



HAL
open science

Ingénierie moléculaire de nouveaux composants photoactifs pour le photovoltaïque organique

Antoine Mirloup

► **To cite this version:**

Antoine Mirloup. Ingénierie moléculaire de nouveaux composants photoactifs pour le photovoltaïque organique. Autre. Université de Strasbourg, 2015. Français. NNT : 2015STRAF035 . tel-01284496

HAL Id: tel-01284496

<https://theses.hal.science/tel-01284496v1>

Submitted on 7 Mar 2016

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.

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
ICPEES – UMR 7515

THÈSE

Antoine MIRLOUP

soutenue le : **30 septembre 2015**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Chimie

Ingénierie moléculaire de nouveaux composants photoactifs pour le photovoltaïque organique.

THÈSE dirigée par :

Dr. Raymond Ziessel

Directeur de recherche, université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

Dr. David Beljonne

Dr. Olivier Maury

Directeur de recherche, université de Mons, Belgique

Directeur de recherche, université de Lyon

EXAMINATEUR :

Dr. Jean Suffert

Dr. Nicolas Leclerc

Directeur de recherche, université de Strasbourg

Chargé de recherche, université de Strasbourg

AUTRES MEMBRES DU JURY :

Pr. Véronique Bulach

Professeur, université de Strasbourg

*À mes grands-parents,
À tonton Michel,
À ma famille.*

**« Ce que nous ambitionnons de faire un jour avec facilité, il nous faut d'abord
apprendre à le faire avec application »**

Samuel Johnson

Remerciements

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont été effectués au sein de l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé (UMR 7515). Ce projet a été financé par le programme européen Interreg IV Rh(e)in-Solar. Le doctorat est une expérience unique en son genre dont la réussite ne tient pas du seul fait de l'étudiant. Je me dois donc de remercier toutes les personnes qui ont contribué à mon soutien scientifique ou humain et sans qui tout ceci n'aurait pas été possible.

Je tiens tout d'abord à remercier le Dr. Raymond Ziessel pour m'avoir accueilli au sein de son équipe de recherche mais également pour son encadrement et sa disponibilité. La confiance qu'il m'a accordé au cours de ces trois années combinée à sa verve scientifique sans faille m'ont permis d'énormément apprendre à ses côtés.

Je remercie également le Dr. David Beljonne, le Dr. Olivier Maury, le Dr. Jean Suffert ainsi que le Pr. Véronique Bulach pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger les travaux que j'ai effectués au cours de ma thèse.

Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements au Dr. Nicolas Leclerc. En plus des nombreuses heures passées à effectuer les dispositifs photovoltaïques en sa présence, il a toujours su être présent pour moi quand le besoin s'en faisait ressentir. J'ai énormément mûri à son écoute tant sur des points de vue scientifique qu'humain. La considération qu'il a eu à mon égard m'a permis de me sentir grandi de cette expérience qu'est la thèse.

Au cours de ces trois ans j'ai également eu le plaisir d'échanger longuement avec les membres permanents du laboratoire. Je remercie le Dr. Gilles Ulrich, le Dr. Antoinette de Nicola et le Dr. Julien Massue. Leurs connaissances et leurs disponibilités ont conduit à de nombreuses conversations plus ou moins scientifiques. Je tenais également à remercier Alexandra Sutter pour qui la gentillesse n'a d'égal que sa patience afin de gérer la vie du laboratoire au quotidien.

La plus-value apportée aux molécules préparées au cours de ma thèse n'aurait pas pu avoir lieu sans les nombreuses collaborations. Ainsi, je voudrais exprimer mes remerciements aux acteurs du laboratoire ICube où j'ai réalisé les dispositifs photovoltaïques. Je voudrais notamment remercier le Pr. Thomas Heiser qui a été le coordinateur de tout le projet Rh(e)in-Solar ayant permis le financement de ma thèse. Je voudrais également remercier le Dr. Patrick Lévêque pour avoir été d'une patience à toute épreuve pour m'apprendre les tenants et les aboutissants de l'électronique organique. Mes remerciements vont aussi au Dr. Rony Bechara et au Dr. Sadiara Fall pour avoir effectué certains dispositifs et mesures électriques.

Je remercie l'équipe du Dr. Ashraful Islam située au NIMS (National Institute for Materials Sciences) à Tsukuba au Japon qui a effectué les élaborations et caractérisations des cellules solaires à colorants. J'ai également eu le plaisir de collaborer avec les membres du laboratoire SYBIO qui m'avaient accueilli lors de mon stage de fin d'étude et notamment avec le Dr. Mathieu Lepage, Fabien Stauffert, le Dr. Anne Bodlenner et le Pr. Philippe Compain.

Je remercie le Dr. Pascal Retailleau pour les structures aux rayons X qu'il a obtenues avec succès sur mes molécules. Je remercie pareillement le Dr. Michel Schimtt pour sa gentillesse et sa disponibilité dont il fait preuve ainsi que pour toutes les analyses RMN effectuées en sa compagnie.

Je voudrais également remercier le Dr. Ibrahim Bulut qui a été doctorant sur le projet Rh(e)in-Solar pendant la même période que moi et avec qui j'ai beaucoup collaboré. Son dynamisme, ses idées ainsi que son acharnement nous ont permis d'obtenir de très bons résultats. Cela a été un réel plaisir de travailler en étroite collaboration avec Ibrahim.

La thèse m'a permis de côtoyer de nombreuses personnes au quotidien. Doctorants, post-doctorants, stagiaires, les morceaux de vies se succèdent à une vitesse incroyable au sein d'un laboratoire. Parmi tous ces individus, j'aimerais dans un premier temps remercier Quentin Huault. Ayant commencé ses travaux de recherche comme stagiaire sous mon encadrement, il est devenu bien plus qu'un simple collègue. L'effervescence scientifique qui nous a dans un premier temps unie et nous a permis de voir de nombreux travaux communs être publiés, s'est rapidement transformée en des liens d'amitié indestructibles. Cette amitié s'est bien entendu étendue au-delà des murs du laboratoire et a donné lieu à de nombreuses escapades mémorables.

Je voudrais également remercier le Dr. Sandra Rihn ainsi que le Dr. Thomas Bura pour m'avoir si chaleureusement accueilli au laboratoire. Leurs expériences passées ainsi que leurs enseignements m'ont permis d'entamer cette thèse dans les meilleures conditions.

Je voudrais remercier Elsa Cece et le Dr. Karima Benelhadj. L'amitié et le respect que j'ai pour elles n'ont d'égal que le nombre de cartes jouées lors de nos parties de rwami endiablées. Un gros merci à Sébastien (Arach) Azizi, un homme avec la main sur le cœur avec qui j'ai eu le plaisir de partager mes repas tous les midis. N'oublions pas que c'est Sébastien qui a marqué l'unique but de la finale du tournoi de la chimie 2013 synonyme d'une liesse populaire sans pareille.

Je voudrais également remercier les autres personnes que j'ai pu croiser au laboratoire. Je pense à Wenziz, Adela, Professor Sumya, Élodie, Arnaud, Denis, Mus Erdem (le kotorep), Mus Khelladi (a.k.a. le cerveau du ghetto), Alicia, Vincent, Delphine, Maxime, Kévin et Mohammed. J'ai une

pensée particulière pour Marie Ruch que j'ai eu le plaisir et l'honneur d'encadrer au cours de son stage d'un mois.

Mon aventure strasbourgeoise a commencé il y a maintenant plus de huit ans. Avec elle est née de nombreuses amitiés qui ont perduré au travers les âges et les situations de chacun. J'ai notamment eu l'immense plaisir de pouvoir partager cette expérience qu'est la thèse avec Rabah, Zouki et Flavie. D'autres personnes extérieures au milieu doctorant ont dues, quant à elles, subirent toutes nos conversations scientifiques et de laboratoire. Je pense à Kasper, Céline, Aliénor, Jeff, Marine, Alex et Julie. Un immense merci à toutes ces personnes pour tous ces moments passés ensemble et pour leur soutien.

Je tiens également à remercier mes amis d'enfance Julien, Romain et Alex. C'est un sacré destin hors du commun qui nous uni. Je ne pense pas qu'étant gosses, nos parents auraient misé ne serait-ce qu'un franc sur le fait que trois de leur progénitures atteignent le grade de docteur.

Tous les remerciements que je pourrais exprimer à ma famille ne seraient pas suffisants tant leur soutien et plus généralement leur amour a été important pour moi. Cette thèse empreinte de fierté est avant tout la leur. Merci pour tout ce que vous avez fait pour moi.

Enfin, je voudrais exprimer ma plus grande gratitude à Lara qui partage mes jours depuis maintenant près de cinq ans. Elle a su faire preuve d'un soutien sans faille au cours de toutes ces années. Même quand les mots manquaient, un simple sourire de sa part irradiait ma vie d'envie d'aller plus loin.

Table des matières

Liste des abréviations et acronymes.....	1
Introduction générale	5
Chapitre 1 : Introduction.....	7
1. L'effet photovoltaïque	7
1.1. Historique et contexte du marché photovoltaïque	7
1.2. Les semi-conducteurs organiques	15
1.3. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique	19
1.4. Caractérisation des cellules solaires organiques.....	23
1.5. Structure d'une cellule solaire.....	26
2. Ingénierie moléculaire	30
2.1. Cahier des charges des molécules.....	31
2.2. Quelques exemple de molécules records.....	31
2.3. Le BODIPY, historique et utilisation en cellules solaires.....	44
2.4. Caractérisation des colorants à caractère semi-conducteurs organiques	51
3. Objectifs de la thèse.....	58
Chapitre 2. Synthèse de plateformes pour l'amélioration de la morphologie des couches actives et des performances photovoltaïques.....	61
1. Utilisation de triphénylaminés pontés.....	63
1.1. Introduction	63
1.2. Synthèse de chromophores solubles comprenant des triangulènes.....	85
1.3. Propriétés optiques des chromophores comportant différents triangulènes.....	99
1.4. Propriétés électrochimiques et photovoltaïques.....	106
1.5. Conclusion sur les triphénylaminés pontés.....	109
2. Utilisation de triazatruxène (TAT).....	110
2.1. Introduction sur le TAT	110
2.2. Synthèse des molécules cibles.....	114
2.3. Propriétés optiques des molécules 2.32 et 2.36.....	120

2.4. Propriétés électrochimiques des molécules 2.32 et 2.36.....	123
2.5. Modélisation par DFT.....	125
2.6. Propriétés photovoltaïques.....	125
2.7. Conclusion sur l'utilisation du triazatruxène.....	127
3. Conclusion sur l'utilisation de plateformes permettant l'amélioration de la morphologie de la couche active.....	128
Chapitre 3 : Ingénierie moléculaire du motif BOPHY pour application comme matériau donneur d'électrons en photovoltaïque organique.....	131
1. Introduction sur les BOPHYs.....	131
1.1. Synthèse du motif BOPHY.....	132
1.2. Propriétés spectroscopiques UV-visible.....	133
1.3. Propriétés électrochimiques.....	135
1.4. Fonctionnalisation du BOPHY.....	136
2. Fonctionnalisation du motif BOPHY, synthèse de nouveaux colorants.....	137
2.1. Fonctionnalisation des positions β -pyrroliques ou 4,4'.....	138
2.2. Fonctionnalisation des positions α -pyrroliques ou 5,5'.....	141
2.3. Multifonctionnalisation du BOPHY.....	150
2.4. Conclusion sur la fonctionnalisation du BOPHY.....	152
3. Études des propriétés optiques UV-visibles des nouveaux colorants à base de BOPHY.....	152
3.1. Propriétés optiques des BOPHYs fonctionnalisés en 4,4'.....	152
3.2. Propriétés optiques des BOPHYs fonctionnalisés en 5,5'.....	155
3.3. Propriétés optiques des BOPHYs multifonctionnalisés.....	162
4. Propriétés électrochimiques d'une sélection de nouveaux colorants basés sur le motif BOPHY.....	164
5. Caractérisations structurelles et modélisations.....	168
5.1. Modélisations par DFT.....	168
5.2. Étude par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	170
6. Caractérisations électriques et photovoltaïques.....	171
6.1. Composé 3.8bis.....	171

6.2. Composé 3.7bis	177
6.3. Composé 3.5bis	179
7. Conclusion et perspectives.....	181
Chapitre 4. Ingénierie moléculaire de BODIPYs pour une application dans des cellules à colorant	183
1. Introduction.....	183
1.1. Principe de fonctionnement	183
1.2. Caractéristiques des colorants utilisés en DSSC.....	186
1.3. Stratégies adoptées pour ce travail	198
2. Première génération	198
2.1. Synthèse des colorants	199
2.2. Propriétés optiques.....	211
2.3. Calculs de théorie fonctionnelle de la densité.....	215
2.4. Propriétés électrochimiques	217
2.5. Caractérisations photovoltaïques	221
2.6. Conclusion sur cette famille de BODIPYs.....	225
3. Seconde génération	226
3.1. Synthèse des molécules cibles.....	227
3.2. Propriétés optiques.....	237
3.3. Caractérisations photovoltaïques	239
3.4. Conclusion concernant cette seconde génération de molécules.....	241
4. Conclusion générale sur les deux générations de BODIPYs préparés pour des utilisations en cellules à colorant	241
Conclusion générale.....	244
Références bibliographiques.....	248
Experimental Part.....	264

Liste des abréviations et acronymes

γ	coefficient de vitesse de recombinaison bimoléculaire	D	donneur d'électrons
Δ_{SS}	déplacement de Stokes	DCM	dichlorométhane
ϵ	coefficient d'extinction molaire	DDQ	2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone
λ	longueur d'onde	DFT	density functional theory (théorie de la fonctionnelle de la densité)
τ	temps de vie de fluorescence	DIO	diiodooctane
Φ_F	rendement quantique de fluorescence	DIPA	diisopropylamine
A	accepteur d'électrons	DIPEA	N,N- diisopropylethylamine
AE	affinité électronique	DME	diméthoxyéthane
Ar	aromatique	DMF	diméthylformamide
BINAP	2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphtyle	DPP	dicétopyrrolopyrrole
BODIPY	4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacène	dppf	1,1'-bis(diphénylphosphino)ferrocène
BOPHY	bis(difluoroboron)1,2-bis((1H-pyrrol-2-yl)méthylène)hydrazine	DSC	differential scanning calorimetry
c	vitesse de la lumière	DSSC	dye sensitized solar cell
CCM	chromatographie sur couche mince	DTPA	diméthylméthylène-bridged triphénylamine
CN-PPV	cyano-polyphénylène vinylène	$E_{1/2}$	potentiel à demi-vague
COSY	correlation spectroscopy	<i>et al.</i>	et alii (et collaborateurs)

EET	electronic energy transfer (transfert d'énergie électronique)	ITO	indium tin oxide (oxyde d'indium et d'étain)
EDOT	3,4-éthylènedioxythiophène	IUPAC	international union of pure and applied chemistry
E _g	band gap	J	constante de couplage
EH	éthylhexyl	J _{cc}	densité de courant à court-circuit
E _{ox}	potentiel d'oxydation	DRX	diffraction aux rayons X
eq	équivalent	k	constante de Boltzmann
EQE	efficacité quantique externe	k _{nr}	constante de vitesse de désexcitation non radiative
E _{Red}	potentiel de réduction	k _r	constante de vitesse de désexcitation radiative
ESC	électrode saturée au calomel	LUMO	lowest unoccupied molecular orbital (orbitale moléculaire vacante de plus basse énergie)
Fc ⁺ /Fc	ferrocérium/ferrocène	MEH-PPV	poly[2-méthoxy-5-(2-éthyl- hexyloxy)-1,4-phénylène-vinylène]
FF	facteur de forme	MLCT	metal ligand charge transfer
FTO	fluorine doped tin oxide (oxyde d'étain dopé au fluor)	NBS	N-bromosuccinimide
fwhm	full width at half maximum (largeur à mi-hauteur)	N _c	densité effective des charges
G	taux de photogénération	NIS	N-iodosuccinimide
h	constante de Planck	NOESY	nuclear overhauser effect spectroscopy
HOMO	highest occupied molecular orbital (orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie)	OFET	organic field-effect transistor (transistor organique à effet de champ)
irrev	irréversible	OLED	organic light-emitting diode (diode électroluminescente organique)

OPV	organic photovoltaics (photovoltaïque organique)	SEM	scanning electron microscopy (microscopie électronique à balayage)
P	probabilité de dissociation d'une paire électron-trou liée par interaction Coulombienne	SPhos	2-Dicyclohexylphosphino-2',6'- diméthoxybiphényle
P3HT	poly(3-hexylthiophène)	t.a.	température ambiante
PC ₆₁ BM	[6,6]-phényl-C ₆₁ -butyrate	TAT	triazatruxène
PC ₇₁ BM	[6,6]-phényl-C ₇₁ -butyrate	TBAPF ₆	tetra-N-butylammonium hexafluorophosphate
PEDOT:PSS	poly(3,4-éthylènedioxy thiophène):poly(styrène sulfonate) de sodium	TEA	triéthylamine
PEIE	polyéthylèneimine ethoxylated	TCI	transfert de charge intramoléculaire
pH	potentiel hydrogène	TDDFT	time-dependent density functional theory
PI	potentiel d'ionisation	TFA	acide trifluoroacétique
PFN	poly [(9,9-bis(3'-(N,N-diméthyl amino)propyl)-2,7-fluorène)-alt- 2,7-(9,9-dioctylfluorène)]	TEM	transmission electron microscopy (microscopie électronique en transmission)
PITN	poly-(isothianaphène)	THF	tétrahydrofurane
pKa	constante d'acidité d'un couple acide/base	TIPS	triisopropylsilyl ether
POM	polarized optical microscopy (microscopie à lumière polarisée)	TMEDA	tétraméthyléthylènediamine
<i>p</i> -TsOH	acide paratoluène sulfonique	TMS	triméthylsilyle
q	charge élémentaire	TPA	triphénylamine
RMN (NMR)	résonance magnétique nucléaire	UV	ultra-violet
RCE ou η	rendement de conversion énergétique	V _{co}	tension à circuit ouvert

Introduction générale

Énergie renouvelable : source d'énergie dont le renouvellement naturel est assez rapide pour qu'elle puisse être considérée comme inépuisable à l'échelle de temps humaine.

L'énergie solaire est la source de toute vie sur Terre. Elle a permis aux microorganismes puis aux plantes d'exploiter la photosynthèse ayant donné lieu à l'obtention d'une atmosphère riche en oxygène. De tout temps, l'humanité a su jouir des énergies que lui fournissait la nature, qu'elle soit hydraulique ou éolienne. Depuis l'ouverture des mines de charbon au XVIII^{ème} siècle jusqu'à la découverte et l'exploitation de l'énergie nucléaire après la seconde guerre mondiale, l'opulence énergétique lui a permis de réaliser tous ses désirs. L'industrie, les transports, la conquête spatiale, toutes ces avancées ont été faites grâce à l'exploitation en masse des énergies dites fossiles. Ces énergies sont issues de ressources accumulées depuis des millions d'années par la planète et ont le gros défaut de rejeter des polluants. Actuellement, environ 68% de l'électricité produite mondialement est d'origine thermique (gaz, pétrole et charbon) et environ 12% est issue du nucléaire (le cas de la France est un peu particulier car le pays possède un parc nucléaire très riche permettant la production de près de 75% de ses besoins en énergie).¹ De plus, les ressources en énergies fossiles sont limitées. Les pays émergents étant de plus en plus énergivores, l'échéance de pénurie tend à se rapprocher très rapidement. Elle est prévue vers 2050 concernant le pétrole et 2140 pour le charbon. Face à l'amoindrissement de ces ressources en énergies fossiles, à l'augmentation de la démographie mondiale et à la dégradation de l'écosystème, l'humanité se doit de s'adapter à son environnement et d'évoluer en symbiose avec celui-ci afin de se développer de manière plus durable.

Le recours aux énergies dites renouvelables semble alors inéluctable. Qu'il s'agisse de l'énergie solaire, éolienne, hydraulique, marémotrice ou d'exploitation de la biomasse, toutes ces énergies sont destinées à fournir les populations de manières locales et non polluantes. C'est ainsi que, début 2015, le Costa Rica a pu se fournir en énergie pendant 75 jours ininterrompus en n'utilisant pas une once d'énergie fossile.² Ce pays s'est en effet équipé de centrales marémotrices lui permettant de subvenir en général à 80% de ses demandes en énergies. Les énergies renouvelables ne sont pas toutes adaptées à une production de masse et doivent être établies intelligemment selon le lieu. En 2009, Jacobson et Delucchi émettent un rapport expliquant comment fournir la totalité de la population en étant totalement indépendant des énergies fossiles d'ici 2030.³ D'après eux, environ 30% des énergies renouvelables nécessaires

devraient être fournies par le solaire. C'est dans ce contexte que s'est inscrite la thématique de recherche de cette thèse.

Le Soleil est une source d'énergie inépuisable, avec ses 5 milliards d'années de vie restante estimée. Le rayonnement solaire parvenant sur Terre représente plus de 10 000 fois la consommation mondiale en énergie (environ une heure d'ensoleillement représente la totalité de la demande en énergie mondiale annuelle). Chaque mètre carré de la planète reçoit en moyenne 1 700 kWh par an. Ainsi, une surface de 145 000 km², représentant environ 4% des déserts arides, serait suffisante pour fournir la globalité de la planète en énergie solaire.⁴ En 2013, le parc photovoltaïque français a permis de créer 5 089 GWh mais ceci ne le place qu'au quatrième rang européen de production d'énergie solaire.⁵

L'introduction qui va suivre traitera dans un premier temps du phénomène photovoltaïque, de sa découverte jusqu'à son utilisation dans des panneaux solaires. Le cas des cellules photovoltaïques organiques sera ensuite abordé présentant ainsi le cahier des charges à respecter afin de préparer des molécules pour cet usage. Pour finir, le cas particulier des boradiaza-s-indacènes (BODIPYs) sera décrit, cette molécule étant l'objet principal des travaux de recherche de cette thèse, afin de mettre en exergue ses propriétés optoélectroniques ainsi que ses possibilités de fonctionnalisation.

Chapitre 1. Introduction

1. L'effet photovoltaïque

1.1. Historique et contexte du marché photovoltaïque

L'effet photovoltaïque a été mis en évidence pour la première fois par Edmond Becquerel en 1839.⁶ Ses expériences ont consisté à plonger des électrodes de platine dans des solutions aqueuses d'halogénures d'argent et à leur faire subir un rayonnement lumineux. Il en a tiré la conclusion suivante : « Des rayons qui accompagnent les rayons les plus réfrangibles de la lumière solaire, font éprouver à des lames métalliques plongées dans un liquide une action telle, qu'il en résulte des effets électriques auxquels on ne peut attribuer une origine calorifique. ». En 1873, Willoughy Smith observe la photoconductivité dans le sélénium.⁷ Il remarqua que la conductivité de barres de sélénium augmentait avec l'intensité lumineuse qu'il leur faisait subir. Basé sur ce constat, Charles Fritts fabriqua les premières cellules solaires à base de sélénium.⁸ Il y découvrit que ces dispositifs étaient capables de produire un courant continu, constant et d'une force considérable, pas seulement à la lumière du jour mais également à des lumières diffuses et même à la lumière d'une lampe. Il avait même prédit à l'époque pouvoir produire des modules compétitifs avec les générateurs d'électricité au charbon. Quand il montra sa découverte au physicien de renom Werner von Siemens, celui-ci était si enthousiaste qu'il aurait déclaré devant l'académie royale de Prusse : « présentée devant nos yeux pour la première fois, la conversion directe de l'énergie lumineuse en électricité ». Malheureusement, cette découverte était bien trop précoce pour l'époque et aucun scientifique n'était en mesure de comprendre le phénomène qui se cachait derrière cette conversion.

Ce n'est qu'en 1905 qu'Albert Einstein met en évidence que la lumière possède une dualité onde-corpuscule, introduisant de ce fait la notion de la particule élémentaire quanta (plus tard renommée photon).⁹ Il démontra que ces particules possédaient une énergie dépendante de la longueur d'onde d'émission. Cette découverte lui valut d'obtenir le prix Nobel de physique en 1921. La combinaison des résultats expérimentaux obtenus sur les cellules de Fritts et la révélation d'Einstein a enfin permis de comprendre que dans des matériaux comme le sélénium, les photons les plus énergétiques sont capables de promouvoir les électrons faiblement liés des orbitales atomiques de plus basses énergies vers un niveau supérieur et qu'il était alors possible de les collecter dans un circuit électrique. La notion de semi-conducteur commence alors à émerger. Ce processus répondait à l'époque au nom de photoélectrique, qui deviendra plus tard le photovoltaïque.

Suite à cette découverte, de nombreux pionniers ont tenté de fabriquer des dispositifs photovoltaïques performants mais n'y arrivant pas, un pessimisme global s'était alors instauré. Les années 1950 vont être les témoins de la grande explosion des transistors inorganiques au silicium et du retournement de situation qui s'en suit. La découverte majeure va avoir lieu au sein de la société Bell Laboratories. Trois chercheurs, répondant aux noms de Calvin Fuller, Gerald Pearson et Daryl Chapin, ont été en mesure de fabriquer un dispositif photovoltaïque basé sur du silicium dopé au gallium, introduisant le silicium chargé positivement, et recouvert de lithium, chargé négativement. Un champ électrique permanent pouvait être mesuré aux bornes de ce dispositif. La première jonction p-n avait vu le jour. Sous l'effet de la lumière, ce champ électrique fut augmenté et un rendement de conversion énergétique de 2,3% fut alors atteint. Ce rendement est relatif au rapport de la puissance électrique délivrée par le dispositif sur la puissance lumineuse qu'il reçoit. Ce record pulvérisa alors les précédents obtenus sur des dispositifs à base de sélénium qui étaient d'environ 0,5%. Après d'avantage de recherche mettant en jeu surtout l'emplacement de la jonction p-n et la rapprochant d'avantage à la surface du dispositif, un rendement de conversion record de 6% fut atteint !¹⁰ Les trois chercheurs démontrèrent également que ce résultat était reproductible avec des efficacités similaires. Le 25 avril 1954, la Bell Solar Battery a été présentée à la presse grâce à un dispositif capable de faire tourner une roue de ferry de 53 cm de diamètre. Le lendemain à Washington D.C., cette même cellule solaire a permis d'alimenter une radio devant un panel de scientifiques. Ceci marqua le début d'une nouvelle ère, enthousiaste à l'idée d'une énergie sans limite pour toute la population.

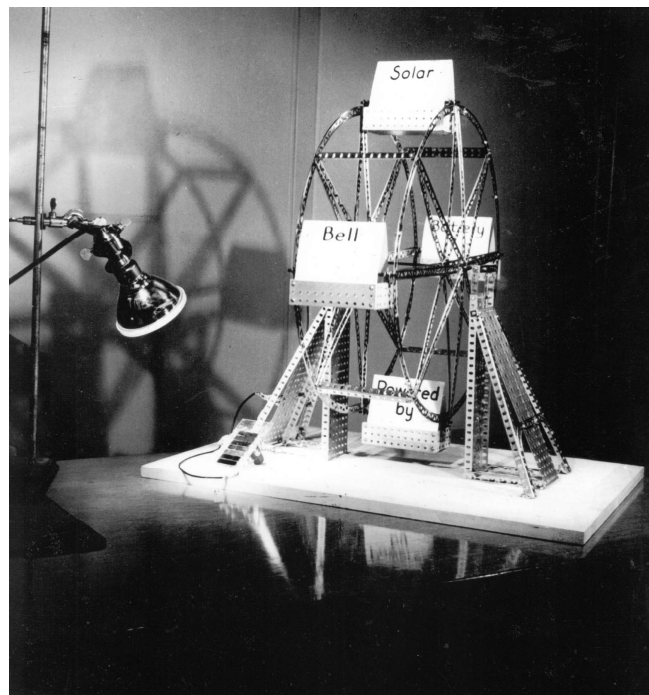


Figure 1.1. Démonstration de la Bell Solar Battery le 25 avril 1954.

Sous l'impulsion de la conquête spatiale et notamment de l'apport en énergie des satellites, de nombreuses recherches ont été menées afin d'augmenter la conversion énergétique des cellules solaires. L'exemple récent de Solar Impulse est parfait pour illustrer à quel point les technologies photovoltaïques sont poussées par l'aérospatial. Cet avion ne disposant que de l'énergie solaire pour voler a bouclé son tour du monde en juillet 2015 après quatre mois de vols et escales. Certes les vitesses de vol étaient assez faibles comparées aux avions de ligne classiques (entre 50 km.h^{-1} et 100 km.h^{-1}) et il ne pouvait contenir qu'un seul pilote en son bord mais c'est ce type de projet qui fait avancer la recherche. À leurs balbutiements, les avions motorisés thermiquement ne pouvaient prétendre faire mieux.



Figure 1.2. Photo de l'avion Solar Impulse en vol.

Les recherches ont notamment porté sur l'utilisation de nombreux semi-conducteurs. Le silicium est depuis les années 1950 le plus attrayant. Il peut être extrait en abondance (il représente 25% de la masse de la croûte terrestre), il est stable et non toxique. Les panneaux solaires commercialement disponibles de nos jours sont essentiellement constitués de silicium. Au sein même de la discipline étudiant ce matériau en tant que semi-conducteur, il existe plusieurs technologies selon la nature du silicium. Ce qui va suivre est une liste exhaustive des techniques photovoltaïques existantes selon le type de semi-conducteur utilisé.

Le silicium monocristallin

Cette technologie développée dans les années 1960 représente encore environ 60% des panneaux solaires commercialisés à l'heure actuelle. Le processus de fabrication consiste à fondre du silicium (température de fusion = $1\,414 \text{ °C}$) et de le refroidir lentement afin d'obtenir un monocristal homogène et d'une pureté maximale, lui donnant alors une couleur grise/noire.

La méthode de fabrication la plus répandue dans l'industrie est celle dite de Czochralski. Elle consiste à fondre le silicium dans un creuset en quartz à 1 425 °C en ajoutant des dopants comme le gallium ou le bore pour obtenir des types p ou types n. La cristallisation est ensuite amorcée par un germe monocristallin puis le creuset est refroidi selon un gradient de température bien précis permettant l'obtention du monocristal. Afin d'obtenir la plus haute pureté possible, ces étapes peuvent être répétées plusieurs fois. Les lingots alors obtenus sont découpés selon la forme souhaitée de la cellule solaire avec une épaisseur d'environ 200 µm. Cette méthode de fabrication nécessitant des températures très élevées, les coûts de production sont extrêmement hauts. Il en va de même pour le recyclage des panneaux solaires qui nécessitent de refondre le silicium.

Le record de conversion atteint avec de telles cellules solaires est de 25,6% et est détenu par la firme japonaise Panasonic.¹¹ Le rendement maximal théorique pouvant être atteint est de 26% d'après les calculs de Shockley et Queisser.¹² Les panneaux solaires commercialement disponibles ont des rendements de conversion autour de 20% mais la société SunPower a récemment développé un panneau permettant la conversion de 24,2% de l'énergie solaire.

Le silicium polycristallin

La méthode de fabrication de ces panneaux solaires est similaire à celle qui a été décrite précédemment. La différence réside dans le fait que le silicium polycristallin est plus tolérant face à la présence d'impureté que son confrère le monocristallin. Du silicium de moins bonne qualité peut alors être utilisé, nécessitant moins d'étapes de fonte et purification. De plus la descente en température lors de la cristallisation est plus rapide. La taille des cristaux obtenus peut être contrôlée par le gradient de température appliqué, sachant que la jointure entre les cristaux joue un rôle primordial dans les performances de conversion énergétique. La fabrication de tels panneaux solaires est donc moins onéreuse que celle utilisant du silicium monocristallin. L'aspect du silicium polycristallin est une mosaïque de bleus.

Cette technologie représente environ 31% de la part de marché actuelle des panneaux solaires commercialisés, étant de plus en plus utilisée pour des usages privés vu son plus faible coût de production. Le record de conversion est détenu par la société chinoise Trina Solar avec 20,76%.¹³

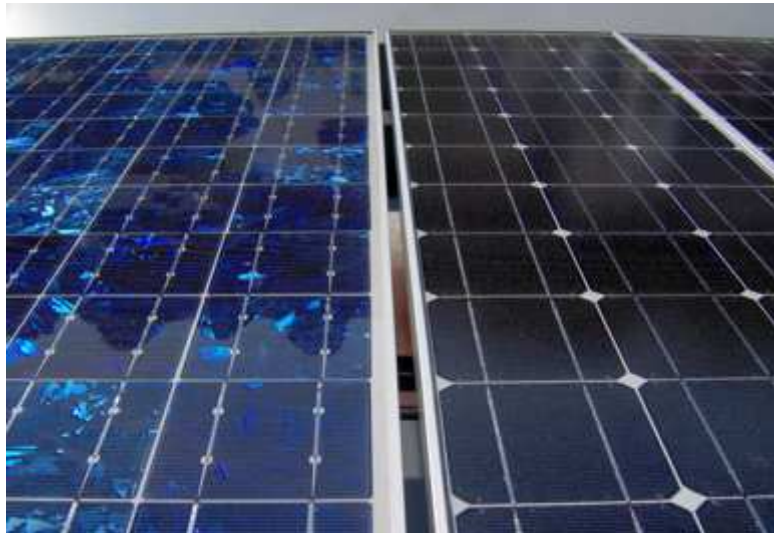


Figure 1.3. Panneaux solaires utilisant du silicium polycristallin (à gauche) et monocristallin (à droite).

Silicium amorphe

Le silicium amorphe est la variété allotropique non cristallisée de ce matériau. Contrairement aux deux cas précédents, le silicium amorphe peut être déposé en couche mince sur de grandes surfaces et de nombreuses variétés de substrats à une température de seulement 75 °C. De plus ses caractéristiques d'absorption sont meilleures que celles du silicium mono ou polycristallin. Les couches minces nécessitant moins de produit, une température de travail plus faible demandant moins d'énergie de production et une meilleure absorption du matériau confèrent au silicium amorphe des propriétés très intéressantes. Son principal inconvénient reste pour le moment son rendement de conversion énergétique qui reste plus bas que les autres technologies au silicium. Le record de conversion est de « seulement » 13,6% et est détenu par l'institut national des sciences industrielles et technologiques avancées du Japon (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)) sur des dispositifs multicouches de silicium amorphe.¹⁴

Tellure de Cadmium

Le tellure de cadmium (CdTe) est un matériau cristallin présentant une structure cubique. Il est extrêmement stable et possède une meilleure capacité d'absorption que le silicium, permettant d'avoir de bonnes performances même sous lumières diffuses comme le matin et le soir. Des panneaux solaires à base de ce matériau sont déjà commercialisés par la société américaine First Solar avec des modules atteignant jusqu'à 18,6% de rendement photovoltaïque.¹⁵ Le record atteint en laboratoire par la même société est de 21,5%. La part de marché que représente la vente de ces panneaux solaires est de 5,5%. Cette technologie présente donc des atouts majeurs à faire valoir surtout vis-à-vis du silicium. Malheureusement, malgré des coûts de production assez bas, le CdTe fait intervenir des composés bien plus rares que le silicium et donc bien plus

coûteux. De plus, le cadmium est toxique pour l'homme et l'environnement, le rendant de plus en plus prohibé, ceci malgré le fait que les panneaux solaires soient encapsulés dans du verre limitant les impacts écologiques. De plus First Solar estime pouvoir recycler 90% du CdTe intervenant dans ses panneaux solaires. Vouloir faire de l'énergie propre et respectueuse de l'environnement passe probablement par là. L'impact que la fabrication des cellules solaires a sur l'environnement doit être pris en compte.

Le Diséléniure de Cuivre, de Gallium et d'Indium (CIGS)

Comme pour le silicium amorphe et le CdTe, les CIGS peuvent être déposés en films minces même sur des substrats souples comme du plastique. Ils possèdent un coefficient d'absorption 1000 fois supérieur à celui du silicium amorphe. Le Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoff-Forschung (ZSW) a récemment annoncé un rendement de conversion de 21,7%.¹⁶ Comme pour le CdTe, les cellules photovoltaïques à base de CIGS font intervenir des éléments assez rares et donc coûteux, notamment concernant l'indium.

C'est pourquoi des matériaux constitués de Cuivre, Zinc, Étain et de Soufre (CZTS) ont été développés. Ils proposent des propriétés optoélectroniques similaires au CIGS tout en faisant intervenir des éléments plus communs et non toxiques. Des récents efforts ont permis d'atteindre un rendement de conversion énergétique de 12% avec ce matériau.¹⁷

L'Arséniure de Gallium (GaAs) permet quant à lui d'atteindre des rendements de conversion exceptionnels allant jusqu'à 28,8%, résultat annoncé par Alta Devices en 2011.

Tous ces matériaux ne possèdent pas les mêmes gammes d'absorption. La solution pour capter un maximum du rayonnement solaire a consisté à créer des cellules solaires multi jonctions, en superposant des couches de matériaux absorbant à différentes longueurs d'onde. Cela mène au final à la formation d'un module unique captant une grande partie du spectre solaire, et qui est constitué en réalité de plusieurs cellules connectées en séries. Il s'agit typiquement de superposer des couches de CIGS et de GaAs. La collaboration entre la société Soitec, le CEA-Leti à Grenoble et le Fraunhofer Institute à Freiburg a permis la fabrication d'une cellule solaire atteignant le rendement record de 46% !¹⁸ Naturellement, le coût de fabrication de telles cellules est très élevé car elles font intervenir des éléments rares et en quantité. Celles-ci ne pourront donc probablement jamais être utilisées pour une production d'énergie de masse et sont plutôt destinées à des applications spatiales.

Les cellules à pigment photosensible ou cellules de Grätzel

C'est en voulant reproduire le phénomène de la photosynthèse naturelle que le Pr Michael Grätzel a mis au point des cellules à pigment photosensible ou encore cellules à colorant (Dye

Sensitized Solar Cells (DSSC) en Anglais). Il s'agit dans ces cellules d'adsorber un colorant organique sur du dioxyde de titane mésoporeux. Des colorants ont été synthétisés pour une telle application au cours de cette thèse. Aussi, le principe de fonctionnement ainsi que les molécules associées aux performances photovoltaïques seront exposés en détail dans l'introduction du chapitre 4.

Les cellules solaires organiques

Le principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique prend sa source au milieu des années 1970. En effet, en 1977, H. Shirakawa, A. MacDiarmid et A.J. Heeger observent la conductivité électrique au sein du polyacétylène. Cette découverte leur vaudra d'ailleurs de se voir attribuer le prix Nobel de chimie en 2000.¹⁹ Au même moment, les semi-conducteurs organiques commencent à faire l'objet d'études dans des dispositifs de cellules solaires avec des résultats prometteurs. Ainsi, Merritt et Hovel obtiennent un rendement de conversion 0,2% en 1976.^{20,21} Ghosh et Fang tentent de rationaliser leur résultat et atteignent 0,7% en introduisant pour la première fois l'idée selon laquelle le mode de fonctionnement d'une cellule organique est différent d'un dispositif au silicium, excluant alors la formation directe de porteurs libres mais faisant référence à un exciton.²²

Ce n'est qu'en 1986 qu'un regain d'intérêt est porté vers les cellules solaires organiques avec les travaux de Tang qui décrivent un dispositif constitué d'une bicouche de molécules évaporées sous vide, frôlant avec la barre symbolique du 1% de conversion énergétique.²³ Jusqu'alors, les cellules organiques n'étaient constituées que d'une molécule devant assurer le rôle de transporteur d'électrons et de trous. La révolution introduite par Tang a été d'utiliser un système bimoléculaire constitué d'un donneur et d'un accepteur d'électrons, assurant de ce fait leur transport jusqu'à l'anode.

Depuis un peu plus d'une décennie, de nombreux matériaux organiques ont fait l'objet d'études dans des cellules solaires. Un florilège des résultats les plus remarquables sera présenté dans la partie qui va suivre, ainsi que le mode de fonctionnement d'une cellule solaire organique.

Le gros avantage de ces cellules réside dans le fait que les couches actives, constituées des matériaux organiques photoactifs, peuvent être déposées sur de grandes surfaces et très rapidement grâce à des techniques d'impression jet d'encre en roll-to-roll. La faible épaisseur des absorbants ainsi que l'impression sur des substrats souples sont autant d'avantages à exploiter. Récemment, des « fibres » photovoltaïques ont même été développées permettant de les tisser par exemple à des vêtements (pour par exemple pouvoir recharger son téléphone portable tout en le mettant dans la poche).²⁴ De plus, les molécules organiques utilisées peuvent être fabriquées à moindre coût comparé aux matériaux inorganiques présentés ci-avant.

Les inconvénients qui résident encore à l'heure actuelle concernent les durées de vie des panneaux solaires, jugées encore trop limitées, mais surtout des rendements de conversion toujours un peu faibles bien qu'en très nette augmentation.

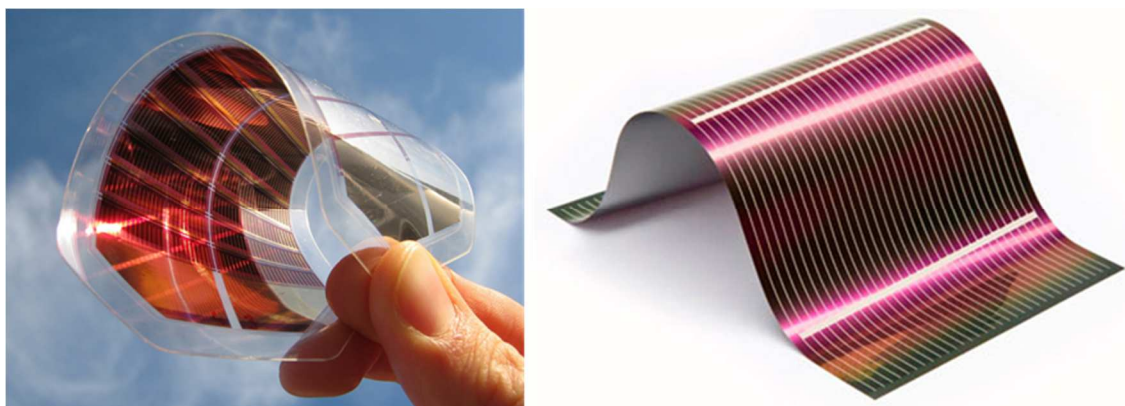


Figure 1.4. Exemples de cellules solaires organiques imprimées sur des substrats plastiques.

Pérovskite de plomb

Depuis quelques années, un concurrent sérieux tente de faire de l'ombre aux semi-conducteurs organiques. Il s'agit des pérovskites de plomb. Le nom pérovskite fait référence à une structure cristalline possédant des paramètres de maille bien particuliers. La nature produit la pérovskite titanate de calcium, mais la pérovskite de plomb utilisée dans les cellules solaires est entièrement synthétique. Sa formule est $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ où X représente un atome d'halogène (Cl, Br ou I). Dans la couche active comprenant la pérovskite, un transporteur de trous, le plus souvent organique, doit être ajouté. Les cellules solaires aux pérovskites ont de nombreux avantages. Le plomb étant un élément assez commun, le coût du matériau en est assez limité. De plus, les pérovskites peuvent être déposées par voie liquide soit par induction centrifuge soit par impression jet d'encre, comme les molécules organiques. La vraie force des cellules solaires à base de pérovskite de plomb est leur rendement de conversion. La première utilisation d'un tel matériau dans une cellule solaire date seulement de 2009 et donnait déjà des rendements de conversion de 3,81%.²⁵ La pérovskite n'était alors utilisée que comme colorant et adsorbée sur du TiO_2 , de façon similaire à une cellule de Grätzel, présentant donc un électrolyte comme transporteur ionique. En 2012, Snaith *et al.* remplacent l'électrolyte par un transporteur de trous organique, le spiro-OMeTAD, permettant ainsi la fabrication de dispositifs atteignant 10,9% de conversion.²⁶ En seulement six ans, et grâce à l'expertise des équipes de recherche sur les matériaux organiques et inorganiques, des cellules solaires compétitives avec des rendements de conversion atteignant 20% ont été développées.^{27,28}

L'inconvénient majeur des pérovskites de plomb est leur instabilité. Dans les premiers dispositifs réalisés contenant l'électrolyte, la pérovskite était dégradée après quelques minutes.

Le remplacement par le transporteur de trous améliora la stabilité. Les pérovskites de plomb étant très sensibles à l'humidité ambiante, des techniques d'encapsulation commencent à voir le jour. Il est peu probable de voir les cellules solaires aux pérovskites de plomb trouver une issue commerciale tant que le problème de stabilité n'a pas été élucidé.

Bilan

Tous ces records de conversion énergétique, quels que soient les matériaux utilisés, sont répertoriés annuellement dans le graphique présenté en figure 1.5 par le laboratoire national sur les énergies renouvelables (National Renewable Energy Laboratory (NREL)) situé aux États-Unis. Un rapport récent fait également référence aux performances des dispositifs possédant de larges surfaces pour la production d'énergie de masse.²⁹

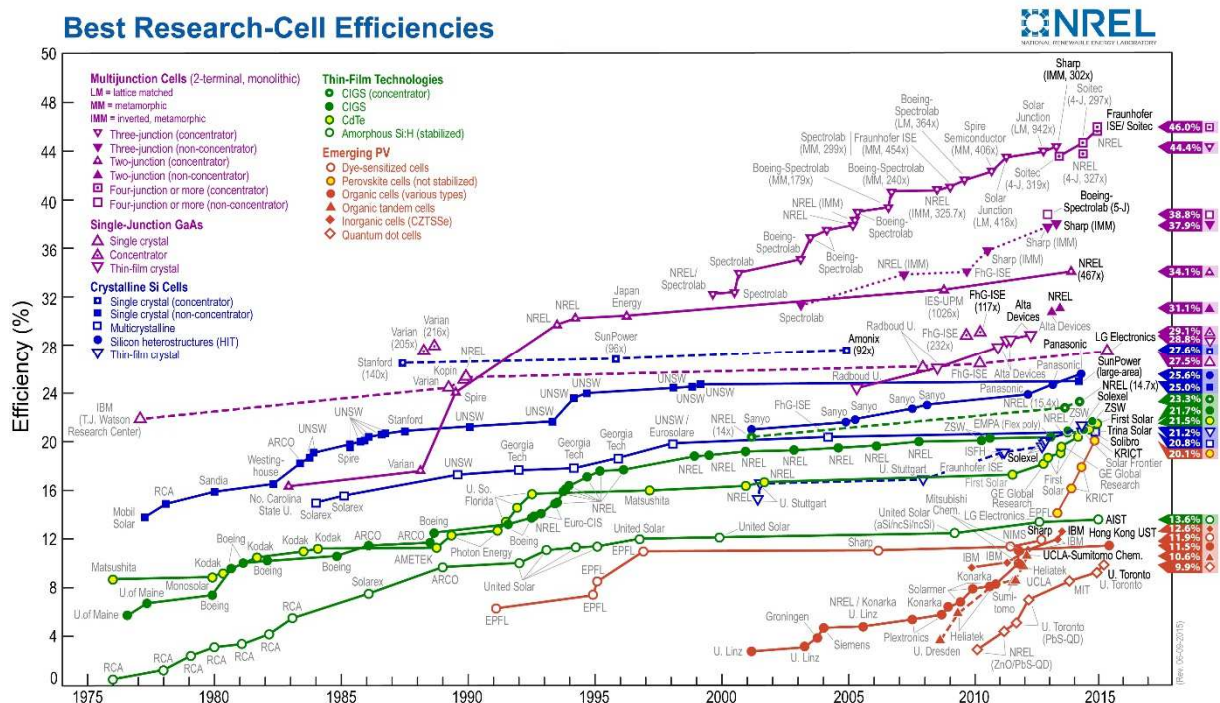


Figure 1.5. Graphique issu du NREL répertoriant les meilleurs résultats de conversion énergétique pour les matériaux organiques et inorganiques.

Les travaux effectués au cours de cette thèse ont porté sur la synthèse de semi-conducteurs organiques pour les cellules solaires. La suite de cette introduction portera dans un premier temps sur les caractéristiques des semi-conducteurs organiques puis sur le principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique. L'accent sera ensuite mis sur les molécules ayant donné les meilleurs rendements de conversion.

1.2. Les semi-conducteurs organiques

Lors de l'absorption d'un photon par un matériau, l'énergie de ce premier est transmise à un électron. Les électrons les plus prompts à recevoir cette énergie sont ceux les plus éloignés des

noyaux atomiques. Ils appartiennent à la bande dite de valence. Ces électrons participent à la cohésion des atomes entre eux, et ne peuvent pas spontanément participer à la conduction électronique. Quand l'électron reçoit l'énergie de la part du photon, celui-ci est promu à un niveau d'énergie supérieur, si la transition est permise. Cette éventualité est un paramètre intrinsèque au matériau. L'état d'énergie final de l'électron doit donc être libre et permis pour que ce phénomène soit possible. Si c'est le cas, alors l'électron rejoint la bande dite de conduction. Les électrons situés dans cette bande sont totalement délocalisés et permettent la conduction électronique d'atome à atome. Les bandes de valence et de conduction sont séparées par la bande interdite ou « band gap ». Ce gap définit donc des transitions électroniques interdites, qui sont autant de longueurs d'ondes correspondantes à des énergies de photons ne permettant pas la promotion d'un électron vers un niveau d'énergie supérieur.

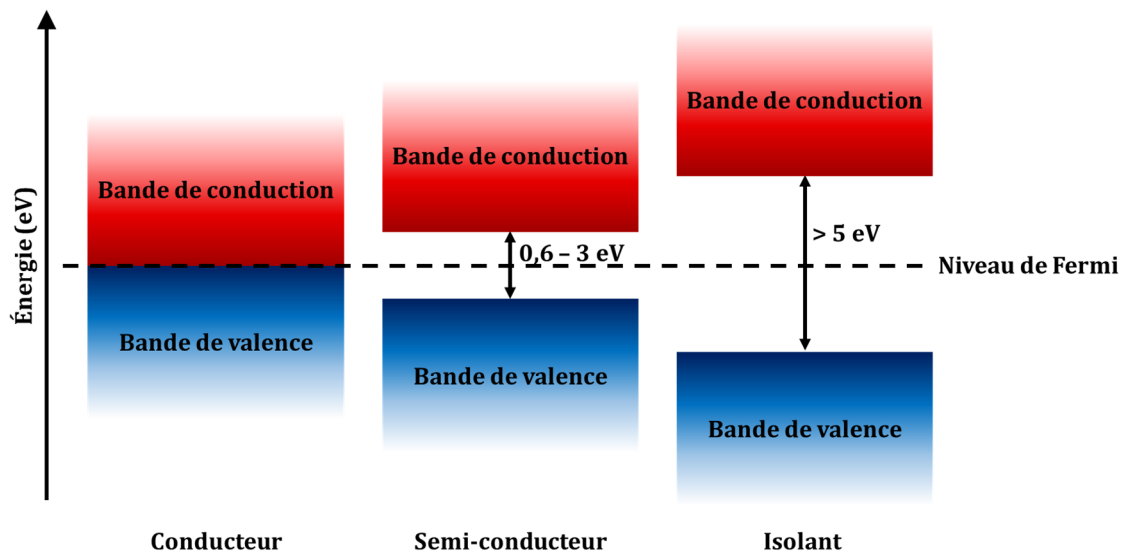


Figure 1.6. Représentation des bandes de valence et de conduction des matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants.

Trois types de matériaux peuvent alors être distingués :

Les matériaux conducteurs dont la bande interdite est nulle. Les bandes de valence et de conduction sont alors entremêlées ayant pour conséquence que toutes les transitions électroniques sont permises. De plus, quelle que soit la longueur d'onde associée au photon incident, l'électron pourra l'absorber et sera alors promu au niveau supérieur libre correspondant. Malgré cette excellente propriété d'absorption, les matériaux conducteurs ne peuvent pas être utilisés dans des technologies photovoltaïques. En effet, les électrons de la bande de conduction ont la particularité de très vite redescendre à leur état fondamental et ceci sans avoir de transition directe. Ils préfèrent redescendre de proche en proche en passant par tous les niveaux d'énergie disponibles. L'énergie qui est alors libérée ne l'est pas sous forme de photon mais de manière non-radiative sous forme de chaleur.

Un matériau est dit isolant quand la valeur de sa bande interdite dépasse 5 eV, empêchant la transition de l'électron vers la bande de conduction. Cette énergie correspond à des photons d'une longueur d'onde de 250 nm, c'est-à-dire la limite du spectre d'émission du visible. Cela a pour conséquence qu'aucun photon solaire ne pourra permettre la transition d'un électron. La gamme d'absorption du spectre solaire de ces matériaux est donc quasi nulle et ceux-ci se prêtent donc très mal à des applications photovoltaïques.

Les semi-conducteurs possèdent quant à eux une bande interdite comprise entre $\sim 0,1$ eV et ~ 3 eV. Le matériau est alors capable d'absorber des photons solaires et de promouvoir des électrons dans la bande de conduction, sans qu'il soit désexcité rapidement sous forme de chaleur. Ces propriétés d'absorption et de conduction en font d'excellents candidats pour des applications en cellule solaire.

Propriétés électroniques des semi-conducteurs organiques

Le cas des semi-conducteurs organiques est particulier. Comme cela a été spécifié ci-avant, ils ont été mis sur le devant de la scène en 1977 par H. Shirakawa, A. MacDiarmid et A.J. Heeger lorsqu'ils ont mis en évidence le caractère semi-conducteur du polyacétylène. Afin de comprendre ce phénomène, il faut remonter aux différents états d'hybridation du carbone (principal élément des molécules organiques). Dans le cas de l'hybridation sp^2 , les orbitales atomiques $2s$, $2p_x$ et $2p_y$ vont donner lieu à trois orbitales hybrides sp^2 . Ces orbitales, en se recouvrant coaxialement avec celles des atomes voisins, permettent la formation de 3 liaisons σ . Les uniques orbitales naturelles $2p_z$ restantes étant orthogonales vont donner lieu à un recouvrement latéral, formant ainsi les orbitales moléculaires liante π et anti-liante π^* . Ceci a pour conséquence de rigidifier le squelette de la molécule en rendant tous les atomes coplanaires. C'est la présence de ce système π au sein de la molécule qui va permettre aux électrons de se délocaliser. Dans le cas le plus simple de l'éthylène, le système π est réduit à son strict minimum. L'écart des niveaux d'énergie des orbitales π et π^* y est donc très élevé. Lorsque la taille du système π augmente, l'écart entre les deux orbitales diminue. Pour ne pas violer le principe d'exclusion de Pauli, des niveaux d'énergie sont créés pour permettre leur peuplement aussi bien sur l'orbitale liante qu'anti-liante. En faisant tendre la taille du chemin de délocalisation vers l'infini, comme par exemple pour le polyacétylène, les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires deviennent si proches les uns des autres qu'ils en viennent à former des ensembles continus de niveaux énergétiques, appelés bandes d'énergie. Autrement dit, c'est le couplage intramoléculaire et intermoléculaire qui va engendrer l'apparition de ces bandes. La nomenclature admise pour les semi-conducteurs organiques utilise les termes HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) pour signifier l'orbitale moléculaire la plus haute occupée, assimilée ainsi à la bande de valence des semi-conducteurs inorganiques, tandis que l'orbitale moléculaire

la plus basse inoccupée est appelée LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) assimilée quant à elle à la bande de conduction.

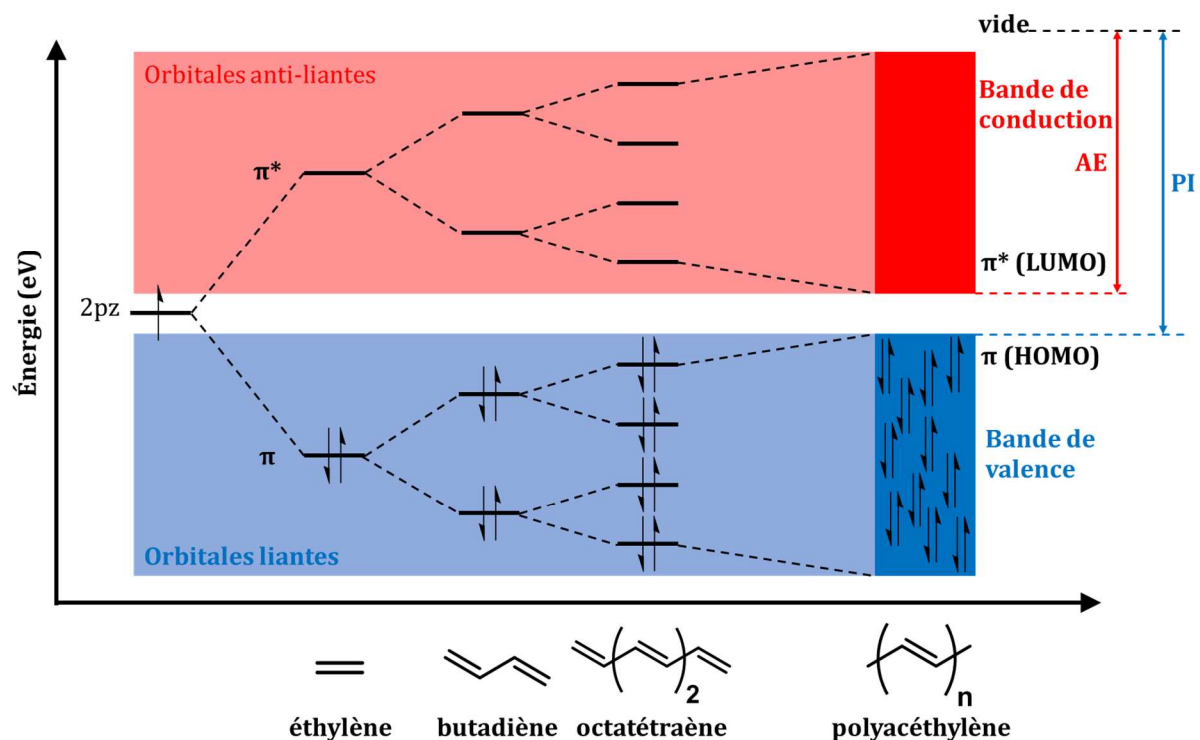


Figure 1.7. Illustration de l'évolution des niveaux d'énergie en fonction de la longueur du chemin de conjugaison.

La HOMO est constituée des orbitales moléculaires liantes et la LUMO des anti-liantes. Cela revient à dire que le niveau HOMO correspond au niveau de première oxydation de la molécule c'est-à-dire son potentiel d'ionisation (PI), tandis que le niveau LUMO correspond à la première réduction ou l'affinité électronique (AE) de la molécule.

Propriétés d'absorption des semi-conducteurs organiques

En plus de présenter des propriétés électrochimiques adéquates pour une utilisation dans des cellules solaires organiques, les semi-conducteurs doivent naturellement posséder des caractéristiques optiques, et notamment d'absorption, intéressantes.

Le domaine dans lequel le Soleil envoie le plus de rayonnements sur Terre se situe globalement entre 250 nm et 900 nm, c'est-à-dire de l'ultra-violet à l'infra-rouge en passant par tout le domaine du visible. Le matériau idéal absorberait la totalité de ce rayonnement. Il s'agit justement de la gamme d'absorption des matériaux semi-conducteurs organiques, correspondant à la largeur de leurs bandes interdites. Afin de limiter l'épaisseur des films sur les cellules solaires organiques, les semi-conducteurs se doivent de posséder un coefficient d'absorption molaire élevé.

Propriétés de transport de charges

Dans le cristal d'un semi-conducteur inorganique possédant une organisation bien définie, les orbitales HOMO et LUMO de chaque atome se combinent afin de former les bandes de valence et de conduction à travers tout le matériau. Par conséquent, les charges sont très délocalisées et confèrent aux matériaux inorganiques des mobilités de charges très élevées. Le silicium monocristallin possède par exemple une mobilité des électrons supérieure à $1000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. L'unité de mesure de la mobilité représente la vitesse de dérive des charges par unité de surface sur la tension appliquée. Concernant les semi-conducteurs organiques, les forces intermoléculaires qui règnent au sein du solide sont trop faibles pour obtenir un ordre aussi parfait que dans les semi-conducteurs inorganiques, entraînant de ce fait un désordre énergétique. Les orbitales frontières HOMO et LUMO n'interagissent pas de manière suffisante pour former les bandes de valence et de conduction. Le transport des charges en est directement impacté, il ne va pas se faire de manière délocalisée comme pour les matériaux inorganiques mais plutôt par saut de charges. Il s'agit d'oxydations et de réductions successives des molécules organiques voisines (ce phénomène peut également se produire en intramoléculaire, surtout dans le cas des polymères) qui arrivent de proche en proche à créer une mobilité de charges mais celle-ci est bien inférieure à celle des matériaux inorganiques. L'ordre de grandeur de la mobilité des électrons dans des semi-conducteurs organiques est de 10^{-4} à $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. En outre, la séparation des charges électrons/lacune est plus difficile dans les matériaux organiques car la constante diélectrique est plus faible que pour les semi-conducteurs inorganiques. Par conséquent, la séparation spatiale des deux charges qui constituent l'exciton, se produit nécessairement à une hétérojonction entre deux matériaux aux caractères électroniques différents. L'un d'eux doit posséder un niveau LUMO plus élevé que le second pour autoriser thermodynamiquement le transfert d'électron.

1.3. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique

L'effet photovoltaïque d'une cellule solaire organique se produit au sein de la couche active constituée d'un cocktail de molécules comprenant au moins un matériau organique électrodonneur et un second électroattracteur. Ces deux types de semi-conducteurs organiques sont bien distincts et sont différenciés par leurs positions d'orbitales frontières relatives. Ainsi, seront qualifiées de donneurs les molécules possédant un potentiel d'ionisation plus faible que l'autre molécule. Il s'agit alors d'une molécule plus facile à oxyder possédant donc un niveau de HOMO plus élevé. Au contraire, une molécule électroattractrice ou électroacceptrice est un semi-conducteur organique possédant une LUMO plus basse que sa consœur et donc une affinité électronique plus élevée.

Entre le moment où la lumière est captée par le dispositif solaire jusqu'à la collecte des charges aux électrodes, plusieurs phénomènes physiques rentrent en jeu (voir figure 2.8).

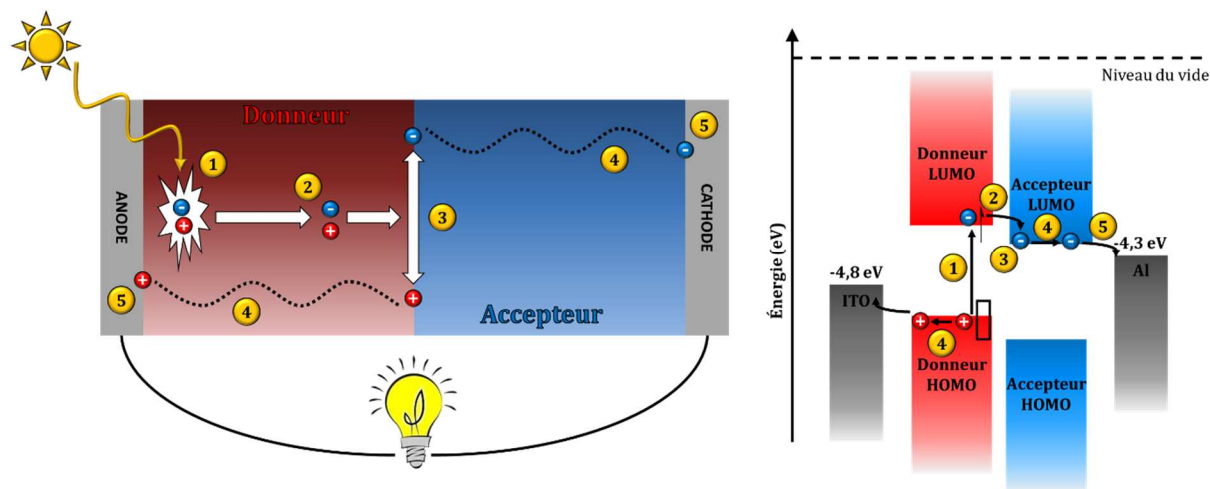


Figure 1.8. Schémas représentant plusieurs phénomènes physiques se produisant dans une cellule solaire organique d'un point de vue du dispositif (à gauche) et niveaux énergétiques (à droite).

① Absorption des photons et création d'un exciton. Quand un photon est absorbé par un matériau organique à l'état solide, afin de s'accommoder de cet excès d'énergie et si la transition est permise, un électron de l'orbitale HOMO est promu au niveau LUMO. Pour simplifier la discussion, il est plus aisé de considérer que ce phénomène se produit dans un seul des deux matériaux en présence (plus généralement le donneur d'électrons, bien que récemment les accepteurs d'électrons ayant une absorption efficace soient de plus en plus utilisés), mais cependant, le principe décrit ci-dessous peut fonctionner dans les deux sens. Cette transition a pour effet de créer une lacune électronique dans la HOMO ainsi qu'un électron dans la LUMO. Ce couple électron-trou, électriquement neutre, est appelé exciton. La lacune électronique et l'électron sont intimement liés l'un à l'autre par interaction coulombienne. Dans le cas des semi-conducteurs inorganiques, la température ambiante est suffisante pour séparer les deux charges liées en porteurs libres. L'exciton est alors dit de Wannier-Mott.³⁰ Dans le cas du silicium par exemple, l'énergie liant l'électron au trou est de 14 meV.

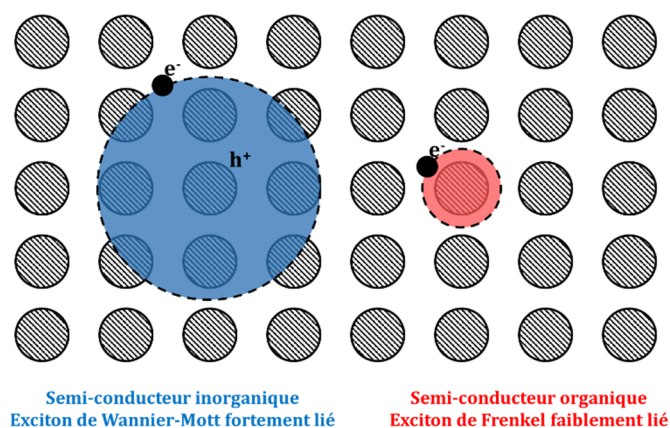


Figure 1.9. Excitons de Frenkel et de Wannier-Mott.

Pour les semi-conducteurs organiques, cette énergie de liaison est généralement de plusieurs centaines de meV.³¹ L'agitation thermique (environ 0,025 eV) n'est donc plus suffisante afin de créer des porteurs libres. L'exciton est alors dit de Frenkel, il est situé sur la même unité moléculaire.^{32,33} La présence d'un champ électrique local surpassant l'énergie coulombienne, estimée à 0,3 eV, est donc nécessaire. Il va avoir lieu grâce à la présence d'un matériau accepteur, possédant un niveau LUMO plus bas d'au minimum 0,3 eV.

② Diffusion des excitons. Dans un semi-conducteur organique, la diffusion des excitons a deux mécanismes possibles d'exécution. Elle peut se faire, soit par transfert d'électrons intramoléculaire ou intermoléculaire (mécanisme de type Dexter), soit par transfert vibrationnel d'énergie (mécanisme de type Förster). La diffusion s'effectue de manière aléatoire au sein du domaine de donneur d'électrons. Les excitons se diffusent à travers le solide sur une distance plus ou moins grande selon le matériau considéré. Alors que cette distance de diffusion d'un exciton dans un matériau inorganique peut atteindre plusieurs centaines de μm , pour un matériau organique, elle est en général comprise entre 5 et 20 nm.^{22,34-37} Si l'exciton est créé trop loin de l'interface entre les domaines des matériaux donneur et accepteur, il se recombinera. La structure de la couche active ainsi que le désordre qui y règne ont donc un rôle très important à jouer dans le phénomène de diffusion de l'exciton. Il en sera question plus loin au cours de cette introduction. La durée de vie d'un exciton est de seulement quelques nanosecondes. Faute de dissociation pendant le temps imparti, l'électron se désexcite et rejoint la HOMO soit par voie radiative (émission d'un photon), soit par voie non radiative (émission de chaleur). C'est la recombinaison géminée. De ce fait, alors que Shockley et Queisser avaient estimé une performance maximale théorique des dispositifs inorganiques à 30%,¹² Kirchartz *et al.* ont calculé cette même performance à 23% pour l'organique.³⁸

③ Dissociation de l'exciton. Dans leurs mouvements aléatoires, certains excitons photogénérés sont amenés à rejoindre l'interface, ou hétérojonction, entre les domaines du donneur

d'électrons et de l'accepteur. C'est seulement à cet endroit qu'ils pourront être dissociés en charges élémentaires électrons et trous. La dissociation ne pourra s'effectuer qu'à la condition que la différence des niveaux d'énergie des LUMO du donneur et de l'accepteur soit supérieure à l'énergie diélectrique liant l'électron au trou. Si c'est le cas et que le champ électrique est assez fort, alors l'électron passera dans la LUMO de l'accepteur. La lacune électronique, quant à elle, restera dans la HOMO du donneur, le passage dans la HOMO de l'accepteur lui étant thermodynamiquement très défavorable. La création de porteurs de charges libres a donc eu lieu.

④ Transport des charges. Le transport des électrons est assuré par les réductions successives intramoléculaire (c'est surtout le cas des polymères) ou intermoléculaire du matériau accepteur, tandis que le transport des trous est assuré par les oxydations successives ayant lieu au sein du domaine donneur. Ce double transport est essentiellement favorisé par le champ électrique interne exercé par la différence de potentiel des électrodes. Afin d'obtenir un fonctionnement efficace du dispositif, la mobilité des trous dans le matériau donneur et la mobilité des électrons dans le matériau accepteur doivent être les plus grandes possible. Leurs valeurs doivent également être les plus proches possible afin d'assurer un bon équilibre de leur transport et d'éviter l'écrantage du champ électrique interne par excès d'un des deux porteurs. Généralement, un bon transport de charge est assuré par une bonne organisation des matériaux ainsi que leur pureté. Les impuretés peuvent jouer le rôle de piège diminuant grandement les mobilités. Alors que la mobilité des électrons dans le silicium monocristallin est d'environ $1500 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, étant données les faibles épaisseurs mises en jeu dans les matériaux organiques, une mobilité de l'ordre de 10^{-4} à $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ apparaît suffisante afin d'extraire les charges efficacement. Cependant, de plus hautes mobilités devraient permettre d'aller vers des films minces plus épais, qui permettent à la fois une meilleure absorption et qui soient bien plus aisés à déposer à l'échelle industrielle.

⑤ Collecte des charges aux électrodes. Le choix des électrodes permettant la collecte des charges par le circuit extérieur est également primordial. Plusieurs points sont à prendre en considération. Dans un premier temps, la barrière énergétique que vont devoir franchir les porteurs de charges doit être la plus faible possible. Ainsi, le travail de sortie de la cathode doit être proche du niveau de la LUMO de l'accepteur et celui de l'anode doit être proche de la HOMO de l'accepteur. De plus, les électrodes doivent être de bons conducteurs. Pour finir, au moins une des deux électrodes doit être transparente afin de permettre le passage de la lumière jusqu'à la couche active. Les meilleurs candidats regroupant un maximum de ces conditions sont les métaux. L'aluminium et l'argent possèdent des travaux d'extraction de respectivement $-4,3 \text{ eV}$ et $-4,6 \text{ eV}$, qui font d'eux de très bons collecteurs d'électrons à la cathode. En revanche, le matériau

le plus couramment utilisé à l'anode est l'oxyde métallique d'indium et d'étain ou ITO qui possède un travail de sortie de $-4,9$ eV, idéal à la collecte des trous, et qui possède surtout la qualité d'être transparent.

1.4. Caractérisation des cellules solaires organiques

La caractérisation des dispositifs photovoltaïques, quels qu'ils soient, obéit à des normes établies par la Commission Électrotechnique Internationale.

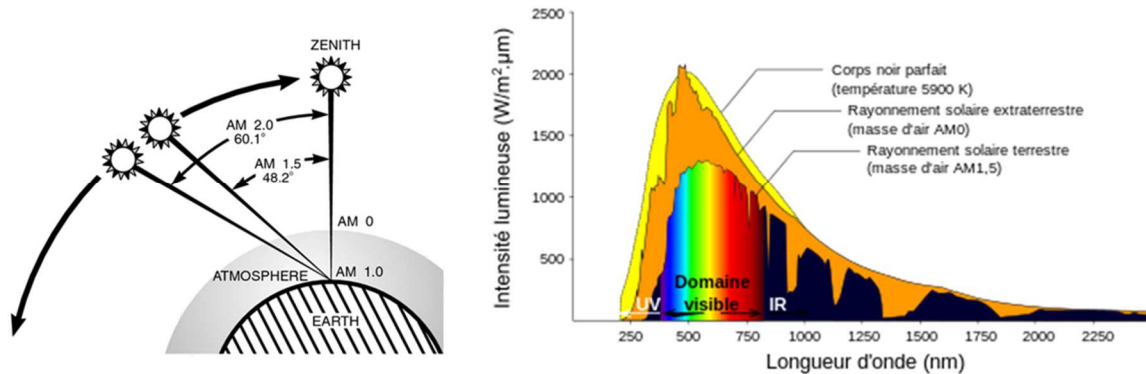


Figure 1.10. À gauche : Schéma représentant les conditions de masse d'air traversée AM0, AM1.0, AM1.5 et AM2.0. À droite : Spectres d'émission du soleil à AM0 et AM1.5.

Le passage du rayonnement solaire dans l'atmosphère provoque une atténuation totale ou partielle de celui-ci selon les longueurs d'onde. Ceci est dû à la présence de plusieurs molécules dans l'atmosphère comme par exemple l'ozone, bien connue pour l'absorption d'UV, l'eau ou le dioxyde de carbone. L'épaisseur de la couche d'air traversée, et donc la longitude à laquelle le rayonnement est reçu, a également une influence. Ainsi, l'éclairage standard établi pour les mesures photovoltaïques est celui correspondant aux zones tempérées d'Europe et d'Amérique du nord, dit d'AM1.5G pour « air mass global ». Les conditions standard de mesures correspondent à un éclairage d'une puissance de 1000 $W \cdot m^{-2}$ à 25 °C avec un spectre de type AM1.5G. En laboratoire, l'éclairage est généralement fourni par un simulateur solaire utilisant une lampe au Xénon munie d'un filtre afin de recréer au mieux les conditions AM1.5G.

Le courant fourni par la cellule solaire est mesuré dans un premier temps dans l'obscurité et ensuite sous illumination AM1.5G en fonction de la tension qui est appliquée à ses bornes. Il est possible de tracer les courbes d'intensité en fonction de la tension dans les deux cas. Certains paramètres électriques caractéristiques, permettant d'obtenir des renseignements sur les phénomènes physiques ayant lieu au sein de la cellule, vont pouvoir être extraits de ces graphiques.

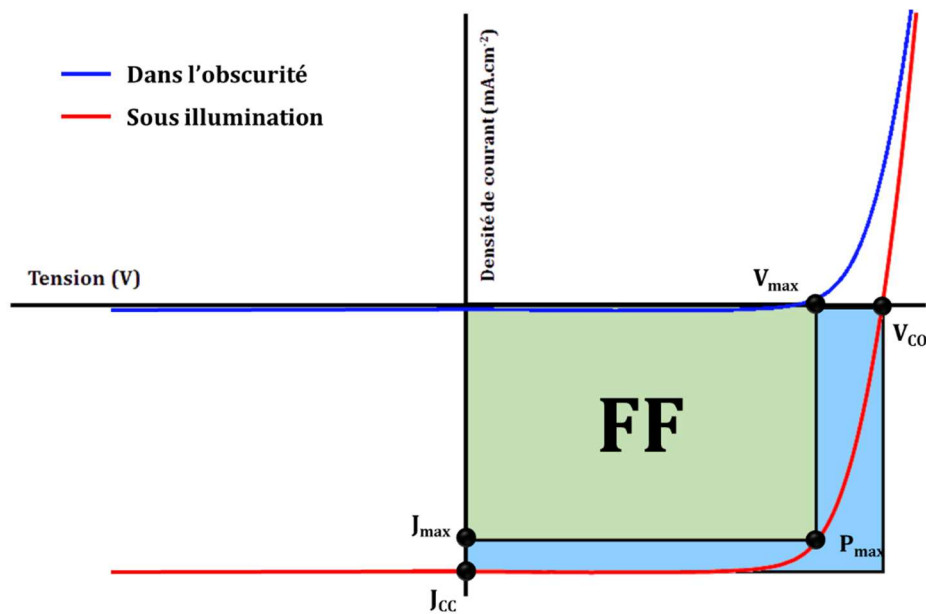


Figure 1.11. Courbes d'intensité en fonction de la tension d'une cellule solaire organique dans l'obscurité et sous illumination.

Dans l'obscurité, une cellule solaire organique se comporte comme une diode, c'est-à-dire que le courant délivré est nul, ou très faible, pour des tensions négatives et jusqu'à une valeur seuil, à partir de laquelle elle augmente rapidement. Sous illumination, un courant est généré. Plusieurs paramètres clés peuvent alors être extraits de ces deux courbes.

La densité de courant de court-circuit J_{CC} . Il s'agit du courant maximum délivré par la cellule sous illumination alors que la tension appliquée aux bornes est nulle. Ce paramètre dépend entre autres de la température mais surtout du nombre d'excitons photogénérés et donc des propriétés d'absorption de la couche active (et en particulier du matériau donneur d'électrons) ainsi que de l'efficacité de la dissociation des excitons en charges libres et de la qualité du transport de ces porteurs de charges, paramètre directement relié à la morphologie de la couche active et à la structure du matériau. Cette densité de courant est exprimée en $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

La tension à circuit ouvert V_{CO} . Il s'agit de la tension maximum délivrée par la cellule sous illumination lorsque qu'aucun courant ne circule. Ce paramètre dépend très étroitement des niveaux des orbitales frontières des matériaux donneur et accepteur. La théorie émise par Scharber *et al.* estime que la tension à court-circuit est égale à la différence entre le niveau d'énergie de la LUMO de l'accepteur et de celui de la HOMO du donneur selon l'équation 1.1 (le facteur de -0,3 V a été déterminé de manière empirique).³⁹ La réalité est un peu plus compliquée que cela et il a été démontré que des paramètres comme la recombinaison des charges (et donc la qualité de la couche active) ou la qualité des contacts des électrodes sont des facteurs très impactants pour la V_{CO} .⁴⁰ Néanmoins cette formule donne une bonne approximation des V_{oc} théoriques atteignables pour un couple de matériaux. Elle est exprimée en volts (V).

$$V_{COthéorique} = \frac{1}{e} (|E_{HOMO}^{donneur} (eV)| - |E_{LUMO}^{accepteur} (eV)|) - 0,3 (V) \quad (\text{Équation 1.1})$$

Le facteur de forme FF. Il représente le facteur d'idéalité ou de qualité de la cellule solaire. Il est égal au rapport de la puissance électrique au point maximal que peut délivrer la cellule sur la puissance maximale théorique. Il rend compte de la qualité de la courbe d'intensité en fonction du courant sous illumination et d'une manière plus pratique correspond au rapport des deux aires représentées sur la figure 1.11. J_{max} et V_{max} représentent respectivement l'intensité et la tension que peut délivrer la cellule à son point de fonctionnement maximal.

$$FF = \frac{\text{■}}{\text{■}} = \frac{P_{max}}{J_{CC}V_{CO}} = \frac{J_{max}V_{max}}{J_{CC}V_{CO}} \quad (\text{Équation 1.2})$$

Le facteur de forme dépendant de la J_{CC} et de la V_{CO} , tous les paramètres les affectant vont également le modifier. Un mauvais facteur de forme est souvent synonyme d'un mauvais transport des charges et donc d'une mauvaise morphologie de la couche active ou d'un mauvais contact aux interfaces matériaux/électrodes.

Le rendement de conversion énergétique η . Ce paramètre est désigné par le rapport entre la puissance électrique maximale délivrée par la cellule (P_{max}) sur la puissance lumineuse incidente (P_{in}). Cette dernière est basée sur le standard AM1.5G de 100 mW.cm^{-2} .

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{J_{CC}V_{CO}FF}{P_{in}} \quad (\text{Équation 1.3})$$

L'efficacité quantique externe (EQE). Ce dernier paramètre ne peut pas être déduit des courbes intensité/tension exposées ci-avant mais requiert une autre mesure de la cellule. Il s'agit de mesurer pour chaque longueur d'onde correspondant à un photon incident le nombre d'électrons générés par la cellule. Cette mesure permet donc de donner l'information quant aux gammes de longueur d'onde permettant les meilleures conversions. Le spectre obtenu possède en général un aspect similaire à l'absorption du matériau donneur sur film mince. Il est possible de remonter à la valeur de la densité de courant grâce au spectre d'EQE.

$$EQE = \frac{hcJ_{CC}}{qG\lambda} = 1,24 \frac{J_{CC}}{G\lambda} \quad (\text{Équation 1.4})$$

h représente la constante de Planck et est égale environ à $6,626.10^{-34} \text{ J.s}$. c est la vitesse de la lumière ($299\,792\,458 \text{ m.s}^{-1}$). J_{CC} est la densité de courant de court-circuit déterminée plus haut. q est la charge élémentaire ($1,602.10^{-19} \text{ C}$), λ la longueur d'onde des photons incidents (μm) et G la puissance lumineuse incidente captée par la cellule solaire (W.cm^{-2}).

1.5. Structure d'une cellule solaire

Une cellule solaire organique est constituée d'une succession de plusieurs couches remplissant toutes un rôle bien précis. La première couche mise en place est bien entendu celle qui servira de support à la cellule, généralement un substrat en verre ou un plastique transparent. L'oxyde d'étain et d'indium est ensuite déposé sur ce substrat par différentes méthodes. Comme précisé précédemment, cette couche d'oxyde est transparente et joue le rôle d'anode. En général, une couche d'interface est déposée sur l'anode. Son rôle est d'assurer une meilleure mouillabilité entre l'ITO et la couche active ainsi que d'être bloqueuse d'électrons et seulement conductrice de trous (dans le cas d'une structure standard pour laquelle l'ITO joue le rôle d'une anode), permettant également l'augmentation du travail d'extraction de l'ITO. L'une des couches d'interface les plus communes à l'anode est le PEDOT:PSS qui est un mélange de deux polymères : le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) et le poly(styrène sulfonate) de sodium (PSS). La couche active comprenant le mélange des molécules donneuses et acceptrices est ensuite déposée soit par voie liquide soit par sublimation. La cathode, constituée d'un métal comme l'aluminium, est enfin évaporée sous ultra-vide. L'amélioration des performances photovoltaïques d'un dispositif passe généralement par l'ajout d'une couche d'interface qui peut soit bloquer les trous entre la couche active et la cathode, soit ajuster le travail d'extraction de cette dernière. La description d'architecture de cellule solaire qui vient d'être donnée est basée sur une structure dite « directe » ou « standard » mais il est possible de construire une cellule solaire dans le sens inverse, l'ITO faisant alors office de cathode. Ce type d'architecture est appelée « inverse », elle sera décrite plus en détail plus tard.

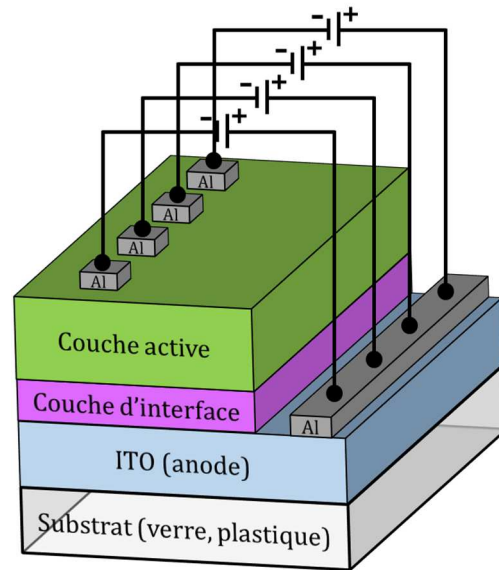


Figure 1.12. Schéma représentant une structure d'une cellule photovoltaïque avec une architecture standard.

La composition et la structure de la couche active ont également fait l'objet d'études. Historiquement, elle n'était constituée que d'une unique couche d'un polymère semi-conducteur. Cette structure monocouche utilisant un seul matériau peut être comparée à une diode de type Schottky.⁴¹ C'est l'une des deux électrodes qui doit alors permettre la dissociation de l'exciton à l'interface polymère/métal. En tenant compte de la longueur de diffusion de l'exciton entre 5 nm et 20 nm, ceci implique donc que l'épaisseur de la monocouche doit être très faible, rendant la cellule peu absorbante avec peu de charges photogénérées. De plus, les mobilités des charges sont assez faibles dans ce type de dispositif. Les rendements alors obtenus ne dépassaient que très rarement le 0,1%.^{22,42} Différentes structurations de la couche active utilisant des mélanges donneur/accepteur ont alors vu le jour.

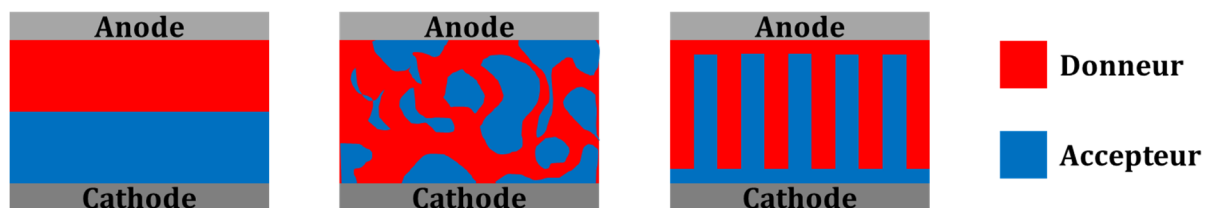


Figure 1.13. Différentes structurations des couches actives étudiées en cellules solaires organiques. À gauche : structure bicouche, au milieu : structure à hétérojonction volumique, à droite : structure à réseaux interdigités.

La structure bicouche. Ce type de structure met en jeu une superposition de deux couches de semi-conducteurs organiques, l'un étant accepteur d'électrons et l'autre donneur, possédant tous deux des niveaux d'orbitales frontières adaptés au transfert et au transport de charges. L'exciton est alors dissocié à l'interface des deux matériaux organiques grâce au champ électrique qui y règne et les charges ainsi créées peuvent rejoindre leurs électrodes respectives.

Comme pour la structure monocouche, cela implique une épaisseur de couche active très fine, limitant de ce fait les propriétés d'absorption de la cellule. C'est avec ce type d'architecture que Tang révolutionne le photovoltaïque organique en 1986 en atteignant la barre symbolique du 1%.²³ Le matériau donneur qu'il avait utilisé était une phtalocyanine de cuivre (CuPc) et l'accepteur était le 3,4,9,10-pérylène-tétracarboxylique-bis-benzimidazole (PV). Leurs épaisseurs de couche étant respectivement de 300 Å et 500 Å. La structure globale de la cellule était donc la suivante : ITO/CuPc/PV/Ag.

Au début des années 1990, S.N. Sariciftci et A.J. Heeger mettent en évidence le transfert d'électrons photoinduit ultra-rapide (de l'ordre de la picoseconde) à l'état solide entre un polymère donneur, le MEH-PPV (poly[2- méthoxy,5-(2'-ethyl-hexyloxy)-p-phénylène vinylène]) et le fullerène C60, accepteur.⁴³ Un système bicouche mettant en jeu ces deux semi-conducteurs leur a permis d'atteindre des rendements de 0,04%.⁴⁴ À la même période, Yoshino *et al.* mettent en évidence le même type de phénomène entre le poly(3-hexylthiophène) (P3HT) et le C60.⁴⁵ Le P3HT deviendra plus tard un matériau modèle en ce qui concerne les matériaux donneurs d'électrons.

La structure à hétérojonction volumique. L'hétérojonction plane possédant de grosses limites en terme d'absorption en particulier, l'idée est née en 1995 de créer une hétérojonction volumique. Il s'agit alors d'obtenir un mélange physique des matériaux à caractère donneur et accepteur par exemple en les déposant par voie liquide à partir d'une solution mélange ou en les co-sublimant. Les deux matériaux vont alors former un réseau interpénétré en se ségrégant. Celui-ci va permettre d'augmenter la surface de l'hétérojonction entre les domaines donneurs et accepteurs, offrant ainsi aux excitons une plus grande probabilité de se dissocier plutôt que de se recombiner dans tout le volume de la couche active. Cette technique requiert d'avoir une morphologie du film de la couche active bien particulière avec l'obtention de nano-domaines de matériaux donneurs et accepteurs qui vont conduire à des chemins de percolations des charges vers les électrodes.

La première hétérojonction volumique a été décrite dans la littérature par Friend *et al.* dans un article où les auteurs utilisaient un mélange de deux polymères semi-conducteurs MEH-PPV (donneur) et CN-PPV (accepteur).⁴⁶ Le même système fut repris quelques temps après par A.J. Heeger *et al.*, qui obtiendront un rendement de 0,9%.⁴⁷ En changeant l'accepteur d'électrons par du fullerène C60, les mêmes auteurs ont atteint un rendement de 2,9%.⁴⁸ Depuis ces travaux novateurs, les recherches se sont beaucoup penchées sur la nature des semi-conducteurs organiques utilisés. C'est avec cette structure à hétérojonction volumique qu'ont été réalisés les dispositifs photovoltaïques au cours de cette thèse. La confection de nouveaux semi-conducteurs organiques pour une telle application a donné lieu à de nombreuses études depuis le début des

années 2000 dont les meilleurs résultats seront expliqués dans la partie de cette introduction qui va suivre.

La structure à réseaux interdigités. Ce type de structure représente la structure idéale d'une cellule photovoltaïque organique. Elle correspond à une alternance de domaines donneur et accepteur orientés perpendiculairement aux électrodes. La largeur de ces domaines doit être de l'ordre de grandeur de la longueur de diffusion de l'exciton afin de favoriser au maximum la dissociation et de diminuer les recombinaisons. Ce type de structuration est obtenu par auto-assemblage de molécules possédant une partie donneuse d'électrons et une autre acceptrice liées de manière covalente. De par leur incompatibilité chimique, ces deux parties vont se ségréger et donner lieu à la structuration interdigitée. Cependant, il existe très peu d'exemples dans la littérature conduisant à cette structure idéale et possédant des propriétés photovoltaïques significatives.^{49,50} Obtenir de bonnes propriétés d'organisation combinées à des caractéristiques d'absorption et de transport de charges est en effet difficile à réaliser.

Outre les différentes structures des couches actives, il existe plusieurs manières d'architecturer les cellules solaires organiques. Les explications précédentes faisaient références à des structures standard où une seule jonction était mise en jeu avec une anode semi-transparente.

La structure inverse. La structure inverse consiste, comme son nom l'indique, à inverser les électrodes de la cellule solaire. Le premier exemple a été démontré par Yang *et al.* en 2006 mais le résultat le plus prometteur fut exemplifié en 2012 par He *et al.*^{51,52} Les auteurs ont démontré une augmentation de 10% en passant d'un dispositif en structure normale à une structure inverse. Afin qu'il soit utilisé comme cathode et plus comme anode, une couche de PFN (poly [(9,9-bis(3'-(N,N-diméthylamino)propyl)-2,7-fluorène)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorène)]) est ajoutée au-dessus de l'ITO afin de réduire son travail de sortie de -4,7 eV à -4,1 eV. Le travail de sortie est défini par l'énergie minimum nécessaire pour arracher un électron du niveau de Fermi d'un métal. L'architecture de la cellule est alors la suivante : ITO/PFN/couche active/MoO₃/Ag. L'oxyde de molybdène a un travail de sortie de -5,3 eV ce qui lui confère la propriété d'être une bonne couche de bloqueur d'électrons. La couche de PFN peut également être remplacée par du ZnO et/ou du PEIE.⁵³ Ceci permet de s'affranchir de l'utilisation de PEDOT:PSS, utilisé comme couche bloqueuse d'électron dans des architectures standard, qui est réputé pour être une des causes de la dégradation des cellules solaires à long terme à cause de son caractère acide et hygroscopique.

La structure tandem. Les structures dites tandem consistent en une superposition de plusieurs couches actives (en bicouche ou hétérojonction) possédant des absorptions complémentaires afin de permettre la récolte d'un maximum de photons du spectre solaire. Elles sont en général

constituées de deux ou trois cellules empilées. Selon le type de couche d'interfaces les séparant, il est possible de la connecter en série ou en parallèle. Un montage série permettra l'addition des tensions à court-circuit (V_{Co}) tandis qu'un montage parallèle permettra d'additionner les densités de courant (J_{CC}).⁵⁴

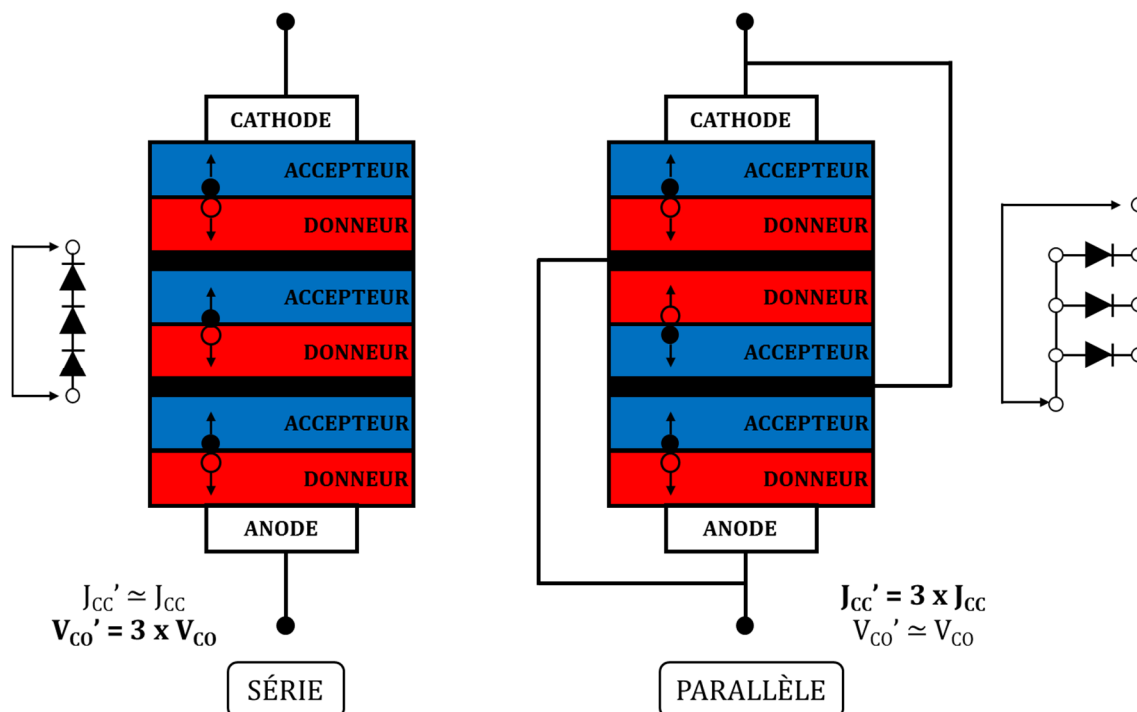


Figure 1.14. Schéma de cellules tandems triple jonctions branchées en série (à gauche) et en parallèle (à droite).

Théoriquement, de telles architectures de cellules pourraient permettre d'atteindre des rendements de conversion de l'ordre de 15%.^{55,56} À l'heure actuelle, des rendements autour de 11% ont été répertoriés dans la littérature^{57,58} mais le record absolu est détenu par la société allemande Heliatek avec un rendement de conversion de 12%.⁵⁹

La structure à hétérojonction volumique ne représente pas le système idéal mais elle possède le meilleur rapport facilité de mise en place/efficacité. Elle apparait comme le meilleur moyen d'atteindre de bonnes performances avec les nouvelles molécules synthétisées. Toute la partie qui va suivre concernant les qualités que doivent présenter les semi-conducteurs organiques sera basée sur l'utilisation de cette structure à hétérojonction volumique.

2. Ingénierie moléculaire

La majeure partie des travaux de recherche effectués au cours de cette thèse a consisté en la synthèse et l'étude de nouvelles molécules permettant la photoconversion à caractère donneur d'électrons. La partie qui va suivre va dans un premier temps s'intéresser aux caractéristiques que doit présenter ce type de molécules. Puis, quelques composés ayant donné les records actuels de conversion seront présentés afin d'illustrer les recherches effectuées par différentes

équipes à travers le monde concernant l'ingénierie moléculaire sur de tels matériaux. L'accent sera particulièrement mis sur les BODIPYs, ces composés ayant été largement étudiés au cours de cette thèse. Finalement, les méthodes de caractérisation de ces molécules seront explicitées afin de clarifier les discussions futures.

2.1. Cahier des charges des molécules

Afin d'en faire un potentiel candidat pour une utilisation dans des cellules solaires organiques, les molécules se doivent de présenter certaines caractéristiques particulières.

Premièrement, en considérant l'utilisation des dérivés du fullerène, faiblement absorbant, comme matériaux à caractère accepteur d'électrons complémentaires, les molécules donneuses d'électrons se doivent de posséder une bonne absorption dans le domaine du visible. Cette absorption doit être étendue afin de capter un maximum de photons solaires mais également forte car les épaisseurs des couches actives ne sont que de quelques dizaines de nanomètres.

Elles doivent posséder un niveau de LUMO supérieur d'au moins 0,3 eV à celui de l'accepteur pour permettre la dissociation des excitons à l'interface des domaines donneur et accepteur. La HOMO doit être suffisamment basse pour maximiser la tension à court-circuit.

Les molécules doivent présenter une structure plane pour permettre une organisation au sein de la couche active. Une bonne organisation permettra d'améliorer le transport des charges et aussi certains paramètres tels que la densité de courant et le facteur de forme.

Selon le mode de dépôt de la couche active les molécules doivent présenter des caractéristiques différentes. Pour un dépôt par voie liquide, elles doivent posséder des chaînes solubilisantes afin de permettre une bonne solubilité dans le solvant en question et avoir une bonne filmogénéité quand elles seront mélangées avec l'accepteur d'électrons. Au contraire, un dépôt par sublimation nécessite que les molécules ne présentent pas ces chaînes solubilisantes et d'autres fonctions gênantes comme les atomes lourds. La technique employée au cours de cette thèse s'est surtout focalisée sur un dépôt par voie liquide.

Finalement, elles doivent posséder des propriétés de stabilité tant au point de vue de la structure chimique en tant que telle mais également une photostabilité prononcée pour augmenter le temps de vie des dispositifs photovoltaïques.

2.2. Quelques exemple de molécules records

Il est évident qu'un record de conversion photovoltaïque ne peut s'atteindre que par les efforts de recherche conjoints tant de la part des chimistes concernant l'ingénierie moléculaire que de celle des physiciens mettant en place l'architecture des dispositifs. Dans la partie qui va suivre,

l'accent sera surtout porté sur l'ingénierie moléculaire ayant conduit aux molécules ayant permis d'atteindre des rendements de conversion records. Les semi-conducteurs organiques donneurs d'électrons peuvent être de deux natures différentes, ils sont, soit constitués de polymères, soit d'un composé moléculaire, appelé, par opposition aux macromolécules et parfois à tort, « petite molécule ».

Les semi-conducteurs organiques servant d'accepteur d'électrons font également l'objet de recherches afin d'améliorer les performances. Les travaux de cette thèse n'ayant pas porté sur la synthèse de tels matériaux, il ne sera pas nécessaire de rentrer dans les détails. Les molécules les plus utilisées, servant de standard pour les tests de nouveaux matériaux donneurs, sont des dérivés du fullerène. Le fullerène C₆₀ peut être réduit six fois de manière réversible, ce qui lui confère la particularité d'être un excellent accepteur d'électrons. Manquant de solubilité, cette molécule est utilisée dans des cellules solaires uniquement par dépôt sous vide. Les dépôts par voies liquides tendent à utiliser des dérivés et solubles du fullerène, fonctionnalisés par un groupement ester, qui sont le [6,6]-phényl-C₆₁-butyrate de méthyle, aussi appelé PC₆₁BM et [6,6]-phényl-C₇₁-butyrate de méthyle, nommé PC₇₁BM. Les différences entre ces deux molécules résident dans leurs niveaux d'énergie des orbitales frontières, dans leur absorption, en faveur du PC₇₁BM, ainsi que dans la forme qu'elles adoptent, le PC₆₁BM étant sphérique et le PC₇₁BM plutôt ellipsoïdal.

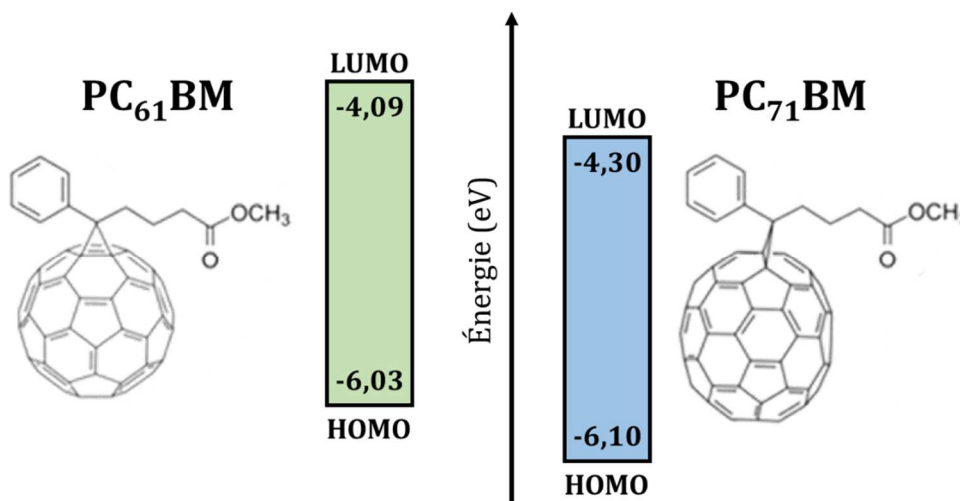


Figure 1.15. Structures moléculaires des molécules PC₆₁BM et PC₇₁BM ainsi que leurs niveaux d'orbitales moléculaires associées.

2.2.1 Les semi-conducteurs polymères

Bien qu'historiquement les premières cellules solaires en bicouche ayant apporté des rendements de conversion notables fussent constituées de semi-conducteurs moléculaires, c'est l'utilisation de polymères qui va démocratiser la recherche en ingénierie moléculaire pour les

matériaux donneurs d'électrons. De par leur combinaison unique de conjugaison électronique, de facilité de synthèse et de stabilité chimique, les polythiophènes se sont imposés comme fers-de-lance de ces polymères semi-conducteurs.⁶⁰

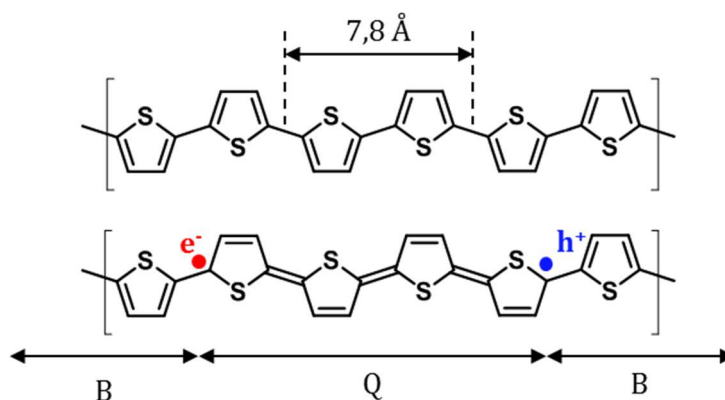


Figure 1.16. En haut : polythiophène en conformation S-anti. En bas : phases benzoïque et quinoïdale dans un polythiophène avec la présence d'un électron et d'une lacune électronique.

Les polythiophènes possèdent un état fondamental non-dégénéré empêchant la coexistence de domaines benzoïques et quinoïdaux sur la même chaîne.⁶¹ De plus, la forme quinoïdale (Q) des polythiophènes est bien moins stable que la forme benzoïque (B). En revanche, après photoexcitation, une phase Q d'une longueur finie peut être comprise entre deux phases B et voir l'apparition d'un électron et d'une lacune électronique, stabilisant l'électronégativité de l'architecture. C'est pourquoi le poly(3-hexylthiophène), aussi appelé P3HT (voir sa structure sur la figure 1.17), a suscité beaucoup d'intérêt pendant de nombreuses années. En 2003, Saricifti *et al.* ont démontré que les rendements de conversion des cellules à hétérojonction volumique utilisant le mélange P3HT:PC₆₁BM pouvaient atteindre plus de 3%, dépassant alors le record détenu par le mélange MEH-PPV:PC₆₁BM.^{48,62} Dès lors, plus de 1000 publications ont été répertoriées utilisant le mélange P3HT:PC₆₁BM entre 2003 et 2010.⁶³ Sa facilité de synthèse et de disponibilité ainsi que sa photostabilité ont été les clefs du succès du P3HT, permettant alors d'optimiser de nombreuses conditions aussi bien chimiques (influence de la régiorégularité et du poids moléculaire) que physiques sur les paramètres des dispositifs. Les records de conversion actuels concernant le P3HT sont aux alentours de 5%.⁶³

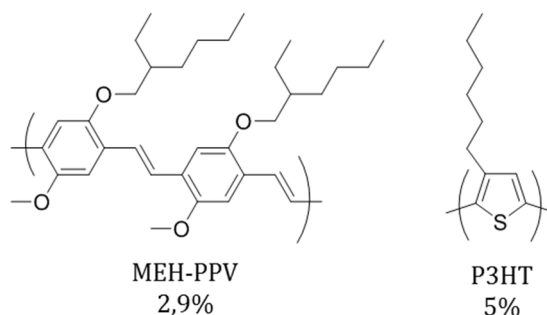


Figure 1.17. Structures moléculaires des polymères pionniers du photovoltaïque organique avec leurs rendements records associés en mélange avec le PC₆₁BM.

Les niveaux HOMO et LUMO du P3HT se situent respectivement à -5,0 eV et -3,1 eV, ceci lui confère donc la particularité d'être un matériau à grande bande interdite, limitant alors ses propriétés d'absorption et de surcroît les performances de photoconversion. Afin de la réduire, plusieurs solutions ont été envisagées. En 1984, Wudl *et al.* démontrent qu'il est possible de diminuer cette bande interdite par stabilisation du caractère quinoïdal du thiophène.⁶⁴ Pour ce faire, ils ont préparé le poly-(isothianaphtène) (PITN), un polymère portant un cycle benzénique fusionné au thiophène. L'énergie de résonance d'un cycle benzénique étant plus élevée que celle d'un thiophène, 152 kJ.mol⁻¹ contre 122 kJ.mol⁻¹, la fusion du cycle permet la stabilisation de la forme quinoïde ce qui a pour conséquence de réduire la valeur de la bande interdite qui passe alors à 1 eV.

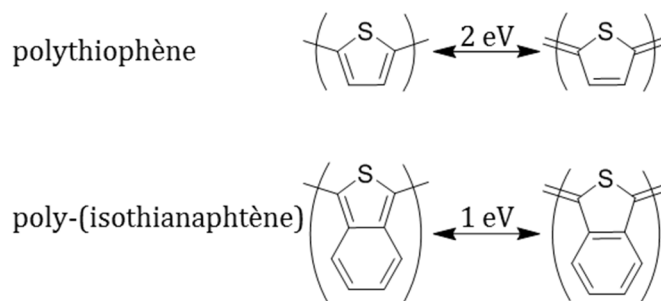


Figure 1.18. Stabilisation de la forme quinoïdale par fusion d'un cycle benzénique.

Une seconde méthode permettant d'abaisser la bande interdite d'un matériau organique consiste à alterner des blocs électrodonneurs (D) et des blocs électroaccepteurs (A). La grande différence de niveaux d'énergie entre les orbitales HOMO et LUMO des motifs D et A implique une faible hybridation de ces orbitales. De fait, les deux nouvelles orbitales frontières HOMO et LUMO hybrides, ainsi formées, sont plus proches de celles des deux motifs initialement considérés. La HOMO du composé final est proche de celle du bloc donneur d'électrons tandis que le niveau LUMO est essentiellement le reflet du niveau LUMO du motif attracteur. Outre la diminution de bande interdite qui en résulte, cette approche a été très étudiée dans la littérature

puisqu'elle permet un certain contrôle sur la position des niveaux HOMO et LUMO finaux par modification directe de la nature de chacun des motifs D et A initiaux.

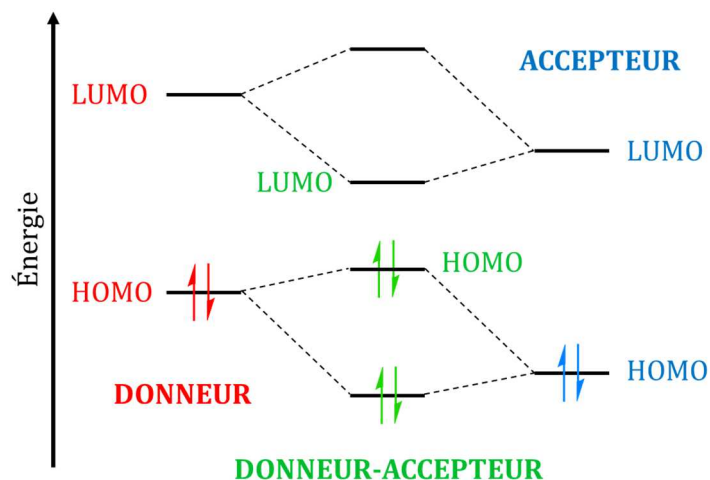


Figure 1.19. Illustration de l'hybridation des niveaux énergétiques pour un matériau organique à blocs donneurs et accepteurs.

La famille des motifs électroaccepteurs et électrodonneurs étant grande et variée, de nombreux polymères ont été synthétisés depuis le milieu des années 2000. Les combinaisons étant innombrables, les seules limitations à de tels systèmes copolymères seraient la solubilité et l'inventivité des chimistes. La figure 1.20 répertorie quelques blocs donneurs et accepteurs les plus couramment utilisés ainsi que les polymères parmi ceux ayant donné les meilleures performances photovoltaïques.

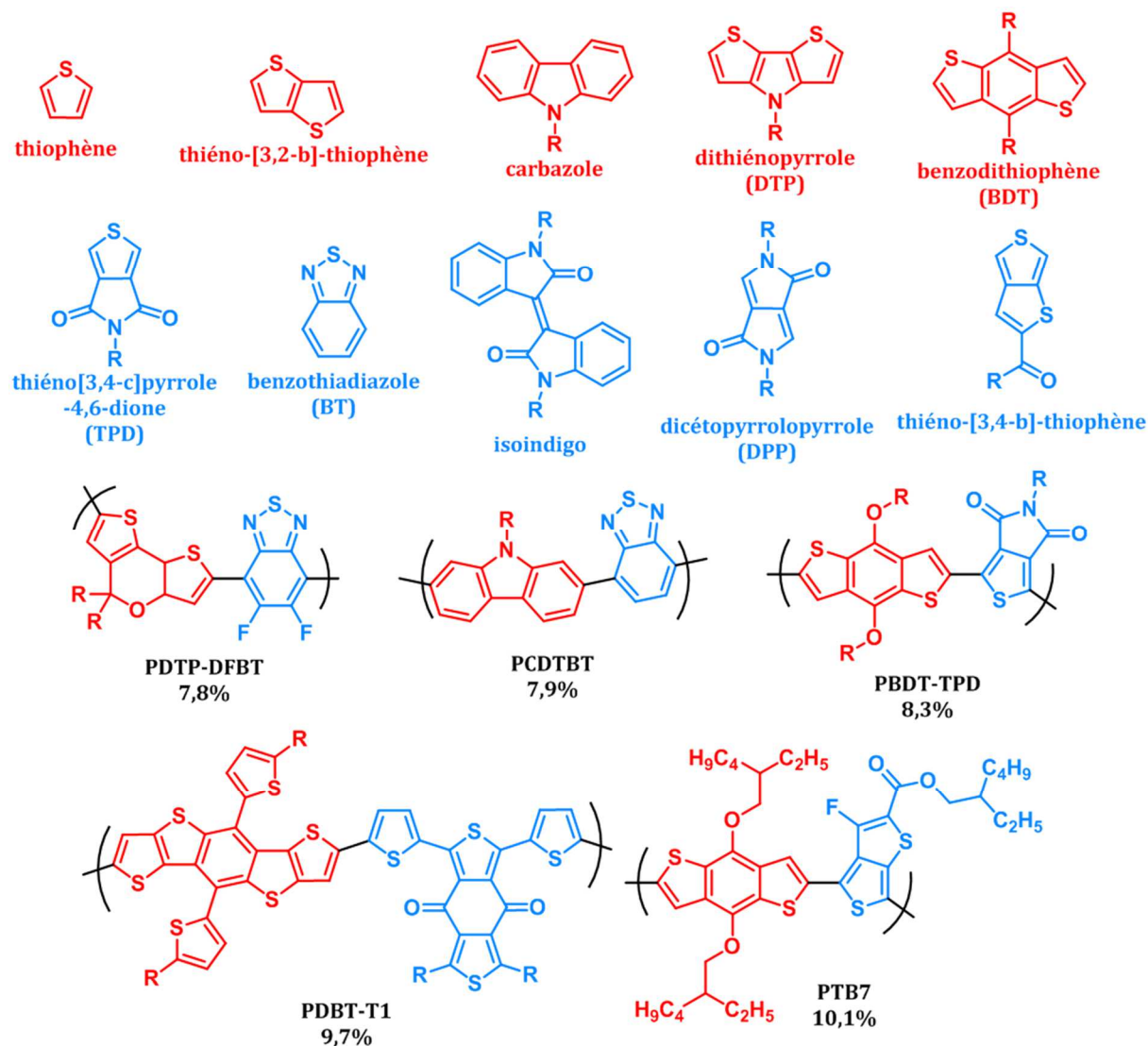


Figure 1.20. Quelques exemples de blocs électrodonneurs et électroaccepteurs communément utilisés dans les copolymères blocs ainsi que quatre exemples de polymères parmi les meilleurs performances.^{52,65-68}

La barre symbolique des 10% de rendement de conversion pour une cellule organique à simple hétérojonction volumique a été atteinte récemment par le polymère nommé **PTB7**.⁶⁹ Les paramètres électriques associés à ce rendement de conversion sont une tension à court-circuit de 0,78 V, un facteur de forme de 67% et surtout une très bonne densité de courant de 19,5 mA.cm⁻². Le **PTB7** est le fruit d'une ingénierie moléculaire ayant concerné la taille des chaînes alkyles et également la nature du motif accepteur thiéno[3,4-b]-thiophène.⁷⁰⁻⁷² L'introduction de l'atome de fluor sur le motif accepteur a eu pour rôle de baisser les niveaux HOMO et LUMO et ainsi gagner en V_{co} . Il a été démontré récemment que la nature et la taille des chaînes alkyles avaient un rôle prépondérant dans l'interaction entre les molécules donneuses et acceptrices. L'exemple apporté par Cabanetos *et al.* en est une illustration parfaite.⁶⁷ En faisant varier la taille et la nature des chaînes sur le polymère PBTTTPD, ils arrivent à obtenir des résultats totalement différents qui sont surtout dus aux variations liées à la densité de courant et au facteur de forme,

paramètres en lien étroit avec la structuration de la couche active (voir figure 2.21). Une ségrégation de phase idéale entre les domaines donneur et accepteur s'obtient par un équilibre subtil d'immiscibilité et d'interpénétration et ceci peut, entre autres, être contrôlé par la taille des chaînes alkyles.

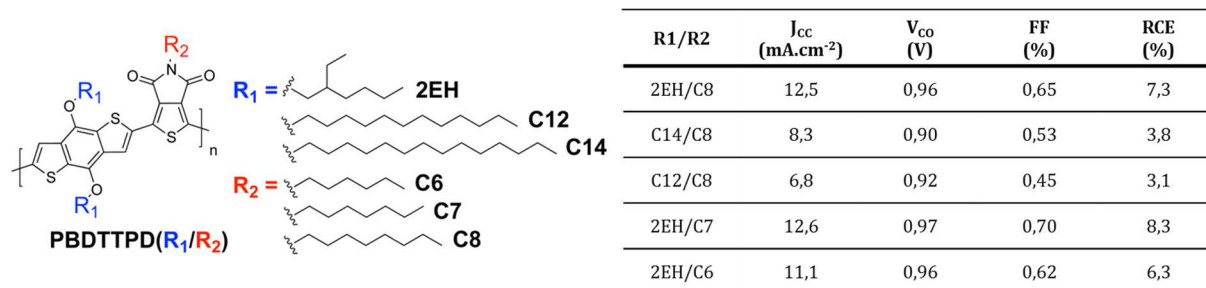


Figure 1.21. Exemple apporté sur Cabanetos et al. portant sur l'influence des chaînes alkyles sur les performances photovoltaïques du polymère PBDTTPD.⁶⁷

2.2.2 Les semi-conducteurs moléculaires

Les semi-conducteurs moléculaires désignent les semi-conducteurs n'étant pas des polymères. Le milieu scientifique du photovoltaïque organique leur donne le terme de « petites molécules » afin de les distinguer de leurs grands frères polymères. Les semi-conducteurs moléculaires possèdent l'avantage d'avoir une structure et un poids moléculaire parfaitement défini, à l'opposé de la polydispersité qu'implique un matériau polymère. De plus, ils sont plus simples à purifier par des méthodes standard de laboratoire, comme les colonnes sur gel de silice par exemple, ce qui diminue les risques d'avoir une mauvaise reproductibilité d'un lot à l'autre. Les molécules ont également l'avantage de pouvoir être déposées par sublimation.

Les molécules ayant donné les meilleurs rendements de conversion photovoltaïque sont essentiellement basées sur le même schéma que les polymères précédemment cités, c'est-à-dire des oligothiophènes ou des systèmes alternant des groupements donneurs et accepteurs d'électrons.⁷³ Les plus performantes sont de type accepteur-donneur-accepteur. L'une des molécules parmi les plus performantes ayant été déposées par sublimation a été obtenue par le groupe du professeur P. Bäuerle.⁷⁴ Il s'agit d'un oligothiophène de cinq unités comportant deux unités malononitriles aux deux extrémités de l'oligomère. Dans le cas présent, l'ingénierie moléculaire s'est employée à placer des groupements méthyles sur les bonnes positions permettant la meilleure structuration de la couche active. En mélange avec du fullerène C60, l'un des meilleurs rendements obtenus a été de 6,9% avec une V_{co} de 0,95 V, un J_{cc} de 11,5 mA.cm⁻² et un facteur de forme de 63%.

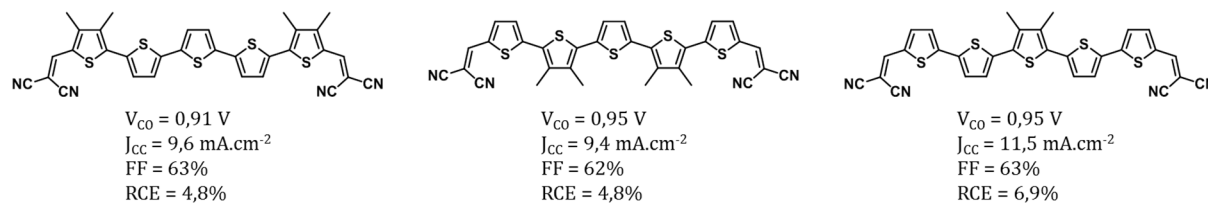


Figure 1.22. Molécules préparées par Bäuerle *et al.* déposées par sublimation.⁷⁴

D'autres molécules du même type ont été préparées par le même groupe de chercheurs, en faisant varier la taille de l'oligomère, en utilisant des thiophènes fusionnés ou en changeant la nature du groupement attracteur, mais aucune molécule répertoriée dans la littérature n'a réussi à atteindre ce résultat. Les inconvénients du dépôt par sublimation sont que les molécules doivent disposer d'une haute stabilité thermique mais surtout le coût que cela représente à l'échelle industrielle. En effet, alors que le processus de dépôt par voie liquide peut se faire sur de grandes surfaces par impression jet d'encre ou roll-to-roll, la sublimation empêche une production de masse. C'est pourquoi la tendance générale est d'utiliser un dépôt par voie liquide en solution. Dans ce cas les molécules doivent bien entendu présenter des chaînes solubilisantes.

Le meilleur exemple d'ingénierie moléculaire sur un semi-conducteur organique en vue d'une utilisation dans une cellule solaire a été réalisé sur la molécule 5,5'-bis{(4-(7-hexylthiophen-2yl)-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-c]pyridine)-3,3'-di-2ethylhexylsilene-2,2'-bithiophene} aussi appelée DTS(PTTh₂)₂ (voir figure 1.23). Cette molécule a été mentionnée pour la première fois dans la littérature par les groupes de A.J. Heeger et G. Bazan en 2011.⁷⁵

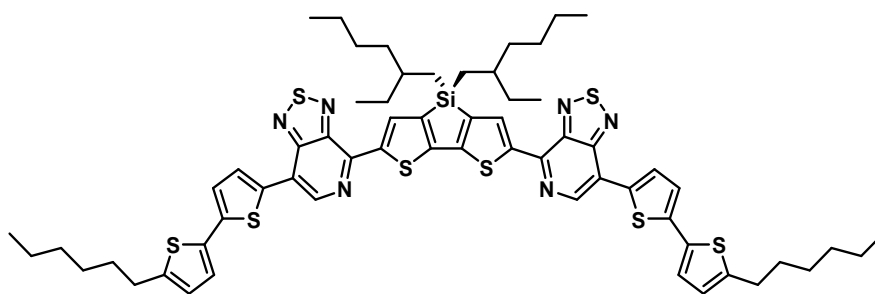


Figure 1.23. Structure moléculaire du DTS(PTTh₂)₂.⁷⁵

Le DTS(PTTh₂)₂ est une molécule également basée sur une l'alternance de motifs électrodonneurs et électroaccepteurs sous la forme D-A-D'-A-D ou D représente le motif bithiophène, A est le pyridyl[2,1,3]thiadiazole et D' est l'unité donneuse centrale constituée dans le cas présent d'un motif dithiénosilole. L'atome de silicium pontant les deux thiophènes a plusieurs rôles, il permet d'y greffer des chaînes alkyles améliorant la solubilité de la molécule, il rigidifie la structure aromatique et améliore la conjugaison par effet d'hyperconjugaison. Cette molécule possède des propriétés optoélectroniques tout à fait adaptées à une utilisation en cellule solaire en tant que matériau donneur d'électrons : il possède une forte absorption entre

500 nm et 800 nm, une bande interdite de 1,5 eV et des niveaux HOMO et LUMO situés respectivement à -5,2 eV et -3,6 eV. Cette molécule possède également une excellente mobilité de trous pour un composé organique de $0,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. En mélange avec le PC₇₁BM dans un rapport 7/3 en faveur du DTS(PTTh₂)₂, un rendement de conversion de 6,7% a été obtenu avec une V_{CO} de 0,78 V, une J_{CC} de $14,4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ et un facteur de forme de 59%. Suite à cette annonce de résultat record à l'époque pour une « petite molécule », de nombreuses publications ont reporté les études visant à l'amélioration des performances. Les recherches se sont axées sur la modification de la structure moléculaire ainsi que de l'ingénierie de dispositif. Seul le premier point sera abordé dans ce qui suit.

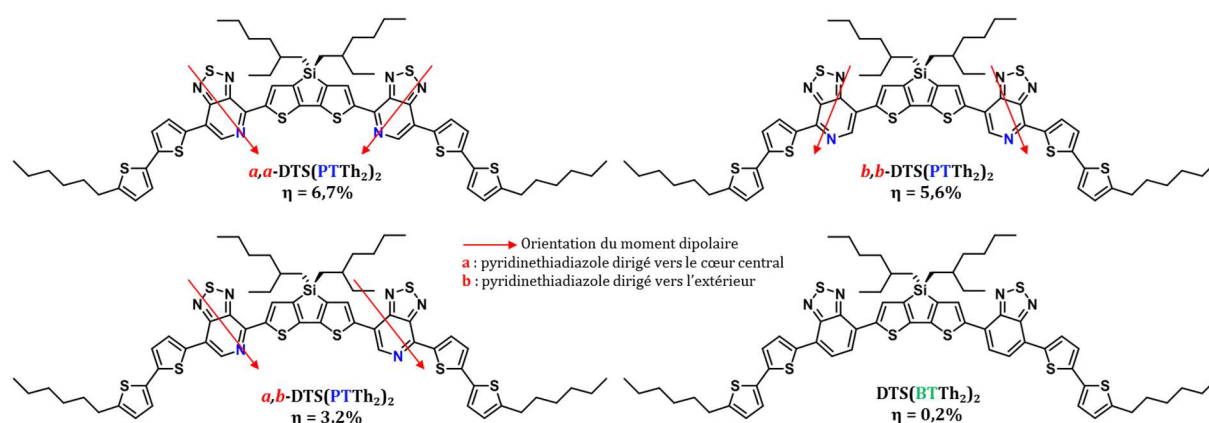


Figure 1.24. Modification de l'orientation des groupements électroattracteurs et les rendements de conversion photovoltaïques associés.⁷⁶

Une des premières modifications structurelles apportées au DTS(PTTh₂)₂ a été de changer l'orientation et la nature des groupements accepteurs à base de pyridyl[2,1,3]thiadiazole (PT) (voir figure 1.24).⁷⁶ Il est à noter que le remplacement du motif PT par un benzothiadiazole entraîne une chute importante du rendement de conversion. Des calculs DFT ont montré que le moment dipolaire de cette molécule possédait une grosse dépendance à sa conformation, ce qui n'est pas le cas des trois autres. Les interactions intermoléculaires entre dipôles tendent à favoriser l'auto-organisation des molécules à l'état solide, entraînant une meilleure structuration de la couche active. Ainsi, des mesures de rayons X rasants effectuées sur les cellules photovoltaïques montrent des nanodomains bien organisés dans le cas des deux molécules symétriques (*a,a*-DTS(PTTh₂)₂ et *b,b*-DTS(PTTh₂)₂ sur la figure 1.24) et de taille de l'ordre de 15-25 nm et un peu moins bien organisés pour la molécule asymétrique (*a,b*-DTS(PTTh₂)₂) avec des tailles de l'ordre de 25-50 nm. Cette bonne ségrégation de phase au sein de la couche active de la cellule explique entre autres les bons rendements observés dans le cas des molécules symétriques. Cette étude a mis en avant qu'une modification apparemment anodine d'un point de vue structurale peut avoir de grandes conséquences sur les propriétés optoélectroniques et

d'auto-organisation. Lors de la réflexion amenant à optimiser une structure moléculaire, une attention particulière doit être apportée aux interactions intermoléculaires.

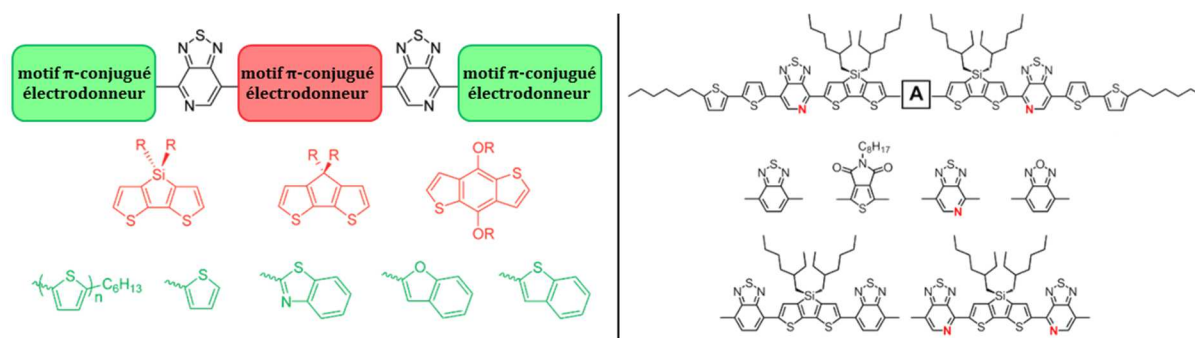


Figure 1.25. Modifications structurelles apportées par Bazan et al. sur le DTS(PTTh₂)₂.^{77,78}

Plusieurs études sur la modification structurelle du DTS(PTTh₂)₂ ont été réalisées par G. Bazan modifiant la nature des motifs électrodonneurs ou en allongeant la taille de la molécule.^{77,78} Bien entendu, ces modifications ont eu un impact sur les propriétés optoélectroniques des molécules. Certaines molécules présentent de meilleures absorptions que le DTS(PTTh₂)₂, d'autres ont des niveaux d'énergie HOMO et LUMO plus adaptées pour une meilleure dissociation de l'exciton ou une meilleure V_{CO} , mais aucune n'a permis d'augmenter le rendement de conversion photovoltaïque.

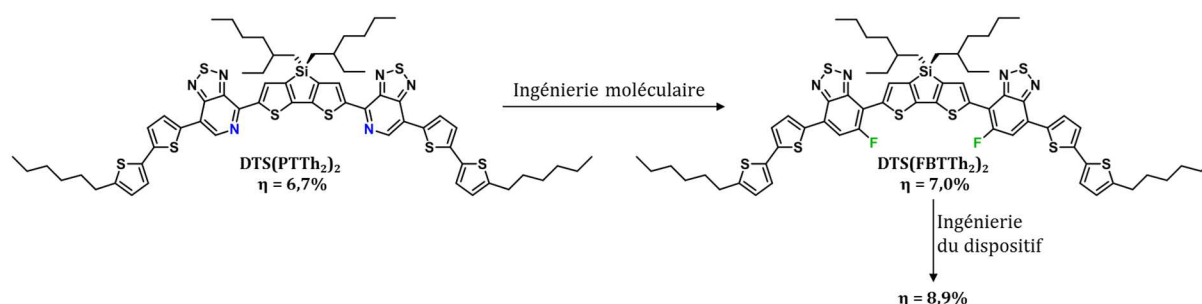


Figure 1.26. Évolution structurelle du DTS(PTTh₂)₂ en DTS(FBTTh₂)₂ ayant permis d'améliorer les rendements de conversion.^{79,80}

Finalement, l'évolution structurelle qui a permis d'améliorer les performances a été le remplacement des motifs attracteurs pyridyl[2,1,3]thiadiazole par des 5-fluorobenzo[c][1,2,5]thiadiazole (FBT), afin de former la molécule DTS(FBTTh₂)₂.⁷⁹ La motivation des chercheurs pour effectuer un tel changement était la durée de vie et la stabilité des cellules solaires basées sur le DTS(PTTh₂)₂. En effet, ils ont mis en avant le fait que le caractère acide du PEDOT:PSS, avait pour influence de protoner les atomes d'azotes des groupements pyridyl[2,1,3]thiadiazole. En plus de résoudre ce problème, l'introduction des motifs FBT a permis d'améliorer le rendement de conversion à 7%, toujours en mélange avec le PC₇₁BM dans un rapport 60:40 et avec une structure standard de cellule solaire. Une optimisation du

dispositif, qui ne sera pas discutée, a permis en 2013 d'atteindre un rendement de conversion de 8,9%.⁸⁰

De son côté, l'équipe du professeur Y. Chen à l'université de Nankai en Chine, a développé une série de nombreuses molécules basées sur un motif A-D-A.⁷³ Parmi toutes les molécules criblées, les plus performantes sont constituées d'un motif benzodithiophène en tant que donneur central et de 3-éthylrhodanine comme accepteur d'électrons aux extrémités des molécules, le tout étant séparé par des oligothiophènes. Le nombre de molécules étant trop important, seules les trois plus représentatives seront présentées dans ce qui suit.

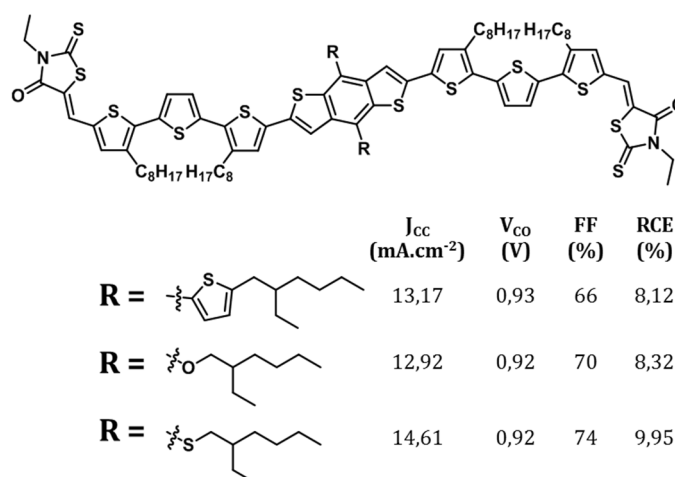


Figure 1.27. Exemples de molécules préparées par Y. Chen et al. avec les paramètres électriques associés.^{73,81-83}

Ces molécules possèdent de très bonnes absorptions dans le domaine du visible allant de 400 nm à 700 nm sur film mince. Le changement des groupements portés par le motif central a permis de mettre en évidence que les chaînes portées par un thiophène entraîne une moins bonne performance de conversion que celles portées par un hétéroatome. Les tensions à court-circuit sont équivalentes quelle que soit la molécule considérée, en revanche la densité de courant et le facteur de forme subissent des différences. Les chaînes thioalkyles sont connues pour être moins électrodonneuses que les chaînes alkoxyles et leur utilisation avaient déjà été mises en avant pour l'amélioration des performances dans des dispositifs photovoltaïques.⁸⁴ De ce fait, la bande interdite subit une légère augmentation lors du passage de l'atome d'oxygène à l'atome de soufre, ce qui a pour conséquence d'étendre la gamme d'absorption. De plus, elles permettent une meilleure organisation de la molécule. Une meilleure absorption et une meilleure organisation ont permis d'améliorer des paramètres électriques tels que la densité de courant et le facteur de forme. Un rendement de conversion record de 9,95% (certifié à 9,93%) a été atteint. Ce résultat constitue la meilleure performance pour une utilisation d'une « petite molécule » dans une cellule solaire organique simple jonction à l'heure de l'écriture de ce

manuscrit. La barre symbolique des 10% n'a jamais été aussi proche, et l'utilisation de « petites molécules » rattrape rapidement le retard qu'elle avait accumulé vis-à-vis des polymères.

Il existe cependant une manière de concevoir des molécules pour une utilisation en cellule solaire organique autre que l'utilisation de dérivés d'oligothiophènes et de motifs donneurs et accepteurs. Il s'agit de tirer profit des caractéristiques intrinsèques d'autres types de chromophores/colorants et d'en moduler les propriétés optoélectroniques par fonctionnalisation. C'est en particulier le cas des squaraines, des mérocyanines et des BODIPYs. Ces trois familles de molécules sont des cas particuliers des cyanines. Les cyanines sont des molécules constituées de deux atomes d'azote séparés par un nombre impair de carbones de configuration sp^2 .⁸⁵ Elles sont facilement synthétisables et présentent de très bonnes propriétés d'absorption.^{86,87}

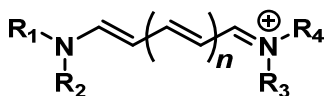


Figure 1.28. Structure moléculaire générale d'une cyanine.

Les squaraines sont des molécules zwitterioniques obtenues par condensation d'un composé aromatique sur l'acide squarique. Elles absorbent de manière intense, sur une large gamme et elles sont photochimiquement très stables.⁸⁸ Elles ont déjà fait l'objet d'études pour des utilisations dans des cellules solaires organiques. Le premier exemple marquant remonte à 2008 où Marks *et al.* ont publiés un rendement de conversion de 1,24% en utilisant une squaraine fonctionnalisée absorbant entre 550 nm et 900 nm sur film en mélange avec du PC₆₁BM.⁸⁹ Le rendement a été amélioré deux années plus tard à 1,99% en apportant une légère modification structurale à la molécule sur la chaîne alkyle et en changeant l'accepteur d'électron au profit du PC₇₁BM.⁹⁰ Les performances de conversion semblaient alors limitées par le facteur de forme signifiant une mauvaise morphologie de la couche active. En 2009, F. Würthner et K. Meerholz publient une squaraine permettant de convertir 1,79% de l'énergie solaire en mélange avec du PC₆₁BM.⁹¹ Malgré une tension à court-circuit assez faible de 0,31 V, la très bonne absorption de la molécule confère au dispositif une densité de courant très élevée de 12,6 mA.cm⁻². Enfin, le record de conversion pour une cellule utilisant un motif squaraine est détenu par Forrest *et al.* qui publie en 2011 un rendement de 5,5%.⁹²

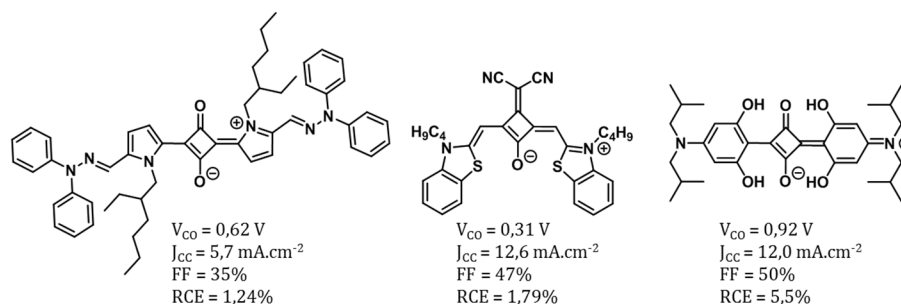


Figure 1.29. Exemples de squaraines utilisées dans des cellules photovoltaïques organiques à hétérojonction volumique.^{89,91,92}

Les mérocyanines sont des demi-cyanines, ne comprenant donc qu'un atome d'azote, l'autre côté étant fonctionnalisé par des cycles aromatiques. Il est courant d'y trouver des motifs électroattracteurs comme les malononitriles afin d'augmenter le transfert de charge intramoléculaire et ainsi l'absorption. Cela permet également de moduler les niveaux d'énergie HOMO et LUMO. Les seuls cas faisant référence à une utilisation de mérocyanine dans une cellule solaire organique sont attribués à F. Würthner et K. Meerholz.⁹³⁻⁹⁶ L'avantage qu'ont ces mérocyanines face aux squaraines est que les tensions à court-circuit extraites des dispositifs sont situées entre 700 mV et presque 1V. Les premiers résultats étaient issus d'un mélange avec le PC₆₁BM déposé par voie liquide et les meilleurs rendements obtenus étaient de l'ordre de 2%. Les mérocyanines disposant d'une grande stabilité thermique, les molécules disposant de peu de chaînes alkyles ont pu être déposées par sublimation avec du fullerène C₆₀. Un rendement de 6,1% a pu alors être obtenu dans ces conditions.

