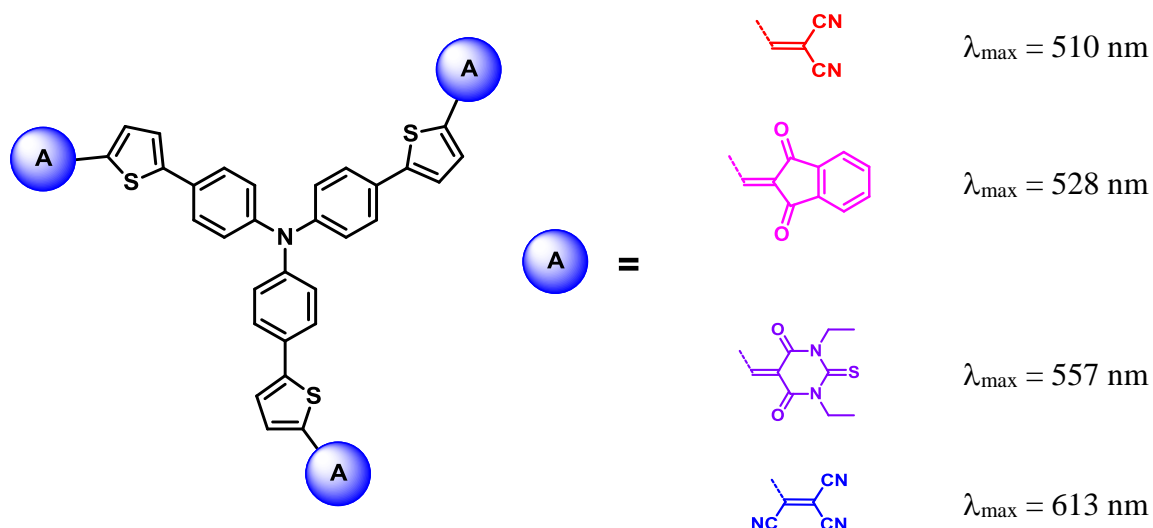


Figure 2 - 13

De manière générale, les dérivés à base de triarylamine permettent une bonne mobilité des charges. Néanmoins, le composé **NA₃**, contrairement au composé **NPhT₃**, est un mauvais conducteur de trous et de ce fait, il n'a pu être incorporé efficacement dans des cellules solaires en réseaux interpénétrés. Ainsi, E. Ripaud⁷⁸ a développé une autre approche pour accroître la mobilité des charges au sein des matériaux, d'une part en allongeant le système conjugué entre le cœur TPA⁷⁹ (**NTA₃**) et l'accepteur périphérique, et d'autre part en élaborant des cibles dissymétriques (**NA₂T₃**) (Figure 2 - 14)⁸⁰.

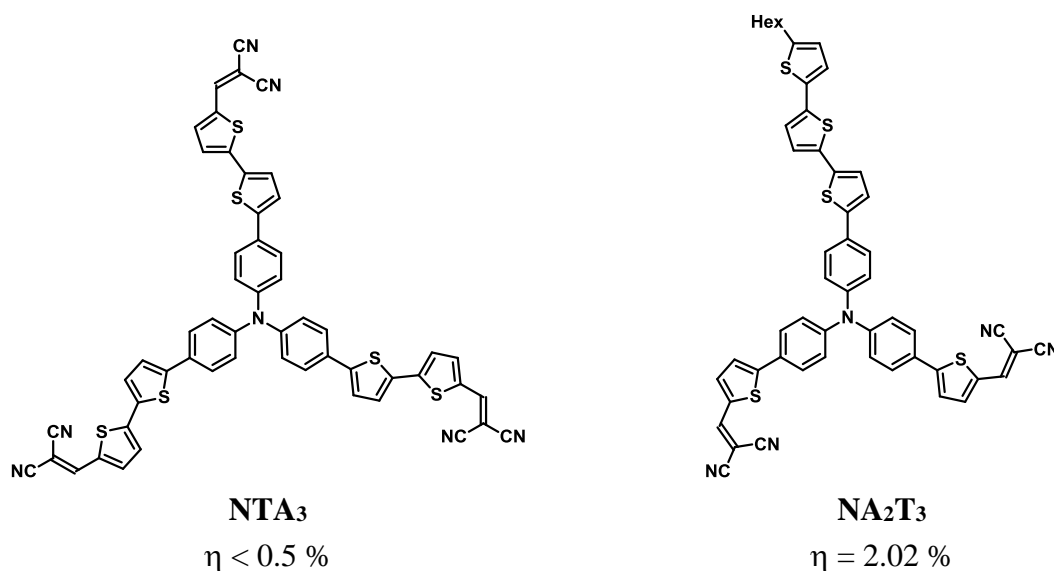


Figure 2 - 14

⁷⁸ Ripaud, E., Thèse de Doctorat, Université d'Angers **2010**.

⁷⁹ (a) Ripaud, E.; Olivier, Y.; Leriche, P.; Cornil, J.; Roncali, J., *J Phys Chem B* **2011** *115*, 9379-9386. (b) Zhang, J.; Deng, D.; He, C.; He, Y. J.; Zhang, M. J.; Zhang, Z. G.; Zhang, Z. J.; Li, Y. F., *Chem Mater* **2011**, *23*, 817-822.

⁸⁰ Ripaud, E.; Rousseau, T.; Leriche, P.; Roncali, J., *Adv Energy Mater* **2011**, *1*, 540-545.

L'incorporation du composé **NA₂T₃** dans des dispositifs photovoltaïques BHJ-SC a conduit à des efficacités de photoconversion supérieures à 2% avec des tensions de circuit ouvert, records à l'époque pour des cellules à réseaux interpénétrés, avoisinant les 1.1 V. En revanche, les dispositifs (BL-SC ou BHJ-SC) élaborés à partir du dérivé **NTA₃** n'ont pas permis d'obtenir des rendements de photoconversion supérieurs à 0.5%. Ce résultat montre qu'*a priori*, l'introduction de trois motifs électro-déficients n'est pas nécessaire et qu'une approche plus minimaliste, et donc moins onéreuse, peut être envisagée. Suivant cette stratégie, A. Leliège⁸¹ a démontré que des dérivés D-A basés sur les mêmes donneurs (TPA) et accepteur (dicyanovinyle) (Figure 2 - 15) permettaient d'obtenir des rendements de photoconversion avoisinant les 3%⁸² dans des dispositifs de types bicouches.

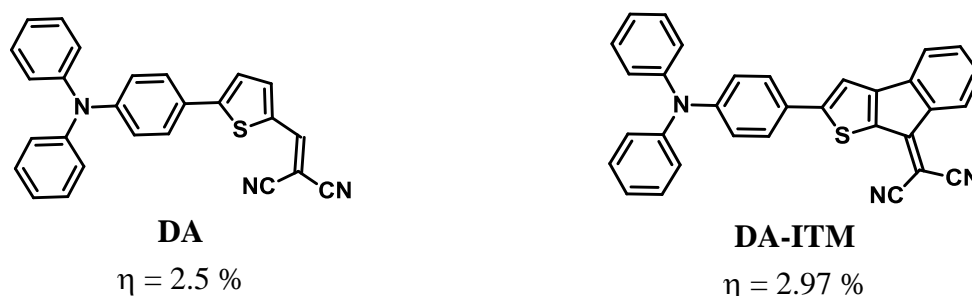


Figure 2 - 15

Depuis les travaux de l'équipe de J. Roncali en 2006, d'autres groupes de recherche se sont intéressés à la synthèse et à la caractérisation de dérivés push-pull à bases d'un ou plusieurs motifs TPA⁸³.

Parallèlement, des travaux se sont portés sur la synthèse et la caractérisation de composés de type D-A-D⁸⁴. De telles structures présentent des orbitales moléculaires HOMO et LUMO délocalisées sur l'ensemble du système conjugué ce qui est potentiellement compatible à leur intégration dans des dispositifs solaires. Cependant, la plupart de ces systèmes utilisés dans des cellules solaires, ont donné des rendements souvent inférieurs à 1%⁶⁸. D'autre part, ces composés sont en général obtenus par des couplages

⁸¹ Leliège, A Thèse de Doctorat, Université d'Angers **2012**.

⁸² Leliège, A.; Le Regent, C. H.; Allain, M.; Blanchard, P.; Roncali, J., *Chem Commun* **2012**, 48, 8907-8909.

⁸³ (a) Deng, D.; Yang, Y.; Zhang, J.; He, C.; Zhang, M. J.; Zhang, Z. G.; Zhang, Z. J.; Li, Y. F., *Org Electron* **2011**, 12, 614-622. (b) Zhang, J.; Wu, G. L.; He, C.; Deng, D.; Li, Y. F., *J Mater Chem* **2011**, 21, 3768-3774. (c) Chang, A. Y.; Chen, Y. H.; Lin, H. W.; Lin, L. Y.; Wong, K. T.; Schaller, R. D., *J Am Chem Soc* **2013**, 135, 8790-8793. (d) Do, K.; Kim, C.; Song, K.; Yun, S. J.; Lee, J. K.; Ko, J., *Sol Energ Mat Sol C* **2013**, 115, 52-57. (e) Aljarilla, A.; Herrero-Ponce, C.; Atienzar, P.; Arrechea, S.; Cruz, P. d. I.; Langa, F.; Garcia, H., *Tetrahedron* **2013**, 69, 6875-6883.

⁸⁴ (a) Ripaud, E.; Demeter, D.; Rousseau, T.; Boucard-Cetol, E.; Allain, M.; Po, R.; Leriche, P.; Roncali, J., *Dyes Pigments* **2012**, 95, 126-133. (b) Mallet, C.; Savitha, G.; Allain, M.; Kozmik, V.; Svoboda, J.; Frère, P.; Roncali, J., *J Org Chem* **2012**, 77, 2041-2046.

organométalliques, en dernière étape, à partir de briques moléculaires demandant de nombreuses étapes de synthèse (*vide supra*) et nécessitant de multiples purifications. En effet, il a été montré que la présence de traces, de catalyseurs ou de métaux, a tendance à diminuer les rendements de photoconversion⁸⁵. Récemment, au laboratoire, des composés DAD ont été développés avec comme motif accepteur central le tétracyanobutadiène⁸⁶. Ce motif est introduit en dernière étape par une réaction de cycloaddition-rétrocyclisation qui ne génère aucun sous produit. A titre d'exemple, l'incorporation du dérivé **TCBD1** dans des cellules solaires a conduit à une efficacité de photoconversion de 1.08%.

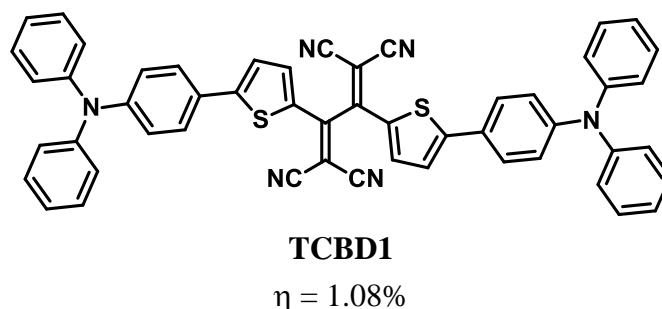


Figure 2 - 16 : Structure de TCBD1.

Dans ce contexte, le travail présenté dans ce chapitre s'est orienté sur l'obtention de petites molécules de types donneur –accepteur- donneur (D-A-D) ou donneur accepteur (D-A) avec comme groupement donneur la 4,4'-diméthoxydiphénylamine. Un intérêt particulier s'est porté sur le nombre d'étapes et le rendement global de synthèse. De plus, la présence de composés organométalliques pouvant compromettre les performances des dispositifs photovoltaïques, la dernière étape de synthèse des composés cibles repose sur une condensation de type Knoevenagel ou de formation d'imine, à partir d'un aldéhyde, qui ne génère que de l'eau comme sous produit.

⁸⁵ Nikiforov, M. P.; Lai, B.; Chen, W.; Chen, S.; Schaller, R. D.; Strzalka, J.; Maser, J.; Darling, S. B., *Energ Environ Sci* **2013**, 6, 1513-1520.

⁸⁶ (a) Leliège, A.; Blanchard, P.; Rousseau, T.; Roncali, J., *Org Lett* **2011**, 13, 3098-3101. (b) 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.

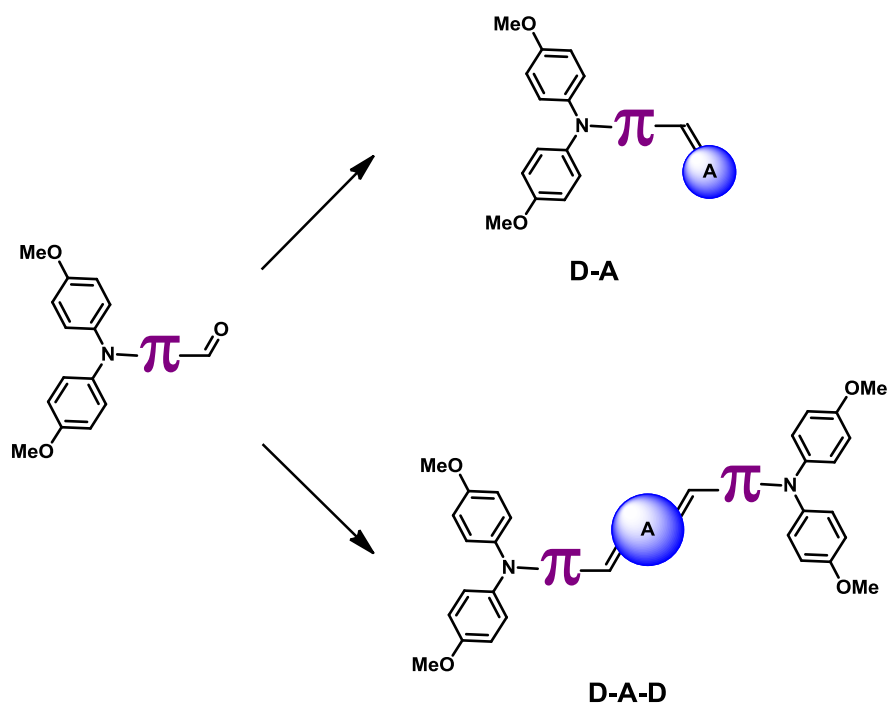


Schéma 2 - 2 : Synthèse des DAD et DA à partir des aldéhydes correspondants

II - Systèmes conjugués linéaires D-A-D.

En 2010, Matsumoto et al⁸⁷ ont montré qu'un dérivé D-A-D (Figure 2 - 17), à base de diiminofumaronitrile (DIFN) comme motif accepteur, présentait une efficacité de 0.38% en cellule Schottky. La dernière étape de cette synthèse impliquant une condensation entre le Z-2,3-diaminomalonitrile (DAMN) et un aldéhyde, il paraissait intéressant de généraliser cette méthodologie à la synthèse de systèmes D-A-D à terminaison triarylamine, motif connu pour conduire à des mobilités raisonnables des excitons et des charges.

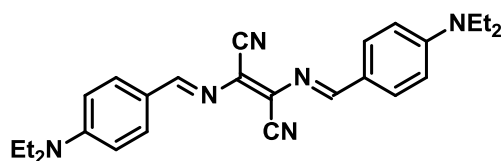


Figure 2 - 17

De ce fait, cette partie porte sur la synthèse de nouveaux composés DAD obtenus, en dernière étape, grâce à une condensation basique entre un aldéhyde à base de triarylamine et le DAMN. Les caractérisations optiques, électrochimiques et thermiques sont également présentées. Enfin les performances des cellules photovoltaïques obtenues à partir des meilleurs candidats sont aussi discutées.

A. Synthèse des composés cibles.

Les composés **DAD1-DAD4** sont obtenus par réaction entre le 2,3-diaminomalonitrile (DAMN) et les aldéhydes **A1-4** respectivement (Schéma 2 - 3). Les synthèses de ces aldéhydes ont été menées suivant deux voies. Une stratégie par étapes successives où une formylation de Villsmeier-Haack intervient en dernier lieu a été comparée à une autre méthode utilisant le 5-bromo-2-carboxaldéhydethiophène.

⁸⁷ Hosokai, T.; Aoyama, T.; Kobayashi, T.; Nakao, A.; Matsumoto, S., *Chem Phys Lett* **2010**, 487, 77-80.

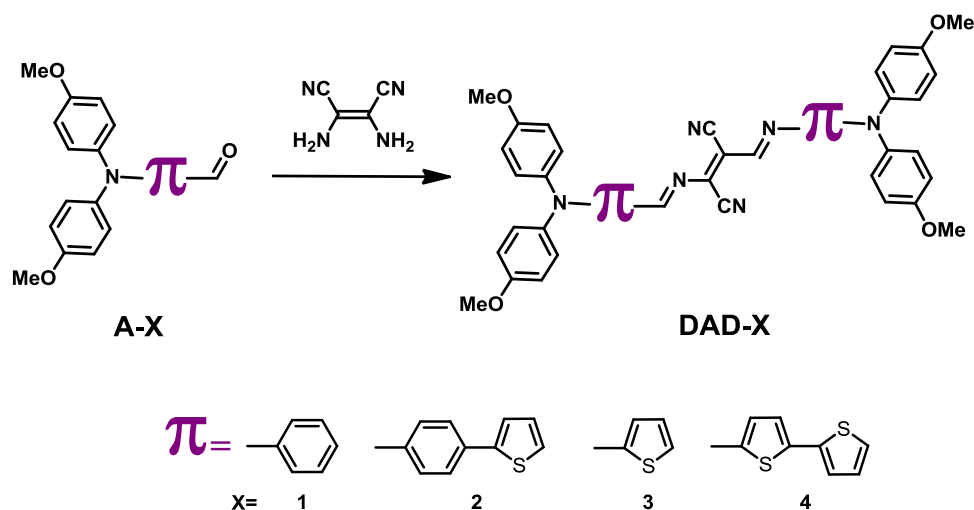


Schéma 2 - 3 : Synthèse des composés DAD1-4.

1. Synthèse des aldéhydes A1 et A2.

Le Schéma 2 - 4 présente la synthèse des aldéhydes **A1** et **A2** contenant l'espaceur phényle ou phényl-thiophène. La première étape est commune aux deux produits. Un couplage organométallique de Buchwald-Hartwig permet la formation du cœur triphénylamine du composé **1** avec un rendement de 90%. Ce couplage nécessite des conditions strictes telles que l'utilisation d'un solvant anhydre, et d'un ligand $P(tBu)_3$ le plus pur possible. Le composé **1** est engagé dans une formylation de Vilsmeier-Haack et l'aldéhyde **A1**⁸⁸ est obtenu avec un rendement de 45%.

Afin de synthétiser le composé **A2**, possédant un système conjugué plus long, une bromation⁸⁹ avec un excès de NBS est réalisée sur la bis(-méthoxyphényl)phénylamine **1**, sans, *a priori*, risque de dibromation. En effet, la position en para de l'azote est la plus réactive, et les positions en ortho souffrent d'un encombrement stérique. Le produit bromé **2**, isolé avec un rendement de 80% est engagé dans un couplage de Stille en présence de tributylstannylthiophène⁹⁰. Cette étape ne permet pas une conversion totale du produit de départ **2** en cible **3** et les deux produits de polarités similaires ont toujours été obtenus en mélange. De plus, le composé **3** étant peu stable sur silice (oxydation) sa purification n'a jamais pu être optimisée. Cependant, une fraction pure du composé **2** a pu être isolée avec un rendement de 63% pour les caractérisations RMN. Une formylation sur le composé **3** a été tentée à partir du mélange, le dérivé bromé **2** ne pouvant réagir. Le composé **A2** a bien été obtenu et purifié facilement grâce à sa polarité supérieure, mais avec un rendement moyen de

⁸⁸ He, Z.; Kan, C. W.; Ho, C. L.; Wong, W. Y.; Chui, C. H.; Tong, K. L.; So, S. K.; Lee, T. H.; Leung, L. M.; Lin, Z. Y. *Dyes Pigments* **2011**, 88, 333-343.

⁸⁹ Teng, C.; Yang, X. C.; Yang, C.; Li, S. F.; Cheng, M.; Hagfeldt, A.; Sun, L. C., *J Phys Chem C* **2010**, 114, 9101-9110.

⁹⁰ Chang, Y. J.; Chow, T. J. *Tetrahedron* **2009**, 65, 9626-9632..

57%. Par conséquent, une autre voie de synthèse a été envisagée pour accéder au composé **A2**.

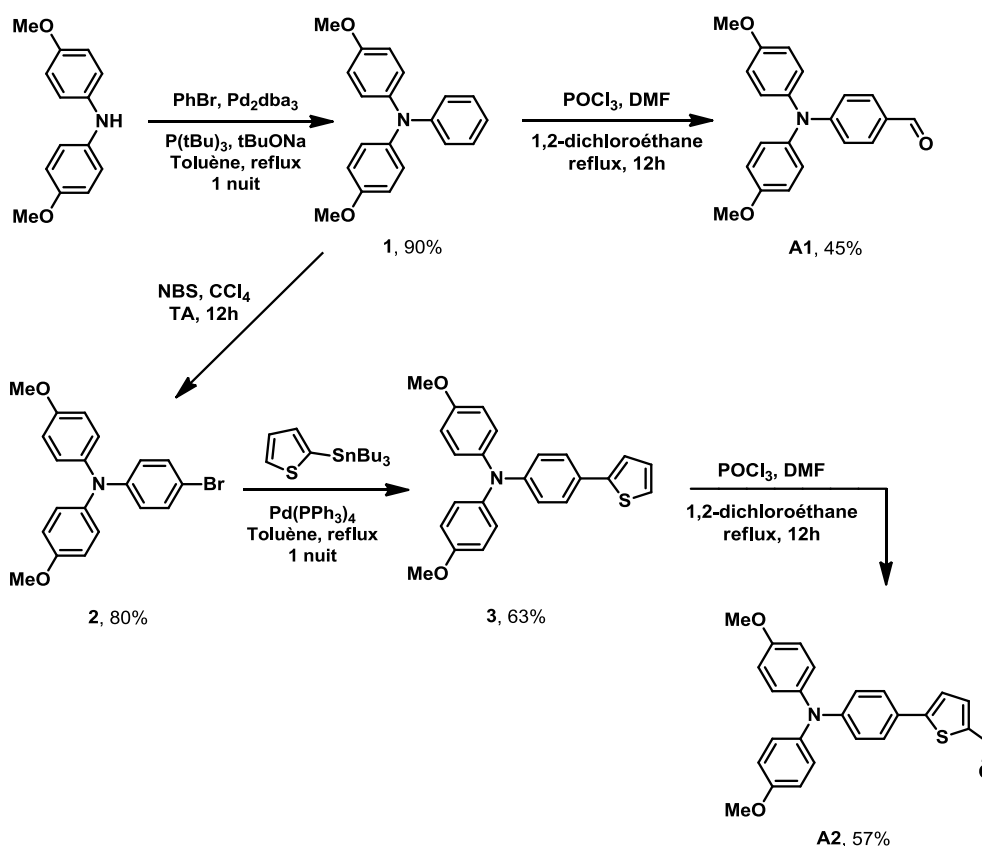


Schéma 2 - 4 : Synthèse des composés A1 et A2.

Dans le souci de limiter le nombre d'étapes et d'augmenter les rendements globaux de réaction, la synthèse suivante a été réalisée (Schéma 2 - 5). Le composé **2** est obtenu en une seule étape, à partir de 4-bromoaniline et de 4-iodoanisole⁹¹, par un couplage de Goldberg-Ullman. Le rendement de cette réaction est inférieur à celui obtenu grâce à la première voie, mais cette étape a pour avantage de permettre l'obtention d'une plus grande quantité de produit, et avec des réactifs moins onéreux. Des ajouts successifs de *n*-BuLi et Bu₃SnCl sur le composé **2** fournissent le dérivé stannylé **4**⁹², qui est directement engagé dans un couplage de Stille avec le 5-bromo-2-carboxaldéhydethiophène commercial. Cette méthode a permis une purification plus aisée des produits et a conduit à l'aldéhyde **A2**⁹³ avec un rendement de 64% (sur deux étapes).

⁹¹ Chen, L.; Zhang, B. H.; Cheng, Y. X.; Xie, Z. Y.; Wang, L. X.; Jing, X. B.; Wang, F. S., *Advanced Functional Materials* **2010**, *20*, 3143-3153.

⁹² Qian, G.; Dai, B.; Luo, M.; Yu, D. B.; Zhan, J.; Zhang, Z. Q.; Ma, D. G.; Wang, Z. Y., *Chem Mater* **2008**, *20*, 6208-6216.

⁹³ Yu, Q. Y.; Liao, J. Y.; Zhou, S. M.; Shen, Y.; Liu, J. M.; Kuang, D. B.; Su, C. Y., *J Phys Chem C* **2011**, *115*, 22002-22008.

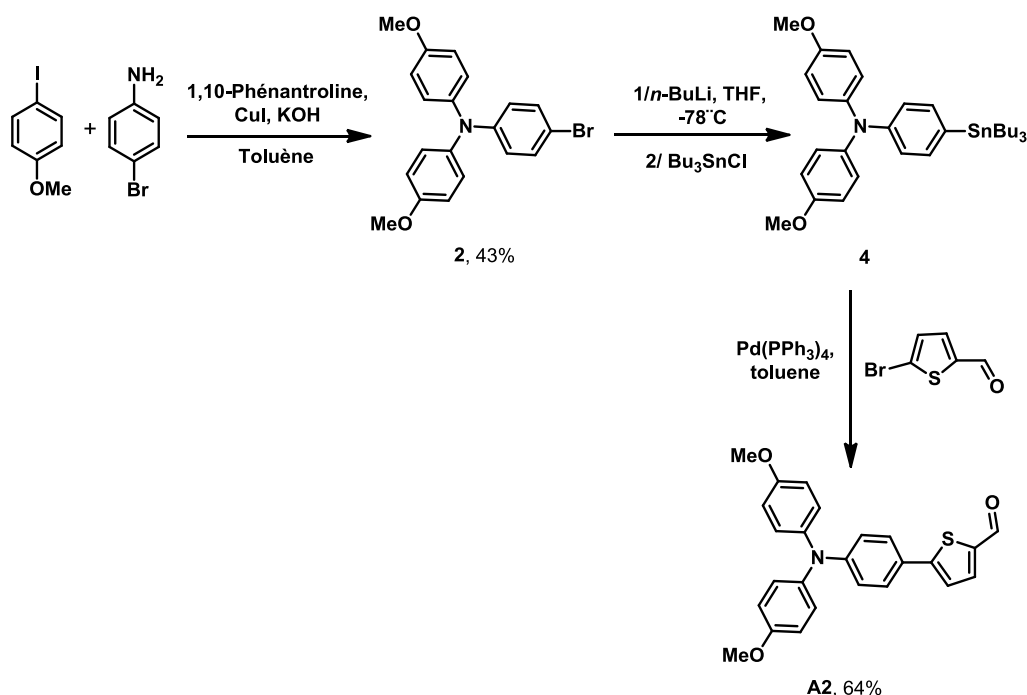


Schéma 2 - 5 : Seconde voie d'obtention du composé A2.

2. Synthèse des aldéhydes A3 et A4.

La stratégie opérée pour obtenir A1 a été reproduite pour synthétiser l'aldéhyde ayant l'espaceur thiophène (A3). Le couplage entre le 4,4'-diméthoxydiphénylamine et le 2-bromothiophène, dans des conditions identiques à celles de l'obtention du composé 1, a permis de synthétiser le composé 5⁹⁴ avec un rendement de 91% (Schéma 2 - 6). Le traitement de ce dernier, avec le complexe POCl₃ / DMF, conduit à l'aldéhyde A3 avec un faible rendement de 16%.

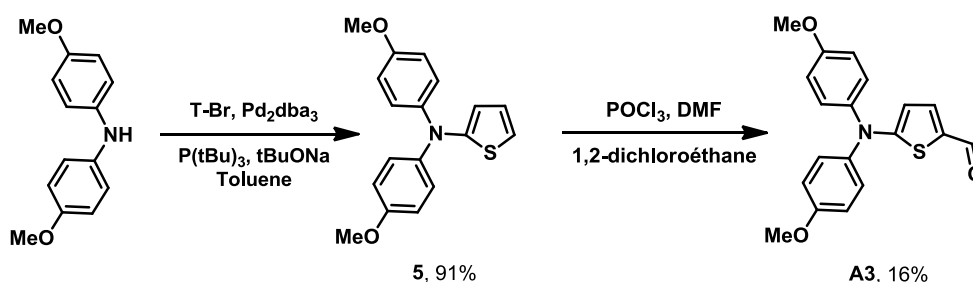


Schéma 2 - 6 : Synthèse du composé A3.

⁹⁴ (a) Odom, S. A.; Lancaster, K.; Beverina, L.; Lefler, K. M.; Thompson, N. J.; Coropceanu, V.; Bredas, 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.

Une autre méthode, décrite dans la littérature⁹⁵, montre que le couplage de Buchwald-Hartwig entre le 5-bromo-2-carboxaldéhydethiophène et la 4,4-diméthoxydiphénylamine est possible (Schéma 2 - 7). La réaction a donc été tentée, et l'aldéhyde **A3** a été obtenu avec un rendement plus satisfaisant de 60%.

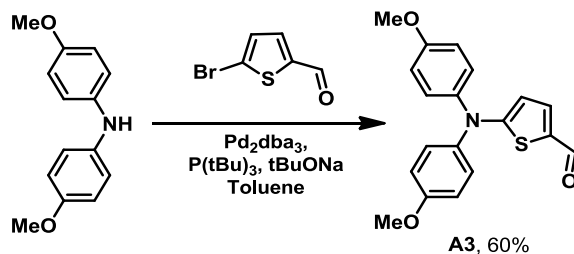


Schéma 2 - 7 : Autre méthode de synthèse de l'aldéhyde A3.

Concernant l'aldéhyde **A4**, une stratégie analogue à la seconde voie de synthèse du composé **A2** a été mise en œuvre (Schéma 2 - 8). Ainsi, l'action du *n*-BuLi sur le dérivé **5**, conduit à une déprotonation sélective sur la position 5 du thiophène et le composé **6**⁹⁶ est obtenu par ajout de Bu₃SnCl. Ce dernier est rapidement engagé dans un couplage de Stille en présence de 5-bromo-2-carboxaldéhydethiophène pour former avec un rendement de 66% l'aldéhyde **A4**, possédant l'espaceur bithiophène.

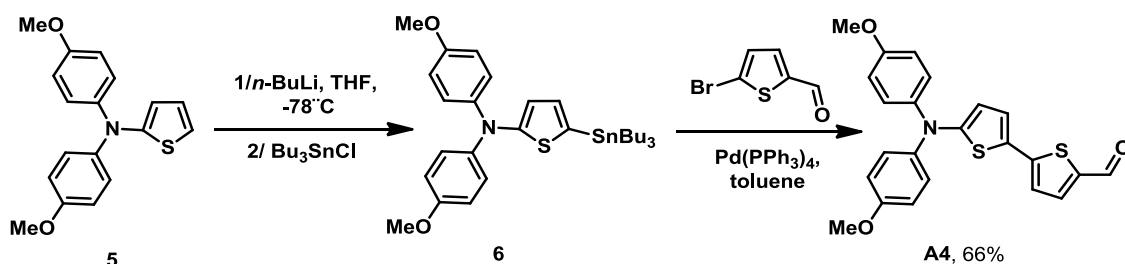


Schéma 2 - 8 : Synthèse du composé A4.

3. Obtention des cibles DAD1-4.

a. Bibliographie.

La formation d'imine peut être réalisée soit en milieu acide, soit en milieu basique et dans la littérature plusieurs conditions sont décrites pour cette réaction. La condensation du DAMN avec un aldéhyde est connue et bien décrite dans la littérature. Par exemple, la monocondensation d'aldéhydes aromatiques sur le DAMN est reportée soit en plaçant les

⁹⁵ Davies, J. A.; Elangovan, A.; Sullivan, P. A.; Olbricht, B. C.; Bale, D. H.; Ewy, T. R.; Isborn, C. M.; Eichinger, B. E.; Robinson, B. H.; Reid, P. J.; Li, X.; Dalton, L. R., *J Am Chem Soc* **2008**, *130*, 10565-10575.

⁹⁶ (a) Lin, L. Y.; Tsai, C. H.; Lin, F.; Huang, T. W.; Chou, S. H.; Wu, C. C.; Wong, K. T., *Tetrahedron* **2012**, *68*, 7509-7516. (b) Leliege, A.; Grolleau, J.; Allain, M.; Blanchard, P.; Demeter, D.; Rousseau, T.; Roncali, J., *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9948-60.

réactifs dans l'éthanol⁹⁷ au reflux soit en suspension dans l'eau⁹⁸ à température ambiante (Schéma 2 - 9).

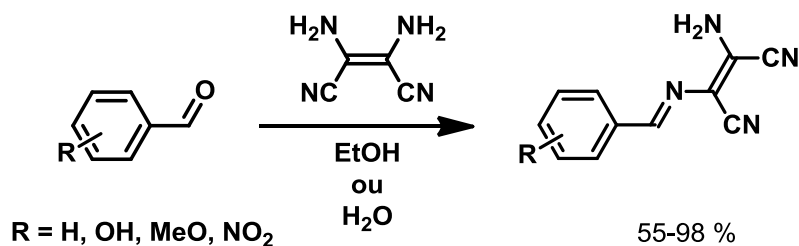


Schéma 2 - 9 : Monocondensation du DAMN.

Aussi, cette moncondensation peut être réalisée à partir d'aldéhydes hétéroaromatiques (furane, thiophène...) au reflux de l'éthanol en présence d'une quantité catalytique d'acide acétique⁹⁹. Ces conditions permettent également la monocondensation du DAMN avec des dialkylaminobenzaldéhydes¹⁰⁰ avec de bons rendements. Dans ces deux publications, les auteurs précisent que l'analyse par diffraction des rayons X de ces produits montre une configuration Z pour la double liaison (configuration identique au produit de départ).

Récemment, les groupes de Matsumoto¹⁰¹ et Fukunishi¹⁰² ont montré que la biscondensation entre deux aldéhydes aromatiques et le DAMN pouvait être réalisée, en présence de pipéridine en quantité catalytique, au reflux du benzène (Schéma 2 - 10). Ils ont réalisé cette double condensation à partir de dialkylaminobenzaldéhydes et ils obtiennent des rendements allant de 10 à 92% (les rendements diminuent lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente).

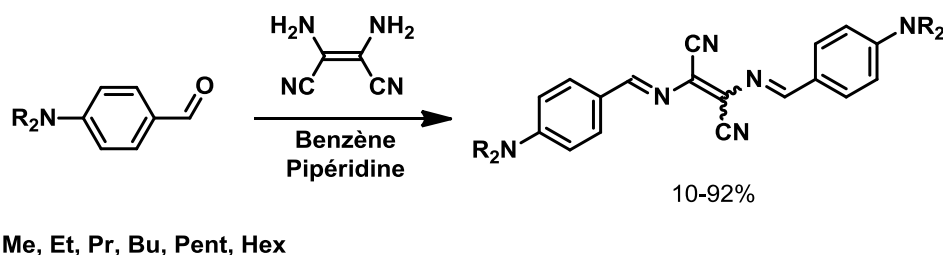


Schéma 2 - 10 : Double condensation du DAMN.

⁹⁷ Robertson, P.S.; Vaughan, J. *J Am Chem Soc* **1958**, *80*, 2691-2693.

⁹⁸ Rivera, A.; Rios-Motta, J.; Leon, F., *Molecules* **2006**, *11*, 858-866.

⁹⁹ Nesterov, V. V.; Antipin, M. Y.; Nesterov, V. N.; Moore, C. E.; Cardelino, B. H.; Timofeeva, T. V., *J Phys Chem B* **2004**, *108*, 8531-8539.

¹⁰⁰ Nesterov, V. V.; Antipin, M. Y.; Nesterov, V. N.; Penn, B. G.; Frazier, D. O.; Timofeeva, T. V., *Cryst Growth Des* **2004**, *4*, 521-531.

¹⁰¹ (a) Kinashi, K.; Lee, K. P.; Matsumoto, S.; Ishida, K.; Ueda, Y., *Dyes Pigments* **2012**, *92*, 783-788. (b) Kim, B. S.; Kashibuchi, D.; Son, Y. A.; Kim, S. H.; Matsumoto, S., *Dyes Pigments* **2011**, *90*, 56-64.

¹⁰² Shirai, K.; Matsuoka, M.; Fukunishi, K., *Dyes Pigments* **2000**, *47*, 107-115.

Cependant, les articles diffèrent sur un point important : les optimisations géométriques montrent une configuration différente de la double liaison centrale : soit elle est de configuration Z^{102} (comme le produit de départ), soit de configuration E^{101} , configuration résultante d'une isomérisation lors de la réaction.

b. Synthèse de DAD1-4.

Tout d'abord, les conditions de condensation du DAMN sur le 4-(bis(4-méthoxyphényl)amino)benzaldéhyde **A1** au reflux de l'éthanol ont été testées. (Schéma 2 - 11). Dans ce cas, le composé **7** est quantitativement obtenu et aucune trace du produit **DAD1** n'est observée, même lors d'un essai où l'aldéhyde **A1** a été mis en excès. Ce résultat est en adéquation avec la littérature, où dans ces conditions, seuls des produits de monocondensation sont obtenus. Ces observations montrent que, a priori, la biscondensation est limitée par une faible réactivité du produit intermédiaire de monocondensation, et non pas par celles de l'aldéhyde ou encore du DAMN.

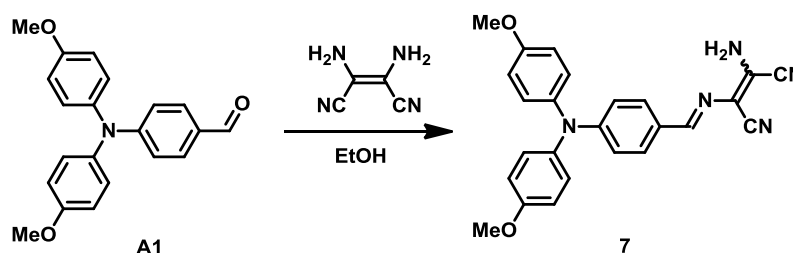


Schéma 2 - 11 : Monocondensation entre l'aldéhyde **A1** et le DAMN.

Ensuite, afin d'obtenir les composés cibles **DAD1-4**, les conditions expérimentales de Matsumoto ont été reproduites à partir des aldéhydes **A1-4**. Il s'agit de placer les réactifs (aldéhyde et DAMN) au reflux du benzène en présence d'une quantité catalytique de pipéridine (Schéma 2 - 12).

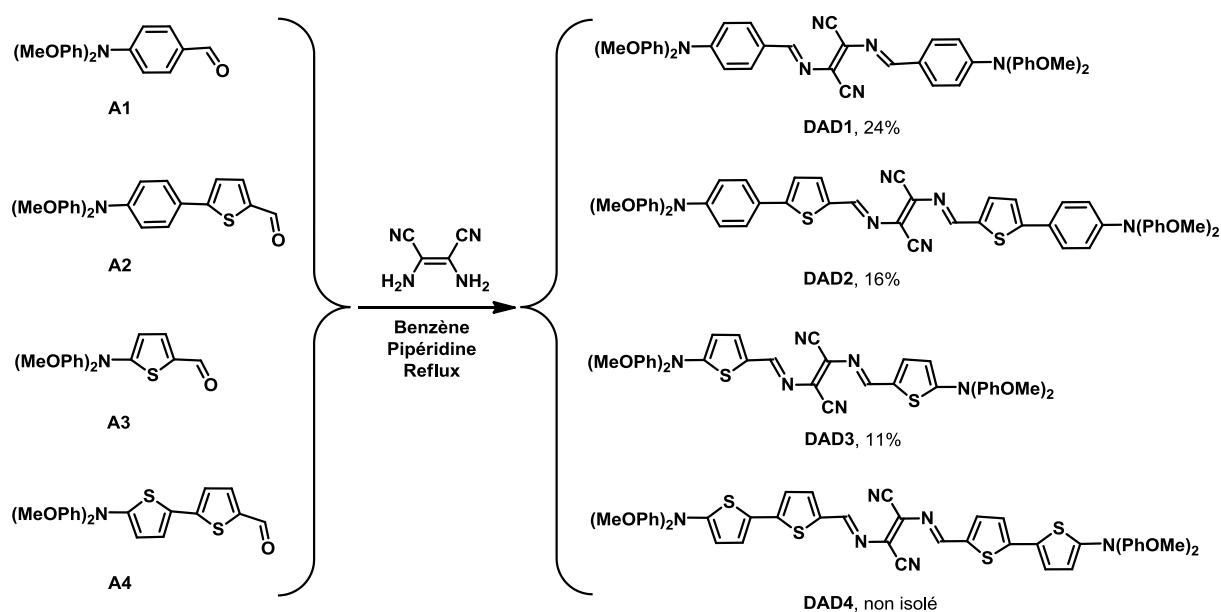


Schéma 2 - 12 ; Synthèse des composés DAD1-4.

Comme pour certains cas décrits dans la littérature, les composés **DAD1-3** ont été obtenus avec de faibles rendements oscillant entre 11 et 24%. Concernant le composé **DAD4**, observé par suivi CCM, il n'a pas été isolé car il se dégrade lors du traitement. Cependant, dans chaque cas, un suivi CCM montre que le produit de mono-condensation se forme rapidement et quantitativement. L'utilisation d'un appareil de Dean-Stark (pour éliminer l'eau formée), ou l'introduction d'un large excès d'aldéhyde n'ont pas permis d'augmenter le taux de conversion. Enfin, cette synthèse nécessite des temps de réactions très long (plusieurs jours) ce qui entraîne une dégradation des produits au fur et à mesure de leur formation et limite les rendements.

Bien que les dérivés de la triphénylamine soient souvent amorphes, des monocristaux des dérivés de monocondensation **7** et de double condensation **DAD1**, de **A1** sur le DAMN, ont été obtenus par évaporation lente de solutions de chloroforme et d'acétate d'éthyle. Ils ont été isolés puis analysés par diffraction des rayons X par Magali Allain. Le composé **7** cristallise dans le groupe d'espace triclinique P-1 dans une maille de $2296,6 \text{ \AA}^3$. Le volume de maille de **DAD1** est presque deux fois plus grand et atteint 3945 \AA^3 , le produit cristallisant dans une maille orthorhombique $P2_12_12_1$.

Dans le cas du composé **7**, l'unité asymétrique contient deux molécules indépendantes (4 par maille) ne présentant pas d'interactions particulières entre elles. Une des deux présente un désordre de position pour un des groupes méthoxy (Figure 2 – 18). Comme observé pour

d'autres structures faisant intervenir la triphénylamine, les trois liaisons portées par l'azote central sont coplanaires (de type énamine) mais les motifs phényles latéraux sont non coplanaires ce qui donne à la molécule une allure d'hélice. Si la molécule est non plane, le bras porteur des groupes électrodéficients apparaît presque plan de l'azote central à la périphérie avec une déviation à la planéité ne dépassant pas les 8° ce qui témoigne d'une bonne conjugaison entre les motifs donneurs et accepteur d'électrons.

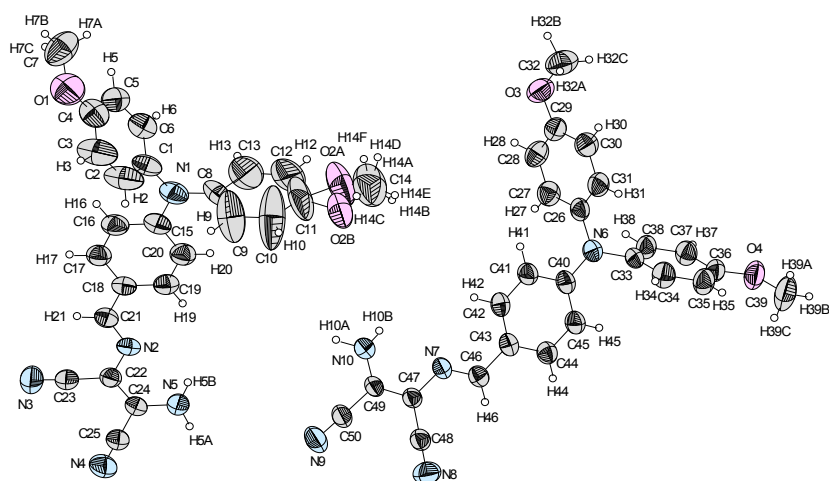


Figure 2 – 18 : Vue ORTEP du composé 7.

Alors que les centres donneurs triphénylamines semblent isolés les uns des autres, de fortes liaisons H intermoléculaires sont observées entre les molécules d'unités asymétriques différentes et de mailles voisines. En effet chaque amine primaire terminale $-NH_2$ interagit fortement avec deux groupes cyano de deux autres molécules ce qui conduit à un maillage bidimensionnel (Figure 2 - 19).

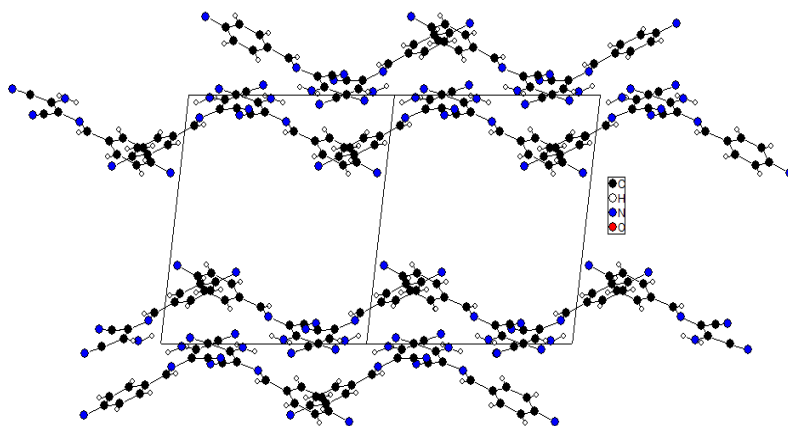


Figure 2 - 19 : Réseaux bidimensionnels formés grâce aux liaisons-H. Pour une meilleure clarté les diméthoxyphénylamines qui comblent les espaces entre les deux réseaux ont été supprimés de la figure.

Par exemple, sur la Figure 2 - 20 où les pointillés en vert représentent les liaisons H entre composés, pour chaque molécule (regarder celle en bas à gauche) quatre interactions H sont observées: deux faisant intervenir les protons de l'amine primaire terminale et deux autres dans lesquelles les deux groupes cyano portés font office de donneurs. Les 4 longueurs de liaison H reportées sur la Figure 2 - 20 sont respectivement de 2,179, 2,413, 2,436 et 2,281 Å soit très inférieures à la somme (2,75 Å) des rayons de Van Der Waals des atomes d'hydrogène (1,20 Å) et d'azote (1,55 Å).

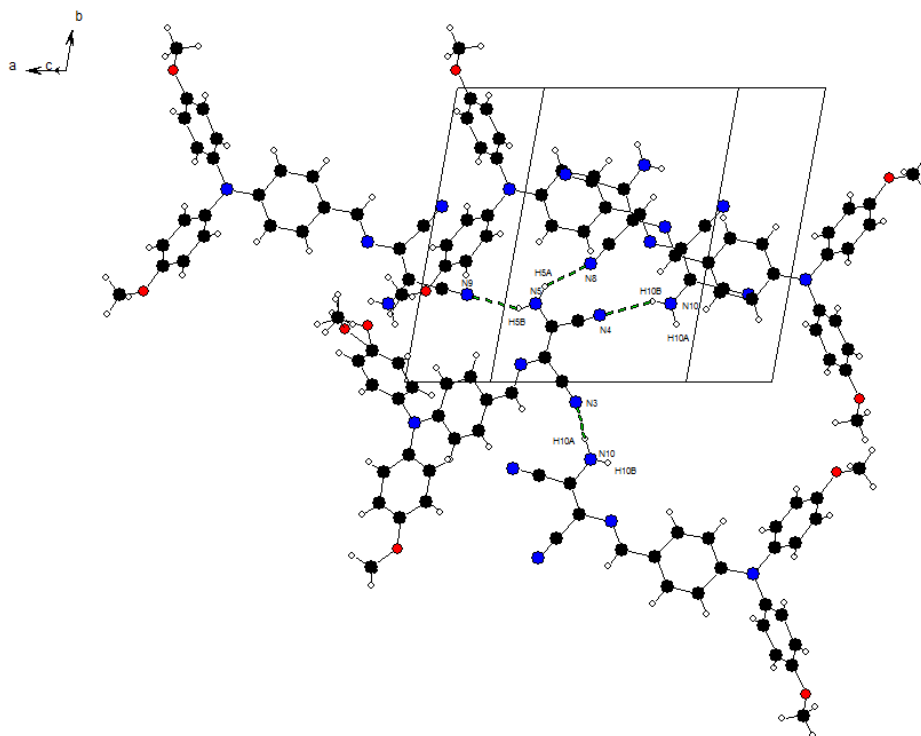


Figure 2 - 20 : Interactions H (pointillés verts) entre composés 7.

Enfin conformément aux composés de monocondensation d'aldéhydes sur le DAMN dont les structures sont décrites dans la littérature, le composé **7** présente une configuration *Z* du motif aminoiminomaleonitrile analogue à celle du produit de départ.

L'hypothèse d'une cristallisation sélective d'un isomère peut être écartée car les spectres RMN ^1H et ^{13}C du produit sont très clairs et suggèrent plutôt l'obtention d'un seul composé (Figure 2 - 21).

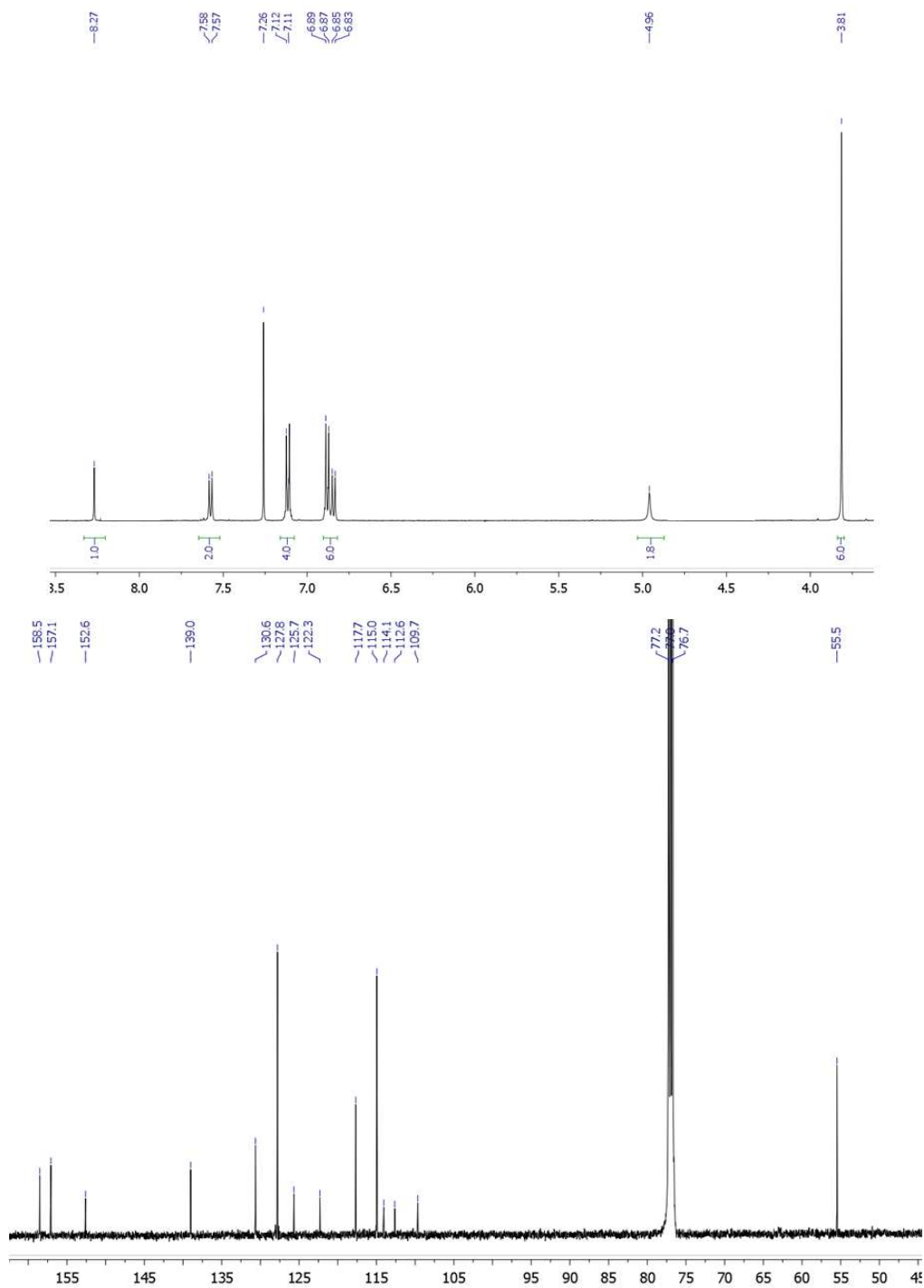


Figure 2 - 21 : Spectres de RMN- ^1H (haut) et ^{13}C (bas) du composé 7.

Le composé **DAD1** présente une géométrie générale analogue à celle de **7** : deux motifs triphénylamine non plans reliés par un système conjugué presque plan (Figure 2 - 22). Une déviation de seulement un demi-degré est observée entre les deux groupes phényles de part et d'autre du motif central diIminoFumaroNitrile (DIFN).

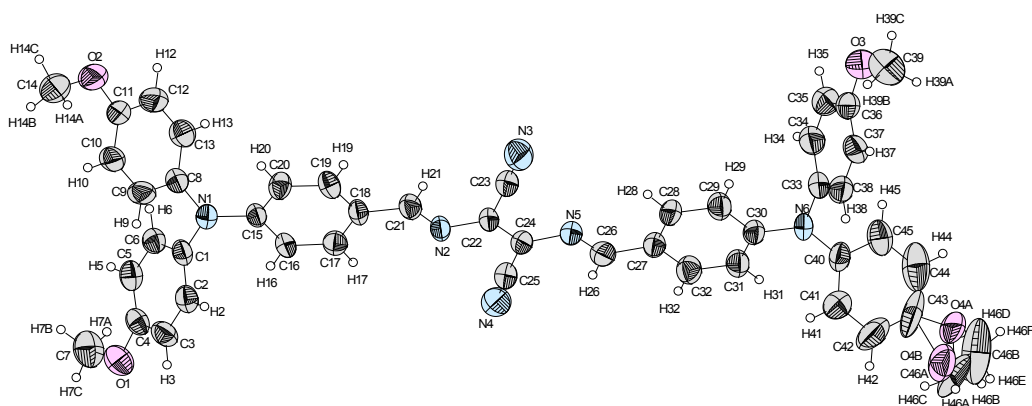


Figure 2 - 22 : Vue ORTEP du composé DAD1.

Les molécules sont empilées (Figure 2 - 23) parallèlement et décalées de sorte que le groupe électrodéficient diiminomaleonitrile d'une molécule (plan jaune ci-dessous) se retrouve encastré entre les deux motifs phényles riches en électrons des molécules qui l'encadrent (plans bleu et rose). Des distances entre plans de l'ordre de 3,6 Å sont observées.

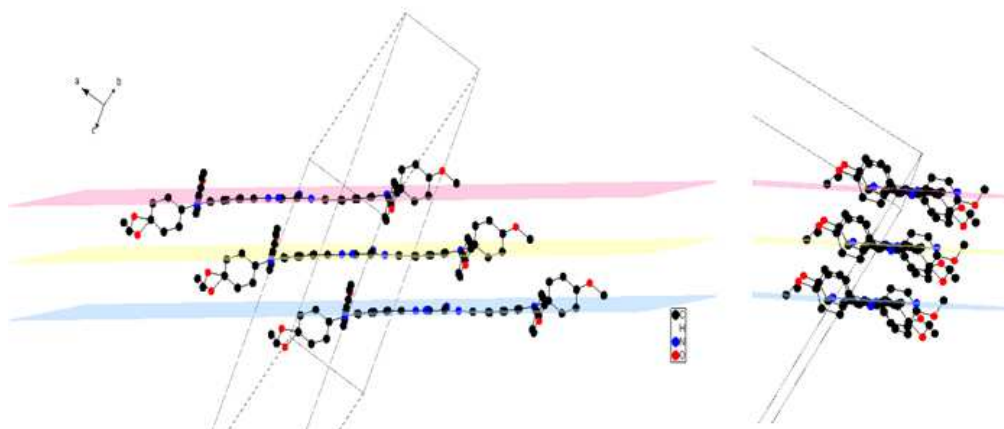


Figure 2 - 23 : Empilements des composés DAD1 selon les axes longitudinaux (gauche) et transversaux (droite) des molécules.

Le composé **DAD1** présente une double liaison maleonitrile de configuration E contrairement au composé **7** et au DAMN d'isomérisation Z. Là aussi, les spectres de RMN ^1H (Figure 2 - 24) et ^{13}C démontrent la présence d'un seul isomère. Il y a donc isomérisation de la liaison maleonitrile au cours de la seconde condensation. Cette dernière peut survenir dans le milieu réactionnel soit **avant** la condensation, et conduire intermédiairement à un isomère de **7**, soit **pendant** ou **après** la condensation qui conduit à **DAD1**.

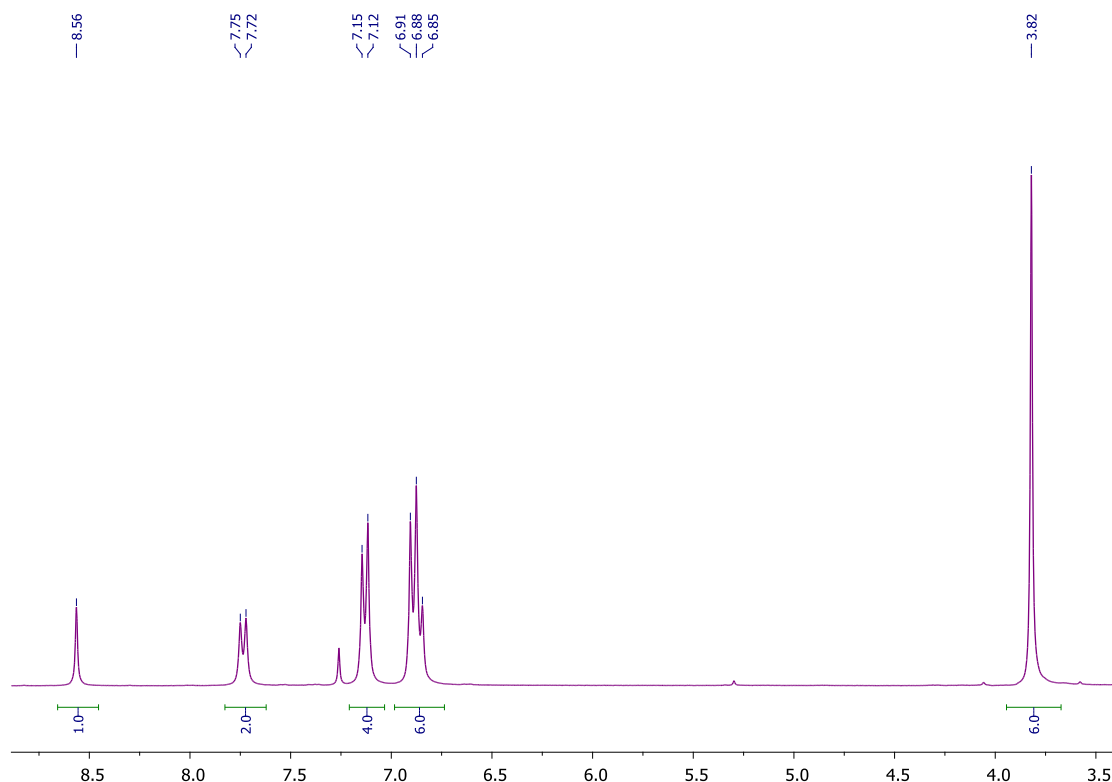


Figure 2 - 24 : Spectre de RMN-¹H du composé cible DAD1.

L'analyse des conditions expérimentales supportée par les études structurales possibles grâce aux rayons X et aux optimisations géométriques (voire partie correspondante) semble exclure l'idée d'une isomérisation de **DAD1** dans le milieu. En effet, comme indiqué plus tôt, lors de la condensation de deux équivalents d'aldéhyde sur un défaut de DAMN, au reflux du benzène, la formation quantitative et quasi immédiate de **7** est observée. Par contre, l'apparition de **DAD1** est lente, accompagnée d'une dégradation et lors du suivi CCM seul le spot de l'unique produit isolé, **DAD1-E**, est observé. Si l'isomérisation avait lieu après genèse d'un **DAD1-Z**, la CCM montrerait intermédiairement l'apparition de ce produit de polarité (moment dipolaire non nul car produit non symétrique) *a priori* différente. De plus, les optimisations géométriques de **DAD1-Z** et **E** (voir partie correspondante) ne font pas apparaître de différences énergétiques suffisantes pour expliquer une telle isomérisation.

La Figure 2 - 25 compile les longueurs de liaisons des bras respectivement D-A et D-A-D de **7** et **DAD1**. Dans le cas de **DAD1**, le caractère quinodiméthanique du système conjugué principal est beaucoup plus marqué, en particulier pour les liaisons 2-3 et 5-6 du cycle aromatique (en bleu sur la figure) ; les longueurs de liaisons, assez courtes, sont respectivement de 1,366 et 1,372Å. De même la liaison simple centrale C-N apparaît très courte à 1,379Å.

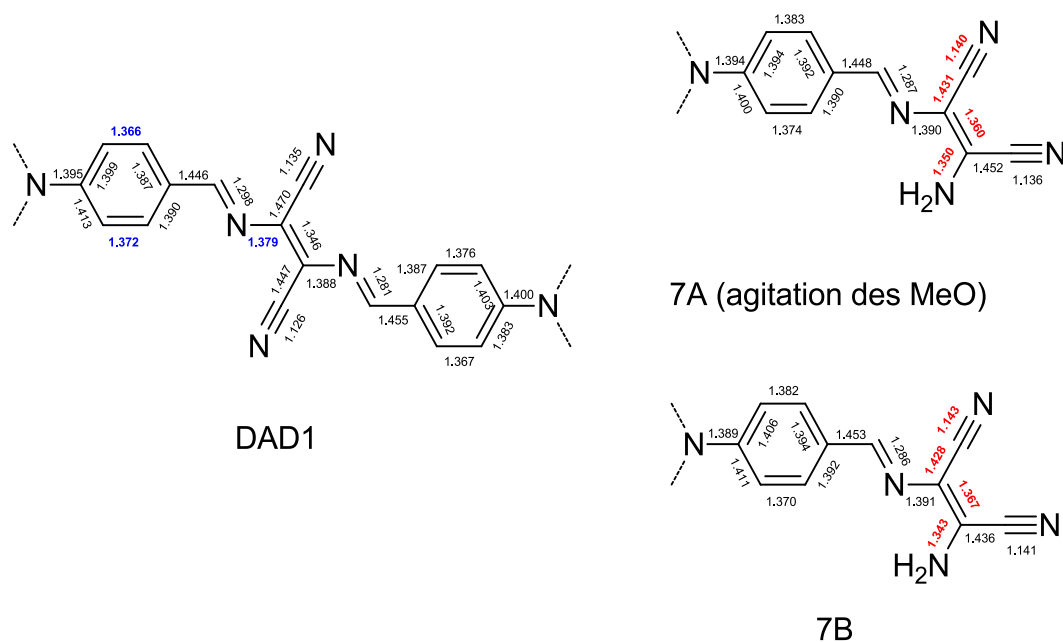


Figure 2 - 25 : Longueurs de liaisons sélectionnées pour DAD1 et 7 (les deux molécules indépendantes de chaque maille) extraites des données RX (tous les écarts types sont compris entre 0,008 et 0,005).

Pour le composé **7** (**7A** et **7B**) une interaction donneur (triphénylamine) accepteur (groupes cyano) beaucoup moins importante est observée, sans doute en raison de l'établissement d'une autre interaction donneur-accepteur, très marquée, entre l'amine terminale et le groupe cyano interne. En effet, les longueurs de liaisons en rouge sur la Figure 2 - 25 montrent des allongements significatifs des doubles et triples liaisons et des diminutions notables des simples liaisons séparant l'amine et l'azote du groupe cyano. Cette forte conjugaison est corroborée par le caractère franchement sp^2 de l'atome d'azote de l'amine terminale. En effet, les positions des deux atomes d'hydrogène portés par cet atome ont été déterminées par diffraction des rayons X grâce à leur densité électronique ; ils sont tous deux placés dans le plan du système conjugué ce qui confère une géométrie AX_3 à l'atome d'azote qui les porte et permet la conjugaison de son doublet non liant.

Ces différents indices laissent entendre que le composé **7** présente un transfert de charge marqué entre l'amine terminale et le groupe cyano central. La forme neutre et la forme résonnante extrême de cette partie de la molécule sont représentées sur la Figure 2 - 26. L'existence de cette forte interaction pourrait expliquer d'une part la faible réactivité de **7** dont le doublet non liant terminal est peu disponible et d'autre part l'isomérisation facile de ce composé (ou d'un des intermédiaires réactionnels conduisant à **DAD1**) puisque la forme

résonnante fait apparaître une liaison simple centrale autour de laquelle la rotation est possible.

