



**HAL**  
open science

# Synthèse de nouveaux semi-conducteurs organiques par arylation directe

Jérémie Grolleau

► **To cite this version:**

Jérémie Grolleau. Synthèse de nouveaux semi-conducteurs organiques par arylation directe. Chimie organique. Université d'Angers, 2016. Français. NNT : 2016ANGE0029 . tel-01460103

**HAL Id: tel-01460103**

**<https://theses.hal.science/tel-01460103>**

Submitted on 7 Feb 2017

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

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

# Thèse de Doctorat

Jérémie GROLLEAU

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du  
grade de Docteur de l'Université d'Angers  
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire*

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

**Discipline** : Chimie

**Spécialité** : Chimie Organique

**Unité de recherche** : Laboratoire MOLTECH-Anjou – UMR 6200

**Soutenu le** 25 novembre 2016

**Thèse N°** : 112469

## Synthèse de nouveaux semi-conducteurs organiques par arylation directe

### JURY

Rapporteurs : **Damien PRIM**, Professeur des universités, Université de Versailles  
**François TRAN VAN**, Professeur des universités, Université François Rabelais de Tours

Examineurs : **Annie-Claude GAUMONT**, Professeure des universités, Université de Caen  
**Frédéric GOHIER**, Maître de conférences, Université d'Angers

Directeur de Thèse : **Pierre FRERE**, Professeur des universités, Université d'Angers

Co-directeur de Thèse : **Stéphanie LEGOUPY**, Chargée de recherche, Université d'Angers

# Thèse de Doctorat

Jérémie GROLLEAU

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du  
grade de Docteur de l'Université d'Angers  
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire*

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

**Discipline** : Chimie

**Spécialité** : Chimie Organique

**Unité de recherche** : Laboratoire MOLTECH-Anjou – UMR 6200

**Soutenu le** 25 novembre 2016

**Thèse N°** : 112469

## Synthèse de nouveaux semi-conducteurs organiques par arylation directe

### JURY

Rapporteurs : **Damien PRIM**, Professeur des universités, Université de Versailles  
**François TRAN VAN**, Professeur des universités, Université François Rabelais de Tours

Examineurs : **Annie-Claude GAUMONT**, Professeure des universités, Université de Caen  
**Frédéric GOHIER**, Maître de conférences, Université d'Angers

Directeur de Thèse : **Pierre FRERE**, Professeur des universités, Université d'Angers

Co-directeur de Thèse : **Stéphanie LEGOUPY**, Chargée de recherche, Université d'Angers

# Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse. Je remercie Damien Prim de l'Université de Versailles et François Tran Van de l'Université de Tours pour avoir accepté d'être les rapporteurs. Je remercie également Annie-Claude Gaumont de l'Université de Caen pour sa participation au jury en tant que présidente.

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire MOLTECH-Anjou, dirigé par le professeur Marc Sallé, que je remercie pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Je remercie Jean Roncali, puis maintenant Philippe Blanchard pour m'avoir accueilli au sein de l'équipe Systèmes Conjugués Linéaires, ainsi que tous les membres qui la composent : Philippe Leriche, Maïténa Oçafrain, Clément Cabanetos, Lionel Sanguinet, Olivier Segut.

Je tiens tout particulièrement à remercier mes directeurs de thèse, Pierre Frère et Stéphanie Legoupy pour m'avoir accordé leurs confiances en acceptant d'encadrer ce travail. Je leur fais part de toute ma gratitude pour leurs encadrements, leurs conseils, et leurs soutiens le long de ces trois années. Je tiens également à remercier Frédéric Gohier, co-encadrant de thèse, pour toute son aide et sa connaissance sur tous les problèmes que j'ai pu rencontrer durant cette thèse. Je suis content d'avoir pu travailler en votre compagnie que cela soit pendant les bons et les mauvais moments. Vous avez toujours été présents pour me soutenir et me conseiller au cours de la thèse.

Merci à Clément Cabanetos pour toute sa connaissance et son aide précieuse sur la réalisation et la caractérisation des cellules solaires. Je te remercie pour toute ta bonne humeur que cela soit au laboratoire ou en dehors. Je remercie également Sylvie Dabos, pour son aide précieuse, et notamment pour les caractérisations en AFM des dispositifs.