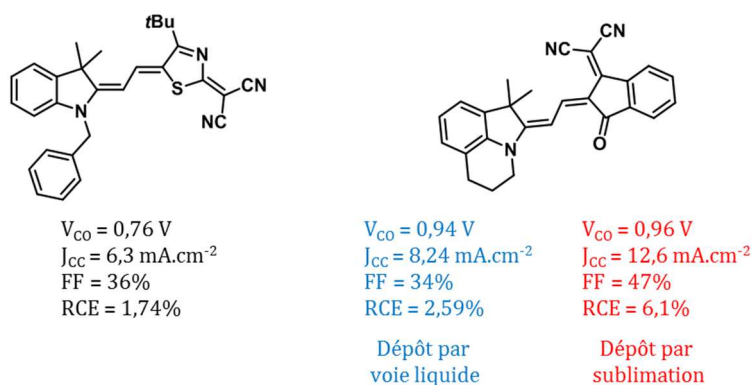


Figure 1.30. Exemples de mérocyanines utilisées dans des cellules photovoltaïques organiques à hétérojonction volumique.⁹³⁻⁹⁶

Le BODIPY est un cas particulier d'une cyanine dont les deux atomes d'azote sont compris dans un cycle pyrrolique et sont éloignés de trois carbones. Ils ont été complexés avec un atome de bore (III) afin de rigidifier la structure ce qui lui confère des propriétés optoélectroniques intéressantes. Les BODIPYs ayant largement fait l'objet d'études lors de ces travaux de thèse, la partie qui va suivre, leur est totalement dédiée.

2.3. Le BODIPY, historique et utilisation en cellules solaires

Du fait de ses propriétés optoélectroniques et de son aisance de fonctionnalisation, le motif BODIPY a largement été étudié pour des applications photovoltaïques au cours de ces travaux de thèse.

Le terme BODIPY fait référence au nom IUPAC 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacène ou plus simplement **borodipyrrrométhène**. Il a été découvert par sérendipité par les chimistes allemands A. Treibs et H.-H. Kreuzer en 1968 alors qu'ils faisaient des recherches sur l'acylation du pyrrole catalysé par des acides de Lewis comme le $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$.⁹⁷ Il s'agit d'un complexe de bore (III) composé d'un cycle à six membres entouré de deux unités pyrroles. La numérotation officielle du motif BODIPY est telle qu'elle est représentée dans la figure 1.31, suivant la numérotation du motif indacène. Cependant, une seconde numérotation issue de celle des porphyrines est également d'usage. Ainsi, les positions 3 et 5, les positions 2 et 6 et les positions 1 et 7 sont respectivement nommées α , β et γ . Il en va de même pour la position 8 qui se fait également appelée *pseudo-méso* ou *méso* par abus de langage.

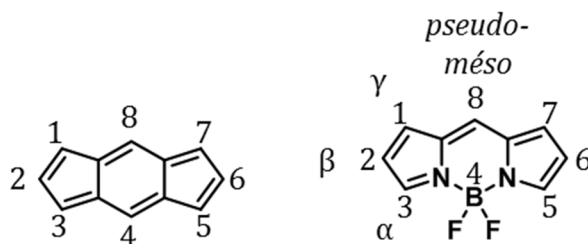


Figure 1.31. Structures moléculaires et numérotations de l'indacène et du BODIPY.

Le BODIPY est en réalité un ylure, la charge négative étant portée par l'atome de bore et la charge positive par l'un des deux azotes du fait de la forme mésomère. Par commodité ces charges ne seront pas présentées sur les structures moléculaires.

La synthèse du BODIPY peut s'effectuer de deux manières. Il s'agit dans les deux cas de condenser un pyrrole soit sur un aldéhyde soit sur un chlorure d'acyle (voir figure 1.32).^{98,99} La condensation de deux équivalents de pyrrole sur un aldéhyde conduit à la formation d'un intermédiaire dipyrrométhane. Cette étape est catalysée à l'acide, en général le TFA, et est rapide. Après un lavage à l'eau, le dipyrrométhane est ensuite oxydé par la 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ) ou la tétrachloro-1,4-benzoquinone (*p*-chloranil) afin de former le dipyrrométhène. Ce dernier est ensuite complexé *in situ* au $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ en présence d'une base, généralement une amine comme la triéthylamine. La seconde voie de synthèse implique une condensation du pyrrole sur un chlorure d'acyle. Cette méthode permet l'obtention du dipyrrométhène directement mais requiert plus de temps que la précédente. La complexation

est identique à la précédente. Dans les deux cas, les rendements de synthèse se situent autour de 30%.

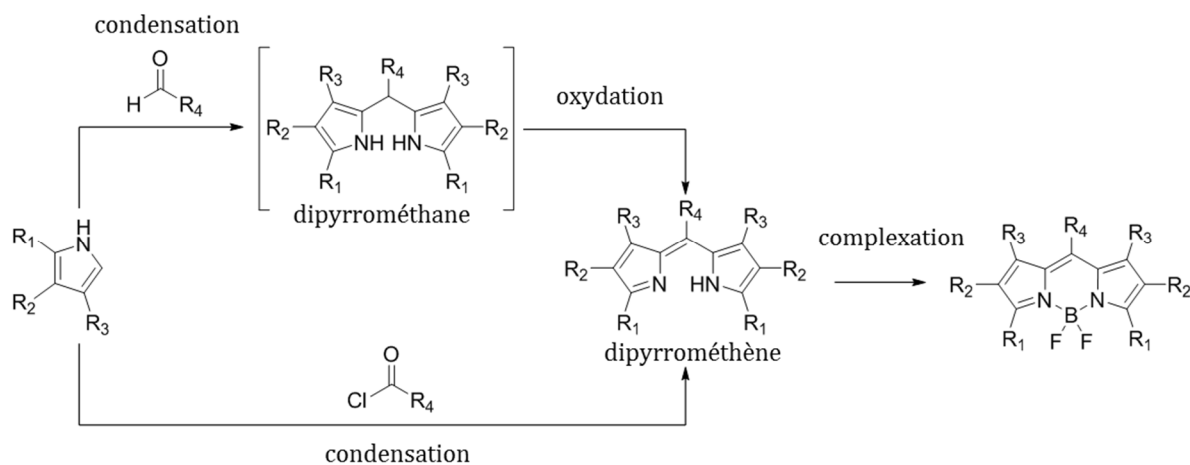


Figure 1.32. Voies de synthèse du BODIPY.

La modulation des propriétés optoélectroniques du BODIPY passe par sa fonctionnalisation. Celle-ci peut s'effectuer en amont ou en aval de sa préparation. En effet, le pyrrole possède trois positions fonctionnalisables et l'aldéhyde ou le chlorure d'acyle en possède une. L'utilisation de deux pyrroles différents permet également de préparer des BODIPYs asymétriques.

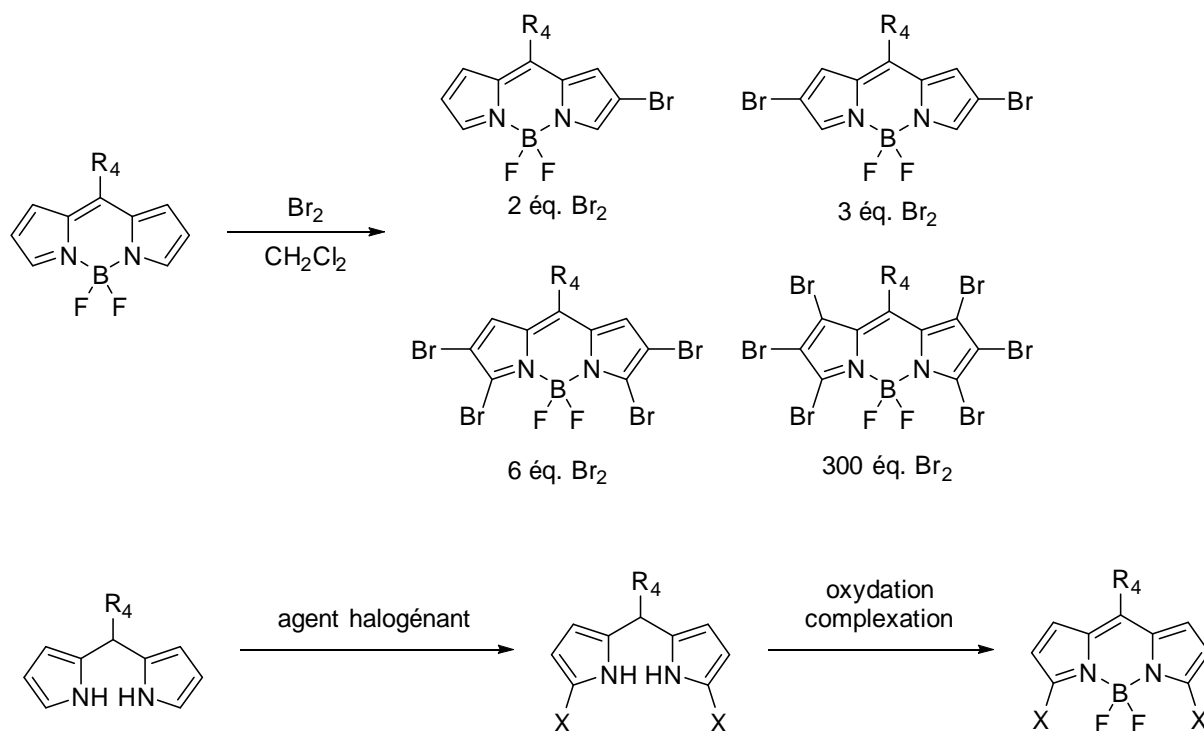


Figure 1.33. Halogénations du motif BODIPY.^{100,101}

L'halogénéation du motif BODIPY est un excellent moyen d'offrir la possibilité de fonctionnalisation par couplage croisé au palladium ou substitution nucléophile aromatique. Il

est possible d'obtenir régiosélectivement des BODIPYs halogénés en positions 2,6 ou 3,5. Les positions les plus nucléophiles du BODIPY sont les positions 2,6. Ainsi, halogéner le motif BODIPY non fonctionnalisé revient dans un premier temps à effectuer la réaction sur ces positions de manière régiosélective. En augmentant le nombre d'équivalents d'agent halogénant, les positions 3,5 peuvent être halogénées tandis qu'il faut un très large excès d'agent halogénant pour effectuer la réaction sur les positions 1,7.¹⁰⁰ Il est donc impossible d'obtenir le BODIPY dihalogéné seulement en positions 3,5 par cette méthode. En revanche, l'halogénéation du dipyrrométhane s'effectue de manière régiosélective sur ces positions. Après des étapes d'oxydation en dipyrrométhène puis de complexation il est donc possible d'obtenir le BODIPY dihalogéné en positions 3,5. Une fois ces BODIPYs à disposition, il est possible d'effectuer des couplages croisés au palladium ou des substitutions nucléophiles aromatiques.

Une seconde méthode de fonctionnalisation du BODIPY consiste à effectuer une réaction de type Knoevenagel afin de former des doubles liaisons sur les positions 3,5. Le prérequis à cette réaction est que le BODIPY doit nécessairement porter des groupements méthyles sur ces mêmes positions. Cette réaction consiste donc à condenser un aldéhyde sur les méthyles du BODIPY. Contrairement aux condensations de Knoevenagel classiques, cette réaction avec la pipéridine comme base fonctionne très mal avec des aldéhydes portant des groupements électroattracteurs. De manière non conventionnelle, la présence de groupements électrodonneurs est privilégiée, et plus l'aldéhyde sera riche électroniquement, meilleurs seront les rendements de conversion. Le mécanisme a récemment été élucidé par Gräf *et al.* alors que les auteurs ont réussi à isoler un intermédiaire réactionnel (voir figure 1.34).¹⁰²

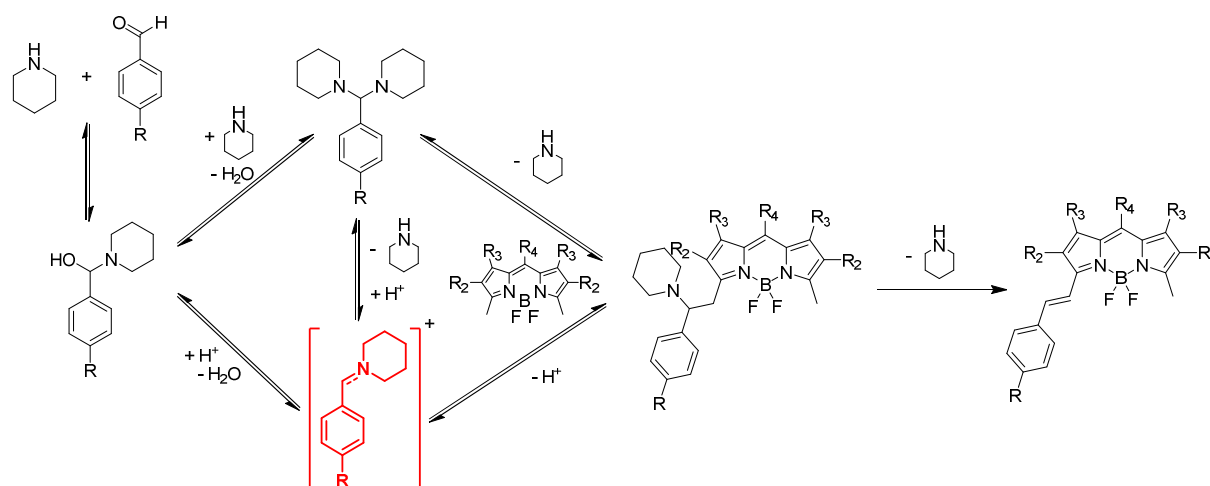


Figure 1.34. Mécanisme réactionnel des réactions de Knoevenagel proposé par Gräf *et al.*¹⁰²

La première étape consiste en l'attaque nucléophile de la pipéridine sur l'aldéhyde pour former l'hémiaminal. Ce dernier peut alors réagir avec une seconde molécule de pipéridine pour former

l'aminal qui est l'intermédiaire qui a été isolé. La formation du pipéridinium peut avoir lieu soit par élimination d'une pipéridine de l'aminal soit par élimination d'eau de l'hémiaminal. C'est la réactivité de cet intermédiaire pipéridinium qui va prépondérer sur la réactivité de l'aldéhyde, favorisant alors les groupements électrodonneurs. Intervient ensuite la réaction avec le méthyle de la position 3 du BODIPY pour former l'intermédiaire β -amino. Cet intermédiaire réactionnel est responsable de la configuration de la double liaison qui va être créée par élimination de pipéridine. En effet, la gêne stérique apportée par la pipéridine est moins prononcée que celle du cycle aromatique, qui se retrouve alors avec une configuration antipériplanaire vis-à-vis du cœur BODIPY. La dernière étape consiste en l'élimination de la pipéridine formant la double liaison avec une conformation *trans*. Elle constitue l'étape cinétiquement déterminante et peut être accélérée par ajout d'une trace d'acide (acide acétique, *p*TsOH) dans le milieu réactionnel. Selon le nombre d'équivalents d'aldéhyde et de sa réactivité, il est possible d'obtenir les composés mono et bis-styryles.

La fusion de cycles aromatiques autour du motif BODIPY consiste en une autre méthode de fonctionnalisation. Ceci permet entre autres d'augmenter la planéité du système. Toutes ces différentes fonctionnalisations permettent d'augmenter le chemin de délocalisation des électrons et ainsi de moduler les propriétés optoélectroniques du BODIPY.

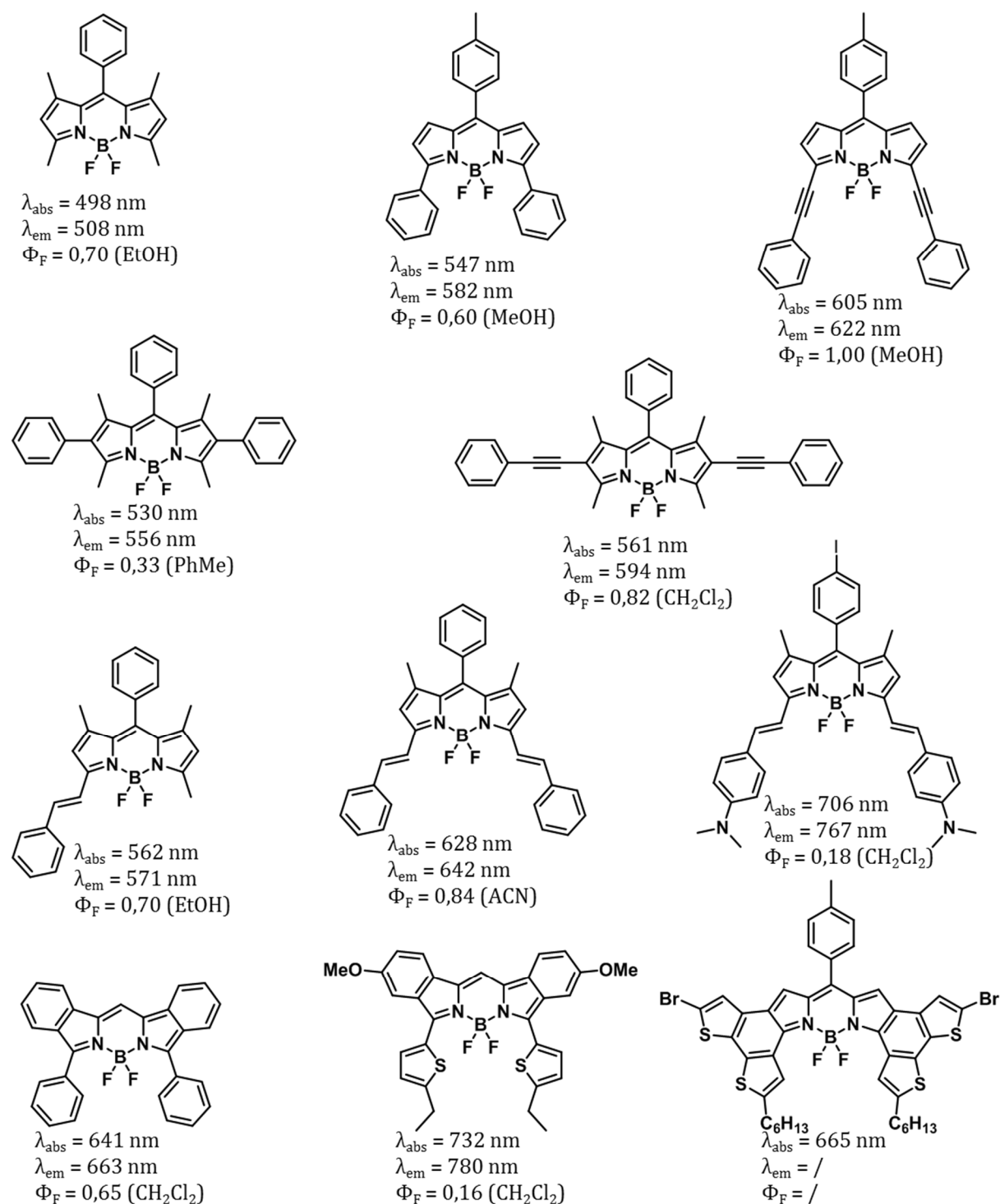


Figure 1.35. Quelques exemples de fonctionnalisations de BODIPYs ainsi que leurs paramètres optiques associés.^{99,103-107}

Comme cela est démontré sur la figure 1.35, les fonctionnalisations des positions 2,6 et 3,5 n'ont pas la même influence sur les propriétés optiques de BODIPY. Les positions 3,5 permettent une plus grande délocalisation des électrons que les positions 2,6. Concernant les réactions de Knoevenagel, le passage d'un système mono à bis styryle permet également d'augmenter le chemin de délocalisation et ainsi conduire à un déplacement des longueurs d'onde d'absorption

et d'émission vers les basses énergies. Il en va de même pour l'introduction de motifs électrodonneurs. Par exemple, les groupements diméthylamino permettent d'étendre la gamme d'absorption de 78 nm par rapport à la version sans groupement donneur. Les fonctionnalisations en positions 1,7 sont plus rares du fait de leur faible réactivité. Des systèmes tétrastyryles fonctionnalisés en 3,5 et 1,7 ont tout de même été synthétisés. Des aldéhydes très riches en électrons sont alors requis pour fonctionnaliser les positions 1,7 et les rendements de synthèse sont assez mauvais.^{108,109}

Les nombreuses possibilités de post-fonctionnalisation du BODIPY permettent d'en modifier les propriétés optoélectroniques et donc de moduler la valeur de son gap optique. De plus, il est possible de conserver une structure relativement plane des systèmes conjugués à base de BODIPY. Ceci lui confère donc un certain intérêt dans le cadre de l'ingénierie chimique dédiée à une utilisation dans des cellules solaires organiques. Le premier exemple d'une telle utilisation a été réalisé en 2009 par la collaboration entre les équipes du Dr. R. Ziessel et du Dr. J. Roncali.^{110,111} La molécule **1.A**, composé d'un système bistyryle sur les positions 3,5, avait alors atteint 1,34% de rendement de conversion énergétique en mélange avec le PC₆₁BM. Le couplage d'un motif bithiophène sur la position 8 pour former le composé **1.B** permet d'améliorer la mobilité des trous au sein du domaine constitué par le BODIPY. Un rendement de 2,17% a alors été atteint.¹¹² Basées sur le même motif bistyryle, mais cette fois en utilisant des motifs thiophène ou bithiophène, les molécules préparées par Bura *et al.*, et en particulier le **TB2**, ont permis d'atteindre des rendements records pour un BODIPY allant jusqu'à 4,7%.¹¹³ Cette performance est due à plusieurs facteurs. Premièrement, le **TB2** présente une très bonne mobilité ambipolaire des charges, c'est-à-dire transportant aussi bien les électrons que les trous, de l'ordre de $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. De plus, sa nature cristalline permet d'obtenir une bonne organisation au sein de la couche active après recuit de cette dernière. Pour finir, ce colorant possède une absorption sur film mince intense sur deux gammes d'absorption entre 300 nm et 520 nm puis entre 600 nm et 900 nm. Depuis cette molécule TB2 a fait l'objet de collaborations des groupes Allemands qui ont réussi à augmenter son efficacité de conversion jusqu'à 5,3%. Plusieurs molécules basées sur des motifs BODIPY ont été utilisées dans des cellules solaires organiques, certaines fonctionnalisées en positions 2,6 ont atteint 3,22% de rendement de conversion.¹¹⁴ Des polymères de BODIPY sont également à répertorier mais ceux-ci ont montré des performances en deçà des systèmes moléculaires.¹¹⁵⁻¹¹⁷ Un florilège de molécules et polymères à base de BODIPY a été sélectionné et est représenté dans la figure 1.36 avec les performances associées présentées dans le tableau 1.1.

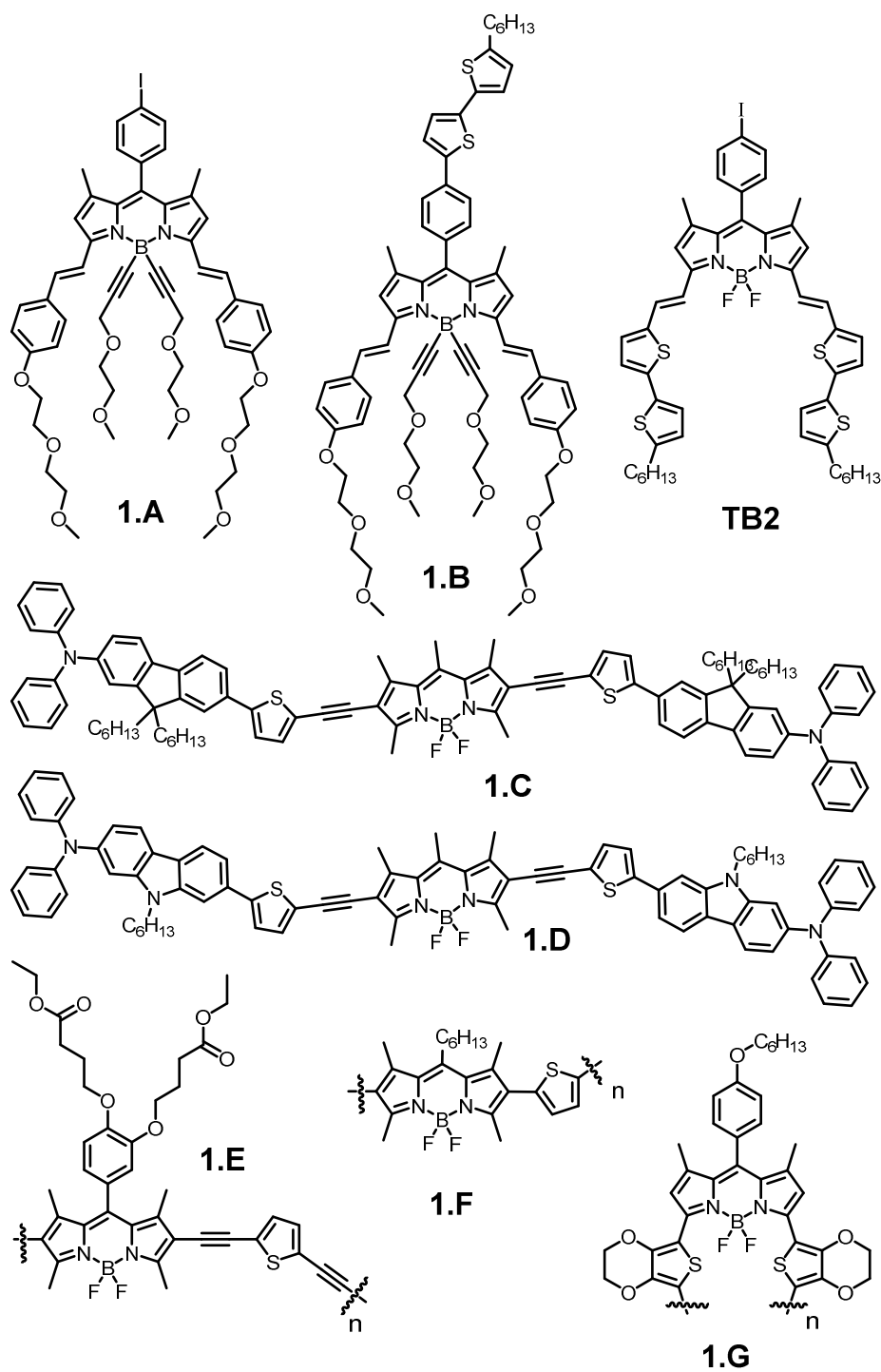


Figure 1.36. Quelques exemples de BODIPYs utilisés dans des cellules solaires organiques.^{110,112-117}

Tableau 1.1. Performances photovoltaïques associées aux molécules présentées dans la figure 1.36.^{110,112-117}

Molécule	V_{co} (V)	J_{cc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	FF (%)	RCE (%)
1.A	0,75	4,14	44	1,34
1.B	0,74	6,9	38	2,17
TB2	0,70	14,3	47	4,7
1.C	0,99	8,3	40	3,22
1.D	0,93	7,5	37	2,56
1.E	0,80	4,8	51	2,0
1.F	0,88	2,65	26	0,62
1.G	0,31	7,87	39	0,95

Plus récemment, le motif BOPHY, complexe dinucléaire de bore (III) composé de deux cycles à six membres fusionnés entourés de deux unités pyrroles, a été répertorié dans la littérature. Ses propriétés optoélectroniques font de lui un candidat idéal pour une utilisation en cellule solaire organique. Des molécules basées sur ce nouveau motif ont été préparées au cours de cette thèse et il en sera question dans le chapitre 3.

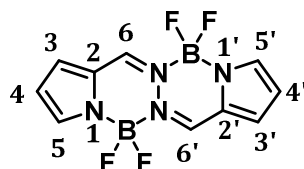


Figure 1.37. Structure du BOPHY.

2.4. Caractérisation des colorants à caractère semi-conducteurs organiques

Outre les méthodes standard d'analyses des molécules organiques comme la spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (RMN) ou la spectroscopie de masse, les semi-conducteurs nécessitent d'être caractérisés de manière plus spécifique. Les propriétés d'absorption et de fluorescence des nouvelles molécules synthétisées ont été élucidées par spectroscopie UV/visible. Les propriétés électrochimiques ont quant à elles été déterminées par voltampérométrie cyclique.

2.4.1 Spectroscopie UV/visible

Le premier processus à rentrer en jeu est l'absorption de lumière, c'est-à-dire une interaction entre le corps et l'onde du rayonnement lumineux incident. L'onde électromagnétique va entrer en résonance avec le nuage électronique du corps en question et être absorbée. Afin de s'accommoder de ce nouvel excès d'énergie, un électron du composé va alors être promu de son état fondamental vers un niveau d'énergie supérieur constitué d'orbitales vacantes et anti-liantes.

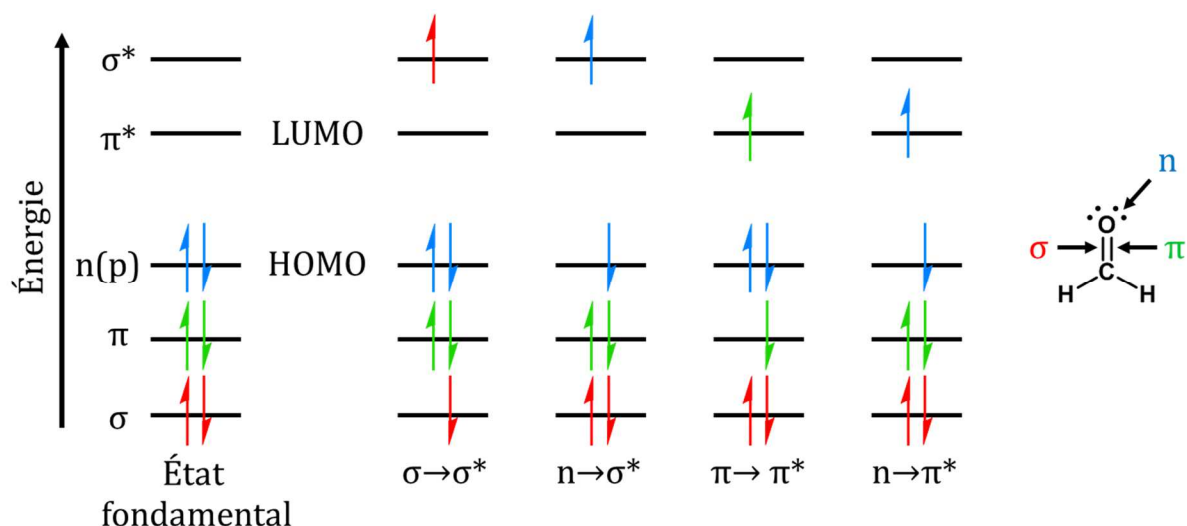


Figure 1.38. Niveaux d'énergie des orbitales moléculaires du formaldéhyde.¹¹⁸

Les transitions d'un électron vers un état excité sont multiples mais ne requièrent pas toutes la même énergie. L'exemple du formaldéhyde permet d'exemplifier simplement cette théorie. La fonction carbonyle de cette molécule est composée de deux orbitales liantes, une σ et une π , ainsi que de deux orbitales anti-liantes n portées par l'atome d'oxygène. Comme cela est montré sur la figure 1.38, les transitions peuvent être classées selon leurs énergies requises dans l'ordre suivant : $n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$. Bien entendu, la nature et le nombre d'atomes composant une molécule ayant une influence sur les orbitales moléculaires, les transitions seront différentes selon le composé étudié mais, en général, l'ordre établi précédemment est respecté.

Expérimentalement, l'efficacité d'absorption de la lumière d'un composé à une longueur d'onde λ est définie par son absorbance A (équation 1.1) où I_{λ}^0 et I_{λ} correspondent respectivement aux intensités lumineuses incidente et transmise. En général, l'absorbance suit la loi de Beer-Lambert exprimée par l'équation 1.2, où $\varepsilon(\lambda)$ désigne le coefficient d'absorption molaire à la longueur λ , exprimé en $M^{-1} \cdot cm^{-1}$, c est la concentration de l'espèce étudiée dans le milieu, en $mol \cdot l^{-1}$ et enfin l est la longueur parcourue par la lumière dans le milieu et est exprimée en cm. L'absorbance est donc sensée avoir une évolution linéaire en fonction de la concentration. Dans certains cas, ceci n'est pas respecté et met en évidence la présence d'agrégats ou d'une impureté absorbante perturbant la mesure.

$$A(\lambda) = \log \frac{I_{\lambda}^0}{I_{\lambda}} \quad (\text{Équation 1.5})$$

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda)lc \quad (\text{Équation 1.6})$$

Le coefficient d'absorption molaire est donc un paramètre intrinsèque au composé étudié à une température et un solvant donné. Dans le cas d'une étude pour des cellules solaires organiques, l'absorption en solution est assez peu révélatrice du comportement de la molécule à l'état solide. Ainsi, il est nécessaire d'effectuer des mesures d'absorption sur film mince. À l'état solide, les molécules vont s'auto-organiser créant des interactions entre les orbitales π . Plusieurs cas de figures sont alors à envisager : les interactions mettent en jeu un empilement particulier, induisant une organisation des moments dipolaires des molécules, il s'agit alors d'agrégats H ou J. H dénote pour hypsochrome (c'est-à-dire déplacement vers les hautes énergies) et J pour Jelly (du nom de son inventeur) et fait intervenir un déplacement bathochrome (vers les basses énergies). Un autre cas, couramment observé, ne fait pas intervenir d'organisation particulière des moments dipolaires, mais induit néanmoins un déplacement bathochrome liés à la création de structures vibroniques. Dans tous les cas il est possible de calculer le gap optique à partir du spectre d'absorption en film mince grâce à l'équation 1.3, issue de la définition de l'énergie d'un photon, où h est la constante de Planck ($6,626.10^{-34}$ J·s), c la vitesse de la lumière ($299\,792\,458$ m.s $^{-1}$) et λ la longueur d'onde correspondant au croisement de la tangente au spectre au point d'inflexion vers les basses énergies avec l'axe des abscisses.

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1239,8}{\lambda} \text{ eV} \quad (\text{Équation 1.7})$$

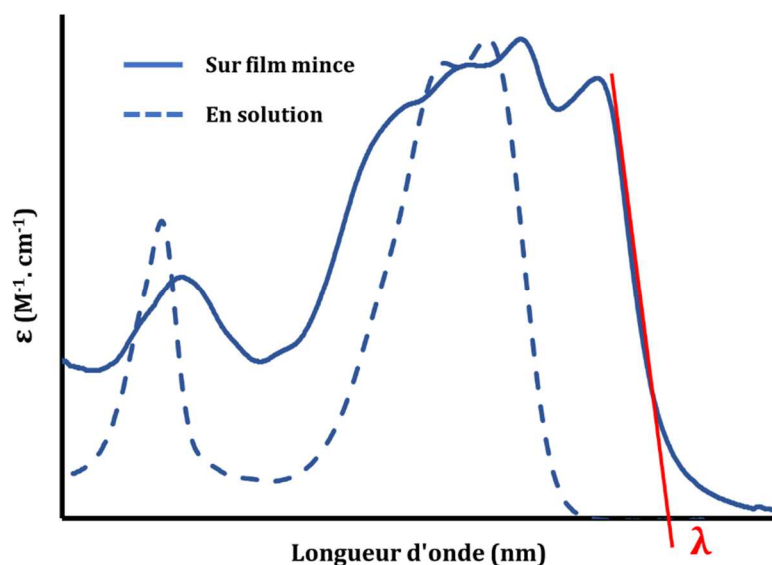


Figure 1.39. Exemples de spectres d'absorptions en solution (pointillés) et sur film mince (trait plein). Le déplacement étant bathochrome, il est ici question d'un agrégat J.

La luminescence constitue l'aptitude d'un corps à réémettre de la lumière après absorption d'énergie.^{118,119} Elle se retrouve sous plusieurs formes selon la méthode d'excitation. Par exemple, si la source d'énergie est un champ électrique, il sera alors question d'électroluminescence, en revanche si l'excitation a lieu par le biais d'un phénomène chimique ça

sera de la chimiluminescence, etc. Les travaux présentés dans cette thèse seront focalisés sur la photoluminescence, c'est-à-dire la restitution de lumière en réponse à une absorption de photons.

Les molécules synthétisées au cours de cette thèse, et en particulier les BODIPYs, étant fluorescentes il est nécessaire d'évaluer les paramètres d'émission afin de les caractériser. Quand elle est dans son état excité, une molécule cherche alors à se défaire de cet excès d'énergie pour revenir à son état fondamental qui est plus stable. Plusieurs voies de désexcitation sont alors envisageables (voir figure 1.40). Certaines entraînent une émission lumineuse, d'autres non. Il sera alors question de procédés radiatifs et non-radiatifs respectivement. Les processus entraînant une photoluminescence sont la fluorescence, la fluorescence retardée et la phosphorescence.

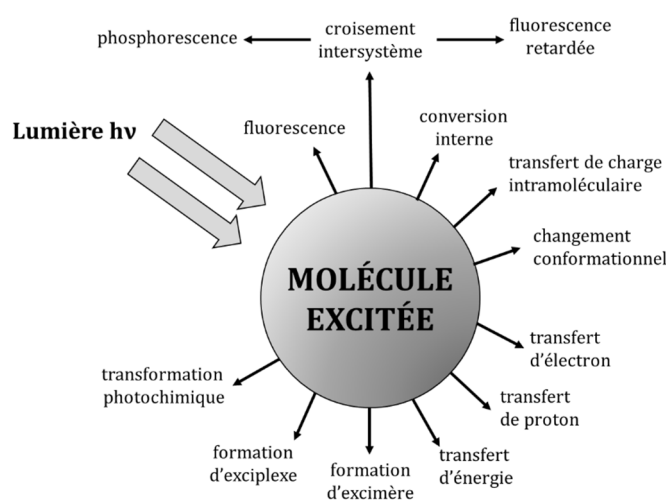


Figure 1.40. Voies de désexcitation possibles d'une molécule étant dans son état excité.¹¹⁸

Lorsqu'une molécule est photoexcitée et qu'un électron est promu de son état fondamental à une orbitale moléculaire d'énergie supérieure, son état de spin est en principe inchangé. Ainsi son nombre quantique total de spin S reste égal à zéro ($S = \sum S_i$ avec $S_i = +1/2$ ou $-1/2$). La multiplicité M est alors égale à 1 ($M = 2S + 1$). Ceci vaut donc pour l'état fondamental et pour l'état excité conservant le spin. Il est alors question d'état singulet et ils se nomment S_0 pour l'état fondamental puis S_1 , S_2 , etc. pour les différents états excités de plus hautes énergies. Bien que la conversion d'un état de spin à un autre d'un électron soit interdit par la règle de spin, à l'état excité la probabilité d'une telle conversion est non nulle et est même favorisée par la présence d'atomes lourds comme les halogènes ou les métaux de transitions qui favorisent le couplage spin-orbite. Il y a alors deux électrons possédant des états de spin parallèles, ce qui implique alors que le nombre quantique total de spin passe à 1 et la multiplicité à 3. Il est alors question d'états triplets et ils sont nommés T_1 , T_2 , etc. Le passage d'un état singulet à un état triplet est appelé croisement inter-système (CIS).

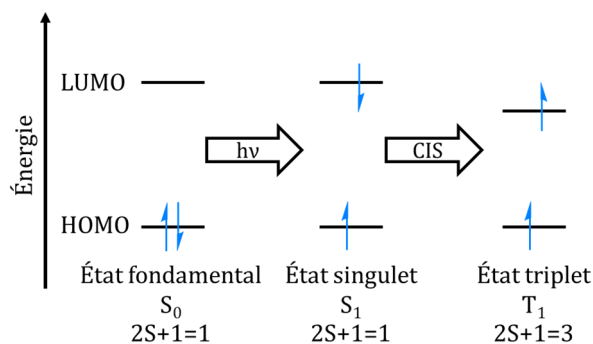


Figure 1.41. Génération d'un état triplet par absorption de lumière puis d'un état triplet par croisement intersystème.

Une conversion interne, quant à elle, correspond à la transition électronique non radiative entre deux états de même multiplicité (singulet-singulet ou triplet-triplet). Toutes ces transitions ainsi que les niveaux d'énergie associés et les temps respectifs de chaque processus sont répertoriés dans le diagramme de Perrin-Jablonski représenté sur la figure 1.42.

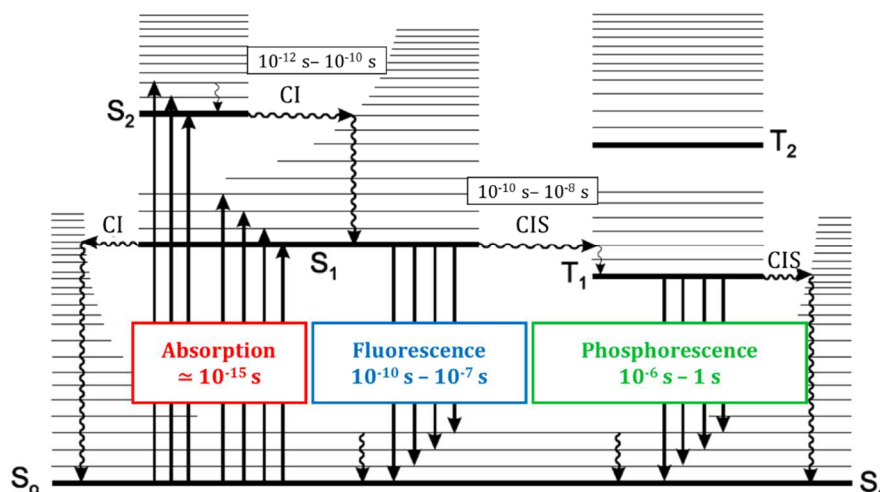


Figure 1.42. Diagramme de Perrin-Jablonski.

L'absorption de photon est un processus très rapide de l'ordre de la femtoseconde (10^{-15} s). Pour chaque état électronique, des niveaux vibrationnels sont à noter. Leurs transitions vont être responsables de la structuration des signaux aussi bien en spectroscopie d'absorption qu'en émission. La fluorescence peut être observée lors d'une désexcitation d'un état singulet vers un autre état singulet. Ce processus est rapide, de l'ordre de la picoseconde (10^{-12} s) à la nanoseconde (10^{-9} s), mais il est tout de même plus lent que la conversion interne (de 10^{-12} s à 10^{-10} s). Ceci a pour conséquence que l'émission qui est généralement observée correspond à la transition de l'état excité de plus basse énergie et l'état fondamental, c'est-à-dire la transition $S_1 \rightarrow S_0$. De plus, les écarts d'énergies entre les états vibrationnels étant similaires pour les états singlets, les spectres d'absorption et d'émission sont généralement l'image miroir l'un de l'autre.

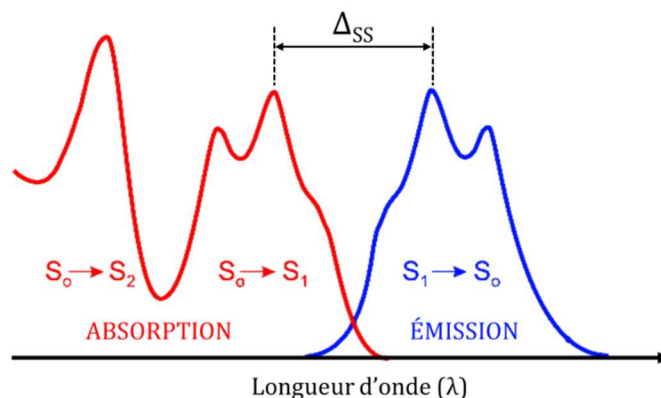


Figure 1.43. Exemple de spectres d'absorption et d'émission mettant en évidence le déplacement de Stokes.

Les maxima des spectres d'absorption de la transition de plus basse énergie et d'émission sont généralement séparés d'un écart aussi appelé déplacement de Stokes. Cet écart est dû au fait qu'une partie de l'énergie absorbée par la molécule est perdue au cours des processus de conversion interne, rendant la transition $S_1 \rightarrow S_0$ plus faible en énergie que la transition $S_0 \rightarrow S_1$. Le déplacement de Stokes s'exprime en cm^{-1} et peut être calculé selon l'équation 1.8.

$$\Delta_{SS} = \frac{1}{\lambda_{abs}^{max}} - \frac{1}{\lambda_{em}^{max}} \quad (\text{Équation 1.8})$$

Les spectres de fluorescences permettent de remonter à deux paramètres clés de l'émission d'une molécule, que sont le temps de vie de fluorescence et le rendement quantique. Le temps de vie, noté τ , correspond au laps de temps pendant lequel les processus dynamiques (radiatifs ou non-radiatifs) sont observables. Le retour à l'état fondamental se fait mono-exponentiellement, dans le cas où une seule espèce émet dans le milieu. Cette décroissance peut être exprimée selon l'équation 1.9.

$$I_F(t) = I_F^0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (\text{Équation 1.9})$$

$I_F(t)$ est l'intensité de luminescence à l'instant t et I_F^0 l'intensité de luminescence à l'instant $t=0$. Il est également possible d'exprimer le temps de vie de fluorescence en fonction des constantes de vitesse de désexcitation radiative (k_r) et non-radiative (k_{nr}) selon l'équation 1.10.

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \quad (\text{Équation 1.10})$$

Le rendement quantique de fluorescence, noté Φ_F , représente la quantité de photons émis pendant la durée de décroissance de la fluorescence par rapport à la quantité de photons absorbés initialement. Il peut lui aussi être exprimé en fonction des constantes de vitesse radiative et non-radiative selon l'équation 1.11.

$$\phi_F = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} = k_r \tau \quad (\text{Équation 1.11})$$

Expérimentalement, les rendements quantiques des molécules étudiées sont déterminés par comparaison avec des composés émissifs de référence dont le rendement quantique est connu (déterminé par actinométrie). Les longueurs d'onde d'excitation ainsi que les domaines spectraux d'émission doivent être assez similaires entre le composé étudié et la référence afin d'obtenir le résultat le plus juste possible.

Pour finir, un dernier spectre caractéristique des données UV-visibles se doit d'être enregistré lors des mesures. Il s'agit du spectre d'excitation. Ce spectre représente la variation de l'intensité lumineuse en fonction de la longueur d'onde d'excitation, pour une longueur d'onde d'émission fixe. Dans le cas idéal où une seule espèce émissive est présente en solution, le spectre d'excitation doit recouvrir parfaitement le spectre d'absorption car l'intensité lumineuse émise à une longueur d'onde donnée est proportionnelle au nombre de photons absorbés. Dans le cas contraire où des écarts majeurs sont à constater entre les deux spectres, cela signifie que d'autres espèces participent à la fluorescence (impuretés, agrégats, nanoparticules, etc.).

2.4.2 Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est une mesure d'électrochimie en solution pour laquelle la variation du courant est observée lorsqu'un potentiel électrique est appliqué à un échantillon. Le voltampérogramme issu de cette expérience permet de renseigner sur les potentiels d'oxydation et de réduction d'un composé à l'interface d'une électrode sur une fenêtre de potentiel donnée. Ces diagrammes sont souvent calibrés grâce à la présence d'une seconde espèce en solution dont le potentiel est connu et/ou une électrode de référence. Typiquement, les mesures effectuées au cours de cette thèse ont été calibrées grâce au couple ferrocénium/ferrocène (Fc^+/Fc) dont le potentiel d'oxydation de demi-vague se situe à +380 mV par rapport à l'électrode saturée au calomel. Dans le cadre de cette thèse, selon un standard américain (défini par l'appareil utilisé), l'axe du potentiel en abscisse est souvent disposé en valeur inverse. Bien que le comportement redox d'une molécule soit différent selon son milieu, par exemple un état où elle sera solubilisée dans un solvant (comme lors de la mesure) et un état solide (comme dans une cellule solaire organique), l'approximation qui consiste à déterminer les niveaux des orbitales frontières HOMO et LUMO à partir des voltampérogrammes mesurés est tout de même acceptable et courante.

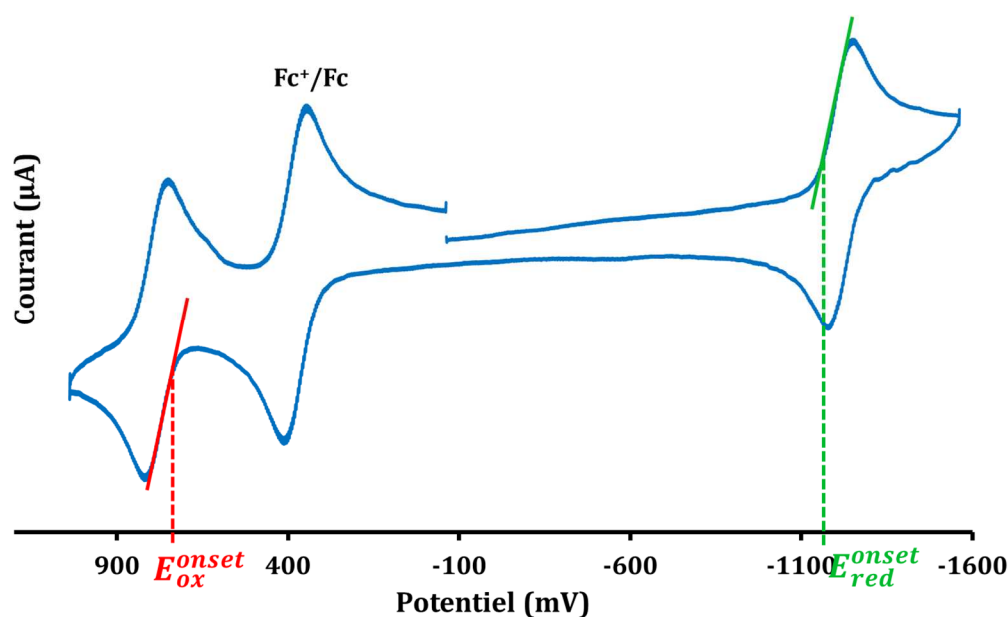


Figure 1.44. Exemple de voltampérométrie comprenant le potentiel d'oxydation du couple Fc^+/Fc ainsi que les tangentes permettant le calcul des niveaux d'énergie HOMO et LUMO.

Les niveaux des orbitales HOMO et LUMO sont estimés grâce aux premiers potentiels d'oxydation et de réduction dont la valeur a été prise à l'onset^{120,121} en utilisant les équations 1.8 et 1.9 (la valeur 4,78 eV représente le niveau de Fermi du couple ferrocénium /ferrocène dans le vide, cette valeur est très débattue dans la littérature). La valeur de l'onset est plus représentative que la valeur du potentiel de demi-vague car elle représente le tout début de l'oxydation ou de la réduction d'une molécule, c'est-à-dire les niveaux de son potentiel d'ionisation et de son affinité électronique. Elle est estimée à partir du voltampérométrie en traçant la tangente au signal dans le sens de l'aller et en reportant la valeur correspondant à l'intersection de cette tangente avec le diagramme sur l'axe des abscisses.

$$E_{HOMO} = -(E_{Ox}^{onset} + 4,78) \text{ eV} \quad (\text{Équation 1.12})$$

$$E_{LUMO} = -(E_{Red}^{onset} + 4,78) \text{ eV} \quad (\text{Équation 1.13})$$

La voltampérométrie est donc une mesure rapide et efficace d'estimation des niveaux HOMO et LUMO.

3. Objectifs de la thèse

Les objectifs fixés au cours de cette thèse ont essentiellement tourné autour de la conception de colorants à base de complexe de bore (III) pour une utilisation en tant que matériaux organiques donneurs d'électrons dans des cellules solaires à hétérojonction volumique.

Le chapitre 2 se concentrera sur la synthèse de plateformes polycycliques permettant la structuration des couches actives des cellules solaires organiques en vue d'améliorer certains

paramètres électriques comme le facteur de forme. La première partie fera l'objet de la synthèse originale de triphénylaminés pontés, de leurs combinaisons avec des colorants à base de BODIPY et de leurs études optoélectroniques. La seconde partie se concentrera sur l'utilisation du motif triazatruxène qui, combiné aux propriétés du BODIPY bisstyryle **TB2**, a permis d'atteindre de nouveaux records de conversion énergétique.

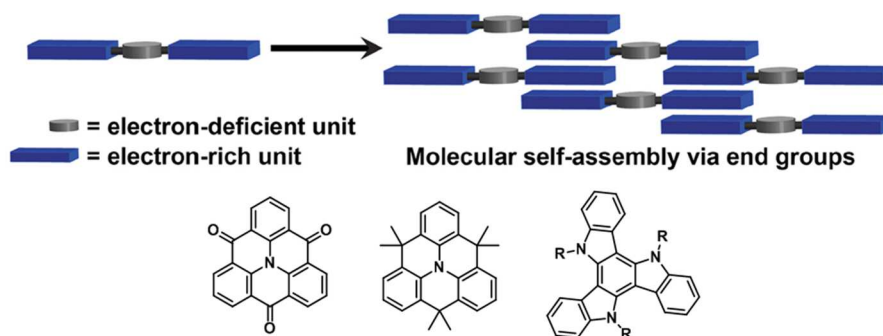


Figure 1.45. Objectif du chapitre 2 : structuration de la couche active, utilisation de plateformes polycycliques.

Le chapitre 3 fera l'objet des premiers exemples de fonctionnalisation du motif BOPHY, complexe dinucléaire de bore (III) pouvant s'apparenter à deux unités BODIPYs disposées tête bêche. Cette étude synthétique a permis de concevoir de nouveaux colorants ayant eu une réponse positive quant à leur utilisation dans des cellules solaires à hétérojonction volumique.

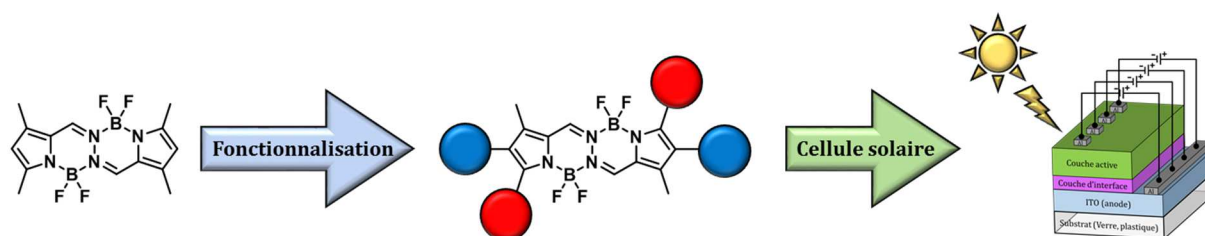


Figure 1.46. Objectif du chapitre 3 : fonctionnalisation du BOPHY en vue d'une utilisation en cellule solaire.

Le quatrième et dernier chapitre fera référence à un autre pendant de la conversion d'énergie solaire en énergie électrique puisqu'il mettra en avant deux études d'ingénierie moléculaire effectuées autour du motif BODIPY bisstyryle pour une utilisation dans des cellules solaires à colorant.

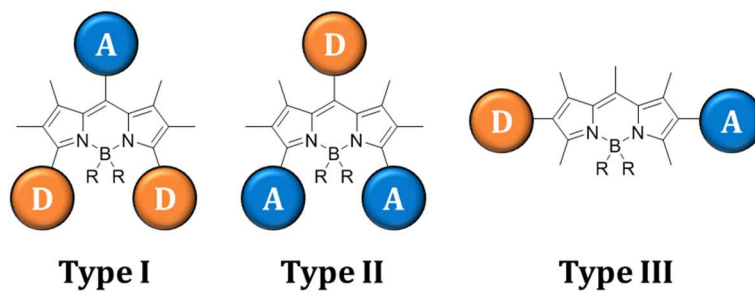


Figure 1.47. Objectif du chapitre 3 : ingénierie moléculaire du motif BODIPY pour une utilisation dans des cellules solaires à colorant.

Chapitre 2. Synthèse de plateformes pour l'amélioration de la morphologie des couches actives et des performances photovoltaïques.

Le transport de charges est essentiel dans le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique. À ce titre, le paramètre appelé facteur de forme (ou fill factor (FF)) et qui reflète la qualité d'un dispositif, est étroitement dépendant des propriétés de transport de charges des deux matériaux en mélange dans la couche active. Il ne s'agit pas uniquement de la valeur intrinsèque de mobilité de charges mesurée dans tel ou tel dispositif, mais aussi des « accidents » que les charges subissent tout au long de leur chemin vers les électrodes (recombinaisons géminées ou bi-moléculaires, piégeage, etc). Les dispositifs à base de polymères atteignent souvent de hauts FF de l'ordre de 70 à 75%. Ceci est probablement dû à la structure enchevêtrée de ces macro-molécules de longueurs variables qui ajoute une forte contribution intermoléculaire à la conjugaison intramoléculaire naturelle. Concernant les petites molécules, il a été observé récemment par le groupe de Fréchet¹²² que les FF étaient souvent beaucoup plus faibles puisque régulièrement inférieurs à 50%. Ils ont démontrés que cela était dû, pour une grande part, au manque d'interconnectivité des semi-conducteurs moléculaires entre eux à l'état solide, défavorisant de fait l'extraction efficace des charges au sein de la couche active. Cette démonstration, réalisée par l'équipe du Professeur Fréchet, est basée sur la comparaison de deux petites molécules à base du motif dicétopyrrolopyrrole (DPP), dont les extrémités de chaînes varient dans leur capacité à favoriser le π -stacking. Plus précisément, ils ont comparé les deux molécules dessinées dans la figure 2.1 qui incluent soit un motif triphénylamine (TPA), reconnu pour posséder une forme non-planaire, soit un motif pyrène, particulièrement plan. Les résultats sont sans appel, les pyrènes permettent l'amélioration des performances photovoltaïques au travers en particulier de l'augmentation significative de la valeur du facteur de forme.

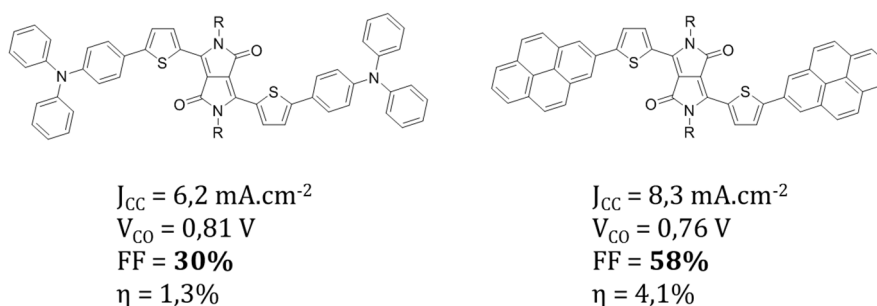


Figure 2.1. Exemple de deux molécules préparées par Fréchet *et al.* mettant en évidence l'importance des groupements plans améliorant l'empilement π - π afin d'augmenter les valeurs de facteur de forme et les performances photovoltaïques.

Les auteurs ont conclu que l'utilisation de motifs pyrènes, favorables à l'empilement π - π , permettait en quelque sorte de contrôler l'auto-assemblage moléculaire dans le film mince et de favoriser ainsi l'interconnectivité et l'extraction des charges (voir figure 2.2). Un tel FF de 58% représentait alors un record pour un dispositif basé sur des semi-conducteurs moléculaires.

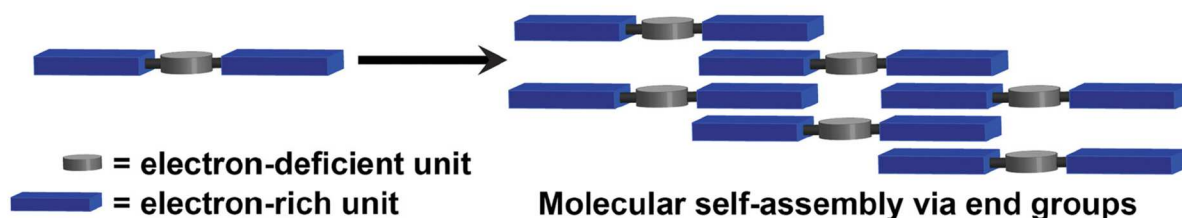


Figure 2.2. Représentation schématique réalisée par les auteurs de l'auto-assemblage favorable à l'interconnectivité moléculaire dans le cas de l'utilisation de plateforme pyrène aux extrémités.

D'autres stratégies ont été imaginées pour augmenter cette interconnectivité, telles que de placer des fonctions amovibles thermiquement ou photo-chimiquement sur des positions stratégiques des molécules afin de former un réseau de liaisons faibles de type liaisons hydrogènes au sein des couches actives.¹²³⁻¹²⁵ Cependant, le contrôle d'un réseau de liaisons faibles dans un mélange bi-composant est une stratégie difficile à contrôler. Les résultats n'ont pas encore démontré l'intérêt de cette approche.

La méthode la plus aisée afin d'augmenter l'interconnectivité reste encore l'introduction de motifs plateformes facilitant l'empilement π - π , comme démontré par Fréchet. Dans ce chapitre il sera question de l'étude de trois plateformes de ce type. Les deux premières sont des triphénylaminés pontés soit par des groupements cétones soit par des méthylènes de façon à récupérer un caractère plan. La dernière plateforme est le triazatruxène (TAT) qui peut s'apparenter à trois unités indoles fusionnées autour d'un cycle benzénique. Les études concernant le TAT ont été effectuées en collaboration avec le Dr. Ibrahim Bulut, doctorant dans le même institut également financé dans le cadre du projet RhinSolar. Bien que la stratégie consistant à utiliser de telles plateformes d'empilement ait été mise en évidence préalablement, leur utilisation reste complexe et nécessite des études approfondies. En effet, outre leurs capacité d'empilement, certaines de leurs propriétés physico-chimiques, telles que l'absorption UV/visible ou les propriétés d'oxydo-réduction, vont avoir un impact direct sur les propriétés des molécules finales et influencer les résultats photovoltaïques au-delà du FF.

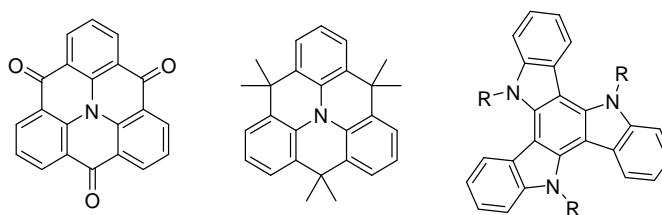


Figure 2.3. Plateformes améliorant l'empilement π - π étudiées pendant la thèse.

1. Utilisation de triphénylaminés pontés

La première partie de ce chapitre va se concentrer sur l'étude qui a été effectuée sur les triphénylaminés pontés. Ces molécules peuvent également rentrer dans la famille des triangulènes, des triaryles pontés possédant un atome central. Plusieurs exemples faisant varier la nature des ponts ou de l'atome central sont répertoriés dans la littérature.¹²⁶⁻¹³³ Les applications sont diverses pour ces composés, ils peuvent par exemple servir de cavités afin d'y insérer certains atomes¹³² ou peuvent rentrer dans la composition de batteries de par leur capacité de déchargement très élevée (supérieure à 300 A.h.kg⁻¹, ce qui est plus élevé que les batteries aux lithium).¹³⁰ Ce chapitre ne se concentrera que sur l'étude des composés pour lesquels l'atome central est un azote ($Z = N$), quel que soit le type de pont ($X = CO$ ou $X = CMe_2$).

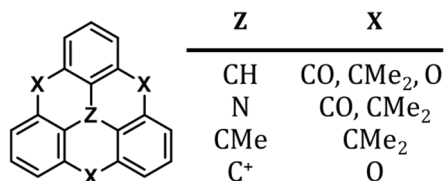


Figure 2.4. Formule générale des triangulènes.

1.1. Introduction

1.1.1 Cas de la triphénylamine pontée par des groupements cétones

Dans cette introduction à la chimie des triangulènes et à leurs applications, il sera d'abord question du cas de la triphénylamine pontée par des groupements cétones puis par la suite de celle pontée par des groupements méthylènes. Historiquement, ce sont les travaux de Dieter Hellwinkel et Michael Melan dans le début des années 1970 qui ont ouvert la voie vers la préparation de ces triangulènes.¹³⁴⁻¹³⁷ La synthèse s'effectue en deux étapes. La première consiste en un double couplage d'Ullman entre l'antranilate de méthyle et le 2-iodobenzoate de méthyle en présence d'une base et catalysée au cuivre. La seconde étape consiste à effectuer la cyclisation par acylation de Friedel-Crafts dans l'acide phosphorique servant de catalyseur et de solvant. Cette deuxième étape nécessite un chauffage et est très sensible à la température. En fonction de celle-ci, plusieurs sous-produits peuvent être isolés. Il s'agit de produits de décarboxylation comme pour les produits **2.E** et **2.F** par exemple ou alors de produits n'ayant

pas subi une cyclisation de la part des trois fonctions ester comme pour les produits **2.C** et **2.D**. Une température trop faible, autour de 90 °C, ne permet pas d'obtenir une cyclisation totale des trois esters efficaces (11% d'obtention de **2.B**) et le produit de décarboxylation **2.E** est déjà isolé avec 21% de rendement. Une augmentation de la température autour de 120 °C permet d'augmenter le rendement de réaction de **2.B** à 45%. À 180 °C, même le produit décarboxylé **2.E** est cyclisé et le produit **2.F** est ainsi obtenu avec 44% de rendement tout en conservant le rendement de formation de **2.B** à 46%. Le rendement global de synthèse de **2.B** à partir des produits commerciaux est donc de 12%.

Des études spectroscopiques UV/visibles ont été effectuées. Il s'est avéré que la tricétone **2.B** possède un maxima d'absorption à 411 nm avec un coefficient d'absorption molaire de 30 200 M⁻¹.cm⁻¹. Il est possible de protoner l'azote et le cation ainsi obtenu subit un effet bathochrome ($\lambda_{\text{max}} = 467 \text{ nm}$) et hypochrome ($\epsilon = 17\,800 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

Tableau 2.1. Paramètres de synthèse du triangulène **2.B** mis au point par Hellwinkel et Melan.¹³⁴

Temps de réaction (h)	Température (°C)	Rendement de 2.B (%)	Autres produits isolés	Rendement (%)
6	90	11	4	21
16-20	115-125	45	5	20
16-20	175-185	46	5	14
			6	44

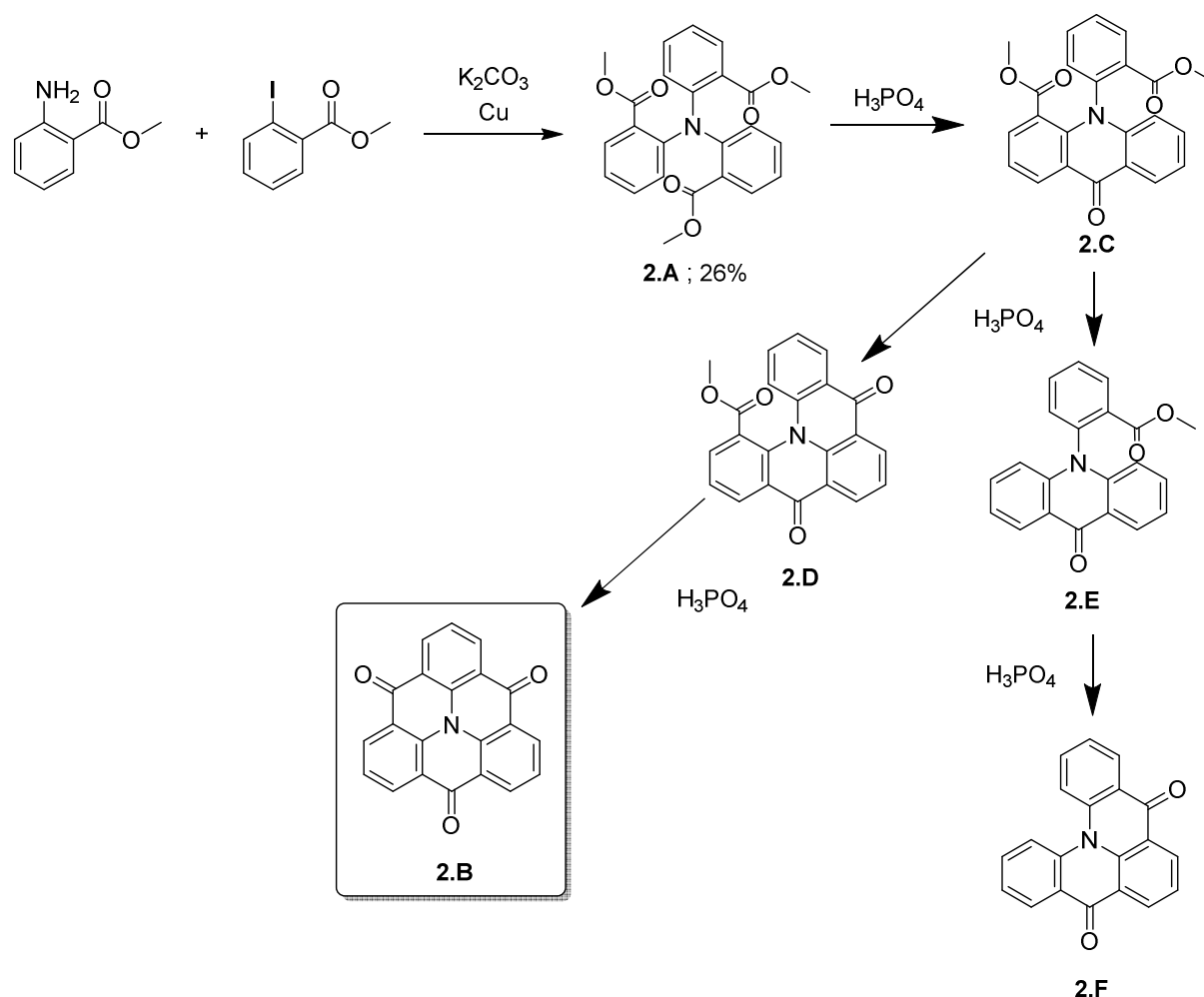


Figure 2.5. Schéma réactionnel de la formation de 2.B proposé par Hellwinkel et Melan.¹³⁴

Dans ses publications suivantes, jusqu'à 1980, Hellwinkel présenta quelques dérivés issus de ce triangulène, dont la version pontée par des méthylènes présentée plus loin.¹³⁵⁻¹³⁷ Il a fallu ensuite attendre 2002 pour que le triangulène réapparaisse dans la littérature avec une publication de Field et Venkataraman.¹³⁸ Dans leur article, les auteurs décrivent une voie de synthèse améliorée tout aussi bien pour la première étape du couplage d'Ullman que pour la tri-cyclisation (voir figure 2.6). L'ajout d'un solvant à haut point d'ébullition comme le dibutyléther (142 °C), l'ortho-dichlorobenzène (180 °C) ou le diphenyléther (258 °C) ainsi qu'une chauffe à reflux permet d'augmenter le rendement du couplage d'Ullman jusqu'à 55%. La tri-cyclisation requiert trois étapes successives. Dans un premier temps, il faut former le tri-chlorure d'acyle en saponifiant les esters dans des conditions classiques de soude dans des solvants polaires. Le produit ainsi obtenu est acidifié puis filtré sous forme de solide blanc. Sans purification supplémentaire, il est engagé dans l'étape suivante. Il est solubilisé dans du dichlorométhane distillé à une concentration de 0,1 M, puis l'ajout de chlorure de thionyle permet la formation du tri-chlorure d'acyle. L'ajout *in-situ* du tétra-chlorure d'étain suivi d'une chauffe à reflux pendant une nuit permet l'obtention du triangulène 2.B avec un rendement global de 41%. L'utilisation

d'un acide de Lewis dans des conditions diluées, à la place d'un acide de Brønsted au cours de la réaction de Friedel-Crafts intramoléculaire permet donc d'augmenter considérablement le rendement de synthèse. Lors de la neutralisation de l'acide par ajout d'une solution de soude, la solution qui était alors jaunâtre laisse place à un précipité jaune qui peut facilement être filtré.

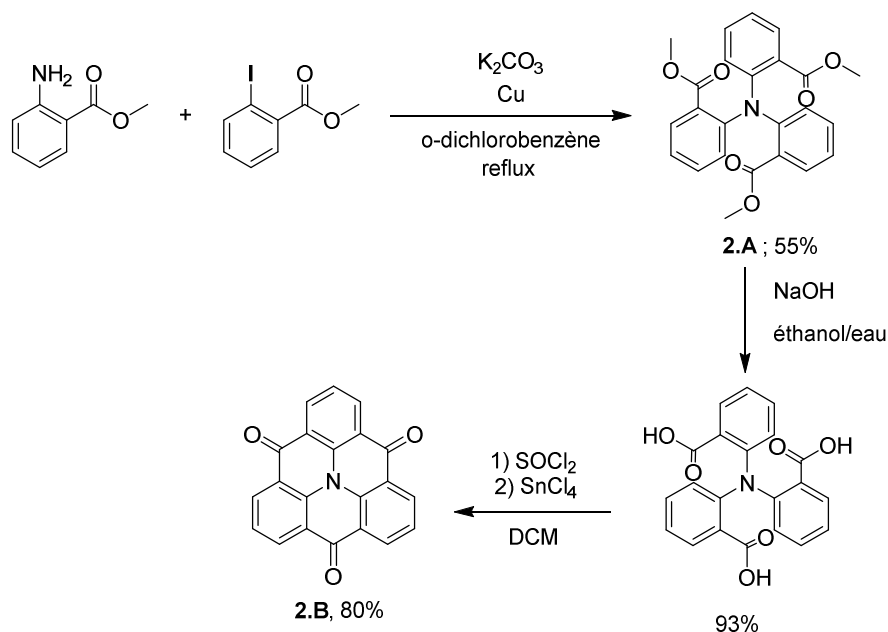


Figure 2.6. Voie de synthèse de **2.B** proposée par Field et Venkataraman.¹³⁸

Il s'avère que **2.B** manque de solubilité dans les solvants organiques communs utilisés en laboratoire. Les auteurs ont tout de même réussi à obtenir des monocristaux en effectuant une recristallisation dans le nitrobenzène à reflux. Une analyse par diffraction des rayons-X de ces monocristaux a permis de confirmer la symétrie D_{3h} de la structure. La molécule, très plane, s'organise sous forme de colonnes en s'empilant les unes sur les autres avec les atomes d'oxygène décalés de $21,1^\circ$ les uns par rapport aux autres (figure 2.7). L'axe a des colonnes est constitué des interactions de π - π . Ceci engendre par ailleurs une compacité assez impressionnante de 0,72. Les trois groupements carbonyles présents autour de la structure de **2.B** réduisent grandement la densité électronique du noyau aromatique, ce qui favorise d'avantage l'empilement π - π . La distance entre deux triangulènes d'une même colonne est de 3,46 Å. Ces colonnes entre elles forment un motif sous forme de chevrons avec un angle de $26,9^\circ$. Ce type d'arrangement est assez classique des motifs très plans, comme par exemple le pérylène.¹³⁹ La structure aux rayons X de **2.F** a également été élucidée à partir de monocristaux obtenus par une recristallisation dans le dichlorométhane et en utilisant de l'hexane comme contre solvant. Cette molécule n'est plus du tout plane, ce qui est dû à un pont cétone manquant. De plus, la structure cristallographique a confirmé qu'il s'agit d'un mélange racémique de deux atropoisomères. Ceci lui confère donc une organisation totalement différente de celle de **2.B**. La

symétrie qui lui est conférée est de type C_2 . Les molécules s'organisent par isomère en formant des colonnes qui vont croître dans des directions opposées.

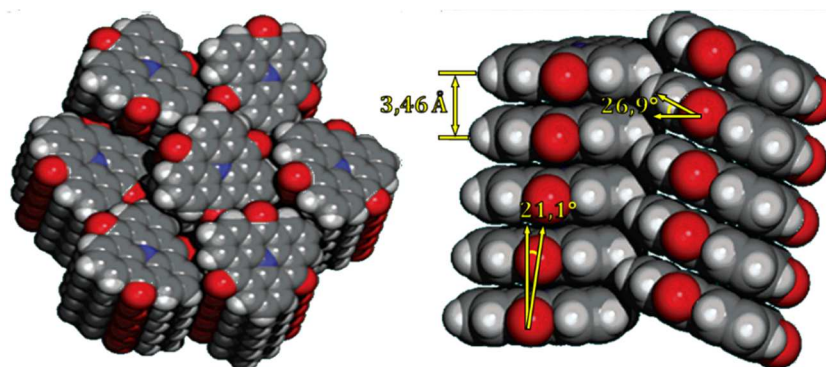


Figure 2.7. Structure aux rayons X du triangulène **2.B** élucidée par Field et Venkataraman.¹³⁸

Les spectres d'absorption et d'émission de **2.B** et **2.F** ont été mesurés dans un mélange 90/10 dichlorométhane/acide trifluoroacétique afin d'augmenter légèrement la solubilité de **2.B** (voir figure 2.8). Le milieu étant acide, il est très probable que ce soit la version protonée ou partiellement protonée qui ait été mesurée. Field et Venkataraman suggèrent que la protonation s'effectue sur un carbonyle plutôt que sur l'atome d'azote central. Les valeurs obtenues sont donc légèrement différentes de celle exposées plus haut. Ainsi, les maxima d'absorption de **2.B** et **2.F** se situent respectivement à 422 nm et 458 nm. Des excitations dans les bandes d'absorption respectives permettent d'enregistrer les spectres d'émission. Le composé **2.B** voit son maximum d'émission à 499 nm et celui de **2.F** se situe à 540 nm. La gamme d'absorption de la molécule **2.B** s'étend donc de 350 nm à 450 nm, ce qui lui confère une seconde caractéristique intéressante, en plus de sa très grande planéité, si l'on considère son application comme brique élémentaire de matériaux pour le photovoltaïque organique.

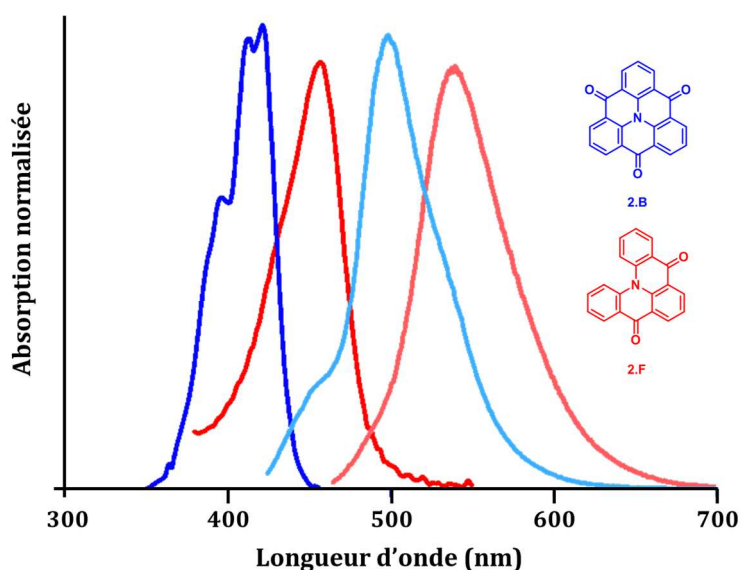


Figure 2.8. Spectres d'absorption (foncé) et d'émission (clair) de **2.B** et **2.F** dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/10\%$ TFA.

Malheureusement, le voltampérogramme du composé **2.B** n'a pas pu être mesuré car celui-ci manque de solubilité dans les solvants organiques utilisés en cyclovoltampérométrie. Malgré cela, les caractéristiques de symétrie, d'organisation et de photophysique rapportées par Field et Venkataraman confèrent au triangulène **2.B** un intérêt potentiel pour une utilisation dans des dispositifs optoélectroniques.

Les exemples de fonctionnalisation et d'étude du triangulène depuis cet article ne sont pas légion. Seulement trois équipes de chercheurs ont continué les recherches autour de ce motif. En 2009, le groupe du professeur Yongsheng Chen publie la synthèse du triangulène triiodé.¹⁴⁰ La iodation s'effectue sur le triester **2.A** avant la formation du triangulène à proprement parlé. Les groupements carbonyles du triangulène doivent désactiver les positions para face aux substitutions électrophiles aromatiques de par leur caractère électro-attracteur, empêchant ainsi la iodation du motif triangulène (voir figure 2.9). Celle-ci doit donc s'effectuer en amont de la cyclisation. Chen *et al.* ont utilisé de l'iode accompagnée de sulfate d'argent dans l'éthanol afin de triioder **2.A** avec un très bon rendement de 90%. Dans le même article, les auteurs ont effectué des couplages d'Ullman entre le triangulène triiodé **2.G** et des motifs carbazoles afin d'obtenir les dendrimères **G1** et **G2**. Le caractère accepteur du cœur triangulène qui lui est conféré par les trois groupements cétones, ainsi que le fort caractère donneur des carbazoles, ont incité les auteurs à effectuer des analyses de photoluminescence sur **G1** et **G2** ainsi que de préparer des dispositifs de diode électroluminescente organique (OLED). Ils ont montré que les dendrimères possédaient de très bonnes stabilités thermique et photochimique ainsi que de très bonnes performances d'électroluminescence pour des émetteurs rouges, dans les dispositifs d'OLED non dopés. Les valeurs de luminescence maximale obtenues sont de 827 cd.m⁻² à une densité de courant de 120 mA.cm⁻², soit une efficacité lumineuse de 6,9 cd.A⁻¹ à une tension de travail de 14 V pour **G2**, et de 1586 cd.m⁻² à une densité de courant de 296 mA.cm⁻², soit une efficacité lumineuse de 5,3 cd.A⁻¹ à une tension de travail de 16 V pour **G1**. À titre d'information, le record actuel d'efficacité lumineuse est détenu par la société japonaise Konica Minolta avec 167 cd.A⁻¹.

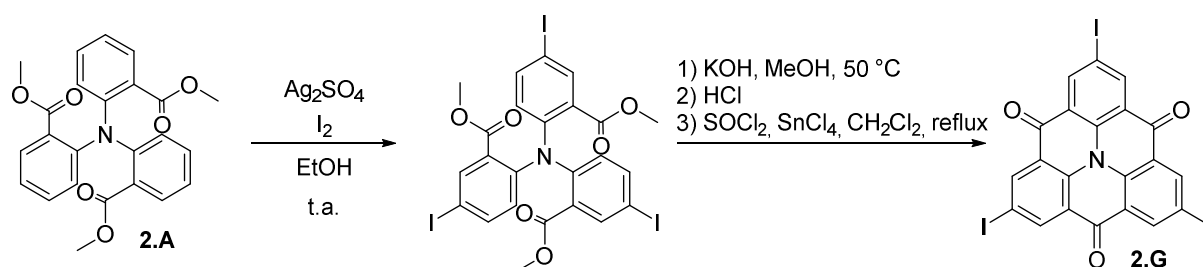


Figure 2.9. Schéma réactionnel du triangulène triiodé **2.G** proposé par Chen *et al.*¹⁴⁰

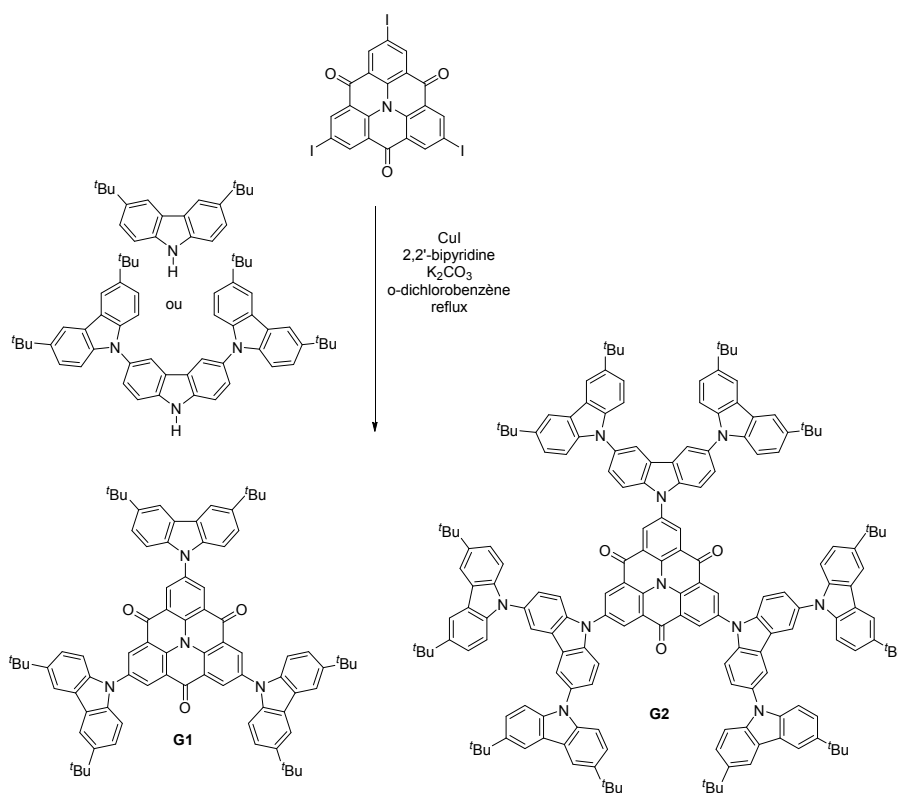


Figure 2.10. Synthèses proposée par Chen *et al.* des dendrimères possédant un cœur central à base de triangulène utilisés dans des dispositifs OLED.¹⁴⁰

La même année, le groupe de Chen a publié deux articles sur une autre utilisation du triangulène.^{141,142} Toujours en partant du composé triiodé **2.G**, ils ont couplé des groupements phényles portant des chaînes alkyles linéaires de tailles différentes par couplage croisé de Sonogashira (voir figure 2.11). Les molécules obtenues ont conduit à des auto-assemblages supramoléculaires de deux types. L'empilement π - π très fort engendré par le cœur triangulène force dans un premier temps les molécules à s'assembler afin de former des nanofibres. Ces nanofibres s'assemblent ensuite dans des directions orthogonales à la plateforme. Ce second degré d'auto-assemblage est dû aux interactions hydrophobes des chaînes alkyles avec le solvant de recristallisation. Ceci a pour conséquence de former des bâtonnets à l'échelle microscopique.

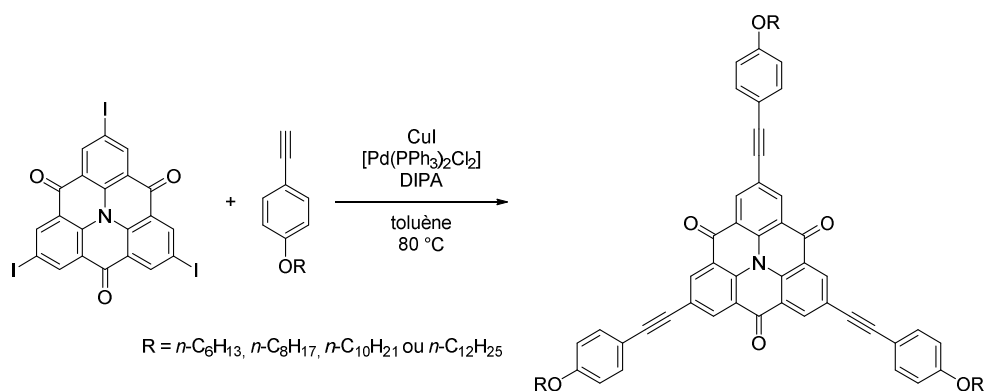


Figure 2.11. Schéma de synthèse des molécules s'auto-assemblant préparées par Chen *et al.*^{141,142}

Ces micro-bâtonnets ainsi formés sont visibles au microscope électronique à balayage (SEM). Elles possèdent en moyenne des diamètres de 10 μm et peuvent mesurer plusieurs millimètres. Une analyse au microscope électronique à transmission (TEM) permet d'avoir un meilleur aperçu sur la structure des micro-bâtonnets. Les nano-fibres d'une largeur d'environ 3 nm qui constituent les micro-bâtonnets sont observables sur les clichés de la figure 2.12.

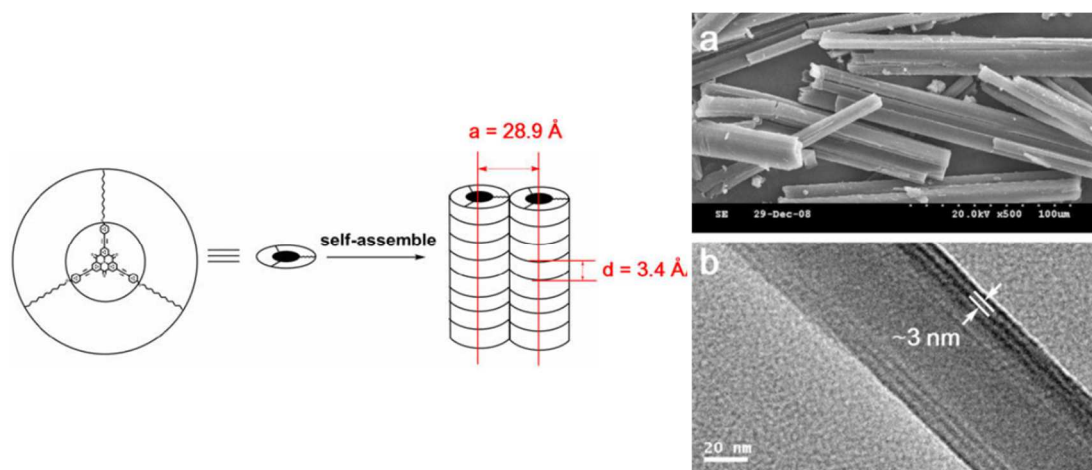


Figure 2.12. Schéma représentant l'auto-assemblage à deux niveaux des molécules préparées par Chen *et al.*, clichés issus des analyses au SEM (a) et au TEM (b).^{141,142}

Dans le même esprit, afin d'obtenir des auto-assemblages du triangulène, le groupe du professeur Klaus Müllen a publié deux articles proposant des triangulènes alkylés de différentes manières par des chaînes dodécyles ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}$).^{143,144} Les produits **2.H** à **2.M** ont été obtenus par couplages croisés à partir du composé triiodé **2.G** (voir figure 2.13). Les composés **2.J** à **2.M** ont été obtenus par couplage de Sonogashira à partir de différents acétylènes vrais avec de très bons rendements allant de 73% à 88% alors que le composé **2.I** a été obtenu par couplage de Suzuki à partir de l'acide boronique, entraînant un rendement plus modéré de 43%. Le composé **2.H** a été synthétisé par couplage de Negishi faisant intervenir un organozincique. Des couplages de Kumada utilisant des organomagnésiens ont conduit à des mélanges de produits. Comme les organomagnésiens sont plus nucléophiles que les organozinciques, l'attaque des fonctions carbonyles devient favorisée, ce qui conduit à une dégradation du cœur triangulène. La structure aux rayons-X de **2.J** a été élucidée et confirme l'extrême planéité de l'édifice. Seuls les groupements triples liaisons-TIPS sortent légèrement du plan formé par le triangulène avec un angle compris entre 8° et 5°, ce qui est certainement dû à la force d'empilement et à la gêne stérique induite par les groupements TIPS. Les molécules sont espacées de 3,35 Å et s'empilent selon un décalage de 22,3°. Ces valeurs sont en total accord avec les valeurs trouvées sur le triangulène nu, comme explicité plus haut. Il est également à noter que les liaisons N-C mesurent 1,41 Å, ce qui ne diffère pas de manière significative de celles des triphénylaminés non-pontées (1,42 Å).¹⁴⁵

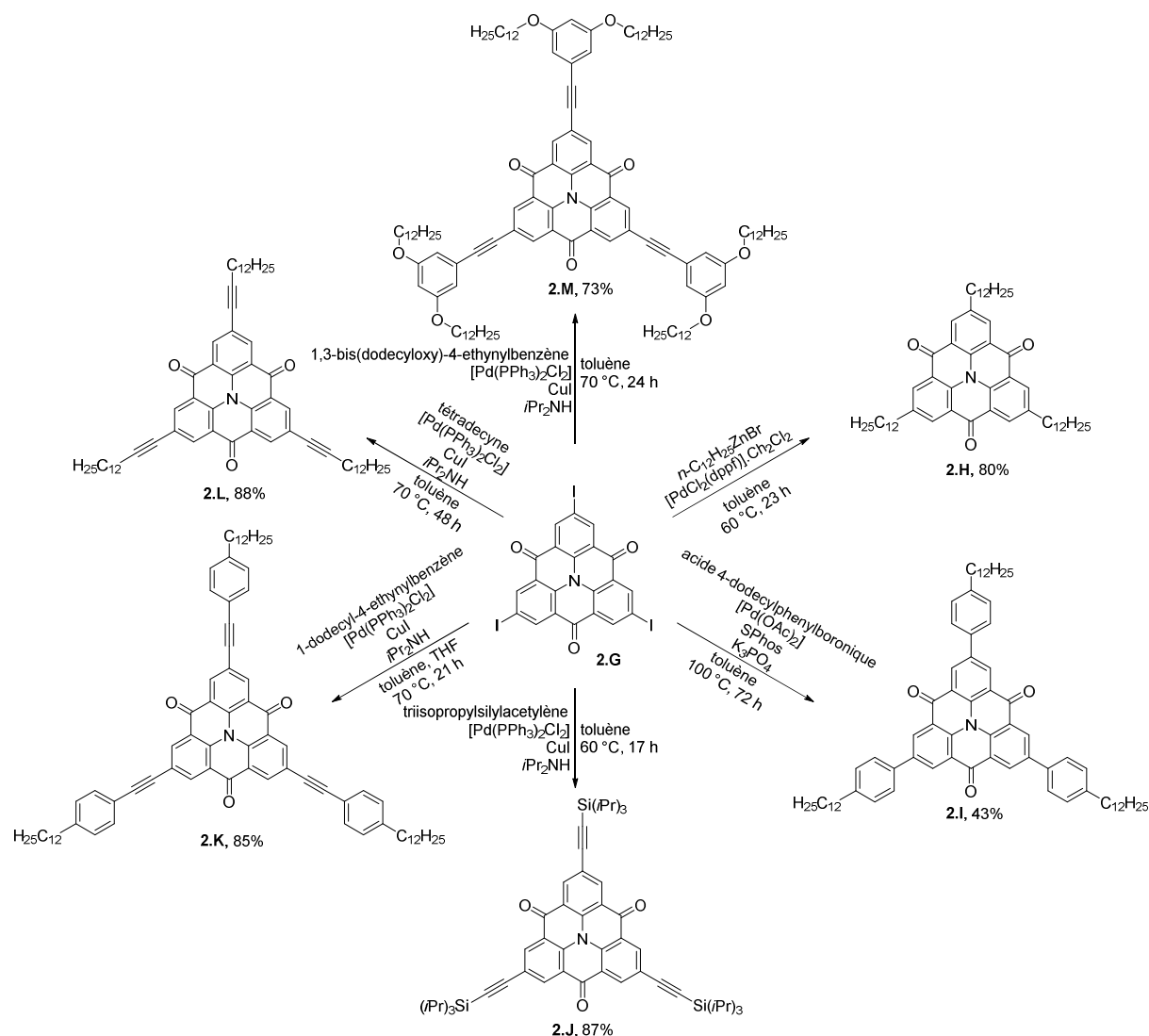


Figure 2.13. Voies de synthèse des six nouvelles molécules proposées par Müllen *et al.*^{143,144}

Les spectres d'absorption UV/visible de ces six nouveaux composés ont été mesurés dans le chloroforme (voir figure 2.14). Tous ces triangulènes substitués disposent de bandes d'absorption dans la région des hautes énergies résultant des transitions $\pi-\pi^*$ du cœur triangulène ainsi que des substituants autour. La bande de basse énergie est décalée par rapport à celle mesurée sur le triangulène non substitué (411 nm).¹³⁴ Ceci est à mettre en relation avec l'extension de la conjugaison apportée par les substituants périphériques et leur caractère électro-donneur. L'auto-assemblage de ces molécules peut également être confirmé par spectroscopie UV/visible. En effet, les auteurs ont montré que **2.H** ne respectait pas la loi de Beer-Lambert, tout en n'ayant aucune variation quant aux longueurs d'onde de ses maxima d'absorption (267 nm et 427 nm) et ne présentant aucune nouvelle bande provenant d'éventuel agrégat. Ceci a également été confirmé par RMN du proton. Les molécules étant symétriques, tous les protons portés par le cœur triangulène sont équivalents et sortent sous forme de

singlets assez déblindés, car proches de groupements carbonyles attracteurs. Le déplacement chimique de ce singlet est clairement dépendant de la concentration. Ainsi, la molécule **2.I**, présentant des groupements phényles favorisant encore plus l'auto assemblage, voit le déplacement chimique de ce singlet passer de 9,3 ppm pour une solution de concentration 10^{-5} M à 7,7 ppm pour une solution concentrée à 10^{-1} M (voir figure 2.14.c)). Les autres molécules étudiées subissent moins ce phénomène mais présentent tout de même des variations du déplacement chimique de l'ordre de 0,8 ppm. Ce phénomène est dû au fait qu'en s'empilant, les protons du triangulène vont se retrouver dans le cône de blindage de la molécule voisine et vont donc être décalés vers les champs forts.

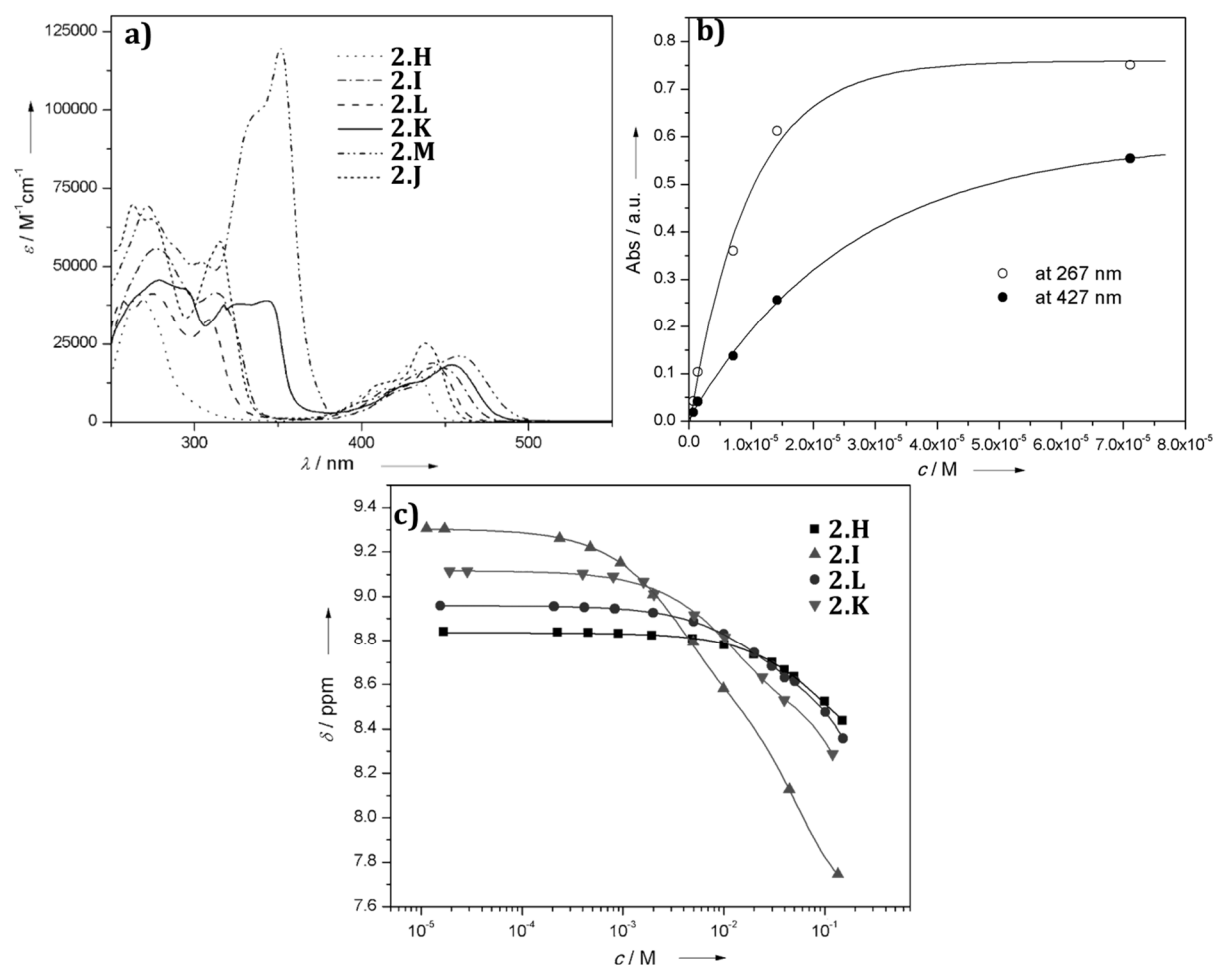


Figure 2.14. a) Spectres d'absorption de **2.H-2.M** dans le CHCl_3 . b) Densités optiques des maxima d'absorption de **2.H** à 267 nm et 427 nm en fonction de la concentration de la solution illustrant le non-respect de la loi de Beer-Lambert. c) Déplacement chimique du singlet du cœur triangulène dans le tétrachloro-éthane à 303 K et à différentes concentrations.

Les potentiels d'oxydation et de réduction de ces nouvelles molécules ont été mesurés par voltampérométrie cyclique. À l'exception de **2.M**, tous ces composés possèdent deux processus de réduction réversible à un électron, mettant en avant le caractère électro-déficient du noyau triangulène. Certaines molécules présentent également un processus d'oxydation à +1,44 V. Les

groupements carbonyles rendent très difficile l'oxydation de l'amine tertiaire. Le processus d'oxydation de **2.M** à +0,95 V peut être attribué à l'oxydation des groupements donneurs 3,5-bis(dodecylaxy)phényles. De plus, en regardant de plus près les premières réductions des molécules **2.H** (-1,61 V), **2.I** (-1,57 V) et **2.K** (-1,37 V), il est à noter que l'extension de la conjugaison des électrons π sur la structure ainsi que l'introduction de triples liaisons σ -attractrices favorisent la réduction du cœur triangulène.

Tableau 2.2. Sélection de données spectroscopiques et électrochimiques des composés **2.H-2.M**.¹⁴⁴

Composé	λ_{abs} (nm)	$E_{1/2}$ Red (V) (ΔE [mV])	$E_{1/2}$ Ox (V) (ΔE [mV])
2.8	427	-1,61 (70)	+1,43 (irr)
		-1,81 (75)	
2.9	449	-1,57 (70)	
		-1,76 (60)	
2.10	438	-1,44 (80)	+1,44 (irr)
		-1,64 (70)	
2.11	454	-1,37 (85)	
		-1,73 (140)	
2.12	443	-1,48 (60)	
		-1,74 (80)	
2.13	458	-1,47 (irr)	+0,95 (irr)
			+1,44 (irr)

Il a ensuite été démontré par différentes méthodes de microscopie que ces molécules ont la capacité de s'auto-assembler de manières similaires à ce qui a été expliqué précédemment (sous forme de succession de disques formant une colonne), mais cela va au-delà de l'objectif de cette introduction.

Récemment, un système multichromophorique permettant le transfert et la concentration d'énergie a été construit autour du noyau triangulène.¹⁴⁶ C'est le premier exemple utilisant le triangulène en tant que chromophore à part entière. La molécule finale a été obtenue à partir du trinitrotriangulène qui a été réduit par de l'hydrogène sur du palladium sur charbon en triaminotriangulène, puis s'en est suivi un couplage peptidique entre ces amines et le chlorure d'acyle de l'unité naphthalimide bis-thiophène correspondante.

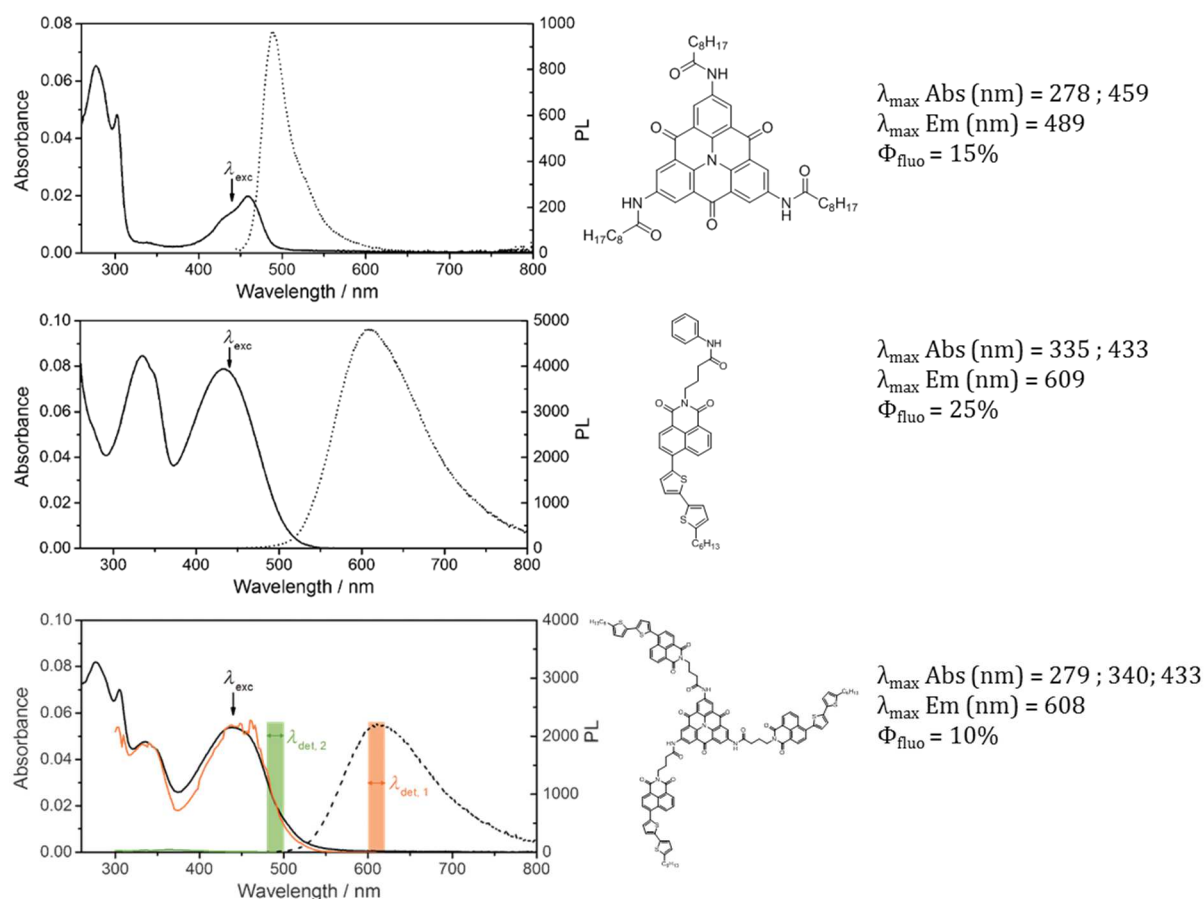


Figure 2.15. Spectres d'absorption (traits pleins) et d'émission (pointillés) des deux chromophores constituant le système multichromophorique et de ce système lui-même dans le tétrachloroéthane ainsi qu'une sélection de données spectroscopiques.¹⁴⁶

Le triangulène possède un déplacement de Stokes assez faible tant et si bien, qu'il y a recouvrement spectral de son spectre d'émission avec le spectre d'absorption de la naphthalimide (voir figure 2.15). Ainsi, une excitation à 440 nm, c'est à dire dans les bandes d'absorption du triangulène et de la naphthalimide, permet le transfert d'énergie quantitatif du cœur triangulène vers les motifs naphthalimide en périphérie. Le rendement quantique de la molécule finale est plus faible que ceux des deux motifs pris séparément parce qu'ils ont été liés par des chaînes alkyles flexibles, ce qui a pour effet d'augmenter les pertes d'énergie par des processus non-radiatifs.

Avant d'en terminer avec cette partie d'introduction concernant les triangulènes pontés avec des groupements carbonyles, un dernier point se doit d'y être abordé. Récemment, deux exemples de fonctionnalisation de ces cétones ont été publiés.^{147,148} Les deux voies de synthèses proposées par les équipes du professeur Yamaguchi et du docteur Kivala sont toutes aussi élégantes l'une que l'autre et font intervenir dans un premier temps, le triangulène triiodé **2.G**.

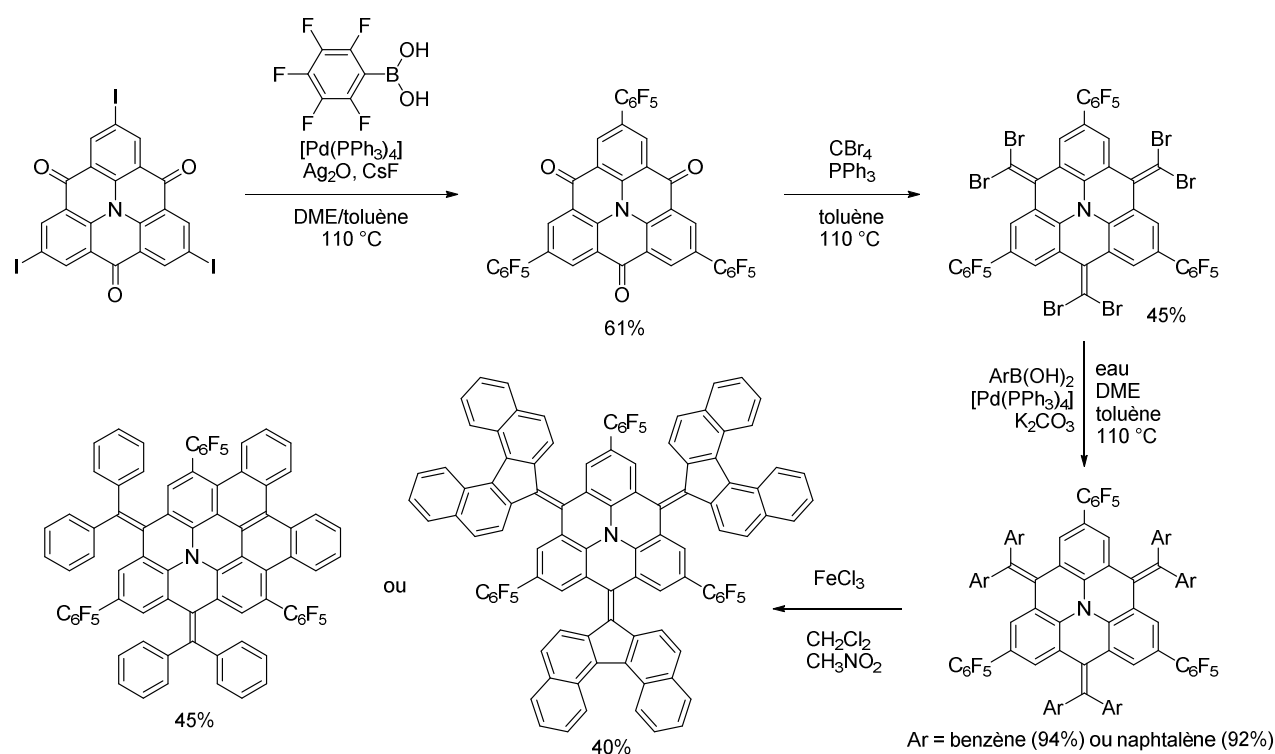


Figure 2.16. Voie de synthèse proposée par Yamaguchi *et al.* pour la substitution des groupements cétone.¹⁴⁷

La première étape de la synthèse de Yamaguchi *et al.* consiste à effectuer un couplage de Suzuki-Miyaura de l'acide pentafluorophénylboronique sur chaque iode porté par **2.G** (voir figure 2.16). L'introduction de ces groupements C_6F_5 a un double but, ils servent à améliorer la solubilité de la molécule et à augmenter la réactivité des carbonyles pour l'étape suivante, de par leur fort caractère électroattracteur. La seconde étape consiste à effectuer une réaction de Corey-Fuchs afin de convertir les groupements carbonyles en doubles liaisons portant deux atomes de brome. Le produit hexabromé obtenu constitue une excellente porte d'entrée afin d'étendre la délocalisation des électrons π . Un second couplage de Suzuki-Miyaura avec les acides phénylboroniques ou naphthylboroniques permet l'obtention des produits hexacouplés avec de très bons rendements (94% et 92%). Les auteurs sont même allés encore plus loin en effectuant un couplage oxydant de type Scholl en traitant les produits précédemment obtenus avec un excès de chlorure de fer dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{NO}_2$. Étrangement, les résultats obtenus pour chacune des deux molécules sont bien différents. Alors que seuls deux groupements benzène voisins permettent de former des liaisons C-C avec le cœur triangulène sans pour autant toucher aux autres benzènes, tous les naphtalènes voisins forment deux à deux ce même type de liaisons C-C. Ces substitutions des groupements carbonyles ont un impact direct sur les propriétés optoélectroniques des molécules obtenues. Ainsi, les maxima d'absorption des produits n'ayant pas suivi les couplages oxydants sont de 377 nm et 397 nm respectivement pour le benzène et le naphtalène. Une fois les naphtalènes fusionnés, le maximum d'absorption

subit un décalage bathochrome très prononcé et se place maintenant dans la région du proche infrarouge à 797 nm. Dans tous ces cas, aucune fluorescence n'est détectée. Ne subissant plus l'influence des groupements carbonyles, les anions ne sont plus autant stabilisés et les potentiels de réduction passent à environ -2,3 V. Au contraire, les potentiels d'oxydation de ces molécules sont situés vers +0,3 V ce qui peut être expliqué par la présence de l'amine du triangulène qui permet la stabilisation des cations.

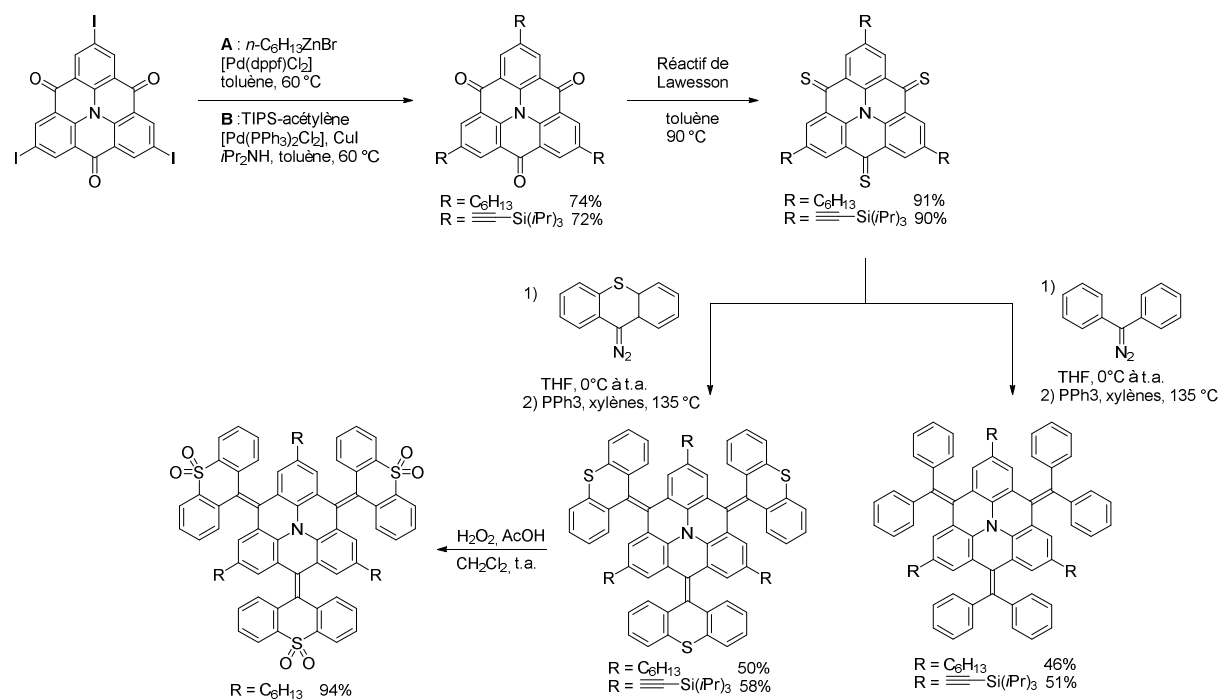


Figure 2.17. Voie de synthèse proposée par Kivala *et al.* pour la substitution des groupements cétone.¹⁴⁸

Comme pour la voie de synthèse précédente, celle proposée par Kivala *et al.* fait dans un premier temps intervenir un couplage, soit de Negishi avec le bromure d'hexylzinc soit de Sonogashira avec le triisopropylsilylethynyl, permettant d'augmenter la solubilité du cœur triangulène dans les solvants organiques communs (voir figure 2.17). Un traitement avec le réactif de Lawesson permet ensuite l'obtention des thiocétone correspondantes. La réaction clef de cette voie de synthèse permettant la substitution des cétones par des doubles liaisons consiste à effectuer une réaction de Barton-Kellogg. Le mécanisme fait intervenir une addition 1,3 d'un composé diazo sur une thiocétone. Deux composés diazo ont été investigués : le diphenyldiazométhane et le 9-diazo-9H-thioxanthène. Les atomes de soufre portés par les groupements thioxanthènes peuvent également être oxydés en sulfones à l'aide d'eau oxygénée et d'acide acétique afin d'étudier d'un point de vue optoélectronique l'influence de groupements électroattracteurs vis-à-vis des donneurs. Les conclusions à tirer des études optiques analysées par les auteurs sont globalement identiques à ceux de la voie de synthèse précédente, à cela près que les molécules possédant le motif thioxanthène possèdent un rendement quantique de fluorescence d'environ

50% et que l'oxydation en sulfone a pour effet d'appliquer un effet bathochrome aux spectres d'absorption et d'émission. Comme précédemment, ces molécules ne présentent plus de potentiel de réduction et les potentiels d'oxydation ont été stabilisés et se situent entre +0,3 V et +0,6 V. Que ce soit pour les molécules développées par Kivala *et al.* ou celles de Yamaguchi *et al.*, les structures aux rayons X ont confirmé la non planéité de celles-ci. Même le cœur triangulène se courbe sous l'effet de l'encombrement stérique apporté autour de lui.

Cette introduction fait référence à presque toutes les publications scientifiques traitant de cette triphénylamine pontée par des groupements cétone. Le décompte n'est que d'une dizaine d'articles, ce qui ne constitue qu'un maigre butin. De plus, toutes les molécules décrites possèdent un centre de symétrie C_3 . Les travaux effectués au cours de cette thèse autour de ce triangulène ont portés essentiellement à obtenir un motif plan, soluble et mono fonctionnalisable et donc ne disposant plus de centre de symétrie. Les plateformes constituées d'unités électroattractrices, dites de type n, n'ayant pratiquement pas fait l'objet d'études pour des utilisations en photovoltaïque, ce travail pourrait servir à poser la première pierre à l'édifice.

1.1.2 Cas de la triphénylamine pontée par des méthylènes

La triphénylamine pontée par des méthylènes (dimethylmethylene-bridged triphenylamine en anglais, ou DTPA) a été rapportée pour la première fois en 1974, une fois de plus, par Dieter Hellwinkel et Michael Melan.¹³⁵ Dans ce premier article, ils y ont décrit sa synthèse ainsi que ses propriétés spectroscopiques, en les comparant avec les caractéristiques du composé ne comportant que deux ponts méthylène. Les propriétés spectroscopiques UV/visible du DTPA sont assez similaires à celles de la TPA. Le maximum d'absorption se situe dans les deux cas vers 300 nm et les molécules absorbent jusqu'à 350 nm (voir figure 2.18). Le DTPA possède un coefficient d'absorption molaire d'environ $25\ 000\ M^{-1}\cdot cm^{-1}$.

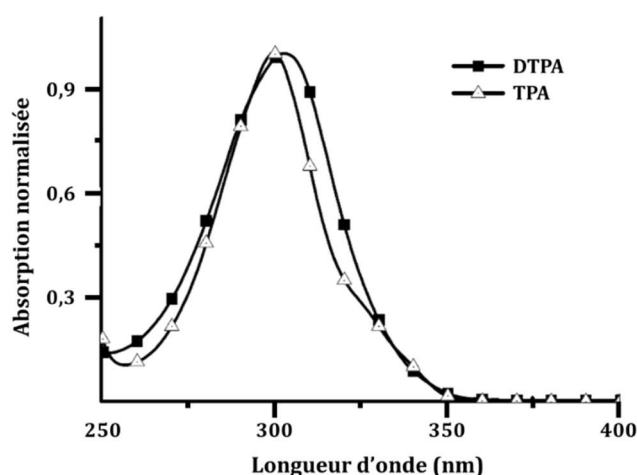


Figure 2.18. Spectres d'absorption du DTPA et de la TPA dans le chloroforme.¹⁴⁹

La voie de synthèse du DTPA commence par la formation du 2,2',2''-tricarbométhoxy triphénylamine **2.A**, comme il en a déjà été question dans la partie précédente (figure 2.19). Il s'agit dans un premier temps de faire réagir soit un réactif de Grignard, soit un lithien sur le triester afin d'obtenir le triol. Celui-ci doit ensuite subir une alkylation de Friedel-Crafts afin d'obtenir le composé tricyclisé. Dans leur publication d'origine en 1974, Hellwinkel et Melan décrivent une voie de synthèse mettant en jeu l'attaque nucléophile des esters par le méthyle lithium.¹³⁵ Cette réaction a conduit à 17% du triol désiré et 17% du diol possédant encore un groupement cétone (issu d'un ester n'ayant subi qu'une seule attaque nucléophile de la part du méthyle lithium) qui peut être isolé puis réengagé dans une réaction identique afin de former le produit désiré. Le triol obtenu est ensuite engagé dans une alkylation de Friedel-Crafts catalysé à l'acide phosphorique permettant la fermeture des cycles avec un rendement de 36%. En 1987, Fox *et al.* essayent d'améliorer le rendement global de production du DTPA en utilisant du bromure de méthyle magnésium pour former le triol.¹⁵⁰ Malheureusement, le produit majoritaire isolé est un diol, obtenu avec 65% de rendement. Le mécanisme proposé pour la synthèse de ce produit est que le réactif de Grignard déprotone la position β de la cétone intermédiaire au lieu de s'additionner sur ce carbonyle, ce qui a pour conséquence de provoquer une condensation intramoléculaire sur un ester voisin pour former la dicétone, qui subit ensuite des attaques nucléophiles de la part du Grignard restant pour former le diol correspondant.

Finalement, la synthèse qui a été proposée par Fang *et al.* fait intervenir un large excès de iodure de méthyle magnésium, ce qui a permis la formation du triol de 31%.^{149,151,152} Le rendement de la tricyclisation par alkylation de Friedel-Crafts a également été amélioré jusqu'à 62%. Actuellement, c'est cette voie de synthèse qui est utilisée par la majorité des équipes effectuant des travaux de recherche autour du DTPA.

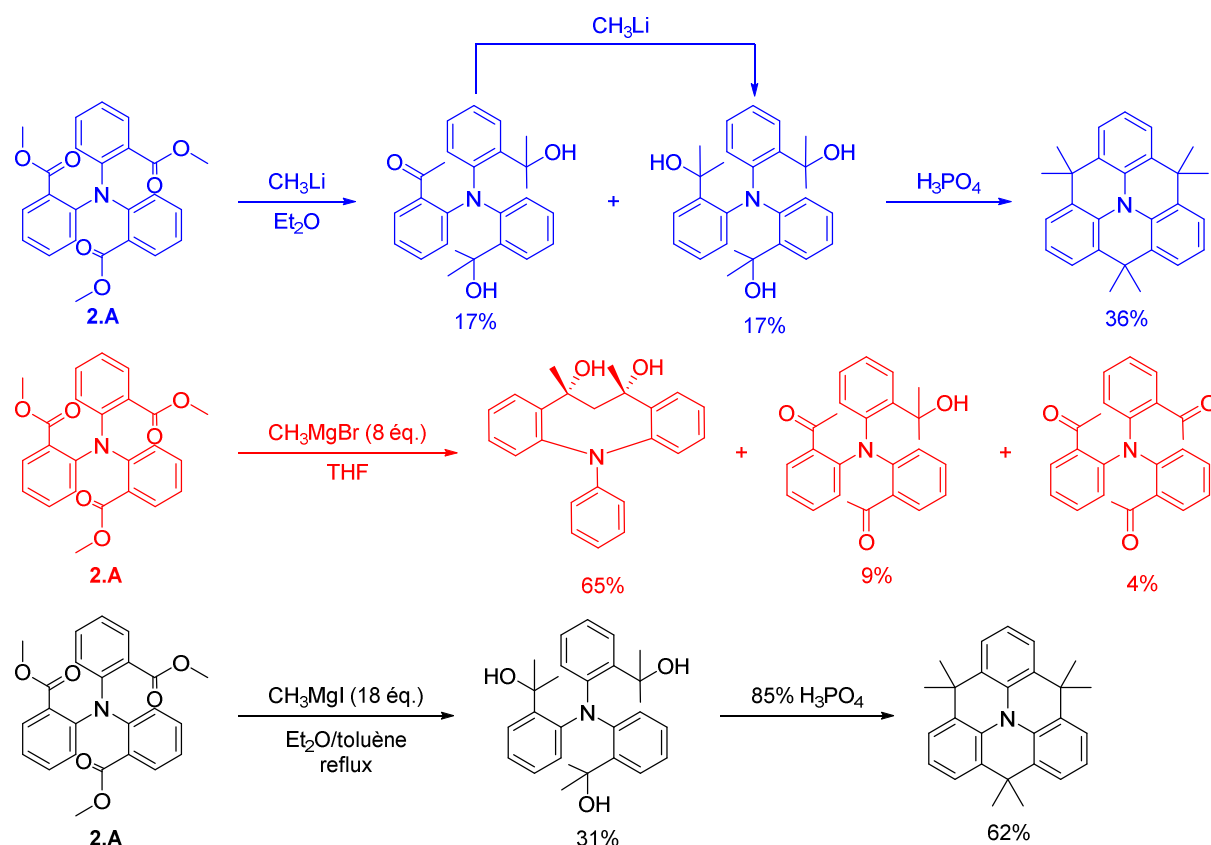


Figure 2.19. Évolution des voies de synthèse du DTPA avec en **bleu** celle proposée initialement par Hellwinkel et Melan en 1974¹³⁵, en **rouge** l'échec de synthèse de Fox *et al.*¹⁵⁰ et enfin en noir celle proposé par Fang *et al.*^{149,151,152}

La structure aux rayons X du DTPA a été élucidée par Fang *et al.*¹⁵¹ Elle met en évidence une structure bloquée de la triphénylamine par les ponts méthylène. Ainsi, le cristal s'organise selon un système monoclinique et appartient au groupe $P2_1/c$. Il y a deux molécules indépendantes par unité asymétrique (voir figure 2.20). Malgré la structure quelque peu voûtée de la molécule, l'atome d'azote central ne possède qu'une déviation assez faible par rapport aux plans moyens formés par les carbones environnants (0,15 Å et 0,29 Å). Les angles moyens C-N-C sont d'environ 119° ce qui correspond à un angle classique pour un atome d'azote hybridé sp^2 et favorise donc les interactions p- π entre l'azote et les groupements phényles. De plus, les angles dièdres entre ces phényles et le plan formé par les trois atomes de carbone situés au centre de la molécule sont très faibles avec des valeurs moyennes de 5,9° et 7,6°. Ceux-ci sont beaucoup plus faibles que ceux observés pour la triphénylamine qui sont de 44°.¹⁴⁵

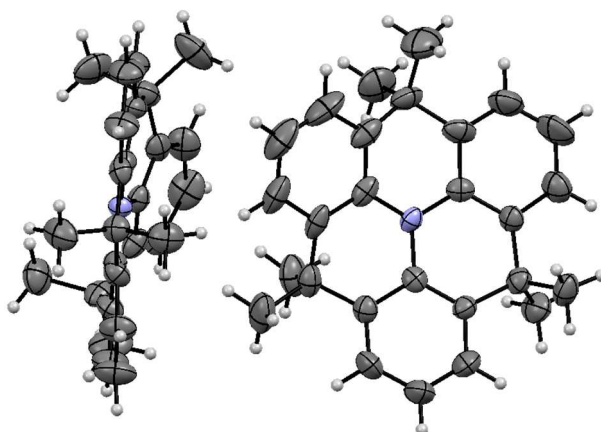


Figure 2.20. Structure aux rayons X du DTPA.¹⁵¹

Cette conformation bloquée confère au DTPA des propriétés optoélectroniques bien différentes de celles de la TPA. En particulier, cette conformation pourrait être la raison pour laquelle l'absorption du DTPA subit un déplacement bathochrome de quelques nanomètres par rapport à celui de la TPA (voir figure 2.19), car la conjugaison à travers l'atome d'azote est légèrement favorisée. L'introduction des ponts $C(CH_3)_2$ a également pour conséquence de diminuer la valeur du premier potentiel d'oxydation, comme l'illustre la figure 2.21 (potentiels d'oxydation obtenus par voltampérométrie cyclique). Alors que le premier processus d'oxydation de la triphénylamine se situe à +0,54 V, celui de son analogue ponté par les méthylènes est à +0,34 V.¹⁴⁹

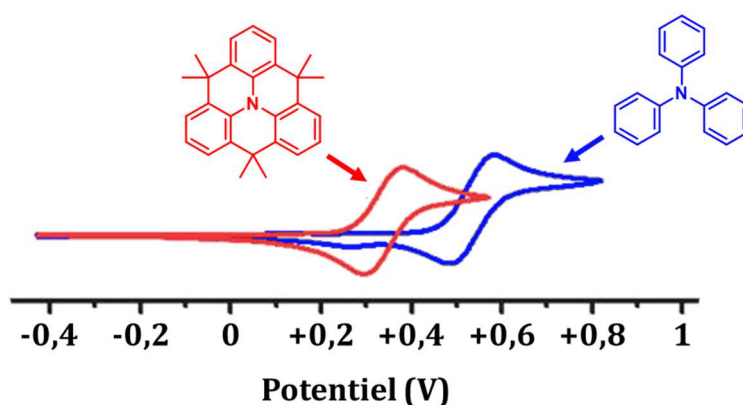


Figure 2.21. Voltampérogrammes de la triphénylamine et du DTPA mesurés dans le CH_2Cl_2 à 20°C avec 0,1 mM de $n-Bu_4NPF_6$ comme sel de fond et calibrés avec le couple Fc/Fc^+ (+0,38 V vs. ESC). (vitesse de balayage : 100 $mV \cdot s^{-1}$).¹⁴⁹

Le radical cation du DTPA a d'ailleurs été obtenu récemment, par le groupe de X. Wang *et al.*, par oxydation à l'aide de $B(C_6F_5)_3$ ou $Ag[Al(OC(CF_3)_3)_4]$, puis caractérisé.^{153,154} Des monocristaux obtenus par refroidissement de la solution de réaction ont permis d'élucider la structure aux rayons X de ce radical cation (voir figure 2.22). Il s'avère que celui-ci est complètement plan, contrairement à la molécule neutre. L'obtention de ce radical cation a également permis de former un dimère de DTPA par couplage oxydant.

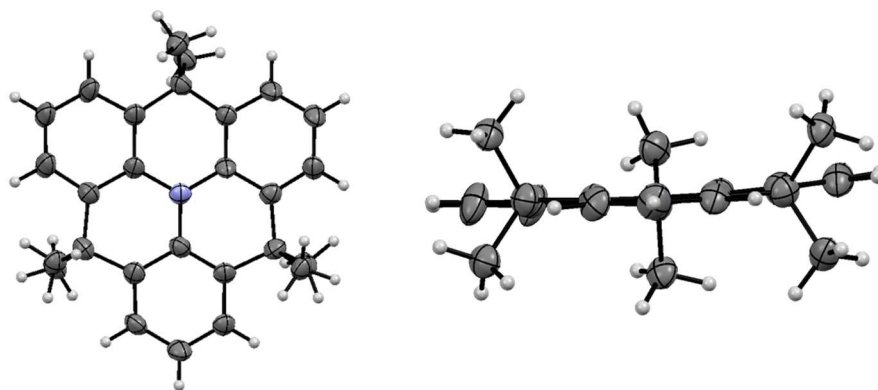


Figure 2.22. Structure aux rayons X du radical cation du DTPA.¹⁵⁴

Le motif DTPA est beaucoup plus facilement fonctionnalisable que le triangulène comprenant trois cétones, introduit précédemment. En effet, il est assez aisé d'obtenir le DTPA mono-, di- ou tribromé en jouant sur le nombre d'équivalents d'agent bromant mis en jeu (typiquement du N-bromosuccinimide), ce qui représente une ouverture vers l'utilisation de couplages croisés de Suzuki-Miyaura ou de Sonogashira par exemple.^{149,151} Fang *et al.* ont également décrit la préparation de l'aldéhyde par réaction de Vilsmeier-Haack. À noter que dans ce cas, augmenter le nombre d'équivalents de POCl₃ au cours de la réaction ne permet pas d'obtenir un DTPA plus que mono-substitué par un aldéhyde. L'imminium formé intermédiairement doit être trop attracteur pour permettre une seconde substitution électrophile aromatique. Pour ces deux types de réaction, bromation ou formylation, la réaction est régiosélective et est évidemment dirigée vers les positions *para* de l'azote.

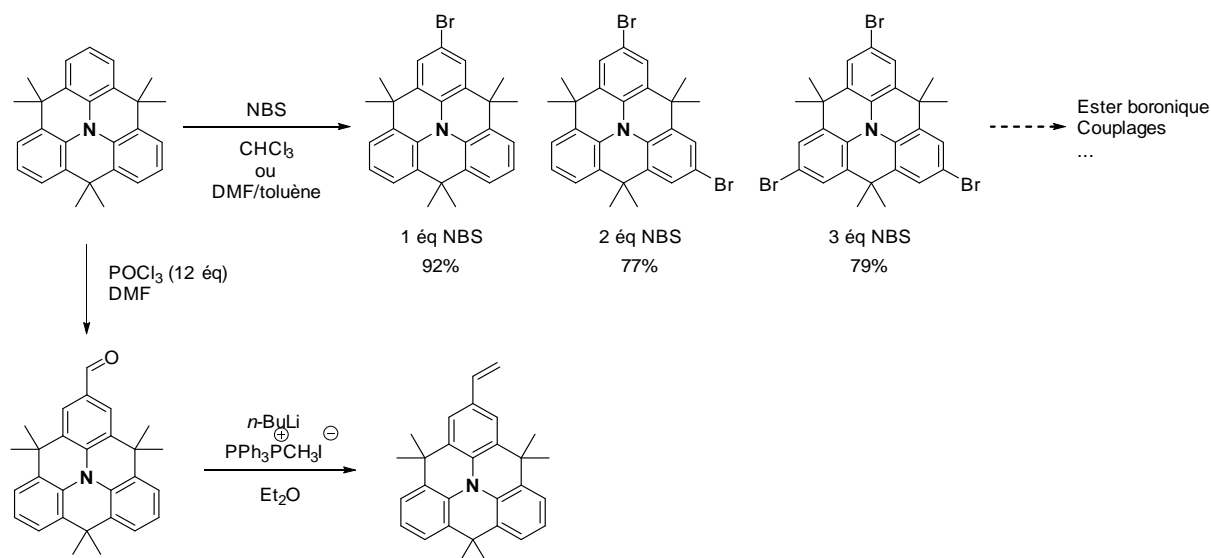


Figure 2.23. Quelques exemples de fonctionnalisation du DTPA.^{149,151,155}

Ses propriétés optoélectroniques ainsi que sa relative facilité à être fonctionnalisé, a permis au DTPA d'être utilisé dans de nombreux dispositifs comme des cellules solaires à colorant,¹⁵⁶⁻¹⁵⁸ des cellules solaires à hétérojonctions volumiques,¹⁵⁹⁻¹⁶³ dans des diodes électroluminescentes

organiques^{149,164-166} ou plus récemment dans des cellules solaires à base de perovskite de plomb,¹⁶⁷⁻¹⁶⁹ agissant alors comme transporteur de trous (figure 2.24).