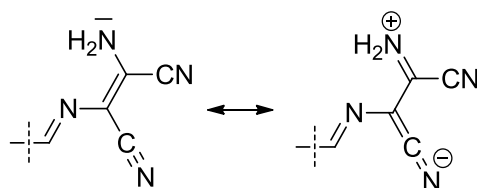


Figure 2 - 26 : Formes mésomères partielles de 7.

A partir de cette interprétation, plusieurs conditions expérimentales ont été testées afin de favoriser l'isomérisation de la double liaison. En effet, hormis par activation thermique (cas des essais au reflux du benzène), cette isomérisation peut se faire en présence d'acide. De plus afin de réduire les temps de réaction et éviter la dégradation des produits, l'utilisation des micro-ondes a été envisagée (augmentation de la vitesse de réaction). Toutes ces optimisations ont d'abord été menées sur le composé **DAD1**.

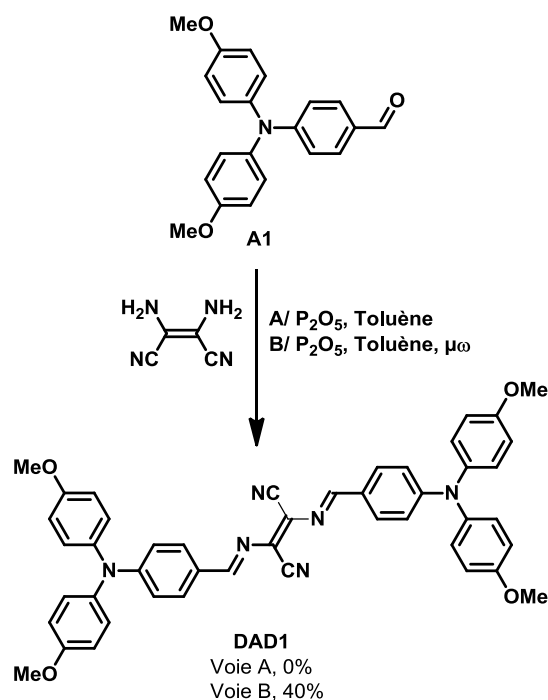


Schéma 2 - 13 : Autres voies d'obtention de **DAD1**.

Le pentoxyde de phosphore peut être utilisé pour la synthèse d'imines¹⁰³ car il permet de capter l'eau formée et ainsi déplacer l'équilibre de réaction. De plus, il possède un caractère acide qui d'une part catalyse la réaction, et d'autre part pourrait permettre l'isomérisation de la double liaison (Schéma 2 - 13). Un essai, où l'aldéhyde **A1**, le DAMN et le P₂O₅ sont mis dans du toluène à température ambiante durant une nuit, a conduit à la dégradation des produits. Un autre test, où le même mélange réactionnel a été placé sous irradiation micro-ondes (T = 100°C, 4h), a permis d'isoler le composé cible avec un rendement de 40%.

L'activation micro-ondes permet donc de réduire significativement le temps de réaction, et ainsi éviter la dégradation des produits. De plus, il semblerait que l'isomérisation *Z-E* soit possible en présence de P₂O₅, mais avec un rendement moyen probablement à cause de

¹⁰³ Moussallem, C.; Gohier, F.; Mallet, C.; Allain, M.; Frère, P., *Tetrahedron* **2012**, 68, 8617-8621.

l'hétérogénéité du milieu réactionnel. De ce fait l'utilisation d'un acide organique éviterait ce problème et pourrait conduire à la formation du composé cible. Ainsi, le composé **DAD1** a été obtenu, par activation micro-ondes ($T = 100^{\circ}\text{C}$, 2h) dans le toluène en présence d'une quantité catalytique d'acide trifluoroacétique (TFA), avec un rendement de 80%. Visiblement le TFA permettrait d'une part l'isomérisation Z-E et d'autre part il accélère la réaction par assistance acide sur le carbonyle. Ces conditions ont donc été reprises pour obtenir les autres composés cibles (Schéma 2 - 14).

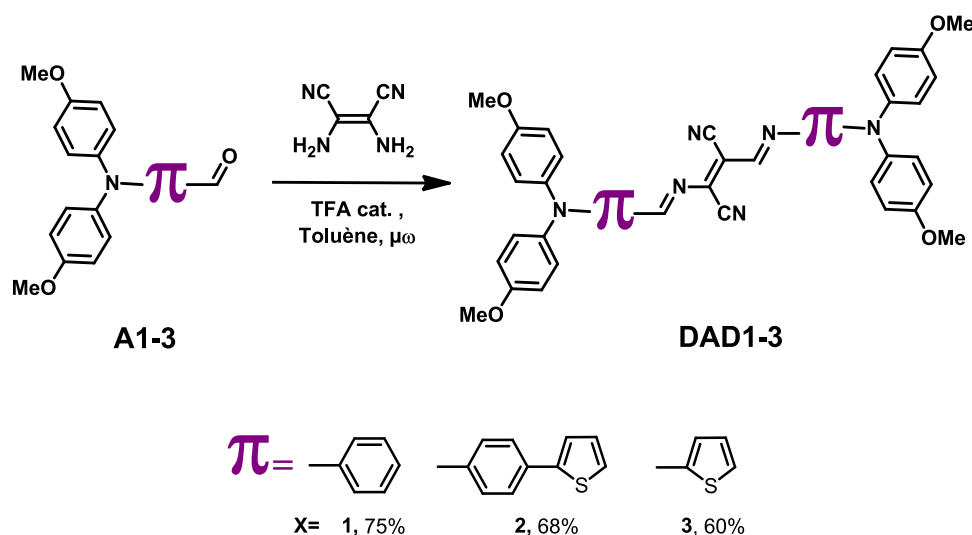


Schéma 2 - 14 : Synthèse de **DAD1-3**.

Les composés **DAD2** et **DAD3** ont ainsi été obtenus avec des rendements de 68% et 60% respectivement. Cependant, cette méthode n'a pas permis d'accéder au composé **DAD4**, même si à nouveau un suivi CCM a montré sa formation (décomposition lors du traitement). Enfin, dans un souci d'utiliser un solvant dit plus « vert », des essais ont été menés en remplaçant le toluène par de l'éthanol, mais ceci s'est avéré possible uniquement dans le cas du composé **DAD1**.

B. Caractérisations physico-chimiques.

1. Voltampérométrie cyclique.

Les propriétés électrochimiques des composés **DAD1-3** ont été évaluées par voltampérométrie cyclique. Les analyses ont été effectuées dans le dichlorométhane avec l'hexafluorophosphate de tetrabutylammonium comme électrolyte support (Tableau 2 - 2). Les potentiels d'oxydation et de réduction sont rapportés à l'électrode au calomel saturé (ECS) après standardisation par rapport au ferrocène ($E_{\text{Fc}/\text{Fc}^+} = +0,405 \text{ V} / \text{ECS}$).

Tableau 2 - 2 : Potentiels de pic d'oxydation et de réduction. *Electrode de travail Pt et contre électrode en Pt, $v=100$ mV/s, réf. Ag/AgNO₃, 0,5 mM dans 0,1 M de TBAPF₆/CH₂Cl₂ Potentiels rapportés à l'ECS (*Pics irréversibles).*

Composés	E _{ox} ¹	E _{ox} ²	E _{ox} ³	E _{red}	ΔE _M ^{elec} (eV)
DAD1	0,76	0,87	1,39*	-1,21*	1.97
DAD2		0,68	1,36*	-0,99*	1.67
DAD3	0,58	0,70	1,7*	-1,19*	1.77

Les voltampérogrammes de **DAD1**, **DAD2** et **DAD3** montrent une vague de réduction irréversible, entre -0,99 et -1,21 V, correspondant à la réduction du motif accepteur central (Figure 2 - 27). Aussi, les CV montrent pour tous les composés une ou deux vagues d'oxydation réversibles, suivie(s) d'un processus non réversible. Dans le cas de **DAD1**, les deux premières oxydations à 0,76 et 0,87 V sont attribuées à la formation du radical cation suivi de celle du dication. Le processus irréversible à 1,39 V correspond à l'obtention du radical-trication de la molécule. L'allongement du système conjugué par l'insertion d'unités thiophènes entre les TPA et le motif accepteur (**DAD2**) conduit à une coalescence des deux premières vagues d'oxydation à des potentiels plus cathodiques (0.68 V). La différence de 84 mV entre potentiels d'oxydation et de réduction de ce processus suggère bien la coalescence des deux processus monoélectroniques. En effet, le squelette plus étendu de **DAD2** permet une meilleure stabilisation des charges générées par diminution des répulsions coulombiennes. Cependant, l'accès au radical-trication à 1.36 V n'est toujours pas réversible. Enfin, le remplacement du motif phényle (**DAD1**) par un motif thiophène (**DAD3**) mène à une diminution d'environ 160 mV des potentiels des deux premiers processus redox correspondant à l'oxydation des motifs triarylamines qui s'explique par le caractère aromatique plus faible du thiophène. En revanche, la formation irréversible du radical-trication se fait à 1.77 V (pic d'oxydation dans le mur de solvant).

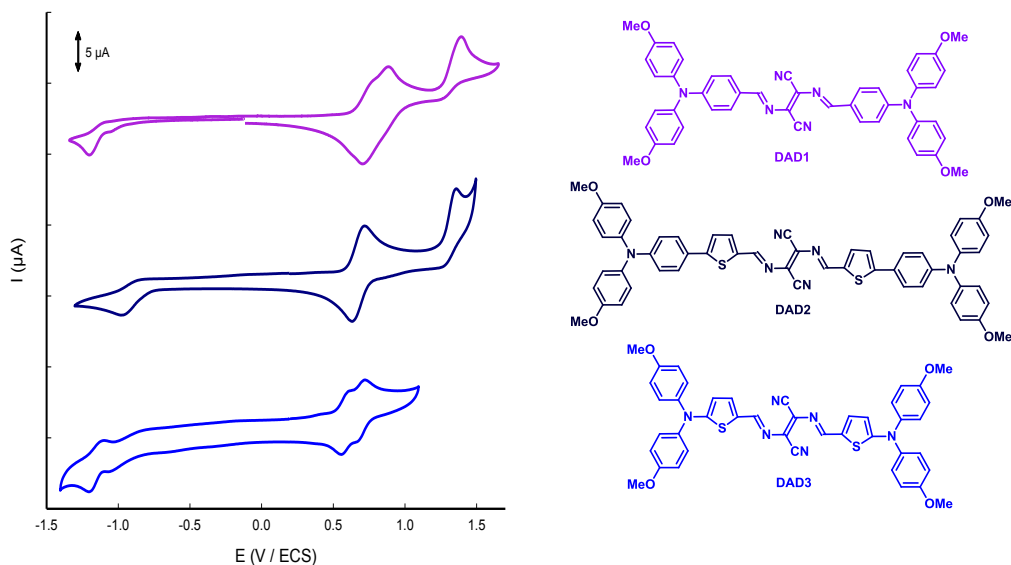


Figure 2 - 27 : CV des composés **DAD1-3** à 0,5 mM dans 0.1 M de TBAPF₆/CH₂Cl₂,
v = 100 mV/s.

2. Spectroscopie UV-Visible.

Les analyses spectroscopiques UV-Visible ont été réalisées en solution puis à l'état solide sur les trois composés cibles.

a. En solution.

Les mesures UV-visible de **DAD1-3** ont été effectuées en solution dans le dichlorométhane. Les maxima d'absorption et les coefficients d'extinction molaire des trois DAD sont reportés dans le Tableau 2 - 3. Le gap optique de la molécule en solution (ΔE_M^{opt}) est déterminé à partir du λ_{max} de la bande de transfert de charge et en appliquant la relation de Planck $E = hc/\lambda$ soit $E=1241/\lambda$.

Tableau 2 - 3 : Données spectroscopiques de DAD1-3. CH_2Cl_2 , $C=10^{-5}mol.L^{-1}$.

Composés	λ_{max} (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	$\Delta E_{M^{opt}}$ (eV)
DAD1	283	18 000	2.22
	332	12 000	
	559	65 000	
DAD2	296	24 000	1.99
	374	16 000	
	416	14 500	
	623	52 500	
DAD3	298	5 000	2.00
	620	28 000	

Les spectres UV-visible des composés **DAD1-3**, en solution dans le dichlorométhane, présentent plusieurs bandes d'absorption à fortes énergies et une bande beaucoup plus intense à faible énergie (Figure 2 - 28). Les bandes d'adsorption, situées entre 283 nm et 416 nm, sont attribuées, entre autre, à des transitions $\pi-\pi^*$. Aussi, celles situées à plus grandes longueurs d'ondes correspondent au transfert de charge interne (ICT) entre les groupes triarylamines latéraux et l'accepteur central. Dans le cas de **DAD1**, la bande ICT est centrée sur 559 nm, avec un coefficient d'extinction molaire de 64 000 L.mol⁻¹.cm⁻¹, ce qui confère à la solution une couleur violette intense. L'insertion du motif thiophène, entre les groupes donneurs et l'accepteur central, conduit d'une part à un décalage bathochrome de 64 nm et d'autre part à une diminution du coefficient d'extinction molaire. Enfin le spectre du composé **DAD3**, pour lequel le phényle est remplacé par un thiophène, montre une bande de transfert de charge centrée à 620 nm. De façon étonnante, **DAD3** possède un gap optique analogue au produit **DAD2** (623 nm), mais avec un coefficient d'extinction molaire réduit de moitié. Cependant, Cette faible différence des gaps optiques de **DAD2** et **DAD3** semble confirmée par les mesures électrochimiques. En effet, les deux composés présentent également des écarts entre premiers potentiels d'oxydation (E_{ox}^1) et de réduction (E_{red}^1) très proches, de 1.67 V pour **DAD2** et 1.77 V pour **DAD3**.

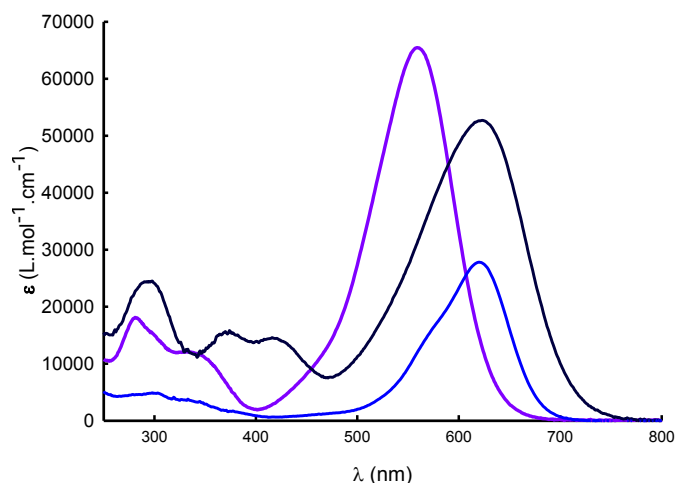


Figure 2 - 28 : Spectres UV-Visible de DAD1 (en violet), DAD2 (en bleu foncé) et DAD3 (en bleu clair) dans le dichlorométhane.

b. Sur film.

Les études spectroscopiques à l'état solide ont été menées sur les composés **DAD1-3**. Pour cela, des films sur verre ont été réalisés par dépôts à la tournette des cibles en solution dans le chloroforme à la vitesse de 9999 tours par minute. Ces mesures permettent de déterminer le gap optique des matériaux à partir de la longueur d'onde au seuil d'absorption (déterminée par la méthode des tangentes) et de la relation de Planck (Tableau 2 - 4).

Tableau 2 - 4 : Maxima d'absorption et gap optique des films.

Composés	λ_{\max} (nm) Solution	λ_{\max} (nm) Film	$\Delta E_{\text{mat}}^{\text{opt}}$ (eV)
DAD1	559	578	1.82
DAD2	623	588	1.61
DAD3	620	653	1.70

Pour les trois composés synthétisés, le passage à l'état solide s'accompagne d'un élargissement de la bande de transfert de charge, permettant une meilleure absorption des matériaux dans le domaine du visible. (Figure 2 - 29). Aussi, dans le cas de **DAD1** et **DAD3**, les spectres UV-Visible des films présentent un décalage bathochrome, par rapport à l'analyse en solution, respectivement de 29 nm et 33 nm. En revanche, dans le cas de **DAD2**, le décalage observé est hypsochrome (35nm) et cela, quelques soient les conditions de dépôts. En effet, des essais de dépôts à la tournette ont été menés en changeant le solvant (toluène,

chlorobenzène, dichlorométhane) ou encore les paramètres de dépôts (vitesse, avec ou sans rampe de vitesse) mais dans tous les cas des films de mauvaise qualité ont été obtenus. Cette observation peut être expliquée par la formation d'agrégats de types différents, par rapport à **DAD1** et **DAD3** et / ou par une disposition perpendiculaire des molécules à la surface des substrats de verre¹⁰⁴.

Toutefois, l'évolution du gap optique des matériaux montre la même tendance que précédemment. En effet, **DAD1** présente le gap le plus important (1.82 eV) et le plus faible est observé pour **DAD2** (1.61 eV). De plus, dans le cas de **DAD2** et **DAD3**, les valeurs de $\Delta E_{\text{mat}}^{\text{opt}}$ (respectivement de 1.61 et 1.70 eV) présentent de bonnes similitudes avec les différences $E_{\text{ox}}^1 - E_{\text{red}}^1$ observées en électrochimie (1.67 eV pour **DAD2** et 1.77 eV pour **DAD3**).

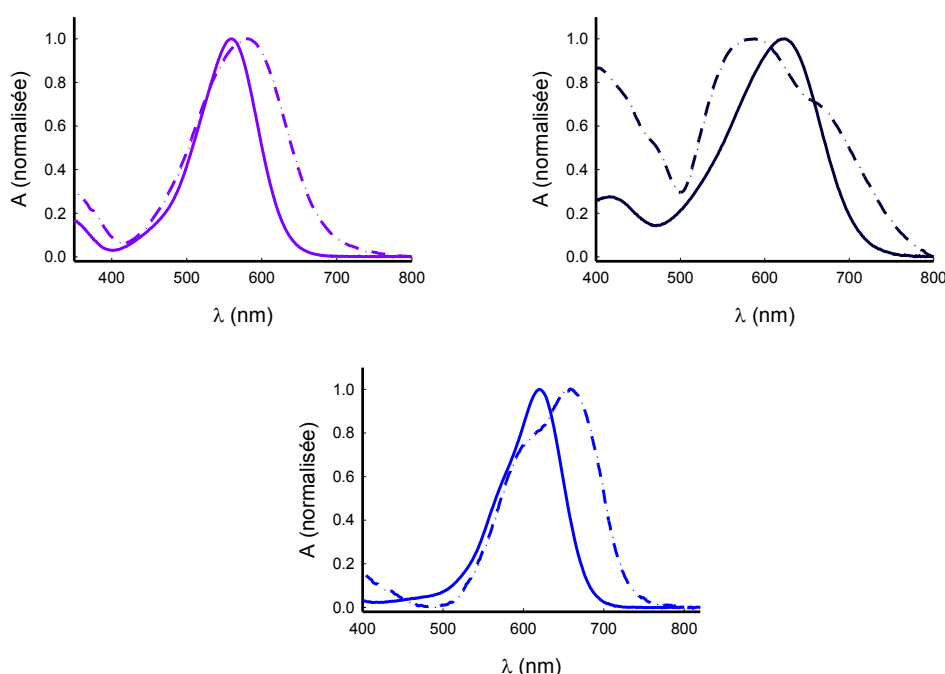


Figure 2 - 29 : Spectres UV-Visible de DAD1 (violet), DAD2 (bleu foncé) et DAD3 (bleu clair) dans le dichlorométhane (trait plein) et sous forme de film sur verre (pointillés).

3. Spectroscopie d'émission.

Les propriétés d'émission des trois composés **DAD1-3** ont été évaluées à des longueurs d'excitation proches de leur maximum d'absorption. Les analyses ont été effectuées dans le toluène car les composés **DAD1-3** présentaient peu ou pas de fluorescence dans le dichlorométhane. Les mesures des rendements quantiques ont été effectuées par rapport à la

¹⁰⁴ Pouchain, L.; Alevéque, O.; Nicolas, Y.; Oger, A.; Le Regent, C. H.; Allain, M.; Blanchard, P.; Roncali, J., *J Org Chem* **2009**, 74, 1054-1064.

Rhodamine B pour le composé **DAD1** et par rapport au Crésyl Violet pour **DAD2** et **DAD3**. Les valeurs des longueurs d'ondes, des déplacements des Stokes et des rendements quantiques d'émission sont reportés dans le Tableau 2 - 5.

Tableau 2 - 5 : Spectroscopie de fluorescence des trois cibles. Toluène, rendement quantique par rapport à la Rhodamine B^a, ou au crésyl violet^b.

Composés	λ_{abs} (nm)	λ_{exc} (nm)	λ_{em} (nm)	Δ Stokes (eV)	Φ (%)
DAD1	554	540	649	0.33	13 ^(a)
DAD2	615	600	691	0.22	10 ^(b)
DAD3	612	600	667	0.17	6 ^(b)

Les trois produits synthétisés présentent des propriétés de fluorescence (Figure 2 - 30). Pour chaque composé, le maximum d'émission n'est pas dépendant de la longueur d'onde d'excitation.

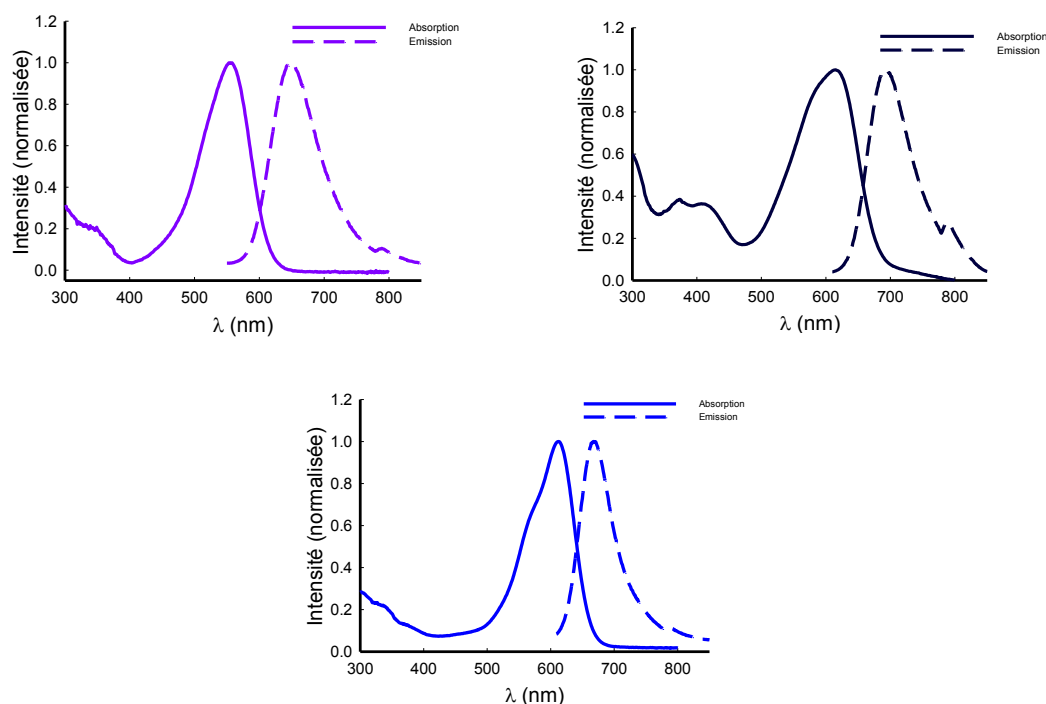


Figure 2 - 30 : Spectres d'émission et d'absorption de DAD1 (en violet), DAD2 (en bleu foncé) et DAD3 (en bleu clair) dans le toluène.

L'excitation de **DAD1** à 540 nm conduit à une émission centrée sur 649 nm, et à un rendement quantique de fluorescence de 13%. Le déplacement de Stokes (Δ Stokes = $\lambda_{\text{em}} - \lambda_{\text{abs}}$) relativement élevé (95 nm) suggère une différence de polarité entre l'état fondamental et

l'état excité importante (peut être dû à un changement de géométrie lors du processus d'excitation). L'allongement du système conjugué par un thiophène (**DAD2**), induit une diminution du rendement quantique (10%) et une diminution du déplacement de Stokes (76 nm). Enfin, pour **DAD3**, la bande d'émission est observée à 667 nm accompagnée d'un rendement quantique de 6%.

4. Analyses thermiques.

Le Tableau 2 - 6 présente les températures de fusion et de décomposition des composés **DAD1-3**. Les températures de fusion ont été évaluées à l'aide d'un microscope à platine chauffante. Les températures de décomposition ont été obtenues lorsque 5% de la perte de masse est observée en ATG. Ainsi, les trois composés **DAD1-3** présentent des températures de décomposition assez élevées pour permettre ultérieurement les traitements thermiques des dispositifs solaires (*vide infra*)

Tableau 2 - 6 : Températures de fusion et de décomposition des dérivés DAD1-3

Composés	T _f (°C)	T _d (°C)
DAD1	176	203
DAD2	151	208
DAD3	157	224

C. Optimisations géométriques

Afin de mieux comprendre l'influence des différents espaceurs (phényle, phényle-thiophène ou thiophène) sur la structure et les propriétés électroniques des composés, des optimisations géométriques ont été réalisées à l'aide du logiciel Gaussian 09 grâce à la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (B3LYP/6-31G(d,p)).

La Figure 2 - 31 montre les structures des trois composés obtenues après optimisations géométriques. Comme pour les dérivés de la TPA, les trois liaisons C-N des triarylamines latérales sont coplanaires pour chaque composé et les triarylamines présentent une conformation hélicoïdale en raison de gênes stériques entre les cycles aromatiques portés par l'azote. Dans le cas de **DAD1** et **DAD3**, le bras « donneur-accepteur-donneur » est plan de l'azote à l'azote. En revanche, un défaut de planéité est observé pour **DAD2**, avec un angle de

torsion entre le phényle et le thiophène de 19° en raison des gênes stériques entre les protons des cycles aromatiques. Cependant, la partie thiophène-accepteur-thiophène reste plane.

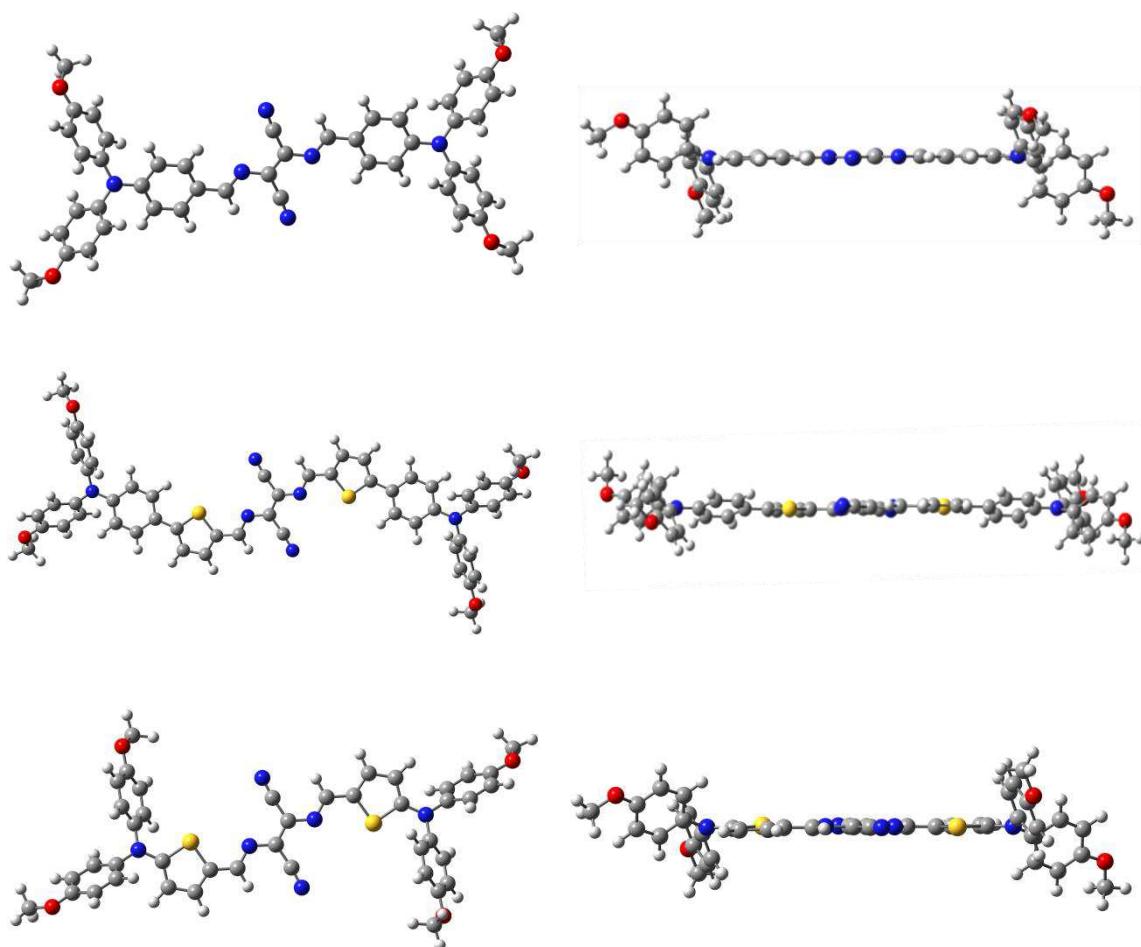


Figure 2 - 31 : Optimisations géométriques de DAD1 (en haut), DAD2 (au milieu) et DAD3 (en bas).

Les énergies théoriques des niveaux énergétiques les plus hauts occupés (HOMO) et les plus bas vacants (LUMO) ainsi que les gaps électroniques (théoriques et optiques) des trois produits **DAD1-3** sont reportés dans le Tableau 2 - 7.

Tableau 2 - 7 : Niveaux électroniques théoriques des composés DAD1-3.

Composés	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$\Delta E^{\text{théo}}$ (eV)	$\Delta E_{\text{M}}^{\text{opt}}$ (eV)
DAD1	-4.74	-2.43	2.31	2.22
DAD2	-4.68	-2.69	1.99	1.99
DAD3	-4.52	-2.29	2.23	2.00

Les niveaux HOMO des trois composés **DAD1-3** sont respectivement de -4.74, -4.68 et -4.52 eV. L'allongement du système conjugué (**DAD2**) ou le remplacement du phényle de

DAD1 par un thiophène **DAD3** provoque une déstabilisation du niveau HOMO ce qui montre bien une augmentation du caractère donneur des composés. Le produit **DAD3** présente la HOMO la plus déstabilisée, ce qui est en accord avec les analyses électrochimiques où un plus faible potentiel d'oxydation est observé pour ce produit. Le produit **DAD2** possède la LUMO la plus basse (caractère plus accepteur) à -2.69 eV contre -2.43 et -2.29 eV respectivement pour **DAD1** et **DAD3**. A nouveau, cette observation est en adéquation avec la voltampérométrie cyclique où un potentiel plus anodique de réduction est observé pour **DAD2** (-0.99 V). Enfin, l'évolution des gaps théoriques est analogue à celle montrée par les mesures électrochimiques et optiques. En effet, avec les trois méthodes, théorique et expérimentales, le composé **DAD1** présente le gap le plus important et **DAD2** le plus faible. A titre d'exemple, la comparaison des gaps théoriques et des gaps optiques en solution présente une bonne cohérence entre les résultats (Tableau 2 - 7) notamment pour le composé **DAD2** où la même valeur est obtenue (1.99 eV).

Les Figure 2 - 32, Figure 2 - 33 et Figure 2 - 34 présentent les répartitions des orbitales moléculaires HOMO et LUMO de chaque composé. Pour **DAD1** et **DAD3**, la HOMO est répartie sur tout le système conjugué, alors que pour **DAD2** celle-ci se retrouve principalement sur les triphénylaminés latérales. Par ailleurs, dans le cas de **DAD1** et **DAD2**, la LUMO est principalement centrée sur la partie électrodéficiente des molécules avec des coefficients non négligeables sur les cycles adjacents, alors que pour **DAD3** la LUMO s'étend sur tout le système conjugué.

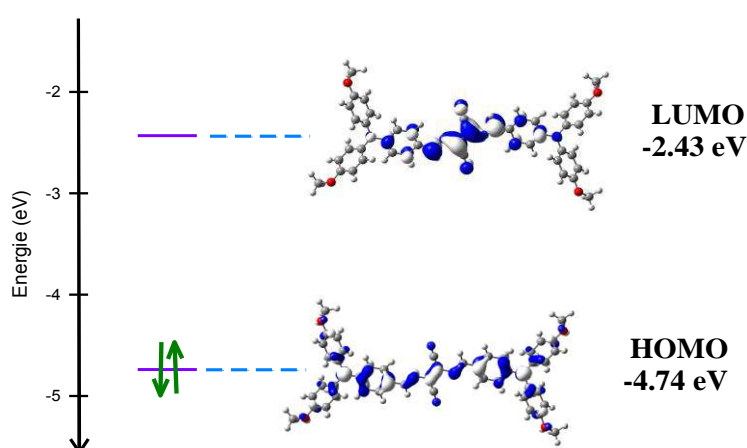


Figure 2 - 32 : Diagramme énergétique des orbitales HOMO et LUMO du composé DAD1.

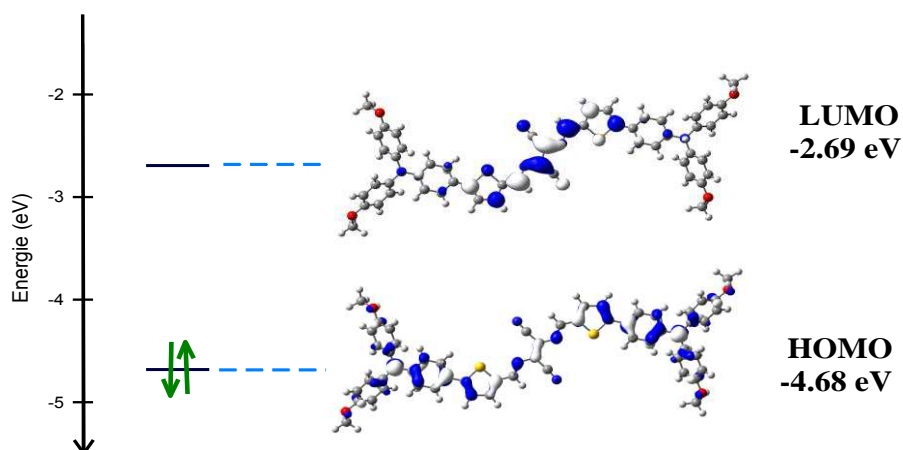


Figure 2 - 33 : Diagramme énergétique des orbitales HOMO et LUMO du composé DAD2.

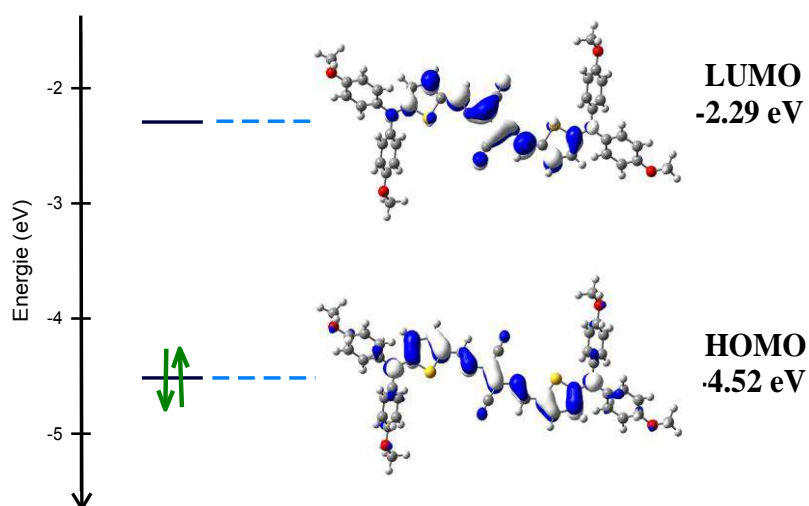


Figure 2 - 34 : Diagramme énergétique des orbitales HOMO et LUMO du composé DAD3.

Pour les trois produits, les longueurs de liaison, entre centre donneurs et accepteurs, font apparaître un caractère quinodiméthanique assez marqué, caractéristique de ce type de produits.

En plus des optimisations géométriques menées pour le composé **DAD1** de configuration E, un calcul a également été réalisé pour **DAD1-Z**. L'optimisation géométrique fait là aussi apparaître un composé globalement plan, et l'étude de longueurs de liaison suggère un caractère quinodiméthanique comme dans le cas de **DAD1-E**. Les énergies théoriques des niveaux HOMO et LUMO sont respectivement de -4.82 et -2.47 eV contre -

4.78 et -2.43 eV pour **DAD1-E**. Les niveaux HOMO étant très proches pour les deux configurations (-4.82 et -4.78 eV), aucun critère énergétique ne permet de supposer le passage de l'isomère *Z* au *E* après la double condensation. Par conséquent, comme supposé dans la partie synthèse de ce chapitre, seul l'isomère *E* est formé, sans doute par isomérisation de la double liaison centrale, pendant la seconde condensation.

Enfin, un calcul théorique à été réalisé pour le composé **7**. Comme observé sur les structures obtenues par diffraction des rayons X, l'étude des longueurs de liaison montre, entre le motif triarylamine et le motif accepteur, un caractère quinodiméthanique moins marqué pour le dérivé **7** par rapport au produit de double condensation **DAD1**.

D. Caractérisations en cellules solaires.

Afin d'évaluer le potentiel de chaque composé en tant que matériau donneur dans des cellules photovoltaïques, des dispositifs de types bicouche ont été fabriqués. Des optimisations ont été réalisées sur les composants à base de **DAD1**, notamment en incorporant une couche de calcium ou en fabriquant des cellules solaires en réseaux interpénétrés. La pureté des produits étant un facteur déterminant pour les propriétés photovoltaïques, les composés **DAD1-3** ont été purifiés trois à quatre fois sur chromatographie de gel de silice avant d'être incorporés dans les composants.

1. Cellules bicouches Donneur / C₆₀.

Des composants de type bicouche ont tout d'abord été réalisés à partir des trois composés car, relativement simple à élaborer, ils permettent une évaluation rapide des propriétés photovoltaïques.

Le protocole de préparation des cellules solaires est détaillé dans la partie expérimentale. Sur un substrat d'ITO, le PEDOT-PSS est déposé à la tournette (5000 rpm) à partir d'une solution aqueuse commerciale (Baytron ® PH500). Après traitement thermique du PEDOT-PSS (pour éliminer totalement l'eau), le matériau donneur en solution dans le chloroforme, à une concentration d'environ 5 mg / mL, est déposé à la tournette. Dans les dispositifs de type bicouche, l'efficacité photovoltaïque dépend de l'épaisseur de la couche active (donneur), et pour une première évaluation des propriétés photovoltaïques d'un composé, il est nécessaire de déterminer la densité optique optimale. Pour cela, la densité optique de la couche active a été modulée en appliquant différentes vitesses de rotation lors du dépôt du matériau donneur à la tournette. Les substrats sont ensuite placés dans un évaporateur sous vide, où 30 nm de C₆₀ sont déposés pour former la couche acceptrice des

composants. Enfin, l'évaporation de 100 nm d'aluminium sur les substrats permet de former la seconde électrode.

Les composants présentent donc une architecture de type ITO / PEDOT-PSS / Donneur / C₆₀ / Al (Figure 2 - 35) avec une surface active de 0.28 cm². Enfin, lors de chaque campagne de fabrication de composants, huit substrats sont préparés permettant ainsi de caractériser seize cellules.

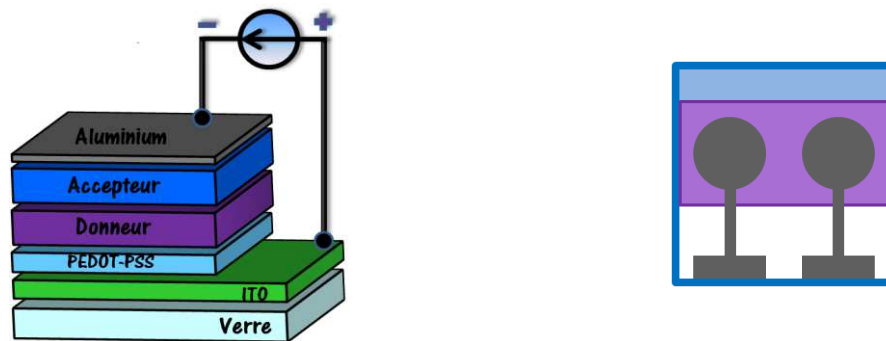


Figure 2 - 35 : Architecture d'une cellule solaire de type bicouche (à gauche) et vue de dessus d'un dispositif (à droite).

Une fois les composants terminés, ils sont rapidement placés en boîte à gants, sous atmosphère d'argon, pour limiter la dégradation des constituants du dispositif et évaluer leurs propriétés photovoltaïques. Les caractéristiques des composants sont obtenues par mesure de la densité de courant J , en fonction de la tension appliquée aux bornes du dispositif (courbe J/V). En premier lieu, les dispositifs sont caractérisés dans l'obscurité afin de vérifier l'absence de densité de courant (comportement de diode). Ensuite, la caractérisation des dispositifs sous éclairage de 90 mW/cm² (simulateur solaire, AM 1.5) permet d'obtenir les trois caractéristiques importantes d'une cellule solaire : la tension de circuit ouvert V_{oc} , la densité de courant de court-circuit J_{sc} et le facteur de forme FF .

Les composants élaborés à partir de **DAD2** n'ont pas permis l'obtention de résultats satisfaisant principalement en raison d'une densité de courant très faible (inférieure à 0.5 mA/cm²). Ce résultat était attendu dans la mesure où ce composé, très peu filmogène, n'a pas permis l'obtention de films de qualité suffisante lors du dépôt par voie humide. De plus, un décalage hypsochrome est observé entre les spectres UV-Visible en solution et à l'état solide, ce qui est inhabituel pour cette série de molécules. Ces premiers résultats décevants devront ultérieurement être vérifiés *via* l'élaboration de cellules par évaporation sous vide à partir du produit **DAD2**.

Le Tableau 2 - 8 présente les caractéristiques (V_{oc} , J_{sc} et FF) des meilleurs dispositifs obtenus pour **DAD1** et **DAD3**, et le rendement de photoconversion moyenné (sur trois ou quatre cellules suivant les cas).

Tableau 2 - 8 : Caractéristiques des cellules photovoltaïques avant traitement thermique

efficacités moyennes calculées sur trois^a ou quatre^b, cellules sous éclairage de 90 mW/cm².

Composés	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
DAD1	0.73	2.49	35	0.47<0.58 ^b < 0.70
DAD3	0.47	2.20	47	0.16>0.38 ^a > 0.53

Pour le composé **DAD1**, une efficacité de 0.70 % est obtenue, résultant d'une tension de circuit ouvert V_{oc} de 0.73 V, d'une densité de courant J_{sc} de 2.49 mA/cm² et d'un facteur de forme de 35%. Dans le cas de **DAD3**, une densité de courant similaire à **DAD1** (2.2 mA/cm²) et un meilleur facteur de forme (47%) ne permettent pas l'obtention d'une meilleure photoconversion (0.53%), en raison d'une tension de circuit ouvert plus faible. Cependant cette diminution de 260 mV entre la tension de circuit ouvert de **DAD1** et celle de **DAD3** est cohérente avec les analyses en voltampérométrie cyclique où un potentiel d'oxydation plus faible (0.58 V) est observé pour **DAD3** (contre 0.76 V pour **DAD1**).

Dans le but d'améliorer les performances des composants, des traitements thermiques ont été effectués sur les substrats à l'aide d'une plaque chauffante de précision, sous atmosphère inerte. Pour cela, dans une série de huit substrats, deux sont choisis pour une première évaluation de la température de recuit optimale (T_{op}). L'expérience est tout d'abord menée à 80°C, pendant 10 min, puis les performances des composants sont évaluées sous illumination. Ensuite, la température de recuit est augmentée par palier de 10°C jusqu'à obtention de la meilleure efficacité photovoltaïque, parfois au détriment des autres paramètres. L'expérience est arrêtée lorsqu'une diminution de la photoconversion est observée. Afin d'affiner l'estimation de la température optimale de recuit, des traitements thermiques à $T_{op} - 5^\circ\text{C}$, T_{op} et $T_{op} + 5^\circ\text{C}$ sont appliqués aux six substrats restants.

Le Tableau 2 - 9 présente les meilleures caractéristiques obtenues (V_{oc} , J_{sc} et FF), et l'efficacité sous forme de moyenne, après un traitement thermique de 120°C pour **DAD1** et 110°C pour **DAD2**.

Tableau 2 - 9 : Caractéristiques des cellules photovoltaïques après traitement thermique*efficacités moyennes calculées sur trois^a ou quatre^b, cellules sous éclairement de 90 mW/cm².*

Composés	Température recuits	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
DAD1	120°C	0.84	3.65	35	0.81<0.92 ^b < 1.18
DAD3	110°C	0.52	4.28	36	0.53<0.71 ^a < 0.89

Dans le cas des composants dérivés de **DAD1**, le traitement thermique conduit à une nette amélioration de la photoconversion (1.18 %), principalement due à une augmentation de la tension de circuit ouvert (0.84V) et de la densité de courant (3.65 mA/cm²). La Figure 2 - 36 présente les courbes J / V obtenues avec le meilleur dispositif (avant et après traitement thermique) ainsi que le spectre d'action correspondant. Ce spectre est obtenu par mesure du courant généré par un dispositif en fonction de la longueur d'onde de la source lumineuse (banc de mesure IPCE). Ici, l'expérience, menée sur une cellule présentant une densité de courant de 3.44 mA/cm² après recuit, indique que la bande de transfert de charge du composé **DAD1** contribue à la génération du photocourant avec une EQE de 20% à 580 nm.

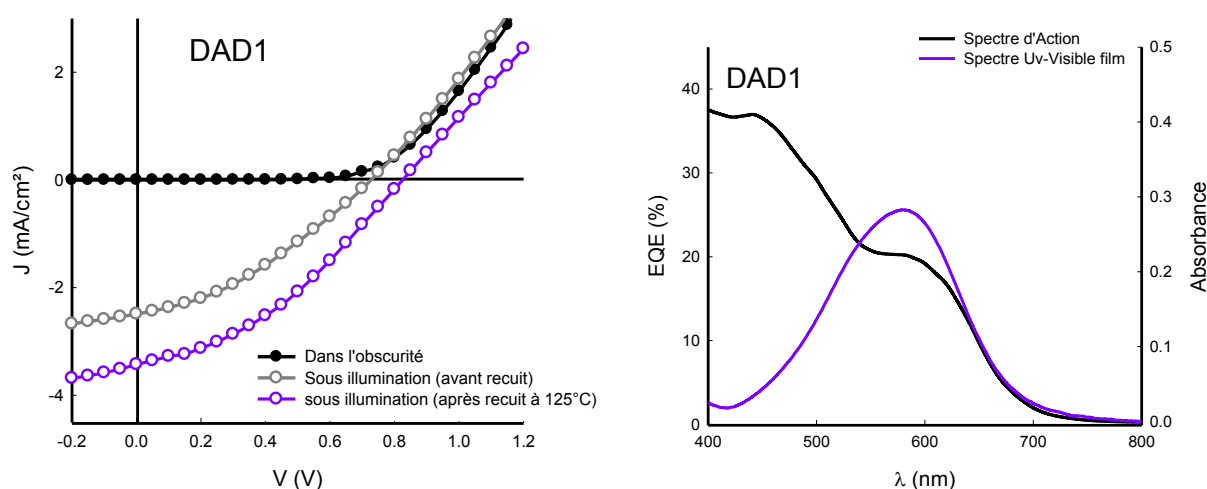


Figure 2 - 36 : A gauche : Courbes J / V du meilleur dispositif DAD1 /C₆₀. A droite : Spectres d'action et Spectre UV-Visible d'un film.

Concernant le composé cible **DAD3**, un rendement de photoconversion de 0.89% est obtenu après traitement thermique, résultant de la combinaison d'une tension de circuit ouvert V_{oc} de 0.52 V, d'une densité de courant J_{sc} de 4.28 mA/cm² et d'un facteur de forme de 36% (Figure 2 - 37). Dans ce cas, les recuits améliorent la tension de circuit ouvert, et plus significativement la densité de courant, mais la chute du facteur de forme limite le rendement

de photoconversion. Cette dégradation du facteur de forme, sans doute imputable à des problèmes d'interfaces, est souvent observée lors du recuit sur les dispositifs basiques fabriqués au laboratoire. Le spectre d'action, réalisé avec un dispositif possédant une densité de courant de 4.28 mA/cm², montre une EQE_{max} de 14% à 632 nm (indiquant la participation de la bande de transfert de charge de **DAD3**).

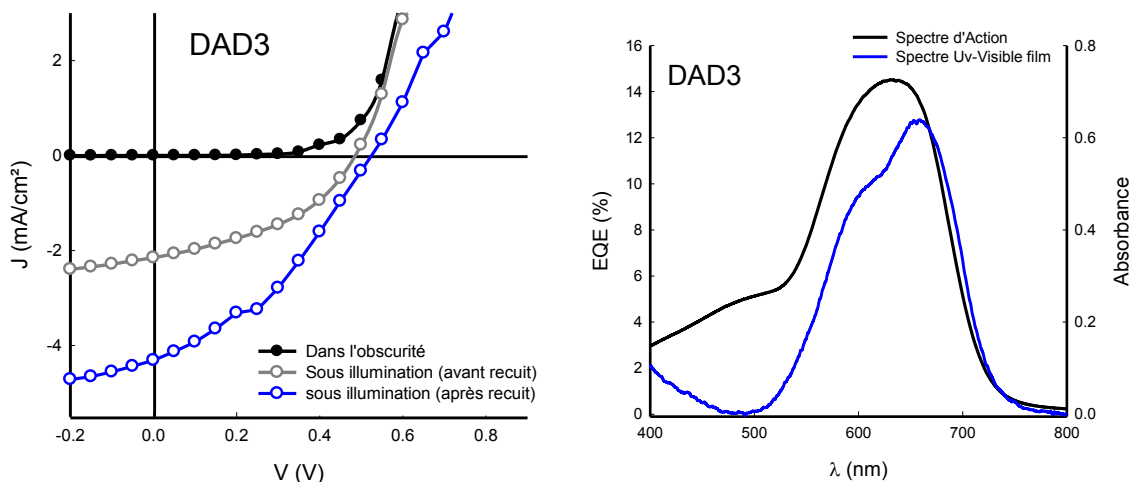


Figure 2 - 37 : A gauche : Courbes J / V du meilleur dispositif DAD3 /C₆₀. A droite : Spectres d'action et Spectre UV-Visible d'un film.

2. Optimisations des composants à base de DAD1.

Le composé **DAD1** ayant donné les meilleures performances dans les dispositifs de type bicouche, des travaux d'optimisation ont été menés sur des composants incorporant ce matériau.

a. Cellules bicouches Donneur / C₆₀ / Ca.

La première modification consiste en l'ajout d'une couche de 40 nm de calcium entre le C₆₀ et l'électrode d'aluminium (Figure 2 - 38). En effet, l'aluminium présente un travail de sortie de 4.3 eV alors que celui du calcium, beaucoup plus faible, est de 2.9 eV¹⁰⁵. La différence des travaux de sortie des deux électrodes ($W^{\text{ITO}} - W^{\text{cathode}}$) crée un champ électrique interne qui est proportionnel à cette différence. De plus, ce champ électrique interne, orienté de la cathode vers l'anode, favorise le transport des charges au sein du dispositif. Ainsi, la diminution du travail de sortie de la cathode, apportée par l'insertion d'une couche de

¹⁰⁵ (a) Yip, H. L.; Jen, A. K. Y., *Energ Environ Sci* **2012**, 5, 5994-6011. (b) Gupta, V.; Kyaw, A. K. K.; Wang, D. H.; Chand, S.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J., *Sci Rep-Uk* **2013**, 3.

calcium, permet, en théorie, d'établir un champ électrique plus important entre les électrodes, ce qui peut favoriser le déplacement des charges.

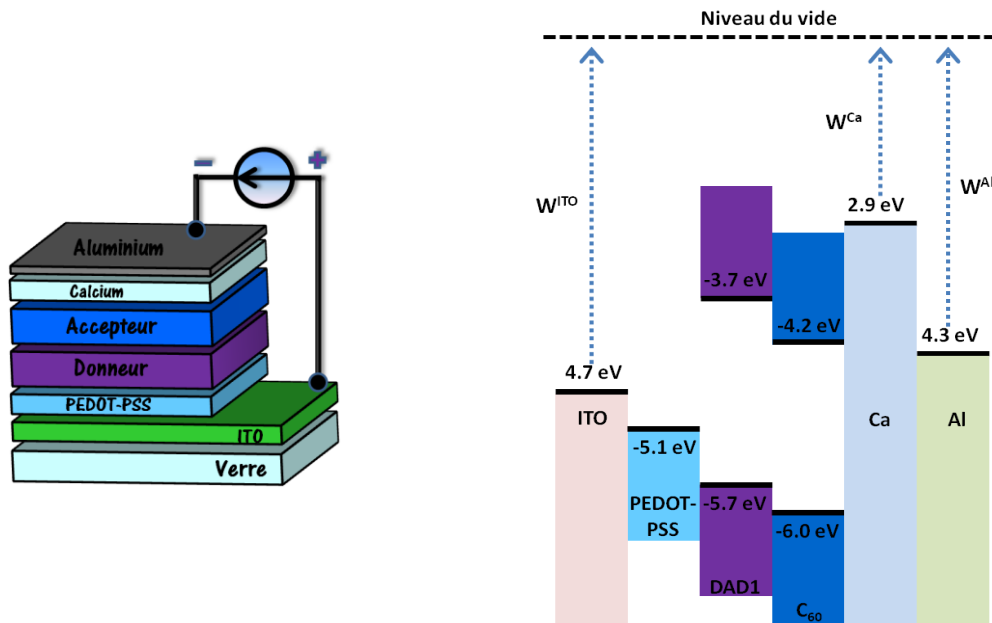


Figure 2 - 38 : Architecture d'une cellule de type ITO / PEDOT-PSS / Donneur / C₆₀ / Ca / Al (à gauche) et Niveaux d'énergie des constituants du dispositif correspondant (à droite).

Le même protocole expérimental est utilisé pour les dépôts du PEDOT-PSS et du donneur. En revanche, le C₆₀, le calcium et l'aluminium sont évaporés, sous vide, dans un PVD sous atmosphère inerte, en boîte à gants. En effet, le calcium étant beaucoup plus sensible à l'air que l'aluminium, il est nécessaire de manipuler les substrats en cours de fabrication sous atmosphère inerte.

Le Tableau 2 - 10 regroupe les résultats obtenus pour ces dispositifs en comparaison à ceux trouvés précédemment pour **DAD1**, avant traitement thermique.

Tableau 2 - 10 : Caractéristiques des cellules photovoltaïques sans traitement thermique

efficacités moyennes calculées sur quatre cellules sous éclairnement de 90 mW/cm².

Composés	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
DAD1	0.73	2.49	35	0.47<0.58<0.70
DAD1/Ca	0.70	4.19	42	0.98<1.11<1.21

L'insertion d'une couche de calcium conduit avant recuit à un rendement de photoconversion de 1.21% contre 0.70% précédemment (Figure 2 - 39). Cette augmentation

est principalement liée à l'amélioration du facteur de forme (42%) et de la densité de courant ($4.19\text{mA}/\text{cm}^2$) montrant ainsi un transport de charges plus efficace. La tension de circuit ouvert reste, quant à elle, similaire entre les deux types de composants. La mesure IPCE a été réalisée sur une cellule ayant une densité de courant de $4.19\text{ mA}/\text{cm}^2$. Ainsi, le spectre d'action présente un EQE_{max} de 14% à 580 nm, ce qui confirme le résultat observé sur les dispositifs sans calcium.

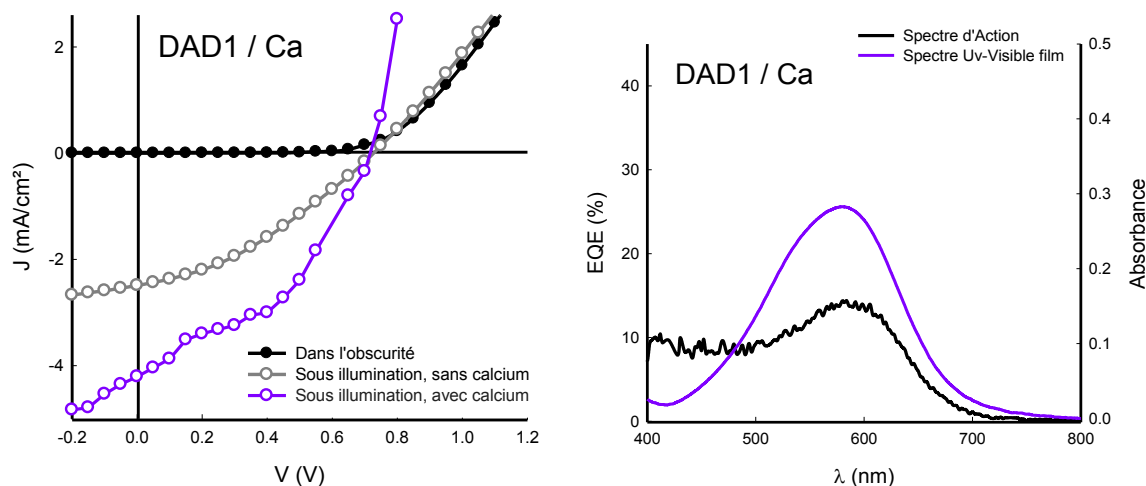


Figure 2 - 39 : A gauche : Courbes J / V du meilleur dispositif DAD1 / Ca. A droite : Spectres d'action et Spectre UV-Visible d'un film.

Enfin, des recuits à 100°C pendant 10 min ont été effectués sur certains dispositifs, mais ceux-ci ont conduit à une forte diminution de l'efficacité (0.3% au mieux) résultant d'une chute de la tension de circuit ouvert et du facteur de forme.

b. Cellules à réseaux interpénétrés donneurs / PC₆₁BM.

Les cellules de type bicouche, simples à élaborer, présentent toutefois une interface donneur-accepteur limitée (se résumant à la surface de la cellule). En conséquence, la séparation des excitons, initiée à cette interface, se retrouve elle aussi limitée. Les cellules à réseaux interpénétrés, dans lesquelles les matériaux donneur et accepteur sont incorporés dans une seule couche active, permettent d'obtenir une interface beaucoup plus importante. Ainsi, des dispositifs de ce type ont été fabriqués à partir du composé **DAD1** et de PC₆₁BM, dérive soluble du C₆₀, comme accepteur. La couche active est déposée à la tournette à partir d'une solution de **DAD1**/ PC₆₁BM (ratio massique : 1 / 2) sur un substrat d'ITO recouvert de PEDOT-PSS. A nouveau, différentes vitesses de dépôt ont été utilisées afin de faire varier la densité optique de la couche active. Enfin, le dépôt de 100 nm d'aluminium par évaporation

sous vide finalise l'élaboration des dispositifs, qui présentent une architecture de type ITO / PEDOT-PSS / DAD1 : PC₆₁BM (1 : 2) / Al (Figure 2 - 40).

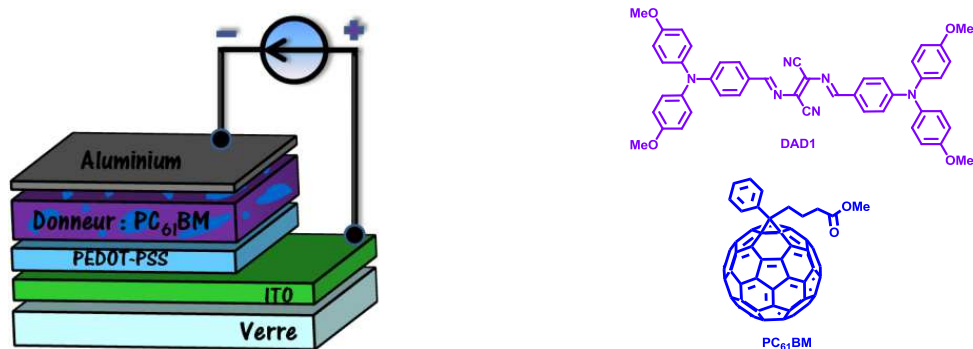


Figure 2 - 40 : Architecture d'un dispositif en réseaux interpénétrés (à gauche) et molécules incorporées (à droite).

Les caractérisations de ces premiers dispositifs ont conduit à des résultats peu concluants, avec une efficacité inférieure à 0.04 %. Ici, les paramètres limitants sont le facteur de forme FF (<25%) et surtout la densité de courant J_{sc} qui n'excède pas 0.6 mA/cm². Par ailleurs, la valeur de tension de circuit ouvert reste similaire à celles obtenues précédemment, (0.7 V). Enfin, les traitements thermiques n'ont pas permis d'améliorer les performances des cellules. Cependant, ces résultats ne permettent pas de conclure sur l'intérêt de réaliser des composants en réseaux interpénétrés à partir de **DAD1**. En effet, ce type de technologie demande une mise au point plus longue, par rapport aux dispositifs de types bicouche, notamment sur le ratio en masse donneur / PC₆₁BM, sur les conditions de dépôts (paramètres de spin-coating, solvant) et sur les températures de traitements thermiques.

E. Conclusion.

En résumé, trois nouveaux produits de types D-A-D ont été synthétisés, caractérisés et incorporés dans des dispositifs photovoltaïques. Ces composés ont été obtenus par réaction entre un aldéhyde et le DAMN. Une nouvelle méthode de synthèse de ces systèmes, par activation micro-ondes, a permis d'augmenter les rendements et de diminuer les temps de réaction par rapport aux modes opératoires décrits dans la littérature. Une attention particulière s'est portée sur le mécanisme réactionnel, qui à notre connaissance n'a jamais été expliqué. Ce début d'étude mécanistique semble indiquer que l'isomérisation de la double liaison centrale survient lors de la seconde condensation et peut être acido-catalysée.

Les propriétés électroniques des trois composés ont été déterminées par voltampérométrie cyclique, par spectroscopie UV-visible et d'émission et par calculs

théoriques. Ces études conduisent à des résultats cohérents, et montrent que les trois produits absorbent sur une large gamme spectrale du visible et peuvent être potentiellement intéressants pour l'OPV. De plus, les analyses thermiques démontrent une bonne stabilité des différents matériaux.

Enfin, des composants photovoltaïques ont été élaborés à partir des trois produits et conduisent à des résultats satisfaisants, notamment avec le composé **DAD1** qui a permis de dépasser les 1% de rendement de photoconversion. Des optimisations au niveau des dispositifs sont à prévoir, entre autre avec le composé **DAD1**. En effet, un dépôt du donneur par évaporation sous vide pourrait conduire à de meilleures performances.

III - Systèmes conjugués Donneur-Accepteur.

Les résultats précédents du laboratoire ainsi que la littérature démontrent que des systèmes donneur-accepteur simples à base de triarylamine peuvent être incorporés efficacement comme matériaux actifs dans des cellules solaires organiques. Par exemple, A. Leliège a démontré que les composés DA et DAITM permettaient des rendements de conversion atteignant respectivement 2.5 et 2.97%. Ces exemples montrent également l'importance du groupe électro-attracteur terminal sur les performances du composant (Figure 2 - 41).

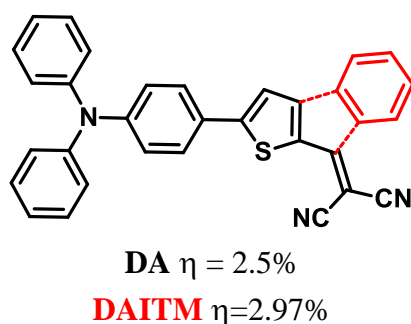


Figure 2 - 41 : Structure de DA et DAITM.

Le travail présenté ici s'appuie sur ces résultats et vise à étudier l'impact de modifications modérées sur ces modèles prometteurs. Pour cette étude, les positions libres de la diphenylarylamine ont été fonctionnalisées par des groupes méthoxy connus pour améliorer dans de nombreux cas les propriétés semi-conductrices des matériaux.

Ainsi, cette étude porte sur douze nouveaux composés qui se différencient par la nature et la longueur du système conjugué (thiophène, phényle, phényle-thiophène, phényle-furane ou bithiophène) ou de l'accepteur (dicyanovinyle, indanedione, mono ou bis dicyanovinylindanedione, diéthylthiobarbiturique) (Figure 2 - 42).