Je souhaite aussi remercier Magali Allain pour tout le travail réalisé sur la résolution des structures cristallines. Je n'oublie pas non plus Valérie Bonnin pour son aide précieuse à la paillasse.

Merci à toutes les personnes du laboratoire qui ont contribué à ce travail de thèse : Coline Gaigne, stagiaire de BTS, pour son travail sur les liquides ioniques. Merci à Ingrid Freuze et Sonia Ouledkraim pour la spectrométrie de masse, Benjamin Ziegler pour la RMN, Valérie Bonnin et Cécile Mézière pour les analyses élémentaires, Nadège Blon pour la GC-MS.

Je remercie également Maïténa Oçafrain, directeur du département chimie de l'Université d'Angers, pour m'avoir accordé sa confiance pour exercer le rôle de moniteur pendant deux ans à l'UFR Science d'Angers.

Je remercie l'ensemble du laboratoire qui durant ces trois années qui chacun à leurs manières ont maintenu une sympathique ambiance au sein du laboratoire MOLTECH-Anjou.

Je tiens particulièrement à remercier Clément Dalinot et Fátima Aparicio, mes collègues de bureau de m'avoir supporté tous les jours. Merci tout particulièrement à Thibaud Menanteau et Clément Dalinot pour tous les bons moments passés depuis notre

## Remerciements

---

master. Je vous souhaite à tous le meilleur pour la suite. Je pense également à tous les autres doctorants et post-doctorants, Corentin Benoit, Antoine Labrunie « kArL », Antoine Busseau « La Veille », Sihame Bkhach, Pierre Josse « Pedro », Ewen Touzé, Maxime Leroux, Lara Faour, Martin Kévin, Gyorgy Szaloki, Maurizio Mastropasqua pour leurs bonnes ambiances.

Enfin mes pensées iront vers ma famille qui ont su toujours me soutenir et m'encouragé. Merci à mes parents, mes frères et ma sœur d'avoir été à mes côtés et de m'avoir soutenu pendant les bons et les mauvais jours. Merci pour tout ce que vous faites, je vous aime !

# Sommaire

---

<b>Sommaire .....</b>	<b>1</b>
<b>Liste des abréviations et symboles .....</b>	<b>6</b>
<b>Introduction Générale .....</b>	<b>9</b>
<b>Chapitre I - Les semi-conducteurs organiques par (hétéro)arylation directe .....</b>	<b>12</b>
<b>1.1. Généralités sur les semi-conducteurs organiques .....</b>	<b>13</b>
1.1.1. Les systèmes conjugués linéaires : Des polymères conducteurs aux semi-conducteurs organiques.....	13
1.1.1.a. Les polymères conducteurs .....	13
1.1.1.b. Caractères semi-conducteurs à l'état neutre .....	14
1.1.2. Les cellules solaires organiques.....	16
1.1.2.a. Principe de fonctionnement d'une cellule .....	17
1.1.2.b. Architecture des cellules : cellules PHJ & BHJ .....	18
1.1.2.c. La caractérisation des cellules solaires .....	19
<b>1.2. Ingénierie moléculaire pour la production de semi-conducteurs organiques pour l'OPV.....</b>	<b>20</b>
1.2.1. L'ingénierie moléculaire au service du gap .....	20
1.2.1.a. La structure quinoïde .....	20
1.2.1.b. La liaison éthylénique .....	21
1.2.1.c. La rigidification du système conjugué .....	22
1.2.1.d. Le concept donneur / accepteur .....	23
<b>1.3. Les matériaux donneurs et accepteurs pour l'OPV .....</b>	<b>24</b>
1.3.1. Les matériaux accepteurs .....	24
1.3.2. Exemples récents de matériaux donneurs .....	25
<b>1.4. L'arylation directe pour la synthèse des SCOs .....</b>	<b>27</b>
1.4.1. Mécanisme de l'arylation directe.....	29
1.4.2. L'arylation directe avec le thiophène.....	31
1.4.3. Utilisation de l'arylation directe pour la synthèse de semi-conducteurs organiques .....	33
1.4.4. Utilisation de l'arylation directe pour l'obtention de polymères. ....	36
<b>1.5. Conclusion.....</b>	<b>41</b>
<b>1.6. Références.....</b>	<b>42</b>
<b>Chapitre II - L'alcoxy-cyano-thiophène au cœur de molécules .....</b>	<b>46</b>
<b>2.1. Introduction .....</b>	<b>47</b>
<b>2.2. Série I – Systèmes Donneur-Accepteur avec un cœur thiophène disubstitué .....</b>	<b>51</b>
2.2.1. Etudes théoriques pour les différentes structures .....	52
2.2.2. Historique de la synthèse de <b>DA1</b> .....	53