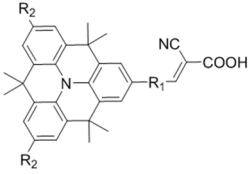
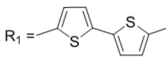

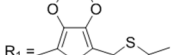
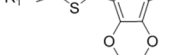
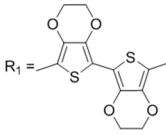
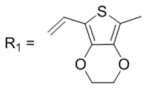
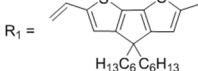
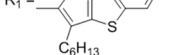
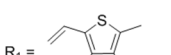
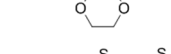
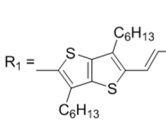
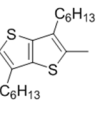
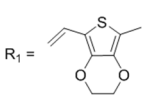
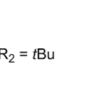
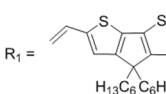

	J_{CC} (mA.cm ⁻¹)	V_{CO} (V)	FF (%)	RCE (%)
   	15,2	0,72	72	7,87
	13,5	0,74	73	7,37
	16,3	0,73	70	8,28
	16,8	0,75	70	8,71
 	15,8	0,68	66	7,06
 	13,7	0,68	75	7,04
 	12,5	0,60	70	5,25
 	15,3	0,70	70	7,86
 	15,4	0,65	75	7,51
 	16,09	0,67	74	8,00

Figure 2.24. Systèmes « push-pull » à base de DTPA préparés pour des cellules à pigments photosensibles, ainsi que les paramètres électriques extraits des dispositifs qui leur sont associés.¹⁵⁶⁻¹⁵⁸

Des systèmes de type « push-pull » ont été réalisés sur la base du DTPA, constituant le « push », afin d'élaborer des molécules pour des cellules solaires à colorant (dont le fonctionnement sera discuté dans le chapitre 4). Les structures moléculaires reportées mettent en évidence la faisabilité de fonctionnaliser chaque position para de l'azote de manière indépendante. Les résultats photovoltaïques obtenus grâce à ces molécules sont très bons, car dépassant pour certaines d'entre elles la barre des 8% de rendement de conversion avec un record à 8,71%.¹⁵⁶⁻¹⁵⁸

Le groupe du professeur Ko a rapporté quelques molécules ayant été utilisées en tant que matériaux donneurs d'électrons dans des cellules photovoltaïques organiques.¹⁵⁹⁻¹⁶³ La plupart de ces molécules sont de forme étoile à trois branches, chacune d'entre elles étant constituée d'une succession de motifs donneur-attracteur-donneur d'électrons très inspirée des molécules préparées par Bazan et al.^{75,79}

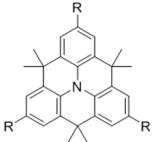
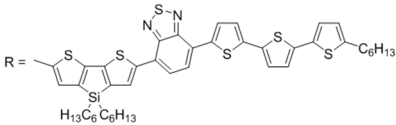
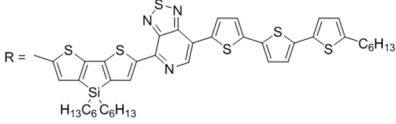
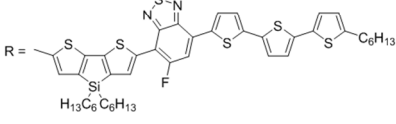
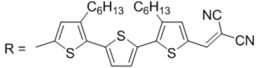
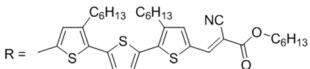
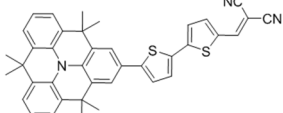
	J_{CC} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-1}$)	V_{CO} (V)	FF (%)	RCE (%)
				
	11,34	0,74	50	4,16
	12,84	0,78	0,58	5,81
	12,62	0,66	62	5,16
	10,22	0,86	0,47	4,18
	8,91	0,85	0,47	3,55
	10,80	0,89	42	4,04

Figure 2.25. Molécules à base de DTPA préparées par le groupe du professeur Ko.¹⁵⁹⁻¹⁶³

Les variations entre ces molécules ont portées sur la modification du motif électroattracteur depuis le benzothiadiazole jusqu'au pyridinethiadiazole. Ces composés ont été préparés par couplage croisé de Stille à partir du DTPA possédant trois fonctions triméthyles stannane aux positions para de l'atome d'azote. Dans chaque cas, les auteurs ont également préparé les molécules équivalentes à celles présentées mais comprenant un cœur central à base de triphénylamine non pontée. À chaque fois, les comparaisons des résultats mettent clairement en évidence le bénéfice des versions pontées. Bien que possédant des caractéristiques optoélectroniques sensiblement identiques, les performances photovoltaïques sont bien à l'avantage des matériaux comprenant la triphénylamine pontée. Ceci est très certainement dû à l'amélioration de l'empilement π - π intermoléculaire, engendrant de ce fait un meilleur transport de charges au sein de la couche active. Ceci apporte donc une augmentation de la tension à court-circuit ainsi que du facteur de forme. En revanche, la tension à circuit ouvert varie peu car elle dépend du niveau HOMO de ces matériaux donneurs qui sont similaires quelque soit la version de la triphénylamine utilisée. De très bons rendements de conversion photovoltaïques ont été obtenus grâce à ces composés, le record étant détenu par la molécule comportant le motif thiadiazolo pyridine. Les paramètres électriques obtenus sur les meilleurs dispositifs sont les suivants : une tension à circuit ouvert de 0,78 V, une intensité de court-circuit de 12,84

$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-1}$ et un facteur de forme de 58% ont conduit à un rendement de conversion de 5,81%. Ceci constitue un très bon résultat mais reste tout de même à pondérer. En effet, les molécules préparées par le groupe du professeur Bazan, ayant servi de référence quant à la constitution des motifs des bras de ces molécules en forme d'étoile, possèdent des rendements de conversion bien plus élevés (autour de 7%) avec des configurations de dispositifs équivalentes.

Les molécules présentant des branches constituées uniquement d'oligothiophènes avec un groupement attracteur en bout de chaînes ont, quant à elles, donné des résultats un peu en dessous de ceux obtenus précédemment. Ils font malgré tout intervenir moins d'étapes de synthèse ainsi que des réactifs moins coûteux. Une molécule ne possédant qu'un bras a également été préparée et les résultats issus des caractérisations des cellules solaires ne mettent pas en évidence une grosse différence entre les DTPA mono (4,04%) et tri (4,18%) fonctionnalisés.

Avant de conclure sur l'état de l'art concernant cette triphénylamine pontée par des méthylènes, il est nécessaire de répertorier les travaux réalisés par le groupe du professeur Klaus Müllen sur ce DTPA. Dépassant le cadre d'une utilisation dans des dispositifs optoélectroniques, ils ont préparé des macrocycles^{155,170,171} et un polymère¹⁷² entièrement basés sur cette molécule (voir figure 2.26). La synthèse du macrocycle leur a donné de meilleurs rendements lorsque la réaction a été faite sur une surface d'argent, exploitant alors au mieux les interactions π - π et permettant la fermeture du cycle au détriment d'une polymérisation linéaire. Les clichés obtenus au microscope à effet tunnel sont assez extraordinaires et mettent bien en évidence l'organisation du macrocycle sur la surface. Par ailleurs, le polymère linéaire correspondant à une succession d'unités DTPA a donné lieu à une étude de ses propriétés de transport de charges dans des OFET. La valeur maximale de mobilité des trous mesurée est de $4,2\cdot 10^{-3} \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

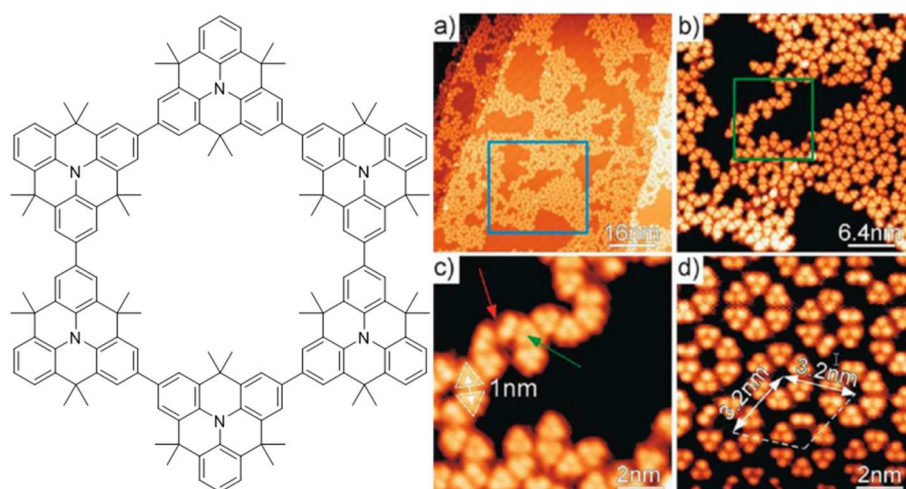


Figure 2.26. à gauche) Macrocycle préparé par Müllen et al. à droite) Clichés obtenus au microscope à effet tunnel de ces macrocycles sur une surface d'argent, mettant en évidence l'organisation du macrocycle sur la surface.^{155,170,171}

Le DTPA possède des propriétés bien différentes de celles de son analogue ponté avec des groupements cétone. Le DTPA possède un potentiel d'oxydation assez faible ce qui lui confère des caractéristiques de semi-conducteur de type p. De plus, sa gamme d'absorption est beaucoup plus restreinte que celle du tricétotriangulène. Les structures obtenues par DRX ont dévoilé de grosses différences entre ces deux motifs. Ainsi, le DTPA possède une planéité bien moindre que celle du triangulène ponté par les cétones.

Le but de la recherche menée au cours de cette thèse autour de ces triangulènes a été de combiner les propriétés d'absorption des colorants à base de BODIPY avec les caractéristiques d'organisation de ces triangulènes afin de les utiliser dans des cellules solaires.

1.2. Synthèse de chromophores solubles comprenant des triangulènes

Dans le cadre de cette thèse, les cellules photovoltaïques organiques sont réalisées par dépôt de solutions, constituée d'un mélange de molécules à caractères donneur et accepteur d'électrons respectivement. Il va donc de soi que les composés utilisés doivent être solubles dans le solvant en question. Or, comme il en a été question lors de l'introduction, le triangulène ponté par les cétones a un gros manque de solubilité dans les solvants organiques communément utilisés en laboratoire ou pour la mise en œuvre des cellules solaires. Il a donc fallu dans un premier temps mettre au point la synthèse d'un motif triangulène comportant des chaînes solubilisantes ainsi qu'une fonction permettant l'ancrage sur un chromophore. En d'autres termes, cela revenait à préparer le premier triangulène ponté par des cétones ne possédant pas de centre de symétrie mais seulement un axe.

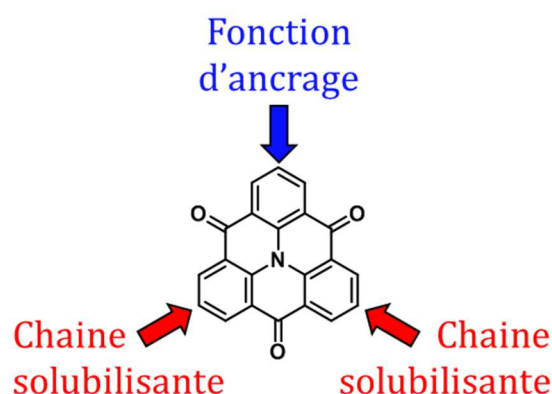


Figure 2.27. Structure moléculaire du motif triangulène cible.

Une voie de synthèse qui aurait pu être envisagée fait intervenir le même type de réaction que celle employée par Müllen *et al.*¹⁴⁴ Il s'agirait d'effectuer un couplage croisé de Negishi sur le triangulène triiodé en diminuant le nombre d'équivalents d'organozincique afin de n'obtenir que le produit bis-couplé. Ceci aurait très certainement conduit à un mélange inséparable de mono-, bis- et tri-couplé.

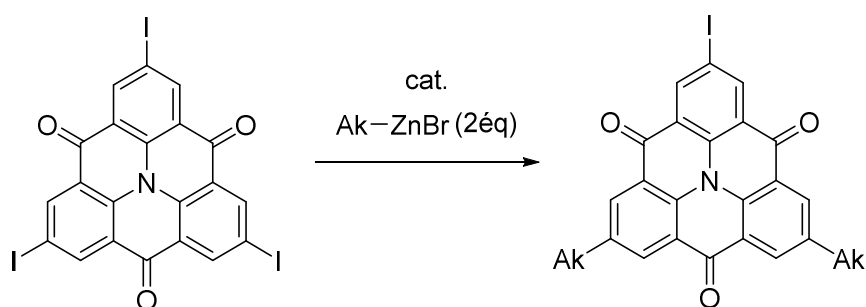


Figure 2.28. Voie de synthèse envisagée, inspirée des travaux de Müllen *et al.*

La stratégie de synthèse qui a été choisie fait intervenir l'alkylation avant la formation du triangulène (figure 2.29). Ceci permet d'obtenir des produits facilement isolables et caractérisables étape par étape. La première étape consiste à effectuer le même couplage d'Ullman entre l'anthrilate de méthyle et le 2-iodobenzoate de méthyle comme expliqué lors de l'introduction. Afin de ne pas obtenir majoritairement la triphénylamine **2.A** mais la diphénylamine **2.1**, il a simplement fallu abaisser la température d'une quarantaine de degrés. Ainsi, un chauffage à 160 °C dans le diphényléther (point d'ébullition : 258 °C) permet d'obtenir 95% du produit souhaité et 5% de la triphénylamine **2.A**. Une iodation au chlorure d'iode dans un mélange de solvants polaires permet d'obtenir le produit dihalogéné **2.2** sur les deux positions para de l'azote avec 96% de rendement. Ce produit cristallise sous forme d'aiguilles jaunes à partir d'une recristallisation dans l'éthanol à reflux.

Une recherche bibliographique permet de mettre en évidence que les couplages de Kumada ou de Negishi, faisant intervenir respectivement un organomagnésien et un organozincique, ne donnent pas de très bons rendements de conversion sur ce type de motif. La voie de synthèse entreprise afin de mettre en place les chaînes alkyles solubilisantes a consisté en une succession de deux réactions : un couplage de Sonogashira suivi d'une réduction des triples liaisons. Ces deux étapes ont des rendements quasi quantitatifs. La réduction des triples liaisons a été effectuée sous une pression d'une atmosphère de dihydrogène en présence de palladium sur charbon (10%) et à 60 °C. L'avancement de cette réaction ne peut être suivi que par RMN, le produit de départ et le produit souhaité ayant exactement le même rapport frontal sur chromatographie sur couche mince. Une fois les deux chaînes alkyles mises en place, la diphénylamine **2.4** subit un second couplage d'Ullman, dans les mêmes conditions que précédemment mais à plus haute température (200 °C) afin de rentrer le dernier groupement phényle.

Une fois cette triphénylamine **2.5** obtenue, l'obtention du triangulène se fait de la même manière que pour celui qui n'est pas substitué. Dans un premier temps il s'agit d'effectuer la saponification des esters en acides. Le rendement indiqué pour cette étape est de 70% car celui-

ci a été calculé après purification par colonne, ce qui peut paraître assez faible pour une simple saponification. En réalité, il n'y a nul besoin d'effectuer une quelconque purification, le triacide précipite presque propre après acidification du milieu réactionnel. Les deux étapes suivantes se faisant en one-pot sont d'abord la formation du trichlorure d'acyle à l'aide d'un excès de chlorure de thionyle puis l'acylation de Friedel-Crafts intramoléculaire catalysée au tétrachlorure d'étain. Cette voie de synthèse en sept étapes permet donc l'obtention du triangulène **2.7** présentant deux chaînes solubilisantes avec un rendement global de 24%. Il ne reste plus qu'à placer une fonction d'ancrage, comme par exemple un atome d'halogène, sur la dernière position disponible en *para* de l'azote.

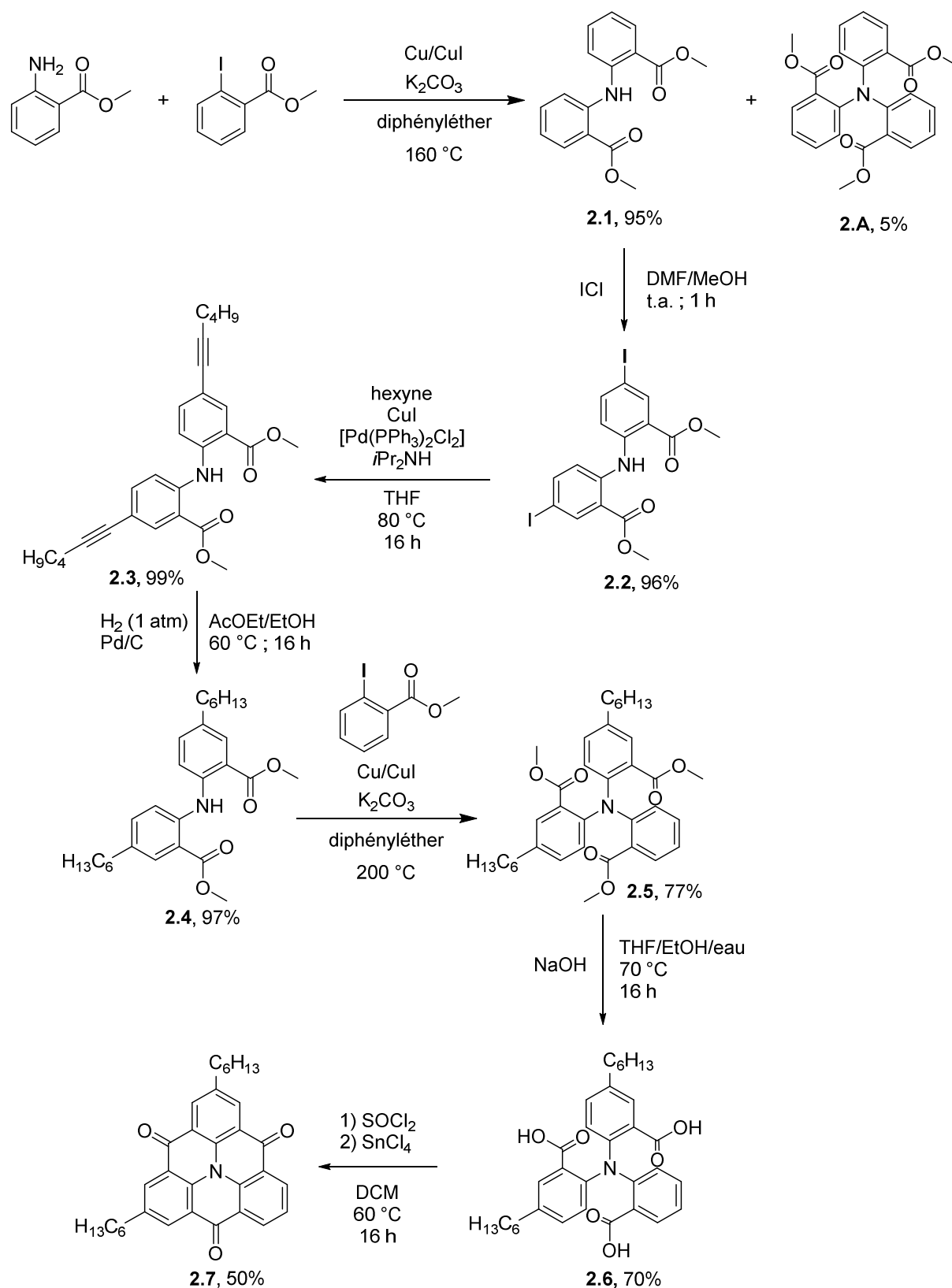


Figure 2.29. Voie de synthèse mise au point pour la formation d'un triangulène contenant deux chaînes alkyles.

Une tentative d'iodation du triangulène **2.7** obtenu précédemment a été entreprise (figure 2.30). Malgré un large excès de chlorure d'iode, aucune trace du produit souhaité n'est détectée sur CCM et le produit de départ est récupéré intact à la fin de la réaction. Les groupements cétones doivent appauvrir le cycle en électrons empêchant de ce fait la substitution électrophile aromatique.

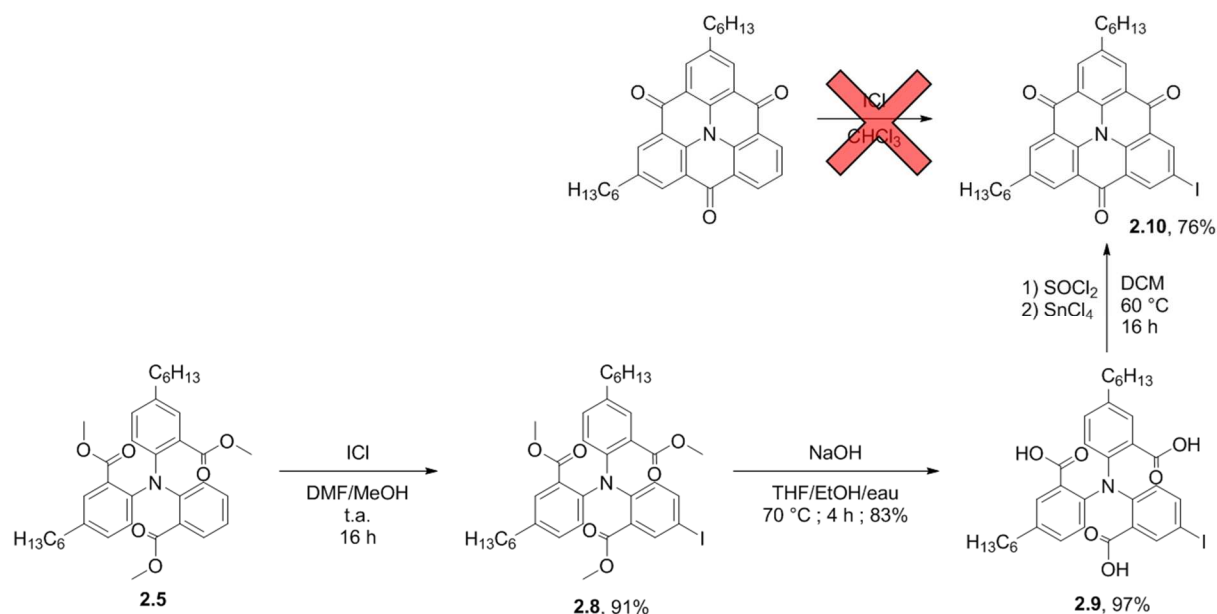


Figure 2.30. Voie de synthèse permettant la préparation du triangulène **2.10** possédant deux chaînes alkyles et un atome d'iode sur les positions *para* de l'azote.

Afin de placer cet atome d'iode sur le triangulène, il a fallu remonter quelques étapes en arrière. Avant la saponification des esters du composé **2.5** en acides, une iodation régiosélective sur la dernière position *para* de l'atome d'azote disponible a été effectuée avec du chlorure d'iode avec un très bon rendement de 91%. La saponification a conduit à une conversion de 97% des esters en acides, ici encore sans purification après acidification. La formation du triangulène **2.10** par les deux mêmes étapes que décrites précédemment conduisent à un rendement de 76%. Ceci est le meilleur rendement obtenu, mais il a été constaté que cette étape était très dépendante de la concentration du milieu réactionnel. En effet, cette réaction mettant en jeu un mécanisme intramoléculaire est en compétition avec des réactions d'acylation intermoléculaires. De ce fait, une augmentation de la concentration favorisera les réactions intermoléculaires. Ainsi, ce rendement de 76% a été obtenu avec une concentration du produit de départ dans le dichlorométhane d'environ 10^{-2} M, tandis qu'une réaction sur plus grosse quantité avec une concentration de $5 \cdot 10^{-2}$ a conduit à un rendement de 37%. Toute cette succession d'étapes ayant mené à la formation de **2.10** a été réalisée sur plusieurs grammes. Seule la dernière étape a nécessité des solvants anhydres et un travail sous atmosphère inerte. L'utilisation de SnCl_4 doit cependant se faire avec précaution tant ce réactif est toxique. Malgré la présence de deux

chaînes alkyles C6, la solubilité du composé **2.10** reste assez modérée et la purification par colonne sur gel de silice s'avère assez fastidieuse tant le produit traîne et nécessite une grosse quantité d'éluant (dichlorométhane 100%).

Ce triangulène est caractérisé notamment par la formation d'un précipité jaune poussin lors de la neutralisation de la dernière étape de synthèse. Outre les signaux caractéristiques des chaînes alkyles dans la région aliphatique, le spectre RMN du proton de la molécule **2.10** présente trois signaux dans la zone aromatique (figure 2.31). Les protons situés en α de l'atome d'iode induisent la formation d'un singulet à 9,11 ppm tandis que ceux situés en α des chaînes alkyles forment deux doublets à 8,73 ppm et 8,68 ppm. Ils possèdent tous les deux une constante de couplage de 2,4 Hz, signe d'un couplage en 4J entre ces protons. Ce spectre RMN met également en évidence que la molécule **2.10** possède un axe de symétrie C_2 passant par l'atome d'iode et traversant la molécule jusqu'à la cétone située à l'opposé.

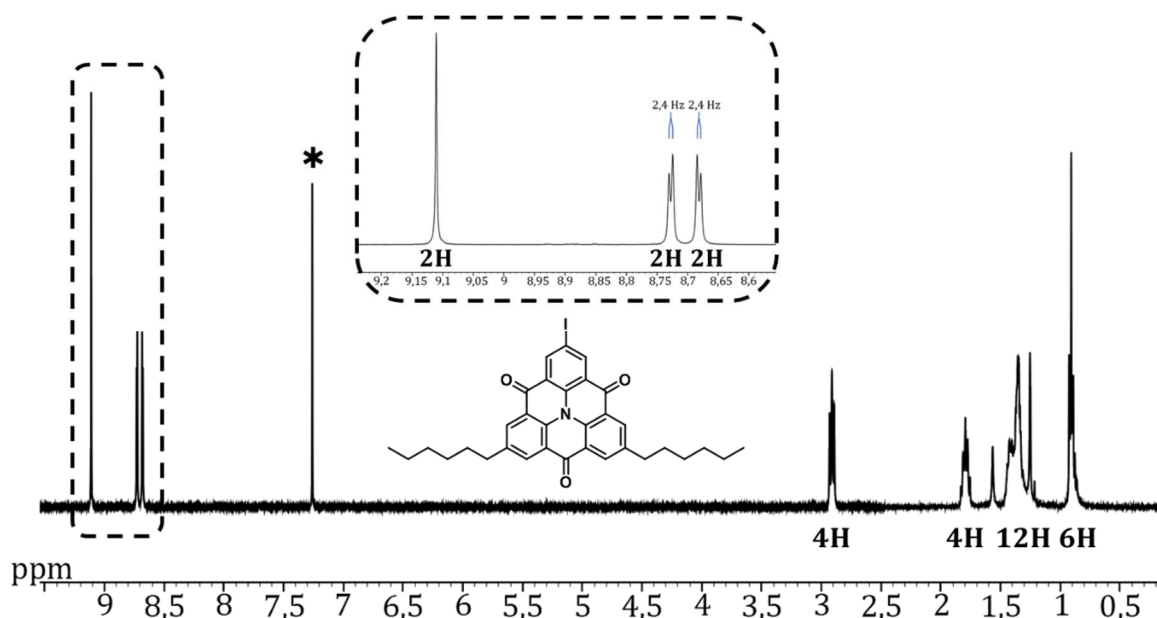


Figure 2.31. Spectre RMN du ^1H du triangulène **2.10** (CDCl_3 , 400 MHz, 298 K, * = CHCl_3).

Afin d'effectuer une réaction de Knœvenagel sur les méthyles des positions 3 et 5 d'un BODIPY, la synthèse de l'aldéhyde du triangulène a été entreprise (figure 2.32). Le premier essai a consisté à effectuer une réaction de Vilsmeier-Haack sur le composé **2.7**. Pour la même raison que l'iodation précédente, la substitution électrophile aromatique a échoué par manque de densité électronique lié à la présence des groupements cétone. En revanche, une carboformylation du composé halogéné **2.10** en présence de formiate de sodium comme réducteur a permis d'obtenir l'aldéhyde souhaité avec 49% de rendement.

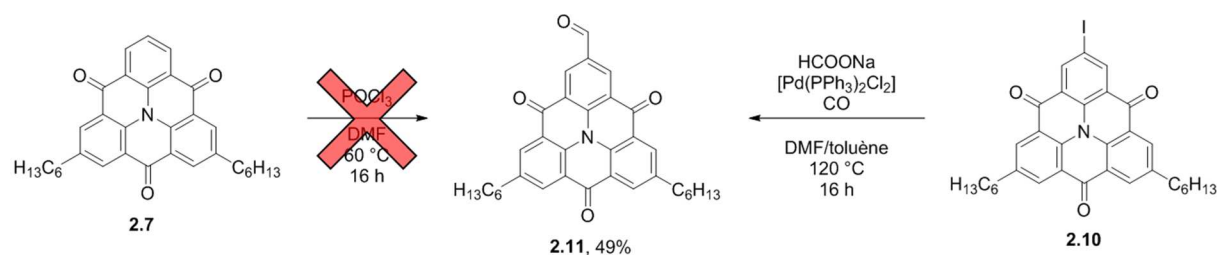


Figure 2.32. Voie de synthèse pour l'obtention d'un aldéhyde du triangulène.

La condensation de Knoevenagel entre l'aldéhyde **2.11** et les méthyles en position 3,5 d'un BODIPY s'est avérée impossible. Ce type de réaction fonctionne très mal avec des aldéhydes désactivés comme c'est le cas de **2.11**. Afin de compenser cette faible densité électronique autour de l'aldéhyde, l'idée d'introduire un groupement thiophène entre le triangulène et l'aldéhyde a été développée.

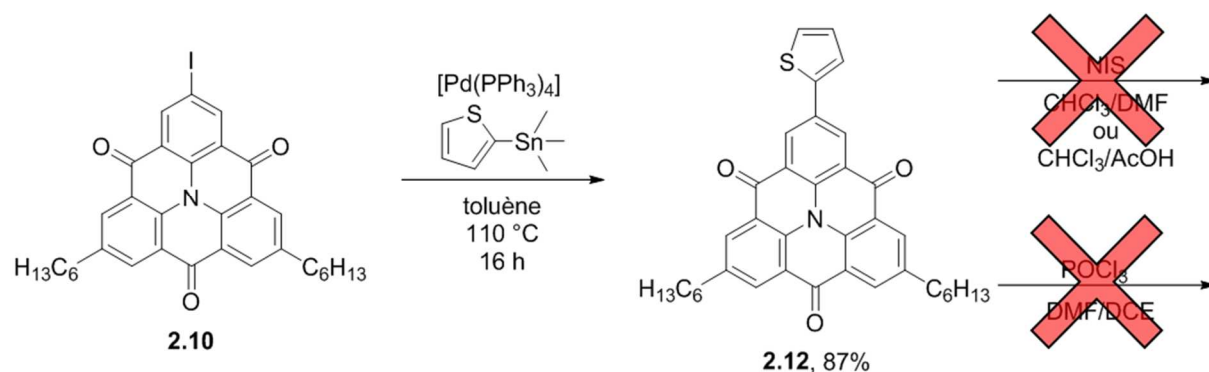


Figure 2.33. Première voie de synthèse envisagée pour la formation de l'aldéhyde ponté avec un motif thiophène.

La première voie de synthèse envisagée a fait intervenir un couplage croisé de Stille entre le triangulène monoiodé **2.10** et le 2-triméthylestannanethiophène (figure 2.33). Dans des conditions classiques de couplage, la réaction a permis d'obtenir 87% de rendement. Malheureusement, comme précédemment, ni la iodation, ni la formylation de Vielsmeier-Haack n'ont permis de substituer la position α restante du thiophène. Une seconde voie de synthèse a donc été envisagée, en engageant un aldéhyde protégé porté par le thiophène. Pour ce faire, il a fallu préparer le 2-oxolane-5-borolanethiophène **2.14**. Cette molécule peut être préparée en deux étapes à partir du 2-thiophénecarboxaldéhyde. La première réaction consiste à effectuer une acétalisation de l'aldéhyde afin de protéger celui-ci sous forme d'oxolane (figure 2.34). Cette protection est nécessaire car l'étape suivante fait intervenir du *n*-butyllithium. Ce dernier permet la déprotonation du thiophène en position 5. Le carbanion ainsi formé réagit avec l'électrophile 2-isopropoxy-4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolane afin de former le composé **2.14** sans davantage de purification avec 88% de rendement.

L'ester boronique du composé **2.14** est alors engagé dans un couplage croisé de Suzuki-Miyaura avec l'iodure de la molécule **2.10** afin de former la liaison carbone-carbone entre le triangulène

et le thiophène. Cette réaction a été effectuée à 130 °C pour des raisons de solubilité du triangulène dans le toluène. À 110 °C aucune réaction n'est observée. Ceci permet donc d'obtenir la molécule **2.15** avec un très bon rendement de 92%. Enfin, il ne reste plus qu'à déprotéger l'oxolane dans des conditions acides afin de retrouver l'aldéhyde **2.16**.

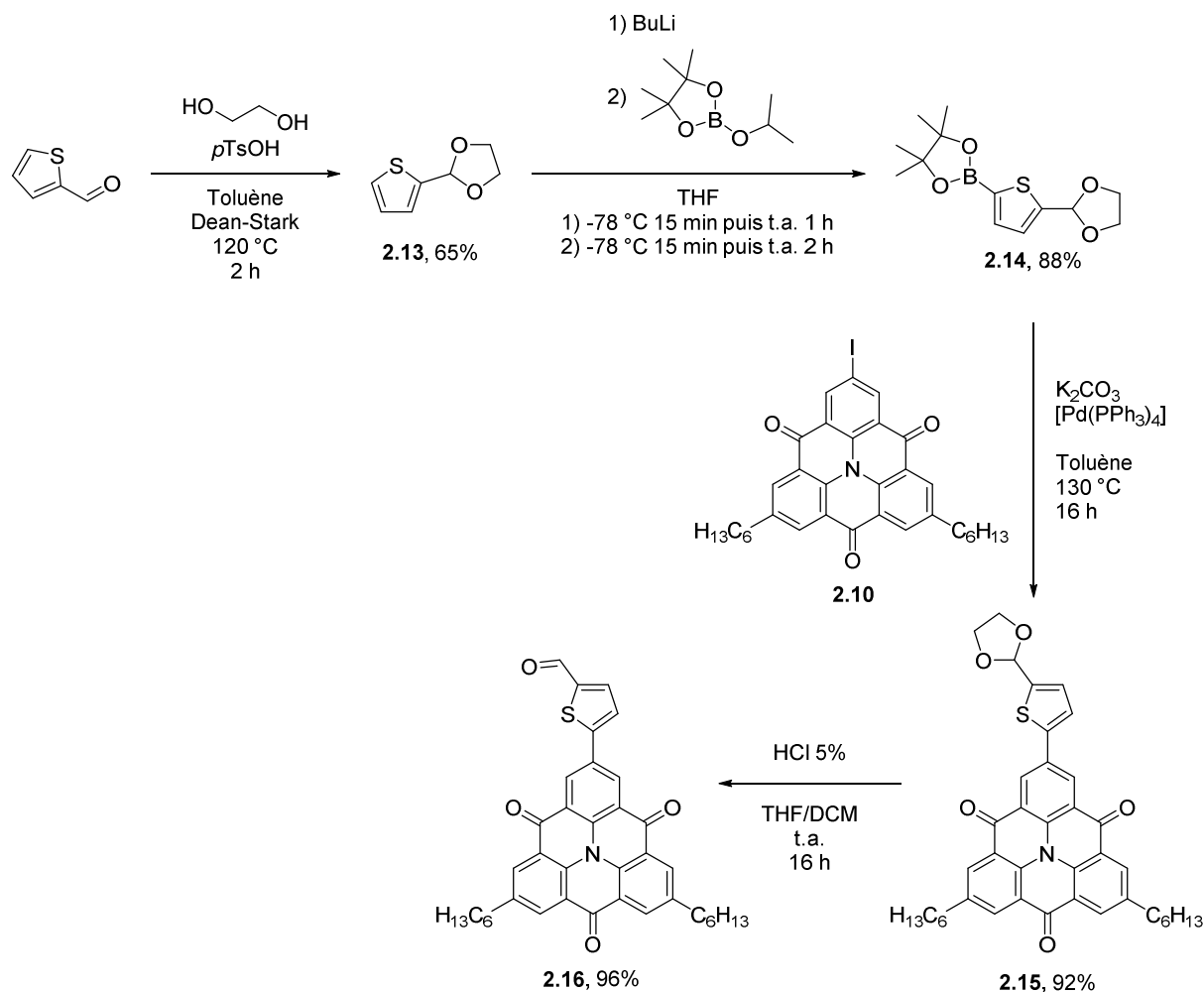


Figure 2.34. Voie de synthèse de l'aldéhyde **2.16**.

L'augmentation de la densité électronique autour de l'aldéhyde une fois le thiophène pontant mis en place peut être mise en évidence par une caractérisation RMN du proton. Le singulet correspondant au proton de l'aldéhyde **2.11** est très déblindé, à 10,33 ppm, car il est connecté directement au triangulène très attracteur. Le thiophène, motif riche en électrons, permet d'atténuer cette électrodéficiência, ce qui s'illustre par un déplacement du singulet de l'aldéhyde à 9,92 ppm. Les spectres RMN du ¹³C vont également dans le même sens puisque les déplacements chimiques des signaux correspondant aux carbones portés par les aldéhydes sont de 189,7 ppm et 182,5 pour les composés **2.11** et **2.16** respectivement.

La fonction aldéhyde du composé **2.16** étant plus riche en électron que celle de la molécule **2.11**, permettant alors la formation du pipéridinium correspondant plus réactif, il a été engagé dans

une condensation de Knoevenagel avec un BODIPY (figure 2.36). Cette fois ci, la réaction a permis d'isoler et de caractériser le composé monostyryle. Aucune trace du bistryryle n'a été détectée. Cette réaction a été effectuée dans des conditions dures, puisqu'elle a nécessité d'aller jusqu'à évaporation totale du solvant et de la pipéridine quatre fois d'affilée afin d'obtenir 28% de rendement. Le produit a ensuite été purifié par colonne sur gel de silice puis par recristallisation à partir d'une solution concentrée dans le dichlorométhane et en utilisant le pentane comme contre solvant. Malheureusement, seule une vingtaine de milligrammes du composé **2.17** a pu être isolée, ce qui ne constitue pas une quantité suffisante pour permettre une étude photovoltaïque.

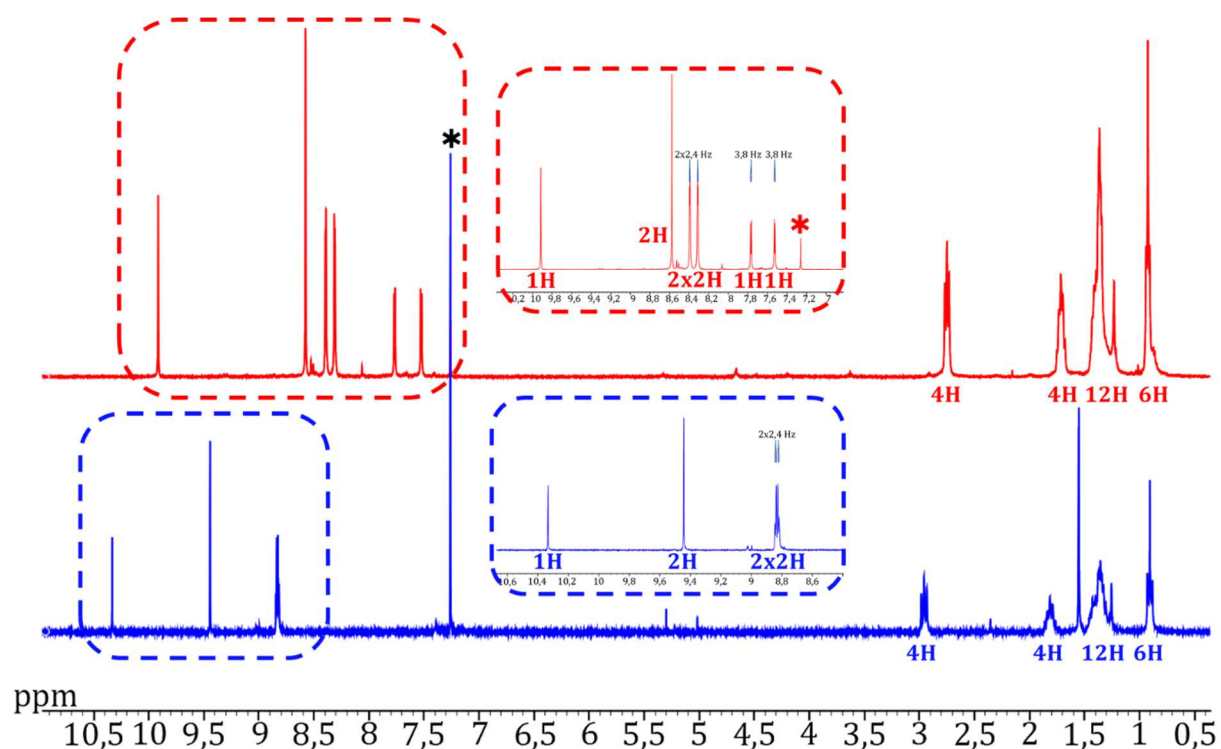


Figure 2.35. Spectres RMN du ^1H des deux aldéhydes **2.11** (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K) et **2.16** (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K),
* = CHCl_3 .

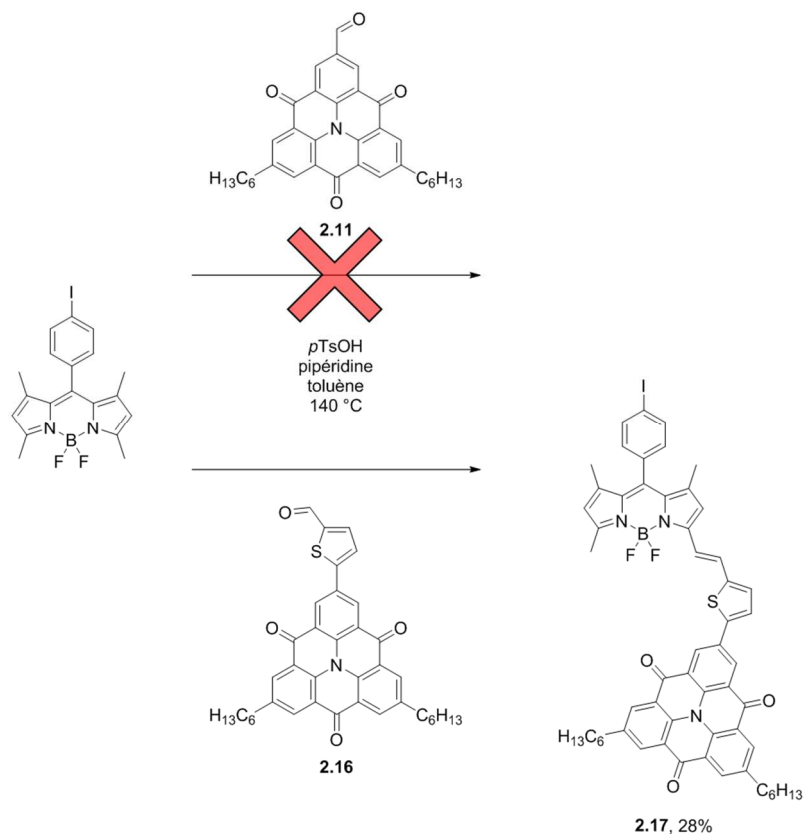


Figure 2.36. Condensations de Knœvenagel sur un BODIPY, utilisant les aldéhydes **2.11** et **2.16**.

Le caractère dissymétrique du BODIPY monostyryle **2.17** peut aisément être élucidé par RMN du proton. En effet, outre la présence d'un singulet à 2,50 ppm intégrant pour 3 protons et correspondant au groupement méthyle de la position 5 n'ayant pas réagi, c'est la partie aromatique qui donne le plus d'information (figure 2.37).

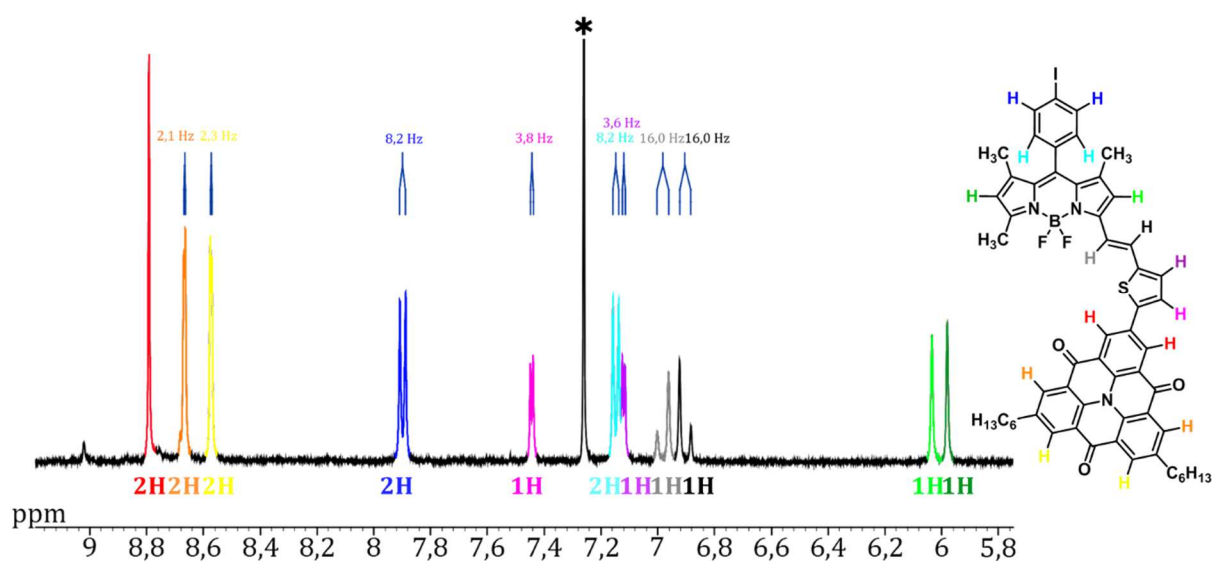


Figure 2.37. Zoom sur la partie aromatique du spectre RMN du 1H de **2.17** ($CDCl_3$, 400 MHz, 298 K, * = $CHCl_3$).

Les deux doublets à 7,90 ppm et 7,15 ppm possédant des constantes de couplage de 8,2 Hz peuvent naturellement être attribués au groupement phényle et donc intègrent tous deux pour deux protons. En partant de ce constat, il est possible de remonter aux intégrales des autres signaux et de se rendre compte que l'intégration des signaux caractéristiques du triangulène, c'est-à-dire le singulet à 8,79 ppm et les deux doublets à 8,67 ppm et 8,57 ppm, ne correspond qu'à un seul motif triangulène accroché. De plus, les deux doublets des protons de la double liaison formée lors de la réaction de Knœvenagel intègrent que pour un proton chacun et possèdent une constante de couplage de 16 Hz, caractéristique d'une conformation *trans*. Pour finir, deux singulets autour de 6 ppm sont détectables, preuves que les protons des positions β -pyrroliques ne sont plus équivalents.

Alors que la faisabilité des couplages croisés de Suzuki-Miyaura et de Stille a été prouvée sur le motif triangulène mono halogéné **2.10**, il a ensuite été envisagé de connecter le motif triangulène sur des chromophores par des triples liaisons. Ceci implique donc d'effectuer des couplages de type Sonogashira. Ce type de réaction a été effectué sur deux acétylènes vrais (figure 2.38). Le premier prend la forme d'un acétylène porté par la position *méso* d'un BODIPY possédant des chaînes éthylènes glycols sur l'atome de bore afin d'améliorer la solubilité de l'édifice multichromophorique ainsi créé. En présence de Pd⁰ comme catalyseur et de diisopropylamine comme base, cette réaction a conduit à un rendement de 42% après une colonne sur gel de silice et deux recristallisations successives comme étapes de purification. De façon similaire, il a été possible de coupler le triméthylsilyléthyne de manière quantitative cette fois en présence de Pd^{II}, avec du Cu^I comme réducteur et de la triéthylamine en tant que base. La déprotection du groupement triméthylsilyle en présence de carbonate de potassium dans un mélange de solvant protique et permettant la solubilisation du produit de départ permet d'obtenir l'acétylène vrai du triangulène.

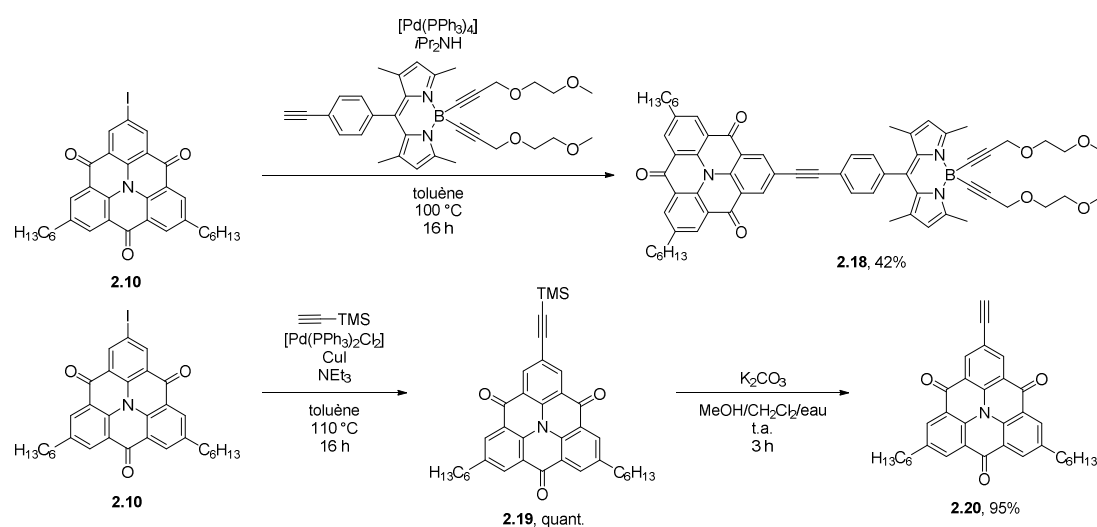


Figure 2.38. Couplages de Sonogashira sur le triangulène mono-iodé.

Malheureusement, toutes les tentatives de réaction de Sonogashira entreprises afin de coupler l'acétylène **2.20** sur des chromophores comme les BODIPYs ou les dicétopyrrolopyrroles (DPP) ont échoué. Elles ont conduit généralement à des mélanges de produits très difficilement séparables car manquant logiquement de solubilité dans les solvants organiques communément utilisés. D'autres tentatives, sur par exemple des BODIPYs dihalogénés en positions β -pyrroliques, ont conduit à une deshalogénéation de celui-ci et aucune trace d'un produit couplé n'a été détectée (figure 2.39).

Malgré la mise au point d'une voie de synthèse viable et efficace pour obtenir un triangulène ponté par des groupements cétone et possédant deux chaînes solubilisantes ainsi qu'un atome d'iode permettant une post fonctionnalisation, il s'est avéré que les propriétés électroniques et de gêne stérique, intrinsèques au triangulène empêchaient sa bonne combinaison avec des chromophores. De ce fait, l'obtention de molécules solubles basées sur le triangulène ponté par des cétones et ayant un intérêt pour une utilisation en cellule solaire organique est fortement compromise.

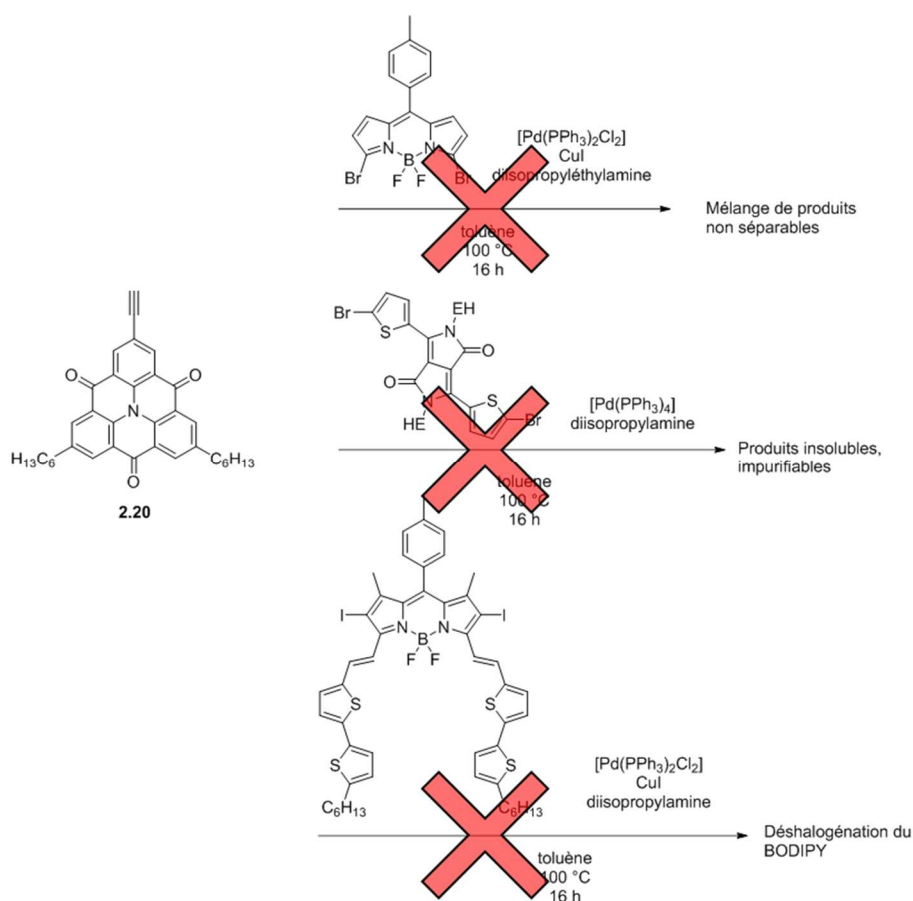


Figure 2.39. Quelques exemples d'échecs de couplage de Sonogashira entre l'acétylène **2.20** et des chromophores.

Le triangulène ponté avec des méthylènes a quant à lui donné moins de fil à retordre, sa solubilité étant bien meilleure et sa fonctionnalisation déjà bien plus répertoriée dans la littérature. Le

mono aldéhyde obtenu en position *para* de l'azote a été préparé comme décrit lors de l'introduction, selon un mode opératoire issu d'un article de Fang *et al.*¹⁴⁹ Contrairement à l'aldéhyde **2.11** décrit précédemment, celui-ci est très riche en électrons de par le caractère très électrodonneur de ce triangulène. Il est donc beaucoup plus à même de réagir lors de condensations de Knoevenagel en présence de pipéridine sur les méthyles des positions 3 et 5 d'un BODIPY. Cette réaction a permis d'isoler les composés mono- et bis-styryles avec de très bons rendements (figure 2.40). Aucune trace du BODIPY de départ n'était détectable en fin de réaction. Ainsi, 28% de BODIPY a été converti en composé monostyryle **2.21**, tandis que le bisstyryle **2.22** a été isolé avec 68% de rendement.

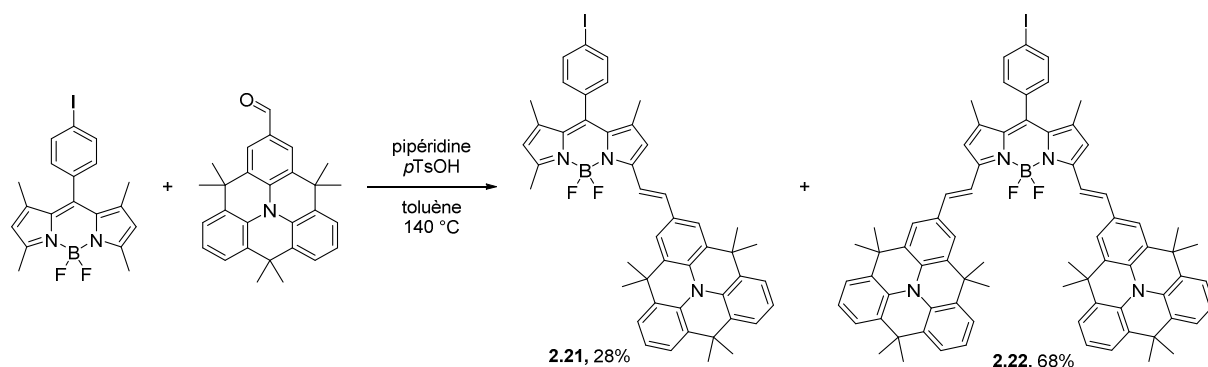


Figure 2.40. Synthèse des composés mono et bis styryles **2.21** et **2.22** par condensation de Knoevenagel.

Ces deux composés **2.21** et **2.22** ont été assez difficiles à séparer sur colonne tant leurs rapports frontaux sont proches. C'est finalement une colonne sur gel d'alumine avec un éluant constitué de 70% d'éther de pétrole et de 30% de toluène qui a permis la meilleure séparation. Une recristallisation par diffusion lente de pentane dans une solution concentrée du composé **2.22** dans le dichlorométhane contenant quelques gouttes d'éthanol a permis d'obtenir des monocristaux de cette molécule. Une structure a pu être élucidée par DRX. Celle-ci confirme la conformation *trans* des doubles liaisons créées lors de la condensation de Knoevenagel (figure 2.41). De plus, elle met en évidence que les triangulènes ne sont pas plans et sont de forme semblable à celle du motif triangulène seul dont la structure a été élucidée lors de l'introduction. La molécule cristallise de telle manière que chaque motif triangulène fasse face à un motif BODIPY d'une molécule voisine de part et d'autre de la molécule. Cette organisation génère un empilement π - π entre les motifs BODIPY et DTPA. Cependant, celui-ci n'est pas fort car la distance triangulène-BODIPY est d'environ 5,2 Å. Il est probable que la présence des groupements méthyles sur les ponts méthylènes perturbe l'empilement et écarte les molécules les unes des autres. Ces édifices ainsi formés possèdent eux-mêmes une organisation en forme de chevrons au sein du cristal.

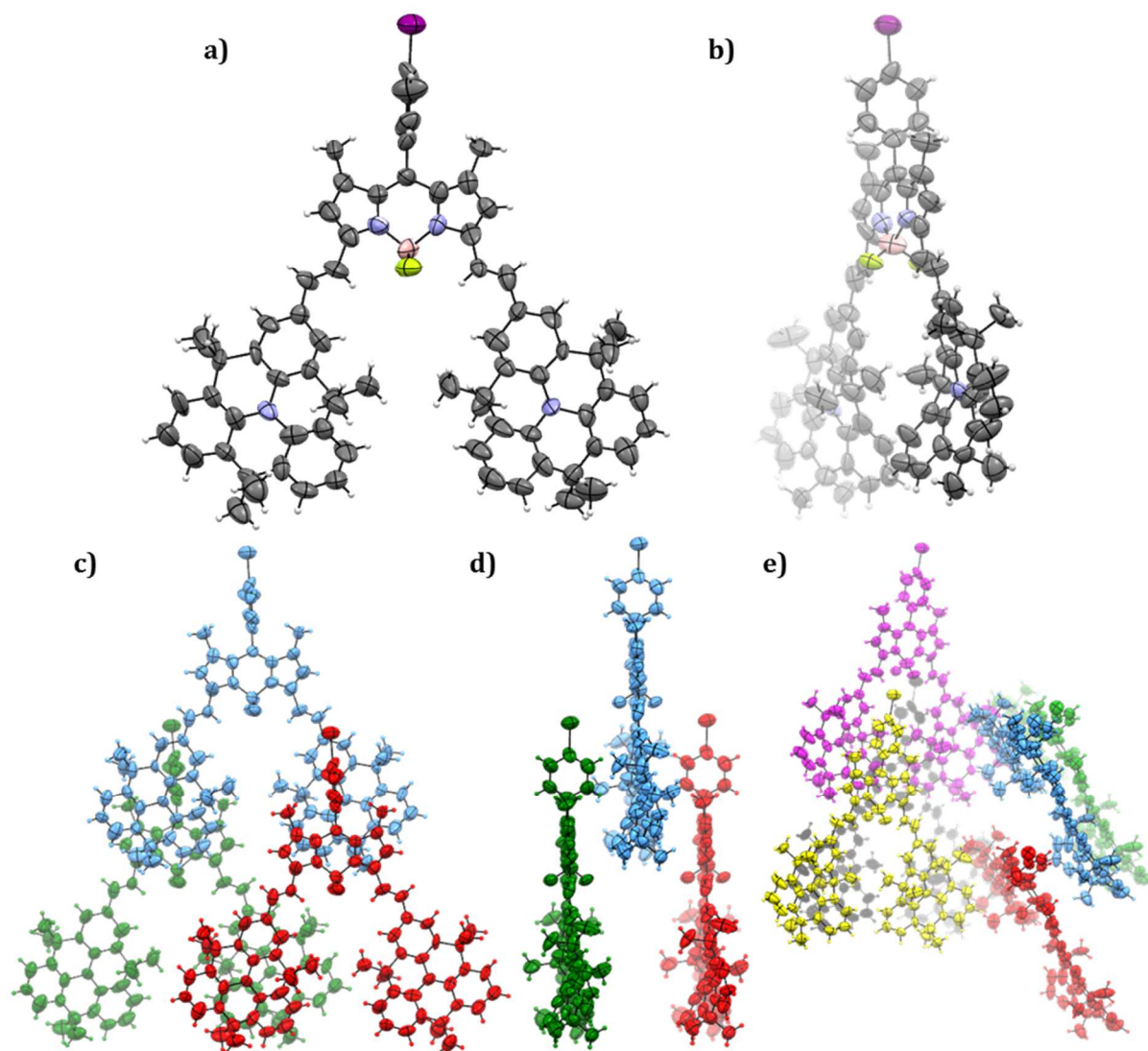


Figure 2.41. Structure obtenue par diffraction des rayons X de la molécule **2.22**. a) vue de face et b) vue en coupe d'une molécule. c) vue de face et d) vue en coupe de l'organisation de trois molécules mettant en évidence les interactions triangulène-BODIPY au sein du cristal. e) organisation en chevrons des molécules.

Un édifice multichromophorique combinant les composés **2.17** et **2.22** a également été effectué. Ces deux molécules possèdent toutes deux un atome d'iode en position *méso*. Pour les attacher par le biais d'une triple liaison dans ces positions, il a fallu dans un premier temps former l'acétylène vrai sur le composé **2.22** par succession d'un couplage de Sonogashira sur le triméthylsilyléthyne puis par déprotection du groupement protecteur. Un second couplage de Sonogashira permet ensuite de connecter les deux chromophores entre eux et de former ainsi la dyade **2.25** (voir figure 2.42).

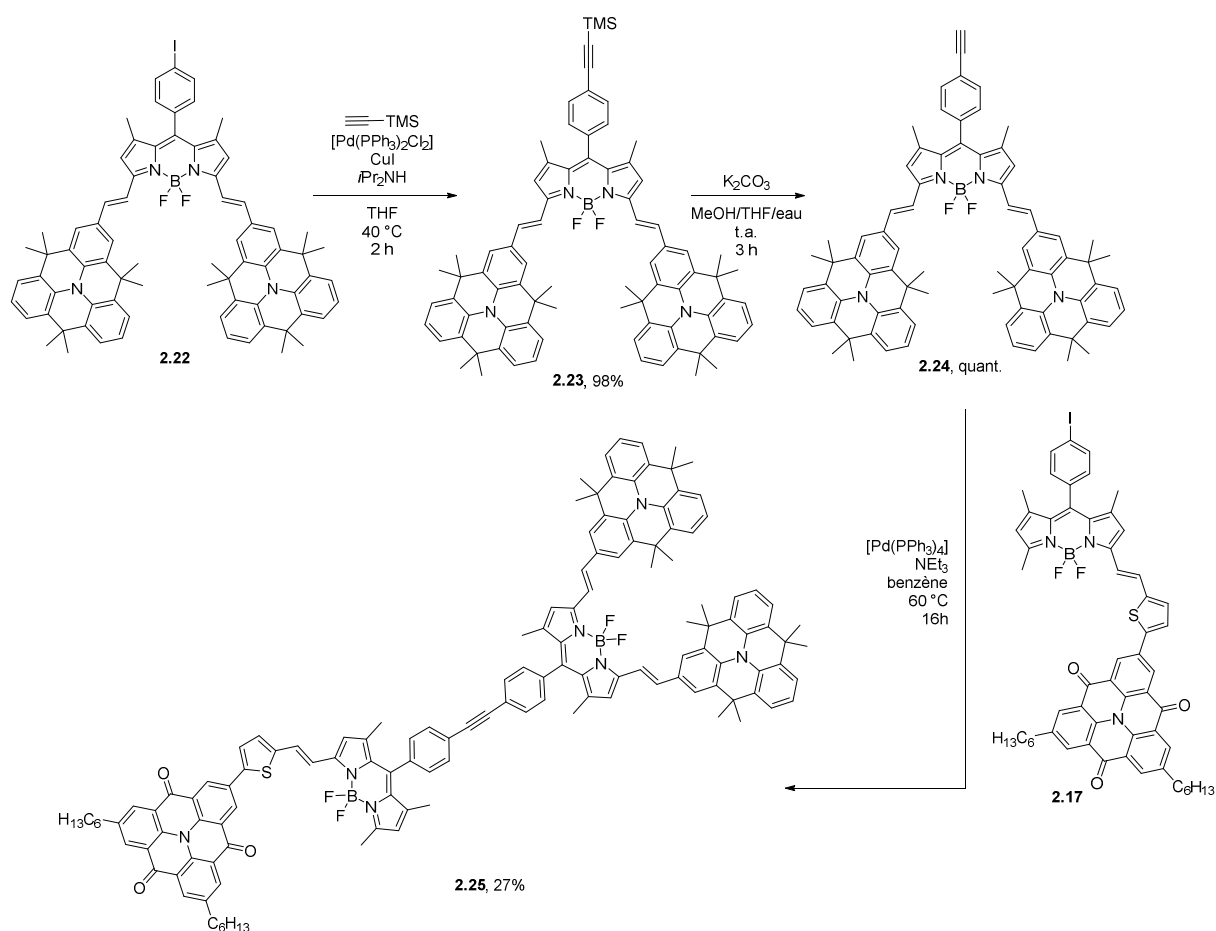


Figure 2.42. Synthèse de la dyade **2.25**.

La motivation de créer une telle dyade repose sur la complémentarité des spectres d'absorption des deux composés **2.17** et **2.22**, qui seront discutés dans la suite de ce manuscrit. Il s'agit d'une manière assez élégante de former une molécule possédant une large bande d'absorption.

1.3. Propriétés optiques des chromophores comportant différents triangulènes

Dans cette partie vont être exposées les caractéristiques optiques UV/visibles des composés préparés précédemment.

Dans un premier temps, les propriétés du triangulène **2.7** ne possédant que deux chaînes alkyles ont été étudiées (l'atome d'iode aurait perturbé les mesures par effet d'atome lourd favorisant les croisements intersystèmes, ce qui n'aurait pas été très représentatif des caractéristiques du triangulène en tant que tel). Ce triangulène possède des propriétés assez similaires à celles du triangulène nu, comme cela en a été question lors de l'introduction. Cette molécule possède un maximum d'absorption à 419 nm avec un coefficient d'extinction molaire de $27\,000\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ainsi qu'un second maximum plus haut en énergie à 264 nm avec un coefficient d'extinction molaire de $67\,000\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (voir figure 2.43). La gamme d'absorption à basse énergie s'étend de 370 nm à 440 nm. Une excitation à 385 nm, dans la bande d'absorption de la molécule, permet

d'obtenir le spectre d'émission. Le composé **2.7** émet à un maximum de 435 nm avec un rendement quantique de 6%. Ceci a pour conséquence de conférer au triangulène **2.7** un déplacement de Stokes de 880 cm^{-1} , ce qui est beaucoup plus petit que celui trouvé dans la littérature pour la version protonée du triangulène non substitué ($\Delta_{\text{SS}} = 3\,600\ \text{cm}^{-1}$).¹³⁸

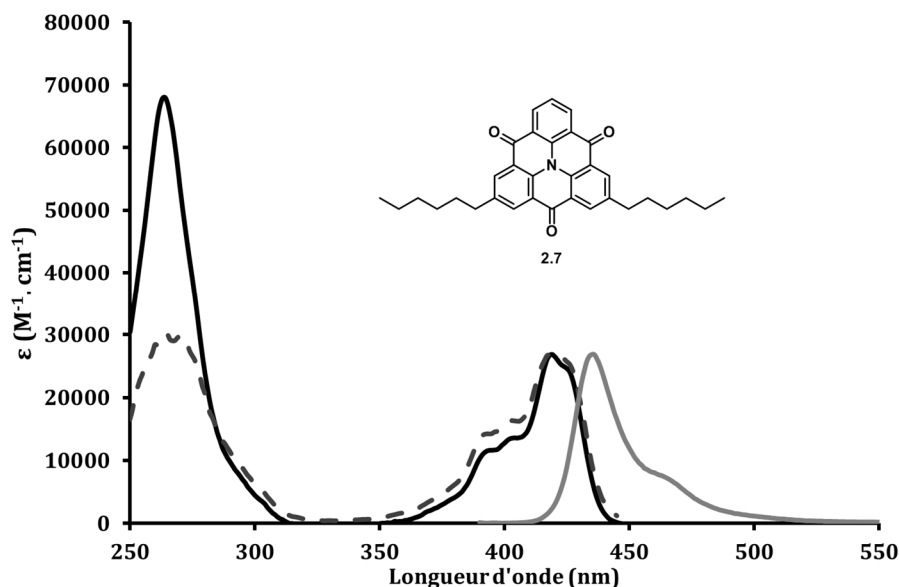


Figure 2.43. Spectres d'absorption (trait foncé), d'excitation (pointillés) et d'émission (trait clair) du composé **2.7** dans le chloroforme à température ambiante (25 °C).

Les substitutions des positions 2 et 8 d'un BODIPY avec le triangulène n'ont pas les mêmes impacts sur l'aspect des spectres UV/visibles. La création d'un système vinylique avec un thiophène en position 2 a pour conséquence un déplacement bathochrome sur les spectres d'absorption et d'émission du BODIPY, de par l'augmentation du chemin de délocalisation. Ceux-ci ont été obtenus à partir de deux solutions du composé **2.17** dans deux solvants différents, le THF et le toluène, permettant d'évaluer l'intensité de la solvatochromie de cette molécule. Les aspects des spectres obtenus étaient similaires pour les deux solvants malgré un léger décalage de quelques nanomètres vers les hautes longueurs d'onde dans le cas du toluène. La bande de plus basse énergie, située vers un maximum d'absorption de 600 nm, correspond à la première transition ($S_0 \rightarrow S_1$) du BODIPY avec sa structure vibronique caractéristique. La seconde bande d'absorption à plus haute énergie est une superposition de la $S_0 \rightarrow S_2$ du BODIPY et l'absorption du motif triangulène, d'où l'augmentation du coefficient d'absorption molaire qui lui est associé ($\epsilon = 45\,000\ \text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) comparé à celui du triangulène. Une excitation à 550 nm, dans la bande d'absorption du BODIPY, conduit à une fluorescence très intense située vers 615 nm présentant des rendements quantiques de fluorescence de 75% dans le THF et de 81% dans le toluène, preuve de la faible déformation de la molécule à l'état excité. Une excitation à 390 nm dans la bande d'absorption du triangulène conduit à des rendements quantiques de fluorescence de 61% dans le THF et 67% dans le toluène et aucun résiduel de fluorescence du triangulène n'a été

détectée. Les spectres d'émission obtenus sont l'image miroir du spectre d'absorption et correspondent à la transition $S_1 \rightarrow S_0$ du BODIPY. Ce constat va dans le sens d'une faible réorganisation de la molécule à l'état excité, tout comme les faibles déplacements de Stokes qui sont à observer (350 cm^{-1}). Le spectre d'excitation recouvre parfaitement le spectre d'absorption confirmant que la fluorescence provient de l'espèce majoritaire en solution et de l'absence d'agrégats en solution.

Le fait d'avoir connecté le triangulène sur la position méso apporte un tout autre comportement aux propriétés spectroscopiques UV/visibles. En effet, les méthyles situés en positions 1,7 empêchent la rotation du groupement phényle situé en position 8 bloquant ainsi sa position dans une configuration perpendiculaire au plan du BODIPY. Ceci a pour conséquence que les groupements qui sont liés dans cette position sont peu ou pas conjugués avec le reste du cœur BODIPY. La molécule **2.18** est donc une dyade composée d'un motif triangulène et d'un BODIPY. Le spectre d'absorption de ce composé est donc une combinaison linéaire des spectres d'absorption du triangulène et du BODIPY. Ainsi une bande d'absorption intense à 502 nm est visible et correspond à la première transition du BODIPY (voir figure 2.44). La seconde à 429 nm correspond à l'absorption du triangulène. Ces deux bandes possèdent des coefficients d'extinction molaire de respectivement $86\,000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ et $28\,000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, caractéristiques d'un BODIPY non substitué (l'atome de bore étant tétraédrique il n'entraîne pas de conjugaison, les substitutions des atomes de fluor ne modifient pas les propriétés spectroscopiques du cœur BODIPY) et du triangulène **2.7** étudié précédemment. Les bandes de plus hautes énergies correspondent à celles trouvées pour le triangulène (vers 260 nm) ainsi que la superposition avec la $S_0 \rightarrow S_2$ du BODIPY. Une excitation à 485 nm dans la bande d'absorption du BODIPY permet d'obtenir une fluorescence de 37%, ce qui est plus faible que la valeur trouvée pour ce même BODIPY sans fonctionnalisation en position 8 (environ 55%¹⁷³). Ceci est très certainement dû à la libre rotation du triangulène autour de la triple liaison engendrant une perte d'énergie par voie non radiative. Une irradiation dans la bande d'absorption du triangulène, à 420 nm, apporte le même signal de fluorescence que précédemment. Aucune fluorescence résiduelle du triangulène n'est détectée, signe d'un transfert d'énergie quantitatif vers le BODIPY.

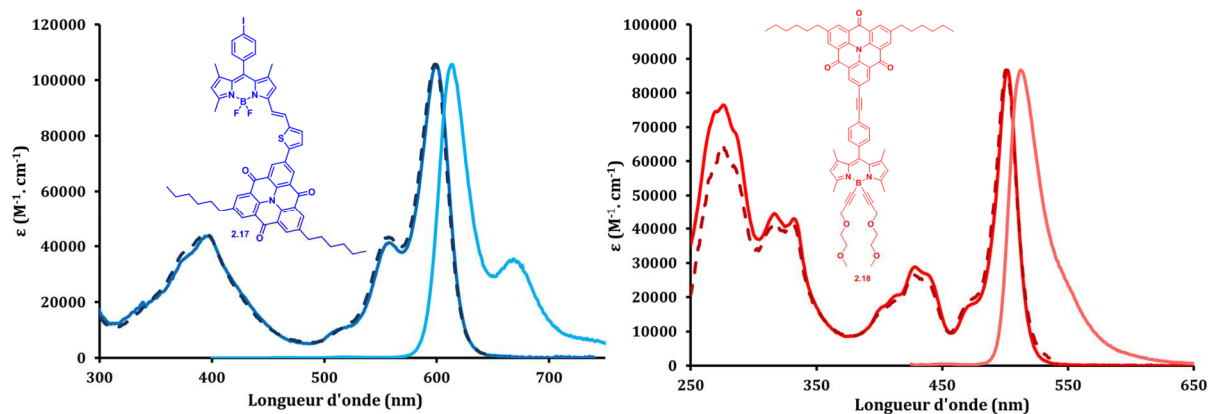


Figure 2.44. Spectres d'absorption (traits foncés), d'excitation (pointillés) et d'émission (traits clairs) des composés **2.17** et **2.18** dans le THF (pour **2.17**) et chloroforme (pour **2.18**) à température ambiante (25 °C).

Concernant le cas de la molécule **2.21**, monostyryle du triangulène sur la position 2 du BODIPY, les mesures de spectroscopie UV-visibles ont été effectuées dans trois solvants différents. Les spectres d'absorption dans le dichlorométhane, le THF et le toluène sont sensiblement similaires. Dans les trois cas, une bande d'absorption intense est retrouvée vers 610 nm possédant un coefficient d'absorption molaire de 58 000 M⁻¹.cm⁻¹. Cette bande correspond à la transition S₀→S₁ du BODIPY et n'est pas très structurée, laissant à peine deviner une séquence vibronique. Une seconde bande moins intense et à plus haute énergie est retrouvée vers 310 nm. La ressemblance entre ces trois spectres laisse à penser qu'à l'état fondamental, la molécule est faiblement polarisée car aucun solvatochromisme n'est observé. En revanche, les excitations dans les bandes d'absorption ont révélé des paramètres de fluorescence très dépendants du solvant. Ainsi, le rendement quantique de fluorescence est de 17% dans le dichlorométhane, 35% dans le THF et 65% dans le toluène. Les maxima d'émission sont également très impactés par le changement de solvant. Ils sont de 755 nm, 707 nm et 657 nm dans le dichlorométhane, le THF et le toluène respectivement, modifiant de ce fait les déplacements de Stokes de 3000 cm⁻¹, 2300 cm⁻¹ et 1200 cm⁻¹. Ce phénomène est dû à un fort transfert de charge intramoléculaire entre l'unité DTPA très donneuse et le BODIPY. Ce genre de comportement a déjà été étudié sur des BODIPY utilisant d'autres unités donneuses.¹⁷⁴ Les paramètres d'émission de la molécule **2.21** dépendent de la polarisabilité, et donc de la constante diélectrique, du solvant utilisé pour la mesure. Plus la constante diélectrique du solvant est élevée, plus la molécule sera polarisée à l'état excité ce qui induit un déplacement bathochrome du spectre d'émission. Ces changements de longueurs d'onde d'émission peuvent être détectés à l'œil nu comme le montrent les clichés de la figure 2.46. Il est aisé de noter que l'absorption est similaire dans les trois cas mais qu'en revanche sous irradiation UV les couleurs des fluorescences sont fondamentalement différentes.

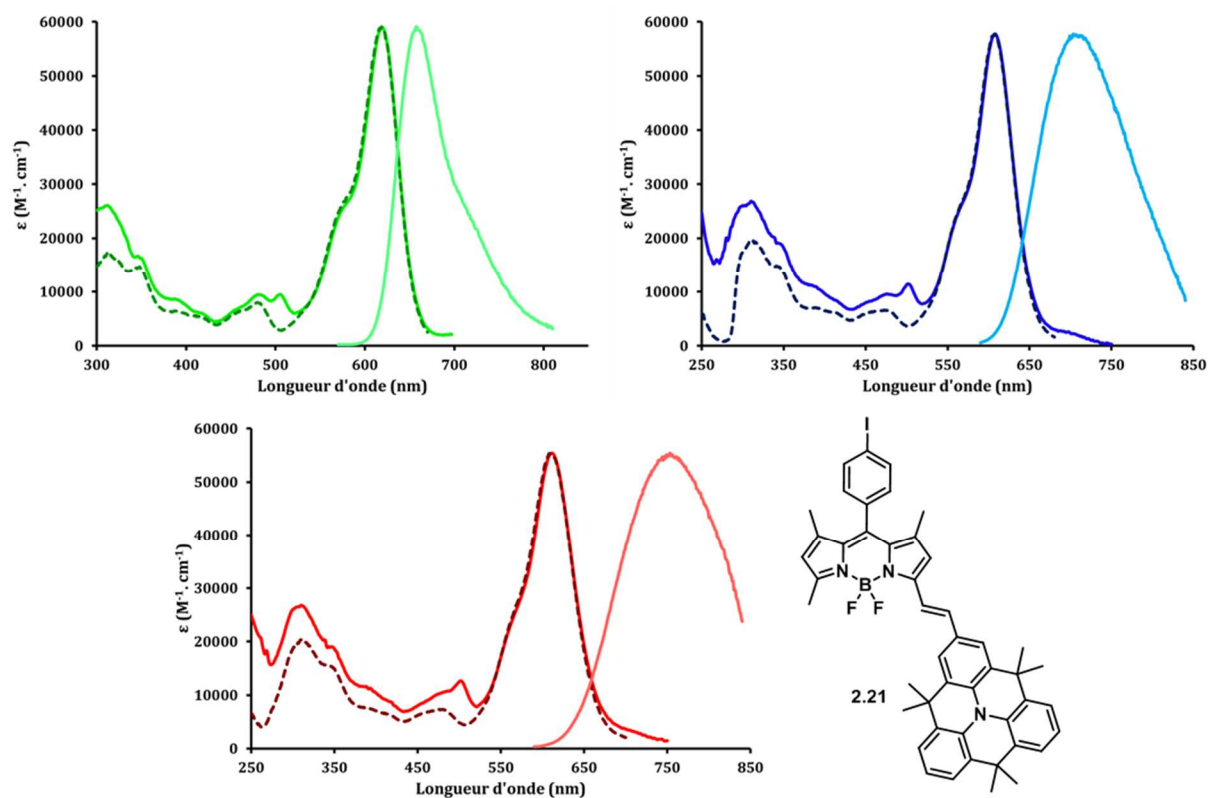


Figure 2.45. Spectres d'absorption (traits foncés), d'excitation (pointillés) et d'émission (traits clairs) du composé **2.21** dans le toluène, le THF et le dichlorométhane à température ambiante (25 °C).

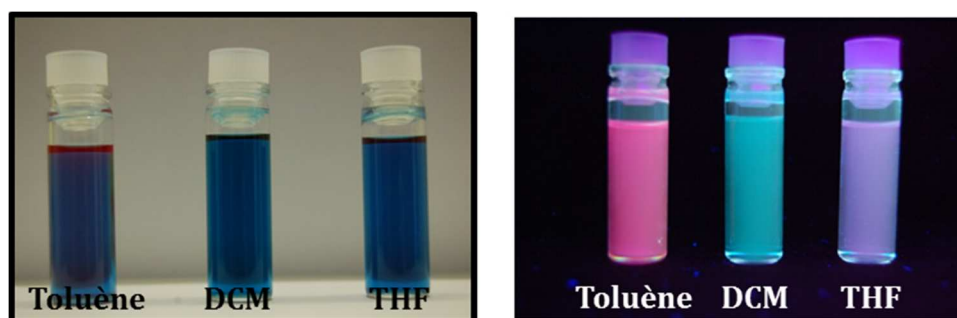


Figure 2.46. Clichés du composé **2.21** en solution dans le toluène, le dichlorométhane et le THF sous lumière naturelle et sous irradiation UV ($\lambda = 365$ nm).

Le même constat peut être fait sur le composé bisstyryle **2.22** (voir figure 2.47). Le résultat étant moins spectaculaire, vu que les longueurs d'onde d'émission sont en dehors de la gamme spectrale visible par l'œil humain, il est quand même possible d'observer le même phénomène de solvatochromisme du spectre d'émission. Le fait d'avoir fonctionnalisé les deux positions 2 et 5 du BODIPY a permis d'étendre encore la délocalisation des électrons et ainsi d'observer un effet bathochrome sur les spectres d'absorption et d'émission. Ainsi, la bande d'absorption la plus intense, correspondant à la première transition du BODIPY, se trouve vers 700 nm et possède un coefficient d'extinction molaire d'environ $95\,000\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (les valeurs de λ_{max} et ϵ varient légèrement en fonction du solvant utilisé lors des mesures). Deux bandes vers 460 nm et

550 nm sont également à noter avec des coefficients d'extinction molaire de $20\,000\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ et $25\,000\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ respectivement. Elles correspondent aux bandes de transfert de charge entre les DTPAs et le BODIPY. Une dernière bande à plus haute énergie (vers 370 nm), correspondant aux systèmes styryles, finit par conférer à la molécule **2.22** des propriétés d'absorption très intéressantes car recouvrant bien le spectre d'émission solaire. Ce composé absorbe sans interruption de 260 nm à 760 nm avec des minima d'absorption dont les coefficients d'extinction molaires sont au minimum de $15\,000\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Comme cela a été précisé précédemment, la molécule **2.22** possède également une dépendance au solvant concernant son spectre d'émission. Dans le dichlorométhane, la longueur d'onde d'émission maximale est située à 790 nm et le rendement quantique de fluorescence est de 11%. Dans le THF, ces mêmes paramètres sont de 759 nm et 13% et dans le toluène ils sont de 745 nm et 28%. L'utilisation de toluène possédant une constante diélectrique faible, permet de ne pas trop polariser la molécule à l'état excité, ce qui permet de retrouver la séquence vibronique caractéristique de la transition $S_1 \rightarrow S_0$ du BODIPY. Comme la longueur d'onde maximale d'absorption subit beaucoup moins de variation en fonction du solvant utilisé, ceci permet donc d'avoir une évolution assez nette du déplacement de Stokes. Les spectres d'excitation sont, dans tous les cas, parfaitement superposés aux spectres d'absorption, signe que la fluorescence provient de l'espèce majoritaire en solution et de l'absence d'agrégats en solution.

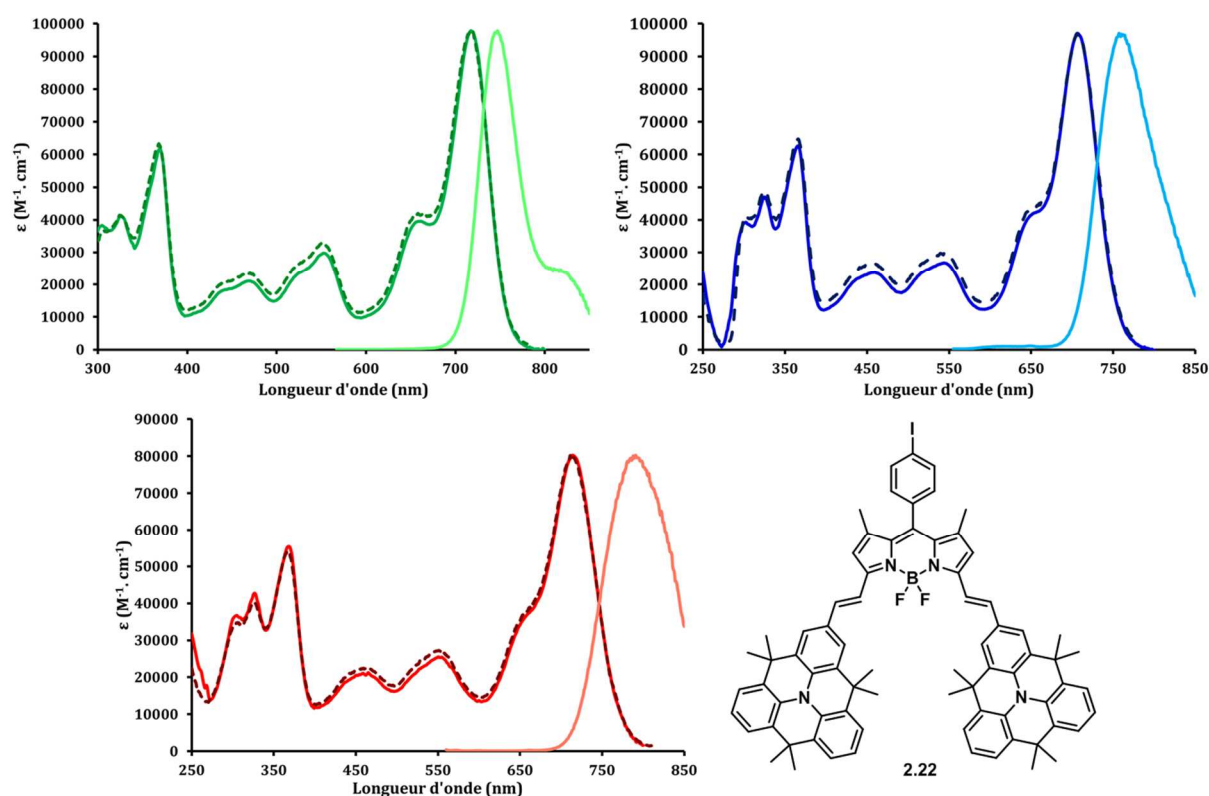


Figure 2.47. Spectres d'absorption (traits foncés), d'excitation (pointillés) et d'émission (traits clairs) du composé **2.22** dans le toluène, le THF et le dichlorométhane à température ambiante (25 °C).

En observant les spectres d'absorption des molécules **2.17** et **2.22**, il est à noter que ceux-ci sont assez complémentaires. Le composé bistyryle **2.22** n'absorbe que très peu vers 600 nm, alors que cette longueur d'onde correspond au maximum d'absorption du composé monostyryle **2.17**. De même pour la gamme d'absorption vers 400 nm. Ainsi, en liant les deux modules de manière à ce qu'ils ne soient pas conjugués, par la position méso, il a été possible d'obtenir la dyade **2.25** possédant une gamme d'absorption très étendue. Les absorptions de chaque molécule peuvent être retrouvées. La bande la plus intense du bisstyryle **2.22** à 706 nm est retrouvée telle quelle avec le même coefficient d'absorption molaire autour de $90\,000\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. En revanche la bande la plus intense du composé monostyryle **2.17** a subi un effet hyperchrome et son coefficient d'absorption molaire passe alors à $147\,000\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Ceci est certainement dû à la superposition de cette bande avec celle moins intense du composé **2.22** à 460 nm et 550 nm. Il en est de même pour les bandes à 370 nm et 400 nm, elles fusionnent pour ne donner qu'une unique bande d'intensité augmentée. Une irradiation dans la bande d'absorption du BODIPY bisstyryle à 675 nm permet d'obtenir une émission avec 13% de rendement quantique et un maximum à 762 nm, valeurs en accord avec celles trouvées pour le composé **2.22**. Il en va de même pour le temps de vie, qui est similaire à celui mesuré pour le composé bisstyryle **2.22**. De même, une irradiation dans la bande du monostyryle, à 560 nm, engendre une émission identique à la précédente et une émission à 610 nm inférieure à 1% qui pourrait être due à une émission résiduelle du monostyryle ou à une impureté.

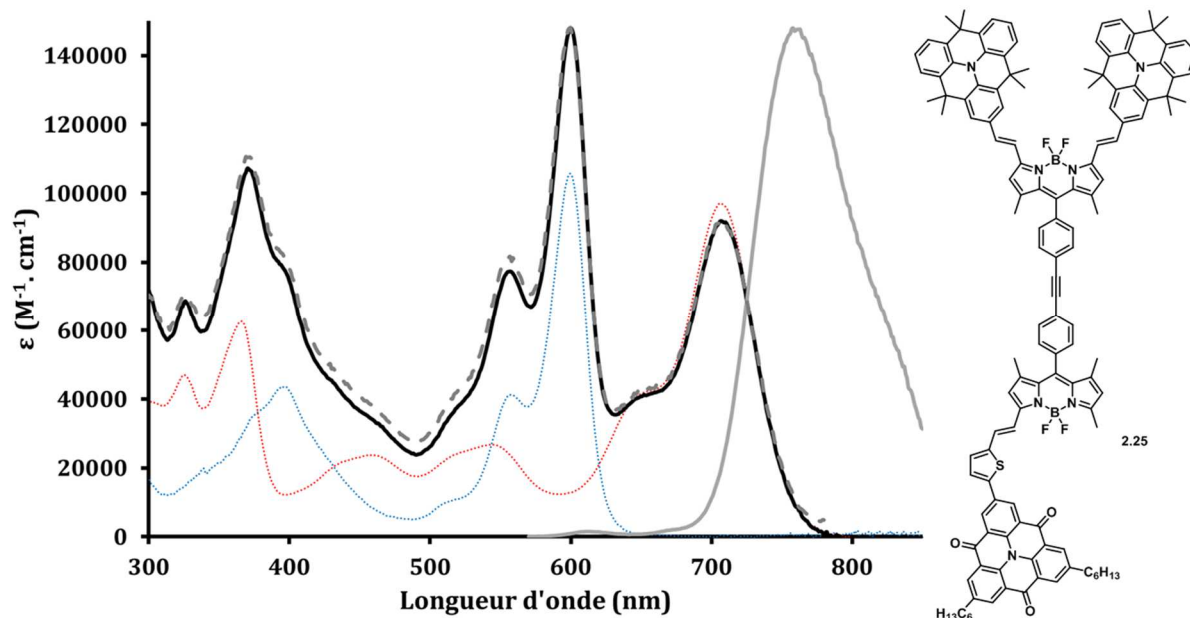


Figure 2.48. Spectres d'absorption (trait foncé), d'excitation (pointillés) et d'émission (trait clair) du composé **2.25** dans le THF à température ambiante (25 °C). Pour rappel, les spectres d'absorption de **2.17** et **2.22** ont été ajoutés (points).

Tableau 2.3. Données spectroscopiques des BODIPYs fonctionnalisés avec des motifs triangulènes. Les mesures ont été effectuées à température ambiante (25 °C). a) Les rendements quantiques de fluorescence ont été déterminés en utilisant la Rhodamine 6G¹⁷⁵ ($\phi = 0,88$ dans l'éthanol, $\lambda_{ex} = 488$ nm) comme référence, ou le BODIPY TetraOMe¹⁷⁶ ($\phi = 0,49$ dans le CH₂Cl₂, $\lambda_{ex} = 650$ nm). b) k_r a été calculé grâce à la formule suivante : $\Phi_F = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} = k_r \tau$. c) k_{nr} a été calculé selon la formule suivante : $k_{nr} = \frac{1 - \Phi_F}{k_r}$.

Composé	Solvant	λ_{abs} (nm)	ϵ (M ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ_{em} (nm)	Φ_F (λ_{ex} , nm) ^{a)}	τ (ns)	k_r (10 ⁸ s ⁻¹) ^{b)}	k_{nr} (10 ⁸ s ⁻¹) ^{c)}	Δ_{ss} (cm ⁻¹)																																																																																																						
2.7	CHCl ₃	419	27 000	435	0,06 (@385)	0,66	0,91	14,2	880																																																																																																						
		264	67 000							2.17	THF	600	105 000	613	0,75 (@550)	4,43	1,69	0,56	350	395	48 000	2.17	Toluène	604	111 000	617	0,81 (@550)	4,44	1,82	0,43	350	397	45 000	2.18	CHCl ₃	502	86 000	512	0,37 (@485)				390	429	28 000	2.21	DCM	613	55 000	755	0,17 (@580)	2,32	0,73	3,58	3 000	2.21	THF	608	58 000	707	0,35 (@580)	3,22	1,09	2,02	2 300	2.21	Toluène	608	59 000	657	0,66 (@560)	3,78	1,75	0,90	1 200	2.22	DCM	714	80 000	790	0,11 (@690)	2,26	0,49	39,4	1 300	2.22	THF	706	97 000	759	0,13 (@670)	2,70	0,48	32,2	990	2.22	Toluène	718	98 000	745	0,28 (@690)	3,14	0,89	22,9	500	707	90 000	2.25	THF	601	148 000
2.17	THF	600	105 000	613	0,75 (@550)	4,43	1,69	0,56	350																																																																																																						
		395	48 000							2.17	Toluène	604	111 000	617	0,81 (@550)	4,44	1,82	0,43	350	397	45 000	2.18	CHCl ₃	502	86 000	512	0,37 (@485)				390	429	28 000	2.21	DCM	613	55 000	755	0,17 (@580)	2,32	0,73	3,58	3 000	2.21	THF	608	58 000	707	0,35 (@580)	3,22	1,09	2,02	2 300	2.21	Toluène	608	59 000	657	0,66 (@560)	3,78	1,75	0,90	1 200	2.22	DCM	714	80 000	790	0,11 (@690)	2,26	0,49	39,4	1 300	2.22	THF	706	97 000	759	0,13 (@670)	2,70	0,48	32,2	990	2.22	Toluène	718	98 000	745	0,28 (@690)	3,14	0,89	22,9	500	707	90 000	2.25	THF	601	148 000	762	0,13 (@675)	2,65	0,53	3,25	1 000	371	105 000				
2.17	Toluène	604	111 000	617	0,81 (@550)	4,44	1,82	0,43	350																																																																																																						
		397	45 000							2.18	CHCl ₃	502	86 000	512	0,37 (@485)				390	429	28 000	2.21	DCM	613	55 000	755	0,17 (@580)	2,32	0,73	3,58	3 000	2.21	THF	608	58 000	707	0,35 (@580)	3,22	1,09	2,02	2 300	2.21	Toluène	608	59 000	657	0,66 (@560)	3,78	1,75	0,90	1 200	2.22	DCM	714	80 000	790	0,11 (@690)	2,26	0,49	39,4	1 300	2.22	THF	706	97 000	759	0,13 (@670)	2,70	0,48	32,2	990	2.22	Toluène	718	98 000	745	0,28 (@690)	3,14	0,89	22,9	500	707	90 000	2.25	THF	601	148 000	762	0,13 (@675)	2,65	0,53	3,25	1 000	371	105 000																
2.18	CHCl ₃	502	86 000	512	0,37 (@485)				390																																																																																																						
		429	28 000							2.21	DCM	613	55 000	755	0,17 (@580)	2,32	0,73	3,58	3 000	2.21	THF	608	58 000	707	0,35 (@580)	3,22	1,09	2,02	2 300	2.21	Toluène	608	59 000	657	0,66 (@560)	3,78	1,75	0,90	1 200	2.22	DCM	714	80 000	790	0,11 (@690)	2,26	0,49	39,4	1 300	2.22	THF	706	97 000	759	0,13 (@670)	2,70	0,48	32,2	990	2.22	Toluène	718	98 000	745	0,28 (@690)	3,14	0,89	22,9	500	707	90 000	2.25	THF	601	148 000	762	0,13 (@675)	2,65	0,53	3,25	1 000	371	105 000																												
2.21	DCM	613	55 000	755	0,17 (@580)	2,32	0,73	3,58	3 000																																																																																																						
2.21	THF	608	58 000	707	0,35 (@580)	3,22	1,09	2,02	2 300																																																																																																						
2.21	Toluène	608	59 000	657	0,66 (@560)	3,78	1,75	0,90	1 200																																																																																																						
2.22	DCM	714	80 000	790	0,11 (@690)	2,26	0,49	39,4	1 300																																																																																																						
2.22	THF	706	97 000	759	0,13 (@670)	2,70	0,48	32,2	990																																																																																																						
2.22	Toluène	718	98 000	745	0,28 (@690)	3,14	0,89	22,9	500																																																																																																						
		707	90 000							2.25	THF	601	148 000	762	0,13 (@675)	2,65	0,53	3,25	1 000	371	105 000																																																																																										
2.25	THF	601	148 000	762	0,13 (@675)	2,65	0,53	3,25	1 000																																																																																																						
		371	105 000																																																																																																												

Cette étude spectroscopique UV/visible a permis de mettre en évidence que les BODIPYs synthétisés par fonctionnalisation avec les deux triangulènes étudiés ont des propriétés intéressantes. Par exemple, le composé monostyryle **2.17** possède un rendement quantique de fluorescence très élevé pour un émetteur dans le rouge. De plus, les molécules **2.21** et **2.2** ont une dépendance au solvant n'impactant que le spectre d'émission, ce qui est très classique des transferts de charge intramoléculaires. Pour finir, le composé **2.22** dispose d'une absorption qui fait de lui un candidat potentiel pour une utilisation en cellule solaire organique. Cependant, la structure moléculaire déterminée par DRX semble indiquer que l'empilement π est relativement faible, ce qui pourrait induire une faible capacité de transport de charges négative pour le fonctionnement du dispositif.

1.4. Propriétés électrochimiques et photovoltaïques

Dans un premier temps, la triangulène **2.7** possédant deux chaînes alkyles a été étudié en voltampérométrie cyclique. Il s'est avéré que cette molécule ne possède pas de potentiel d'oxydation jusqu'à +1,6 V (voir figure 2.49). Il s'agit donc bel et bien d'un cas très particulier de triphénylamine puisqu'en général celles-ci présentent des oxydations autour de +0,5 V, comme précisé lors de l'introduction. Au lieu de cela, la molécule **2.7** possède deux signaux de réduction réversibles à -1,30 V et -1,52 V (potentiels de demi-vague). Le fait d'avoir introduit les trois groupements carbonyles confère donc au triangulène un caractère accepteur d'électrons (type *n*). L'orbitale frontière la plus basse inoccupée peut être estimée à partir de ce

voltampérogramme à -3,57 eV. Cette valeur est adaptée pour une utilisation en cellule solaire organique afin d'injecter les électrons dans l'accepteur d'électrons de type PCBM.

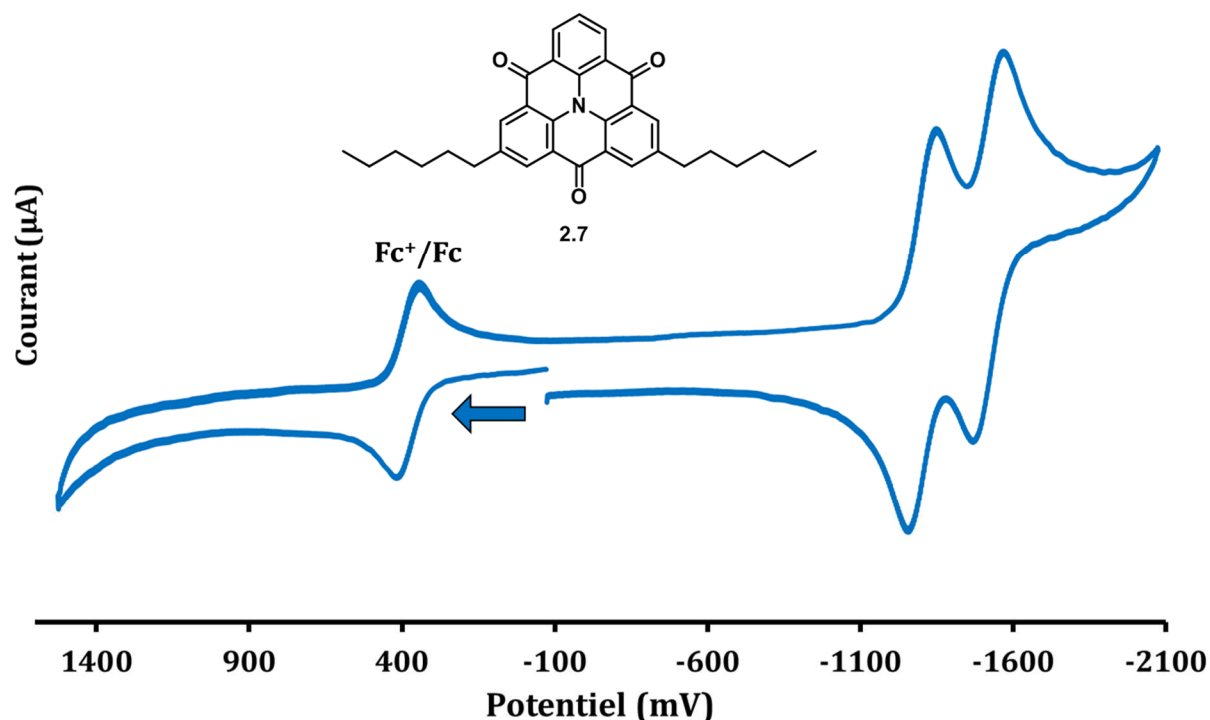


Figure 2.49. Voltampérogramme du triangulène **2.7** mesuré dans le CH₂Cl₂ contenant de l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium comme électrolyte (0,1 M TBAPF₆), à température ambiante (25 °C) et calibré avec le couple Fc/Fc⁺ (+0,38 V vs. ESC). Vitesse de balayage : 200 mV.s⁻¹. Le sens de balayage est indiqué par une flèche.

L'unique molécule présentant des propriétés d'organisation et d'absorption adéquates pour une utilisation dans des systèmes de photovoltaïque organique standards est le BODIPY bistyrile **2.22** avec les deux triangulènes pontés par des méthylènes. Le voltampérogramme de cette molécule présente plusieurs signaux caractéristiques (figure 2.50). En réduction, un seul signal réversible est détecté à un potentiel de demi-vague de -0,98 V. Ce signal peut être attribué à la formation du radical anion sur le cœur BODIPY. La LUMO calculée à partir de l'onset de ce signal est de -3,82 eV (valeur calculées grace aux équations présentées lors de l'introduction). Trois signaux d'oxydation sont à noter. Les deux premiers à +0,51 V et +0,61 V correspondent aux oxydations des deux triangulènes. Ils ne sont pas équivalents face à l'oxydation car dès le premier radical cation formé par oxydation, celui-ci défavorise légèrement la formation du second radical cation, qui s'observe donc à un potentiel supérieur. Le troisième signal d'oxydation réversible se situe à +1,13 V et peut être attribué à la formation du radical cation du motif BODIPY. La HOMO estimée à partir de ce voltampérogramme est de -5,25 eV. Cette valeur est assez élevée mais ne devrait pas trop limiter la valeur de tension à court circuit issue des cellules solaires ($V_{CO} \sim LUMO_{\text{Accepteur}} - HOMO_{\text{Donneur}} - 0,3 \text{ V}$).

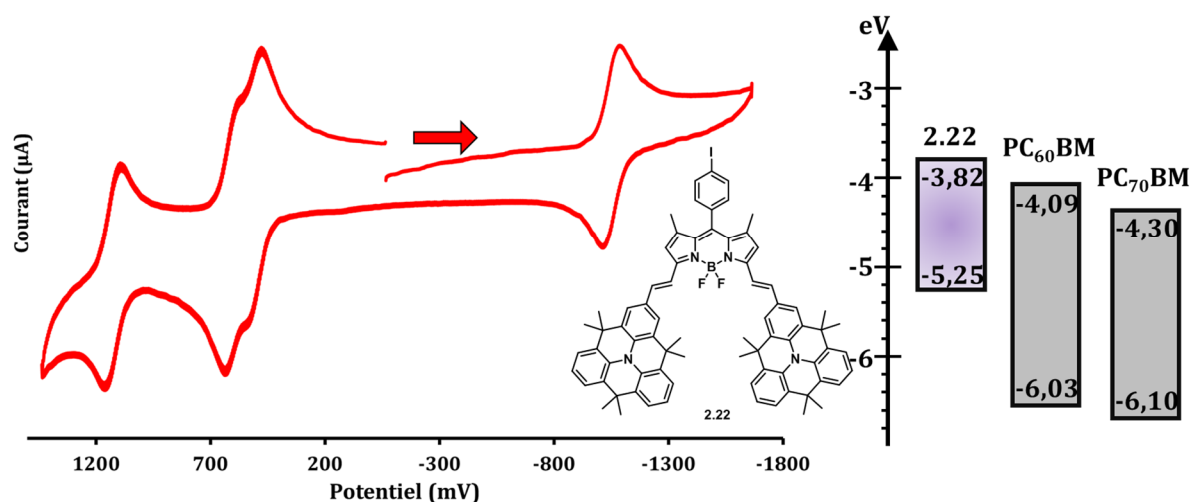


Figure 2.50. À gauche : Voltampérométrie du triangulène **2.22** mesuré dans le CH_2Cl_2 contenant de l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium comme électrolyte (0,1 M TBAPF₆), à température ambiante (25 °C) et calibrés avec le couple Fc/Fc⁺ (+0,38 V vs. ESC). Vitesse de balayage : 200 mV.s⁻¹. Le sens de balayage est indiqué par une flèche. À droite : niveau d'énergie des orbitales frontières de **2.22** estimés à partir du voltampérométrie.

Une étude photovoltaïque a été effectuée sur le composé **2.22**. Malheureusement, aucun des paramètres électriques mesurés ne s'est révélé suffisamment intéressant pour effectuer une étude plus poussée. Une étude de l'évolution de la concentration de la solution et donc de l'épaisseur de la couche active, n'a pas mené à la mise en évidence d'une amélioration du rendement de conversion qui est resté fixé autour de 0,1%. Une augmentation du rapport donneur/accepteur au profit du PC₆₀BM a permis d'augmenter la tension à court-circuit jusqu'à 472 mV et la densité de courant à 2,0 mA.cm⁻². Le facteur de forme d'au maximum 33% semble limiter considérablement les performances du dispositif. Ceci est souvent le signe d'une mauvaise organisation des molécules au sein de la couche active et peut être mis en relation avec la structure cristallographique élucidée lors de ce chapitre, mettant en évidence un mauvais empilement π - π dû à la torsion des motifs triangulène. Un rendement de conversion maximal de 0,32% a été atteint, ce résultat étant très loin des records actuels. De plus, aucune tendance nette n'a été mise en évidence quant à l'évolution de l'épaisseur de la couche active ou du rapport donneur/accepteur laissant peu de place à un espoir d'amélioration des paramètres photovoltaïques. La molécule **2.22** n'a donc pas donné lieu à une étude plus poussée.

Tableau 2.4. Données photovoltaïques extraites des mesures faites sur les dispositifs à base de **2.22**. Surface éclairée = 12 mm² ; illumination AM1.5.

Ratio 2.22/PC ₆₀ BM	Concentration 2.22 (mg/mL)	Solvant	Cathode	V _{co} (V)	J _{cc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	RCE (%)
1/1	5	CHCl ₃	Al	0,302	1,0	27	0,09
1/2	5	CHCl ₃	Al	0,472	2,0	33	0,32
1/1	7,5	CHCl ₃	Al	0,411	0,94	28	0,11

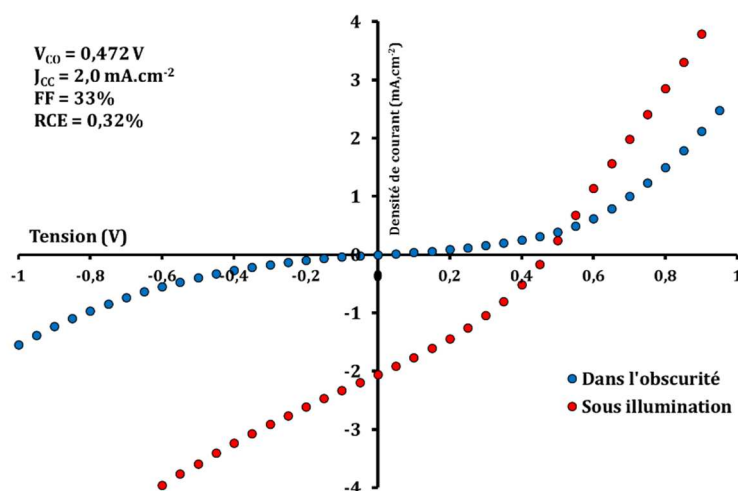


Figure 2.51. Courbes J(V) dans l'obscurité et sous illumination de dispositifs basés sur le mélange 2.22/PC₆₀BM dans un ratio 1/2 à 5 mg/mL dans le chloroforme.

1.5. Conclusion sur les triphénylamines pontées

Ces travaux de recherche ont permis dans un premier temps de mettre au point la synthèse d'un motif triangulène ponté par des groupements cétone présentant des chaînes solubilisantes ainsi qu'un atome d'halogène permettant sa fonctionnalisation. Ce motif présente des propriétés optoélectroniques intéressantes car les plateformes à caractère accepteur d'électrons sont très peu communes pour des études dans des dispositifs photovoltaïques organiques. Malheureusement, au vu des difficultés de solubilité et de synthèse, aucun colorant basé sur ce matériau n'a pu être synthétisé en quantité suffisante pour permettre une étude photovoltaïque, au cours de cette thèse. Cependant, un gros effort de méthodologie de synthèse a été effectué, permettant, entre autre, l'obtention de quelques nouvelles molécules. En outre, ces synthèses ont mise en évidence la possibilité d'effectuer des couplages croisés sur ce triangulène. Le BODIPY monostyryle **2.17** possède des propriétés spectroscopiques UV/visibles intéressantes tant son rendement quantique de fluorescence est élevé (81% dans le toluène) pour un émetteur dans le rouge.

Le triangulène ponté par des méthylènes a, quant à lui, permis de synthétiser les BODIPY mono et bistyryle **2.21** et **2.22** présentant tous deux une forte dépendance au solvatochromisme. Les résultats photovoltaïques issus des dispositifs basés sur la molécule **2.22**, seule molécule de la série disposant des caractéristiques adéquates à une telle utilisation, n'ont malheureusement pas été à la hauteur des standards actuels, probablement pour des raisons de configurations moléculaires de ce triangulène inadaptées au transport de charges.

2. Utilisation de triazatruxène (TAT)

Avec un objectif similaire, visant à développer une plateforme permettant l'organisation moléculaire, le projet qui va suivre traite de l'étude du motif triazatruxène (TAT). Les travaux ont été effectués en collaboration avec le Dr. Ibrahim Bulut, également doctorant sur le projet Rh(e)in-Solar, qui a effectué toute une partie de sa thèse autour de l'utilisation de ce motif pour des applications photovoltaïques. Dans la lignée du sujet développé précédemment autour des motifs triangulènes, le projet qui suit se focalise uniquement sur la combinaison des propriétés du TAT avec celles de BODIPYs.

2.1. Introduction sur le TAT

Le triazatruxène (figure 2.52) est constitué de trois unités indoles décorant un cycle benzénique central. Il est raisonnable de penser que ceci lui confère entre autre une très grande planéité ainsi qu'une symétrie C_3 , malgré le fait qu'aucune structure aux rayons X n'ait été élucidée permettant de corroborer ce postulat. Le TAT a été décrit pour la première fois en 1980 par Bergman et Eklund alors qu'ils faisaient des recherches sur les couplages d'indoles.¹⁷⁷ C'est alors qu'ils ont trouvé que l'utilisation d'un large excès de cuivre métallique activé sur le 2-iodoindole et à haute température (205 °C), permettait d'obtenir le TAT avec 81% de rendement.

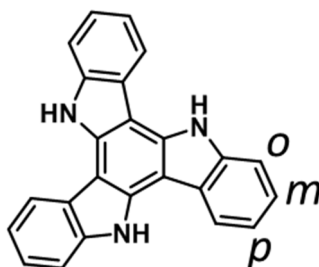


Figure 2.52. Structure moléculaire du triazatruxène (TAT).

La voie de synthèse communément utilisée depuis quelques années met en jeu la trimérisation cyclisante de l'oxindole en présence de $POCl_3$ à 110 °C (voir figure 2.53). L'oxindole est commercial mais peut également être obtenu par réduction de Wolff-Kishner de l'isatin qui est très peu coûteux (81,30 € les 500 g chez Alfa Aesar, soit environ 0,16 €/g⁻¹). Wudl et al. ont récemment isolé et étudié le tétramère de l'indole (cycloocta[1,2-*b*]indole) en utilisant la même voie de synthèse.¹⁷⁸ Ils ont mis en évidence que la quantité de TAT ou de tétramère produit lors de la réaction dépend surtout de la quantité de $POCl_3$ engagé. Ainsi, sur des quantités de produit de départ de 3 g, si 10 mL de $POCl_3$ sont utilisés, le TAT sera produit avec 28% de rendement et le tétramère avec 2%. En doublant la quantité de trichlorure de phosphore, sont convertis

seulement 18% de TAT et 16% de tétramère. Cette voie de synthèse engendre donc de moins bons rendements que la voie originelle de Bergman et Eklund mais elle fait intervenir des réactifs bien moins coûteux et des conditions de réactions plus douces. Le mécanisme de la cyclisation fait intervenir des successions de chloration de l'oxindole puis de condensation sur une molécule d'oxindole voisine.

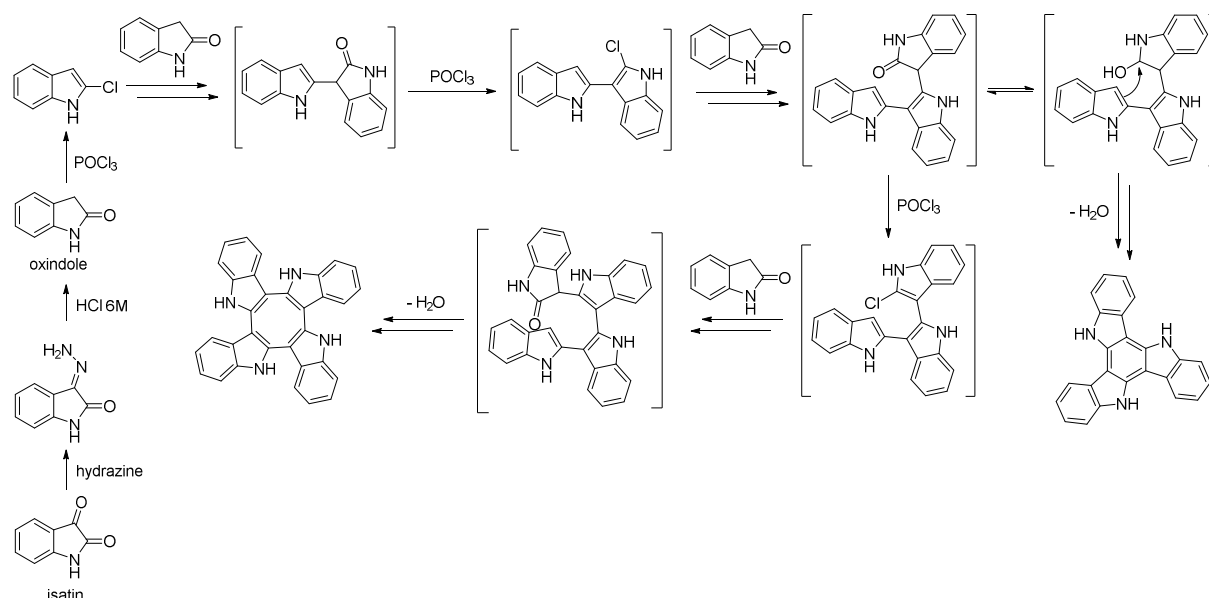


Figure 2.53. Mécanisme proposé par Wudl *et al.* pour la synthèse du TAT et du tétramère de l'indole.¹⁷⁸

Le TAT possède plusieurs positions permettant sa fonctionnalisation. Dans un premier temps, les atomes d'azote peuvent être fonctionnalisés à l'aide par exemple de chaînes alkyles. Ce type de réaction s'effectue dans le THF ou le DMF en présence d'une base forte, comme l'hydrure de sodium, permettant la déprotonation des azotes puis par ajout de l'halogénure d'alcane correspondant. Comme le TAT est très plan, ceci lui confère la particularité d'avoir une solubilité assez faible dans les solvants organiques. L'ajout de chaînes alkyles permet de pallier ce problème. Il est également possible d'effectuer une halogénéation électrophile aromatique régiosélective. Contrairement au cas du carbazole, où l'halogénéation s'effectue en position para de l'atome d'azote, il a été prouvé récemment par Gómez-Lor *et al.* que dans le cas du TAT elle s'effectuait en position méta.¹⁷⁹ La bromation s'effectue avec un équivalent strict de *N*-bromosuccinimide et en milieu très dilué afin d'éviter au maximum la di- voir la tri-bromation sur toutes les positions méta. En fin de réaction, il reste en général du produit de départ et une certaine quantité de produit dibromé ainsi que bien entendu une large majorité de dérivé monobromé souhaité. Afin d'obtenir le produit halogéné en position para, la stratégie est d'effectuer la trimérisation cyclisante avec l'oxindole portant l'atome d'halogène en position para de l'azote et ensuite de faire une déhalogénéation sélective afin d'obtenir le nombre d'atomes de brome souhaité.

Cette relative aisance à pouvoir se fonctionnaliser a poussé plusieurs équipes de recherche à effectuer des travaux de synthèse et de caractérisation autour du motif triazatruxène. De plus, le TAT possède la particularité de former facilement un radical cation ce qui fait de lui un motif très donneur, il possède de surcroît trois potentiels d'oxydation réversibles entre +0,4 V et +1,4 V. Cette caractéristique lui en fait un excellent transporteur de trous. De ce fait, le TAT a fait l'objet de plusieurs applications dans des dispositifs optoélectroniques comme par exemple des transistors,¹⁸⁰ des OLEDs,^{181,182} des cellules solaires à colorant¹⁸³ et des cellules solaires à hétérojonction volumique.^{184–187} Deux stratégies sont envisageables pour la préparation de ces matériaux organiques : il est possible de créer soit des matériaux multifonctionnalisés autour d'un motif TAT central, soit de tirer parti de la mono-halogénéation régiosélective afin de mono-fonctionnaliser le TAT et de le placer de part et d'autre d'un chromophore, ou d'une autre unité, central. C'est cette seconde stratégie qui a pour le moment démontré les meilleures performances photovoltaïques (figure 2.54).

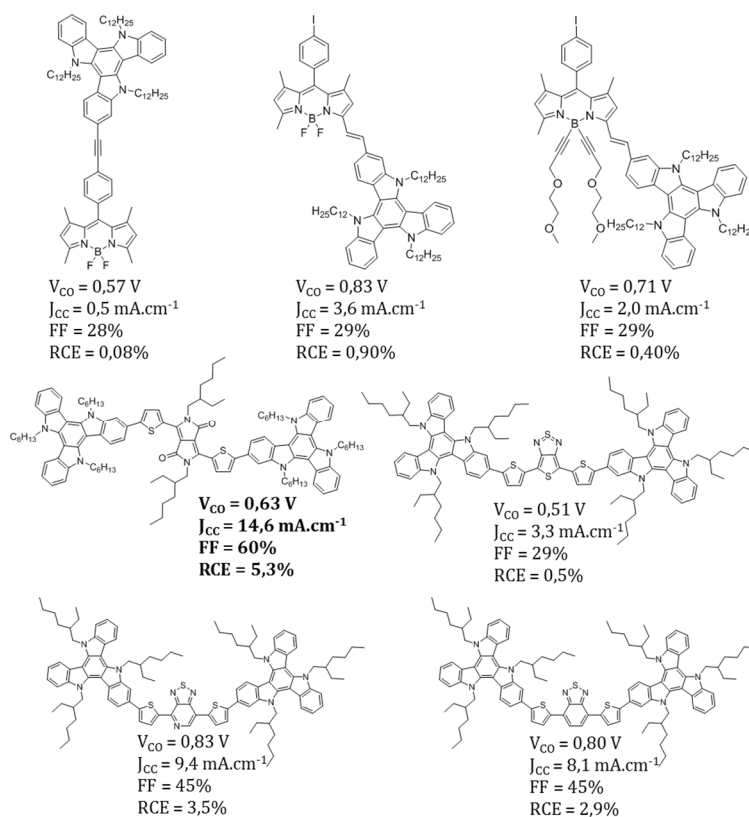


Figure 2.54. Quelques exemples de molécules à base de triazatruxènes ayant été utilisés dans des cellules solaires organiques, ainsi que les paramètres électroniques issus des dispositifs associés.^{184,185,187}

En 2011, Bura *et al.* ont préparé trois BODIPYs monofonctionnalisés avec un motif triazatruxène. Une mono condensation de Knœvenagel sur la position 3 du BODIPY à partir de l'aldéhyde du TAT (la di-condensation étant impossible) a permis de préparer un colorant ayant atteint un rendement de conversion de 0,90%.¹⁸⁴ Encombrer l'atome de bore par des chaînes éthylène

glycol n'a eu comme effet que de baisser la J_{CC} , signe d'un mauvais empilement conduisant à une baisse de la conduction des charges. De même, coupler le TAT par une triple liaison sur la position méso a eu le même effet que précédemment. Ceci est dû au fait que les méthyles des positions 1,7 bloquent le phényl de la position méso de manière perpendiculaire au cœur BODIPY, défavorisant ainsi l'organisation au sein du film.

Dans le même état d'esprit que les travaux de Fréchet *et al.*¹²² présentés précédemment, les mêmes auteurs ont également préparé un dicétopyrrolopyrrole (DPP) décoré de part et d'autre par un motif TAT, là où Fréchet avait utilisé des pyrènes, faisant alors office de groupement donneur et de plateforme permettant l'empilement π - π .¹⁸⁵ Ceci les a conduits à obtenir un excellent résultat de 5,3% de rendement conversion d'énergie avec un facteur de forme équivalent à celui obtenu par Fréchet *et al.* (environ 60%). En changeant la nature du chromophore central par des motifs thiophène-benzothiadiazole-thiophène, thiophène-pyridinothiadiazole-thiophène ou thiophène-thiénythiadiazole-thiophène, Bulut *et al.* ont développé une famille de matériaux permettant la modulation de la LUMO par le changement du cœur central. Cela leur a permis d'atteindre des rendements de conversion de 3,5%.¹⁸⁷

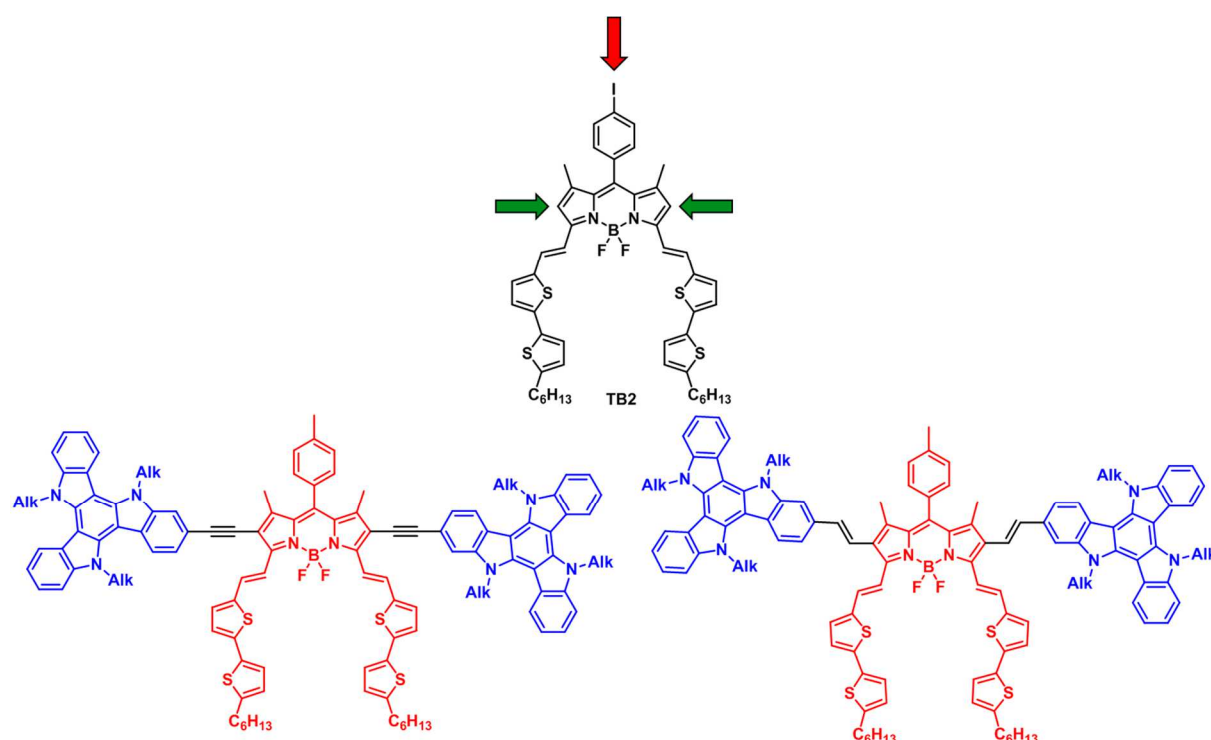
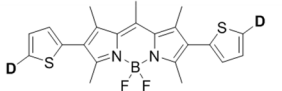
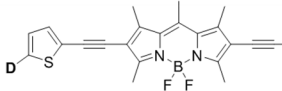
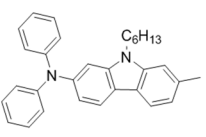
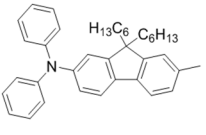


Figure 2.55. En haut, structure moléculaire du **TB2** avec les flèches indiquant les positions fonctionnalisables aisément ; en bas, structures moléculaires des molécules cibles comportant des TAT en positions β -pyrroliques.

Comme il en a été question lors de l'introduction, la molécule **TB2** a atteint 4,7% de rendement de conversion photovoltaïque.¹¹³ Les paramètres électroniques liés à ce rendement de conversion étaient les suivants : $V_{CO} = 0,70$ V, $J_{CC} = 14,3$ mA.cm⁻¹ et FF = 47%. Parmi ces valeurs, il est clair que le facteur de forme est le facteur limitant les performances du dispositif. Afin de

l'améliorer, une réflexion d'ingénierie moléculaire s'est portée sur la structure chimique du **TB2**. Les seules positions synthétiquement accessibles sont la position méso et les deux positions β -pyrroliques. Or, la position méso semble être un mauvais choix étant donné l'encombrement stérique des méthyles voisins discuté ci-avant et des résultats obtenus par Bura *et al.*¹⁸⁴ La stratégie mise au point a donc consisté à lier des motifs TAT de part et d'autre d'un BODIPY basé sur l'architecture du **TB2**. Il restait ensuite à choisir le type de liaison permettant de connecter les TAT au BODIPY. Une liaison simple carbone-carbone aurait très certainement conduit à une disposition des triazatruxènes très défavorable à une bonne organisation dans les films minces. En effet, la gêne stérique imputée aux méthyles des positions 1,7 et 3,5 auraient forcé les TAT, assez encombrants, à se placer perpendiculairement au plan du BODIPY. Les deux types de liaisons à l'étude lors de ces travaux ont donc été la triple liaison et la double liaison. De plus, il a déjà été démontré que sur un motif BODIPY, éloigner les substituants attachés en β -pyrrolique du cœur BODIPY par le biais de triples liaisons permettait de décongestionner l'encombrement stérique apporté par les méthyles en position 1,7 et 3,5. En plus d'améliorer la conjugaison et ainsi d'améliorer les propriétés d'absorption de la molécule, les triples liaisons ont permis d'augmenter la densité de courant et le facteur de forme ainsi que les valeurs des mobilités des charges, suggérant une meilleure organisation et une meilleure interconnectivité des molécules au sein du film mince, probablement dues à une plus grande planéité.¹¹⁴

Tableau 2.5. Molécules préparées par Lin *et al.* et leurs paramètres électriques associés, mettant en évidence l'influence de la triple liaison vis-à-vis de la simple liaison carbone-carbone.¹¹⁴

D		
	$V_{CO} = 0,901 \text{ V}$ $J_{CC} = 6,16 \text{ mA.cm}^{-2}$ FF = 33% RCE = 1,85% $\mu_h = 3,67.10^{-7} \text{ cm}^2.V.s^{-1}$	$V_{CO} = 0,988 \text{ V}$ $J_{CC} = 8,25 \text{ mA.cm}^{-2}$ FF = 40% RCE = 3,22% $\mu_h = 4,13.10^{-6} \text{ cm}^2.V.s^{-1}$
	$V_{CO} = 0,914 \text{ V}$ $J_{CC} = 5,22 \text{ mA.cm}^{-2}$ FF = 32% RCE = 1,51% $\mu_h = 1,39.10^{-6} \text{ cm}^2.V.s^{-1}$	$V_{CO} = 0,928 \text{ V}$ $J_{CC} = 7,51 \text{ mA.cm}^{-2}$ FF = 37% RCE = 2,56% $\mu_h = 1,22.10^{-6} \text{ cm}^2.V.s^{-1}$

Ce qui va suivre va traiter, dans un premier temps, de la synthèse de ces deux molécules cibles, puis de leurs caractérisations spectroscopiques UV/visibles, électrochimiques et enfin de leurs utilisations dans des cellules solaires organiques.

2.2. Synthèse des molécules cibles

L'accent va dans un premier temps être mis sur la synthèse de la molécule liant le BODIPY aux TAT par les triples liaisons. Rétrosynthétiquement, la molécule peut être analysée comme étant

constituée de trois blocs (un BODIPY et deux TAT) pouvant être liés par couplage de Sonogashira.

La synthèse du TAT portant la fonction acétylène vraie s'effectue en quatre étapes à partir du TAT nu. Après une alkylation et une bromation régiosélective en méta d'un atome d'azote, comme cela a été décrit ci-avant, un couplage de Sonogashira avec le triméthylsilyléthyne permet d'obtenir le TAT possédant une triple liaison protégée par un groupement triméthylsilyle (figure 2.56). Après déprotection en milieu basique, le synthon TAT acétylène vrai **2.29** est obtenu avec des étapes de synthèse faisant intervenir des rendements quasi quantitatifs, mis à part la bromation électrophile aromatique.

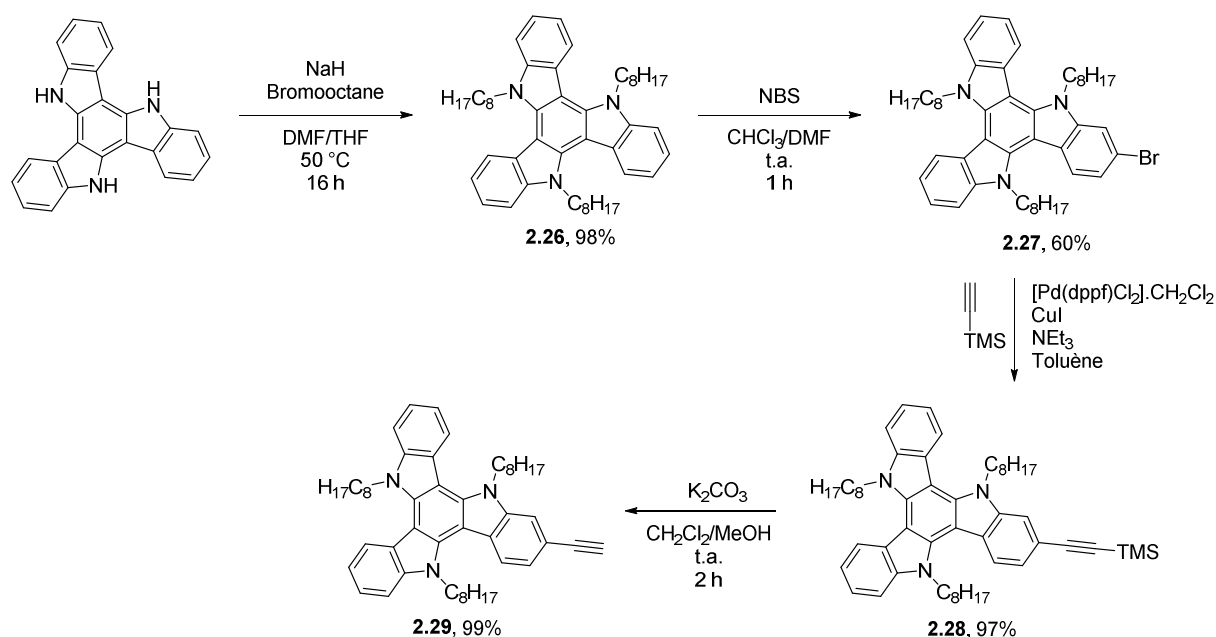


Figure 2.56. Voie de synthèse du triazatruxène acétylénique vrai **2.29**.

Afin d'effectuer les réactions de couplage de Sonogashira sur le BODIPY, ce dernier doit naturellement porter des atomes d'halogène en position β -pyrroliques. Cela va de soi que la présence d'un iode en position méso est donc interdite, car il mettrait en jeu des réactions de couplage dans des positions non désirées. L'atome d'iode présent sur la molécule **TB2** a donc été remplacé par un groupement méthyle. Le BODIPY de départ présente donc un groupement tolyl en position méso ainsi que quatre méthyles en positions 1,7 et 3,5 (voir figure 2.57). Il a été obtenu de manière classique, par condensation du chlorure d'acyle sur le 2,4-diméthylpyrrole. L'iodation au chlorure d'iode permet d'obtenir le BODIPY diiodé **2.30** de manière régiosélective.¹⁸⁸ Sur un BODIPY non substitué, ne présentant même pas de méthyle sur les pyrroles, les halogénations se font de manière successive sur les positions 2,6 puis 3,5 et enfin 1,7, bien que ces dernières positions requièrent un nombre d'équivalents important d'agent halogénant (300 équivalents de Br₂ dans la publication référencée).¹⁰⁰ La réaction suivante met

en jeu une condensation de type Knoevenagel entre les méthyles des positions 3,5 du BODIPY diiodé **2.30** et le 2,2'-bithiophène-5'-hexyl-5-carboxaldéhyde qui a également servi à préparer le **TB2** afin de former le composé **2.31**. Les atomes d'iode rendent cette molécule bien moins soluble que le **TB2** et une colonne sur gel de silice ne permet pas de la purifier correctement. Une succession de recristallisations par évaporation à partir d'une solution concentrée du brut de la réaction dans le dichlorométhane avec de l'éthanol comme contre solvant, permet d'obtenir la molécule souhaitée avec un très bon rendement de 76%. Les atomes d'iode en β -pyrroliques doivent être mis en place avant la condensation de Knoevenagel car une iodation à posteriori ne serait pas régiosélective et mènerait à des halogénations parasites sur les doubles liaisons.

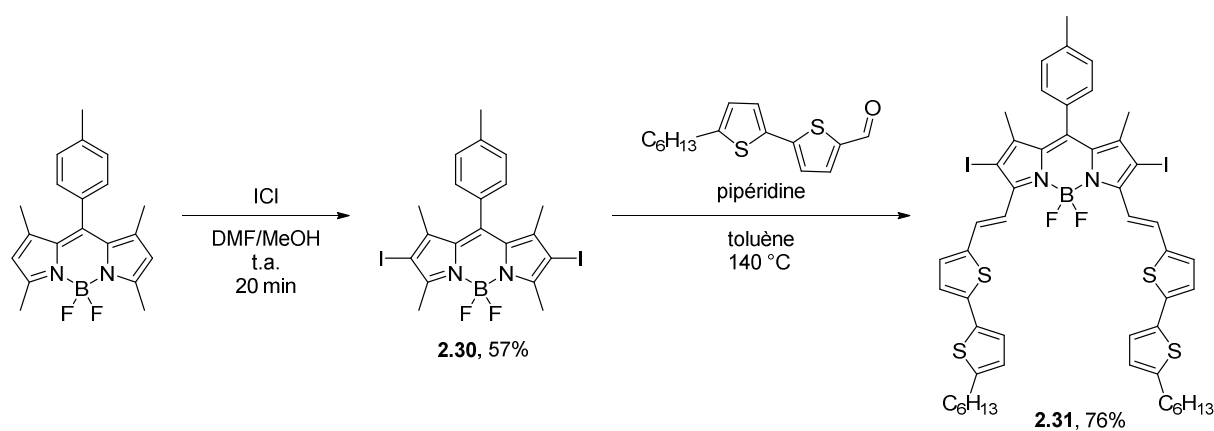


Figure 2.57. Synthèse du BODIPY diiodé et bistyryle **2.31**.

Le couplage de Sonogashira permettant de lier les deux TAT au BODIPY **2.31** synthétisé précédemment a nécessité d'être optimisé (figure 2.58). Les premiers essais utilisant le toluène comme solvant et la triéthylamine comme base avec un chauffage à $110\text{ }^\circ\text{C}$ ont conduit à des rendements de synthèse inférieurs à 20%. Il semblerait que ces conditions favorisent l'homocouplage de l'acétylène du TAT ainsi que la déshalogénéation totale ou partielle du BODIPY. Le meilleur rendement de synthèse a été obtenu dans le DMF à $90\text{ }^\circ\text{C}$ et avec la diisopropylamine comme base, afin d'obtenir la molécule bis couplée **2.32** avec 50% de rendement. Ce composé s'est montré assez intolérant face aux colonnes sur gel de silice, se dégradant sur celles-ci. La solution employée pour purifier la molécule **2.32** a donc été de filtrer rapidement sur silice afin d'éliminer les produits inorganiques comme les résidus de palladium et de cuivre, puis d'effectuer plusieurs précipitations dans un mélange dichlorométhane/pentane.