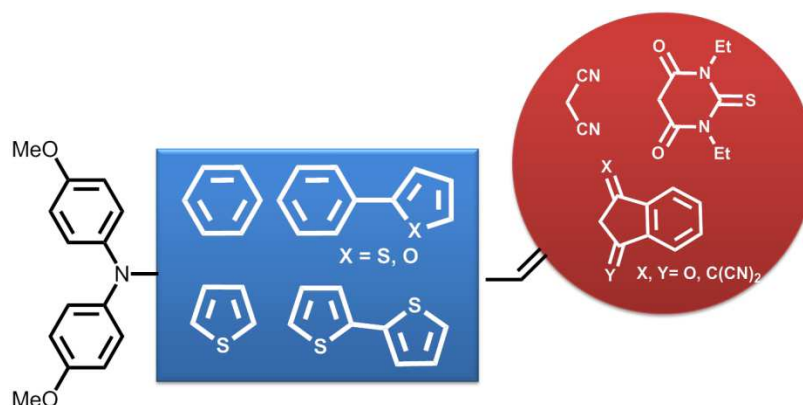


Figure 2 - 42

La synthèse des différents analogues, ainsi que leurs caractérisations électroniques et thermiques sont présentées. En dernier lieu, une première évaluation des performances en cellules photovoltaïques de types bicouches sont discutées.

A. Synthèse des composés cibles.

La synthèse des cibles Donneur-Accepteur **DA1-12** a été effectuée par condensation de réactifs de Knoevenagel porteurs de groupes électroattracteurs sur les aldéhydes **A1-5** (Schéma 2 - 15). Différents réactifs ont été utilisés pour réaliser cette condensation : malonodinitrile, acide thiobarbiturique, indane-1,3-dione, 3-(dicyanométhylidène)indane-1-one et 1,3-bis(dicyanométhylidène)indane. Les aldéhydes **A1-4** ont été décrits dans la partie II de ce chapitre, et le cinquième composé **A5** dans lequel l'unité thiophène de **A3** est remplacée par un motif furane est décrit au Schéma 2 - 15.

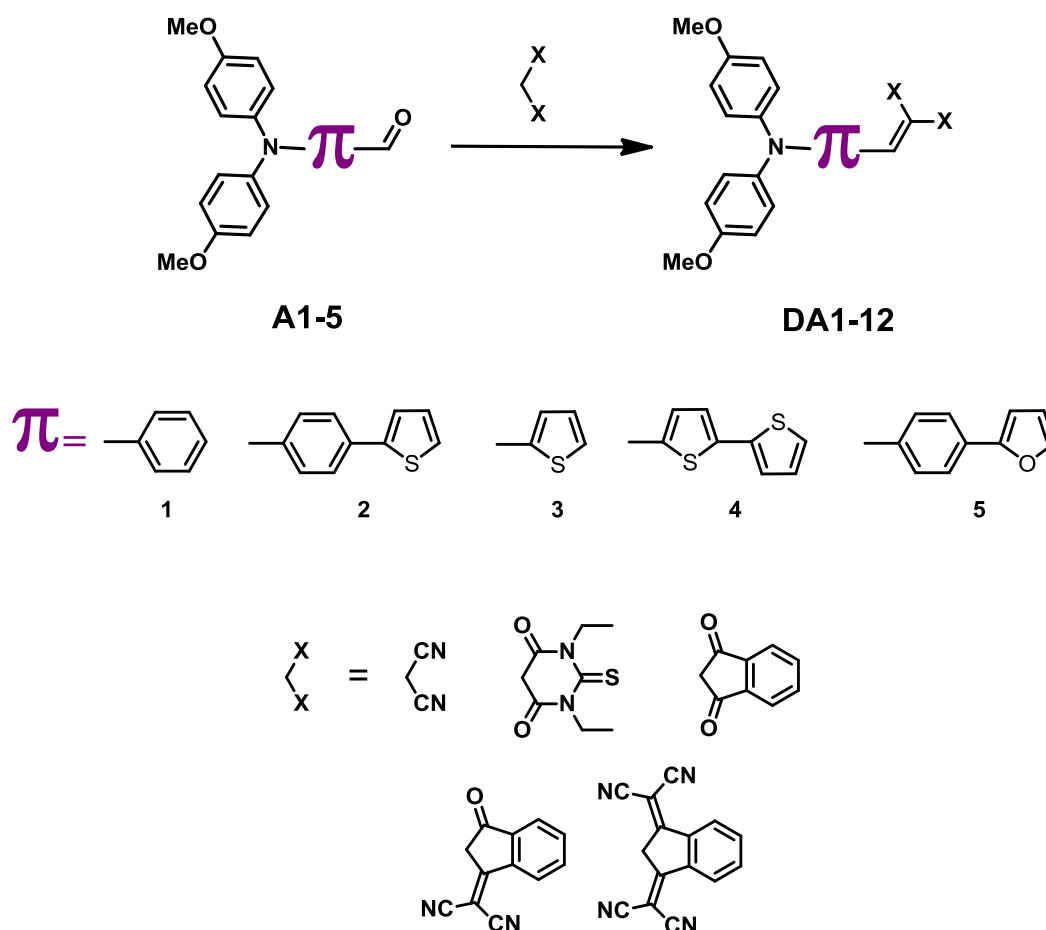


Schéma 2 - 15 : Condensation de Knoevenagel sur les composés A1-5.

1. Synthèse de l'aldéhyde A5.

L'aldéhyde **A5** est obtenu selon la méthodologie utilisée pour synthétiser le composé **A2**. Il s'agit de réaliser un couplage de Stille entre le dérivé stannylé **4** et le 5-iodo-2-carboxaldéhydefurane en présence de catalyseur (Schéma 2 - 16). Le composé cible est obtenu avec un rendement de 59%. Néanmoins, ce dernier est plus difficile à purifier que son homologue thiophénique **A2** car il s'oxyde plus facilement notamment lors de la purification sur gel de silice.

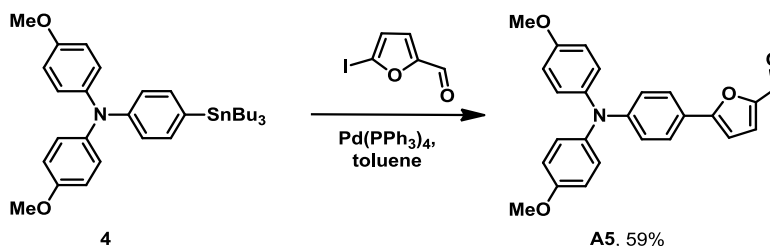


Schéma 2 - 16 : Synthèse de l'aldéhyde A5.

2. Synthèse des composés DA1-5.

Les composés **DA1-5** sont obtenus par condensation de Knoevenagel du malonodinitrile sur les cinq aldéhydes **A1-5** en présence de quelques gouttes de triéthylamine (Schéma 2 - 17). La condensation est réalisée au reflux du chloroforme pour les composés cibles **DA1** et **DA3**, et à température ambiante pour les trois autres produits.

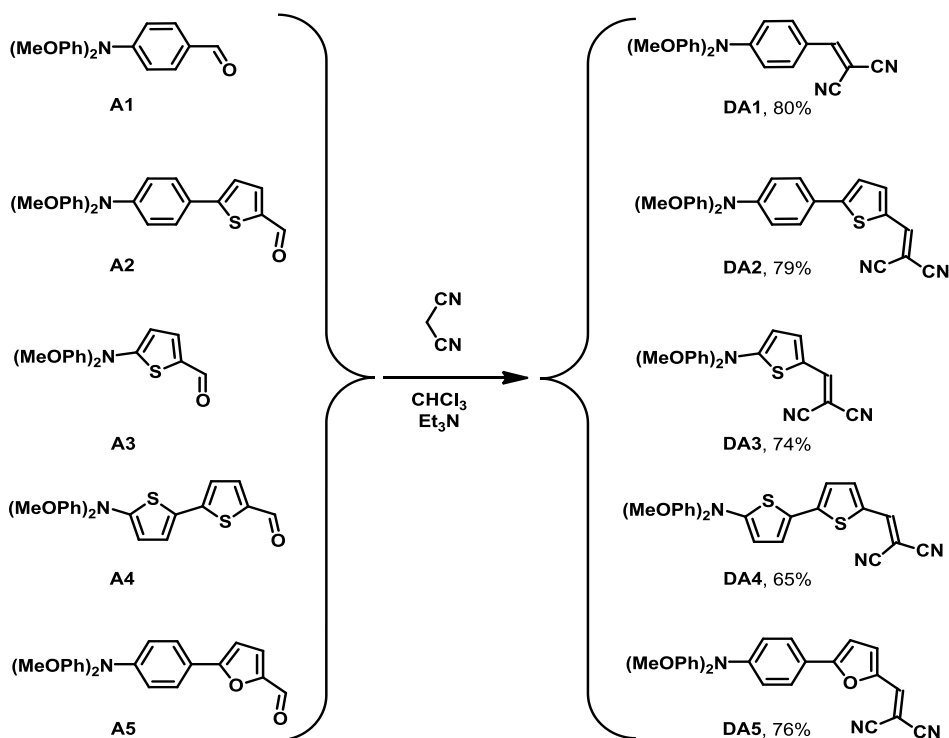


Schéma 2 - 17 : Synthèse des composés DA1-5.

Les produits cibles **DA1-5** sont obtenus avec des rendements allant de 65 à 80%. Dans le cas du composé **DA4**, la purification s'est avérée plus difficile que pour les autres produits qui n'ont pas nécessité de précautions particulières. En effet, lors d'un premier essai, le composé **DA4** s'est dégradé lors de l'évaporation du solvant. Afin d'isoler le produit, le brut réactionnel est juste concentré et une chromatographie rapide sur gel de silice est réalisée pour éliminer le maximum d'impuretés qui pourraient conduire à la dégradation du produit. Une seconde purification sur colonne permet d'obtenir le composé **DA4** avec un rendement de 65%.

3. Synthèse des composés **DA6** et **DA7**.

Les produits **DA6** et **DA7** sont synthétisés à partir des aldéhydes **A2** et **A4** et de l'acide diéthylthiobarbiturique (Schéma 2 - 18). La condensation est effectuée à température ambiante dans le chloroforme, en présence d'une quantité catalytique de triéthylamine¹⁰⁶.

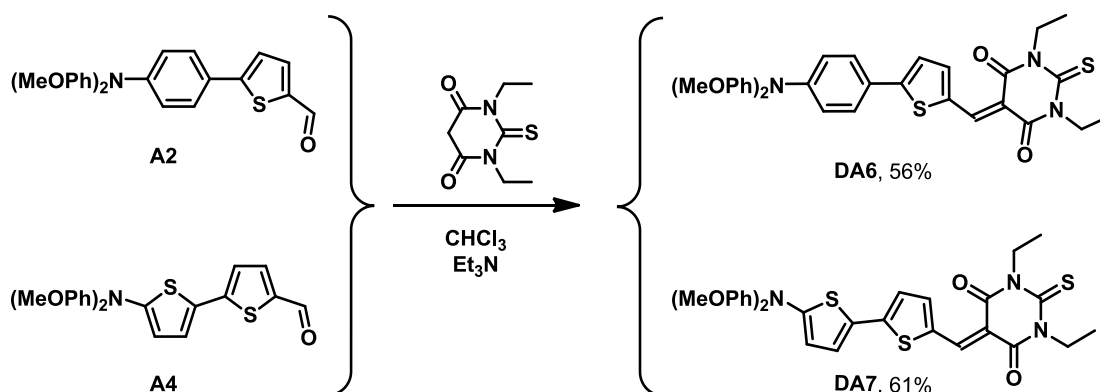


Schéma 2 - 18 : Synthèse des composés **DA6** et **DA7**.

Les composés cibles **DA6** et **DA7** sont respectivement obtenus avec 56% et 61% de rendement. Cependant, le composé **DA6** se dégrade sur gel de silice, ce qui rend sa purification délicate. Un essai de purification sur alumine neutre n'a pas permis d'éviter ce problème car le produit adhère sur le gel d'alumine. Finalement, le produit est purifié trois fois par flash-chromatographie et après traitement préalable de la silice avec 1% de triéthylamine.

¹⁰⁶ Demeter, D.; Rousseau, T.; Leriche, P.; Cauchy, T.; Po, R.; Roncali, J., *Advanced Functional Materials* **2011**, *21*, 4379-4387.

4. Synthèses des composés DA8 et DA9.

Les composés **DA8** et **DA9**, contenant l'indanedione comme motif accepteur, sont obtenus dans les mêmes conditions que précédemment (Schéma 2 - 19). Il s'agit de mettre en solution les réactifs et d'ajouter quelques gouttes de triéthylamine. La réaction est menée à température ambiante, avec un défaut d'indanedione afin de limiter la polycondensation de ce dernier¹⁰⁷.

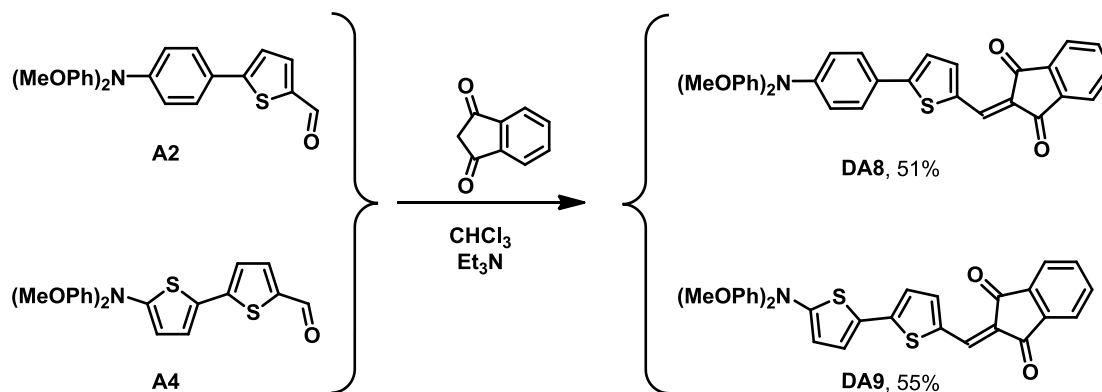


Schéma 2 - 19 : Synthèse de DA8 et DA9.

A nouveau, la purification des produits cibles s'est avérée difficile. En effet, les composés finaux possèdent une polarité similaire aux aldéhydes de départ. Ainsi, après purification sur colonne de gel de silice, le solide obtenu est re-précipité plusieurs fois dans un mélange dichlorométhane / pentane pour éliminer l'aldéhyde de départ.

5. Synthèse des composés DA10 et DA11.

Le Schéma 2 - 20 présente la synthèse des composés **DA10** et **DA11**. Ici, la condensation du 3-(dicyanométhylidène)indane-1-one avec les aldéhydes **A2** et **A4** a lieu en milieu neutre, au reflux de l'éthanol¹⁰⁸. Ce réactif de Knoevenagel, disponible au laboratoire, est synthétisé à partir de l'indane-1,3-dione par condensation basique avec le malonodinitrile¹⁰⁹.

¹⁰⁷ Jonescu, M. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1927, 60, 1228-1235

¹⁰⁸ (a) Raimundo, J. M.; Blanchard, P.; Gallego-Planas, N.; Mercier, N.; Ledoux-Rak, I.; Hierle, R.; Roncali, J., *J Org Chem* **2002**, 67, 205-218. (b) Raimundo, J. M.; Blanchard, P.; Frère, P.; Mercier, N.; Ledoux-Rak, I.; Hierle, R.; Roncali, J., *Tetrahedron Lett* **2001**, 42, 1507-1510.

¹⁰⁹ Bello, K. A.; Cheng, L.; Griffiths, J., *J Chem Soc, Perkin Transactions 2* **1987**, 815-818.

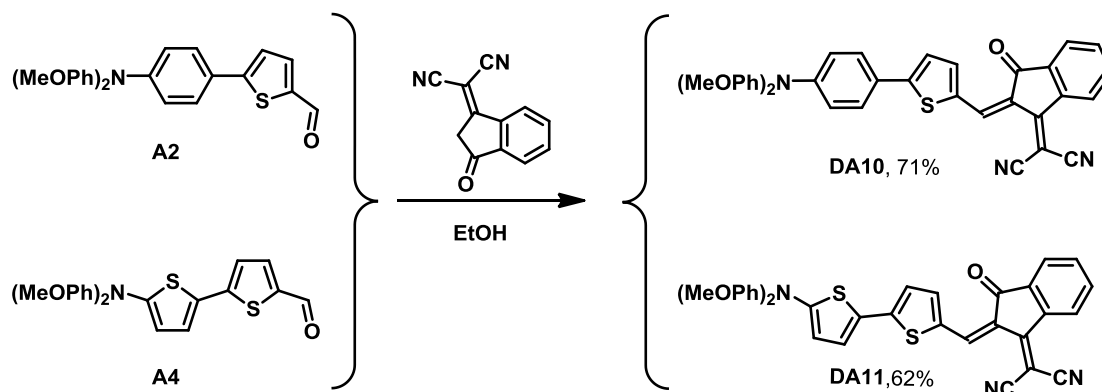


Schéma 2 - 20 : Synthèse de DA10 et DA11.

Les produits cibles **DA10** et **DA11** ont respectivement été obtenus avec des rendements de 71% et 62%. Des essais de condensation dans les conditions basiques ($\text{Et}_3\text{N} / \text{CHCl}_3$) ont été tentés à partir de **A2**, mais cette méthode limite fortement le rendement de réaction (Suivi CCM).

6. Synthèse du composé DA12.

Le produit **DA12**, est quant lui obtenu par condensation dans l'anhydride acétique de l'aldéhyde **A2** sur le bis(dicyanométhylidène)indane¹⁰⁸ (Schéma 2 - 21). Ce composé, également disponible au laboratoire, est obtenu par double condensation du malonodinitrile sur l'indane-1,3-dione dans l'éthanol en présence d'acétate de sodium¹⁰⁹.

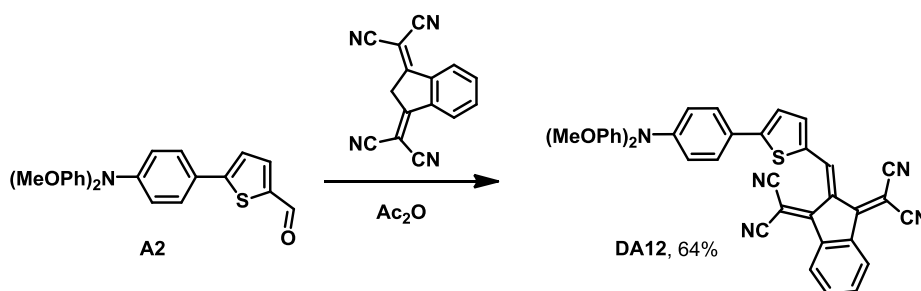


Schéma 2 - 21 : Synthèse de DA12.

Le composé cible est synthétisé avec un rendement de 64%. La purification de ce dernier est relativement simple, dans la mesure où le produit désiré précipite dans le milieu réactionnel. Une simple chromatographie sur gel de silice a été réalisée afin de s'assurer de la pureté du produit.

7. Analyse cristallographique de DA4 et DA8.

Bien que des essais de cristallisation par diffusion ou évaporation lente aient été menés sur les douze composés synthétisés, seuls les produits **DA4** et **DA8** ont permis d'obtenir des cristaux de qualité suffisante pour une résolution de structure par diffraction des rayons X. Même si leurs structures moléculaires sont analogues, les deux composés cristallisent dans des groupes d'espaces différents : monoclinique P21/n pour **DA4** et triclinique P-1 pour **DA8** (avec 1/3 de molécule de chloroforme). Comme pour les produits décrits dans la partie précédente, les motifs triarylamines des deux composés présentent une forme d'hélice en raison des gênes stériques entre les noyaux aromatiques portés par l'azote (Figure 2 - 43). Les trois liaisons portées par l'azote sont coplanaires, mais présentent des longueurs différentes. En effet, la liaison reliant l'azote au système conjugué porteur du groupe accepteur est plus courte, de l'ordre de 1.38 Å, alors que les liaisons azote – paraméthoxyphényle oscillent entre 1.43 et 1.44 Å. Cette différence illustre le caractère quinodiméthanique, marqué pour des molécules D/A, lié au transfert de charge interne entre le centre donneur et l'extrémité électro-déficente.

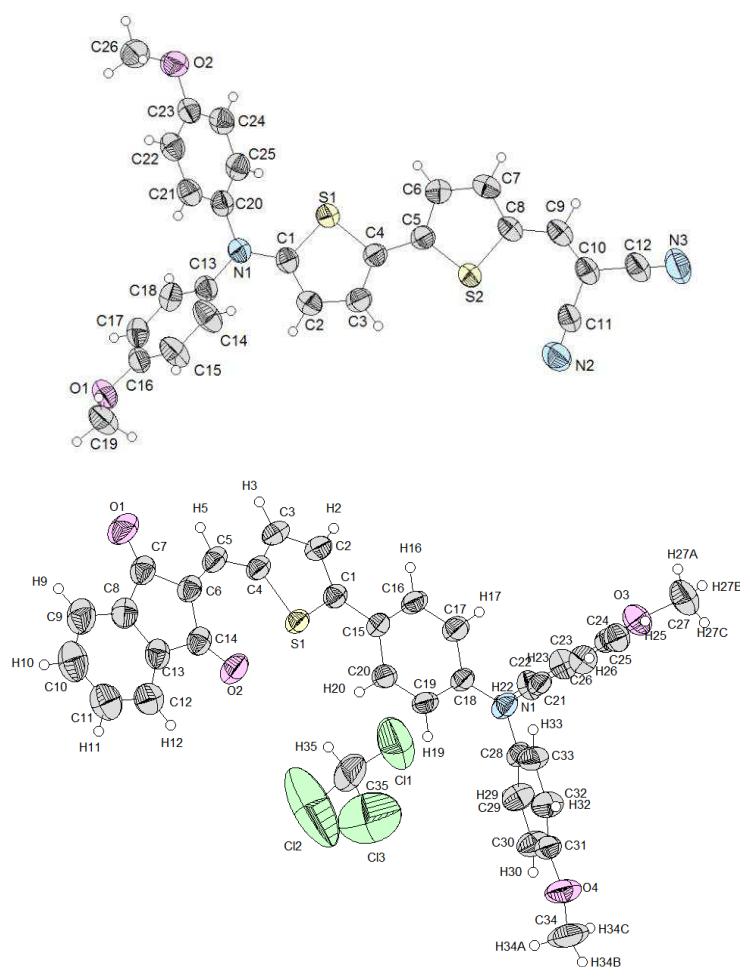


Figure 2 - 43 : Vues ORTEP des composés DA4 (haut) et DA8, 1/3 CHCl₃ (bas).

L'étude des longueurs de liaisons des deux composés ne permet pas de comparer leur qualité de conjugaison, dans la mesure où les deux molécules possèdent des espaceurs et des motifs accepteurs différents. Cependant, les deux systèmes conjugués présentent des défauts de planéité analogues avec un angle dièdre de 13.3° entre thiophènes pour **DA4** et de 12.5° entre phényle et thiophène pour **DA8**. Aussi, les angles entre l'accepteur et le thiophène adjacent, montrent une différence notable entre les deux structures. En effet, pour le composé **DA4**, l'angle mesuré est de 1.5° , alors que pour le produit **DA8**, fonctionnalisé par un motif accepteur plus encombré, les gênes stériques engendrées font passer cet angle à 5.5° . Ainsi, le groupe indanedione étant le groupe accepteur le moins encombré des groupes greffés (après le système dicyanovinyle), il est légitime de penser que l'introduction des groupes fortement électro-accepteurs plus encombrés (**DA6-12**), en lieu et place du motif dicyanovinyle (**DA1-5**) va s'accompagner d'une augmentation de cet angle de torsion. Par conséquent, l'accroissement de ces défauts à la planéité, en complément des effets électroniques des motifs accepteurs, va jouer sur les propriétés électrochimiques et spectroscopiques des molécules.

La maille des cristaux de **DA4** peut être décomposée en deux réseaux d'empilements de molécules présentant entre eux un angle de l'ordre de 81° (Figure 2 - 44).

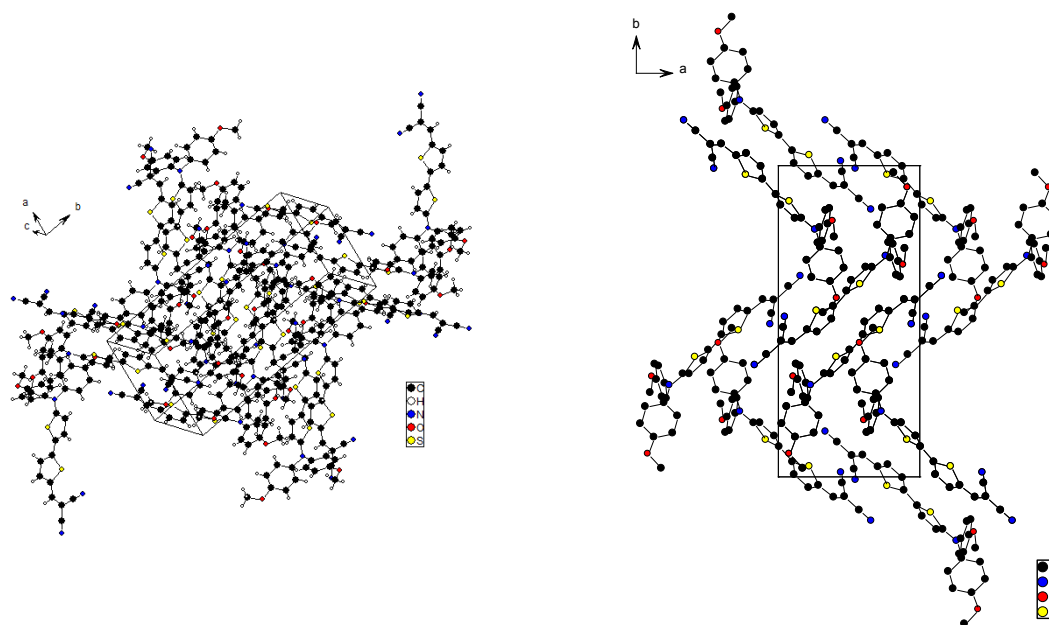


Figure 2 - 44 : Maille du composé DA4 (à gauche) et Vue d'empilements de DA4 selon l'axe c (à droite).

Sur la Figure 2 - 45 quatre molécules appartenant à un des édifices colonnaires sont représentées. Deux types d'enchaînement sont observés : l'un, entre deux molécules formant

des dimères et le second entre dimères. L'observation des deux dimères présentés en haut et en bas de la Figure 2 - 45 laisse apparaître des molécules tête-bêche avec un alignement du groupe triphénylamine donneur et de l'entité électro-déficiente dicyanovinyle. Entre ces deux extrémités, les unités bithiophènes sont parallèles et distantes d'environ 3.8 Å. Aussi, chaque dimère est légèrement décalé par rapport au précédent et là aussi, un recouvrement entre parties riches et appauvries en électrons est observé. Cette fois ci, de manière symétrique, il y a recouvrement entre un groupe dicyanovinyle et un des thiophènes de l'espaceur. La distance entre plans moyens de molécules est ici de l'ordre de 3.5 Å. L'ensemble de l'organisation pourrait s'expliquer par des interactions électrostatiques faibles entre molécules.

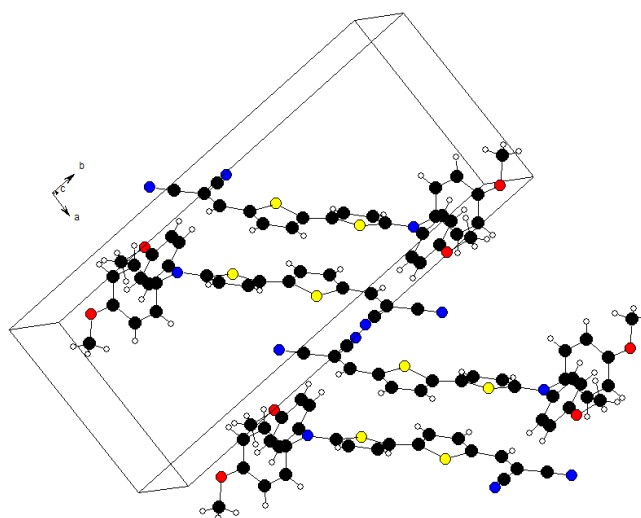


Figure 2 - 45 : Empilement des molécules de DA4 dans le cristal.

Dans les cristaux obtenus à partir de **DA8**, toutes les molécules cristallisent dans des plans parallèles et par ailleurs, 1/3 de molécule de chloroforme est piégée dans l'unité asymétrique.

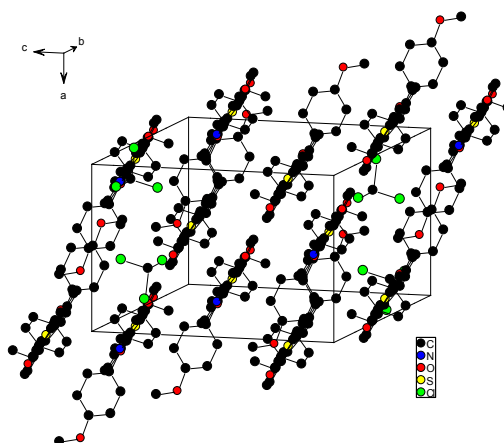


Figure 2 - 46 : Structure cristallographique du composé **DA8**, hydrogènes omis pour plus de clarté.

Les distances entre plans de molécules diffèrent en fonction du recouvrement entre composés. Ainsi les molécules tête-bêche des plans bleu et jaune, qui montrent des recouvrements importants, présentent des plans moyens distants de 4.9 Å en raison des gênes stériques dues aux groupes triphénylamine. Inversement, les composés localisés dans les plans rose et jaune se recouvrent moins. A chaque fois, le groupe accepteur d'un des deux produits vient s'opposer au thiophène de l'autre. Les gênes stériques étant moindres, la distance tombe à 3.54 Å (Figure 2 - 47).

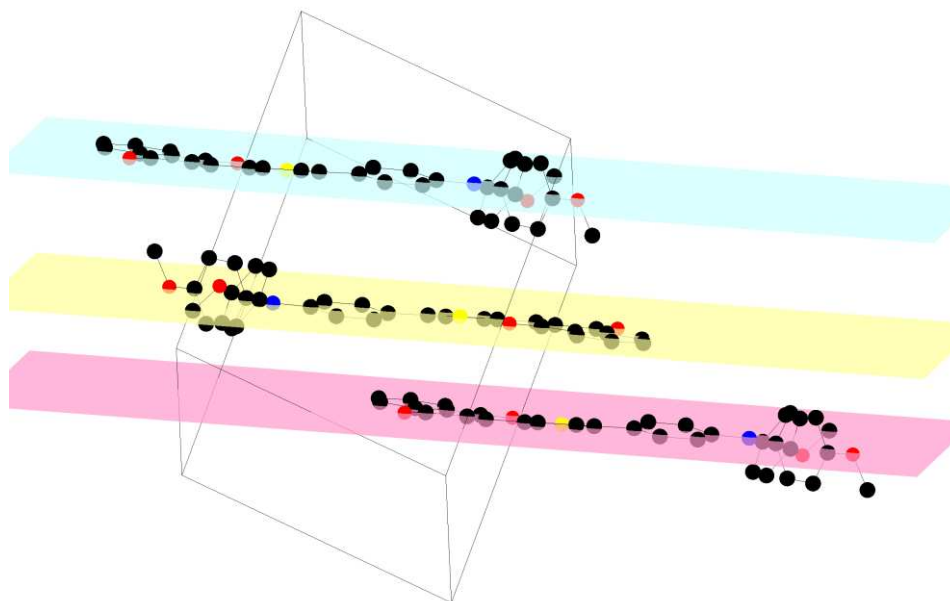


Figure 2 - 47 : Recouvrements intermoléculaires des molécules DA8.

Dans les cristaux de **DA4**, les empilements moléculaires étaient isolés les uns des autres, alors que pour **DA8**, les molécules forment des plans dans lesquels elles s'imbriquent deux à deux. Sur la Figure 2 - 48 deux molécules coplanaires, disposées tête-bêche, sont représentées. Pour chaque molécule, le carbonyle interne du groupe indanedione présente une forte interaction de type chalcogène-chalcogène intramoléculaire avec le soufre du thiophène adjacent. En effet, une distance de 2.8 Å est conservée entre les deux atomes dont la somme des rayons de Van der Waals atteint 3.32 Å.

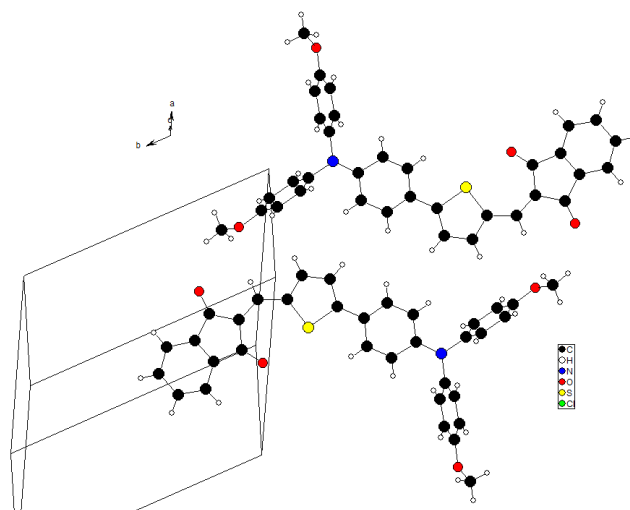


Figure 2 - 48 : Empilement tête-bêche de deux molécules de DA8.

B. Caractérisations des propriétés optiques en solution.

Les mesures de spectroscopie UV-visible de **DA1-12** ont été effectuées en solution dans le dichlorométhane. Les maxima d'absorption et les coefficients d'extinction molaire de ces composés sont reportés dans le Tableau 2 - 11. Le gap optique de la molécule en solution (ΔE_M^{opt}) est déterminé à partir du λ_{max} de la bande de transfert de charge et en appliquant la relation de Planck $E = hc/\lambda$ soit $E=1241/\lambda$.

Les spectres UV-Visible de tous les composés ont été réalisés dans le dichlorométhane. Ils présentent plusieurs bandes d'absorption à faibles longueurs d'ondes (<400 nm) et une bande plus intense à plus grandes longueurs d'ondes. Les bandes d'adsorption inférieures à 400 nm sont certainement dues à des transitions $\pi-\pi^*$. En revanche, celles situées à plus faibles énergies correspondent au transfert de charge interne (ICT) entre le groupe triarylamine et le motif accepteur latéral.

Tableau 2 - 11 : Données spectroscopiques en solution de DA1-12. CH_2Cl_2 , $C=10^{-5}mol.L^{-1}$.

Composés	λ_{max} (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	ΔE_M^{opt} (eV)
DA1	274	17 800	2.78
	446	34 500	
DA2	355	9 950	2.39
	519	27 500	
DA3	279	11600	2.61
	475	39 800	
DA4	365	11 900	2.15
	576	33 900	
DA5	281	27 600	2.395
	333	12 400	
	518	30 500	
DA6	279	41 500	2.165
	405	13 500	
	573	47 800	
DA7	269	24 800	1.94
	410	16 500	
	639	57 900	
DA8	268	43 200	2.27
	387	12 000	
	547	40 700	
DA9	272	54 000	2.04
	384	12 800	
	607	39 300	
DA10	284	58 800	1.96
	440	10 400	
	632	54 500	
DA11	280	79 300	1.755
	379	9 400	
	443	7 400	
	707	60 300	
DA12	276	110 000	1.77
	348	45 800	
	701	42 600	

Les produits **DA1-12** ont été artificiellement divisés par « familles » dans la discussion ci-dessous.

Les composés **DA1-5** présentent les mêmes terminaisons diméthoxydiphénylamine et dicynaovinyle et diffèrent par la nature et la longueur de leur systèmes conjugué (Figure 2 -

49). Dans le cas de **DA1**, la bande ICT est centrée sur 446 nm, avec un coefficient d'extinction molaire de 34 500 L.mol⁻¹.cm⁻¹. Pour le composé **DA2**, l'insertion du motif thiophène conduit d'une part à un décalage bathochrome de 73 nm ($\lambda_{\text{max}}=519$ nm) et d'autre part à une diminution du coefficient d'extinction molaire. Le spectre du composé **DA3**, pour lequel l'espaceur phényle de **DA1** est remplacé par un thiophène, présente une bande de transfert de charge située à 475 nm. Aussi, le maximum d'absorption de **DA4** est observé à 576 nm, avec un coefficient d'extinction molaire de 33 900 L.mol⁻¹.cm⁻¹, ce qui confère à la solution une couleur bleu-violette intense. Enfin, le remplacement du thiophène de **DA2** par un furane (**DA5**), conduit à un maximum d'absorption similaire mais avec une légère augmentation du coefficient d'extinction molaire par rapport à **DA2**. En somme, l'allongement du système conjugué et la diminution de l'énergie de résonance des cycles aromatiques qui le constituent, conduisent à des déplacements bathochromes des bandes de plus faibles énergies.

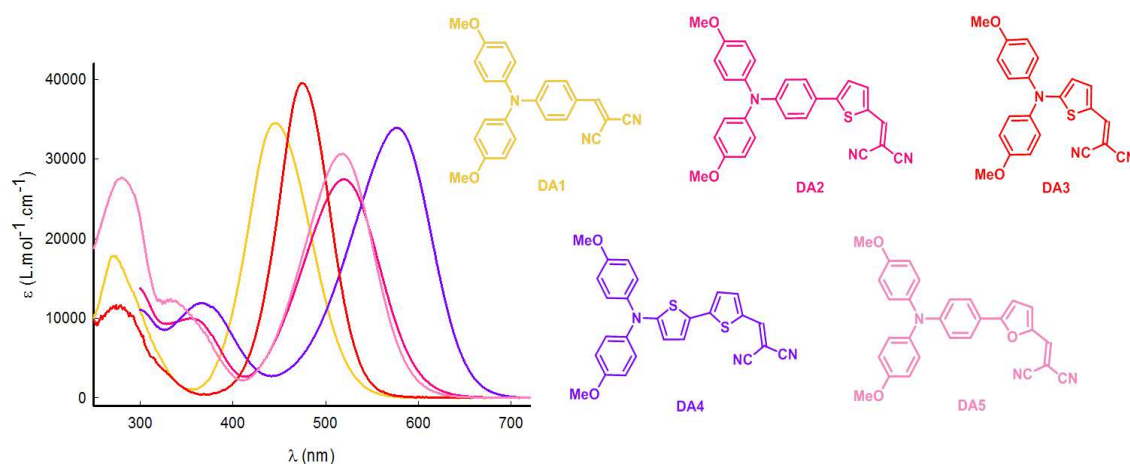


Figure 2 - 49 : Spectres UV-Visible de DA1-5 dans le dichlorométhane.

Les études des effets solvatochromes ont été menées sur les composés **DA2** et **DA4**. Les mesures ont été effectuées dans des solvants de polarités différentes (dichlorométhane, toluène, cyclohexane, acétonitrile, dioxane). Le Tableau 2 - 12 présente les maxima d'absorption de la bande à plus grande longueur d'onde en fonction du solvant.

Tableau 2 - 12 : Maxima d'absorption de DA2 et DA4 en fonction du solvant.

Composés	λ_{max} (nm)				
	CH ₂ Cl ₂	Toluène	Cyclohexane	Acétonitrile	Dioxane
DA2	519	511	507	500	503
DA4	576	561	560	557	549

Dans les deux cas, la polarité du solvant a une influence marquée sur le maximum d'absorption de la bande à faible énergie (Figure 2 - 51). Pour le composé **DA2**, le plus grand λ_{\max} est observé dans le dichlorométhane (519 nm), et le changement de solvant entraîne dans tous les cas un décalage hypsochrome du maxima d'absorption allant jusqu'à 19 nm dans l'acétonitrile. Cette tendance est retrouvée pour le produit **DA4**, qui présente des décalages hypsochromes plus marqués, pouvant atteindre 27 nm (dioxane) par rapport au spectre réalisé dans le dichlorométhane (576 nm). Ces analyses mettent en évidence une sensibilité de la bande à faible énergie en fonction du solvant (effet solvatochrome), indiquant que cette bande présente un caractère de transfert de charge (ICT).

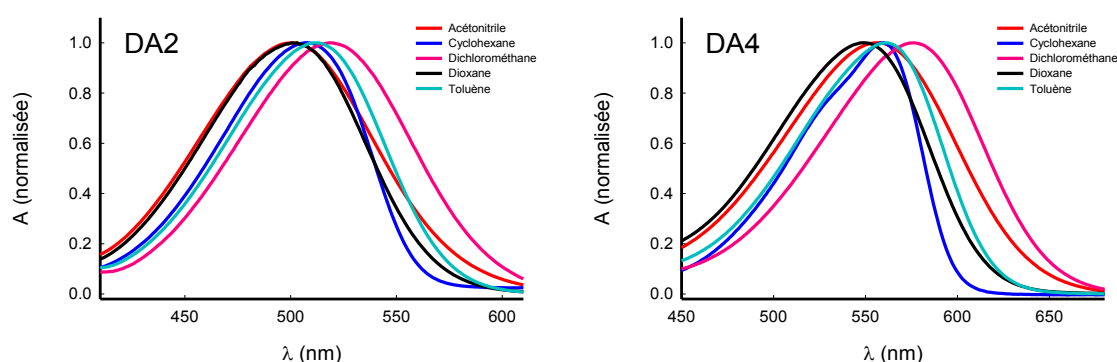


Figure 2 - 50 : Spectres UV-Visible de DA2 et DA4 dans différents solvants.

La Figure 2 - 51 compare l'influence sur les propriétés optiques du motif accepteur des molécules DA ayant le même motif donneur (phényle-thiophène). De manière logique le renforcement graduel de la force de l'accepteur a une influence importante sur la longueur d'onde de la bande de transfert de charge. En prenant **DA2** comme référence, l'introduction du groupe indane-1,3-dione conduit d'une part à un décalage bathochrome de 28 nm et d'autre part à un effet hyperchrome de la bande de transfert de charge. Dans le cas du composé **DA6**, possédant le groupement diéthylthiobarbiturique comme accepteur, la bande de transfert de charge est centrée sur 573 nm avec un coefficient d'extinction molaire de $47\,800 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. L'ajout d'un motif dicyanovinyle sur l'indane-1,3-dione décale à nouveau la bande de transfert de charge jusqu'à 632 nm (**DA10**). Enfin, le composé **DA12**, qui possède l'accepteur le plus puissant, présente une bande d'absorption relativement large avec un maximum à 701 nm. De plus, ce produit présente une bande d'absorption très intense à 276 nm.

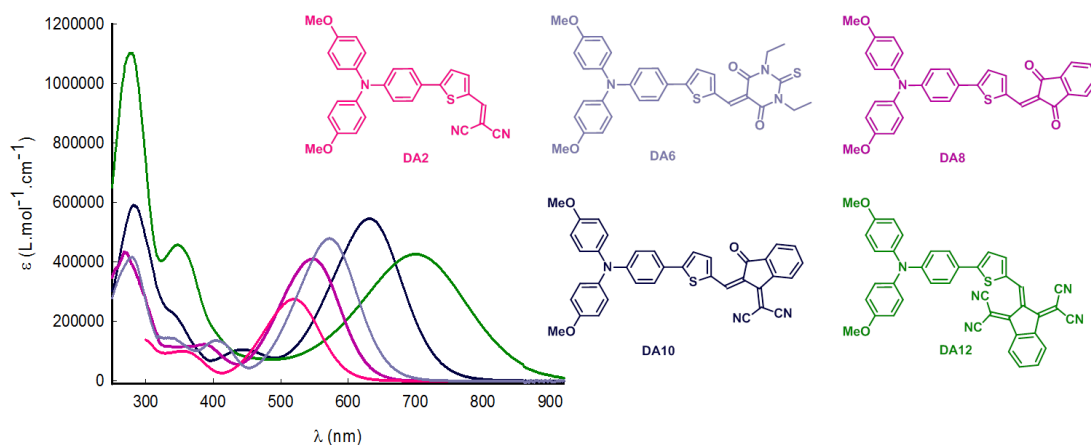


Figure 2 - 51 : Spectres UV-Visible de DA2, DA6, DA8 et DA10 dans le dichlorométhane.

De la même manière, la Figure 2 - 52 regroupe les spectres d'absorption Uv-Visible des composés présentant un motif espaceur bithiophène. Les composés **DA4**, **7**, **9** et **11** présentent tous un décalage bathochrome oscillant entre 0.21 et 0.24 eV par rapport aux systèmes **DA2**, **6**, **8** et **10** porteurs de l'espaceur phényle-thiophène. Comme précédemment, la force de l'accepteur influe fortement sur la longueur d'onde de la bande de transfert de charge. Dans le cas du composé **DA7**, cette dernière est centrée sur 639 nm avec un coefficient d'extinction molaire de 57 900 L.mol⁻¹.cm⁻¹. Le composé ayant l'indane-1,3-dione (**DA9**) comme motif accepteur présente un maximum d'absorption à 607 nm avec une légère augmentation du coefficient d'extinction molaire par rapport à **DA4**. Enfin, le composé **DA11** possède une bande d'absorption centrée sur 707 nm avec un coefficient d'extinction molaire de 60 300 L.mol⁻¹.cm⁻¹.

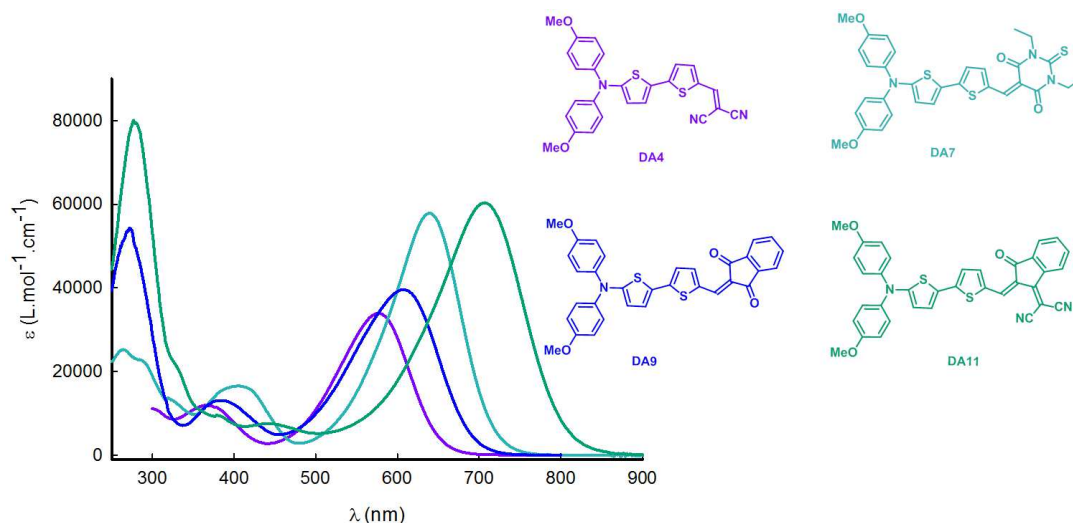


Figure 2 - 52 : Spectres UV-Visible de DA4, DA7, DA9 et DA11 dans le dichlorométhane.

C. Caractérisation des propriétés électrochimiques.

Les propriétés électrochimiques des composés **DA1-12** ont été évaluées par voltampérométrie cyclique. Les analyses sont effectuées dans le dichlorométhane avec l'hexafluorophosphate de tetrabutylammonium comme électrolyte support. Les potentiels d'oxydation et de réduction sont rapportés à l'électrode au calomel saturé (ECS) après standardisation par rapport au ferrocène ($E_{Fc/Fc^+} = + 0,405 \text{ V / ECS}$).

Le **Tableau 2 - 13** regroupe les potentiels d'oxydation et de réduction des composés **DA1-12** ainsi que la différence ΔE_M^{elec} entre les potentiels d'oxydation et de réduction. Les processus n'étant pas toujours réversibles, il n'est pas question ici de parler formellement de gap électrochimique mais cette donnée peut néanmoins être discutée et rapprochée des données spectroscopiques.

Tableau 2 - 13 : Potentiels de pic d'oxydation et de réduction. *Electrode de travail Pt et contre électrode en Pt, $v=100 \text{ mV/s}$, réf. Ag/AgNO_3 , $0,5 \text{ mM}$ dans $0,1 \text{ M}$ de $\text{TBAPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (*Pics irréversibles).*

Composés	E_{ox}^1	E_{ox}^2	E_{red}^1	E_{red}^2	ΔE_M^{elec} (eV)
DA1	0.88	1.35*	-1.31*	-	2.19
DA2	0.73	1.42*	-1.17*	-	1.90
DA3	0.95	1.47*	-1.30*	-	2.25
DA4	0.69	1.41*	-1.18*	-	1.87
DA5	0.71	1.38*	-1.25*	-	1.96
DA6	0.71	1.38*	-0.96*	-	1.67
DA7	0.65	1.32*	-0.95*	-	1.60
DA8	0.70	1.37*	-1.06*	-	1.76
DA9	0.63	1.30*	-1.04*	-	1.67
DA10	0.72	1.40*	-0.82*	-	1.54
DA11	0.65	1.34*	-0.86*	-	1.51
DA12	0.73	1.39*	-0.49*	-1.16*	1.23

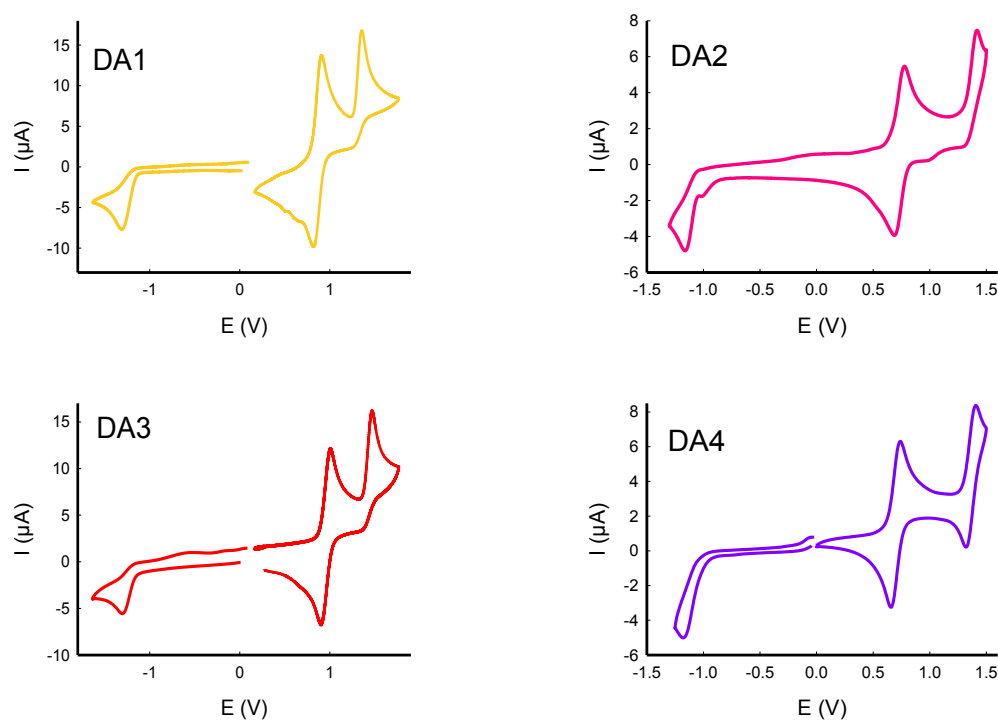
Les analyses en voltampérométrie cyclique montrent pour chaque composé DA deux processus d'oxydation (une première vague réversible à un électron suivie d'une seconde vague réversible ou irréversible suivant les cas) et au moins un potentiel de réduction toujours irréversible (Figure 2 - 53).

Logiquement, les deux composés les plus courts **DA1** et **DA3**, possédant respectivement un espaceur phényle et thiophène entre l'accepteur dicyanovinyle et le groupe donneur terminal diméthoxydiphénylamine, présentent des potentiels d'oxydation supérieurs aux autres systèmes plus longs. Concernant le composé **DA1**, les deux vagues d'oxydation sont observées à 0.88V et 1.35V (second processus non réversible) et sont associées respectivement, à la formation du radical cation puis du dication. Étonnamment, le remplacement du phényle de **DA1** par un thiophène (**DA2**), conduit à des potentiels d'oxydation plus anodiques (0.95 et 1.47V) alors que l'oxydation du motif thiophène est en générale plus facile.

Les groupements donneurs des dix autres composés étant similaires, peu de différences sont observées en oxydation. Néanmoins, les produits ayant un espaceur bithiophène présentent des potentiels de première et seconde oxydation plus cathodiques de 40 à 70 mV par rapport à ceux constitués d'un système phényle-thiophène. De plus, la présence de l'espaceur bithiophène permet l'observation d'un second processus d'oxydation (pseudo)réversible alors que les autres composés conduisent à des secondes oxydations irréversibles. Par ailleurs, l'augmentation de la force de l'accepteur n'a que très peu d'influence sur les potentiels d'oxydation des composés. Ainsi, en série phényl-thiophène et bithiophène respectivement, la substitution du groupe dicyanovinyle de **DA2** et **DA4** par des accepteurs plus puissants se traduit même par une diminution (non significative de l'ordre de 20 mV) des potentiels d'oxydation. Ces observations montrent que la HOMO est très probablement localisée sur la partie riche en électron des molécules et que l'influence, très faible de l'accepteur est liée à la qualité de conjugaison de ce dernier. En effet, les groupes dicyanovinyles, très peu encombrants, sont connus (grâce aux structures obtenues par diffraction des rayons X) pour être coplanaires avec le reste du système conjugué, et peuvent avoir un impact important sur la HOMO de la molécule. En revanche, les autres accepteurs utilisés ici, plus encombrants, sont susceptibles de générer des gênes stériques plus importantes nuisant à la conjugaison et donc entraînant une influence moindre de l'accepteur sur la HOMO du système. Évidemment ces observations, conformes aux premières structures X décrites précédemment, méritent d'être confirmées par les calculs théoriques. Le peu d'influence de l'accepteur sur le premier potentiel d'oxydation est confirmé pour le second puisque tous les produits de la série **DA2, 4-12** présentent un second potentiel d'oxydation décalé de manière analogue par rapport au premier de 660 à 690 mV entre les deux processus. De manière intéressante, les deux composés plus courts présentent des différences inférieures respectivement de 470 et 520 mV entre leurs deux processus d'oxydation. Leurs potentiels de seconde oxydation sont donc très proches de ceux des autres composés de la série **DA2, 4-12**.

Logiquement, la nature de l'accepteur a une influence directe sur le potentiel de réduction des molécules DA. Plus ce dernier est puissant, plus le potentiel de réduction est anodique. Par exemple, **DA12**, qui présente le groupement bis(dicyanométhylidène)indane se réduit à -0.49V contre -1.17V pour le motif dicyanovinyle de **DA2**. La nature de l'espaceur n'a qu'une faible influence sur les potentiels de réduction. Ainsi, le passage d'un espaceur phényle-thiophène à un bithiophène ne provoque pas d'écart notable sur le potentiel de réduction. En revanche, quelques variations intéressantes sont observées sur la série **DA1-5**. En effet, **DA2** et **DA4** dans lesquels le groupe accepteur est porté par une unité thiophène présentent des potentiels de réduction très proches respectivement à -1.17 et -1.18V alors que **DA5**, dans lequel l'accepteur est porté par un furane se réduit plus difficilement à -1.25V. De même, les deux composés **DA1** et **DA3**, plus courts, se réduisent à des potentiels inférieurs aux autres. Il peut donc être légitimement supposé que les LUMO de ces produits, si elles sont probablement centrées sur la partie acceptrice de la molécule présentent des coefficients non négligeables sur le cycle aromatique adjacent.

Pour conclure, l'observation de la différence entre les premiers potentiels d'oxydation et de réduction, si elle ne peut être rapprochée d'un éventuel gap électrochimique puisque les processus de réduction sont irréversibles, permet tout de même de confirmer les résultats spectroscopiques. En effet, à quelques variations près, une diminution de l'écart $E_{ox}^1 - E_{red}^1$, est observée avec d'une part l'augmentation de la force de l'accepteur (augmentation du potentiel de réduction) et d'autre part avec l'allongement et/ou le renforcement du pouvoir donneur du système conjugué (diminution du potentiel d'oxydation).



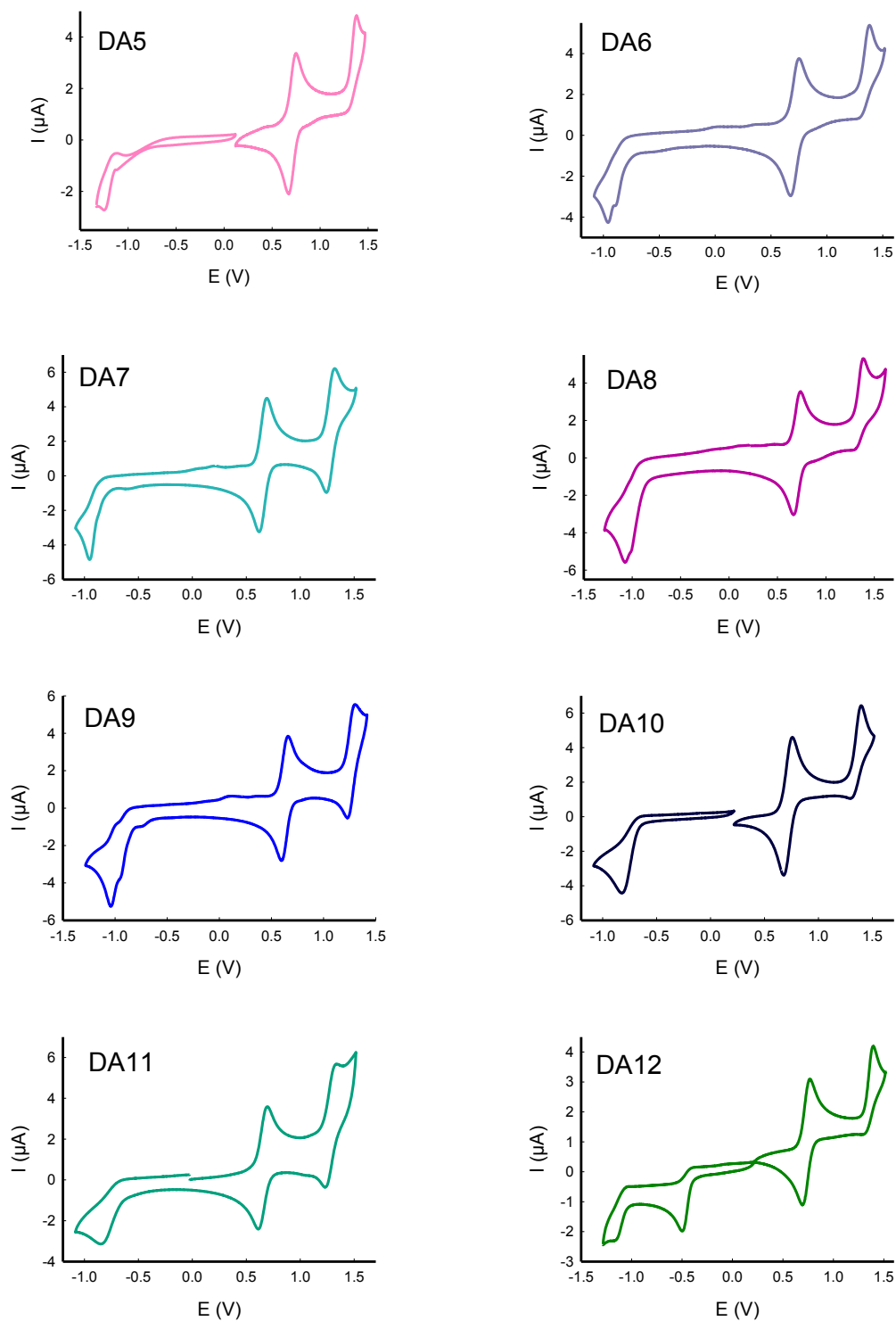


Figure 2 - 53 : CV des composés DA1-12 à 0,5 mM dans 0.1 M de TBAPF₆/CH₂Cl₂, électrodes de Pt, $v = 100 \text{ mV/s}$.

D. Modélisations moléculaires.

Afin d'évaluer les propriétés électroniques des composés **DA1-12**, les calculs théoriques ont été réalisés à l'aide du logiciel Gaussian 09 grâce à la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (B3LYP/6-31G(d,p)). Les optimisations présentées ici ont été réalisées en plaçant le motif accepteur du même côté que le soufre du thiophène (ou oxygène du furane) adjacent (comme sur les structures obtenues par diffraction des rayons X). Pour comparaison, des calculs ont également été menés sur l'autre conformère (motif accepteur en « anti » de l'hétéroatome du cycle adjacent) ce qui conduit à une très légère variation des niveaux HOMO et LUMO et au maintien d'un gap similaire pour les deux modélisations.

Les structures géométriques des composés **DA1-12**, obtenues après optimisations géométriques montrent que les trois liaisons C-N des triarylamines sont coplanaires et que les triarylamines adoptent une configuration hélicoïdale en raison des gênes stériques entre cycles aromatiques portés par l'azote. Pour tous les composés, la liaison azote-carbone engagée dans le bras donneur-accepteur est plus courte que les deux autres (azote-carbone méthoxyphényle) suggérant un caractère quinodiméthanique marqué et un transfert de charge interne entre centres donneur et accepteur. Un défaut à la planéité est observé pour les composés ayant l'espaceur phényle-thiophène avec un angle de torsion variant de 13 à 20° entre le phényle et le thiophène. Dans le cas des espaceurs phényle furane, ou bithiophène, l'angle entre les cycles aromatiques n'excède pas les 3°.

A titre d'exemple, la Figure 2 - 54 présente la structure du dérivé **DA6** obtenue après optimisations géométriques. Les trois liaisons portées par l'azote sont coplanaires, mais ne présentent pas les mêmes longueurs de liaison. En effet, la liaison azote-carbone du système conjugué porteur du groupe accepteur est plus courte (1.40 Å) que les deux autres liaisons azote-carbone sont de l'ordre de 1.43 Å. Un angle de torsion de 14° est observé entre le phényle et le thiophène de l'espaceur.

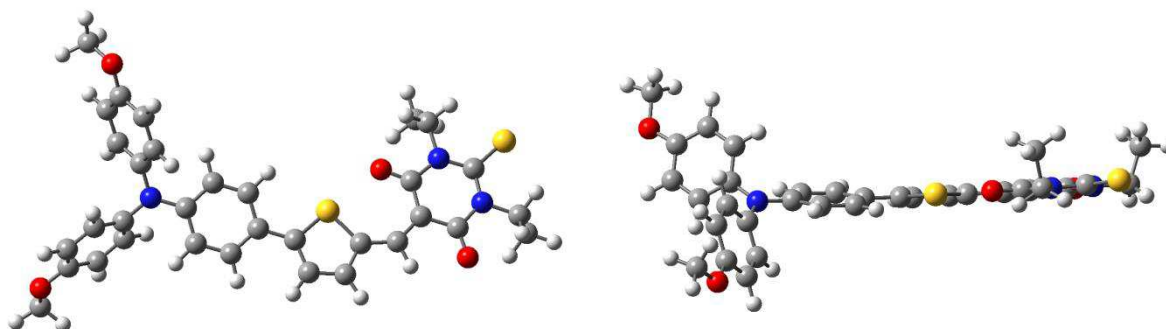


Figure 2 - 54 : Optimisations géométriques du composé DA6.

De façon générale, pour tous les composés, l'orbitale moléculaire HOMO est principalement localisée sur le motif donneur des molécules. En revanche la LUMO est majoritairement répartie sur la partie acceptrice des composés. Ainsi, il peut être supposé que la transition HOMO-LUMO montre un caractère de transfert de charge interne marqué pour les produits **DA1-12**.

La Figure 2 - 55 montre les répartitions des orbitales moléculaires HOMO et LUMO du composé **DA6**. La HOMO est localisée sur la partie triphénylamine-espaceur conjugué alors que la LUMO est principalement centrée sur la partie électro-déficiente de la molécule avec des coefficients non négligeables sur le cycle thiophène adjacents.

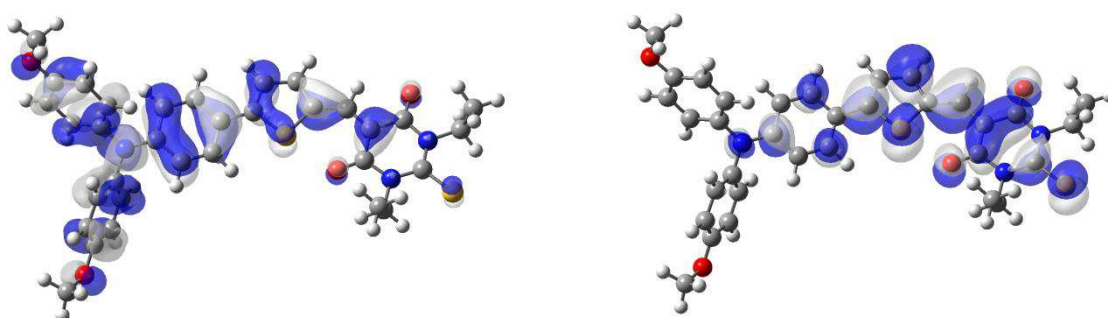


Figure 2 - 55 : Répartition des orbitales moléculaires HOMO et LUMO du dérivé DA6.