2.2.3.	Synthèse .....	56
2.2.3.a.	Synthèse des aldéhydes.....	56
2.2.3.b.	Condensation de Knoevenagel.....	65
2.2.3.c.	Retour sur le calcul du facteur E .....	65
2.2.4.	Structures RX des composés.....	67
2.2.5.	Propriétés optiques des composés <b>DA1-3</b> .....	69
2.2.6.	Propriétés électrochimiques des composés <b>DA1-3</b> .....	70
2.2.7.	Propriétés thermiques des composés <b>DA1-3</b> .....	71
2.2.8.	Propriétés photovoltaïques des cellules solaires .....	72
2.2.8.a.	Cellules solaires à hétérojonction planaire .....	72
2.2.8.b.	Cellules solaires d'un mélange de <b>DA1</b> et de <b>DA2</b> .....	75
2.2.8.c.	Cellules solaires à réseaux interpénétrés (BHJ) .....	77
2.2.9.	Conclusion .....	78
<b>2.3.</b>	<b>Série II – Influence de l'accepteur .....</b>	<b>78</b>
2.3.1.	Introduction.....	78
2.3.2.	Synthèses des composés cibles .....	79
2.3.3.	Analyse cristallographique de <b>DB2</b> .....	80
2.3.4.	Modélisation moléculaire.....	82
2.3.5.	Propriétés optiques en solution .....	83
2.3.6.	Propriétés électrochimiques des composés <b>DB1-3</b> .....	84
2.3.7.	Propriétés photovoltaïques.....	85
2.3.8.	Conclusion .....	87
<b>2.4.</b>	<b>Série III – Système à cœur benzodifurane.....</b>	<b>87</b>
2.4.1.	Introduction.....	87
2.4.2.	Synthèse des composés D-A-D .....	91
2.4.2.a.	Synthèse du cœur benzodifurane .....	91
2.4.2.b.	Synthèse des molécules cibles .....	91
2.4.3.	Structure RX de <b>DAD1</b> .....	92
2.4.4.	Modélisation moléculaire des composés <b>DAD1-3</b> .....	93
2.4.5.	Propriétés optiques des composés <b>DAD1-3</b> .....	94
2.4.6.	Propriétés électrochimiques des composés <b>DAD1-3</b> .....	95
2.4.7.	Propriété photovoltaïque de <b>DAD1</b> .....	96
2.4.8.	Conclusion .....	97
<b>2.5.</b>	<b>Bilan.....</b>	<b>97</b>
<b>2.6.</b>	<b>Références.....</b>	<b>99</b>