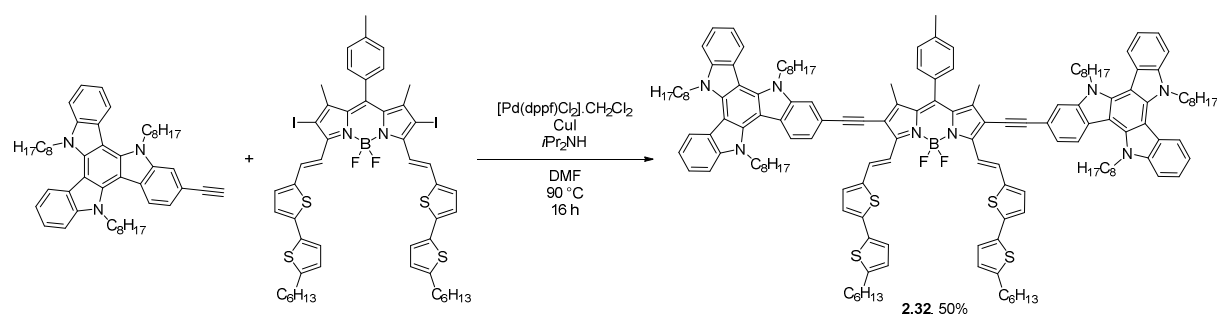


Figure 2.58. Synthèse du composé 2.32 par couplage de Sonogashira.

Alors que la voie de synthèse mettant en jeu la présence de triples liaisons paraissait assez évidente, celle des doubles liaisons a donné lieu à de nombreuses réflexions. En effet, les BODIPYs comprenant quatre fonctions styryles en positions 3,5 et 2,6 n'étaient pas connus dans la littérature. En revanche, quelques exemples de BODIPYs tétrastyriles en positions 3,5 et 1,7 avaient déjà été obtenus par quatre condensations de Knœvenagel sur chaque méthyle porté par le cœur BODIPY.^{108,109,189,190} Ne pouvant pas employer cette méthode, le défi synthétique était donc de taille. Plusieurs voies de synthèse ont alors été envisagées. Parmi les méthodologies répertoriées et communément utilisées afin de former des doubles liaisons, les couplages croisés de type Heck semblent être une bonne option. Malheureusement, Gai *et al.* ont récemment publié que ce type de réaction amenait à des mélanges de plusieurs régioisomères (figure 2.59) et que les rendements de synthèse étaient loin d'être satisfaisants (seulement 9% de rendement pour l'isomère souhaité).¹⁹¹ La piste des couplages de Heck a donc été écartée.

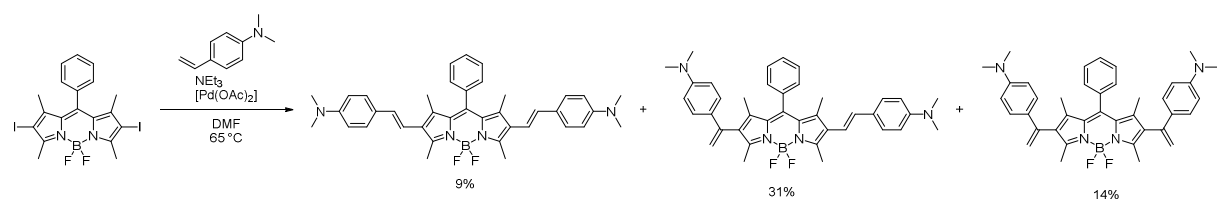


Figure 2.59. Couplage de Heck sur un BODIPY diiodé effectué par Gai *et al.*¹⁹¹

La seconde voie de synthèse envisagée a été de former les doubles liaisons par réaction de Wittig ou Horner–Wadsworth–Emmons. Comme ce type de réaction n'était pas connu sur les BODIPYs, une réaction test avec le bromure de benzyltriphenylphosphonium a été tentée. Le bis aldéhyde en positions β-pyrrolique a été préparé comme décrit dans la littérature,¹⁹² c'est-à-dire qu'il faut effectuer deux réactions de Vilsmeier-Haack successives. Augmenter le nombre d'équivalents de trichlorure de phosphore et de DMF lors de la première étape ne permet pas d'obtenir le bis aldéhyde. En effet, l'imminium intermédiairement formé est très attracteur et doit appauvrir en électrons la seconde position β-pyrrolique, désactivant totalement la seconde substitution électrophile aromatique. En revanche, l'aldéhyde est beaucoup moins attracteur que l'imminium et permet donc la seconde réaction. Un traitement aqueux est donc nécessaire entre les deux

étapes (figure 2.60). Malheureusement, seulement 8% de produit bistyryle souhaité **2.34** a été isolé et beaucoup de dégradation a été observée. En parallèle, une fonction phosphonate a été placée sur le triazatruxène par une succession de quatre réactions. Dans un premier temps, le bromure **2.27** est transformé en aldéhyde soit par carboformylation soit par formation du lithien puis attaque nucléophile sur un agent formylant comme le DMF ou le formiate de méthyle. L'aldéhyde est ensuite réduit en alcool, qui est lui-même transformé en bromure et enfin la réaction avec la triéthylphosphite permet d'obtenir la fonction phosphonate souhaitée. Quand cette molécule a été engagée dans une réaction de Horner–Wadsworth–Emmons avec le bis aldéhyde du BODIPY, aucune trace du produit désiré n'a été détectée. En fin de réaction, le triazatruxène phosphonate était récupéré intact mais le BODIPY avait totalement été dégradé. Malgré une variation quant aux conditions de réaction, notamment concernant la base utilisée, la molécule souhaitée n'a jamais été obtenue.

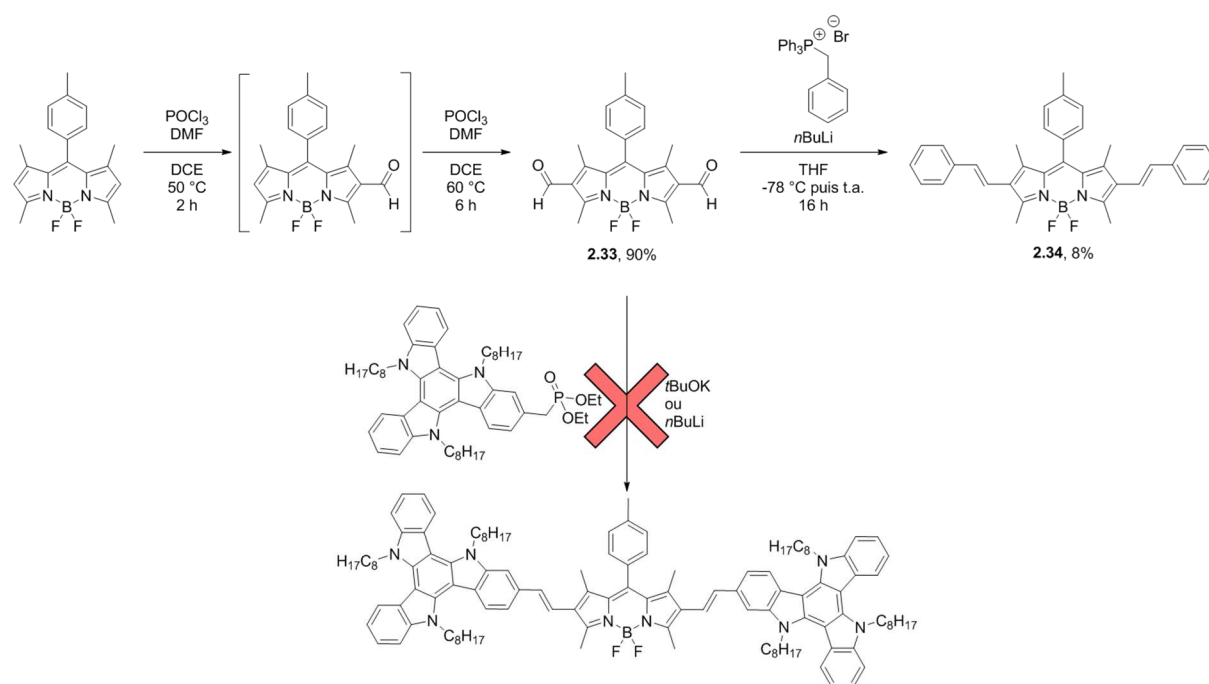


Figure 2.60. Synthèse d'un BODIPY bistyryle en positions 2,6 par réaction de Wittig et tentative de réaction de Horner–Wadsworth–Emmons avec le TAT portant une fonction phosphonate.

La solution qui a été trouvée afin de former ces doubles liaisons entre le cœur BODIPY et les motifs TAT a été de former un motif double liaison suivi d'un ester boronique afin d'effectuer un couplage de Suzuki totalement régiosélectif et ainsi s'affranchir d'un couplage de Heck incertain. La première voie de synthèse mise au point fait intervenir le tributyl-[(E)-dioxaborolane] éthenyl]stannane (figure 2.61). Ce réactif comprend une fonction tributylstannane, permettant les couplages de Stille, et un ester boronique, impliquant des réactions de Suzuki, le tout séparé par une double liaison carbone-carbone. En se mettant dans les conditions des couplages de Stille ou de Suzuki il est donc possible de favoriser sélectivement l'un ou l'autre et donc d'éviter

le bis couplage. Les groupements stanniques étant peu stables sur colonne de silice, il est préférable d'engager cette fonction en premier par couplage de Stille. Ainsi, dans des conditions très classiques de couplage de Stille, il a été possible de former le TAT portant une fonction vinylique puis un ester boronique. Le réactif mis en jeu étant assez couteux (142,50 €.g⁻¹ chez Sigma-Aldrich), la réaction n'a pas pu être optimisée. De plus, les esters boroniques vinyliques sont d'une stabilité relative sur colonne sur gel de silice. C'est pourquoi la molécule **2.35** n'a été obtenue qu'avec un rendement de seulement 10%.

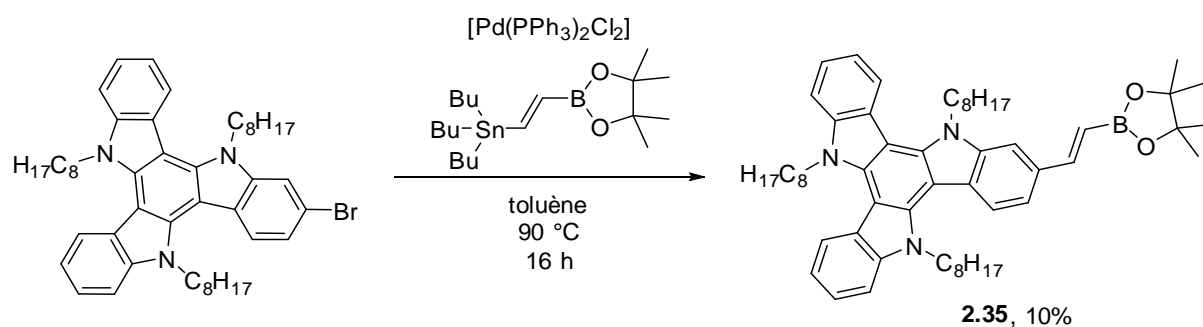


Figure 2.61. Synthèse de la molécule **2.35** par couplage de Stille.

L'obtention de ce produit a été confirmée par RMN du proton comme le montre la figure 2.62. En effet, en plus du singulet caractéristique du groupement pinacol porté par l'ester boronique à 1,37 ppm et intégrant pour 12 protons, deux doublets formant un système AB sont retrouvés à 6,33 ppm et 7,68 ppm. Ils possèdent tous les deux une constante de couplage de 18,4 Hz, confirmant d'une part la conformation *trans* de la double liaison mais également la présence de l'ester boronique. Le singulet à 7,73 ppm est caractéristique du proton situé sur le TAT en α de la double liaison et de l'azote.

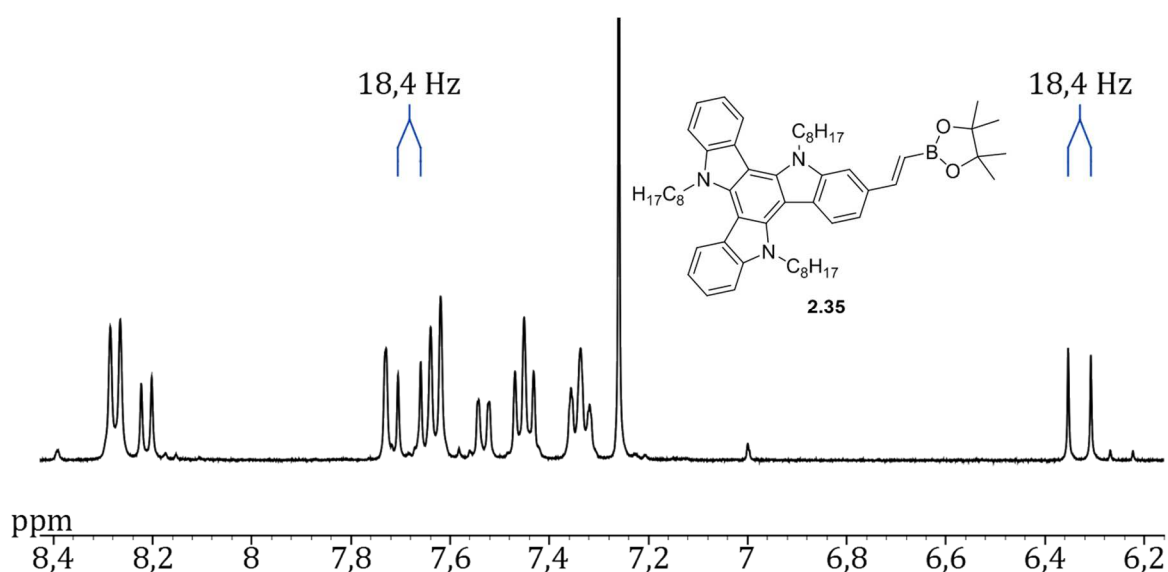


Figure 2.62. Zoom de la partie aromatique du spectre RMN du ¹H de la molécule **2.35** (CDCl₃, 400 MHz, 298 K, * = CHCl₃).

Plus tard, Quentin Huauilmé, doctorant au laboratoire, a développé une autre voie de synthèse de la molécule **2.35** par hydroboration de la triple liaison de **2.29** avec du pinacolborane. Cette réaction fait intervenir des réactifs bien moins coûteux et permet d'obtenir un bien meilleur rendement de synthèse de 55%. C'est par cette méthode qu'a été préparé en quantité suffisante l'ester boronique **2.35** afin d'effectuer les couplages sur le BODIPY.

La dernière étape a consisté à coupler ce triazatruxène vinyle ester boronique **2.35** sur les deux positions β -pyrrolique du BODIPY diiodé **2.31**. Après optimisation sur des substrats tests (un BODIPY diiodé sans styryle en 3,5 et l'ester boronique vinylique du *tert*-butylphényle), il s'est avéré que les meilleures conditions de couplage mettaient en jeu une irradiation micro-ondes. En présence de carbonate de césium comme base, du catalyseur $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]^0$ et d'un mélange de solvants dioxane/eau 4/1, il a été possible d'obtenir la formation du produit souhaité **2.36**. L'avantage de travailler en micro-ondes est que les temps de réaction sont assez courts (45 min dans le cas présent). La molécule **2.36** ainsi formée s'est révélée très peu stable sur silice et alumine, interdisant alors toute purification sur colonne. La méthode employée afin de purifier ce composé a été la suivante : après un lavage à l'eau du brut de réaction, la phase organique a été filtrée deux fois sur célite afin d'éliminer un maximum de sel de palladium résiduel. Deux précipitations successives utilisant une solution concentrée du mélange contenant la molécule cible dans le THF et le pentane comme contre-solvant ont été effectuées. Le solide ainsi obtenu a ensuite été lavé à l'éthanol et à l'acétone afin d'obtenir la molécule **2.36** pure avec 47% de rendement.

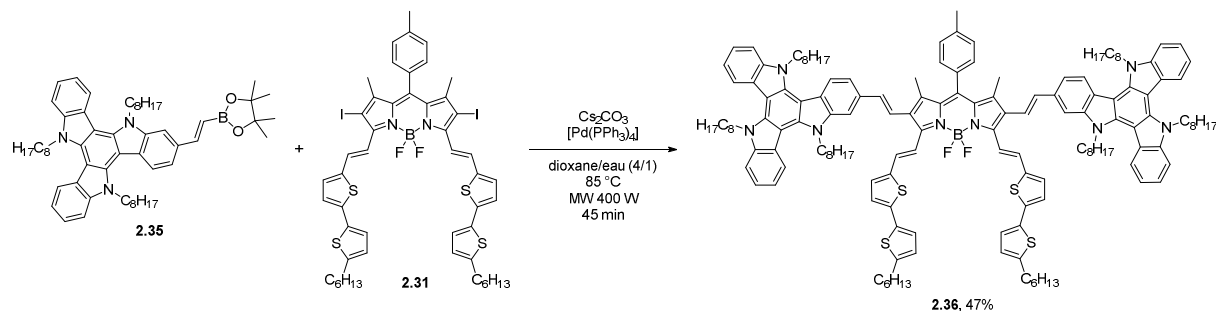


Figure 2.63. Couplage de Suzuki en micro-ondes permettant la formation du BODIPY tétrastyryle **2.36**.

2.3. Propriétés optiques des molécules **2.32** et **2.36**

Les spectres d'absorption, d'émission et d'excitation des molécules **2.32** et **2.36** ont été mesurés en solution dans le THF à température ambiante (figure 2.64). Les spectres d'absorption sur film ont également été mesurés. En solution, les spectres des deux molécules sont très semblables. Les spectres d'absorption présentent une transition dans les basses énergies correspondant à la transition $S_0 \rightarrow S_1$ à 764 nm et 759 nm respectivement pour **2.32** et **2.36**. Le BODIPY **TB2** ne présentant pas de fonctionnalisation en positions 2,6 a un maximum pour cette même transition

à 714 nm,¹¹³ preuve de l'augmentation de la conjugaison obtenue par la plus grande délocalisation permise dans les systèmes ethynyles et styryles des composés **2.32** et **2.36** respectivement. Les coefficients d'extinction molaire de ces bandes à basses énergies sont respectivement de 140 000 M⁻¹.cm⁻¹ pour le composé **2.32** et 105 000 M⁻¹.cm⁻¹ pour le composé **2.36**. Une séquence vibronique de 1 200 cm⁻¹ vers les hautes énergies est à noter. Elle est classique des motifs BODIPY. D'autres bandes à plus hautes énergies apparaissent entre 370 nm et 500 nm et peuvent être attribuées aux absorptions des groupements styryles et acétylènes conjugués avec les triazatruxènes et les bithiophènes. Dans les deux cas, la bande de plus haute énergie est retrouvée vers 320 nm. Elle correspond à l'absorption des groupements TAT. Les spectres d'émission n'ont pas été aisés à acquérir tant ces molécules ne fluorescent presque pas. Le rendement quantique de fluorescence de **2.32** est de 3% avec un maximum à 800 nm, tandis que la molécule **2.36** émet à 812 nm avec un rendement quantique inférieur à 1%. Les spectres d'excitation enregistrés se superposent relativement bien aux spectres d'absorption, preuve que les fluorescences récoltées sont bien issues des molécules étudiées et pas d'une impureté quelconque.

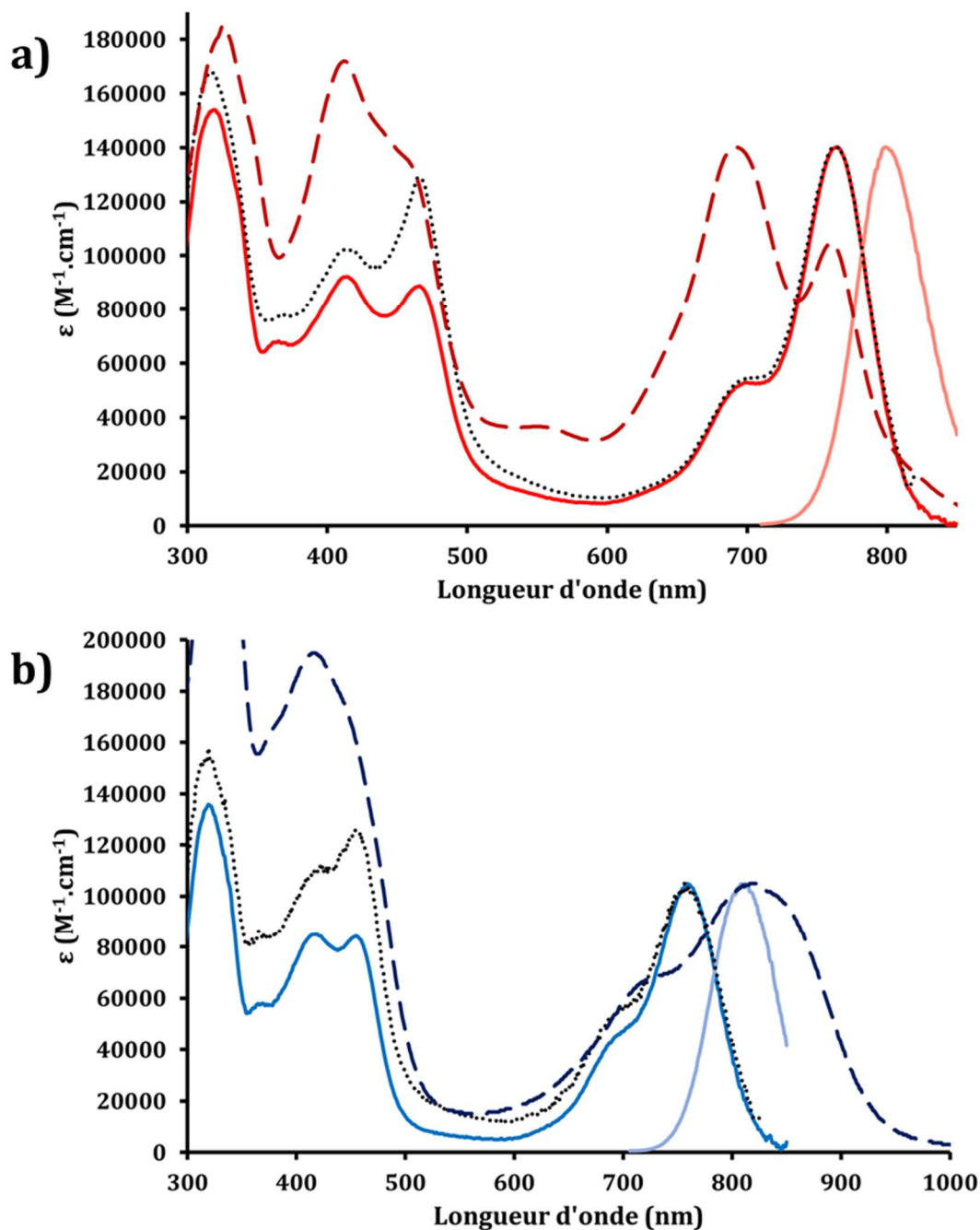


Figure 2.64. Spectres d'absorption (traits foncés), d'excitation (pointillés), d'émission (traits clairs) et d'absorption sur film (traits discontinus) des composés a) 2.32 et b) 2.36 dans le THF à température ambiante (25 °C).

Les spectres d'absorption sur films sont quant à eux bien différents. Celui de la molécule 2.36, présentant donc des groupements styryles en positions 2,6, subit un déplacement bathochrome comparé au spectre en solution, en devenant bien plus large que ce dernier (largeur à mi-hauteur en solution : $2\,000\text{ cm}^{-1}$; sur film : $3\,700\text{ cm}^{-1}$). Ceci est caractéristique des interactions π - π intermoléculaires fortes entre les colorants au sein du film.

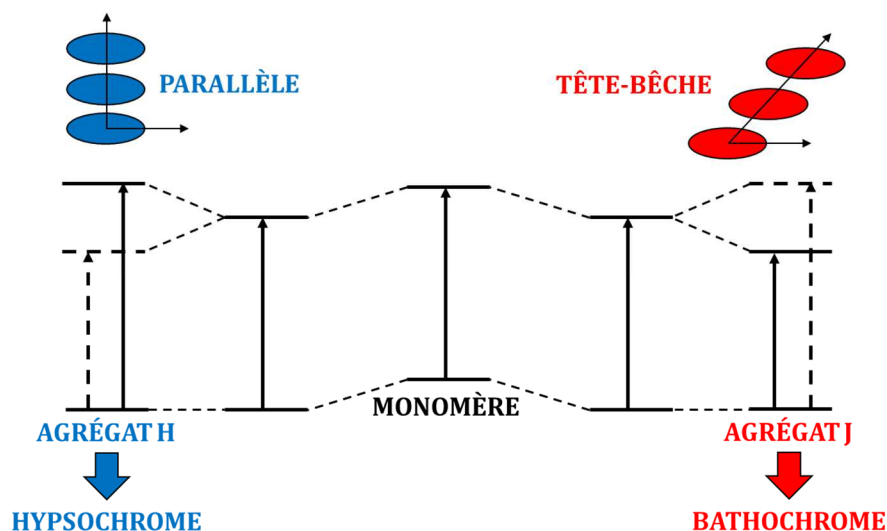


Figure 2.65. Représentation schématique des arrangements macromoléculaires entre monomères donnant lieu aux agrégats H et J.

Inversement, l'absorption sur film du composé **2.32**, séparant le cœur BODIPY des TAT par des triples liaisons, voit l'apparition d'une bande d'absorption à plus haute énergie. Le maximum subit un déplacement hypsochrome et se retrouve à 692 nm tandis qu'une seconde bande est retrouvée à 760 nm, c'est-à-dire environ à la même longueur d'onde que le maximum en solution. Il semblerait donc que ce composé forme des agrégats de type H, comme cela a déjà été décrit pour plusieurs colorants possédant les mêmes particularités d'absorption sur film (voir figure 2.35).¹⁹³⁻¹⁹⁶ Les dipôles des monomères qui s'auto-arrangent étant parallèles lors de la formation d'un agrégat H, ils vont donner lieu à un niveau d'énergie plus haut que la S_1 du monomère créant ainsi un déplacement hypsochrome (théorie des excitons). Le fait de forcer des agrégats H à se former pourrait devenir un moyen assez élégant d'aller récolter les photons de plus haute énergie. Ces agrégats sont donc signe d'une meilleure organisation dans le film de la molécule **2.32**. Les gaps optiques des deux molécules ont pu être calculés à partir des spectres d'absorption sur film (voir l'équation 1.7). Ils sont respectivement de 1,5 eV et 1,3 eV pour **2.32** et **2.36**.

2.4. Propriétés électrochimiques des molécules **2.32** et **2.36**

Les propriétés électrochimiques de ces deux molécules ont été étudiées par voltampérométrie cyclique en solution dans le dichlorométhane à température ambiante (25 °C), en utilisant une vitesse de balayage de 200 mV.s⁻¹. Le sens de balayage est indiqué sur le graphique par une flèche.

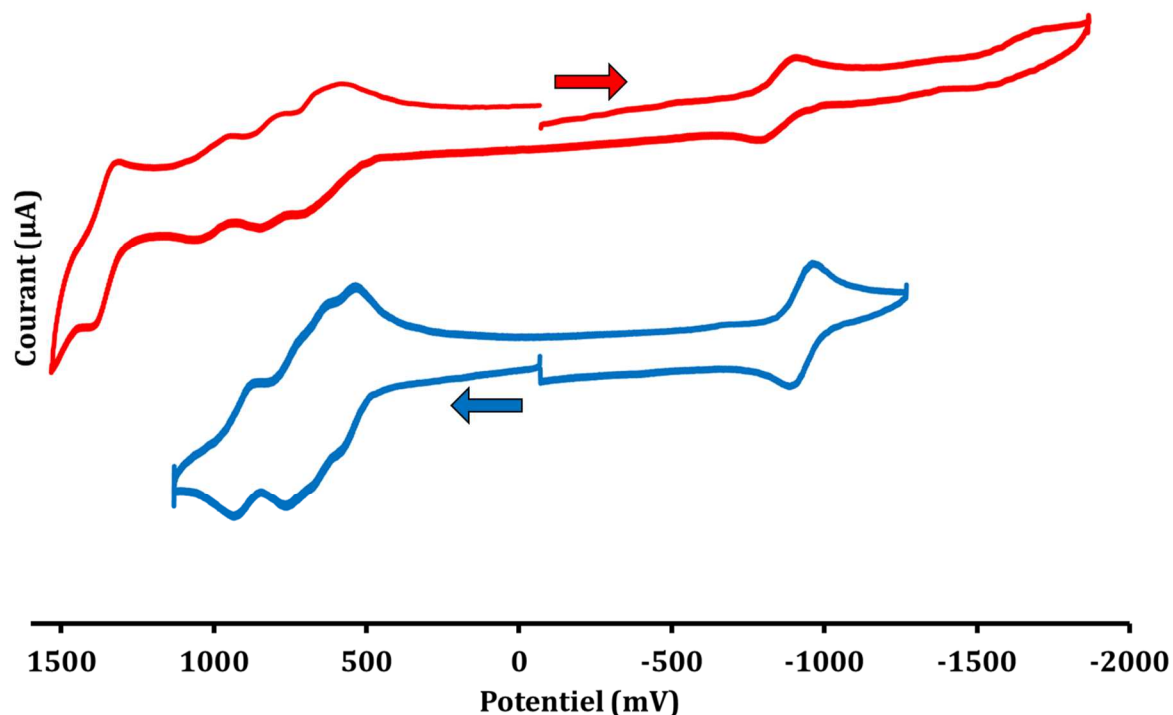


Figure 2.66. Voltampérommes des composés **2.32** et **2.36** mesurés dans le CH_2Cl_2 contenant de l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium comme électrolyte (0,1 M TBAPF₆), à température ambiante (25 °C).

Comme cela était assez prévisible, les deux voltampérommes sont assez similaires. Les deux composés étudiés possèdent beaucoup de vagues d'oxydation dans la fenêtre de potentiels étudiée. Ces signaux correspondent aux oxydations successives dans un premier temps des motifs triazatruxène et dans un second temps du BODIPY. La première vague d'oxydation réversible peut sans nul doute être attribuée à la formation du radical cation sur le TAT. Dans les deux cas, elle se situe vers +0,5 V. La valeur de l'onset de cette vague permet de calculer un niveau de la HOMO à -5,3 eV.

En revanche, un seul procédé réversible est observable en réduction. Le motif TAT ne pouvant pas être réduit dans ces conditions, il s'agit donc de la réduction du BODIPY. La formation de ce radical anion entraîne une vague réversible située vers -0,9 V, ce qui correspond au résultat également trouvé pour le **TB2**. L'onset de cette vague de réduction permet de calculer le niveau LUMO à -3,9 eV. Les molécules **2.32** et **2.36** possèdent donc des niveaux d'orbitales frontières et des gaps électrochimiques de 1,4 eV, identiques en solution. Ceci rejoint l'observation faite de la similitude des spectres d'absorption en solution. Le niveau de la LUMO est à priori suffisamment supérieur à celui des accepteurs PC₆₀BM (-4,09 eV) et PC₇₀BM (-4,30 eV) utilisés dans les cellules solaires, indiquant que la dissociation de l'exciton est bien thermodynamiquement favorisée.

Au vu des propriétés d'absorption dans l'UV/visible et des niveaux d'énergie des orbitales frontières calculés par voltampérométrie cyclique, il est clair que les deux composés **2.32** et **2.36** possèdent un intérêt pour une utilisation en photovoltaïque organique.

2.5. Modélisation par DFT

Des modélisations de ces composés ont été effectuées par DFT en utilisant la base de calcul B3LYP/6-31G. Sur les structures moléculaires calculées, la différence entre ces deux molécules est notable. Alors que les triples liaisons induisent peu de torsion entre les TAT et le BODIPY, avec un angle dièdre d'environ 10° , les doubles liaisons quant à elles ne diminuent pas assez la gêne stérique entre les différents motifs et augmentent de ce fait l'angle de torsion à 40° . La torsion du squelette de la molécule **2.36** devrait conduire à une réduction de la conjugaison du dérivé styryle par rapport au dérivé éthyne supérieure à la faible différence de quelques nanomètres repérée sur les maxima d'absorption mesurés en solution de **2.32** (764 nm) et **2.36** (759 nm).

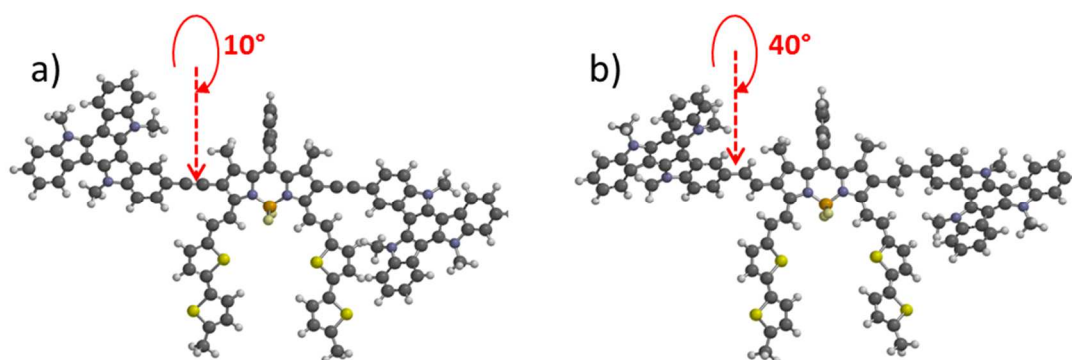


Figure 2.67. Structure moléculaire calculée par DFT de a) **2.32** et b) **2.36**. Les chaînes alkyles ont été remplacées par des méthyles afin de diminuer le temps de calcul.

Les calculs DFT iraient donc plus en faveur de l'éloignement des TAT du BODIPY par des triples liaisons que par des doubles liaisons pour une utilisation dans des cellules solaires. La molécule **2.32** étant plus plane que **2.36**, elle devrait permettre une meilleure organisation au sein des films minces.

2.6. Propriétés photovoltaïques

Avant d'effectuer des dispositifs de cellules solaires, les mesures de mobilité des trous dans des transistors organiques de type OFET ont été effectuées. Les valeurs qui ont été déterminées ne sont pas si différentes d'une molécule à l'autre. Ainsi, la mobilité des trous du matériau portant les triples liaisons **2.32** a été mesurée à $5,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ tandis que celle de la molécule tétrastyryle **2.36** est de $2,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Les mesures OFET se font parallèlement au plan du dispositif tandis que les charges se déplacent perpendiculairement dans un dispositif de cellule

solaire. Ces valeurs, obtenues en outre sur des matériaux purs, ne sont donc pas représentatives de ce qui se passe réellement dans la cellule mais donnent néanmoins une première indication concernant le transport de charges intrinsèque de ces matériaux. Pour mieux faire, il aurait fallu effectuer des mesures dites de SCLC (Space Charge Limited Current), mais celles-ci nécessitent de faire de nombreux dispositifs avec des épaisseurs différentes et plus importantes et consomment, de fait, beaucoup plus de matière.

Une première optimisation des dispositifs de cellules solaires faites à partir des molécules **2.32** et **2.36** a révélé que des cellules de structure inverse permettaient d'obtenir de meilleurs résultats. L'architecture des dispositifs mise en place a donc été la suivante : ITO/PEIE/couche active/MoO₃/Ag (le PEIE dénote pour polyéthylèneimine éthoxylated, c'est une couche d'interface qui modifie le travail d'extraction de l'ITO afin de le rendre propice à une utilisation comme électrode collectrice d'électrons). D'autres optimisations ont ensuite permis de fixer les rapports donneur/accepteur ainsi que les concentrations les plus favorables. La molécule **2.32** s'est avérée donner les meilleurs résultats en mélange avec du PC₇₁BM dans un ratio 1/1 et à une concentration de 7,5 mg.ml⁻¹ dans le chloroforme. En comparaison, le composé **2.36** a été plus efficace dans un mélange 1/2,5 avec une concentration de 10 mg.ml⁻¹ dans le chlorobenzène. Dans les deux cas, un recuit des dispositifs à 100 °C a conduit à une amélioration des performances. Les meilleurs résultats sont résumés dans le tableau suivant.

Tableau 2.6. Données photovoltaïques extraites des mesures faites sur les dispositifs à base de **2.32** et **2.36** ayant donné les meilleures performances. Surface éclairée = 12 mm² ; illumination AM1.5G. Les paramètres du **TB2** ont également été rappelés.

Molécule	Ratio D/A	Conc° (mg/mL)	Solvant	V _{co} (V)	J _{cc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	RCE (%)
2.32	1/1	7,5	CHCl ₃	0,645	13,9	65	5,8
2.36	1/2,5	10	CBz	0,753	10,0	39	2,9
TB2	1/0,5	40	CBz	0,70	14,3	47	4,7

Dans un premier temps, il est intéressant de noter que la stratégie visant à construire une molécule de forme haltère autour du motif **TB2** afin de profiter de ses propriétés d'absorption tout en améliorant sa capacité d'empilement π - π , semble avoir fonctionné pour le dérivé à triple liaisons. En effet, un rendement de conversion énergétique de 5,8% a été mesuré avec le dérivé **2.32**. En comparant un peu plus finement les différents paramètres photovoltaïques extraits pour les deux molécules, **TB2** et **2.32**, il apparaît évident que cette augmentation de 1% est due uniquement à l'augmentation du facteur de forme qui passe de 47% pour **TB2** à 65% pour le composé **2.32**. Les propriétés optiques des molécules **2.32** et **TB2** sont assez similaires, les valeurs des densités de courant sont sensiblement identiques, autour de 14 mA.cm⁻². Il en va de même pour les niveaux HOMO, qui mènent également à des tensions à court-circuit du même ordre de grandeur, autour de 700 mV. Il semble donc que l'introduction des triazatruxènes

semble fortement améliorer la morphologie du film et plus particulièrement l'interconnectivité entre molécules, responsable de l'amélioration des processus de transport et de collecte des charges. Cette performance se traduit par une efficacité quantique externe assez élevée car elle est supérieure à 50% sur une large gamme de longueur d'onde (entre 400 nm et 500 nm puis entre 630 et 800 nm), atteignant même un maximum de 80% à 700 nm.

Par ailleurs, la différence de comportement, entre les dérivés styryles **2.36** et éthynyles **2.32**, observée en DFT et en UV/visible en film mince se vérifie par analyses des résultats photovoltaïques de ces deux nouvelles molécules. En effet, les valeurs de facteur de forme et les ratios D/A optimums évoluent fortement en passant de l'une à l'autre. Ainsi le ratio D/A passe de 1/1 pour la molécule **2.32** à 1/2,5 dans le cas du dérivé styryles **2.36**, synonyme d'une forte évolution de la miscibilité avec le PCBM à l'état solide. En conséquence le facteur de forme chute aux alentours de 40%. L'explication de cette évolution n'est pas très claire à l'heure actuelle. L'observation d'agrégats H sur le spectre d'absorption en solide de la molécule **2.32** est tout de même en faveur d'une meilleure organisation, ce qui peut apporter une première explication quant au meilleur rendement photovoltaïque obtenu avec cette molécule. Bien qu'il faille être prudent avec les calculs réalisés en DFT, l'observation faite précédemment concernant l'augmentation de la torsion de chaîne dans le dérivé **2.36**, liée à l'encombrement stérique trop important, peut être avancée comme une explication partielle. Le rendement de conversion énergétique atteint néanmoins 2,9% dans les meilleures conditions.

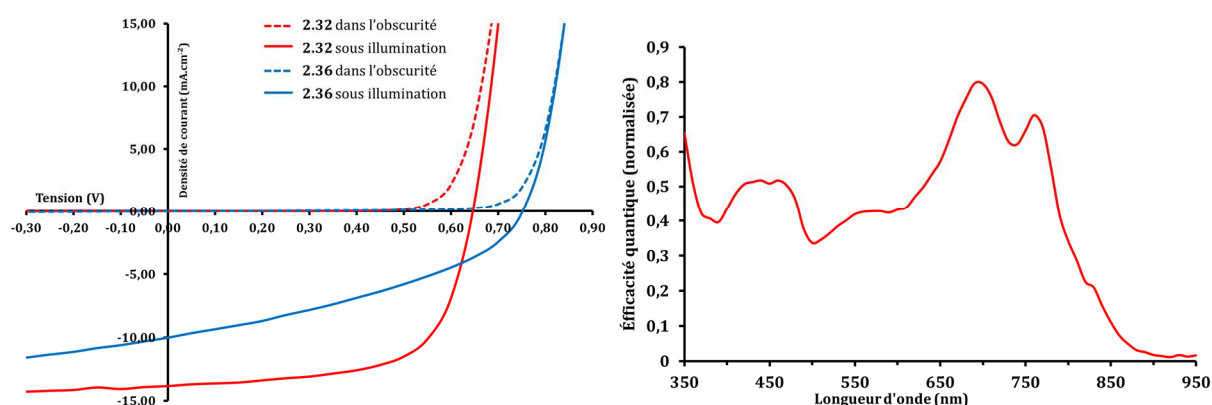


Figure 2.68. À gauche : Courbes J(V) dans l'obscurité et sous illumination des dispositifs basés sur les mélanges **2.32**/PC₇₀BM et **2.36**/PC₇₀BM. À droite : spectre d'efficacité quantique externe mesuré sur la cellule du mélange **2.32**/PC₇₀BM ayant donné le résultat précédent.

2.7. Conclusion sur l'utilisation du triazatruxène

Deux nouvelles molécules ont été préparées combinant les propriétés d'absorption du BODIPY distyryle bisthiophène à la structure planaire du triazatruxène utilisé en tant que plateforme d'organisation intermoléculaire. Alors que peu de différences n'avaient été décelées concernant

les propriétés d'absorption en solution et en électrochimie, l'absorption sur film ainsi que les propriétés photovoltaïques se sont révélées bien différentes. La nature de la liaison séparant le cœur BODIPY des TAT a un impact sur ses propriétés. La triple liaison permet d'éloigner le TAT suffisamment loin du BODIPY pour minimiser les torsions au sein de la structure moléculaire. Ceci conduit à une bonne organisation intermoléculaire au sein de la couche active, illustrée par le très bon facteur de forme de 65% obtenu. Il semble que la stratégie visant à combiner les bonnes propriétés du motif **TB2** à l'utilisation du TAT comme plateforme d'empilement soit plutôt une réussite. En effet, un rendement de conversion photovoltaïque de 5,8% a ainsi été mesuré dans des conditions optimisées. En revanche, les doubles liaisons semblent défavoriser cette interconnectivité entre molécules au sein de la couche active, se traduisant par une chute du facteur de forme. Les calculs DFT montrent que ce phénomène pourrait être dû à une torsion entre les différents motifs de la molécule entraînant une mauvaise organisation à l'état solide. Un rendement de conversion énergétique de 2,9% a tout de même été atteint.

3. Conclusion sur l'utilisation de plateformes permettant l'amélioration de la morphologie de la couche active

La synthèse d'un triangulène basé sur le modèle d'une triphénylamine pontée par des groupements cétone a été développée afin de former une plateforme soluble et monofonctionnalisable. Malheureusement, malgré des propriétés opto-électroniques intéressantes, aucune molécule n'a pu être préparée en quantité suffisante afin d'être utilisée dans des cellules solaires organiques. En effet, les plateformes à caractère accepteur d'électrons étant très peu répertoriées, combiner ce triangulène avec des donneurs d'électrons ou des chromophores aurait pu permettre d'obtenir de nouvelles molécules avec des propriétés inédites.

D'un autre côté, le triangulène ponté par des groupements méthylènes est beaucoup plus aisé à manipuler chimiquement, possédant une meilleure solubilité et une meilleure réactivité face aux substitutions électrophiles aromatiques. Deux molécules, mono et bis styryles des positions 3 et 5 d'un BODIPY ont ainsi été préparées. Elles ont fait l'objet d'une étude optoélectronique et se sont avérées avoir un fort solvatochromisme. Une organisation assez défavorable au transport des charges de la molécule bistyryle a conduit à des résultats de conversion en cellule solaire assez pauvres avec un maximum autour de 0,32%.

En revanche, l'utilisation du motif triazatruxène combiné aux propriétés d'absorption d'un BODIPY bistyryle bis thiophène similaire au **TB2** a permis d'améliorer le facteur de forme des dispositifs. Deux molécules éloignant les TAT du cœur BODIPY par des triples ou des doubles liaisons ont été préparées. Il s'est avéré que les triples liaisons apportaient beaucoup moins de torsion au squelette de la molécule, ce qui est dû à un plus grand éloignement des motifs. Cette

particularité rend probablement la molécule assez plane. Les unités TAT peuvent alors jouer leur rôle de plateformes d'empilement π - π , ce qui permet d'augmenter l'interconnectivité entre les molécules au sein de la couche active. Un rendement de conversion de 5,8% a été atteint avec cette molécule, amélioration seulement due à l'augmentation du facteur de forme, comparé à celui du **TB2**, de 47% à 65%.

Chapitre 3. Ingénierie moléculaire du motif BOPHY pour application comme matériau donneur d'électrons en photovoltaïque organique

Ce chapitre a pour but d'étudier le motif BOPHY afin de l'appliquer comme matériau donneur d'électrons dans une cellule photovoltaïque organique. La chimie de ce motif étant récente, il a tout d'abord été nécessaire de chercher à la maîtriser et à la développer afin de moduler ses propriétés optiques et électrochimiques. La seconde partie de ce chapitre sera dédiée à l'étude des propriétés optoélectroniques ainsi qu'aux premiers tests en cellule photovoltaïque organique.

1. Introduction sur les BOPHYs

Le motif bis(difluoroboron)1,2-bis((1H-pyrrol-2-yl)méthylène)hydrazine, ou BOPHY n'a été rapporté dans la littérature que très récemment.^{197,198} Il s'agit d'une molécule possédant un centre de symétrie C_{2h} , composée de quatre cycles et comportant deux sites de complexation. Complexés au bore (III), ceux-ci forment ainsi deux cycles à six membres entourés de deux unités pyrroles. Cette molécule pourrait s'apparenter à deux demis BODIPYs fusionnés tête-bêche (Figure 3.1).

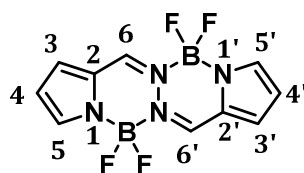


Figure 3.1. Structure du BOPHY

Le BOPHY n'est pas le seul complexe $N^{\wedge}B^{\wedge}N$ dinucléaire de bore (III) décrit dans la littérature et ayant fait l'objet d'études synthétiques et optoélectroniques (Figure 3.2).¹⁹⁹⁻²⁰⁵ Ces complexes peuvent arborer des cycles contenant l'atome de bore (III) à cinq ou six membres. Ces cycles peuvent à leur tour être décorés de systèmes aromatiques afin d'étendre la conjugaison.

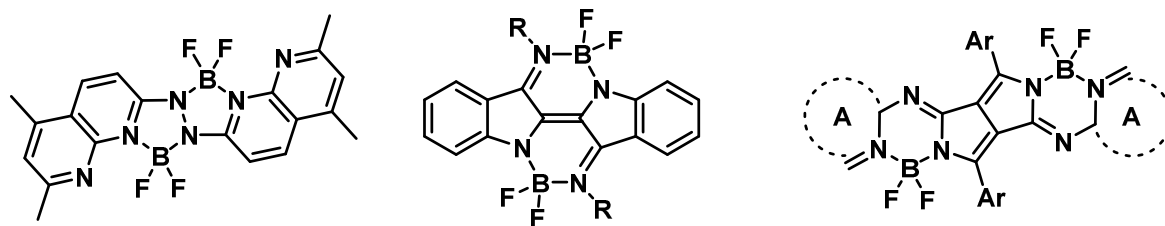


Figure 3.2. Quelques exemples de complexes organoborés $N^{\wedge}B^{\wedge}N$

1.1. Synthèse du motif BOPHY

La synthèse du motif BOPHY a d'abord été rapportée par le groupe du professeur Ziegler.¹⁹⁷ La préparation d'un BOPHY ne requiert que trois étapes à partir d'une unité pyrrole. Une formylation de Vilsmeier-Haack effectuée sur ce dernier constitue la première étape. Une condensation de l'aldéhyde correspondant sur l'hydrazine monohydratée permet d'obtenir le ligand originaire du BOPHY basé sur un dimère pyrrole-imine. Ce ligand ditopique base de Schiff est alors complexé à l'aide de trifluorure de bore étheré pour obtenir le motif BOPHY souhaité.

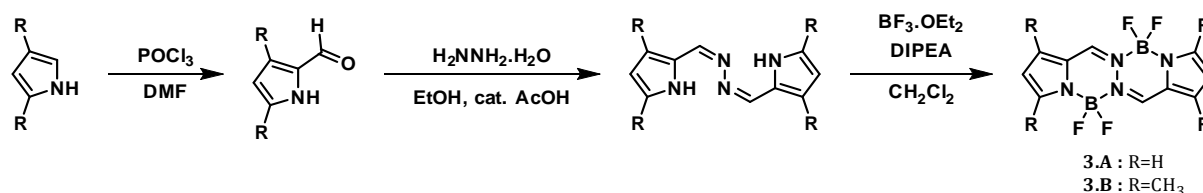


Figure 3.3. Synthèse du motif BOPHY

La structure du BOPHY par diffraction de rayons X a également été élucidée par le groupe du professeur Ziegler.¹⁹⁷ Le motif BOPHY présente une planéité quasi totale. Seuls les atomes de fluor portés par les atomes de bores, ainsi que les atomes d'hydrogène des groupements méthyle en positions 1-6, sont situés hors du plan formé par le squelette aromatique des pyrroles. La structure du ligand (à gauche sur la Figure 3.4.) laisserait penser qu'une complexation au bore (III) serait plus favorable pour la formation de cycles à 5 membres, comme cela a déjà été observé avec des complexes de cuivre²⁰⁶, d'actinides²⁰⁷ ou d'oxyde de vanadium.²⁰⁸ Pourtant, seuls les complexes formant les cycles à 6 sont observés afin de former le tétracycle composé de deux unités pyrroles en périphérie et deux cycles à six membres incorporant un groupe BF₂.

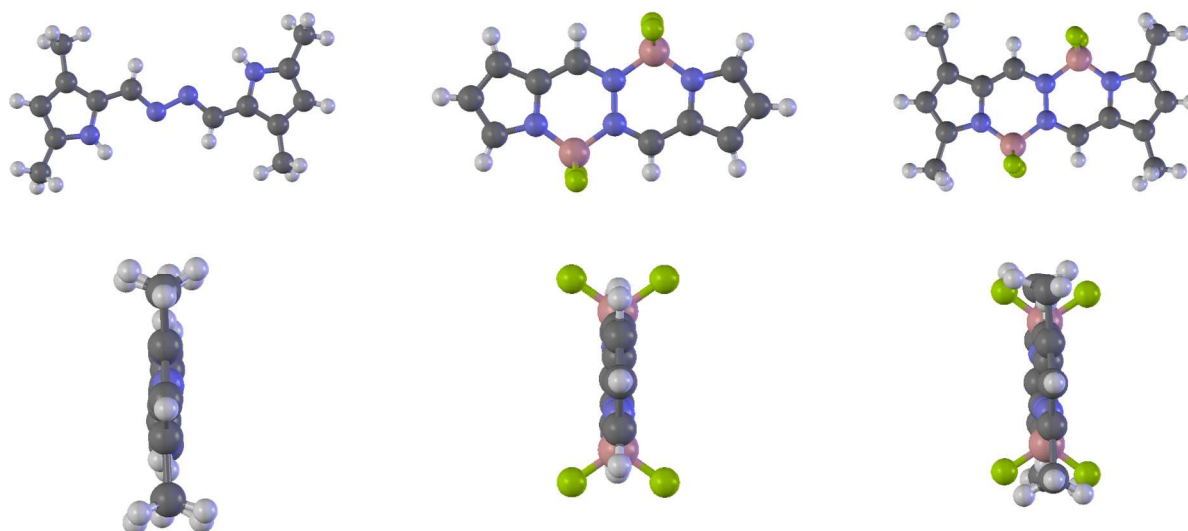


Figure 3.4. Structure des BOPHYs **3.A** (milieu) et **3.B** (droite) et d'un ligand (gauche) correspondant obtenus par diffraction de rayons X.¹⁹⁷

1.2. Propriétés spectroscopiques UV-visible

La structure plane des BOPHYs leur confèrent des propriétés optoélectroniques très intéressantes. Les spectres d'absorption, d'émission et d'excitation du BOPHY **3.B** sont représentés dans la Figure 3.5. Le spectre d'absorption présente une caractéristique particulière. En effet, ce dernier présente deux maxima à 442 nm ($\epsilon = 50\,400\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) et 465 nm ($\epsilon = 49\,000\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). De plus l'émission n'est pas l'image miroir du spectre d'absorption. Ceci implique que le BOPHY semble être en contradiction avec la règle de Kasha, qui stipule que l'émission radiative qui suit une absorption de photon par une molécule doit se faire depuis l'état excité de plus basse énergie. Il est intéressant de noter que le BOPHY bénéficie d'un domaine d'absorption plus large que celui du BODIPY correspondant.

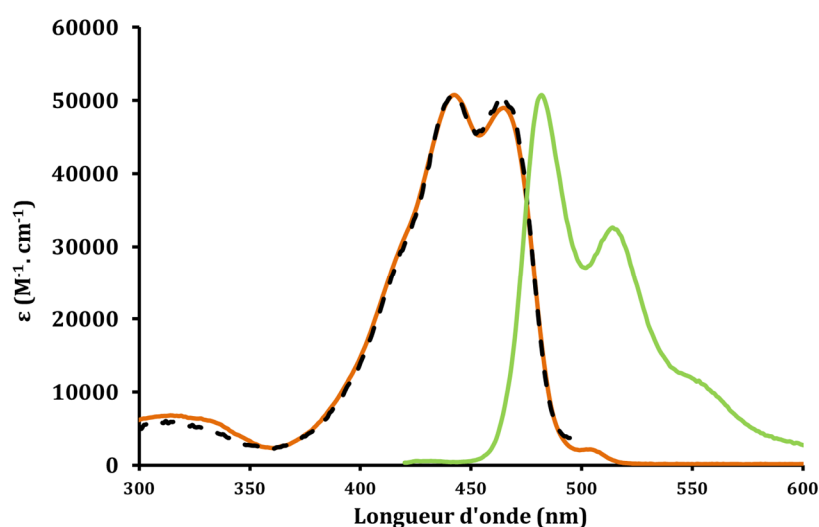


Figure 3.5. Spectres d'absorption (orange), d'émission (vert) et d'excitation (pointillé) du BOPHY **3.B** dans le THF.

Afin d'élucider cette singularité, l'équipe du professeur Ziegler a effectué des calculs en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT) ainsi que la DFT dépendante en temps (TDDFT pour Time-Dependent Density Functional Theory). Ces calculs ont démontré dans un premier temps que la symétrie C_{2h} , suggérée auparavant, ne représente pas le minimum d'énergie. Les géométries représentant les minima d'énergie seraient alors C_2 et C_i . La symétrie C_2 correspond au motif BOPHY possédant les atomes de bore sortant du plan formé par le squelette d'un côté et de l'autre, alors que pour la symétrie C_i ils sortent du plan du même côté.

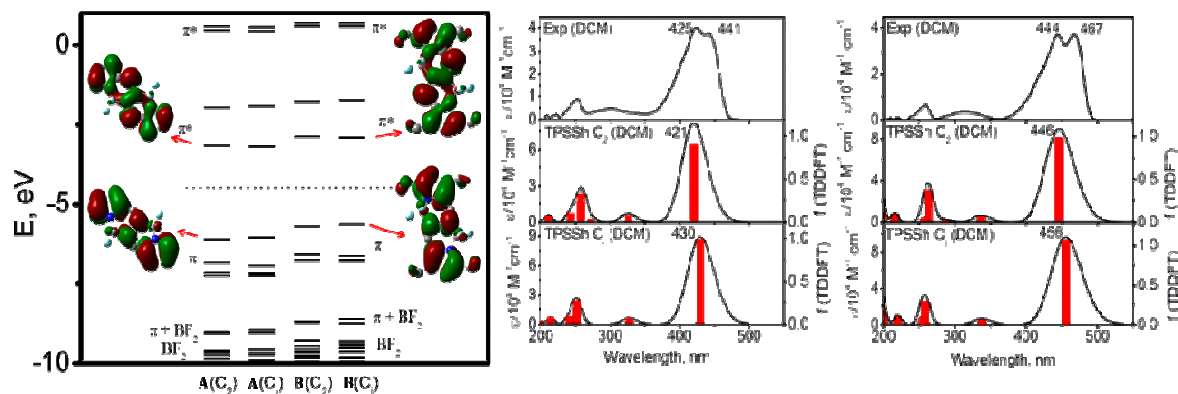


Figure 3.6. Gauche : niveaux d'énergie des orbitales frontières prédits par les calculs de DFT des BOPHYs **3.A** et **3.B** pour les symétries C_2 et C_i ainsi que la représentation de ces orbitales. Milieu : Spectres d'absorption de **3.A** expérimental (haut), calculé par TDDFT pour la symétrie C_2 (milieu) et C_i (bas). Droite : idem pour **3.B**. (Source : Ziegler *et al.*)¹⁹⁷

Outre la différence des niveaux d'énergie des HOMO et LUMO de **3.A** et **3.B**, illustrant bien le caractère donneur d'électrons des groupements méthyles, on peut également s'apercevoir qu'il existe une différence d'énergie entre les deux symétries proposées. Cette différence d'énergie est néanmoins assez faible (de l'ordre de 1,3-1,6 kcal.mol⁻¹) et les orbitales moléculaires qui les constituent sont assez similaires quant à leur répartition sur le squelette de la molécule. Les spectres d'absorption des BOPHYs **3.A** et **3.B** ont été prédits par TDDFT. Ils retranscrivent eux aussi cette différence d'énergie des orbitales frontières entre les deux symétries de plus basses énergies. Ainsi, les maxima d'absorption pour **3.A** se situent à 421 nm et 430 nm pour les symétries C_2 et C_i respectivement, et à 446 nm et 456 nm pour **3.B**. Ces valeurs sont en adéquation parfaites avec les valeurs expérimentales. Les spectres prédits par TDDFT font également figurer la bande située vers 320 nm qui est présente dans le spectre expérimental. Ceci est également en accord avec la structure électronique calculée par DFT. En effet, le second état excité est situé à environ 1 eV au-dessus du premier, ce qui est en corrélation avec la bande observée à 320 nm. L'équipe du Professeur Ziegler en a alors conclu que, basées sur leurs structures électroniques et sur les spectres calculés par TDDFT, les deux bandes d'absorption de plus basse énergie ainsi, que l'épaule observé, appartiennent à la progression vibronique d'un même état excité. C'est pourquoi les spectres d'émission de **3.A** et **3.B** ne sont pas images miroir de leurs spectres d'absorption respectifs.

La photostabilité est également un paramètre à prendre en compte en particulier dans le cadre d'un usage en cellules solaires. Celle-ci a également été étudiée par les différents groupes. Ils ont montré que sous irradiation à l'aide d'une lampe au Xénon de 500 W (35 mW.cm⁻²), les BOPHYs étaient plus stables que les BODIPYs ou la fluorescéine par exemple (Figure 3.7).

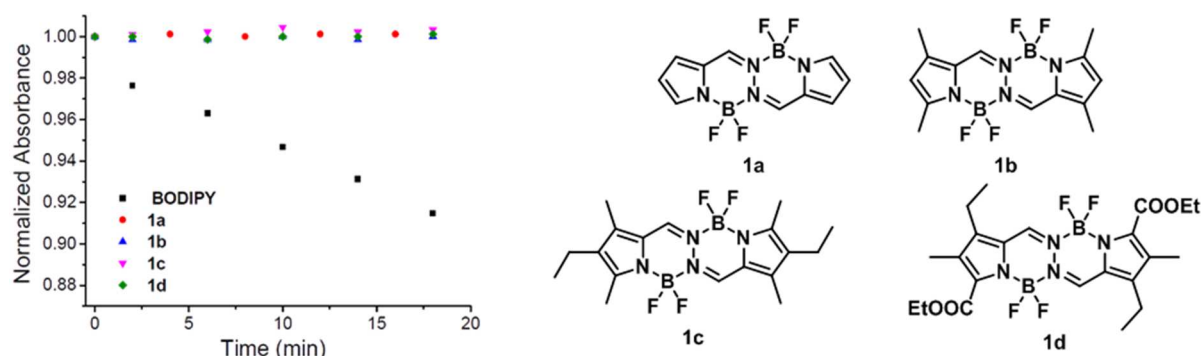


Figure 3.7. Étude de photostabilité de certains composés BOPHYs (1a, 1b, 1c et 1d) et leur comparaison avec le 1,3,5,7-tetraméthylBODIPY (toluène 10^{-5} M) (source : Hao *et al.*)¹⁹⁸

1.3. Propriétés électrochimiques

Des études électrochimiques ont également été réalisées sur les BOPHYs. Les propriétés d'oxydoréduction ont été déterminées par voltampérométrie cyclique par les équipes du professeur Ziegler¹⁹⁷ et par celle du professeur Hao.¹⁹⁸

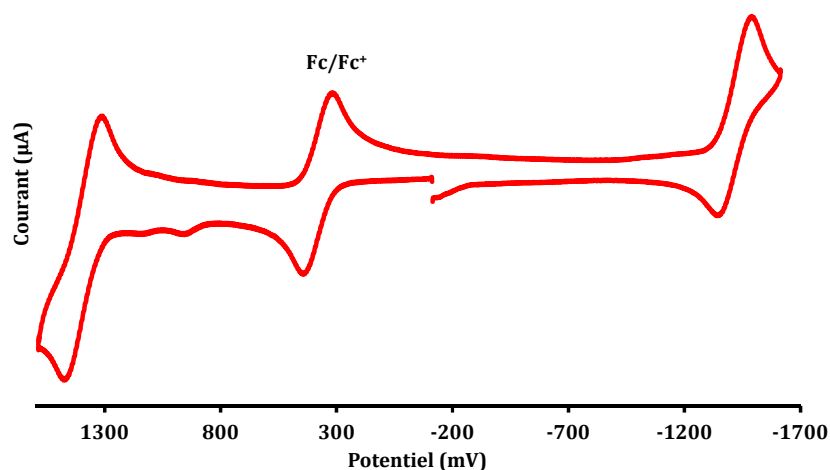


Figure 3.8. Voltampérogramme du BOPHY 3.B mesuré dans le CH_2Cl_2 à température ambiante (25 °C) et calibré avec le couple Fc/Fc^+ (+0,38 V vs. ESC).

Ces mesures ont également été réalisées au laboratoire dans le cadre de cette thèse. Contrairement au BOPHY 3.A, qui ne présente pas d'oxydation ou de réduction réversible¹⁹⁸, son homologue tétraméthyle présente lui des vagues réversibles. Les potentiels de demie-vague d'oxydation et de réduction sont respectivement de +1.40 V et -1.42 V (valeurs déterminées par rapport à une électrode au calomel saturée). Les valeurs de seuil (onset) en oxydation et réduction (+1,32 V et -1,25 V respectivement) permettent de calculer des valeurs de HOMO et de LUMO, à -6.10 eV et à -3,53 eV, respectivement (en prenant un ΔE SCE de 4,78 eV). Ces valeurs sont en accord avec celles calculées par l'équipe du professeur Ziegler.

1.4. Fonctionnalisation du BOPHY

Fonctionnaliser le BOPHY permettrait d'étendre le chemin de délocalisation des électrons et de ce fait d'en moduler les propriétés optiques et électrochimiques. Une seule publication faisant référence à une fonctionnalisation du BOPHY était répertoriée lorsque cette étude a débutée.¹⁹⁸ Il s'agit d'une mono-condensation de type Knœvenagel effectuée sur un méthyle de la position 5. Comme pour le BODIPY, les protons portés par ces méthyles en position 5 possèdent une certaine acidité. Le mécanisme proposé de cette réaction est le même que pour les BODIPY (voir Chapitre 1).

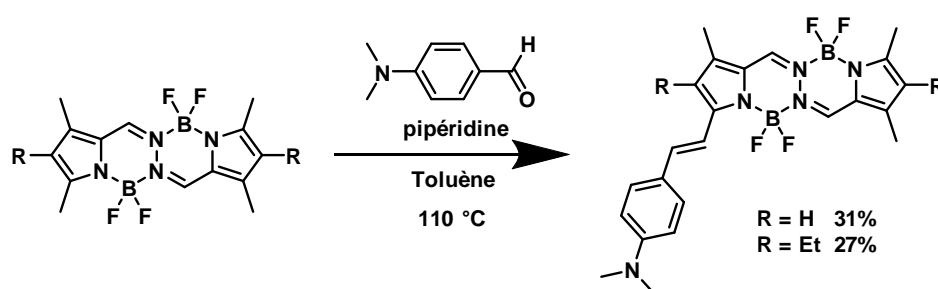


Figure 3.9. Synthèse d'un BOPHY monostyryl décrite par Hao *et al.*¹⁹⁸

Ces condensations de type Knœvenagel, mettant en jeu un aldéhyde aromatique, sont un excellent moyen d'étendre la conjugaison des électrons π . Ceci implique en général des effets bathochrome et hyperchrome assez prononcés. Ceci peut être observé sur les spectres d'absorption présentés dans la figure 3.10 (**1b** correspond au BOPHY **3.B** et **4a** au BOPHY monostyryl). Ainsi, le maximum d'absorption passe de 442 nm ($\epsilon = 50400 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et 465 nm ($\epsilon = 49000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) à 557 nm ($\epsilon = 63000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

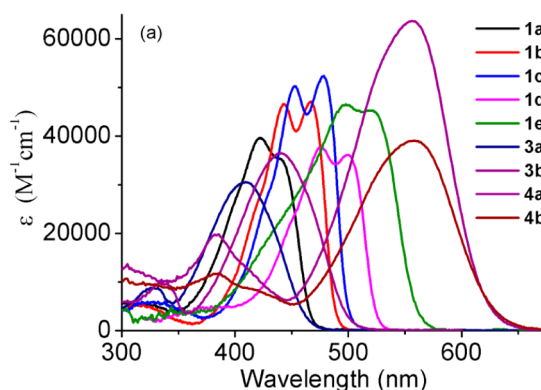


Figure 3.10. Spectres d'absorption de différents BOPHYs dans le dichlorométhane, notamment **3.B** (**1b** sur la figure) et le monostyryl (**4a**).¹⁹⁸

Cet exemple de fonctionnalisation du BOPHY étant le seul répertorié dans la littérature avant le début des travaux de recherche décrits dans cette thèse, il sera question dans une première partie de ce chapitre d'étudier les différentes voies possibles de fonctionnalisation du motif BOPHY.

2. Fonctionnalisation du motif BOPHY, synthèse de nouveaux colorants

Par analogie avec le BODIPY, il a été envisagé que les fonctionnalisations en position 4,4'^{98,188,209} et 5,5'²¹⁰⁻²¹² étaient celles qui imposeraient le moins de défi synthétique tout en ayant une influence marquée sur les propriétés optiques et électrochimiques du BOPHY. Les positions 3,3' présentent quant à elles une certaine difficulté de fonctionnalisation, bien que des BODIPYs tétrastyryles ont déjà été rapportés.^{108,109} La fonctionnalisation des atomes de fluor et des groupements méthyles situés en 3,3' imposerait une gêne stérique susceptible d'empêcher l'introduction de groupements aromatiques en 6,6' ou tout du moins d'imposer une rotation des unités aromatiques périphériques avec le cœur BOPHY. Une telle rotation diminuerait la délocalisation électronique du système π et de fait l'impact de ces groupements sur les propriétés optoélectroniques. De façon similaire au BODIPY, la substitution des atomes de fluor portés par le bore pourrait permettre d'intégrer soit des chaînes solubilisantes, soit de nouveaux chromophores ou encore de rigidifier la structure. Toutefois, cela a une influence assez limitée sur les propriétés du noyau BODIPY ou BOPHY.^{173,213-218}

Afin de fonctionnaliser les positions β -pyrroliques 4,4', une succession de deux étapes a été envisagée, avec, dans un premier temps, l'introduction d'atomes d'halogènes dans ces positions afin d'effectuer ensuite des couplages croisés au palladium. Cette méthodologie fera l'objet de la première partie qui va suivre.

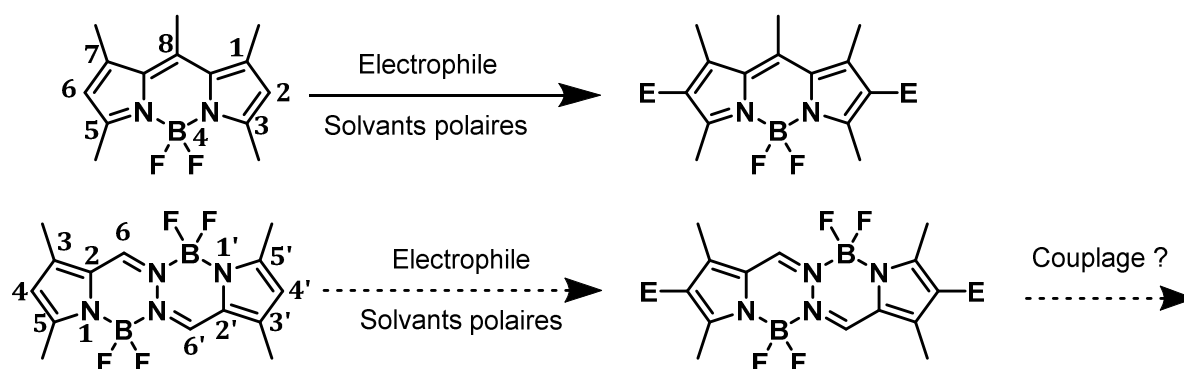


Figure 3.11. Fonctionnalisation en position 4,4' du BOPHY.

Concernant la fonctionnalisation en position 5,5', deux voies de synthèse ont été envisagées. La première fait intervenir une halogénéation en position 5,5', et la seconde correspond à des condensations de type Knœvenagel, comme vu précédemment. Ces deux types de fonctionnalisation ont été largement inspirés de divers travaux effectués sur les BODIPYs.^{101,217}

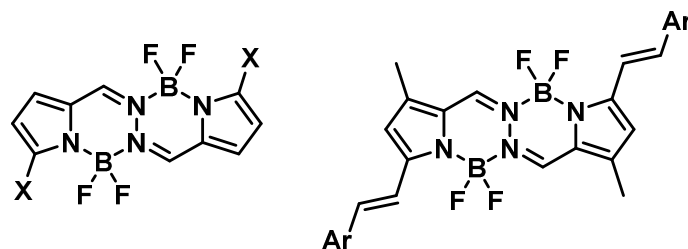


Figure 3.12. BOPHYs cibles fonctionnalisés en positions 5,5'.

2.1. Fonctionnalisation des positions β -pyrroliques ou 4,4'

La fonctionnalisation du BOPHY en position 4,4', qui sera décrite dans ce qui suit, va se dérouler en deux temps.

2.1.1 Halogénéation

En s'appuyant sur la méthodologie précédemment mise au point sur le motif BODIPY, l'halogénéation du BOPHY en position β -pyrrolique a été effectuée avec du iodure de chlore dans un mélange de solvants polaires (chloroforme : méthanol = 1 : 1 (v/v)). Le mécanisme mis en jeu est une substitution électrophile aromatique.

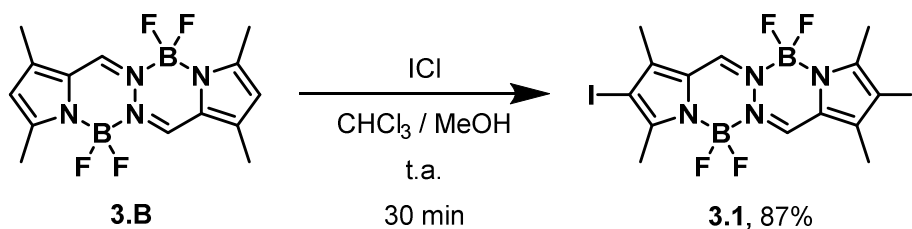


Figure 3.13. Synthèse du BOPHY **3.1** par iodation des positions 4,4'.

Cette réaction est assez rapide et le changement de couleur du milieu réactionnel est un très bon indicateur d'avancement de la réaction. En effet, celui-ci passe du jaune (couleur du produit de départ B) au orange clair (produit mono halogéné) puis au orange/rouge. De plus, le BOPHY diiodé **3.1**, manque de solubilité dans le milieu réactionnel et a tendance à précipiter au cours de la réaction. En général, ceci a pour conséquence de déplacer l'équilibre de la réaction vers la formation du produit diiodé, auquel cas un simple lavage avec une solution saturée de thiosulfate de sodium pour enlever l'excès d'ICl est suffisant pour obtenir le produit **3.1** pur. Le rendement de cette étape est très satisfaisant puisqu'il varie entre 87% et un rendement quantitatif.

La RMN du ^1H illustre bien cette substitution des protons portés en position 4,4' par des atomes d'iode. Outre le léger déplacement observé pour les protons des positions 6,6' ($\delta = 7,94$ ppm pour **3.B** et $\delta = 8,00$ ppm pour **3.1**) et des méthyls des positions 3,3' et 5,5', la différence la plus

notable est la disparition du singulet à 6,18 ppm, signal caractéristique des protons β -pyrroliques.

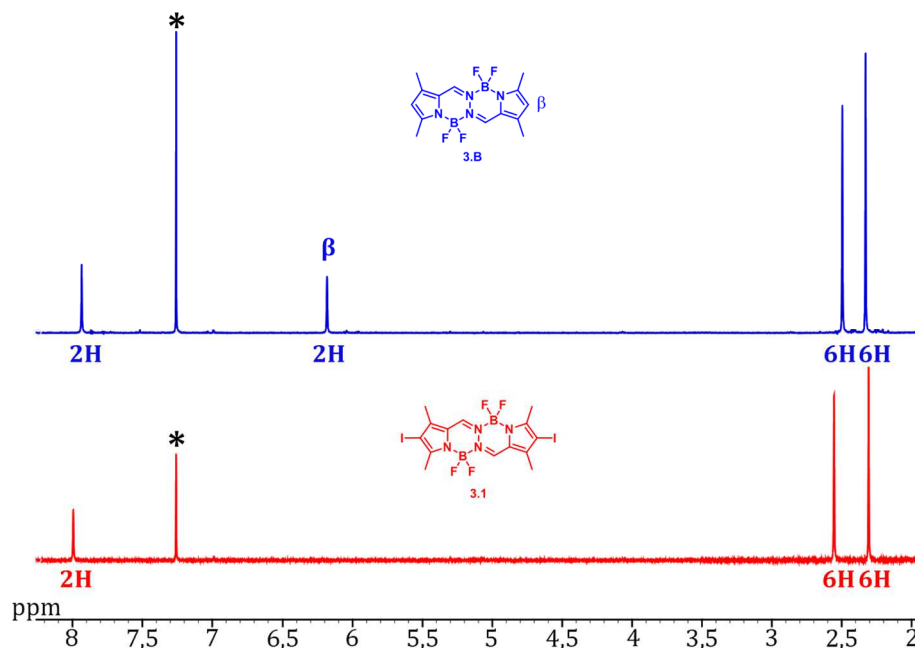


Figure 3.14. Spectres RMN ^1H de **3.B** (bleu) et **3.1** (rouge) illustrant la substitution des protons β -pyrroliques par des atomes d'iode. (CDCl_3 , 298 K, 400 MHz, * = CHCl_3)

2.1.2 Couplages croisés

Après la synthèse de ce BOPHY diiodé, des réactions de couplages croisés au palladium ont été tentées. Pour des raisons d'encombrement stérique de ces positions β -pyrroliques par les méthyles en positions 1,1' et 5,5', seuls des couplages de type Sonogashira, permettant l'éloignement du motif aromatique conjugué, ont été réalisés sur ces positions. Les deux molécules ainsi synthétisées sont présentées dans la figure 3.15.

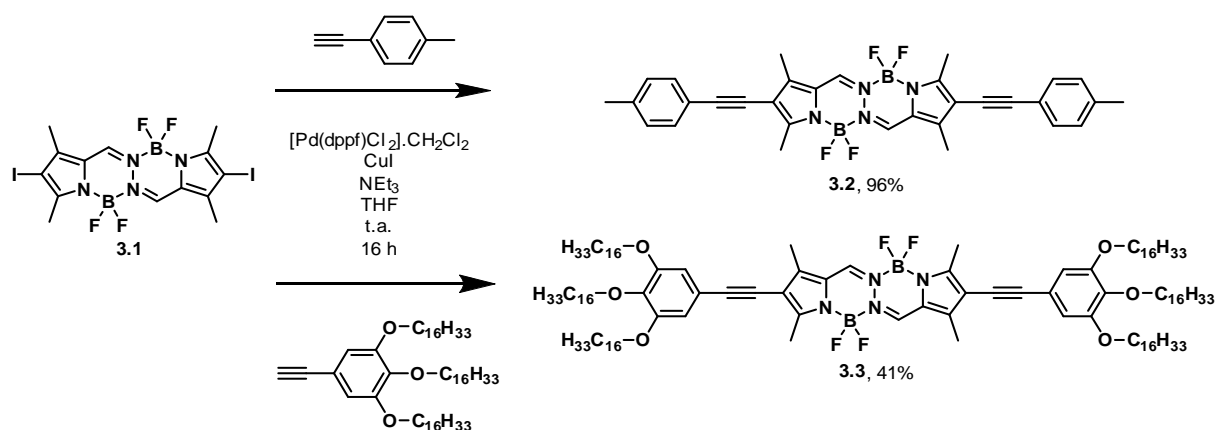


Figure 3.15. Schéma de synthèse des molécules **3.2** et **3.3** par couplage croisé de Sonogashira.

Les couplages de Sonogashira entre le BOPHY diiodé **3.1** et le *p*-tolylacétylène ou le 5-éthynyl-1,2,3-tris(héxadécyloxy)benzène ont permis de préparer respectivement les molécules **3.2** et **3.3** avec des rendements de 96% et 41%. La différence entre ces deux rendements obtenus réside probablement dans le fait que le composé **3.2** manque de solubilité dans le milieu réactionnel et plonge au court de la réaction. Sa purification est donc aisée, il suffit de centrifuger le mélange pour en extraire le produit souhaité. Au contraire, le composé **3.3** a nécessité différentes étapes de purification par colonne sur gel de silice amenant à une forte baisse du rendement. Les conditions de réactions sont assez classiques pour ce type de couplage avec l'utilisation du $[\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (3% molaire) comme catalyseur, du iodure de cuivre (6% molaire) comme réducteur, de la triéthylamine comme base et du tétrahydrofurane (THF) comme solvant. Cette réaction a également été tentée en présence d'autres alcynes terminaux tels que le 1-éthynylpyrène et le 3-éthynylperylène. Malheureusement, le manque de solubilité des produits obtenus les a rendu très difficiles à purifier selon les techniques standards (colonnes, recristallisation) ainsi qu'à caractériser.

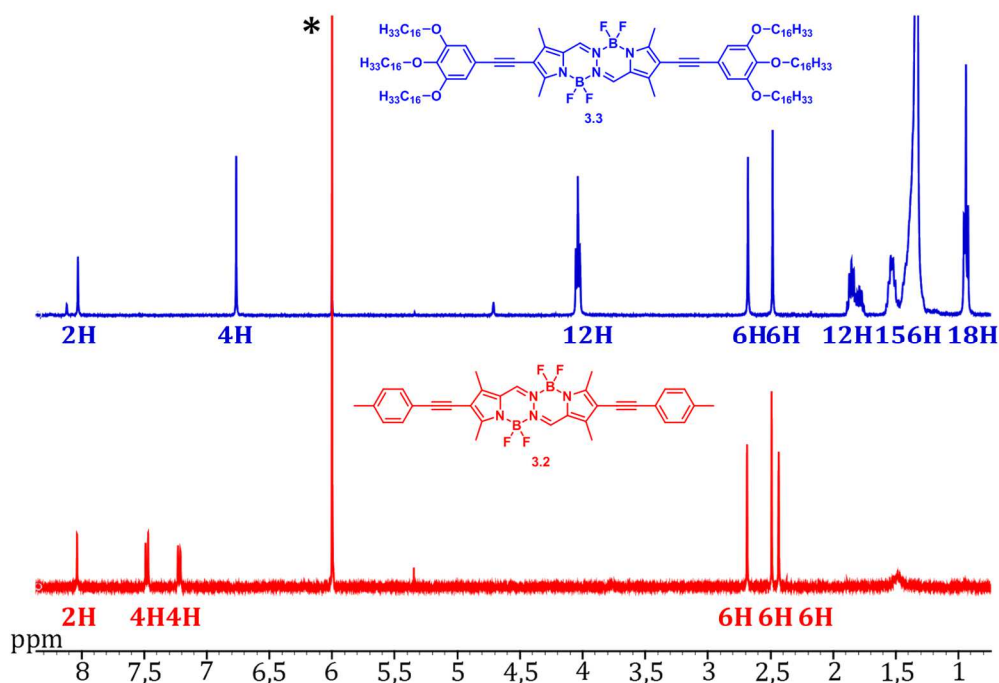


Figure 3.16. Spectres RMN du ^1H des produits couplés en positions 4,4' **3.2** et **3.3**. ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_2$, 400 MHz, 363 K (pour **3.2**), 343 K (pour **3.3**), * = $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$)

La caractérisation RMN du ^1H des composés **3.2** et **3.3** (figure 3.16) lève toute ambiguïté sur la réussite de ces couplages. Les deux spectres présentent notamment un singulet vers 8 ppm, caractéristique des positions 6,6' et deux singulets à 2,7 et 2,5 ppm attribués aux deux méthyls des positions 3,3' et 5,5'. Le spectre de la molécule **3.2** comprend également un système AB à 7,48 et 7,22 ppm ($^3J = 8,0$ Hz) et un singulet 2,43 ppm, le tout attribué aux groupements tolyls.

Les signaux introduits par les groupements gallates dans la molécule **3.3** sont le singulet à 6,77 ppm intégrant pour quatre protons, et les signaux caractéristiques des chaînes alkyles (triplet à 4,04 ppm ($^3J = 6,4$ Hz), multiplets à 1,8 ppm, 1,5 ppm et 1,3 ppm ainsi qu'un dernier triplet à 0,94 ppm ($^3J = 6,8$ Hz)). La RMN du ^{13}C permet également de confirmer ces couplages. En effet, des pics à 79 ppm et 96 ppm, caractéristiques des deux carbones d'une triple liaison, sont présents sur les spectres.

Ces deux exemples de couplages sur les positions 4,4' du motif BOPHY constituent les premiers exemples répertoriés de fonctionnalisation d'une telle molécule dans ces positions. Seuls des couplages de Sonogashira ont été effectués mais il est largement envisageable d'effectuer d'autres types de couplages et ainsi d'ouvrir la porte à l'élaboration d'édifices plus complexes.

2.2. Fonctionnalisation des positions α -pyrroliques ou 5,5'

Deux voies de synthèse ont été élaborées pour fonctionnaliser le BOPHY en positions 5,5'.

2.2.1 Halogénéation en position 5,5'

Cette étude d'halogénéation du BOPHY sur les positions 5,5' est grandement inspirée des travaux de Dehaen *et al.*¹⁰¹ et de Rihn *et al.*²¹⁷ effectués sur les BODIPYs. Au même titre que l'halogénéation du BODIPY en position 3,5 doit se faire sur le dipyrrométhane (avant oxydation et complexation), la bromation du BOPHY en position 5,5' doit se faire sur le ligand ditopique issu de la condensation du 2-pyrrolecarboxaldéhyde sur l'hydrazine.

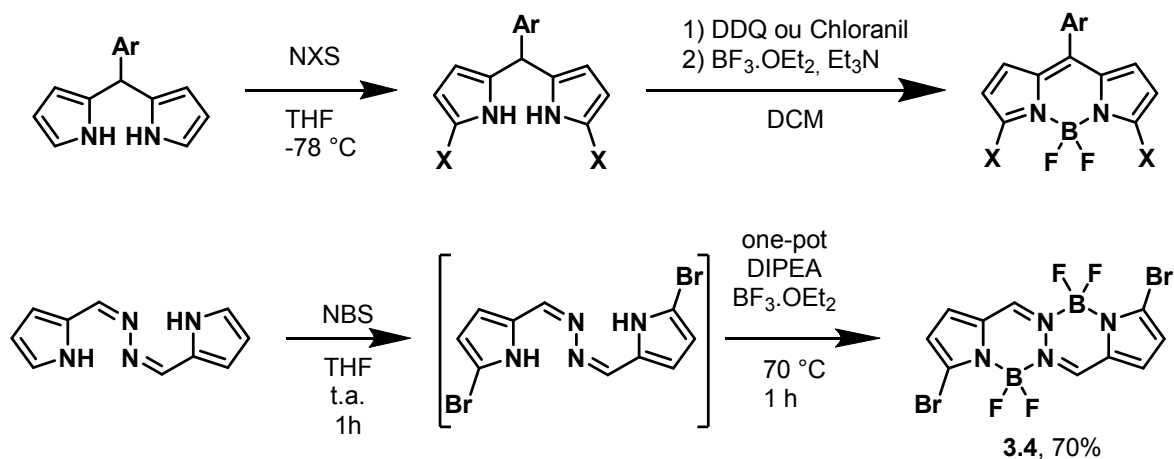


Figure 3.17. Synthèse classique d'un BODIPY halogéné en position 3,5 (haut) ; Synthèse proposée du BOPHY dibromé en position 5,5' (bas).

Le ligand dibromé étant assez difficile à isoler et purifier, une méthode de complexation one-pot dans le THF a été mise au point. Elle permet d'obtenir le BOPHY attendu après des étapes de purifications classiques (une colonne sur gel de silice et une recristallisation) avec un rendement

très satisfaisant de 70%. Seule la version dibromée a été préparée. Les autres halogénations (chloration, iodation) n'ont pas fait partie de cette étude.

La caractérisation RMN ^1H permet de valider l'obtention de cette molécule. Seuls trois signaux caractéristiques sont observés (voir Figure 3.18). Le singulet à 8,24 ppm correspond aux protons des imines situés en positions 6,6'. Les deux doublets à 6,14 ppm et 6,03 ppm peuvent être attribués aux protons en positions β et γ , leurs constantes de couplage de 3,8 Hz étant caractéristiques de ce genre de protons.^{101,217,219}

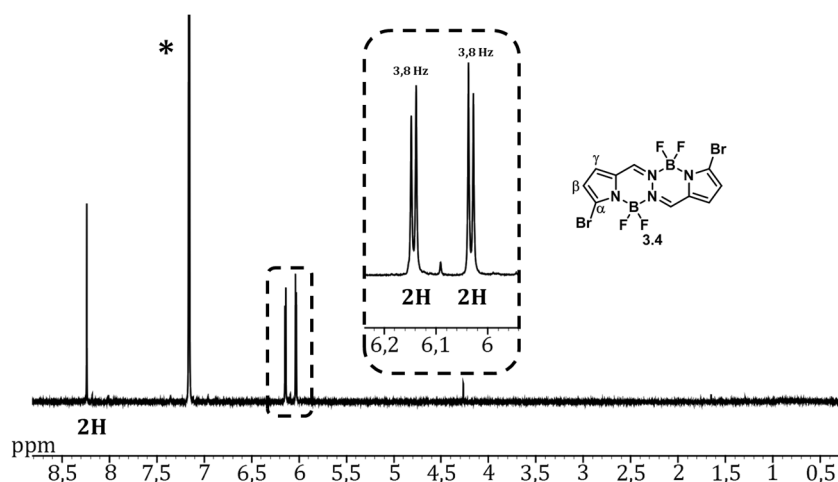


Figure 3.18. Spectre RMN du ^1H de 3.4. (C_6D_6 , 400 MHz, * = $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$)

Malheureusement, et pour une raison qui reste inconnue, toutes les tentatives ultérieures de couplages croisés au palladium ont conduit à la dégradation du produit de départ dihalogéné et aucune molécule issue d'un tel couplage n'a pu être isolée. Afin d'étendre la conjugaison sur ces positions 5,5', une autre méthodologie doit être employée.

2.2.2 Condensation de type Knoevenagel

Au même titre qu'elles permettent de fonctionnaliser les BODIPYs en positions 3,5, des condensations de Knoevenagel ont été expérimentées sur le BOPHY. La même méthodologie de synthèse que pour les BODIPYs a été employée dans le cas présent.

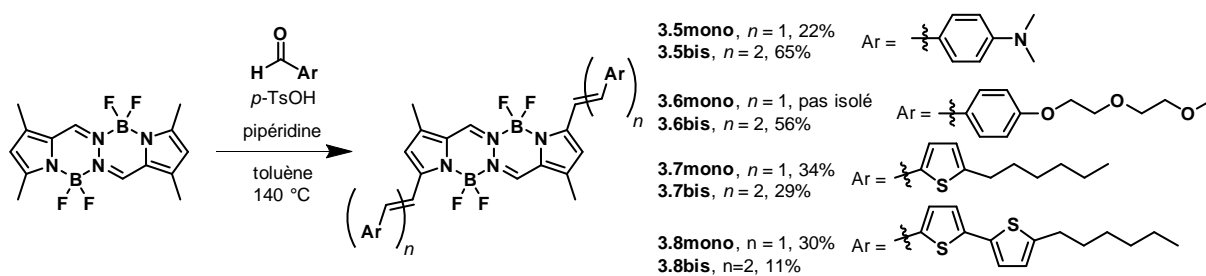


Figure 3.19. Condensations de Knoevenagel sur le motif BOPHY.

Comme discuté lors de l'introduction de ce chapitre, le groupe du professeur Hao a été en mesure de préparer le produit mono-styryle issu de la condensation du diméthylaminobenzaldéhyde sur un des méthyles portés par la position 5 du BOPHY.¹⁹⁸ En lisant attentivement leur méthodologie de synthèse, il est à remarquer qu'ils utilisent des conditions très diluées (20 mL de toluène pour seulement 40 mg de BOPHY, soit une concentration d'environ 6 mM). En forçant les conditions de réactions, à haute température, en large excès d'aldéhyde et en allant jusqu'à évaporation total du solvant, il est possible de former le composé bis-styryle. Ainsi, quatre molécules issues de la condensation d'aldéhydes communément utilisés au laboratoire et connus pour induire de forts effets bathochromes et hyperchromes ont été préparées. Les rendements de synthèse après purification (colonnes sur gel de silice suivies de recristallisations) varient entre 11% et 65%. Les rendements assez faibles obtenus avec les aldéhydes faisant intervenir des thiophènes pourraient être dus au fait que ceux-ci ne sont pas assez riches en électrons, rendant ainsi le pipéridinium intermédiaire moins électrophile, contrairement au diméthylamino qui a donné un rendement satisfaisant de 65%. Cela donne également une bonne indication sur la stabilité du motif BOPHY à des températures relativement hautes (140 °C).

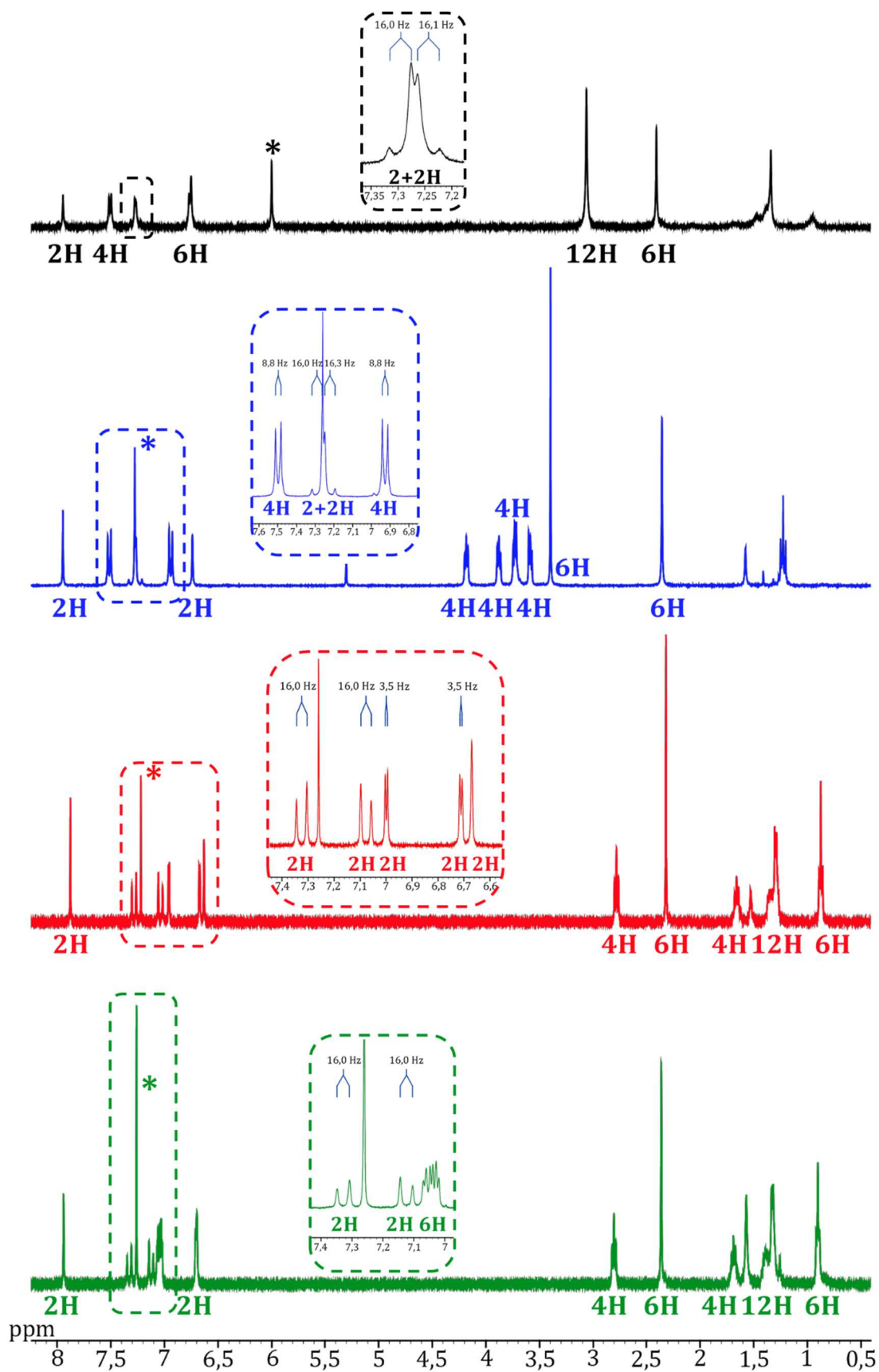


Figure 3.20. Spectres RMN du ^1H de **3.5bis** ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_2$, 400 MHz, 363 K, * = C_2HDCl_2), **3.6bis**, **3.7bis** et **3.8bis** (CDCl_3 , 400 MHz, * = CHCl_3).

Comme pour leurs homologues BODIPY, les doubles liaisons carbone=carbone créées à la suite des condensations de Knoevenagel sont en conformation *trans*. Ceci est clairement mis en évidence par les spectres RMN du ^1H des quatre molécules obtenues. Outre la disparition des protons des méthyles en 5,5' de **3.B** à 2,50 ppm, il y a également apparition de deux doublets formant un système AB dans la partie aromatique. Ces signaux ont une constante de couplage d'environ 16 Hz, caractéristique des conformations *trans* des doubles liaisons. Sur les quatre spectres RMN, il est à noter que les signaux correspondant aux imines (vers 7,9 ppm) et aux méthyles portés par les positions 3,3' (vers 2,4 ppm) sont toujours présents. Ils n'ont subi que de légers déplacements comparés aux signaux du spectre de **3.B**. Les signaux des unités phényles ou thiophènes introduites lors des réactions de Knoevenagel sont également repérables sur les spectres avec leurs constantes de couplage caractéristiques de l'ordre de 8,8 Hz et 3,5 Hz respectivement.

Les dérivés monostyryls sont également formés au cours de la réaction mais seulement trois d'entre eux ont été isolés et caractérisés. Ainsi, le **3.5mono** a été obtenu avec un rendement de 22%, le **3.7mono** avec 34% tandis que le monostyryl bithiophène **3.8mono** a été isolé avec 30% de rendement. Il est tout de même envisageable d'obtenir sélectivement les monostyryls vis-à-vis des bisstyryls par cette méthode en ajustant les conditions de réactions (baisser le nombre d'équivalents d'aldéhyde, travailler en milieu plus dilué).

Des monocristaux de **3.6bis** et de **3.8bis** ont pu être obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution de la molécule dans le THF. Des structures aux rayons X ont pu en être élucidées. Elles ont mis en évidence deux structures sensiblement différentes.

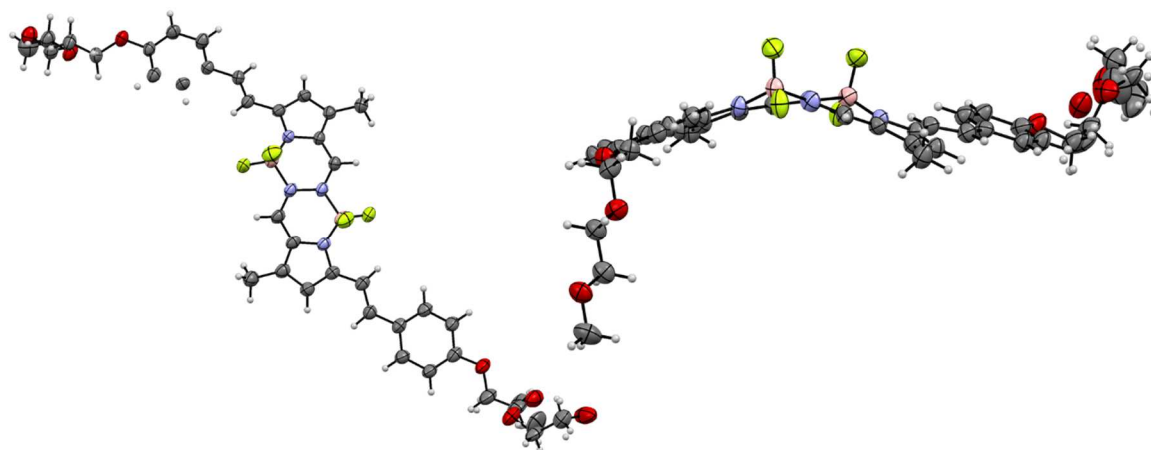


Figure 3.21. Structure RX (vue ORTEP) de la molécule **3.6bis**. À droite : vue dans le plan de la liaison N-N du noyau BOPHY.

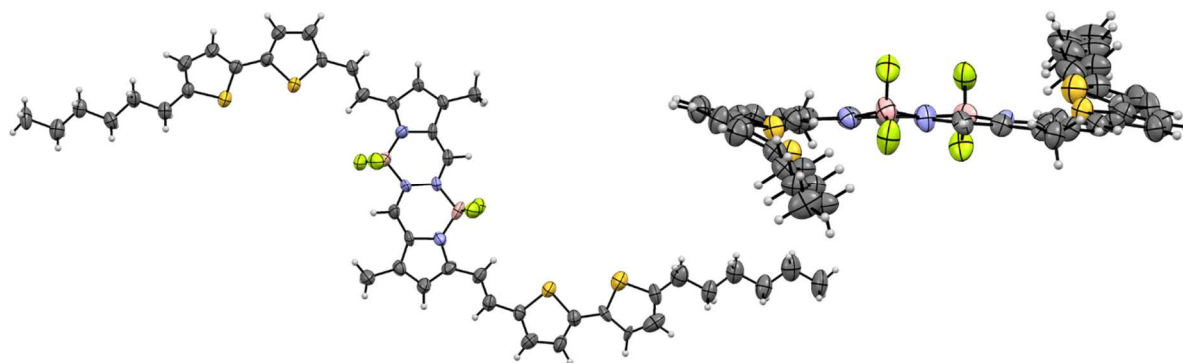


Figure 3.22. Structure RX (vue ORTEP) de la molécule **3.8bis**. À droite : vue dans le plan de la liaison N-N du noyau BOPHY.

Dans les deux cas, ces structures permettent de confirmer de la conformation *trans* des doubles liaisons formées pendant la condensation de Knoevenagel. Cependant, les structures diffèrent du point de vue de leur caractère plus ou moins plan. Ainsi, la structure du composé **3.6bis** apparaît comme étant courbée, s'éloignant de sa symétrie C_{2h} qui était raisonnablement envisageable, malgré le fait qu'il y ait toujours un pseudo centre de symétrie au milieu de la liaison N-N du noyau BOPHY. L'angle formé par cette déformation de la structure est de 39° . Les chaînes éthylèneglycol sortent également des plans formés par les deux moitiés du BOPHY (déviation d'environ 72°). Cette déformation pourrait être due à la co-cristallisation du composé **3.6bis** avec des molécules de solvant.

Au contraire, la structure RX du composé **3.8bis** montre que la planéité du motif BOPHY a été respectée. La molécule a une forme de Z et conserve la symétrie C_{2h} et le centre d'inversion situé au milieu de la liaison N-N. Les chaînes alkyles portées par les thiophènes dévient peu du plan formé par le tétracycle avec des angles dièdres de seulement $15,1^\circ$ et $19,9^\circ$. Les atomes de bore sortent également de ce plan moyen de $-0,147 \text{ \AA}$ et $-0,410 \text{ \AA}$.

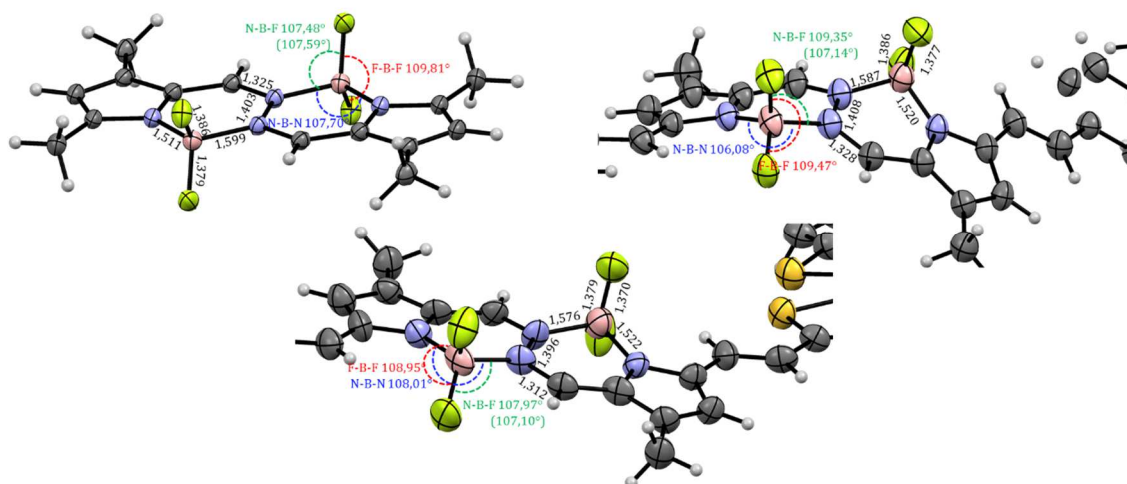


Figure 3.23. Quelques paramètres sélectionnés des molécules **3.B** (en haut à gauche), **3.6bis** (en haut à droite) et **3.8bis** (en bas). Les angles sont donnés en $^\circ$ et les longueurs de liaisons en \AA .

Malgré ces différences de structures assez flagrantes, les paramètres de géométrie du cœur BOPHY sont assez similaires. Les longueurs des liaisons C=N, N-N, N-B et B-F ainsi que la valeur des angles F-B-F, N-B-N et N-B-F des molécules **3.B**, **3.6bis** et **3.8bis** sont représentées sur la figure 3.23. Mis à part un angle N-B-F de **3.6bis** plus grand que celui de ses confrères de près de 2° (109,35° pour 107,59° pour **3.B**), les caractéristiques de géométrie sont sensiblement identiques pour ces trois molécules. Les longueurs des liaisons N-B du BOPHY nu **3.B** sont de 1,511 Å et 1,599 Å pour les azotes du pyrrole et de l'hydrazine respectivement. À titre de comparaison, ces liaisons sont de 1,544 Å et 1,546 Å dans le cas du BODIPY.²²⁰

En revanche, les disparités de structures observées entre **3.6bis** et **3.8bis** induisent forcément des différences majeures dans l'organisation des molécules entre elles. Il semblerait que la molécule déformée **3.6bis** ne s'organise que par deux types d'interactions au sein du cristal (voir figure 3.24). Dans un premier temps, il existe des interactions entre deux cœurs BOPHY dos à dos qui sont engendrées par deux liaisons C...F entre les fluors et les méthyls des positions 3,3', ainsi que par les fluors portés par l'autre atome de bore et le carbone de l'imine de la position 6,6'. Ces interactions sont représentées par les pointillés orange sur la figure 3.24. Dans un second temps, un empilement π - π (3,86 Å) entre les phényles des groupements styryles et le cycle à six membres du motif BOPHY est observable (pointillés bleus sur la figure 3.24). Il apparaît que cette organisation compliquée n'est vraisemblablement pas la plus favorable pour le transport de charges à l'état solide.

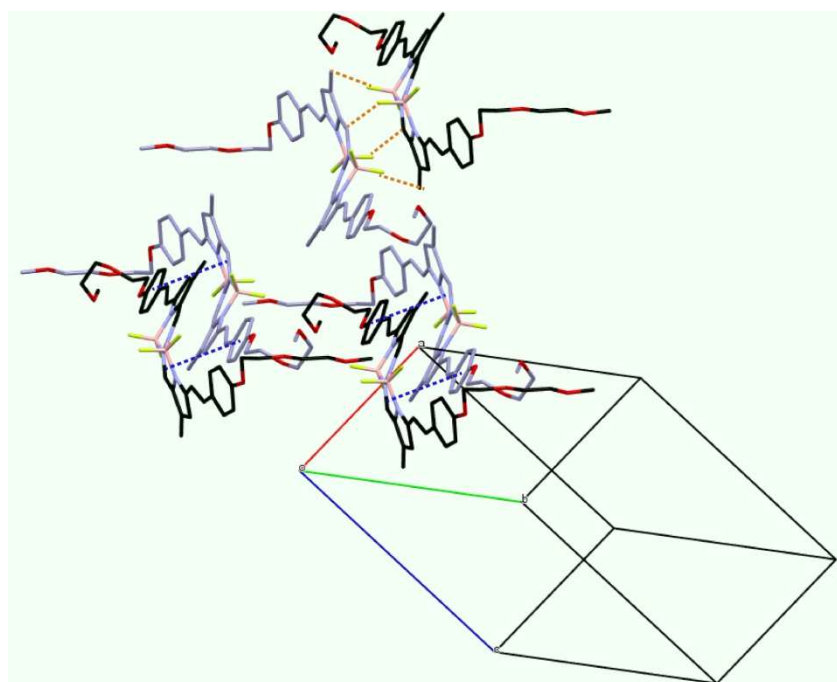


Figure 3.24. Assemblage moléculaire de **3.6bis** au sein du cristal.

L'assemblage de **3.8bis** dans le cristal est quant à lui bien différent. Les chaînes latérales composées des deux thiophènes tête-à-tête sont alignées côte-à-côte selon la direction [3 -1 0] afin que les carbones terminaux des chaînes hexyles pointent vers les groupements BF₂ des molécules voisines. La distance C...F ainsi créée est de 3,38 Å. Outre cette interaction entre les atomes de carbone et de fluor, il existe également des interactions entre les chaînes alkyles. Tout ceci conduit donc à un arrangement suivant un motif de fermeture éclair (voir figure 3.25). En regardant dans la troisième dimension l'organisation feuillet par feuillet, il est à noter que l'organisation est surtout dominée par les interactions π-π. Elles se forment notamment entre les motifs thiophène-vinyle-pyrroles avec une distance moyenne de 3,5±0,05 Å entre les deux cycles à cinq membres hétéroatomiques. Moins classiquement, il existe également des interactions par liaisons hydrogènes entre les groupements CH₃ terminaux des chaînes et les atomes de fluor (distance CH₃...F de 3,216 Å).

D'un point de vue structural, une molécule plane, comme l'est **3.8bis** s'organisant aussi bien dans le cristal, fait de cette molécule une bonne candidate pour des applications optoélectroniques en films minces. En effet, les nombreux empilements de type π-stacking devraient aider au transport de charges efficace. Des recristallisations de **3.5bis** et **3.7bis** ont également été tentées. Malheureusement, **3.5bis** manque cruellement de solubilité afin de former des monocristaux. Quant à **3.7bis**, une recristallisation dans les mêmes conditions que **3.6bis** et **3.8bis** (THF/pentane) permet seulement d'obtenir des feuillets dorés manquant d'une épaisseur en troisième dimension afin de permettre une analyse de diffraction aux rayons X.

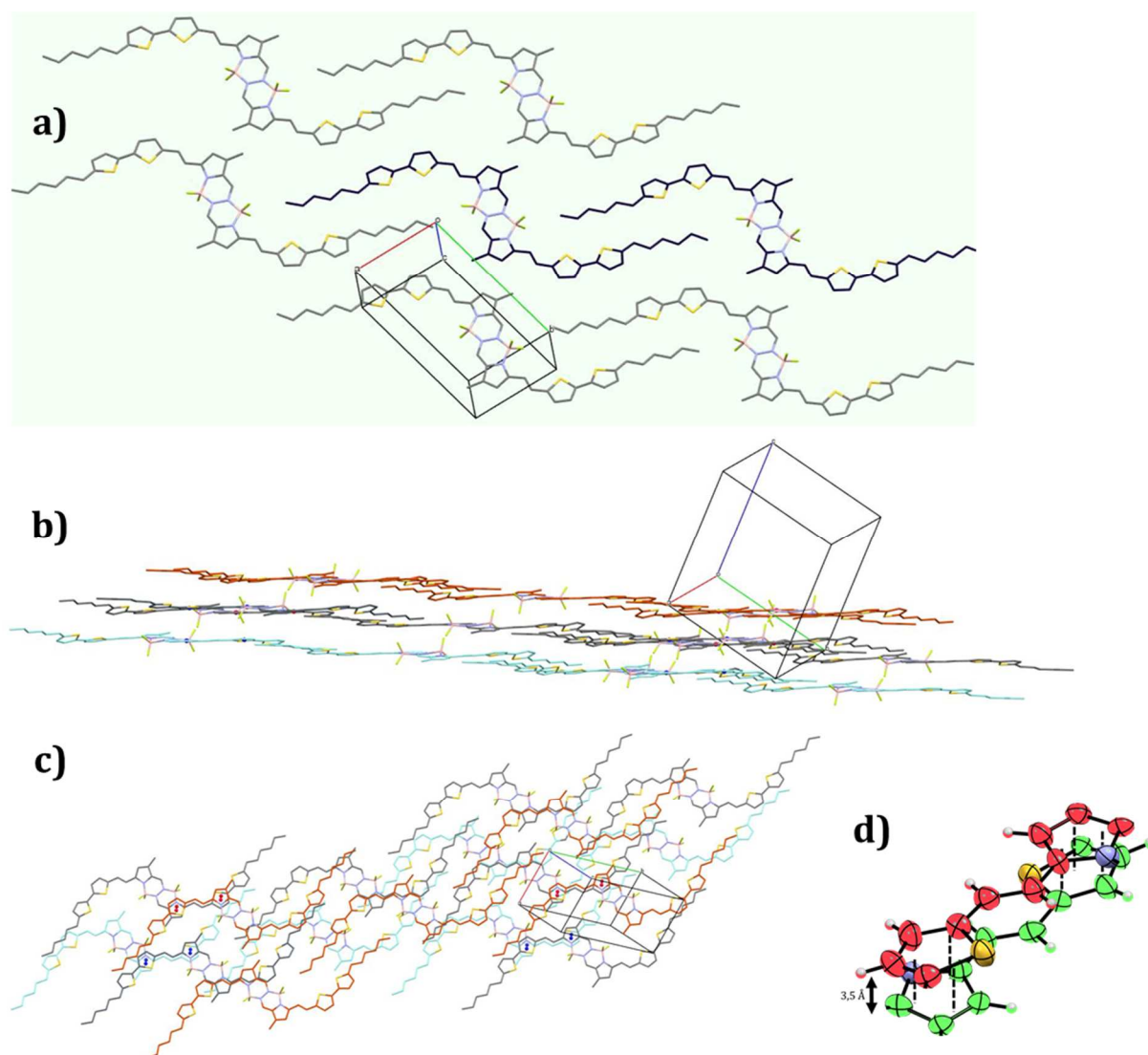


Figure 3.25. a) vue d'une couche du cristal de **3.8bis** mettant en évidence l'arrangement sous forme du motif fermeture éclair. b) et c) succession de trois couches dans le cristal mettant en évidence les interactions π - π . Les points bleus représentent les interactions entre les couches A et B et les points rouges entre les couches B et C. c) agrandissement du cristal couche à couche permettant de voir les interactions π - π entre deux motifs thiophène-vinyle-pyrrole.

2.3. Multifonctionnalisation du BOPHY

La combinaison de ces différentes méthodes de fonctionnalisation en 4,4' et 5,5' a permis d'obtenir un BOPHY multifonctionnalisé.

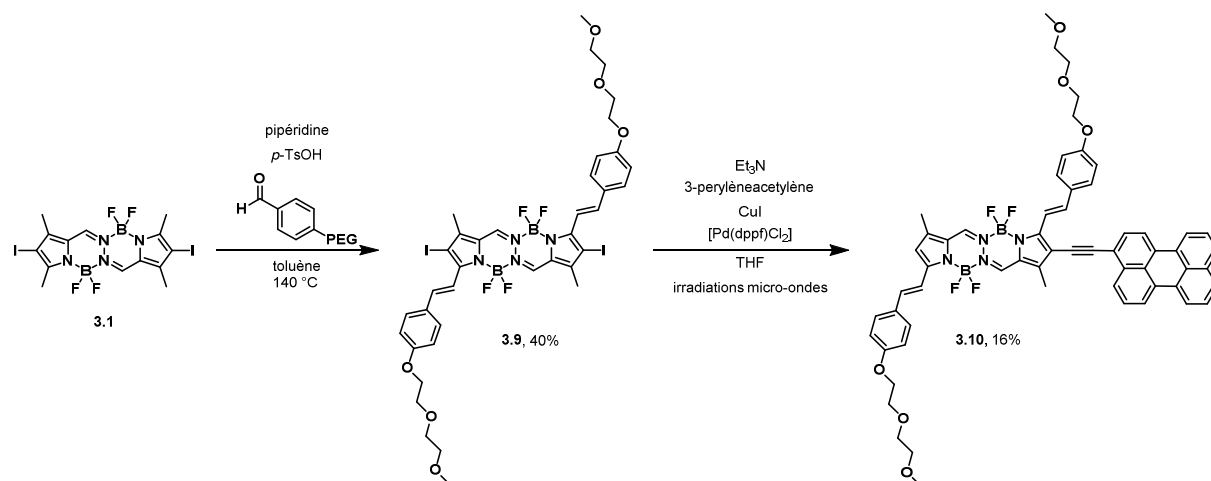


Figure 3.26. Schéma de synthèse des BOPHYs multifonctionnalisés **3.9** et **3.10**.

Il a été montré qu'il était possible d'effectuer une double condensation de Knoevenagel sur le BOPHY diiodé **3.1**. Ceci permet d'obtenir le composé **3.9**, BOPHY fonctionnalisé à la fois dans les positions 5,5' par des groupements vinyles aromatiques, mais aussi en positions 4,4' par des atomes d'iode, prêts à être engagé dans des couplages croisés pallado-catalysé. La molécule **3.9** peut être purifiée par chromatographie sur colonne mais elle semble présenter une certaine instabilité face à la silice. Une recristallisation directement effectuée sur le brut de réaction permet en revanche d'obtenir d'avantage de matière et ainsi d'augmenter le rendement de synthèse jusqu'à 57% (contre 40% pour un passage sur colonne sur gel de silice).

Dans des conditions standard de couplages croisés au palladium, la molécule **3.9** semble se dégrader rapidement puisque la disparition du produit de départ est observée et que pour autant la molécule attendue ne peut pas être isolée, ni même observée sur CCM. Une irradiation aux micro-ondes associée à un temps de réaction fortement diminué ont permis de résoudre ce problème de dégradation. Ainsi, en à peine 30 min de réaction il a été possible de synthétiser la molécule **3.10** en couplant le 3-acétylèneperylène en présence de $[Pd(dppf)Cl_2]$ comme catalyseur, de CuI comme réducteur et de triéthylamine comme base. Ce couplage de Sonogashira n'a en revanche pas permis d'obtenir le produit di-couplé. En effet, seule une certaine quantité de produit mono-couplé et mono-deshalogéné a pu être isolée avec un rendement modeste de 16%. Ce type de deshalogénéation a déjà pu être observé sur des colorants similaires comme les BODIPYs.²²¹ Une explication possible de cette réaction non

désirée pourrait être due à la présence de trace d'eau dans le solvant et dans la base utilisée, étant donné que ceux-ci n'ont pas été pas distillés préalablement.

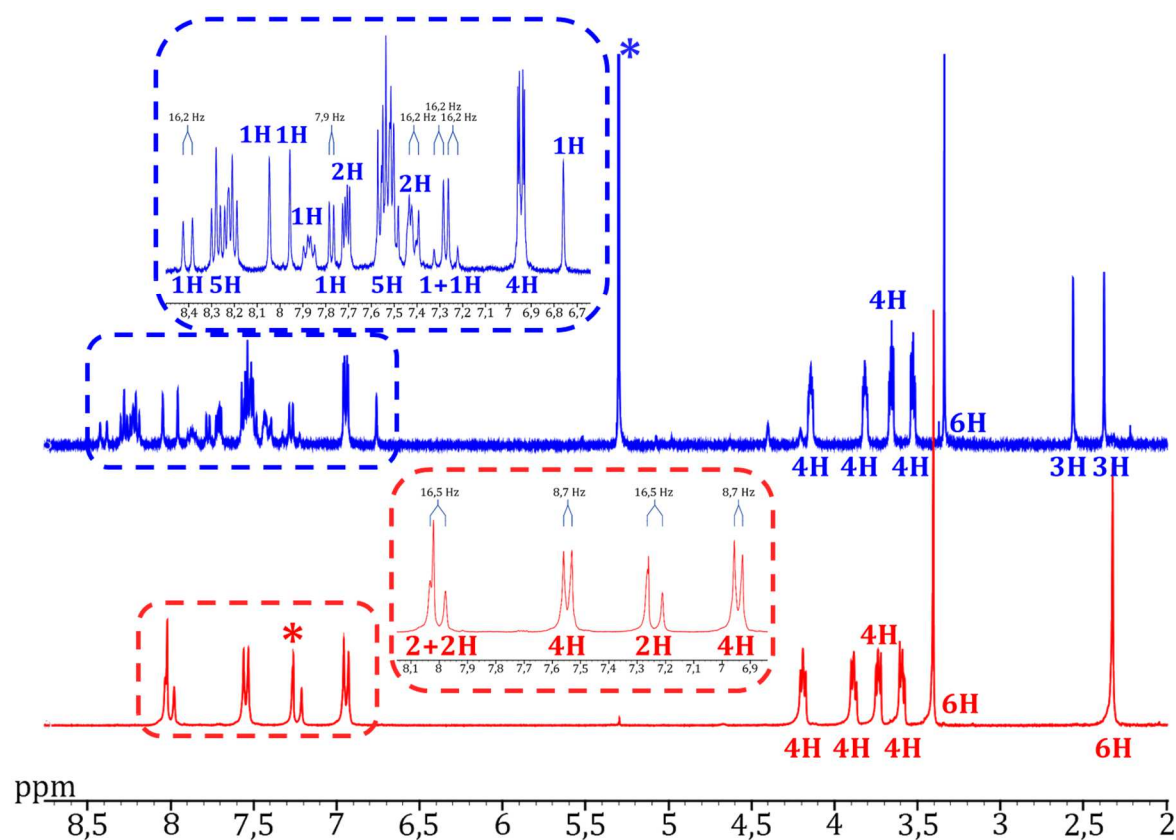


Figure 3.27. Spectres RMN du ^1H de **3.9** (CD_2Cl_2 , 400 MHz, 298 K, * = CDHCl_2) et **3.10** (CDCl_3 , 400 MHz, 298 K, * = CHCl_3).

Le spectre RMN du composé **3.9** ressemble à celui de la molécule **3.6bis**, son homologue non halogéné. Les deux différences à remarquer sont l'absence de singulet à 6,73 ppm correspondant aux protons en 4,4' ainsi que le déplacement chimique des protons vinyliques des positions 5,5'. En effet, alors que les deux signaux du système AB étaient très proches chez **6** (7,29 ppm et 7,22 ppm), le signal correspondant aux protons vinyliques les plus proches du cœur BOPHY a été déplacé à 8,01 ppm.

La nature dissymétrique de **3.10** est également bien distinguable en RMN. Les deux groupements vinyliques n'étant plus équivalents, deux systèmes AB bien distincts sont repérables dans la partie aromatique. Un système AB correspond aux protons vinyliques se situant du côté de la position 4 deshalogénée et est similaire à celui de **3.6bis**, c'est-à-dire deux doublets très proches à 7,33 ppm et 7,26 ppm possédant tous les deux une constante de couplage de 16,2 Hz (caractéristique d'une conformation *trans*). Le second système AB correspondant aux protons vinyliques situés du côté de la position 4 couplée à l'acétylène est beaucoup plus éclaté, comme pour **3.9**. Un doublet peut être retrouvé à 8,42 ppm tandis que le

second se situe à 7,41 ppm. Leurs constantes de couplage est également de 16,2 Hz. De plus, les protons des imines en position 6,6', n'étant plus équivalents non plus, ils forment maintenant deux singulets bien distincts à 8,01 ppm et 7,98 ppm. Finalement, un singulet intégrant pour un proton est retrouvé à 6,78 ppm, déplacement caractéristique des protons en position β -pyrroliques.

2.4. Conclusion sur la fonctionnalisation du BOPHY

Il a été montré dans cette partie que le motif BOPHY est multi-fonctionnalisable, alors qu'il n'avait été que peu étudié dans ce sens. Plusieurs nouveaux colorants ont ainsi pu être synthétisés avec diverses fonctionnalisations en positions 4,4' et 5,5'.

Plusieurs essais de fonctionnalisation des positions 6,6' ont été tentés mais malheureusement, aucune de ces tentatives n'a abouti. Pourtant, ces positions *pseudo*-méso fonctionnalisées pourraient ouvrir la voie à de nombreux matériaux comme par exemple des polymères de BOPHY. Des tentatives de substitution des atomes de fluor portés par les bores ont également été entreprises selon un mode opératoire développé au laboratoire sur le motif BODIPY.^{173,215,216,222} Cette fois, le problème est autre. Les molécules cibles semblent se former, elles sont visibles par chromatographie sur couche mince, mais malheureusement leur stabilité est vraiment médiocre, puisqu'elles se sont toutes dégradées pendant la purification.

3. Études des propriétés optiques UV-visibles des nouveaux colorants à base de BOPHY

Dans cette partie seront exposées les propriétés optiques UV-visibles des colorants synthétisés précédemment.

3.1. Propriétés optiques des BOPHYs fonctionnalisés en 4,4'

Les spectres d'absorption, d'émission et d'excitation du BOPHY tétra-méthyls ainsi que les trois BOPHYs fonctionnalisés en 4,4' sont représentés dans la figure 3.28 et les caractéristiques qui en ont été extraites sont représentées dans le tableau 3.1. Les propriétés UV-visibles du BOPHY nu **3.B** ont déjà été discutées dans l'introduction de ce chapitre et ne donneront pas lieu à plus de détails dans cette partie.

Tableau 3.1. Données spectroscopiques du BOPHY nu **3.B** et des BOPHYs substitués en 4,4' **3.1**, **3.2** et **3.3**. Les mesures ont été effectuées dans le THF à température ambiante (25 °C). a) Les rendements quantiques de fluorescences ont été déterminés en utilisant la Rhodamine 6G¹⁷⁵ ($\Phi = 0,88$ dans l'éthanol, $\lambda_{ex} = 488$ nm) comme référence. b) k_r a été calculé grâce à la formule suivante : $\Phi_F = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} = k_r \tau$. c) k_{nr} a été calculé selon la formule suivante : $k_{nr} = \frac{1 - \Phi_F}{k_r}$. d) fwhm = Full width at half maximum of absorption ; largeur à mi-hauteur de l'absorption.

Colorant	λ_{abs} (nm)	ϵ (M ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ_{em} (nm)	$\Phi_F^{a)}$	τ (ns)	k_r (10 ⁸ s ⁻¹) ^{b)}	k_{nr} (10 ⁸ s ⁻¹) ^{c)}	Δ_{ss} (cm ⁻¹)	fwhm (cm ⁻¹) ^{d)}
3.B	442/465	50 700 /	482	0,78	2,84	2,75.10 ⁻²	3,49	760	3 680

		49 000							
3.1	454/475	58 200 / 59 300	496	0,17	0,67	2,54	12,4	890	3 260
3.2	493	71 500	527	0,63	2,00	3,15	1,85	1 310	3 140
3.3	495	73 600	531	0,02	0,18	1,30	63,6	1 370	3 280

L'introduction d'atomes d'iode en positions β -pyrroliques n'a qu'un léger effet sur la forme générale du spectre d'absorption. Les deux bandes de plus basses énergies sont toujours présentes. Ces halogènes n'ont qu'un léger effet bathochrome et hyperchrome sur le motif BOPHY. En effet, le coefficient d'extinction molaire passe d'environ 50 000 $M^{-1}.cm^{-1}$ à presque 60 000 $M^{-1}.cm^{-1}$ tandis que les longueurs d'onde maximales d'absorption se sont décalées d'environ 10 nm (pour la bande de plus basse énergie, 30 nm pour l'autre bande).

Le spectre d'émission ne subit pas non plus de modification quant à sa forme, il est seulement décalé de 14 nm vers les basses énergies. En revanche, le rendement quantique de fluorescence chute de manière assez marquée. Il passe de 78% à seulement 17% (dans le THF, à température ambiante). Ce phénomène bien connu pour le motif BODIPY¹⁸⁸ suggère que l'efficacité du croisement intersystème du plus bas état singulet excité vers l'état triplet est augmentée par l'effet d'atome lourd interne.

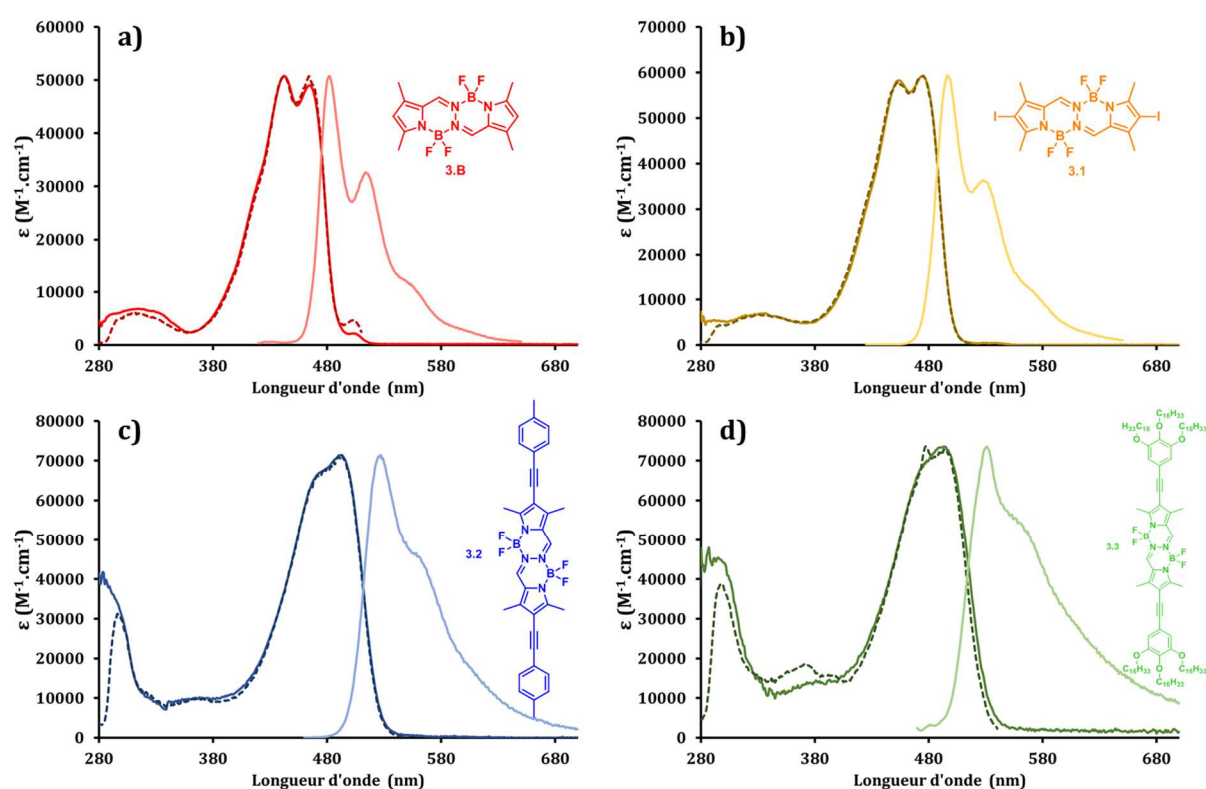


Figure 3.28. Spectres d'absorption (traits foncés), d'excitation (pointillés) et d'émission (traits clairs) des BOPHYs a) **3.B**, b) **3.1**, c) **3.2** et d) **3.3** dans le THF à température ambiante (25 °C).

Les profils des spectres de **3.2** et **3.3** sont très similaires et présentent des déplacements bathochromes des maxima d'absorption à 493 nm et 495 nm, respectivement. Ces décalages sont dus à l'augmentation du système π . Le profil d'absorption à deux bandes, observée

précédemment à basse énergie, a maintenant laissé place à une seule bande plus large. Un épaulement est encore visible, ce qui pourrait être synonyme que les énergies de transitions relatives aux deux conformations introduites au début de ce chapitre se rapprochent, amenant de ce fait une fusion des deux bandes pour n'en donner qu'une seule. Cette bande est toujours attribuée à la transition de plus basse énergie $S_0 \rightarrow S_1$. L'effet hyperchrome est également assez important avec un gain de plus de $20\,000\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ comparé à **3.B** ($71\,500\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour **3.2** et $73\,600\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour **3.3**). Les spectres d'émission de **3.2** et **3.3** sont également semblables. Leurs maxima respectifs se trouvent à 527 nm et 531 nm. Une forte fluorescence de 63% est retrouvée pour **3.2**, ce qui n'est pas le cas du composé **3.3**, certainement parce que les nombreuses chaînes alkyles apportent énormément de désexcitation non-radiative, constat à mettre en relation directe avec les valeurs de k_{nr} calculées de $1,85 \cdot 10^8\text{ s}^{-1}$ et $63,6 \cdot 10^8\text{ s}^{-1}$ respectivement pour les composés **3.2** et **3.3**. Ces émissions très larges et peu structurées pourraient être dues à la superposition de la $S_1 \rightarrow S_0$ et d'un état émissif de transfert de charge intramoléculaire (TCI).

Pour ces quatre nouveaux colorants, le spectre d'excitation recouvre le spectre d'absorption d'une manière presque parfaite, témoignant de la pureté des molécules et de l'absence d'agrégats en solution pendant les mesures spectroscopiques. Il est également à noter que dans tous les cas, le spectre d'émission n'est pas l'image miroir du spectre d'absorption. Ceci est synonyme de réorganisation de ces composés à l'état excité.²²³ La conséquence directe est l'obtention de déplacements de Stokes plus grands que pour leurs analogues BODIPY (voir figure 3.29).

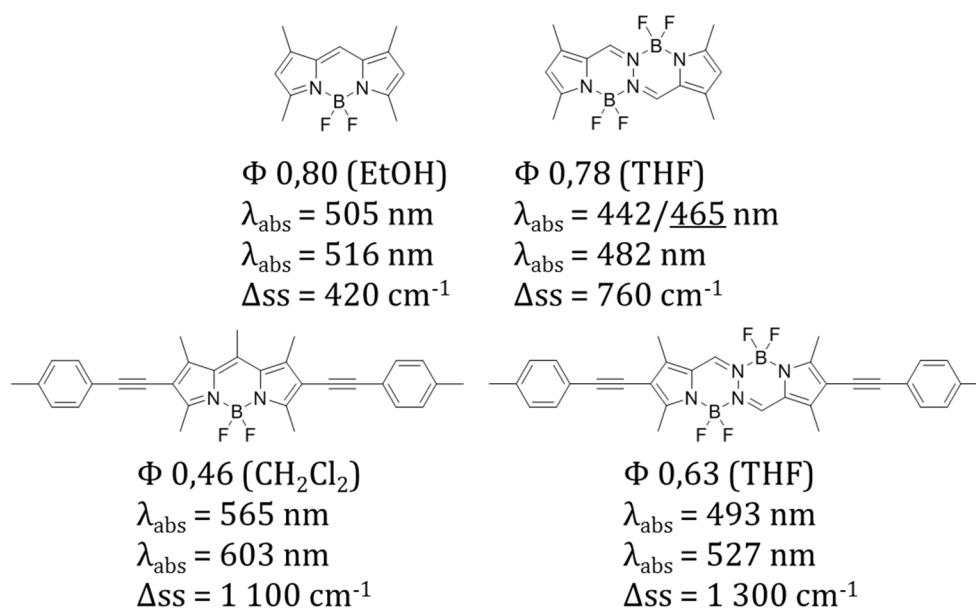


Figure 3.29. Comparatif d'analogues de BODIPY et de BOPHY.^{99,222}

Les temps de vie de fluorescence de **3.B** et **3.2** sont de respectivement 2,84 ns et 2,00 ns, signe qu'il s'agit bien d'émetteurs singulets. En passant du THF au toluène, aucun effet de solvant n'est observé. Les photos de la figure 3.30 illustrent certaines propriétés des BOPHYs fonctionnalisés en 4,4' et discutées préalablement.

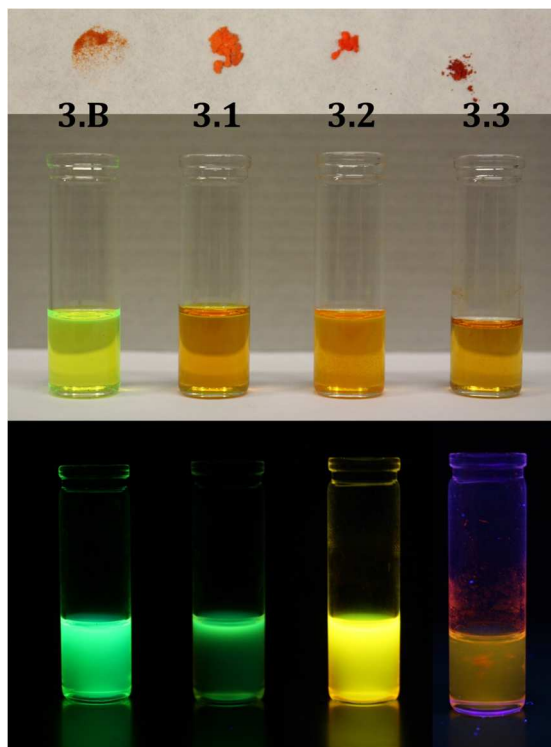


Figure 3.30. Photographies de **3.B** (gauche), **3.1** (milieu gauche), **3.2** (milieu droite) et **3.3** (droite) à l'état solide (haut), en solution dans le CH₂Cl₂ (milieu) et sous irradiation UV (λ_{ex} = 365 nm) (bas).

3.2. Propriétés optiques des BOPHYs fonctionnalisés en 5,5'

Les caractéristiques UV-visibles des BOPHYs fonctionnalisés en positions α-pyrroliques sont répertoriées dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2. Données spectroscopiques des BOPHYs substitués en 5,5'. Les mesures ont été effectuées dans le THF à température ambiante (25 °C). a) Le rendement quantique de fluorescence de **3.4** a été déterminé en utilisant la Rhodamine 6G¹⁷⁵ (φ = 0,88 dans l'éthanol, λ_{ex} = 488 nm) comme référence, les autres l'ont été en utilisant le BODIPY TetraOMe¹⁷⁶ (φ = 0,49 dans le CH₂Cl₂, λ_{ex} = 650 nm). b) k_r a été calculé grâce à la formule suivante : $\Phi_F = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} = k_r \tau$. c) k_{nr} a été calculé selon la formule suivante : $k_{nr} = \frac{1 - \Phi_F}{k_r}$. d) fwhm = Full width at half maximum of absorption ; largeur à mi-hauteur de l'absorption.

Colorant	λ _{abs} (nm)	ε (M ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ _{em} (nm)	Φ _F ^{a)}	τ (ns)	k _r (10 ⁸ s ⁻¹) ^{b)}	k _{nr} (10 ⁸ s ⁻¹) ^{c)}	Δss (cm ⁻¹)	fwhm (cm ⁻¹) ^{d)}
3.4	439/459	51 500 / 49 500	482	0,25	1,51	1,66	4,97	1 040	3 410
3.5bis	625	90 600	698	0,13	0,82	1,59	10,6	1 673	2 850
3.5bis+HCl	559	87 000	587	0,41	1,46	2,81	4,04	853	3 180
3.6bis	579	45 600	611	0,47	1,83	2,57	2,90	900	2 900
3.7mono	535	70 500	566	0,66	2,65	2,49	1,28	1 000	2 390
3.7bis	595	97 700	627	0,13	1,38	0,94	6,30	857	2 790
3.8mono	550	70 700	617	0,45	2,19	2,05	2,51	1 970	3 370
3.8bis	626	114 400	674	0,10	0,61	1,64	14,8	1 140	3 200

Comme dans le cas précédent de la fonctionnalisation en 4,4', l'introduction d'atomes de brome en position 5,5' n'a pas de réelle influence sur la forme générale des spectres d'absorption, d'émission et d'excitation de la molécule (voir figure 3.31). En outre, aucun effet bathochrome ou hyperchrome en comparaison du motif BOPHY originel n'est observé dans le spectre du composé **3.4**. Le coefficient d'extinction molaire reste autour de 50 000 M⁻¹.cm⁻¹ et les longueurs d'ondes maximales d'absorption et d'émission ne sont presque pas impactées ($\lambda_{\text{absmax}} = 439$ nm et 459 nm pour **3.4** contre $\lambda_{\text{absmax}} = 442$ nm et 465 nm pour **3.B** et $\lambda_{\text{emmax}} = 482$ nm pour **3.4** contre $\lambda_{\text{emmax}} = 482$ nm pour **3.B**). Encore une fois, seul le rendement quantique de fluorescence est affecté par le croisement intersystème lié à l'effet d'atome lourd. Ce dernier chute à 25% contre 75% pour **3.B**.