Les valeurs théoriques des niveaux énergétiques HOMO et LUMO ainsi que les gaps électroniques des composés cibles **DA1-12** sont reportés dans le **Tableau 2 - 14**. Les gaps théoriques sont tous supérieurs à ceux évalués en solution par spectroscopie UV-Visible et leur évolution est parallèle, à quelques inversions près lorsque les deux gaps sont très proches. Ainsi, les quatre produits **DA7** et **DA10-12** présentent les gaps calculés les plus faibles entre 1.95 et 2.31 eV. En revanche, les composés les plus courts, **DA1** et **DA3** sont, avec des gaps respectivement de 2.99 et 3.01 eV, les produits qui possèdent les écarts HOMO-LUMO les plus élevés.

Les niveaux HOMO des douze composés **DA1-12** oscillent entre -4.757 et -5.326 eV. L'allongement du système conjugué par un thiophène ou furane, ou le remplacement du phényle par un thiophène conduit à une déstabilisation du niveau HOMO de la molécule. Si, globalement, l'évolution des niveaux HOMO calculés se rapporte bien aux données électrochimiques en solution, quelques différences mineures peuvent néanmoins être notées.

Tableau 2 - 14 : Niveaux électroniques théoriques des composés DA1-12.

Composés	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$\Delta E^{\text{théo}}$ (eV)
DA1	-5.326	-2.332	2.994
DA2	-5.059	-2.641	2.418
DA3	-5.255	-2.422	3.013
DA4	-5.013	-2.637	2.376
DA5	-4.978	-2.520	2.458
DA6	-4.984	-2.623	2.361
DA7	-4.926	-2.612	2.314
DA8	-4.827	-2.379	2.448
DA9	-4.757	-2.384	2.377
DA10	-4.999	-2.914	2.085
DA11	-4.952	-2.949	2.003
DA12	-5.174	-3.224	1.950

En voltampérométrie cyclique, les potentiels d'oxydation sont principalement conditionnés par la nature de l'espaceur, les quatre meilleurs donneurs présentant un espaceur bithiophène. Les calculs, s'ils confirment le très bon caractère électro-donneur de ces derniers (par rapport à l'espaceur phényle-thiophène), hiérarchisent les niveaux HOMO, en fonction de la nature de l'espaceur conjugué mais également en fonction du pouvoir accepteur des substituants, ce qui rend leur évolution moins linéaire. Ainsi, les composés **DA6-11** substitués par des accepteurs d'encombrements analogues possèdent des niveaux HOMO très proches entre -4.757 et -4.999 eV.

Dans la série des composés **DA1-5** substitués par un groupe dicyanovinyle, une évolution du niveau HOMO dépendant strictement de la longueur et de la nature de l'espaceur est retrouvée. Le meilleur donneur est **DA5** en raison de la présence d'un cycle furane dans le squelette alors que le moins bon est **DA1**. A noter que le résultat observé en voltampérométrie cyclique ($E_{\text{ox}}^1(\text{DA1}) < E_{\text{ox}}^1(\text{DA3})$) n'est ici pas vérifié par le calcul. Enfin, le produit **DA12**, substitué par l'accepteur le plus puissant présente logiquement le niveau HOMO le plus haut après les deux composés le plus courts (**DA1** et **DA3**). L'influence concomitante de la nature

de l'accepteur et de l'espaceur sur le niveau HOMO est logique au vu de sa répartition sur l'ensemble de la molécule.

C'est également ce dernier produit, **DA12**, qui possède la LUMO la plus basse (-3.224 eV) et le potentiel de réduction le plus élevé (-0.49 V / ECS). L'évolution des niveaux LUMO, dont les coefficients sont largement localisés sur les motifs accepteurs, est d'ailleurs directement corrélée à la force de ces derniers et un ordre analogue est observé entre niveau le plus bas vacant et potentiels de réduction (même si ces derniers ne sont pas réversibles).

La Figure 2 - 56 résume, sur un diagramme d'énergie, les niveaux HOMO et LUMO des douze molécules.

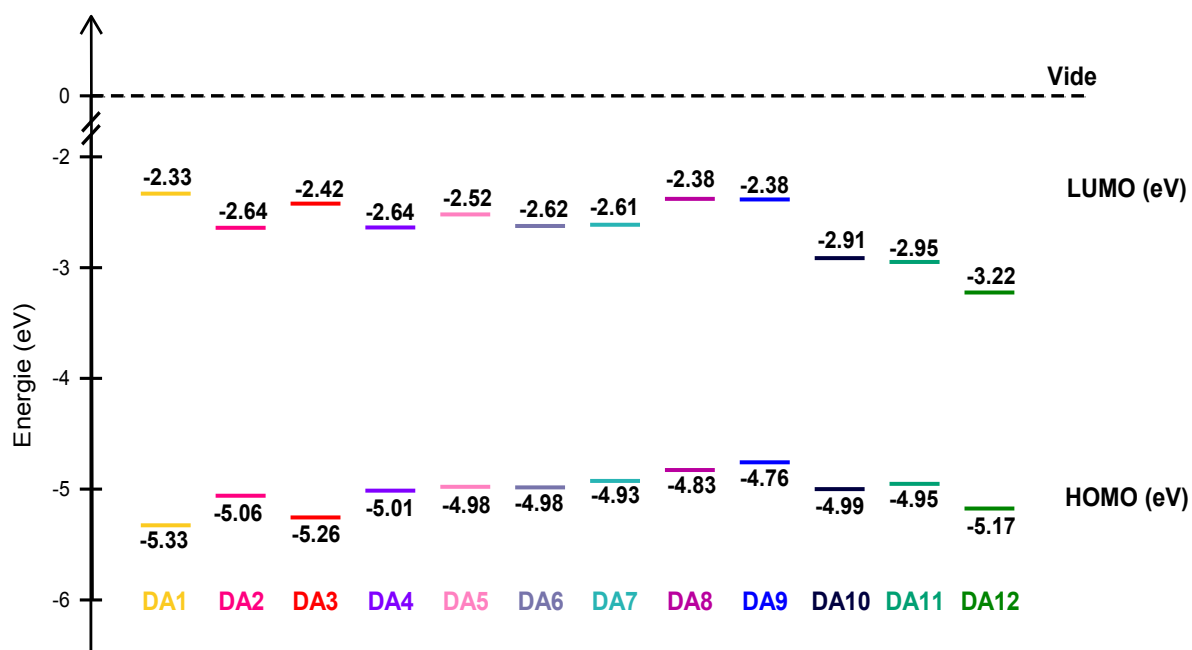


Figure 2 - 56 : Diagramme énergétiques des douze composés.

L'ensemble des produits synthétisés possèdent des niveaux HOMO et LUMO et des gaps, évalués théoriquement et expérimentalement en solution, compatibles avec une utilisation comme donneurs dans des cellules solaires. De plus, ces composés iso-structuraux présentent, en solution, de forts coefficients d'extinction molaire à des longueurs d'ondes oscillant entre 446 et 707 nm. Il reste désormais à vérifier la stabilité thermique et le caractère filmogène de ces composés.

E. Caractérisations optiques des films et analyses thermiques.

Des études spectroscopiques et thermiques à l'état solide ont été menées sur les douze composés cibles. Pour les analyses UV-Visible, des films sur substrat de verre, des composés **DA1-12** ont été réalisés par dépôts à la tournette des produits, en solution dans le chloroforme, à la vitesse de 9999 tours par minute. Ces mesures permettent de déterminer le gap optique des matériaux à partir de la longueur d'onde au seuil d'absorption (calculée par la méthode des tangentes) et la relation de Planck (Tableau 2 - 15).

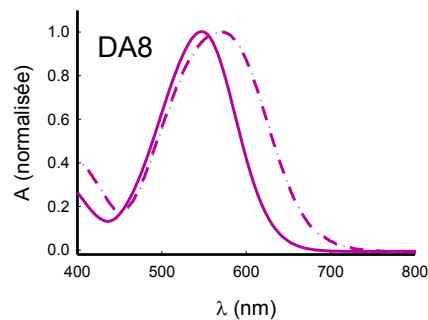
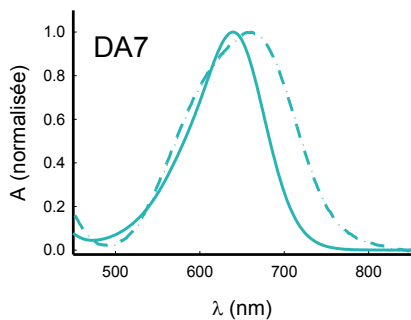
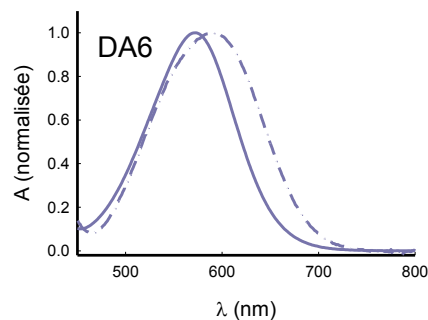
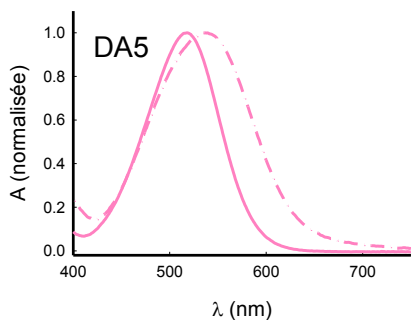
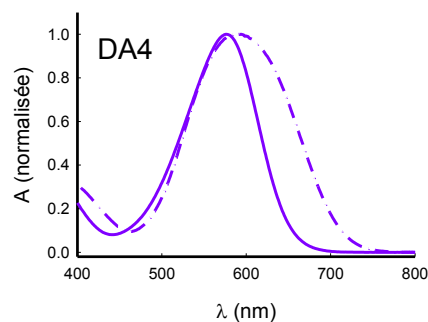
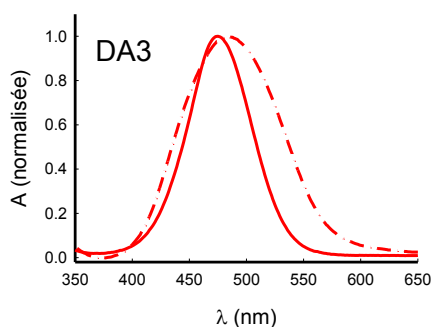
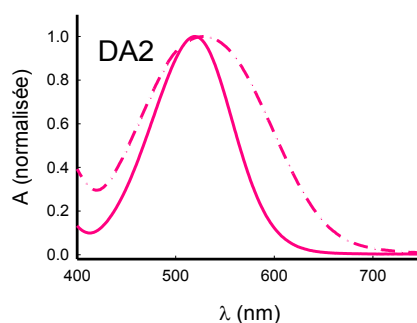
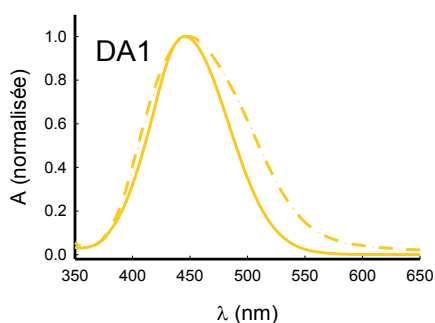
Tableau 2 - 15 : Données spectroscopiques da DA1-12 à l'état solide.

Composés	λ_{\max} (nm)	λ_{\max} (nm)	$\Delta E_{\text{mat}}^{\text{opt}}$ (eV)
	Solution	Film	
DA1	446	450	2.26
DA2	519	526	1.89
DA3	475	483	2.17
DA4	576	592	1.74
DA5	518	535	1.97
DA6	573	591	1.79
DA7	639	661	1.63
DA8	547	572	1.85
DA9	607	636	1.66
DA10	632	661	1.58
DA11	707	736	1.42
DA12	701	747	1.27

Pour chaque produit, le spectre UV-visible du film présente un décalage bathochrome (de 4 à 46 nm) par rapport au spectre réalisé en solution (Figure 2 - 57). Aussi, dans chaque cas, le passage à l'état solide conduit à un élargissement de la bande de transfert de charge signe d'interactions intermoléculaires au sein du matériau. L'écart le plus élevé entre maxima d'absorption en solution et à l'état solide est observé pour **DA12**, qui présente le substituant électro-déficient le plus encombrant, ce qui témoigne probablement d'une meilleure conjugaison à l'état solide. Inversement, les composés les plus courts, **DA1** et **DA3**, moins

sujets à une réorganisation à l'état solide, présentent les déplacements bathochromes les plus faibles (4 et 8 nm respectivement).

De manière logique, les valeurs des gaps optiques $\Delta E_{\text{mat}}^{\text{opt}}$ diminuent lorsque la longueur et / ou le pouvoir donneur du système conjugué augmentent, mais surtout avec le renforcement de l'accepteur. Les valeurs de $\Delta E_{\text{mat}}^{\text{opt}}$ présentent une bonne similitude, avec la différence $E_{\text{ox}}^1 - E_{\text{red}}^1$ déterminée par voltampérométrie cyclique.



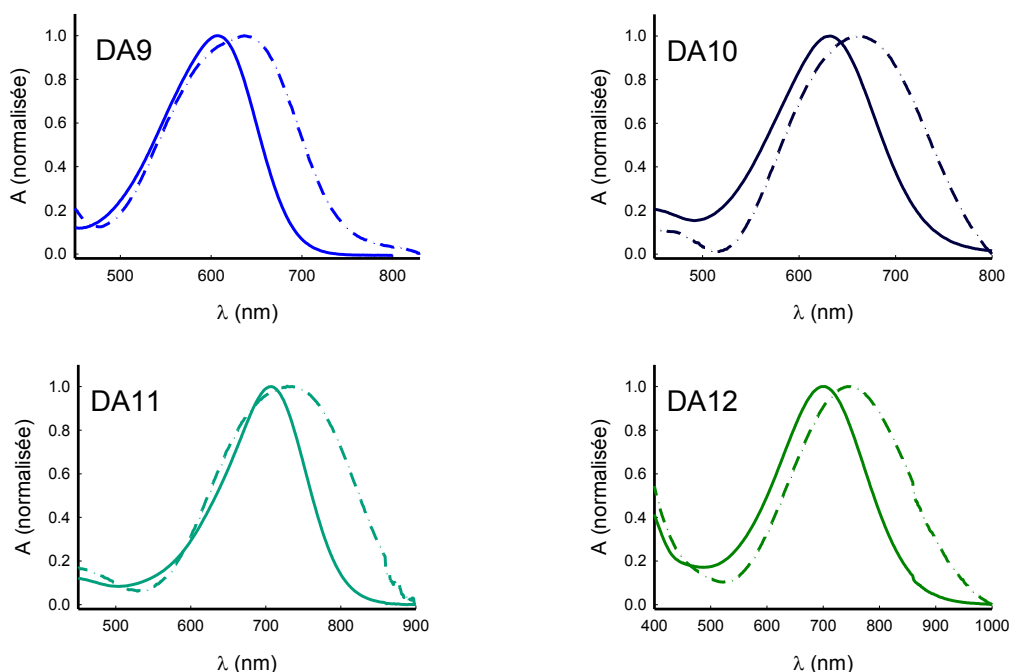


Figure 2 - 57 : Spectres UV-Visible de DA1-12 dans le dichlorométhane (trait plein) et sous forme de film sur verre (pointillés).

Des études thermiques ont été menées sur les films sur substrats de verre. Pour chaque film, des traitements thermiques de 50 à 150°C par pas de 25°C ont été réalisés sur une plaque chauffante. Entre chaque recuit, une analyse du film par absorption UV-Visible a été effectuée. Aucune évolution (apparition de structure fine, décalage bathochrome ou hypsochrome, hyper ou hypochromie) n'a été observée y compris pour les composés dont le point de fusion était dépassé lors de l'étude.

Le Tableau 2 - 16 regroupe les températures de fusion et de décomposition des composés **DA1-12**. Les températures de fusion ont été déterminées à l'aide d'un microscope à platine chauffante. Les températures de décomposition ont été obtenues lorsqu'une perte de masse de 5% était observée en ATG.

Tous les composés, excepté **DA2**, **DA3** et **DA5** dont les points de fusion sont inférieurs à 100°C, fondent à des températures supérieures à 150°C. Tous les produits, sauf **DA9**, présentent une température de décomposition assez élevée et éloignée de la température de fusion pour permettre les recuits thermiques des cellules solaires. De plus, dans le cadre d'une future optimisation des composants, ces fortes différences entre T_f et T_d devraient permettre de réaliser le dépôt des matériaux donneurs par évaporation sous vide.

Tableau 2 - 16 : Températures de fusion et de décomposition des composés DA1-12.

Composés	T_f (°C)	T_d (°C)
DA1	205	227
DA2	66	306
DA3	93	262
DA4	162	295
DA5	74	230
DA6	197	298
DA7	178	220
DA8	196	354
DA9	153	179
DA10	158	293
DA11	233	255
DA12	162	246

Les produits **DA1-12** présentant des propriétés spectroscopiques et optiques optimales ainsi que des stabilités thermiques suffisantes pour une insertion comme donneurs dans des cellules solaires, des prototypes simples de cellules bicouche ont été réalisés.

F. Caractérisations en cellules solaires.

Dans le but d'évaluer les propriétés photovoltaïques des cibles **DA1-12**, chaque composé a été incorporé, en tant que matériau donneur, dans des cellules solaires de types bicouches ITO / PEDOT-PSS / **D** / C₆₀ (30 nm) / Al (100nm). La méthodologie générale de préparation des cellules est analogue à celle décrite dans la partie précédente. Après avoir déposé à la tournette environ 40 nm de PEDOT-PSS sur un substrat d'ITO, le matériau donneur est déposé à la tournette à partir d'une solution à 5 mg / mL dans le chloroforme. Les cellules sont fabriquées par séries de huit substrats (seize cellules) et différentes vitesses de dépôt sont appliquées afin d'obtenir des couches actives de densités optiques variées. L'élaboration du dispositif est terminée par les dépôts de la couche acceptrice (30 nm de C₆₀) et de la cathode (100 nm d'aluminium) par évaporation sous vide.

Le Tableau 2 - 17 présente les caractéristiques (V_{oc} , J_{sc} et FF) des meilleurs dispositifs obtenus pour chaque composé, et l'efficacité de photoconversion moyennée (sur deux, trois, quatre ou cinq cellules suivant les cas). Les cellules sont d'abord évaluées dans le noir (comportement de diode) puis sous illumination (propriétés photovoltaïques, AM 1.5, 90 mW/cm²). Ensuite, deux substrats de densités optiques différentes sont sélectionnés afin de déterminer la température optimale de recuit. Tout d'abord une température initiale de 80°C, pendant 5 min, est appliquée sur une plaque chauffante de précision, dans une boîte à gants, sous atmosphère inerte (Argon). Ensuite, la température de recuits est augmentée par palier de 10°C jusqu'à obtention de la meilleure efficacité et les recuits sont stoppés lorsque le rendement de photoconversion diminue. Ainsi, ayant connaissance, *a priori*, de la température optimale T_{op} de recuit, des traitements thermiques sur les six autres substrats sont réalisés à $T_{op} - 5^\circ\text{C}$, T_{op} et $T_{op} + 5^\circ\text{C}$ permettant ainsi d'affiner les résultats. A noter que les temps de recuits, 5, 10 ou 15 min ont peu d'influence sur les valeurs obtenues lors des mesures.

Tableau 2 - 17 : Caractéristiques des cellules photovoltaïques, avant et après traitement thermique, efficacité moyennes calculées sur deux^a, trois^b, quatre^c ou cinq^d cellules sous éclairement de 90 mW/cm².

Composés	Traitement thermique	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	η (%)
DA1 ^b	-	0.59	1.39	26	0.15<0.21<0.24
	110°C	0.66	3.04	38	0.65<0.74<0.85
DA2 ^b	-	0.67	2.37	36	0.34<0.46<0.63
	115°C	0.71	5.88	32	1.20<1.36<1.47
DA3 ^a	-	0.62	1.98	43	0.56<0.57<0.58
	110°C	0.68	5.27	36	1.38<1.40<1.41
DA4 ^c	-	0.69	2.28	40	0.6<0.65<0.7
	115°C	0.59	8.25	39	1.73<1.87<2.07
DA5 ^d	-	0.73	2.36	40	0.42<0.54<0.75
	100°C	0.75	4.64	40	1.04<1.29<1.51
DA6 ^c	-	0.69	2.18	31	0.46<0.49<0.53
	155°C	0.79	5.64	41	1.77<1.92<2.04
DA7 ^c	-	0.49	1.49	37	0.19<0.24<0.29
	130°C	0.64	3.86	43	1.05<1.11<1.16
DA8 ^c	-	0.65	2.41	50	0.49<0.69<0.86
	120°C	0.75	4.69	47	1.09<1.47<1.82
DA9 ^b	-	0.53	0.95	49	0.18<0.22<0.27
	95°C	0.62	3.31	50	0.99<1.06<1.13
DA10 ^b	-	0.74	2.18	53	0.79<0.89<0.97
	135°C	0.78	4.76	45	1.57<1.68<1.82
DA11 ^b	-	0.46	1.29	48	0.3<0.31<0.32
	120°C	0.62	4.23	47	1.07<1.24<1.38
DA12 ^c	-	0.45	0.49	31	0.07<0.075<0.08
	140°C	0.57	1.13	33	0.19<0.21<0.24

De manière générale, les températures optimales de recuits sont inférieures au point de fusion de matériau, sauf dans le cas de **DA2**, **DA3** et **DA5**. Aussi, une nette augmentation de l'efficacité photovoltaïque est observée après les traitements thermiques résultant principalement d'une amélioration de la tension de circuit ouvert V_{oc} et de la densité de courant J_{sc} . En revanche, l'effet des recuits sur le facteur de forme est moins évident. De ce fait, après recuit, tous les composants, sauf ceux à base de **DA1** (0.85%) et **DA12** (0.24%)

permettent des rendements de photoconversion supérieurs à 1%. Les valeurs de tension de circuit ouvert V_{oc} présentent une bonne corrélation avec les potentiels d'oxydation des matériaux donneurs. Par exemple, à substituant accepteur identique, tous les composants incorporant un matériau donneur à espaceur bithiophène présentent des V_{oc} inférieures à ceux élaborés à partir des composés ayant l'espaceur phényle-thiophène. Enfin, les dispositifs élaborés à partir des molécules dérivées de l'indane présentent de bons facteurs de forme FF (sauf pour **DA12**). Pour la suite de la discussion, les composés **DA1-12** sont de nouveau divisés par familles.

Pour les produits **DA1-5**, les traitements thermiques sont effectués entre 100 °C et 115°C. Dans le cas de **DA1**, un rendement de photoconversion de 0.24% est obtenu, avant traitement thermique, résultant d'une tension V_{oc} de 0.59 V, d'une densité de courant J_{sc} de 1.39 mA/cm² et d'un facteur de forme FF de 26%. La faible valeur du facteur de forme pourrait indiquer un faible transport de charges au sein du matériau ou une mauvaise communication au niveau des différentes interfaces du dispositif. Le traitement thermique a conduit à une efficacité améliorée de 0.85% grâce à une nette augmentation de la densité de courant et du facteur de forme. Pour le composé **DA3**, une tension de V_{oc} de 0.68V, une densité de courant J_{sc} de 5.27 mA/cm² et d'un facteur de forme FF de 36% permettent d'obtenir une efficacité de 1.41% après recuit. La V_{oc} , plus importante pour **DA3** que pour à **DA1** (0.66 V), est en accord avec les valeurs des potentiels d'oxydation obtenus en électrochimie respectivement de 0.88 et 0.95V. Les caractéristiques obtenues pour les matériaux **DA2** et **DA5**, sont semblables, avec une petite différence pour la densité de courant, et conduisent à des rendements de photoconversion respectivement de 1.47% et 1.51%. En somme, ces deux produits présentent des propriétés spectroscopiques, électrochimiques et photovoltaïques similaires ce qui montre que des produits à base de furane, potentiellement bio-sourcés, peuvent donner d'aussi bons résultats que ceux à base de thiophène non renouvelable.

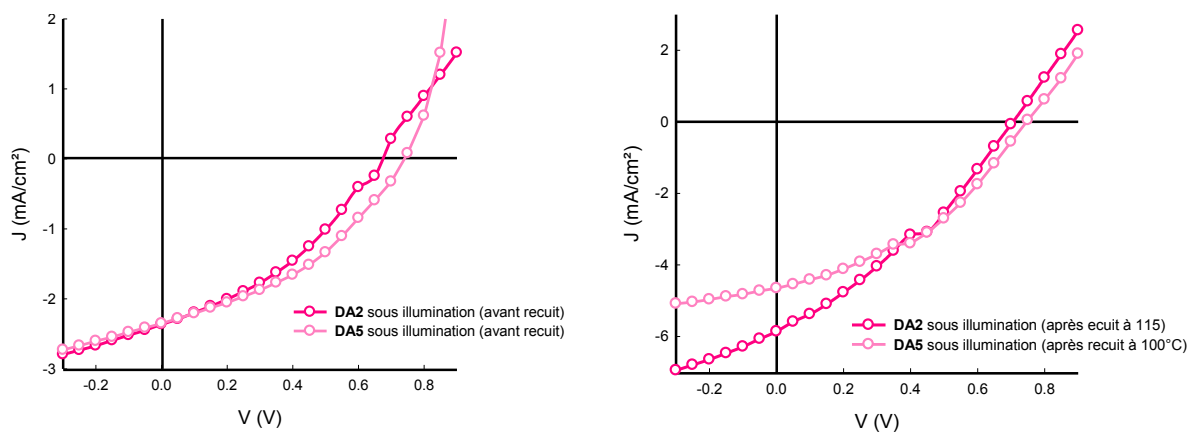


Figure 2 - 58 : Courbes J / V des meilleurs dispositifs DA2 /C₆₀ et DA5 /C₆₀ avant recuit (à gauche), après recuit (à droite).

Enfin, le composé **DA4** permet d'obtenir le meilleur résultat (2.07 %) de cette « famille » avec une tension V_{oc} de 0.59V, une densité de courant J_{sc} de 8.25 mA/cm² et un facteur de forme FF de 39%. L'amélioration de la photoconversion est principalement due à une forte augmentation de la densité de courant (Figure 2 - 59). Le spectre d'action, réalisé avec un dispositif possédant une densité de courant de 7.29 mA/cm², montre une EQE_{max} de 34% à 592 nm (indiquant la participation de la bande de transfert de charge de **DA4**). Aussi, la diminution de la tension de circuit ouvert par rapport à **DA2** est en accord avec les observations faites en électrochimie.

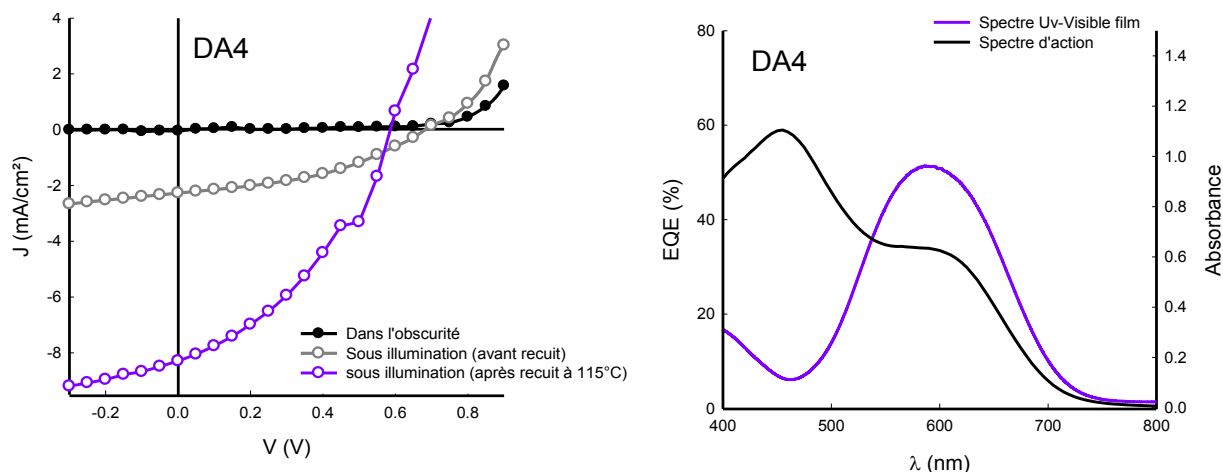


Figure 2 - 59 : A gauche : Courbes J / V du meilleur dispositif DA4 /C₆₀. A droite : Spectres d'action et Spectre UV-Visible d'un film.

Concernant la série de composés ayant l'espaceur phényle-thiophène, les dispositifs élaborés à partir de **DA6**, **DA8**, **DA10** et **DA12** présentent une plus grande stabilité thermique que ceux fabriqués à partir de **DA2**, ce qui permet des traitements thermiques de 120 à 155°C. En cohérence avec les potentiels d'oxydation et en comparaison à **DA2**, pour tous ces produits une légère augmentation de la tension de circuit ouvert est observée hormis pour **DA12**. Les facteurs de forme sont aussi légèrement plus élevés que pour **DA2**. Des différences plus notables sont trouvées pour la densité de courant J_{sc} et donc sur le rendement de photoconversion. Le meilleur résultat est obtenu avec **DA6** (2.04%), après recuit, résultant de la combinaison d'une tension V_{oc} de 0.79V, d'une densité de courant J_{sc} de 5.64 mA/cm² et d'un facteur de forme FF de 41%. Dans le cas de **DA8**, l'efficacité obtenue est en moyenne de 1.47% avec un plus grand écart-type évalué pour ce matériau. Cet écart de mesure peut être expliqué par le fait que différents types de films ont été observés lors des dépôts à la tournette. Ainsi, de nouvelles caractérisations sont prévues pour ce composé. Le composé **DA10**, présente les meilleures performances avant recuit avec un facteur de forme notable de 53% (Figure 2 - 60). Au détriment de ce dernier, le traitement thermique améliore la V_{oc} de 40 mV et la J_{sc} de 2.58 mA/cm², pour conduire à une photoconversion de l'ordre de 1.82%. La mesure EQE, menée sur une cellule présentant une densité de courant de 4.06 mA/cm² après recuit, indique que la bande de transfert de charge du composé **DA10** contribue à la génération du photocourant avec une EQE de 16% à 662 nm.

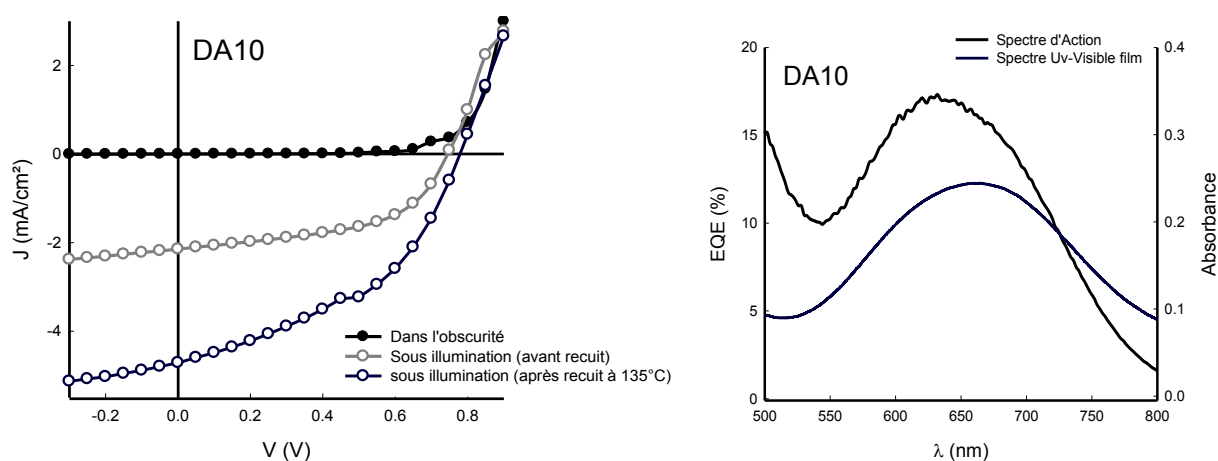


Figure 2 - 60 : A gauche : Courbes J / V du meilleur dispositif DA10 /C₆₀. A droite : Spectres d'action et Spectre UV-Visible d'un film.

Enfin l'intégration de **DA12** dans un dispositif photovoltaïque conduit à une efficacité de 0.24 % après recuit. Ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où le composé est plus accepteur que le C₆₀. En d'autres termes, le niveau énergétique de la LUMO du produit est inférieur à celui du fullerène, ce qui limite fortement la densité de courant des cellules.

Enfin, pour la série de composés contenant l'espaceur bithiophène, le meilleur résultat est obtenu pour le produit **DA4**. Ce résultat peut paraître étonnant dans la mesure où tous les autres produits de la série (**DA7**, **DA9** et **DA11**) permettent des V_{oc} et FF supérieurs. Il s'explique par une différence notable des densités de courant J_{sc} entre produits. En effet, elle se situe pour les trois composés **DA7**, **DA9** et **DA11** entre 3.31 et 4.23 mA/cm² contre 8.25 mA/cm² pour le composé dérivé du dicyanovinyle. Pour **DA7**, un recuit à 130°C permet d'obtenir un rendement de 1.16% résultant d'une tension de circuit ouvert de 0.64V, d'une densité de courant de 3.86 mA/cm² et d'un facteur de forme de 43%. Un résultat similaire de 1.13% est obtenu pour le matériau **DA9** avec des caractéristiques photovoltaïques du même ordre de grandeur. Enfin le composé **DA11** présente le meilleur facteur de forme FF (47%), après traitement thermique. Cette valeur combinée à une V_{oc} de 0.62V et une J_{sc} de 4.23 mA/cm² conduit à une photoconversion de 1.38% (Figure 2 - 62).

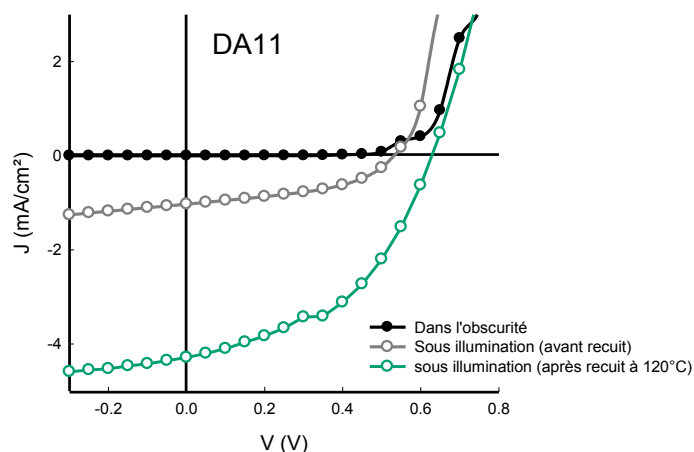


Figure 2 - 61

Figure 2 - 62 : Courbes J / V du meilleur dispositif DA11 /C₆₀.

G. Conclusion.

Les premiers résultats présentés ici, s'ils sont encourageants restent partiels. Seules seize à trente-deux cellules ont été fabriquées puis caractérisées pour chaque molécule en faisant varier uniquement les conditions de dépôt. Ces essais ont permis de démontrer que

même dans des conditions non optimisées, les nouveaux produits synthétisés ici ont des potentialités intéressantes comme matériaux donneurs pour l'OPV. Un gros travail d'optimisation reste maintenant à mener.

Dans un premier temps, les meilleurs candidats seront intégrés dans des composants de types bicouches plus performants. Par exemple, le C₆₀, utilisé comme matériau accepteur, pourra être remplacé par du C₇₀ qui présente des meilleures propriétés d'absorption en raison d'un coefficient d'extinction molaire plus important de la bande absorbant dans le visible¹¹⁰. Aussi, les performances des composants pourront être améliorées en modifiant l'architecture des cellules notamment en insérant une couche de calcium, ou encore des couches de blocage et / ou d'injection de charges. Enfin, un travail complémentaire axé sur l'optimisation des interfaces, en particulier au niveau de l'ITO devra être mené.

Par ailleurs, les résultats présentés ici permettent d'envisager plusieurs évolutions. Par exemple, l'observation des spectres UV-Visible des composés iso-structuraux décrits dans ce chapitre, montre de bonnes complémentarités de leur photo-activité associées à des niveaux énergétiques HOMO qui restent proches. Incorporer ces composés en mélange dans des dispositifs simples pourrait être intéressant.

Enfin, aucun essai en cellules en réseaux interpénétrés (BHJ-SC) n'a été réalisé. En effet, d'autres composés de structures analogues ont déjà été testés dans ces conditions et ont, pour le moment conduit à des résultats décevants sans doute liés à des mobilités des charges insuffisantes. Il conviendrait de mesurer les mobilités de certains des meilleurs matériaux donneurs testés ici. Si elles s'avèrent suffisantes, des incorporations dans des dispositifs en réseaux interpénétrés seront envisagées, le cas échéant des modifications structurales fines pourront être réalisées pour passer au procédé à 100% en solution.

¹¹⁰ Pfuetzner, S.; Meiss, J.; Petrich, A.; Riede, M.; Leo, K., *Appl Phys Lett* **2009**, 94, 223307.

IV. Bilan.

Pour conclure sur ce chapitre, trois nouveaux composés de type D-A-D et 12 composés D-A ont été synthétisés et caractérisés (spectroscopie, électrochimie, analyses thermiques, calculs théoriques). Aussi chaque produit a été intégré en tant que matériau donneur dans des dispositifs solaires et cela a permis de dépasser les 2% de rendement de photoconversion notamment avec les dérivés **DA4** et **DA6**. Un effort a été particulièrement mené au niveau de la synthèse de ces dérivés notamment en termes de nombre d'étapes et de rendements de synthèse. A titre d'exemple, les composés **DA3** et **DA4**, qui conduisent à des performances photovoltaïques intéressantes, ont été obtenus en deux ou quatre étapes, avec un rendement global respectivement de 44 et 39%. De plus, dans le cas de **DA4**, une montée en échelle de la synthèse a été initiée, ce qui, pour le moment, a permis d'obtenir l'aldéhyde **A4** dans des quantités supérieures au gramme. Une autre petite optimisation a été apportée à savoir que toutes les purifications sur colonne, lors de la synthèse de cet aldéhyde, ont été réalisées en remplaçant l'éther de pétrole par du méthylcyclohexane, solvant approuvé par les industriels. Enfin, dans le cas de **DAD1**, le benzène initialement utilisé pour la réaction de double condensation peut être remplacé par de l'éthanol, ce qui permet d'obtenir un matériau prometteur dans des conditions dites plus « vertes ».

**Chapitre 3 : Nouveaux analogues thiophéniques du
Spirobifluorène**

A. Introduction.

Le travail présenté dans ce chapitre, plus fondamental, porte sur la synthèse d'analogues thiophéniques du Spirobi(fluorène). En effet, une large gamme de matériaux (moléculaires, oligomères ou polymères) incorporant le motif Spirobi(fluorène) est décrite dans la littérature. Beaucoup de ces matériaux sont développés comme semi-conducteurs, chromophores ou électrophores, pour l'électronique organique. Quelques exemples récents font par ailleurs état de leur utilisation comme agents réticulant pour la genèse de polymères rigides, tridimensionnels et poreux, pouvant potentiellement, entre autre, permettre le stockage de gaz.

Les thiophènes, comme rappelé dans le chapitre 1, moins aromatiques que les noyaux benzène, permettent une meilleure conjugaison au sein d'un matériau. De plus, la différence de réactivité de leurs positions 2 et 3, rend leur fonctionnalisation sélective et plus aisée que celle du benzène. Ainsi, l'utilisation de motifs thiophènes dans des édifices moléculaires complexes permet de moduler certaines propriétés électroniques.

Le Spirobi(fluorène) est un composé organique constitué de deux motifs biphényles, connectés entre eux par un unique atome de carbone (Figure 3 - 1). Ce carbone quaternaire, nommé carbone spiro, impose à l'architecture une configuration tridimensionnelle rigide dans laquelle les deux plans, formés par les unités fluorènes, sont orthogonaux.



Figure 3 - 1 : Structure du Spirobi(fluorène) à gauche. Vue tridimensionnelle après optimisation MM2 à droite.

La synthèse du Spirobi(fluorène) relativement simple et rapide (deux étapes), permet une large utilisation de ce motif en tant que plate forme de départ notamment dans l'élaboration de matériaux actifs pour l'électronique organique¹¹¹.

A titre d'exemple, l'introduction de quatre motifs diarylamine sur le Spirobi(fluorène) conduit à des matériaux efficaces pour le transport de charges. Ainsi, le

¹¹¹ Saragi, T. P. I.; Spehr, T.; Siebert, A.; Fuhrmann-Lieker, T.; Salbeck, J., *Chem Rev* **2007**, *107*, 1011-1065.

Spiro(MeOTAD) présente une mobilité des trous¹¹² (μ_h) de $2.10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, et peut être utilisé comme semi-conducteur p dans les cellules solaires solides à colorants¹¹³ (SDSC) en remplacement de la solution électrolytique classiquement utilisée en DSSC.

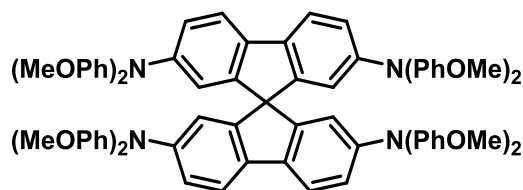


Figure 3 - 2 : Structure du Spiro(MeOTAD).

Quelques exemples de systèmes Donneur-Accepteur¹¹⁴, ou de polymères¹¹⁵, dérivés du Spirobi(fluorène) sont par ailleurs décrits dans la littérature en tant que matériaux actifs dans des cellules solaires organiques en réseaux interpénétrés ou de types DSSC (exemples choisis, Figure 3 - 3).

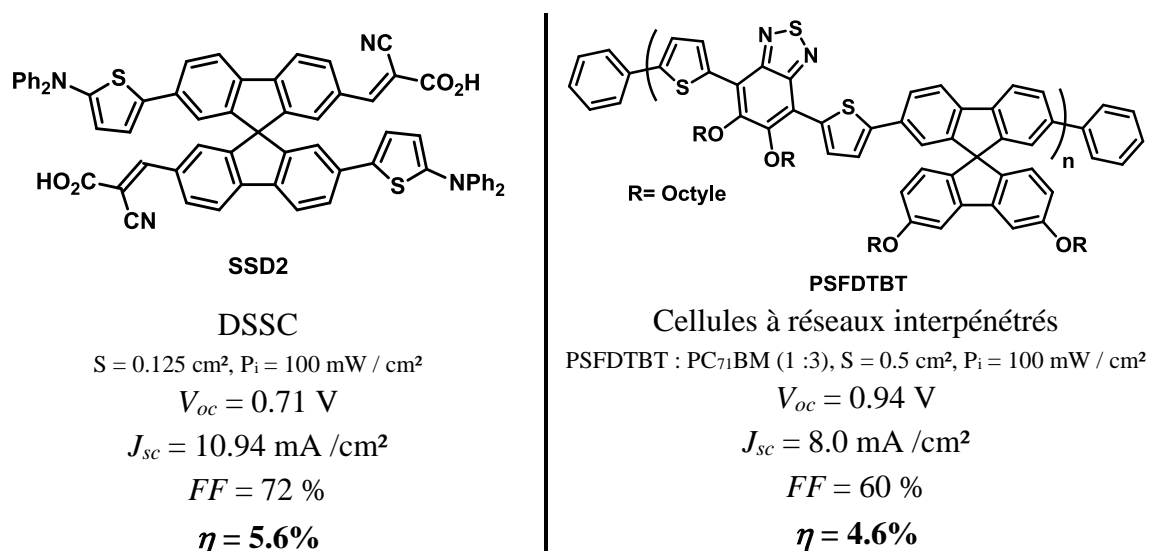


Figure 3 - 3 : Exemples de matériaux actifs pour l'OPV.

Le Spirobi(fluorène) et ses analogues étant bien connus pour leurs propriétés émissives, ils sont massivement utilisés comme électrophores pour les dispositifs OLEDs. La

¹¹² Poplavskyy, D.; Nelson, J., *J Appl Phys* **2003**, 93, 341-346.

¹¹³ (a) Bach, U.; Tachibana, Y.; Moser, J. E.; Haque, S. A.; Durrant, J. R.; Gratzel, M.; Klug, D. R., *J Am Chem Soc* **1999**, 121, 7445-7446. (b) Cai, N.; Moon, S. J.; Cevey-Ha, L.; Moehl, T.; Humphry-Baker, R.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Gratzel, M., *Nano Lett* **2011**, 11, 1452-1456.

¹¹⁴ (a) Macor, L.; Gervaldo, M.; Fungo, F.; Otero, L.; Dittrich, T.; Lin, C. Y.; Chi, L. C.; Fang, F. C.; Lii, S. W.; Wong, K. T.; Tsai, C. H.; Wu, C. C., *Rsc Adv* **2012**, 2, 4869-4878. (b) Heredia, D.; Natera, J.; Gervaldo, M.; Otero, L.; Fungo, F.; Lin, C. Y.; Wong, K. T., *Org Lett* **2010**, 12, 12-15. (c) Sao, C. N.; Onken, K.; Saragi, T. P. I.; Fuhrmann-Lieker, T.; Salbeck, J., *Synthetic Met* **2012**, 162, 888-892.

¹¹⁵ Wang, M.; Li, C. H.; Lv, A. F.; Wang, Z. H.; Bo, Z. S., *Macromolecules* **2012**, 45, 3017-3022.

bibliographie étant très riche, ci-dessous ne sont présentés que deux exemples choisis (Figure 3 - 4).

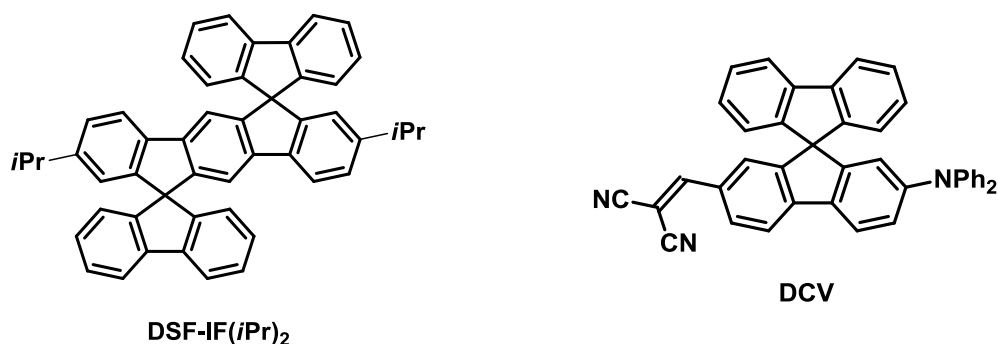


Figure 3 - 4 : Exemples de matériaux actifs en OLEDs.

Enfin, il est à noter que des édifices tridimensionnels tels que des MOFs¹¹⁶ (Metal Organique Framework) ou encore des polymère conjugués microporeux¹¹⁷ (MCP) incorporant le Spirobi(fluorène) sont décrits. La Figure 3 - 5 présente un exemple de MCP, synthétisé par couplage de Sonogashira entre le tétrabromospirobi(fluorène) et le 1,4-diéthynylbenzène, qui permet la sorption de diazote avec une surface S_{BET} de 510 m².g⁻¹, et une taille de pores de 0.78 nm. Cependant, le polymère obtenu est insoluble, ce qui limite sa caractérisation (analyse élémentaire, IR).

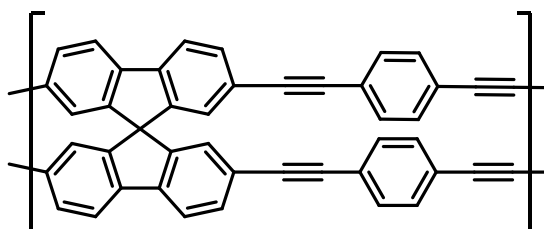


Figure 3 - 5 : Exemple de MCP.

Récemment, au laboratoire MOLTECH-Anjou, F. Pop¹¹⁸ puis A. Yassin¹¹⁹ se sont intéressés à l'élaboration d'un nouveau type de MCP. En effet de nombreux exemples de MCP décrits dans la littérature sont obtenus par polymérisation chimique (généralement par couplages organométalliques) et étudiés pour leurs seules propriétés d'adsorption à l'état neutre. L'idée de ces travaux était :

¹¹⁶ Moreau, F.; Audebrand, N.; Poriel, C.; Moizan-Basle, V.; Ouvry, J., *J Mater Chem* **2011**, *21*, 18715-18722.

¹¹⁷ (a) Weber, J.; Thomas, A., *J Am Chem Soc* **2008**, *130*, 6334-6335. (b) Cooper, A. I., *Adv Mater* **2009**, *21*, 1291-1295.

¹¹⁸ (a) Piron, F.; Leriche, P.; Mabon, G.; Grosu, I.; Roncali, J., *Electrochem Commun* **2008**, *10*, 1427-1430. (b) Pop, F, thèse de Doctorat, Université d'Angers, **2009**.

¹¹⁹ Yassin, A., thèse de Doctorat, Université d'Angers, **2011**.

- de permettre l'obtention de tels produits par des méthodes « plus vertes » par électropolymérisation ou par polymérisation avec un oxydant chimique peu polluant et facilement éliminable.
- de conduire à des MCP électroactifs pouvant être considérés soit comme des électrodes microporeuses soit comme des matériaux permettant des interactions électrocommandables avec d'autres composés (gaz, ions, biomolécules).

Dans ce contexte, plusieurs familles de MCP électroactifs ont été synthétisées dont certains à base de Spirobi(fluorène). Quelques-uns de ces systèmes électrogénérés, observés par microscopie électronique en transmission (TEM), apparaissent nanostructurés et présentent des domaines clairs répétés à intervalle de 200 nm et ceci de manière reproductible (Figure 3 - 6).

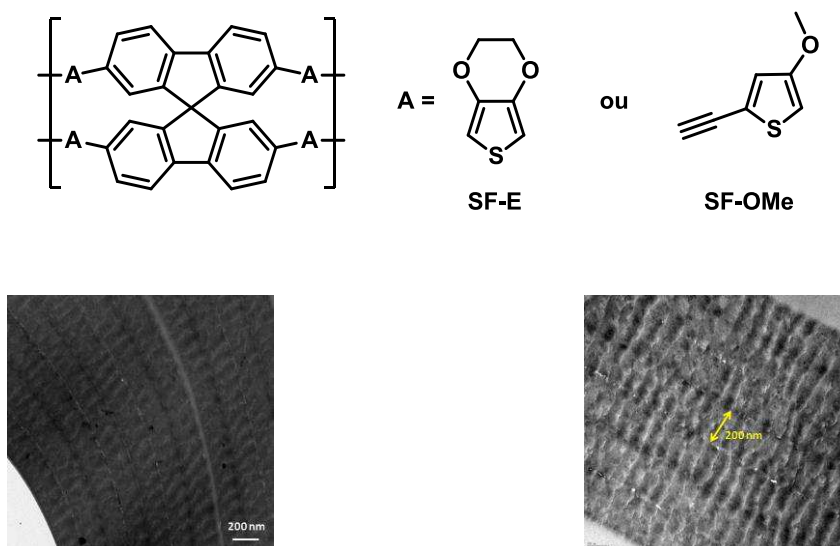


Figure 3 - 6 : Exemple de polymère électroactifs (en haut) et images TEM du poly(SF-OMe) (en bas).

Dans ce contexte, le travail présenté ci-après a porté sur la synthèse d'analogues du Spirobi(fluorène) dans lesquels certains noyaux phényles peuvent être remplacés par des unités thiophènes. En effet, peu d'analogues hétérocycliques du Spirobi(fluorène), sont décrits dans la littérature et ceux décrits, le sont parfois succinctement et n'ont été que très peu exploités. Ainsi, ce chapitre, après un bref rappel des travaux précédents sur le sujet, sera dédié aux résultats préliminaires de synthèses de ces composés et à leurs potentialités pour une fonctionnalisation contrôlée des cycles aromatiques qui les composent.

B. Synthèse d'analogues thiophéniques du Spirobi(fluorène).

1. Etat de l'art.

La synthèse du spirobi(fluorène) est largement décrite dans la littérature et la méthodologie de synthèse la plus développée nécessite deux étapes à partir du 2-bromobiphényle et de la fluorénone (Schéma 3 - 1). La première étape est une addition nucléophile du dérivé organométallique du 2-bromobiphényle sur la fluorénone, et la seconde, une substitution électrophile aromatique intramoléculaire en milieu acide.

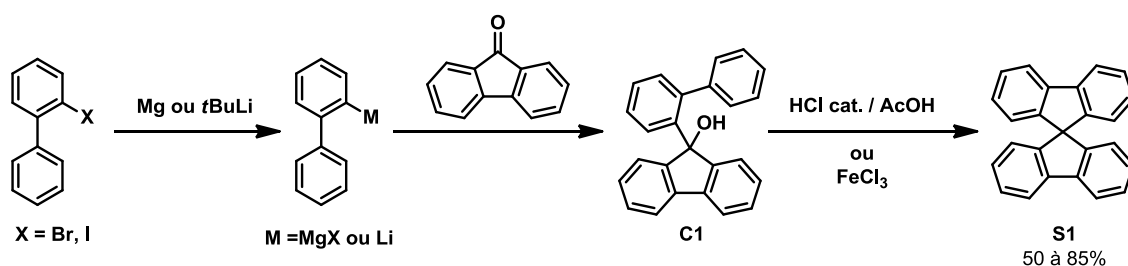


Schéma 3 - 1 : Synthèse du Spirobi(fluorène).

Dans la plupart des articles, l'organomagnésien est utilisé comme nucléophile pour obtenir l'alcool **C1** intermédiaire¹²⁰. A noter néanmoins que l'équipe de J.M. Tour propose une stratégie alternative et décrit la synthèse de cet alcool à partir du dérivé lithié préalablement formé par action de deux équivalents de *t*-BuLi sur le 2-bromobiphényle¹²¹. En général, la substitution électrophile aromatique intramoléculaire est menée en plaçant le carbinol **C1** au reflux de l'acide acétique, en présence d'une quantité catalytique d'acide chlorhydrique. Récemment, Umasish et al ont montré que l'utilisation de FeCl₃ en quantité catalytique dans le nitrométhane¹²², permettait aussi de réaliser la réaction de Friedel-Crafts intramoléculaire.

Cette méthodologie de synthèse est également utilisée pour la préparation de dérivés fonctionnalisés (bromés¹²³, alkoxylés¹²⁴ ou alkylés¹²⁵) du spirobi(fluorène), ou pour des

¹²⁰ (a) Clarkson, R. G.; Gomberg, M., *J Am Chem Soc* **1930**, *52*, 2881-2891. (b) Thiemann, F.; Piehler, T.; Haase, D.; Saak, W.; Lutzen, A., *Eur J Org Chem* **2005**, 1991-2001. (c) Poriel, C.; Ferrand, Y.; Juillard, S.; Le Maux, P.; Simonneaux, G., *Tetrahedron* **2004**, *60*, 145-158.

¹²¹ Wu, R. L.; Schumm, J. S.; Pearson, D. L.; Tour, J. M., *J Org Chem* **1996**, *61*, 6906-6921.

¹²² Sarkar, S.; Maiti, S.; Bera, K.; Jalal, S.; Jana, U., *Tetrahedron Lett* **2012**, *53*, 5544-5547.

¹²³ (a) Pei, J.; Ni, J.; Zhou, X. H.; Cao, X. Y.; Lai, Y. H., *J Org Chem* **2002**, *67*, 4924-4936. (b) WinterWerner, B.; Diederich, F.; Gramlich, V., *Helv Chim Acta* **1996**, *79*, 1338-1360. (c) Jiang, Z. Q.; Yao, H. Q.; Zhang, Z. Q.; Yang, C. L.; Liu, Z. Y.; Tao, Y. T.; Qin, J. G.; Ma, D. G., *Org Lett* **2009**, *11*, 2607-2610. (d) Fan, C.; Chen, Y. H.; Gan, P.; Yang, C. L.; Zhong, C.; Qin, J. G.; Ma, D. G., *Org Lett* **2010**, *12*, 5648-5651.

systèmes plus complexes tels que des dimères du Spirobi(fluorène)^{123d} ou des dispirofluorène-indénofluorènes¹²⁶ (Figure 3 - 7). Suivant les cas, un organolithien ou un organomagnésien est utilisé comme agent nucléophile et pour les systèmes plus complexes (DSF-IF) l'étape de cyclisation peut être réalisée en présence d'un acide de Lewis tel que BF₃.Et₂O.

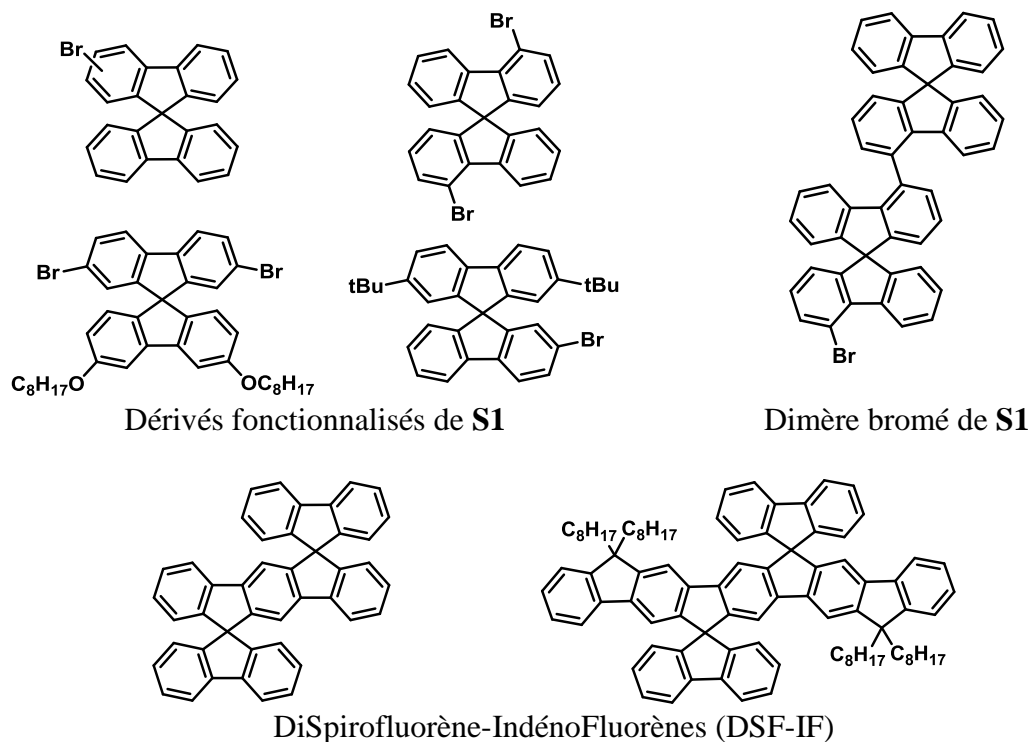


Figure 3 - 7 : Exemples de composés dérivés du spirobifluorène.

Cette stratégie de synthèse permet aussi l'obtention d'analogues du spirobi(fluorène) contenant une unité thiophène. A titre d'exemple, le Schéma 3 - 2 présente la synthèse du spiro(fluorène-indénothiophène)¹²⁷. Ici, l'alcool intermédiaire est obtenu par addition nucléophile de l'organomagnésien sur la fluorénone, et la formation du cœur spiro est menée à température ambiante dans un mélange AcOH / HCl (30 / 1).

¹²⁴ (a) Lee, H. Y.; Oh, J. Y.; Chu, H. Y.; Lee, J. I.; Kim, S. H.; Yang, Y. S.; Kim, G. H.; Do, L. M.; Zyung, T.; Lee, J.; Park, Y., *Tetrahedron* **2003**, *59*, 2773-2779. (b) Wu, Y. G.; Li, J.; Fu, Y. Q.; Bo, Z. S., *Org Lett* **2004**, *6*, 3485-3487. (c) Tang, S.; Liu, M. R.; Gu, C.; Zhao, Y.; Lu, P.; Lu, D.; Liu, L. L.; Shen, F. Z.; Yang, B.; Ma, Y. G., *J Org Chem* **2008**, *73*, 4212-4218.

¹²⁵ Yao, J. H.; Zhen, C. G.; Loh, K. P.; Chen, Z. K., *Tetrahedron* **2008**, *64*, 10814-10820.

¹²⁶ Cocherel, N.; Poriel, C.; Rault-Berthelot, J.; Barriere, F.; Audebrand, N.; Slawin, A. M. Z.; Vignau, L., *Chem Eur J* **2008**, *14*, 11328-11342.

¹²⁷ Kowada, T.; Matsuyama, Y.; Ohe, K., *Synlett* **2008**, 1902-1906.

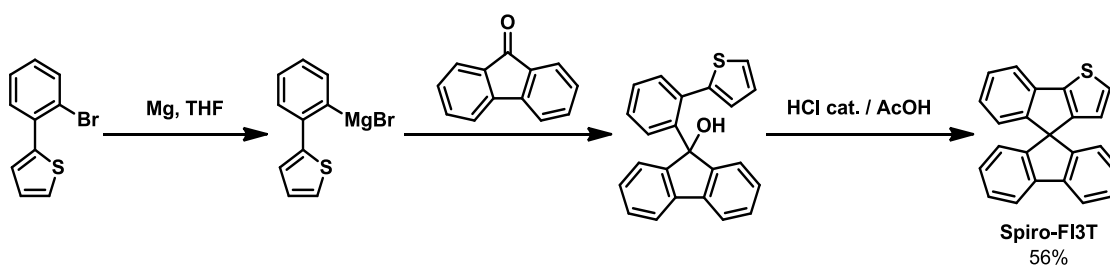


Schéma 3 - 2 : Synthèse du Spiro(fluorène-indénothiophène).

L'équipe de W. Huang a synthétisé un isomère du Spiro-FI3T en utilisant différents modes opératoires. En effet, ils ont mené une étude sur l'obtention du Spiro-FI2T¹²⁸ (par action d'un organomagnésien sur la fluorénone) en faisant varier soit le dérivé halogéné de départ soit les conditions de substitution électrophile aromatique (Schéma 3 – 3).

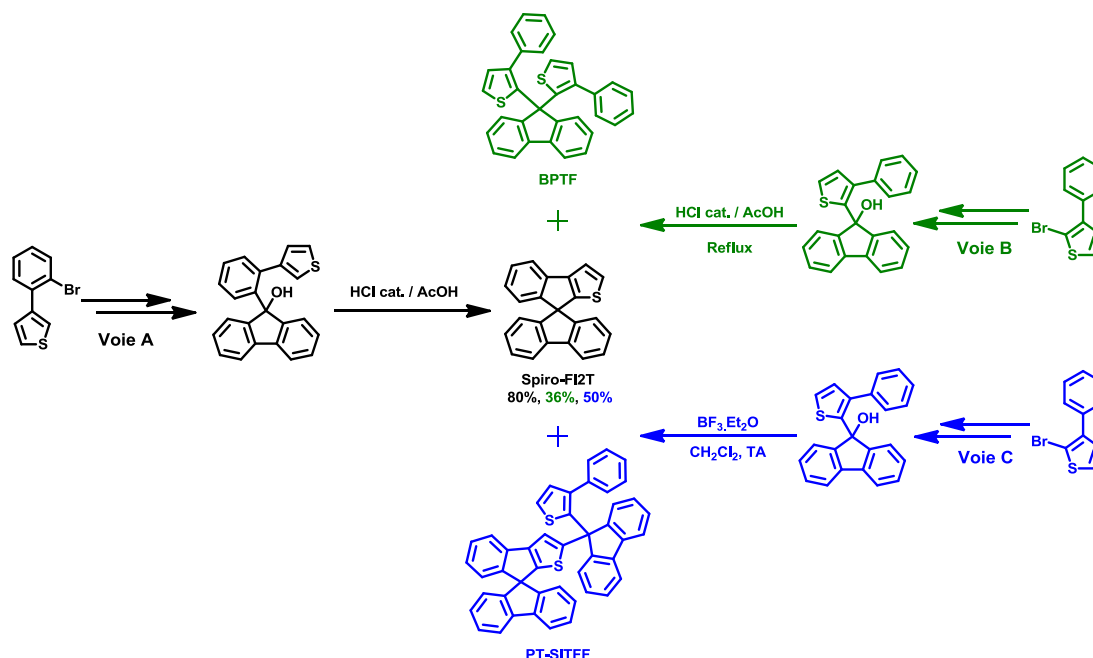


Schéma 3 – 3 : Différentes voies de synthèse du Spiro-FI2T.

La voie A permet l'obtention du composé cible avec un rendement de 80% mais nécessite cependant l'emploi de réactif onéreux pour préparer le dérivé halogéné de départ. Les auteurs proposent deux autres voies de synthèse où ils utilisent le 2-bromo-3-phénylthiophène comme réactif. Dans la voie B, la cyclisation intramoléculaire est menée au reflux de l'acide acétique avec une quantité catalytique d'acide chlorhydrique et ils constatent la formation d'un composé secondaire (BPTF). Ils expliquent sa formation par substitution

¹²⁸ Xie, L. H.; Fu, T.; Hou, X. Y.; Tang, C.; Hua, Y. R.; Wang, R. J.; Fan, Q. L.; Peng, B.; Wei, W.; Huang, W., *Tetrahedron Lett* **2006**, 47, 6421-6424.

électrophile entre l'alcool intermédiaire et le 3-phénylthiophène, composé issu de la dégradation thermique du carbinol. Dans la voie C, ils réalisent la cyclisation dans des conditions plus douces, en utilisant un acide de Lewis ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) à température ambiante. Ici, la formation du PT-SITFF peut être expliquée par la réactivité plus importante de la position 2 du thiophène par rapport à celle du cycle phényle.