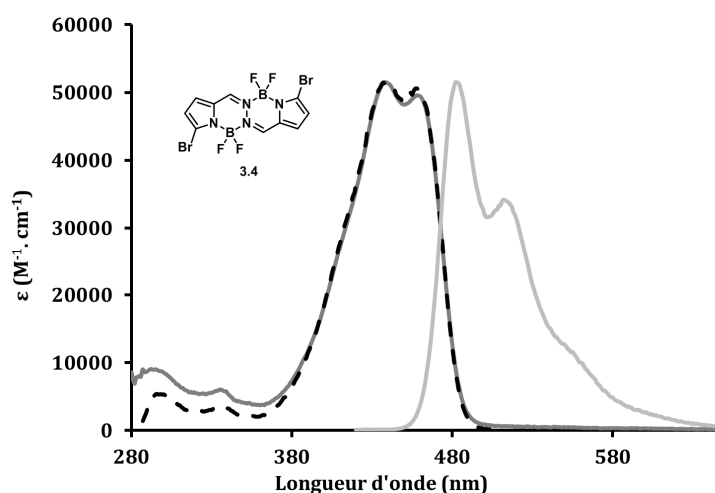


Figure 3.31. Spectres d'absorption (traits foncés), d'excitation (pointillés) et d'émission (traits clairs) de **3.4** dans le THF à température ambiante (25 °C).

La substitution des groupements méthyles en position 5,5' par des fonctions styryles engendre un large effet bathochrome aussi bien dans le spectre d'absorption que dans celui d'émission. En effet, comparée à celle du BOPHY tétraméthyles **3.B**, la bande de plus basse énergie (transition $S_0 \rightarrow S_1$) est décalée vers le rouge de 160 nm et 114 nm pour **3.5bis** et **3.6bis**, respectivement. Ceci s'explique par le fait que le groupement diméthylamino a un caractère donneur d'électrons plus fort que le groupement phénylpolyéthylèneglycol (analogue à un groupement anisole). Comme pour les analogues BODIPY, cette transition vient d'une forte contribution de la part d'un état émissif à transfert de charge intramoléculaire entre le groupement donneur (diméthylamino ou anisol) et le motif BOPHY accepteur d'électrons.^{103,224} Alors que précédemment, l'hypothèse a été émise que les émissions de **3.2** et **3.3** étaient des superpositions de la $S_1 \rightarrow S_0$ et d'un état émissif à transfert de charges, il est probable que celle de **3.5bis** est issue d'une très forte contribution du transfert de charge. Les formes quinoïdales exposées dans la figure 3.33 stabilisent la structure BOPHY-bis-styryle. Ceci a été mis en évidence par le groupe du professeur Hao¹⁹⁸ sur le composé mono-styryle équivalent au **3.5bis**,

pour lequel il montre que le spectre d'émission et le rendement quantique de fluorescence de cette molécule possèdent une forte dépendance vis-à-vis de la polarité du solvant, signe de la présence d'un état émissif à transfert de charge intramoléculaire. Une autre transition de plus haute énergie fait son apparition à 360 nm et 320 nm respectivement pour **3.5bis** et **3.6bis**. Elle peut être assignée à la superposition des transitions $S_0 \rightarrow S_2$ du BOPHY et de l'absorption des groupements styryles. Les rendements quantiques de fluorescence sont de 13% et 47% respectivement pour **3.5bis** et **3.6bis** dans le THF avec leurs maxima d'émission à 698 nm et 611 nm. Les spectres d'excitation de ces molécules se superposent avec leurs spectres d'absorption, confirmant que l'espèce émissive est bien l'espèce majoritaire observée en absorption mais aussi la pureté des molécules ainsi que l'absence d'agrégats.

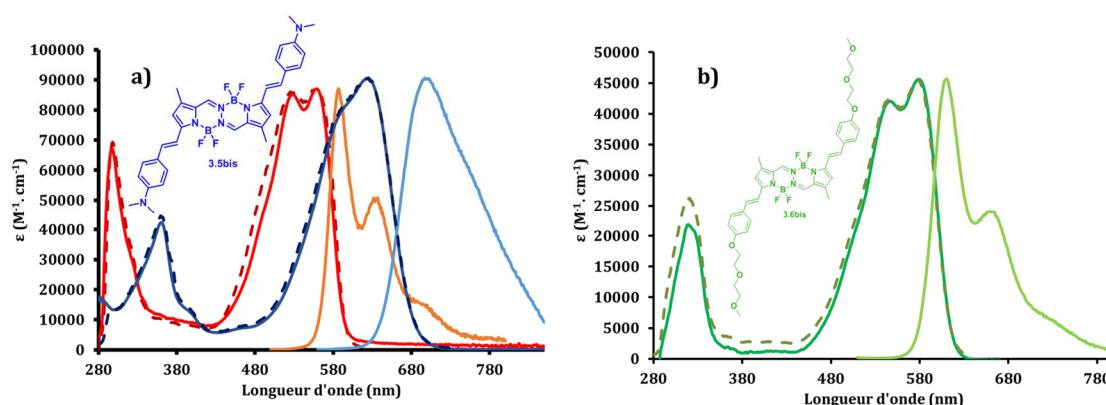


Figure 3.32. Spectres d'absorption (traits foncés), d'excitation (pointillés) et d'émission (traits clairs) de a) **3.5bis** et **3.5bis+HCl(g)** et b) **3.6bis** dans le THF à température ambiante (25 °C).

Les fonctions diméthyles amines portées par **3.5bis** sont protonables. La diprotonation avec des vapeurs d'acide chlorhydrique implique que les doublets non-liants portés par les atomes d'azote ne participent plus à la délocalisation des électrons et ainsi n'existe plus de groupement fort pouvant induire un transfert de charge intramoléculaire. Ceci a pour conséquence d'entraîner un déplacement hypsochrome de 66 nm sur la transition de plus basse énergie du spectre d'absorption, confirmant au passage l'hypothèse de l'existence de la bande TCI discutée précédemment. Le spectre d'émission devient également beaucoup plus structuré et le rendement quantique de fluorescence passe de 13% à 41% (augmentation de 215%). Le déplacement de Stokes passe quant à lui de 1673 cm^{-1} à 853 cm^{-1} . La transition $\pi-\pi^*$ des groupements styryles subit elle aussi un déplacement hypsochrome de 64 nm. Il serait envisageable d'effectuer un titrage afin de déterminer les pKa des deux fonctions diméthylamino et ainsi obtenir un indicateur coloré de pH. Quelques milligrammes de **3.5bis** ont été envoyés à un collaborateur afin de déterminer ces pKa mais à l'heure de l'écriture de ce manuscrit, les résultats ne sont pas encore connus.

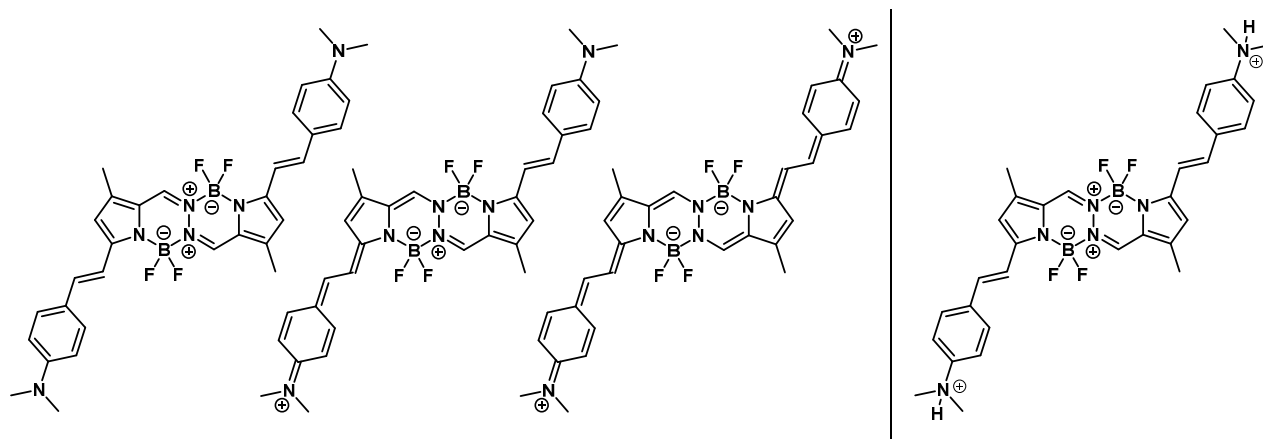


Figure 3.33. À gauche : formes quinoidales de **3.5bis**. À droite : version diprotonée de **3.5bis**.

L'introduction de motifs mono-thiophène et bis-thiophène dans ces positions 5,5' a le même effet sur les spectres d'absorption et d'émission que précédemment. En effet, le caractère donneur conjugué à l'effet attracteur de centre boré génère un moment dipolaire ou quadripolaire qui induit un TCI. Un déplacement vers les basses énergies décalant de fait la gamme d'absorption vers le rouge est ainsi observé. L'effet hyperchrome apporté par ces groupements thiophènes est également assez prononcé. Les coefficients d'extinction molaire obtenus pour les composés monostyryles sont de respectivement $70\,500\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ et $70\,700\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour **3.7mono** et **3.8mono**, tandis que de meilleures valeurs sont obtenues pour les bisstyryles **3.7bis** et **3.8bis** avec respectivement $97\,700\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ et $114\,400\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Le déplacement bathochrome est dépendant du nombre de fonctions styryles et du nombre de thiophènes puisque chacun de ces paramètres permet d'étendre la délocalisation des électrons. Ainsi, les monostyryles ont des λ_{max} d'absorption de 535 nm pour le mono-thiophène **3.7mono** et de 550 nm pour le bis-thiophène **3.8mono**. Celles des bis-styryles sont de 595 nm et 626 nm respectivement pour **3.7bis** et **3.8bis**. Les spectres d'absorption possèdent la même structuration que celle généralement observée pour les BOPHYs, à savoir, une double bande dans les basses énergies. De plus, en fonction du nombre de fonctions styryles sur la molécule, la bande à plus haute énergie (entre 330 nm et 394 nm) est plus ou moins intense, et décalée vers le rouge, allant jusqu'à des coefficients d'extinction molaire de l'ordre de $70\,000\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour les systèmes bis-styryles.

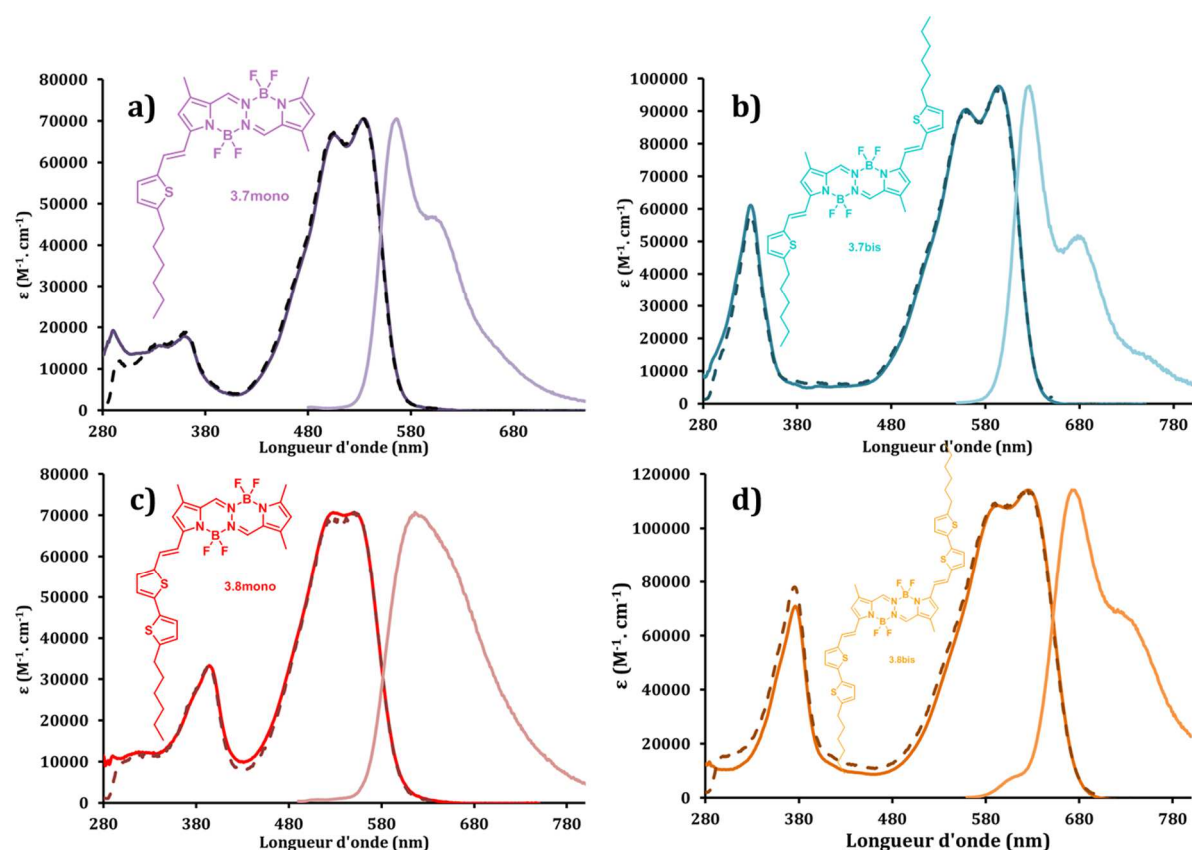


Figure 3.34. Spectres d'absorption (traits foncés), d'excitation (pointillés) et d'émission (traits clairs) de a) **3.7mono**, b) **3.7bis**, c) **3.8mono** et d) **3.8bis** dans le THF à température ambiante (25 °C).

Les spectres d'émission sont assez structurés concernant les BOPHYs bis-styryles mais ne sont toujours pas image miroir du spectre d'absorption. En revanche, les systèmes mono-styryles ne donnent pas de spectres d'émission bien structurés, bien que celui de **3.7mono** le soit un peu plus. Les déplacements de Stokes plus élevés dans le cas des composés monostyryles que dans les cas des bistyryles, ainsi que cette moins bonne structuration des spectres d'émission seraient certainement dus à un TCI plus fort lui-même induit par un moment dipolaire plus élevé. Comme pour les maxima d'absorption et les coefficients d'extinction molaire, les rendements quantiques de fluorescence dépendent du nombre de fonctions styryles et du nombre de thiophènes. Leurs valeurs vont de 66% pour **3.7mono** à 10% pour **3.8bis**, en passant par 45% et 13% pour **3.8mono** et **3.7bis**, respectivement. Ceci peut être mis en corrélation directe avec les valeurs de constantes de désexcitations non radiatives (k_{nr}) qui augmentent en fonction du nombre de thiophènes et de fonctions styryles, dû au fait que d'avantage d'énergie est perdue entre autres par libre rotation des thiophènes.

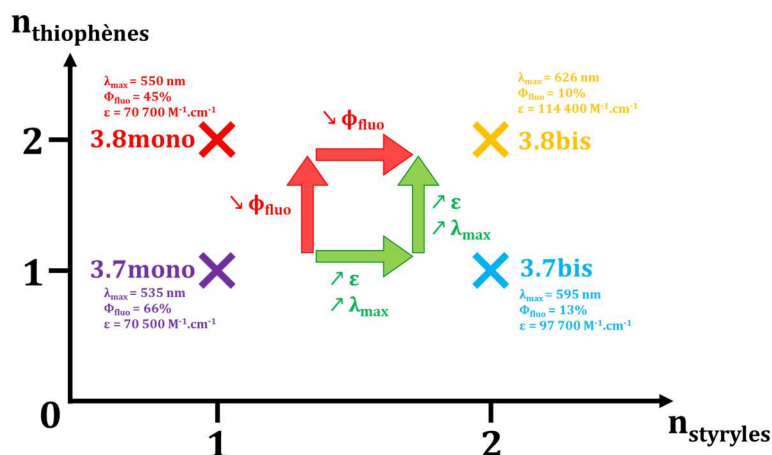


Figure 3.35. Schéma récapitulatif de quelques paramètres spectroscopiques clés des BOPHYs mono et bis styryles mono et bis thiophènes.

Les systèmes bis-styryles **3.7bis** et **3.8bis** ont également fait l'objet d'une étude d'absorption sur films minces afin de déterminer leurs gammes d'absorption pour une éventuelle utilisation en cellules solaires organiques. Les molécules s'organisant sur le film par la formation d'agrégats par empilement π - π , il y a un fort déplacement bathochrome et une belle structuration de la part des deux spectres d'absorption sur film (voir figure 3.36). De plus, ces deux molécules absorbent sur toute la gamme spectrale allant de 300 nm à 750 nm avec des minima situés à des coefficients d'extinction molaire d'environ $40\,000\ \text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, ce qui est assez remarquable. Pour rappel, les analogues BODIPYs de **3.7bis** et **3.8bis** (**TB1** et **TB2**) présentent deux bandes d'absorption situées vers 400 nm pour la première et concernant la seconde, entre 600 nm et 800 nm pour **TB1** et 600 nm et 850 nm pour **TB2** (valeurs mesurées en films minces). Ces deux dérivés BODIPYs **TB1** et **TB2** présentent respectivement des coefficients d'extinction molaires de $146\,000\ \text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ et $104\,000\ \text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.¹¹³

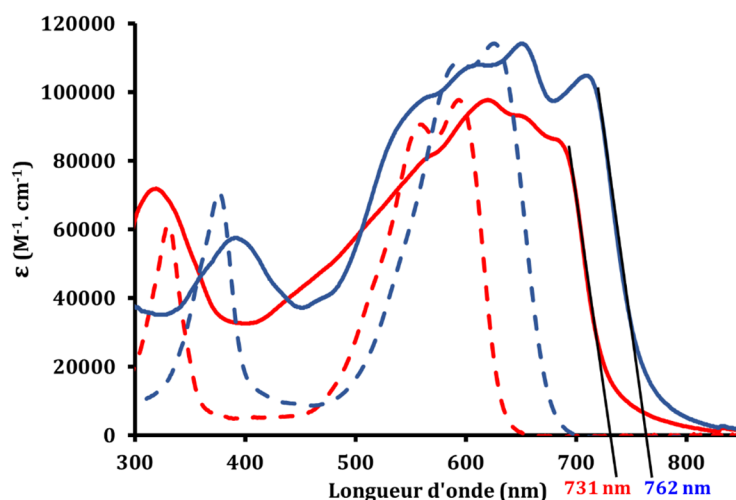


Figure 3.36. Spectres d'absorption en solution (pointillés) et en films minces (traits pleins) de **3.7bis** et **3.8bis**. L'absorption sur film est normalisée par rapport à celle en solution.

Tableau 3.3. Données spectroscopiques de **3.7bis** et **3.8bis** en films minces.

Colorant	λ_{abs} (nm)	fwhm (cm^{-1})	Gap optique (eV)
3.7bis	620	7 000	1,69
3.8bis	651	6 300	1,62

En plus de leurs structures moléculaires élucidées dans la deuxième partie de ce chapitre, favorable au transport de charges intermoléculaire, **3.7bis** et **3.8bis** possèdent de bonnes propriétés optiques pour une telle utilisation. En effet, les gaps optiques, compris entre 1,6 et 1,7 eV, se trouvent dans une gamme particulièrement intéressante vis à vis de l'absorption de photons solaires. Ces valeurs de bandes interdites ont été calculées par la méthode des tangentes à partir des spectres d'absorption sur film grâce à l'équation 1.7.

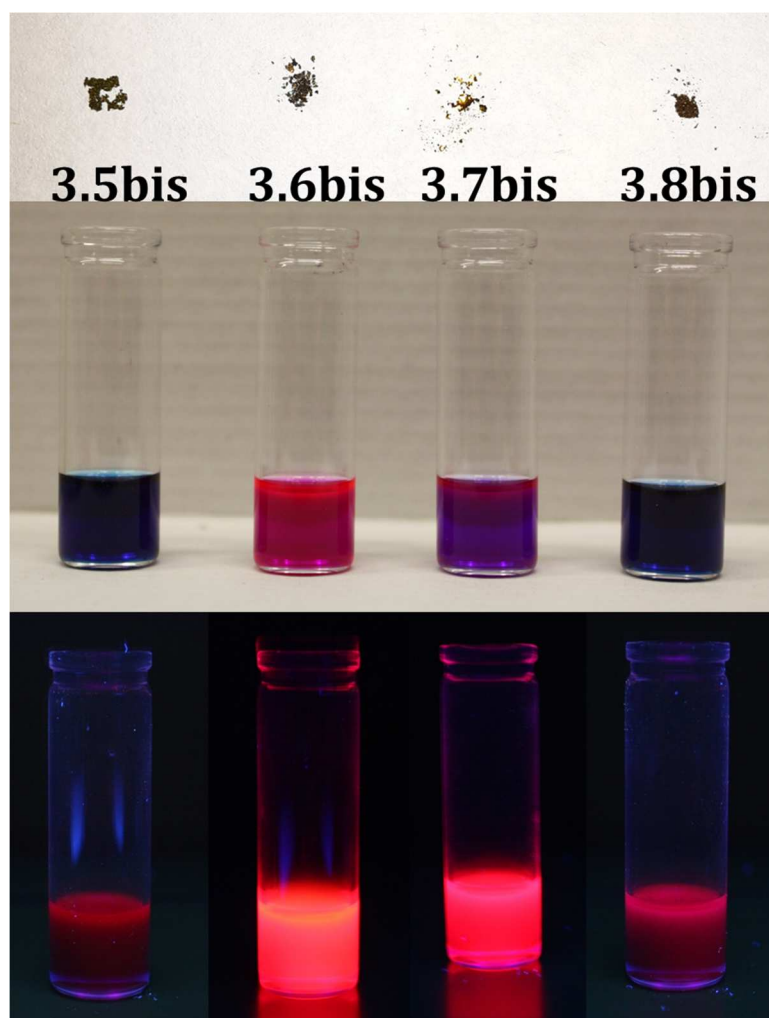


Figure 3.37. Photographies de **3.5bis** (gauche), **3.6bis** (milieu gauche), **3.7bis** (milieu droite) et **3.8bis** (droite) à l'état solide (haut), en solution dans le CH_2Cl_2 (milieu) et sous irradiation UV ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) (bas).

3.3. Propriétés optiques des BOPHYs multifonctionnalisés

L'introduction d'atomes d'iode en positions 4,4' sur le composé **3.9** n'a que très peu d'influence sur les caractéristiques d'absorption et de fluorescence comparées à **6**. Le spectre d'absorption subit un déplacement bathochrome de 3 nm et l'émission de 22 nm. Seul le rendement quantique est grandement impacté. En effet, ce dernier passe de 47% pour **3.6** à 6% pour **3.9**. Ceci s'explique à nouveau par la meilleure efficacité du croisement intersystème, due à la stabilisation de l'état triplet par l'atome lourd.

Tableau 3.4. Données spectroscopiques des BOPHYs multifonctionnalisées. Les mesures ont été effectuées dans le THF à température ambiante (25 °C). a) Les rendements quantiques de fluorescences ont été déterminés en utilisant le BODIPY TetraOMe¹⁷⁶ ($\phi = 0,49$ dans le CH₂Cl₂, $\lambda_{ex} = 650$ nm). b) k_r a été calculé grâce à la formule suivante : $\Phi_F = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} = k_r \tau$. c) k_{nr} a été calculé selon la formule suivante : $k_{nr} = \frac{1 - \Phi_F}{k_r}$. d) fwhm = Full width at half maximum of absorption ; largeur à mi-hauteur de l'absorption.

Colorant	λ_{abs} (nm)	ϵ (M ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ_{em} (nm)	$\Phi_F^{a)}$	τ (ns)	k_r (10 ⁸ s ⁻¹) ^{b)}	k_{nr} (10 ⁸ s ⁻¹) ^{c)}	Δ_{ss} (cm ⁻¹)	fwhm (cm ⁻¹) ^{d)}
3.9	582	82 300	633	0,06	0,28	2,14	33,6	1 380	3 270
3.10	590	65 700	631	0,24	1,36	1,76	5,59	1 100	3 050

La formation de la dyade **3.10** par le couplage du pérylène en position 4 par une triple liaison permet l'apparition d'une bande d'absorption supplémentaire dans la gamme 400-500 nm avec un maximum à 477 nm. Cette bande est associée à la transition $\pi-\pi^*$ du pérylène. L'irradiation à 430 nm dans cette bande d'absorption permet de se rendre compte qu'une fluorescence résiduelle du pérylène est détectable à un λ_{max} de 515 nm. Cependant, cette irradiation met aussi en évidence une forte contribution du BOPHY bis-styryle possédant un maximum de fluorescence à 631 nm, valeur similaire à celle mesurée précédemment pour le motif di-iodé **3.9** (figure 3.38). Les rendements quantiques mesurés pour chacune de ces émissions sont de 1% pour le résiduel du pérylène et de 23% pour le BOPHY. S'il avait été parfaitement conjugué avec le reste de la molécule, aucune émission résiduelle du pérylène n'aurait été décelable. Il y aurait eu à la place un décalage des bandes d'absorption lié à l'augmentation de la délocalisation. Le motif pérylène n'est donc certainement pas coplanaire avec le cœur BOPHY, engendrant de ce fait un transfert d'énergie du pérylène vers les BOPHY.

$$k_{EET} = \frac{\phi_0 - 1}{\phi} \tau_0 \quad (\text{Équation 3.1})$$

L'équation 3.1 permet de calculer la constante de vitesse du transfert d'énergie.¹⁷³ ϕ_0 et τ_0 représentent respectivement le rendement quantique du pérylène et son temps de vie de fluorescence en l'absence d'accepteur d'électrons (dans le cas présent le BOPHY) et ϕ est le rendement quantique résiduel détecté en présence de l'accepteur. Une recherche bibliographique permet de déterminer les valeurs suivantes : $\phi_0 = 0,94^{225}$ et $\tau_0 = 5,2$ ns (dans

l'éthanol).²²⁶ Finalement, la valeur de la constante de vitesse du transfert d'énergie est de $1,8 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$, signe d'un transfert d'énergie efficace et rapide.

Le *pseudo*-déplacement de Stokes (ou déplacement de Stokes virtuel) est défini par la différence du nombre d'ondes associé au maximum d'absorption du motif donneur d'énergie (ici le pérylène) et de celui du maximum d'émission de la dyade (voir équation 3.2).^{213,227} La valeur calculée pour la dyade **3.10** est de 5 100 cm^{-1} .

$$\Delta_{VSS} = \bar{\nu}_a - \bar{\nu}_e = \frac{1}{\lambda_{a\text{Donneur}}} - \frac{1}{\lambda_{e\text{Dyade}}} \quad (\text{Équation 3.2})$$

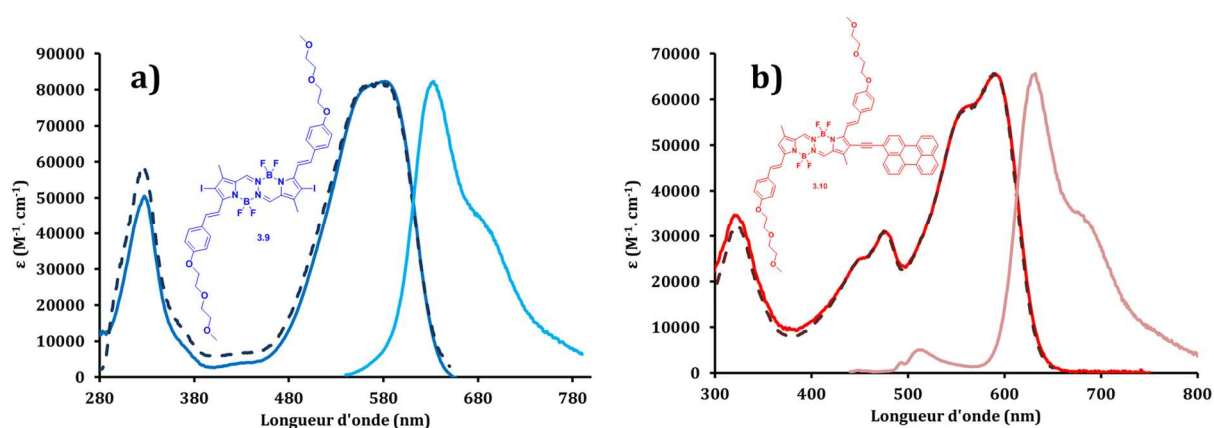


Figure 3.38. Spectres d'absorption (traits foncés), d'excitation (pointillés) et d'émission (traits clairs) de a) **3.9** et b) **3.10** dans le THF à température ambiante (25 °C).

Toute cette étude spectroscopique UV/Vis a permis de conforter l'idée que le motif BOPHY, une fois fonctionnalisé, avait des caractéristiques adéquates pour une utilisation dans des cellules photovoltaïques. En effet, propriétés spectrales sont modulables en fonction de la position et du type de fonctionnalisation. Par exemple, les composés **3.7bis** et **3.8bis** possèdent des gammes d'absorption sur films minces impressionnantes, avec des gaps optiques favorables à une bonne collecte des photons solaires.

4. Propriétés électrochimiques d'une sélection de nouveaux colorants basés sur le motif BOPHY

Les propriétés électrochimiques des molécules **3.B**, **3.2**, **3.5bis**, **3.6bis**, **3.7bis** et **3.8bis** ont été déterminées par voltampérométrie cyclique en solution dans le CH_2Cl_2 à température ambiante ($25\text{ }^\circ\text{C}$), en utilisant une vitesse de balayage de $200\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Le sens de balayage est indiqué sur les graphiques par une flèche.

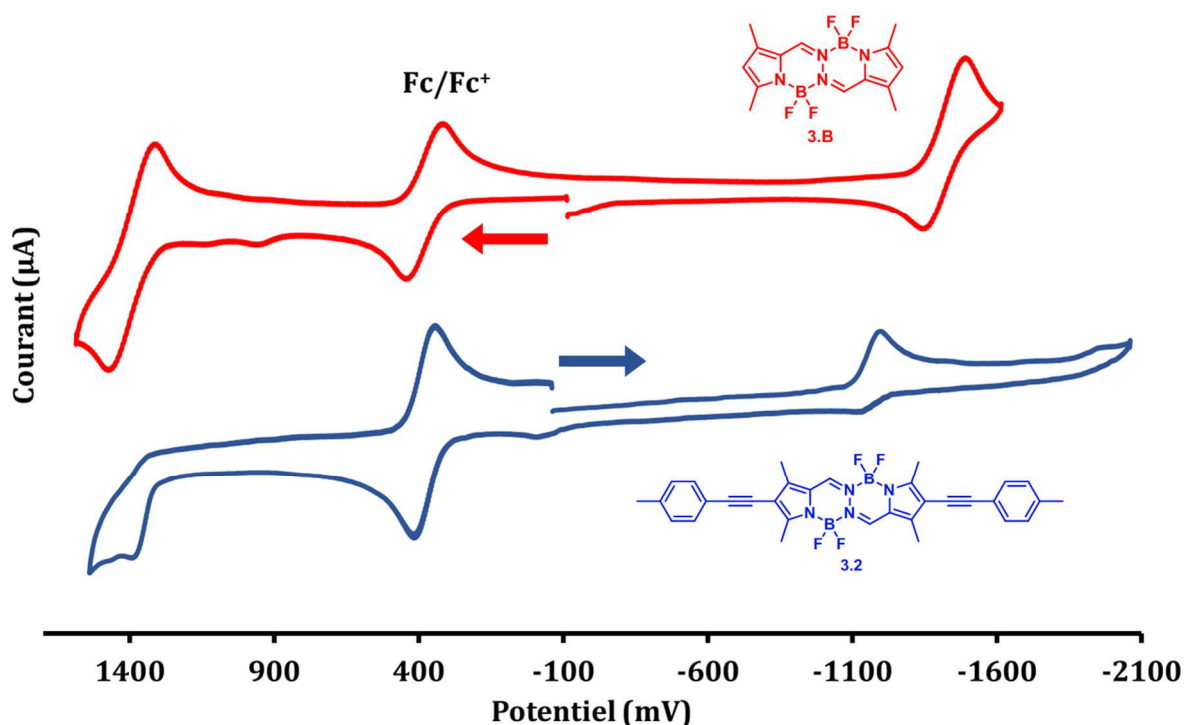


Figure 3.39. Voltampérogrammes des composés **3.B** et **3.2** mesurés dans le CH_2Cl_2 contenant de l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium comme électrolyte ($0,1\text{ M TBAPF}_6$), à température ambiante ($25\text{ }^\circ\text{C}$) et calibrés avec le couple Fc/Fc^+ ($+0,38\text{ V vs. ESC}$).

Comme exposé lors de l'introduction de ce chapitre, **3.B** possède une vague d'oxydation à $+1,39\text{ V}$ et une vague de réduction à $-1,42\text{ V}$ toutes les deux réversibles dans la fenêtre $-1,6\text{ V} \rightarrow +1,5\text{ V}$. L'introduction des groupements toyles en positions 4,4' sur **3.2** a pour conséquence de rendre la réduction et l'oxydation du BOPHY irréversible. Pour autant, l'oxydation se situe toujours au même potentiel ($+1,39\text{ V vs. Fc}_2$). En revanche, la réduction est facilitée d'environ 210 mV en comparaison avec le motif BOPHY tétraméthyle. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la délocalisation des électrons par les triples liaisons qui stabilise le radical anion baissant ainsi le niveau LUMO de la molécule.

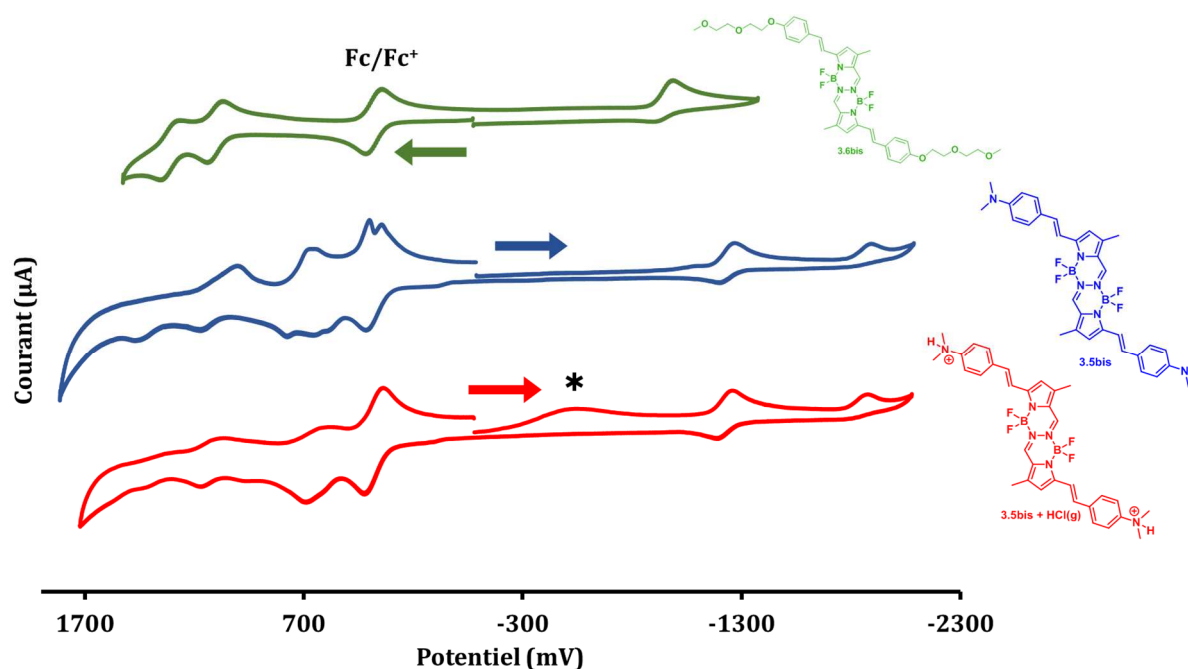


Figure 3.40. Voltampérométrie des composés **3.5bis** et sa version diprotonée **3.5bis + HCl(g)** et **3.6bis** mesurés dans le CH_2Cl_2 contenant de l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium comme électrolyte (0,1 M TBAPF₆), à température ambiante (25 °C) et calibrés avec le couple Fc/Fc⁺ (+0,38 V vs. ESC). Le signal large * est la réduction venant de l'excès de HCl(g).

La mise en place de groupements donneurs, riches en électrons, sur le motif BOPHY permet la stabilisation des carbocations. Ainsi, l'introduction du 4-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-benzène en position 5,5' par des fonctions styryles sur **3.6bis** engendre l'apparition de vagues d'oxydation à +1,10 V et +1,31 V, contre une seule vague pour le BOPHY nu **3.B** à +1,40 V. L'augmentation du système π permet d'abaisser la LUMO rendant la réduction plus facile avec un potentiel de vague irréversible à -0,95 V contre -1,42 V pour le BOPHY tétraméthyle **3.B**. Un résultat déjà observé en spectroscopie UV-visible est confirmé par ces mesures d'électrochimie, à savoir la diminution significative de la valeur du gap optique des BOPHYs substitués en 5,5' par des groupements électro-donneurs.

Changer les chaînes polyéthylènes par un groupement donneur beaucoup plus fort, tel que le diméthyle amine, permet de faciliter davantage la première oxydation d'environ 520 mV (potentiel à +0,58 V contre +1,10 V pour **3.6bis**). Beaucoup de processus d'oxydation sont observés dans la fenêtre +0,5 V \rightarrow +1,5 V du voltampérométrie de **3.5bis**. Ils sont dus aux oxydations successives des groupements diméthyles amines, des fonctions styryles et du cœur BOPHY. Deux signaux de réduction peuvent également être observés, le premier réversible à -1,24 V et le second irréversible à -1,89 V. Comme pour l'analyse effectuée pour la spectroscopie UV-visible, les groupements diméthyles amines ont été protonés à l'aide de vapeurs d'acide chlorhydrique. Ceci a pour effet de simplifier les signaux observés en oxydation. En effet, il est maintenant impossible de réduire les fonctions amines protonées. Les oxydations des fragments

styryles ainsi que celles du cœur BOPHY sont toujours visibles et restent sensiblement aux mêmes potentiels que les processus d'oxydation du composé bis-styryle **3.6bis**. Au cours de la protonation de ces amines, les potentiels de réduction du motif BOPHY sont restés inchangés à -1,23 V et -1,89 V.

Le passage aux motifs thiophène et bis-thiophène permettent d'obtenir de belles vagues d'oxydation réversibles à +0,92 V et +1,19 V pour **3.7bis** et +0,81 V, +1,00 V et +1,36 V pour **3.8bis**, mettant en évidence le caractère donneur d'électrons plus prononcé du motif bis-thiophène vis-à-vis du mono-thiophène. Les potentiels de réduction restent quant à eux beaucoup plus proches de ceux obtenus pour le BOPHY nu. Ils se situent à -1,11 V et -1,06 V respectivement pour **3.7bis** et **3.8bis**. L'hypothèse peut être émise que les LUMOs de ces molécules sont principalement localisées sur le cœur BOPHY.

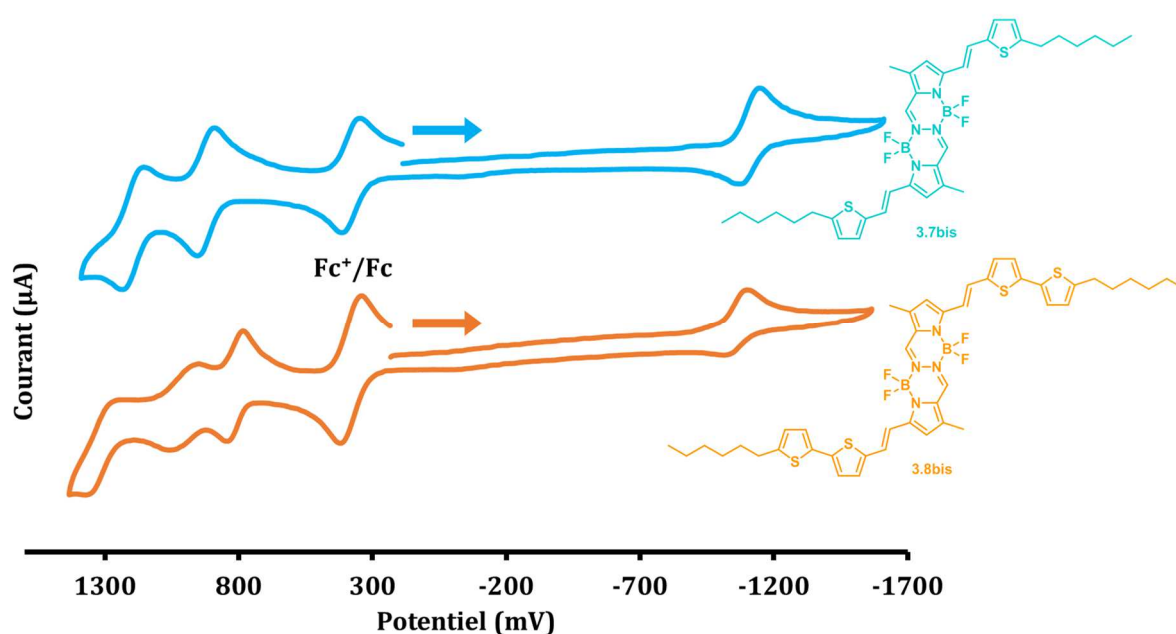


Figure 3.41. Voltampérogrammes des composés **3.7bis** et **3.8bis** mesurés dans le CH_2Cl_2 contenant de l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium comme électrolyte (0,1 M TBAPF₆), à température ambiante (25 °C) et calibrés avec le couple Fc/Fc⁺ (+0,38 V vs. ESC).

Toutes ces données récoltées sur les différents voltampérogrammes sont répertoriées dans le tableau 3.5. Les niveaux de plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) et de plus basse orbitale moléculaire vacante (LUMO) ont été estimés grâce aux premiers potentiels d'oxydation et de réduction dont les valeurs ont été prises à l'onset en utilisant les équations 1.12 et 1.13.

Tableau 3.5. Données électrochimiques des BOPHYs **3.B**, **3.2**, **3.5**, **3.6**, **3.7bis** et **3.8bis** récoltées à partir des voltampérogrammes mesurés dans le CH₂Cl₂ à température ambiante (25 °C) et calibrés avec le couple Fc/Fc⁺ (+0,38 V vs. ESC).

Composé	E _{1/2} Ox (V) (ΔE [mV])	E _{1/2} Red (V) (ΔE [mV])	E Ox onset (V)	E Red onset (V)	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	Gap électrochimique (eV)
3.B	+1,40 (160)	-1,42 (134)	+1,32	-1,25	-6,10	-3,53	2,57
3.2	+1,39 (irr)	-1,21 (irr)	+1,32	-1,11	-6,10	-3,67	2,43
3.5	+0,58 (irr)	-1,24 (60)	+0,38	-1,15	-5,16	-3,63	1,53
	+0,64 (irr)						
	+0,72 (118)						
	+1,05 (166)						
3.5+HCl(g)	+1,46 (irr)	-1,23 (28)	+0,42	-1,14	-5,20	-3,64	1,56
	+0,68 (irr)						
	+1,16 (irr)						
	+1,30 (irr)						
3.6	+1,10 (66)	-0,95 (68)	+1,03	-0,90	-5,81	-3,88	1,93
	+1,31 (66)						
3.7bis	+0,92 (62)	-1,11 (74)	+0,86	-1,06	-5,62	-3,73	1,89
	+1,19 (82)						
3.8bis	+0,81 (60)	-1,06 (76)	+0,74	-0,99	-5,52	-3,79	1,73
	+1,00 (114)						
	+1,36 (irr)						

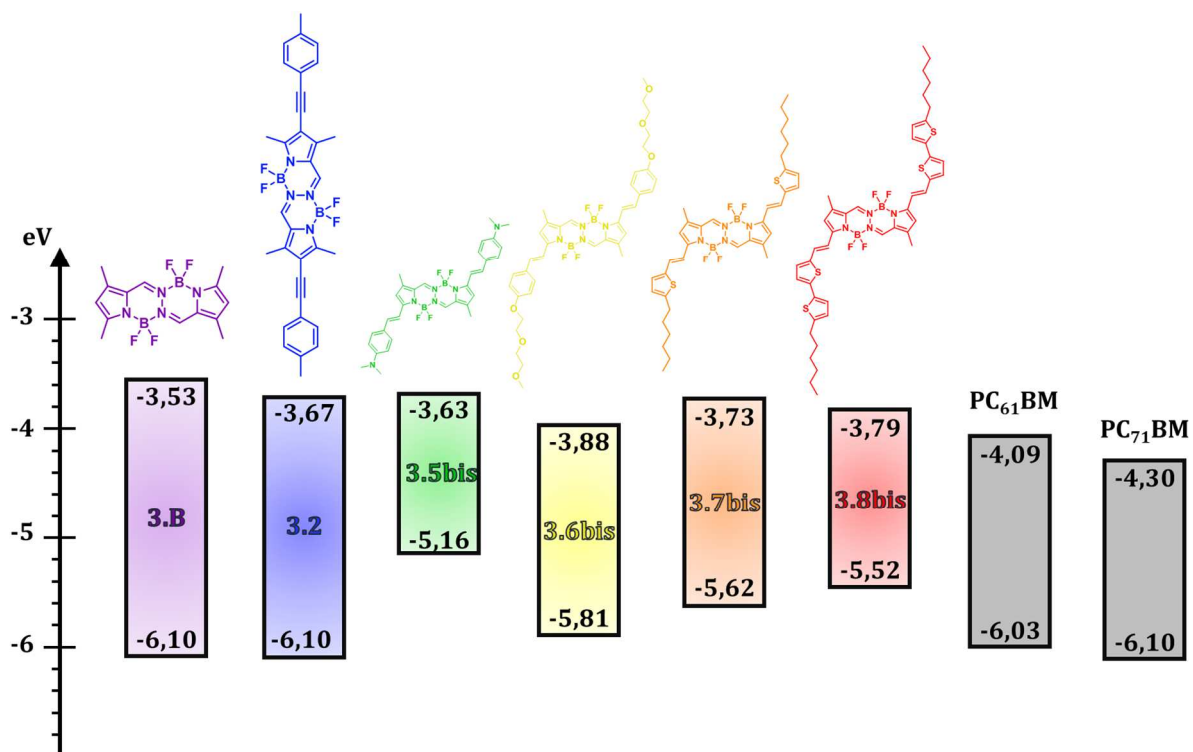


Figure 3.42. Niveaux énergétiques HOMO et LUMO des composés **3.B**, **3.2**, **3.5bis**, **3.6bis**, **3.7bis** et **3.8bis** ainsi que ceux des accepteurs communément utilisés dans des cellules solaires organiques PC₆₁BM et PC₇₁BM.

La figure 3.42 montre assez clairement les évolutions de bande interdite et des niveaux d'orbitales frontières des nouveaux colorants synthétisés. Certains composés possèdent une bande interdite qui présente des caractéristiques intéressantes pour une éventuelle utilisation dans des cellules solaires organiques comme **3.5bis** (bien qu'il possède une HOMO un peu trop haute), **3.6bis**, **3.7bis** et **3.8bis**. Cependant, la molécule **3.6bis** possède un coefficient d'absorption molaire trop faible ainsi qu'une organisation dans le cristal probablement

inadaptée pour une utilisation dans des cellules solaires organiques. C'est pourquoi, ce composé a été écarté de l'étude qui va suivre. De même, **3.B** et **3.2** possèdent un gap trop grand qui les rend inadapté à la collecte efficace des photons solaires. Par ailleurs, du fait de sa faible solubilité dans les solvants organiques communément utilisés pour le dépôt de la couche active, le composé **3.5bis** n'a pas été testé en cellule solaire de type hétérojonction volumique. Son faible poids moléculaire pourrait malgré tout lui permettre d'être sublimé. C'est pourquoi il a été envoyé à des collaborateurs travaillant chez Heliatek, société spécialiste dans la réalisation de dispositifs OPV par sublimation afin de tout de même tirer profit de ses propriétés intéressantes et de valider l'intérêt de cette structure moléculaire en cellule solaire organiques réalisées par sublimation.

5. Caractérisations structurelles et modélisations

Avant leur mise en œuvre au sein de couches actives de cellules photovoltaïques, les deux composés retenus précédemment, ont fait l'objet d'études par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et par DSC afin de déterminer et/ou confirmer leurs propriétés structurelles basiques. En particulier, dans le cas de **3.7bis**, la DFT permet de se faire une idée de sa structure puisque la structure aux rayons X de cette molécule n'a pas été obtenue, contrairement à **3.8bis**.

5.1. Modélisations par DFT

Par DFT, les deux structures de **3.7bis** et **3.8bis** sont assez semblables. Il est intéressant de noter que concernant **3.7bis**, la structure ainsi mesurée est assez similaire à celle de **3.8bis** obtenue expérimentalement par DRX sur un monocristal (cf paragraphe 2.2.2). Le cœur BOPHY reste plan quoiqu'un peu déformé, et les styryles situés en position 5,5' sont en conformation *trans*. Les chaînes alkyles quant à elles sont situées de part et d'autre du plan formé par le BOPHY, comme elles l'ont été trouvées expérimentalement sur la structure aux rayons X de **3.8bis**.

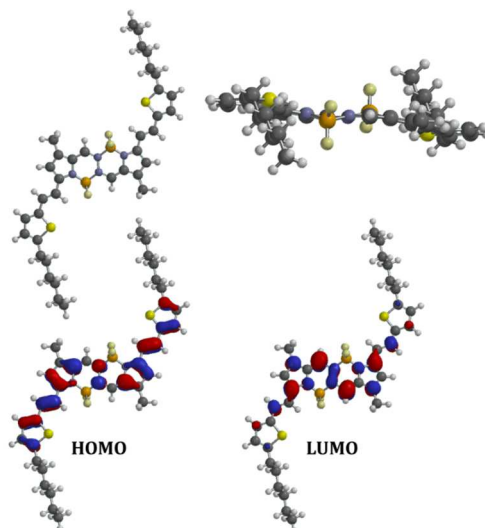


Figure 3.43. En haut : structure moléculaire de **3.7bis** calculée par DFT vue de face et vue selon la liaison N-N. En bas : positions des orbitales frontières HOMO et LUMO calculées par DFT.

Le calcul DFT a permis de positionner l'orbitale HOMO sur le squelette de **3.7bis**. Celle-ci est surtout délocalisée sur les groupements riches en électrons c'est-à-dire les thiophènes et les pyrroles. La LUMO quant à elle est surtout située sur le cœur BOPHY.

Concernant **3.8bis**, la structure calculée par DFT ressemble dans les grandes lignes à celle qui a été obtenue expérimentalement par diffraction aux rayons X. Le cœur BOPHY est plan avec seulement les atomes de bore s'extirpant légèrement de part et d'autre de ce plan. La seule différence notable réside dans le fait que le calcul prévoit que les deux thiophènes soient orientés tête-bêche et pas tête à tête comme cela a été observé sur la structure aux rayons X. Comme pour **3.7bis**, les doubles liaisons restent en conformation *trans* et les chaînes alkyles partent de part et d'autre du plan formé par le BOPHY.

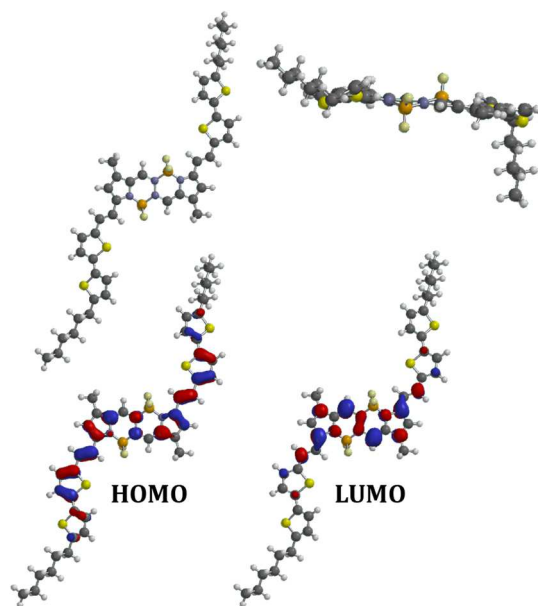


Figure 3.44. En haut : structure moléculaire de **3.8bis** calculée par DFT vue de face et vue selon la liaison N-N. En bas : positions des orbitales frontières HOMO et LUMO calculées par DFT.

Comme pour **3.7bis**, les orbitales frontières HOMO et LUMO ont été positionnées par le calcul DFT sur le squelette de la molécule. Il se trouve que la HOMO est localisée principalement sur les thiophènes et les pyrroles, tandis que la LUMO se localise grandement sur le cœur BOPHY lui-même. Ces résultats de DFT confirment l'hypothèse faite précédemment, lors des mesures de voltampérométrie cyclique, sur le caractère électro-accepteur du motif BOPHY en comparaison des unités thiophènes plutôt donneur d'électrons.

5.2. Étude par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La nature structurale de ces deux molécules a été étudiée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC pour Differential Scanning Calorimetry). À partir de la croissance, la nature cristalline de ces deux molécules peut raisonnablement être évoquée, en particulier celle de **3.8bis**, pour laquelle le monocristal a pu être caractérisé par DRX. La DSC a permis de confirmer le caractère cristallin de ces deux molécules avec la présence de pics de fusion de recristallisation entre autre. Ainsi, pour **3.7bis**, un pic de fusion est observé à 204 °C et la température de recristallisation est quant à elle de 179 °C, signe qu'il s'agit bien d'un matériau cristallin. Un petit pic exothermique à la montée en température (vers 150°C) est décelable, signe de la présence d'un phénomène de cristallisation froide.

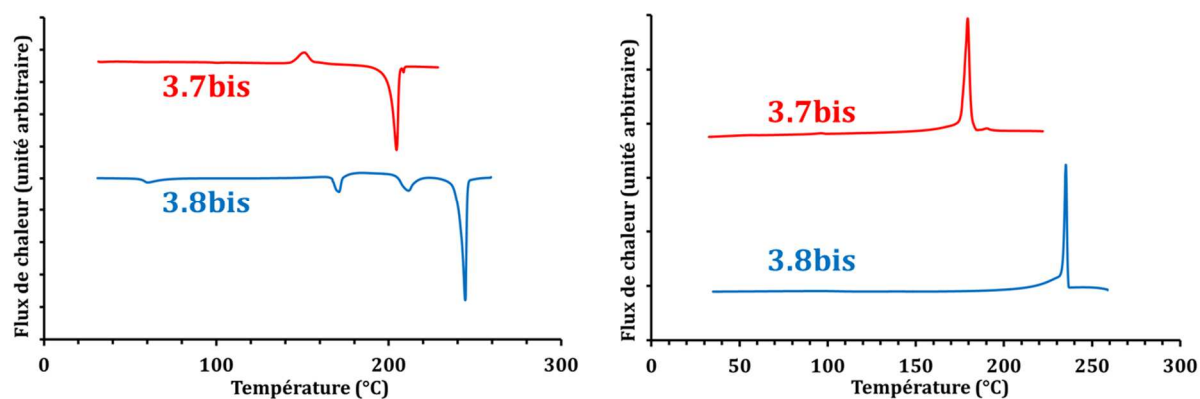


Figure 3.45. Spectres de calorimétrie différentielle à balayage de **3.7bis** et **3.8bis** avec un balayage à 5°C/min, lors de la montée en température (gauche) et lors de la redescente en température (droite).

Les températures de fusion et de recristallisation obtenues pour **3.8bis** par calorimétrie différentielle à balayage sont respectivement de 244 °C et 235 °C. En outre, le composé **8bis** présente de nombreuses transitions thermiques à plus basses températures. Une observation du comportement de ce composé par microscopie à polariseurs croisés (POM) permet de s'assurer qu'il ne s'agit pas d'un matériau mésomorphe. Ces transitions sont probablement dues à l'existence de différentes phases cristallines. Une étude plus approfondie mêlant POM et DRX sur poudre en fonction de la température serait nécessaire à l'élucidation de ces structures.

6. Caractérisations électriques et photovoltaïques

Des cellules photovoltaïques de type hétérojonction volumique ont été réalisées à partir des molécules **3.7bis** et **3.8bis**. Ces cellules ont été réalisées selon le mode opératoire décrit dans la partie expérimentale. Il est intéressant de noter qu'en outre, le composé **3.5bis**, non retenu pour les tests en cellules solaires à hétérojonction volumique à cause d'une solubilité trop faible, a fait l'objet d'une étude en cellule photovoltaïque réalisées par sublimation dans le cadre d'une collaboration avec la société Heliatek. Ce point particulier est discuté en toute fin de ce chapitre.

6.1. Composé **3.8bis**

Avant d'être testé dans des cellules solaires, des mesures de mobilités des charges ont été effectuées sur **3.8bis** en l'utilisant comme couche semi-conductrice dans des transistors organiques à effet de champ (OFET). La valeur de mobilité des trous en régime linéaire qui en a été déterminée est de $3.10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V.s}$.

Tableau 3.6. Données photovoltaïques extraites des mesures faites sur les dispositifs à base de **3.8bis** en faisant varier le ratio **3.8bis**/PC₇₀BM. Surface éclairée = 12 mm² ; illumination AM1.5G (100 mW/cm²).

Accepteur Utilisé	Ratio 3.8bis/Acc	Conc° 3.8bis (mg/mL)	Solvant	Cathode	V _{co} (V)	J _{cc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	RCE (%)	Traitement par recuit thermique
PC ₇₀ BM	1/1	5	CHCl ₃	Al	0,71	10,7	34	2,59	/
PC ₇₀ BM	1/1	5	CHCl ₃	Al	0,67	7,9	41	2,18	10 min 100 °C
PC ₇₀ BM	1/2	5	CHCl ₃	Al	0,70	4,6	28	0,90	/
PC ₇₀ BM	1/2	5	CHCl ₃	Al	0,66	4,6	32	0,98	10 min 100 °C
PC ₇₀ BM	1/3	5	CHCl ₃	Al	0,69	2,2	30	0,45	/
PC ₇₀ BM	1/3	5	CHCl ₃	Al	0,64	2,4	31	0,48	10 min 100 °C
PC ₇₀ BM	1/4	5	CHCl ₃	Al	0,69	2,6	33	0,60	/
PC ₇₀ BM	1/4	5	CHCl ₃	Al	0,67	2,6	34	0,59	10 min 100 °C

La première série de mesures a consisté à faire varier le ratio **3.8bis**/accepteur en utilisant du PC₇₀BM et en fixant les paramètres tels que la concentration, le solvant utilisé et la nature de la cathode (tableau 3.6). Une augmentation de ce rapport en faveur de l'accepteur provoque une diminution des performances des dispositifs. Ce sont surtout la J_{cc} et le facteur de forme qui sont impactés. Au ratio 1/1 la densité de courant est de 10,7 mA.cm⁻², puis elle chute à 4,6 mA.cm⁻² au ratio 1/2 pour atteindre des valeurs autour de 2,5 mA.cm⁻² aux rapports 1/3 et 1/4. Le facteur de forme passe d'environ 40% aux alentours de 30% quand le ratio est augmenté. Ainsi, une valeur de tension à circuit ouvert plutôt élevée de 0,71 V permet d'obtenir un rendement de conversion énergétique (RCE) de 2,59%. Les recuits successifs qui ont été entrepris ont eu un effet favorable sur le facteur de forme, signe que l'organisation des molécules s'améliore. La J_{cc} n'a pas subi de changement suite aux recuits, mais en revanche la V_{co} s'est trouvée très impactée avec des diminutions pouvant aller jusqu'à près de 200 mV, ce qui a engendré inévitablement des baisses de performances de dispositifs. Une sensibilité négative au recuit thermique est donc également mise en évidence.

Tableau 3.7. Données photovoltaïques extraites des mesures faites sur les dispositifs à base de **3.8bis** en faisant varier la concentration. Surface éclairée = 12 mm² ; illumination AM1.5G (100 mW/cm²)

Accepteur Utilisé	Ratio 3.8bis/Acc	Conc° 3.8bis (mg/mL)	Solvant	Cathode	V _{co} (V)	J _{cc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	RCE (%)	Traitement par recuit thermique
PC ₇₀ BM	1/1	4	CHCl ₃	Al	0,33	8,3	34	0,94	/
PC ₇₀ BM	1/1	6	CHCl ₃	Al	0,72	9,8	36	2,56	/

La seconde série de mesures a consisté à faire varier la concentration et par là même, l'épaisseur de la couche active (tableau 3.7). Une tendance commence à se dessiner quant à l'optimum en termes de concentration et donc d'épaisseur de couche active. Ainsi, une plus faible épaisseur de couche entraîne une chute de la tension à court-circuit, tandis qu'une concentration de 6 mg/mL a conduit à des paramètres électriques similaires à ceux obtenus pour 5 mg/mL (V_{co} autour de 0,72 mV, J_{cc} autour de 10 mA.cm⁻² et FF vers 35%). Des concentrations autour de 5 mg/mL ou 6 mg/mL vont donc être utilisées pour continuer cette étude.

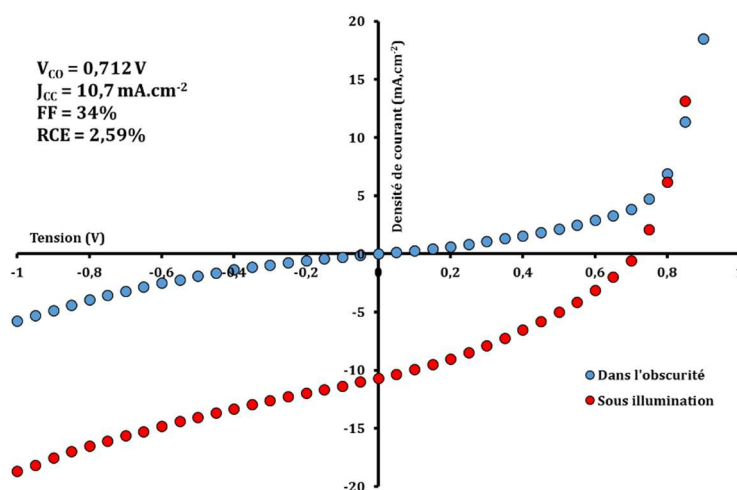


Figure 3.46. Courbes $J(V)$ dans l'obscurité et sous illumination du dispositif basé sur le mélange **3.8bis**/ $PC_{70}BM$ dans un ratio 1/1 à 5 mg/mL dans le chloroforme.

Jusqu'à présent, des rendements de conversion satisfaisants ont été atteints mais malgré tout certains paramètres électriques tendent à limiter les résultats. C'est le cas notamment du facteur de forme qui reste somme toute assez bas. Celui-ci peut être amélioré de plusieurs façons comme par exemple par ajout d'additif dans le solvant ou ajout d'une couche d'interface à la cathode. C'est donc naturellement ce qui a été cherché à optimiser par la suite.

Tableau 3.8. Données photovoltaïques extraites des mesures faites sur les dispositifs à base de **3.8bis** en faisant varier la quantité de DIO. Surface éclairée = 12 mm² ; illumination AM1.5G (100 mW/cm²).

Accepteur Utilisé	Ratio 3.8bis/Acc	Conc° 3.8bis (mg/mL)	Solvant	Cathode	V _{co} (V)	J _{cc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	RCE (%)	Traitement par recuit thermique
$PC_{70}BM$	1/1	5	$CHCl_3$ + 0,3% DIO	Al	0,69	12,7	45	3,96	/
$PC_{70}BM$	1/1	5	$CHCl_3$ + 0,3% DIO	Al	0,68	12,5	48	4,09	1 min 70 °C
$PC_{70}BM$	1/1	5	$CHCl_3$ + 0,3% DIO	Ca/Al	0,71	9,8	55	3,85	/
$PC_{70}BM$	1/1	5	$CHCl_3$ + 0,3% DIO	Ca/Al	0,70	10,9	57	4,32	5 min 70 °C
$PC_{70}BM$	1/1	5	$CHCl_3$ + 0,3% DIO	Ca/Al	0,70	10,2	54	3,87	5 min 90 °C
$PC_{70}BM$	1/1	5	$CHCl_3$ + 0,4% DIO	Ca/Al	0,71	9,7	51	3,53	/
$PC_{70}BM$	1/1	5	$CHCl_3$ + 0,5% DIO	Ca/Al	0,71	10,0	52	3,71	/
$PC_{70}BM$	1/1	5	$CHCl_3$ + 0,5% DIO	Ca/Al	0,71	9,5	53	3,58	5 min 70 °C
$PC_{70}BM$	1/1	6,5	$CHCl_3$ + 0,4% DIO	Ca/Al	0,71	9,6	44	3,00	/

L'ajout de l'additif diiodooctane (DIO) dans le solvant au moment du dépôt de la couche active permet d'obtenir une meilleure organisation et de contrôler la taille des domaines à caractère donneur et accepteur d'électrons.^{228,229} Dans le cas présent, l'ajout du DIO a un impact non négligeable sur le facteur de forme. En effet, celui-ci passe de 34% sans DIO à 45% avec l'ajout de cet additif. Un recuit rapide d'une minute permet même de dépasser un rendement de

conversion de 4%. Une autre manière d'augmenter la performance des dispositifs est d'ajouter à la cathode une couche d'interface. Les couches d'interface permettent d'ajuster le travail d'extraction des cathodes métalliques et/ou de rendre cette cathode sélective aux électrons par blocage des trous. Elles sont généralement faites de calcium, de LiF, de CsCO₃ ou encore de TiOx. Dans le cas présent, l'ajout d'une couche de calcium entre la couche active et la cathode en aluminium a eu pour effet d'augmenter à nouveau le facteur de forme jusqu'à 55%, toujours en présence de DIO. Une variation dans la quantité de DIO introduite permet d'optimiser les conditions. Il s'est avéré qu'une quantité égale à 0,3% du volume de chloroforme permet d'extraire les meilleures performances des dispositifs. D'une manière générale, les températures de recuit effectuées sur les dispositifs de **3.8bis** ne dépassaient pas 70 °C. Au-delà, les performances avaient tendance à se dégrader. En présence de 0,3% de DIO, de calcium comme couche intermédiaire et avec un recuit de 5 min à 70 °C, un nouveau record a été établi pour la conversion énergétique à partir de **3.8bis**. Ces conditions permettent d'atteindre un facteur de forme de 57% tout en conservant une bonne tension à court-circuit de 0,70 V et une densité de courant de 10,9 mA.cm⁻² et ainsi atteindre 4,32% de rendement de conversion. Des recuits supplémentaires ont dégradé les performances. Une mesure de l'efficacité quantique externe (le rapport du nombre d'électrons collectés sur le nombre de photons incidents pour chaque longueur d'onde) permet de voir que celle-ci atteint jusqu'à 80% vers 350 nm et 700 nm. La bande à 350 nm peut être attribuée à l'absorption du PC₇₀BM, tandis que le reste du spectre ressemble à s'y méprendre au spectre d'absorption sur film de **3.8bis** présenté dans la partie 3.2 de ce chapitre. L'épaisseur de la couche active a été mesurée par profilométrie mécanique. La valeur trouvée est d'environ 100 nm.

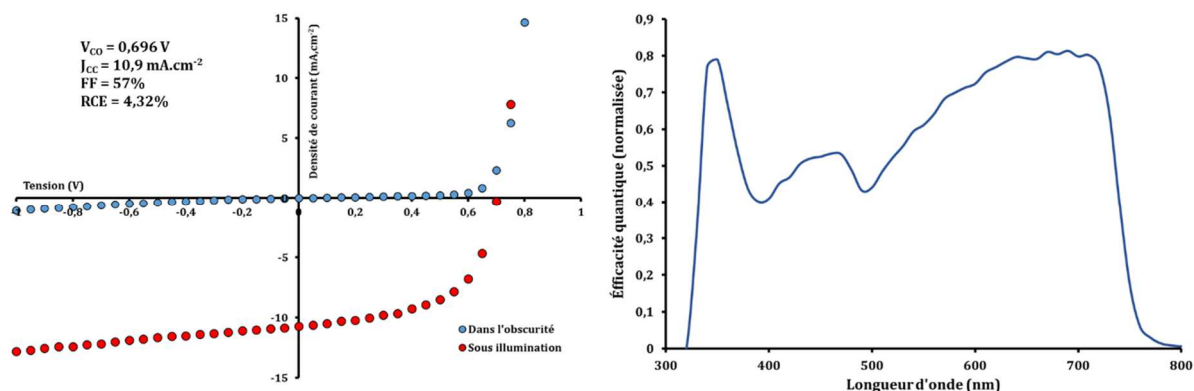


Figure 3.47. À gauche : Courbes J(V) dans l'obscurité et sous illumination du dispositif basé sur le mélange **3.8bis**/PC₇₀BM dans un ratio 1/1 à 5 mg/mL dans le chloroforme + 0,3% DIO, avec une couche de calcium comme couche bloqueuse de trous et après recuit de 5 min à 70 °C. À droite : spectre d'efficacité quantique externe mesuré sur la cellule ayant donné le résultat précédent.

La dernière option envisagée pour optimiser les paramètres a été de changer d'accepteur d'électrons et de prendre le PC₆₀BM en gardant les paramètres optimaux trouvés

précédemment. Les différences entre ces deux dérivés de fullerène reposent sur leurs niveaux LUMO dont le décalage est favorable au PC₆₀BM (affinité électronique inférieure d'environ 0,1 à 0,2 eV permettant d'envisager une augmentation de la V_{co} par rapport au PC₇₀BM)²³⁰ et sur leur capacité à absorber les photons incidents à l'avantage du PC₇₀BM qui absorbe sensiblement dans la fenêtre de 250 à 350 nm. Cependant, dans le cas présent, le taux de fullerène optimal étant assez bas, peu de pertes étaient attendues en le substituant par le dérivé PC₆₀BM.

Tableau 3.9. Données photovoltaïques extraites des mesures faites sur les dispositifs à base de **3.8bis** en utilisant PC₆₀BM comme accepteur. Surface éclairée = 12 mm² ; illumination AM1.5G (100 mW/cm²).

Accepteur Utilisé	Ratio 3.8bis/Acc	Conc° 3.8bis (mg/mL)	Solvant	Cathode	V_{co} (V)	J_{cc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	RCE (%)	Traitement par recuit thermique
PC ₆₀ BM	1/1	5	CHCl ₃	Ca/Al	0,71	8,2	48	2,80	/
PC ₆₀ BM	1/1	5	CHCl ₃	Ca/Al	0,78	7,1	41	2,26	5 min 70 °C
PC ₆₀ BM	1/1	5	CHCl ₃ + 0,2% DIO	Ca/Al	0,70	7,6	50	2,68	/
PC ₆₀ BM	1/1	5	CHCl ₃ + 0,3% DIO	Ca/Al	0,71	9,8	50	3,49	/
PC₆₀BM	1/1	5	CHCl₃ + 0,3% DIO	Ca/Al	0,73	10,2	53	3,92	5 min 70 °C
PC ₆₀ BM	1/1	5	CHCl ₃ + 0,3% DIO	Ca/Al	0,73	9,7	52	3,68	3 min 70 °C
PC ₆₀ BM	1/1	5	CHCl ₃ + 0,4% DIO	Ca/Al	0,69	7,8	50	2,71	/

Dans cette série, une légère augmentation de la V_{co} lors de l'utilisation du PC₆₀BM (tableau 3.9) est bien à noter. Alors que les V_{co} étaient vers 0,71 V avec l'utilisation de PC₇₀BM, des valeurs allant jusqu'à 0,78 V ont pu être atteintes avec son analogue C60. Dans des conditions très similaires à celles qui ont établi le record à 4,32%, l'utilisation du PC₆₀BM a permis d'atteindre un très bon résultat de 3,92%. L'écart de ces deux résultats est dû à une légère baisse du facteur de forme et de la J_{cc} .

Des mélanges entre ces deux accepteurs ont alors été tentés (tableau 3.10) Ce mélange a déjà démontré qu'il fonctionnait et permettait même d'augmenter les performances.^{231,232} Avec un ratio **3.8bis**/PC₆₀BM/PC₇₀BM de 1/0,5/0,5, des rendements de conversion autour de 4% ont été obtenus. Des recuits successifs jusqu'à 100 °C pendant des courts laps de temps, ont même permis d'atteindre 4,24% de rendement. La J_{cc} est stable pendant les recuits à 11,6 mA.cm⁻², la V_{co} diminue légèrement à chaque recuit successif mais le facteur de forme augmente jusqu'à atteindre 53%. Le ratio 1/0,25/0,75 a, quant à lui, donné des résultats un peu plus décevants.

Tableau 3.10. Données photovoltaïques extraites des mesures faites sur les dispositifs à base de **3.8bis** en utilisant des mélanges PC₆₀BM/PC₇₀BM comme accepteur. Surface éclairée = 12 mm² ; illumination AM1.5G (100 mW/cm²).

Accepteur Utilisé	Ratio 3.8bis/Acc	Conc° 3.8bis (mg/mL)	Solvant	Cathode	V _{co} (V)	J _{cc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	RCE (%)	Traitement par recuit thermique
PC ₆₀ BM/PC ₇₀ BM	1/0,5/0,5	5	CHCl ₃ + 0,3% DIO	Ca/Al	0,70	11,7	49	4,02	/
PC ₆₀ BM/PC ₇₀ BM	1/0,5/0,5	5	CHCl ₃ + 0,3% DIO	Ca/Al	0,71	11,5	50	4,11	5 min 70 °C
PC ₆₀ BM/PC ₇₀ BM	1/0,5/0,5	5	CHCl ₃ + 0,3% DIO	Ca/Al	0,71	11,5	51	4,13	2 min 80 °C
PC₆₀BM/PC₇₀BM	1/0,5/0,5	5	CHCl₃ + 0,3% DIO	Ca/Al	0,69	11,6	53	4,24	1 min 100 °C
PC ₆₀ BM/PC ₇₀ BM	1/0,25/0,75	5	CHCl ₃ + 0,3% DIO	Ca/Al	0,68	10,3	45	3,17	/
PC ₆₀ BM/PC ₇₀ BM	1/0,25/0,75	5	CHCl ₃ + 0,3% DIO	Ca/Al	0,72	9,8	50	3,54	1 min 80 °C
PC ₆₀ BM/PC ₇₀ BM	1/0,25/0,75	5	CHCl ₃ + 0,3% DIO	Ca/Al	0,72	9,4	49	3,26	5 min 80 °C
PC ₆₀ BM/PC ₇₀ BM	1/0,25/0,75	5	CHCl ₃ + 0,3% DIO	Ca/Al	0,72	9,4	43	2,94	1 min 100 °C

Afin d'élucider quel type de recombinaisons de charges sont présents dans les dispositifs photovoltaïques de **3.8bis**, des mesures de l'intensité de courant à court-circuit, de la tension à circuit ouvert ainsi que du facteur de forme en fonction de l'intensité lumineuse incidente ont été réalisées.²³³ La recombinaison géminée est issue de la recombinaison de l'excitons porté par une unique molécule, c'est un processus monomoléculaire. Le nombre de paires géminées qui peuvent potentiellement se recombiner évolue de manière linéaire avec le nombre de photons absorbés. Ceci a pour conséquence que la fraction de paires géminées perdues se recombinant est la même quelle que soit l'intensité lumineuse. Ainsi, un système limité uniquement par la recombinaison géminée verra sa densité de courant varier de manière linéaire en fonction de l'intensité lumineuse. Or, ceci n'est pas le cas pour **3.8bis** (voir figure 3.48.a)). Dans le cas présent, la J_{CC} dévie d'une dépendance linéaire à l'intensité lumineuse. Ceci signifie donc que dans le cas de **3.8bis**, les recombinaisons de porteurs libres sont également importantes.

Ces recombinaisons de porteurs libres peuvent être de deux catégories différentes : soit bimoléculaire (un électron et un trou libre se rencontrent) ou bien assistée par pièges (un piège permet de capturer un électron ou un trou). Afin de déterminer laquelle, parmi ces deux possibilités, est mise en jeu, il est nécessaire de mesurer la tension en fonction de l'intensité lumineuse. En effet, dans un dispositif possédant peu de courant de fuite et où seules interviennent les recombinaisons de type bimoléculaire, il faut s'attendre à avoir une dépendance de la V_{CO} en fonction de l'intensité lumineuse suivant l'équation suivante²³⁴ :

$$V_{CO} = \frac{E_g}{q} - \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{(1-P)\gamma N_C^2}{PG} \right) \quad (\text{Équation 3.3})$$

E_g représente ici le gap optique du matériau concerné, q la charge élémentaire, k la constante de Boltzmann, T la température, P la probabilité de dissociation d'une paire électron-trou liée par interaction Coulombienne, γ le coefficient de vitesse de recombinaison bimoléculaire, N_c la densité effective des charges et enfin G représente le taux de photogénération. Parmi ces termes, seul le dernier, G , dépend de l'intensité de la lumière. Un système comprenant seulement des recombinaisons bimoléculaires devrait donc voir sa tension à circuit ouvert dépendre de l'intensité lumineuse en $(kT/q)\ln(P_{lum})$. C'est ce qu'il est possible d'observer pour **3.8bis** sur la figure 3.48.b) représenté par la ligne en pointillés. La preuve a donc été apportée que dans ce cas présent, les recombinaisons de charges sont de type bimoléculaires.

Pour les faibles intensités lumineuses ceci n'est pas vérifié car les courants de fuite sont trop importants, ce qui peut également être traduit par une chute du facteur de forme pour ces mêmes intensités lumineuses (voir figure 3.48.c)).

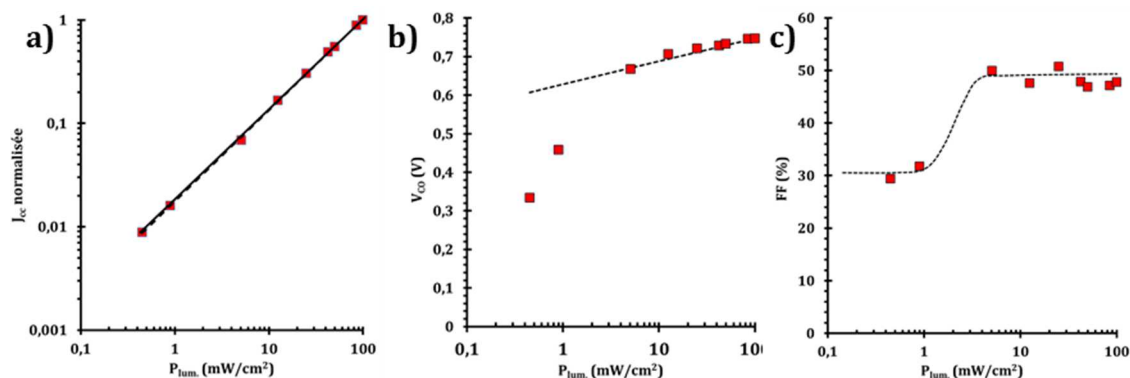


Figure 3.48. Mesures de l'intensité à court-circuit, de la tension à circuit ouvert et du facteur de forme en fonction de l'intensité lumineuse sur un de dispositifs de **3.8bis** des plus performants.

6.2. Composé 3.7bis

Au même titre que pour **3.8bis**, des mesures de mobilités des charges par OFET ont été effectuées sur **3.7bis**. La valeur de mobilité des trous en régime linéaire qui a été déterminée est de $7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V.s}$, sensiblement supérieure à celle de **3.8bis**.

De façon similaire à la molécule **3.8bis**, le ratio optimal a été déterminé comme étant de 1/1. Etant donné la similitude de structure entre ces deux composés, cela n'a rien de surprenant. Une fois ce ratio fixé, l'étude a visé à déterminer l'ensemble des autres paramètres optimaux dans une structure de dispositif du type ITO:PEDOT/PSS:couche active:cathode.

Tableau 3.11. Données photovoltaïques extraites des mesures faites sur les dispositifs à base de **3.7bis**. Surface éclairée = 12 mm² ; illumination AM1.5G (100 mW/cm²).

Ratio 3.7bis/PC ₇₀ BM	Concentration 3.7bis (mg/mL)	Solvant	Cathode	V _{co} (V)	J _{cc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	RCE (%)	Traitement par recuit thermique
1/1	5	CHCl ₃	Ca/Al	0,73	5,5	30	1,23	/
1/1	7,5	CHCl ₃	Ca/Al	0,68	3,3	27	0,62	/
1/1	5	CHCl ₃ + 0,5% DIO	Ca/Al	0,51	3,7	37	0,72	/
1/1	7,5	CHCl ₃ + 0,5% DIO	Ca/Al	0,63	5,5	43	1,51	/
1/1	5	CHCl ₃	Ca/Al	0,73	5,2	29	1,08	1 min 80 °C
1/1	7,5	CHCl ₃	Ca/Al	0,73	4,4	29	0,93	1 min 80 °C

Sans DIO et en conservant le même solvant, une augmentation de la concentration de 5 mg/mL à 7,5 mg/mL des solutions contenant les matériaux donneur et accepteur d'électrons, entraîne une augmentation de l'épaisseur de la couche active. Dans le cas présent, le changement de ce paramètre a eu un impact négatif sur les caractéristiques électriques des dispositifs. Outre la légère baisse de la tension à circuit ouvert (V_{co}) de 52 mV, ce sont surtout la densité de courant à court-circuit (J_{cc}) et le facteur de forme (FF) qui ont subi une chute significative. La J_{cc} chute de 5,5 mA.cm⁻² à 3,3 mA.cm⁻² (ce qui représente une chute de 40%) alors que le facteur de forme passe de 30% à 27%. En général, ces diminutions sont le signe d'une morphologie non optimale et/ou d'un mauvais transport des charges au sein de la couche active, ce qui aboutit généralement à divers phénomènes de recombinaison de charges. Un rendement de conversion énergétique de 1,23% a tout de même été atteint.

L'ajout de 1,8-diiodooctane (DIO) en tant qu'additif au solvant, est reconnu pour impacter la taille et donc la morphologie de l'interface donneur/accepteur par augmentation spécifique de la solubilité du dérivé de fullerène. En conséquence, la ségrégation de phase au sein du film est modifiée en fonction de la quantité de DIO introduite. Pour le mélange **3.7bis**/PC₇₀BM dans une concentration de 7,5 mg/mL dans le chloroforme, l'ajout de DIO a permis d'obtenir un facteur de forme de 43% tout en conservant une valeur de J_{cc} constante à 5,5 mA.cm⁻² et sans trop impacter la V_{co}. Les courbes de la figure 3.49 permettent bien d'illustrer ceci : la courbe sous illumination de droite a été redressée par rapport à celle de gauche augmentant ainsi la valeur du facteur de forme et mettant en évidence le rôle du DIO. Ceci a permis d'atteindre un rendement de conversion de 1,51%. L'épaisseur de la couche active a été mesurée par profilométrie mécanique à environ 190 nm. Cette est valeur plus grande que celle de **3.8bis** car la concentration de la solution déposée optimale ayant amenée les meilleurs résultats est plus élevée dans le cas de **3.7bis** (7,5 mg/mL contre 5 mg/mL pour **3.8bis**), entraînant de ce fait une augmentation de l'épaisseur de la couche active.

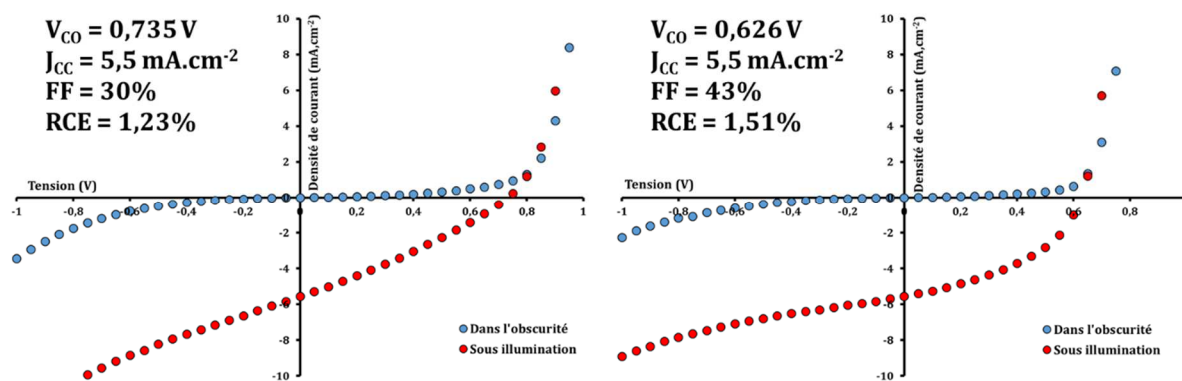


Figure 3.49. Courbes $J(V)$ dans l'obscurité et sous illumination de dispositifs basés sur le mélange **3.7bis**/PC₇₀BM dans un ratio 1/1 à 5 mg/mL dans le chloroforme (à gauche) et à 7,5 mg/mL dans le chloroforme + 0,5% de DIO (à droite).

En ce qui concerne les recuits qui ont été effectués, ils ont conduit dans la plupart des cas à la dégradation des paramètres électriques et n'ont en aucun cas permis d'améliorer la conversion énergétique sur un dispositif utilisant **3.7bis**.

6.3. Composé 3.5bis

Comme cela a été mentionné auparavant, le composé 5bis n'a pas pu être testé en cellule solaire à hétérojonction volumique à cause de sa faible solubilité. Il a été envoyé à des collaborateurs travaillant chez Heliatek, société spécialiste dans la réalisation de dispositifs OPV par sublimation. Des analyses complémentaires ont été effectuées par leurs soins afin de déterminer si le composé **3.5bis** possède des caractéristiques appropriées pour un dépôt par évaporation. Une analyse de calorimétrie différentielle à balayage permet dans un premier temps de révéler que **3.5bis** se dégrade au-delà de 340 °C. **3.5bis** a ensuite été sublimé sur un substrat en verre. La température nécessaire à la sublimation a été déterminée aux environs de 280 °C, donc compatible avec la température de dégradation de cette molécule discutée ci-dessus. Ceci a permis également de mesurer l'absorption et la photoluminescence sur film de **3.5bis**. Cette molécule présente une absorption élevée avec un spectre large présentant une largeur à mi-hauteur de 233 nm ($43\,000\text{ cm}^{-1}$). Une structuration du spectre d'absorption semblable à celles obtenues pour **3.7bis** et **3.8bis** a été mesurée avec une bande très large centrée vers 640 nm et une autre de plus haute énergie à un maximum à 370 nm.

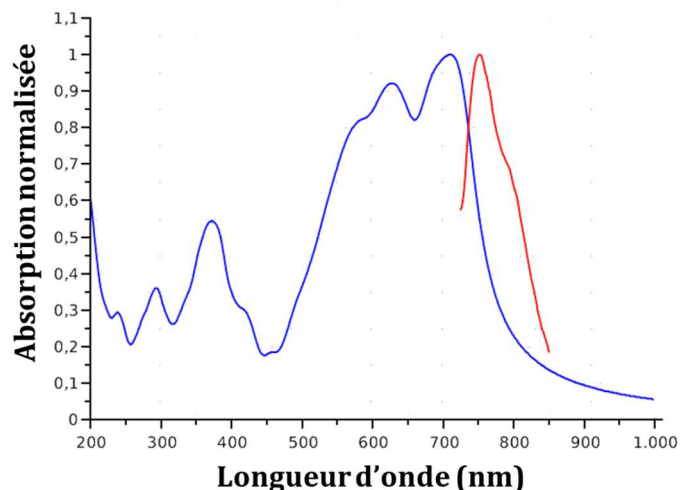


Figure 3.50. Spectres d'absorption et de photoluminescence de **3.5bis** sur film. (source : Heliatek)

Afin de déterminer les performances photovoltaïques de **3.5bis**, l'étude se déroule en deux temps. D'abord des dispositifs bicouches possédant la structure suivante sont réalisés : ITO/C60 (15 nm)/ **3.5bis** (6 ou 10 nm)/di-NPB (10 nm)/di-NPB:NDP9 (45 nm)/NDP9 (1 nm)/Au (50 nm). Il s'agit donc de sublimer consécutivement une couche d'accepteur d'électrons (ici le C60, un fullerène non substitué) puis une couche de donneur d'électrons (dans le cas présent de **3.5bis**). Deux épaisseurs de **3.5bis**, 6 nm et 10 nm, ont été investiguées. Si les résultats obtenus avaient été très prometteurs, alors des dispositifs à hétérojonction volumiques auraient été fabriqués.

Tableau 3.12. Données photovoltaïques extraites des mesures faites sur les dispositifs à base de **3.5bis**. Illumination 93 mW.cm⁻². (source : Heliatek)

Épaisseur 3.5bis (nm)	V _{co} (V)	J _{cc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	RCE (%)
6	0,46	5,4	53,5	1,32
10	0,46	5,6	53,7	1,38

Dans le cas présent, seules les études préliminaires en bicouches ont été réalisées. Il s'est avéré que la tension à court-circuit était assez basse (0,46 V) limitant de ce fait les performances photovoltaïques des dispositifs. Ceci est probablement dû au niveau de la HOMO de **3.5bis** qui est trop élevé (-5,16 eV). Des rendements de conversion autour de 1,3% ont malgré tout été obtenus par ces dispositifs bicouches, ce qui rend également les molécules basées sur le motif BOPHY prometteuses pour une telle utilisation. La modification chimique de la structure de **3.5bis** est nécessaire afin d'abaisser le niveau de la HOMO et ainsi augmenter la V_{co}. L'introduction de groupements CF₃, électro-attracteurs, en positions 6,6' a été envisagée et la synthèse de ce composé est actuellement en cours au sein du laboratoire.

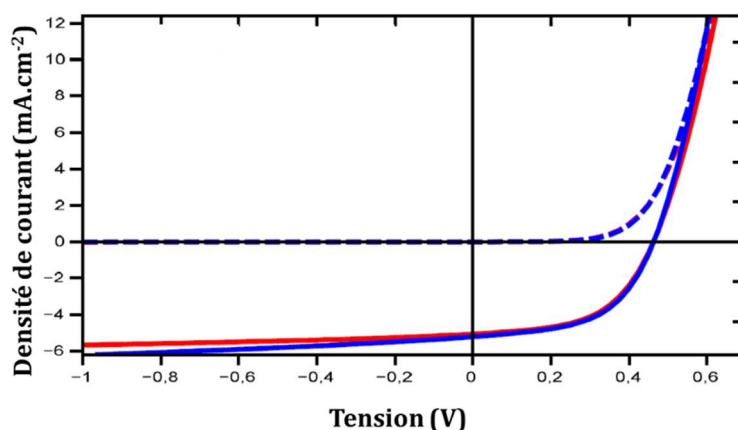


Figure 3.51. Courbes $J(V)$ dans l'obscurité (pointillés) et sous illumination (traits pleins) de dispositifs bicouches basés sur le composé **3.5bis** à deux épaisseurs différentes : **6 nm** (courbes rouges) et **10 nm** (courbes bleues). (source : Heliatek)

7. Conclusion et perspectives

Au travers de cette étude allant de l'ingénierie de la molécule au dispositif photovoltaïque en passant par la synthèse et l'étude des propriétés, il a été démontré qu'il existe à la fois des opportunités en matière de fonctionnalisation du BOPHY et que ce motif présente un intérêt dans la réalisation de molécules à caractère donneur d'électrons efficaces en tant que composé photo-actif de cellules solaires organiques.

À l'heure actuelle, seules les positions 4,4' et 5,5' ont pu être fonctionnalisées. Une halogénéation du BOPHY permet de placer des iodes en position 4,4', suivie de couplages croisés au palladium, il a été possible de préparer de nouvelles molécules et de modifier les propriétés spectroscopiques et électrochimiques du cœur BOPHY. Les fonctionnalisations des positions 5,5' se sont manifestées par des condensations de type Knoevenagel. Des édifices multifonctionnalisés ont également été préparés et ont permis l'étude du transfert d'énergie entre deux modules. Les autres positions, et notamment les positions 6,6', n'ont pas encore été fonctionnalisées et pourraient bien entendu faire l'objet d'une étude de synthèse.

La double bande d'absorption dans les basses énergies confère au BOPHY des propriétés spectroscopiques assez étonnantes. Il a été possible de préparer des molécules possédant des coefficients d'extinction molaire assez importants (supérieurs à $100\,000\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) et absorbants sur des gammes de longueur d'onde plus grandes que pour les BODIPY par exemple. La molécule **3.5bis** pourrait même faire office d'indicateur coloré à deux virages, de par la présence de ces deux fonctions amines protonables. Les mesures de voltampérométrie cyclique ont permis de mettre en évidence des niveaux d'énergie d'orbitales frontières adaptées aux accepteurs

communément utilisés dans les cellules solaires organiques. De plus, les molécules obtenues sont thermiquement et chimiquement stables.

Il a été montré qu'il était possible de fonctionnaliser le BOPHY afin d'en obtenir un matériau organique possédant des propriétés intéressantes pour une utilisation dans des cellules solaires. Seule la molécule **3.8bis** semble pour le moment sortir du lot avec un rendement de conversion allant jusqu'à 4,3%. Les résultats de conversion photovoltaïque obtenus sont certes assez loin des records actuels, mais il s'agit du premier exemple d'utilisation de BOPHY et il est probable que de meilleurs résultats soient à venir en optimisant un tant soit peu cette structure et le dispositif associé.

Chapitre 4. Ingénierie moléculaire de BODIPYs pour une application dans des cellules à colorant

Dans ce chapitre, une autre technologie du photovoltaïque sera abordée. Les cellules à colorant (ou cellule de Grätzel) ont un mode de fonctionnement différent des cellules solaires organiques présentées précédemment. Ceci requiert de fait une conception différente des molécules. C'est pourquoi, dans ce chapitre, vont être présentées deux nouvelles familles de molécules basées sur des BODIPYs.

1. Introduction

1.1. Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement d'une cellule à colorant ou à pigment photosensible (Dye-Sensitized Solar Cell, DSSC) est inspiré de la photosynthèse naturelle. Les premières DSSC sont apparues au début des années 1970. Il s'agit dans ces cellules de chimisorber ou physisorber un colorant organique sur un semi-conducteur inorganique transparent. Contrairement aux cellules à hétérojonction volumique, l'absorption de la lumière et la conduction des charges sont assurées par plusieurs entités différentes dont le nombre et la nature vont dépendre de la technologie utilisée (liquide ou solide). Jusqu'en 1991, ces cellules étaient essentiellement constituées d'une hétérojonction plane entre le semi-conducteur inorganique et le colorant organique. De fait, la faible surface spécifique limitait grandement les performances des dispositifs.^{235,236} Le rendement de conversion record avoisinait alors 1,5%.²³⁷ En 1991, O'Reagan et Grätzel ont l'idée d'adsorber le colorant sur de l'oxyde de titane mésoporeux (TiO₂).²³⁸ Cette structure en trois dimensions augmente alors la surface spécifique d'environ un facteur 1 000 en comparaison d'une surface plane. Un rendement record de 7,9% a été annoncé dans cet article. Depuis, il est devenu une référence mondiale dans la fabrication des dispositifs DSSC et la recherche s'est portée sur tous les domaines concernés par la fabrication de telles cellules. Depuis, des rendements de conversion records autour de 12,5% ont été obtenus par plusieurs groupes.²³⁹⁻²⁴²

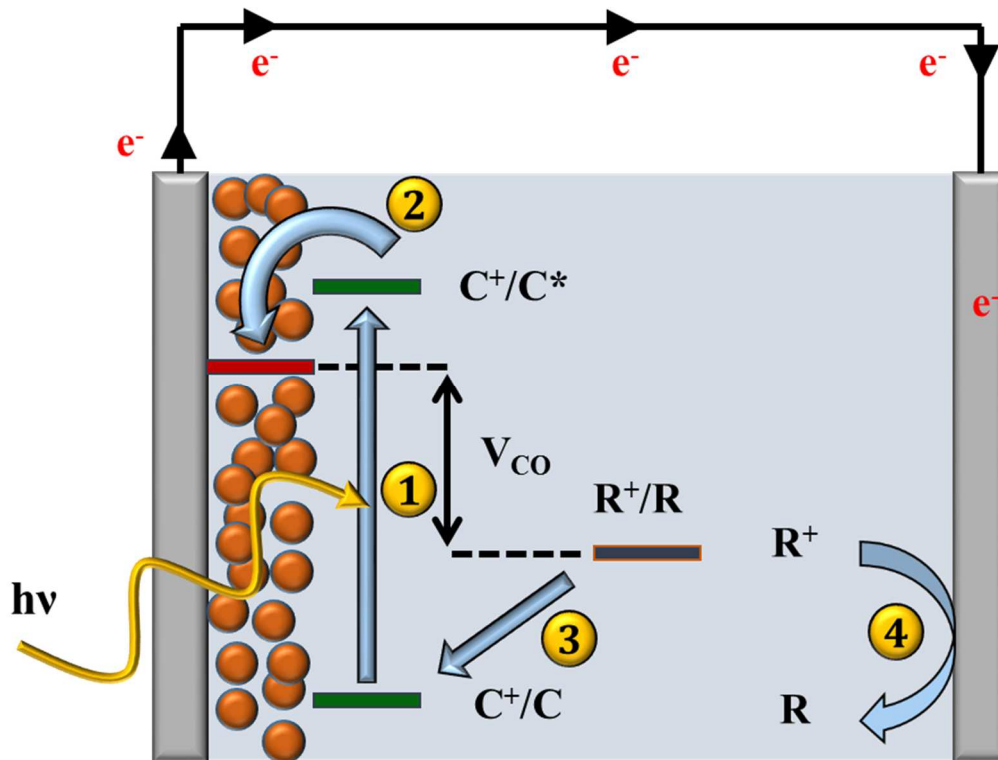


Figure 4.1. Schéma illustrant le principe de fonctionnement d'une cellule DSSC.

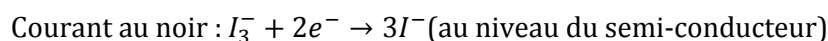
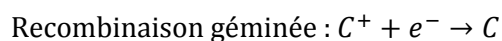
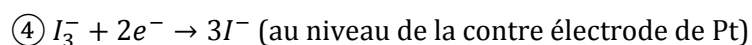
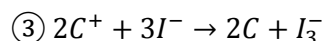
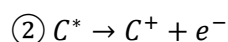
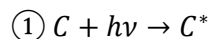
Une cellule à colorant est constituée des éléments suivants²⁴³ :

- Une électrode conductrice et transparente composée d'oxyde d'étain dopé au fluor ($\text{SnO}_2\text{:F}$, FTO) ayant été déposée sur un support en verre.
- Le TiO_2 mésoporeux (ou un autre semi-conducteur) sur lequel le colorant a été adsorbé.
- Un électrolyte composé d'un couple redox M^+/M et d'espèces ioniques dans un solvant afin d'assurer une bonne conductivité. En général, ce couple redox est constitué de I^{3-}/I^- . La V_{CO} maximale pouvant être récoltée dans le circuit étant la différence entre le niveau de la bande de conduction du TiO_2 et le niveau du couple redox, des recherches ont permis de détecter de nouveaux électrolytes. Alors que I^{3-}/I^- limitait la V_{CO} autour de 0,7 V, le développement de couples redox possédant de plus bas potentiels de réduction comme $\text{Co}^{\text{(II/III)}}\text{tris}(\text{bipyridyl})$ ²⁴⁴ ou d'autres complexes de cobalt^{240,241,245} ou de $\text{Fe}^{\text{(III/II)}}$ ²⁴⁶ a permis d'augmenter la V_{CO} jusqu'à plus de 1 V.
- Une contre-électrode composée de nanoparticules de platine déposées sur une plaque de verre conductrice (FTO).

Le tout est encapsulé pour assurer l'étanchéité du système. Le principe de fonctionnement d'une telle cellule est le suivant (voir la figure 4.1) : ① La photo-excitation du colorant permet la promotion d'un électron vers l'état excité ② qui est alors injecté dans la bande conduction du TiO_2 . Ce processus est bien plus rapide (de l'ordre de la picoseconde) que la désexcitation du colorant avec le retour de son électron à l'état fondamental (de l'ordre de la nanoseconde), d'où

une injection dans le TiO_2 thermodynamiquement favorisée. La recombinaison des charges entre l'électron dans le TiO_2 et le colorant oxydé possède une cinétique encore plus lente (de l'ordre de la milliseconde) et est donc encore moins favorisée. ③ Le colorant oxydé est ensuite réduit par le couple redox se trouvant dans l'électrolyte afin d'être régénéré. ④ L'électron injecté dans la bande de conduction du TiO_2 passe par le circuit extérieur jusqu'à la contre électrode où la forme réduite du couple redox est régénérée.

Tous ces processus ayant lieu peuvent être résumés par les équations suivantes :



Le courant au noir est la recombinaison des charges entre l'espèce oxydée du couple redox de l'électrolyte et des électrons situés sur la bande de conduction du semi-conducteur. Il est possible de réduire cette perte de courant par plusieurs méthodes (additifs sur le semi-conducteurs, ou coating « artificiel » engendré par le colorant).

Les recherches sur ce type de cellules à colorant portent aussi bien sur l'ingénierie du dispositif, que l'ingénierie du semi-conducteur, des électrodes, etc. Ce chapitre se concentrera particulièrement sur de l'ingénierie moléculaire portant sur le colorant.

1.2. Caractéristiques des colorants utilisés en DSSC

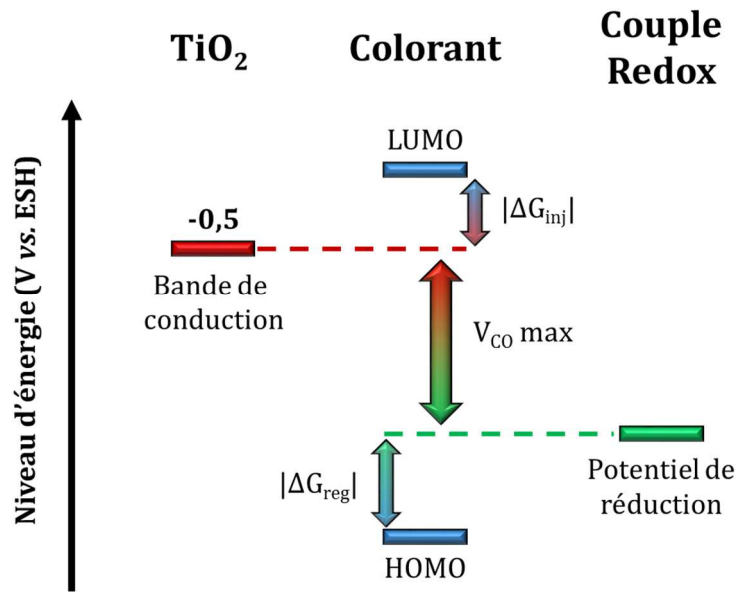


Figure 4.2. Diagramme d'énergie du fonctionnement d'une DSSC.

L'ingénierie moléculaire des colorants pour les cellules à colorant doit porter attention à plusieurs points^{247,248} :

- Les colorants doivent posséder une gamme d'absorption couvrant bien le spectre solaire afin de capter un maximum de photons mais également des coefficients d'extinction molaire importants.
- Ils doivent posséder un point d'ancrage sur le TiO₂. Généralement, ces points d'ancrage sont constitués d'un acide carboxylique ou phosphonique ou bien encore d'un acide cyanoacrylique. D'autres points d'ancrage à base de pyridine²⁴⁹ ou de groupement silylés²⁴² ont par exemple également été développés. Peuvent aussi être utilisés les groupements -SO₃H ou -PO₃H₂.
- Avoir un niveau d'énergie de la LUMO permettant l'injection de l'électron dans le semi-conducteur inorganique et une HOMO permettant la régénération du colorant par l'électrolyte (voir figure 4.2).

1.2.1 Les complexes au Ruthénium

Historiquement, les colorants les plus utilisés étaient des complexes de ruthénium et de bipyridine. Par exemple, le complexe utilisé par O'Reagan et Grätzel en 1991 est le trimère $\text{Ru}(2,2'\text{-bipyridine-4,4'-(diacide carboxylique)}_2)(\mu\text{-(CN)Ru(CN)(2,2'\text{-bipyridine})}_2)_2$ dont la synthèse avait été décrite 1 an auparavant.^{238,250,251} Très rapidement, de nouveaux complexes de ruthénium ont été développés. C'est en particulier le cas du complexe **N3** (cis-di(thiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II)), ou de son analogue

possédant deux fonctions acide saponifiées et des tétrabutylammoniums comme contre ions **N719**, qui dès 1993 permettent d'atteindre la barre symbolique de conversion des 10%.²⁵² Il s'en est suivi une recherche consistant à optimiser ces matériaux. Une première modification de la structure remplaçant les ligands bipyridyl autour de l'atome de ruthénium par une terpyridine tout en rajoutant un ligand thiocyanate, a permis de synthétiser le colorant **N749**, aussi connu sous le nom commercial de « black dye ». L'apparition d'une bande de MLCT (metal-ligand charge transfert) supplémentaire permet l'augmentation de la gamme d'absorption dans l'infrarouge et ainsi améliore les performances photo-électriques jusqu'à 10,3%. L'ajout de groupements bis-thiophènes sur **CYC-B1**²⁵³ et **CYC-B11**²⁵⁴ permet de monter les niveaux d'énergie HOMO/LUMO du fait de l'effet donneur induit par ces groupements. Ainsi, une meilleure force motrice d'injection est obtenue ($|\Delta G_{inj}|_{CYC-B11} > |\Delta G_{inj}|_{N749}$) et améliore de ce fait les performances. De plus, les groupements thiophène augmentent l'intensité du MLCT et ainsi confèrent aux complexes de meilleurs coefficients d'absorption molaire et une plus large gamme d'absorption. Des rendements records pour des complexes de ruthénium de 11,5% ont été atteints pour **CYC-B11**²⁵⁴.

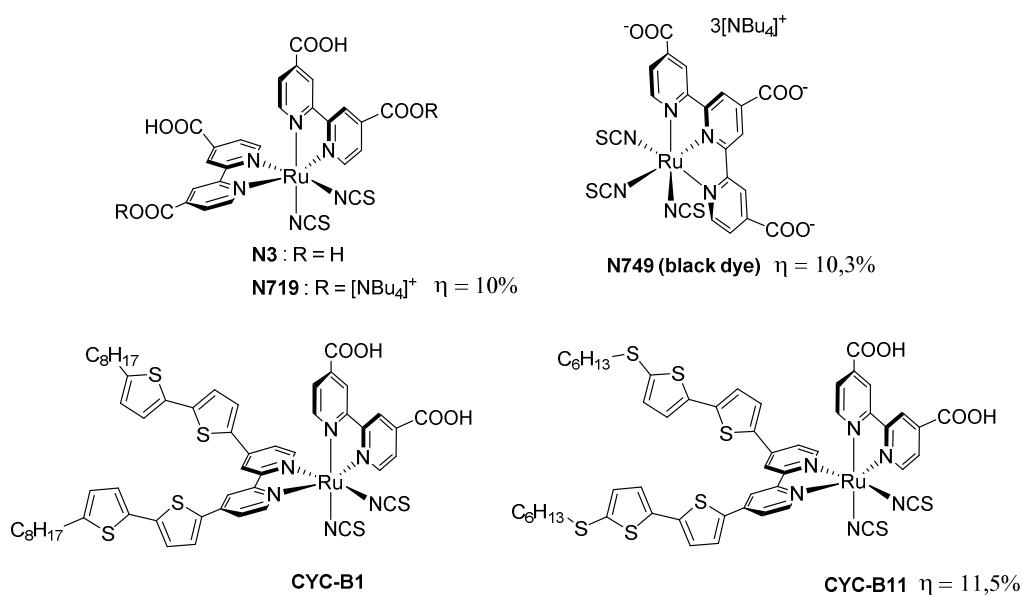


Figure 4.3. Structures moléculaires des complexes de ruthénium **N3**, **N749**, **CYC-B1** et **CYC-B11**.

1.2.2 Les colorants organiques

Ces complexes de ruthénium servent toujours de standards de comparaison pour de nombreuses équipes dans le monde, effectuant des recherches sur les DSSC. Malgré tout, le ruthénium reste un métal de transition rare et onéreux. Ceci a donc servi de motivation afin de développer des colorants organiques pouvant remplacer ces complexes. Les avantages des colorants organiques sur les complexes de ruthénium sont les suivants : 1) ils peuvent être préparés, purifiés et caractérisés plus facilement et à plus bas coût, 2) ils possèdent des

coefficients d'extinction molaire plus élevés pouvant aller au-delà de $100\,000\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ et leur propriétés spectrales sont également plus facilement modulables, 3) la grande variété de structures moléculaires et de modifications disponibles autour des chromophores permet de contrôler aussi bien les propriétés optiques qu'électrochimiques, 4) ils permettent de s'affranchir d'utiliser un métal rare et ainsi ne pose pas de problème quant à la limitation des ressources.

Afin de présenter de bonnes performances de photoconversion, les molécules doivent posséder plusieurs caractéristiques distinctes. Elles doivent entre autres posséder un point d'ancrage dans le TiO_2 permettant son adsorption à la surface de ce semi-conducteur. Il est également commun d'introduire sur ces molécules un système « push-pull » composé d'un motif électrodonneur fort ainsi que d'un système électroattracteur. Il en résulte un moment dipolaire fort qui a un double rôle. Premièrement, il favorise l'injection des électrons dans la bande de conduction du TiO_2 . Deuxièmement, il permet la formation de bandes à transfert de charges, améliorant l'absorption dans le domaine du visible des molécules. Afin d'augmenter d'avantage cette absorption, il est également classique d'intercaler un colorant connu comme une porphyrine ou un pérylène entre les groupements donneur et accepteur.

Les molécules utilisant des groupements donneur et accepteur espacés par de simples systèmes π ont donné lieu à énormément de recherches et la liste des molécules synthétisées serait trop exhaustive. Ce domaine a d'ailleurs déjà donné lieu à de nombreuses revues contenant plusieurs centaines de références.^{248,255-257} Les molécules les plus marquantes ayant données les meilleurs rendements de conversion dans ce domaine sont celles exposées dans la figure 4.6. La première à avoir passé la barre des 10% est la molécule **C219** publiée par l'équipe du professeur Wang (voir figure 4.6).²⁵⁸ La partie donneuse d'électrons (« push ») est constituée du motif triphénylamine, de l'EDOT et du dithiénylosilole. La partie attractrice est quant à elle constituée du groupement cyanoacrylique qui sert également de fonction d'ancrage. Tout le système est bien entendu π -conjugué et conduit très bien les électrons d'un bout à l'autre de la molécule. Ceci permet donc une meilleure injection de l'électron dans le TiO_2 . De plus, la triphénylamine forme des carbocations stables. Le trou formé après injection de l'électron sera donc situé très probablement sur la TPA qui est localisé loin de la fonction d'ancrage et près de l'électrolyte, évitant ainsi les recombinaisons géminées et favorisant la régénération du colorant par le couple redox. Cette molécule a permis d'atteindre des rendements de conversion photo-électrique de 10,3%.

Deux ans plus tard, Grätzel *et al.* publient la molécule **Y123** (figure 4.6).^{244,259} Cette molécule est basée sur le même principe. En combinant avec le couple redox $[\text{Co}(\text{bpy-pz})_2]^{3+/2+}$, des V_{Co}

impressionnantes de plus de 1 V ont été atteintes, ce qui a permis des rendements de 10,1% (contre seulement 6,57% pour le couple I³⁻/I⁻).

Plus récemment, la molécule **RK1** (voir figure 4.5) a été préparée²⁶⁰ en seulement cinq étapes (contre sept pour **C219** et neuf pour **Y123**). L'ajout d'un groupement benzothiadiazole accepteur entre le noyau donneur et le point d'ancrage permet de stabiliser le radical cation sur la molécule et évite les recombinaisons.²⁶¹ Elle a permis d'atteindre des rendements de conversion de 10,2% avec une très bonne stabilité et seulement une très légère baisse des performances des dispositifs après plus de 200 jours. Il est intéressant de noter que cette molécule fait partie de celles utilisées pour les panneaux solaires tests ayant été fixés sur le palais des congrès de l'EPFL et est issue d'un groupe de recherche français localisé à Grenoble (voir figure 4.4).²⁶²



Figure 4.4. Dispositifs photovoltaïques basés sur la technologie de cellule à colorant récemment ajoutés au palais des congrès de l'EPFL.

Toutes ces molécules possèdent des chaînes alkyles jouant deux rôles bien définis : 1) elles permettent d'éviter l'agrégation du colorant sur le TiO₂ par diminution de l'empilement π - π et ainsi augmenter la J_{cc} ²⁴⁸, 2) elles forment un réseau aliphatique et ainsi couvrent la surface du TiO₂, évitant l'approche de la forme oxydée du couple redox de l'électrolyte ; ceci a pour effet d'augmenter la V_{co} et la stabilité à long terme des cellules solaires.

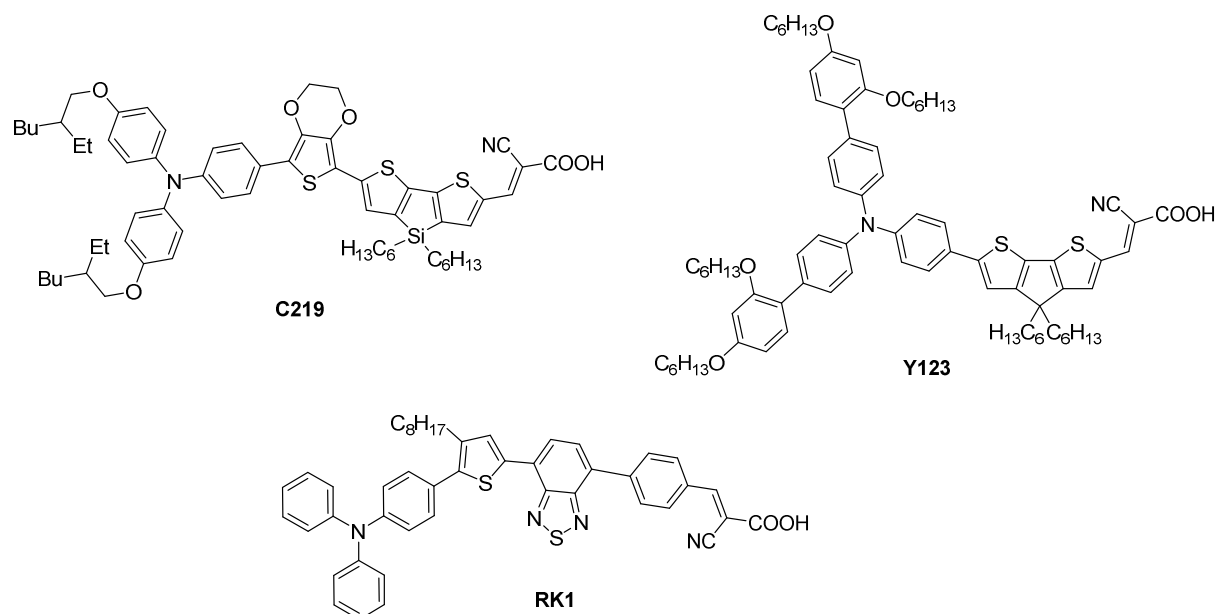


Figure 4.5. Structures moléculaires de trois de molécules « push-pull » **C219**²⁵⁸, **Y123**²⁴⁴ et **RK1**²⁶⁰.

Jadis limitée à la fonctionnalisation simple du colorant/chromophore (par addition d'un simple point d'ancrage sur le TiO₂), la recherche actuelle sur ces matériaux consiste à leur fournir également un caractère « push-pull » plus complexe. Pour exemple, en 1993, une simple porphyrine complexée au cuivre **CuP** (voir figure 4.7), possédant uniquement des fonctions d'ancrage, atteint un rendement de conversion de 2,6%.²⁶³ En 2011, la porphyrine **YD2-o-C8**, issue d'une longue étude d'ingénierie moléculaire, elle-même découlant de **YD2** (9,5%), permet d'atteindre 11,9% de rendement.²³⁹ L'ajout d'un « push » (la diphénylamine) et d'un « pull » (l'acide servant de point d'ancrage) permet d'obtenir une meilleure injection de l'électron dans le TiO₂. La propriété d'absorption de la molécule est quant à elle assurée par le cœur chromophore. De plus, des chaînes alkoxy ont été ajoutées en position *méso* de la porphyrine permettant d'améliorer les performances, comme vu précédemment. Une étude d'ingénierie moléculaire plus poussée concernant le motif diphénylamine, par l'ajout d'un cycle benzénique, l'ajustement de la quantité de chaînes alkyles, mais aussi la modification de la tête électroattractrice a permis de préparer **SM371** et **SM315** et d'atteindre des rendements records de 12,0% et 13,0%, respectivement.²⁶⁴

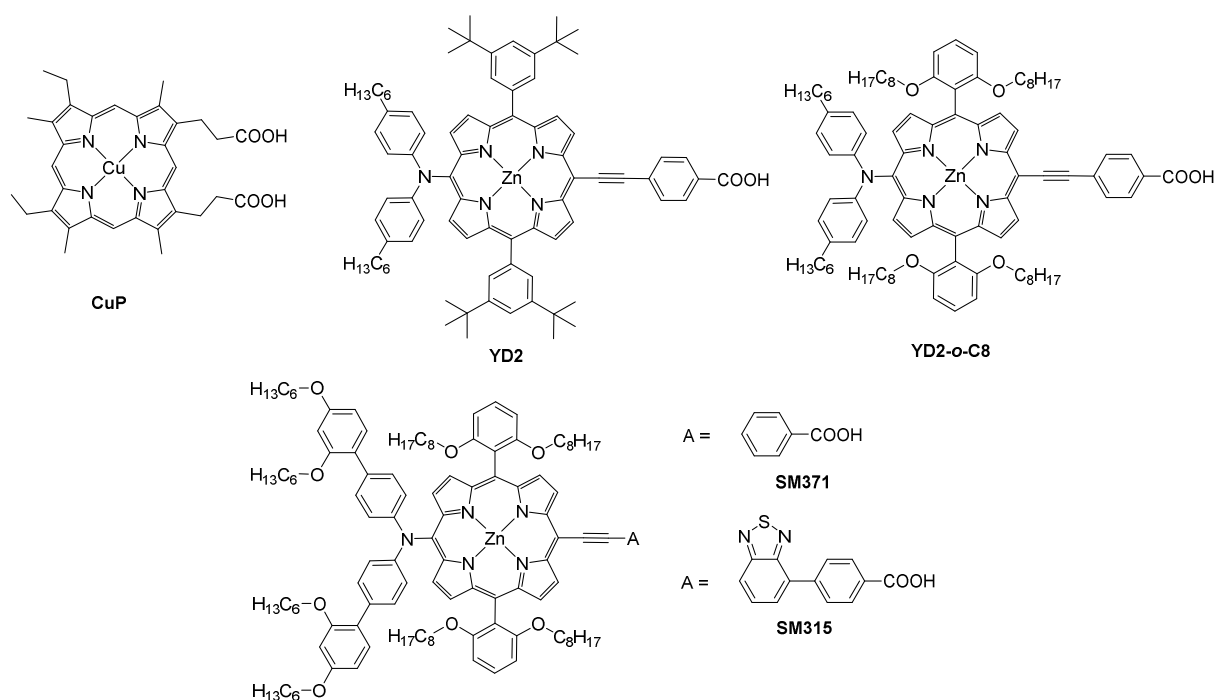


Figure 4.6. Structures moléculaires de porphyrines utilisées dans des DSSC.

Début 2015, Wang *et al.* ont publié simultanément deux articles avec des molécules très similaires basées sur des indenopérylènes *N*-annelés (voir figure 4.7).^{240,241} Le caractère électrodonneur est assuré par le pérylène et le caractère attracteur par le motif acide benzothiadiazolebenzoïque. Les orbitales HOMO sont surtout localisées sur l'indenopérylène alors que les orbitales LUMO se retrouvent autour du motif attracteur. Ces molécules possèdent de bonnes absorptions allant de 400 nm à 650 nm dues au transfert de charge intramoléculaire. En utilisant le couple redox $[\text{Co}(\text{Cl-phen})_3]^{3+/2+}$, des V_{CO} frôlant le volt ont été atteintes et ont permis d'obtenir des rendements de conversion de 12,5%.

Tableau 4.1. Récapitulatif des propriétés photoélectriques des molécules de Wang *et al.*^{240,241}

Composé	J_{cc} (mA.cm ⁻²)	V_{CO} (V)	FF(%)	RCE (%)
C272	15,81	0,897	74,4	10,6
C275	17,03	0,956	77,0	12,5
C276	15,54	0,818	73,6	9,4
C277	19,42	0,820	72,4	11,5
C278	19,64	0,843	72,8	12,0

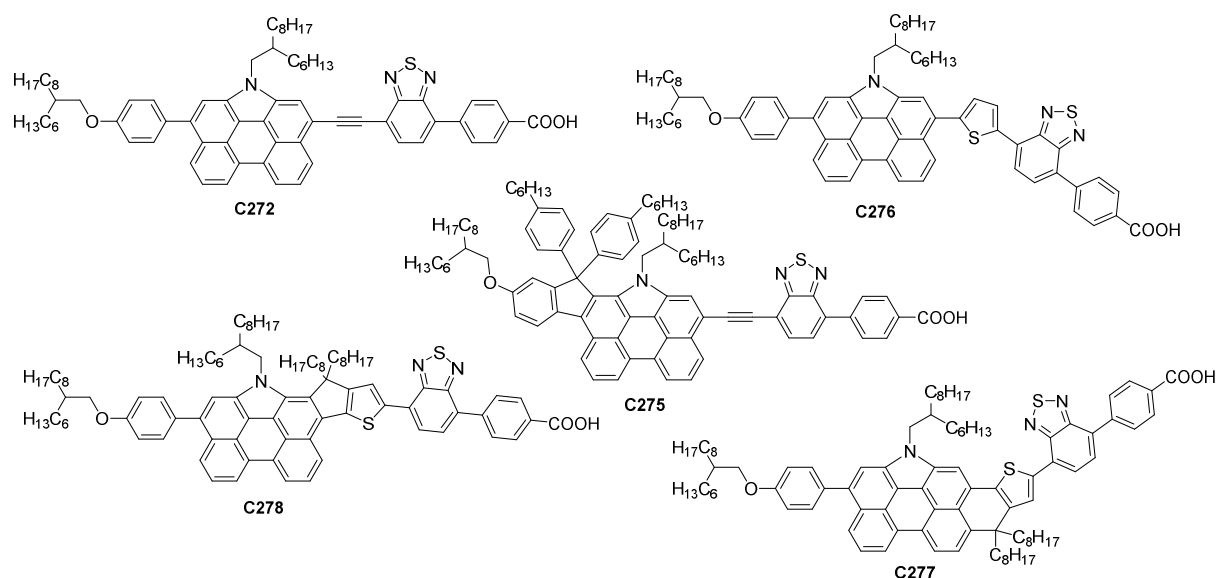


Figure 4.7. Structures moléculaires de **C272**²⁴¹, **C275**²⁴¹, **C276**²⁴⁰, **C277**²⁴⁰ et **C278**²⁴⁰.

Finalement, afin d'augmenter la gamme spectrale d'absorption des cellules solaires à colorants, certaines équipes ont eu recours à la co-adsorption de deux colorants sur le TiO₂. Le principe consiste à l'adsorption de deux chromophores complémentaires mises en solution ensemble. En utilisant cette technique, et en combinant la molécule « push-pull » **ADEKA-1** et la coumarine **SDF-5** (figure 4.8), un rendement de 12,8% a été atteint avec une V_{CO} de plus de 1 V en utilisant le couple redox [Co(Cl-phen)₃]^{3+/2+}.²⁴² Il est également à noter que pour ces deux molécules, la fonction d'ancrage dans le TiO₂ est constituée de trialkoxysilane qui apporte une meilleure durabilité face aux électrolytes constitués d'eau ou d'acétonitrile que les groupements acides carboxyliques.

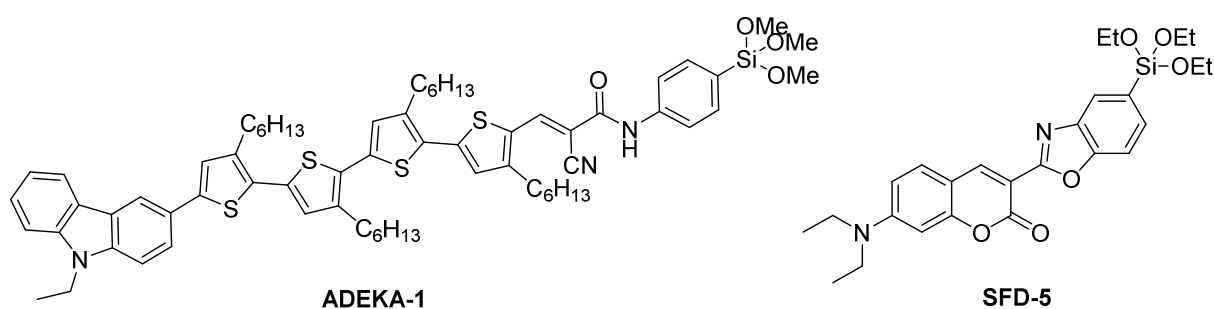


Figure 4.8. Structure moléculaire des molécules co-adsorbées **ADEKA-1** et **SDF-5**.²⁴²

1.2.3 Cas particulier des BODIPYs

Les BODIPYs ont déjà fait l'objet d'études en tant que colorant pour les DSSC.²⁶⁵ Les records de conversion affichés sont loin d'être aussi impressionnants que ceux annoncés précédemment.

C'est certainement dû à leur gamme d'absorption trop étroite, ce qui oblige à développer de nouvelles architectures par ingénierie moléculaire afin d'améliorer cette propriété. Les BODIPYs possèdent malgré tout de nombreux atouts tels que la facilité de fonctionnalisation et la photostabilité. Une vingtaine de publications font état de l'utilisation de BODIPY dans des DSSC. Les molécules peuvent être divisées en trois catégories suivant l'endroit où sont placés les groupements donneurs et accepteurs autour du motif BODIPY (voir figure 4.9).

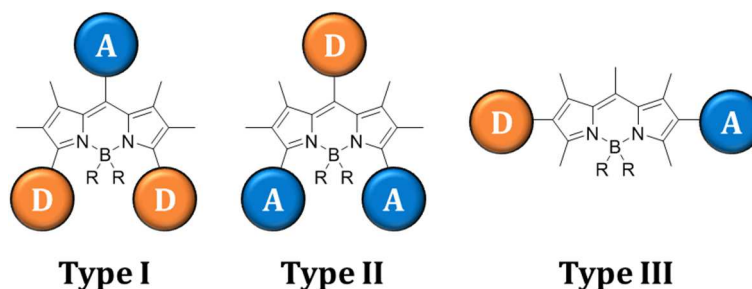


Figure 4.9. Types I, II et III des motifs BODIPYs selon la position du donneur (D) et de l'accepteur (A).

Les premiers BODIPYs ayant fait l'objet d'études dans des DSSC étaient très peu substitués et possédaient donc une gamme d'absorption très étroite et trop limitée ainsi que d'autres caractéristiques pas adaptées, comme le manque de chaînes aliphatiques protégeant la surface du TiO₂, pour une utilisation dans des cellules à colorant. Les rendements de conversion atteints étaient très faibles (de l'ordre de 0,1 %).²⁶⁶

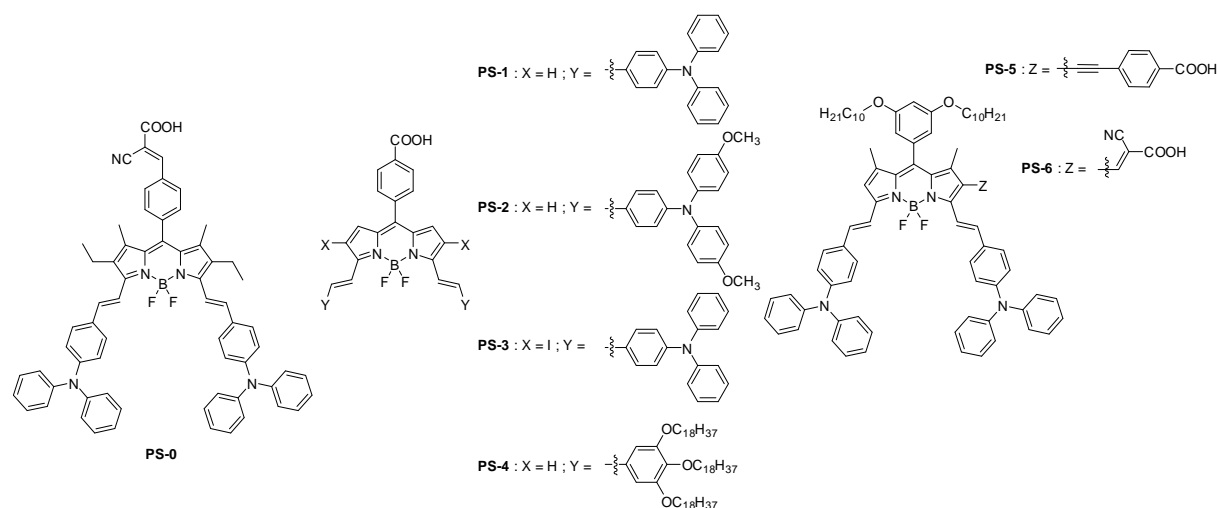


Figure 4.10. BODIPYs de type I synthétisés par Akkaya *et al.*^{267,268}

En 2008, Akkaya *et al.* ont publié le premier BODIPY de type I (**PS-0** sur le figure 4.10) possédant des propriétés et des résultats intéressants dans le cadre d'une utilisation en DSSC.²⁶⁷ Ainsi, un rendement de conversion de 1,66% a été obtenu. Forts de ce résultat, les même auteurs publient deux ans plus tard, en collaboration avec le professeur Grätzel, une famille de BODIPY de type I ainsi que deux exemples de BODIPY mixant le type I et le type III (groupements donneurs en

positions 3,5 et point d'ancrage sur une position β -pyrrolique).²⁶⁸ Dans ces deux cas, le groupement donneur est généralement une triphénylamine et le groupement attracteur (acide carboxylique ou cyanoacrylique) est situé en position *méso*. Des résultats prometteurs ont été atteints (voir tableau 4.2).

Tableau 4.2. Récapitulatif des données photovoltaïques des BODIPYs synthétisés par Akkaya *et al.*^{267,268}

Composé	J _{cc} (mA.cm ⁻²)	V _{co} (V)	FF(%)	RCE (%)
PS-0	4,03	0,56	74	1,66
PS-1	9,17	0,43	62	2,46
PS-2	4,52	0,46	63	1,32
PS-3	1,05	0,35	61	0,23
PS-4	5,45	0,47	71	1,81
PS-5	3,74	0,52	71	1,40
PS-6	2,55	0,42	70	0,75

Les exemples de systèmes de type II sont peu nombreux. Le plus marquant est **YH-1**, publié en 2013.²⁴⁹ Le groupement donneur constitué de la diphénylamine et du carbazole est situé en position 8 du BODIPY, tandis que les attracteurs formés par les deux pyridines sont situés sur les positions 3,5. Ces groupements pyridine servent également de point d'ancrage sur le TiO₂. Les assez mauvais rendements de conversion obtenus (de l'ordre de 0,4%), sont expliqués par les auteurs comme étant dus à un empilement π trop fort du colorant au niveau du semi-conducteur, réduisant ainsi l'injection de l'électron dans la bande de conduction du TiO₂. L'ajout d'un co-adsorbant (chenodeoxycholic acid, CDCA) permet d'améliorer un peu les performances mais les V_{co} restent assez basses (de l'ordre de 350 mV). Ceci est dû à une vitesse de recombinaison trop rapide entre I³⁻ et le TiO₂, possiblement elle-même due au manque de chaînes alkyles protégeant la surface du semi-conducteur de ce type de recombinaison. De plus, la LUMO de **YH-1** n'est que légèrement plus haute que la bande de conduction du TiO₂, limitant thermodynamiquement le transfert d'électron. Les auteurs ont ensuite amélioré leur système en enlevant les points d'ancrage pyridines et en rajoutant des chaînes alkyles sur le cœur BODIPY, tout en plaçant le groupement acide carboxylique en bout de chaîne portée par le carbazole, mais les résultats obtenus n'ont pas été non plus à la hauteur de leurs ambitions (0,65% de rendement de conversion).²⁶⁹

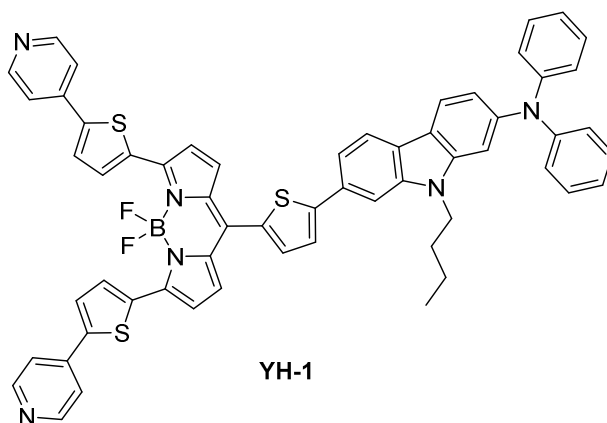


Figure 4.11. Structure moléculaire de **YH-1**.²⁴⁹

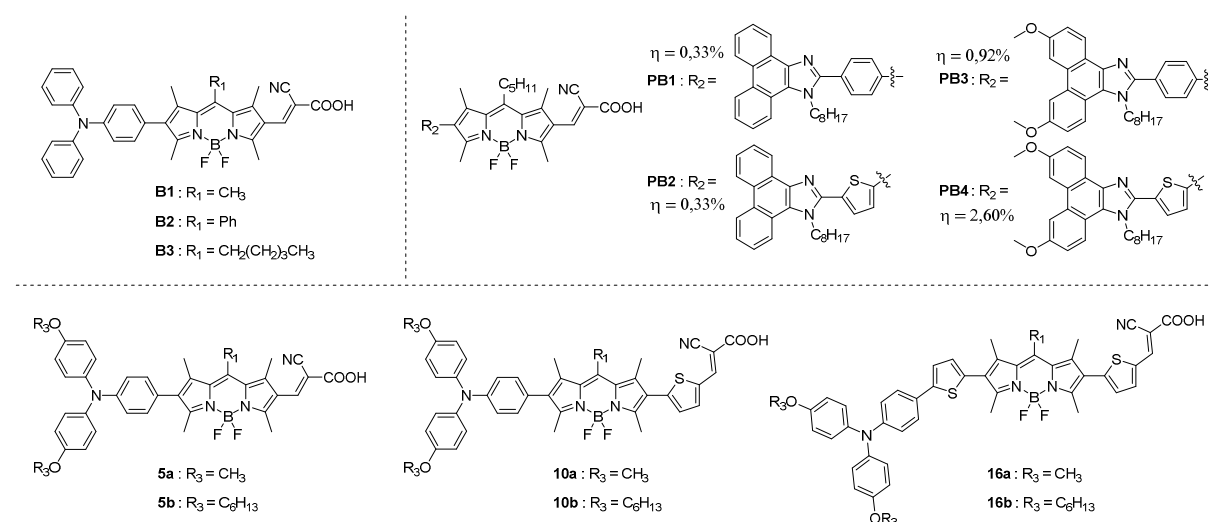


Figure 4.12. Exemples de BODIPYs de type III issus de la littérature avec leurs rendements de conversion énergétique correspondant.²⁷⁰⁻²⁷²

Plusieurs systèmes « push-pull » utilisant le motif BODIPY comme π -espaceur (de type III) ont été décrits dans la littérature.²⁷⁰⁻²⁷² Il s'agit dans ce cas de placer un groupement donneur en position 2 et un groupement attracteur et la fonction d'ancrage dans le TiO_2 en position 6. Les premiers BODIPY de type III préparés dans cette optique (**B1**, **B2** et **B3**) étaient constitués d'une simple triphénylamine comme groupement donneur et d'un groupement cyanoacrylique comme attracteur (voir figure 4.12).²⁷⁰ L'ajout d'une chaîne alkyle en position 8 a permis de diminuer l'empilement π à la surface du TiO_2 et de diminuer la recombinaison des charges, ce qui a pour effet d'augmenter la J_{CC} et la V_{CO} . Ainsi, un rendement de conversion de 1,83% a pu être atteint. Le même groupe a également remplacé la triphénylamine par un groupement phenantroimidazole (**PB1**, **PB2**, **PB3** et **PB4** sur la figure 4.12).²⁷¹ L'ajout des groupes méthoxy sur la phenantroimidazole permet d'obtenir un groupement plus donneur et ainsi monter les niveaux d'énergie des orbitales frontières ; de même l'ajout du groupement thiophène vis-à-vis du groupement phényle permet de diminuer le potentiel d'oxydation du colorant. Une HOMO plus haute signifie une meilleure injection des électrons dans la bande de conduction du TiO_2 .

Une LUMO plus haute favorise la régénération du colorant par l'électrolyte (tout en faisant attention de ne pas dépasser le niveau d'énergie du couple redox). Ce faisant, un rendement de 2,26% a été obtenu. Concernant le dernier exemple de type III (**5a**, **5b**, **10a**, **10b**, **16a** et **16b** sur la figure 4.12), il a été montré que l'ajout de groupements thiophènes entre le donneur et le cœur BODIPY et entre ce dernier et l'accepteur, a une influence aussi bien sur les propriétés électrochimiques qu'optiques.²⁷² Les conclusions à en tirer d'un point de vue électrochimiques sont les mêmes que précédemment. Les thiophènes apportent également de la planéité au système et ainsi augmentent la conjugaison et la délocalisation des électrons de la triphénylamine au groupement attracteur. Ceci a pour conséquence d'augmenter la gamme d'absorption de la molécule. Seuls les résultats photovoltaïques concernant **16a** sont connus et un bon rendement de 2,93% a été obtenu.

Tableau 4.3. Récapitulatif des données photovoltaïques des BODIPYs de type III.²⁷⁰⁻²⁷²

Composé	J _{cc} (mA.cm ⁻²)	V _{co} (V)	FF(%)	RCE (%)
B1	3,92	0,55	59	1,28
B2	1,56	0,50	64	0,50
B3	4,38	0,58	72	1,83
PB1	1,12	0,51	57	0,33
PB2	1,20	0,50	54	0,33
PB3	2,64	0,54	64	0,92
PB4	5,10	0,61	72	2,26
16a	11,14	0,46	0,58	2,93

Le record de conversion détenu par un BODIPY ne fait pourtant pas partie des trois catégories exposées ci-dessus. La stratégie employée par les auteurs de ce record est différente. En effet, ils n'ont pas utilisé de motif « push-pull » autour du squelette BODIPY mais ont privilégié une extension du système π en augmentant la conjugaison du cœur BODIPY. Ils ont condensé des isoindoles à la place des pyrroles habituellement condensés sur un aldéhyde ou un chlorure d'acyle pour donner un BODIPY.²⁷³

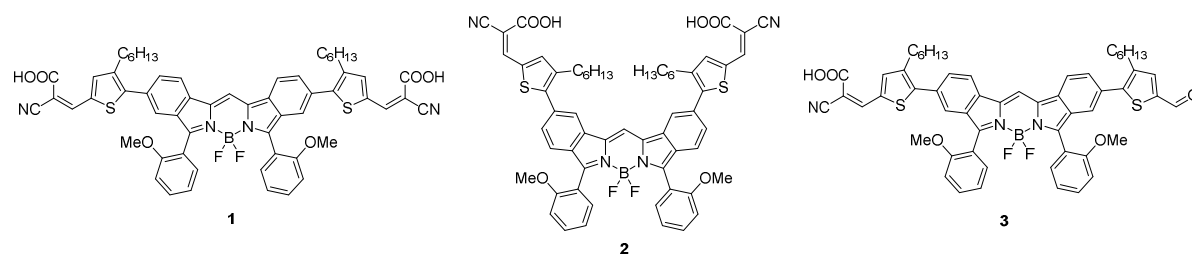


Figure 4.13. BODIPYs isoindoles synthétisés par Kubo *et al.*²⁷³

La position de la fonction d'ancrage ainsi que le nombre de fonctions d'ancrage ont fait partie de l'étude proposée par les auteurs. Les groupements acides cyanoacryliques ont été fixés à l'isoindole en position 5 et 6 par le biais d'un pont thiophène. Le fait d'étendre la conjugaison par des isoindoles permet de moduler les propriétés électrochimiques et optiques des BODIPY. Cela

permet entre autres de déplacer les maxima d'absorption vers des plus hautes longueurs d'onde. Les gammes d'absorption semblent assez limitées (voir figure 4.14.a) de 550 nm à 700 nm, mais une fois adsorbées sur le TiO₂ les molécules montrent une absorption de 350 nm à presque 800 nm (figure 4.14.b). De plus les niveaux des orbitales frontières HOMO/LUMO sont tout à fait adaptés pour une utilisation dans des cellules à colorants. Dans les deux cas, les composés **1** et **3** possèdent de meilleures caractéristiques que **2**. Elles n'ont pas de trous dans leurs spectres d'absorption autour de 550 nm et leurs orbitales LUMO sont plus hautes en énergie, ce qui favorise thermodynamiquement l'injection des électrons dans la bande de conduction du TiO₂.

En revanche, les calculs de DFT montrent, d'une part, que les orbitales HOMO se situent autour du cœur BODIPY et d'autre part que la LUMO de **2** est beaucoup plus localisée que celles des composés **1** et **3** autour des groupements attracteurs acides cyanoacryliques. La position du groupement thiophène acide cyanoacrylique semble donc avoir une influence importante sur la délocalisation des électrons du système π . De plus le calcul DFT a révélé que le moment dipolaire de **2** était trois fois plus grand que ceux de **1** et **3** (13,2 D pour **2** contre 4,5 et 4,0 pour **1** et **3** respectivement). Un plus grand moment dipolaire permet de favoriser la vitesse d'injection des électrons (figure 4.14).

Les performances photovoltaïques de ces molécules sont assez impressionnantes par rapport aux exemples discutés précédemment. En effet, elles ont toutes les trois donné des valeurs de courant à court-circuit de l'ordre de 19 mA.cm⁻². Les V_{co} atteintes sont de l'ordre de 0,54 V et le facteur de forme atteint près de 60% en ce qui concerne **2**. Ceci a pour effet de pousser le rendement de conversion de **2** à 6,06%, ce qui constituait alors un record pour un BODIPY pour une utilisation en DSSC. La courbe d'efficacité quantique externe de **2** montre que 80% des photons sont convertis en énergie électrique de 600 nm à 750 nm.

Tableau 4.4. Récapitulatif des données photovoltaïques des BODIPYs isoindoles synthétisés par Kubo *et al.*

Composé	J _{cc} (mA.cm ⁻²)	V _{co} (V)	FF(%)	RCE (%)
1	19,24	0,53	51	5,24
2	19,02	0,54	59	6,06
3	17,21	0,55	58	5,48

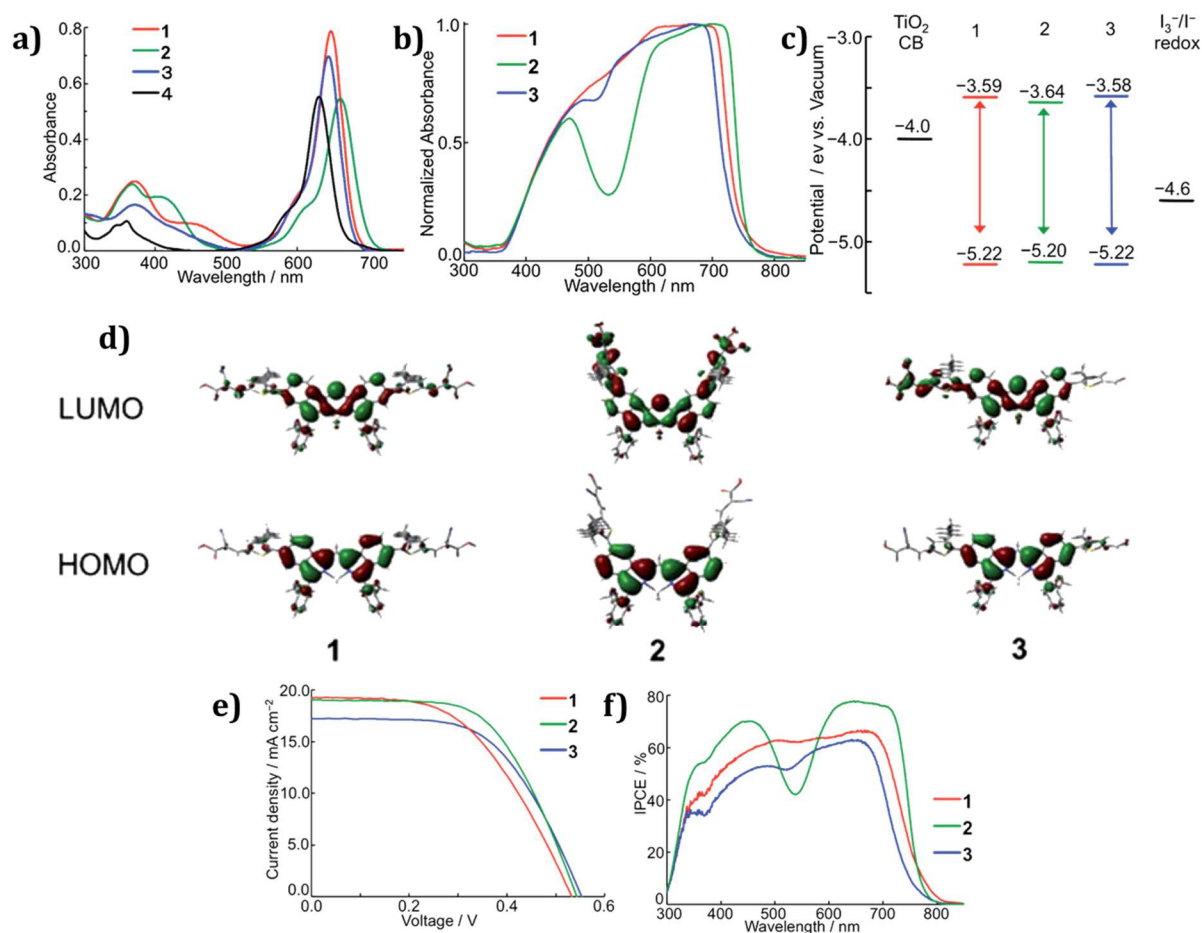


Figure 4.14. a) Spectres d'absorption des BODIPYs isoindoles préparés par Kubo *et al.* dans le THF ; b) Spectres d'absorption normalisés sur des films de TiO₂ ; c) Niveaux d'énergie des orbitales frontières HOMO et LUMO ; d) Surfaces des orbitales frontières calculées par DFT ; e) Courbes J(V) ; f) Courbes d'EQE.

1.3. Stratégies adoptées pour ce travail

Deux familles de BODIPYs spécialement conçues pour une utilisation dans des cellules à pigments photosensibles ont été synthétisées au cours de ces travaux de thèse. Dans un premier temps, des molécules basées sur une architecture de type I ont été synthétisées, en utilisant des groupements donneurs à base de thiophènes (moins forts que des triarylamines). Sept colorants ont été synthétisés, caractérisés et testés dans des cellules solaires.

Dans un second temps, deux BODIPYs de type III ont été préparés. Ces molécules sont inspirées de la première génération synthétisée ainsi que des travaux de Grätzel sur les porphyrines disposant du record de conversion mondiale.^{239,264,274}

2. Première génération

La réflexion et l'ingénierie moléculaire ayant amené à la synthèse des BODIPYs de cette première génération sont basées sur la construction d'édifices de type I. Les positions 3,5 ont été

fonctionnalisées par des groupements styryles portant des thiophènes. Le thiophène est un donneur d'électrons plus faible que les triarylamines (triphénylamine ou julolidine, par exemple). Ceci devrait permettre de moduler plus finement les caractéristiques optiques et électrochimiques du BODIPY.

Un second aspect à prendre en compte dans cette étude d'ingénierie moléculaire est la fonctionnalisation de l'atome de bore. En effet, il a été montré que remplacer les atomes de fluor par des chaînes alkyles ou alkoxy permet entre autres d'augmenter la solubilité et la stabilité du BODIPY mais surtout d'encombrer les colorants évitant ainsi leur agrégation.^{173,213,215}

La position qui a été choisie pour porter la fonction d'ancrage est la position *méso*, ou 8. Les travaux précédents ont démontré le bon fonctionnement de l'ancrage et de l'injection de l'électron dans le TiO₂ dans cette position.^{267,268}

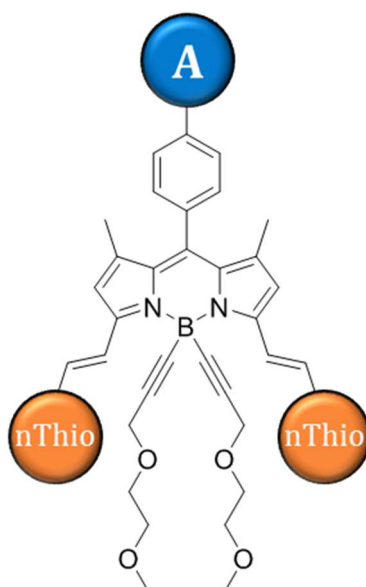


Figure 4.15. Schéma général de la famille de BODIPYs de première génération.

2.1. Synthèse des colorants

La synthèse des BODIPYs de cette première génération de colorants s'est déroulée en étroite collaboration avec les partenaires s'occupant des dispositifs photovoltaïques. Ainsi, la réflexion s'est déroulée en deux temps. D'abord, une famille de trois molécules a été préparée en faisant varier le nombre de thiophènes des groupements styryles. Après en avoir extrait le meilleur candidat d'un point de vue caractéristiques photovoltaïques, des dérivés de celui-ci ont été synthétisés. Ainsi, le mono-styryle et la version sans fonctionnalisation du bore, analogues à ce composé record ont été préparés. La nature du groupement attracteur servant de fonction d'ancrage a également fait l'objet d'une étude.

La nomenclature qui sera utilisée pour les produits finaux est la suivante : **S_xTPA** où **S** désigne le nombre de fonctions styryles portées par les positions 3,5 avec $x = 1$ ou 2 , **T** est la nature du thiophène (**T** pour mono-thiophène, **TT** pour thiéno[3,2-*b*]thiophène et **bisT** pour bis-thiophène), **P** désigne la présence ou non de chaînes alcynes polyéthylène glycol sur l'atome de bore et **A** la nature de l'accepteur (**A** pour un simple acide carboxylique et **CA** pour un acide cyanoacrylique).

La première série ayant été envoyée aux collaborateurs au Japon était constituée de trois molécules : **S₂TPA**, **S₂TTPA** et **S₂bisTPA**. Ces colorants ont été synthétisés en quatre étapes chacun (sans compter la synthèse du BODIPY de départ **0**). La première étape consiste en une condensation de Knoevenagel entre un aldéhyde et les méthyles des positions 3 et 5 du BODIPY. Cette réaction a été étudiée plus en détail lors de l'introduction. Les rendements associés à cette étape dépendent surtout de la nature de l'aldéhyde utilisé. Ils sont de 25% pour l'aldéhyde du mono-thiophène, 47% pour le thiéno[3,2-*b*]thiophène et 70% pour le bis-thiophène. Les composés **4.1**, **4.2** et **4.3**, avaient déjà fait l'objet d'une étude de conversion photovoltaïque dans des cellules à hétérojonction volumique organique.¹¹³

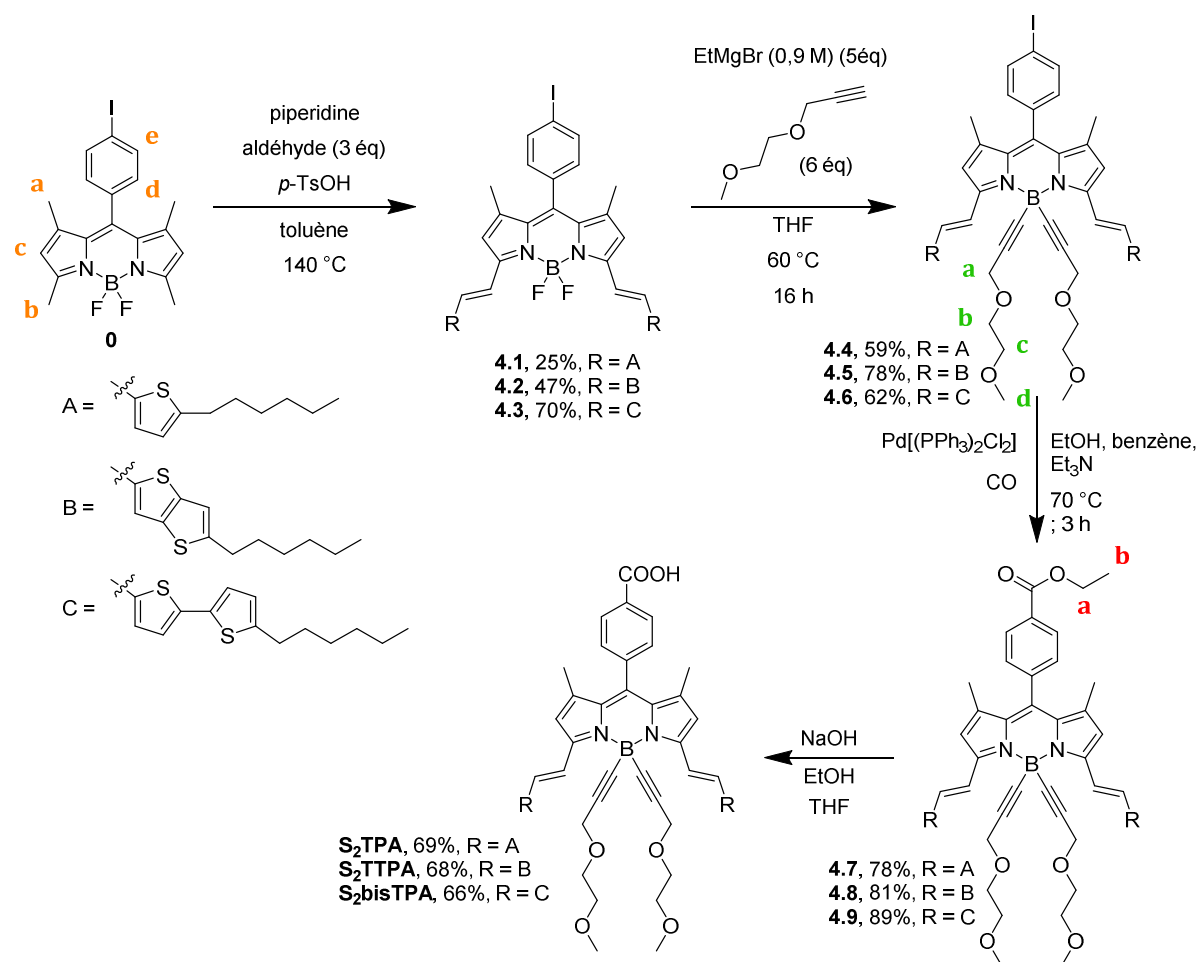


Figure 4.16. Schéma de synthèse des colorants **S₂TPA**, **S₂TTPA** et **S₂bisTPA**. Les lettres de couleurs correspondent aux signaux de ¹H RMN pouvant être observés sur la figure 4.18.

La seconde étape consiste à fonctionnaliser l'atome de bore.²²² Pour ce faire, un réactif de Grignard est formé *in situ* en utilisant un alcyne vrai et le bromure d'éthylmagnésium dans le THF. Un excès d'alcyne vis-à-vis du Grignard est engagé pour éviter la fonctionnalisation du bore par un groupement éthyle. Une fois le Grignard formé sur l'alcyne (2 h à 60 °C), il est canulé sur une solution de BODIPY dans le THF. La substitution nucléophile qui s'ensuit permet de substituer les atomes de fluor par l'alcyne correspondant (une nuit à 60 °C). Le choix des chaînes éthylène glycol provient du fait qu'elles apportent solubilité et polarité à la molécule, ce qui facilite les purifications. L'utilisation de chaînes alkyles linéaires n'aurait pas changé la polarité de la molécule, qui se serait retrouvée à co-éluer avec le produit de départ, rendant la purification plus difficile. Cette fonctionnalisation de l'atome de bore doit s'effectuer après la condensation de Knoevenagel car l'encombrement stérique apporté par les chaînes alkoxy empêche la fonctionnalisation des positions 3,5.¹⁷³

L'étape suivante consiste à introduire une fonction ester en position *méso*. Ceci a été réalisé par une carboalkoxylation. Ce type de réaction fait intervenir un catalyseur au palladium [Pd(PPh₃)₂Cl₂] en présence d'une amine tertiaire, d'un nucléophile (ici l'éthanol) et sous flux

continu de monoxyde carbone. Le mécanisme mis en jeu pour cette réaction est un cycle catalytique de type Heck, qui fut le premier à étudier ces carboalkoxylation.²⁷⁵ Il y a d'abord addition oxydante du palladium sur la liaison halogène-carbone, suivie d'une α,α -insertion du CO dans la liaison aryle-palladium obtenue par migration du CO. Ensuite, l'acylpalladium ainsi créé subit une attaque nucléophile de la part de l'éthanol. S'ensuit la formation de l'espèce $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{HI}]$ qui subit une élimination réductrice afin de régénérer le catalyseur. La triéthylamine est présente afin de capter le HI ainsi formé et forme un ammonium.^{276,277} Cette réaction avait déjà fait l'objet d'une étude générale sur les BODIPY et peut même être effectuée sur des halogènes portés en positions β -pyrroliques.²⁷⁸

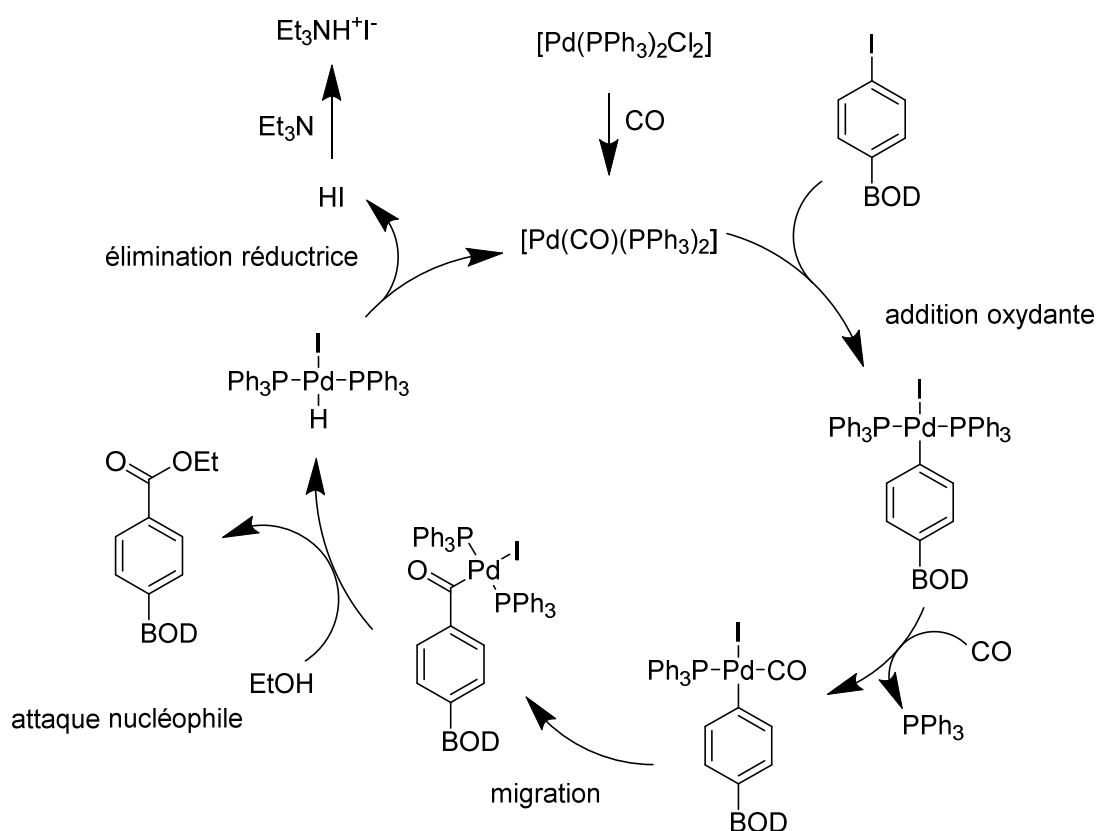


Figure 4.17. Mécanisme de carboalkoxylation proposé pour former un acide carboxylique en position *méso*.

Les carboalkoxylation s'effectuant sous flux de CO, des précautions supplémentaires doivent être prises pendant la réaction. Un détecteur de CO, qui doit être situé près du réacteur, ainsi qu'un bulleur en sortie de réfrigérant sont donc obligatoires. Ces réactions sont assez rapides, elles ne durent en général pas plus de 4 h à 70 °C. Elles ont donné lieu à des rendements très satisfaisants entre 80% et 90%.

La dernière étape consiste à saponifier l'ester créé en acide carboxylique. Ceci s'effectue dans des conditions standard de saponification, c'est-à-dire en utilisant une base comme la soude dans des solvants assez polaires. Les molécules obtenues étant très polaires, les colonnes de

purification sur gel de silice ont été effectuées avec environ 5% d'acide acétique dans l'éluant. Il a donc été nécessaire de refaire un lavage après colonne pour ne pas dégrader le BODIPY. Les rendements obtenus sont d'environ 68%. L'avantage d'avoir placé les chaînes éthylène glycol sur l'atome de bore, avant de finir la synthèse des acides, est qu'il ne peut pas se produire de substitution nucléophile de la part des ions hydroxyles afin de substituer les fluors. Ainsi, la molécule est protégée.

Chaque molécule synthétisée a bien entendu été caractérisée par RMN du ^1H et du ^{13}C ainsi que par spectroscopie de masse et micro-analyse. Les RMN du ^1H de chaque étape ayant amené à la synthèse de **S₂TPA** sont représentées ci-dessous (figure 4.18).

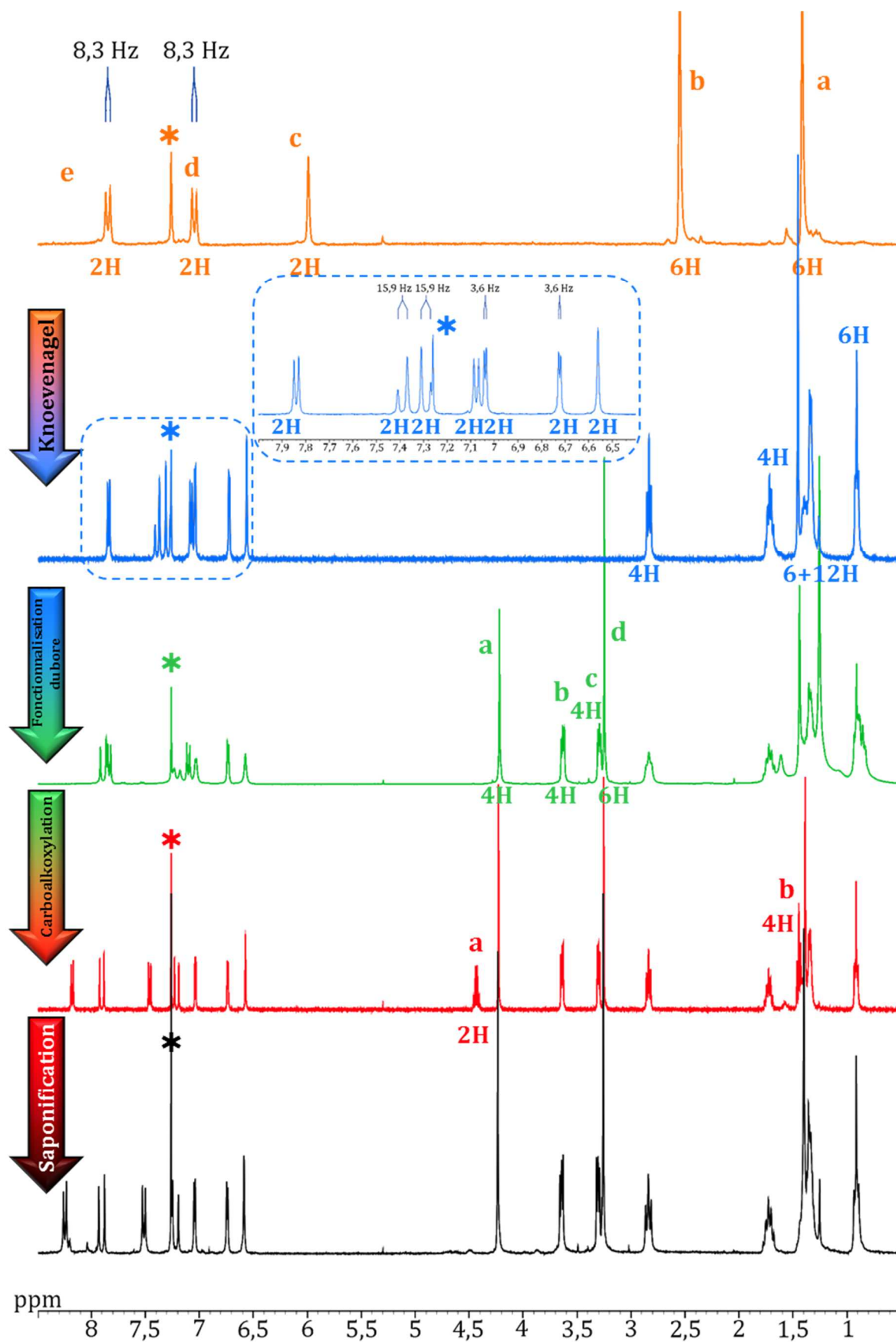


Figure 4.18. Spectres RMN du ^1H de chaque étape menant à la formation de S_2TPA . **4.0** (CDCl_3 , 200 MHz), **4.1** (CDCl_3 , 300 MHz), **4.4** (CDCl_3 , 300 MHz), **4.7** (CDCl_3 , 300 MHz) et S_2TPA (CDCl_3 , 300 MHz) à 298 K ; * = CHCl_3 .

Le spectre RMN ^1H du BODIPY de départ **4.0** peut être élucidé sans ambiguïté. Un système AB de deux doublets dans la région aromatique correspond aux protons du groupement phényle iodo porté par la position *méso*. Le singulet à 5,99 ppm est attribué aux protons des positions β -pyrrolique tandis que les deux singulets à 2,55 ppm et 1,41 ppm correspondent aux protons des méthyles situés en positions 3,5 et 1,7, respectivement.

La condensation de Knoevenagel apporte de nombreux changements sur la RMN du ^1H de **4.1**. Outre la disparition attendue du singulet correspondant aux protons des méthyles des positions 3 et 5, la majeure partie du changement se situe dans la partie aromatique. Il y a en effet apparition de quatre doublets. Deux doublets à 6,72 ppm et 7,04 ppm avec des constantes de couplage assez fines de 3,6 Hz peuvent être attribués aux protons des thiophènes. Un système AB constitué de deux doublets possédant des constantes de couplage de 15,9 Hz correspond aux doubles liaisons créées en position 3,5. Les constantes de couplage si larges sont caractéristiques d'une conformation *trans* des doubles liaisons. Afin d'attribuer précisément tous les signaux, une RMN NOESY (Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy) a été effectuée. Cette méthode permet d'observer les couplages des protons à travers l'espace. Le premier doublet des thiophènes à 6,72 ppm ne couple qu'avec le second doublet des thiophènes et peut donc être attribué aux protons les plus proches de la chaîne alkyle portée en position 2 de ces hétérocycles ($\text{H}_{\text{T}2}$ sur la figure 4.19). Les protons en β -pyrroliques quant à eux, couplent avec les protons $\text{H}_{\text{S}2}$. Le second signal des groupements styryles, plus déblindé ($\text{H}_{\text{S}1}$) peut donc être attribué aux protons pointant vers les atomes de fluor. Le couplage entre $\text{H}_{\text{T}1}$ et $\text{H}_{\text{S}2}$ peut également être observé. Toutes ces caractéristiques, mises bout à bout, supportent la conclusion selon laquelle les thiophènes sont orientés de manière à ce que l'atome de soufre pointent vers l'intérieur de la molécule. La conformation ne semble malgré tout pas fixée en solution car un couplage entre $\text{H}_{\text{T}1}$ et $\text{H}_{\text{S}1}$ est visible ainsi qu'entre H_{β} et $\text{H}_{\text{S}1}$, contrairement en solide où la conformation plane du système BODIPY-styryle-thiophène a été mise en évidence.¹¹³

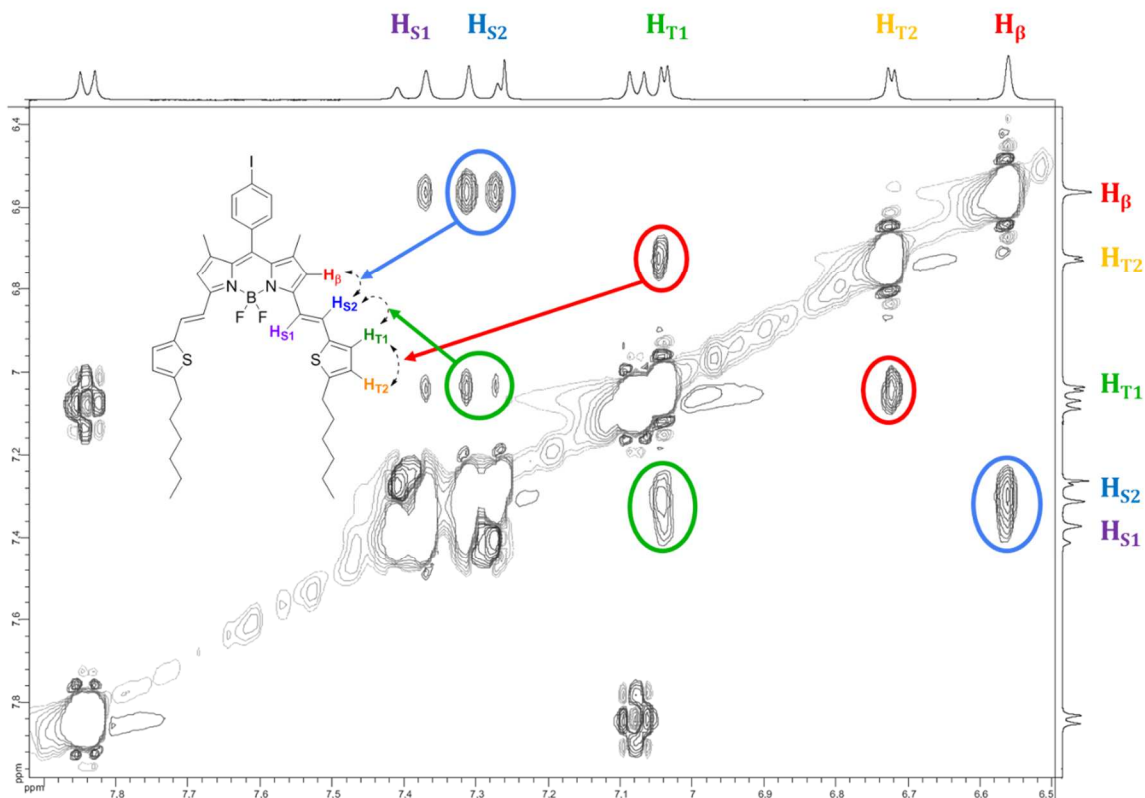


Figure 4.19. RMN NOESY de 4.1.

La fonctionnalisation de l'atome de bore par des chaînes éthylène glycol apporte quatre nouveaux signaux sur le spectre RMN du ^1H de **4.4**. Il est assez aisé de les attribuer. Le premier singulet à 4,22 ppm intégrant pour quatre protons correspond aux protons des CH_2 situés juste après les triples liaisons. Les deux multiplets suivants à 4,63 ppm et 4,30 ppm peuvent être attribués aux $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ situés entre les deux atomes d'oxygène. Le dernier singulet à 3,25 ppm correspond aux protons des méthyles situés en bout de chaînes. Le deuxième fait à remarquer, est que le doublet de H_{S1} d'environ 16 Hz, subit une grosse influence de la part de ces chaînes éthylène glycol et se retrouve déblindé à 7,89 ppm (contre 7,39 ppm pour **4.1**). L'autre doublet du système AB des fonctions styryles ne subit quant à lui pratiquement aucune modification sur son déplacement chimique.

La carboalkoxylation entraînant la formation de **4.7** apporte un quadruplet à 4,43 ppm et un triplet à 1,44 ppm, tous deux possédants une constante de couplage de 7,1 Hz. Ils sont bien entendu dus à la fonction éthylique de l'ester introduit en position 8. L'ester étant plus attracteur que l'atome d'iode présent jusqu'alors, les protons situés sur le phényle de cette position 8 subissent un déblindage assez marqué surtout en ce qui concerne ceux situés le plus proche de la fonction ester. Ainsi, ils passent de 7,84 ppm pour **4.1** ou **4.4** à 8,18 ppm pour **4.7**.

L'acide carboxylique étant encore plus attracteur, ce déplacement est encore accru avec la saponification et ce doublet passe alors à 8,24 ppm. De plus, il est à noter la disparition des signaux liés à la fonction ester. Les trois molécules **S₂TPA**, **S₂TTPA** et **S₂bisTPA** ont été synthétisées et caractérisées de la même manière en faisant simplement varier l'aldéhyde mis en jeu lors de la Knoevenagel. Afin d'éviter la redondance, les RMN de **S₂TTPA** et **S₂bisTPA** ne seront ni exposées ni discutées mais les résultats et conclusions sont les mêmes que pour **S₂TPA**.

Comme il en sera question dans la dernière partie de ce chapitre, ces trois molécules ont fait l'objet d'une étude photovoltaïque de la part des collaborateurs basés au Japon. Il s'est avéré que parmi elles, **S₂TPA** sortait du lot de par ses propriétés de conversion. Après une discussion issue de cette collaboration, il a été décidé de synthétiser de nouveaux colorants. Ainsi, la fonction d'ancrage attractrice a été modifiée afin de placer un acide cyanoacrylique. Les colorants mono-styryles ont également été étudiés. Pour finir, il a fallu mettre au point la synthèse et la purification d'un modèle à **S₂TPA** sans chaînes fonctionnalisées sur le bore, ce qui constituait un défi car l'ester ne peut pas être saponifié en présence de fonction BF₂ sans engendrer une dégradation de la molécule. Les synthèses de **S₂TPCA**, **S₁TPA**, **S₁TPCA** et **S₂TA** ont donc été mises en œuvre.

Lors de la condensation de Knoevenagel, il est assez rare d'atteindre un rendement quantitatif en faveur du bis-styryle même en ajoutant un nombre d'équivalents d'aldéhyde conséquent. Il y a toujours présence du mono-styryle et la quantité dépend de l'aldéhyde utilisé. Dans le cas présent du 5-hexylthiophene-2-carbaldehyde, trois équivalents d'aldéhyde, vis-à-vis de la quantité de BODIPY engagé, permettent de former 25% de mono-styryle et 25% de bis-styryle. Ces deux molécules sont séparables sur colonne sur gel de silice et il est ensuite possible de valoriser le mono-styryle ainsi formé. La même suite de réactions que précédemment (fonctionnalisation du bore, carboalkoxylation, saponification) a été entreprise sur cette molécule afin de synthétiser **S₁TPA** avec un rendement global de synthèse de 12 % en partant du BODIPY **0** (contre 8% pour **S₂TPA**).

Afin de changer la fonction d'ancrage en position 8 et de placer un acide cyanoacrylique, la stratégie de synthèse a nécessité dans un premier temps de placer un aldéhyde puis d'effectuer une condensation de Knoevenagel avec l'acide cyanoacrylique. Les aldéhydes **4.11** et **4.12** ont été formés par carboformylation (voir figure 4.20). Cette réaction possède le même principe de fonctionnement que celui des carboalkoxylation exposées précédemment. La différence réside seulement dans la nature du nucléophile, qui nécessite dans ce cas une source d'hydrogène. Ceci implique en général de forte pression de dihydrogène²⁷⁹ ou l'utilisation de réactifs coûteux tels que les organostannanes.²⁸⁰ La méthode utilisée dans cet exemple repose sur l'utilisation de formiate de sodium. Ce réactif possède une propriété de réducteur assez faible et a fait l'objet de

différentes études de méthodologie en tant que source d'hydrogène pour les formylations.^{281,282} Les conditions de réaction ont été inspirées par les travaux d'Okano *et al.*²⁸² Ainsi, ces réactions ont été effectuées dans le DMF, à 90 °C pendant 3 h en présence de $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ comme catalyseur, de 1,1 équivalent de formiate de sodium et sous flux continu de monoxyde de carbone. Les rendements obtenus ont été de l'ordre de 60%. Ceci s'explique par la formation de deux sous-produits : l'acide carboxylique, obtenu en plus ou moins grande quantité selon la qualité de caractère anhydre des conditions de réaction, et le produit déshalogéné. Une fois les aldéhydes obtenus, la réaction suivante consiste en une condensation de Knoevenagel sur l'acide cyanoacrylique dans des conditions standard pour ce type de réaction.

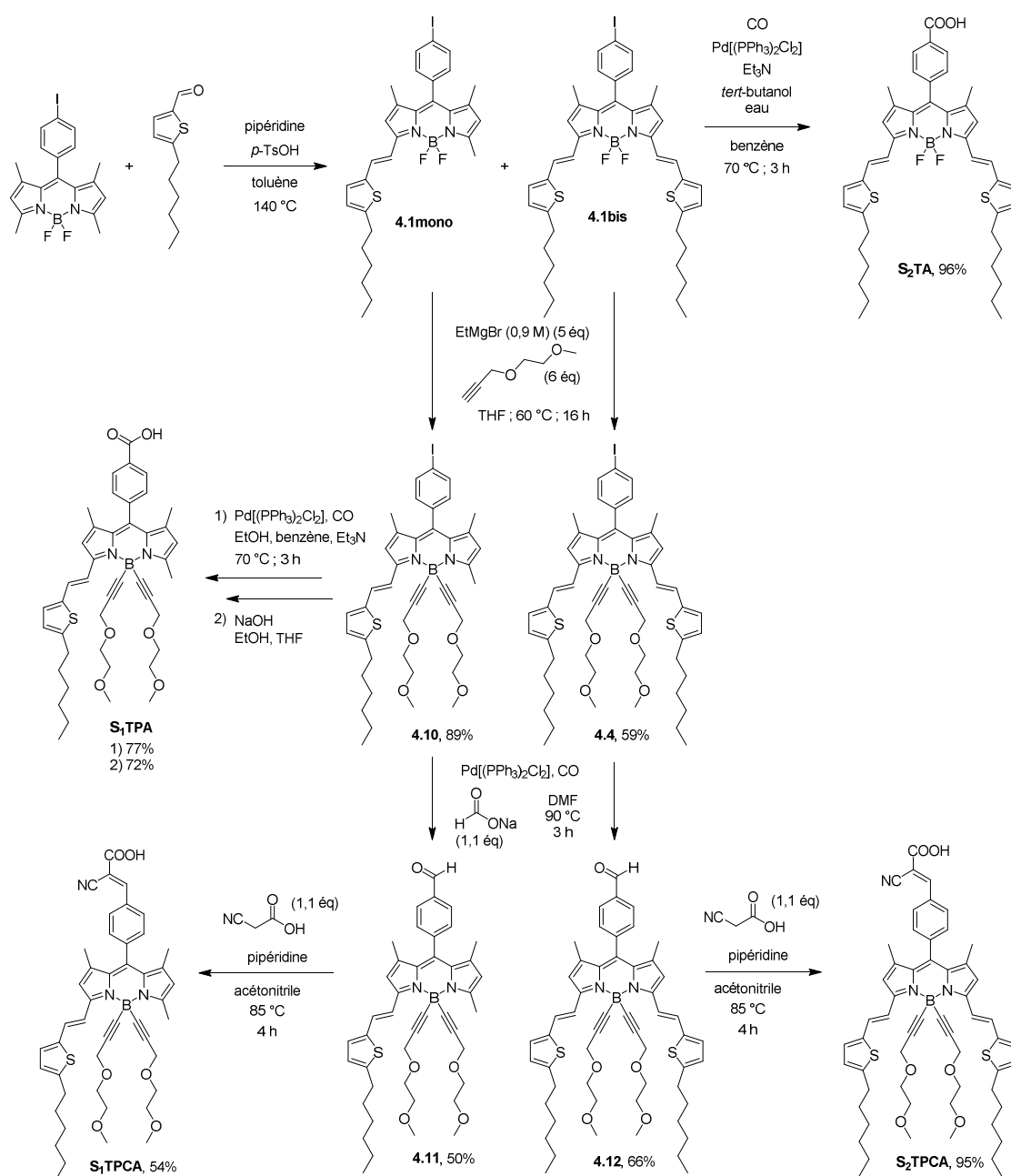


Figure 4.20. Schéma de synthèse des produits S₁TPA, S₁TPCA, S₂TPCA et S₂TA.

La difficulté majeure a résidé dans la préparation de **S₂TA**. Plusieurs voies de synthèse ont été envisagées. Premièrement, il aurait été possible d'effectuer une condensation de Knoevenagel directement sur le BODIPY portant l'acide carboxylique en position 8, à la manière d'Akkaya.²⁶⁸ L'inconvénient de cette méthode réside dans le fait que cette réaction conduit généralement à la formation des mono- et bis-styryles qui sont difficilement séparables sur colonne sur gel de silice à cause de la fonction polaire de l'acide. Deuxièmement, la même méthode que celle employée précédemment a été envisagée, c'est-à-dire former l'ester éthylique en position 8 puis le saponifier. L'atome de bore n'ayant pas été protégé par les chaînes ethynyl-éthylèneglycol, la saponification en milieu basique aurait donné lieu à la substitution nucléophile des atomes de fluor par des hydroxyles. C'est pourquoi une solution alternative a été envisagée. Le remplacement de l'éthanol lors de l'étape de carboalkoxylation par un mélange *tert*-butanol/eau a permis l'obtention de l'acide voulu en une étape. En effet, le *tert*-butanol n'est pas nucléophile et ne permet pas l'attaque sur l'intermédiaire acylpalladium. C'est l'eau qui va réagir et former directement l'acide carboxylique. Ce type de réaction est connu^{276,277} mais n'avait encore jamais été tenté sur des BODIPYs.

Les modifications structurales apportées sont nettement visibles en RMN du ¹H. Les systèmes mono-styryles **S₁TPA** et **S₁TPCA** comportent plusieurs signaux caractéristiques. Comme ces molécules ne sont pas symétriques, il y a apparition de deux singulets dans la région aromatique à 6,56 ppm et 6,04 ppm correspondant aux deux protons en positions β-pyrroliques qui ne sont plus équivalentes. Un des groupements méthyles en 3,5 n'a pas subi la condensation de Knoevenagel et se retrouve donc à 2,75 ppm sous forme de singulet. Cette dissymétrie peut également être visualisée par les deux singulets à 1,40 ppm et 1,37 ppm qui correspondent aux deux groupements méthyles portés par les positions 1,7.

Le changement de la fonction d'ancrage d'un acide carboxylique à un acide cyanoacrylique n'a pas d'effet notable sur les parties des spectres RMN du ¹H concernant le squelette des molécules. Néanmoins, un singulet à 8,29 ppm fait son apparition et peut être attribué au proton vinylique de la fonction cyanoacrylique.

Pour finir, la formation du composé **S₂TA** permet de confirmer les constatations ayant été faites sur les spectres RMN du ¹H pour la suite de réactions précédemment décrite. La présence d'atomes de fluor sur le bore, et non de chaînes éthylène glycol, fait que les protons vinyliques des fonctions styryles ne sont pas perturbés et sortent donc sous forme d'un système AB très rapproché (7,40 ppm et 7,30 ppm). En revanche, le déplacement chimique à 8,24 ppm est caractéristique des protons du groupement phényle porté par la position 8, plus proche de l'acide carboxylique. C'est exactement la valeur qui avait été déterminée précédemment pour **S₂TPA**, preuve de la présence d'un groupement attracteur en α de ces protons.

Toutes ces molécules ont été caractérisées par RMN du ^{13}C , spectre de masse et micro-analyse et les valeurs trouvées expérimentalement sont en accord avec les valeurs calculées.

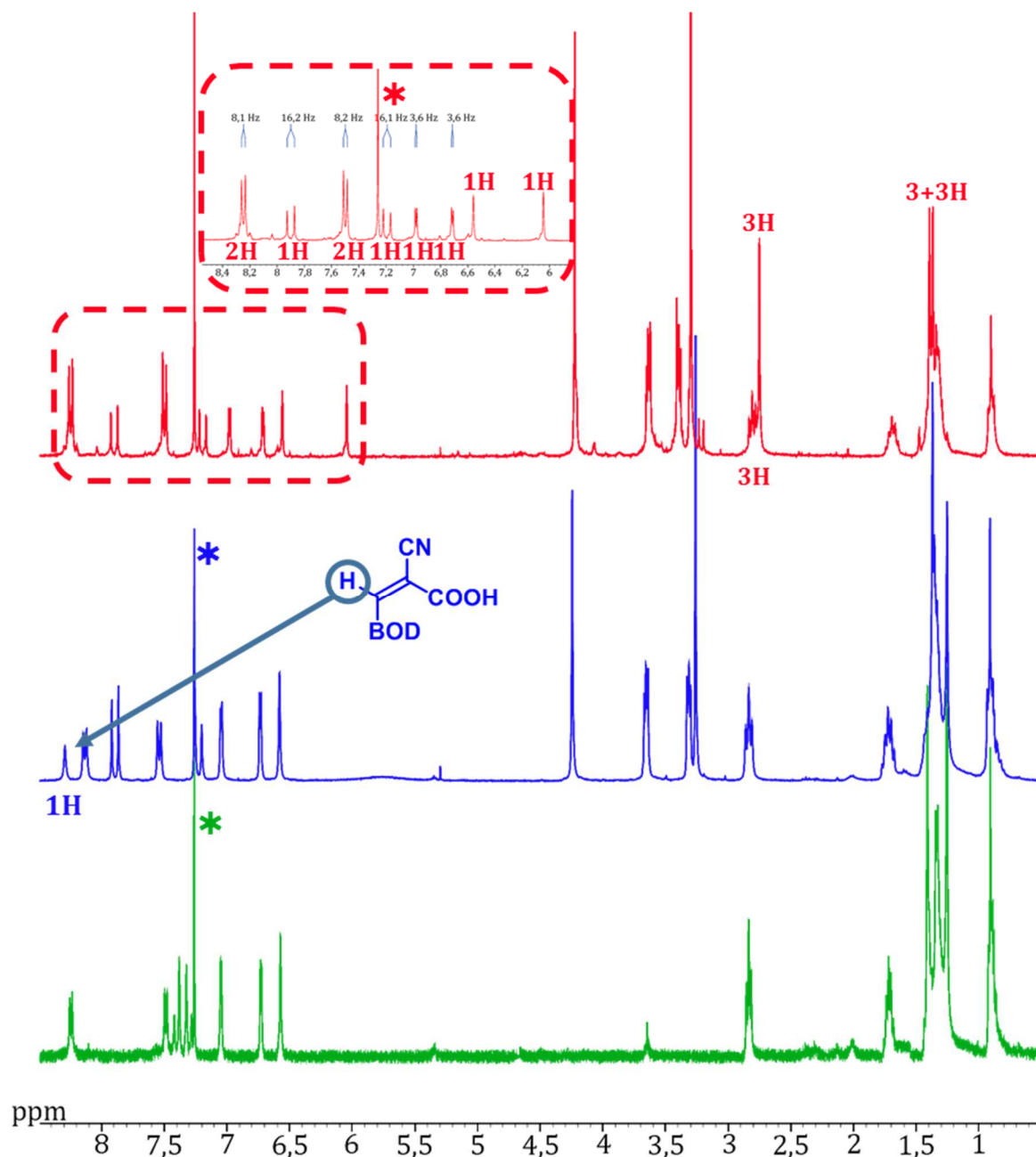


Figure 4.21. Spectre RMN du ^1H des molécules S_1TPA (CDCl_3 , 300 MHz), S_2TPCA (CDCl_3 , 300 MHz) et S_2TA (CDCl_3 , 400 MHz) à 298 K ; * = CHCl_3 .

Une famille de sept molécules basées sur un motif BODIPY a été préparée et caractérisée. Elle comprend des variabilités au niveau du nombre de fonctions styryles présentes en position 3,5, ainsi que sur la présence de chaîne éthylène glycol sur l'atome de bore et sur la nature du point d'ancrage. Avant de faire l'objet d'étude de conversion photovoltaïque, les propriétés optiques et électrochimiques de ces molécules ont été étudiées et vont faire l'objet des paragraphes suivants.

2.2. Propriétés optiques

Afin d'étudier l'influence des fonctions présentes sur les bras styryles situés en position 3 et 5, les caractéristiques UV-visible de **S₂TPA**, **S₂TTPA** et **S₂bisTPA** ont été mesurées dans le THF à température ambiante (25 °C). Ces trois colorants possèdent deux maxima d'absorption. Le premier se situe entre 386 nm et 439 nm et peut être attribué à l'absorption des systèmes vinyloxy-thiophène. Les seconds maxima sont situés entre 666 nm et 710 nm et correspondent aux transitions de plus basses énergies S₀→S₁ du cœur BODIPY. Ces maxima présentent également un épaulement vers les plus hautes énergies qui est typique d'une séquence vibronique de ce type de colorant basé sur le motif BODIPY. D'une manière générale, plus les groupements placés en positions 3 et 5 permettent l'extension du système π, plus les spectres d'absorption seront décalés vers les basses énergies. Les spectres d'émission subissent les mêmes types de déplacement et sont images miroirs de leurs spectres d'absorption respectifs, synonyme du faible réarrangement des molécules à l'état excité et de leurs faibles polarisations. Les déplacements de Stokes et les temps de vie sont assez faibles (entre 287 cm⁻¹ et 479 cm⁻¹ concernant les Δss et entre 0,85 ns et 3,44 ns pour les temps de vie), ce qui est classique d'un émetteur singulet.

La chute du rendement quantique de fluorescence avec l'augmentation du nombre de thiophènes peut également être illustrée par l'augmentation des constantes de vitesse liées aux processus non-radiatifs. Ceci peut être dû à plusieurs paramètres tels que l'augmentation des libres rotations des groupements thiophènes, entraînant une perte d'énergie par voie non radiative. Une deuxième explication pourrait être que la diminution du gap entraîne un rapprochement des orbitales frontières vers le niveau de l'état triplet, augmentant de ce fait la probabilité de peupler ce dernier (état triplet qui n'est pas émissif).

De plus, les spectres d'excitation des molécules se superposent avec leurs spectres d'absorption, excluant la présence d'agrégats dans les solutions.

Tableau 4.5. Données spectroscopiques de **S₂TPA**, **S₂TTPA** et **S₂bisTPA**. Les mesures ont été effectuées dans le THF à température ambiante (25 °C). a) Les rendements quantiques de fluorescence ont été déterminés en utilisant le BODIPY TetraOMe¹⁷⁶ (φ = 0,49 dans le CH₂Cl₂, λ_{ex} = 650 nm) comme référence. b) k_r a été calculée grâce à la formule suivante : $\Phi_F = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} = k_r \tau$. c) k_{nr} a été calculée selon la formule suivante : $k_{nr} = \frac{1 - \Phi_F}{k_r}$. d) Les transitions 0-0 ont été déterminées à partir de la longueur d'onde du croisement entre les spectres d'absorption et les spectres d'émission selon l'équation suivante : $E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1239,8}{\lambda} eV$.

Colorant	λ _{abs} (nm)	ε (M ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ _{em} (nm)	Φ _F (λ _{ex} , nm) ^{a)}	τ (ns)	k _r (10 ⁷ s ⁻¹) ^{b)}	k _{nr} (10 ⁸ s ⁻¹) ^{c)}	Δss (cm ⁻¹)	E ₀₋₀ ^{d)} (eV)
S₂TPA	386/666	121 000	679	0,33 (@630)	3,44	9,59	1,95	287	1,84
S₂TTPA	412/695	128 000	714	0,15 (@640)	2,03	7,39	4,19	384	1,76
S₂bisTPA	439/710	94 000	735	0,05 (@620)	0,85	5,88	11,2	479	1,71

L'énergie de transition verticale « pure » E_{0-0} représente la transition de plus basse énergie permettant de passer d'un état fondamental au premier état excité d'une molécule. D'après le principe de Franck-Condon, les transitions électroniques depuis et vers les états vibrationnels les plus bas ont la même énergie en absorption et en émission. E_{0-0} peut donc être déterminée à partir des spectres d'absorption et d'émission normalisés et est égale à l'énergie correspondant à la longueur d'onde du croisement de ces deux spectres.^{118,119}

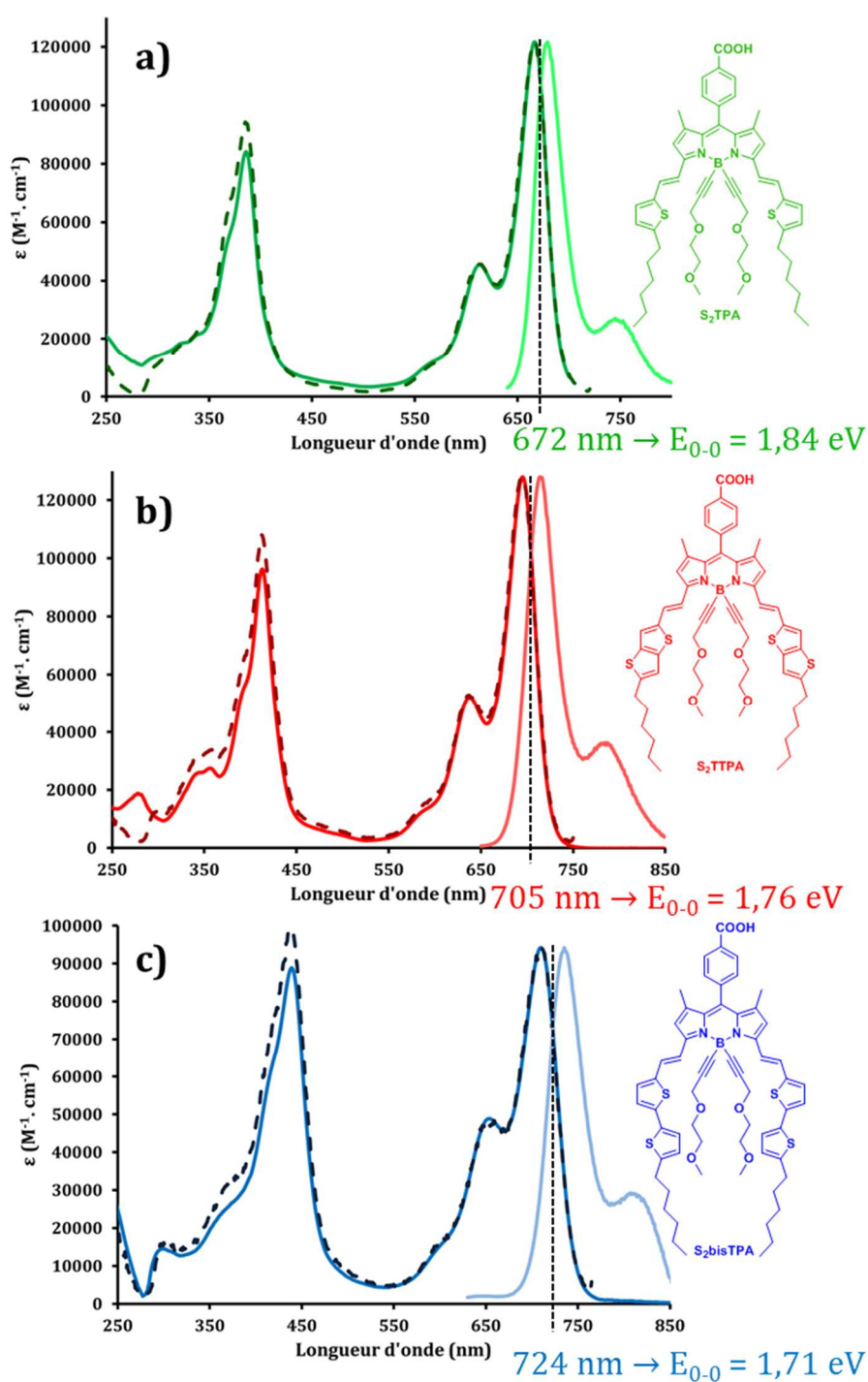


Figure 4.22. Spectres d'absorption (traits foncés), d'excitation (pointillés) et d'émission (traits clairs) de a) S_2TPA , b) S_2TTPA et c) $S_2bisTPA$ dans le THF à température ambiante (25 °C).

Cette première famille de molécules met donc en évidence l'influence de la nature des groupements placés en positions 3 et 5 par des fonctions styryles d'un point de vue spectroscopique. Il a ensuite été nécessaire d'évaluer l'impact des autres paramètres qui ont été modifiés, c'est-à-dire le nombre de fonctions styryles, le changement du groupement attracteur (faisant également office de fonction d'ancrage) et la présence ou non de chaînes éthylène glycol sur l'atome de bore.

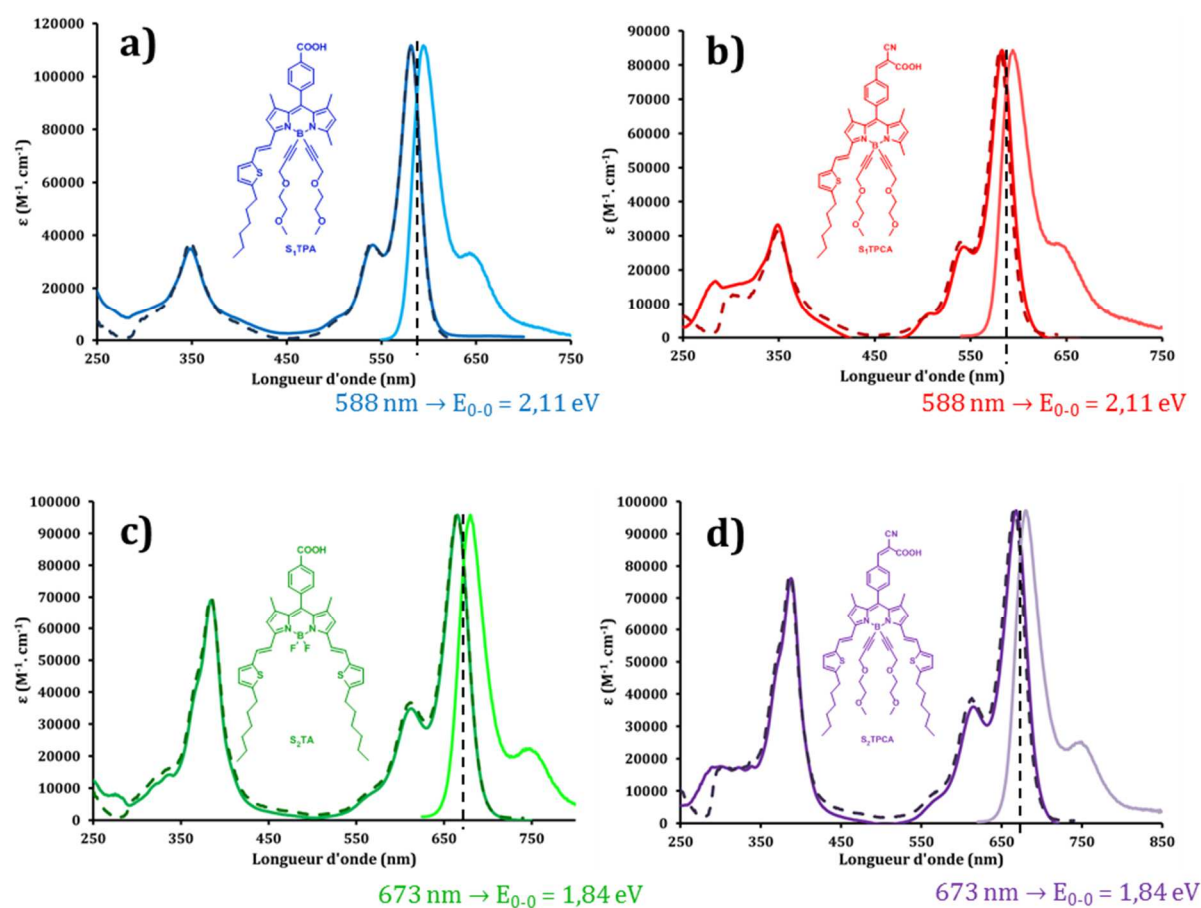


Figure 4.23. Spectres d'absorption (traits foncés), d'excitation (pointillés) et d'émission (traits clairs) de a) S_1TPA , b) S_1TPCA , c) S_2TA et d) S_2TPCA dans le THF à température ambiante (25 °C).

L'évolution vers un système mono-styryle entraîne un déplacement hypsochrome des spectres d'absorption et d'émission. C'est la diminution du chemin de délocalisation des électrons sur le squelette de la molécule qui entraîne ce phénomène. Ainsi, les maxima d'absorption se retrouvent à 348 nm et 581 nm. De plus, le maxima correspondant à l'absorption des systèmes vinyliques se retrouve, à raison, divisé par deux par rapport aux motifs bis-styryles. La transition $S_0 \rightarrow S_1$ est toujours celle donnant le plus grand maximum. La séquence vibronique du BODIPY est toujours observable de par les épaulements de cette transition à 541 nm et 510 nm.

Le fait de ne pas avoir mis de chaînes éthylène glycol sur l'atome de bore n'a aucune influence sur les propriétés spectroscopiques. De ce fait, S_2TA possède des propriétés similaires à S_2TPA

que ce soit du point de vue des maxima d'absorption (385 nm et 665 nm) et d'émission (680 nm) que du rendement quantique de fluorescence (32%) par exemple.

Le fait de changer l'acide carboxylique en acide cyanoacrylique n'a pour influence que de créer un très léger déplacement bathochrome de quelques nanomètres sur les spectres d'absorption et d'émission. Ceci est dû au fait que le groupement acide cyanoacrylique est un groupement attracteur d'électrons plus fort que l'acide carboxylique.

Que ce soit pour **S₂TA** ou **S₂TPCA**, les valeurs des E_{0-0} déterminées sont identiques à celle de **S₂TPA**. Pour les systèmes mono-styryles elles sont en revanche de 2,11 eV, ce qui est en accord avec la diminution du gap optique lors du passage d'un bis-styryle à un mono-styryle.

Pour ces quatre molécules, les caractéristiques spectroscopiques sont toujours en accord avec le fait qu'il s'agit d'émetteurs singulets (temps de vie courts < 5 ns, Stokes shift faibles). À nouveau, les spectres d'excitation se superposent aux spectres d'absorption, synonyme de l'absence d'agrégat en solution.

Tableau 4.6. Données spectroscopiques de **S₁TPA**, **S₁TPCA**, **S₂TA** et **S₂TPCA**. Les mesures ont été effectuées dans le THF à température ambiante (25 °C). a) Les rendements quantiques de fluorescence ont été déterminés en utilisant la Rhodamine 6G¹⁷⁵ ($\phi = 0,88$ dans l'éthanol, $\lambda_{ex} = 488$ nm) pour les mono-styryles et le BODIPY TetraOMe¹⁷⁶ ($\phi = 0,49$ dans le CH₂Cl₂, $\lambda_{ex} = 650$ nm) pour les bis-styryles comme référence. b) k_r a été calculée grâce à la formule suivante : $\Phi_F = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} = k_r \tau$. c) k_{nr} a été calculée selon la formule suivante : $k_{nr} = \frac{1 - \Phi_F}{k_r}$. d) Les transitions 0-0 ont été déterminées à partir de la longueur d'onde du croisement entre les spectres d'absorption et les spectres d'émission selon l'équation suivante : $E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1239,8}{\lambda} eV$.

Colorant	λ_{abs} (nm)	ϵ (M ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ_{em} (nm)	Φ_F (λ_{ex} , nm) ^{a)}	τ (ns)	k_r (10 ⁸ s ⁻¹) ^{b)}	k_{nr} (10 ⁸ s ⁻¹) ^{c)}	Δss (cm ⁻¹)	E_{0-0} ^{d)} (eV)
S₁TPA	348/581	111 000	595	0,73 (@530)	4,96	1,45	0,57	405	2,11
S₁TPCA	349/583	84 000	594	0,60 (@530)	3,73	1,61	1,07	317	2,11
S₂TA	385/665	95 000	680	0,32 (@590)	2,96	1,08	2,30	332	1,84
S₂TPCA	388/668	96 000	685	0,21 (@600)	3,21	0,69	2,43	372	1,84

Comme il va en être question dans la partie traitant des résultats photovoltaïques, les colorants **S₁TPA**, **S₂TPA**, **S₂TA** et **S₂TPCA** ont fait l'objet d'une étude plus poussée puisqu'ils ont été utilisés dans des cellules à colorant. Les spectres d'absorption de ces molécules adsorbées sur le TiO₂ ont donc été mesurés. Ceux-ci présentent une structuration assez similaire à celle trouvée en solution malgré un élargissement notable dû à l'interaction des fonctions d'ancrage avec le TiO₂. Les maxima d'absorption ont subi un effet bathochrome de 10 nm à 20 nm concernant les colorants possédant des chaînes éthylène glycol sur l'atome de bore. Dans le cas de **S₂TA**, où le bore ne porte que deux atomes de fluor, son spectre d'absorption subit un déplacement de 37 nm et le spectre d'absorption est encore plus large que celui de ses analogues bis-styryles. Ceci constitue une preuve que l'ajout de substituants sur l'atome de bore ajoute une gêne stérique et empêche l'agrégation du BODIPY.

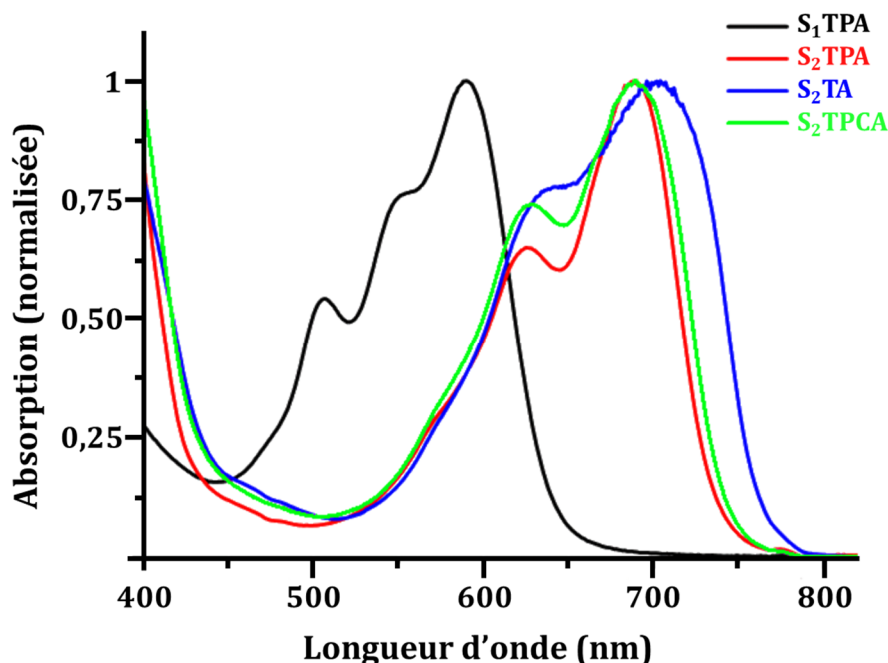


Figure 4.24. Spectres d'absorption de S_1 TPA, S_2 TPA, S_2 TA et S_2 TPCA adsorbés sur du TiO_2 .

Les gaps optiques peuvent être calculés à partir de la longueur d'onde mesurée en pied de bande grâce à la méthode des tangentes, selon la formule exposée dans le chapitre d'introduction (équation 1.7).

Tableau 4.7. Maxima d'absorption de S_1 TPA, S_2 TPA, S_2 TA et S_2 TPCA adsorbés sur TiO_2 .

Colorant	λ_{abs} sur TiO_2 (nm)	Gap optique (eV)
S_1 TPA	590	1,93 (642 nm)
S_2 TPA	679	1,68 (739 nm)
S_2 TA	685	1,61 (768 nm)
S_2 TPCA	679	1,66 (745 nm)

2.3. Calculs de théorie fonctionnelle de la densité

Des calculs de DFT ont été effectués sur les BODIPYs S_2 TPA, S_1 TPA, S_2 TA et S_2 TPCA permettant de visualiser les orbitales frontières ainsi que l'implication de chacune d'entre elles dans les transitions électroniques verticales qui composent le spectre d'absorption. Dans le cas de S_2 TPA, la transition HOMO \rightarrow LUMO contribue à 100% au maximum d'absorption calculé et est en excellent accord avec la valeur trouvée expérimentalement. La HOMO est localisée essentiellement autour des motifs pyrroles et thiophènes tandis que la LUMO se situe sur ces mêmes motifs mais aussi sur le cycle benzénique portant la fonction d'ancrage. Ce calcul apporte la preuve que, même si le cycle en position 8 est bloqué à cause des méthyles en position 1 et 7 et qu'il ne participe pas à la délocalisation des électrons, le transfert de charge entre le cœur

BODIPY et la fonction d'ancrage est possible et suffisant pour l'injection des électrons dans la bande de conduction du TiO_2 .

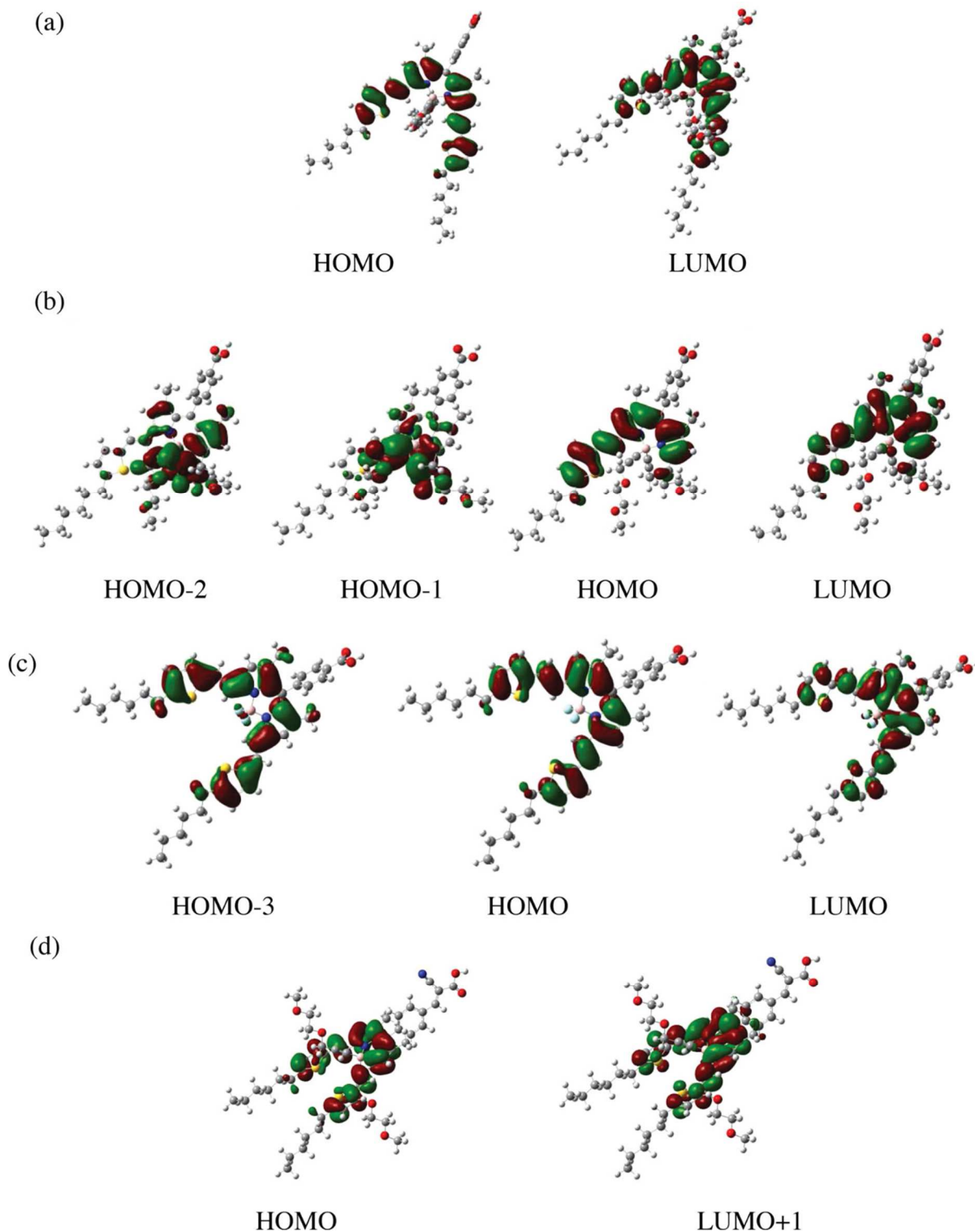


Figure 4.25. Représentations des orbitales frontières calculées par DFT participant aux transitions électroniques verticales de a) $S_2\text{TPA}$, b) $S_1\text{TPA}$, c) $S_2\text{TA}$ et d) $S_2\text{TPCA}$.

Les orbitales frontières de $S_1\text{TPA}$ et $S_2\text{TA}$ contribuant aux transitions électroniques verticales sont surtout la HOMO et la LUMO bien qu'une partie de la contribution totale soit apportée par

les HOMO-1 et HOMO-2 pour **S₁TPA** et par la HOMO-3 pour **S₂TA**. En revanche, c'est de la transition HOMO → LUMO+1 qu'est originaire le coefficient le plus important de la transition de **S₂TPCA**.

Tableau 4.8. Rappel des valeurs des E_{0-0} obtenues expérimentalement à partir des spectres UV/visible ainsi que les valeurs calculées par DFT. Compositions des orbitales frontières des transitions électroniques verticales contribuant aux absorptions calculées.

Colorant	E_{0-0} expérimental (eV)	E_{0-0} calculé (eV)	N° orbitale et composition
S₂TPA	1,84	1,84	244 (HOMO) → 245 (LUMO) 0,715
			194 (HOMO-2) → 197 (LUMO) 0,183
S₁TPA	2,11	2,21	195 (HOMO-1) → 197 (LUMO) 0,161
			196 (HOMO) → 197 (LUMO) 0,660
			189 (HOMO-3) → 193 (LUMO) 0,101
S₂TA	1,84	1,85	192 (HOMO) → 193 (LUMO) 0,715
			257 (HOMO) → 259 (LUMO+1) 0,715

2.4. Propriétés électrochimiques

Les caractéristiques électrochimiques des nouveaux colorants synthésés ont été étudiées par voltampérométrie cyclique dans le CH₂Cl₂ à température ambiante.

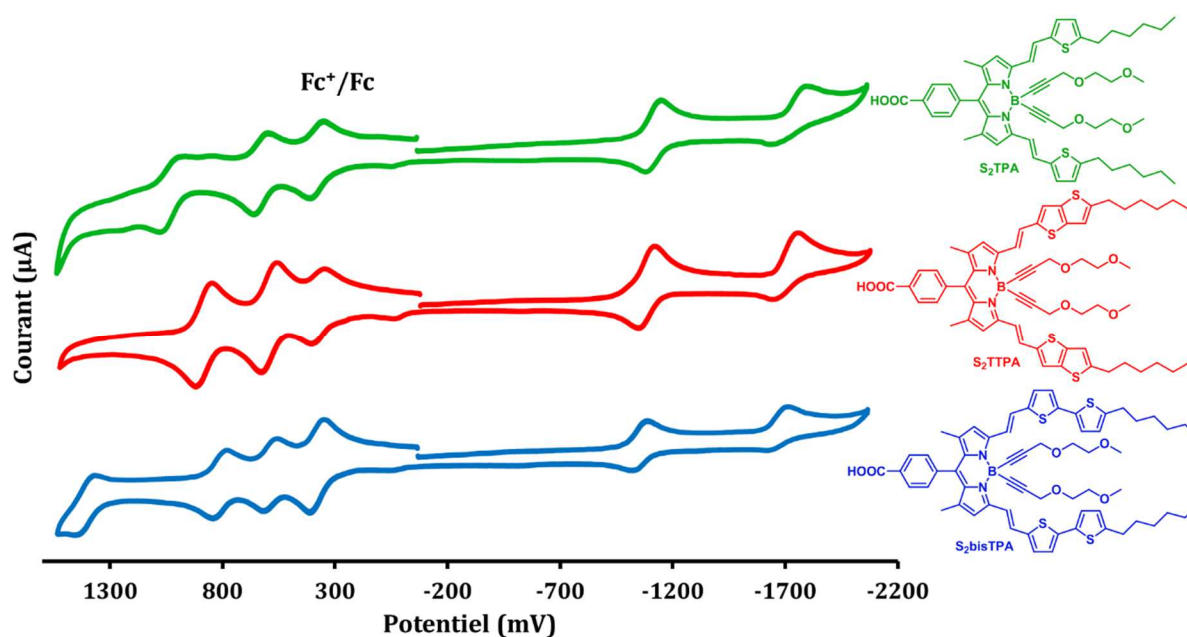


Figure 4.26. Voltampérogrammes des composés **S₂TPA**, **S₂TTPA** et **S₂bisTPA** mesurés dans le CH₂Cl₂ contenant de l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium comme électrolyte (0,1 M TBAPF₆), à température ambiante (25 °C) et calibrés avec le couple Fc⁺/Fc (+0,38 V vs. ESC).

Les trois premières molécules étudiées permettent d'observer l'influence des groupements placés par des styryles en positions 3,5. Que ce soit pour le thiophène, le thioénothiophène ou le bis-thiophène, les voltampérogrammes présentent deux processus anodiques. Le premier est réversible et est attribué à la formation du radical anion. Le second est quant à lui irréversible et correspond à la formation du dianion. L'augmentation du chemin de délocalisation permet la

stabilisation de l'anion, c'est pourquoi le premier potentiel de demi-vague en réduction est plus élevé en passant d'un motif thiophène à un motif thiénothiophène puis au bis-thiophène. Dans la région cathodique, **S₂TPA** ne présente qu'un seul signal réversible, attribué à la formation d'un cation, alors que **S₂TTPA** et **S₂bisTPA** en présentent deux. Les caractères donneurs plus forts des groupements thiénothiophène et bis-thiophène comparés au mono-thiophène sont à mettre en évidence par la diminution du potentiel d'oxydation. Ceci a pour conséquence de réduire le gap électrochimique, ce qui est en accord avec les observations faites en spectroscopie UV/visible. Tous les processus réversibles observés sur les voltampérogrammes de ces molécules sont mono-électroniques de type Nernst ($\Delta E \approx 60$ mV).

Tableau 4.9. Données électrochimiques de **S₂TPA**, **S₂TTPA** et **S₂bisTPA** récoltées à partir des voltampérogrammes mesurés dans le CH₂Cl₂ contenant de l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium comme électrolyte (0,1 M TBAPF₆), à température ambiante (25 °C) et calibrés avec le couple Fc⁺/Fc (+0,38 V vs. ESC). L'erreur sur la lecture des potentiels de demi-vague est de ± 10 mV. Pour les processus irréversibles, c'est le pic du potentiel qui est noté.

Colorant	E _{1/2} Ox (V) (ΔE [mV])	E Ox onset (V)	E _{1/2} Red (V) (ΔE [mV])	E Red onset (V)	Gap Electrochimique (eV)	E ₀ D ⁺ /D [*] (V)
S₂TPA	+0,63 (60) +1,08 (irr)	+0,59	-1,12 (70) -1,79 (irr)	-1,08	1,67	-1,21
S₂TTPA	+0,59 (68) +0,96 (71)	+0,51	-1,08 (71) -1,75 (irr)	-0,99	1,50	-1,17
S₂bisTPA	+0,58 (60) +0,81 (61) +1,45 (irr)	+0,43	-1,05 (64) -1,71 (irr)	-0,99	1,42	-1,13

Afin de corroborer ces résultats d'électrochimie, les collaborateurs physiciens sur ce projet, ont effectué des mesures de spectroscopie photo-électroniques dans l'air. Ceci consiste à bombarder avec des photons de plus en plus énergétiques une surface de TiO₂ sur laquelle a été préalablement adsorbé un colorant. Ainsi, à une énergie donnée, le premier électron va pouvoir être promu à des niveaux d'énergie supérieurs. Ce dernier sera détecté par le spectromètre après avoir réagi avec une molécule de dioxygène et formé O₂⁻. Cette énergie de première ionisation peut être attribué au niveau de l'orbitale la plus haute occupée (HOMO). Cette méthode est réputée plus fiable que la voltampérométrie cyclique mais ne permet pas d'avoir accès à la LUMO. Cette dernière est généralement calculée en retranchant la valeur du gap optique obtenue par le spectre d'absorption sur film ou adsorbé sur le TiO₂.

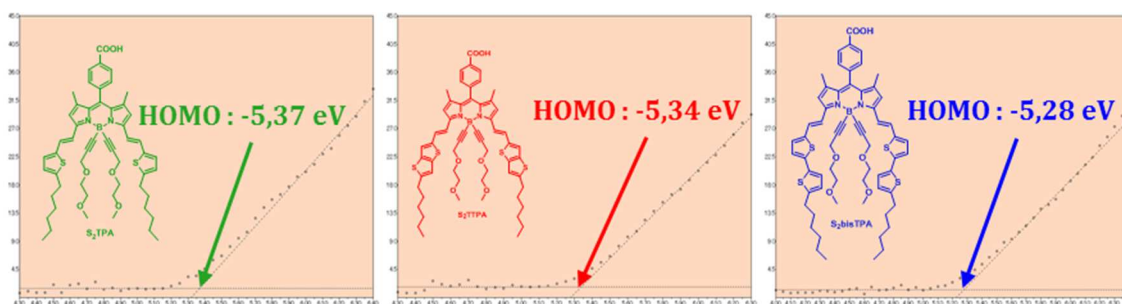


Figure 4.27. Spectres de photo-électroniques dans l'air des molécules **S₂TPA**, **S₂TTPA** et **S₂bisTPA**.

Le tableau 4.9 établit la comparaison des deux méthodes pour déterminer les niveaux des énergies des orbitales de valence. Ils ont été calculés par la méthode de voltampérométrie cyclique par les équations présentées dans le chapitre d'introduction (équations 1. à partir des valeurs d'onset mesurées. Les valeurs déterminées par les deux méthodes sont très similaires voir égales.

Tableau 4.10. Comparatif des niveaux HOMO et LUMO calculées par voltampérométrie cyclique et par PESA.

Colorant	HOMO CV (eV)	HOMO PESA (eV)	LUMO CV (eV)	LUMO (Gap optique) (eV)
S₂TPA	-5,37	-5,37	-3,70	-3,69 (1,68)
S₂TTPA	-5,29	-5,34	-3,79	-3,79 (1,55)
S₂bisTPA	-5,21	-5,28	-3,79	-3,82 (1,46)

Passer d'un système bis-styryle à un système mono-styryle engendre une augmentation des valeurs de bande interdite par augmentation du potentiel d'oxydation et diminution du potentiel de réduction. Le potentiel de réduction passe ainsi de -1,12 V à -1,21 V. L'oxydation quant à elle passe de +0,63 V pour **S₂TPA** à +0,79 V pour **S₁TPA**. N'ayant plus qu'un seul thiophène électrodonneur autour de lui, le BODIPY s'oxyde plus difficilement et le gap accru par rapport aux versions bis-styryles, correspond à un chemin de délocalisation réduit. Pour **S₂TA**, la seconde oxydation observée à +1,04 V est également réversible, contrairement aux autres BODIPYs ayant des motifs styryles mono-thiophène. Sa première oxydation à +0,67 V n'est que sensiblement plus difficile à produire que pour **S₂TPA** (+0,63 V) mais en revanche, sa réduction est plus facile de 60 mV. Ceci est probablement dû au caractère inductif attracteur des fluors qui est plus fort que celui des triples liaisons, ce qui implique que **S₂TA** possède une affinité électronique plus élevée que celle de **S₂TPA**. Le même constat peut être établi à propos de **S₂TPCA** qui possède un groupement acide cyanoacrylique plus attracteur qu'un simple acide carboxylique, rendant donc le BODIPY plus facile à réduire et plus difficile à oxyder.

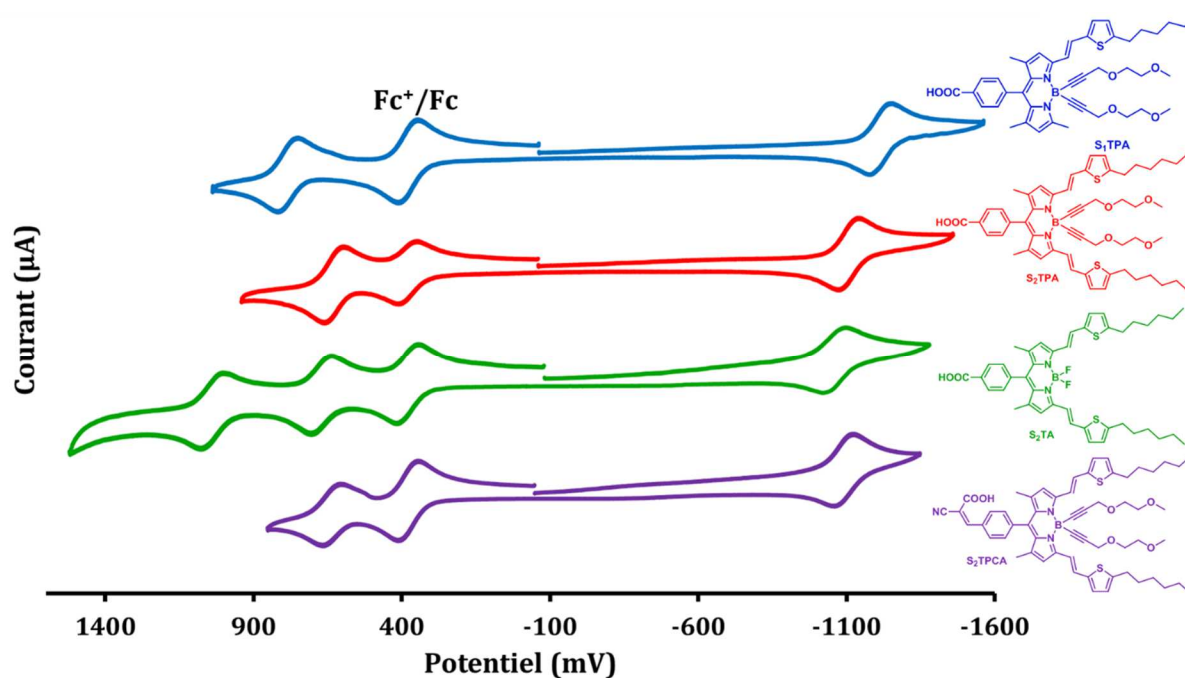


Figure 4.28. Voltampérogrammes des composés **S₁TPA**, **S₂TPA**, **S₂TA** et **S₂TPCA** mesurés dans le CH₂Cl₂ contenant de l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium comme électrolyte (0,1 M TBAPF₆), à température ambiante (25 °C) et calibrés avec le couple Fc⁺/Fc (+0,38 V vs. ESC).

Les valeurs des potentiels d'oxydation de l'état excité ($E_{0 D^+/D^*}$) ont été calculées grâce à l'équation 4.1.

$$E_{0D^+/D^*} = E_{D^+/D} - E_{0-0} \quad (\text{Équation 4.1})$$

$E_{D^+/D}$ est le potentiel d'oxydation de la molécule à l'état fondamental, tandis que E_{0-0} est la transition verticale de plus basse énergie permettant de passer d'un état fondamental au premier état excité d'une molécule ayant été déterminée par l'intersection des spectres d'absorption et d'émission normalisés. Les valeurs des potentiels d'oxydation de l'état excité qui ont été calculées vont de -1,32 V pour **S₁TPA** à -1,13 V pour **S₂TPA**. Ces valeurs sont toutes supérieures à la bande de conduction du TiO₂ qui est estimée à -0,82 V vs. ESC. Une injection des électrons efficace dans la bande de conduction du TiO₂ est donc attendue pour toutes ces molécules.

Tableau 4.11. Données électrochimiques de **S₁TPA**, **S₂TPA**, **S₂TA** et **S₂TPCA** récoltées à partir des voltampérogrammes mesurés dans le CH₂Cl₂ contenant de l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium comme électrolyte (0,1 M TBAPF₆), à température ambiante (25 °C) et calibrés avec le couple Fc⁺/Fc (+0,38 V vs. ESC). L'erreur sur la lecture des potentiels de demi-vague est de ±10 mV. Pour les processus irréversibles, c'est le pic du potentiel qui est noté.

Colorant	E _{1/2} Ox (V) (ΔE [mV])	E Ox onset (V)	E _{1/2} Red (V) (ΔE [mV])	E Red onset (V)	Gap Electrochimique (eV)	E ₀ D ⁺ /D [*] (V)
S₁TPA	+0,79 (60)	+0,71	-1,21 (70)	-1,18	1,89	-1,32
	+1,23 (irr)		-1,94 (irr)			
	+1,35 (irr)					
S₂TPA	+0,63 (60)	+0,59	-1,12 (70)	-1,08	1,67	-1,21
	+1,08 (irr)		-1,79 (irr)			
S₂TA	+0,67 (70)	+0,56	-1,06 (60)	-0,93	1,49	-1,17
	+1,04 (70)		-1,92 (irr)			
S₂TPCA	+0,65 (60)	+0,52	-1,08 (60)	-0,99	1,51	-1,19
	+1,10 (irr)		-1,65 (irr)			

2.5. Caractérisations photovoltaïques

Comme il en a déjà été question dans ce chapitre, les caractérisations photovoltaïques effectuées sur ces molécules ont été faites par des collaborateurs. Ce sont les Dr Chuanjiang Qin, Liyuan Han et Ashraf Islam situés au National Institute for Materials Science à Tsukuba, au Japon, qui ont été en charge de porter ce projet au niveau des caractérisations physiques. Les échanges concernant l'évolution des travaux se sont faits au travers de rapports détaillés et réguliers de la part des deux équipes.

La fabrication des cellules en tant que telle ne sera pas discutée mais il est tout de même à noter que le couple redox sélectionné pour cette étude a été I³⁻/I⁻. L'électrolyte est composé du cocktail suivant : 0.6 M d'iodure de diméthylpropylimidazolium, 0.05 M de I₂, 0.1 M de LiI et 0.05 M de 4-tert-butylpyridine dans l'acétonitrile. L'électrode sur laquelle a été déposée le TiO₂ puis adsorbée les colorants est à base d'oxyde d'étain dopé au fluor (communément appelée FTO pour fluorine-doped tin oxide). C'est un oxyde transparent qui a été déposé sur une plaque de verre au préalable afin d'avoir un support solide. La contre-électrode utilisée est une électrode de verre enrobée de platine. L'ajout d'un additif (le tributylphosphate) a été tenté mais n'a permis d'améliorer aucune des caractéristiques d'aucune molécule ainsi, il n'en sera plus question dans ce qui suivra et seules les caractéristiques extraites des cellules sans additif seront discutées. L'effet attendu de cet additif est l'amélioration de la tension à court-circuit. Les groupements phosphates se lient facilement au TiO₂ et les chaînes butyles augmentent le réseau aliphatique protégeant le semi-conducteur de la recombinaison des charges.

Dans un premier temps, l'étude a porté sur l'influence de la nature des fonctions styryles.

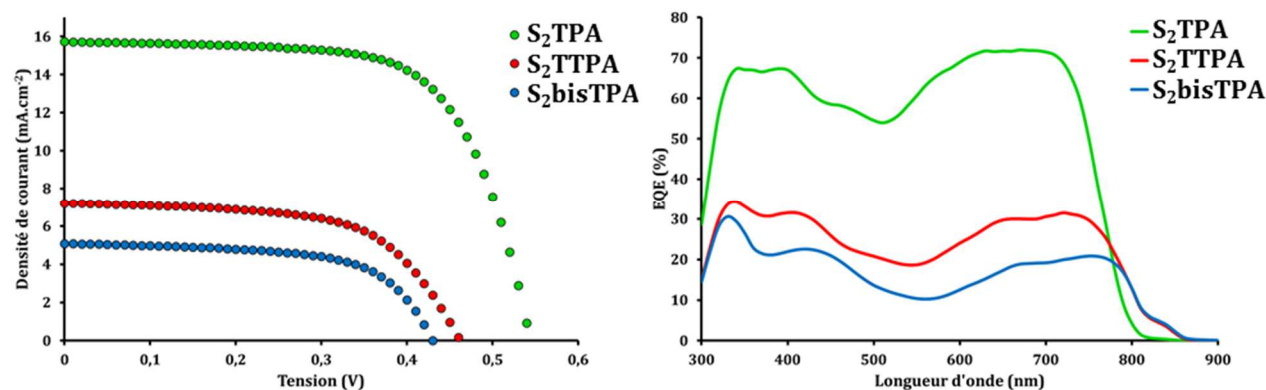


Figure 4.29. À gauche : Courbes I(V) sous illumination issues des dispositifs basés sur **S₂TPA**, **S₂TTPA** et **S₂bisTPA**. À droite : spectres d'efficacité quantique externe mesurés sur ces mêmes dispositifs.

Au vu des courbes I(V), des efficacités externes quantiques (EQE) et des caractéristiques photovoltaïques qui en ont été extraites (voir figure 4.28 et tableau 4.11), il est clair que le motif mono-thiophène a donné de bien meilleurs résultats que les motifs thiénothiophène et bis-thiophène, ce qui justifie largement le choix d'avoir synthétisé d'autres colorants à partir du squelette BODIPY-vinyl-thiophène comme cela a été mentionné tout au long de cette partie.

C'est surtout la très bonne densité de courant de $15,78 \text{ mA.cm}^{-2}$ qui confère à **S₂TPA** ce rendement de 5,75%. Ce résultat avait été obtenu avant la sortie de la publication de Kubo *et al.*²⁷³ et constituait un record de conversion pour des DSSC utilisant des BODIPYs. La raison pour laquelle les composés **S₂TTPA** et **S₂bisTPA** n'ont donné que des résultats bien moins bons n'a pas encore été élucidée. Ils possèdent pourtant une plus grande gamme d'absorption que **S₂TPA**. Leurs potentiels d'oxydation à l'état excité sont, somme toute, plus proches de la bande de conduction du TiO₂, entraînant peut être une moins bonne injection des électrons, mais ceci n'est pas suffisant. Une théorie avait été avancée par les collaborateurs à ce projet. Ils ont soumis l'idée que l'état triplet était plus stabilisé dans ces deux cas et que son niveau d'énergie trop bas ne serait pas compatible avec l'injection dans le TiO₂, limitant ainsi les valeurs de densités de courant et de surcroît les performances des dispositifs.

Tableau 4.12. Données photovoltaïques extraites des mesures faites sur les dispositifs à base de **S₂TPA**, **S₂TTPA** et **S₂bisTPA**.

Colorant	J _{cc} (mA.cm ⁻²)	V _{co} (mV)	FF (%)	RCE (%)	EQE à 700 nm (%)
S₂TPA	15,78	544	67	5,75	72
S₂TTPA	7,21	462	61	2,01	31
S₂bisTPA	5,09	430	62	1,36	19

Tout comme **S₂TPA**, les cellules photovoltaïques établies à partir des colorants **S₁TPA**, **S₂TA** et **S₂TPCA** montrent une réponse assez forte dans le domaine du visible. C'est en particulier le cas de **S₁TPA** dont le spectre d'efficacité quantique externe présente un maximum vers 570 nm. Ce

colorant permet l'obtention d'un rendement de conversion de 4,26%. Ce résultat est moins bon que celui obtenu par son homologue bis-styryles car la densité de courant est plus faible ce qui est probablement dû à une gamme d'absorption moins large. C'est un très bon facteur de forme de 71% qui permet à **S₁TPA** d'atteindre un rendement de conversion aussi important.

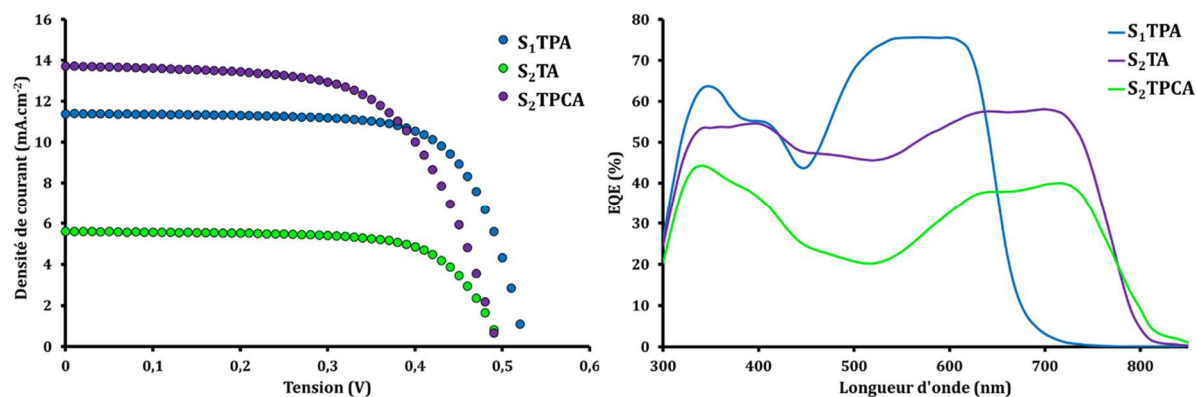


Figure 4.30. À gauche : Courbes I(V) sous illumination issues des dispositifs basés sur **S₁TPA**, **S₂TA** et **S₂TPCA**. À droite : spectres d'efficacité quantique externe mesurés sur ces mêmes dispositifs.

Les spectres d'efficacité quantique externe montrent également une décroissance graduelle dans l'ordre **S₂TPA** > **S₂TPCA** > **S₂TA** qui concerne toutes les longueurs d'onde. Ceci est également confirmé par la chute de la densité de courant qui passe de 15,78 mA.cm⁻² pour **S₂TPA** à 7,66 mA.cm⁻² pour **S₂TA**. Les raisons de ces diminutions peuvent être multiples mais les deux plus probables sont une chute de la force motrice d'injection des électrons dans le TiO₂ et la recombinaison des charges à l'interface semi-conducteur/électrolyte.

Tableau 4.13. Données photovoltaïques extraites des mesures faites sur les dispositifs basés sur **S₁TPA**, **S₂TA** et **S₂TPCA**. a) EQE mesurée à 570 nm.

Colorant	J _{cc} (mA.cm ⁻²)	V _{co} (mV)	FF (%)	RCE (%)	EQE à 700 nm (%)
S₁TPA	11,40	526	71	4,26	75 ^{a)}
S₂TA	7,66	469	63	2,26	40
S₂TPCA	13,74	494	63	4,25	58

Afin de comprendre les différences de tensions à court-circuit observées, des mesures de la bande de conduction du TiO₂ ont été effectuées par une méthode d'extraction des charges.²⁸³ Comme il en est question sur la figure 4.31.a), la densité d'électrons est linéaire en fonction de la tension à circuit ouvert quel que soit le colorant utilisé. Ceci indique que les cellules fabriquées à partir de **S₂TPA**, **S₁TPA**, **S₂TA** et **S₂TPCA** possèdent toutes les mêmes bandes de conduction du TiO₂ et ce paramètre ne dépend donc pas de la structure moléculaire du colorant utilisé. Comme la bande de conduction n'est pas influencée par ces quatre molécules, l'augmentation de V_{co} de **S₂TA** à **S₂TPA** (exemple le plus marquant) devrait s'expliquer par la suppression des recombinaisons de charges. Ce paramètre peut être directement relié au temps de vie des

électrons (τ). Afin de déterminer ce dernier paramètre, des mesures de spectroscopie de phototension modulée par l'intensité lumineuse ont été effectuées. Cette expérience consiste à mesurer la différence de tension aux bornes de la cellule en faisant varier l'intensité lumineuse (le flux de photons). Ceci permet par le calcul de fournir des informations sur le temps de vie de l'électron et sur la recombinaison des charges. Les temps de vie des électrons en fonction de la tension à court-circuit des quatre colorants précédents sont exposés dans la figure 4.31.b). D'une manière assez évidente, il est à noter que, à une V_{co} donnée, **S₂TA** possède un temps de vie d'électron beaucoup plus faible que ses confrères et en particulier **S₂TPA** impliquant que la recombinaison des charges des ions I_3^- à la surface du TiO_2 est plus importante pour **S₂TA**. De ce fait, l'augmentation de la tension à circuit ouvert, observée dans la série, est due à la suppression des recombinaisons de charges, elles même dues à la « protection » de la surface du TiO_2 apportée par l'augmentation du nombre de chaîne éthylène glycol formant un réseau aliphatique.

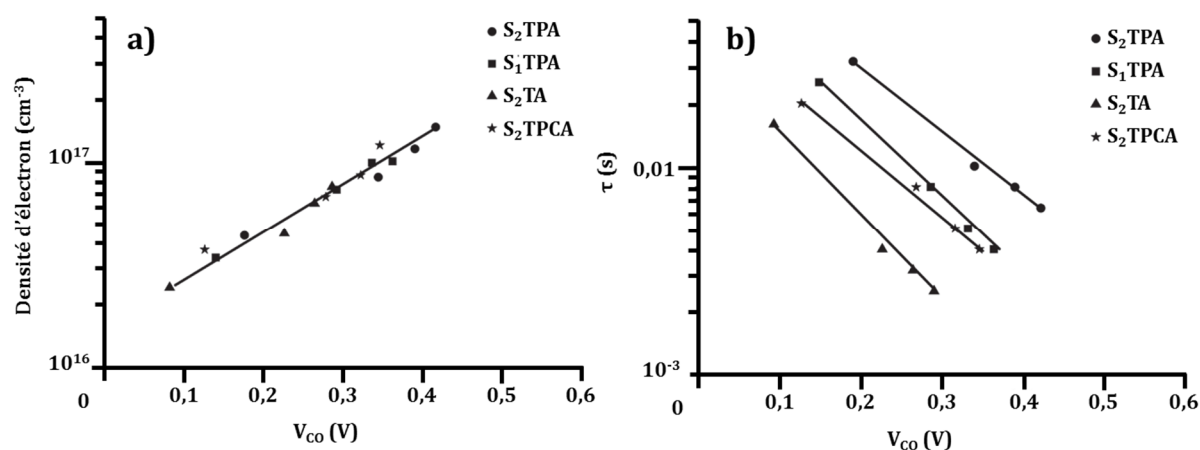


Figure 4.31. a) densité d'électron et b) temps de vie de l'électron (τ) en fonction du courant à circuit ouvert (V_{co}) des cellules basées sur **S₂TPA** (●), **S₁TPA** (■), **S₂TA** (▲) et **S₂TPCA** (★).

Au vu des spectres d'absorption ou des spectres d'EQE des colorants **S₁TPA** et **S₂TPA**, il apparaît nettement que ces deux colorants possèdent une complémentarité du point de vue absorption UV-visible. Une co-adsorption de ces deux colorants sur le TiO_2 de la même cellule photovoltaïque dans un rapport 1:1 a été effectuée. Un dosage des deux molécules restant en solution et n'ayant pas été adsorbées a permis d'affirmer qu'à peu près les mêmes quantités de **S₁TPA** et de **S₂TPA** ont été adsorbées.

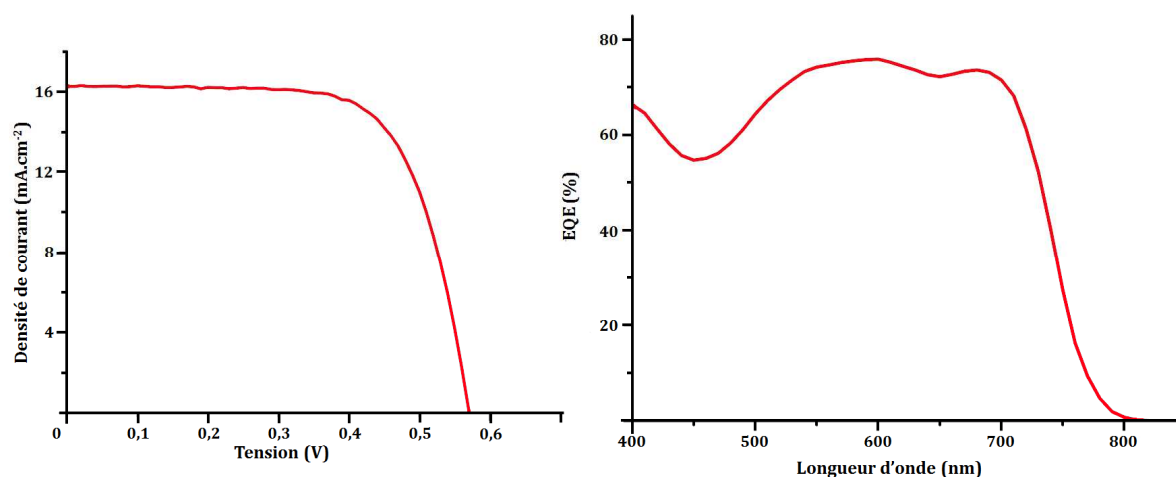


Figure 4.32. À gauche : Courbe I(V) sous illumination issue du dispositif basé sur le mélange 1:1 **S₁TPA+S₂TPA**. À droite : spectre d'efficacité quantique externe mesuré sur ce même dispositif.

Cette co-adsorption a permis d'augmenter la réponse du spectre d'efficacité quantique externe en élargissant la gamme des longueurs d'onde atteignant des valeurs supérieures à 70%. Ainsi, l'EQE est au-dessus de cette valeur entre 520 nm et 710 nm, tandis qu'elle ne l'était qu'entre 520 nm et 630 nm pour **S₁TPA** et 620 nm à 710 nm pour **S₂TPA**. Ceci a également eu un impact direct sur les performances des cellules photovoltaïques. Ainsi, une densité de courant à court-circuit de 16,23 mA.cm⁻² a été obtenue ce qui est un meilleur résultat que les valeurs obtenues à partir de **S₁TPA** et **S₂TPA** isolés. La tension à circuit ouvert a également été améliorée à 571 mV. Pour finir, un facteur de forme de 69% a permis d'obtenir un rendement de conversion de 6,43%. Ce résultat constitue le record de conversion d'une cellule à colorant utilisant des BODIPYs.

Tableau 4.14. Données photovoltaïques extraites des mesures faites sur le dispositif basé sur le mélange 1:1 **S₁TPA+S₂TPA**.

Colorant	J _{cc} (mA.cm ⁻²)	V _{co} (mV)	FF (%)	RCE (%)	EQE à 700 nm (%)
S₁TPA + S₂TPA	16,23	571	69	6,43	71

2.6. Conclusion sur cette famille de BODIPYs

Il a été montré dans cette partie la synthèse et caractérisation de nouvelles molécules basées sur le motif BODIPY et possédant des propriétés optoélectroniques adéquates avec une utilisation dans des cellules photovoltaïques à colorant. L'utilisation des motifs thiophène-vinyle, riches en électrons, attachés en positions 3 et 5 a assuré aux molécules des propriétés d'absorption intense dans le domaine du visible. Le motif mono-thiophène a démontré de meilleures performances que les motifs thiénothiophène et bis-thiophène. La famille qui en a découlée a permis d'atteindre un rendement de conversion de 5,75%. Cependant, en recourant à la co-

adsorption avec une seconde molécule possédant des propriétés d'absorption complémentaires, il a été possible d'atteindre un rendement de conversion photovoltaïque de 6,43%. Ce résultat est plus élevé que celui obtenu par Kubo *et al.*²⁷³ mais ils possèdent toujours le record si l'on considère l'utilisation d'un seul colorant ($\eta = 6,06\%$).

3. Seconde génération

Cette seconde génération de colorants est basée sur la construction de BODIPYs de type III. Le but était de s'inspirer des résultats obtenus lors de la première génération en y apportant un système « push-pull » traversant sur les positions 2 et 6, lui-même inspiré par les travaux réalisés par Grätzel *et al.* sur les porphyrines.^{239,264} Deux molécules cibles ont alors été établies. La première molécule conserve les fonctions styryles en positions 3,5 avec un mono-thiophène. S'inspirant de la molécule **YD2-o-C8**, elle possède également une fonction « push » en position 2 représentée par la diphénylamine et une fonction acide benzoïque « pull » permettant également l'ancrage dans le TiO₂ en position 6. L'atome de bore sera quant à lui fonctionnalisé avec des chaînes éthylène glycol, puisqu'il a été démontré dans la partie précédente que cela permettait d'améliorer les performances des dispositifs en améliorant la protection de la couche active du TiO₂. Enfin, sur la position *méso* est présent le bisoctoxybenzène comme sur **YD2-o-C8**. Entre la diphénylamine portant deux chaînes alkyles C6 et les deux chaînes C8 apportées en position 8, l'idée est d'augmenter d'avantage la protection du semi-conducteur face à l'électrolyte afin d'empêcher les recombinaisons de charges. La seconde molécule, quant à elle, présentera les mêmes fonctions que la précédente mis à part l'absence de fonctionnalisation en positions 3,5 (voir figure 4.33). Ceci permettra donc d'avoir deux colorants possédant deux gammes d'absorptions différentes.

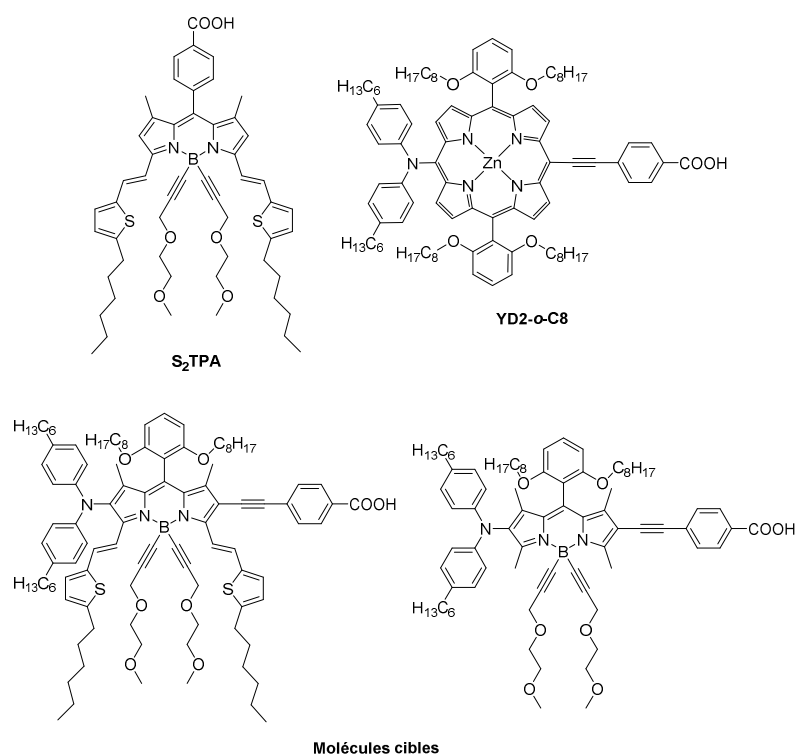


Figure 4.33. Molécules cibles issues d'une réflexion d'ingénierie moléculaire et les deux molécules les ayant inspirées.

3.1. Synthèse des molécules cibles

Dans un premier temps, il a fallu synthétiser le BODIPY servant de point de départ à la synthèse des deux molécules cibles. La préparation du 2,6-bis(octyloxy)benzaldehyde **4.14** se fait en deux étapes comme cela a été décrit dans la littérature.²³⁹ La première étape consiste en une bis alkylation du résorcinol dans des conditions classiques de réaction de Williamson avec assistance basique du carbonate de potassium permettant l'attaque nucléophile sur le *n*-bromooctane (figure 4.34). Cette étape permet la bis-alkylation avec un rendement quasi quantitatif. La seconde étape est une formylation en position *ortho* des deux fonctions alkoxyles. Il s'agit dans un premier temps de déprotoner cette position afin de former le lithien correspondant. Cette étape fait intervenir du *n*-butyllithium et de la tétraméthyléthylènediamine (TMEDA), cette dernière possédant une grande affinité avec le lithium, elle permet de le chelater et de le rendre plus réactif. Dans un second temps, l'ajout de DMF permet de placer une fonction aldéhyde par attaque nucléophile du lithien sur l'amide et hydrolyse de l'hémiaminal intermédiaire. Cette étape de formylation fonctionne avec un rendement de 86%. Finalement, la préparation du BODIPY s'effectue dans des conditions standards mettant en jeu une bis condensation du 2,4-diméthylpyrrole sur l'aldéhyde **4.14**. Cette réaction s'effectue dans des conditions catalytiques acide (le plus souvent le TFA) permettant l'activation de l'aldéhyde. Le dipyrrométhane correspondant est alors obtenu. Après un rapide lavage basique, ce dernier est oxydé à l'aide de la DDQ (2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone) dans le dichlorométhane

afin d'obtenir le dipyrrométhène. Pour finir, la complexation au BF_2 s'effectue directement après l'oxydation (one-pot), par ajout d'une base (la triéthylamine), afin de déprotoner le pyrrole portant encore un proton, puis par ajout de trifluorure de bore éthéré. Ces successions d'étapes conduisent à la molécule **4.15** avec un rendement de 30%, qui est assez caractéristique du type de rendement obtenu pour une synthèse de BODIPY. Contrairement à la majorité des BODIPYs utilisés au cours de cette thèse, **4.15** n'est pas un solide mais se présente sous la forme d'une huile visqueuse rouge-orangée.

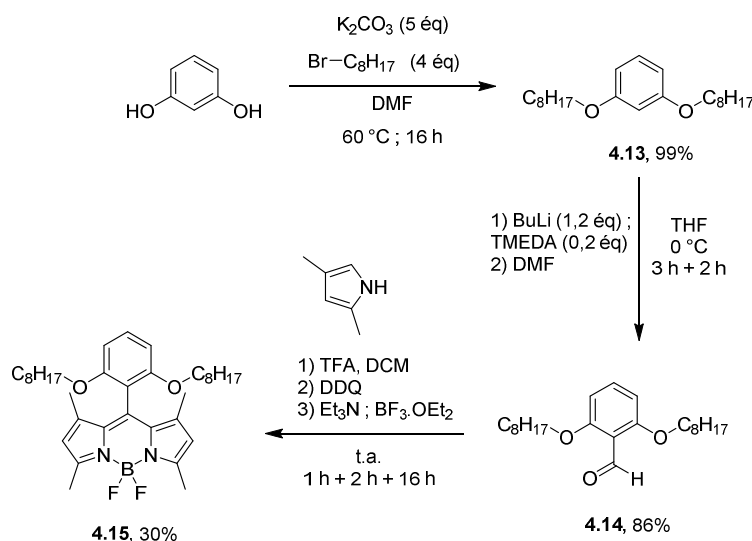


Figure 4.34. Schéma réactionnel du BODIPY **4.15**.

Le BODIPY **4.15** n'ayant jamais été synthétisé avant, il a fait l'objet d'une étude RMN détaillée. Celle du ^1H montre tous les signaux caractéristiques des BODIPYs (singulet à 5,90 ppm correspondant aux protons en β -pyrroliques, singulet à 2,54 ppm pour les CH_3 des positions 3,5 et 1,52 ppm pour ceux en 1,7) ainsi que ceux des chaînes alkyles linéaires (triplets à 3,91 ppm pour les CH_2 les plus près des atomes d'oxygène et 0,86 ppm pour ceux étant les plus éloignés, en bout de chaînes).

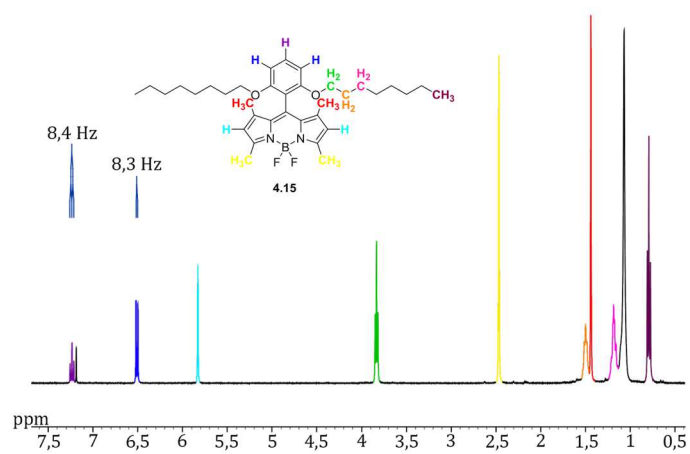


Figure 4.35. Spectre RMN du ¹H de **4.15** (CDCl₃, 400 MHz) à 298 K ; * = CHCl₃.

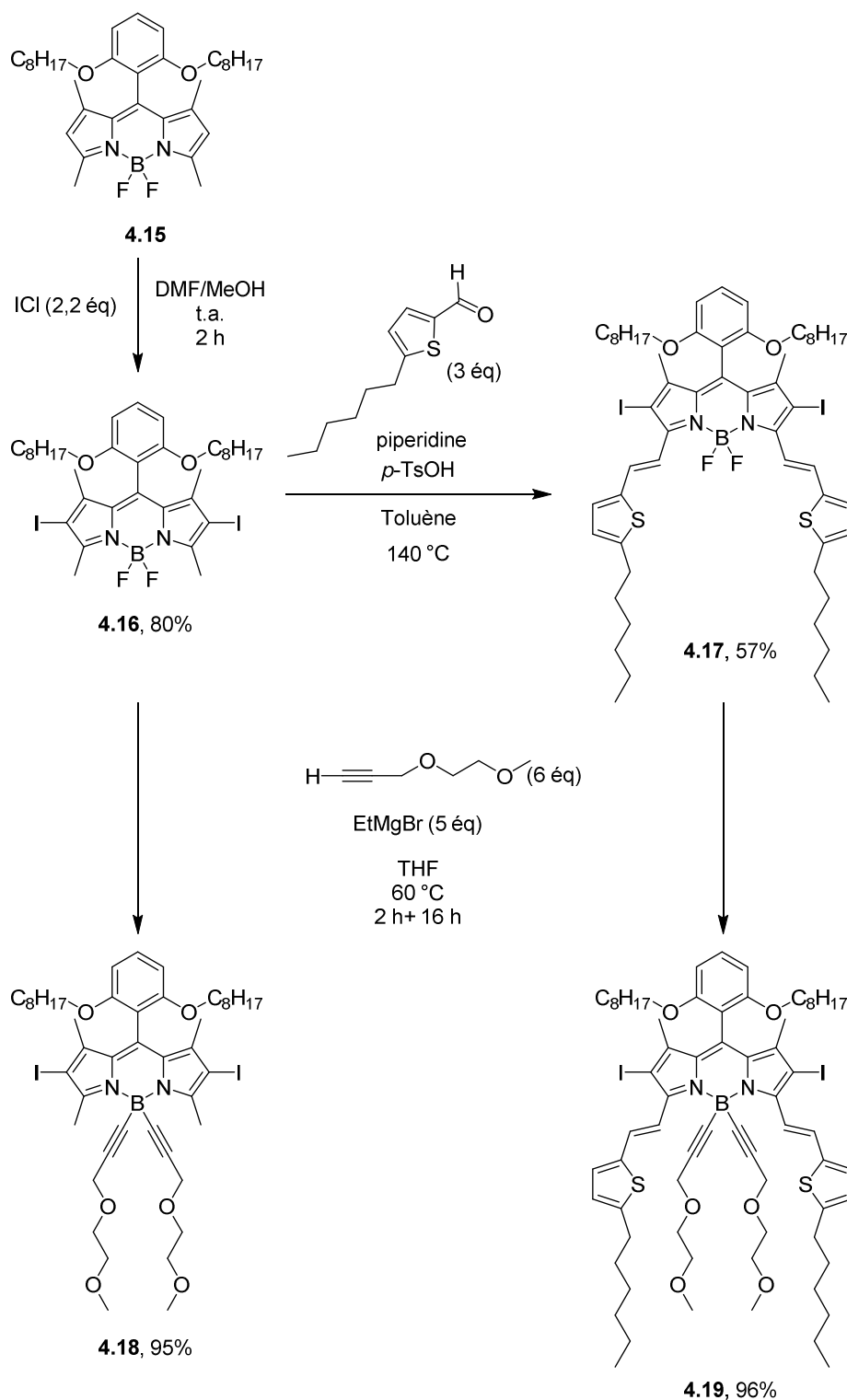


Figure 4.36. Schéma réactionnel menant à la formation des deux BODIPYs bis iodé en positions 2,6.

Afin d'être post-fonctionnalisable, **4.15** a été bis iodé régiosélectivement en positions β -pyrroliques (figure 4.36). Cette substitution électrophile aromatique a été effectuée avec du monochlorure d'iode dans un mélange de solvants polaires (DMF/MeOH 1/1) afin de favoriser la séparation des charges et ainsi augmenter l'électrophilie de l'ion iodonium.²²² La fluorescence du BODIPY étant fortement atténuée par les effets d'atomes lourds, la solution originalement jaune

à fluorescence verte passe quasi-instantanément une absorption rouge-rose. Une condensation de type Knoevenagel avec l'aldéhyde mono-thiophène utilisé précédemment permet d'obtenir le BODIPY **4.17**, post-fonctionnalisable en position 2,6 grâce à ses deux atomes d'iode, avec un rendement de 57%. Comme il a été vu précédemment que les chaînes éthylène glycol portées par l'atome de bore permettaient d'améliorer les performances des dispositifs photovoltaïques, ces mêmes fonctions ont été placées sur les BODIPYs avec et sans fonctions styryles. Le premier essai de cette réaction pour former **4.19** a été vain. Ce genre de réaction faisant intervenir des réactifs de Grignard sont très sensibles aux traces d'humidité. Malgré un bon séchage de la verrerie, il est souvent difficile de travailler sur de petites quantités, beaucoup plus sensibles évidemment aux traces d'humidité. Un premier essai, engageant environ 80 mg de produit de départ n'a pas permis d'obtenir ne serait-ce que la trace du produit **4.19** attendu. En engageant 185 mg (2,3 fois plus), le rendement passe à 46% de conversion. C'est avec 428 mg de produit de départ (5,4 fois plus qu'au premier essai) qu'a été obtenu le rendement de 96%. En général, ces substitutions de l'atome de bore fonctionnent moins bien en présence de fonctions styryles en 3 et 5, ceci est certainement dû à une plus grande gêne stérique, mais en engageant une quantité assez importante de produit de départ avec des nombres d'équivalents en bromure d'éthylmagnésium (5 éq) et d'alcyne (6éq) imposants et en prenant garde de bien sécher la verrerie utilisée, il est possible d'atteindre de très bons rendements. Un rendement similaire a été obtenu pour la formation du composé **4.18**.

Dans un second temps, il a fallu également préparer les motifs à coupler sur les positions 2 et 6. La méthode utilisée pour placer les deux chaînes hexyles sur la diphénylamine est identique à celle mise au point pour alkyler le triangulène (voir chapitre 1). La diphénylamine subit dans un premier temps une diiodation, toujours en utilisant le monochlorure d'iode (figure 4.37). En plus d'apporter de très bon rendement de conversion, l'ICl a l'avantage de ne créer comme sous-produit que de l'acide chlorhydrique, volatil, contrairement par exemple au *N*-iodosuccinimide, dont la production de succinate peut parfois susciter quelques désagréments au moment de la purification. De plus, ce réactif est peu cher (environ 0,75 €/g) et assez facilement manipulable. Une fois la diphénylamine diiodée obtenue avec un rendement de 92%, elle est engagée dans un couplage de Sonogashira mettant en jeu l'hexyne, catalysé au $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ et avec le iodure de cuivre comme réducteur et la diisopropylamine comme base. Le rendement obtenu pour cette étape est à nouveau très bon, il est de 98%. Les triples liaisons carbone-carbone ainsi créées sont ensuite réduites au palladium sur charbon avec une conversion de 96% afin de former la bis(4-hexylphényl)amine **4.22**. Le rendement global sur ces trois étapes est de 86% ce qui est meilleur que la synthèse décrite jusqu'alors dans la littérature mettant en jeu un couplage de Buchwald-Hartwig entre le 4-n-hexyl-bromobenzène et la 4-n-hexylaniline (69%).²⁸⁴

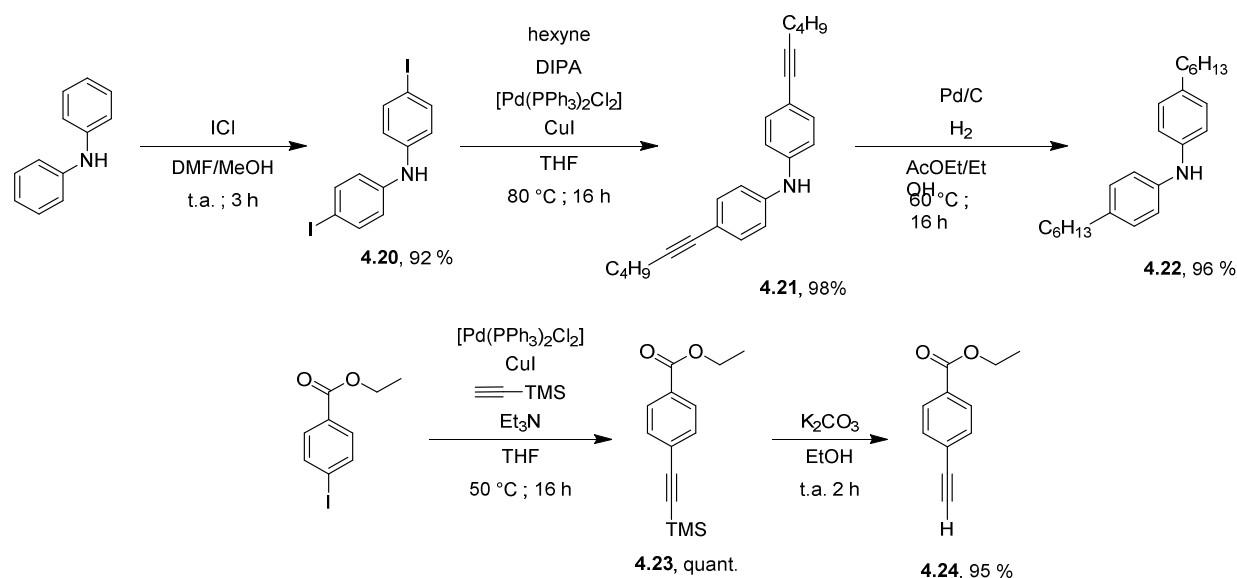
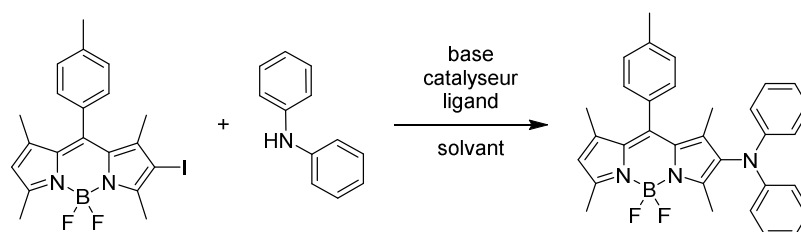


Figure 4.37. Schéma réactionnel des synthons **4.22** et **4.24**.

Le 4-éthynylbenzoate d'éthyle **4.24** a, quant à lui, été préparé comme décrit dans la littérature.²⁸⁵ Il s'agit d'un simple couplage de Sonogashira entre le *p*-iodobenzoate d'éthyle et le triméthylsilyléthyne suivi d'une déprotection du groupement triméthylsilyle en milieu basique. Ces deux étapes permettent d'obtenir la molécule souhaitée **4.24** avec 95% de rendement.

Les couplages d'amines sur les positions β -pyrroliques des BODIPYs n'étant pas connus, il a fallu effectuer une étude de méthodologie afin d'optimiser la réaction entre les molécules **4.18** et **4.19** obtenues précédemment et la bis(4-hexylphényl)amine **4.22**. Pour ce faire, un BODIPY nu modèle et la diphenylamine ont été utilisés.



Base	Catalyseur	Ligand	Solvant	Résultat obtenu
<i>t</i>BuOK	[Pd ₂ (dba) ₃]	dppf	toluène	Produit de départ + déshalogéné
NaH	[Pd ₂ (dba) ₃]	BINAP	toluène	Dégradation
K₃PO₄	[Pd ₂ (dba) ₃]	S-phos	toluène	Produit de départ + déshalogéné
K₃PO₄	[Pd ₂ (dba) ₃]	BINAP	toluène	Produit de départ + déshalogéné
BuLi	[Pd(OAc) ₂]	S-phos	toluène	Dégradation
K₂CO₃	CuCl	phenantroline	xylène	Dégradation

Figure 4.38. Méthodologie effectuée pour tenter de former une liaison C-N en position 2 d'un BODIPY.

Malheureusement, il n'a pas été possible, malgré les nombreuses tentatives, de créer une liaison carbone-azote en position 2 d'un BODIPY. Les couplages de Buchwald-Hartwig ou les couplages d'Ullman qui ont été tentés ont conduit soit à la déshalogénéation du produit de départ, soit à la

dégradation de celui-ci. De plus, il a été prouvé très récemment que des couplages d'Ullmann effectué sur des BODIPYs halogénés en position 2 et ne portant qu'un simple proton en position 3, conduisent à un réarrangement de la structure pendant la réaction et l'amine se retrouve en position 3.²⁸⁶

Face à ce problème, la stratégie a dû être réévaluée. Au lieu de coupler une diphénylamine, il a été décidé de coupler une triphénylamine par couplage de Suzuki (figure 4.40). Ces couplages avaient déjà fait l'objet de plusieurs articles dans la littérature.^{270,272} Un couplage d'Ullman est dans un premier temps effectué entre la diphénylamine **4.22** et le 1-bromo-4-iodobenzène en présence de *tert*-butylate de sodium comme base et de iodure de cuivre comme catalyseur. Deux ligands ont été étudiés, la (1R,2R)-cyclohexane-1,2-diamine et la 2,2'-bipyridine. Le premier a permis d'obtenir un rendement de conversion de 40% tandis que 51% de rendement ont été atteints avec le second. L'atome d'iode étant un meilleur groupe partant que le brome, le couplage ne s'effectue que sur l'iode et permet de garder le brome disponible pour une post fonctionnalisation. Aucune trace de dimère n'a été isolée. L'ester boronique a pu être placé en lieu et place de l'atome de brome par deux méthodes différentes. La méthode A consiste à former le lithien par échange halogène-métal en faisant réagir le bromure avec du *n*-butyllithium, puis d'effectuer une substitution nucléophile sur le 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetraméthyl-1,3,2-dioxa-borolane. La réaction du *n*-BuLi étant assez violente et exothermique, cette réaction s'effectue à -78 °C dans le THF. La méthode B fait intervenir un couplage de Suzuki avec le bis-pinacolborane en présence d'une base (acétate de potassium) et d'un catalyseur ([Pd(dppf)Cl₂]) dans le dioxane. Ces deux méthodes conduisent à un rendement d'environ 70%. La méthode A est tout de même préférée car la triphénylamine déshalogénée est le seul sous-produit créé et est facilement séparable de **4.26** sur colonne car l'ester boronique apporte une polarité non négligeable.

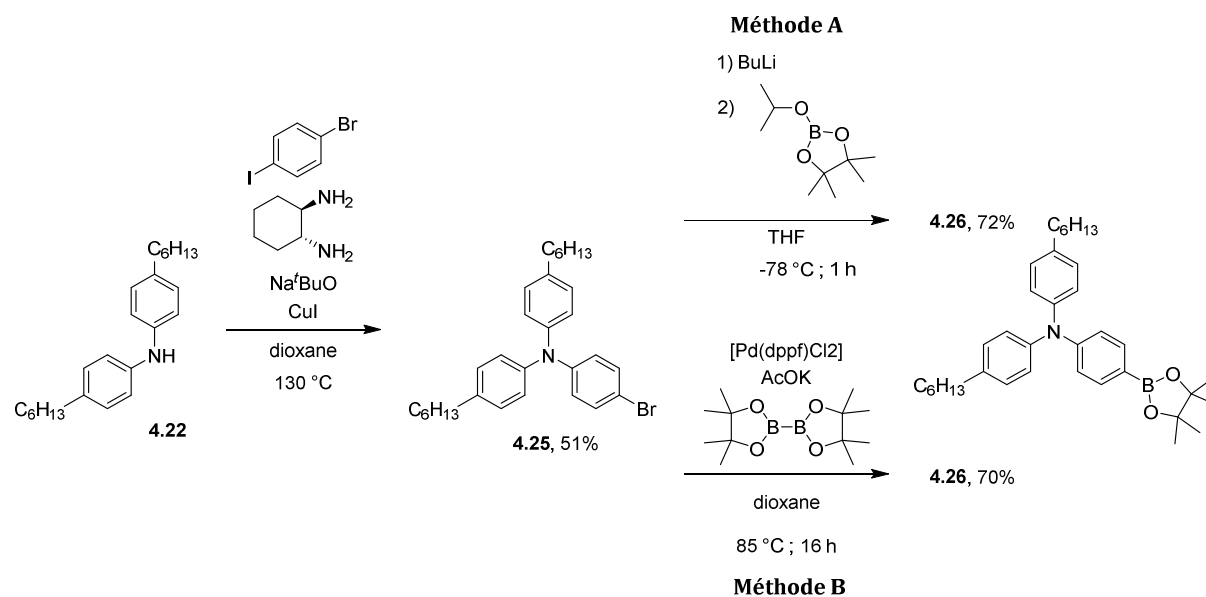


Figure 4.39. Schéma de synthèse de la (bis(4-hexyl)-4'-pinacolboronate)triphénylamine **4.26**.

Une fois toutes les briques en main, la suite de la synthèse consiste à les assembler (figure 4.40). La première étape repose sur un couplage de Suzuki-Miyaura entre l'ester boronique obtenu précédemment sur le motif triphénylamine et une des deux positions β -pyrroliques des BODIPYs **4.18** et **4.19**. Deux atomes d'iode sont présents et une seule triphénylamine doit être couplée, ce qui entraîne un bis-couplage parasite. Dans ce cas, les deux réactifs sont introduits en quantité stœchiométriques ce qui empêche d'obtenir de bons rendements de conversion. Après environ 16 h de réaction, étaient présents dans le milieu réactionnel le BODIPY de départ, le produit mono-couplé et le produit bis-couplé. Ajouter de l'ester boronique pour tenter d'améliorer le rendement aurait augmenté la quantité de produit bis-couplé, inutilisable, tandis que le produit de départ peut être isolé par chromatographie sur colonne de silice et être recyclé dans une nouvelle réaction. Ceci explique les rendements faibles obtenus (28% pour l'obtention de **4.27** et 40% pour **4.28**). La seconde étape consiste en un couplage de Sonogashira entre le 4-éthynylbenzoate d'éthyle **4.24**, dont la synthèse a été décrite précédemment, et la position β -pyrrolique libre restante. Cette réaction s'effectue dans des conditions standard de couplage de Sonogashira. L'ultime étape consiste à saponifier l'ester éthylique introduit à l'étape précédente. Des chaînes ayant été introduites sur l'atome de bore, il n'y a pas de risque de former la fonction $B(OH)_2$ lors de l'hydrolyse basique de l'ester. Ainsi, les acides carboxyliques finaux **4.31** et **4.32** ont été synthétisés et caractérisés. L'absence de fonctions styryles sur **4.31** confère à ces deux molécules des propriétés optoélectroniques différentes. Alors que **4.31** est de couleur rouge, **4.32** tend plus vers le vert foncé mais les caractéristiques optiques seront exposées ci-dessous.