Enfin, notons que des composés plus étendus incorporant un motif thiophène¹²⁹ (Figure 3 - 8), ou encore un motif furane ou pyrrole¹³⁰ sont également décrits dans la littérature.

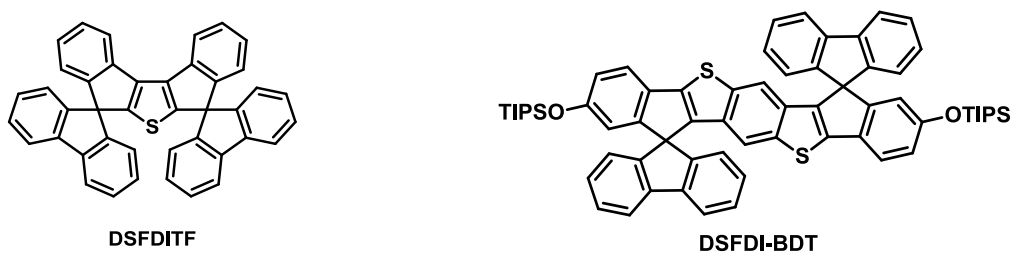


Figure 3 - 8 : Exemples de composés plus étendus à base de thiophène.

Par ailleurs, des dérivés du spirobi(fluorène) contenant deux motifs thiophènes ont également été synthétisés et différentes conditions expérimentales sont décrites dans la littérature pour obtenir le composé **S2** (Schéma 3 - 4). En 1970, Sinnige et al proposent la synthèse de ce produit à partir du dérivé dilithié du bithiophène et de la fluorénone¹³¹. Ils réalisent la substitution électrophile aromatique intramoléculaire de l'intermédiaire carbinol au reflux de l'acide acétique avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique et obtiennent le composé désiré avec un rendement de 70%. Ils décrivent également la synthèse de nombreux isomères de ce produit par des méthodes analogues. Le produit **S2** peut également être obtenu par une voie de synthèse similaire, cette fois-ci à partir du dérivé monolithié du bithiophène¹³². La cyclisation est effectuée dans l'acide sulfurique mais les auteurs ne précisent aucune condition expérimentale. Enfin, l'équipe de P. Bäurle décrit la synthèse du composé **S2** par action du biphenyl-2-lithium sur la cyclopentadithiophénone¹³³. La déshydratation de l'alcool intermédiaire est réalisée soit dans un mélange AcOH / HCl soit dans du dichlorométhane en présence de $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. Dans les deux cas les auteurs mentionnent

¹²⁹ (a) Xie, L. H.; Hou, X. Y.; Tang, C.; Hua, Y. R.; Wang, R. J.; Chen, R. F.; Fan, Q. L.; Wang, L. H.; Wei, W.; Peng, B.; Huang, W., *Org Lett* **2006**, 8, 1363-1366. (b) Wang, C. H.; Hu, R. R.; Liang, S.; Chen, J. H.; Yang, Z.; Pei, J., *Tetrahedron Lett* **2005**, 46, 8153-8157.

¹³⁰ Kowada, T.; Kuwabara, T.; Ohe, K., *J Org Chem* **2010**, 75, 906-913.

¹³¹ Wynberg, H.; Heeres, G. J.; Jordens, P.; Sinnige, H. J. M., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1970**, 89, 545-52.

¹³² Ong, T. T.; Ng, S. C.; Chan, H. S. O.; Vardhanan, R. V.; Kumura, K.; Mazaki, Y.; Kobayashi, K., *J Mater Chem* **2003**, 13, 2185-2188.

¹³³ Mitschke, U.; Bauerle, P., *J Chem Soc Perk T 1* **2001**, 740-753.

la formation d'un composé secondaire résultant d'une double substitution électrophile aromatique (un intra- et une intermoléculaire).

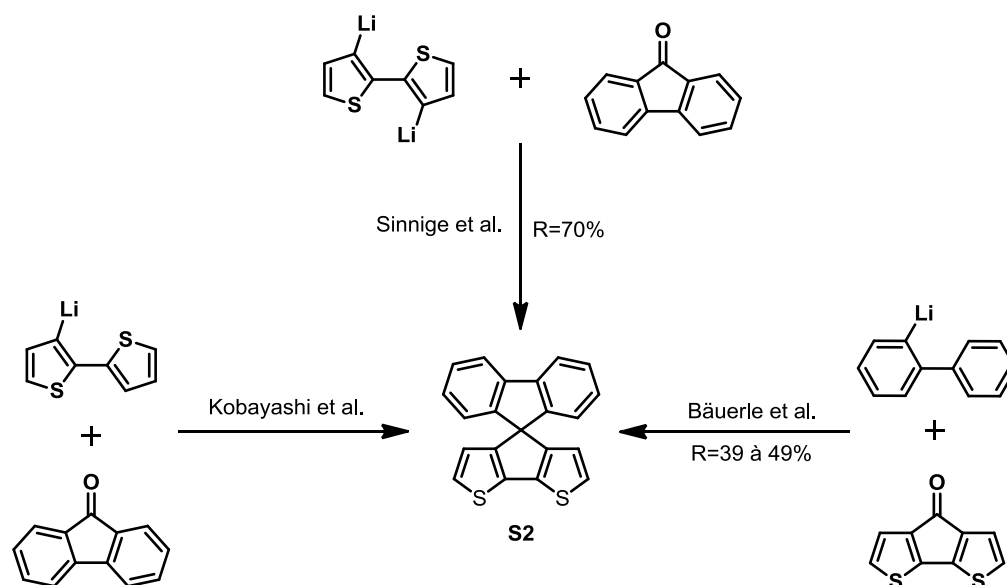


Schéma 3 - 4 : Voies de synthèse du composé S2.

Un isomère du composé **S2** a également été synthétisé, avec des rendements de l'ordre de 90%, à partir de l'organolithien¹³¹ ou de l'organomagnésien¹³⁴ du 2-bromo-3,3'-bithiophène et de la fluorénone (Schéma 3 - 5).

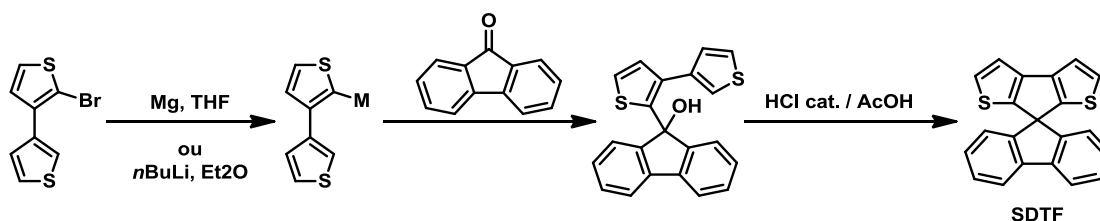


Schéma 3 - 5 : Synthèse du SDTF.

Enfin, si jusqu'en septembre 2013 la synthèse du composé **S3** n'était pas publiée à notre connaissance (voir paragraphe 4d), son dérivé tétrabromé avait néanmoins été utilisé dans la synthèse du Spiro-4P-CPDT (Schéma 3 - 6). Ce dernier, incorporé comme semi conducteur dans des transistors¹³⁵ et des phototransistors¹³⁶, avait permis une mobilité des trous de l'ordre de $2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et un ratio ON/OFF avoisinant 10^4 . En comparaison, des composants à base du tétraphénylSpirobi(flurène) n'avait pas permis d'effet transistor.

¹³⁴ Xie, L. H.; Hou, X. Y.; Hua, Y. R.; Huang, Y. Q.; Zhao, B. M.; Liu, F.; Peng, B.; Wei, W.; Huang, W., *Org Lett* **2007**, 9, 1619-1622.

¹³⁵ Londenberg, J.; Saragi, T. R. L.; Suske, I.; Salbeck, J., *Adv Mater* **2007**, 19, 4049-4053.

¹³⁶ Saragi, T. P. I.; Londenberg, J.; Salbeck, J., *J Appl Phys* **2007**, 102.

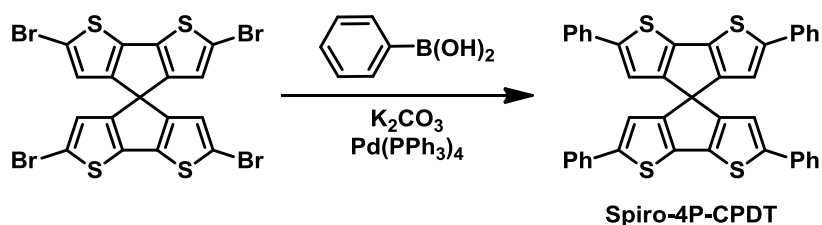


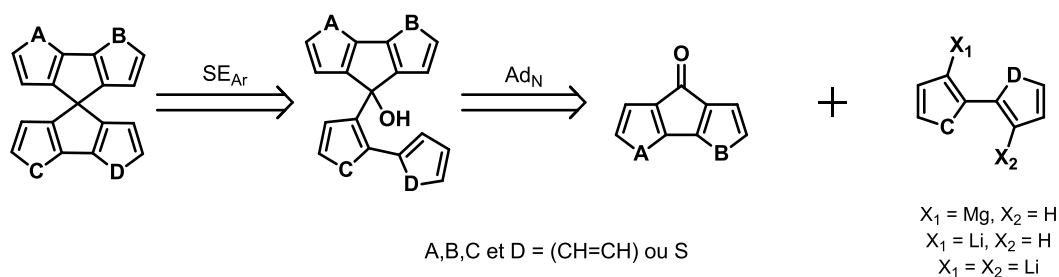
Schéma 3 - 6 : Synthèse du Spiro-4P-CPDT.

En 2006, des calculs théoriques¹³⁷ (TD-DFT, B3LYP base cc-pVDZ) ont été réalisés par l'équipe de L. Zhao sur le composé **S3**. Leur investigation porte entre autre sur les propriétés optiques théoriques de ce composé et les auteurs concluent que le produit **S3** serait un matériau prometteur pour une incorporation dans des dispositifs OLED.

Les différentes données présentées dans la littérature montrent que la synthèse d'analogues hétérocycliques du spirobi(fluorène) peut raisonnablement être envisagée. De plus, toutes les méthodes décrites ici passent par un intermédiaire carbinol résultant de l'attaque d'un nucléophile organométallique (lithien ou magnésien) sur une cétone. Cependant, ces méthodes de synthèse n'ont pour le moment pas été pleinement exploitées pour obtenir une large tablette de synthons thiophéniques du spirobi(fluorène).

Pour accéder rapidement aux différents composés, il est donc nécessaire d'élaborer une stratégie de synthèse flexible, permettant d'incorporer une ou plusieurs unités thiophènes en lieu et place de n'importe quel noyau phényle du spirobi(fluorène). De ce fait, il sera, *a priori*, essentiel que les produits de départ soient similaires quelque soit la méthode à privilégier. Le Schéma 3 - 7 présente la rétrosynthèse envisagée pour la synthèse des analogues thiophéniques du spirobi(fluorène). Ainsi, les différents composés spiro seraient obtenus par substitution électrophile aromatique (SE_{Ar}) intramoléculaire de l'intermédiaire carbinol correspondant en milieu acide (acide de Brönsted ou acide de Lewis). L'intermédiaire carbinol serait synthétisé par addition nucléophile (Ad_N) du diarylmagnésien ou lithien sur la diarylcyclopentanone.

¹³⁷ Yang, S. Y.; Kan, Y. H.; Yang, G. C.; Su, Z. M.; Zhao, L., *Chem Phys Lett* **2006**, 429, 180-184.


Schéma 3 - 7 : Rétrosynthèse des analogues hétérocycliques du Spirobi(flurène).

A partir de cette analyse rétrosynthétique, les différentes cibles possibles ainsi que les produits de départ correspondants ont été répertoriés dans le Tableau 3 - 1. Il met en évidence la possibilité d'utiliser des produits de départ communs pour obtenir les cinq analogues thiophéniques du Spirobi(flurène).

Tableau 3 - 1 : Produits de départ envisagés pour l'obtention des cinq analogues thiophéniques du Spirobi(flurène).

Cétones Dérivés bromés			

Après reproduction de la synthèse du Spirobi(fluorène) **S1**, la première partie du travail consistera à comparer les méthodes mises au point par Sinnige, Kobayashi et Bäuerle pour synthétiser l'analogue **S2**. Cependant quelques doutes subsistent sur les séquences de synthèse décrites dans la littérature. En effet, force est de constater que si la synthèse de ces produits est décrite, ils n'ont jamais été totalement exploités pour une quelconque application.

Il sera donc nécessaire, dans un premier temps, de lever l'ambiguïté quant à l'utilisation d'un bithiophène mono- ou di-bromé pour obtenir le composé **S2**. De plus, lors de la formation du cœur spiro, à partir de carbinol présentant au moins un motif thiophène, dans certains cas, les auteurs mentionnent la formation de produits secondaires. En effet, lors cette réaction, il peut, par exemple, y avoir compétition entre la substitution électrophile aromatique intramoléculaire sur la position 3 du thiophène (**S2** en bas à gauche du tableau), ou sur la position ortho du phényle (**S2** en haut à droite), et une SE_{Ar} sur un site plus réactif. La première étant intramoléculaire, et malgré la faible réactivité relative des sites mis en jeu, il est possible, *a priori*, que celle-ci soit favorisée vis-à-vis de la réaction intermoléculaire.

Enfin, en s'appuyant sur la stratégie de synthèse approuvée pour le composé **S2**, les autres cibles à motifs thiophéniques pourront être obtenues notamment le composé **S3** constitué de quatre noyaux thiophènes.

2. Synthèse des produits de départ.

Comme énoncé ci-dessus, la première partie de ce travail consistera à reproduire les résultats obtenus par Bäuerle, Kobayashi et Sinnige. Leurs synthèses nécessitent l'utilisation de la fluorénone et du 2-bromobiphényle commerciaux, de 4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen-4-one, de 3,3'-dibromo-2,2'-bithiophène et de 3-bromo-2,2'-bithiophène dont les synthèses sont décrites ci-dessous.

a. Synthèse de la 4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophén-4-one.

Le composé **12** est obtenu en 5 étapes¹³⁸ avec un rendement global de l'ordre de 50% (Schéma 3 - 8).

¹³⁸ (a) Brzezinski, J. Z.; Reynolds, J. R., *Synthesis-Stuttgart* **2002**, 1053-1056. (b) Yen, W. C.; Pal, B.; Yang, J. S.; Hung, Y. C.; Lin, S. T.; Chao, C. Y.; Su, W. F., *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2009**, *47*, 5044-5056. (c) Chen, C. H.; Hsieh, C. H.; Dubosc, M.; Cheng, Y. J.; Hsu, C. S., *Macromolecules* **2010**, *43*, 697-708.

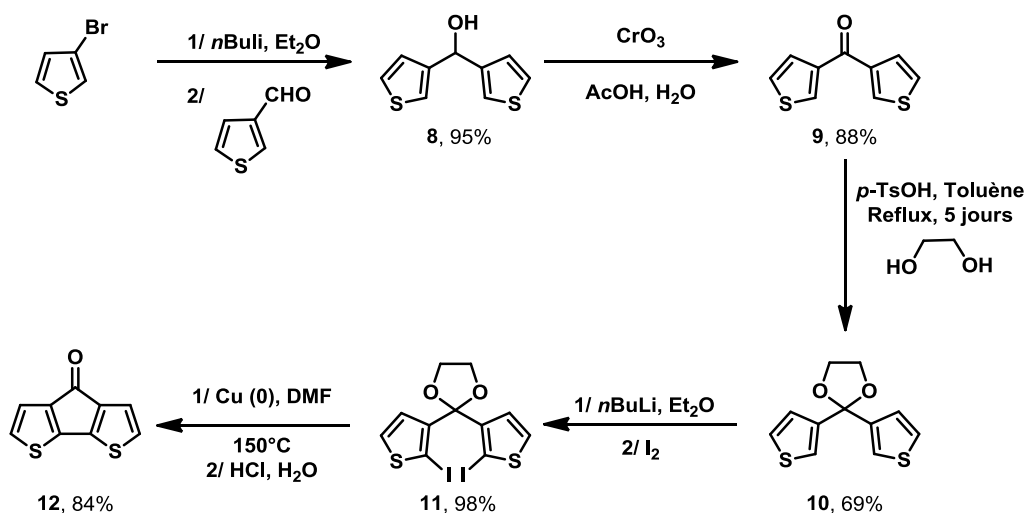


Schéma 3 - 8 : Synthèse du composé 12.

L'addition nucléophile du 3-thiényllithium sur le 3-carboxaldéhydethiophène conduit à l'alcool **8** avec un rendement de 95%. L'oxydation du composé **8** permet d'obtenir le dérivé carbonylé **9** (88%) qui est engagé dans une réaction d'acétalisation. Il s'agit de placer le dérivé carbonylé en présence d'éthylène glycol et d'acide *para*-toluènesulfonique, au reflux du toluène. Cette réaction, menée pendant cinq jours, conduit au composé désiré avec un rendement de 69%. Des ajouts successifs de *n*BuLi et de diiode sur l'acétal **10** fournissent le composé diiodé **11**, qui est rapidement engagé dans un couplage de Ullmann intramoléculaire en présence de cuivre. Enfin, l'hydrolyse de l'acétal en milieu acide conduit au composé cible **12** avec un rendement de 84%.

b. Synthèse du 3,3'-dibromo-2,2'-bithiophène.

Le Schéma 3 - 9 présente la synthèse du composé **13** où l'organolithien du 3-bromothiophène, généré par déprotonation sélective en position 2 du motif thiophène, est engagé dans un homocouplage oxydatif en présence de CuCl_2 ¹³⁹. Cette procédure permet l'obtention du composé cible, avec un rendement de 70% en une seule étape, mais nécessite l'utilisation de CuCl_2 très pur (>99.999%).

¹³⁹ Liu, J. Y.; Zhang, R.; Osaka, I.; Mishra, S.; Javier, A. E.; Smilgies, D. M.; Kowalewski, T.; McCullough, R. D., *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 3427-3434.

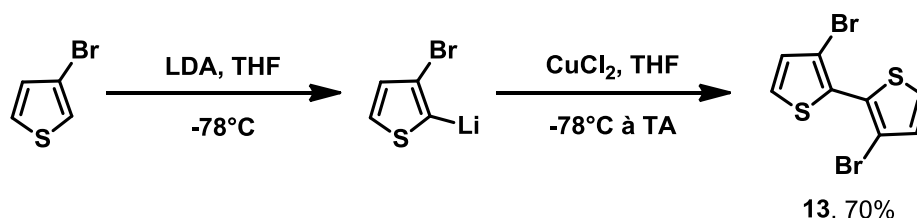


Schéma 3 - 9 : Synthèse du composé 13.

c. Synthèse du 3-bromo-2,2'-bithiophène.

Le composé **14** est obtenu par couplage de Kumada entre le 2,3-dibromothiophène et le bromure de 2-thiénylmagnésium préalablement préparé¹⁴⁰ (Schéma 3 - 10). Le couplage est réalisé à 0°C en présence d'un catalyseur encombré, et donc probablement moins réactif, ce qui permet une bonne sélectivité entre les positions 2 et 3 du dibromothiophène. Après purification, le composé cible est obtenu avec un rendement de 78%.

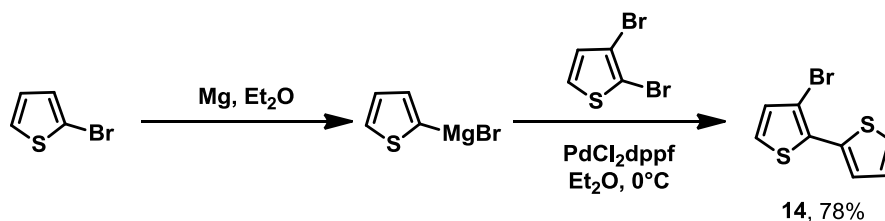


Schéma 3 - 10 : Synthèse du composé 14.

3. Reproduction des travaux de la littérature : S1 et S2.

Dans un premier temps, le Spirobi(fluorène) **S1** choisi comme modèle a été synthétisé à partir de la stratégie de synthèse présentée dans la littérature¹²⁰ (Schéma 3 - 11). L'addition nucléophile du bromure de 2-biphénylmagnésium sur la fluorénone permet d'obtenir le carbinol intermédiaire **C1**. La purification de cet intermédiaire est relativement simple puisque l'alcoolate de magnésium précipite dans le milieu réactionnel. Ce dernier est hydrolysé en milieu aqueux pour générer l'alcool **C1** qui est isolé, par filtration, avec un rendement de 70%. Le traitement de cet intermédiaire en milieu acide (AcOH / HCl) conduit au composé cible **S1** avec un rendement de 54%. A nouveau, cette étape reste facile dans la mesure où le Spirobi(fluorène) précipite dans l'acide acétique au fur et à mesure de sa formation.

¹⁴⁰ Carpita, A.; Rossi, R., *Gazz. Chim. Ital.* **1985**, *115*, 575-83.

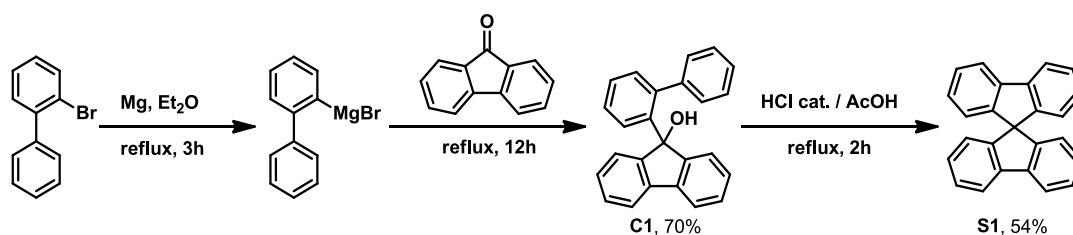


Schéma 3 - 11 : Synthèse du Spirobi(flueurène).

Le produit **S2** peut *a priori* être obtenu par une stratégie de synthèse analogue à celle du composé **SDTF**¹³⁴. Il s'agirait d'additionner l'organomagnésien du 3-bromo-2,2'-bithiophène sur la fluorénone puis de réaliser la cyclisation intramoléculaire en milieu acide (Schéma 3 - 12). Cependant, aucune méthode n'est décrite dans la littérature pour générer l'organomagnésien en position 3 d'un bithiophène. En revanche, la formation de bromure de 3-(2-chlorothiényl)magnésium est possible, notamment à partir de magnésium et de 3-bromo-2-chlorothiophène en présence de dibromoéthane¹⁴¹. Toutefois, ces conditions, testées sur le 3-bromo-2,2'-bithiophène, n'ont pas permis l'insertion du magnésium dans la liaison carbone-halogène. Cette voie qui n'a pas été creusée dans ce manuscrit mériterait néanmoins d'être travaillée.

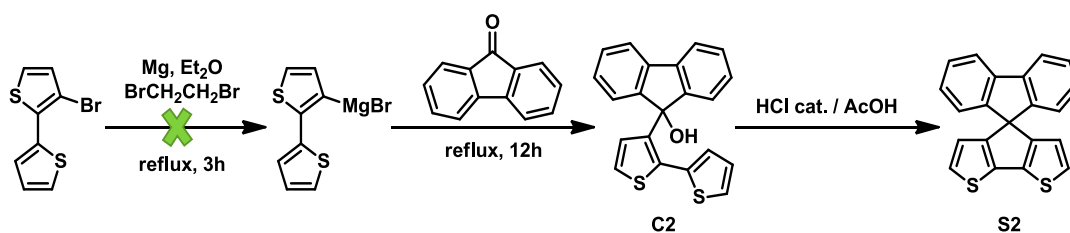


Schéma 3 - 12 : Essai de synthèse du composé S2.

Par ailleurs, le composé **S2** peut également être obtenu à partir du 2-bromobiphényle et de la cyclopentadithiophénone **12**. Afin de vérifier la faisabilité de cette synthèse, un test a tout d'abord été mené sur la cétone **9**. En effet cette cétone, plus facilement disponible, permet de mimer la réactivité du carbonyle de la cyclopentadithiophénone (Schéma 3 - 13). Cependant, l'addition nucléophile du bromure de 2-phénylmagnésium sur le dérivé carbonyle **9** et l'étape de cyclisation en milieu acide ont conduit à un composé de structure inconnue.

¹⁴¹ Gronowitz, S.; Pettersson, K., *J. Heterocycl. Chem.* **1976**, *13*, 1099-100.

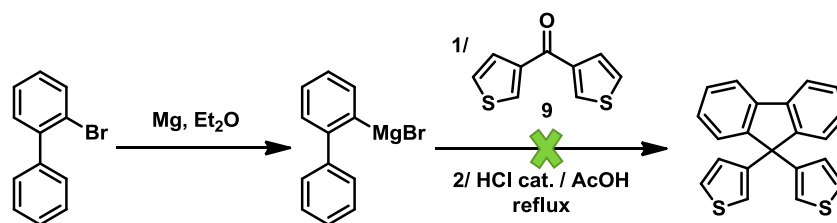
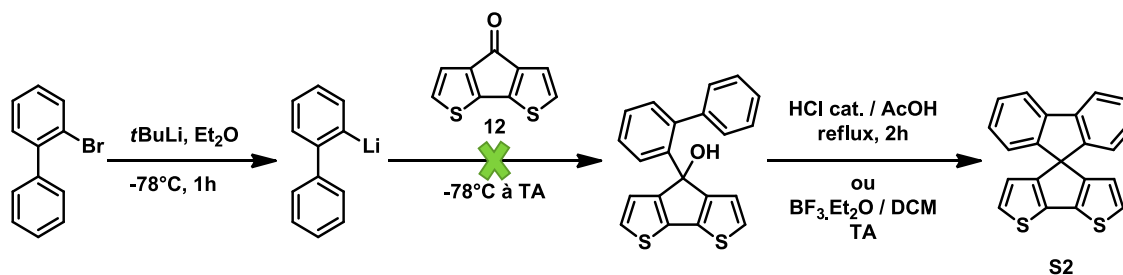


Schéma 3 - 13

Ce résultat inexpiqué et l'impossibilité de générer le magnésien du 3-bromobithiophène ont conduit à l'utilisation des dérivés lithiés comme agents nucléophiles pour obtenir les composés cibles **S2** et **S3**.

Ainsi, des essais s'appuyant sur les conditions proposées dans la littérature pour accéder au composé **S2** ont été menés. Tout d'abord, comme présenté par Bäuerle et al, la synthèse du produit cible **S2** peut être envisagée à partir du 2-bromobiphényle et de la cyclopentadithiophénone (Schéma 3 - 14). Contrairement aux conditions expérimentales de la publication (*n*BuLi, hexane, reflux), l'échange halogène métal a été réalisé dans l'éther diéthylique à -78°C en présence de *t*BuLi. Le composé **12** est additionné sur le dérivé lithié à -78°C puis le milieu réactionnel est ramené à température ambiante. Le traitement du brut réactionnel par une solution AcOH / HCl (200 / 1) ou par du $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ n'a pas conduit au composé désiré. Ici, il est peu évident de déterminer l'étape limitante dans la mesure où du biphényle (produit d'hydrolyse du lithien) et des oligomères ont été obtenus.

Schéma 3 - 14 : Synthèse du composé **S2** via la cyclopentadithiophénone.

Aussi, la méthodologie de synthèse décrite par Sinnige et al, dans laquelle le dilithien du bithiophène et la fluorénone sont utilisés, a été tentée (Schéma 3 - 15). Parallèlement, des tests ont été menés suivant la stratégie développée par Kobayashi et al. Il s'agit ici d'utiliser le 3-bithiényllithium en lieu et place de l'organodilithien.

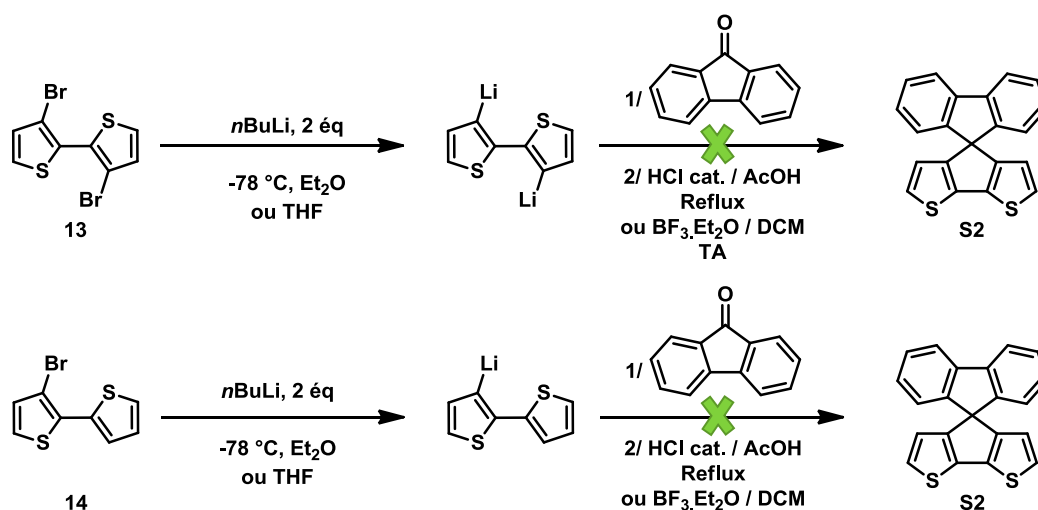


Schéma 3 - 15 : Synthèse du composé S2 via le lithien ou dilithien du bithiophène.

Cependant, après ajout de la fluorénone sur le dérivé mono- ou dilithié et traitement du brut réactionnel en milieu acide, aucune des deux stratégies n'a permis d'obtenir le composé **S2**, et ce, même en modifiant les conditions expérimentales. En effet, pour les deux séquences de synthèse présentées ci-dessus, différents tests ont été effectués. Par exemple, pour l'étape de formation de l'intermédiaire carbinol, le solvant de lithiation, les temps de réaction, ou encore la température d'ajout de la fluorénone ont été modulés. Aussi, la substitution électrophile aromatique a été réalisée en appliquant différentes concentrations en carbinol soit dans un mélange AcOH / HCl soit dans le dichlorométhane en présence de $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. Dans tous les cas, le composé cible n'a jamais été isolé et l'obtention d'oligomères voire de polymères insolubles était souvent observée. Comme indiqué par W. Huang et P. Bäuerle, et présumé lors de l'élaboration de notre rétrosynthèse, ces oligomères seraient obtenus par réactions de substitutions électrophiles aromatiques intermoléculaires au détriment ou en complément de la formation du cœur spiro.

De plus, un autre problème, mis en évidence lors d'un essai de synthèse du composé **9** dans le THF, peut expliquer ces échecs lors de la synthèse du composé **S2**. En effet, des ajouts successifs de $n\text{BuLi}$ et de 3-carboxaldéhyde thiophène sur le 3-bromothiophène dans l'éther diéthylique fournissent quantitativement, après oxydation, le composé **9**. La même séquence, réalisée dans le tétrahydrofurane, conduit au composé cible en mélange avec le produit **9'**, isomère de **9** (Figure 3 - 9). L'analyse du spectre de RMN- ^1H montre un ratio de 60 / 40 (**9** / **9'**) entre les deux composés.

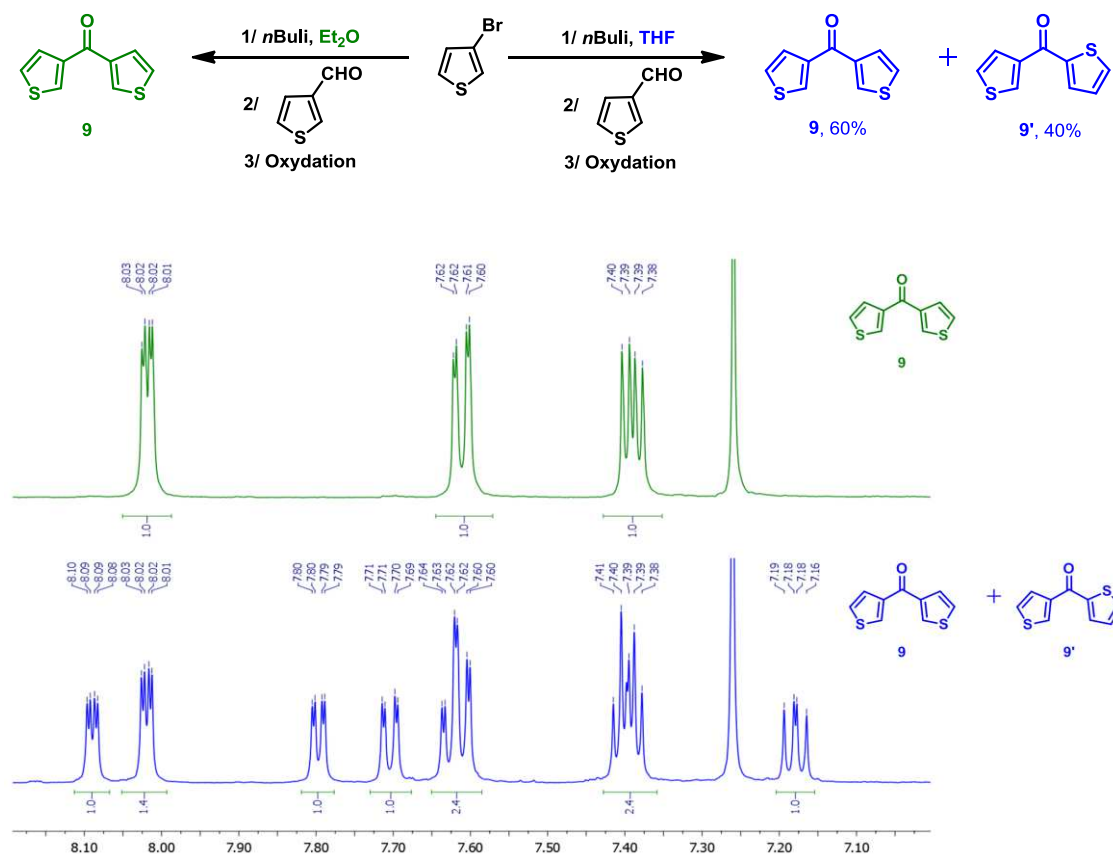


Figure 3 - 9 : Schéma de synthèse du composé 9 dans l'éther diéthylique ou le THF et spectres de RMN- ^1H correspondant.

Ce résultat montre une « danse » du lithium sur le cycle thiophène liée à une acidité plus importante du proton situé en α du soufre. En effet, une publication de Rieke explique que le 3-thiényllithium¹⁴² n'est stable qu'à -78°C dans le THF ou l'éther diéthylique, et que lors de la remontée en température il peut y avoir migration du lithium en position 2 du cycle. Néanmoins, ils ne précisent pas le mécanisme de migration de lithium sur le cycle qui peut être mono- ou bimoléculaire (Figure 3 - 10).



Figure 3 - 10 : Mécanisme intramoléculaire (à gauche) et bimoléculaire (à droite) proposés de migration du lithien.

¹⁴² Wu, X. M.; Chen, T. A.; Zhu, L. A.; Rieke, R. D., *Tetrahedron Lett* **1994**, 35, 3673-3674.

Cette migration du lithium peut poser problème dans la mesure où certains électrophiles réagissent avec le dérivé lithié à des températures plus élevées que -78°C et pour pallier cela, les auteurs utilisent de l'hexane dans lequel le 3-thiényllithium est stable à température ambiante. Dans notre cas, l'utilisation de l'hexane comme solvant de lithiation est proscrite dans la mesure où certains réactifs (fluorénone, 3,3'dibromo-2,2'-bithiophène) y sont insolubles.

Ainsi toutes ces observations ont conduit à des modifications de la stratégie de synthèse des composés **S2** et **S3** notamment via la protection des positions 5 et 5' des bithiophènes utilisés.

4. Synthèse du composé S2 par une stratégie de protection des positions terminales des produits de départ.

a. Littérature.

En 2013, F. Gohier et al se sont intéressés à la synthèse du 3-fluoro-4-hexylthiophène¹⁴³ (Schéma 3 - 16). Dans un premier temps, ils ont tenté d'obtenir ce produit par ajouts successifs de *n*BuLi et d'agent fluorant directement sur le 3-bromo-4-hexylthiophène. Dans ces conditions, ils n'ont pas obtenu le composé désiré mais un mélange de divers produits dans lequel un composé fluoré en position 2 du thiophène a été identifié. Afin de contourner ce problème, les auteurs proposent l'introduction de groupes protecteurs silylés¹⁴⁴ sur les positions 2 et 5 du cycle thiophène avant la formation du lithien en position 3. Cet exemple met de nouveau en évidence l'instabilité du 3-thiényllithium dans le THF. De ce fait, lorsque ce type de lithien est mis en présence d'électrophiles faibles, et que la réaction nécessite une remontée en température, il semble essentiel de protéger les positions α et α' du thiophène.

¹⁴³ Gohier, F.; Frère, P.; Roncali, J., *J Org Chem* **2013**, 78, 1497-1503.

¹⁴⁴ Sakamoto, Y.; Komatsu, S.; Suzuki, T., *J Am Chem Soc* **2001**, 123, 4643-4644.

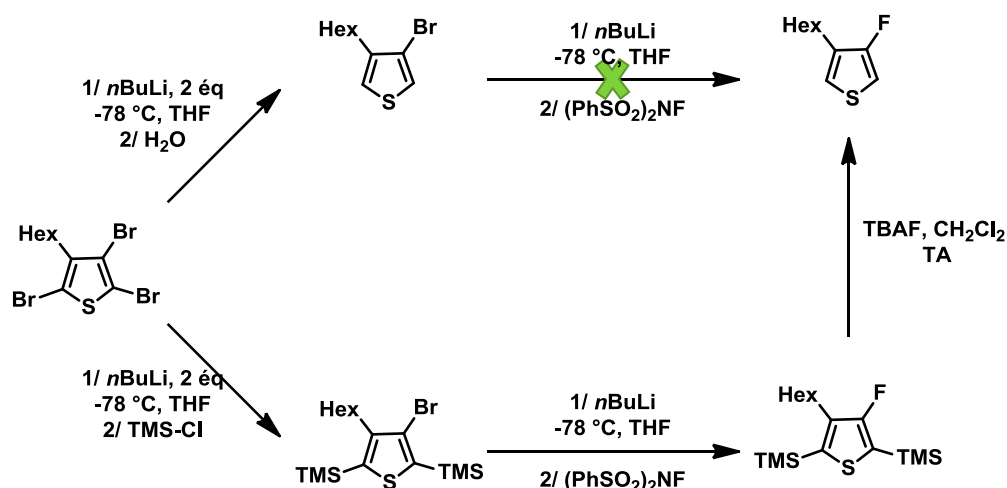


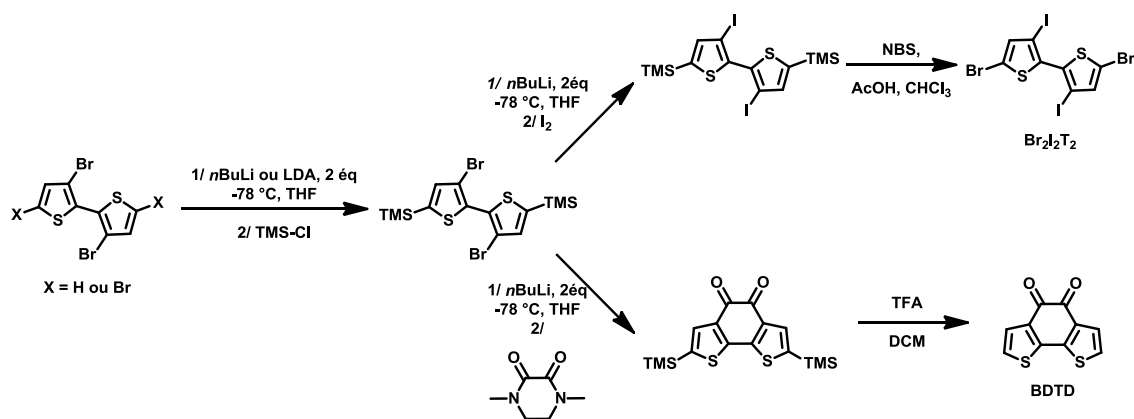
Schéma 3 - 16 : Voies de synthèse du 3-fluoro-4-hexylthiophène.

Si la fonctionnalisation des positions 3 et 3' du bithiophène, peut être menée par réaction entre un électrophile et le dérivé dilithié, généré par action du *n*BuLi sur le 3,3'-dibromo-2,2'-bithiophène, dans certains cas, l'introduction de groupes protecteurs sur les positions 5 et 5' du bithiophène, avant l'étape d'échange halogène-métal, est décrite dans la littérature. Cependant, les auteurs ne précisent pas systématiquement la raison pour laquelle ils ont eu recours à l'utilisation de groupes protecteurs silylés. Dans la mesure où une déprotection de ces motifs silylés intervient après la fonctionnalisation des positions 3 et 3' des bithiophènes, il peut être légitimement supposé que cette méthode a été employée pour éviter la migration du lithium sur les cycles thiophènes.

A titre d'exemple, le Schéma 3 - 17 présente la synthèse du 5,5'-dibromo-3,3'-diiodo-2,2'-bithiophène¹⁴⁵ et de la benzodithiophène-4,5-dione (BDTD)¹⁴⁶. La stratégie de synthèse développée pour obtenir ces deux cibles repose sur trois étapes : protection des positions terminales du bithiophène, échange halogène-métal / addition nucléophile et enfin déprotection des TMS en milieu acide ou par bromation.

¹⁴⁵ Guo, X.; Puniredd, S. R.; Baumgarten, M.; Pisula, W.; Mullen, K., *J Am Chem Soc* **2012**, *134*, 8404-8407.

¹⁴⁶ (a) Zhang, Y.; Zou, J. Y.; Yip, H. L.; Chen, K. S.; Davies, J. A.; Sun, Y.; Jen, A. K. Y., *Macromolecules* **2011**, *44*, 4752-4758. (b) Arroyave, F. A.; Richard, C. A.; Reynolds, J. R., *Org Lett* **2012**, *14*, 6138-6141.


 Schéma 3 - 17 : Synthèse de Br₂I₂T₂ et de BDTD.

De même, les synthèses de dithiénosiloles^{138c, 147}, de dithiéno germoles¹⁴⁸ ou encore de dithiénothiasiline¹⁴⁹ à partir du 3,3'-dibromo-2,2'-bithiophène (Figure 3 - 11) nécessitent également ces étapes de protection / déprotection du groupement TMS entre lesquelles s'intercale l'addition nucléophile du dilithien sur un dialkyl-, diaryldichlorosilane, ou un dialkyldibromogermane.

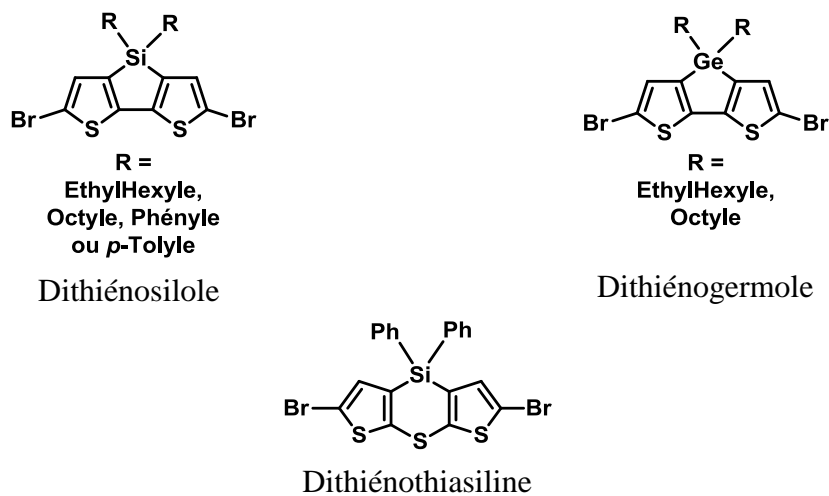


Figure 3 - 11

¹⁴⁷ (a) Ohshita, J.; Nodono, M.; Kai, H.; Watanabe, T.; Kunai, A.; Komaguchi, K.; Shiotani, M.; Adachi, A.; Okita, K.; Harima, Y.; Yamashita, K.; Ishikawa, M., *Organometallics* **1999**, *18*, 1453-1459. (b) Hou, J. H.; Chen, H. Y.; Zhang, S. Q.; Li, G.; Yang, Y., *J Am Chem Soc* **2008**, *130*, 16144-16145.

¹⁴⁸ Gendron, D.; Morin, P. O.; Berrouard, P.; Allard, N.; Aich, B. R.; Garon, C. N.; Tao, Y.; Leclerc, M., *Macromolecules* **2011**, *44*, 7188-7193.

¹⁴⁹ Lee, K. H.; Ohshita, J.; Kunai, A., *Organometallics* **2004**, *23*, 5365-5371.

Par ailleurs, des analogues du composé **S3**, où l'atome de carbone central est remplacé par un atome de silicium¹⁵⁰ ou encore de germanium¹⁵¹, ont été obtenus via cette stratégie de protection (Schéma 3 - 18).

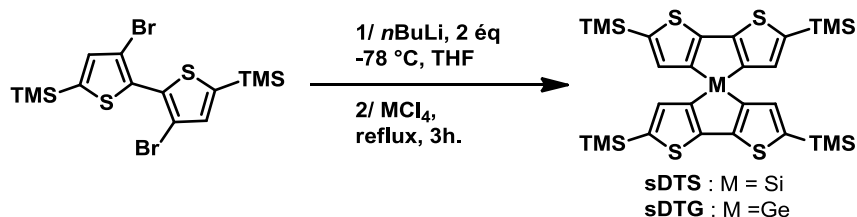


Schéma 3 - 18 : Synthèse des composés sDTS et sDTG.

En 2011, l'équipe de K.T. Wong a synthétisé des indacénodithiophènes¹⁵² et des analogues thiophéniques du truxène¹⁵³ (Figure 3 - 12) par addition nucléophile d'un lithien sur un dérivé carbonylé (cétone ou ester) suivie d'une substitution aromatique intramoléculaire en milieu acide. Au préalable, les auteurs mentionnent l'introduction de groupes silylés (TMS ou TIPS) sur la position α du thiophène pour favoriser la cyclisation intramoléculaire et probablement pour éviter une réaction acide-base entre le proton en position 2 du cycle thiophène et le lithien présent dans le milieu.

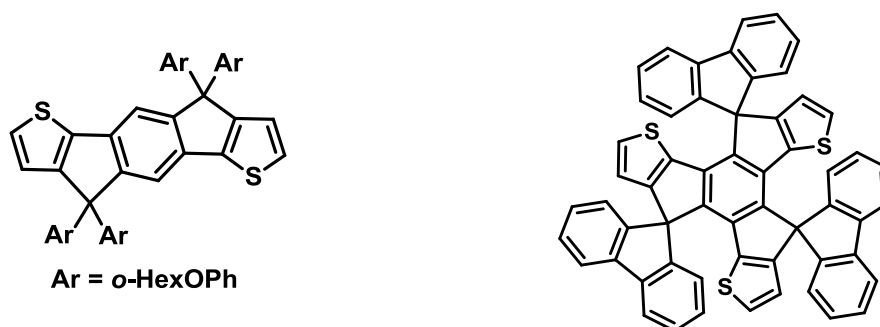


Figure 3 - 12

Enfin, la synthèse d'un dérivé du composé **S2** a récemment été décrite dans la littérature à partir d'un 3,3'-dibromo-2,2'-bithiophène fonctionnalisé par des groupements protecteurs¹⁵⁴ en position terminale (Schéma 3 - 19). Les auteurs expliquent que l'introduction des motifs TIPS sur les positions α et α' du bithiophène est essentielle pour

¹⁵⁰ Ohshita, J.; Lee, K. H.; Hamamoto, D.; Kunugi, Y.; Ikadai, J.; Kwak, Y. W.; Kunai, A., *Chem Lett* **2004**, 33, 892-893.

¹⁵¹ Lee, K. H.; Ohshita, J.; Tanaka, D.; Tominaga, Y.; Kunai, A., *J Organomet Chem* **2012**, 710, 53-58.

¹⁵² Chen, J. H.; Tsai, C. H.; Wang, S. A.; Lin, Y. Y.; Huang, T. W.; Chiu, S. F.; Wu, C. C.; Wong, K. T., *J Org Chem* **2011**, 76, 8977-8985.

¹⁵³ Chen, J. H.; Wang, S. A.; Liu, Y. H.; Wong, K. T., *Org Lett* **2011**, 13, 4168-4171.

¹⁵⁴ Ting, H. C.; Tsai, C. H.; Chen, J. H.; Lin, L. Y.; Chou, S. H.; Wong, K. T.; Huang, T. W.; Wu, C. C., *Org Lett* **2012**, 14, 6338-6341.

éviter les réactions intermoléculaires lors de l'étape de cyclisation et ils obtiennent le composé cible avec un rendement de 21% sur trois étapes. A noter que dans l'exemple décrit ici, le motif fluorène est fonctionnalisé par deux aromatiques encombrés.

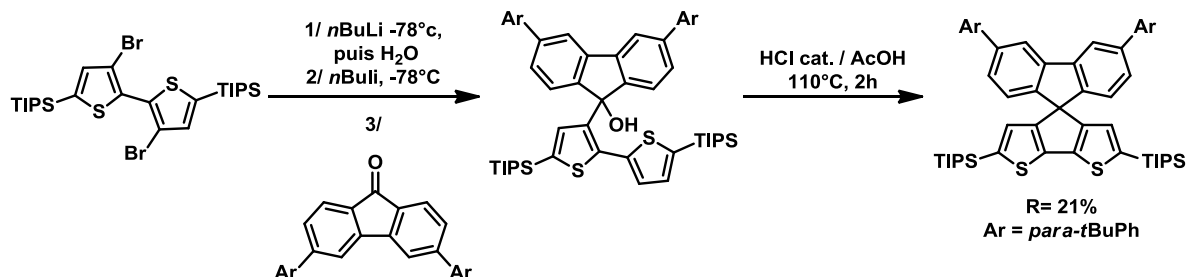


Schéma 3 - 19 : Synthèse d'un dérivé du composé S2.

Les différents exemples présentés ci-dessus confirment les problèmes rencontrés lors de la synthèse du composé **S2**. Aussi, la protection des positions terminales des bithiophènes utilisés pour obtenir les produits **S2** et **S3** présenterait un double intérêt. En effet, cela pourrait permettre d'une part, d'éviter la migration du lithium sur le cycle thiophène lors de l'échange halogène-métal, et d'autre part, lors de l'étape de cyclisation par substitution électrophile aromatique, de limiter les réactions intermoléculaires. Ainsi, pour la suite du travail, les synthèses de Kobayashi et Sinnige seront de nouveau tentées mais à partir de bithiophènes fonctionnalisés par des groupements triméthylsilyles (TMS) sur les positions 5 et 5'.

b. Synthèse des produits de départ.

La synthèse du composé **17** est décrite en trois étapes dans la littérature¹⁵⁵. En premier lieu le 2,2'-bithiophène est obtenu par couplage de Kumada entre le 2-bromothiophène et le bromure de 2-thiénylmagnésium en présence d'un catalyseur au nickel¹⁵⁶. Le composé **15**, isolé avec un rendement de 96% est traité par du dibrome pour conduire au produit tétrabromé **16** (76%). Enfin, des ajouts successifs de *n*BuLi et de chlorure de triméthylsilane sur le dérivé tétrabromé¹⁵⁷ permettent d'accéder au composé cible avec un rendement de 79%.

¹⁵⁵ Huang, J. H.; Teng, C. M.; Hsiao, Y. S.; Yen, F. W.; Chen, P. L.; Chang, F. C.; Chu, C. W., *J Phys Chem C* **2011**, *115*, 2398-2405.

¹⁵⁶ Khor, E.; Siu, C. N.; Hwee, C. L.; Chai, S., *Heterocycles* **1991**, *32*, 1805-1812.

¹⁵⁷ Baumgartner, T.; Bergmans, W.; Karpati, T.; Neumann, T.; Nieger, M.; Nyulaszi, L., *Chem-Eur J* **2005**, *11*, 4687-4699.

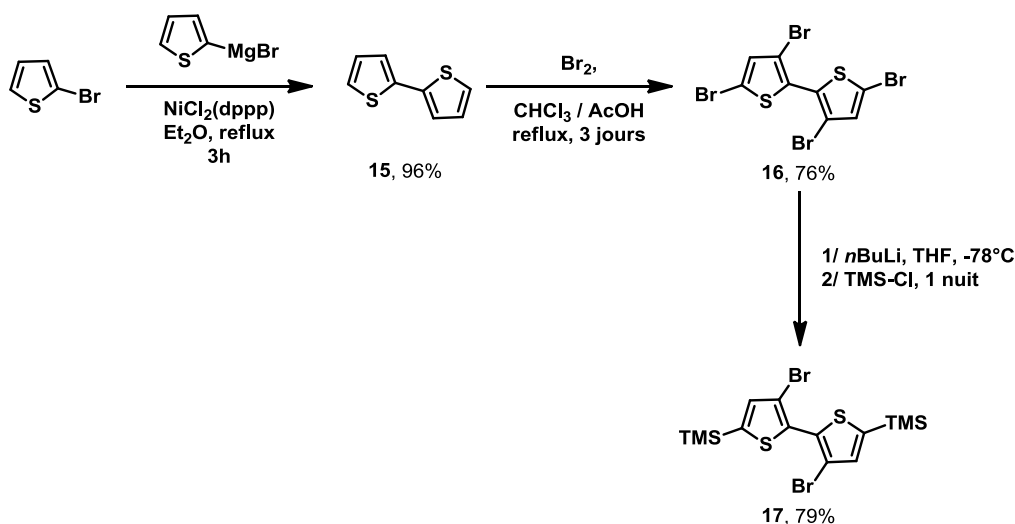


Schéma 3 - 20 : Synthèse du composé 17.

L'introduction des groupements silylés sur le 3-bromo-2,2'-bithiophène a tout d'abord été tentée par action du LDA puis ajout de TMS-Cl. Cependant ces conditions ont conduit à un mélange de produits dont le composé de départ et les dérivés mono- et bi-fonctionnalisés. Ainsi, le composé cible a été obtenu par une autre méthode. Il s'agit de générer le tribromobithiophène par ajout de NBS sur le composé **14**¹⁵⁸ puis de procéder sélectivement à l'échange-halogène métal des positions 5 et 5'. Le dilithien ainsi généré est mis en présence de TMS-Cl pour conduire au dérivé **19** avec un rendement de 76%.

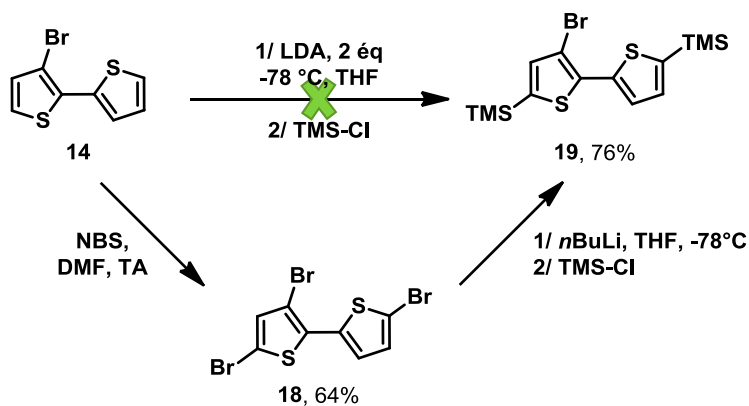


Schéma 3 - 21 : Synthèse du 3-bromo-5,5'-bis(triméthylsilyl)-2,2'-bithiophène.

Le produit **20** est obtenu par ajout du chlorure de diméthylcarbamoyl¹⁵⁹ sur le dérivé dilithié préalablement préparé par action du *n*BuLi sur le composé **17** (Schéma 3 - 22). Pour

¹⁵⁸ Jung, K. J.; Kang, S. B.; Won, J. E.; Park, S. E.; Park, K. H.; Park, J. K.; Lee, S. G.; Yoon, Y. J., *Synlett* **2009**, 490-494.

¹⁵⁹ (a) Barlow, S.; Odom, S. A.; Lancaster, K.; Getmanenko, Y. A.; Mason, R.; Coropceanu, V.; Bredas, J. L.; Marder, S. R., *J Phys Chem B* **2010**, *114*, 14397-14407. (b) Getmanenko, Y. A.; Risko, C.; Tongwa, P.; Kim, E. G.; Li, H.; Sandhu, B.; Timofeeva, T.; Bredas, J. L.; Marder, S. R., *J Org Chem* **2011**, *76*, 2660-2671.

réaliser cette synthèse, il est nécessaire de distiller au préalable le chlorure de diméthylcarbamoyle et d'ajouter lentement cet électrophile dans un milieu dilué pour limiter la double addition. La différence de polarité entre le produit cible et le bithiophène issu de l'hydrolyse du dilithien permet une purification aisée du brut réactionnel. Ainsi, après chromatographie sur gel de silice, le composé **20** est isolé avec un rendement de 41%.

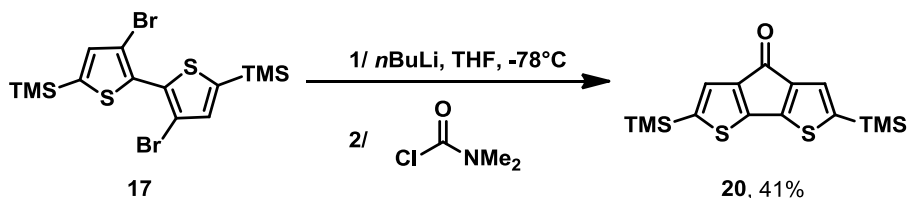


Schéma 3 - 22 : Synthèse du composé **20**.

c. Synthèse du composé **S2**.

Comme présenté dans la partie B-1 de ce chapitre, la synthèse du composé **S2** est décrite par réaction entre le 3,3'-dilithiobithiophène et la fluorénone¹³¹. Les essais de reproduction de ce travail ayant échoué, cette méthodologie de synthèse a de nouveau été tentée, mais cette fois en utilisant comme réactif le dérivé disilylé **17** (Schéma 3 - 23). Un suivi CCM lors de l'addition nucléophile a montré une faible consommation de la fluorénone et les tentatives de purifications de l'intermédiaire carbinol (par précipitation) se sont avérées infructueuses.

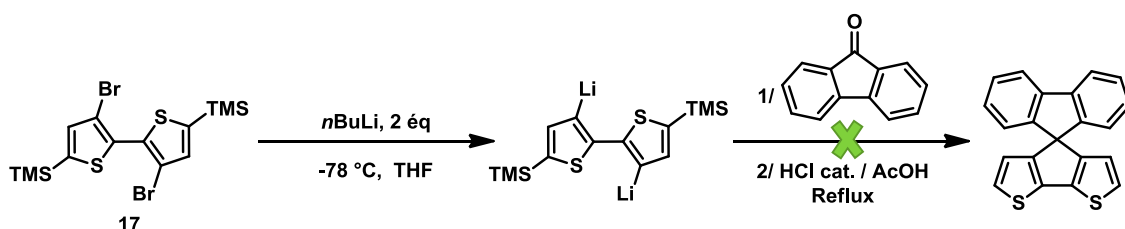


Schéma 3 - 23

Afin d'accélérer la réaction, un essai, où le milieu réactionnel est porté à 50°C après l'addition du dérivé carbonylé a été mené. Après douze heures, l'analyse CCM montre la consommation de la fluorénone et l'addition d'éthanol permet la précipitation d'un solide constitué d'un mélange complexe mais contenant un alcool caractérisé par infra-rouge. Le traitement en milieu acide (AcOH / HCl) de ce solide a de nouveau permis l'apparition intermédiaire d'une couleur verte intense, imputable à un carbocation, mais a conduit à un mélange de composés. Bien que le produit cible **S2** n'ait pas été isolé, sa présence a pu être caractérisée par analyses en spectrométrie de masse. A nouveau, l'étude des spectres de

RMN-¹H et de spectroscopie de masse de l'intermédiaire, ou du brut réactionnel après traitement en milieu acide ne permettent pas de déterminer l'étape limitante. En effet, la présence de nombreux signaux aromatiques, indiquant la formation de plusieurs molécules voire d'oligomères lors de l'étape de cyclisation, rendent l'interprétation des analyses de RMN difficiles. De plus, dans la plupart des essais menés jusqu'ici, une large fraction de produit insoluble était obtenue, rendant difficile la compréhension de ces résultats.

Suite à ces tentatives, plusieurs hypothèses peuvent être énoncées. Tout d'abord, la fluorénone présenterait une faible réactivité vis-à-vis du lithien dans la mesure où une température de 50°C a été nécessaire pour compléter la réaction. De plus, lors du traitement en milieu acide du produit intermédiaire, l'apparition d'oligomères peut s'expliquer soit par le clivage des TMS avant la substitution électrophile aromatique intramoléculaire libérant ainsi les positions réactives des thiophènes, soit par réaction sur certains sites du fluorène.

Cette dernière hypothèse peut être facilement vérifiée. En effet, la fonctionnalisation par des bromes des positions les plus réactives des noyaux aromatiques de la fluorénone pourrait permettre d'éviter les substitutions électrophiles aromatiques non désirées. Pour cela, la fluorénone est mise en suspension dans l'eau en présence de dibrome¹⁶⁰ et après une nuit au reflux le composé **21** est isolé avec un rendement de 79% (Schéma 3 - 24).

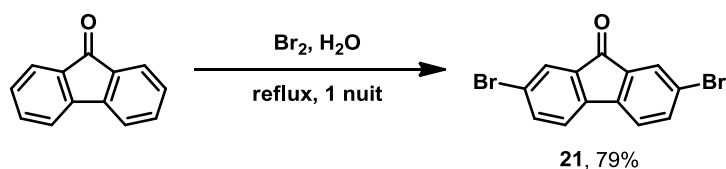


Schéma 3 - 24 : Bromation de la fluorénone.

Ainsi, la synthèse du composé **S2** a été reprise, cette fois-ci en utilisant la dibromofluorénone **21** comme dérivé carbonyle (Schéma 3 - 25). Le traitement du brut réactionnel dans l'éthanol a permis d'isoler un solide blanc. Ce dernier a été placé au reflux de l'acide acétique, et après ajout d'une quantité catalytique d'acide chlorhydrique, le milieu réactionnel présentait une couleur verte intense. Ces conditions, ont conduit, après deux heures de reflux, à la formation d'un nouveau précipité beige. Notons ici, que pour les deux étapes, les analyses par CCM étaient très propres et présentaient la formation d'un seul produit.

¹⁶⁰ Kanelidis, I.; Ren, Y.; Lesnyak, V.; Gasse, J.-C.; Frahm, R.; Eychmueller, A.; Holder, E., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 392-402.

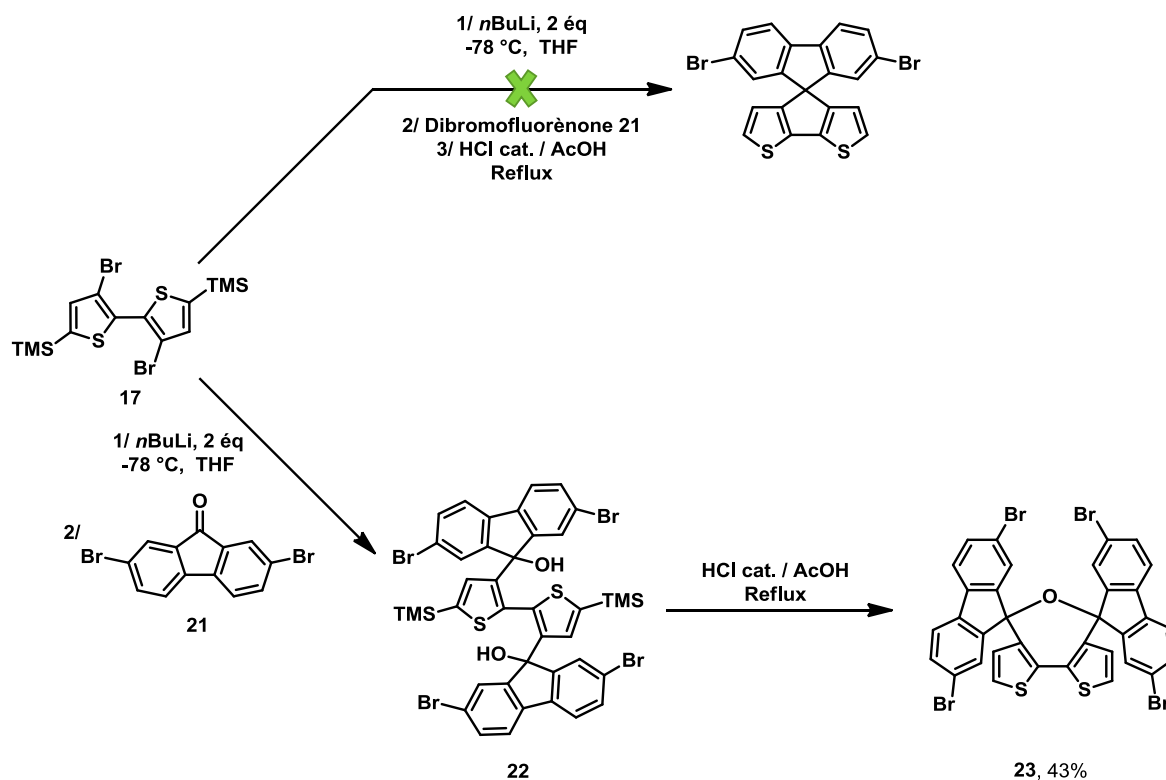


Schéma 3 - 25 : Synthèse du composé 23.