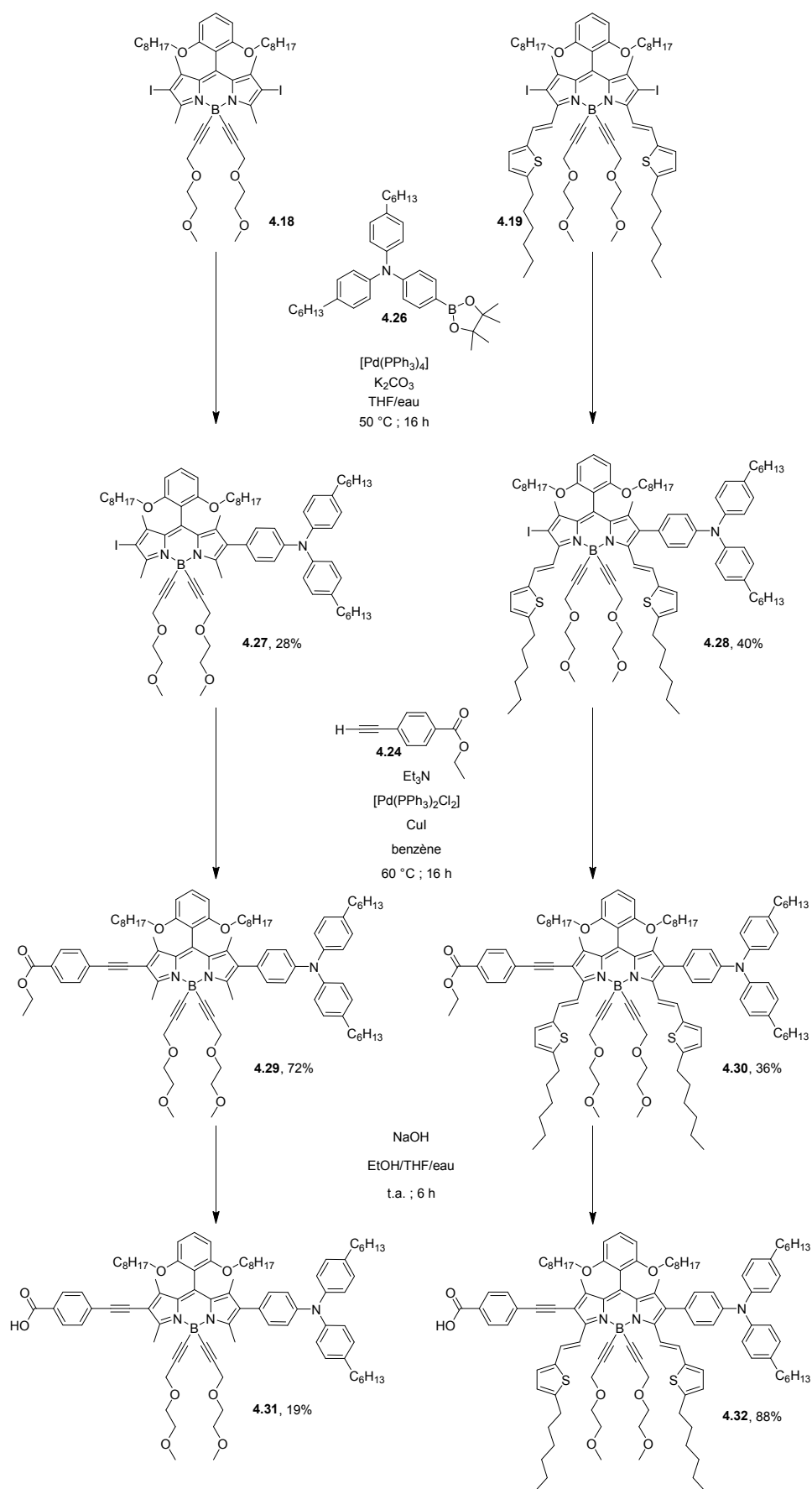


Figure 4.40. Schéma de synthèse des molécules 4.31 et 4.32.

Les différentes étapes ont bien entendu été suivies par RMN. Les molécules finales n'étant plus symétriques, les spectres étaient plus compliqués à interpréter que ceux des molécules de la première génération par exemple. Un spectre COSY a permis d'y voir plus clair et d'attribuer tous les signaux de la partie aromatique (figure 4.41). La partie aliphatique peut quant à elle être en partie analysée mais le fait d'avoir quatre chaînes C6 et deux chaînes C8 sur le composé **4.32** implique une superposition des tous ces signaux. Le doublet à 6,60 ppm et le triplet à 7,34 ppm provenant du groupement phényle porté par la position 8 du BODIPY sont toujours présents. Les protons du motif triphénylamine quant à eux donnent un multiplet de 7,00 ppm à 7,12 ppm. Il est aisé de détecter les protons du phényle portant la fonction acide carboxylique qui forment deux doublets à 7,54 ppm et 8,07 ppm, tous deux ayant des constantes de couplage de l'ordre de 8,5 Hz. Le plus intéressant à noter réside dans les signaux des groupements vinyliques et thiophènes. Ne possédant pas les mêmes environnements autour d'eux, tous les signaux ont été dédoublés. Ainsi, quatre doublets ayant des constantes de couplage de 3,5 Hz, caractéristiques des groupements thiophènes sont retrouvés sur le spectre à 6,71 ppm, 6,76 ppm, 6,80 ppm et le dernier se situe sous le massif de la triphénylamine vers 7,1 ppm. De même, deux systèmes AB bien distincts sont à observer. D'après le spectre COSY, un doublet 6,60 ppm possédant une constante de couplage de 16 Hz couple avec un second doublet à 7,99 ppm, tandis que les deux derniers à 8,09 ppm et 8,27 ppm couplent également ensemble. Le second système AB étant beaucoup déblindé, il peut être attribué au groupement vinylique porté du côté de l'acide, beaucoup plus attracteur que la triphénylamine.

La molécule **4.31** ne possédant pas de fonctions styryles, son spectre RMN du ^1H est bien plus simple à analyser. La partie aromatique est constituée du même massif entre 6,99 ppm et 7,08 ppm correspondant aux protons de la triphénylamine. le triplet à 7,33 ppm et le doublet 6,59 ppm correspondant aux protons du phényle porté par la position *méso* sont également observables. Les deux derniers signaux en aromatique sont les doublets à 7,50 ppm et 8,02 ppm du phényle portant la fonction d'ancrage. Les signaux caractéristiques des chaînes éthylène glycol portées par le bore sont également identifiables, au même titre que ceux correspondant aux chaînes alkyles C6 et C8.

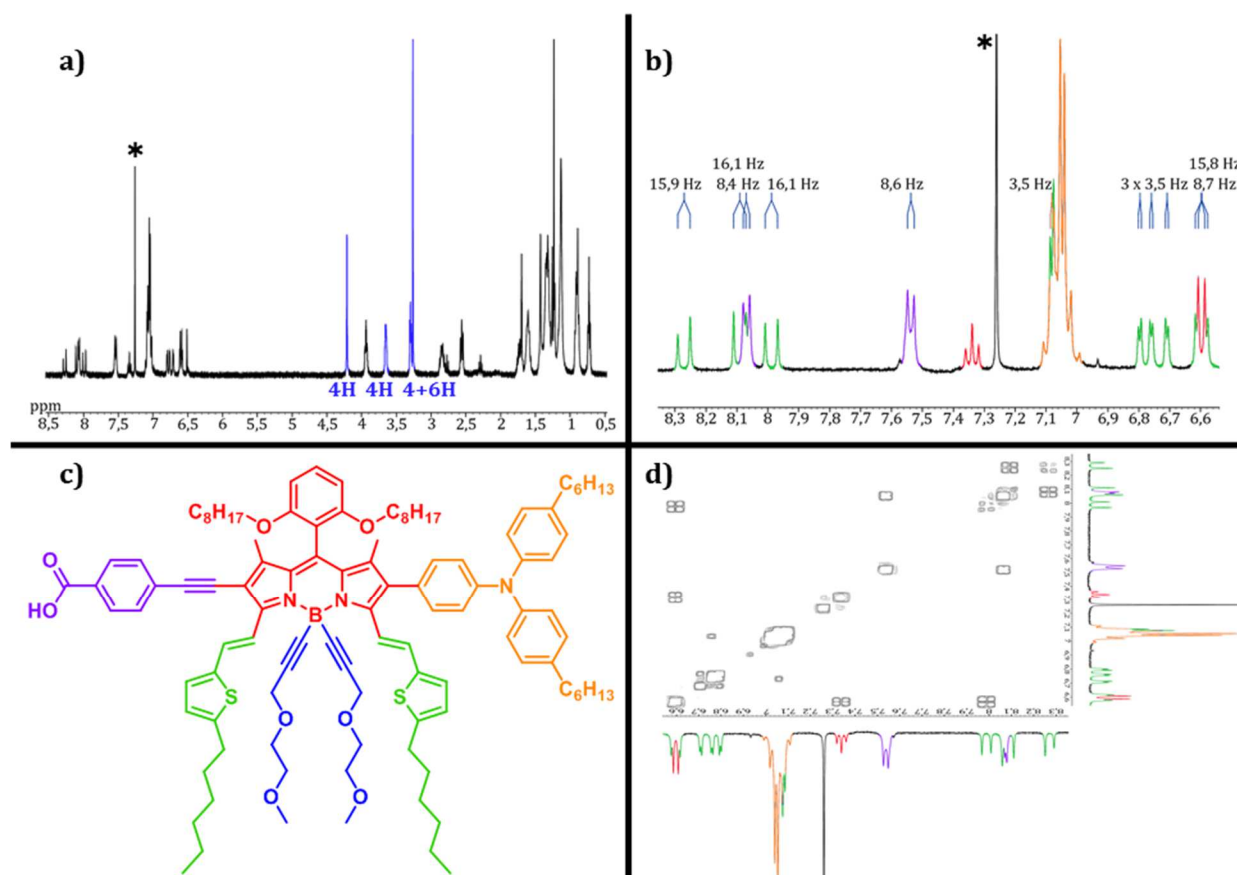


Figure 4.41. a) Spectres RMN du ^1H de **4.32**, en bleu les signaux caractéristiques relatifs aux chaînes éthylène glycol. b) zoom de ce même spectre RMN dans la partie aromatique, en rouge les signaux relatifs au phényle du BODIPY, en orange à la triphénylamine, en violet au phényle portant la fonction acide et en vert les systèmes vinyliques-thiophènes. c) structure moléculaire de **4.32** respectant le code couleur utilisé ci-dessus. d) zoom de la partie aromatique du spectre COSY de **4.32**. Tous ces spectres ont été enregistrés à 298 K dans le CDCl_3 ; * = CHCl_3 .

3.2. Propriétés optiques

Les propriétés optiques de ces deux molécules ont été mesurées dans le THF à température ambiante. Le spectre d'absorption de la molécule **4.32** présente trois maxima d'absorption. Celui de plus basse énergie se situe à 688 nm et peut être attribué à la transition $S_0 \rightarrow S_1$. La signature vibronique du BODIPY y est apposée avec un premier épaulement à 628 nm et un second plus faible en intensité vers 580 nm. Le coefficient d'extinction molaire associé à cette transition est de $103\,000\ \text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. L'introduction du motif triphénylamine et de la fonction d'ancrage sur les positions β -pyrroliques a donc eu un effet bathochrome d'une dizaine de nanomètres, comparé à cette même transition sur le système équivalent **S₂TPA**, ainsi qu'hypochrome. En revanche, la largeur à mi-hauteur de la transition de **4.32** est de $900\ \text{cm}^{-1}$ tandis que celle de **S₂TPA** est de $750\ \text{cm}^{-1}$, suggérant que les forces d'oscillateur sont sensiblement identiques pour les deux molécules. La seconde transition se situe vers 400 nm. Contrairement à celle de **S₂TPA**, elle semble dédoublée. Comme précédemment, cette transition peut être attribuée à l'absorption des

systèmes vinyles-thiophène. Ces deux motifs n'étant plus équivalents dans le cas de la molécule **4.32**, l'absorption y est dédoublée. La dernière transition à 310 nm correspond à l'absorption des motifs aromatiques et en particulier de la triphénylamine. Ce spectre met à nouveau en évidence l'un des inconvénients des BODIPYs pour une utilisation dans des cellules à colorants. Certes l'absorption s'étend jusqu'à près de 750 nm mais la gamme de longueurs d'onde d'absorption totale laisse apparaître une lacune entre 450 nm et 600 nm. Ceci peut apparaître comme une limite à la performance en particulier en ce qui concerne la densité de courant de court-circuit. La molécule **4.32** réémet après excitation avec un maximum situé à 708 nm et un bon rendement quantique de fluorescence de 33%. Il s'agit de la transition $S_1 \rightarrow S_0$ avec l'épaule caractéristique des BODIPYs. Ce spectre est l'image miroir du spectre d'absorption et le déplacement de Stokes est de 410 cm^{-1} . Cette valeur assez faible est similaire à celles trouvées précédemment. Le temps de vie de fluorescence est de 3,64 ns, la molécule **4.32** possède donc des propriétés d'émetteur singulet.

La valeur de E_{0-0} calculée est de 1,78 eV. Ceci démontre que le gap optique a diminué comparé à celui du système bisstyryle monothiophène **S₂TPA** étudié précédemment. Ce résultat est en accord avec l'augmentation du chemin de délocalisation par l'introduction de substituants en positions β -pyrroliques.

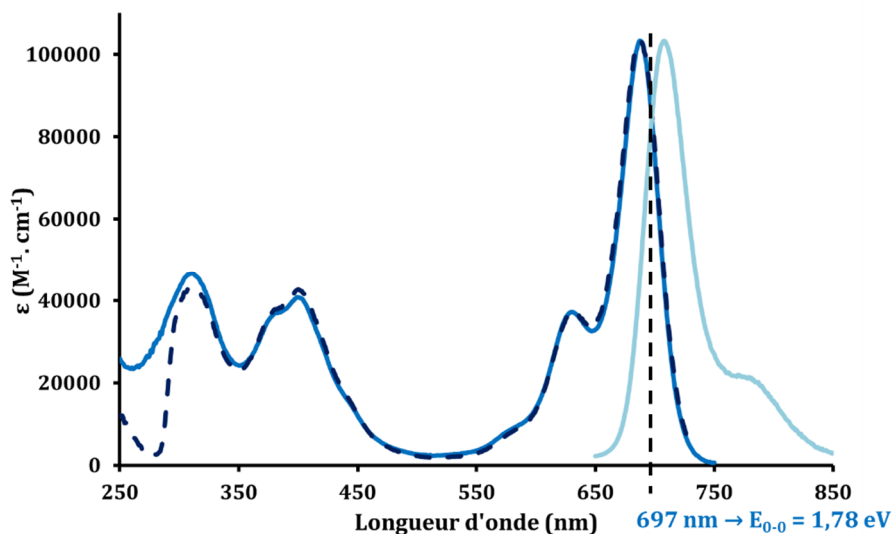


Figure 4.42. Spectres d'absorption (traits foncés), d'excitation (pointillés) et d'émission (traits clairs) du composé **4.32** dans le THF à température ambiante (25 °C).

Les propriétés UV-visibles de la molécule **4.31** (**figure 4.43**) sont au contraire totalement différentes. Ne possédant pas de fonctions styryles en positions 3 et 5, le chemin de délocalisation des électrons est diminué et entraîne donc un effet hypsochrome du spectre d'absorption comparé à celui du composé **4.32**. En revanche, ce spectre d'absorption ne présente plus la signature vibronique du noyau BODIPY. Il possède deux bandes d'absorption

bien distinctes, la première étant assez large (largeur à mi-hauteur de $1\,700\text{ cm}^{-1}$) et située à un maximum de 553 nm alors que la seconde se trouve centrée sur un maximum à 306 nm .

De plus, le spectre d'émission a subi de nombreux changements. Un maximum à 649 nm implique que le déplacement de Stokes passe à $2\,600\text{ cm}^{-1}$. Le rendement quantique de fluorescence est de 16% . Ceci est caractéristique d'une forte polarisation de la molécule à l'état excité. Ce phénomène aurait pu être mis en évidence par une étude de solvatochromisme, mais les mêmes profils de spectres ont déjà été obtenus pour des systèmes push-pull installés sur les positions β -pyrroliques.^{270,272} Cette polarisation de la molécule peut en d'autres termes être qualifiée d'état à charges séparées, ce qui confère donc à la molécule **4.31** une propriété d'injection des électrons dans la bande de conduction du TiO_2 plus intéressante que celle du composé **4.32**.

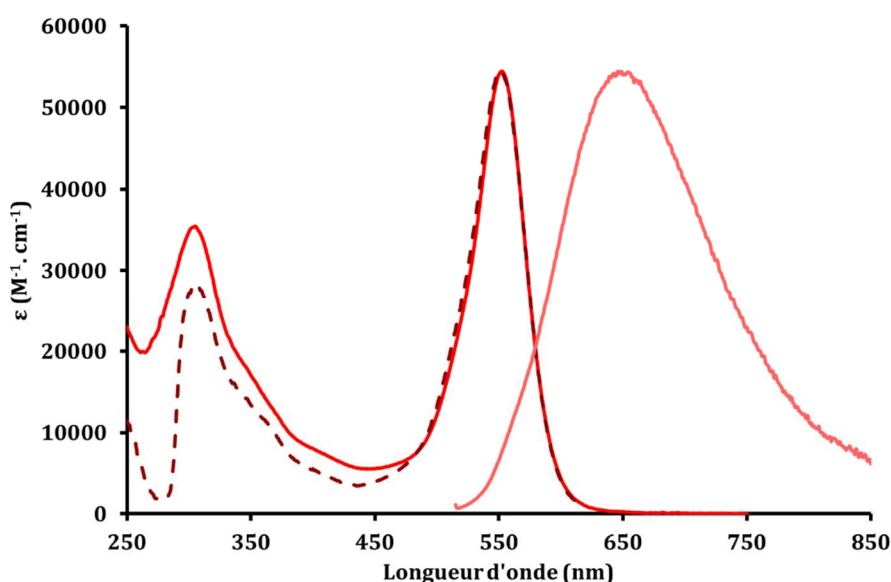


Figure 4.43. Spectres d'absorption (traits foncés), d'excitation (pointillés) et d'émission (traits clairs) du composé **4.31** dans le THF à température ambiante (25 °C).

Malheureusement, les spectres d'absorption de ces colorants absorbés sur du TiO_2 n'ont pas encore été mesurés par les collaborateurs japonais mettant en place les dispositifs au moment de la rédaction de ces lignes.

3.3. Caractérisations photovoltaïques

À l'heure actuelle, seuls les résultats préliminaires concernant les performances photovoltaïques de la molécule **4.32** dans des cellules solaires à colorant ont été obtenus.

Afin d'optimiser les performances, deux électrolytes ainsi que de deux solvants permettant la mise en œuvre du dispositif ont été étudiées. Le potentiel de réduction du couple $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ étant plus bas que celui du couple I^-/I_3^- , de meilleures tensions à court-circuit ont pu être obtenues.

Les valeurs des V_{Co} utilisant Co^{3+}/Co^{2+} sont un peu inférieures à celles obtenues pour la première génération étudiées ci-avant. Elles sont autour de 480 mV contre 544 mV pour la V_{Co} obtenue sur le dispositif basé sur **S₂TPA**. L'utilisation du couple I^-/I^{3-} ne permet pas d'obtenir un paramètre prometteur, en plus de la tension à court-circuit assez faible (autour de 200 mV), la densité de courant l'est également, ne dépassant pas 1,9 mA.cm⁻², au même titre que les facteurs de formes. Les rendements de conversion atteints sont situés entre 0,15% et 0,2%, ce qui constitue un résultat très faible.

Au contraire, l'utilisation du couple Co^{3+}/Co^{2+} permet de récupérer un très bon facteur de forme autour de 70%, similaire à ceux trouvés lors de la première génération. Finalement, le seul paramètre à tirer les performances des dispositifs vers le bas est la densité de courant. Selon le mélange de solvants utilisés pour adsorber le colorant sur le TiO₂ la J_{cc} varie de seulement 3,52 mA.cm⁻² pour le mélange éthanol/chloroforme à de 6,27 mA.cm⁻² pour le mélange acétonitrile/*n*-butanol. Cette diminution de la densité de courant, par rapport aux molécules de première génération, peut également être mise en évidence sur les spectres d'efficacité quantique externe de la figure 4.45. En effet, dans le meilleur des cas, celui-ci n'atteint 50% que dans les hautes énergies et peine ensuite à atteindre ne serait-ce que 30%, preuve que peu de charges sont photogénérées. Le meilleur résultat donne un rendement de conversion de seulement 2,12%.

Tableau 4.15. Données photovoltaïques extraites des mesures faites sur les dispositifs basés sur le composé **4.32**.

Électrolyte	Solvant	J_{cc} (mA.cm ⁻²)	V_{Co} (mV)	FF (%)	RCE (%)
Co^{3+}/Co^{2+}	acétonitrile/ <i>n</i> -butanol 1/1	6,27	0,495	68	2,12
Co^{3+}/Co^{2+}	éthanol/chloroforme 7/3	3,52	0,478	71	1,20
I^-/I^{3-}	éthanol/chloroforme 7/3	1,57	0,243	48	0,18
I^-/I^{3-}	acétonitrile/ <i>n</i> -butanol 1/1	1,89	0,198	42	0,16

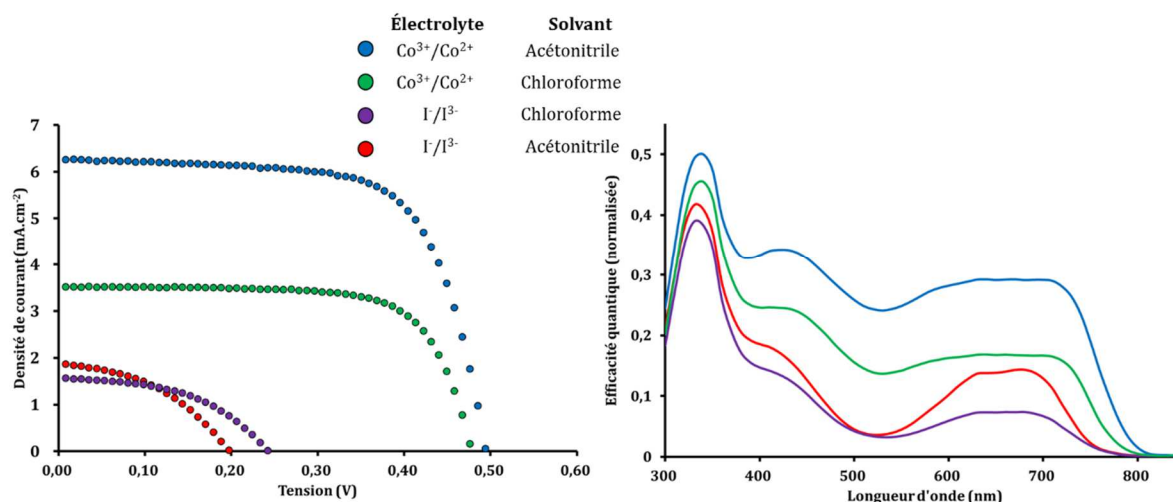


Figure 4.44. À gauche : Courbes I(V) sous illumination issues des dispositifs basés sur le composé **4.32** dans différentes conditions de solvant et d'électrolytes. À droite : spectres d'efficacité quantique externe mesurés sur ces mêmes dispositifs.

3.4. Conclusion concernant cette seconde génération de molécules

La seconde génération de BODIPYs pour une utilisation en cellule à colorant a consisté à synthétiser deux nouvelles molécules. La réflexion visait à l'obtention de molécules possédant la même gamme d'absorption que les composés de la première génération et de leur ajouter un système « push-pull » pour favoriser l'injection des électrons dans la bande de conduction du TiO₂. Une voie de synthèse multi-étapes a été mise en place afin de préparer ces deux molécules. Leurs structures moléculaires se devaient de respecter plusieurs paramètres, notamment la présence de nombreuses chaînes alkyles ou éthylène glycol afin de limiter la recombinaison des charges à la surface du semi-conducteur inorganique. Malgré des propriétés d'absorption intéressantes, la molécule **4.32** n'a permis d'atteindre qu'un rendement de conversion limité de 2,12%.

4. Conclusion générale sur les deux générations de BODIPYs préparés pour des utilisations en cellules à colorant

Deux familles de BODIPYs ont été développées pour une utilisation dans des cellules à colorant. La première s'est basée sur une architecture de BODIPYs de type I, c'est-à-dire possédant les groupements donneurs en positions 3,5 et le groupement attracteur en position *méso*. Les motifs électrodonneurs ont été réalisés à partir de thiophènes connectés au BODIPY par des fonctions styryles. Les variations structurelles se sont axées sur plusieurs points. Dans un premier temps la nature du groupement donneur a été étudiée passant d'un motif mono-thiophène, à un thienothiophène puis à un bis-thiophène. Le premier ayant démontré de meilleures performances de conversion photovoltaïques, des dérivés en ont été préparés, faisant varier la nature du groupement attracteur, le nombre de fonctions styryles (1 ou 2) et la présence ou

l'absence de fonctionnalisation sur l'atome de bore. La meilleure performance en cellule solaire a été obtenue à partir du BODIPY possédant deux fonction styryles mono-thiophène, avec un acide carboxylique en position *méso* et la présence de chaînes éthylène glycol sur l'atome de bore. Le rendement photovoltaïque alors atteint est de 5,75%. En co-adsorbant ce colorant avec son équivalent mono-styryle, possédant une absorption complémentaire, il a été possible d'atteindre 6,43% de rendement de conversion, ce qui constitue un record pour des cellules utilisant des BODIPYs.

La seconde génération a donné naissance à deux molécules combinant les propriétés d'absorption du système bis-styryle mono-thiophène utilisé précédemment et un système « push-pull » censé améliorer l'injection des électrons dans la bande de conduction du TiO₂. Cependant, les résultats préliminaires de conversion énergétique sont moins bons que ceux obtenus lors de la première génération, le maximum de rendement de conversion n'ayant pas dépassé 2,12%.

Conclusion générale

Cette thèse a été réalisée dans un contexte mondial où les demandes en énergie vont en s'accroissant entraînant en conséquence une raréfaction des ressources fossiles. L'énergie solaire, et en particulier le photovoltaïque organique, ne représente qu'une petite partie des alternatives proposées afin de produire de l'énergie respectueuse de l'environnement. Pourtant, le fait que cette thèse ait été financée par l'union européenne (par le biais du programme INTERREG IV) prouve la volonté politique de certains états d'apporter une attention particulière aux technologies émergentes de telle façon qu'elles puissent être compétitives contre les énergies fossiles.

Les travaux effectués au cours de la thèse avaient essentiellement pour objectif de synthétiser et de caractériser des colorants à caractère donneur d'électrons afin de les incorporer dans un système biomoléculaire qui constitue la couche active d'une cellule photovoltaïque à hétérojonction volumique. Le BODIPY a été le cœur central de la synthèse de ces molécules. La condensation de Knoevenagel sur les positions 3,5 permettant la formation de groupements styryles s'est avérée être une méthode rapide et efficace de fonctionnalisation. Celle des positions 2,6 passe par leur halogénéation suivie d'un couplage croisé pallado-catalysé. Ces différentes réactions permettent de moduler les propriétés optoélectroniques du BODIPY et de les adapter à l'application visée.

Dans un premier temps, des plateformes permettant l'empilement π - π ont été synthétisées. Le triangulène ponté par des groupements carbonyles possède de très bonnes propriétés d'auto-organisation de par sa grande planéité. De plus, les groupements carbonyles apportent à ce motif triangulène la particularité d'être une plateforme à caractère accepteur d'électrons, ce qui est très peu répertorié pour des utilisations photovoltaïques. Un effort de méthodologie de synthèse a permis de préparer un triangulène présentant des chaînes alkyles, et de ce fait une relative solubilité, ainsi qu'un atome d'halogène permettant la post-fonctionnalisation. Il a été possible de concevoir quelques nouvelles molécules à partir de ce motif, mais malheureusement le manque de solubilité et/ou de quantité a empêché de les incorporer dans un dispositif photovoltaïque. Au contraire, le triangulène ponté par des groupements méthylène a permis de préparer des BODIPYs mono et bis-styryles. Les transferts de charges intramoléculaires régnant au sein de ces molécules ont dévoilés des propriétés de solvatochromie. Malgré des propriétés optoélectroniques adaptées à un usage dans des cellules solaires organiques, le composé bis-styryle n'a pas permis d'obtenir des résultats de conversion satisfaisants face aux standards actuels. Ceci est certainement dû à une mauvaise organisation intermoléculaire inadaptée au transport de charges.

La collaboration avec le Dr. I. Bulut a permis de préparer deux molécules combinant les propriétés d'absorption d'un BODIPY bis-styryle bis-thiophène à la structure planaire du motif TAT, jouant alors le rôle de plateforme structurante intermoléculaire. La nature des liaisons liant les différents motifs a été étudiée mettant en évidence l'impact qu'elle avait sur les propriétés des molécules. Ainsi, les triples liaisons permettent d'éloigner les motifs TAT suffisamment loin du BODIPY afin de minimiser les torsions de structure moléculaire tandis que les double liaisons engendrent une déformation. La bonne organisation intermoléculaire au sein de la couche active des cellules solaires organiques a permis d'obtenir des facteurs de forme allant jusqu'à 65%, et de ce fait un rendement de conversion de **5,8%** a été atteint. Au contraire, les doubles liaisons semblent défavoriser l'interconnectivité entre molécules. Les calculs par DFT montrent que ceci pourrait être dû à une trop grande torsion entre les différents motifs, défavorisant de ce fait l'organisation à l'état solide. Le rendement de conversion maximal qui a alors été atteint est de 2,9%.

Dans un second temps, le motif BOPHY, récemment décrit dans la littérature, a fait l'objet d'études allant de la fonctionnalisation synthétique à la réalisation du dispositif photovoltaïque. Il a été possible de moduler les propriétés optoélectroniques du noyau BOPHY en fonctionnalisant les positions 4,4' et 5,5'. La combinaison de ces différentes méthodes de fonctionnalisation a également permis de synthétiser un édifice panchromatique ayant permis d'étudier le transfert d'énergie entre deux entités. Il s'est avéré que les BOPHYs synthétisés présentaient des gammes d'absorption plus larges que leurs équivalents BODIPYs. L'introduction de motifs styryles comportant des thiophènes sur les positions 5,5' par réactions de Knœvenagel a permis de préparer des molécules dont les propriétés optiques et électrochimiques étaient adaptées pour un usage en cellule solaire organiques. L'étude photovoltaïque qui a suivi la synthèse et la caractérisation de ces molécules constitue le premier exemple d'utilisation du motif BOPHY pour une telle application et a permis d'obtenir un rendement de conversion allant jusqu'à **4,3%**.

Pour finir, les BODIPYs bis-styryles portant des thiophènes sur les positions 3,5 ayant largement fait leur preuve dans des cellules solaires à hétérojonction volumique, ils ont subi quelques modifications structurelle afin d'être incorporé dans des cellules à colorant. Deux familles de molécules ont été préparées dans cette optique. La première est constituée de BODIPYs possédants une fonction d'ancrage dans le TiO₂ en position *méso* et de différents groupements constitués de thiophènes en positions 3,5. La nature de ces groupements a d'abord été étudiée et il s'est avéré que le mono-thiophène permettait d'obtenir les meilleurs rendements de conversion photovoltaïque. Les variations se sont ensuite axées sur plusieurs points: la présence de chaînes éthylène glycol attachées à l'atome de bore, la nature du groupement

attracteur (acide carboxylique ou acide cyanoacrylique) et le nombre de groupements styryles. Un rendement de conversion de 5,75% a été atteint avec des dispositifs photovoltaïques comportant la molécule disposant de deux groupements styryles mono-thiophène. La co-adsorption sur le TiO₂ de la molécule mono-styryle a permis d'étendre la gamme d'absorption de la cellule solaire et de ce fait, le rendement de conversion énergétique de **6,43%** a été obtenu.

Des efforts de méthodologie de synthèse ainsi que d'ingénierie moléculaire ont permis de préparer la deuxième famille de molécules. Celle-ci combine les propriétés d'absorption des meilleurs BODIPYs de la première famille avec un système « push-pull » installé de manière transversale sur la molécule censé améliorer l'injection des électrons dans la bande de conduction du TiO₂. Malgré des propriétés d'absorption intéressantes, les résultats préliminaires de conversion énergétique sont en dessous de ceux obtenus avec la première génération, avec un maximum à 2,12%.

Dans tous ces projets qui ont été entrepris au cours de cette thèse, les marges de manœuvre qui pourraient permettre d'améliorer les performances photovoltaïques sont nombreuses. C'est notamment le cas des colorants à base de BOPHY. L'exemple apporté au cours de cette thèse est le premier faisant cas de l'utilisation d'un tel motif dans une cellule solaire. L'ingénierie moléculaire autour de ce motif n'en est encore qu'à ces débuts et une réflexion plus profonde sur la structure même des molécules pourrait sans aucun doute permettre de confectionner des composés plus performants. Par exemple, l'introduction d'un motif électroattracteur sur la molécule, comme par exemple un atome de fluor, pourrait permettre d'abaisser les niveaux d'énergie des orbitales frontières et ainsi augmenter la tension à court-circuit issues des dispositifs photovoltaïques. Il en va de même pour le triangulène ponté par les groupements carbonyles. Les difficultés rencontrées, liées surtout à la solubilité des produits cibles, ont empêché l'obtention de composés pouvant être testés dans des cellules solaires mais cela ne permet pas d'affirmer que le triangulène ne présente aucun intérêt pour de telles utilisations.

Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit n'auraient pas pu avoir lieu sans la collaboration étroite des chimistes et des physiciens. Ce sujet pluridisciplinaire qu'est l'étude de composés photoactifs pour le photovoltaïque organique m'a permis de mener des projets depuis la synthèse des molécules jusqu'à la conception des dispositifs. Étant chimiste organicien de formation, ceci m'a permis d'étoffer mes compétences d'un point de vue synthèse organique mais également d'en apprendre énormément sur la physique qui régit les phénomènes photovoltaïques.

Références bibliographiques

- (1) http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/dosnucleaire/darkcartes/1_production-mondiale-d-electricite.php .
- (2) Grupo ICE. <http://www.grupoice.com>. March 16, 2015,.
- (3) Jacobson, M. Z.; Delucchi, M. A. *Sci. Am.* **2009**, *301* (5), 58.
- (4) <http://www.photovoltaique.info> .
- (5) <http://www.energies-renouvelables.org> .
- (6) Becquerel, E. *Compte rendu des séances de l'académie de sciences - Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires*. July 29, 1839,.
- (7) Smith, W. *Nature* **1873**, *7* (173), 303.
- (8) Fritts, C. E. *Am. J. Sci.* **1883**, *s3-26* (156), 465.
- (9) Einstein, A. *Ann. Phys.* **1905**, *322* (6), 132.
- (10) Chapin, D. M.; Fuller, C. S.; Pearson, G. L. *Solar energy converting apparatus*; US2780765, 1957.
- (11) Panasonic. <http://news.panasonic.com>. April 10, 2014,.
- (12) Shockley, W.; Queisser, H. J. *J. Appl. Phys.* **1961**, *32* (3), 510.
- (13) Trina Solar. <http://ir.trinasolar.com/phoenix.zhtml?c=206405&p=irol-newsArticle&id=2002414>. December 31, 2014,.
- (14) *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *106* (21), 213902.
- (15) First Solar. <http://investor.firstsolar.com/releases.cfm?sect=all>. June 15, 2015,.
- (16) ZSW. <http://www.zsw-bw.de/en/support/press-releases/press-detail/zsw-brings-world-record-back-to-stuttgart.html>. September 19, 2014,.
- (17) Winkler, M. T.; Wang, W.; Gunawan, O.; Hovel, H. J.; Todorov, T. K.; Mitzi, D. B. *Energy Env. Sci* **2014**, *7* (3), 1029.
- (18) Soitec; CEA-Leti; Fraunhofer ISE. <http://www.ise.fraunhofer.de/en/press-and-media/press-releases/press-releases-2014/new-world-record-for-solar-cell-efficiency-at-46-percent>. December 1, 2014,.
- (19) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, No. 16, 578.
- (20) Merritt, V. Y.; Hovel, H. J. *Appl. Phys. Lett.* **1976**, *29* (7), 414.
- (21) Merritt, V. Y. *IBM J. Res. Dev.* **1978**, *22* (4), 353.

- (22) Ghosh, A. K.; Feng, T. *J. Appl. Phys.* **1978**, *49* (12), 5982.
- (23) Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48* (2), 183.
- (24) Zhang, Z.; Yang, Z.; Wu, Z.; Guan, G.; Pan, S.; Zhang, Y.; Li, H.; Deng, J.; Sun, B.; Peng, H. *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4* (11), n/a.
- (25) Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (17), 6050.
- (26) Lee, M. M.; Teuscher, J.; Miyasaka, T.; Murakami, T. N.; Snaith, H. J. *Science* **2012**, *338* (6107), 643.
- (27) Zhou, H.; Chen, Q.; Li, G.; Luo, S.; Song, T. -b.; Duan, H.-S.; Hong, Z.; You, J.; Liu, Y.; Yang, Y. *Science* **2014**, *345* (6196), 542.
- (28) Jeon, N. J.; Noh, J. H.; Yang, W. S.; Kim, Y. C.; Ryu, S.; Seo, J.; Seok, S. I. *Nature* **2015**, *517* (7535), 476.
- (29) Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W.; Dunlop, E. D. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2015**, *23* (1), 1.
- (30) Wannier, G. H. *Phys. Rev.* **1937**, *52* (3), 191.
- (31) Brédas, J.-L.; Cornil, J.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **1996**, *8* (5), 447.
- (32) Frenkel, J. *Phys. Rev.* **1931**, *38* (2), 309.
- (33) Yamashita, K.; Harima, Y.; Iwashima, H. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91* (11), 3055.
- (34) Haugeneder, A.; Neges, M.; Kallinger, C.; Spirkel, W.; Lemmer, U.; Feldmann, J.; Scherf, U.; Harth, E.; Gügel, A.; Müllen, K. *Phys. Rev. B* **1999**, *59* (23), 15346.
- (35) Theander, M.; Yartsev, A.; Zigmantas, D.; Sundström, V.; Mammo, W.; Andersson, M. R.; Inganäs, O. *Phys. Rev. B* **2000**, *61* (19), 12957.
- (36) Mikhnenko, O. V.; Azimi, H.; Scharber, M.; Morana, M.; Blom, P. W. M.; Loi, M. A. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5* (5), 6960.
- (37) Chen, W.; Xu, T.; He, F.; Wang, W.; Wang, C.; Strzalka, J.; Liu, Y.; Wen, J.; Miller, D. J.; Chen, J.; Hong, K.; Yu, L.; Darling, S. B. *Nano Lett.* **2011**, *11* (9), 3707.
- (38) Kirchartz, T.; Taretto, K.; Rau, U. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (41), 17958.
- (39) Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (6), 789.
- (40) Deibel, C.; Strobel, T.; Dyakonov, V. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (37), 4097.
- (41) Böer, K. W. *Survey of semiconductor physics*; Van Nostrand Reinhold: New York, 1990.
- (42) Glenis, S.; Horowitz, G.; Tourillon, G.; Garnier, F. *Thin Solid Films* **1984**, *111* (2), 93.
- (43) Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Science* **1992**, *258* (5087), 1474.

- (44) Sariciftci, N. S.; Braun, D.; Zhang, C.; Srdanov, V. I.; Heeger, A. J.; Stucky, G.; Wudl, F. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62* (6), 585.
- (45) Morita, S.; Zakhidov, A. A.; Yoshino, K. *Solid State Commun.* **1992**, *82* (4), 249.
- (46) 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* (6540), 498.
- (47) Yu, G.; Heeger, A. J. *J. Appl. Phys.* **1995**, *78* (7), 4510.
- (48) Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. *Science* **1995**, *270* (5243), 1789.
- (49) Izawa, S.; Hashimoto, K.; Tajima, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (46), 16138.
- (50) Schwartz, P.-O.; Biniek, L.; Zaborova, E.; Heinrich, B.; Brinkmann, M.; Leclerc, N.; Méry, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (16), 5981.
- (51) Li, G.; Chu, C.-W.; Shrotriya, V.; Huang, J.; Yang, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88* (25), 253503.
- (52) He, Z.; Zhong, C.; Su, S.; Xu, M.; Wu, H.; Cao, Y. *Nat. Photonics* **2012**, *6* (9), 593.
- (53) Kyaw, A. K. K.; Wang, D. H.; Gupta, V.; Zhang, J.; Chand, S.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (17), 2397.
- (54) Peumans, P.; Yakimov, A.; Forrest, S. R. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93* (7), 3693.
- (55) Green, M. A. *Third generation photovoltaics advanced solar energy conversion*; Springer: Berlin; New York, 2006.
- (56) Ameri, T.; Dennler, G.; Lungenschmied, C.; Brabec, C. J. *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2* (4), 347.
- (57) Chen, C.-C.; Chang, W.-H.; Yoshimura, K.; Ohya, K.; You, J.; Gao, J.; Hong, Z.; Yang, Y. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (32), 5670.
- (58) Zhou, H.; Zhang, Y.; Mai, C.-K.; Collins, S. D.; Bazan, G. C.; Nguyen, T.-Q.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (10), 1767.
- (59) Heliatek GmbH. *communiqué de presse*; <http://www.heliatek.com/>. January 16, 2013,.
- (60) Perepichka, I. F.; Perepichka, D. F. *Handbook of thiophene-based materials: applications in organic electronics and photonics*; Wiley: Chichester, U.K, 2009.
- (61) *Handbook of oligo- and polythiophenes*; Fichou, D., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim ; New York, 1999.
- (62) Padinger, F.; Rittberger, R. S.; Sariciftci, N. S. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13* (1), 85.
- (63) Dang, M. T.; Hirsch, L.; Wantz, G. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (31), 3597.
- (64) Wudl, F.; Kobayashi, M.; Heeger, A. J. *J. Org. Chem.* **1984**, *49* (18), 3382.

- (65) Dou, L.; Chen, C.-C.; Yoshimura, K.; Ohya, K.; Chang, W.-H.; Gao, J.; Liu, Y.; Richard, E.; Yang, Y. *Macromolecules* **2013**, *46* (9), 3384.
- (66) Zhang, Y.; Zhou, H.; Seifert, J.; Ying, L.; Mikhailovsky, A.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C.; Nguyen, T.-Q. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (48), 7038.
- (67) Cabanetos, C.; Labban, A. El; Bartelt, J. A.; Douglas, J. D.; Mateker, W. R.; Fréchet, J. M. J.; McGehee, M. D.; Beaujuge, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (12), 4656.
- (68) Huo, L.; Liu, T.; Sun, X.; Cai, Y.; Heeger, A. J.; Sun, Y. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (18), 2938.
- (69) Chen, J.-D.; Cui, C.; Li, Y.-Q.; Zhou, L.; Ou, Q.-D.; Li, C.; Li, Y.; Tang, J.-X. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (6), 1035.
- (70) Liang, Y.; Wu, Y.; Feng, D.; Tsai, S.-T.; Son, H.-J.; Li, G.; Yu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (1), 56.
- (71) Liang, Y.; Feng, D.; Wu, Y.; Tsai, S.-T.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (22), 7792.
- (72) Liang, Y.; Xu, Z.; Xia, J.; Tsai, S.-T.; Wu, Y.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (20), E135.
- (73) Ni, W.; Wan, X.; Li, M.; Wang, Y.; Chen, Y. *Chem Commun* **2015**, *51* (24), 4936.
- (74) Fitzner, R.; Mena-Osteritz, E.; Mishra, A.; Schulz, G.; Reinold, E.; Weil, M.; Körner, C.; Ziehlke, H.; Elschner, C.; Leo, K.; Riede, M.; Pfeiffer, M.; Urich, C.; Bäuerle, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (27), 11064.
- (75) Sun, Y.; Welch, G. C.; Leong, W. L.; Takacs, C. J.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *Nat. Mater.* **2011**, *11* (1), 44.
- (76) Takacs, C. J.; Sun, Y.; Welch, G. C.; Perez, L. A.; Liu, X.; Wen, W.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (40), 16597.
- (77) Henson, Z. B.; Welch, G. C.; van der Poll, T.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (8), 3766.
- (78) Liu, X.; Sun, Y.; Hsu, B. B. Y.; Lorbach, A.; Qi, L.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (15), 5697.
- (79) van der Poll, T. S.; Love, J. A.; Nguyen, T.-Q.; Bazan, G. C. *Adv. Mater.* **2012**, *24* (27), 3646.
- (80) Kyaw, A. K. K.; Wang, D. H.; Wynands, D.; Zhang, J.; Nguyen, T.-Q.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *Nano Lett.* **2013**, *13* (8), 3796.
- (81) 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* (23), 8484.
- (82) Kan, B.; Zhang, Q.; Li, M.; Wan, X.; Ni, W.; Long, G.; Wang, Y.; Yang, X.; Feng, H.; Chen, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (44), 15529.

- (83) Long, G.; Wan, X.; Kan, B.; Hu, Z.; Yang, X.; Zhang, Y.; Zhang, M.; Wu, H.; Huang, F.; Su, S.; Cao, Y.; Chen, Y. *ChemSusChem* **2014**, *7* (8), 2358.
- (84) Li, K.; Li, Z.; Feng, K.; Xu, X.; Wang, L.; Peng, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (36), 13549.
- (85) Mishra, A.; Behera, R. K.; Behera, P. K.; Mishra, B. K.; Behera, G. B. *Chem. Rev.* **2000**, *100* (6), 1973.
- (86) Mason, S. J.; Hake, J. L.; Nairne, J.; Cummins, W. J.; Balasubramanian, S. J. *Org. Chem.* **2005**, *70* (8), 2939.
- (87) Shindy, H. A.; El-Maghraby, M. A.; Eissa, F. M. *Eur. J. Chem.* **2014**, *5* (3), 451.
- (88) Sreejith, S.; Divya, K. P.; Ajayaghosh, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (41), 7883.
- (89) Silvestri, F.; Irwin, M. D.; Beverina, L.; Facchetti, A.; Pagani, G. A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (52), 17640.
- (90) Bagnis, D.; Beverina, L.; Huang, H.; Silvestri, F.; Yao, Y.; Yan, H.; Pagani, G. A.; Marks, T. J.; Facchetti, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (12), 4074.
- (91) Mayerhöffer, U.; Deing, K.; Größ, K.; Braunschweig, H.; Meerholz, K.; Würthner, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (46), 8776.
- (92) Wei, G.; Wang, S.; Sun, K.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1* (2), 184.
- (93) Kronenberg, N. M.; Deppisch, M.; Würthner, F.; Lademann, H. W. A.; Deing, K.; Meerholz, K. *Chem. Commun.* **2008**, No. 48, 6489.
- (94) Bürckstümmer, H.; Kronenberg, N. M.; Gsänger, M.; Stolte, M.; Meerholz, K.; Würthner, F. *J Mater Chem* **2010**, *20* (2), 240.
- (95) Kronenberg, N. M.; Steinmann, V.; Bürckstümmer, H.; Hwang, J.; Hertel, D.; Würthner, F.; Meerholz, K. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (37), 4193.
- (96) Steinmann, V.; Kronenberg, N. M.; Lenze, M. R.; Graf, S. M.; Hertel, D.; Meerholz, K.; Bürckstümmer, H.; Tulyakova, E. V.; Würthner, F. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1* (5), 888.
- (97) Treibs, A.; Kreuzer, F.-H. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *718* (1), 208.
- (98) Ulrich, G.; Ziessel, R.; Harriman, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (7), 1184.
- (99) Loudet, A.; Burgess, K. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (11), 4891.
- (100) Jiao, L.; Pang, W.; Zhou, J.; Wei, Y.; Mu, X.; Bai, G.; Hao, E. *J. Org. Chem.* **2011**, *76* (24), 9988.
- (101) Rohand, T.; Qin, W.; Boens, N.; Dehaen, W. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2006* (20), 4658.
- (102) Gräf, K.; Körzdörfer, T.; Kümmel, S.; Thelakkat, M. *New J. Chem.* **2013**, *37* (5), 1417.

- (103) Ziessel, R.; Ulrich, G.; Harriman, A.; Alamiry, M. A. H.; Stewart, B.; Retailleau, P. *Chem. - Eur. J.* **2009**, *15* (6), 1359.
- (104) Zhang, D.; Wen, Y.; Xiao, Y.; Yu, G.; Liu, Y.; Qian, X. *Chem. Commun.* **2008**, No. 39, 4777.
- (105) Zhang, D.; Martín, V.; García-Moreno, I.; Costela, A.; Pérez-Ojeda, M. E.; Xiao, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (28), 13026.
- (106) Chen, Y.; Zhao, J.; Guo, H.; Xie, L. *J. Org. Chem.* **2012**, *77* (5), 2192.
- (107) Heyer, E.; Retailleau, P.; Ziessel, R. *Org. Lett.* **2014**, *16* (9), 2330.
- (108) Buyukcakir, O.; Bozdemir, O. A.; Kolemen, S.; Erbas, S.; Akkaya, E. U. *Org. Lett.* **2009**, *11* (20), 4644.
- (109) Bura, T.; Retailleau, P.; Ulrich, G.; Ziessel, R. *J. Org. Chem.* **2011**, *76* (4), 1109.
- (110) Rousseau, T.; Cravino, A.; Bura, T.; Ulrich, G.; Ziessel, R.; Roncali, J. *Chem. Commun.* **2009**, No. 13, 1673.
- (111) Rousseau, T.; Cravino, A.; Bura, T.; Ulrich, G.; Ziessel, R.; Roncali, J. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (16), 2298.
- (112) Rousseau, T.; Cravino, A.; Ripaud, E.; Leriche, P.; Rihn, S.; De Nicola, A.; Ziessel, R.; Roncali, J. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (28), 5082.
- (113) Bura, T.; Leclerc, N.; Fall, S.; Lévêque, P.; Heiser, T.; Retailleau, P.; Rihn, S.; Mirloup, A.; Ziessel, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (42), 17404.
- (114) Lin, H.-Y.; Huang, W.-C.; Chen, Y.-C.; Chou, H.-H.; Hsu, C.-Y.; Lin, J. T.; Lin, H.-W. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (71), 8913.
- (115) Kim, B.; Ma, B.; Donuru, V. R.; Liu, H.; Fréchet, J. M. J. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (23), 4148.
- (116) Cortizo-Lacalle, D.; Howells, C. T.; Gambino, S.; Vilela, F.; Vobecka, Z.; Findlay, N. J.; Inigo, A. R.; Thomson, S. A. J.; Skabara, P. J.; Samuel, I. D. W. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (28), 14119.
- (117) Economopoulos, S. P.; Chochos, C. L.; Ioannidou, H. A.; Neophytou, M.; Charilaou, C.; Zissimou, G. A.; Frost, J. M.; Sachetan, T.; Shahid, M.; Nelson, J.; Heeney, M.; Bradley, D. D. C.; Itskos, G.; Koutentis, P. A.; Choulis, S. A. *RSC Adv.* **2013**, *3* (26), 10221.
- (118) Valeur, B. *Molecular Fluorescence*; Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, FRG, 2001.
- (119) Lakowicz, J. R. *Principles of fluorescence spectroscopy*, 3rd ed.; Springer: New York, 2006.
- (120) Guo, X.; Ortiz, R. P.; Zheng, Y.; Hu, Y.; Noh, Y.-Y.; Baeg, K.-J.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (5), 1405.
- (121) Connelly, N. G.; Geiger, W. E. *Chem. Rev.* **1996**, *96* (2), 877.
- (122) Lee, O. P.; Yiu, A. T.; Beaujuge, P. M.; Woo, C. H.; Holcombe, T. W.; Millstone, J. E.; Douglas, J. D.; Chen, M. S.; Fréchet, J. M. J. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (45), 5359.

- (123) Edder, C.; Armstrong, P. B.; Prado, K. B.; Fréchet, J. M. J. *Chem. Commun.* **2006**, No. 18, 1965.
- (124) Liu, J.; Kadnikova, E. N.; Liu, Y.; McGehee, M. D.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (31), 9486.
- (125) Lee, J.; Han, A.-R.; Hong, J.; Seo, J. H.; Oh, J. H.; Yang, C. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22* (19), 4128.
- (126) Clar, E.; Stewart, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75* (11), 2667.
- (127) Allinson, G.; Bushby, R. J.; Paillaud, J. L.; Oduwole, D.; Sales, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (5), 2062.
- (128) Allinson, G.; Bushby, R. J.; Paillaud, J.-L.; Thornton-Pett, M. *J. Chem. Soc. [Perkin 1]* **1995**, No. 4, 385.
- (129) Allinson, G.; Bushby, R. J.; Jesudason, M. V.; Paillaud, J.-L.; Taylor, N. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**, No. 2, 147.
- (130) Morita, Y.; Nishida, S.; Murata, T.; Moriguchi, M.; Ueda, A.; Satoh, M.; Arifuku, K.; Sato, K.; Takui, T. *Nat. Mater.* **2011**, *10* (12), 947.
- (131) Lofthagen, M.; Chadha, R.; Siegel, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (23), 8785.
- (132) Lofthagen, M.; VernonClark, R.; Baldrige, K. K.; Siegel, J. S. *J. Org. Chem.* **1992**, *57* (1), 61.
- (133) Laursen, B. W.; Krebs, F. C.; Nielsen, M. F.; Bechgaard, K.; Christensen, J. B.; Harrit, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (19), 4728.
- (134) Hellwinkel, D.; Melan, M. *Chem. Ber.* **1971**, *104* (4), 1001.
- (135) Hellwinkel, D.; Melan, M. *Chem. Ber.* **1974**, *107* (2), 616.
- (136) Hellwinkel, D.; Aulmich, G.; Melan, M. *Chem. Ber.* **1976**, *109* (8), 2770.
- (137) Hellwinkel, D.; Schmidt, W. *Chem. Ber.* **1980**, *113* (1), 358.
- (138) Field, J. E.; Venkataraman, D. *Chem. Mater.* **2002**, *14* (3), 962.
- (139) *Handbook of organic conductive molecules and polymers*; Nalwa, H. S., Ed.; Wiley: Chichester ; New York, 1997.
- (140) Zhang, H.; Wang, S.; Li, Y.; Zhang, B.; Du, C.; Wan, X.; Chen, Y. *Tetrahedron* **2009**, *65* (23), 4455.
- (141) Zhang, H.; Li, Y.; Wan, X.; Chen, Y. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *479* (1-3), 117.
- (142) Wan, X.; Zhang, H.; Li, Y.; Chen, Y. *New J. Chem.* **2010**, *34* (4), 661.
- (143) Wang, S.; Kivala, M.; Lieberwirth, I.; Kirchhoff, K.; Feng, X.; Pisula, W.; Müllen, K. *ChemPhysChem* **2011**, *12* (9), 1648.

- (144) Kivala, M.; Pisula, W.; Wang, S.; Mavrinskiy, A.; Gisselbrecht, J.-P.; Feng, X.; Müllen, K. *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19* (25), 8117.
- (145) Sobolev, A. N.; Belsky, V. K.; Romm, I. P.; Chernikova, N. Y.; Guryanova, E. N. *Acta Crystallogr. C* **1985**, *41* (6), 967.
- (146) Haedler, A. T.; Beyer, S. R.; Hammer, N.; Hildner, R.; Kivala, M.; Köhler, J.; Schmidt, H.-W. *Chem. - Eur. J.* **2014**, *20* (37), 11708.
- (147) Chou, C.-M.; Saito, S.; Yamaguchi, S. *Org. Lett.* **2014**, *16* (11), 2868.
- (148) Hammer, N.; Shubina, T. E.; Gisselbrecht, J.-P.; Hampel, F.; Kivala, M. *J. Org. Chem.* **2015**, *80* (4), 2418.
- (149) Fang, Z.; Chellappan, V.; Webster, R. D.; Ke, L.; Zhang, T.; Liu, B.; Lai, Y.-H. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (30), 15397.
- (150) Fox, J. L.; Chen, C. H.; Luss, H. R. *J. Org. Chem.* **1987**, *52* (14), 2980.
- (151) Fang, Z.; Teo, T.-L.; Cai, L.; Lai, Y.-H.; Samoc, A.; Samoc, M. *Org. Lett.* **2009**, *11* (1), 1.
- (152) Fang, Z.; Zhang, X.; Hing Lai, Y.; Liu, B. *Chem. Commun.* **2009**, No. 8, 920.
- (153) Bamberger, S.; Hellwinkel, D.; Neugebauer, F. A. *Chem. Ber.* **1975**, *108* (7), 2416.
- (154) Zheng, X.; Wang, X.; Qiu, Y.; Li, Y.; Zhou, C.; Sui, Y.; Li, Y.; Ma, J.; Wang, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (40), 14912.
- (155) Schlütter, F.; Rossel, F.; Kivala, M.; Enkelmann, V.; Gisselbrecht, J.-P.; Ruffieux, P.; Fasel, R.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (11), 4550.
- (156) Kim, D.; Kim, C.; Choi, H.; Song, K.; Kang, M.-S.; Ko, J. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2011**, *219* (1), 122.
- (157) Do, K.; Kim, D.; Cho, N.; Paek, S.; Song, K.; Ko, J. *Org. Lett.* **2012**, *14* (1), 222.
- (158) Cai, L.; Tsao, H. N.; Zhang, W.; Wang, L.; Xue, Z.; Grätzel, M.; Liu, B. *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3* (2), 200.
- (159) Paek, S.; Cho, N.; Cho, S.; Lee, J. K.; Ko, J. *Org. Lett.* **2012**, *14* (24), 6326.
- (160) Do, K.; Kim, C.; Song, K.; Yun, S. J.; Lee, J. K.; Ko, J. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2013**, *115*, 52.
- (161) Cho, N.; Paek, S.; Jeon, J.; Song, K.; Sharma, G. D.; Ko, J. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (31), 12368.
- (162) Lim, K.; Lee, S. Y.; Song, K.; Sharma, G. D.; Ko, J. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (39), 8412.
- (163) Paek, S.; Choi, H.; Sim, J.; Song, K.; Lee, J. K.; Ko, J. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (47), 27193.
- (164) Jiang, Z.; Chen, Y.; Yang, C.; Cao, Y.; Tao, Y.; Qin, J.; Ma, D. *Org. Lett.* **2009**, *11* (7), 1503.

- (165) Jiang, Z.; Ye, T.; Yang, C.; Yang, D.; Zhu, M.; Zhong, C.; Qin, J.; Ma, D. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (3), 771.
- (166) Liu, C.; Li, Y.; Zhang, Y.; Yang, C.; Wu, H.; Qin, J.; Cao, Y. *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18* (22), 6928.
- (167) Qin, P.; Paek, S.; Dar, M. I.; Pellet, N.; Ko, J.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (24), 8516.
- (168) Choi, H.; Paek, S.; Lim, N.; Lee, Y. H.; Nazeeruddin, M. K.; Ko, J. *Chem. - Eur. J.* **2014**, *20* (35), 10894.
- (169) Choi, H.; Park, S.; Paek, S.; Ekanayake, P.; Nazeeruddin, M. K.; Ko, J. *J Mater Chem A* **2014**, *2* (45), 19136.
- (170) Bieri, M.; Blankenburg, S.; Kivala, M.; Pignedoli, C. A.; Ruffieux, P.; Müllen, K.; Fasel, R. *Chem. Commun.* **2011**, 47 (37), 10239.
- (171) Cui, K.; Schlütter, F.; Ivasenko, O.; Kivala, M.; Schwab, M. G.; Lee, S.-L.; Mertens, S. F. L.; Tahara, K.; Tobe, Y.; Müllen, K.; Mali, K. S.; De Feyter, S. *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21* (4), 1652.
- (172) Schmoltner, K.; Schlütter, F.; Kivala, M.; Baumgarten, M.; Winkler, S.; Trattning, R.; Koch, N.; Klug, A.; List, E. J. W.; Müllen, K. *Polym. Chem.* **2013**, *4* (20), 5337.
- (173) Bura, T.; Retailleau, P.; Ziessel, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (37), 6659.
- (174) Nano, A.; Retailleau, P.; Hagon, J. P.; Harriman, A.; Ziessel, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (21), 10187.
- (175) Olmsted, J. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83* (20), 2581.
- (176) Ulrich, G.; Goeb, S.; De Nicola, A.; Retailleau, P.; Ziessel, R. *Synlett* **2007**, 2007 (10), 1517.
- (177) Bergman, J.; Eklund, N. *Tetrahedron* **1980**, *36* (10), 1439.
- (178) Wang, F.; Li, X.-C.; Lai, W.-Y.; Chen, Y.; Huang, W.; Wudl, F. *Org. Lett.* **2014**, *16* (11), 2942.
- (179) Ruiz, C.; López Navarrete, J. T.; Ruiz Delgado, M. C.; Gómez-Lor, B. *Org. Lett.* **2015**, *17* (9), 2258.
- (180) Benito-Hernández, A.; Pandey, U. K.; Cavero, E.; Termine, R.; García-Frutos, E. M.; Serrano, J. L.; Golemme, A.; Gómez-Lor, B. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (2), 117.
- (181) Lai, W.-Y.; Zhu, R.; Fan, Q.-L.; Hou, L.-T.; Cao, Y.; Huang, W. *Macromolecules* **2006**, *39* (11), 3707.
- (182) Lai, W.-Y.; He, Q.-Y.; Zhu, R.; Chen, Q.-Q.; Huang, W. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18* (2), 265.
- (183) Qian, X.; Zhu, Y.-Z.; Song, J.; Gao, X.-P.; Zheng, J.-Y. *Org. Lett.* **2013**, *15* (23), 6034.
- (184) Bura, T.; Leclerc, N.; Fall, S.; Lévêque, P.; Heiser, T.; Ziessel, R. *Org. Lett.* **2011**, *13* (22), 6030.

- (185) Bura, T.; Leclerc, N.; Bechara, R.; Lévêque, P.; Heiser, T.; Ziessel, R. *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3* (9), 1118.
- (186) Lu, Z.; Li, C.; Fang, T.; Li, G.; Bo, Z. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (26), 7657.
- (187) Bulut, I.; Lévêque, P.; Heinrich, B.; Heiser, T.; Bechara, R.; Zimmermann, N.; Méry, S.; Ziessel, R.; Leclerc, N. *J Mater Chem A* **2015**, *3* (12), 6620.
- (188) Yogo, T.; Urano, Y.; Ishitsuka, Y.; Maniwa, F.; Nagano, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (35), 12162.
- (189) Kostereli, Z.; Ozdemir, T.; Buyukcakir, O.; Akkaya, E. *U. Org. Lett.* **2012**, *14* (14), 3636.
- (190) Bura, T.; Hablot, D.; Ziessel, R. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52* (18), 2370.
- (191) Gai, L.; Mack, J.; Lu, H.; Yamada, H.; Kuzuhara, D.; Lai, G.; Li, Z.; Shen, Z. *Chem. - Eur. J.* **2014**, *20* (4), 1091.
- (192) Zhu, S.; Bi, J.; Vegesna, G.; Zhang, J.; Luo, F.-T.; Valenzano, L.; Liu, H. *RSC Adv.* **2013**, *3* (14), 4793.
- (193) Ricceri, R.; Grando, D.; Abbotto, A.; Facchetti, A.; Pagani, G. A.; Gabrielli, G. *Langmuir* **1997**, *13* (21), 5787.
- (194) Nasr, C.; Hotchandani, S. *Chem. Mater.* **2000**, *12* (6), 1529.
- (195) Eisfeld, A.; Briggs, J. S. *Chem. Phys.* **2006**, *324* (2-3), 376.
- (196) Pauli, J.; Licha, K.; Berkemeyer, J.; Grabolle, M.; Spieles, M.; Wegner, N.; Welker, P.; Resch-Genger, U. *Bioconjug. Chem.* **2013**, *24* (7), 1174.
- (197) Tamgho, I.-S.; Hasheminasab, A.; Engle, J. T.; Nemykin, V. N.; Ziegler, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (15), 5623.
- (198) Yu, C.; Jiao, L.; Zhang, P.; Feng, Z.; Cheng, C.; Wei, Y.; Mu, X.; Hao, E. *Org. Lett.* **2014**, *16* (11), 3048.
- (199) Frath, D.; Massue, J.; Ulrich, G.; Ziessel, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (9), 2290.
- (200) Li, H.-J.; Fu, W.-F.; Li, L.; Gan, X.; Mu, W.-H.; Chen, W.-Q.; Duan, X.-M.; Song, H.-B. *Org. Lett.* **2010**, *12* (13), 2924.
- (201) Yang, Y.; Hughes, R. P.; Aprahamian, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (37), 15221.
- (202) Li, W.; Lin, W.; Wang, J.; Guan, X. *Org. Lett.* **2013**, *15* (7), 1768.
- (203) Esparza-Ruiz, A.; Peña-Hueso, A.; Nöth, H.; Flores-Parra, A.; Contreras, R. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694* (23), 3814.
- (204) Nawn, G.; Oakley, S. R.; Majewski, M. B.; McDonald, R.; Patrick, B. O.; Hicks, R. G. *Chem. Sci.* **2013**, *4* (2), 612.

- (205) Fischer, G. M.; Ehlers, A. P.; Zumbusch, A.; Daltrozzo, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (20), 3750.
- (206) Zhang, G.; Yang, L.; Ma, J.; Yang, G. *J. Mol. Struct.* **2011**, *1006* (1-3), 542.
- (207) Dawod, M. M.; Khalili, F. I.; Seyam, A. M. *Polyhedron* **1990**, *9* (24), 2987.
- (208) Dawod, M. M.; Khalili, F. I.; Seyam, A. M. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1994**, *24* (4), 663.
- (209) Niu, S.; Ulrich, G.; Retailleau, P.; Ziessel, R. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52* (38), 4848.
- (210) Rurack, K.; Kollmannsberger, M.; Daub, J. *New J. Chem.* **2001**, *25* (2), 289.
- (211) Coskun, A.; Akkaya, E. U. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45* (25), 4947.
- (212) Ziessel, R.; Bura, T.; Olivier, J.-H. *Synlett* **2010**, *2010* (15), 2304.
- (213) Ulrich, G.; Goze, C.; Guardigli, M.; Roda, A.; Ziessel, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44* (24), 3694.
- (214) Goze, C.; Ulrich, G.; Mallon, L. J.; Allen, B. D.; Harriman, A.; Ziessel, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (31), 10231.
- (215) Goze, C.; Ulrich, G.; Ziessel, R. *J. Org. Chem.* **2007**, *72* (2), 313.
- (216) Goze, C.; Ulrich, G.; Ziessel, R. *Org. Lett.* **2006**, *8* (20), 4445.
- (217) Rihn, S.; Retailleau, P.; Bugsaliewicz, N.; Nicola, A. D.; Ziessel, R. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50* (50), 7008.
- (218) Kim, H.; Burghart, A.; Welch, M. B.; Reibenspies, J.; Burgess, K. *Chem. Commun.* **1999**, No. 18, 1889.
- (219) Mirloup, A.; Leclerc, N.; Rihn, S.; Bura, T.; Bechara, R.; Hébraud, A.; Lévêque, P.; Heiser, T.; Ziessel, R. *New J Chem* **2014**, *38* (8), 3644.
- (220) Sun, Y. *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online* **2012**, *68* (5), o1302.
- (221) Keum, D.; Kim, S.; Kim, Y. *Chem Commun* **2014**, *50* (10), 1268.
- (222) Bonardi, L.; Ulrich, G.; Ziessel, R. *Org. Lett.* **2008**, *10* (11), 2183.
- (223) Wang, L.; Tamgho, I.-S.; Crandall, L. A.; Rack, J. J.; Ziegler, C. J. *Phys Chem Chem Phys* **2015**, *17* (4), 2349.
- (224) Baruah, M.; Qin, W.; Flors, C.; Hofkens, J.; Vallée, R. A. L.; Beljonne, D.; Van der Auweraer, M.; De Borggraeve, W. M.; Boens, N. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110* (18), 5998.
- (225) Berlman, I. B. *Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules*, 2. ed.; Acad. Press: New York [u.a.], 1971.

- (226) Johansson, L. B. A.; Molotkovskii, Y. G.; Bergel'son, L. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109* (24), 7374.
- (227) Burghart, A.; Thoresen, L. H.; Chen, J.; Burgess, K.; Bergström, F.; Johansson, L. B.-Å. *Chem. Commun.* **2000**, No. 22, 2203.
- (228) Mukherjee, S.; Proctor, C. M.; Tumbleston, J. R.; Bazan, G. C.; Nguyen, T.-Q.; Ade, H. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (6), 1105.
- (229) Love, J. A.; Proctor, C. M.; Liu, J.; Takacs, C. J.; Sharenko, A.; van der Poll, T. S.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C.; Nguyen, T.-Q. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23* (40), 5019.
- (230) He, Y.; Li, Y. *Phys Chem Chem Phys* **2011**, *13* (6), 1970.
- (231) Dennler, G.; Scharber, M. C.; Brabec, C. J. *Adv. Mater.* **2009**, *21* (13), 1323.
- (232) Santo, Y.; Jeon, I.; Sheng Yeo, K.; Nakagawa, T.; Matsuo, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103* (7), 073306.
- (233) Proctor, C. M.; Kuik, M.; Nguyen, T.-Q. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38* (12), 1941.
- (234) Koster, L. J. A.; Mihailetschi, V. D.; Ramaker, R.; Blom, P. W. M. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86* (12), 123509.
- (235) Gerischer, H. *Photochem. Photobiol.* **1972**, *16* (4), 243.
- (236) Gerischer, H.; Tributsch, H. *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.* **1968**, *72* (3), 437.
- (237) Tsubomura, H.; Matsumura, M.; Nomura, Y.; Amamiya, T. *Nature* **1976**, *261* (5559), 402.
- (238) O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353* (6346), 737.
- (239) Yella, A.; Lee, H.-W.; Tsao, H. N.; Yi, C.; Chandiran, A. K.; Nazeeruddin, M. K.; Diau, E. W.-G.; Yeh, C.-Y.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Science* **2011**, *334* (6056), 629.
- (240) Yao, Z.; Zhang, M.; Li, R.; Yang, L.; Qiao, Y.; Wang, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, n/a.
- (241) Yao, Z.; Zhang, M.; Wu, H.; Yang, L.; Li, R.; Wang, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (11), 3799.
- (242) Kakiage, K.; Aoyama, Y.; Yano, T.; Oya, K.; Kyomen, T.; Hanaya, M. *Chem Commun* **2015**, *51* (29), 6315.
- (243) Hagfeldt, A.; Graetzel, M. *Chem. Rev.* **1995**, *95* (1), 49.
- (244) Yum, J.-H.; Baranoff, E.; Kessler, F.; Moehl, T.; Ahmad, S.; Bessho, T.; Marchioro, A.; Ghadiri, E.; Moser, J.-E.; Yi, C.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 631.
- (245) Feldt, S. M.; Gibson, E. A.; Gabrielsson, E.; Sun, L.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (46), 16714.
- (246) Perera, I. R.; Daeneke, T.; Makuta, S.; Yu, Z.; Tachibana, Y.; Mishra, A.; Bäuerle, P.; Ohlin, C. A.; Bach, U.; Spiccia, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (12), 3758.

- (247) Kim, B.-G.; Chung, K.; Kim, J. *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19* (17), 5220.
- (248) Ooyama, Y.; Harima, Y. *ChemPhysChem* **2012**, *13* (18), 4032.
- (249) Ooyama, Y.; Hagiwara, Y.; Mizumo, T.; Harima, Y.; Ohshita, J. *New J. Chem.* **2013**, *37* (8), 2479.
- (250) Nazeeruddin, M. K.; Liska, P.; Moser, J.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73* (6), 1788.
- (251) Amadelli, R.; Argazzi, R.; Bignozzi, C. A.; Scandola, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (20), 7099.
- (252) Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Mueller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Graetzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (14), 6382.
- (253) Chen, C.-Y.; Wu, S.-J.; Wu, C.-G.; Chen, J.-G.; Ho, K.-C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (35), 5822.
- (254) Chen, C.-Y.; Wang, M.; Li, J.-Y.; Pootrakulchote, N.; Alibabaei, L.; Ngoc-le, C.; Decoppet, J.-D.; Tsai, J.-H.; Grätzel, C.; Wu, C.-G.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *ACS Nano* **2009**, *3* (10), 3103.
- (255) Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (11), 6595.
- (256) Mishra, A.; Fischer, M. K. R.; Bäuerle, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (14), 2474.
- (257) Wu, Y.; Zhu, W. *Chem Soc Rev* **2013**, *42* (5), 2039.
- (258) Zeng, W.; Cao, Y.; Bai, Y.; Wang, Y.; Shi, Y.; Zhang, M.; Wang, F.; Pan, C.; Wang, P. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (5), 1915.
- (259) Tsao, H. N.; Yi, C.; Moehl, T.; Yum, J.-H.; Zakeeruddin, S. M.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *ChemSusChem* **2011**, *4* (5), 591.
- (260) Joly, D.; Pellejà, L.; Narbey, S.; Oswald, F.; Chiron, J.; Clifford, J. N.; Palomares, E.; Demadrille, R. *Sci. Rep.* **2014**, *4*.
- (261) Haid, S.; Marszalek, M.; Mishra, A.; Wielopolski, M.; Teuscher, J.; Moser, J.-E.; Humphry-Baker, R.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Bäuerle, P. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22* (6), 1291.
- (262) Press release EPFL. April 3, 2014,.
- (263) Kay, A.; Graetzel, M. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97* (23), 6272.
- (264) Mathew, S.; Yella, A.; Gao, P.; Humphry-Baker, R.; Curchod, B. F. E.; Ashari-Astani, N.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Nat. Chem.* **2014**, *6* (3), 242.
- (265) Singh, S. P.; Gayathri, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014* (22), 4689.

- (266) Hattori, S.; Ohkubo, K.; Urano, Y.; Sunahara, H.; Nagano, T.; Wada, Y.; Tkachenko, N. V.; Lemmetyinen, H.; Fukuzumi, S. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (32), 15368.
- (267) Erten-Ela, S.; Yilmaz, M. D.; Icli, B.; Dede, Y.; Icli, S.; Akkaya, E. U. *Org. Lett.* **2008**, *10* (15), 3299.
- (268) Kolemen, S.; Bozdemir, O. A.; Cakmak, Y.; Barin, G.; Erten-Ela, S.; Marszalek, M.; Yum, J.-H.; Zakeeruddin, S. M.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; Akkaya, E. U. *Chem. Sci.* **2011**, *2* (5), 949.
- (269) Ooyama, Y.; Hagiwara, Y.; Mizumo, T.; Harima, Y.; Ohshita, J. *RSC Adv.* **2013**, *3* (39), 18099.
- (270) Wang, J.-B.; Fang, X.-Q.; Pan, X.; Dai, S.-Y.; Song, Q.-H. *Chem. - Asian J.* **2012**, *7* (4), 696.
- (271) Mao, M.; Wang, J.-B.; Xiao, Z.-F.; Dai, S.-Y.; Song, Q.-H. *Dyes Pigments* **2012**, *94* (2), 224.
- (272) Bonnier, C.; Machin, D. D.; Abdi, O.; Koivisto, B. D. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11* (22), 3756.
- (273) Kubo, Y.; Eguchi, D.; Matsumoto, A.; Nishiyabu, R.; Yakushiji, H.; Shigaki, K.; Kaneko, M. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (15), 5204.
- (274) Kumaresan, D.; Thummel, R. P.; Bura, T.; Ulrich, G.; Ziessele, R. *Chem. - Eur. J.* **2009**, *15* (26), 6335.
- (275) Schoenberg, A.; Bartoletti, I.; Heck, R. F. *J. Org. Chem.* **1974**, *39* (23), 3318.
- (276) *Handbook of organopalladium chemistry for organic synthesis*; Negishi, E., Meijere, A. de, Eds.; Wiley-Interscience: New York, 2002.
- (277) Tsuji, J. *Palladium reagents and catalysts: new perspectives for the 21st century*; Wiley: Hoboken, NJ, 2004.
- (278) Ulrich, G.; Haefele, A.; Retailleau, P.; Ziessele, R. *J. Org. Chem.* **2012**, *77* (11), 5036.
- (279) Schoenberg, A.; Heck, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96* (25), 7761.
- (280) Baillargeon, V. P.; Stille, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108* (3), 452.
- (281) Pri-Bar, I.; Buchman, O. *J. Org. Chem.* **1984**, *49* (21), 4009.
- (282) Okano, T.; Harada, N.; Kiji, J. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67* (8), 2329.
- (283) Schlichthörl, G.; Huang, S. Y.; Sprague, J.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* (41), 8141.
- (284) Kang, S. H.; Choi, I. T.; Kang, M. S.; Eom, Y. K.; Ju, M. J.; Hong, J. Y.; Kang, H. S.; Kim, H. K. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (12), 3977.
- (285) Schaate, A.; Roy, P.; Preuß, T.; Lohmeier, S. J.; Godt, A.; Behrens, P. *Chem. - Eur. J.* **2011**, *17* (34), 9320.
- (286) Knight, J. G.; Alnoman, R. B.; Waddell, P. G. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13* (12), 3819.

- (287) Armarego, W. L. F.; Perrin, D. D. *Purification of laboratory chemicals*, 4. ed., reprint.; Butterworth-Heinemann: Oxford, 2002.
- (288) Dangles, O.; Guibe, F.; Balavoine, G.; Lavielle, S.; Marquet, A. *J. Org. Chem.* **1987**, *52* (22), 4984.
- (289) Coulson, D. R.; Satek, L. C.; Grim, S. O. In *Inorganic Syntheses*; Cotton, F. A., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 1972; Vol. 13, pp 121–124.
- (290) Housecroft, C. E.; Owen, S. M.; Raithby, P. R.; Shaykh, B. A. M. *Organometallics* **1990**, *9* (5), 1617.
- (291) Steinberger, S.; Mishra, A.; Reinold, E.; Mena-Osteritz, E.; Müller, H.; Uhrich, C.; Pfeiffer, M.; Bäuerle, P. *J Mater Chem* **2012**, *22* (6), 2701.

Experimental Part

General Methods and Reagents

Reactions which involved Grignard reagents, lithiated reagents or metal catalysts were performed under a dry atmosphere of argon using standard Schlenk tube technique.

Anhydrous solvents²⁸⁷

CH₂Cl₂ was distilled over CaH₂ and 1,2-dichloroethane over P₂O₅ under an argon atmosphere. Et₂O and THF were distilled over sodium/benzophenone under an argon atmosphere. Toluene was distilled over sodium under argon atmosphere. DMF was distilled over KOH under reduced pressure. Other solvents were used without further purification.

Materials

Thin layer chromatographies (TLC) were performed on silica gel or alumina gel plates precoated with a fluorescent indicator. Column chromatography purifications were performed using standardized silica gel 60 (0.063-0.200 mm) or deactivated aluminium oxide (Al₂O₃ + 6% H₂O weight).

Reagents

Commonly used catalysts [Pd(PPh₃)₄]²⁸⁸, [Pd(PPh₃)₂Cl₂]²⁸⁹ and [Pd(dppf)Cl₂]²⁹⁰ were prepared according to indicated procedure found in literature. Purification of Et₃N, *i*Pr₂NH, *n*-bromohexane, *N*-bromosuccinimide (NBS) and 2-(2-methoxyethoxy)ethanol were performed according to the reported literature.²⁸⁷

Instrumentation

NMR Spectroscopy

¹H and ¹³C NMR spectra were recorded on Bruker Advance spectrometers (400.1 MHz, 300.1 MHz and 200.1 MHz for ¹H and 100.5 MHz, 75.5 MHz and 50.5 MHz for ¹³C) at room temperature (unless specified). Chemical shifts (in ppm) were determined using the residual peak of the perdeuterated solvents as references. Commonly used solvents were the following: acetone-*d*₆ (¹H: δ = 2.05 ppm, ¹³C: δ = 29.84 ppm), benzene-*d*₆ (¹H: δ = 7.16 ppm, ¹³C: δ = 128.06 ppm), chloroform-*d*₁ (¹H: δ = 7.26 ppm, ¹³C: δ = 77.16 ppm), methylene chloride (¹H: δ = 5.32 ppm, ¹³C: δ = 54.00 ppm) and 1,1,2,2-tetrachloroethane (¹H: δ = 6.00 ppm, ¹³C: δ = 73.78 ppm).

UV-Vis and Luminescence Spectroscopy

Absorption spectra were recorded on a Shimadzu UV-3600 dual-beam grating spectrometer using 1 cm quartz cells.

The steady-state fluorescence emission and excitation spectra were obtained by using a Horiba Jobin Yvon Fluoromax 4P spectrofluorimeter. All fluorescence spectra were corrected. The fluorescence quantum yield (Φ_{exp}) was calculated from eq exp 1.

$$\phi_{\text{exp}} = \phi_{\text{Ref}} \frac{I}{I_{\text{Ref}}} \frac{OD_{\text{Ref}}}{OD} \frac{\eta^2}{\eta_{\text{Ref}}^2} \quad (\text{eq. exp 1})$$

Here, I denotes the integral of the corrected emission spectrum, OD is the optical density at the excitation wavelength and η is the refractive index of the medium. The reference systems used to determine the quantum yields were rhodamine 6G ($\Phi_{\text{ref}} = 0.78$ in H_2O)¹⁷⁵ in air equilibrated water, cresyl violet ($\Phi_{\text{ref}} = 0.50$ in EtOH)¹⁷⁵ and Tetramethoxydiisindomethene-difluoroborate ($\Phi_{\text{ref}} = 0.49$ in CH_2Cl_2)¹⁷⁶ in regards to the emission wavelengths of the studied compounds.

Luminescence lifetimes were measured on a FL 920 Edimburgh Instruments spectrofluorimeter equipped with a R928 photomultiplier and a PicoQuant PDL 800-D pulsed diode connected to a GwInstect GFG- 8015G delay generator. No filter was used for the excitation. Emission wavelengths were selected by a monochromator. Lifetimes were deconvoluted with FS-900 software using a light-scattering solution (LUDOX) for instrument response.

Electrochemical measurements

Oxidation and reduction potentials were determined by cyclic voltammetry with a conventional 3-electrodes system using a BAS CV-50W voltammetric analyser equipped with a platinum micro disk (2 mm^2) working electrode and a platinum wire counter electrode. Potentials were calibrated *versus* the saturated calomel electrode (SCE), using the ferrocene/ferricinium couple as internal reference (+0.38 V vs. SCE). Recrystallized tetrabutylammonium hexafluorophosphate (Bu_4NPF_6) was used as a supporting electrolyte (0.1 M) in distilled and anhydrous CH_2Cl_2 .

Elaboration of organic solar cell devices and photovoltaic measurements

Solutions preparation:

The solutions incorporating the donor material (studied molecule) and the acceptor material (PCBM) were prepared by first weighting the donor in a vial, adding the acceptor that was weighted in a weighting paper. A stirring bar was added and everything was transfer into a glove

box were the solvent was added. Commonly used solvents were chloroform and chlorobenzene. The concentration of the solution can vary between 3 mg.ml⁻¹ and 40 mg.ml⁻¹. High concentration require chlorobenzene and were heated for 24 h at 50 °C before deposition. Solutions in chloroform were stirred at room temperature for 24 h before deposition.

Devices preparation:

The standard device structure for the organic solar cells that was used was the following: glass (or support)/ITO/PEDOT:PSS (~40 nm)/studied molecule/acceptor (PC₆₀BM or PC₇₁BM)/Al (~120 nm). Glass substrates (20x20 mm) precoated with ITO (Indium Tin Oxide) and with gold contacts, with a surface resistance lower than 20 Ω/sq were cleaned successively in acetone, isopropyl alcohol and deionized water in a ultrasonic bath (15 min at 45 °C). The substrates were dried with a nitrogen flow and then put under a UV generated ozone atmosphere, in order to reveal the hydroxyl groups on the surface. A thin layer of the highly conductive polyethylene dioxythiophene:polystyrene-sulphonate (PEDOT:PSS) was deposited by spin-coating (1500 rpm, ca. 40 nm). The area around the gold contacts at the cathode are cleared with a cotton soaked with water. The substrates were dried under vacuum while being transferred in the glove box. They were subjected to an annealing at 140 °C for 30 min on a heating plate. The active layer was then deposited by spin coating the solutions containing the donor and acceptor materials. The areas around the gold contacts at the electrodes were cleared with a cotton soaked with chloroform. Finally, the metallic electrodes were evaporated by thermal evaporation to obtain a ca. 120 nm thick layer. A hole blocking layer can also be added between the active layer and the electrode. This can be based on Ca or LiF for instance (~9 nm).

Photovoltaics measurements:

Current vs. voltage (J-V) characteristics were measured under darkness and under AM1.5 (100 mW.cm⁻²) illumination using an Oriel 150W solar simulator, in a glove box with a nitrogen atmosphere.

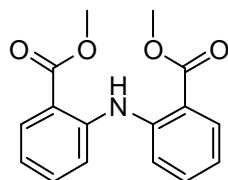
DFT calculations

Density functional theory (DFT) calculations have been performed using SPARTAN 10 at the B3LYP/6-311+G* level of theory in vacuum.

Synthetic procedure

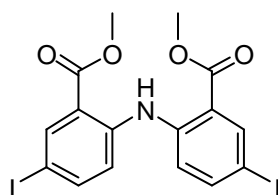
Chapter 2

Compound 2.1

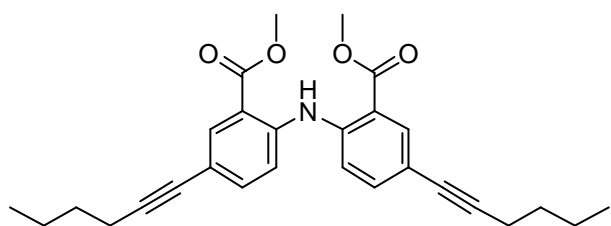


Compound **2.1** was prepared according to a modified procedure found in literature. Methyl 2-aminobenzoate (0.5 g, 3.3 mmol) and methyl 2-iodobenzoate (2.59 g, 10.0 mmol, 3 eq.) were dissolved in diphenylether (10 ml) and placed in a schlenk tube. Copper (43 mg, 0.66 mmol, 0.2 eq.), copper (I) iodide (62 mg, 0.33 mmol, 0.1 eq) and potassium carbonate (1.1 g, 7.6 mmol, 2.3 eq.) were added to the solution. The mixture was heated at 160 °C overnight. Once cooled down to room temperature, it was then filtered through a pad of celite and the solvents were then removed under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, eluent: 80/20 petroleum ether/AcOEt) to afford **2.1** (668.4 mg, 2.34 mmol, 71%) as a white solid. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.28 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 2H), 7.61 (dd, ³J = 8.8 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 2H), 7.25 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H), 3.94 (s, 6H).

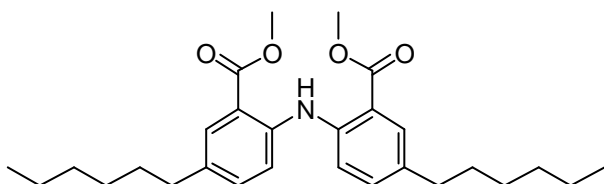
Compound 2.2



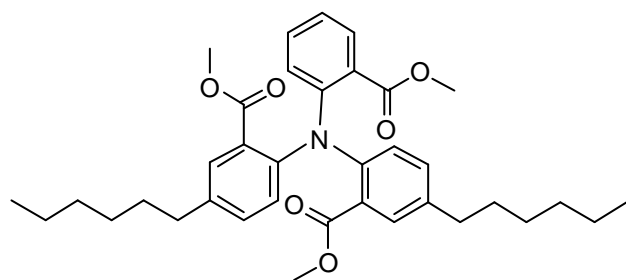
A solution of compound **2.1** (3.0 g, 10.52 mmol) in DMF was placed in a flask. A solution of Iodine monochloride (3.7 g, 23.13 mmol, 2.2 eq.) in methanol was added and the mixture was heated at 90 °C for 3 h. Once cooled down at room temperature, the mixture was washed with a saturated solution of Na₂S₂O₃ and water. The aqueous phase was extracted with dichloromethane. The combined organic phase was dried over MgSO₄ or absorbent cotton and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, eluent: 90/10 petroleum ether/AcOEt) and then recrystallized in hot ethanol to afford compound **2.2** (5.42 g, 10.01 mmol, 96%) as yellow needles. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 11.04 (s, 1H), 8.28 (d, ⁴J = 2.0 Hz, 2H), 7.62 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 2H), 7.26 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H), 3.94 (s, 6H). ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 166.5, 143.4, 141.9, 140.4, 119.7, 119.4, 81.5, 52.6. EI-MS, m/z (%): 537.0 ([M], 100), 410 ([M], 20). Anal. Calcd for C₁₆H₁₃I₂NO₄ (Mr = 536.89): C, 35.78; H, 2.44; N, 2.61; Found: C, 35.62; H, 2.04; N, 2.42.

Compound 2.3

A solution of compound **2.2** (7.85 g, 14.616 mmol), THF (20 ml) and diisopropylamine (10 ml) was placed in a Schlenk tube and degassed with argon for 30 min. Hexyne (5 ml, 43.848 mmol, 3 eq), [Pd(PPh₃)₂Cl₂] (307.0 mg, 0.4374 mmol, 0.03 eq) and CuI (167.0 mg, 0.8769 mmol, 0.06 eq) were then added to the solution. The mixture was heated at 80 °C overnight. Once cooled down at room temperature, the mixture was washed with water. The aqueous phase was extracted with dichloromethane. The combined organic phase was dried over MgSO₄ or absorbent cotton and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, eluent: 30/70 petroleum ether/DCM) to afford compound **2.3** (6.43 g, 14.432 mmol, 99%) as a yellow solid. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 11.19 (s, 1H), 8.04 (d, ³J = 1.9 Hz, 2H), 7.42 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H), 7.37 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 2H), 3.94 (s, 6H), 2.40 (t, ³J = 6.9 Hz, 4H), 1.42-1.64 (m, 8H), 0.95 (t, ³J = 7.2 Hz, 6H). ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 167.3, 143.0, 136.2, 135.2, 117.8, 117.3, 116.0, 89.8, 79.8, 52.3, 31.1, 22.2, 19.3, 13.8. EI-MS, m/z (%): 445.2 ([M], 100). Anal. Calcd for C₂₈H₃₁NO₄ (Mr = 445.23): C, 75.48; H, 7.01; N, 3.14; Found: C, 75.37; H, 6.82; N, 2.90.

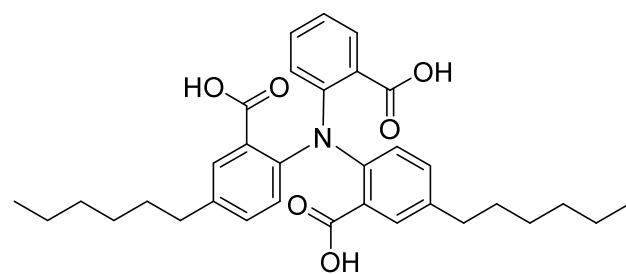
Compound 2.4

A solution of compound **2.3** (6.43 g, 14.432 mmol) in CHCl₃ (40 ml)/EtOH (10 ml)/water (10 ml) was degassed with argon for 30 min. Pd/C (1.5 g, 1.41 mmol, 0.1 eq) was then added and the mixture was degassed again with argon for 30 min and then with H₂ for 3 h. The mixture was then heated at 50 °C overnight under H₂ atmosphere. Once cooled down to room temperature, it was then filtered through a pad of celite and the solvents were then removed under reduced pressure. The crude product did not require further purification and compound **2.4** (6.46 g, 14.241 mmol, 99%) was obtained as a yellow oil. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 10.81 (s, 1H), 7.77 (d, ³J = 1.6 Hz, 2H), 7.44 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H), 7.17 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 2H), 3.93 (s, 6H), 2.55 (t, ³J = 7.7 Hz, 4H), 1.55-1.63 (m, 4H), 1.28-1.37 (m, 12H), 0.89 (t, ³J = 6.6 Hz, 6H). ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 168.0, 142.4, 134.2, 133.5, 131.2, 117.8, 116.8, 52.1, 35.2, 31.8, 31.6, 29.0, 22.7, 14.2. EI-MS, m/z (%): 453.1 ([M], 100). Anal. Calcd for C₂₈H₃₉NO₄ (Mr = 453.29): C, 74.14; H, 8.67; N, 3.09; Found: C, 73.84; H, 8.40; N, 2.82.

Compound 2.5

A solution of compound **2.4** (98.2 mg, 0.216 mmol), methyl 2-iodobenzoate (170 mg, 0.649 mmol, 3 eq.), K_2CO_3 (39 mg, 0.281 mmol, 1.3 eq), copper (2 mg, 0.0432 mmol, 0.2 eq) and copper (I) iodine (4.1 mg, 0.0216 mmol, 0.1 eq) in diphenylether (5 ml) was

heated to 200 °C for 48 h. The mixture was cooled to room temperature and the solvents were then removed under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, eluent: 85/15 petroleum ether/AcOEt) to afford compound **2.5** (98.1 mg, 0.167 mmol, 77%) as a yellow oil. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.53 (dd, 3J = 7.7 Hz, 4J = 1.6 Hz, 2H), 7.39 (dd, 3J = 6.5 Hz, 4J = 2.1 Hz, 2H), 7.28-7.33 (m, 1H), 7.16 (dd, 3J = 8.3 Hz, 4J = 2.1 Hz, 2H), 6.95-7.03 (m, 4H), 3.37 (s, 3H), 3.36 (s, 3H), 3.34 (s, 3H), 2.55 (t, 3J = 7.7 Hz, 4H), 1.54-1.62 (m, 4H), 1.26-1.36 (m, 12H), 0.88 (t, 3J = 6.8 Hz, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 168.1, 168.0, 168.0, 147.4, 145.0, 144.8, 138.4, 132.4, 132.4, 132.1, 131.0, 130.6, 130.6, 127.8, 126.5, 127.5, 126.2, 126.1, 125.5, 122.7, 60.5, 51.7, 51.7, 51.6, 35.2, 31.8, 31.4, 31.4, 29.0, 22.7, 14.2. EI-MS, m/z (%): 587.3 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{36}H_{45}NO_6$ (Mr = 587.3): C, 73.57; H, 7.72; N, 2.38; Found: C, 73.42; H, 7.54; N, 2.04.

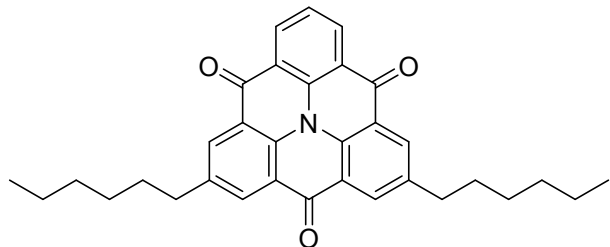
Compound 2.6

To a solution of compound **2.5** (136.4 mg, 0.232 mmol) in THF/EtOH/water (2 ml/1 ml/1 ml) was added NaOH (139 mg, 3.48 mmol, 15 eq). The mixture was heated at 70 °C overnight. Once cooled down to room temperature, the mixture was quenched

with HCl (1M). The two phases were separated. The organic phase was washed with water and the aqueous phase was extracted with DCM. The combined organic phase was dried over $MgSO_4$ or absorbent cotton and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, eluent: 95/5 DCM/AcOH) to afford compound **2.6** (89.0 mg, 0.163 mmol, 70%) as a yellow solid. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 10.48 (bs, 3H), 7.91 (d, 3J = 6.9 Hz, 1H), 7.75 (d, 3J = 9.3 Hz, 2H), 7.34 (d, 3J = 7.4 Hz, 1H), 7.15-7.19 (m, 1H), 7.12 (d, 3J = 7.6 Hz, 1H), 6.72 (d, 3J = 8.2 Hz, 1H), 6.64 (t, 3J = 6.8 Hz, 2H), 2.55 (t, 3J = 7.8 Hz, 4H), 1.53-1.61 (m, 4H), 1.24-1.35 (m, 12H), 0.87 (t, 3J = 6.8 Hz, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$):

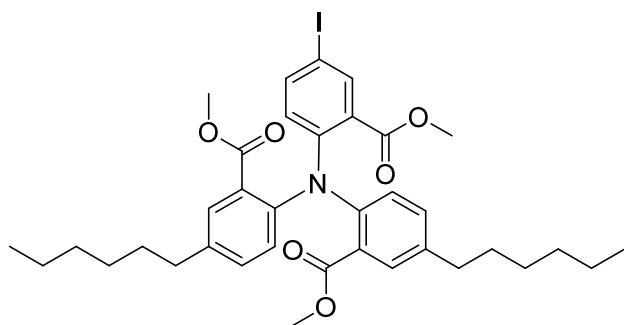
δ = 170.1, 170.0, 169.9, 148.7, 146.2, 139.8, 133.9, 133.8, 133.4, 133.0, 125.2, 125.0, 124.8, 124.7, 35.2, 31.7, 31.1, 29.1, 22.7, 14.2.

Compound 2.7



To a solution of compound **2.6** (89.0 mg, 0.163 mmol) in dry DCM (5 ml) in a Schlenk tube, was added SOCl_2 (0.11 ml, 175 mg, 1.467 mmol, 9 eq) and the solution was heated at 60 °C for 4 h. The reaction mixture was cooled down at room temperature and a solution of SnCl_4 in DCM (1M, 1.467 mmol, 1.47 ml, 9 eq) was added. The mixture was then heated at 60 °C overnight. The solution turns to dark-orange/red. Once cooled down at room temperature, the mixture was poured on a NaOH (1M) solution. A yellow solid precipitated. The two phases were separated. The organic phase was washed with water and the aqueous phase was extracted with DCM. The combined organic phase was dried over MgSO_4 or absorbent cotton and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, eluent: 100% DCM) and then recrystallized in hot ethanol to afford compound **2.7** (39.7 mg, 0.0806 mmol, 50%) as a yellow solid. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.72 (d, 3J = 7.6 Hz, 2H), 8.52 (s, 4H), 7.64 (t, 3J = 7.6 Hz, 1H), 2.84 (t, 3J = 7.8 Hz, 4H), 1.72-1.78 (m, 4H), 1.30-1.47 (m, 12H), 0.91 (t, 3J = 6.9 Hz, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 175.9, 175.8, 140.9, 137.0, 135.5, 134.4, 134.2, 134.0, 125.3, 122.9, 122.9, 35.2, 31.8, 31.1, 29.9, 29.1, 22.7, 14.2.

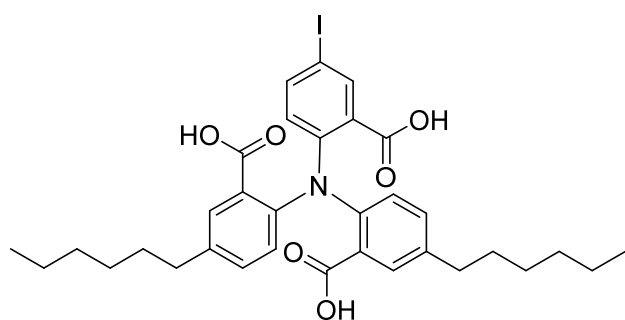
Compound 2.8



To a solution of compound **2.5** (98.1 mg, 0.167 mmol) in DMF (5 ml), was added a solution of ICl (40.4 mg, 0.251 mmol, 1.5 eq) in MeOH (5ml). The mixture was stirred overnight and then washed with a saturated solution of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. The two phases were separated. The organic phase was washed with water and the aqueous phase was extracted with DCM. The combined organic phase was dried over MgSO_4 or absorbent cotton and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, eluent: 90/10 petroleum ether/AcOEt) to afford compound **2.8** (109.0 mg, 0.153 mmol, 91%) as a yellow oil. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.80 (d, 4J = 2.2 Hz, 1H), 7.55 (dd, 3J = 8.7 Hz, 4J = 2.3 Hz, 1H), 7.43

(d, $^4J = 2.2$ Hz, 1H), 7.40 (d, $^4J = 2.1$ Hz, 1H), 7.18 (dd, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 2.2$ Hz, 2H), 6.98 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1H), 6.97 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1H), 6.69 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1H), 3.43 (s, 3H), 3.40 (s, 3H), 3.32 (s, 3H), 2.54-2.58 (m, 4H), 1.53-1.62 (m, 4H), 1.26-1.35 (m, 12H), 0.88 (t, $^3J = 6.7$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 167.9, 167.7, 166.4, 147.4, 144.5, 144.1, 139.3, 139.2, 139.0, 132.6, 132.6, 130.8, 130.6, 128.3, 127.9, 127.8, 126.6, 126.2, 84.5, 52.0, 51.9, 51.8, 35.2, 31.8, 31.4, 31.4, 29.1, 22.7, 14.2$. EI-MS, m/z (%): 713.2 ([M], 100). Anal. Calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{INO}_6$ ($M_r = 713.2$): C, 60.59; H, 6.21; N, 1.96; Found: C, 60.35; H, 5.92; N, 1.78.

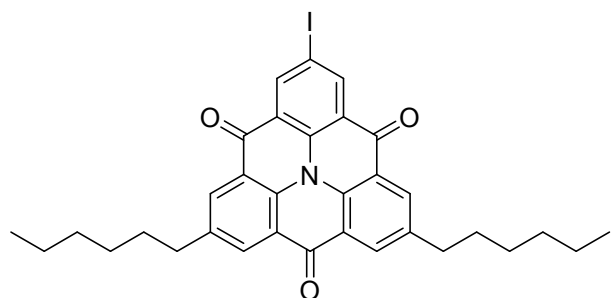
Compound 2.9



To a solution of compound **2.8** (4.36 g, 6.109 mmol) in THF/EtOH/water (50 ml/10 ml/10 ml) was added NaOH (12.2 g, 305.45 mmol, 50 eq). The mixture was heated at 70 °C overnight. Once cooled down to room temperature, the mixture was quenched with HCl (1M). The two phases were

separated. The organic phase was washed with water and the aqueous phase was extracted with DCM. The combined organic phase was dried over MgSO_4 or absorbent cotton and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, eluent: 95/5 DCM/AcOH) to afford compound **2.9** (3.97 g, 5.912 mmol, 97%) as a yellow solid. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.62$ (bs, 3H), 8.19 (s, 1H), 7.81 (s, 1H), 7.76 (s, 1H), 7.63 (dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 2.3$ Hz, 1H), 7.20 (dd, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, 2H), 6.65 (t, $^3J = 9.2$ Hz, 2H), 6.48 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 1H), 2.57 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 4H), 1.54-1.63 (m, 4H), 1.25-1.36 (m, 12H), 0.86-0.89 (m, 6H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 177.5, 170.1, 169.8, 168.2, 148.4, 145.9, 145.6, 142.5, 141.7, 140.4, 140.3, 134.2, 134.1, 133.3, 127.1, 126.5, 124.9, 124.7, 87.8, 35.2, 31.8, 31.1, 29.1, 22.7, 14.2$. EI-MS, m/z (%): 617.1 ([M], 100). Anal. Calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{INO}_6$ ($M_r = 671.2$): C, 59.02; H, 5.70; N, 2.09; Found: C, 58.86; H, 5.53; N, 1.72.

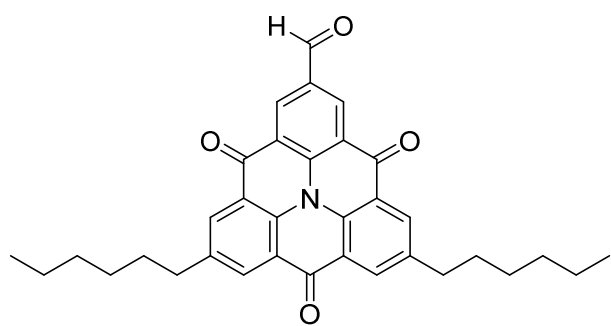
Compound 2.10



To a solution of compound **2.9** (85.7 mg, 0.128 mmol) in dry DCM (5 ml) in a Schlenk tube, was added SOCl_2 (84 μl , 137 mg, 1.152 mmol, 9 eq) and the solution was heated at 60 °C for 4 h. The reaction mixture was cooled down at room temperature and a solution of SnCl_4 in DCM (1M, 1.152 mmol, 1.2 ml, 9 eq) was added. The mixture was then heated at 60 °C

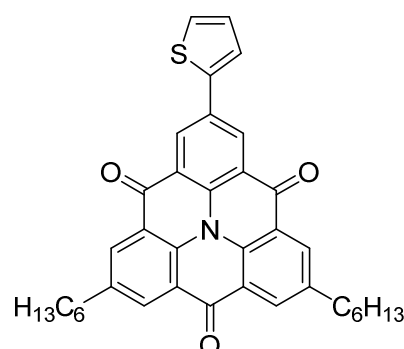
overnight. The solution turns to dark-orange/red. Once cooled down at room temperature, the mixture was poured on a NaOH (1M) solution. A yellow solid precipitated. The two phases were separated. The organic phase was washed with water and the aqueous phase was extracted with DCM. The combined organic phase was washed with water and the aqueous phase was extracted with DCM. The combined organic phase was dried over MgSO₄ or absorbent cotton and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, eluent: 100% DCM) and then recrystallized in hot ethanol to afford compound **2.10** (60.2 mg, 0.0975 mmol, 76%) as a yellow solid. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 9.11 (s, 2H), 8.73 (d, ³J = 2.4 Hz, 2H), 8.68 (d, ³J = 2.4 Hz, 2H), 2.91 (t, ³J = 7.8 Hz, 4H), 1.76-1.83 (m, 4H), 1.31-1.46 (m, 12H), 0.91 (t, ³J = 7.1 Hz, 6H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 176.4, 175.4, 142.8, 141.3, 135.9, 134.9, 134.5, 124.8, 123.5, 123.2, 89.6, 35.3, 31.8, 31.2, 29.1, 22.7, 14.2.

Compound 2.11



In a twin-neck round bottom flask equipped with a reflux condenser, were added compound **2.10** (27.4 mg, 0.044 mmol), HCOONa (4.5 mg, 0.067 mmol, 1.5 eq), DMF (5 mL), toluene (5 mL), and [Pd(PPh₃)₄] (3 mg, 0.0044 mmol, 0.1 eq). The reaction mixture was degassed under a continuous flow of CO at atmospheric pressure and stirred along with heating (4 h at 100 °C). Once cooled down at room temperature, the mixture was washed with water. The aqueous phase was extracted with dichloromethane. The combined organic phase was dried over MgSO₄ or absorbent cotton and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, eluent: 95/5 toluene/AcOEt) to afford compound **2.11** (11.1 mg, 0.00214 mmol, 49%) as a yellow solid. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 10.33 (s, 1H), 9.44 (s, 2H), 8.84 (d, ⁴J = 2.4 Hz, 2H), 8.82 (d, ⁴J = 2.4 Hz, 2H), 2.96 (t, ³J = 7.8 Hz, 4H), 1.76-1.86 (m, 4H), 1.28-1.46 (m, 12H), 0.90 (t, ³J = 7.0 Hz, 6H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 189.7, 176.2, 141.9, 140.3, 136.2, 135.0, 134.6, 132.5, 124.0, 123.6, 123.4, 35.2, 31.8, 31.2, 29.0, 22.7, 14.2.

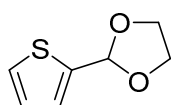
Compound 2.12



To a solution of compound **2.10** (201.1 mg, 0.326 mmol) in toluene (10 ml) in a Schlenk tube was added trimethyl(thiophen-2-yl)stannane (96.5 mg, 0.391 mmol, 1.2 eq). The solution was degassed with argon for 30 min and [Pd(PPh₃)₄] (10% mol 37.6 mg) was added. The mixture was

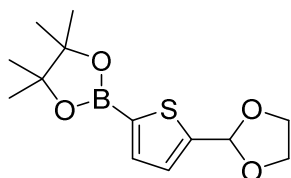
heated at 110 °C overnight. Once cooled down at room temperature, the mixture was washed with water. The aqueous phase was extracted with dichloromethane. The combined organic phase was dried over MgSO₄ or absorbent cotton and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified recrystallized in hot DCM to afford compound **2.12** (163.1 mg, 0.284 mmol, 87%) as a yellow solid. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.45 (s, 2H), 8.37 (d, ³J = 1.9 Hz, 2H), 8.30 (d, ³J = 2.0 Hz, 2H), 7.37-7.34 (m, 2H), 7.08 (t, ³J = 4.3 Hz, 1H), 2.72 (t, ³J = 7.8 Hz, 4H), 1.76-1.64 (m, 4H), 1.46-1.29 (m, 12H), 0.93 (t, ³J = 6.8 Hz, 6H).

Compound 2.13

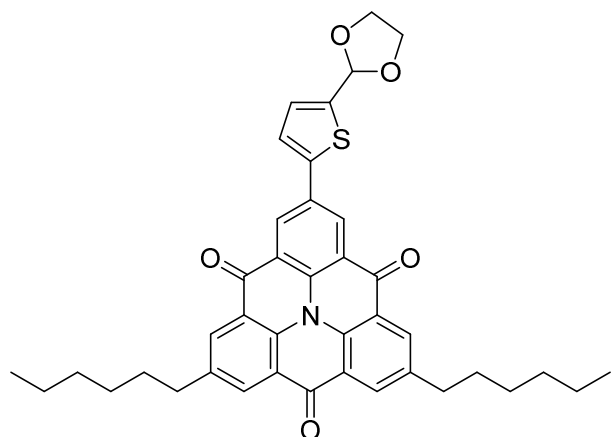


Compound **2.13** was prepared according to a procedure found in literature.²⁹¹ To a solution of thiophene-2-carbaldehyde (1g, 8.917 mmol) in toluene (10 mL) was added ethylene glycol (940, 9 mg, 15.16 mmol, 1.7 eq) and one grain of *p*TsOH. The solution was heated to reflux with a Dean-Stark apparatus for 2 h. Once cooled down at room temperature, the mixture was washed with a 1M solution of NaHCO₃ and water. The aqueous phase was extracted with ethyl acetate. The combined organic phase was dried over MgSO₄ or absorbent cotton and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (Al₂O₃ gel, eluent: 95/5 petroleum ether/AcOEt) to afford compound **2.13** (908.2 mg, 5.814 mmol, 65%) as a colorless solid. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.33 (dd, ³J = 4.9 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1H), 7.17 (d, ³J = 3.4 Hz, 1H), 7.00 (dd, ³J = 4.9 Hz, ³J = 3.6 Hz, 1H), 6.12 (s, 1H), 4.18-4.08 (m, 2H), 4.08-3.97 (m, 2H).

Compound 2.14

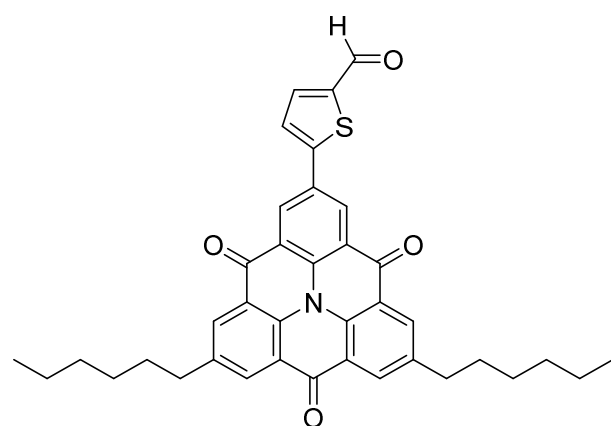


Compound **2.14** was prepared according to a procedure found in literature.²⁹¹ To a solution of compound **2.14** (835 mg, 5.345 mmol) in dry THF (20 mL) placed in dry conditions in a Schlenk tube, was added *n*BuLi (1.6 M, 3.5 mL, 5.612 mmol, 1.05 eq) dropwise at -78 °C. The solution was stirred at -78 °C for 15 min and then at r.t. for 1 h. The solution was then cooled down once again at -78 °C and d 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl- [1,3,2]dioxaborolane (1.094 g, 1.2 mL, 5.897 mmol, 1.1 eq) was added dropwise. The solution was then stirred at r.t. for 2 h. It was then washed with a 1M solution of NaHCO₃ and water. The aqueous phase was extracted with ethyl acetate. The combined organic phase was dried over MgSO₄ or absorbent cotton and the solvents were evaporated under reduced pressure. Compound **2.14** (1.325 g, 4.696 mmol, 88%) was obtained pure as a yellow wax and did not need any further purification. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.51 (d, ³J = 3.5 Hz, 1H), 7.20 (d, ³J = 3.5 Hz, 1H), 6.17 (s, 1H), 4.15-4.06 (m, 2H), 4.06-3.98 (m, 2H), 1.33 (s, 12H).

Compound 2.15

To a solution of compound **2.10** (200.3 mg, 0.324 mmol) in toluene (10 ml) in a Schlenk tube was added 2-borolane-5-oxolanethiophene (109.8 mg, 0.389 mmol, 1.2 eq) and K_2CO_3 (447.8 mg, 3.240 mmol, 10 eq). The solution was degassed with argon for 30 min and $[Pd(PPh_3)_4]$ was added. The mixture was heated at 130 °C overnight. Once cooled down at room temperature, the mixture was

washed with water. The aqueous phase was extracted with dichloromethane. The combined organic phase was dried over $MgSO_4$ or absorbent cotton and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, eluent: 80/20 DCM/AcOEt) to afford compound **2.15** (192.8 mg, 0.2985 mmol, 92%) as a yellow solid. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.64 (s, 2H), 8.48 (d, 3J = 2.0 Hz, 2H), 8.42 (d, 3J = 2.0 Hz, 2H), 7.34 (d, 3J = 3.6 Hz, 1H), 7.14 (d, 3J = 3.6 Hz, 1H), 6.10 (s, 1H), 4.15-4.21 (m, 2H), 4.05-4.11 (m, 2 H), 2.78 (t, 3J = 7.9 Hz, 4H), 1.69-1.77 (m, 4H), 1.32-1.45 (m, 12H), 0.92 (t, 3J = 7.0 Hz, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 176.3, 176.1, 143.6, 141.7, 141.1, 136.0, 135.6, 134.5, 134.3, 131.7, 130.4, 127.6, 124.9, 123.7, 123.2, 123.1, 100.3, 65.5, 35.3, 31.8, 31.2, 29.1, 22.7, 14.2. EI-MS, m/z (%): 645.2 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{40}H_{39}NO_5S$ (M_r = 645.25): C, 74.39; H, 6.09; N, 2.17; Found: C, 74.64; H, 5.71; N, 1.84.

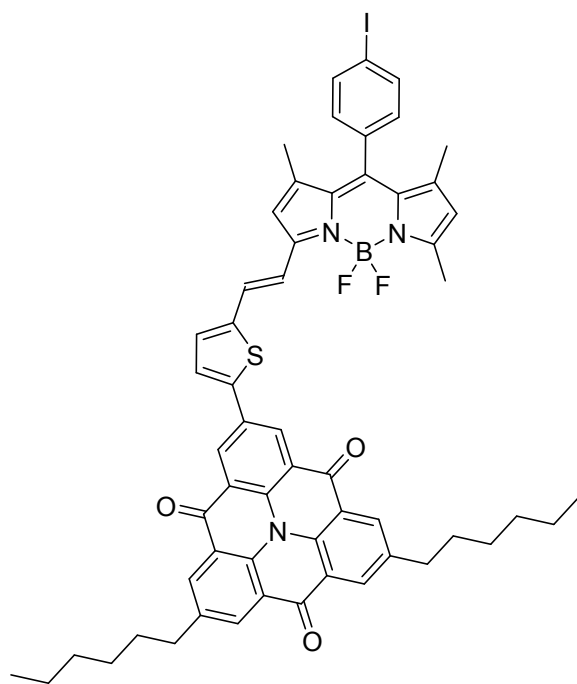
Compound 2.16

To a solution of compound **2.15** (163.4 mg, 0.2530 mmol) in a mixture of THF (10 ml) and DCM (30 ml) was added a solution of 5% HCl (10 ml). The mixture was stirred overnight at room temperature. The two phases were separated. The organic phase was washed with water and the aqueous phase was extracted with DCM. The combined organic phase was dried over

$MgSO_4$ or absorbent cotton and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (Al_2O_3 gel, eluent: 50/50 DCM/petroleum ether) to afford compound **2.16** (124.8 g, 0.2075 mmol, 82%) as a yellow solid. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 9.92 (s, 1H), 8.56 (s, 2H), 8.38 (d, 3J = 2.2 Hz, 2H), 8.30 (d, 3J = 2.2

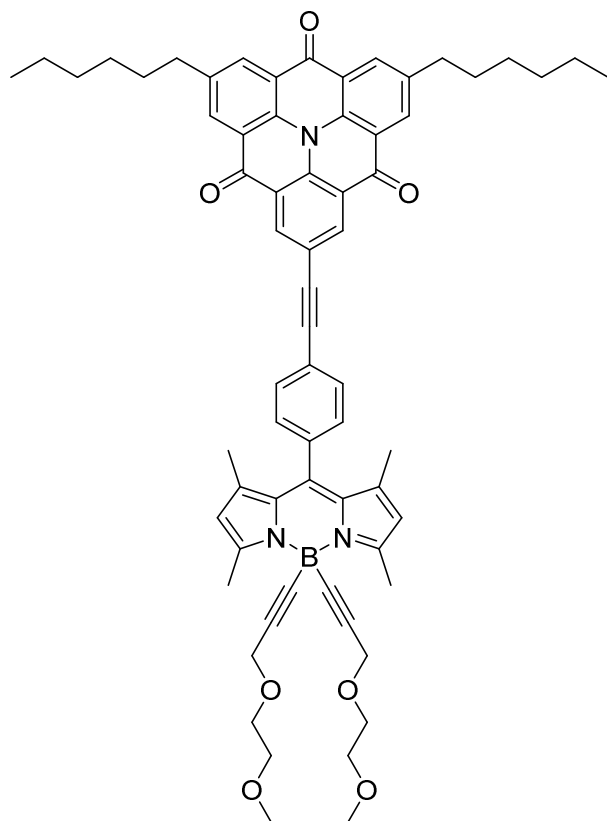
Hz, 2H), 7.77 (d, $^3J = 3.8$ Hz, 1H), 7.52 (d, $^3J = 3.9$ Hz, 1H), 2.75 (t, $^3J = 7.9$ Hz, 4H), 1.67-1.75 (m, 4H), 1.31-1.45 (m, 12H), 0.92 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 182.5, 175.4, 175.0, 149.7, 144.1, 141.3, 137.2, 136.2, 135.0, 134.3, 133.9, 130.4, 130.0, 125.9, 123.3, 122.8, 122.5, 35.2, 31.8, 31.0, 29.2, 22.8, 14.2$. EI-MS, m/z (%): 601.2 ([M], 100), 572.1 (25). Anal. Calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{35}\text{NO}_4\text{S}$ (Mr = 601.23): C, 75.85; H, 5.86; N, 2.33; Found: C, 75.62; H, 5.49; N, 2.18.

Compound 2.17



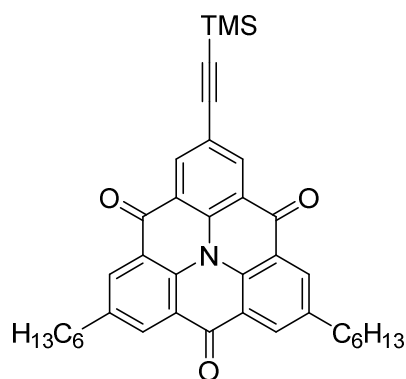
A mixture of BODIPY (18.5 mg, 0.041 mmol), compound **2.16** (54.5 mg, 0.0906 mmol, 2.2 eq), toluene (5 ml), piperidine (1 ml) and *p*-TsOH (cat.) was heated at 140 °C until dryness. The mixture was reloaded with toluene and piperidine once it is dry and heated again until dryness. This was done four times. Once the mixture was cooled down to room temperature, it was dissolved in DCM and washed with water. The two phases were separated. The organic phase was washed with water and the aqueous phase was extracted with DCM. The combined organic phase was dried over MgSO_4 or absorbent cotton and the solvents were

evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, eluent: 80/20 DCM/petroleum ether) to afford compound **2.17** (11.8 g, 0.01141 mmol, 28%) as a blue solid. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.79$ (s, 2H), 8.67 (d, $^3J = 2.1$ Hz, 2H), 8.57 (d, $^3J = 2.3$ Hz, 2H), 7.90 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2H), 7.44 (d, $^3J = 3.8$ Hz, 1H), 7.15 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2H), 6.98 (d, $^3J = 16.1$ Hz, 1H), 6.90 (d, $^3J = 16.0$ Hz, 1H), 6.03 (s, 1H), 5.98 (s, 1H), 2.84 (t, $^3J = 7.9$ Hz, 4H), 2.49 (s, 3H), 1.74-1.81 (m, 4H), 1.31-1.45 (m, 18H), 0.92 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 176.3, 176.1, 156.5, 151.9, 151.7, 151.3, 143.4, 142.9, 142.2, 141.6, 140.7, 138.5, 136.2, 135.9, 135.8, 135.7, 134.6, 134.3, 134.0, 132.9, 132.0, 131.1, 130.5, 130.0, 129.9, 128.4, 128.0, 126.0, 125.7, 125.0, 123.8, 123.3, 123.2, 121.9, 117.6, 95.0, 38.2, 35.3, 34.4, 34.4, 31.8, 31.2, 30.5, 30.5, 29.2, 22.8, 15.0, 14.9, 14.3$.

Compound 2.18

A mixture of compound **2.10** (28.8 mg, 0.04664 mmol) and BODIPY-PEG-ACETYLENE (30.0 mg, 0.05597 mmol, 1.2 eq) in toluene (5 ml) and diisopropylamine (2 ml) was degassed with argon for 30 min. $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (5 mg, 10% mol) was then added. The mixture was then heated at 100 °C overnight. Once cooled down at room temperature, the mixture was washed with water. The aqueous phase was extracted with dichloromethane. The combined organic phase was dried over MgSO_4 or absorbent cotton and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, eluent: 80/20 DCM/AcOEt) and then successively recrystallized from

CHCl_3 /pentane and DCM/EtOH to afford compound **2.18** (20.1 mg, 0.01959 mmol, 42%) as a yellow solid. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.98 (s, 2H), 8.71 (s, 4H), 7.78 (d, 3J = 8.3 Hz, 2H), 7.41 (d, 3J = 8.3 Hz, 2H), 6.05 (s, 2H), 4.22 (s, 4H), 3.64-3.73 (m, 4H), 3.51-3.60 (m, 4H), 2.91 (t, 3J = 7.7 Hz, 4H), 2.75 (s, 6H), 1.72-1.86 (m, 4H), 1.47 (s, 6H), 1.29-1.43 (m, 12H), 0.91 (t, 3J = 6.9 Hz, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 176.3, 175.7, 155.7, 141.3, 141.0, 140.6, 136.8, 136.6, 136.5, 135.8, 134.6, 134.4, 132.6, 129.4, 128.9, 123.5, 123.3, 123.2, 123.1, 121.9, 120.7, 91.8, 88.0, 71.9, 68.7, 59.8, 59.1, 35.3, 31.8, 31.2, 29.1, 22.7, 16.3, 15.0, 14.2.

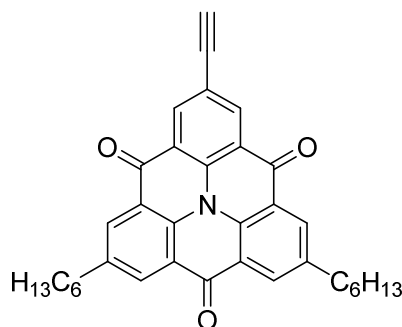
Compound 2.19

A mixture of compound **2.10** (198.9 mg, 0.322 mmol) in toluene (10 ml) and triethylamine (10 ml) was degassed with argon for 30 min. Ethynyltrimethylsilane (316.4 mg, 3.221 mmol, 10eq) and $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (23 mg, 10% mol) were then added. The mixture was then heated at 110 °C overnight. Once cooled down at room temperature, the mixture was washed with water. The aqueous phase was extracted with dichloromethane. The combined organic phase was dried over

MgSO_4 or absorbent cotton and the solvents were evaporated under reduced pressure. The

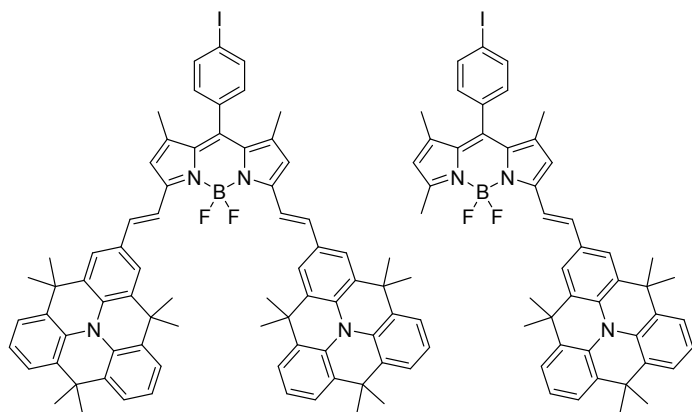
crude product was purified by column chromatography (silica gel, eluent: 60/40 DCM/AcOEt) to afford compound **2.19** (190 mg, 0.322 mmol, quantitative) as a yellow solid. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.36 (s, 2H), 8.19 (d, 3J = 2.4 Hz, 2H), 8.15 (d, 3J = 2.4 Hz, 2H), 2.68 (t, 3J = 7.9 Hz, 4H), 1.74-1.59 (m, 4H), 1.46-1.29 (m, 12H), 0.91 (t, 3J = 6.9 Hz, 6H), 0.36 (s, 9H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 174.8, 174.4, 140.8, 136.4, 135.3, 134.6, 133.7, 133.6, 122.4, 122.3, 120.6, 101.6, 98.3, 35.1, 31.7, 30.8, 29.2, 22.7, 14.2, -0.0.

Compound 2.20



To a solution of compound **2.19** (190 mg, 0.323 mmol) in a mixture of solvents DCM/MeOH/water 20 mL/5 mL/1 mL was added K_2CO_3 (2.2 g, 16.161 mmol, 50 eq). The mixture was stirred at r.t. for 3 h. It was then washed with water. The aqueous phase was extracted with dichloromethane. The combined organic phase was dried over MgSO_4 or absorbent cotton and the solvents were evaporated under reduced pressure. Compound **2.18** (158 mg, 0.307 mmol, 95%) was obtained as a yellow solid and did not require any further purification. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.86 (s, 2H), 8.66 (d, 3J = 2.5 Hz, 2H), 8.63 (d, 3J = 2.5 Hz, 2H), 3.32 (s, 1H), 2.88 (t, 3J = 7.8 Hz, 4H), 1.84-1.70 (m, 4H), 1.48-1.27 (m, 12H), 0.91 (t, 3J = 7.0 Hz, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 176.0, 175.3, 141.3, 137.2, 136.5, 135.5, 134.5, 134.2, 123.2, 123.1, 122.9, 119.8, 80.9, 80.5, 35.2, 31.8, 31.1, 29.1, 22.7, 14.2.

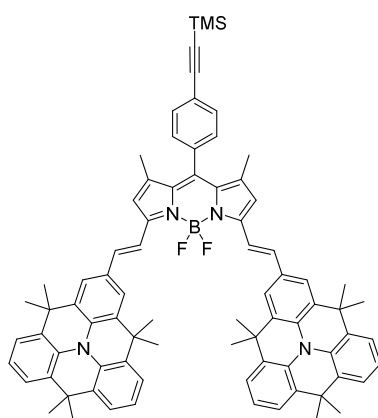
Compounds 2.21 and 2.22



A mixture of BODIPY (47 mg, 0.107 mmol), DTPA aldehyde (100.8 mg, 0.256 mmol, 2.4 eq), toluene (5 ml), piperidine (1 ml) and *p*-TsOH (cat.) was heated at 140 °C until dryness. The mixture was reloaded with toluene and piperidine once it is dry and heated again until dryness. This was done four times. Once the mixture was cooled down to room temperature, it was dissolved in DCM and washed with water. The two phases were separated. The organic phase was washed with water and the aqueous phase was extracted with DCM. The combined organic phase was dried over MgSO_4 or absorbent cotton and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (Al_2O_3 gel, eluent: 70/30 petroleum ether/toluene) to afford compound

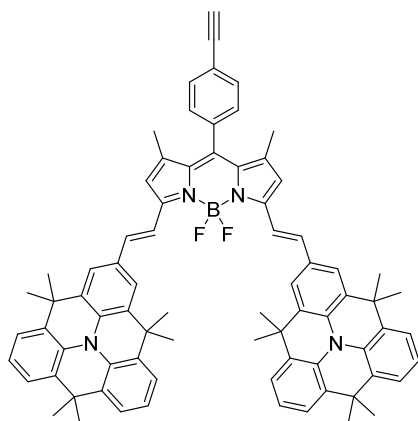
2.21 (24.5 mg, 0.0297 mmol, 28%) as a blue solid and compound **2.22** (85.0 mg, 0.0708 mmol, 68%) as a dark brown solid. **2.21**: ^1H NMR (400 MHz CDCl_3): δ = 7.90-7.81 (m, 3H), 7.57 (s, 2H), 7.44-7.38 (m, 4H), 7.30 (d, 3J = 16.1 Hz, 1H), 7.15 (t, 3J = 7.6 Hz, 2H), 7.09 (d, 3J = 7.6 Hz, 2H), 6.66 (s, 1H), 6.00 (s, 1H), 1.67 (s, 12H), 1.65 (s, 6H), 1.43 (s, 3H), 1.25 (s, 6H). **2.22**: ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 8.55 (d, 3J = 16.1 Hz, 2H), 7.82 (s, 4H), 7.43 (d, 3J = 8.2 Hz, 2H), 7.36 (dd, 3J = 7.8 Hz, 4J = 1.5 Hz, 4H), 7.35 (d, 3J = 16.3 Hz, 2H), 7.29 (dd, 3J = 7.7 Hz, 4J = 1.5 Hz, 4H), 7.10 (t, 3J = 7.6 Hz, 4H), 6.48 (s, 2H), 6.30 (d, 3J = 8.3 Hz, 2H), 1.64 (s, 24H), 1.56 (s, 12H), 1.33 (6H). ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6): δ = 153.5, 141.2, 138.2, 136.6, 136.4, 135.5, 133.7, 132.3, 132.0, 131.0, 130.7, 124.3, 123.9, 123.3, 118.3, 94.6, 35.9, 33.8, 33.0, 14.9.

Compound 2.23



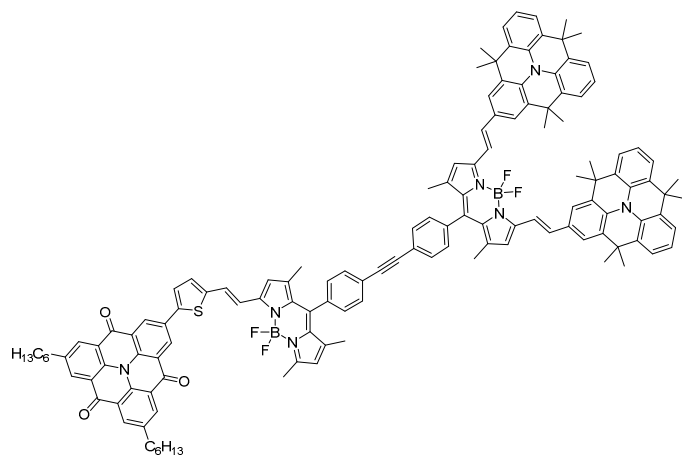
A mixture of compound **2.22** (28.3 mg, 0.0235 mmol) in THF (2 ml) and diisopropylamine (2 ml) was degassed with argon for 30 min. Ethynyltrimethylsilane (4.14 mg, 0.0421 mmol, 2 eq), CuI (1 mg, 0.2 eq) and $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (2 mg, 0.1 eq) were then added. The mixture was then heated at 40 °C for 2 h. Once cooled down at room temperature, the mixture was washed with water. The aqueous phase was extracted with dichloromethane. The combined organic phase was dried over MgSO_4 or absorbent cotton and the solvents were evaporated

under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, eluent: 40/60 DCM/AcOEt) to afford compound **2.23** (27.1 mg, 0.0231 mmol, 98%) as a dark brown solid. ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 8.56 (d, 3J = 16.1 Hz, 2H), 7.82 (s, 4H), 7.38 (d, 3J = 8.6 Hz, 2H), 7.35 (dd, 3J = 7.8 Hz, 4J = 1.5 Hz, 4H), 7.35 (d, 3J = 16.3 Hz, 2H), 7.29 (dd, 3J = 7.7 Hz, 4J = 1.5 Hz, 4H), 7.10 (t, 3J = 7.7 Hz, 4H), 6.57 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H), 6.49 (s, 2H), 1.64 (s, 24H), 1.56 (s, 12H), 1.36 (6H), 0.29 (s, 9H). ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6): δ = 153.5, 141.3, 137.1, 136.5, 136.3, 133.7, 133.6, 132.6, 132.4, 132.0, 130.6, 129.2, 124.3, 124.0, 123.9, 123.3, 118.3, 118.2, 105.4, 95.8, 67.8, 35.9, 35.8, 33.7, 33.0, 25.8, 14.9, 0.0.

Compound 2.24

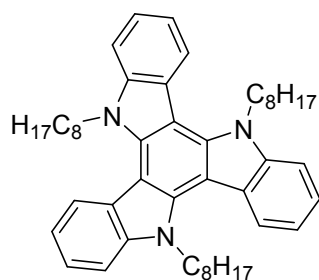
To a solution of compound **2.23** (27.0 mg, 0.0230 mmol) in a mixture of solvents THF/MeOH/water 1 mL/0.5 mL/few drops was added K_2CO_3 (32 g, 0.2304 mmol, 10 eq). The mixture was stirred at 40 °C for 3 h. It was then washed with water. The aqueous phase was extracted with dichloromethane. The combined organic phase was dried over $MgSO_4$ or absorbent cotton and the solvents were evaporated under reduced pressure. Compound **2.24** (25.3 mg, 0.0230 mmol, quantitative yield) was obtained as a dark

brown solid and did not require any further purification. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.56 (d, 3J = 16.1 Hz, 2H), 7.82 (s, 4H), 7.35 (dd, 3J = 7.7 Hz, 4J = 1.6 Hz, 4H), 7.35 (d, 3J = 16.0 Hz, 2H), 7.33 (d, 3J = 8.6 Hz, 2H), 7.29 (dd, 3J = 7.7 Hz, 4J = 1.5 Hz, 4H), 7.10 (t, 3J = 7.8 Hz, 4H), 6.58 (d, 3J = 8.3 Hz, 2H), 6.49 (s, 2H), 2.77 (s, 1H), 1.64 (s, 24H), 1.56 (s, 12H), 1.36 (6H). ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6): δ = 153.4, 141.3, 136.9, 136.6, 133.6, 132.7, 132.3, 131.9, 130.6, 129.2, 125.9, 124.3, 124.0, 123.9, 123.3, 123.1, 118.2, 83.3, 79.0, 35.9, 33.8, 33.0, 30.5, 30.2, 14.9.

Compound 2.25

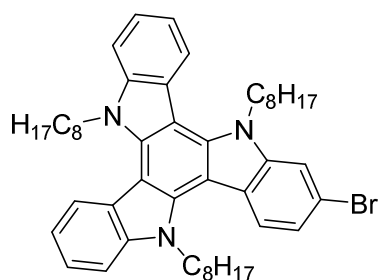
A solution of compounds **2.17** (14.0 mg, 0.01354 mmol) and **2.24** (14.9 mg, 0.01354 mmol, 1eq) in benzene (5 mL) and triethylamine (1 mL) was degassed with argon for 30 min. $[Pd(PPh_3)_4]$ (2 mg, 10% mol) was then added and the mixture was heated at 20 °C for 24 h. Once cooled down at room temperature, the mixture was washed with water.

The aqueous phase was extracted with dichloromethane. The combined organic phase was dried over $MgSO_4$ or absorbent cotton and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, eluent: 70/25/5 petroleum ether/toluene/AcOEt) followed by a recrystallization from DCM/pentane to afford compound **2.25** (7 mg, 0.00364 mmol, 27%) as a black solid. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 9.15 (s, 2H), 8.83 (s, 2H), 8.81 (s, 2H), 7.79-7.69 (m, 6H), 7.67 (s, 4H), 7.49-7.29 (m, 16H), 7.2 (t, 7.6 Hz, 4H), 6.73 (s, 2H), 6.60 (s, 1H), 6.12 (s, 1H), 2.95 (t, 3J = 7.7 Hz, 4H), 2.62 (s, 3H), 1.89-1.77 (m, 4H), 1.71 (s, 24H), 1.67 (s, 12H), 1.48-1.22 (m, 24H), 0.91 (t, 3J = 7.0 Hz, 6H).

Compound 2.26

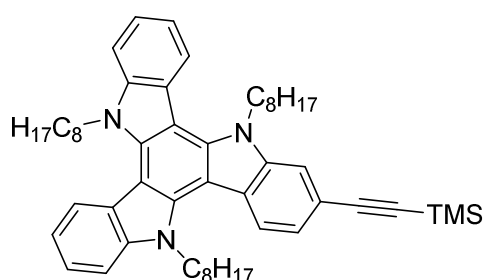
A suspension of compound TAT (1 eq) and NaH (60% in mineral oil) (7 eq) in DMF/THF (50/50) (0.1 M) was stirred during 30 min. After addition of octyl bromide (7 eq), the mixture was heated at 70°C overnight. The solution was cooled down to room temperature, and the solvent evaporated to dryness. The crude product was dissolved in CH₂Cl₂ and was washed with water. The combined organic phase

was dried over MgSO₄ or absorbent cotton and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, eluent: 10/90 DCM/petroleum ether) to afford compound **2.26** (11.8 g, 0.01141 mmol, 28%) as a colorless oil. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.65 (d, 3H, *J* = 7.9 Hz), 7.66 (d, 3H, *J* = 8.6 Hz), 7.46 (t, 3H, *J* = 8.0 Hz), 7.34 (t, 3H, *J* = 8.0 Hz), 4.93 (m, 6H), 2.00 (m, 6H), 1.12 (m, 33H), 0.84 (m, 9H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 141.2, 139.0, 123.7, 122.8, 121.6, 119.8, 110.7, 103.3, 47.2, 31.8, 29.9, 29.3, 29.2, 26.8, 22.7, 14.2.

Compound 2.27

Compound **2.26** (1 eq) was dissolved in CHCl₃/DMF (90/5) (1 M) and placed in dark. NBS was then added portion wise and the reaction was monitoring with TLC. The solution was quenched with H₂O and the organic phases was extracted with CHCl₃. Dried over Na₂SO₄ and concentrated under reduce pressure. The crude product was purified by column chromatography (silica

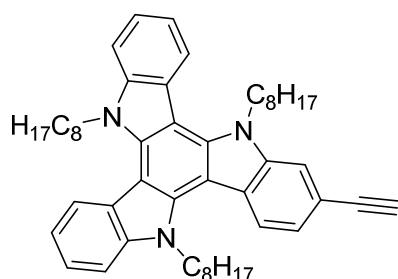
gel, eluent: 5/95 toluene/petroleum ether) to afford compound **2.27** (60%) as a white solid. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.27 (dd, 2H, *J* = 12.8, Hz, *J* = 8.4 Hz), 7.74 (d, 1H, *J* = 1.6 Hz), 7.64 (dd, 2H, *J* = 8.0, Hz, *J* = 2.4 Hz), 7.43 (m, 3H), 7.34 (t, 2H, *J* = 7.5 Hz), 4.94 (m, 6H), 2.0 (m, 6H), 1.30 (m, 30H), 0.82 (t, 9H, *J* = 6.8 Hz). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 142.0, 141.0, 139.0, 138.9, 138.5, 123.4, 123.3, 122.9, 122.5, 122.5, 122.4, 121.7, 121.5, 119.8, 116.1, 113.3, 110.6, 103.5, 102.7, 47.0, 46.9, 31.8, 29.9, 29.8, 29.2, 26.8, 26.7, 26.6, 22.7, 14.2.