Cependant les analyses du solide obtenu ont montré qu'il ne s'agissait pas du produit désiré (Schéma 3 - 25 et Figure 3 - 13). En effet, le spectre de RMN- ^1H , relativement bien résolu, présente des signaux à 6.36 et 7.15 ppm correspondant aux protons en position 2 et 3 d'un thiophène mais l'intégration relative de ces signaux, par rapport à ceux du fluorène suggère l'incorporation de deux motifs fluorènes.

Pour confirmer la formation d'un tel composé, d'autres analyses par RMN ont été effectuées : RMN- ^{13}C , COSY, HSQC, HMBC et NOESY (voir annexe expérimentale). La Figure 3 - 14 présente le spectre de RMN- ^{13}C , où le signal à 88.1 ppm peut être attribué à un carbone aliphatique quaternaire à proximité d'un hétéroatome. Ce signal pourrait correspondre aux carbones spiro de la molécule **23**, en comparaison au signal du carbone spiro de **Br₂S2** qui se trouve à 61.2 ppm (*vide infra*).

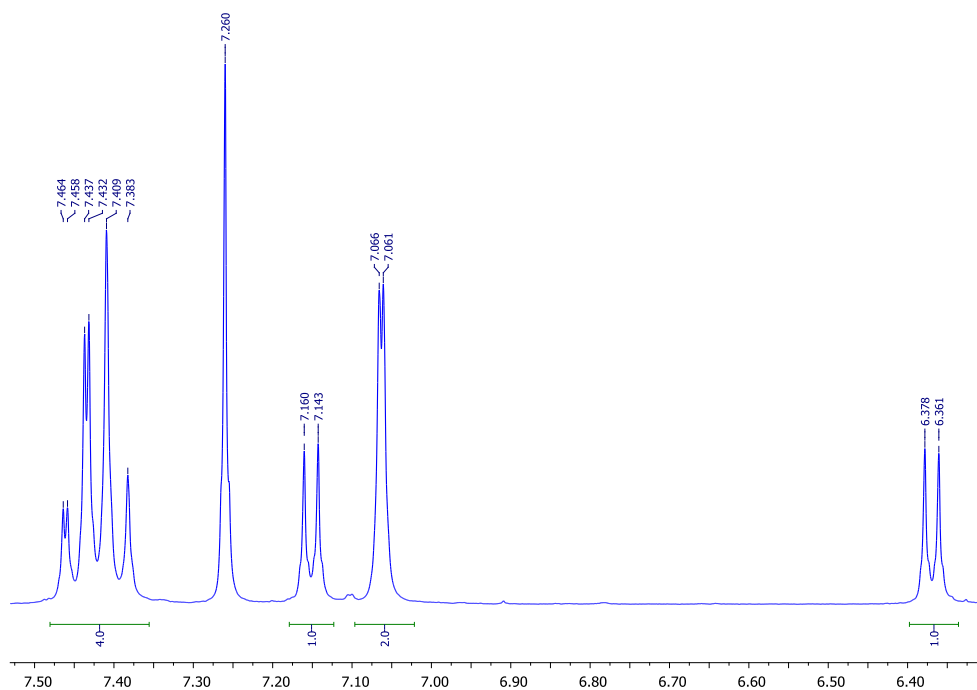


Figure 3 - 13 : Spectre de RMN-¹H du composé 23.

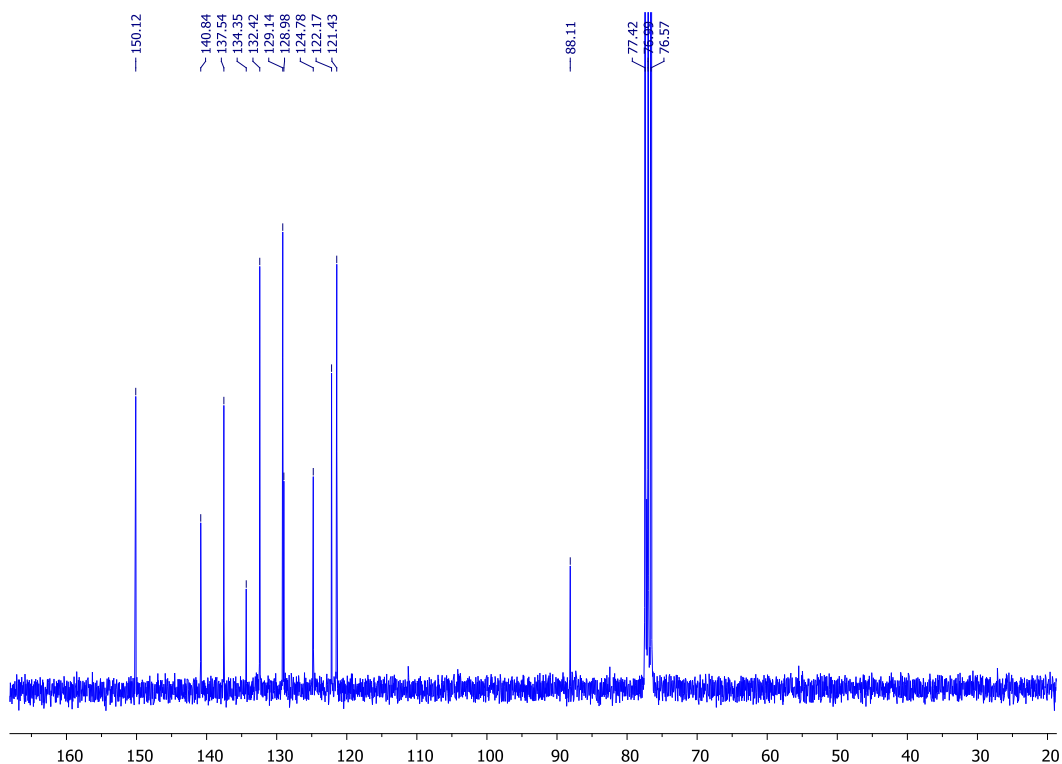


Figure 3 - 14 : Spectre de RMN-¹³C du composé 23.

En résumé, la formation du diol **22** résulte de l'attaque nucléophile de chacun des deux sites réactionnels du dérivé dilithié sur une molécule de dibromofluorénone différente. Ensuite, le traitement en milieu acide du composé **22** conduit d'une part au clivage des

groupements TMS et d'autre part à la formation d'un cycle à sept chaînons par substitution nucléophile. En effet, la formation du produit **23** peut être expliquée par le mécanisme proposé sur le Schéma 3 - 26, dans lequel interviendrait la protonation d'une seule des fonctions alcools, suivie d'une substitution nucléophile intramoléculaire. Ainsi, le composé **23** est obtenu avec un rendement de 43% sur deux étapes.

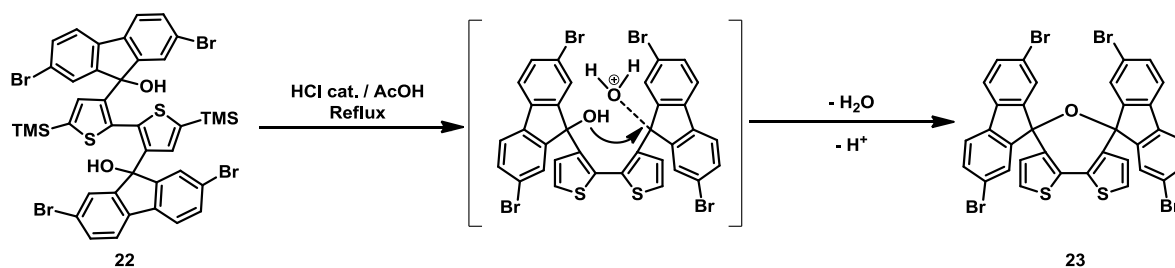


Schéma 3 - 26 : Mécanisme proposé pour la formation du produit 23.

Des monocristaux des composés **22** et **23** ont été obtenus, par évaporation lente d'une solution d'acide acétique et d'éthanol, et la résolution de leur structure par diffraction des rayons X ont permis de confirmer l'hypothèse énoncée précédemment.

L'intermédiaire **22** cristallise (avec une molécule d'acide acétique) dans un groupe d'espace monoclinique $C1\ 2/c$, avec un volume de maille de $9029\ \text{\AA}^3$ (huit molécules par maille) alors que le produit final **23** se trouve dans un système triclinique P-1 de volume très inférieur $1526\ \text{\AA}^3$.

La structure de **22** (Figure 3 - 15) présente un enchainement des unités thiophènes assez rare puisque les deux cycles aromatiques sont non coplanaires (angles entre les deux plans formés par leur squelette carboné de $68,58^\circ$) et plutôt orientés dans une conformation syn (les deux atomes de soufre pointent du même côté de l'axe de la molécule). Si la non coplanarité des deux cycles s'explique par les gênes stériques occasionnées par la présence des fluorènes, leur conformation syn est consécutive à de fortes interactions intramoléculaires. En effet, les deux alcools de la molécule pointent dans la même direction et une forte liaison-H peut être observée entre l'oxygène O_1 et le proton porté par O_2 dans la mesure où la distance entre ces deux atomes est de $1,934\ \text{\AA}$, très inférieure à la somme de leurs rayons de Van der Waals ($O = 1,52\ \text{\AA}$ et $H = 1,2\ \text{\AA}$ soit $2,72\ \text{\AA}$). Deux autres liaisons-H, intermoléculaires cette fois, sont observées d'une part entre le proton porté par O_2 et l'oxygène de la fonction carbonyle de l'acide acétique ($d = 1,978\ \text{\AA}$) et d'autre part entre l'hydrogène de l'acide carboxylique et un oxygène d'une autre molécule de **22** ($d = 1,879\ \text{\AA}$).

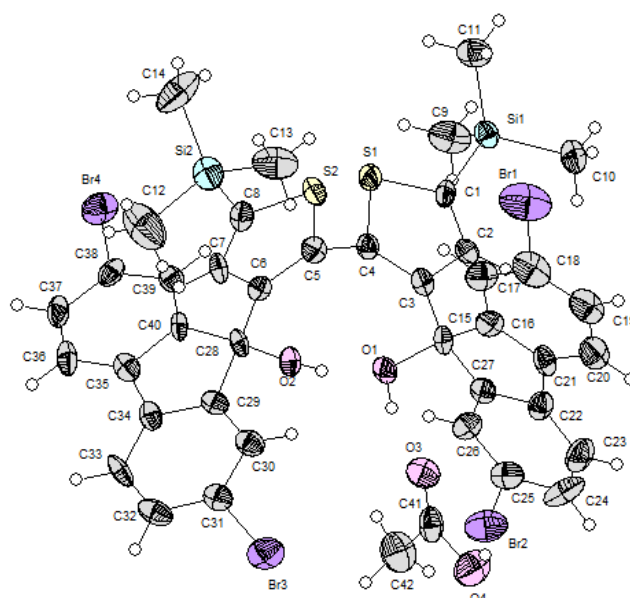


Figure 3 - 15 : Vue ORTEP du composé **22**.

Si l'étude de la maille ne permet pas d'observer des interactions intermoléculaires fortes entre composés **22**, quelques zones d'approches peuvent néanmoins être notées. Ainsi, sur la Figure 3 - 16 les deux molécules présentent des motifs fluorènes parallèles. Bien que ces derniers ne se superposent que très partiellement, une distance intermoléculaire de l'ordre de 3.32 Å est observée sur la faible zone de recouvrement.

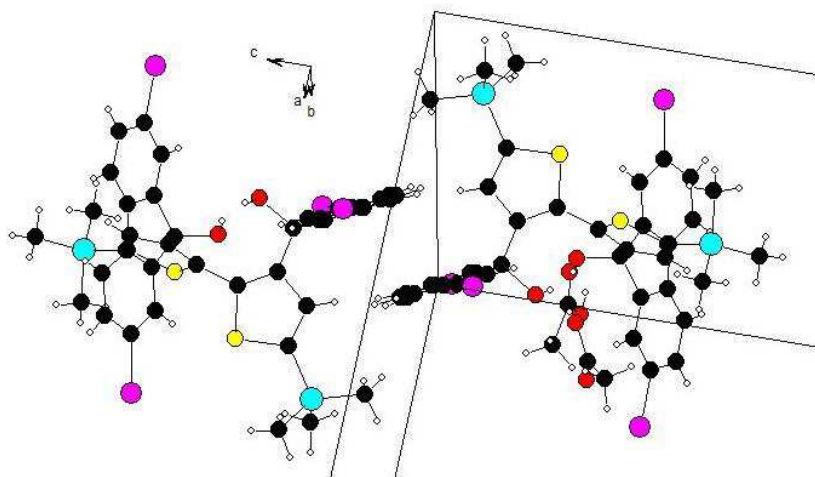


Figure 3 - 16 :

Dans la structure du composé **23**, l'hétérocycle oxygéné à sept chaînons fige la conformation syn du bithiophène dont les plans moyens entre thiophènes forment désormais un angle de 24.51° (Figure 3 - 17). Aucune interaction intra- ou intermoléculaire forte n'est observée dans cette structure.

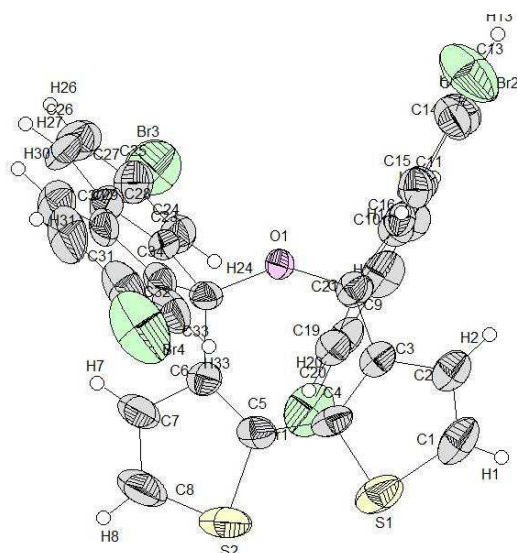


Figure 3 - 17 : Vue ORTEP du composé 23.

Néanmoins, la Figure 3 - 18 montre que les fluorènes de certaines molécules définissent des plans verticaux (sans interaction notable mais avec une occupation optimale de l'espace) alors que d'autres semblent s'empiler horizontalement. Cependant, ces derniers sont décalés et ne se recouvrent que très partiellement, un atome de brome pointant au dessus d'un phényle à une distance respectable de 4 Å.

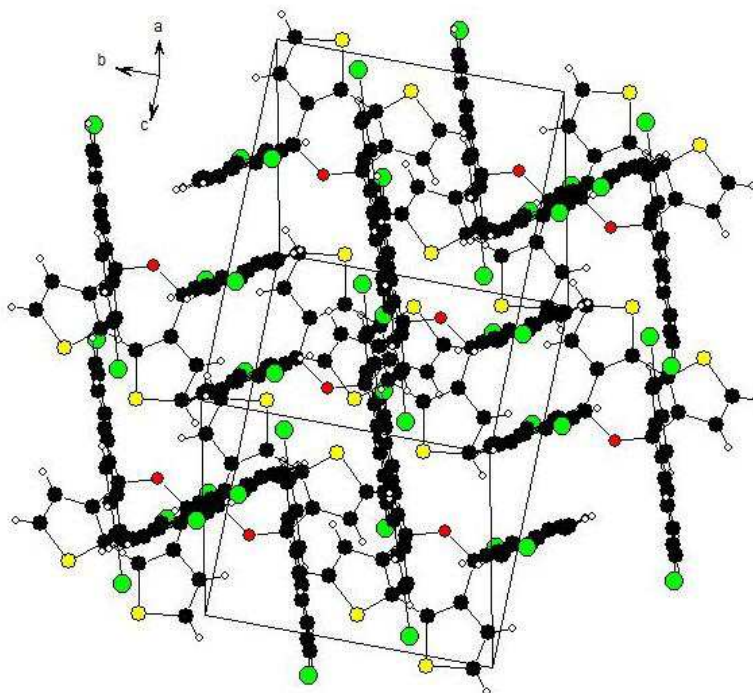


Figure 3 - 18 : Empilement des molécules de 23 dans le cristal.

Même si le produit attendu n'a pas été obtenu dans ces conditions, cet essai permet de lever l'ambiguïté quant à l'utilisation d'un bithiophène mono- ou di-bromé pour obtenir le composé **S2**. De plus, ce résultat est très encourageant pour la suite du travail puisque l'utilisation du dérivé dilithié a conduit à l'incorporation de deux motifs fluorènes, il peut être supposé que générer le monolithien en position 3 d'un bithiophène permettra d'accéder au dérivé spiro **Br₂S2**. Ce résultat permet également de valider la nécessité de protéger les positions réactives de la fluorénone et du bithiophène de départ.

Ainsi, l'action du *n*BuLi sur le composé **19** conduit au dérivé lithié correspondant, sur lequel est additionnée la dibromofluorénone (Schéma 3 - 27). Le traitement du brut réactionnel en milieu acide permet de former le cœur spiro, et, après chromatographie sur gel de silice, le composé **Br₂S2** est isolé avec un rendement de 20% (sur 3 étapes).

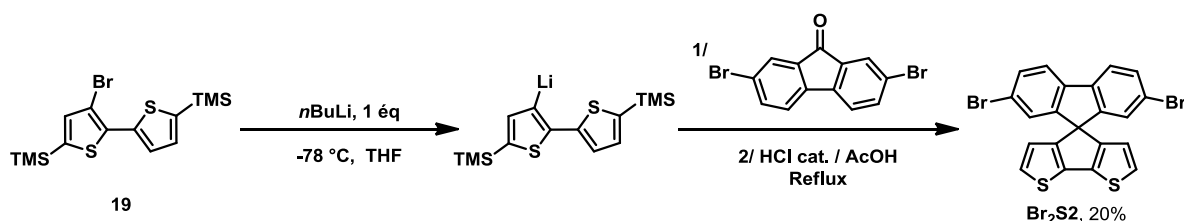


Schéma 3 - 27 : Voie de synthèse du produit **Br₂S2**.

Enfin, forts de ces expériences, qui globalement montrent que les positions terminales des bithiophènes doivent être protégées et que la position 3 d'un thiophène est assez peu réactive en SE_{Ar} , le travail présenté sur le Schéma 3 - 13 a été repris, cette fois ci à partir du produit **20** et du bromure de phénylmagnésium (Schéma 3 - 28). L'intermédiaire carbinol obtenu, placé au reflux de l'acide acétique en présence d'une quantité catalytique d'acide chlorhydrique, conduit au dérivé **S2** avec un rendement de 61%.

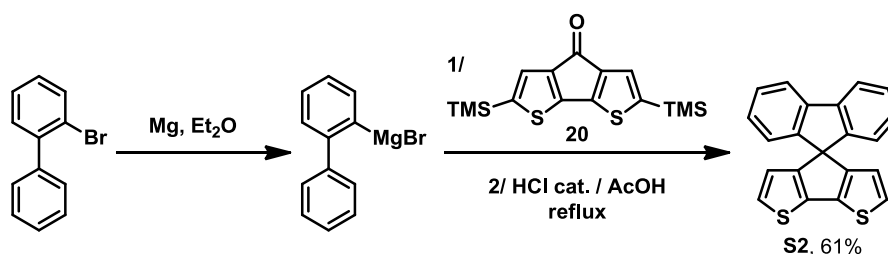


Schéma 3 - 28 : Synthèse du composé **S2**.

d. Vers le composé S3.

De manière logique, la synthèse du composé **S3** à tout d'abord été tentée à partir de la cétone **20** et du dérivé bromé **19**, tous deux fonctionnalisés par des groupes TMS (Schéma 3 - 29). Cependant, le traitement en milieu acide du brut réactionnel, obtenu après addition nucléophile, n'a pas permis d'isoler le composé désiré. En effet, même si les analyses par spectrométrie de masse révèlent la formation du composé **S3**, les spectres présentent surtout des signaux, espacés de 340 uma (soit la masse molaire du produit cible), évoquant la formation d'oligomères. En somme, le carbinol intermédiaire s'est bien formé, mais lors de la cyclisation en milieu acide, des réactions intermoléculaires ont conduit à ces oligomères. Il peut donc être supposé que dans ce cas le clivage des TMS en milieu acide est en compétition avec la substitution électrophile aromatique intramoléculaire libérant ainsi les positions terminales des thiophènes.

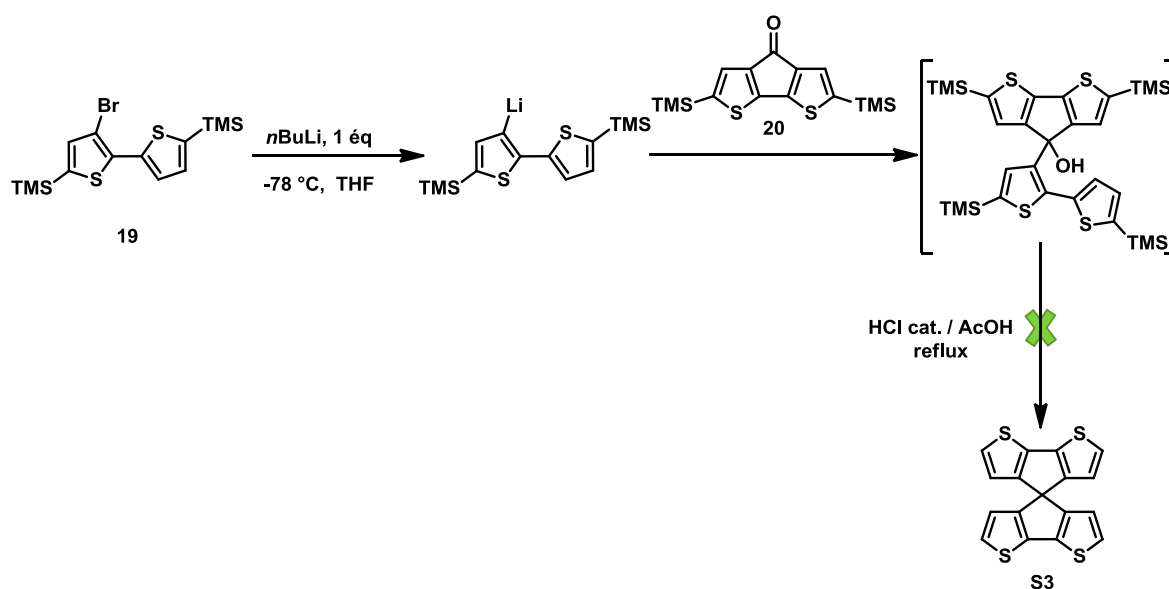


Schéma 3 - 29 : Synthèse proposée pour l'obtention du composé S3.

Suite à ce résultat et par analogie à la synthèse du dérivé **Br₂S2**, il a été envisagé d'introduire des atomes de brome sur les positions 5 et 5' de la cyclopentadithiophénone. Cela pourrait permettre, lors de la cyclisation en milieu acide, de diminuer le nombre de sites potentiellement réactifs, et favoriser la SE_{Ar} intramoléculaire.

Le composé **24** est obtenu, avec un rendement de 72%, par action de la NBS à 0°C^{138b,161} sur la cyclopentadithiophénone **20** (Schéma 3 - 30). Il est nécessaire de travailler

¹⁶¹ Willot, P.; De Cremer, L.; Koeckelberghs, G., *Macromol Chem Physic* **2012**, 213, 1216-1224.

dans des conditions de bromation douces (NBS) à basse température, car des essais tentés à température ambiante, en présence de dibrome, ont conduit à la dégradation du produit.

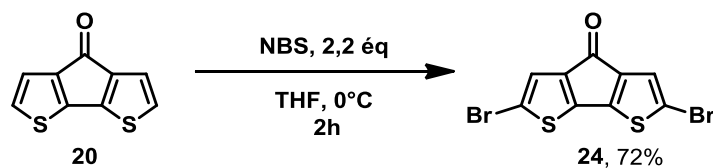


Schéma 3 - 30 : Synthèse du composé dibromé 24.

La séquence réactionnelle précédente a été reprise, cette fois ci en utilisant le dérivé **24** (Schéma 3 - 31). Après formation de l'organolithien à partir du dérivé **19**, le composé **24** est additionné à -78°C et le brut réactionnel obtenu est directement traité en milieu acide (HCl / AcOH). A nouveau, le composé cible n'a pas été isolé, et les spectres de masses montrent des signaux dont les m/z sont inférieurs à ceux attendus, suggérant peut être une dégradation des produits notamment lors du chauffage au reflux de l'acide acétique.

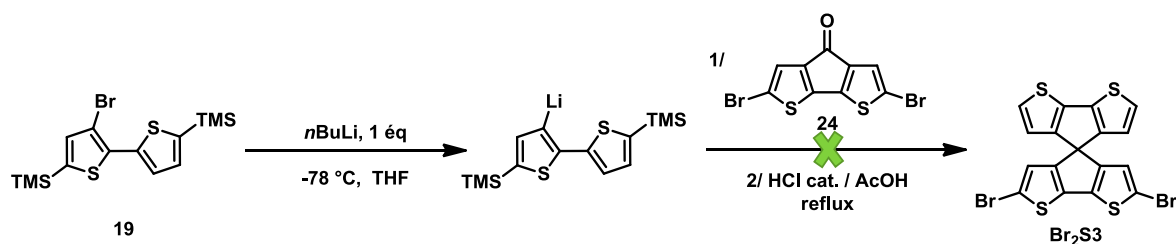


Schéma 3 - 31 : Synthèse proposée pour l'obtention du composé Br_2S_3 .

Cependant, lors des différents essais présentés ci-dessus, un suivi CCM montrait la disparition totale du dérivé carbonyle (**20** ou **24**) et lors de l'étape de cyclisation, après ajout d'acide chlorhydrique, la solution présentait une couleur verte intense suggérant la présence d'un carbocation. Il apparaît ici que l'étape limitante est la même pour les différents essais menés, à savoir la substitution électrophile aromatique intramoléculaire où, dans certains cas, des oligomères sont obtenus et dans d'autres cas, une dégradation des produits est observée.

Très récemment, une publication a décrit la synthèse du spirobi(cyclopentadithiophène) **sCPDT**¹⁶².

Dans un premier temps les auteurs ont tenté d'obtenir le dérivé **sCPDT** à partir du 3-bromobithiophène et de la cyclopentadithiophénone. Une fois le carbinol obtenu, ils ont réalisé la réaction de Friedel-Crafts intramoléculaire dans plusieurs conditions mais seule

¹⁶² Pozzi, G.; Orlandi, S.; Cavazzini, M.; Minudri, D.; Macor, L.; Otero, L.; Fungo, F., *Org Lett* **2013**, *15*, 4642-4645.

l'utilisation d'acide sulfurique dans de l'octane leur a permis d'observer la formation du composé désiré à l'état de trace.

Les auteurs évoquent les mêmes problèmes que ceux rencontrés lors de la synthèse des composés **S2** et **S3** notamment la dégradation des produits avant la cyclisation. Même si notre stratégie de synthèse n'a pas permis d'accéder au dérivé **S3**, celle développée dans l'article repose globalement sur les mêmes intermédiaires clés.

En effet, le composé cible est obtenu en quatre étapes à partir du 3-bromo-5,5'-bis(triméthylsilyl)-2,2'-bithiophène (Schéma 3 - 32). L'échange halogène-métal sur ce dernier est effectué dans l'éther diéthylique, et l'addition de la dibromocyclopentadithiophénone, à l'état solide, sur le dérivé lithié conduit à l'alcool intermédiaire. Afin d'éviter les substitutions électrophiles aromatiques intermoléculaires lors du traitement en milieu acide, une étape de bromation désilylante, à -78°C sur le carbinol intermédiaire est réalisée au préalable. Ici, les auteurs ont testé différentes conditions réactionnelles pour l'étape de cyclisation, et il s'est avéré que l'utilisation d'un acide de Lewis tel que FeCl_3 au reflux du chloroforme permettait de former le cœur spiro. Enfin, des ajouts successifs de $n\text{BuLi}$ et d'eau fournissent le composé cible avec un rendement global de 30% sur quatre étapes.

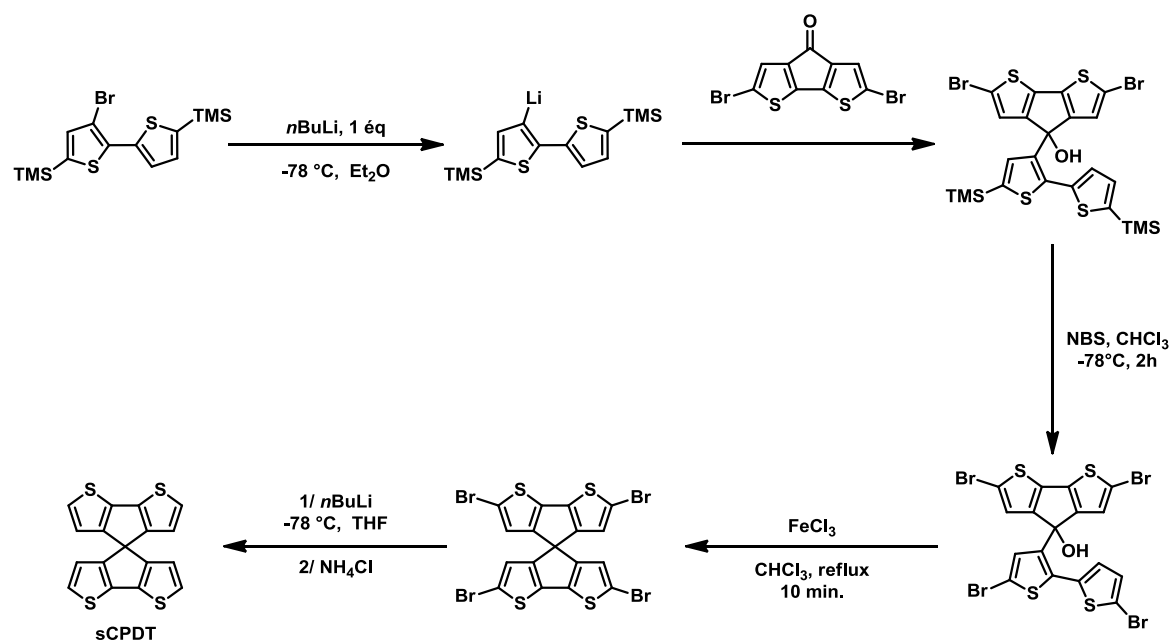


Schéma 3 - 32 : Synthèse du composé sCPDT.

Cependant, cette stratégie fait intervenir beaucoup d'étapes de synthèse, notamment trois opérations de protection ou déprotection. De plus, le dérivé **sCPDT** n'est finalement qu'une plateforme de départ pour l'obtention de molécules tridimensionnelles, et il semblerait

préférable de limiter le nombre d'intermédiaires réactionnels dans la mesure où l'économie d'atomes devient un facteur important lors de la mise en place de stratégies de synthèse.

Ainsi, une autre méthodologie de synthèse, reposant sur une étape de double substitution électrophile aromatique, a été élaborée pour obtenir des composés de types spiro, avec un nombre d'étapes plus réduit.

5. Nouvelle méthode : synthèse par double cyclisation.

a. Littérature.

Une autre méthodologie de synthèse, moins exploitée dans la littérature, permet l'obtention de dérivés du Spirobi(fluorène). Cette stratégie repose sur une étape de double cyclisation par substitution électrophile aromatique à partir d'un dérivé carbonyle en présence d'acide méthanesulfonique ou d'acide polyphosphorique (Schéma 3 - 33). Cette méthode conduit à des dérivés, bi-¹⁶³ ou tétra¹⁶⁴-fonctionnalisés (bromés ou méthoxylés), du Spirobi(fluorène) avec de bons rendements sur l'étape de double cyclisation (<70%). Néanmoins, la synthèse du Spirobi(fluorène) **S1** n'est *a priori* pas décrite *via* cette stratégie.

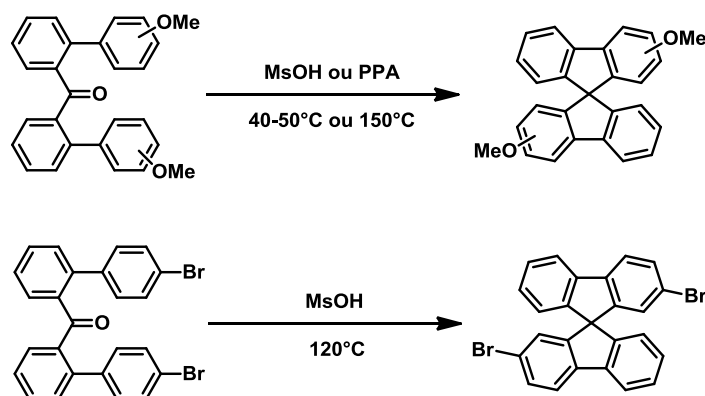


Schéma 3 - 33 : Synthèse de dérivés fonctionnalisés du Spirobi(fluorène).

De même, d'autres composés de types spiro peuvent être obtenus par une séquence réactionnelle, dans laquelle intervient, entre autre, une double substitution électrophile aromatique intermoléculaire dans l'acide méthanesulfonique suivie d'une cyclisation par couplage oxydant¹⁶⁵ ou par déshydratation¹⁶⁶. A titre d'exemple, la synthèse de spiro(fluorène-xanthène) **SFX** peut être menée à partir de fluorénone (ou dibromofluorénone)

¹⁶³ (a) Cheng, X.; Hou, G. H.; Xie, J. H.; Zhou, Q. L., *Org Lett* **2004**, *6*, 2381-2383. (b) Chiang, C. L.; Shu, C. F.; Chen, C. T., *Org Lett* **2005**, *7*, 3717-3720.

¹⁶⁴ Cheng, X.; Zhu, S. F.; Qiao, X. C.; Yan, P. C.; Zhou, Q. L., *Tetrahedron* **2006**, *62*, 8077-8082.

¹⁶⁵ Trosien, S.; Schollmeyer, D.; Waldvogel, S. R., *Synthesis-Stuttgart* **2013**, *45*, 1160-1164.

¹⁶⁶ Xie, L. H.; Liu, F.; Tang, C.; Hou, X. Y.; Hua, Y. R.; Fan, Q. L.; Huang, W., *Org Lett* **2006**, *8*, 2787-2790.

et de phénol en présence d'acide méthanesulfonique à 150°C (Schéma 3 - 34). Ici, la réaction est menée sous contrôle thermodynamique, et la formation du cœur spiro résulte d'une série de deux substitutions électrophiles aromatiques, sur la position *ortho* du phénol, suivie d'une déshydratation.

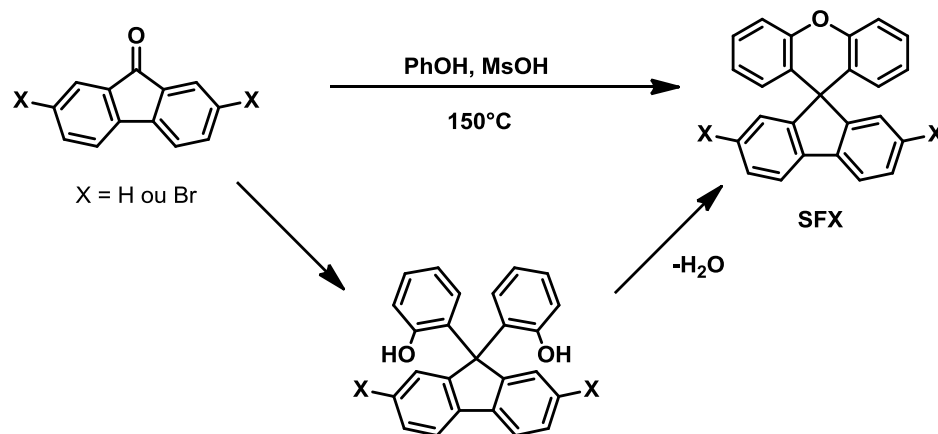


Schéma 3 - 34 : Synthèse de dérivés du SFX.

Cette séquence a également été utilisée pour synthétiser le dispiro(xanthène-indénofluorène) **DSX-IF**¹⁶⁷ (Figure 3 - 19).

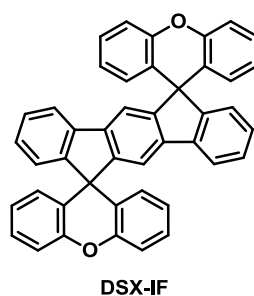


Figure 3 - 19 : Structure du composé DSX-IF.

Enfin, à notre connaissance, la synthèse d'analogues hétérocycliques du spirobi(fluorène) *via* cette méthodologie, n'est pas reportée dans la littérature.

Dans un premier temps, afin de vérifier si cette stratégie est applicable à de tels composés, deux structures, isomères l'une de l'autre, ont été ciblées. Leur rétrosynthèse est présentée sur le Schéma 3 - 35. Les composés spiro **S4** et **S5** seraient obtenus par double substitution électrophile aromatique intramoléculaire, dans l'acide méthanesulfonique, à partir des dérivés carbonylés correspondants. Ces derniers, peuvent être obtenus par couplage de Stille entre le 2 (ou 3)-tributylstannylthiophène et la dibromobenzophénone commerciale.

¹⁶⁷ Poriel, C.; Cocherel, N.; Rault-Berthelot, J.; Vignau, L.; Jeannin, O., *Chem-Eur J* **2011**, *17*, 12631-12645.

Dans le cas de **S5**, un doute subsiste quant à l'intérêt de protéger les positions terminales des thiophènes pour éviter la compétition entre une SE_{Ar} intramoléculaire en position 3 et une intermoléculaire en position 2 des thiophènes.

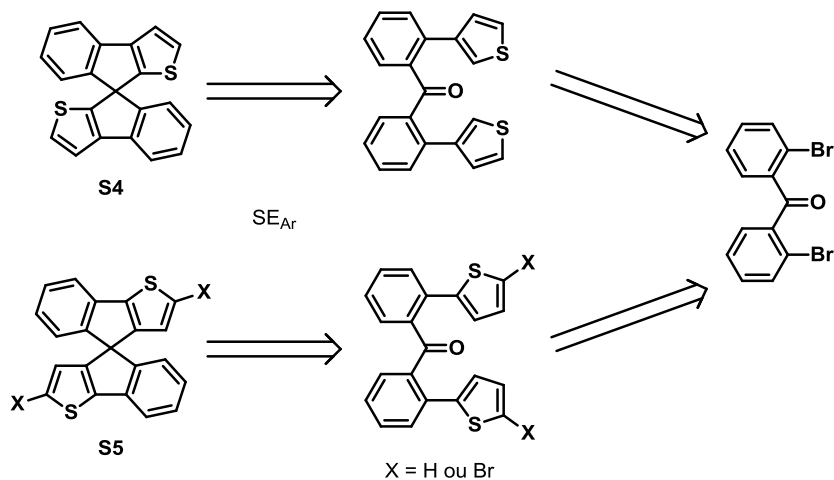


Schéma 3 - 35 : Rétrosynthèse des composés cibles S4 et S5.

b. Synthèse des composés S4 et S5.

La synthèse du composé **S4** a tout d'abord été réalisée afin de vérifier la possibilité d'une double cyclisation sur un système thiophénique en milieu acide. En effet, les positions 2 et 5 du thiophène présentant des réactivités similaires, cela permettra de savoir si la réaction intramoléculaire est favorisée par rapport à l'intermoléculaire, qui conduirait à des oligomères.

Un couplage de Stille entre la dibromobenzophénone et le 3-tributylstannylthiophène, disponible au laboratoire (thèse de F. Baert), conduit à l'intermédiaire carbonylé **25** avec un rendement de 87% (Schéma 3 - 36). Ce dernier est placé dans de l'acide méthanesulfonique (MsOH) à température ambiante pour conduire au produit cible **S4**. La réaction est menée dans un milieu relativement dilué (concentration massique de l'ordre de 0.5 g/ L) et lors de l'ajout du composé **25**, sous forme solide, dans l'acide méthanesulfonique, la solution présente une couleur rouge intense. De plus un suivi par CCM montre qu'au bout d'une heure, le dérivé carbonylé de départ est totalement consommé. Enfin, la différence de polarité entre les dérivés **25** et **S4** permet une purification aisée, et après chromatographie sur gel de silice, le produit cible est isolé avec un rendement de 81%.

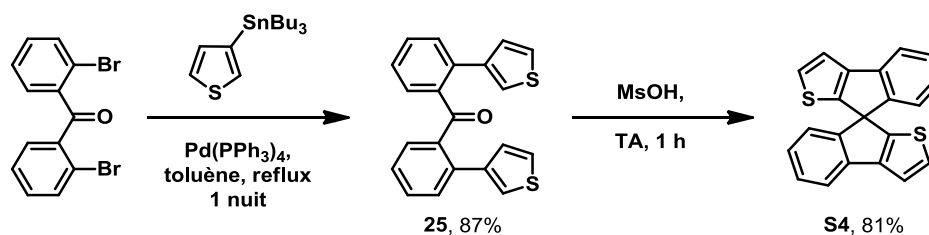


Schéma 3 - 36 : Synthèse du composé S4.

Cette méthode ayant permis d'isoler le composé S4, la synthèse de l'isomère S5 a donc été envisagée. Dans un premier temps, les essais de cyclisation en milieu acide ont été menés sur l'intermédiaire 27 (Schéma 3 - 37). En effet, les expériences présentées dans la première partie de ce chapitre indiquent la nécessité de protéger la position 2 du thiophène pour favoriser la substitution électrophile aromatique en 3. Ainsi, le dérivé dibromé 27 est obtenu, avec un rendement de 82% par bromation à la NBS du composé 26 issu, comme précédemment, d'un couplage organométallique entre le 2-tributylstannylthiophène et la dibromobenzophénone en présence de catalyseur au palladium. Cependant, la mise en solution de l'intermédiaire dibromé 27 dans l'acide méthane sulfonique n'a pas permis de former le dérivé cible 28, et ce, quelques soient les conditions expérimentales. En effet, le milieu réactionnel a été placé à différentes température, de 20 à 150°C sur des temps pouvant atteindre douze heures. Dans tous les cas, la solution présentait une couleur rouge, suggérant la formation du carbocation par protonation du carbonyle et après hydrolyse le produit de départ était presque intégralement récupéré. Ainsi, il peut être supposé ici que la SE_{Ar} est l'étape limitante, probablement en raison des bromes qui diminueraient la réactivité du cycle aromatique.

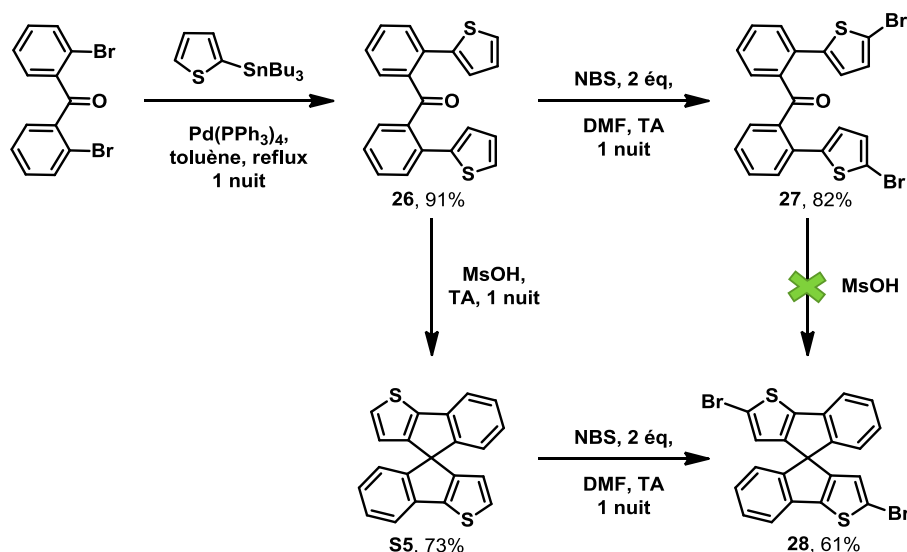


Schéma 3 - 37 : Synthèse des composés S4 et de son dérivé dibromé.

Des essais de cyclisation ont finalement été menés à partir du composé **26** dans l'acide méthanesulfonique. De nouveau, la solution présentait une couleur rouge intense et après une nuit à température ambiante, l'analyse par CCM montrait la disparition de la cétone de départ. Ainsi, après purification du brut réactionnel sur gel de silice, le dérivé spiro **S5** est isolé avec un rendement de 73%.

L'acide méthanesulfonique est utilisé ici comme réactif mais aussi comme solvant et une réaction très exothermique est observée lors de l'hydrolyse. Cette forte augmentation de température, si elle n'est pas contrôlée, peut conduire à la dégradation des produits. Ainsi, pour limiter cela, et économiser l'acide méthanesulfonique, des tentatives de cyclisation ont été menées en plaçant le dérivé carbonyle **26** dans un mélange biphasique MeSO₃H / chloroforme ou pentane (1/1) à température ambiante. Cependant, même si dans ces conditions la formation du composé **S5** était observée, la disparition du produit de départ n'était pas totale (suivi CCM), et ce même après plusieurs jours.

Afin de fonctionnaliser le spiro **S5** par couplage organométallique, celui-ci a été bromé sur les positions 2 des thiophènes par traitement au NBS. Le produit dibromé **28** a été isolé avec un rendement de 61%.

C. Conclusion

En conclusion, ce travail exploratoire a permis l'obtention de trois analogues thiophéniques du Spirobi(fluorène). Dans un premier temps, de nombreux essais ont été nécessaires pour élaborer une stratégie de synthèse du composé **S2** efficace. Les différents phénomènes observés lors de ces tentatives ainsi que les résultats récents de la littérature^{154,162} permettent de mieux comprendre la réactivité de ces systèmes et d'envisager la synthèse de nouveaux analogues plus sereinement. Pour cela, il est important de prendre en compte quelques points clés.

- Dans tous les cas, les positions terminales des thiophènes sur lesquelles est généré le lithien doivent être protégées pour éviter, d'une part la migration du lithien lors de l'addition nucléophile, et d'autre part la formation d'oligomères par SE_{Ar} intermoléculaires.

- Il semble nécessaire de fonctionnaliser les positions réactives des dérivés carbonylés (fluorénone ou cyclopentadithiophénone dans les exemples présentés) pour favoriser la substitution électrophile intramoléculaire.

- Enfin, lorsque cela est possible, privilégier la SE_{Ar} intramoléculaire sur un phényle par rapport à la position 3 d'un thiophène.

Suivant ces conditions, les différents isomères thiophéniques du Spirobi(flurène) pourront être synthétisés *via* une stratégie de protection / déprotection en utilisant un dérivé silylé moins sensible en milieu acide (Schéma 3 - 38).

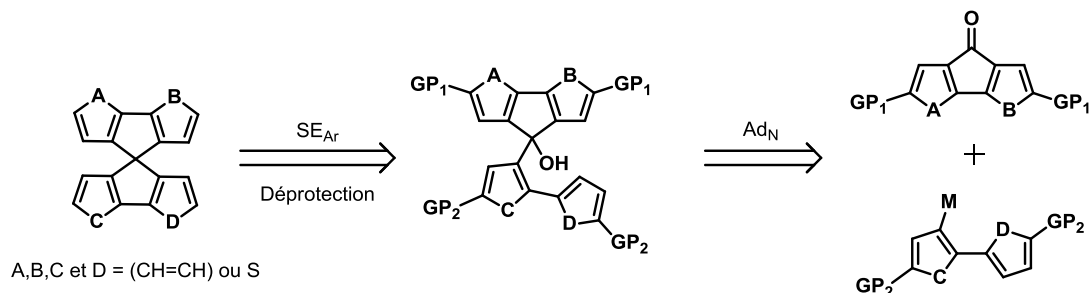


Schéma 3 - 38 : Rétrosynthèse générale des dérivés spiros.

Cette stratégie, si elle a fait ses preuves, reste néanmoins fastidieuse dans la mesure où elle fait intervenir des étapes de protection et de déprotection supplémentaires, pour des composés n'étant finalement que des produits de départ dans la synthèse de matériaux actifs tridimensionnels.

Ainsi, une autre méthodologie de synthèse, reposant sur une double substitution électrophile aromatique en milieu acide a été mise au point. Par ce biais, les composés **S4** et **S5** ont été isolés avec de bons rendements, de l'ordre de 70% sur deux étapes. Les synthèses des ces derniers *via* cette stratégie confirment la différence de réactivité, lors de la substitution électrophile aromatique, entre les positions 2 et 3 d'un thiophène, la seconde demandant un temps de réaction plus important. De plus, dans ces conditions (acide méthanesulfonique, température ambiante), la formation d'oligomères n'est pas observée et la SE_{Ar} intramoléculaire semble favorisée. Outre l'exploitation des plateformes **S4** et **S5**, cette méthodologie mériterait d'être généralisée pour la synthèse d'autres analogues hétérocycliques du Spirobi(flurène). En premier lieu, il s'agirait ici d'appliquer cette stratégie de synthèse qui présente l'intérêt d'éviter les séquences de protection / déprotection à l'obtention des dérivés **S2** et **S3** (Schéma 3 - 39).

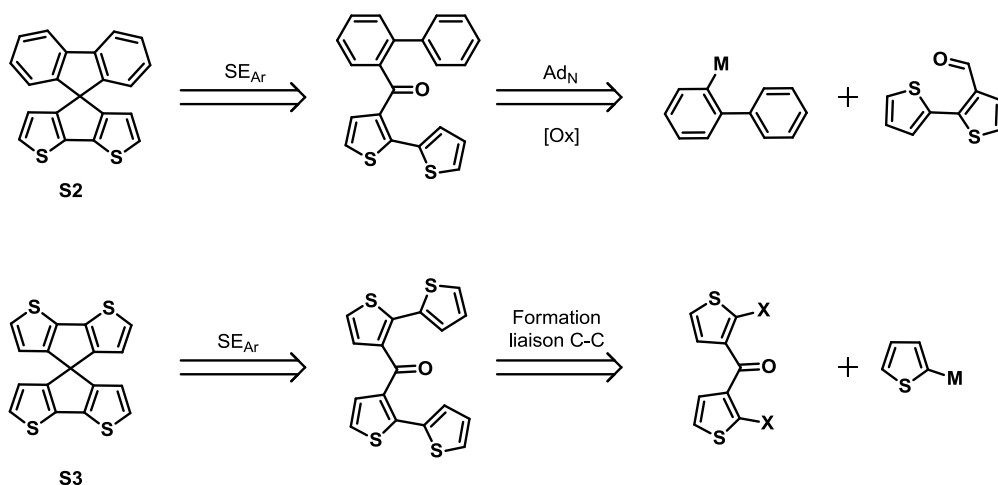


Schéma 3 - 39 : Rétrosynthèse des composés S2 et S3 via une étape de double SE_{Ar}.

Au bilan, les stratégies décrites dans ce chapitre ont permis d'obtenir différents analogues thiophéniques du Spirobi(flurène) dont certains déjà fonctionnalisés par des bromes ainsi que le composé **23** (Figure 3 - 20). Afin de valoriser ces intermédiaires, la prochaine étape du travail sera d'introduire divers groupes fonctionnels (donneurs, accepteurs, électroactifs...) aussi bien pour l'obtention de polymères que pour celle de molécules tridimensionnelles pour l'électronique organique.

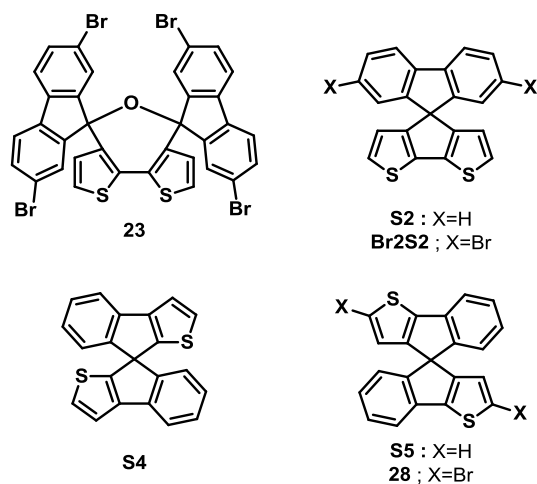


Figure 3 - 20 : Composés Spiros obtenus.

Dans un premier temps, les espèces bromées des quatre plateformes seront engagées dans un couplage pallado-catalysé en présence du boronique ou du stannique de l'EDOT. Les précurseurs correspondants seront d'abord électropolymérisés puis, pour les plus intéressants, produits en grandes quantités pour une polymérisation par voie chimique.

A titre d'exemple, une étude préliminaire à partir du composé **23** a déjà été menée (Schéma 3 - 40). Le produit cible **30** est obtenu, avec un rendement de 41% par couplage de Stille entre le dérivé tétrabromé **23** et le tributylstannyl-EDOT **29**.

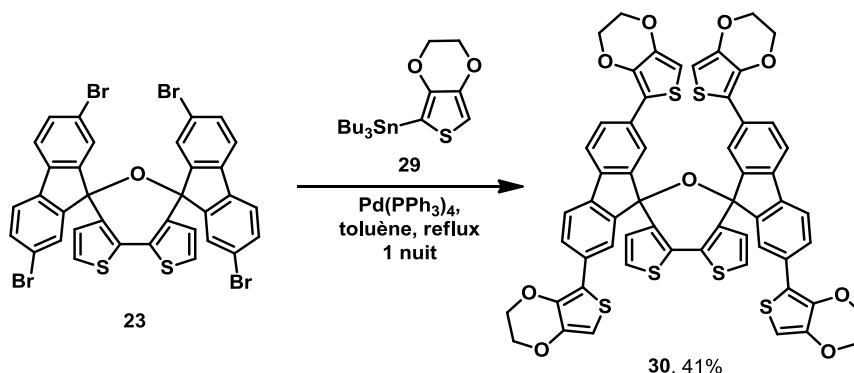


Schéma 3 - 40 : Synthèse du composé 30.

L'étude voltampérométrique, dans le dichlorométhane, du composé **30** permet de caractériser une vague d'oxydation irréversible à 1.03V / ECS (Figure 3 - 21). La répétition du balayage entre 0 et 1.2 V met en évidence le dépôt d'un polymère électroactif à la surface de l'électrode.

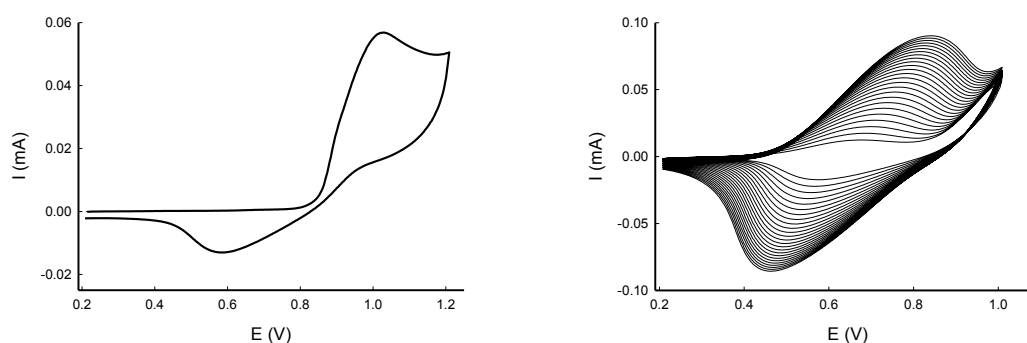


Figure 3 - 21 : Voltammogramme du composé 23 (à gauche) et dépôt potentiodynamique du dérivé 23 sur une électrode de platine (à droite). *Electrode de travail et contre électrode en Pt, $v=100$ mV/s, réf. Ag/AgNO₃. 0,5 mM dans 0,1 M de TBAPF₆/CH₂Cl₂*

Enfin, l'autre principale perspective de ce travail consiste à utiliser ces plateformes pour développer de nouveaux matériaux semi-conducteurs ou chromophores D / A (Figure 3 - 22).

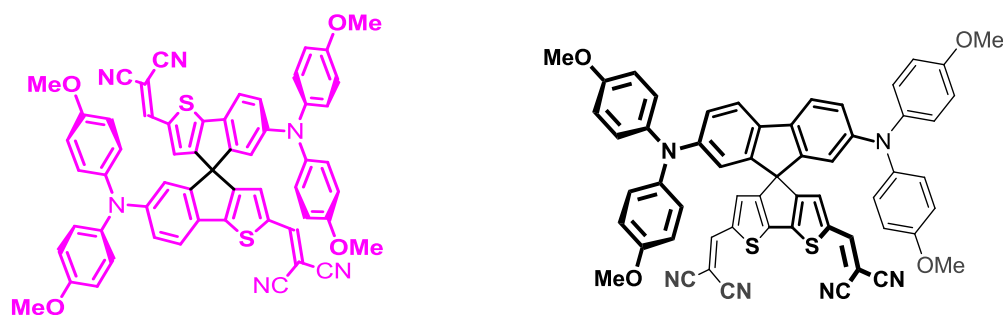


Figure 3 - 22 : exemples de chromophores à nœud spiro.

Conclusion générale.

Ce travail de thèse, inscrit dans le domaine pluridisciplinaire de l'électronique et la photonique organiques, s'articulait autour de deux objectifs. Le premier était d'obtenir, en peu d'étapes de synthèse, des systèmes moléculaires simples à base de triarylamines, permettant une application en photovoltaïque organique. Le second portait sur la généralisation d'une méthode de synthèse pour obtenir des analogues thiophéniques du Spirobi(fluorène) de structures variées.

Après un rappel sur les semi-conducteurs organiques et leurs applications avec un focus sur les cellules photovoltaïques, deux classes de composés intégrables comme chromophores donneurs dans ces composants sont décrites. Dans un premier temps, trois nouveaux composés **DAD1-3** à base de DiIminoFumaroNitrile, différents par la taille de l'espaceur conjugué, ont été synthétisés, caractérisés et incorporés dans des dispositifs photovoltaïques. Après application des méthodologies de condensation décrites dans la littérature à ces nouveaux composés, les rendements très variables observés ont conduit à une réflexion sur le mécanisme d'isomérisation de la double liaison du Z-2,3-diaminomalonitrile (DAMN) au cours de la seconde condensation. Ainsi, des modifications expérimentales, telles que l'activation micro-ondes et une catalyse acide, ont été proposées et ont permis une amélioration importante des rendements. Cette méthode mériterait maintenant d'être généralisée à d'autres systèmes, notamment en modifiant la nature du groupement donneur. Les produits synthétisés ont alors été caractérisés par voltampérométrie cyclique, spectroscopie d'absorption et d'émission et les résultats obtenus ont été confrontés aux optimisations géométriques. L'incorporation dans des cellules solaires simples, de type bicouche, des dérivés **DAD1-3** a permis d'atteindre 1.2% de conversion photovoltaïque.

Dans un second temps, le travail s'est focalisé sur l'étude de composés donneur-accepteur à base de triarylamines. L'idée était d'étudier l'impact de modifications modérées de la structure d'un matériau sur les performances photovoltaïques. Pour cela douze nouveaux produits de types DA se différenciant par la taille et la nature de l'espaceur conjugué et par le groupe électro-déficient terminal ont été synthétisés. Les propriétés optiques, électrochimiques et thermiques des douze composés ont confirmé leur intérêt pour une intégration comme donneurs d'électrons dans des cellules solaires organiques. Après élaboration puis caractérisations des dispositifs solaires, dix des douze composés ont conduit à des rendements de photoconversion dépassant les 1%, dont deux à plus de 2%. Il convient ici de rappeler qu'aucun de ces dispositifs n'a été optimisé et qu'un important travail reste à fournir. En effet, tous les composants fabriqués sont de type bicouche et obtenus par dépôt du donneur en solution à partir d'un seul solvant. De même aucun travail sur la nature des

électrodes ou des interfaces n'a été mené. Par ailleurs, les analyses spectroscopiques montrent que les composés iso-structuraux **DA1-12** présentent des spectres optiques complémentaires, et l'incorporation de plusieurs dérivés DA au sein d'une même couche organique pourrait potentiellement permettre une meilleure couverture du spectre solaire.

En résumé, au travers de ces études, il a été démontré que des composés de structure simple, obtenus au maximum en quatre étapes parfois avec de très bons rendements, incorporés dans des dispositifs simples, conduisaient à des rendements de photoconversion pouvant dépasser les 2%.

Enfin, le troisième chapitre de cette thèse s'inscrit dans un travail de synthèse organique plus fondamental visant à développer des analogues hétérocycliques du Spirobi(fluorène). Force est de constater que la reproduction et la compréhension des méthodes de synthèse de dérivés spiros décrits dans la littérature, se sont avérées difficiles. La reproduction des travaux décrits pour l'obtention du composé **S2** ont permis l'observation de polymères et d'oligomères souvent issus de réactions intermoléculaires après réaction acide-base (stratégie utilisant les lithiens). Ces résultats ont conduit à l'élaboration de deux autres stratégies de synthèse pour obtenir les composés cibles. La première, impliquant des étapes de protection / déprotection des positions terminales des thiophènes a permis d'obtenir les dérivés **S2** et **Br₂S2**. Il est à noter l'obtention et la caractérisation d'un produit aussi inattendu qu'intéressant présentant un hétérocycle à sept chaînons, le composé **23**. La seconde voie, non exploitée pour l'obtention de dérivés thiophéniques du Spirobi(fluorène), est basée sur une réaction de double substitution électrophile, et a conduit avec de bons rendements en peu d'étapes aux dérivés **S4** et **S5**. Ce travail de fond a donc permis la mise au point de plusieurs voies de synthèse maintenant généralisables à d'autres produits pour la synthèse d'analogues hétérocycliques du Spirobi(fluorène). Leurs synthèses sont également compatibles avec une introduction préalable, ou *a posteriori*, et dissymétrique de groupements permettant une fonctionnalisation ultérieure (**Br₂S₂**, **28**). Si le travail est loin d'être terminé, ces premiers résultats prometteurs permettent d'envisager de nombreuses perspectives pour développer de nouveaux semi-conducteurs organiques, aussi bien pour l'électronique organique que pour l'élaboration de matériaux d'électrodes poreux. Les perspectives ouvertes par ce chapitre sont donc nombreuses et le travail sera poursuivi à Angers.

Conclusion générale.

Au bilan, cette thèse a permis de démontrer la possibilité de synthétiser en peu d'étapes (potentiellement à grande échelle et par des méthodes de production peu polluantes) des systèmes organiques simples et solubles conduisant à des premiers résultats convenables en OPV. La seconde partie de ce travail, plus exploratoire, a quant à elle permis de démontrer que l'obtention d'analogues hétérocycliques du Spirobi(fluorène) pouvait être menée en peu d'étapes et avec des rendements suffisants pour, désormais, envisager leur exploitation en électronique et photonique organiques.

Annexe A: Partie expérimentale.

General

NMR spectra were recorded with a Bruker AVANCE III 300 (1H, 300 MHz and 13C, 75 MHz) or Bruker AVANCE DRX 500 (1H, 500 MHz and 13C, 125 MHz). Chemical shifts are given in ppm relative to TMS¹⁶⁸.

Infra-Red spectra were recorded on a Bruker spectrometer Vertex 70 and UV-Visible 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 degassed by argon 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/AgNO₃ (0.01 M in CH₃CN) electrode was used as reference and checked against the ferrocene/ferricinium couple (Fc/Fc⁺) before and after each experiment. Then the potentials were expressed relative to SCE reference electrode (E_{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.

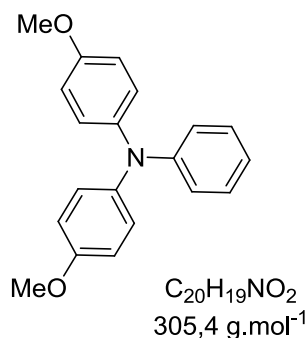
Column chromatography purifications were carried out on Acros silica gel Si 60 (35-70 mm).

DSC and TGA were performed with TA Instruments.

¹⁶⁸ Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I., *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.

Chapitre 2 - Partie II

Bis(4-methoxyphenyl)phenylamine - 1.



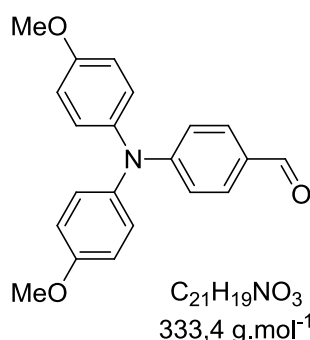
A mixture of 4-bromobenzene (0.45 mL, 4.3 mmol), 4,4'-dimethoxydiphenylamine (0.98 g, 4.3 mmol), sodium tert-butoxide (1.8 g, 19 mmol) is dissolved in 50 mL of dry toluene under Ar. The solution is degassed during a few minutes and then tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) [Pd₂(dba)₃] (0.15 g, 0.17 mmol, 4%) and tri-tert-butylphosphine [P(t-Bu)₃] (0.26 ml, 1 mmol) are added under Ar atmosphere at room temperature. After

being stirred at 111 °C for 14 h, the solution is cooled to room temperature, ethyl acetate is added and the organic phase is washed with water and dried over MgSO₄. After removal of solvent the crude is chromatographed on silica gel using as eluent a mixture of methylene chloride/petroleum ether: 1/1 to afford the target compound, which is then reprecipitated from CH₂Cl₂-pentane to afford a white solid (1 g, 77%).

M.p.: 101-102 °C

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 7.19-7.14 (m, 2H), 7.05 (d, 4H, J=9 Hz), 6.95 (d, 2H, J=7.5 Hz), 6.88 (t, 1H, J=7.2 Hz), 6.83 (d, 4H, J=9 Hz), 3.79 (s, 6H)

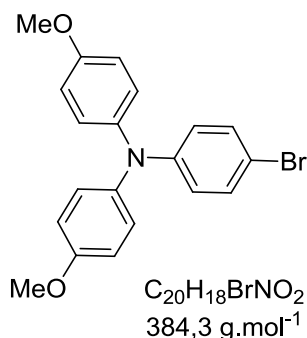
4-(bis(4-methoxyphenyl)amino)benzaldehyde - A1.



A mixture of POCl₃ (0.2 mL, 2.14 mmol) and anhydrous DMF (0.2 mL, 2.7 mmol) in 1,2-dichloroethane (50 mL) is stirred 20 min at room temperature. Then, the complexe is added to a solution of Bis(4-methoxyphenyl)phenylamine (0.3 g, 0.98 mmol) in 25 mL of 1,2 dichloroethane at 0°C. The solution is refluxed overnight and cooled to room temperature. A saturated aqueous solution of sodium acetate (40 mL) is added and the mixture is stirred 1 h.

After extraction with CH₂Cl₂ (2 x 75 mL), the combined organic phases are washed with water (3 x 100 mL), dried over MgSO₄ and concentrated. The product is purified by column chromatography on silica gel (eluent: CH₂Cl₂) to afford a yellow solid (0.28 g, 86%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 9.75 (s, 1H), 7.62 (d, 2H, 8.7 Hz), 7.13 (d, 4H, J=9 Hz), 6.89 (d, 4H, J=9 Hz), 6.85(d, 2H, J=8.7 Hz), 3.81 (s, 6H)

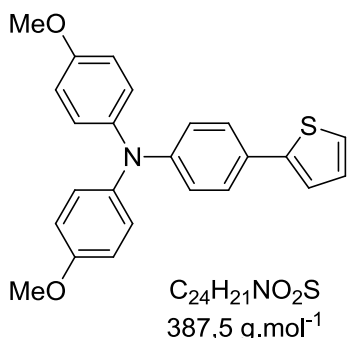
4-bromo-N,N-bis(4-methoxyphenyl)aniline - 2.

First route: Bis(4-methoxyphenyl)phenylamine **1** (0.25 g, 0.82 mmol) is dissolved in CCl_4 (10 mL) and NBS (0.14 g, 0.82 mmol) are added slowly. The reaction is performed at room temperature for 3 h under Ar atmosphere. After that the mixture is poured into water and extracted with methylene chloride. The organic phase is washed with water and dried over $MgSO_4$. After removal of solvent the crude is chromatographed on silica gel using as eluent a mixture of methylene chloride/petroleum ether: 1/1 to afford the target compound, which is then reprecipitated from pentane to afford a white solid (0.25 g, 81%).

Second route: A mixture of 4-bromoaniline (3.2 g, 18.6 mmol), 4-iodoanisole (10.8 g, 46.2 mmol), 1,10-phenanthroline (0.44 g, 2.4 mmol), CuI (0.40 g, 2.1 mmol), and KOH (18 g, 320 mmol) in toluene (40 mL) is heated to reflux with a Dean-Stark trap during 24 h. At room temperature, dichloromethane (200 mL) is added and the solution is washed successively with a solution of HCl 1M (100 mL) and with brine (100 mL). Organic layer is dried over $MgSO_4$ and the solvent is removed. The product is purified by column chromatography on silica gel (eluent: petroleum ether/ CH_2Cl_2 /triethylamine 8.5/1/0.5) and recrystallized from methanol to obtain a beige crystals (3.1 g, 43%).

M.p.: 96-98 °C

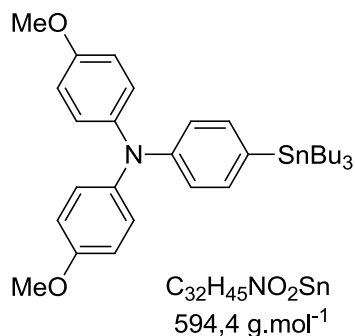
1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): 7.24 (d, 2H, $J=9$ Hz), 7.03 (d, 4H, $J=9$ Hz), 6.83 (d, 4H, $J=9$ Hz), 6.79 (d, 2H, $J=9$ Hz), 3.78 (s, 6H)

4-methoxy-N-(4-methoxyphenyl)-N-(4-(thiophen-2-yl)phenyl)aniline - 3.

A mixture of 4-bromo-N,N-bis(4-methoxyphenyl)aniline **2** (0.3 g, 0.78 mmol), tributylstannylthiophene (0.5 mL, 0.59 g, 1.58 mmol) and $Pd(PPh_3)_4$ (45 mg, 5 mol%) is dissolved in 15 mL of anhydrous toluene. The solution is degassed during a few minutes (Ar) and then is refluxed for 20 h. After concentration, the residue is dissolved in CH_2Cl_2 and the organic phase is washed with water. After drying over $MgSO_4$ and solvent removal the residue is chromatographed on silica gel treated with triethylamine using petroleum ether / methylene chloride (1/1) as eluent to afford a white solid (0.189 g, 63%).

^1H NMR (300 MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{Et}_3\text{N}$): 7.41 (d, 2H, $J=8.7$ Hz); 7.20-7.15 (m, 2H); 7.07 (d, 4H, $J=8.7$ Hz); 7.02 (d, 1H, $J=3.9$ Hz); 6.92 (d, 2H, $J=8.6$ Hz); 6.84 (d, 4H, $J=8.9$ Hz); 3.80 (s, 6H)

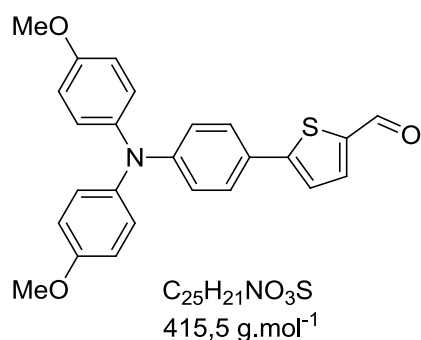
4-tributylstannyl-N,N-bis(4-methoxyphenyl)aniline - 4.



To a solution of 4-bromo-N,N-bis(4-methoxyphenyl)aniline **1** (0.25 g, 0.65 mmol) in 10 mL of THF at -78 °C under Ar, *n*-BuLi (2.5 M in hexane, 0.3 mL, 0.72 mmol) is dropwise added. After 1.5 h of stirring at the same temperature, tributylstannyl chloride (0.2 mL, 0.72 mmol) is added to the mixture and the whole is slowly warmed to room temperature and stirred for another 12 h. After dilution with ethyl acetate, a saturated solution of NaF is added and the mixture is stirred for 1 h. The precipitate is filtered off using celite and the filtrate is washed with a saturated solution of NaHCO_3 then with water. After drying over MgSO_4 , the solvent is evaporated. The product is used in the next step without further purification.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 7.24 (d, 2H, $J=8.4$ Hz), 7.08 (d, 4H, $J=9$ Hz), 6.89 (d, 2H, $J=8.4$ Hz), 6.83 (d, 4H, $J=9$ Hz), 3.78 (s, 6H), 1.64-1.50 (m, 6 H), 1.39-1.24 (m, 12 H), 0.94-0.84 (m, 9 H)

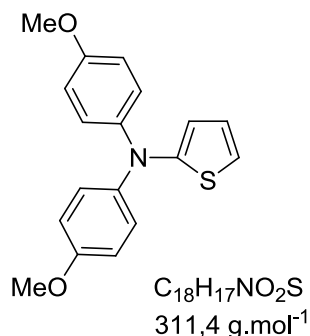
5-(4-(bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)thiophene-2-carbaldehyde - A2.



A mixture of 5-bromothiophene-2-carbaldehyde (0.45 g, 2.34 mmol), Stille reagent **4** (0.69 g, 1.17 mmol) and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (70 mg, 5 mol%) is dissolved in 20 mL of anhydrous toluene. The solution is degassed during a few minutes (Ar) and then is refluxed for 20 h under Argon. After concentration, the residue is dissolved in CH_2Cl_2 and the organic phase is washed with water. After drying over MgSO_4 and solvent removal the residue is chromatographed on silica gel using methylene chloride as eluent to afford a yellow oil (0.31 g, 64%).

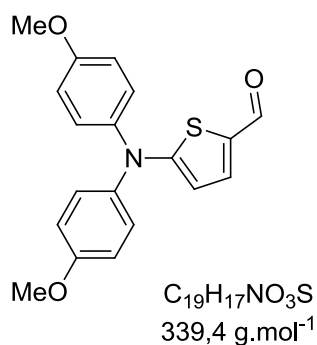
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 9.83 (s, 1H), 7.68 (d, 1H, $J=3.9$ Hz), 7.46 (d, 2H, $J=8.7$ Hz), 7.25 (d, 1H, $J=3.9$ Hz), 7.09 (d, 4H, $J=8.7$ Hz), 6.90 (d, 2H, $J=8.7$ Hz), 6.86 (d, 4H, $J=8.7$ Hz), 3.81 (s, 6H)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 182.9, 156.5, 155.1, 149.9, 140.7, 139.8, 137.9, 127.2, 127.1, 124.2, 122.3, 119.2, 114.8, 55.4

Bis(4-methoxyphenyl)thiophenamine - 5.

A mixture of 2-bromothiophene (0.42 mL, 4.3 mmol), 4,4'-dimethoxydiphenylamine (0.98 g, 4.3 mmol), sodium tert-butoxide (1.8 g, 19 mmol) is dissolved in 50 mL of dry toluene under Ar. The solution is degassed during a few minutes and then tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) [Pd₂(dba)₃] (0.15 g, 0.17 mmol, 4%) and tri-tert-butylphosphine [P(t-Bu)₃] (0.26 mL, 1 mmol) are added under Ar atmosphere at room temperature. After being stirred at 120 °C for 14 h, the solution is cooled to room temperature, ethyl acetate is added and the organic phase is washed with water and dried over MgSO₄. After removal of solvent the crude is chromatographed on silica gel using as eluent a mixture of methylene chloride/petroleum ether: 1/1 to afford the target compound (1.25 g, 91%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 7.06 (d, 4H, J=9 Hz), 6.82-6.79 (m, 2H thiophene), 6.81 (d, 4H, J=9 Hz), 6.53 (dd, 1H, J=5Hz, J=3Hz), 3.78 (s, 6H)

5-(bis(4-methoxyphenyl)amino)thiophene-2-carbaldehyde - A3.

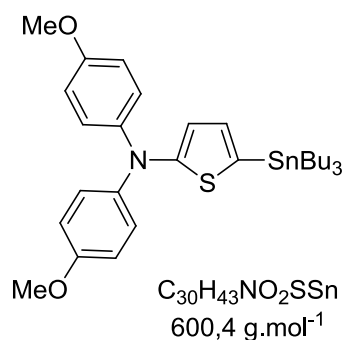
First route: A mixture of POCl₃ (0.19 mL, 2.08 mmol) and anhydrous DMF (0.16 mL, 2.17 mmol) in 1,2-dichloroethane (70 mL) is stirred 20 min at room temperature. Then, the complex is added to a solution of compound **5** (0.43 g, 1.38 mmol) in 25 mL of 1,2-dichloroethane at 0°C. The solution is refluxed overnight and cooled to room temperature. A saturated aqueous solution of sodium acetate (40 mL) is added and the mixture is stirred for 1h. After extraction with CH₂Cl₂ (2 x 75 mL), the combined organic phases are washed with water (3 x 100 mL), dried over MgSO₄ and concentrated. The product is purified by column chromatography on silica gel (eluent: CH₂Cl₂) to afford a yellow oil (75 mg, 16%).

Second route: A mixture of 5-bromothiophene-2-carbaldehyde (0.27 mL, 2.28 mmol), 4,4'-dimethoxydiphenylamine (0.26 g, 1.14 mmol), sodium tert-butoxide (0.36 g, 3.8 mmol) is dissolved in 50 mL of dry toluene under Ar. The solution is degassed during a few minutes and then tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) [Pd₂(dba)₃] (0.03 g, 0.034 mmol, 4%) and tri-tert-butylphosphine [P(t-Bu)₃] (0.05 mL, 0.2 mmol) are added under Ar atmosphere at room temperature. After being stirred at 130 °C for 14 h, the solution is cooled to room temperature, ethyl acetate is added and the organic phase is washed with water and dried over MgSO₄. After removal of solvent the crude is chromatographed on silica gel using methylene chloride as eluent to afford a yellowish oil (230 mg, 60%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 9.50 (s, 1H), 7.43 (d, 1H, $J=4.5$ Hz), 7.24 (d, 4H, $J=9$ Hz), 6.90 (d, 4H, $J=9$ Hz), 6.19 (d, 1H, $J=4.5$ Hz), 3.82 (s, 6H)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 181, 166.3, 157.9, 139, 138.9, 128.5, 127.1, 115.02, 109.1, 55.5

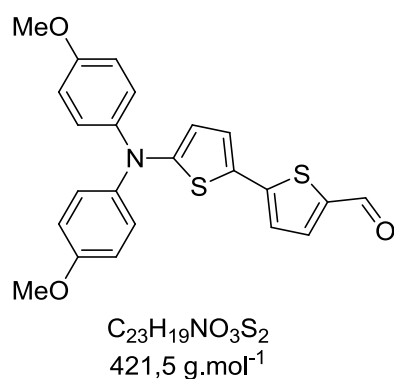
2-tributylstannyl-5-[N,N-bis(4-methoxyphenyl)]thiophenamine - 6.



To a solution of **5** (0.3 g, 0.96 mmol) in 20 mL of THF at -78 °C, *n*-BuLi (2.5 M in hexane, 0.46 mL, 1.16 mmol) is dropwise added. After 1.5 h of stirring at the same temperature, tributylstannyl chloride (0.33 mL, 1.16 mmol) is added to the mixture and the whole is slowly warmed to room temperature and stirred for another 12 h. After dilution with ethyl acetate, a saturated solution of NaF is added and the mixture is stirred for 1 h. The precipitate is filtered off using celite and the filtrate is washed with a saturated solution of NaHCO_3 then with water. After drying over MgSO_4 , the solvent is evaporated and the obtained oil is used in the next step without further purification.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 7.08 (d, 4H, $J=9$ Hz), 6.87 (d, 1H, $J=3.3$ Hz), 6.81 (d, 4H, $J=9$ Hz), 6.59 (d, 1H, $J=3.3$ Hz), 3.78 (s, 6H), 1.67-1.51 (m, 6 H), 1.37-1.27 (m, 12 H), 0.94-0.84 (m, 9 H)

5'-(bis(4-methoxyphenyl)amino)-[2,2'-bithiophene]-5-carbaldehyde - A4.



A mixture of 5-bromothiophene-2-carbaldehyde (0.54 g, 2.85 mmol), Stille reagent **6** (1.14 g, 1.9 mmol) and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (110 mg, 5 mol%) is dissolved in 20 mL of anhydrous toluene. The solution is degassed during a few minutes (Ar) and then is refluxed for 20 h. After concentration, the residue is dissolved in CH_2Cl_2 and the organic phase is washed with water. After drying over MgSO_4 and solvent removal the residue is chromatographed on silica gel using methylene chloride as eluent to afford a red solid (0.53 g, 66%).

M.p.: $104-106$ °C.

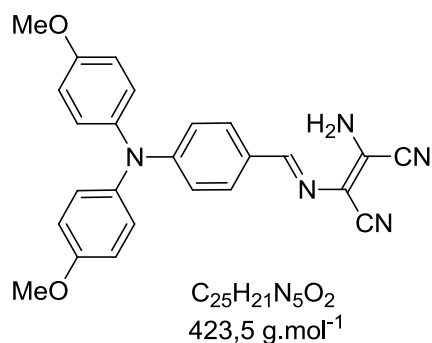
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 9.77 (s, 1H), 7.57 (d, 1H, $J=3.9$ Hz), 7.16 (d, 4H, $J=9$ Hz), 7.08 (d, 1H, $J=4.2$ Hz), 6.96 (d, 1H, $J=4.2$ Hz), 6.86 (d, 4H, $J=9$ Hz), 6.28 (d, 1H, $J=3.9$ Hz), 3.81 (s, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 182.1, 156.9, 156.7, 148.7, 140.3, 139.6, 137.8, 126.5, 125.7, 123.9, 121.8, 114.7, 113.6, 55.5.

IR (neat): $\nu = 1648 \text{ cm}^{-1}$ (C=O).

Elemental analysis: calculated for $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{S}_2$: C, 65.53; H, 4.54; N, 3.32; S, 15.21; found: C, 65.57; H, 4.46; N, 3.29; S, 15.20.

2-amino-3-((E)-(4-(bis(4-methoxyphenyl)amino)benzylidene)amino)maleonitrile – 7.



The aldehyde **A1** (0.1g, 0.3 mmol) is dissolved in ethanol and 2,3-diaminomaleonitrile (35 mg, 0.32 mmol) is added. The solution is refluxed for 2h and then, the mixture is cooled at room temperature. An orange solid is filtered off, and is wash with water and ethanol to afford the target compound (0.125g, 98%). Monocrystals are obtained by slow evaporation of ethyl acetate.

M.p.: 167-172°C.

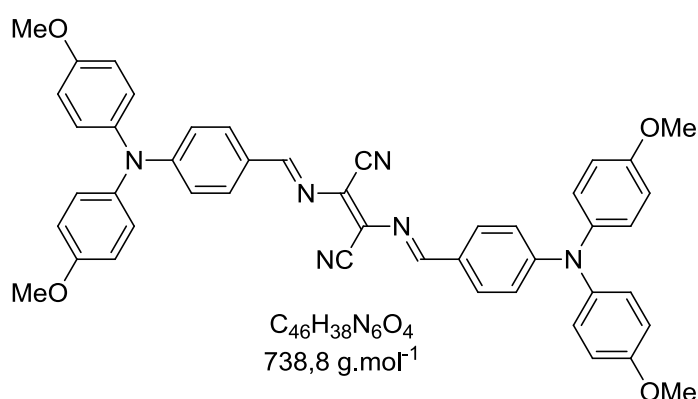
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 8.27 (s, 1H), 7.58 (d, 2H, J=8.7 Hz), 7.12 (d, 4H, J=9 Hz), 6.88 (d, 4H, J=9Hz), 6.84 (d, 2H, J=8.7 Hz), 4.95, (s, 2H), 3.82 (s, 6H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): 158.5, 157.1, 152.6, 139, 130.6, 127.8, 125.7, 122.3, 117.7, 114.9, 114.1, 112.6, 109.7, 55.5.

IR (neat): $\nu = 2208, 2229 \text{ cm}^{-1}$ (C≡N), 3304, 3410 (N-H).

X-Ray structure: Triclinic, P -1.

2,3-bis((E)-(4-(bis(4-methoxyphenyl)amino)benzylidene)amino)fumarionitrile - DAD1.



First route: The aldehyde **A1** (120 mg, 0.36 mmol) and 2,3-diaminomaleonitrile (18 mg, 0.17 mmol) are dissolved in benzene (20 mL) and several drops of piperidine are added. The solution is vigorously stirred for 30 min and then is heated to reflux with a Dean-Stark trap

during 5 days. The reaction mixture is cooled to room temperature, diluted with CH₂Cl₂, and washed with a saturated solution of NaHCO₃, water and brine. After removal of solvent the residue is purified by column chromatography on silica gel using methylene chloride as eluent to afford a purple solid (30 mg, 24 %).

Second route: The aldehyde **A1** (90 mg, 0.27 mmol) and 2,3-diaminomaleonitrile (14 mg, 0.13 mmol) are dissolved in toluene (5 mL) in a 10-mL vial. Then trifluoroacetic acid is added (30 μ L) and the vial is sealed with a crimp cap and placed in the microwave cavity (CEM Discover). After irradiation at 250 W, 110 °C, (6bar) for 60 minutes and subsequent cooling, the reaction mixture is then diluted with CH₂Cl₂, washed with a saturated solution of NaHCO₃, water and brine. After removal of solvent the residue is chromatographed on silica gel using methylene chloride as eluent to afford a purple solid (72 mg, 75%). Monocrystals are obtained by slow evaporation of chloroform.

M.p.: 174-178°C.

RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃): 8,56 (s, 1H), 7,74 (d, 2H, J =8.7 Hz), 7,13 ppm (d, 4H, J=8.7 Hz), 6,88 ppm (m, 6H), 3,82 (s, 6H).

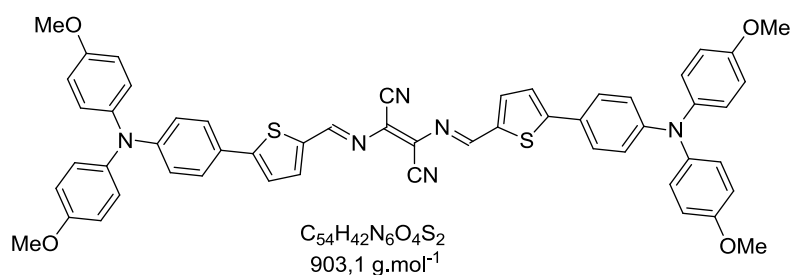
RMN-¹³C (125 MHz, CDCl₃): 162.5, 157.2, 153.3, 138.7, 131.8, 130.5, 127.9, 125.8, 117.5, 114.9, 111.5, 55.5.

IR (neat): $\nu = 2210 \text{ cm}^{-1}$ (C \equiv N).

Elemental analysis: calculated for C₄₆H₃₈N₆O₄: C, 74.78; H, 5.18; N, 11.31; found: C, 74.72; H, 5.21; N, 11.31.

X-Ray structure: Orthorhombic, P 21 21 21

2,3-bis((E)-((5-(4-(bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)thiophen-2-yl)methylene)amino) fumaronitrile - DAD2.



First route : The aldehyde **A2** (145 mg, 0.35 mmol) and 2,3-diaminomaleonitrile (18 mg, 0.17 mmol) are dissolved in benzene (50 mL) and several

drops of piperidine are added. The solution is vigorously stirred for 30 min and then is heated to reflux with a Dean-Stark trap during 5 days. The reaction mixture is cooled to room temperature, diluted with CH₂Cl₂, and washed with a saturated solution of NaHCO₃, water and brine. After removal of solvent the residue is purified by column chromatography on silica gel using methylene chloride as eluent to afford a dark-blue solid (25 mg, 16%).

Second route: The aldehyde **A2** (90 mg, 0.22 mmol) and 2,3-diaminomaleonitrile (12 mg, 0.11 mmol) are dissolved in toluene (5 mL) in a 10-mL vial. Then trifluoroacetic acid is added (30 μ L) and the vial is sealed with a crimp cap and placed in the microwave cavity (CEM

Discover). After irradiation at 250 W, 110 °C, (6bar) for 60 minutes and subsequent cooling, the reaction mixture is then diluted with CH₂Cl₂, washed with a saturated solution of NaHCO₃, water and brine. After removal of solvent the residue is purified by column chromatography on silica gel using methylene chloride as eluent to afford a dark-blue solid (67 mg, 68%).

M.p.: 149-153°C.

RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃+ Et₃N): 8,75 (s, 1H), 7,57 (d, 1H, J=4,2 Hz), 7,49 (d, 2H, J=8.7 Hz), 7,27 (d, 1H, J=4.2 Hz), 7,10 (d, 4H, J=9 Hz), 6,88 (m, 6H), 3,81 (s, 6H).

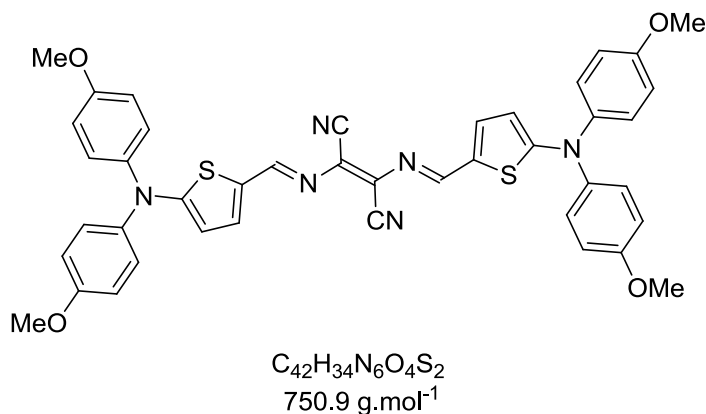
RMN-¹³C (75 MHz, CDCl₃): 158.8, 157.6, 151.2, 150.7, 147.4, 141.3, 139.4, 132.6, 127.2, 127.1, 124.3, 122.7, 119.8, 114.8, 113.8, 55.4.

IR (neat): $\nu = 2209 \text{ cm}^{-1}$ (C≡N).

MS (MALDI-TOF) [M⁺]: 902.2

HRMS (MALDI-TOF) [M⁺]: Calculated 902.2704, Found 902.2698 (0.66 ppm).

2,3-bis((E)-((5-(bis(4-methoxyphenyl)amino)thiophen-2-yl)methylene)amino) fumaronitrile – DAD3.



First route : The aldehyde **A3** (130 mg, 0.38 mmol) and 2,3-diaminomaleonitrile (21 mg, 0.19 mmol) are dissolved in benzene (40 mL) and several drops of piperidine are added. The solution is vigorously stirred for 30 min and then is heated to reflux with a Dean-Stark trap

during 5 days. The reaction mixture is cooled to room temperature, diluted with CH₂Cl₂, and washed with a saturated solution of NaHCO₃, water and brine. After removal of solvent the residue is chromatographed on silica gel using methylene chloride as eluent to afford a blue solid (15 mg, 11%).

Second route: The aldehyde **A3** (70 mg, 0.21 mmol) and 2,3-diaminomaleonitrile (11 mg, 0.1 mmol) are dissolved in toluene (5 mL) in a 10-mL vial. Then trifluoroacetic acid is added (30 μL) and the vial is sealed with a crimp cap and placed in the microwave cavity (CEM Discover). After irradiation at 250 W, 110 °C, (6bar) for 60 minutes and subsequent cooling, the reaction mixture is then diluted with CH₂Cl₂, washed with a saturated solution of

NaHCO₃, water and brine. After removal of solvent the residue is purified by column chromatography on silica gel using methylene chloride as eluent to afford a blue solid (45 mg, 60 %). Due to the poor solubility of this compound, the ¹H and ¹³C NMR spectra could not be realized.

M.p.: 155-159°C.

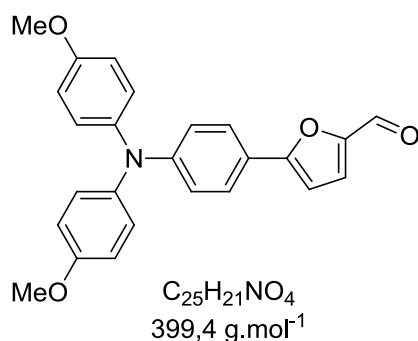
IR (neat): $\nu = 2208 \text{ cm}^{-1}$ (C≡N).

MS (MALDI-TOF) [M⁺]: 750.9

HRMS (MALDI-TOF) [M⁺]: Calculated 750.2083, Found 750.2095 (1.6 ppm).

Chapitre 2 - Partie III

5-(4-(bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)furan-2-carbaldehyde – A5.



A mixture of 5-iodofurane-2-carbaldehyde (0.31 g, 1.39 mmol), Stille reagent **4** (0.52g, 0.87 mmol) and Pd(PPh₃)₄ (70 mg, 7 mol%) is dissolved in 15 mL of anhydrous toluene. The solution is degassed during a few minutes (Ar) and then is refluxed for 20 h. After concentration, the residue is dissolved in CH₂Cl₂ and the organic phase is washed with water. After drying over MgSO₄ and solvent

removal the residue is chromatographed on silica gel treated with triethylamine (eluent: petroleum ether / CH₂Cl₂ 1/1 and only CH₂Cl₂) to afford a yellow oil (0.205 g, 59%).

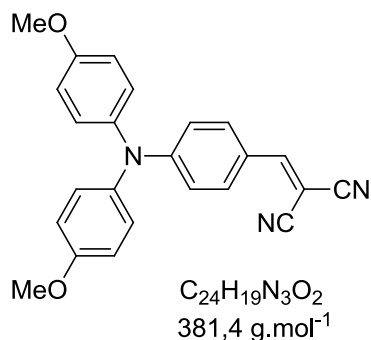
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, Et₃N): 9.52 (s, 1H), 7.56 (d, 2H, J=8.7 Hz), 7.24 (d, 1H, J = 3.6 Hz), 7.05 (d, 4H, J =9 Hz), 6.86 (d, 2H, J=8.7 Hz), 6.82 (d, 4H, J=9 Hz), 6.61 (d, 1H, J=3.6 Hz), 3.77 (s, 6H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, Et₃N): 176.4, 171, 160.2, 156.5, 151.3, 150, 139.7, 127.2, 126.2, 120, 118.9, 114.8, 105.8, 55.3.

IR (neat): $\nu = 1663 \text{ cm}^{-1}$ (C=O).

MS (MALDI-TOF) [M⁺]: 399.1

HRMS (FAB) [M⁺]: calculated 399.1565; found 399.1460 (1.25 ppm).

2-(4-(bis(4-methoxyphenyl)amino)benzylidene)malononitrile - DA1.

The aldehyde **A1** (0.12 g, 0.36 mmol) is dissolved in a solution of malonitrile (0.036 g, 0.54 mmol) in dry $CHCl_3$ (50 mL) and then three drops of triethylamine are added and the resulting solution is refluxed overnight. Then, the reaction mixture is diluted with CH_2Cl_2 , washed with a solution of sodium hydroxide (1M), water and brine. After removal of solvent the residue is chromatographed on silica gel using methylene

chloride as eluent to afford a red solid (110 mg, 80%).

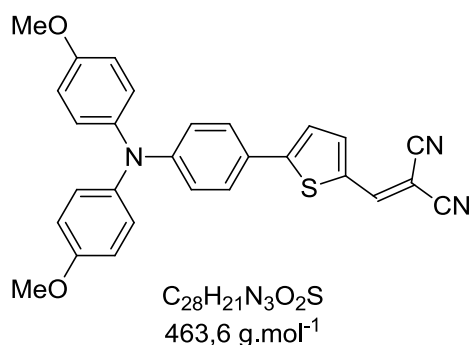
M.p. = 90-95 °C

1H NMR (300 MHz, Acetone- d_6): 7.94 (s, 1H), 7.85 (d, 2H, J=9 Hz), 7.27 (d, 4H, J=9 Hz), 7.02 (d, 4H, J=9 Hz), 6, 78 (d, 2H, J=9 Hz), 3.83 (s, 6H)

^{13}C NMR (75 MHz, Acetone- d_6): 159.4, 159.1, 138.7, 134.1, 129.4, 122.6, 116.7, 116.3, 116.1, 115.4, 74.1, 55.9.

IR (neat): $\nu = 2217\text{ cm}^{-1}$ (C≡N).

HRMS (FAB): calculated 381.1477; found 381.1487 (2.6 ppm).

2-((5-(4-(bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)thiophen-2-yl)methylene)malononitrile - DA2.

The aldehyde **A2** (0.11 g, 0.26 mmol) is dissolved in a solution of malonitrile (0.052 g, 0.78 mmol) in dry $CHCl_3$ (50 mL) and then three drops of triethylamine are added and the resulting solution is stirred at room temperature. After 12 h, the reaction mixture is diluted with CH_2Cl_2 , washed with a solution of sodium hydroxide (1M), water and brine. After removal of

solvent the residue is chromatographed on silica gel using methylene chloride as eluent to afford a dark solid (95 mg, 79%).

M.p.: 66-68 °C.

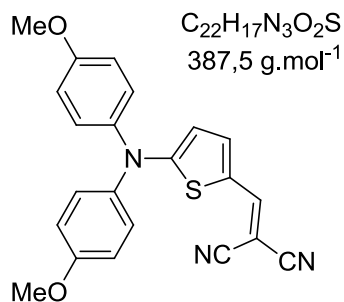
1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): 7.71 (s, 1H), 7.65 (d, 1H, J=4.2 Hz), 7.47 (d, 2H, J= 9 Hz), 7.28 (d, 1H, 4.2 Hz), 7.10 (d, 4H, J= 8.7 Hz), 6.87 (d, 6H, J= 9 Hz), 3.82 (s, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 157.8, 156.8, 150.7, 150.2, 140.5, 139.4, 132.6, 127.5, 127.4, 123.1, 122.7, 118.8, 114.9, 114.7, 113.8, 74.3, 55.5.

IR (neat): $\nu = 2217\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}\equiv\text{N}$).

HRMS (ESI): calculated 463.13545; found 463.13481 (1.38 ppm).

2-((5-(bis(4-methoxyphenyl)amino)thiophen-2-yl)methylene)malononitrile - DA3.



The aldehyde **A3** (0.08 g, 0.24 mmol) is dissolved in a solution of malonitrile (0.023 g, 0.35 mmol) in dry CHCl_3 (50 mL) and then three drops of triethylamine are added and the resulting solution is refluxed overnight. After 12 h, the reaction mixture is diluted with CH_2Cl_2 , washed with a solution of sodium hydroxide (1M), water and brine. After removal of solvent the residue is chromatographed on silica gel using methylene chloride as eluent to afford a red solid (68 mg, 74%).

M.p. = 204-209 °C

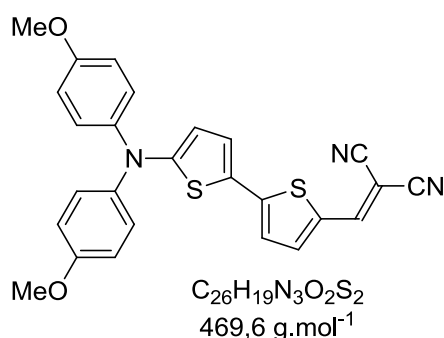
^1H NMR (300 MHz, Acetone- d_6): 7.90 (s, 1H), 7.65 (d, 1H, $J=4.2$ Hz), 7.44 (d, 4H, $J=9$ Hz), 7.05 (d, 4H, $J=9$ Hz), 6.22 (d, 1H, $J=4.2$ Hz), 3.84 (s, 6H)

^{13}C NMR (75 MHz, Acetone- d_6): 170.4, 159.9, 150.7, 145.5, 138.9, 128.7, 122.2, 117.1, 116.4, 116.1, 110.5, 64.4, 55.9.

IR (neat): $\nu = 2207\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}\equiv\text{N}$).

HRMS (FAB): calculated 387.1041; found 387.1038 (1 ppm).

2-((5'-(bis(4-methoxyphenyl)amino)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)methylene)malononitrile - DA4.



The aldehyde **A4** (0.145 g, 0.34 mmol) is dissolved in a solution of malonitrile (0.068 g, 1.02 mmol) in dry CHCl_3 (50 mL) and then three drops of triethylamine are added and the resulting solution is stirred at room temperature. After 12 h, the reaction mixture is diluted with CH_2Cl_2 , washed with a solution of sodium hydroxide (1M), water and brine. After removal of solvent the residue is chromatographed on silica gel using methylene chloride as eluent to afford a dark solid (104 mg, 65%). Monocrystals are obtained by slow evaporation of a solution of chloroform

M.p.: 162-164 °C.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 7.63 (s, 1H), 7.49 (d, 1H, $J=4.5$ Hz), 7.19 (m, 5H), 6.95 (d, 1H, 4.2 Hz), 6.88 (d, 4H, $J=9$ Hz), 6.24 (d, 1H, $J=4.2$ Hz), 3.82 (s, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 159.4, 157.4, 151.6, 149.3, 140.9, 139.7, 131.24, 128.3, 126.4, 121.8, 121.7, 114.9, 114.6, 114.2, 112.2, 72.5, 55.5.

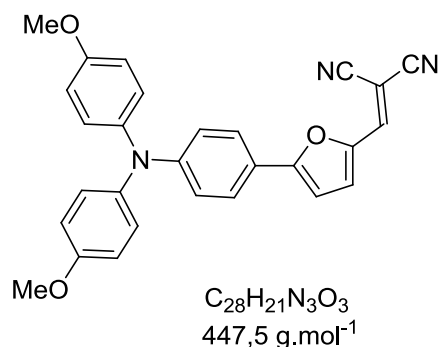
IR (neat): $\nu = 2215\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}\equiv\text{N}$).

HRMS (ESI) $[\text{M}+\text{H}^+]$: calculated 470.09969; found 470.09882 (1.85 ppm).

X-Ray structure: Monoclinic P 1 21/n 1

2-((5-(4-(bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)furan-2-yl)methylene)malononitrile-

DA5.



The aldehyde **A5** (90 mg, 0.23 mmol) is dissolved in a solution of malonitrile (0.022 g, 0.33 mmol) in dry CHCl_3 (40 mL) and then three drops of triethylamine are added and the resulting solution is stirred at room temperature. After 12 h, the reaction mixture is diluted with CH_2Cl_2 , washed with a solution of sodium

hydroxide (1M), water and brine. After removal of solvent the residue is chromatographed on silica gel using methylene chloride as eluent to afford a dark solid (78 mg, 76%).

M.p.: 72-75°C.

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): 7.64 (d, 2H, $J=9$ Hz), 7.33 (s, 1H), 7.24 (m, 1H), 7.11 (d, 4H, 9 Hz), 6.88 (m, 6H), 6.80 (d, 1H, $J=3.9$ Hz), 3.80 (s, 6H).

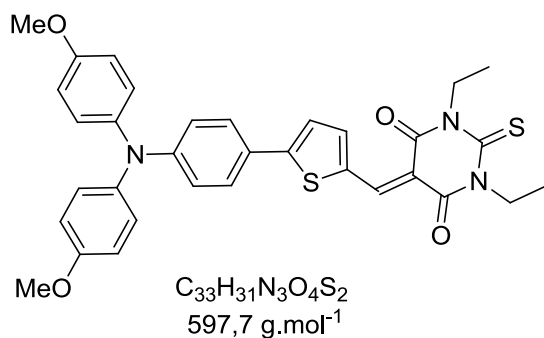
^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 162.4, 162.3, 156.7, 150.8, 146.4, 139.1, 127.4, 126.8, 118.5, 118.2, 114.9, 114.7, 113.9, 107.6 (2C), 72.1, 55.3.

IR (neat): $\nu = 2219\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}\equiv\text{N}$).

MS (MALDI-TOF) $[\text{M}^+]$: 447.1

HRMS (FAB) $[\text{M}^{+\bullet}]$: calculated 447.1577; found 447.1579 (0.4 ppm).

5-((5-(4-(bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)thiophen-2-yl)methylene)-1,3-diethyl-2-thioxodihydropyrimidine-4,6(1H,5H)-dione - DA6.



The aldehyde **A2** (0.326 g, 0.79 mmol) is dissolved in a solution of diethylthiobarbituric acid (0.18 g, 0.9 mmol) in dry $CHCl_3$ (50 mL). Then three drops of triethylamine are added and the resulting solution is stirred at room temperature. After 24 h, the reaction mixture is diluted with CH_2Cl_2 , washed with a solution of sodium hydroxide (1M), water and brine. After removal of solvent the residue is chromatographed on silica gel treated with triethylamine (1%) using methylene chloride as eluent to afford a dark solid (256 mg, 56%).

M.p.: 195-199°C.

¹H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): 8.61 (s, 1H), 7.83 (d, 1H, J=4.2 Hz), 7.61 (d, 2H, J=8.7 Hz), 7.40 (d, 1H, 4.2 Hz), 7.11 (d, 4H, J=9 Hz), 6.88 (m, 6H), 4.59 (m, 4H), 3.82 (s, 6H), 1.33 (m, 6H).

¹³C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): 178.7, 163.1, 161.3, 159.9, 156.8, 150.8, 149.3, 148.1, 139.5, 135.5, 127.8, 127.4, 124.1, 123.4, 118.8, 114.9, 108.7, 55.5, 43.9, 43.1, 12.5, 12.4.

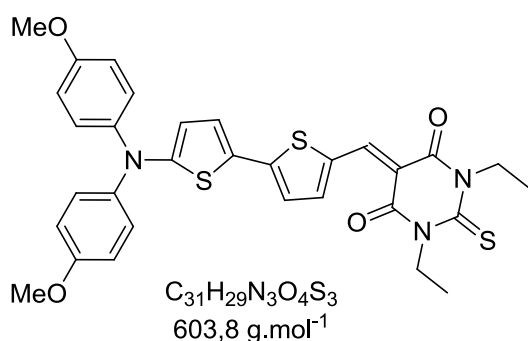
IR (neat): $\nu = 1655\text{ cm}^{-1}$ (C=O), 1236 cm^{-1} (C=S).

MS (MALDI-TOF) [M^+]: 597.2

HRMS: (MALDI-TOF) [M^{+*}]: calculated 597.1750(5); found 597.1743 (1.25 ppm).

(FAB) [M^{+*}]: calculated 597.1750(5); found 597.1768 (2.93 ppm).

5-((5'-(bis(4-methoxyphenyl)amino)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)methylene)-1,3-diethyl-2-thioxodihydropyrimidine-4,6(1H,5H)-dione - DA7.



The aldehyde **A4** (140 mg, 0.33 mmol) is dissolved in a solution of diethylthiobarbituric acid (76 mg, 0.38 mmol) in dry $CHCl_3$ (25 mL). Then three drops of triethylamine are added and the resulting solution is stirred at room temperature. After 24 h, the reaction mixture is diluted with CH_2Cl_2 , washed with a solution of sodium hydroxide (1M), water and brine. After removal of solvent the residue is

chromatographed on silica gel using methylene chloride as eluent to afford a dark-blue solid (121 mg, 61%).

M.p.:176-180°C.

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): 8.53 (s, 1H), 7.04 (d, 4H, J=9 Hz), 6.97 (d, 1H, J=4.2 Hz), 6.87 (d, 1H, J=4.5 Hz), 6.66 (d, 4H, J=9 Hz), 6.60 (d, 1H, J=4.2 Hz), 6.12 (d, 1H, J=4.2 Hz), 4.55 (m, 4H), 3.25 (s, 6H), 1.32 (m, 6H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): 178.6, 161.4, 160.2, 160.1, 157.6, 157.5, 148.3, 148.2, 139.6, 134.3, 129.1, 126.5, 122.8, 122.7, 114.9, 112.3, 107.1, 55.5, 43.8, 42.9, 12.5, 12.4.

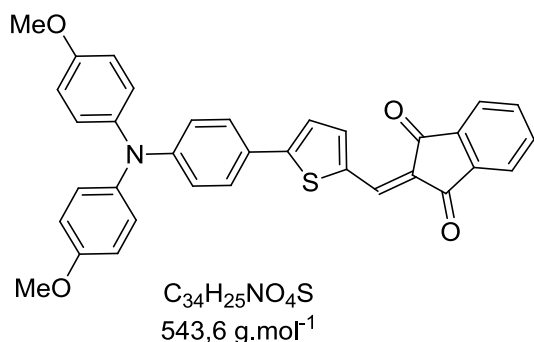
IR (neat): $\nu = 1644 \text{ cm}^{-1}$ (C=O), 1242 cm^{-1} (C=S).

MS (MALDI-TOF) [M⁺]: 603.1

HRMS: (MALDI-TOF) [M⁺]: calculated 603.1314; found 603.1299 (2.5 ppm).

(FAB) [M⁺]: calculated 603.1314; found 603.1423 (1.49 ppm).

2-((5-(4-(bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)thiophen-2-yl)methylene)-1H-indene-1,3(2H)-dione – DA8.



The aldehyde **A2** (0.208 g, 0.5 mmol) is dissolved in a solution of indanedione (72 mg, 0.5 mmol) in dry CHCl₃ (50 mL). Then three drops of triethylamine are added and the resulting solution is stirred at room temperature. After 24 h, the reaction mixture is diluted with CH₂Cl₂, washed with a solution of sodium hydroxide (1M), water and brine.

After removal of solvent the residue is chromatographed on silica gel using methylene chloride / pentane (4/1) as eluent and then reprecipitate in pentane to afford a green solid (139 mg, 51%). Monocrystals are obtained by slow evaporation of a solution of chloroform / pentane (1 / 1).

M.p.:194-198°C.

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): 7.99 (s, 1H), 7.73 (m, 2H), 7.48 (d, 1H, J=3.9 Hz), 7.03 (d, 4H, J=9 Hz), 6.97 (m, 2H), 6.91 (d, 2H, J=9 Hz), 6.84 (d, 1H, J=3.9 Hz), 6.74 (d, 4H, J=9 Hz), 3.29 (s, 6H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): 190.7, 189.8, 156.5, 144.2 (2C), 141.9, 140.4, 136.3, 135.3, 134.8, 134.6, 127.4, 127.7, 127.3, 123.3 (2C), 122.8, 122.6, 119.1 (2C), 114.8 (2C), 55.5.

IR (neat): $\nu = 1673 \text{ cm}^{-1}$ (C=O).

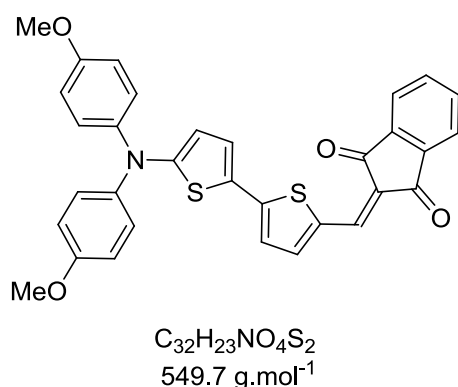
MS (MALDI-TOF) $[M^+]$: 543.1

HRMS: (MALDI-TOF) $[M^{+\bullet}]$: calculated 543.1498; found 543.1490 (1.5 ppm).

(FAB) $[M^{+\bullet}]$: calculated 543.1498; found 543.1498 (0ppm).

X-Ray structure: Triclinic, P -1.

2-((5'-(bis(4-methoxyphenyl)amino)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)methylene)-1H-indene-1,3(2H)-dione – DA9.



The aldehyde **A4** (0.118 g, 0.28 mmol) is dissolved in a solution of indanedione (41 mg, 0.28 mmol) in dry CHCl_3 (50 mL). Then three drops of triethylamine are added and the resulting solution is stirred at room temperature. After 24 h, the reaction mixture is diluted with CH_2Cl_2 , washed with a solution of sodium hydroxide (1M), water and brine. After removal of solvent the residue is chromatographed on silica gel

using methylene chloride / pentane (4/1) as eluent and then reprecipitated in pentane to afford a dark-blue solid (85 mg, 55%).

M.p.: 151-155°C.

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): 7.91 (s; 1H), 7.72 (m, 2H) 7.07 (d, 4H, $J=9$ Hz), 6.97 (m, 2H), 6.92 (d, 1H, $J=3.9$ Hz), 6.69 (d, 4H, $J=9$ Hz), 6.60 (d, 1H, $J=4.2$ Hz), 6.18 (d, 1H, $J=3.9$ Hz), 3.26 (s, 6H). The missing thiophenic proton is under the solvent signal.

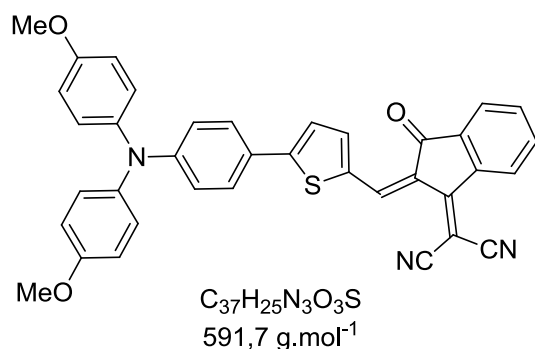
^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): 190.7, 189.9, 157.1, 152.9, 144.6, 141.9, 140.4, 139.9, 135.9, 134.6, 134.4, 134.1, 130.9, 128.8, 127.3, 126.2, 123.5, 122.6, 122.5, 122.4, 114.8, 112.7, 55.5.

IR (neat): $\nu = 1667 \text{ cm}^{-1}$ (C=O).

MS (MALDI-TOF) $[M^+]$: 549.1

HRMS: (MALDI-TOF) $[M^{+\bullet}]$: calculated 549.1063; found 549.1061 (0.36 ppm).

(FAB) $[M^{+\bullet}]$: calculated 549.1063; found 549.1055 (1.46 ppm).

(Z)-2-(2-((5-(4-(bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)thiophen-2-yl)methylene)-3-oxo-2,3-dihydro-1H-inden-1-ylidene)malononitrile – DA10.

The aldehyde **A2** (80 mg, 0.19 mmol) is dissolved at 60°C in ethanol (10 mL). Then, 2-(3-oxo-2,3-dihydro-1H-inden-1-ylidene)malononitrile (45 mg, 0.23 mmol) is added by portion and the resulting mixture is stirred at 60°C for 1h. After cooling, a new precipitate appears in the solution. The solid is filtered off and then purified by column

chromatography on silica gel (eluent : methylene chloride) to afford a dark-blue solid (79 mg, 71%).

M.p.: 155-160°C.

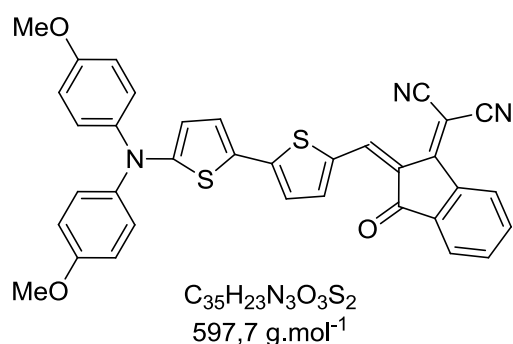
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃ + Et₃N): 8.82 (s, 1H), 8.66 (m, 1H), 7.88 (m, 1H), 7.80 (d, 1H, J=4.2 Hz), 7.72 (m, 2H), 7.59 (d, 2H, J=9Hz), 7.35 (d, 1H, J=4.2 Hz), 7.12 (d, 4H, J=9 Hz), 6.88 (m, 6H), 3.82 (s, 6H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): 188.3, 160.7 (2C), 147.0 (2C), 139.9, 138.8, 137.9 (2C), 136.8, 134.8, 134.2, 128.2, 127.6 (2C), 127.5, 125.1 (2C), 123.5, 121.1, 114.9, 114.8, 114.7, 114.6, 68.5, 55.5.

IR (neat): $\nu = 2220\text{ cm}^{-1}$ (C≡N), 1589 cm^{-1} (C=O).

MS (MALDI-TOF) [M⁺]: 591.3

HRMS: (FAB) [M⁺]: calculated 591.1616; found 591.1602 (2.37 ppm).

(Z)-2-(2-((5'-(bis(4-methoxyphenyl)amino)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)methylene)-3-oxo-2,3-dihydro-1H-inden-1-ylidene)malononitrile – DA11.

The aldehyde **A4** (120 mg, 0.28 mmol) is dissolved at 60°C in ethanol (10 mL). Then, 2-(3-oxo-2,3-dihydro-1H-inden-1-ylidene)malononitrile (66 mg, 0.34 mmol) is added by portion and the resulting mixture is stirred at 60°C for 1h. After cooling, a new precipitate appears in the solution. The solid is filtered off and then purified by column

chromatography on silica gel (eluent : methylene chloride) to afford a dark-green solid (106 mg, 62%).

M.p.: 231-235°C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 8.78 (s, 1H), 8.61 (m, 1H), 7.83 (m, 1H), 7.68 (m, 2H), 7.63 (d, 1H, J=3.9 Hz), 7.32 (d, 1H, J=4.2 Hz), 7.22 (d, 4H, J=9 Hz), 7.02 (m, 1H), 6.90 (d, 4H, J=9 Hz), 6.26 (m, 1H), 3.84 (s, 6H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): 188.5, 160.6, 160.5, 157.6, 147.4, 139.9, 139.3, 136.9, 136.7, 134.5, 133.9, 129.3, 129.2(5), 129.2, 126.6, 124.9, 124.3, 123.2, 122.7, 115.2, 115.1, 114.8, 114.6, 112.0, 66.9, 55.5.

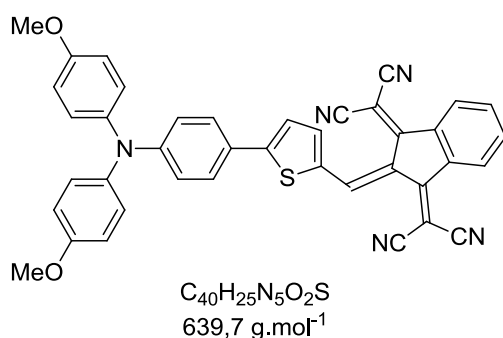
IR (neat): $\nu = 2212 \text{ cm}^{-1}$ (C≡N), 1587 cm^{-1} (C=O).

MS (MALDI-TOF) [M⁺]: 597.1

HRMS: (MALDI-TOF) [M⁺]: calculated 597.1175; found 597.1168 (1.2 ppm).

(FAB) [M⁺]: calculated 597.1175; found 597.1160 (2.5 ppm).

2,2'-(2-((5-(4-(bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)thiophen-2-yl)methylene)-1H-indene-1,3(2H)-diylidene)dimalononitrile – DA12.



The aldehyde **A4** (80 mg, 0.24 mmol) is dissolved at 90°C in acetic anhydride (10 mL). Then, 2,2'-(1H-indene-1,3(2H)-diylidene)dimalononitrile (60 mg, 0.25 mmol) is added by portion and the resulting mixture is stirred at 90°C for 1h. After cooling, a precipitate appears in the solution. The solid is filtered off and then purified by column

chromatography on silica gel (eluent : methylene chloride) to afford a dark-green solid (98 mg, 64%).

M.p.: 159-164°C.

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): 8.37 (s, 1H), 8.23 (m, 2H), 7.19(d, 2H, J=9 Hz), 7.04 (d, 4H, J=8.7 Hz), 6.91 (d, 1H, J=4.2 Hz), 6.89 (d, 2H, J=9 Hz), 6.74 (m, 6H), 6.65 (d, 1H, J=4.5 Hz), 3.29 (s, 6H)

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): 160.9, 159.0, 157.0, 151.2, 139.1, 137.3, 136.2, 134.8, 134.4, 127.9, 127.5, 125.5, 125.4, 123.7, 123.1, 118.7, 114.9, 113.7, 113.6, 72.6, 55.6.

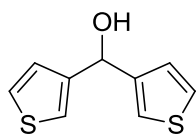
IR (neat): $\nu = 2217 \text{ cm}^{-1}$ (C≡N).

MS (MALDI-TOF) [M⁺]: 639.2

 HRMS (MALDI-TOF) [M^+]: calculated 639.1723(5); found 639.1718 (0.9 ppm).

Chapitre 3

Di(thiophen-3-yl)methanol – 8¹³⁸.

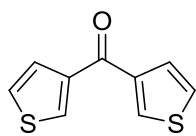


$C_9H_8OS_2$
196.3 g.mol⁻¹

To a solution of 3-bromothiophene (3.56 mL, 37.6 mmol) in 60 mL of diethyl ether at -78 °C under Ar atmosphere, *n*-BuLi (1.6 M in hexane, 24.5 mL, 39.2 mmol) is dropwise added. After 15 min of stirring at the same temperature, thiophene-3-carboxaldehyde (3.45 mL, 39.4 mmol) is added to the mixture, stirred at -78°C for 1h and the whole is slowly warmed to room temperature. The solution is hydrolyzed with water, extracted with diethyl ether, and the combined organic phases are dried over MgSO₄. The solvent is evaporated and the crude solid is recrystallized in a mixture of hexane / Et₂O (1 / 1) to afford a beige solid (7.01 g, 95%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 7.31 (dd, 2H, J=5.1 Hz, J = 3.1 Hz), 7.21 (dd, 2H, J=3.1 Hz, J=1.2 Hz), 7.04 (dd, 2H, J=5.1 hz, J= 1.2 Hz), 5.97 (bs, 1H), 2.28 (bs, 1H).

Di(thiophen-3-yl)methanone – 9¹³⁸.

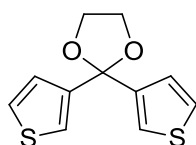


$C_9H_6OS_2$
194.3 g.mol⁻¹

To a solution of **8** (7.01 g, 35.7 mmol) in glacial AcOH (100 mL) is added CrO₃ (2.82 g, 28.3 mmol) dissolved in AcOH / H₂O (40 mL / 20 mL). The reaction is performed at room temperature for 1 h. The mixture is then poured into water and extracted with diethyl ether. The organic phase is washed with aqueous Na₂CO₃, then with water and dried over MgSO₄. After removal of solvent the crude product is recrystallized in methanol to afford the target compound (6.10 g, 88%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 8.02 (dd, 2H, J=3 Hz, J=1.2 Hz), 7.61 (dd, 2H, J=5.1 Hz, J=1.2 Hz), 7.39 (dd, 2H, J=5.1 Hz, J=3 Hz).

2,2-di(thiophen-3-yl)-1,3-dioxolane – 10¹³⁸.

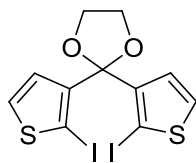


$C_{11}H_{10}O_2S_2$
238.3 g.mol⁻¹

A mixture of **9** (1.9 g, 9.79 mmol), ethylene glycol (0.8 mL, 14.7 mmol) and *p*-toluenesulfonic acid (223 mg, 1.17 mmol) in toluene (50 mL) is heated to reflux with a Dean-Stark trap during 5 days. At room temperature, the solution is washed successively with a saturated solution of NaHCO₃, with water and finally with brine. Organic layer is dried over MgSO₄ and the solvent is removed. The product is purified by column chromatography on alumina gel (eluent: petroleum ether / CH₂Cl₂: 4/1) to afford a white solid (1.65 g, 69%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 7.31 (dd, 2H, $J=3$ Hz, $J=1.2$ Hz), 7.27 (dd, 2H, $J=5.1$ Hz, $J=3$ Hz), 7.1 (dd, 2H, $J=5.1$ Hz, $J=1.2$ Hz), 4.09 (s, 4H).

2,2-bis(2-iodothiophen-3-yl)-1,3-dioxolane – 11¹³⁸.

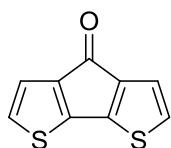


$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{I}_2\text{O}_2\text{S}_2$
490.1 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

To a solution of 2,2-di(thiophen-3-yl)-1,3-dioxolane **10** (0.75 g, 3.15 mmol) in 20 mL of diethyl ether at -45 °C under Ar atmosphere, *n*-BuLi (1.6 M in hexane, 4.2 mL, 6.72 mmol) is dropwise added. After 15 min of stirring at the same temperature, the solution is warmed up to -20 °C, a solution of iodine (1.7 g, 6.7 mmol) in diethyl ether (15 mL) is added and the whole is slowly warmed to room temperature. The solution is hydrolyzed with water, extracted with diethyl ether, and the combined organic phases are dried over MgSO_4 . The solvent is evaporated to afford an orange solid (1.5 g, 98%). This product is used in the next step without further purification.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 7.35 (d, 2H, $J=5.4$ Hz), 6.97 (d, 2H, $J=5.4$ Hz), 4.12 (s, 4H).

4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen-4-one – 12¹³⁸.

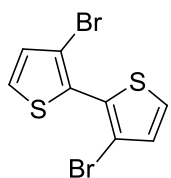


$\text{C}_9\text{H}_4\text{OS}_2$
192.3 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

To a solution of 2,2-bis(2-iodothiophen-3-yl)-1,3-dioxolane **11** (1.02 g, 2.10 mmol) in dimethylformamide (20 mL) copper powder is added (0.4 g, 6.35 mmol). The resulting suspension is refluxed for 15h. After cooling, the solution is filtered to eliminate copper, and treated with concentrated hydrochloric acid (20 mL). Then, the solution is poured into water and extracted with diethyl ether. The organic phase is washed with aqueous NaHCO_3 , then with water and dried over MgSO_4 . After removal of solvent the crude product is chromatographed on silica gel using as eluent a mixture of petroleum ether / methylene chloride (1 / 1) to afford red needles (340 mg, 84%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 7.03 (d, 2H, $J=4.8$ Hz), 6.98 (d, 2H, $J=4.8$ Hz).

3,3'-dibromo-2,2'-bithiophene – 13¹³⁹.

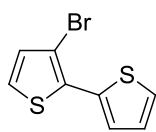


$\text{C}_8\text{H}_4\text{Br}_2\text{S}_2$
324.1 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

To a solution of 3-bromothiophene (0.35 mL, 3.72 mmol) in 10 mL of THF at -78 °C under Ar, LDA (2 M, 2.23 mL, 4.46 mmol) is dropwise added. After 60 min of stirring at the same temperature, CuCl_2 (1 g, 7.45 mmol) is added to the mixture, and the resulting solution is stirred at -78 °C for 2h. The whole is slowly warmed to room temperature and stirred at room temperature for 12h. The solution is hydrolyzed with water, extracted with diethyl ether, and the combined organic phases are dried over MgSO_4 . The solvent is evaporated and the crude product is chromatographed on silica gel using cyclohexane as eluent to afford the target compound (0.42 g, 70%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 7.41 (d, 2H, $J=5.4$ Hz), 7.08 (d, 2H, $J=5.4$ Hz).

3-bromo-2,2'-bithiophene - 14¹⁴⁰.

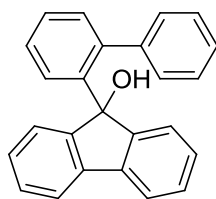


$\text{C}_8\text{H}_5\text{BrS}_2$
245.2 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

A solution of 2-bromothiophene (2.35 mL, 24.5 mmol) in 30 mL of dry diethyl ether is added to a suspension of magnesium turning (0.7 g, 29.1 mmol) in 10 mL of diethyl ether under argon. The solution is refluxed for 3h and then cooled at room temperature. The Grignard reagent is added to a mixture of 2,3-bromothiophene (15.3 mL, 0.16 mol) and PdCl_2dppf (179mg, 2.44 mmol) in 20 mL of dry diethyl ether at -20°C and the resulting mixture is stirred 3h at 0°C . Then the solution is hydrolyzed with water and the organic layer is dried over MgSO_4 . After concentration, the crude product is purified by column chromatography on silica gel (eluent: hexane) to afford the target compound (4.2 g, 78%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 7.42 (dd, 1H, $J=3.6$ Hz, $J=1.2$ Hz), 7.36 (dd, 1H, $J=5.1$ Hz, $J=1.2$ Hz), 7.19 (d, 1H, $J=5.4$ Hz), 7.08 (dd, 1H, $J=5.1$ Hz, $J=3.6$ Hz), 7.02 (d, 1H, 5.4 Hz).

9-([1,1'-biphényl]-2-yl)-9H-fluoren-9-ol – C1.

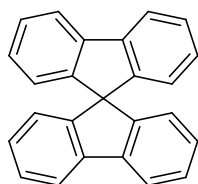


$\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}$
334.41 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

A solution of 2-bromobiphenyl (1.70 mL, 2.33 g, 10 mmol) in 30 mL of dry diethyl ether is added to a suspension of magnesium turnings (360 mg, 15 mmol) in diethyl ether (10 mL) under Argon atmosphere. After the reaction initiated, the solution of bromo-compound is added dropwise in such a way that the solution gently refluxed and then the resulting mixture is refluxed for 3h and cooled at room temperature. A solution of fluorenone (2 g, 11.1 mmol) in diethyl ether is then slowly added to the Grignard reagent and the mixture is refluxed overnight. The precipitated yellow magnesium complex is collected and washed with dry diethyl ether. The solid is stirred into saturated ammonium chloride solution to give a new precipitate. The solid is filtered and dried in a vacuum to afford a white product (2.35 g, 70%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 8.46 (dd, 1H, $J=8.1$ Hz, $J=0.9$ Hz), 7.53 (td, 1H, $J=7.5$ Hz, $J=1.2$ Hz), 7.31 (td, 1H, $J=7.5$ Hz, $J=1.2$ Hz), 7.17 (m, 8H), 6.89 (dd, 1H, $J=7.2$ Hz, $J=1.2$ Hz), 6.81 (m, 1H), 6.59 (m, 2H), 5.99 (dd, 2H, $J=8.1$ Hz, $J=1.2$ Hz), 2.26 (s, 1H).

9,9'-spirobi(flourene) – S1.

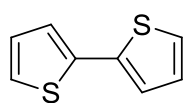


$\text{C}_{25}\text{H}_{16}$
316.4 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

The carbinol **C1** (2.35 g, 7.03 mmol) is dissolved in boiling acetic acid (200 mL), and several drops of concentrated hydrochloric acid are added. The mixture is refluxed for 2 h and a white solid appears in the solution. The solid is filtered off and recrystallized from ethanol to give colorless plates (1.2 g, 54%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 7.85 (d, 4H, $J=7.5$ Hz), 7.37 (t, 4H, $J=7.5$ Hz), 7.11 (t, 4H, $J=7.5$ Hz), 6.74 (d, 4H, $J=7.5$ Hz).

2,2'-bithiophène – 15¹⁵⁶.