Compound 2.28

Compound **2.27** (1 eq), Pd(dppf)₂Cl₂.CH₂Cl₂ (0.3 eq) and CuI (0.1 eq) was added into dry toluene under Ar (0.04 M) and the solution was degassed for 45 minutes. Trimethylsilylacetylene (10 eq) and Et₃NH was then added and the mixture was heated at 120°C for 24 hours. The solution was filtered through a pad of celite

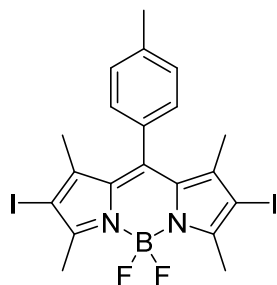
and solvent was evaporated. The crude was dissolved in dichloromethane and washed with water. The combined organic phase was dried over MgSO_4 or absorbent cotton and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, eluent: 10/90 CH_2Cl_2 /petroleum ether) to afford compound **2.28** (97%) as a white solid. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.79 (dd, 2H, J = 8.1 Hz, J = 3.3 Hz), 8.17 (d, 1H, J = 8.4 Hz), 7.73 (d, 1H, J = 1.1 Hz), 7.64 (dd, 2H, J = 8.2 Hz, J = 2.3 Hz), 7.46 (m, 3H), 7.34 (t, 2H, J = 7.8 Hz), 4.87 (m, 6H), 1.97 (m, 6H), 1.18 (m, 30 H), 0.84 (m, 9H), 0.35 (s, 9H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 141.1, 140.6, 139.8, 139.4, 138.8, 123.9, 123.8, 123.5, 123.0, 121.7, 121.6, 121.2, 119.9, 116.7, 114.0, 110.7, 106.9, 103.3, 93.2, 47.1, 31.8, 29.9, 29.3, 29.2, 26.8, 26.7, 22.7, 14.2, 0.35.

Compound 2.29



Compound **2.28** (1eq) and K_2CO_3 (10 eq) was added in a mixture of $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (50/50 v/v, 0.03 M) and the solution was stirred at room temperature for 16 hours. The crude was dissolved in dichloromethane and washed with water. The combined organic phase was dried over MgSO_4 or absorbent cotton and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, eluent: 10/90 CH_2Cl_2 / petroleum ether). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.29 (dd, 2H, J = 7.9 Hz, J = 5.0 Hz), 8.19 (d, 1H, J = 8.4 Hz), 7.76 (d, 1H, J = 1.0 Hz), 7.64 (d, 2H, J = 8.2 Hz), 7.46 (t, 3H), 7.34 (t, 2H, J = 7.8 Hz), 4.88 (m, 6H), 3.19 (s, 1H), 1.98 (m, 6H), 1.27 (m, 30 H), 0.84 (m, 9H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 141.1, 140.6, 139.8, 139.4, 138.8, 123.9, 123.8, 123.5, 123.0, 121.7, 121.6, 121.2, 121.0, 115.7, 114.3, 110.8, 103.2, 93.1, 47.2, 31.8, 29.9, 29.3, 29.2, 26.8, 22.7, 14.2.

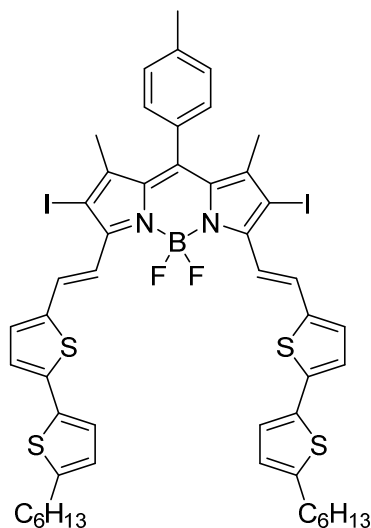
Compound 2.30



To a solution of BODIPY tolyl (500.0 mg, 1.48 mmol) in a mixture of DMF (30 mL) and MeOH (30 mL) was added ICl (527.6 mg, 3.25 mmol, 2.2 eq) in solution in MeOH (5 mL). The solution turns from yellow to pink instantly. It was stirred at r.t. for 30 min. It was then washed with a saturated solution of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ and water. The aqueous phase was extracted with dichloromethane. The combined organic phase was dried over MgSO_4 or absorbent cotton and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, eluent: 30/70 DCM/petroleum ether) to afford compound **2.30** (572.9 mg, 1.169 mmol, 79%) as a pink solid. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.31 (d, 3J = 7.9 Hz, 2H), 7.11 (d, 3J = 7.9 Hz, 2H), 2.64

(s, 6H), 2.46 (s, 3H), 1.40 (s, 6H). ^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3): δ = 156.7, 145.5, 141.9, 139.6, 131.8, 131.7, 131.5, 130.2, 127.7, 21.6, 17.1, 16.1. EI-MS, m/z (%): 590.0 ([M], 100). Anal. Calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{BF}_2\text{I}_2\text{N}_2$ (Mr = 590.0): C, 40.71; H, 3.25; N, 4.75; Found: C, 40.50; H, 2.99; N, 4.52.

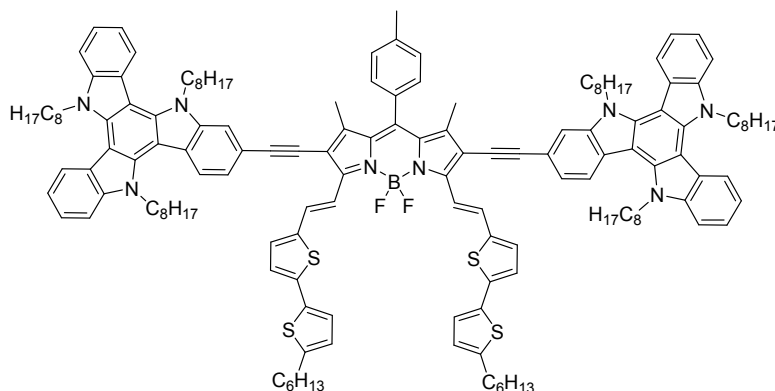
Compound 2.31



A mixture of compound **2.30** (537.2 mg, 0.911 mmol), 5'-hexyl-[2,2'-bithiophene]-5-carbaldehyde (634 mg, 2.276 mmol, 2.5 eq), toluene (10 ml), piperidine (1 ml) and *p*-TsOH (cat.) was heated at 140 °C until dryness. The mixture was reloaded with toluene and piperidine once it is dry and heated again until dryness. This was done four times. Once the mixture was cooled down to room temperature, it was dissolved in DCM and washed with water. The two phases were separated. The organic phase was washed with water and the aqueous phase was extracted with DCM. The combined organic phase was dried over MgSO_4 or absorbent cotton and the solvents were evaporated under

reduced pressure. The crude product was purified by recrystallization from DCM/ethanol three times and the obtained product was washed with pentane to afford compound **2.31** (770 mg, 0.6932 mmol, 76%) as a green solid. ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , 333 K): δ = 8.52 (d, 3J = 16.2 Hz, 2H), 8.01 (d, 3J = 16.2 Hz, 2H), 6.95-6.88 (m, 6H), 6.85 (dd, 3J = 3.8 Hz, 4J = 1.1 Hz), 6.73-6.67 (m, 2H), 6.51-6.48 (m, 2H), 2.60 (t, 3J = 7.5 Hz, 4H), 2.07 (s, 3H), 1.62-1.52 (m, 4H), 1.40 (s, 6H), 1.31-1.19 (m, 12H), 0.88 (t, 3J = 7.0 Hz, 6H). ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6 , 333 K): δ = 150.6, 146.4, 145.5, 141.8, 140.8, 139.4, 138.5, 135.5, 134.3, 133.0, 132.8, 130.6, 130.0, 128.9, 128.7, 125.5, 124.9, 124.5, 118.6, 31.9, 31.8, 30.5, 29.1, 22.9, 21.2, 17.7, 14.2. ESI-MS, m/z (%): 1110.1 ([M], 100). Anal. Calcd for $\text{C}_{50}\text{H}_{51}\text{BF}_2\text{I}_2\text{N}_2\text{S}_4$ (Mr = 1110.83): C, 33.97; H, 2.96; N, 2.22; Found: C, 33.84; H, 2.72; N, 1.96.

Compound 2.32

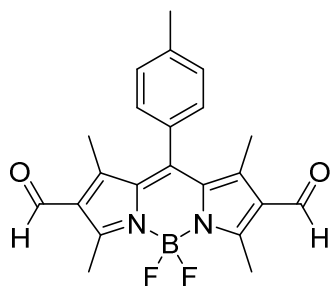


Compound **2.31** (1 eq), $\text{Pd}(\text{dppf})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (0.3 eq) and CuI (0.1 eq) was added into dry toluene (0.04 M) under Ar and the solution was degassed for 45 minutes. Compound **2.29** (3 eq) in a few amount of toluene and diisopropylamine was then

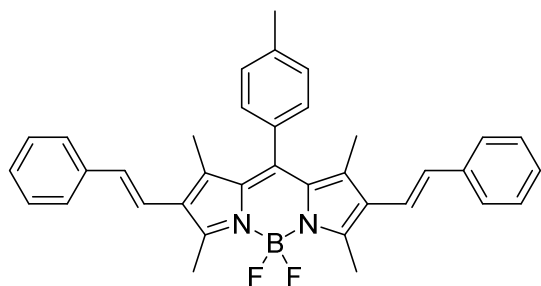
added and the mixture was heated at 90°C for 24 hours. The solution was filtered through a pad

of celite and solvent was evaporated. The crude was dissolved in dichloromethane and washed with water. The combined organic phase was dried over MgSO_4 or absorbent cotton and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, eluent: 30/70 CH_2Cl_2 /petroleum ether) to afford compound **2.32** (50%) as a green solid. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.72 (d, 2H, J = 15.9 Hz), 8.16 (d, 2H, J = 8.1 Hz), 8.01 (d, 2H, J = 8.1 Hz), 7.87 (d, 2H, J = 8.4 Hz), 7.66 (d, 2H, J = 15.9 Hz), 7.53 (d, 2H, J = 8.1 Hz), 7.45-7.09 (m, 24H), 6.81 (d, 2H, J = 3.5 Hz), 4.59 (m, 12H), 2.89 (t, 4H, J = 7.3 Hz), 2.43 (s, 3H), 1.89 (m, 12H), 1.73 (m, 4H), 1.39 (m, 12H), 1.18 (m, 66H), 0.95 (m, 6H), 0.82 (m, 18H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 151.1, 146.4, 143.9, 141.9, 141.0, 140.8, 140.4, 140.1, 139.6, 139.1, 139.0, 138.6, 138.5, 135.1, 134.0, 132.5, 131.2, 129.8, 128.8, 125.3, 124.3, 124.0, 123.4, 123.3, 122.7, 122.5, 121.7, 121.5, 121.0, 119.7, 119.6, 118.1, 116.9, 114.5, 112.3, 110.5, 110.3, 103.4, 103.2, 103.1, 100.2, 83.7, 46.95, 31.9, 31.8, 31.8, 31.8, 30.5, 30.1, 29.9, 29.8, 29.4, 29.3, 29.4, 29.0, 26.8, 26.7, 22.8, 22.8, 22.7, 21.6, 14.3, 14.2, 14.2, 13.5. Maldi-TOF m/z : 2266.37.

Compound 2.33

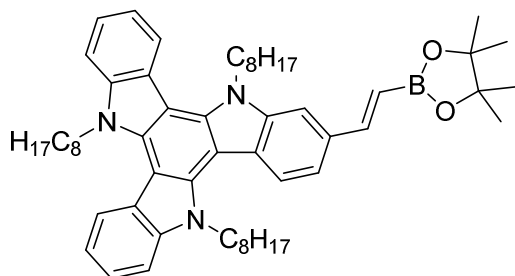


Dry DMF (5 mL) was added in a dry Shlenck tube under argon. POCl_3 (5 mL) was added dropwise at 0 °C. The solution was stirred at 0 °C for 5 min and then at r.t. for 30. A solution of BODIPY tolyl (153.4 mg, 0.454 mmol) in dry dichloroethane (30 mL) was added and the mixture was heated at 50 °C for 2 h. Once the mixture was cooled down to room temperature, the mixture was poured carefully on a saturated solution of NaHCO_3 at 0 °C. It was then washed with water. The two phases were separated. The organic phase was washed with water and the aqueous phase was extracted with DCM. The combined organic phase was dried over MgSO_4 or absorbent cotton and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was directly engaged in the same row of reaction and work-up except that the mixture was heated at 60 °C for 16 h. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, eluent: 80/20 petroleum ether/ AcOEt) to afford compound **2.33** (161.1 mg, 0.409 mmol, 90%) as a black solid. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 10.04 (s, 2H), 7.38 (d, 3J = 7.9 Hz, 2H), 7.16 (d, 3J = 7.6 Hz, 2H), 2.86 (s, 6H), 2.48 (s, 3H), 1.73 (s, 6H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 185.8, 160.7, 148.6, 148.0, 140.5, 132.2, 130.7, 130.6, 128.2, 127.4, 21.7, 13.9, 12.3.

Compound 2.34

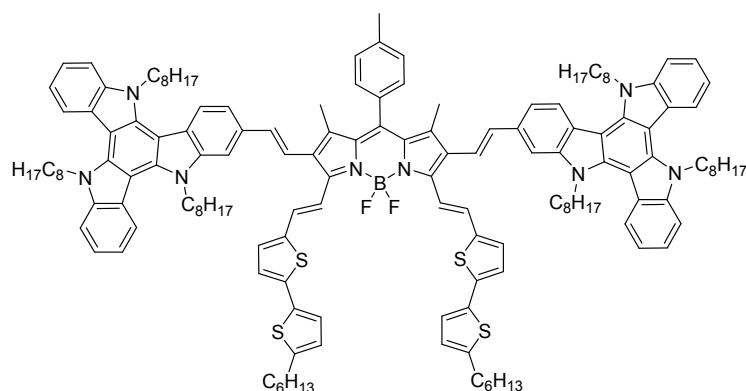
To a solution of benzyltriphenylphosphonium bromide (317 mg, 0.732 mmol, 2.5 eq) in dry THF (10 mL) under argon conditions, was added *n*BuLi (1.6 M, 0.44 mL, 0.703 mmol, 2.4 eq) dropwise at -78 °C. The solution was stirred at -78 °C for 10 min and then at r.t. for 1 h. A solution of compound **2.33** (115.4 mg, 0.293 mmol) in dry THF (10 mL)

was added at -78 °C. The solution was stirred at -78 °C for 10 min and then to r.t. overnight. The solution was filtered on paper to get rid of OPPh₃ and the solvents were evaporated. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, eluent: 40/60 AcOEt/petroleum ether) followed by a recrystallization from DCM/MeOH to afford compound **2.34** (13.2 mg, 0.0243 mmol, 8%) as a purple solid. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.43 (d, ³J = 7.4 Hz, 4H), 7.37-7.30 (m, 6H), 7.25-7.18 (m, 4H), 6.88 (d, ³J = 16.7 Hz, 2H), 6.65 (d, ³J = 16.6 Hz, 2H), 2.73 (s, 6H), 2.47 (s, 3H), 1.50 (s, 6H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 141.5, 138.7, 138.4, 137.4, 131.9, 131.1, 129.5, 129.3, 128.5, 128.3, 127.8, 127.0, 125.7, 119.4, 29.3, 21.0, 12.7.

Compound 2.35

To a solution of compound **2.27** (61.1 mg, 0.080 mmol) in distilled toluene (3 mL) was added (*E*)-trimethyl(2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)vinyl)silane (71.2 mg, 0.161 mmol, 1.2 eq) and the solution was degassed for 30 min. [Pd(PPh₃)₂Cl₂] (11 mg, 0.2 eq) was then added and the mixture was

heated at 90 °C for 16 hours. Once cooled down at room temperature, the mixture was washed with water. The aqueous phase was extracted with AcOEt. The combined organic phase was dried over MgSO₄ or absorbent cotton and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, eluent: 50/50 toluene/petroleum ether) to afford compound **2.35** (7 mg, 0.00839 mmol, 10%) as a yellowish solid. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.29 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz), 8.22 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz), 7.77 (s, 1H), 7.70 (d, 2H, *J* = 18.4 Hz), 7.64 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz), 7.54 (dd, 1H, *J* = 8.5 Hz, *J* = 1.7 Hz), 7.45 (t, 2H, *J* = 7.1 Hz), 7.38 (ddt, 2H, *J* = 8.0 Hz, *J* = 7.2 Hz, *J* = 1.7 Hz), 6.35 (d, 2H, *J* = 18.4 Hz), 4.89 (m, 6H), 1.98 (m, 6H), 1.37 (s, 12H), 1.25 (m, 30H), 0.83 (m, 9H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 150.7, 141.3, 141.1, 141.0, 139.8, 139.2, 138.8, 132.3, 124.3, 123.5, 123.5, 122.7, 121.6, 121.5, 119.8, 119.8, 119.0, 110.6, 109.6, 103.4, 103.3, 103.2, 83.4, 47.1, 47.1, 47.1, 31.8, 30.1, 29.9, 29.9, 29.8, 29.3, 29.3, 29.3, 29.2, 26.8, 26.8, 25.0, 22.7, 14.2, 1.18.

Compound 2.36

A solution of compounds **2.31** (41.8 mg, 0.0376 mmol), **2.35** (78.4 mg, 0.0940 mmol, 2.5 eq) and Cs₂CO₃ (36.7 mg, 0.113 mmol, 3.0 eq) in a mixture of dioxane/water 15 mL/5 mL was degassed with argon for 30 min. [Pd(PPh₃)₄] (8.7 mg, 0.00752 mmol 0.2 eq) was

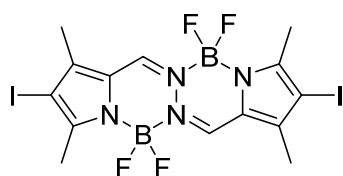
then added and the mixture was heated at 85 °C in microwave conditions (400 W) for 15 min. Once cooled down at room temperature, the mixture was washed with water. The aqueous phase was extracted with dichloromethane. The combined organic phase was dried over MgSO₄ or absorbent cotton and was then filtered through a pad of celite twice. The crude was then recrystallized from THF/pentane twice and then the obtained solid was washed with ethanol and acetone to afford **2.36** (40.0 mg, 0.0176 mmol, 47%) as a dark green solid. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.57 (m, 6H), 8.43 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 8.04 (d, 2H, *J* = 16.1 Hz), 7.87 (s, 2H), 7.81 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz), 7.63-7.48 (m, 14H), 7.35 (d, 2H, *J* = 7.8 Hz), 7.15 (d, 4H, *J* = 16.4 Hz), 6.96 (d, 2H, *J* = 3.8 Hz), 6.91 (t, 4H, *J* = 3.8 Hz), 6.57 (d, 2H, 3.5 Hz), 4.86 (m, 12H), 2.66 (t, 4H, *J* = 7.5 Hz), 2.30 (s, 3H), 1.90 (m, 12H), 1.59 (m, 4H), 1.40-0.87 (m, 102H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 151.3, 145.9, 142.3, 141.9, 141.7, 141.7, 140.1, 139.9, 139.5, 139.2, 138.7, 138.5, 135.5, 135.4, 134.9, 133.8, 133.1, 131.8, 131.2, 130.0, 129.9, 129.5, 125.4, 124.7, 124.2, 124.1, 124.1, 123.2, 122.5, 122.3, 122.2, 120.5, 120.2, 120.1, 118.7, 111.2, 111.0, 109.2, 104.2, 104.1, 104.1, 47.1, 47.0, 32.1, 31.9, 30.5, 30.1, 30.0, 29.9, 29.5, 29.5, 29.4, 29.1, 26.9, 26.9, 23.0, 21.6, 14.3, 14.0.

Chapter 3

General procedure 3.A: A solution of BOPHY and terminal alkyne in THF (5 ml) and trimethylamine (2 ml) was degased with argon for 30 min. [Pd(dppf)Cl₂].CH₂Cl₂ (3 mol %) and CuI (6 mol %) were then added and the mixture was stirred at room temperature overnight.

General procedure 3.B: A solution of BOPHY, aldehyde (3 eq) and a crystal *p*-TsOH in toluene (5 ml) and piperidine (1 ml) was refluxed at 140 °C and the solvents were evaporated until dryness. The mixture was diluted with dichloromethane and washed with water. The aqueous phase was extracted with dichloromethane. The combined organic phase was dried over MgSO₄ or absorbent cotton and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography.

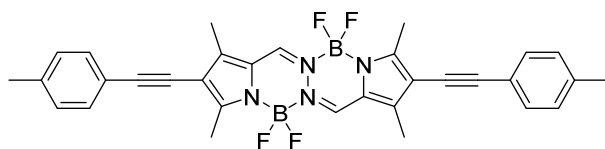
Compound 3.1



The BOPHY **3.B** (234 mg, 0.648 mmol) was placed in a flask and was diluted with chloroform (10 ml). A solution of ICl (315 mg, 1.945 mmol, 3eq) in methanol (5 ml) was added to the mixture. After a minutes, the diiodo compound precipitates. The solution

was stirred for 1 h. The mixture was then washed with a saturated solution of Na₂S₂O₃ and water. The aqueous phase was extracted with dichloromethane. The combined organic phase was dried over MgSO₄ and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, eluent: 50/50 toluene/petroleum ether) to afford compound **3.1** (331 mg, 0.561 mmol, 87%) as an orange solid. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.99 (s, 2H), 2.56 (s, 6H), 2.31 (s, 6H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 152.3, 143.7, 135.2, 129.9, 123.5, 29.9, 15.3. ESI-MS, dichloromethane + 1% TFA, m/z (%): 591.0 ([M+1]⁺, 100), 464.0 (30), 444.1 (20). Anal. Calcd for C₁₄H₁₄B₂I₂F₄N₄ (Mr =589.72): C, 28.51; H, 2.39; N, 9.50; Found: C, 28.44; H, 2.11; N, 9.34.

Compound 3.2

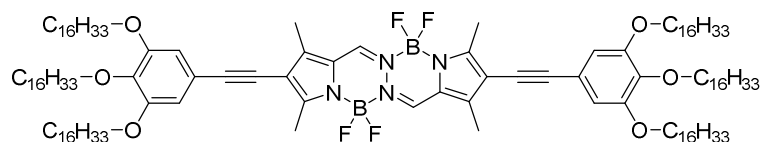


Compound **4a** was prepared according to general procedure 3.A starting from compound **3.1** (50 mg, 0.0848 mmol) and *p*-tolylacetylene (49 mg, 0.424 mmol, 5 eq). The compound precipitated during the reaction. The mixture was centrifuged and the solid collected.

It was washed several times with dichloromethane. Recrystallization by slow diffusion of pentane in THF afforded **3.2** (46mg, 0.0812mmol, 96%) as an orange solid. ¹H NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 363 K): δ = 8.04 (s, 2H), 7.48 (d, ³J = 8.1 Hz, 4H), 7.22 (d, ³J = 8.0 Hz, 4H), 2.69 (s, 6H),

2.49 (s, 6H), 2.43 (s, 6H). ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 343 K): δ = 152.8, 141.1, 137.7, 134.2, 130.5, 128.2, 121.6, 119.2, 113.7, 95.5, 78.9, 20.5, 12.2, 9.5. ESI-MS, dichloromethane + 1% TFA, m/z (%): 567.1 ($[\text{M}+1]$, 100), 547.1 (30), 528.1 (10). Anal. Calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{F}_4\text{N}_4$ (M_r = 566.22): C, 67.88; H, 4.98; N, 9.90; Found: C, 67.62; H, 4.69; N, 9.84.

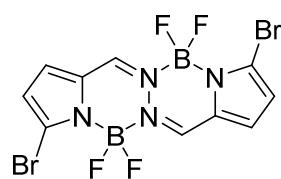
Compound 3.3



Compound **3.3** was prepared according to general procedure 3.A starting from compound **1** (38 mg, 0.0656 mmol) and 5-ethynyl-

1,2,3-tris(hexadecyloxy)benzene (162 mg, 0.197 mmol, 3 eq). The mixture was washed with water. The aqueous phase was extracted with dichloromethane. The combined organic phase was dried over MgSO_4 or absorbent cotton and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, eluent: 20/80 DCM/petroleum ether to 100% DCM) to afford compound **3.3** (53.5 mg, 0.0270 mmol, 41%) as an orange solid. ^1H NMR (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 343 K): δ = 8.03 (s, 2H), 6.77 (s, 4H), 4.04 (t, 3J = 6.4 Hz, 12H), 2.68 (s, 6H), 2.48 (s, 6H), 1.89-1.75 (m, 12H), 1.57-1.49 (m, 12H), 1.45-1.28 (m, 144H), 0.94 (t, 3J = 6.8 Hz, 18H). ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 343 K): δ = 153.6, 153.0, 141.9, 140.0, 134.9, 129.5, 122.4, 117.2, 114.4, 110.9, 96.5, 79.0, 69.5, 31.7, 30.2, 29.5, 29.4, 29.4, 29.2, 29.1, 26.0, 22.4, 13.9, 13.0, 10.4. ESI-MS, dichloromethane + 1% TFA, m/z (%): 1980.4 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100), 1960.3 (30). Anal. Calcd for $\text{C}_{126}\text{H}_{216}\text{B}_2\text{O}_6\text{F}_4\text{N}_4$ (M_r = 1980.75): C, 76.40; H, 10.99; N, 2.83; Found: C, 76.89; H, 11.17; N, 3.02.

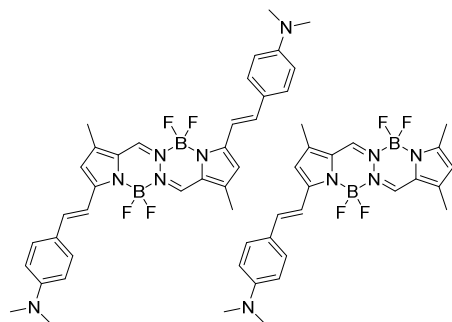
Compound 3.4



The starting ligand (108 mg, 0.580 mmol) was placed in a dry Schlenk tube under argon and dry THF (5 ml) was added. Freshly recrystallized NBS (206 mg, 1.160 mmol, 2.0 eq) was added in one portion and the mixture turned to brown. The mixture was stirred at room temperature for 1 h under protection of light. Diisopropylethylamine (0.3 ml, 1.740 mmol, 3 eq) and $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ (0.21 ml, 1.740 mmol, 3 eq) were then added. The mixture was stirred at 70 °C for 1 h. It was then washed with water. The aqueous phase was extracted with dichloromethane. The combined organic phase was dried over MgSO_4 or absorbent cotton and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, eluent: 50/50 THF/petroleum ether) to afford compound **3.4** (180 mg, 0.409 mmol, 70%) as a brown solid. ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 8.24 (s, 2H), 6.14 (d, 3J = 3.8 Hz, 2H), 6.03 (d, 3J = 3.8 Hz, 2H). ^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3): δ = 142.1, 132.8, 128.9, 128.5,

124.5. ESI-MS, dichloromethane + 1% TFA, m/z (%): 441.0 ($[M+1]^+$, 100), 361.0 ($[M+1-Br]$, 40), 359.1 ($[M-Br]$, 20). Anal. Calcd for $C_{10}H_6B_2Br_2F_4N_4$ ($M_r = 439.61$): C, 27.32; H, 1.12; N, 12.75; Found: C, 27.04; H, 1.12; N, 12.52.

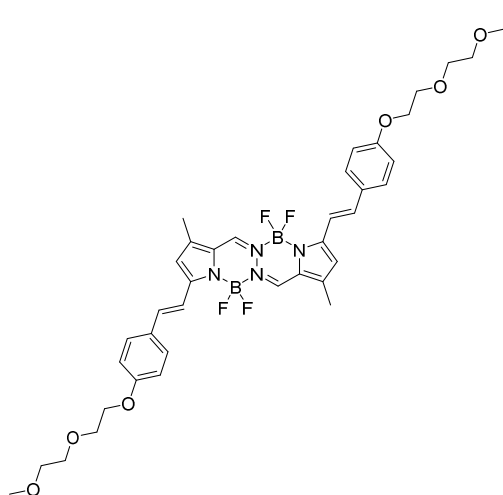
Compounds **3.5mono** and **3.5bis**



Compounds **3.5mono** and **3.5bis** were prepared according to general procedure 3.B starting from compound **3.B** (24.8 mg, 0.0687 mmol) and 4-(dimethylamino)benzaldehyde (30.7 mg, 0.206 mmol, 3 eq). Column chromatography (Silica gel, eluent: 70/30 dichloromethane/petroleum ether to 100 % DCM) afforded compounds **3.5mono** (7.0 mg, 0.0149 mmol,

22%) as red solid and **3.5bis** (26.7 mg, 0.0444 mmol, 65 %) as a blue solid. **3.5mono** (already described compound in literature¹⁹⁸): 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.96 (s, 1H), 7.85 (s, 1H), 7.47 (d, 3J = 8.7 Hz, 2H), 7.22 (d, 3J = 6.6 Hz, 2H), 6.72-6.68 (m, 3H), 6.17 (s, 1H), 3.03 (s, 6H), 2.50 (s, 3H), 2.34 (s, 6H). **3.5bis**: 1H NMR (400 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 363 K): δ = 7.94 (s, 2H), 7.51 (d, 3J = 8.6 Hz, 2H), 7.30 (d, 3J = 16.0 Hz, 2H), 7.24 (d, 3J = 16.3 Hz, 2H), 6.79-6.69 (m, 6H), 3.07 (s, 12H), 2.42 (s, 6H). ^{13}C NMR (100 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 343 K): δ = 151.1, 150.9, 140.1, 137.3, 131.7, 128.8, 124.6, 124.3, 114.5, 113.1, 112.1, 39.9, 10.9. EI-MS, dichloromethane + 1% TFA, m/z (%): 601.2 ($[M+H]^+$, 100), 581.2 ($[M-F]$, 20). Anal. Calcd for $C_{32}H_{34}B_2F_4N_6$ ($M_r = 600.27$): C 64.03; H, 5.71; N, 14.00; Found: C, 63.81 H, 5.54; N, 13.69.

Compound **3.6bis**



Compound **3.6bis** was prepared according to general procedure 3.B starting from compound **3.B** (53.2 mg, 0.147 mmol) and 4-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)

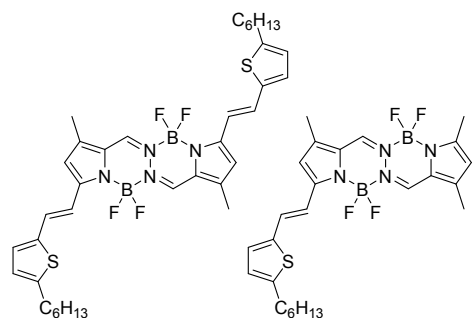
benzaldehyde (99.1 mg, 0.442 mmol, 3 eq).

Column chromatography (Silica gel, eluent: 50/50 to 70/30 ethyl acetate/petroleum ether) afforded compound **3.6bis** (62.0 mg, 0.0826 mmol, 56 %) as a purple solid. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.93

(s, 2H), 7.50 (d, 3J = 8.8 Hz, 4H), 7.29 (d overlapping with $CHCl_3$ singlet, 3J = 16.0 Hz, 2H), 7.22 (d, 3J = 16.2 Hz, 2H), 6.93 (d, 3J = 8.8 Hz, 4H), 6.73 (s, 2H), 4.17-4.20 (m, 4H), 3.86-3.90 (m, 4H), 3.72-3.75 (m, 4H), 3.57-3.60 (m, 4H), 3.40 (s, 6H), 2.37 (s, 6H). ^{13}C NMR (50 MHz, $CDCl_3$): δ = 159.9, 150.4, 140.5, 136.4, 133.1, 129.3, 129.0,

124.8, 115.9, 115.2, 114.8, 72.1, 71.0, 69.8, 67.7, 59.2, 11.3. ESI-MS, dichloromethane + 1% TFA, m/z (%): 751.2 ([M+1], 100), 731.2 (30), 712.1 (15). Anal. Calcd for $C_{38}H_{44}B_2O_6F_4N_4$ (M_r = 750.41): C, 60.82; H, 5.91; N, 7.47; Found: C, 60.58; H, 5.82; N, 7.27.

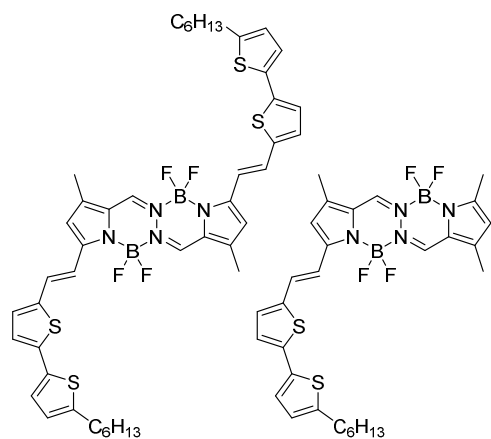
Compounds **3.7mono** and **3.7bis**



Compounds **3.7mono** and **3.7bis** were prepared according to general procedure 3.B starting from compound **3.B** (37.2 mg, 0.103 mmol) and 5-hexylthiophene-2-carbaldehyde (60.7 mg, 0.309 mmol, 3 eq). Column chromatography (Silica gel, eluent: 70/30 petroleum ether/ dichloromethane) afforded compounds **3.7mono** (18.1 mg, 0.0351 mmol, 34%) as red solid and

3.7bis (recrystallization from THF/pentane solution) (21.1 mg, 0.0304 mmol, 29 %) as a blue solid. **3.7mono**: 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.96 (s, 1H), 7.90 (s, 1H), 7.26 (d, 3J = 16.1 Hz, 1H), 7.00 (d, 3J = 16.0 Hz, 1H), 6.93 (d, 3J = 3.1 Hz, 1H), 6.64 (d, 3J = 2.6 Hz, 1H), 6.67 (s, 1H), 6.18 (s, 1H), 2.81 (t, 3J = 7.5 Hz, 2H), 2.50 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 2.33 (s, 3H), 1.73-1.63 (m, 2H), 1.42-1.28 (m, 6H), 0.93-0.86 (m, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 151.3, 149.1, 140.9, 139.7, 134.2, 133.6, 130.0, 129.0, 125.4, 123.7, 118.7, 116.0, 114.9, 31.7, 31.6, 30.8, 28.9, 22.7, 14.2, 11.3, 11.2. **3.7bis**: 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.92 (s, 2H), 7.32 (d, 3J = 15.7 Hz, 2H), 7.08 (d, 3J = 15.7 Hz, 2H), 7.00 (d, 3J = 3.6 Hz, 2H), 6.71 (d, 3J = 3.6 Hz, 2H), 6.67 (s, 2H), 2.81 (t, 3J = 7.6 Hz, 4H), 2.35 (s, 6H), 1.69 (q, 3J = 7.6 Hz, 4H), 1.29-1.41 (m, 12H), 0.90 (t, 6.7 Hz, 6H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 149.8, 149.1, 140.4, 139.7, 132.9, 129.9, 129.1, 125.4, 125.0, 115.9, 114.9, 31.7, 31.6, 30.7, 28.9, 22.7, 14.2, 11.3. ^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$): 0.98. ^{19}F NMR (375 MHz, $CDCl_3$): -140.9 (d, J_{B-F} = 42.1 Hz). Anal. Calcd for (M_r = 694.51): C, 62.26; H, 6.39; N, 8.07; Found: C, 62.07; H, 6.29; N, 7.84. ESI-MS, m/z (%): 695.2 ([M+1], 100), 675.2 (30), 656.1 (15).

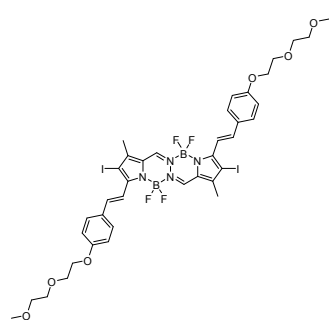
Compounds **3.8mono** and **3.8bis**



Compounds **3.8mono** and **3.8bis** were prepared according to general procedure 3.B starting from compound **3.B** (106.5 mg, 0.315 mmol) and 5'-hexyl-[2,2'-bithiophene]-5-carbaldehyde (204 mg, 0.735 mmol, 2.5 eq). Column chromatography (Silica gel, eluent: 50/40/10 petroleum ether/toluene/ dichloromethane) afforded compounds **3.8mono** (56.5 mg, 0.0945 mmol, 30%) as red solid and **3.8bis** (recrystallization from THF/pentane solution) (27.1

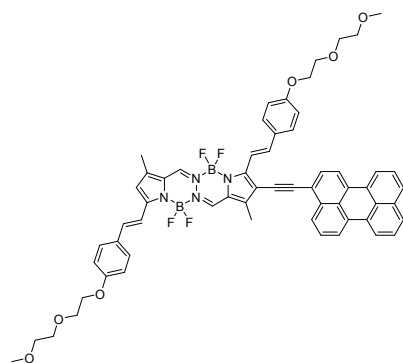
mg, 0.0316 mmol, 11 %) as a blue solid. **3.8mono**: $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.97 (s, 1H), 7.91 (s, 1H), 7.33 (d, 3J = 16.0 Hz, 1H), 7.12 (d, 3J = 16.0 Hz, 1H), 7.08-7.0 (m, 3H), 6.70 (d, 3J = 3.5 Hz, 1H), 6.69 (s, 1H), 6.19 (s, 1H), 2.80 (t, 3J = 7.7 Hz, 2H), 2.51 (s, 3H), 2.36 (s, 3H), 2.34 (s, 3H), 1.75-1.63 (m, 2H), 1.45-1.27 (m, 6H), 0.90 (t, 3J = 6.9 Hz, 3H). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 146.8, 140.2, 140.1, 134.7, 129.9, 129.3, 125.3, 124.4, 123.8, 118.7, 115.1, 112.2, 110.1, 31.7, 31.7, 30.4, 28.9, 22.7, 14.2, 11.4, 11.2. **3.8bis**: $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.94 (s, 2H), 7.33 (d, 3J = 16.3 Hz, 2H), 7.12 (d, 3J = 16.3 Hz, 2H), 7.06 (d, 3J = 3.5 Hz, 2H), 7.04 (d, 3J = 3.4 Hz, 2H), 7.02 (d, 3J = 3.5 Hz, 2H), 6.70 (d, 3J = 3.4 Hz, 2H), 6.95 (s, 2H), 2.80 (t, 3J = 7.6 Hz, 4H), 2.36 (s, 6H), 1.69 (q, 3J = 7.3 Hz, 4H), 1.30-1.41 (m, 12H), 0.90 (t, 3J = 6.9 Hz, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 149.5, 146.7, 140.5, 140.1, 140.0, 134.6, 132.9, 130.0, 129.3, 125.3, 125.2, 124.3, 123.7, 116.6, 115.1, 31.7, 31.6, 30.4, 28.9, 22.7, 14.2, 11.3. $^{11}\text{B NMR}$ (128 MHz, CDCl_3): 0.90. $^{19}\text{F NMR}$ (375 MHz, CDCl_3): -140.7 (d, $J_{\text{(B-F)}}=42.8$ Hz). Anal. Calcd for (M_r = 858.75): C, 61.54; H, 5.63; N, 6.52; Found: C, 61.31; H, 5.42; N, 6.37. ESI-MS, m/z (%): 859.1 ($[\text{M}+1]$, 100), 839.1 (30), 820.1 (20).

Compound 3.9



Compound **3.9** was prepared according to general procedure 3.B starting from compound **3.1** (72 mg, 0.122 mmol) and 4-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)benzaldehyde (137 mg, 0.610 mmol, 5 eq). Column chromatography (Silica gel, eluent: 40/40/20 ethyl acetate/petroleum ether/dichloromethane) afforded compound **3.9** (49 mg, 0.0491 mmol, 40 %) as a purple solid. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.02 (s, 2H), 8.01 (d, 3J = 16.1 Hz, 2H), 7.55 (d, 3J = 8.7 Hz, 4H), 7.24 (d overlapping with CHCl_3 singlet, 3J = 16.0 Hz, 2H), 6.94 (d, 3J = 8.7 Hz, 4H), 4.20-4.17 (m, 4H), 3.90-3.87 (m, 4H), 3.75-3.72 (m, 4H), 3.61-3.58 (m, 4H), 3.40 (s, 6H), 2.32 (s, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 160.2, 147.7, 144.3, 138.8, 134.0, 129.5, 129.2, 124.7, 115.4, 115.2, 72.2, 71.0, 69.9, 67.8, 59.2, 14.0. ESI-MS, dichloromethane + 1% TfA, m/z (%): 1003.1 ($[\text{M}+1]^+$, 100), 876.2 (50), 856.2 (15). Anal. Calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{I}_2\text{F}_4\text{N}_4$ (M_r = 1002.20): C, 45.54; H, 4.22; N, 5.59; Found: C, 45.38; H, 3.92; N, 5.34.

Compound 3.10



A solution of **3.9** (92.0 mg, 0.092 mmol) and 2-ethynylperylene (63.5 mg, 0.23 mmol, 2.5 eq) in THF (10 ml) and triethylamine (10 ml) was degassed with argon for 30 min. $[\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (10 mol %) and CuI (10 mol %) were then added and the mixture was stirred under microwaves irradiation at 65°C for 30 min. The mixture was diluted with

dichloromethane and washed with water. The aqueous phase was extracted with dichloromethane. The combined organic phase was dried over MgSO_4 and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (Silica gel, eluent: DCM/PhMe 80/20 to DCM/PhMe 80/20 + 1% MeOH), providing 15 mg of pure compound **3.10** (16%). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.42 (d, 3J = 16.2 Hz, 1H), 8.32-8.21 (m, 5H), 8.07 (s, 1H), 7.98 (s, 1H), 7.92-7.87 (m, 1H), 7.79 (d, 3J = 7.9 Hz, 1H), 7.75-7.72 (m, 2H), 7.59-7.50 (m, 5H), 7.46-7.41 (m, 2H), 7.33 (d, 3J = 16.2 Hz, 1H), 7.26 (d, 3J = 16.2 Hz, 1H), 6.98-6.95 (m, 4H), 6.78 (s, 1H), 4.18-4.15 (m, 4H), 3.85-3.82 (m, 4H), 3.69-3.66 (m, 4H), 3.56-3.53 (m, 4H), 3.36 (s, 6H), 2.58 (s, 3H), 2.40 (s, 3H). EI-MS, dichloromethane + 1% TfA, m/z (%): 1025.3 ($[\text{M}+1]^+$, 100), 749.3 ($[\text{M}$ -perylene], 15). Anal. Calcd for $\text{C}_{60}\text{H}_{54}\text{B}_2\text{F}_4\text{N}_4\text{O}_6$ (M_r = 1024.73): C, 70.33; H, 5.31; N, 5.47; Found: C, 70.18; H, 5.22; N, 5.28.

Chapter 4

General procedure 4.A for the Knoevenagel condensation: In a round bottom flask equipped with a Dean stark apparatus, aldehyde (2.2 eq), piperidine (2 mL) and a crystal of p-TsOH were added to a stirred solution of BODIPY (1eq.) in toluene (20 mL). The solution was heated at reflux for 12 hours. After cooling to room temperature, the mixture was washed three times with water. The organic phase was dried over MgSO₄ or absorbent cotton and the solvent was evaporated under reduced pressure. The resulting crude residue was purified by silica-gel column chromatography as static phase to afford the desired compound.

General procedure 4.B for Boron functionalization: In a Schlenk tube was added ethylmagnesiumbromide (3.3 eq) to a stirred solution of 3-(2-methoxyethoxy)prop-1-yne (4 eq.) in anhydrous THF. The mixture was stirred at 60 °C for 2 h. The resulting anion was then transferred via cannula to a solution of BOPIDY (1 eq.) in anhydrous THF. The solution was stirred at 60 °C overnight. Water was added, and the solution was extracted with CH₂Cl₂. The organic layer was dried over MgSO₄ or absorbent cotton and the solvent was evaporated under reduced pressure. The resulting crude residue was purified by silica-gel column chromatography as static phase to afford the desired compound.

General procedure 4.C for Carboalkoxylation: In a twin-neck round bottom flask equipped with a reflux condenser, were added BODIPY (1 eq.), EtOH (5 mL), benzene (10 mL), triethylamine (5 mL) and [Pd(PPh₃)₂Cl₂] (0.1 eq.). The reaction mixture was degassed under a continuous flow of CO at atmospheric pressure and stirred along with heating (4 h at 70 °C). After cooling to room temperature, the mixture was extracted with dichloromethane and washed with water three times. The organic phase was dried over MgSO₄ or absorbent cotton and the solvent was evaporated under reduced pressure. The resulting crude residue was purified by silica-gel column chromatography as static phase to afford the desired compound.

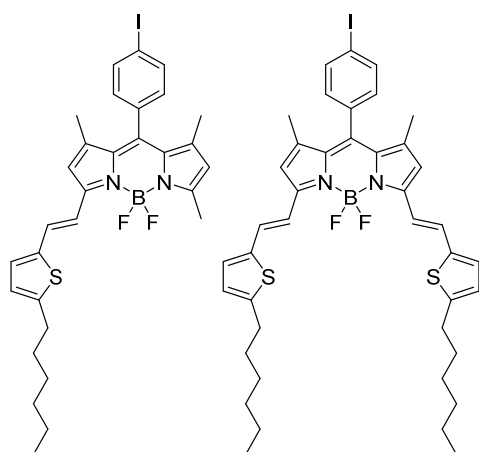
General procedure 4.D for Saponification: In a round bottom flask equipped with a reflux condenser, were added BODIPY (1 eq.), EtOH (5 mL), THF (1 mL), water (1 mL) and NaOH (10 eq.). The mixture was stirred at 40 °C for 4 hours. After cooling to room temperature, the mixture was washed three times with water. The organic phase was dried over MgSO₄ or absorbent cotton and the solvent was evaporated under reduced pressure. The resulting crude residue was purified by silica-gel column chromatography as static phase to afford the desired compound.

General procedure 4.E for Carboformylation: In a twin-neck round bottom flask equipped with a reflux condenser, were added BODIPY (1 eq.), DMF (8 mL), [Pd(PPh₃)₂Cl₂] (0.1 eq.) and then sodium formate (1.1 eq.). The reaction mixture was degassed under a continuous flow of CO at

atmospheric pressure and stirred along with heating (3 h at 90 °C). After cooling to room temperature, the mixture was extracted with dichloromethane and washed with water three times. The organic phase was dried over MgSO₄ or absorbent cotton and the solvent was evaporated under reduced pressure. The resulting crude residue was purified by silica-gel column chromatography as static phase to afford the desired compound.

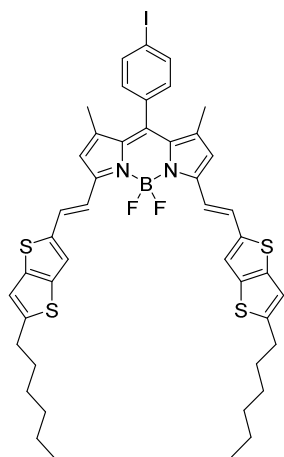
General procedure 4.F for Knoevenagel condensation on cyanoacetic acid: In a round bottom flask equipped with a Dean stark apparatus, cyanoacetic acid (1.1 eq), piperidine (1 mL) were added to a stirred solution of BODIPY (1eq.) in acetonitrile (10 mL). The solution was heated at 85 °C for 4 hours. After cooling to room temperature, the mixture was washed three times with water. The organic phase was dried over MgSO₄ or absorbent cotton and the solvent was evaporated under reduced pressure. The resulting crude residue was purified by silica-gel column chromatography as static phase to afford the desired compound.

Compounds **4.1mono** and **4.1bis**



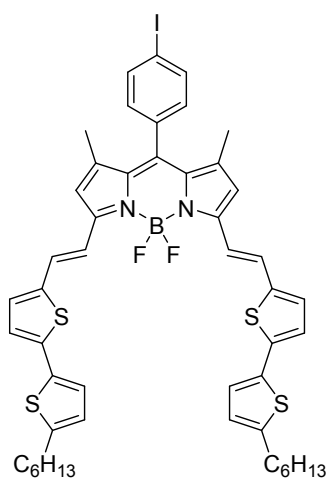
Compounds **4.1mono** and **4.1bis** were prepared according to the general procedure 4.A from 434 mg (0.965 mmol) of BODIPY **0** and 282 mg (1.439 mmol) of 5-hexylthiophene-2-carbaldehyde. The purification was carried out by chromatography (silica gel, eluent: 55/35/10 petroleum ether/toluene/dichloromethane) and afforded **4.1mono** (152 mg, 0.241 mmol, 25%) as a pink-red solid and **4.1bis** (196 mg, 0.243 mmol, 25%) as a purple solid. **4.1mono**: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ =

7.84 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H), 7.31 (s, 2H), 7.06 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H), 7.01 (d, ³J = 3.5 Hz, 1H), 6.70 (d, ³J = 3.5 Hz, 1H), 6.54 (s, 1H), 6.00 (s, 1H), 2.81 (t, ³J = 7.5 Hz, 2H), 2.58 (s, 3H), 1.65-1.72 (m, 2H), 1.42-1.45 (m, 6H), 1.33 (s, 6H), 0.90 (t, ³J = 6.3 Hz, 3H). ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 155.2, 153.3, 149.3, 142.4, 142.0, 140.1, 138.4, 138.1, 134.9, 132.8, 131.5, 130.4, 130.0, 129.0, 125.4, 121.4, 117.9, 117.2, 95.0, 31.7, 31.6, 30.8, 29.8, 28.9, 22.7, 15.0, 14.8, 14.2. EI-MS, *m/z* (%): 628.0 ([M], 100). Anal. Calcd for C₃₀H₃₂BF₂IN₂S (Mr = 628.37): C, 57.34; H, 5.13; N, 4.46; Found: C, 57.12; H, 4.98; N, 4.31. **4.1bis**: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.84 (d, 2H, ³J = 8.1 Hz), 7.27-7.42 (m, 4H), 7.08 (d, 2H, ³J = 8.1 Hz), 7.05 (s, 1H), 7.03 (s, 1H), 6.73 (s, 1H), 6.72 (s, 1H), 6.56 (s, 2H), 2.83 (t, 4H, ³J = 7.6 Hz), 1.67-1.74 (m, 4H), 1.45 (s, 6H), 1.33-1.42 (m, 12H), 0.88-0.93 (m, 6H). ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 155.2, 153.3, 149.3, 142.4, 142.0, 140.1, 138.4, 138.1, 134.9, 132.8, 131.5, 130.4, 130.0, 129.0, 125.4, 121.4, 117.9, 117.2, 95.0, 31.7, 31.6, 30.8, 29.8, 28.9, 22.7, 15.0, 14.8, 14.2. EI-MS, *m/z* (%): 806.1 ([M], 100). Anal. Calcd for C₄₁H₄₆BF₂IN₂S₂ (Mr = 806.66): C, 61.05; H, 5.75; N, 3.47 Found: C, 60.81; H, 5.44; N, 3.21.

Compound 4.2

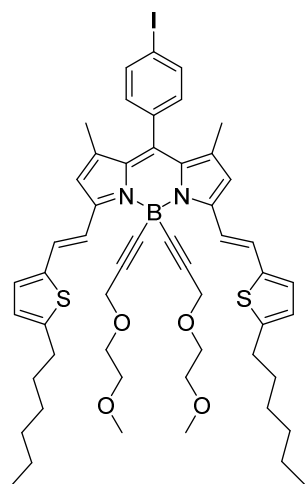
Compound **4.2** was prepared according to the general procedure 4.A from 114 mg (0.253 mmol) of BODIPY **0** and 134 mg (0.532 mmol) of 5-hexylthieno[3,2-b]thiophene-2-carbaldehyde. The purification was carried out by chromatography (silica gel, eluent: 55/35/10 petroleum ether/toluene/dichloromethane) and afforded **4.2** (110 mg, 0.120 mmol, 47%). $^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 7.84 (d, 3J = 8.0 Hz, 2H), 7.31-7.52 (m, 6H), 7.07 (d, 3J = 8.0 Hz, 2H), 6.94 (s, 2H), 6.60 (s, 2H), 2.90 (t, 3J = 6.9 Hz, 4H), 1.70-1.73 (m, 4H), 1.35-1.46 (m, 18H), 0.91 (m, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ = 150.2, 151.0, 142.9, 141.7, 140.4, 138.4, 138.1, 135.8, 135.0, 133.5, 130.8, 130.0, 120.9, 118.2, 117.8,

116.9, 94.8, 31.7, 31.6, 31.5, 28.9, 22.7, 15.1, 14.2. EI-MS, m/z (%): 918.1 ([M], 100). Anal. Calcd for $\text{C}_{45}\text{H}_{46}\text{BF}_2\text{IN}_2\text{S}_4$ (Mr = 918.16): C, 58.82; H, 5.05; N, 3.05; Found: C, 58.61; H, 4.74; N, 2.83.

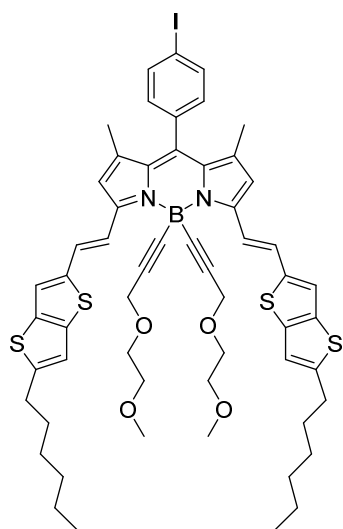
Compound 4.3

Compound **4.3** was prepared according to the general procedure 4.A from 310 mg (0.680 mmol) of BODIPY **0** and 421 mg (1.510 mmol) of 5-(5-hexylthienyl-2-yl)thiophene-2-carbaldehyde. The purification was carried out by chromatography (silica gel, eluent: 50/30/20 petroleum ether/toluene/dichloromethane) and afforded **4.3** (460 mg, 0.476 mmol, 70%) as dark green solid. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.85 (d, 3J = 8.1 Hz, 2H), 7.45 (d, 3J = 16.0 Hz, 2H), 7.30 (overlapping with solvent d, 3J = 16.0 Hz, 2H), 7.04-7.12 (m, 8H), 6.73 (d, 3J = 3.3 Hz, 2H), 6.60 (s, 2H), 2.82 (t, 3J = 7.4 Hz, 4H), 1.69 (m, 4H), 1.47 (s, 6H), 1.26-1.43 (m, 12H), 0.91 (t, 3J = 6.6 Hz, 6H).

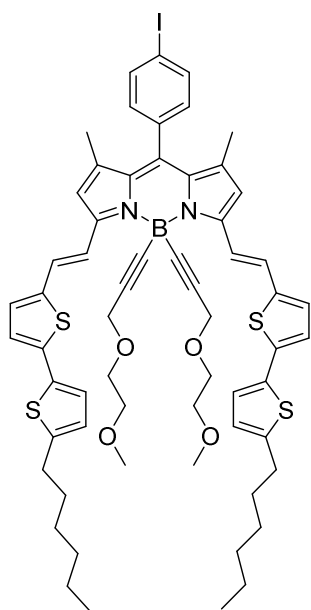
$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ = 152.3, 146.6, 141.5, 140.7, 140.1, 138.4, 135.8, 135.0, 134.8, 133.6, 130.8, 129.8, 129.1, 125.2, 124.4, 123.9, 118.3, 118.0, 94.5, 31.7, 30.4, 28.9, 22.7, 15.1, 14.2. EI-MS, m/z (%): 970.1 ([M], 100). Anal. Calcd for $\text{C}_{49}\text{H}_{50}\text{BF}_2\text{IN}_2\text{S}_4$ (Mr = 970.91): C, 60.62; H, 5.19; N, 2.89; Found: C, 60.52; H, 4.97; N, 2.70.

Compound 4.4

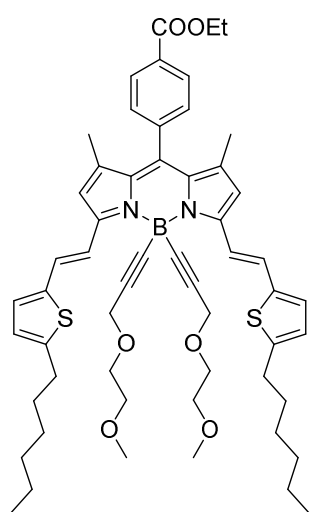
Compound **4.4** was prepared according to general procedure 4.B from 0.91 mL (0.818 mmol) of ethylmagnesiumbromide, 118 μ L (0.904 mmol) of 3-(2-methoxyethoxy)prop-1-yne and 132 mg (0.164 mmol) of compound **4.1bis**. The purification was carried out by chromatography (silica gel, eluent: 20/80 ethyl acetate/petroleum ether) and afforded **4.3** (95.6 mg, 0.096 mmol, 59%) as blue solid. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.89 (d, 3J = 16.1 Hz, 2H), 7.84 (d, 3J = 8.1 Hz, 2H), 7.21 (d, 3J = 15.8 Hz, 2H), 7.10 (d, 3J = 8.2 Hz, 2H), 7.04 (m, 2H), 6.73 (d, 3J = 3.5 Hz, 2H), 6.57 (s, 2H), 4.22 (s, 4H), 3.62-3.65 (m, 4H), 3.27-3.31 (m, 4H), 3.25 (s, 6H), 2.83 (m, 4H), 1.67-1.77 (m, 4H), 1.44 (s, 6H), 1.30-1.41 (m, 12H), 0.90-0.93 (m, 6H). ^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3): δ = 151.7, 148.4, 140.6, 139.8, 138.2, 136.2, 135.3, 131.5, 130.8, 128.3, 128.2, 127.6, 125.3, 119.2, 119.2, 118.2, 94.6, 91.7, 71.7, 68.2, 59.4, 58.8, 31.7, 31.6, 30.7, 28.9, 28.8, 22.6, 22.6, 15.1, 14.1, 14.1. EI-MS, m/z (%): 994.2 ([M], 100). Anal. Calcd for $\text{C}_{53}\text{H}_{64}\text{BN}_2\text{O}_4\text{S}_2$ (Mr = 994.93): C, 63.98; H, 6.48; N, 2.82; Found: C, 63.64; H, 5.94; N, 3.12.

Compound 4.5

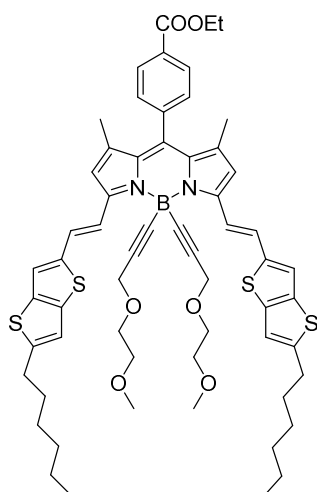
Compound **4.5** was prepared according to general procedure 4.B from 0.96 mL (0.850 mmol) of ethylmagnesiumbromide, 124 μ L (1.032 mmol) of 3-(2-methoxyethoxy)prop-1-yne and 132 mg (0.144 mmol) of compound **4.2**. The purification was carried out by chromatography (silica gel, eluent: 80/20 dichloromethane/petroleum ether) and afforded **4.5** (124.7 mg, 0.113 mmol, 78%) as green solid. ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 8.00 (d, 3J = 15.6 Hz, 2H), 7.84 (d, 3J = 7.6 Hz, 2H), 7.21-7.37 (m, 4H), 7.09 (d, 3J = 7.1 Hz, 2H), 6.93 (s, 2H), 6.60 (s, 2H), 4.23 (s, 4H), 3.56-3.68 (m, 4H), 3.20-3.26 (m, 4H), 3.15 (s, 6H), 2.90 (t, 3J = 7.4 Hz, 4H), 1.66-1.76 (m, 4H), 1.44 (s, 6H), 1.25-1.42 (m, 12H), 0.90 (t, 3J = 5.8 Hz, 6H). ^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3): δ = 151.4, 150.8, 143.6, 140.1, 140.0, 139.9, 138.3, 138.2, 135.3, 130.8, 128.1, 120.4, 119.9, 118.5, 116.9, 94.7, 71.7, 68.4, 59.6, 58.9, 31.7, 31.6, 31.5, 28.9, 22.7, 15.3, 14.2. EI-MS, m/z (%): 1106.1 ([M], 100). Anal. Calcd for $\text{C}_{57}\text{H}_{64}\text{BN}_2\text{O}_4\text{S}_4$ (Mr = 1107.10): C, 61.84; H, 5.83; N, 2.53; Found: C, 61.77; H, 5.62; N, 2.27.

Compound 4.6

Compound **4.6** was prepared according to general procedure 4.B from 0.8 mL (0.772 mmol) of ethylmagnesiumbromide, 111 μ L (0.927 mmol) of 3-(2-methoxyethoxy)prop-1-yne and 150 mg (0.154 mmol) of compound **4.3**. The purification was carried out by chromatography (silica gel, eluent: 80/20 dichloromethane/petroleum ether) and afforded **4.5** (111.0 mg, 0.096 mmol, 62%) as green solid. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.99 (d, 3J = 15.9 Hz, 2H), 7.84 (d, 3J = 8.2 Hz, 2H), 7.05-7.26 (m, 10H), 6.73 (d, 3J = 3.5 Hz, 2H), 6.60 (s, 2H), 4.25 (s, 4H), 3.68-3.71 (m, 4H), 3.34-3.37 (m, 4H), 3.22 (s, 6H), 2.82 (t, 3J = 7.5 Hz, 4H), 1.66-1.76 (m, 4H), 1.27-1.45 (m, 18H), 0.91 (t, 3J = 6.9 Hz, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 151.5, 146.5, 141.3, 140.0, 139.5, 138.2, 135.3, 134.7, 131.9, 130.8, 129.2, 127.1, 125.2, 124.4, 124.1, 120.0, 118.6, 94.7, 71.8, 68.3, 59.5, 58.9, 31.7, 30.4, 28.9, 22.7, 15.2, 14.2. EI-MS, m/z (%): 1158.2 ([M], 100). Anal. Calcd for $\text{C}_{61}\text{H}_{68}\text{BIN}_2\text{O}_4\text{S}_4$ (Mr = 1159.18): C, 63.20; H, 5.91; N, 2.42; Found: C, 63.04; H, 5.77; N, 2.09.

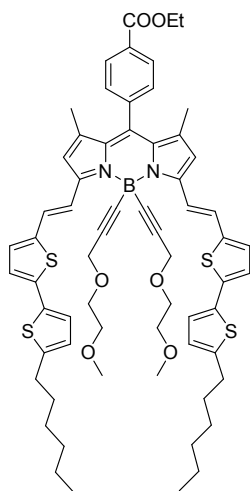
Compound 4.7

Compound **4.7** was prepared according to general procedure 4.C from 80 mg of compound **4.4** (0.080 mmol) and 10 mg of $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (0.014 mmol). The purification was carried out by chromatography (silica gel, eluent: 95/5 dichloromethane/ethyl acetate) and afforded **4.7** (97 mg, 0.103 mmol, 78%) as blue solid. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.18 (d, 3J = 8.2 Hz, 2H), 7.90 (d, 3J = 15.9 Hz, 2H), 7.46 (d, 3J = 8.2 Hz, 2H), 7.21 (d, 3J = 15.9 Hz, 2H), 7.04 (d, 3J = 3.5 Hz, 2H), 6.74 (d, 3J = 3.5 Hz, 2H), 6.57 (s, 2H), 4.43 (q, 3J = 7.1 Hz, 2H), 4.23 (s, 4H), 3.63-3.65 (m, 4H), 3.29-3.31 (m, 4H), 3.25 (s, 6H), 2.84 (t, 3J = 7.5 Hz, 4H), 1.69-1.76 (m, 4H), 1.32-1.46 (m, 21H), 0.91 (t, 3J = 6.8 Hz, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 166.3, 151.9, 148.6, 140.7, 140.6, 139.9, 136.6, 131.4, 131.0, 130.3, 129.2, 128.3, 127.7, 125.4, 119.3, 118.3, 91.8, 71.8, 68.3, 61.5, 59.5, 58.9, 31.8, 31.7, 30.8, 29.0, 22.8, 15.1, 14.5, 14.2. EI-MS, m/z (%): 940.3 ([M], 100). Anal. Calcd for $\text{C}_{56}\text{H}_{69}\text{BN}_2\text{O}_6\text{S}_2$ (Mr = 941.10): C, 71.47; H, 7.39; N, 2.98; Found: C, 71.38; H, 7.17; N, 2.72.

Compound 4.8

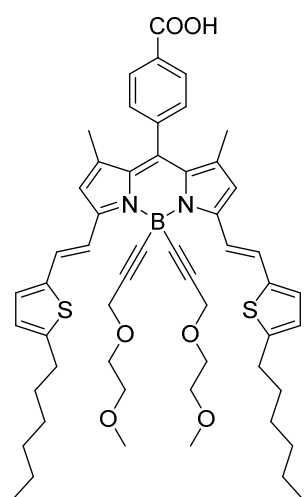
Compound **4.8** was prepared according to general procedure 4.C from 111 mg of compound **4.5** (0.100 mmol) and 12 mg of [Pd(PPh₃)₂Cl₂] (0.017 mmol). The purification was carried out by chromatography (silica gel, eluent: 95/5 dichloromethane/ethyl acetate) and afforded **4.8** (85 mg, 0.081 mmol, 81%) as green solid. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.18 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H), 8.02 (d, ³J = 16.0 Hz, 2H), 7.84 (d, ³J = 7.6 Hz, 2H), 7.45 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H), 7.21-7.33 (m, 2H), 7.27 (s, 2H), 6.94 (s, 2H), 6.61 (s, 2H), 4.43 (q, ³J = 7.2 Hz, 3H), 4.24 (s, 4H), 3.61-3.66 (m, 4H), 3.21-3.26 (m, 4H), 3.16 (s, 6H), 2.90 (t, ³J = 7.4 Hz, 4H), 1.64-1.76 (m, 4H), 1.27-1.48 (m, 21H),

0.90 (t, ³J = 6.6 Hz, 6H). ¹³C NMR (75 MHz CDCl₃): δ = 166.2, 151.4, 150.8, 143.5, 140.5, 140.0, 139.9, 138.2, 136.6, 131.6, 131.0, 130.2, 129.2, 128.1, 120.4, 119.8, 118.5, 116.8, 91.9, 71.7, 68.4, 61.4, 59.5, 58.8, 31.7, 31.6, 31.5, 28.8, 22.7, 15.1, 14.4, 14.2. EI-MS, *m/z* (%): 1052.3 ([M], 100). Anal. Calcd for C₆₀H₆₉BN₂O₆S₄ (Mr = 1053.27): C, 68.42; H, 6.60; N, 2.66; Found: C, 68.17; H, 6.42; N, 2.75.

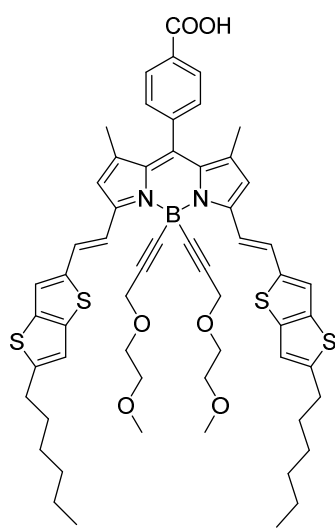
Compound 4.9

Compound **4.9** was prepared according to general procedure 4.C from 220 mg of compound **4.6** (0.190 mmol) and 13.3 mg of [Pd(PPh₃)₂Cl₂] (0.019 mmol). The purification was carried out by chromatography (silica gel, eluent: 95/5 dichloromethane/ethyl acetate) and afforded **4.9** (178.2 mg, 0.169 mmol, 89%) as green solid. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.19 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H), 7.99 (d, ³J = 16.0 Hz, 2H), 7.47 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H), 7.22 (d, ³J = 15.9 Hz, 2H), 7.11-7.13 (m, 4H), 7.05 (d, ³J = 4.0 Hz, 2H), 6.72 (d, ³J = 3.6 Hz, 2H), 6.60 (s, 2H), 4.44 (q, ³J = 7.0 Hz, 2H), 4.25 (s, 4H), 3.67-3.70 (m, 4H), 3.34-3.37 (m, 4H), 3.22 (s, 6H), 2.82 (t, ³J = 7.5 Hz, 4H), 1.70 (m, 4H), 1.45 (t, ³J = 7.1 Hz, 3H), 1.40 (s, 6H), 1.30-1.39 (m, 12H), 0.91 (t, ³J = 6.7 Hz, 6H).

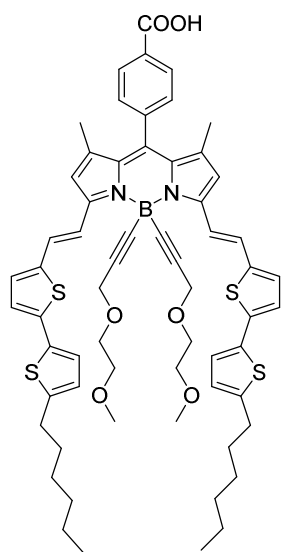
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 166.2, 151.6, 146.5, 141.3, 140.5, 140.0, 139.6, 136.6, 134.7, 131.8, 131.1, 130.3, 129.2, 127.2, 125.2, 124.4, 124.1, 120.0, 118.6, 92.0, 71.8, 68.4, 61.5, 59.6, 58.9, 31.7, 30.4, 28.9, 22.7, 15.1, 14.5, 14.2. EI-MS, *m/z* (%): 1104.3 ([M], 100). Anal. Calcd for C₆₄H₇₃BN₂O₆S₄ (Mr = 1105.35): C, 69.54; H, 6.66; N, 2.53; Found: C, 69.38; H, 6.45; N, 2.17.

Compound S₂TPA

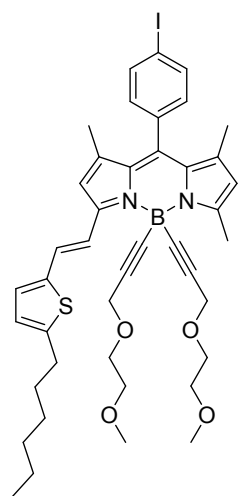
Compound **S₂TPA** was prepared according to general procedure 4.D from 97 mg of compound **4.7** (0.103 mmol) and 41 mg of NaOH (1.030 mmol). The purification was carried out by chromatography (silica gel, eluent: 99/1 dichloromethane/acetic acid) and afforded **S₂TPA** (65 mg, 0.071 mmol, 69%) as blue solid. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.24 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H), 8.01 (s, 1H), 7.90 (d, ³J = 15.9 Hz, 2H), 7.51 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H), 7.22 (d, ³J = 15.8 Hz, 2H), 7.04 (d, ³J = 3.7 Hz, 2H), 6.74 (d, ³J = 3.6 Hz, 2H), 6.59 (s, 2H), 4.23 (s, 4H), 3.63-3.66 (m, 4H), 3.27-3.32 (m, 4H), 3.26 (s, 6H), 2.84 (t, ³J = 7.6 Hz, 4H), 1.68-1.78 (m, 4H), 1.44 (s, 6H), 1.28-1.43 (m, 18H), 0.90-0.94 (m, 6H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 170.4, 165.6, 152.0, 148.7, 141.7, 140.7, 139.8, 136.3, 134.3, 133.9, 131.3, 130.9, 130.4, 129.9, 129.8, 129.5, 128.3, 127.8, 125.5, 119.2, 118.4, 91.8, 71.8, 68.3, 59.5, 58.9, 31.8, 31.7, 30.8, 29.0, 22.8, 15.1, 14.2. EI-MS, *m/z* (%): 911.3 ([M], 100). Anal. Calcd for C₅₄H₆₅BN₂O₆S₂ (Mr = 913.04): C, 71.03; H, 7.18; N, 3.07; Found: C, 70.89; H, 6.84; N, 2.84.

Compound S₂TTPA

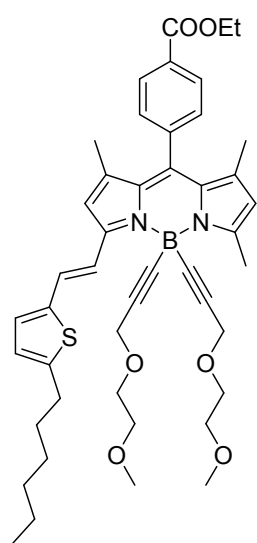
Compound **S₂TTPA** was prepared according to general procedure 4.D from 72 mg of compound **4.8** (0.068 mmol) and 28 mg of NaOH (0.684 mmol). The purification was carried out by chromatography (silica gel, eluent: 99/1 dichloromethane/acetic acid) and afforded **S₂TTPA** (47.6 mg, 0.046 mmol, 68%) as a green solid. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.25 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H), 8.02 (d, ³J = 15.8 Hz, 2H), 7.52 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H), 7.25-7.33 (m, 4H), 6.94 (s, 2H), 6.62 (s, 2H), 4.24 (s, 4H), 3.63-3.66 (m, 4H), 3.23-3.27 (m, 4H), 3.17 (s, 6H), 2.90 (t, ³J = 7.4 Hz, 4H), 1.68-1.78 (m, 4H), 1.41 (s, 6H), 1.24-1.38 (m, 12H), 0.90 (t, ³J = 7.2 Hz, 6H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 170.4, 151.7, 150.9, 143.6, 141.6, 140.0, 140.0, 138.2, 135.9, 131.6, 130.9, 129.8, 129.5, 128.4, 125.7, 120.5, 119.8, 118.6, 116.9, 92.0, 71.8, 68.4, 59.6, 58.9, 34.4, 31.7, 30.5, 28.9, 22.7, 15.2, 14.2. EI-MS, *m/z* (%): 1023.2 ([M+H]⁺, 100). Anal. Calcd for C₅₈H₆₅BN₂O₆S₄ (Mr = 1025.22): C, 67.95; H, 6.39; N, 2.73; Found: C, 67.72; H, 6.17; N, 2.54.

Compound S₂bisTPA

Compound **S₂bisTPA** was prepared according to general procedure 4.D from 148 mg of compound **4.9** (0.134 mmol) and 56 mg of NaOH (1.405 mmol). The purification was carried out by chromatography (silica gel, eluent: 99/1 dichloromethane/acetic acid) and afforded **S₂bisTPA** (95.3 mg, 0.089 mmol, 66%) as a green solid. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.26 (d, ³J = 8.4 Hz, 2H), 7.99 (d, ³J = 16.0 Hz, 2H), 7.51 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H), 7.11-7.26 (m, 6H), 7.06 (d, ³J = 3.6 Hz, 2H), 6.73 (d, ³J = 3.5 Hz, 2H), 6.61 (s, 2H), 4.26 (s, 4H), 3.68-3.71 (m, 4H), 3.35-3.38 (m, 4H), 3.22 (s, 6H), 2.82 (m, 4H), 1.66-1.75 (m, 4H), 1.40 (s, 6H), 1.30-1.38 (m, 12H), 0.91 (t, ³J = 6.8 Hz, 6H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 170.7, 151.7, 146.6, 141.6, 141.3, 139.9, 139.7, 136.2, 134.7, 131.7, 130.9, 129.9, 129.5, 129.3, 127.3, 125.2, 124.4, 124.1, 112.0, 118.7, 95.5, 92.1, 71.8, 68.4, 59.6, 58.9, 31.7, 30.4, 28.9, 22.7, 15.2, 14.2. EI-MS, *m/z* (%): 1075.3 ([M+H]⁺, 100). Anal. Calcd for C₆₂H₆₉BN₂O₆S₄ (Mr = 1077.29): C, 69.12; H, 6.46; N, 2.60; Found: C, 68.94; H, 6.27; N, 2.37.

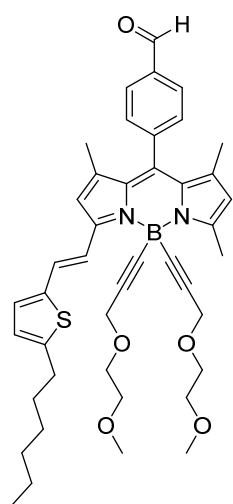
Compound 4.10

Compound **4.10** was prepared according to general procedure 4.B from 0.90 mL (0.807 mmol) of ethylmagnesiumbromide, 116 μL (0.966 mmol) of 3-(2-methoxyethoxy)prop-1-yne and 101 mg (0.161 mmol) of compound **4.1mono**. The purification was carried out by chromatography (silica gel, eluent: 20/80 ethyl acetate/petroleum ether) and afforded **4.10** (117 mg, 0.143 mmol, 89%) as a pink solid. ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 7.88 (d, ³J = 15.9 Hz, 1H), 7.83 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H), 7.18 (d, ³J = 16.1 Hz, 1H), 7.08 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H), 6.97 (d, ³J = 3.4 Hz, 1H), 6.70 (d, ³J = 3.5 Hz, 1H), 6.55 (s, 1H), 6.03 (s, 1H), 4.21 (s, 4H), 3.60-3.65 (m, 4H), 3.35-3.40 (m, 4H), 3.29 (s, 6H), 2.80 (t, ³J = 7.6 Hz, 2H), 2.73 (s, 3H), 1.64-1.70 (m, 2H), 1.43 (s, 3H), 1.41 (s, 3H), 1.27-1.39 (m, 6H), 0.90 (t, ³J = 6.6 Hz, 3H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 155.6, 151.8, 148.3, 140.7, 140.3, 138.4, 138.3, 135.3, 130.8, 130.5, 130.0, 128.2, 127.5, 125.3, 121.9, 119.3, 118.0, 94.7, 71.8, 68.4, 59.6, 59.0, 31.7, 31.7, 30.7, 29.0, 22.7, 16.4, 15.2, 15.0, 14.2. EI-MS, *m/z* (%): 816.1 ([M], 100). Anal. Calcd for C₄₂H₅₀BN₂O₄S (Mr = 816.64): C, 61.77; H, 6.17; N, 3.43; Found: C, 61.48; H, 5.86; N, 3.18.

Compound 4.10bis

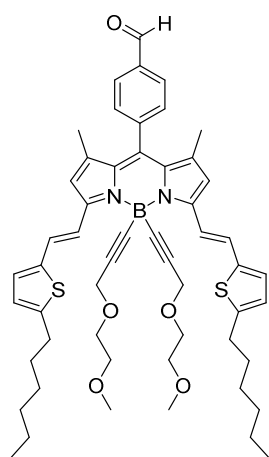
Compound **4.10bis** was prepared according to general procedure 4.C from 102 mg of compound **4.10** (0.125 mmol) and 10 mg of [Pd(PPh₃)₂Cl₂] (0.014 mmol). The purification was carried out by chromatography (silica gel, eluent: 95/5 dichloromethane/ethyl acetate) and afforded **4.10bis** (73 mg, 0.096 mmol, 77%) as a pink solid. ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 8.17 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H), 7.89 (d, ³J = 16.0 Hz, 1H), 7.43 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H), 7.18 (d, ³J = 16.1 Hz, 1H), 6.96 (d, ³J = 3.5 Hz, 1H), 6.70 (d, ³J = 3.5 Hz, 1H), 6.54 (s, 1H), 6.03 (s, 1H), 4.42 (q, ³J = 7.1 Hz, 2H), 4.21 (s, 4H), 3.60-3.65 (m, 4H), 3.35-3.40 (m, 4H), 3.28 (s, 6H), 2.80 (t, ³J = 7.6 Hz, 2H), 2.74 (s, 3H), 1.61-1.74 (m, 2H), 1.25-1.47 (m, 15H), 0.87-0.93 (m, 3H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 166.2, 155.6, 151.9, 148.4, 140.7,

140.5, 140.3, 138.7, 131.0, 130.3, 128.9, 128.2, 127.5, 125.3, 121.9, 119.3, 118.1, 91.4, 71.8, 68.4, 61.4, 59.6, 58.9, 31.7, 31.6, 30.7, 29.0, 22.7, 16.4, 15.0, 14.9, 14.4, 14.2. EI-MS, *m/z* (%): 762.7 ([M], 100). Anal. Calcd for C₄₂H₅₀BN₂O₄S (Mr = 762.80): C, 70.85; H, 7.27; N, 3.67; Found: C, 70.63; H, 6.92; N, 3.55.

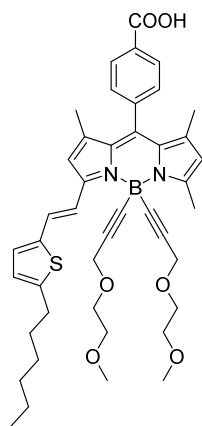
Compound 4.11

Compound **4.11** was prepared according to general procedure 4.E from 65 mg of compound **4.10** (0.080 mmol) and 6 mg of [Pd(PPh₃)₂Cl₂] (0.009 mmol). The purification was carried out by chromatography (silica gel, eluent: 60/40 petroleum ether/ethyl acetate) and afforded **4.11** (25 mg, 0.034 mmol, 50%) as a pink solid. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 10.11 (s, 1H), 8.02 (d, ³J = 7.9 Hz, 2H), 7.90 (d, ³J = 15.9 Hz, 1H), 7.55 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H), 7.19 (d, ³J = 16.0 Hz, 1H), 6.98 (d, ³J = 3.5 Hz, 1H), 6.71 (d, ³J = 3.6 Hz, 1H), 6.55 (s, 1H), 6.04 (s, 1H), 4.22 (s, 4H), 3.60-3.65 (m, 4H), 3.35-3.40 (m, 4H), 3.29 (s, 6H), 2.81 (t, ³J = 7.6 Hz, 2H), 2.75 (s, 3H), 1.64-1.71 (m, 2H), 1.27-1.41 (m, 12H), 0.90 (t, ³J = 6.7 Hz, 3H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ =

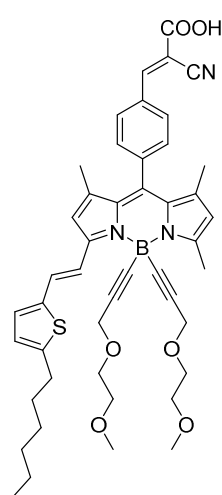
191.7, 155.9, 152.2, 148.5, 142.2, 140.7, 140.5, 140.1, 136.6, 130.5, 130.3, 129.7, 128.3, 127.8, 125.4, 122.1, 119.3, 118.3, 91.6, 71.8, 68.5, 59.6, 59.0, 31.7, 31.7, 29.0, 22.7, 16.4, 15.1, 14.9, 14.2. EI-MS, *m/z* (%): 718.2 ([M], 100). Anal. Calcd for C₄₃H₅₁BN₂O₅S (Mr = 718.75): C, 71.86; H, 7.15; N, 3.90; Found: C, 71.74; H, 6.84; N, 3.64.

Compound 4.12

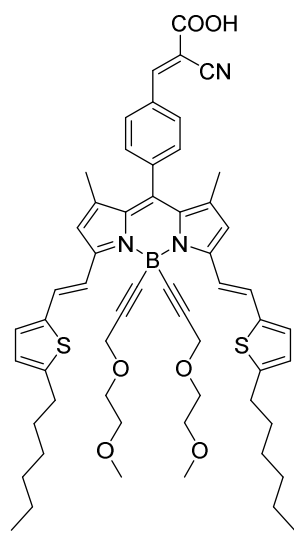
Compound **4.12** was prepared according to general procedure 4.E from 259 mg of compound **4.4** (0.260 mmol) and 18 mg of $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (0.026 mmol). The purification was carried out by chromatography (silica gel, eluent: 60/40 petroleum ether/ethyl acetate) and afforded **4.12** (155 mg, 0.172 mmol, 66%) as a blue solid. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 10.12 (s, 1H), 8.02 (d, 3J = 8.0 Hz, 2H), 7.90 (d, 3J = 16.0 Hz, 2H), 7.57 (d, 3J = 8.0 Hz, 2H), 7.22 (d, 3J = 16.0 Hz, 2H), 7.04 (m, 2H), 6.74 (d, 3J = 3.3 Hz, 2H), 6.58 (s, 2H), 4.23 (s, 4H), 3.62-3.65 (m, 4H), 3.28-3.31 (m, 4H), 3.25 (s, 6H), 2.84 (m, 4H), 1.68-1.77 (m, 4H), 1.31-1.43 (m, 18H), 0.88-0.93 (m, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 191.8, 152.0, 148.7, 142.4, 140.7, 139.7, 136.6, 135.9, 131.3, 130.3, 130.0, 128.4, 127.9, 125.5, 119.2, 118.5, 91.8, 71.8, 68.3, 59.5, 58.9, 31.8, 31.7, 30.8, 29.8, 29.0, 22.7, 15.1, 14.2. EI-MS, m/z (%): 896.3 ([M], 100). Anal. Calcd for $\text{C}_{54}\text{H}_{65}\text{BN}_2\text{O}_5\text{S}_2$ (Mr = 897.05): C, 72.30; H, 7.30; N, 3.12; Found: C, 72.17; H, 7.19; N, 2.72.

Compound S₁TPA

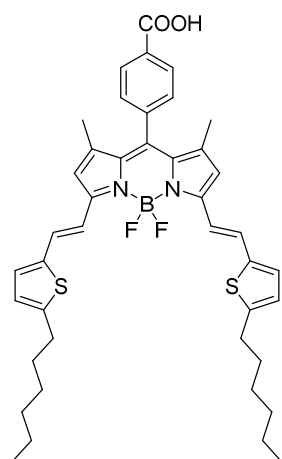
Compound **S₁TPA** was prepared according to general procedure 4.D from 73 mg of compound **4.10bis** (0.096 mmol) and 40 mg of NaOH (1.000 mmol). The purification was carried out by chromatography (silica gel, eluent: 99/1 dichloromethane/acetic acid) and afforded **S₁TPA** (51 mg, 0.069 mmol, 72%) as a pink solid. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.25 (d, 3J = 8.3 Hz, 2H), 8.01 (s, 1H), 7.90 (d, 3J = 15.9 Hz, 1H), 7.50 (d, 3J = 8.2 Hz, 2H), 7.19 (d, 3J = 15.8 Hz, 1H), 6.98 (d, 3J = 3.6 Hz, 1H), 6.71 (d, 3J = 3.6 Hz, 1H), 6.56 (s, 1H), 6.05 (s, 1H), 4.23 (s, 4H), 3.62-3.66 (m, 4H), 3.38-3.41 (m, 4H), 3.30 (s, 6H), 2.75 (s, 3H), 1.65-1.74 (m, 2H), 1.40 (s, 3H), 1.37 (s, 3H), 1.27-1.35 (m, 6H), 0.88-0.93 (m, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 170.4, 165.6, 155.8, 152.1, 148.5, 141.5, 140.7, 140.6, 140.3, 138.4, 133.9, 130.9, 130.6, 129.9, 129.8, 129.8, 129.2, 128.3, 127.7, 125.4, 122.0, 119.3, 118.2, 91.5, 71.8, 68.5, 59.6, 59.0, 31.8, 31.7, 30.8, 29.0, 22.7, 16.5, 15.1, 14.9, 14.2. EI-MS, m/z (%): 733.3 ([M], 100). Anal. Calcd for $\text{C}_{43}\text{H}_{51}\text{BN}_2\text{O}_6\text{S}$ (Mr = 734.75): C, 70.29; H, 7.00; N, 3.81; Found: C, 70.11; H, 6.74; N, 3.69.

Compound S₁TPCA

Compound **S₁TPCA** was prepared according to general procedure 4.F from 75 mg of compound **4.11** (0.104 mmol) and 9.8 mg of cyanoacetic acid (0.115 mmol). The purification was carried out by chromatography (silica gel, eluent: 99/1 dichloromethane/acetic acid) and afforded **S₁TPCA** (44 mg, 0.056 mmol, 54%) as a pink solid. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.32 (s, 1H), 8.14 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H), 7.88 (d, ³J = 15.9 Hz, 1H), 7.52 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H), 7.20 (d, ³J = 16.1 Hz, 1H), 6.99 (d, ³J = 3.3 Hz, 1H), 6.71 (d, ³J = 3.2 Hz, 1H), 6.56 (s, 1H), 6.05 (s, 1H), 4.23 (s, 4H), 3.62-3.67 (m, 4H), 3.37-3.42 (m, 4H), 3.30 (s, 6H), 2.81 (t, ³J = 7.5 Hz, 2H), 2.75 (s, 3H), 1.65-1.73 (m, 2H), 1.29-1.38 (m, 12H), 0.89-0.92 (m, 3H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 165.0, 155.9, 154.3, 152.2, 148.5, 141.1, 140.7, 140.4, 140.1, 137.8, 132.0, 131.7, 130.5, 130.0, 129.7, 128.4, 127.9, 125.4, 122.1, 119.2, 118.3, 115.8, 104.5, 91.4, 71.8, 68.5, 59.6, 59.0, 31.7, 31.7, 30.8, 29.8, 29.0, 22.7, 16.5, 15.2, 15.0, 14.2. EI-MS, *m/z* (%): 784.3 ([M], 100). Anal. Calcd for C₄₆H₅₂BN₃O₆S (Mr = 785.80): C, 70.31; H, 6.67; N, 5.35; Found: C, 70.24; H, 6.37; N, 5.14.

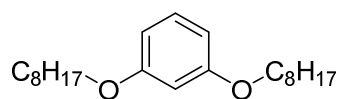
Compound S₂TPCA

Compound **S₂TPCA** was prepared according to general procedure 3.F from 39 mg of compound **4.12** (0.044 mmol) and 4.1 mg of cyanoacetic acid (0.048 mmol). The purification was carried out by chromatography (silica gel, eluent: 99/1 dichloromethane/acetic acid) and afforded **S₂TPCA** (40 mg, 0.042 mmol, 95%) as a blue solid. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.29 (s, 1H), 8.13 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H), 7.89 (d, ³J = 15.9 Hz, 2H), 7.54 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H), 7.23 (d, ³J = 16.0 Hz, 2H), 7.05 (d, ³J = 3.3 Hz, 2H), 6.73 (d, ³J = 3.5 Hz, 2H), 6.58 (s, 2H), 4.25 (s, 4H), 3.64-3.67 (m, 4H), 3.30-3.33 (m, 4H), 3.26 (s, 6H), 2.84 (t, ³J = 7.5 Hz, 4H), 1.68-1.77 (m, 4H), 1.28-1.43 (m, 18H), 0.89-0.93 (m, 6H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 152.0, 148.7, 141.3, 140.7, 139.6, 131.6, 131.3, 130.3, 128.5, 128.0, 125.5, 119.2, 118.5, 91.7, 71.7, 68.3, 59.6, 58.9, 31.8, 31.7, 30.8, 29.8, 29.0, 22.8, 15.2, 14.2. EI-MS, *m/z* (%): 962.2 ([M], 100). Anal. Calcd for C₅₇H₆₆BN₃O₆S₂ (Mr = 964.09): C, 71.01; H, 6.90; N, 4.36; Found: C, 70.72; H, 6.72; N, 4.09.

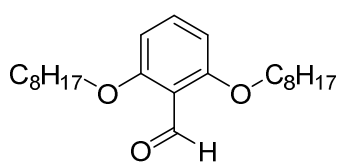
Compound S₂TA

In a twin-neck round bottom flask equipped with a reflux condenser, were added compound **4.1bis** (85.7 mg, 0.086 mmol, 1 eq), tert-butanol (5 mL), benzene (10 mL), triethylamine (5 mL) and [Pd(PPh₃)₂Cl₂] (6 mg, 0.009 mmol, 0.1 eq). The reaction mixture was degassed under a continuous flow of CO at atmospheric pressure and stirred along with heating (4 h at 70 °C). After cooling to room temperature, the mixture was extracted with dichloromethane and washed with water three times. The organic phase was dried over MgSO₄ or absorbent cotton and the solvent was evaporated under reduced pressure. The crude product

was purified by column chromatography (silica gel, eluent: 95/5 dichloromethane/acetic acid) to afford compound **S₂TA** (60.2 mg, 0.083 mmol, 96 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.24 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H), 8.09 (s, 1H), 7.49 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H), 7.40 (d, ³J = 16.0 Hz, 2H), 7.30 (d, ³J = 16.1 Hz, 2H), 7.05 (d, ³J = 3.3 Hz, 2H), 6.73 (d, ³J = 3.2 Hz, 2H), 6.57 (s, 2H), 2.84 (t, ³J = 7.5 Hz, 4H), 1.68-1.76 (m, 4H), 1.41 (s, 6H), 1.25-1.35 (m, 18H), 0.89-0.94 (m, 6H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 177.5, 152.7, 149.3, 141.3, 140.2, 135.8, 133.0, 130.9, 129.8, 129.4, 128.9, 125.4, 118.1, 117.4, 31.7, 31.7, 30.8, 29.8, 28.9, 22.7, 14.9, 14.2.

Compound 4.13

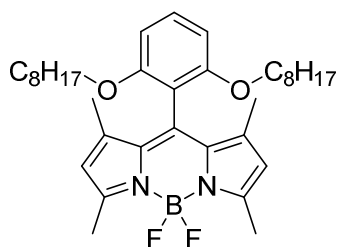
In a dry Schlenk tube under argon atmosphere was placed resorcinol (4.588 g, 41.67 mmol) and dry DMF (150 mL). K₂CO₃ (28.80 g, 208.36 mmol, 5 eq) was added and the mixture was stirred at room temperature for 30 min. Bromooctane (28.8 mL, 166.68 mmol, 4 eq) was added. The mixture was heated at 60 °C overnight. Once cooled down to room temperature, the mixture was washed with water. The aqueous phase was extracted with diethyl ether. The combined organic phase was dried over MgSO₄ or absorbent cotton and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, solvent: 90/10 petroleum ether/DCM) and the excess of bromooctane was then distilled under reduced pressure (50 °C, ~10⁻⁵ bar) to afford compound **4.13** (13.80 g, 41.250 mmol, 99%) as colorless solid. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.15 (t, ³J = 8.0 Hz, 1H), 6.50-6.44 (m, 3H), 3.93 (t, ³J = 6.6 Hz, 4H), 1.82-1.72 (m, 4H), 1.49-1.40 (m, 4H), 1.40-1.22 (m, 16H), 0.93-0.86 (m, 6H).

Compound 4.14

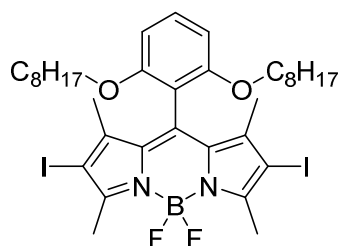
In a dry Schlenk flask under argon atmosphere was placed AM299 (5.07 g, 15.16 mmol). Freshly distilled THF (80 mL) and TMEDA (0.54 mL, 3.64 mmol, 0.2 eq) were then added. *n*BuLi (1.6 M, 11.4 mL, 18.18 mmol, 1.2 eq) was added dropwise at 0 °C. The mixture

was stirred at room temperature for 3 h. It turned to pale yellow. DMF (2.4 mL, 30.312 mmol, 2 eq) was added dropwise. The mixture was stirred at room temperature for 2 h. It was then washed with water. The aqueous phase was extracted with dichloromethane. The combined organic phase was dried over MgSO_4 or absorbent cotton and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, solvent: 70/30 petroleum ether/DCM) to afford compound **4.14** (4.75 g, 13.09 mmol, 86%) as yellow solid. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 10.53 (s, 1H), 7.36 (t, 3J = 8.4 Hz, 1H), 6.51 (t, 3J = 8.5 Hz, 2H), 4.01 (t, 3J = 6.5 Hz, 4H), 1.86-1.76 (m, 4H), 1.51-1.41 (m, 4H), 1.38-1.21 (m, 16H), 0.90-0.84 (m, 6H).

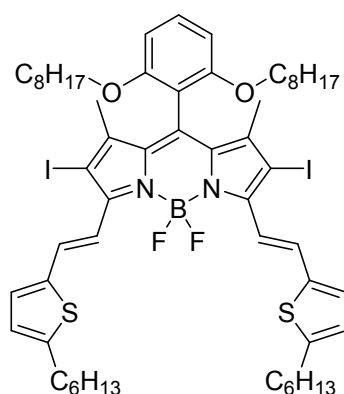
Compound 4.15



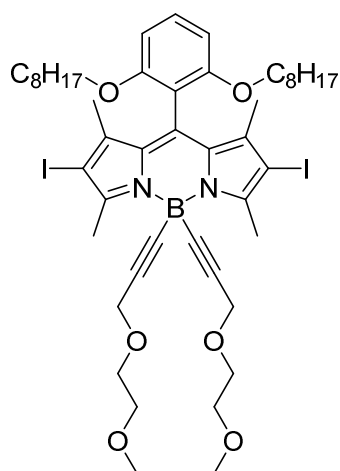
Compound **4.14** (2.13 g, 5.869 mmol) was placed in a dry flask under argon atmosphere. Distilled DCM (40 mL), 2,4-dimethylpyrrole (1.33 mL, 12.912 mmol, 2.2 eq) and one drop of TFA were successively added. The solution was stirred at room temperature, under light cover for 1 h. It turned to orange and then to red. The mixture was then washed with a solution of NaOH 1M and water. The aqueous phase was extracted with dichloromethane. The combined organic phase was dried over MgSO_4 or absorbent cotton and the solvents were evaporated under reduced pressure. Distilled DCM (40 mL) was then added to the crude material. DDQ (1.46 g, 6.456 mmol, 1.1 eq) was added in one portion and the solution turned to dark red. The mixture was stirred at room temperature for 2 h. NEt_3 (4.9 mL, 35.214 mmol, 6 eq) and $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (5.9 mL, 46.952, 8eq) were successively added and the solution was left to stir at room temperature overnight. It was then washed several times with water. The aqueous phase was extracted with dichloromethane. The combined organic phase was dried over MgSO_4 or absorbent cotton and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by two columns chromatography (1st: silica gel, solvent: 50/50 petroleum ether/DCM; 2nd: silica gel, solvent: 50/50 petroleum ether/toluene) to afford compound **4.15** (1.014 g, 1.746 mmol, 30%) as red oil. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.31 (t, 3J = 8.4 Hz, 1H), 6.58 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H), 5.90 (s, 2H), 3.91 (t, 3J = 6.3 Hz, 4H), 2.54 (s, 6H), 1.61-1.54 (m, 4H), 1.51 (s, 6H), 1.31-1.21 (m, 4H), 1.21-1.09 (m, 16H), 0.86 (t, 3J = 7.2 Hz, 6H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 157.1, 154.0, 141.8, 136.7, 132.0, 130.7, 120.3, 113.3, 105.2, 68.7, 31.9, 29.4, 29.3, 29.2, 25.9, 22.8, 14.7, 14.2, 13.6.

Compound 4.16

Compound **4.15** (123.0 mg, 0.2118 mmol) was placed in a flask with DMF (10 mL). A solution of ICl (75.7 mg, 0.4661 mmol, 2.2 eq) in MeOH (10 mL) was added. The solution turned to pink. It was stirred 2 h at room temperature. It was then washed with a saturated solution of Na₂S₂O₃ and water. The aqueous phase was extracted with dichloromethane. The combined organic phase was dried over MgSO₄ or absorbent cotton and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, solvent: 70/30 petroleum ether/DCM) to afford compound **4.16** (141.9 mg, 0.1709 mmol, 80%) as red solid. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.36 (t, ³J = 8.4 Hz, 1H), 6.60 (d, ³J = 8.4 Hz, 2H), 3.90 (t, ³J = 6.2 Hz, 4H), 2.63 (s, 6H), 1.61-1.54 (m, 4H), 1.54 (s, 6H), 1.32-1.21 (m, 4H), 1.21-1.04 (m, 16H), 0.87 (t, ³J = 7.1 Hz, 6H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 157.0, 155.3, 144.2, 137.1, 131.8, 131.4, 112.8, 105.3, 84.7, 68.9, 32.0, 29.5, 29.4, 29.1, 26.0, 22.8, 16.1, 16.0, 14.3.

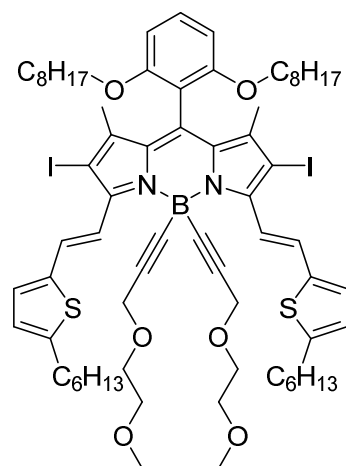
Compound 4.17

A solution of compound **4.16** (229.2 mg, 0.2754 mmol), 5-hexylthiophene-2-carbaldehyde (216.2 mg, 1.1014 mmol, 4 eq) and a crystal *p*TsOH in toluene (5 ml) and piperidine (1 ml) was refluxed at 140 °C and the solvents were evaporated until dryness. The mixture was diluted with dichloromethane and washed with water. The aqueous phase was extracted with dichloromethane. The combined organic phase was dried over MgSO₄ or absorbent cotton and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, solvent: 80/20 petroleum ether/DCM) to afford compound **4.17** (185.2 mg, 0.1558 mmol, 57%) as a green solid. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.21 (d, ³J = 16.3 Hz, 2H), 7.39 (d, ³J = 16.1 Hz, 2H), 7.36 (t, ³J = 8.3 Hz, 1H), 7.09 (d, ³J = 3.5 Hz, 2H), 6.74 (d, ³J = 3.6 Hz, 2H), 6.60 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H), 3.91 (t, ³J = 6.2 Hz, 4H), 2.84 (t, ³J = 7.6 Hz, 4H), 1.77-1.67 (m, 4H), 1.61-1.53 (m+s, 4H+6H), 1.45-1.29 (m, 12H), 1.24-1.06 (m, 20H), 0.91 (t, ³J = 6.9 Hz, 6H), 0.81 (t, ³J = 7.2 Hz, 6H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 157.3, 148.9, 144.4, 140.8, 139.4, 133.8, 133.3, 132.0, 131.4, 129.1, 125.4, 117.3, 114.2, 113.3, 105.2, 83.1, 68.9, 53.6, 34.0, 32.1, 32.0, 31.7, 31.6, 31.5, 30.8, 29.8, 29.5, 29.5, 29.4, 29.1, 28.9, 26.1, 22.9, 22.8, 22.7, 16.5, 14.3, 14.2.

Compound 4.18

In a Schlenk tube was added ethylmagnesiumbromide (0.9 M, 2.9 mL, 2.629 mmol, 5 eq) to a stirred solution of 3-(2-methoxyethoxy)prop-1-yne (0.38 mL, 3.1548 mmol, 6 eq) in anhydrous THF. The mixture was stirred at 60 °C for 2 h. The resulting anion was then transferred via cannula to a solution of compound **4.16** (437.7 mg, 0.5258 mmol) in anhydrous THF. The solution was stirred at 60 °C overnight. A solution of HCl 1M was added, and the solution was extracted with dichloromethane. The organic layer was dried over MgSO₄ or absorbent cotton and the solvent was evaporated under reduced pressure. The crude product

was purified by column chromatography (silica gel, solvent: 90/10 petroleum ether/ethyl acetate) followed by a recrystallization from Et₂O/MeOH to afford compound **4.18** (401.7 mg, 0.3936 mmol, 75%) as an orange solid. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.35 (t, ³J = 8.4 Hz, 1H), 6.58 (d, ³J = 8.4 Hz, 2H), 4.17 (s, 4H), 3.89 (t, ³J = 6.2 Hz, 4H), 3.68-3.63 (m, 4H), 3.57-3.53 (m, 4H), 3.37 (s, 6H), 2.81 (s, 6H), 1.59-1.51 (m+s, 4H+6H), 1.30-1.20 (m, 4H), 1.20-1.02 (m, 16H), 0.87 (t, ³J = 7.3 Hz, 6H). ¹³C NMR (100 MHz CDCl₃): δ = 157.0, 154.6, 142.2, 136.8, 131.2, 129.8, 124.8, 113.3, 105.1, 90.7, 85.1, 71.9, 68.9, 68.6, 59.6, 59.0, 32.0, 31.6, 30.4, 30.3, 29.8, 29.8, 29.5, 29.4, 29.0, 25.9, 22.9, 17.6, 16.2, 14.3, 14.2.

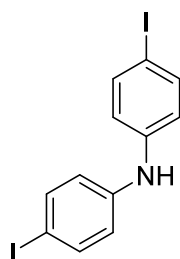
Compound 4.19

In a Schlenk tube was added ethylmagnesiumbromide (0.9 M, 2 mL, 1.799 mmol, 5 eq) to a stirred solution of 3-(2-methoxyethoxy)prop-1-yne (0.26 mL, 2.158 mmol, 6 eq) in anhydrous THF. The mixture was stirred at 60 °C for 2 h. The resulting anion was then transferred via cannula to a solution of compound **4.17** (427.7 mg, 0.3597 mmol) in anhydrous THF. The solution was stirred at 60 °C overnight. Water was added, and the solution was extracted with dichloromethane. The organic layer was dried over MgSO₄ or absorbent cotton and the solvent was evaporated under reduced pressure. The crude product was

purified by column chromatography (silica gel, solvent: 90/10 petroleum ether/ethyl acetate) to afford compound **AM343** (476.8 mg, 0.3462 mmol, 96%) as a green solid. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.09 (d, ³J = 16.4 Hz, 2H), 7.96 (d, ³J = 16.3 Hz, 2H), 7.36 (t, ³J = 8.4 Hz, 1H), 7.07 (d, ³J = 3.6 Hz, 2H), 6.75 (d, ³J = 3.6 Hz, 2H), 6.59 (d, ³J = 8.4 Hz, 2H), 4.15 (s, 4H), 3.90 (t, ³J = 6.2 Hz, 4H), 3.60-3.56 (m, 4H), 3.31-3.27 (m, 4H), 3.27 (s, 6H), 2.85 (t, ³J = 7.8 Hz, 4H), 1.78-1.67 (m, 4H),

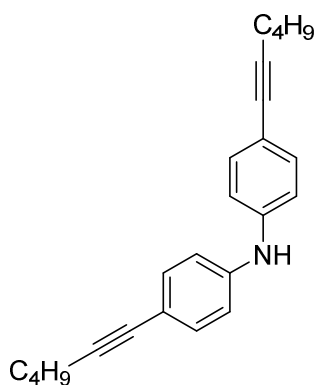
1.62-1.53 (m+s, 4H+6H), 1.45-1.03 (m, 26H), 0.91 (t, $^3J = 6.7$ Hz, 6H), 0.81 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 157.4, 148.4, 148.0, 145.1, 143.2, 141.0, 131.8, 130.0, 128.1, 125.3, 124.9, 120.9, 119.7, 106.2, 105.2, 81.7, 71.8, 68.8, 68.2, 59.4, 58.9, 32.1, 31.7, 30.8, 30.5, 29.8, 29.6, 29.5, 29.1, 29.0, 26.1, 22.9, 22.8, 16.6, 14.3, 14.2$.

Compound 4.20

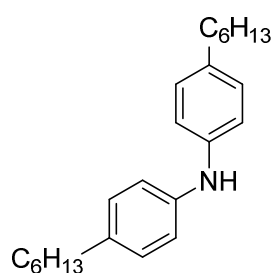


Diphenylamine (5.0 g, 29.56 mmol) was placed in a flask with CHCl_3 (100 mL). A solution ICl (14.4 g, 88.68 mmol, 3 eq) in MeOH (50 mL) was added dropwise at 0 °C. The solution was then stirred for 3 h at room temperature. The mixture was then washed with a saturated solution of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ and water. The aqueous phase was extracted with dichloromethane. The combined organic phase was dried over MgSO_4 or absorbent cotton and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was first purified by column chromatography (silica gel, solvent: 95/5 petroleum ether/ethyl acetate) and then recrystallized in hot dichloromethane to afford compound **4.20** (11.5 g, 27.32 mmol, 92%) as pale colorless solid. ^1H NMR (400 MHz CDCl_3): $\delta = 7.46$ (d, $^3J = 8.8$ Hz, 4H), 6.74 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H).

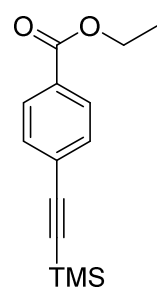
Compound 4.21



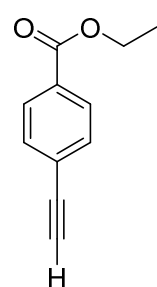
A solution of compound **4.20** (11.5 g, 27.32 mmol), in THF (200 mL) and DIPA (100 mL) was degassed with argon for 1 h. Hexyne (7.9 mL, 68.49 mmol, 2.5 eq), CuI (104 mg, 0.546 mmol, 2% mol) and $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (192 mg, 0.274 mmol, 1% mol) were then successively added. The mixture was heated at 80 °C overnight. The mixture was then washed with water. The aqueous phase was extracted with dichloromethane. The combined organic phase was dried over MgSO_4 or absorbent cotton and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, solvent: 90/10 petroleum ether/ethyl acetate) to afford compound **4.21** (8.4 g, 25.56 mmol, 93%) as colorless oil. ^1H NMR (400 MHz CDCl_3): $\delta = 7.30$ (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4H), 6.95 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4H), 5.78 (s, 1H), 2.41 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 4H), 1.66-1.56 (m, 4H), 1.54-1.44 (m, 4H), 0.96 (t, $^3J = 7.3$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (100 MHz CDCl_3): $\delta = 141.9, 132.8, 117.5, 116.6, 89.2, 80.6, 31.1, 22.2, 19.3, 13.8$.

Compound 4.22

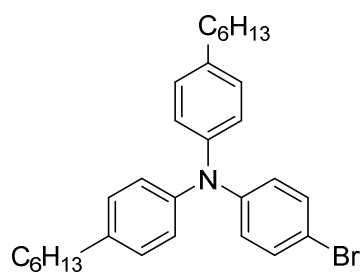
A solution of compound **4.21** (8.4 g, 25.56 mmol) in AcOEt (100 mL), EtOH (100 mL) and water (10 mL) was degassed with argon for 20 min. Pd/C 10% (242 mg, 0.227 mmol, 10% mol) was then added and the mixture was degassed with argon for 20 min. It was then degassed with H₂ for 3 h and then heated overnight at 60 °C under H₂ atmosphere. The mixture was filtered through a pad a celite and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, solvent: 75/25 petroleum ether/DCM) to afford compound **4.22** (8.3 g, 25.56 mmol, 96%) as colorless oil. ¹H NMR (400 MHz CDCl₃): δ = 7.06 (d, ³J = 8.2 Hz, 4H), 6.97 (d, ³J = 7.9 Hz, 4H), 2.54 (t, ³J = 7.6 Hz, 4H), 1.62-1.55 (m, 4H), 1.39-1.27 (m, 12H), 0.89 (t, ³J = 6.6 Hz, 6H). ¹³C NMR (50 MHz CDCl₃): δ = 141.4, 135.6, 129.3, 118.0, 35.4, 31.9, 31.8, 29.2, 22.8, 14.3.

Compound 4.23

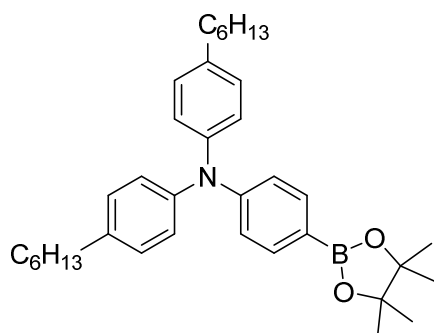
A solution of ethyl iodobenzoate (2.30 g, 8.322 mmol) in THF (10 mL) and TEA (10 mL) was degassed with argon for 1 h. Ethynyltrimethylsilane (1.2 mL, 8.693, 1.2 eq), CuI (138 mg, 0.724 mmol, 10% mol) and [Pd(PPh₃)₂Cl₂] (254 mg, 0.362 mmol, 5% mol) were then successively added. The mixture was heated at 50 °C overnight. The mixture was then washed with water. The aqueous phase was extracted with dichloromethane. The combined organic phase was dried over MgSO₄ or absorbent cotton and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, solvent: 95/5 petroleum ether/ethyl acetate) to afford compound **4.23** (2.03 g, 8.231 mmol, quantitative) as colorless oil. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.97 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H), 7.51 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H), 4.37 (q, ³J = 7.2 Hz, 2H), 1.39 (t, ³J = 7.2 Hz, 3H), 0.26 (s, 9H).

Compound 4.24

A mixture of compound **4.23** (2.03 g, 8.231 mmol) and potassium carbonate (1.25 g, 9.0574 mmol, 1.1 eq) in EtOH (30 mL) was stirred at room temperature for 2 h. Water and dichloromethane were added. The aqueous phase was extracted with dichloromethane. The combined organic phase was dried over MgSO₄ or absorbent cotton and the solvents were evaporated under reduced pressure. Compound **4.24** was obtained and did not need any further purification (1.36 g, 7.805 mmol, 95 %). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.00 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H), 7.54 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H), 4.38 (q, ³J = 7.1 Hz, 2H), 3.22 (s, 1H), 1.39 (t, ³J = 7.2 Hz, 3H).

Compound 4.25

A solution of compound **4.22** (751.2 mg, 2.225 mmol), 1-bromo-4-iodobenzene (755.7 mg, 2.671 mmol, 1.2 eq), sodium tert-butoxide (320.7 mg, 3.3375 mmol, 1.5 eq) and (1R,2R)-cyclohexane-1,2-diamine (50.8 mg, 0.445 mmol, 20% mol) in dioxane (10 mL) was degassed with argon for 30 min. CuI (42.4 mg, 0.2225 mmol, 10% mol) was then added and the mixture was heated at 130 °C for 24 h. Once cooled down to room temperature, the mixture was washed with water. The aqueous phase was extracted with dichloromethane. The combined organic phase was dried over MgSO₄ or absorbent cotton and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, solvent: 100% petroleum ether) to afford compound **4.25** (557.2 g, 1.131 mmol, 51%) as yellowish oil. ¹H NMR (400 MHz CDCl₃): δ = 7.29 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H), 7.08 (d, ³J = 8.3 Hz, 4H), 7.00 (d, ³J = 8.4 Hz, 4H), 6.91 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H), 2.58 (t, ³J = 7.7 Hz, 4H), 1.66-1.59 (m, 4H), 1.41-1.29 (m, 12H), 0.94-0.90 (m, 6H). ¹³C NMR (100 MHz CDCl₃): δ = 147.6, 145.2, 138.1, 132.0, 129.4, 124.7, 124.2, 113.8, 35.5, 31.9, 31.6, 29.2, 22.8, 14.2.

Compound 4.26

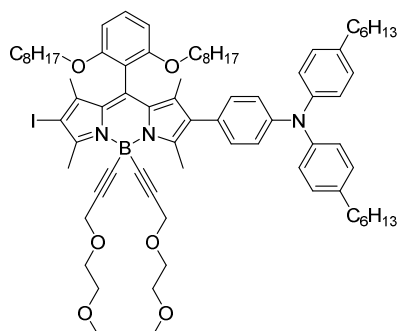
This compound was prepared in two different ways.

Way 1: A solution of compound **4.25** (358.3 mg, 0.728 mmol), bispinacolborane (203.0 mg, 0.799 mmol, 1.1 eq) and potassium acetate (214.2 mg, 2.181 mmol, 3 eq) in dioxane (10 mL) was degassed with argon for 30 min. [Pd(dppf)Cl₂] (119 mg, 0.146 mmol, 20% mol) was then added and the mixture was heated at 95 °C for 24 h. Once cooled down to room temperature, it was then filtered through a celite pad and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, solvent: 80/20 petroleum ether/DCM) to afford compound **4.26** (274.7 mg, 0.509 mmol, 70%) as colorless oil.

Way 2: Compound **4.25** (2.82 g, 5.431 mmol) was placed in a dry Schlenk tube under argon. Freshly distilled THF (50 mL) was then added. *n*-BuLi (1.6 M, 4.3 mL, 6.877 mmol, 1.2 eq) was added dropwise at -78 °C. The solution turned to red. It was stirred 45 min at -78 °C. Then, Isopropoxyboronic acid pinacol ester (1.5 mL, 7.451 mmol, 1.3 eq) was added dropwise. The solution turned to yellow. It was stirred for 30 min at -78 °C and then at room temperature for 1 h. The solution was quenched with water. The aqueous phase was extracted with

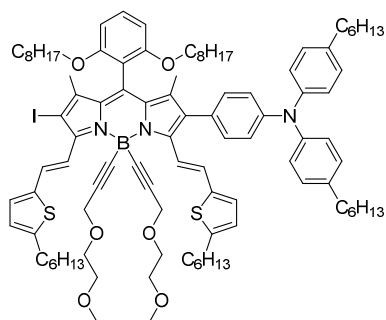
dichloromethane. The combined organic phase was dried over MgSO_4 or absorbent cotton and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, solvent: 80/20 \rightarrow 50/50 petroleum ether/DCM) to afford compound **4.26** (2.24 g, 4.151 mmol, 72%) as colorless oil. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.55 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H), 6.98 (d, 3J = 8.5 Hz, 4H), 6.93 (d, 3J = 8.5 Hz, 4H), 6.90 (d, 3J = 8.4 Hz, 2H), 2.48 (t, 3J = 7.8 Hz, 4H), 1.56-1.49 (m, 4H), 1.29-1.18 (m, 24H), 0.83-0.80 (m, 6H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 151.1, 145.1, 138.3, 135.9, 129.3, 125.2, 120.8, 83.6, 35.6, 31.9, 31.6, 29.2, 25.0, 22.8, 14.2.

Compound 4.27



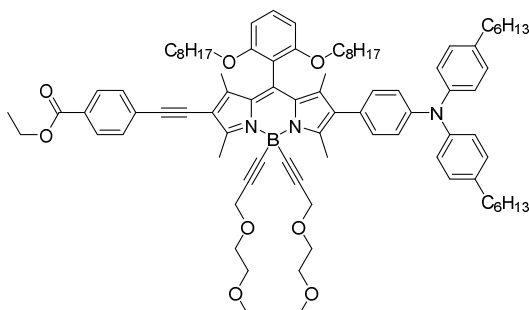
A solution of compounds **4.18** (401.7 mg, 0.3936 mmol), **4.26** (212.4 mg, 0.3936 mmol, 1.0 eq) and K_2CO_3 (108.9 mg, 0.7872 mmol, 2 eq) in THF (10 mL) and water (1 mL) was degassed with argon for 30 min. $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (46 mg, 0.0394 mmol, 10% mol) was added to the solution. It was stirred at 45 °C overnight. The mixture was diluted with dichloromethane and washed with water. The aqueous phase was extracted with

dichloromethane. The combined organic phase was dried over MgSO_4 or absorbent cotton and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, solvent: 95/5 \rightarrow 80/20 petroleum ether/ethyl acetate) to afford compound **4.27** (144.9 mg, 0.1109 mmol, 28%) as a red solid. 280.7 mg (70%) of starting material **4.18** were also collected. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.54 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H), 7.32 (t, 3J = 8.3 Hz, 1H), 7.08- 6.97 (m, 10H), 6.58 (d, 3J = 8.3 Hz, 2H), 4.19 (s, 4H), 3.91 (t, 3J = 6.2 Hz, 4H), 3.70-3.64 (m, 4H), 3.57-3.53 (m, 4H), 3.36 (s, 6H), 2.81 (s, 3H), 2.73 (s, 3H), 2.58-2.52 (m, 4H), 1.65-1.56 (m, 8H), 1.54 (s, 3H), 1.47 (s, 3H), 1.37-1.19 (m, 32H), 0.92-0.80 (m, 12H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 157.2, 152.3, 147.8, 147.2, 145.5, 139.4, 138.6, 132.3, 132.2, 131.6, 131.3, 130.0, 129.8, 129.6, 129.2, 129.0, 128.7, 126.7, 126.5, 124.7, 124.6, 124.1, 122.1, 119.2, 114.2, 105.1, 93.8, 87.0, 71.9, 68.7, 68.5, 64.8, 61.3, 61.1, 59.8, 59.1, 36.7, 35.5, 35.0, 34.7, 34.4, 32.1, 32.0, 31.9, 31.6, 31.6, 31.2, 30.5, 30.3, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 28.8, 26.0, 22.9, 14.5, 14.5, 14.4, 14.3.

Compound 4.28

A solution of compounds **4.19** (186.3 mg, 0.1353 mmol), **4.26** (73.0 mg, 0.1353 mmol, 1.0 eq) and K_2CO_3 (22.4 mg, 0.1624 mmol, 1.2 eq) in THF (5 mL) and water (1 mL) was degassed with argon for 30 min. $[Pd(PPh_3)_4]$ (15.6 mg, 0.135 mmol, 10% mol) was added to the solution. It was stirred at 50 °C for 48 h. The mixture was diluted with dichloromethane and washed with water. The aqueous phase was extracted with

dichloromethane. The combined organic phase was dried over $MgSO_4$ or absorbent cotton and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, solvent: 90/10 petroleum ether/ethyl acetate) to afford compound **4.28** (90.0 mg, 0.0541 mmol, 40%) as a green solid. 47.0 mg (25%) of starting material **4.19** were also collected. 1H NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 8.69 (d, 3J = 16.1 Hz, 1H), 8.65 (d, 3J = 16.1 Hz, 1H), 7.20-7.12 (m overlapping with solvent, 5H), 7.07 (d, 3J = 3.6 Hz, 1H), 7.02-6.95 (m, 7H), 6.88 (d, 3J = 16.3 Hz, 1H), 6.80 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H), 6.52 (d, 3J = 3.4 Hz, 1H), 6.50 (d, 3J = 3.6 Hz, 1H), 6.40 (d, 3J = 8.4 Hz, 2H), 4.36 (s, 4H), 4.04 (t, 3J = 4.04 Hz, 4H), 3.94-3.81 (m, 4H), 3.71-3.57 (m, 4H), 3.44 (t, 3J = 4.9 Hz, 4H), 3.20 (s, 6H), 2.97 (t, 3J = 7.6 Hz, 4H), 2.60-2.40 (m, 12H), 1.87 (s, 3H), 1.72 (s, 3H), 1.57-1.04 (m, 44H), 0.96-0.84 (m, 18H). ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6): δ = 172.7, 158.0, 152.7, 151.6, 148.6, 147.3, 146.2, 141.9, 140.6, 139.3, 138.9, 137.8, 136.2, 134.8, 133.1, 132.0, 131.8, 131.1, 130.9, 129.7, 125.6, 125.5, 125.2, 124.9, 124.7, 124.7, 123.6, 120.3, 120.0, 114.5, 105.4, 72.2, 69.1, 64.5, 59.8, 58.7, 36.8, 35.8, 35.2, 34.6, 34.4, 34.3, 32.5, 32.4, 32.1, 32.0, 31.9, 31.9, 31.9, 31.5, 30.8, 30.5, 30.2, 30.2, 30.1, 30.1, 30.0, 29.9, 29.7, 29.6, 29.4, 29.4, 29.2, 29.1, 26.3, 23.3, 23.1, 23.0, 16.7, 14.5, 14.4, 14.3.

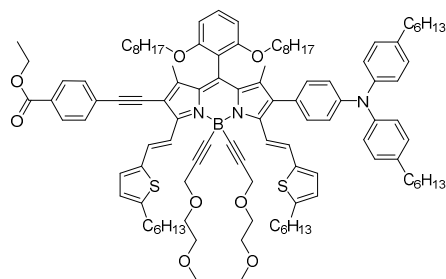
Compound 4.29

A solution of compounds **4.27** (190.0 mg, 0.1454 mmol) and **4.24** (51.0 mg, 0.2909 mmol, 2 eq) in benzene (5 mL) and NEt_3 (5 mL) was degassed with argon for 30 min. CuI (6 mg, 0.0315 mmol, 20% mol) and $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (10 mg, 0.0142 mmol, 10% mol) were then successively added. The solution was heated at 60 °C overnight. The mixture was

diluted with dichloromethane and washed with an HCl 1M solution and water. The aqueous phase was extracted with dichloromethane. The combined organic phase was dried over $MgSO_4$ or absorbent cotton and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, solvent: 90/10 petroleum

ether/ethyl acetate) to afford compound **4.29** (141.9 mg, 0.1049 mmol, 72%) as a red solid. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.98 (d, 3J = 8.4 Hz, 2H), 7.47 (d, 3J = 8.4 Hz, 2H), 7.33 (t, 3J = 8.4 Hz, 2H), 7.09-8.98 (m, 12H), 6.59 (d, 3J = 8.4 Hz, 2H), 4.38 (q, 3J = 7.3 Hz, 2H), 4.20 (s, 4H), 3.92 (t, 3J = 6.3 Hz, 4H), 3.71-3.64 (m, 4H), 3.58-3.51 (m, 4H), 3.36 (s, 6H), 2.89 (s, 3H), 2.75 (s, 3H), 2.55 (t, 3J = 7.7 Hz, 4H), 1.65 (s, 3H), 1.63-1.55 (m, 8H), 1.50 (s, 3H), 1.44-1.08 (m, 32H), 1.40 (t, 3J = 7.2 Hz, 3H), 0.89 (t, 3J = 6.6 Hz, 6H), 0.78 (t, 3J = 6.9 Hz, 6H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 166.4, 157.3, 156.3, 147.2, 145.5, 139.2, 137.9, 134.1, 131.6, 131.0, 130.9, 129.6, 129.5, 129.3, 129.2, 129.0, 127.0, 124.7, 122.1, 113.7, 113.5, 105.2, 95.1, 90.8, 87.4, 72.0, 68.8, 68.6, 61.2, 59.8, 59.1, 35.6, 32.0, 31.9, 31.6, 29.5, 29.4, 29.2, 26.0, 22.8, 22.8, 15.4, 15.1, 14.5, 14.2, 12.5, 12.3.

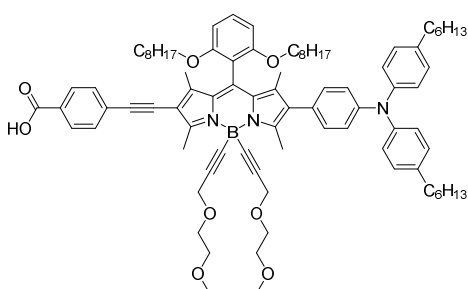
Compound 4.30



A solution of compounds **4.28** (131.3 mg, 0.0790 mmol) and **4.24** (20.6 mg, 0.1184 mmol, 1.5 eq) in benzene (5 mL) and NEt_3 (5 mL) was degassed with argon for 30 min. CuI (3 mg, 0.0158 mmol, 20% mol) and $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (6 mg, 0.0079 mmol, 10% mol) were then successively added. The solution was heated at 60 °C for 6 h. The mixture was diluted with dichloromethane and washed with an HCl 1M

solution and water. The aqueous phase was extracted with dichloromethane. The combined organic phase was dried over MgSO_4 or absorbent cotton and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, solvent: 90/10 petroleum ether/ethyl acetate) followed by a recrystallization from $\text{Et}_2\text{O}/\text{MeOH}$ to afford compound **4.30** (48.2 mg, 0.0282 mmol, 37%) as a green solid. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.29 (d, 3J = 16.0 Hz, 1H), 8.10 (d, 3J = 16.1 Hz, 1H), 8.02 (d, 3J = 7.9 Hz, 2H), 8.00 (d, 3J = 16.2 Hz, 1H), 7.52 (d, 3J = 8.3 Hz, 2H), 7.34 (t, 3J = 8.3 Hz, 1H), 7.13-6.98 (m, 13H), 6.80 (d, 3J = 3.5 Hz, 1H), 6.76 (d, 3J = 3.5 Hz, 1H), 6.71 (d, 3J = 3.5 Hz, 1H), 6.60 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H), 6.60 (d, 3J = 16.0 Hz, 1H), 4.39 (q, 3J = 7.1 Hz, 2H), 4.21 (s, 4H), 3.94 (t, 3J = 6.2 Hz, 4H), 3.70-3.61 (m, 4H), 3.30 (t, 3J = 4.4 Hz, 4H), 3.26 (s, 6H), 2.90-2.80 (m, 4H), 2.56 (t, 3J = 7.7 Hz, 4H), 1.79-1.67 (m, 4H), 1.70 (s, 3H), 1.64-1.54 (m, 8H), 1.42 (s, 3H), 1.46-1.08 (m, 40H), 0.95-0.84 (m, 12H), 0.73 (d, 3J = 6.6 Hz, 6H).

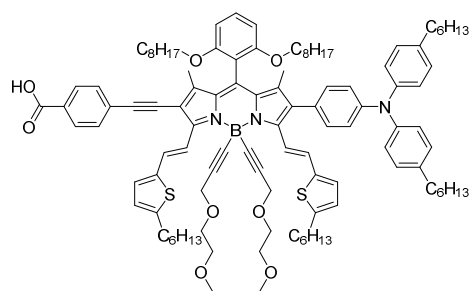
Compound 4.31



Compound **4.29** (141.9 mg, 0.1049 mmol) was placed in a flask with THF (3 mL), EtOH (1 mL) and water (1 mL). NaOH (168 mg, 4.196 mmol, 40 eq) was added and the solution was stirred until the starting material totally

disappeared. The mixture was diluted with dichloromethane and washed with an HCl 1M solution and water. The aqueous phase was extracted with dichloromethane. The combined organic phase was dried over MgSO_4 or absorbent cotton and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product purified by column chromatography (silica gel, solvent: 95/5 ethyl acetate/acetic acid) to afford compound **4.31** (26.6 mg, 0.0200 mmol, 19%) as a red solid. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.02 (d, 3J = 8.3 Hz, 2H), 7.50 (d, 3J = 8.4 Hz, 2H), 7.33 (t, 3J = 8.4 Hz, 1H), 7.08-6.99 (m, 12H), 6.60 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H), 4.20 (s, 4H), 3.92 (t, 3J = 6.3 Hz, 4H), 3.70-3.65 (m, 4H), 3.57-3.53 (m, 4H), 3.36 (s, 6H), 2.89 (s, 3H), 6.18 (s, 3H), 2.55 (t, 3J = 7.8 Hz, 2H), 1.66 (s, 3H), 1.63-1.54 (m, 8H), 1.50 (s, 3H), 1.38-1.07 (m, 32H), 0.90-0.85 (m, 6H), 0.78 (t, 3J = 7.0 Hz, 6H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 165.6, 157.2, 156.5, 154.5, 147.1, 145.5, 139.1, 137.8, 137.1, 134.3, 134.1, 131.6, 131.0, 129.9, 129.3, 128.9, 126.8, 124.7, 122.0, 113.5, 113.3, 105.1, 95.0, 90.7, 88.0, 71.9, 68.7, 68.6, 63.2, 59.8, 59.1, 35.5, 32.1, 32.0, 31.9, 31.6, 29.9, 29.5, 29.4, 29.2, 29.2, 26.0, 22.9, 22.8, 15.4, 15.1, 14.3, 12.5, 12.3.

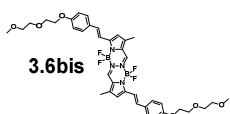
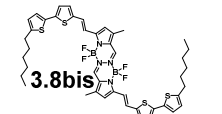
Compound 4.32



Compound **4.30** (45.1 mg, 0.0264 mmol) was placed in a flask with THF (2 mL), EtOH (0.5 mL) and water (0.5 mL). NaOH (1.6 mg, 0.0396 mmol, 1.5 eq) was added and the solution was stirred for 2 h. The mixture was diluted with dichloromethane and washed with an HCl 1M solution and water. The aqueous phase was extracted with

dichloromethane. The combined organic phase was dried over MgSO_4 or absorbent cotton and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was washed with pentane and Et_2O to afford compound **4.32** (39.0 mg, 0.0232 mmol, 88%) as a green solid. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.27 (d, 3J = 15.9 Hz, 1H), 8.09 (d, 3J = 16.1 Hz, 1H), 8.07 (d, 3J = 8.4 Hz, 2H), 7.99 (d, 3J = 16.0 Hz, 1H), 7.54 (d, 3J = 8.3 Hz, 2H), 7.34 (t, 3J = 8.3 Hz, 1H), 7.11-7.01 (m, 13H), 6.80 (d, 3J = 3.5 Hz, 1H), 6.76 (d, 3J = 3.5 Hz, 1H), 6.71 (d, 3J = 3.5 Hz, 1H), 6.60 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H), 6.60 (d, 3J = 16.0 Hz, 1H), 4.21 (s, 4H), 3.93 (t, 3J = 6.4 Hz, 4H), 3.69-3.61 (m, 4H), 3.30 (t, 3J = 4.5 Hz, 4H), 3.26 (s, 6H), 2.90-2.80 (m, 4H), 2.56 (t, 3J = 7.8 Hz, 4H), 1.79-1.67 (m, 4H) 1.70 (s, 6H), 1.65-1.56 (m, 8H), 1.42 (s, 3H), 1.46-1.08 (m, 40H), 0.95-0.84 (m, 12H), 0.73 (d, 3J = 6.6 Hz, 6H). ^{13}C NMR (100 MHz CDCl_3): δ = 157.5, 151.1, 148.9, 148.4, 147.9, 145.5, 141.4, 141.1, 137.7, 137.3, 134.0, 133.8, 132.4, 132.3, 131.4, 130.7, 130.4, 129.9, 129.3, 128.7, 128.6, 127.3, 125.4, 124.4, 123.3, 119.4, 113.7, 111.6, 108.6, 105.0, 96.0, 91.6, 84.6, 71.8, 68.7, 68.2, 59.5, 58.9, 35.5, 32.1, 31.9, 31.8, 31.7, 31.7, 30.8, 29.8, 29.6, 29.5, 29.4, 29.2, 29.2, 29.1, 26.1, 22.9, 22.8, 14.2.

Crystal data and Structure refinement

Identification code			
CRYSTAL DATA			
Empirical formula	C ₃₈ H ₄₄ B ₂ F ₄ N ₄ O ₆	C ₄₄ H ₄₈ B ₂ F ₄ N ₄ S ₄	
Formula weight	750.39	858.72	
Crystal system	Triclinic	Triclinic	
Space group	P -1	P -1	
Unit cell dimensions	a (Å)	9.7881(2)	8.3989(2)
	b (Å)	13.2333(4)	14.2716(4)
	c (Å)	16.5195 (17)	18.5507(13)
	α (°)	67.596(5)	94.761(7)
	β (°)	77.669(6)	96.451(7)
	γ (°)	72.069(5)	101.646(7)
Volume (Å ³)	1870.86(17)	2151.23(18)	
Z, Z'	2, 1	2, 1	
Calcd density (Mg/m ³)	1.332	1.326	
Wavelength (Å)	1.54187	1.54187	
Abs. coefficient μ (mm ⁻¹)	0.859	2.428	
F(000)	788	900	
DATA COLLECTION			
Crystal habit and size (mm)	Dark red prism 0.40 x 0.30 x 0.20	Dark violet plate 0.42 x 0.22 x 0.08	
Diffractometer	Rapid II mm007HF – CMF optics		
Temperature (K)	193(2)	213(2)	
θ range for data collection (°)	6.77 to 66.59	2.41 to 58.93	
Limiting indices	-11 ≤ h ≤ 11, -15 ≤ k ≤ 15, -18 ≤ l ≤ 19	-8 ≤ h ≤ 9, -15 ≤ k ≤ 15, -19 ≤ l ≤ 20	
Reflect° collected / unique	18916 / 6241	17489 / 6004	
R(int)	0.0422	0.0714	
Completeness to θ _{max} (%)	94.2 %	96.9	
Absorption correction Fs_Abscor (CrystalClear-SM)	Semi-empirical from equivalents		
Max. and min. transmission	0.84 and 0.59	0.82 and 0.61	
SOLUTION and REFINEMENT			
Solution method	Direct Methods		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	6234 / 280 / 517	6007 / 0 / 527	
Goodness-of-fit on F ²	1.175	0.944	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1	0.0565	0.059
	wR2	0.1427	0.1339
R indices (all data)	R1	0.0875	0.1764
	wR2	0.1927	0.1979
Largest diff. peak and hole (e. Å ³)	0.259 and -0.375	0.967 and -1.030	
CCDC deposit number	1045171	1045172	

Antoine MIRLOUP

Ingénierie moléculaire de nouveaux composants photoactifs pour le photovoltaïque organique.

Résumé

Au cours de ces travaux de thèse, deux axes d'études ont été développés. Ils consistent d'une part à la synthèse et la caractérisation de nouveaux complexes de bore, visant à être utilisés dans des cellules solaires organiques, ainsi qu'au développement de plateformes d'empilement π , permettant la modulation des propriétés structurales de semi-conducteurs organiques. Ainsi, le rendement de conversion énergétique de cellules solaires utilisant un BODIPY a été amélioré par l'addition de triazatruxènes sur ses positions β -pyrroliques. Le motif BOPHY, complexe di-nucléaire de bore, a été fonctionnalisé puis étudié optoélectroniquement. Le premier exemple d'utilisation d'un BOPHY dans une cellule solaire organique a également été effectué. Deux familles de BODIPYs ont été préparées en vue d'une utilisation dans des cellules solaires à colorant. Leur utilisation au sein d'une même structure a permis d'établir un nouveau record de conversion pour une telle utilisation d'un BODIPY.

Mots-clefs : BODIPY, BOPHY, cellule photovoltaïque organique, cellule solaire à colorant, Knœvenagel, triangulène, triazatruxène.

Abstract

During this thesis, boron complexes and π -stacking mediator planar moieties have been synthesized for photovoltaic applications. Thanks to the use of triazatruxene units on β -pyrrolic positions of a BODIPY core, the solar cells photoconversion efficiency has been increased. The BOPHY moiety, a di-nuclear boron complex, has been functionalized and optoelectronically studied. The first example of the use of BOPHY in organic solar cells has been performed. Two families of BODIPYs have also been prepared to be used in dye-sensitized solar cells. A new record of photoconversion efficiency for BODIPY based solar cells has been reached using a co-adsorption of two dyes having complementary absorptions within a unique solar cell.

Keywords: BODIPY, BOPHY, organic solar cell, dye-sensitized solar cell, Knœvenagel, triangulene, triazatruxene.