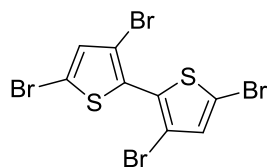


$\text{C}_8\text{H}_6\text{S}_2$
166.3 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

A solution of 2-bromothiophene (17 mL, 0.177 mol) in 100 mL of dry diethyl ether is dropwise added to a suspension of magnesium turning (5.6 g, 0.23 mol) in 10 mL of diethyl ether under argon. After the reaction initiated, the solution of bromo-compound is added dropwise in such a way that the solution gently refluxed. The solution is refluxed for 2h and then cooled at room temperature. The Grignard reagent is added to a mixture of 2-bromothiophene (15.3 mL, 0.16 mol) and NiCl_2dppp (928 mg, 1.77 mmol) in 80 mL of dry diethyl ether at 0°C . The resulting mixture is stirred 12h at room temperature and then, is refluxed for 4h. The solution is cooled at 0°C , treated with water and organic layer is dried over MgSO_4 . After concentration, the crude product is purified by column chromatography on silica gel (eluent: petroleum ether) to afford a white solid (25.6 g, 96%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 7.22 (dd, 2H, $J=5.1$ Hz, $J=0.9$ Hz), 7.19 (dd, 2H, $J=3.6$ Hz, $J=0.9$ Hz), 7.03 (dd, 2H, $J=5.1$ Hz, $J=3.6$ Hz).

3,3',5,5'-tétrabromo-2,2'-bithiophène – 16¹⁵⁶.

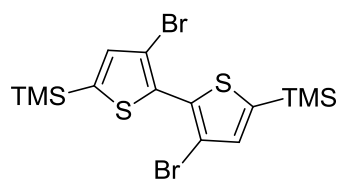


$\text{C}_8\text{H}_2\text{Br}_4\text{S}_2$
481.9 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

To a solution of 2,2'-bithiophene **15** (13.25 g, 79.6 mmol) in glacial AcOH (220 mL) and CHCl_3 (70 mL) is added a solution of bromine (8.5 mL, 0.33 mol) in CHCl_3 (70 mL). The resulting mixture is stirred for 2h at room temperature and then, another portion of bromine (8.5 mL, 0.33 mol) in CHCl_3 (140 mL) is added. The solution is stirred for 12h at room temperature and then is refluxed for 2 days. The reaction solution is cooled, chloroform is removed and crystalline crude product is collected by filtration. The solid is recrystallized in ethanol to afford a yellowish solid (29.3 g, 76%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 7.05 (s, 2H).

(3,3'-dibromo-[2,2'-bithiophene]-5,5'-diyl)bis(trimethylsilane) – 17^{155,157}.



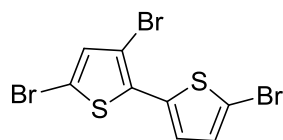
$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{S}_2\text{Si}_2$
468.4 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

To a solution of **16** (5.8 g, 12.04 mmol) in 150 mL of dry THF at -78°C under Ar, $n\text{-BuLi}$ (1.6 M in hexanes, 16.5 mL, 26.5 mmol) is dropwise added. After 30 min of stirring at the same temperature, TMS-Cl (3.4 mL, 26.5 mmol) is added to the mixture, and the solution is stirred at -78°C for 2h. The whole is slowly warmed to room temperature and stirred at room temperature for 12h. The solution is hydrolyzed with water, extracted with diethyl ether, and

the combined organic phases are dried over MgSO_4 . The solvent is evaporated and the crude product is chromatographed on silica gel using petroleum ether as eluent and then recrystallized in methanol to afford the target compound (4.42 g, 79%).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 7.15 (s, 2H), 0.34 (s, 18H).

3,3',5-tribromo-2,2'-bithiophene – 18^{158,162}.



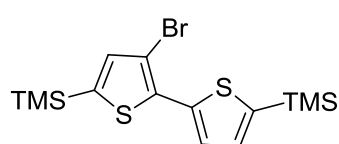
$\text{C}_8\text{H}_3\text{Br}_3\text{S}_2$
402.9 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

To a solution of 3-bromo-2,2'-bithiophene **14** (8.03 g, 32.75 mmol) in DMF (70 mL) at 0°C is added dropwise a solution of NBS (12.24 g, 68.78 mmol) in DMF (40 mL). The resulting mixture is stirred for 12h at room temperature. After that, the mixture is poured into water and extracted with methylene chloride. The organic phase is washed with a solution of ammonium chloride, water and brine and then dried over MgSO_4 . After removal of solvent the crude is recrystallized in ethanol to afford a white solid (8.46 g, 64%).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 7.05 (d, 1H, $J=3.9$ Hz), 7.02 (d, 1H, $J=3.9$ Hz), 6.98 (s, 1H).

HRMS (FAB): [M^+] Calculated 399.7221, Found 399.7213 (2.00 ppm).

(3-bromo-[2,2'-bithiophene]-5,5'-diyl)bis(trimethylsilane) – 19¹⁶².

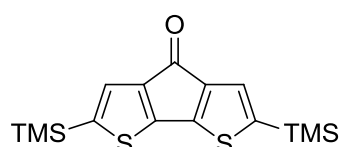


$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{BrS}_2\text{Si}_2$
389.5 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

To a solution of **18** (2 g, 4.96 mmol) in 60 mL of dry THF at -78°C under Ar, *n*-BuLi (2.5 M in hexanes, 5 mL, 12.4 mmol) is dropwise added. After 30 min of stirring at the same temperature, TMS-Cl (1.6 mL, 12.4 mmol) is added to the mixture, and the solution is stirred at -78°C for 2h. The whole is slowly warmed to room temperature and stirred at room temperature for 12h. The solution is hydrolyzed with water, extracted with diethyl ether, and the combined organic phases are dried over MgSO_4 . The solvent is evaporated and the crude product is chromatographed on silica gel using petroleum ether as eluent to afford the target compound (1.46 g, 76%).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 7.50(d; 1H, $J=3.6$ Hz), 7.19 (d, 1H, $J=3.6$ Hz), 7.09 (s, 1H), 0.34 (s, 9H), 0.32 (s, 9H).

2,6-bis(trimethylsilyl)-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen-4-one – 20¹⁵⁹.



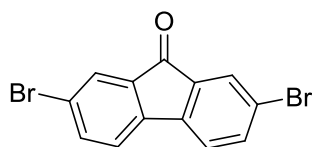
$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{OS}_2\text{Si}_2$
336.6 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

To a solution of **17** (0.715 g, 1.53 mmol) in 25 mL of dry THF at -78°C under Ar, *n*-BuLi (1.6 M in hexanes, 2.1 mL, 3.36 mmol) is dropwise added. After 30 min of stirring at the same temperature, *N,N*-dimethylcarbonyl chloride (0.16 mL, 1.68 mmol) in THF (5 mL) is added to the mixture, and the solution is stirred at -78°C for 2h. The whole is slowly warmed at 0°C and stirred at this temperature for

3h. The solution is hydrolyzed with a solution of NH_4Cl , extracted with diethyl ether, and the combined organic phases are dried over MgSO_4 . The solvent is evaporated and the crude product is chromatographed on silica gel using hexane to elute impurities and then a mixture of hexane / ethyl acetate (30 / 1) to afford the target compound (209 mg, 41%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 7.07 (s, 2H), 0.31 (s, 18H).

2,7-dibromo-9H-fluoren-9-one – 21¹⁶⁰.



$\text{C}_{13}\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}$
337.9 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

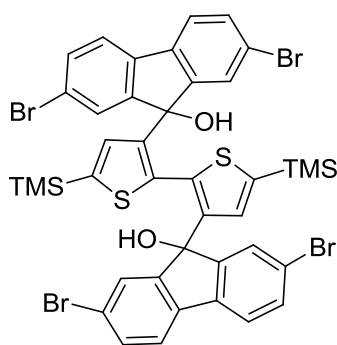
To a suspension of fluorenone (2 g, 11.1 mmol) in water (40 mL) is added bromine (1.43 mL, 27.75 mmol) and the resulting mixture is refluxed overnight. After reaction, a new precipitate appears in the solution, which is filtered off and washed with a aqueous solution of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. The crude solid is recrystallized in ethanol to afford a

yellow solid (2.97 g, 79%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 7.76 (d, 2H, $J=1.5$ Hz), 7.62 (dd, 2H, $J=8.1$ Hz, $J=1.5$ Hz), 7.38 (d, 2H, $J=7.8$ Hz).

HRMS (FAB): [M^{+}] Calculated 335.8780, Found 335.8788 (2.38 ppm).

9,9'-(5,5'-bis(trimethylsilyl)-[2,2'-bithiophene]-3,3'-diyl)bis(2,7-dibromo-9H-fluoren-9-ol) – 22.



$\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{Br}_4\text{O}_2\text{S}_2\text{Si}_2$
986.6 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

To a solution of **17** (0.5 g, 1.06 mmol) in 20 mL of dry THF at -78 °C under Ar, *n*-BuLi (2.5 M in hexanes, 1.1 mL, 2.75 mmol) is dropwise added. After 30 min of stirring at the same temperature, 2,7-dibromofluorenone **21** (469 mg, 1.39 mmol) in THF (10 mL) is added to the mixture, and the solution is stirred at -78°C for 1h. The whole is slowly warmed at room temperature and stirred overnight. The solution is hydrolyzed with water, extracted with diethyl ether, and the combined

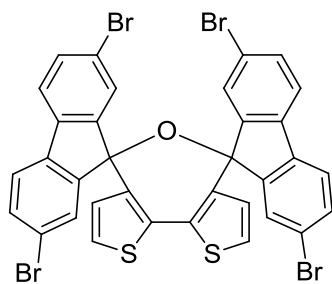
organic phases are dried over MgSO_4 . The solvent is evaporated and the crude product is precipitated in ethanol to afford a white solid, which is used in the next step without further purification. Monocrystals are obtained by slow evaporation of a solution of acid acetic / ethanol (9 / 1).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 7.47-7.91 (m, 12H), 6.19 (s, 2H), 0.23 (s, 18H).

MS (MALDI-TOF) [M^{+}]: 986.0

HRMS (FAB): Calculated 985.8231, Found 985.8215 (1.62 ppm).

X-Ray Structure: Monoclinic, C 1 2/c 1

Compound 23.

$C_{34}H_{16}Br_4OS_2$
824.2 g.mol⁻¹

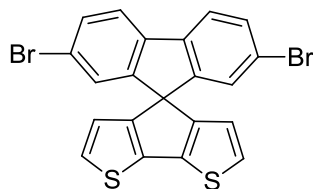
Compound **22** is dissolved in boiling acetic acid (200 mL), and several drops of concentrated hydrochloric acid are added. The mixture is refluxed for 2 h and a white solid appears in the solution. The solid is filtered off and recrystallized from ethanol to give colorless plates (244 mg, 43% on two steps). Monocrystals are obtained by slow evaporation of ethanol.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 7.45 (dd, 4H, J=8.1 Hz, J= 1.5 Hz), 7.39 (d, 4H, J=8.1 Hz), 7.15 (d, 2H, J=5.1 Hz), 7.06 (d, 4H, J= 1.5 Hz), 6.37 (d, 2H, J= 5.1 Hz).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): 151.1, 140.8, 137.5, 134.4, 132.4, 129.1, 128.9, 124.8, 122.2, 121.4, 88.1.

MS (MALDI-TOF) [M⁺]: 823.9

X-Ray structure: Triclinic, P -1

2',7'-dibromospiro[cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophene-4,9'-fluorene] – Br₂S₂.

$C_{21}H_{10}Br_2S_2$
486.2 g.mol⁻¹

To a solution of **19** (0.801 g, 2.06 mmol) in 25 mL of dry THF at -78 °C under Ar, *n*-BuLi (2.5 M in hexanes, 1.1 mL, 2.75 mmol) is dropwise added. After 30 min of stirring at the same temperature, 2,7-dibromofluorenone **21** (0.903 g, 2.67 mmol) in THF (15 mL) is added to the mixture, and the solution is stirred at -78°C for 1h.

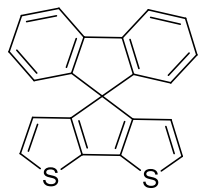
The whole is slowly warmed at 0°C and stirred at this temperature overnight. The solution is hydrolyzed with a solution of NH₄Cl, extracted with diethyl ether, and the combined organic phases are dried over MgSO₄. The solvent is evaporated and the crude product is precipitated into ethanol to afford a white solid. The intermediate carbinol is dissolved in boiling acetic acid (200 mL), and several drops of concentrated hydrochloric acid are added and the mixture is refluxed for 2 h. After cooling, the solution is poured into water and extracted with methylene chloride. The organic phase is washed with aqueous NaHCO₃, then with water and dried over MgSO₄. After removal of solvent the crude product is chromatographed on silica gel using as eluent a mixture of petroleum ether / methylene chloride (3 / 1) to afford a white solid (210 mg, 21%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 7.63 (d, 2H, J=8.1 Hz), 7.49 (dd, 2H, J=8.1 Hz, J=1.8 Hz), 7.12 (d, 2H, J=5.1 Hz), 6.96 (d, 2H, J=1.8 Hz), 6.41 (d, 2H, J=4.8 Hz).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 152.8, 146.9, 139.4, 138.8, 131.2, 126.8, 126.1, 121.8, 121.4, 121.2, 61.2.

HRMS (FAB): $[\text{M}^+]$ Calculated 483.8585, Found 483.8569 (3.31 ppm).

Spiro[cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophene-4,9'-fluorene] – S2.

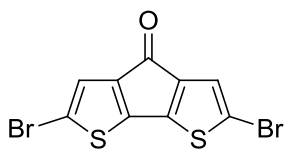


$\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{S}_2$
328.4 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

A solution of 2-bromobiphenyl (0.16 mL, 0.21 g, 0.9 mmol) in 5 mL of dry diethyl ether is added to a suspension of magnesium turnings (44 mg, 1.8 mmol) in diethyl ether (5 mL) under Argon to initiate the reaction. After the reaction initiated, the solution of bromo-compound is added dropwise in such a way that the solution gently refluxed and then the resulting mixture is refluxed for 3h and cooled at room temperature. A solution of 2,6-bis(trimethylsilyl)-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen-4-one **20** (0.15 g, 0.45 mmol) in diethyl ether is slowly added to the Grignard reagent and the mixture is refluxed overnight. After cooling, the solution is hydrolyzed with water, extracted with diethyl ether and dried over MgSO_4 . The solvent is removed and the crude product is dissolved in boiling acetic acid. Then several drops of concentrated hydrochloric acid are added and the mixture is refluxed for 4 h. After cooling the solution is poured into ice water and extracted with methylene chloride. The organic phase is washed with aqueous NaHCO_3 , then with water and dried over MgSO_4 . After removal of solvent the crude product is chromatographed on silica gel using as eluent a mixture of cyclohexane / methylene chloride (1 / 1) to afford the target compound (90 mg, 61%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 7.81 (m, 2H), 7.37 (td, 2H, $J=7.5$ Hz, $J=1.2$ Hz), 7.14 (td, 2H, $J=7.5$ Hz, $J=0.9$ Hz), 7.07 (d, 2H, $J=5.1$ Hz), 6.86 (m, 2H), 6.42 (d, 2H, $J=4.8$ Hz).

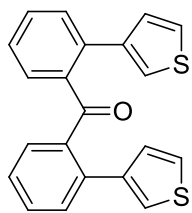
2,6-dibromo-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen-4-one – 24¹⁶¹.



$\text{C}_9\text{H}_2\text{Br}_2\text{OS}_2$
350.1 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

To a solution of 4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen-4-one **12** (0.26 g, 1.35 mmol) in THF (20 mL) is added dropwise a solution of NBS (0.53 g, 2.97 mmol) in THF (10 mL) at 0°C . The resulting mixture is stirred for 1h at this temperature and then 1h at room temperature. After that the mixture is poured into water and extracted with ethyl acetate. The organic phase is washed with a solution of ammonium chloride, water and brine and then dried over MgSO_4 . After removal of solvent the residue is purified by column chromatography in silica gel (eluent petroleum ether / methylene chloride, 1 / 1) to afford a purple solid (0.34 mg, 72%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 6.99 (s, 2H).

bis(2-(thiophen-3-yl)phenyl)methanone – 25.

$C_{21}H_{14}OS_2$
346.5 g.mol⁻¹

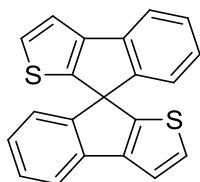
A mixture of 2,2'-dibromobenzophenone (0.3 g, 0.88 mmol), 3-tributylstannylthiophene (0.82 g, 2.2 mmol) and Pd(PPh₃)₄ (80 mg, 8 mol%) is dissolved in 10 mL of anhydrous toluene. The solution is degassed during a few minutes (Ar) and then is refluxed for 12 h under Argon. After concentration, the residue is dissolved in CH₂Cl₂ and the organic phase is washed with water. After drying over MgSO₄ the solvent is removed. The crude is purified by column chromatography on silica gel using a mixture of pentane / methylene chloride (1 / 1) as eluent to afford a white solid (264 mg, 87%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : 7.43 (dd, 2H, J=8.1 Hz, J=1.5 Hz), 7.36 (td, 2H, J=7.5 Hz, J=1.5 Hz), 7.24 (m, 4H), 7.12 (dd, 2H, J=4.8 Hz, J= 3 Hz), 7.02 (dd, 2H, J= 3 Hz, J=1.2 Hz), 6.87 (dd, 2H, J=5.1 Hz, J=1.2 Hz).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) : 199.9, 140.8, 139, 136.2, 130.8, 130.3, 130.2, 128.7, 126.9, 124.9, 123.5.

HRMS (FAB): Calculated 346.04861, Found 346.0492 (1.73 ppm).

X-Ray structure: Orthorhombic, P c a b.

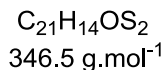
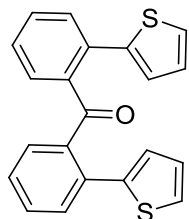
8,8'-spirobi[indeno[2,1-b]thiophene] - S4.

$C_{21}H_{12}S_2$
328.4 g.mol⁻¹

A mixture of **25** (110 mg, 0.32 mmol) in methanesulfonic acid (220 mL) is stirred at 15°C for 1h. The red-dark solution is extracted with pentane and then with methylene chloride. The recombined organic layers are washed with a saturated solution of NaHCO₃, water and brine. After drying over MgSO₄ the solvent is removed. The residue is purified by column chromatography on silica gel using a mixture of pentane / methylene chloride (9 / 1) as eluent to afford a white solid (85 mg, 81%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 7.56 (d, 2H, J=7.5 Hz), 7.41 (d, 2H, J= 5.1 Hz), 7.33 (d, 2H, J=5.1 Hz), 7.29 (td, 2H, J= 7.5 Hz, J=1.2 Hz), 7.01 (td, 2H, J=7.5 Hz, J=1.2 Hz), 6.71 (d, 2H, J=7.5 Hz).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): 151.7, 148.3, 147.5, 138.7, 130.3, 127.8, 125.7, 123.3, 119.4, 118.6, 61.6.

bis(2-(thiophen-2-yl)phenyl)methanone – 26.

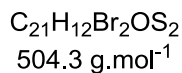
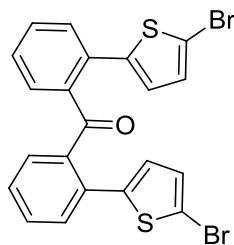
A mixture of 2,2'-dibromobenzophenone (0.6 g, 1.76 mmol), 2-(tributylstannyl)thiophene (1.4 mL, 4.4 mmol) and Pd(PPh₃)₄ (100 mg, 5 mol%) is dissolved in 15 mL of anhydrous toluene. The solution is degassed during a few minutes (Ar) and then is refluxed for 12 h under Argon. After concentration, the crude is dissolved in CH₂Cl₂ and the organic phase is washed with water. After drying over MgSO₄ the solvent is removed. The residue is purified by column chromatography on silica gel using a mixture of pentane / methylene chloride (1 / 1) as eluent to afford a white solid (556 mg, 91%). Monocrystals are obtained by slow evaporation of a solution of methylene chloride / pentane (1 / 1).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 7.41 (dd, 2H, J=7.5 Hz, J=0.9 Hz), 7.20-7.40 (m, 6H), 7.16 (dd, 2H, J=4.2 Hz, J= 2.1 Hz), 6.85 (m, 4 H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): 199.4, 141.4, 139.4, 133.9, 131.1, 130.6, 130.5, 128.1, 127.3, 127.0, 126.1.

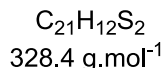
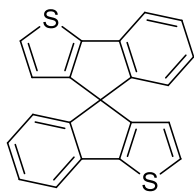
HRMS (FAB): [M⁺] Calculated 346.0481, Found 346.0471 (2.9 ppm).

X-Ray structure: Monoclinic, C 2/c

bis(2-(5-bromothiophen-2-yl)phenyl)methanone – 27.

To a solution of **26** (0.3 g, 0.86 mmol) in DMF (10 mL) at 0°C is added dropwise a solution of NBS (0.32 g, 1.79 mmol) in DMF (5 mL). The resulting mixture is stirred for 12h at room temperature. After that the mixture is poured into water and extracted with methylene chloride. The organic phase is washed with a solution of ammonium chloride, water and brine and then dried over MgSO₄. After removal of solvent the residue is chromatographed on silica gel using a mixture of pentane / methylene chloride (1 / 1) as eluent to afford a white solid (361 mg, 82%).

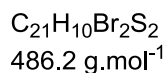
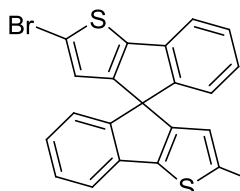
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 7.24-7.42 (m, 8H), 6.77 (d, 2H, J= 3.9 Hz), 6.55 (d, 2H, J=3.9Hz).

4,4'-spirobi[indeno[1,2-b]thiophene] – S5.

A mixture of **26** (130 mg, 0.38 mmol) in methanesulfonic acid (250 mL) is stirred at 20°C for 12h. The red-dark solution is extracted with pentane and then with methylene chloride. The recombined organic layers are washed with a saturated solution of NaHCO₃, water and brine. After drying over MgSO₄ the solvent is removed. The residue is purified by column chromatography on silica gel using a mixture of pentane / methylene chloride (9 / 1) as eluent to afford a white solid (90 mg, 73%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 7.53 (d, 2H, J=7.5 Hz), 7.30 (td, 2H, J=7.5 Hz, J= 1.2 Hz), 7.23 (d, 2H, J=4.8 Hz), 7.01 (td, 2H, J=7.5 Hz, J= 1.2 Hz), 7.72 (d, 2H, J=7.5 Hz), 6.54 (d, 2H, J= 4.8 Hz).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): 150.9, 149.7, 143.6, 138.6, 127.9, 127.8, 125.9, 123.4, 121.3, 118.9, 60.9.

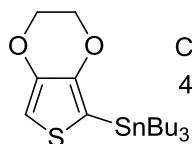
2,2'-dibromo-4,4'-spirobi[indeno[1,2-b]thiophene] – 28.

To a solution of 4,4'-spirobi[indeno[1,2-b]thiophene] **S5** (90 mg, 0.27 mmol) in DMF (10 mL) at 0°C is added dropwise a solution of NBS (0.15 g, 0.84 mmol) in DMF (5 mL). The resulting mixture is stirred for 12h at room temperature. After that the mixture is poured into water and extracted with methylene chloride. The organic phase is washed with a solution of ammonium chloride, water and brine and then dried over MgSO₄. After removal of solvent the residue is chromatographed on silica gel using a mixture of pentane / methylene chloride (9 / 1) as eluent to afford a white solid (81 mg, 61%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 7.45 (m, 2H), 7.29 (td, 2H, J=7.5 Hz, J= 0.9 Hz), 7.04 (td, 2H, J=7.5 Hz, J= 0.9 Hz), 6.71 (m, 2H), 6.55 (s, 2H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): 148.3, 147.6, 143.9, 138.2, 128.2, 126.3, 124.3, 123.5, 119.0, 114.2, 61.9.

HRMS (FAB): [M⁺] Calculated 483.8585, Found 483.8604 (3.9 ppm).

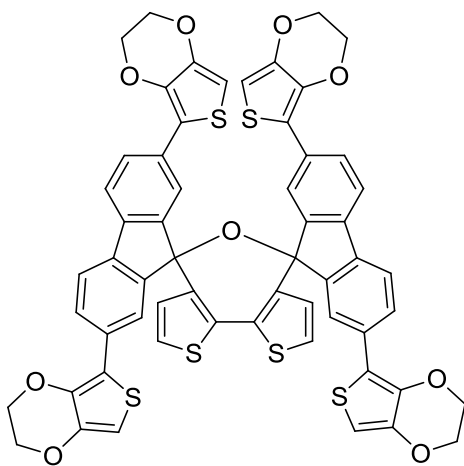
2-(Tributylstannyl)-3,4-(ethylenedioxythiophene) – 29.

$C_{18}H_{32}O_2SSn$
431,2 g.mol⁻¹

To a solution of 3,4-ethylenedioxythiophene (0.5 mL, 0.665 g, 4.68 mmol) in 10 mL of dry THF at -78°C, *n*BuLi (2.5 M in hexane, 2.1 mL, 5.1 mmol) is dropwise added. After 30 min

of stirring at the same temperature, tributylstannyl chloride (1.4 mL, 5.1 mmol) is added to the mixture and the whole is slowly warmed to room temperature and stirred for another 12 h. After dilution with ethyl acetate, a saturated solution of NaF is added and the mixture is stirred for 1h. The precipitate is filtered off using celite and the filtrate is washed with a saturated solution of NaHCO₃ then with water. After drying over MgSO₄, the solvent is evaporated and the obtained oil is used in the next step without further purification.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 6.57 (s, 1H), 4.15 (m, 4H), 1.52-1.56 (m, 6H), 1.29-1.37 (m, 6H), 1.07-1.12 (m, 6H), 0.86-0.92 (m, 9H).

Compound 30.

$C_{58}H_{36}O_9S_6$
1069.3 g.mol⁻¹

A mixture of **23** (0.145 g, 0.174 mmol), Stille reagent **29** (1.2 g, 2.8 mmol) and Pd(PPh₃)₄ (80 mg, 40 mol%) is dissolved in 10 mL of anhydrous toluene. The solution is degassed during a few minutes (Ar) and then is refluxed for 12 h under Argon. After concentration, the residue is dissolved in CH₂Cl₂ and the organic phase is washed with water. After drying over MgSO₄ the solvent is removed. The residue is purified by column chromatography on silica gel, treated with Et₃N, using a mixture of pentane / methylene chloride (1 / 2) as eluent and then by

recrystallization in ethanol to afford a yellowish solid (76 mg, 41%).

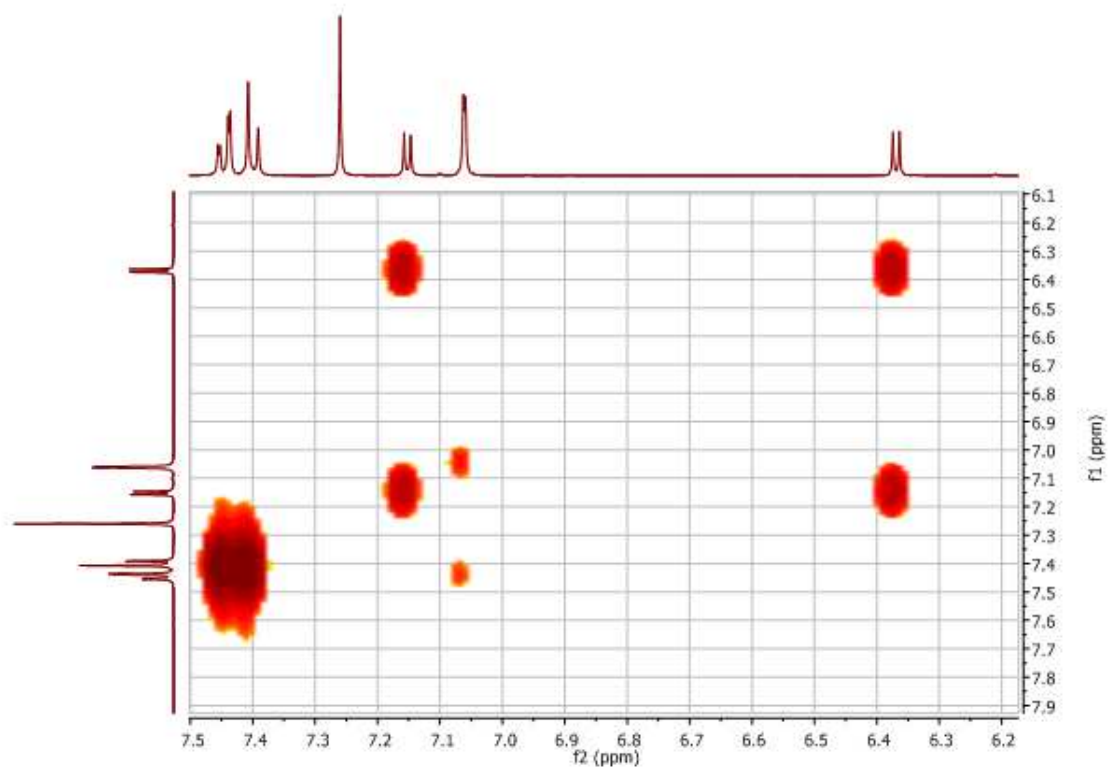
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃ +Et₃N): 7.73 (d, 4H, J=0.9 Hz), 7.62 (dd, 4H, J=8.1 Hz, J=1.5 Hz), 7.51 (d, 4H, J=8.1 Hz), 7.05 (d, 2H, J=5.4 Hz), 6.40 (d, 2H, J=5.1 Hz), 6.19 (s, 4H), 4.65 (m, 16H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃+Et₃N): 150.7, 142.1, 141.9, 138.1, 137.28, 134.8, 132.9, 130.4, 126.4, 123.2, 119.9, 117.8, 97.4, 88.4, 64.4 (2C).

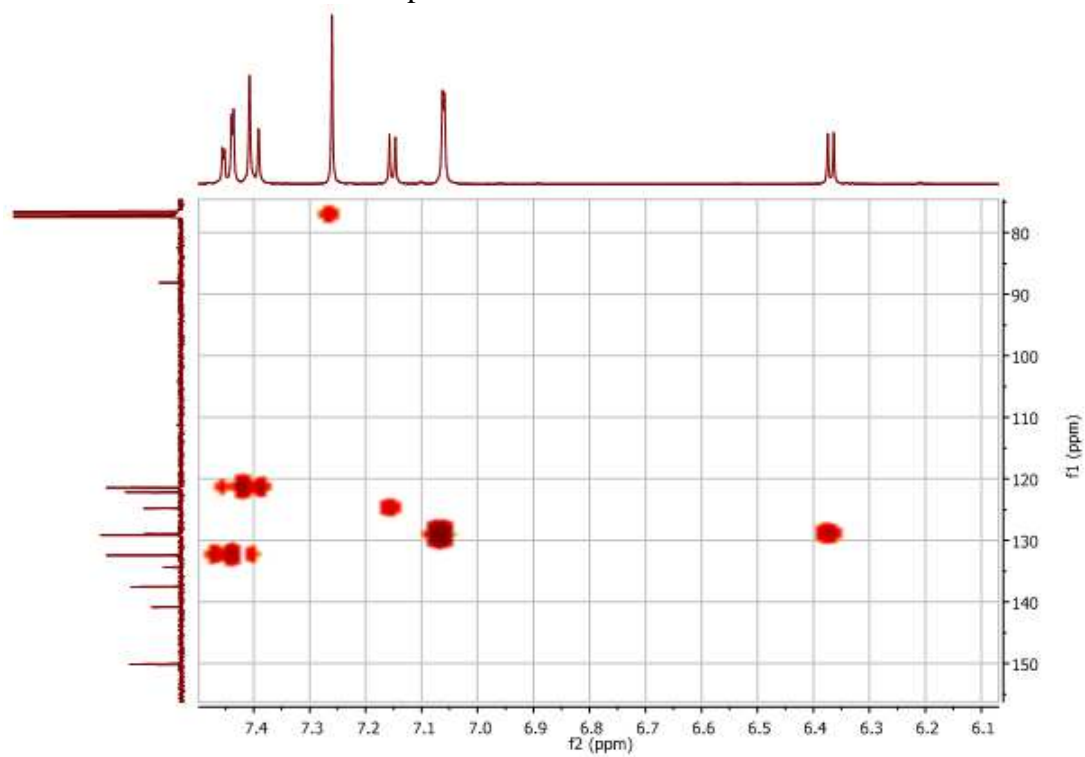
MS (MALDI-TOF) [M⁺•] :1068.3

HRMS (MALDI-TOF) [M⁺•] :Calculated 1068.0683, Found 1068.0635 (4.5 ppm).

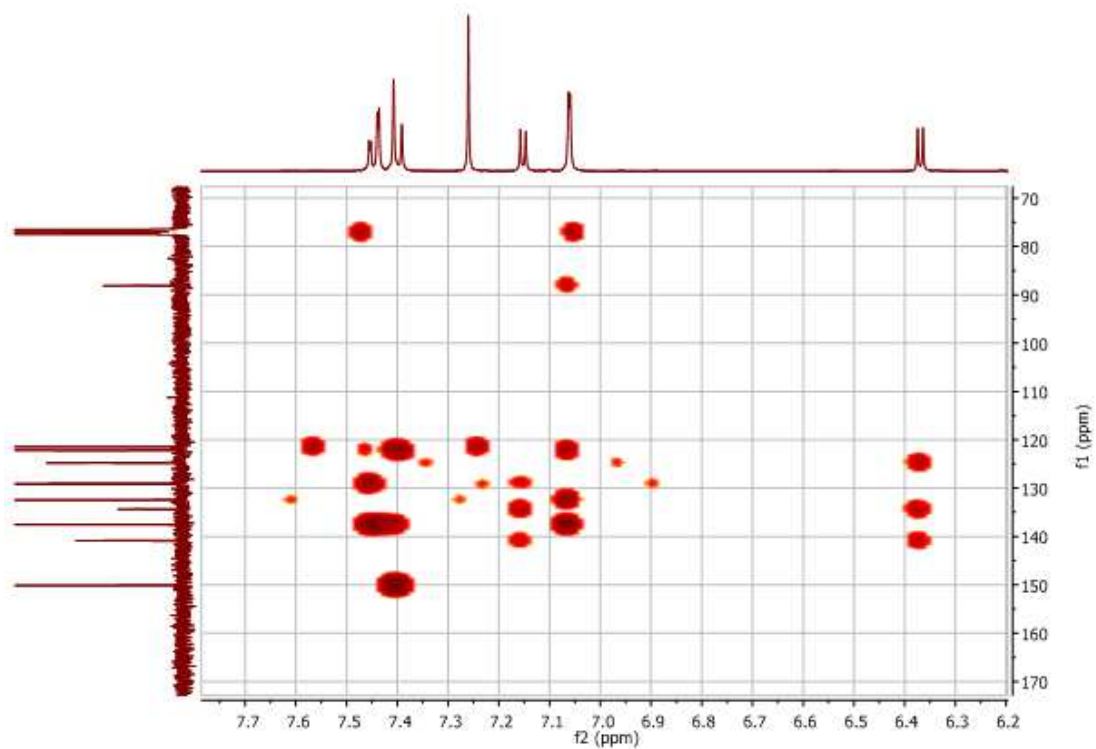
Spectres de RMN 2D du composé 23



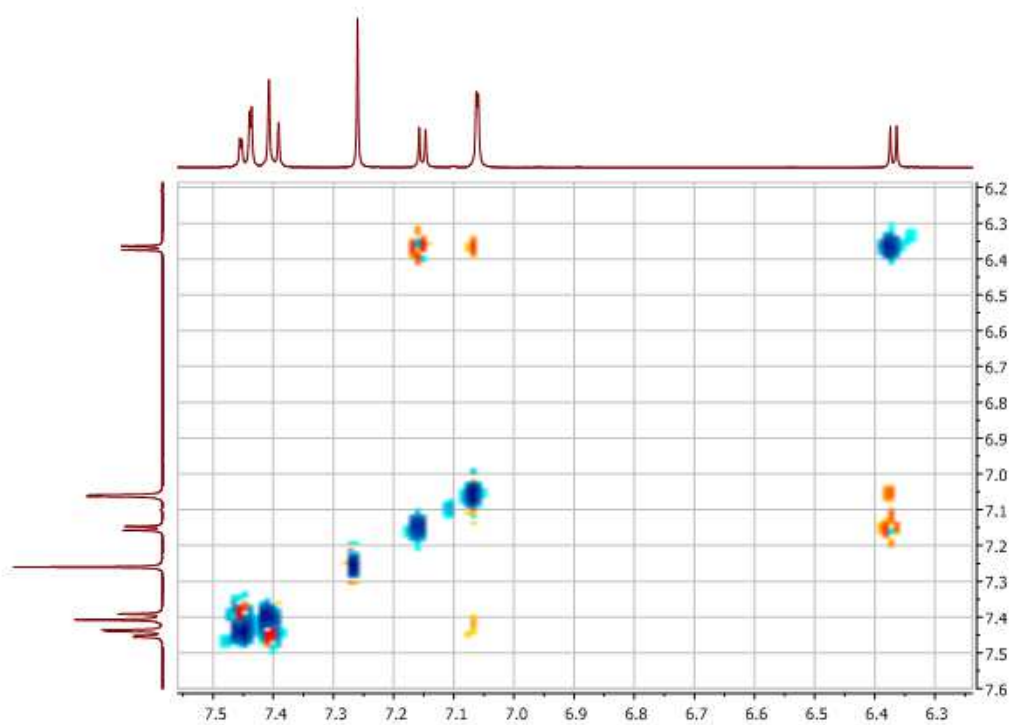
Spectre de RMN COSY.



Spectre de RMN HSQC



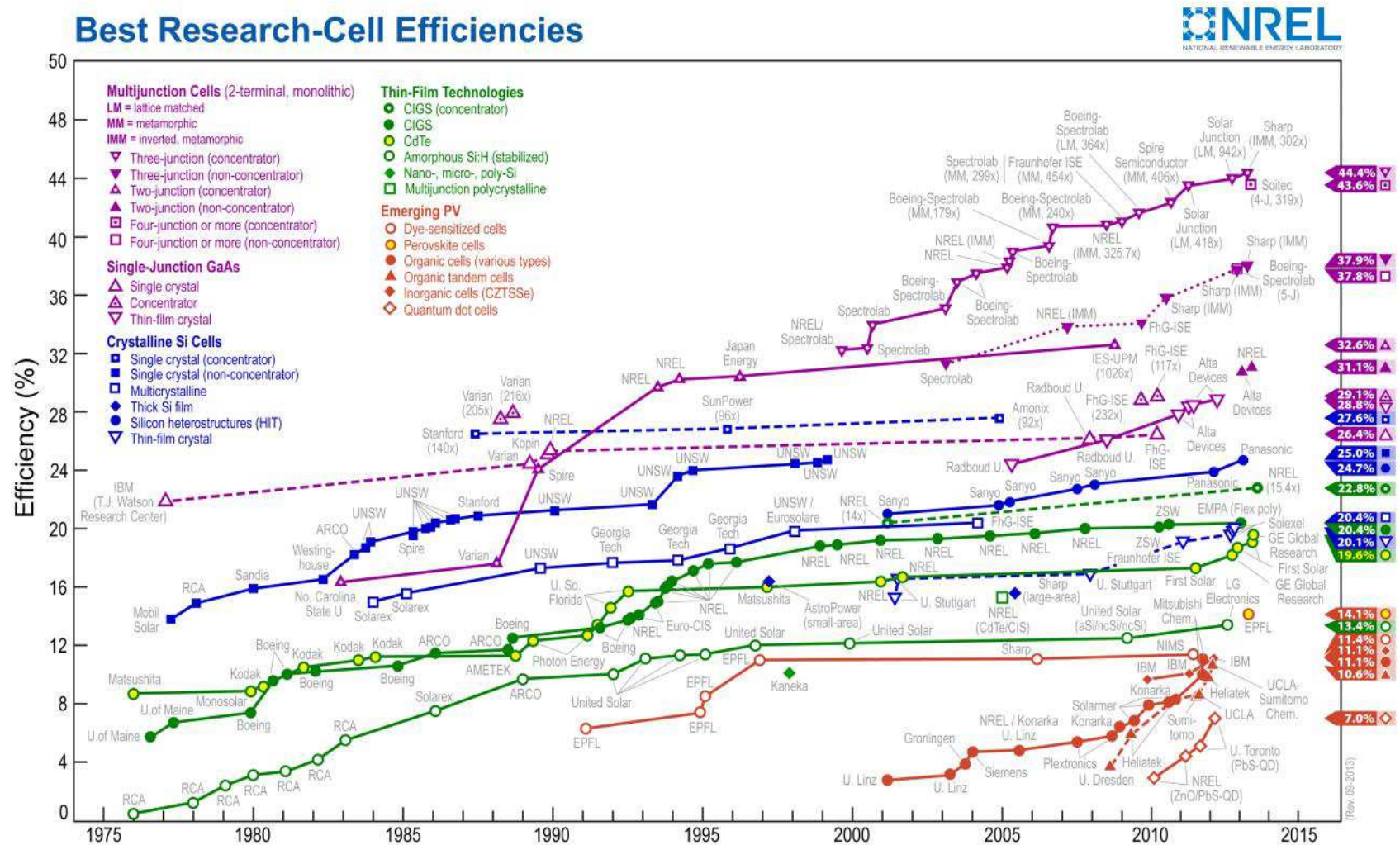
Spectre de RMN HMBC



Spectre de RMN NOESY

Annexe B : Photovoltaïque organique.

Evolution des performances des dispositifs photovoltaïques par le NREL de 1976 à ce jour (septembre 2013).



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 C₆₀ (99%+) est utilisé directement en provenance de chez MER corporation. Le chloroforme HPLC est distillé sur P₂O₅ ou purifié sur alumine basique 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. La couche active est ensuite déposée et est recouverte d'une électrode en aluminium de 28 nm² déposée à l'aide d'un masque par évaporation sous vide.

Dans le cas de cellules bicouches, le donneur est déposé en solution à la tournette et l'accepteur (C₆₀) est déposé par sublimation sous vide. Pour les cellules en réseaux interpénétrés, un mélange du donneur et de l'accepteur (PC₆₁BM) est déposé par voie liquide à la tournette.

Avant d'être incorporés dans les dispositifs solaires, les composés organiques sont purifiés au moins trois fois par chromatographie sur gel de silice. Les différentes étapes de fabrication des cellules solaire sont décrites ci-dessous.

La gravure :

Les cellules préparées contiennent des matériaux donneurs et accepteurs entre deux électrodes servant d'anode et de cathode. Pour créer une séparation entre ces électrodes, les substrats d'ITO (oxyde d'indium et d'étain) sont au préalable gravés. La plaque d'ITO est recouverte sur les 2/3 supérieurs de ruban adhésif (Figure B - 1), 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.

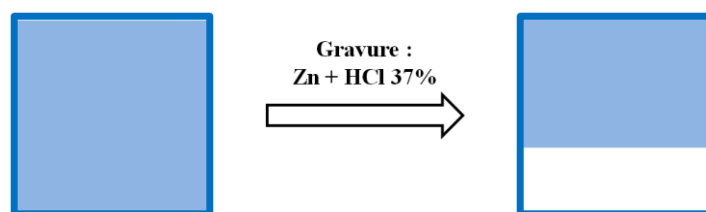


Figure B - 1 : Gravure des substrats d'ITO.

Enfin, une fois la gravure terminée, les substrats sont rincés à l'eau et le scotch est retiré. Un rinçage à l'acétone et parfois au pentane est réalisé pour éliminer les traces de colle.

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, puis 3 rinçages à l'eau distillée de 15 min sont réalisés. 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 15 min. Afin d'éliminer toute trace de contamination organique, et d'améliorer la mouillabilité des substrats, un traitement UV-Ozone de 15 min est réalisé et cela juste avant le dépôt du PEDOT-PSS.

Dépôt du PEDOT-PSS :

Un film d'environ 40 nm de PEDOT-PSS est déposé sur l'ITO à la tournette (Figure B - 2). La suspension de PEDOT-PSS est filtrée avec un filtre de 0,45 µm avant le dépôt sur le substrat. La vitesse de rotation est de 5000 rpm/min pendant 1 min précédée d'une rampe de 10 s. Immédiatement après le dépôt un recuit du PEDOT-PSS de 10 min à 110°C est réalisé afin d'éliminer totalement l'eau.



Figure B - 2 : Dépôt du PEDOT-PSS à la tournette (RPM = 5000 tours)

Dépôt de la couche active :

Le dépôt de la couche active dépend de l'architecture du dispositif élaboré. Pour les cellules à hétérojonction planaire, le matériau donneur est déposé par voie humide à la tournette. La variation de la vitesse de dépôt, et la présence de rampe ou non permettent de faire varier la densité optique du film. Pour chaque film obtenu, un spectre d'absorption UV-Visible est réalisé pour estimer sa densité optique. Notons que le donneur, quand il le permet, peut être déposé par évaporation sous vide. Le matériau accepteur, (C_{60}) est déposé par sublimation sous vide au PVD, à travers un masque, avec une vitesse de dépôt comprise entre 0.1 et 0.2 nm / s (Figure B - 3).



Figure B - 3 : Dépôt de la couche active pour une cellule bicouche.

Pour les cellules à réseaux interpénétrés, le matériau donneur et l'accepteur ($PC_{61}BM$) sont déposés à la tournette à partir d'un mélange des deux composés (en rapport massique). Une autre méthode consiste à évaporer simultanément les matériaux donneur et accepteur (C_{60}) l'aide d'un évaporateur possédant deux sources indépendantes (Figure B - 4).



Figure B - 4 : Dépôt de la couche active pour une cellule en réseaux interpénétrés

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 à 150 nm sont déposés. La surface active de chaque cellule est de 28 mm² (Figure B - 5).

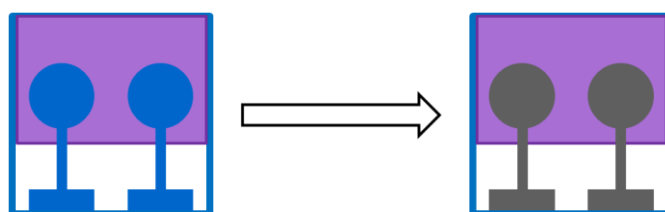


Figure B - 5 : Dépôt de la cathode d'aluminium.

Caractéristiques Courant-Tension.

Après dépôt de la cathode, La partie supérieure des substrats est découpée (coton de tige imbibé de chloroforme) afin de permettre ultérieurement un contact avec la couche d'ITO (Figure B - 6).

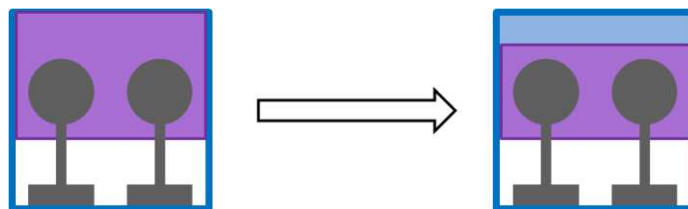


Figure B - 6 : Récupération du contact ITO.

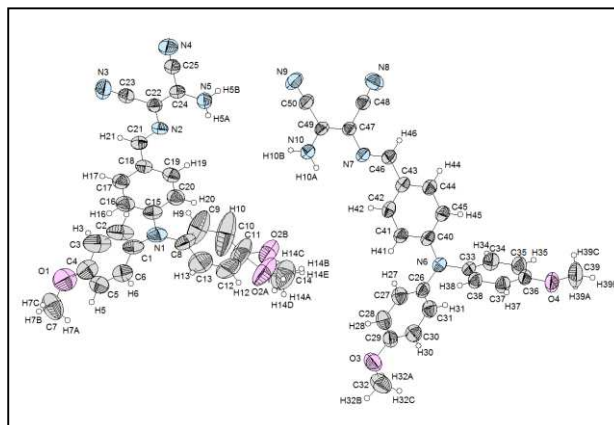
Ensuite, les cellules solaires sont placées et caractérisées dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon. Les caractéristiques courant-tension (I-V) sont réalisées en mesurant le courant produit par la cellule en fonction de la tension qui est appliquée entre ses deux bornes. Une première mesure est 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 AM 1.5. Pour les caractérisations la cellule est placée au-dessus 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.

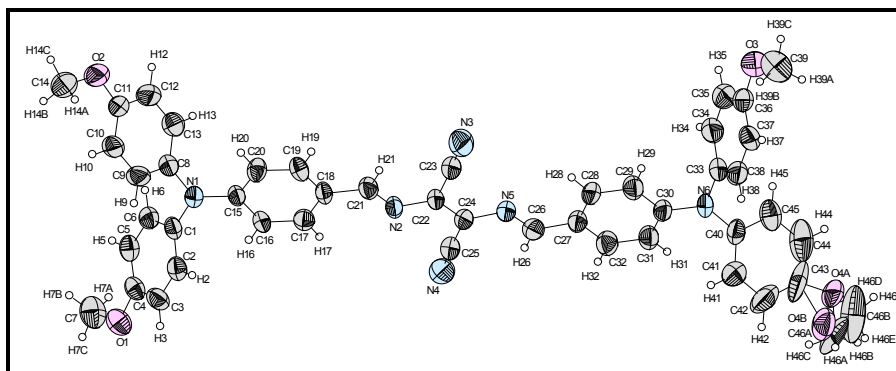
Le système de spectroscopie pour les mesures d'EQE comprend un monochromateur Acton Spectra Pro150, une source lumineuse (lampe Tungstène Halogène de 250 W-modèle TS-428-DC d'émission spectrale comprise entre 300 nm et 2,5 μm) alimentée par une source de courant stabilisée Kepco JQE25-10 et une sortie 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 illuminent 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 C : Analyses RX.

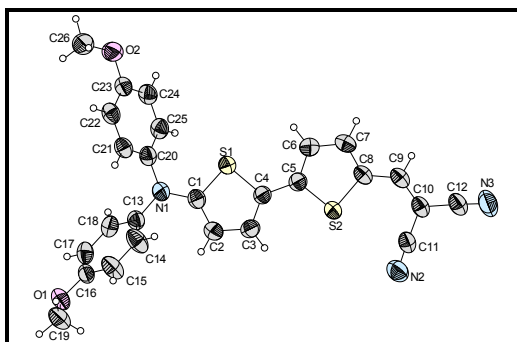
Composé 7.



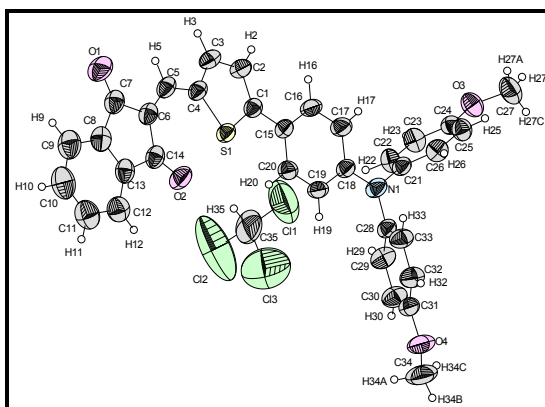
Empirical formula	$C_{25} H_{21} N_5 O_2$
Formula weight	423.47 g.mol ⁻¹
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	$a = 12.8420(10) \text{ \AA}$ $\alpha = 106.189(7)^\circ$ $b = 13.1291(8) \text{ \AA}$ $\beta = 95.765(9)^\circ$ $c = 14.3540(10) \text{ \AA}$ $\gamma = 94.377(8)^\circ$
Volume	2298.6(3) Å ³
Z	4
Calculated density	1.224 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.081 mm ⁻¹
F(000)	888
Crystal size	0.45 x 0.25 x 0.11 mm
θ range for data collection	3.36 to 27.49 deg.
Limiting indices	$-16 \leq h \leq 16$, $-15 \leq k \leq 17$, $-18 \leq l \leq 18$
Reflections collected / unique	34620 / 10272 [R(int) = 0.0529]
Completeness to theta = 26.00	98.5 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.991 and 0.885
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	10272 / 3 / 590
Goodness-of-fit on F ²	1.042
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0761, wR2 = 0.1625 [4728 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.1785, wR2 = 0.2220
Largest diff. peak and hole	0.416 and -0.439 e. Å ³

Composé **DAD1**.

Empirical formula	$C_{46} H_{38} N_6 O_4$
Formula weight	738.82 g.mol ⁻¹
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, P 21 21 21
Unit cell dimensions	$a = 7.0637(9)$ Å $\alpha = 90^\circ$. $b = 19.474(2)$ Å $\beta = 90^\circ$. $c = 28.681(3)$ Å $\gamma = 90^\circ$.
Volume	3945.3(8) Å ³
Z	4
Calculated density	1.244 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.081 mm ⁻¹
F(000)	1552
Crystal size	0.36 x 0.05 x 0.04 mm
θ range for data collection	4.19 to 27.49 °
Limiting indices	$-9 \leq h \leq 8, -25 \leq k \leq 16, -37 \leq l \leq 37$
Reflections collected / unique	29905 / 5050 [R(int) = 0.1251]
Completeness to theta = 27.49	98.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.997 and 0.916
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5050 / 0 / 529
Goodness-of-fit on F ²	1.032
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0672, wR2 = 0.0840 [2055 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.2208, wR2 = 0.1170
Largest diff. peak and hole	0.193 and -0.171 e. Å ⁻³

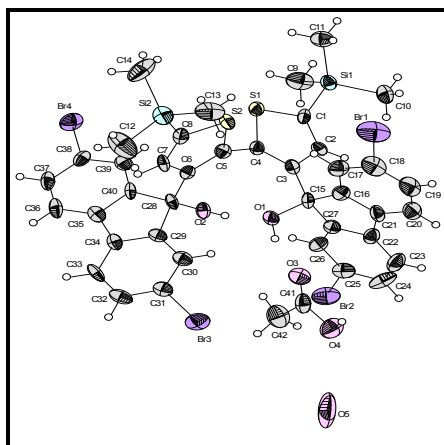
Composé **DA4**:

Empirical formula	$C_{26}H_{19}N_3O_2S_2$
Formula weight	469,56 g.mol ⁻¹
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 1 21/n 1
Unit cell dimensions	$a = 10.184(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 21.886(2) \text{ \AA}$ $\beta = 101.215(8)^\circ$ $c = 10.562(1) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	2309.2(4) Å ³
Z	4
Calculated density	1.351 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.260 mm ⁻¹
F(000)	976
Crystal size	0.43 x 0.25 x 0.05 mm
θ range for data collection	3.93 to 27.58 °
Limiting indices	$-12 \leq h \leq 13$, $-28 \leq k \leq 28$, $-13 \leq l \leq 13$
Reflections collected / unique	24946 / 5146 [R(int) = 0.0496]
Completeness to theta = 26.00	98.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.987 and 0.842
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5146 / 0 / 300
Goodness-of-fit on F ²	1,054
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0463, wR2 = 0.0919 [3260 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.0939, wR2 = 0.1144
Largest diff. peak and hole	0.277 and -0.201 e.Å ⁻³

Composé **DA8**:

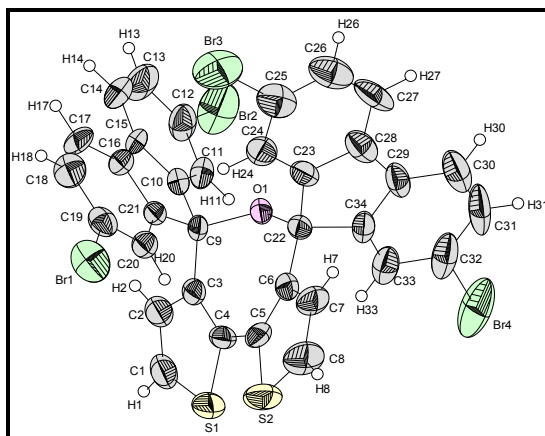
Empirical formula	$C_{34.33}H_{25.33}ClN_4O_4S$
Formula weight	583.01 g.mol ⁻¹
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	$a = 9.6112(5)$ Å $a = 107.232(4)$ ° $b = 13.2046(6)$ Å $b = 93.671(4)$ ° $c = 14.0076(6)$ Å $\gamma = 109.802(4)$ °
Volume	1570.58(13) Å ³
Z	2
Calculated density	1.233 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.225 mm ⁻¹
F(000)	607
Crystal size	0.4 x 0.29 x 0.14 mm
θ range for data collection	2.69 to 27.50 °
Limiting indices	$-12 \leq h \leq 12, -16 \leq k \leq 17, -18 \leq l \leq 18$
Reflections collected / unique	24869 / 7105 [R(int) = 0.0403]
Completeness to theta = 27.50	98.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.969 and 0.842
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7105 / 0 / 399
Goodness-of-fit on F ²	1.080
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0596, wR2 = 0.1494 [4630 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.1057, wR2 = 0.1842
Largest diff. peak and hole	0.457 and -0.281 e. Å ⁻³

Composé 22.



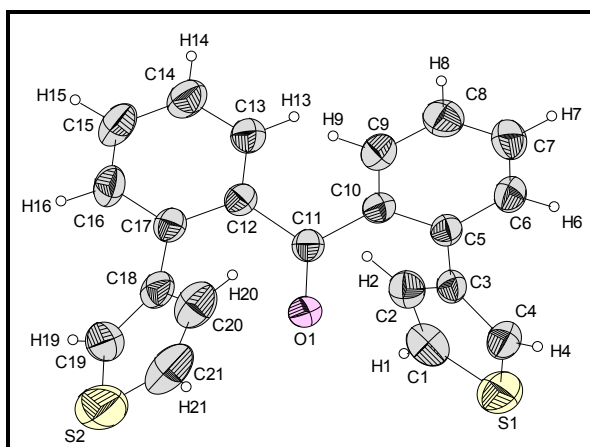
Empirical formula	$C_{42} H_{38} Br_4 O_5 S_2 Si_2$
Formula weight	$1062.66 \text{ g.mol}^{-1}$
Temperature	$150(2) \text{ K}$
Wavelength	0.71073 \AA
Crystal system, space group	Monoclinic, $C 1 2/c 1$
Unit cell dimensions	$a = 29.260(10) \text{ \AA} \quad \alpha = 90^\circ$ $b = 13.050(4) \text{ \AA} \quad \beta = 93.58(2)^\circ$ $c = 23.692(2) \text{ \AA} \quad \gamma = 90^\circ$
Volume	$9029(4) \text{ \AA}^3$
Z	8
Calculated density	1.563 Mg/m^3
Absorption coefficient	3.753 mm^{-1}
F(000)	4240
Crystal size	$0.30 \times 0.21 \times 0.05 \text{ mm}$
θ range for data collection	$2.15 \text{ to } 25.97^\circ$
Limiting indices	$-35 \leq h \leq 35, -16 \leq k \leq 16, -29 \leq l \leq 26$
Reflections collected / unique	38463 / 8680 [R(int) = 0.0757]
Completeness to $\theta = 25.97$	98.1 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.829 and 0.548
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	8680 / 0 / 506
Goodness-of-fit on F^2	1.090
Final R indices [I > 2 σ (I)]	$R1 = 0.0789, wR2 = 0.1819$ [5603 Fo]
R indices (all data)	$R1 = 0.1342, wR2 = 0.2146$
Largest diff. peak and hole	$2.296 \text{ and } -1.627 \text{ e. \AA}^{-3}$

Composé 23.



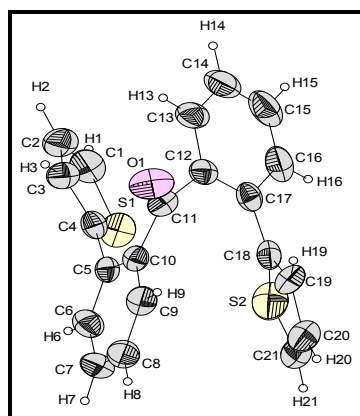
Empirical formula	$C_{34} H_{16} Br_4 O S_2$
Formula weight	824.23 g.mol ⁻¹
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	$a = 10.569(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 100.03(1)^\circ$. $b = 11.487(1) \text{ \AA}$ $\beta = 109.136(8)^\circ$. $c = 14.096(1) \text{ \AA}$ $\gamma = 101.95(1)^\circ$.
Volume	1526.5(2) Å ³
Z	2
Calculated density	1.793 Mg/m ³
Absorption coefficient	5.437 mm ⁻¹
F(000)	800
Crystal size	0.26 x 0.25 x 0.05 mm
θ range for data collection	3.10 to 26.97 °.
Limiting indices	$-13 \leq h \leq 13, -14 \leq k \leq 14, -17 \leq l \leq 17$
Reflections collected / unique	38124 / 6600 [R(int) = 0.1085]
Completeness to theta = 26.97	99.2 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.762 and 0.473
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6600 / 0 / 370
Goodness-of-fit on F ²	1.073
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0624, wR2 = 0.1031 [3187 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.1760, wR2 = 0.1444
Largest diff. peak and hole	0.975 and -0.989 e. Å ⁻³

Composé 25.



Empirical formula	$C_{21} H_{14} O S_2$
Formula weight	346.44 $g \cdot mol^{-1}$
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, $P c a b$
Unit cell dimensions	$a = 11.9967(10)$ Å $\alpha = 90^\circ$. $b = 13.6590(10)$ Å $\beta = 90^\circ$. $c = 21.010(2)$ Å $\gamma = 90^\circ$.
Volume	3442.8(5) Å ³
Z	8
Calculated density	1.337 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.313 mm ⁻¹
F(000)	1440
Crystal size	0.33 x 0.26 x 0.12 mm
θ range for data collection	2.46 to 27.53 °.
Limiting indices	$-15 \leq h \leq 13$, $-17 \leq k \leq 17$, $-27 \leq l \leq 18$
Reflections collected / unique	15769 / 3688 [R(int) = 0.0430]
Completeness to theta = 25.00	97.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.963 and 0.841
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3688 / 0 / 217
Goodness-of-fit on F ²	1.086
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0520, wR2 = 0.1136 [2111 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.1197, wR2 = 0.1430
Largest diff. peak and hole	0.245 and -0.529 e. Å ⁻³

Composé 26.



Empirical formula	$C_{21} H_{14} O S_2$
Formula weight	346.44 g.mol ⁻¹
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, C 2/c
Unit cell dimensions	$a = 24.417(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$. $b = 10.681(2) \text{ \AA}$ $\beta = 107.395(8)^\circ$. $c = 13.8605(9) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$.
Volume	3449.5(8) Å ³
Z	8
Calculated density	1.334 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.312 mm ⁻¹
F(000)	1440
Crystal size	0.39 x 0.3 x 0.12 mm
θ range for data collection	3.90 to 27.50 °
Limiting indices	$-31 \leq h \leq 31, -13 \leq k \leq 13, -17 \leq l \leq 17$
Reflections collected / unique	38116 / 3930 [R(int) = 0.0700]
Completeness to theta = 27.50	99.4 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.963 and 0.886
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3930 / 0 / 217
Goodness-of-fit on F ²	1.072
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0469, wR2 = 0.1052 [2342 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.1060, wR2 = 0.1321
Largest diff. peak and hole	0.297 and -0.346 e. Å ⁻³

Thèse de Doctorat

Victorien JEUX

Systèmes conjugués moléculaires à base de Triarylamines et d'analogues thiophéniques du Spirobi(fluorène) : de la synthèse aux matériaux.

Molecular conjugated systems based on triarylamine and thiophenic analogous of Spirobi(flourene) : from synthesis to materials.

Résumé

Le travail présenté dans ce manuscrit porte d'une part sur la synthèse, la caractérisation et l'incorporation dans des prototypes de cellules solaires de systèmes conjugués organiques et d'autres part sur l'obtention d'analogues thiophéniques du Spirobi(fluorène).

En premier lieu, deux séries de composés donneur-accepteur-donneur (D-A-D) et donneur-accepteur (D-A) à base de triarylamine ont été synthétisés, caractérisés et incorporés en tant que matériaux donneurs dans des dispositifs photovoltaïques. Afin de moduler les propriétés électroniques et optiques des composés, des modifications de la nature du donneur, de l'accepteur ainsi que du chemin de conjugaison ont été effectuées.

La seconde partie du travail, plus exploratoire, est axée sur la synthèse d'analogues du Spirobi(fluorène) dans lesquels deux phényles sont remplacés par des thiophènes. Après expérimentation, trois méthodologies semblent permettre l'obtention de synthons intéressants avec des rendements suffisants pour une future exploitation. Ces systèmes pourraient en particulier faciliter la fonctionnalisation dissymétrique des cycles (hétéro)aromatiques.

Mots clés

Semi-conducteur organique, photovoltaïque organique, synthèse organique, composés tridimensionnels, triarylamine, thiophène.

Abstract

The presented work deals with the synthesis, characterization of new organic conjugated systems and their incorporation as donors in solar cells on one hand and on the other hand with the synthesis of thiophenic analogous of spirobi(flourene).

In the first place, two series of donor-acceptor-donor (DAD) and donor acceptor (DA) based triarylamine derivatives were synthesized, characterized and used as donor materials in photovoltaic devices. The nature of the donor or acceptor parts and the conjugation path were modified in order to tune the electronic and optical properties of these materials.

The second part of this work is focused on the synthesis of thiophenic Spirobi(flourene) analogous in which two phenyl groups are substituted by thiophene units. In this part three ways were developed in order to obtain the target compounds. These systems could be very interesting as synthons for the syntheses of desymmetrically functionalized semiconducting materials. Thus acquired new systems will especially facilitate the asymmetric functionalization of the (hetero)aromatic cycles.

Key Words

Organic semiconductor, organic photovoltaic, organic synthesis, tridimensional compounds, triarylamine, thiophene