<b>Chapitre III - Polymérisation par arylation directe de monomère donneur / accepteur .....</b>	<b>101</b>
<b>3.1. Introduction .....</b>	<b>102</b>
<b>3.2. Modélisation des polymères .....</b>	<b>109</b>
<b>3.3. Synthèse .....</b>	<b>112</b>
3.3.1. Synthèse de monomère avec une chaîne thioéther .....	112
3.3.2. Couplage de Stille C-S via des dérivés de l'étain supportés sur liquide ionique .....	114
3.3.3. Iodation des monomères.....	117
3.3.4. Premiers essais de polymérisation par arylation directe .....	118
3.3.5. Synthèse des monomères avec des longues chaînes solubilisantes .....	120
3.3.6. Polymérisation des monomères <b>14-16</b> .....	121
<b>3.4. Analyses thermiques des polymères .....</b>	<b>122</b>
<b>3.5. Analyses des polymères en chromatographie d'exclusion stérique .....</b>	<b>123</b>
<b>3.6. Propriétés optiques des polymères .....</b>	<b>123</b>
<b>3.7. Propriétés électrochimiques des polymères.....</b>	<b>124</b>
<b>3.8. Propriétés photovoltaïques des polymères .....</b>	<b>127</b>
<b>3.9. Conclusion .....</b>	<b>129</b>
<b>3.10. Références.....</b>	<b>130</b>
<b>Chapitre IV - Exploration autour du furane et du benzofurane pour l'obtention de matériaux émissifs à l'état solide .....</b>	<b>132</b>
<b>4.1. Introduction .....</b>	<b>133</b>
4.1.1. Le furane dans les systèmes conjugués .....	133
4.1.2. Le benzofurane dans les systèmes conjugués .....	135
4.1.3. Effets ACQ vs AIE .....	138
<b>4.2. Luminophores basés sur l'unité cyano-vinylbenzofurane .....</b>	<b>140</b>
4.2.1. Synthèse des luminophores. ....	140
4.2.1.a. Synthèse du benzofurane vinyène <b>20</b> .....	140
4.2.1.b. Synthèse des composés <b>21</b> à <b>24</b> .....	141
4.2.1.c. Synthèse des composés étendus <b>25</b> et <b>26</b> . ....	142
<b>4.3. Propriétés optiques des composés 20 – 26.....</b>	<b>144</b>
4.3.1. Calculs théoriques.....	144
4.3.2. Absorption et émission en solution dans l'éthanol .....	145
4.3.3. Emission à l'état solide .....	147
4.3.4. Structures RX des composés. ....	149
<b>4.4. Relations structures – propriétés de luminescence en solution et à l'état solide. ....</b>	<b>152</b>

4.5. Conclusion .....	153
4.6. Références.....	154
Conclusion Générale.....	156
Experimental Part.....	159
Annexe cristallographique.....	185

## Liste des abréviations et symboles

<b>A</b> : Accepteur	<b>IR</b> : InfraRouge
<b>ACQ</b> : Aggregation Caused Quenching	<b>ITO</b> : Oxyde d'Indium et d'Étain (Indium Tin Oxide)
<b>AFM</b> : Atomic Force Microscope	<b>J</b> : Densité de courant
<b>AIE</b> : Aggregation Induced Emission	<b>JAF</b> : J-Aggregate Formation
<b>APTS</b> : Acide-ParaToluène Sulfonique	<b>J<sub>sc</sub></b> : Densité de Courant de court-circuit (Short-Circuit Photocurrent)
<b>ATG</b> : Analyse ThermoGravimétrique	<b>LDA</b> : Lithium DiisopropylAmide
<b>BDF</b> : BenzoDiFurane	<b>LUMO</b> : Lowest Unoccupied Molecular Orbital
<b>BHJ</b> : Bulk HeteroJunction	<b>Maldi-TOF</b> : Matrix-assisted laser desorption ionization – Time Of Flight
<b>CCM</b> : Chromatographie sur Couche Mince	<b>NBS</b> : <i>N</i> -BromoSuccinimide
<b>CDCl<sub>3</sub> / CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b> : Chloroforme/Dichloromethane Deutééré	<b>NIS</b> : <i>N</i> -IodoSuccinimide
<b>CMD</b> : Concerted Metallation-Deprotonation	<b>OFET</b> : Organic Field-Effect Transistor
<b>CTF</b> : Cyano-TriFluorométhylphényne	<b>OLED</b> : Organic Light-Emitting Diode
<b>D</b> : Donneur	<b>OPV</b> : Organic Photovoltaics
<b>DBE</b> : Dibiphényléthène	<b>PC</b> : Polymère Conducteur
<b>DCV</b> : DiCyanoVinyle	<b>PCBM</b> : [6,6]-Phenyl-C <sub>61</sub> -Butyric acid Methyl ester
<b>DCM</b> : DiChloroMéthane	<b>PCE</b> : Power Conversion Efficiency
<b>DDQ</b> : 2,3-dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone	<b>PEDOT</b> : Poly(3,4-EthylèneDiOxyThiophène)
<b>DMA</b> : <i>N,N'</i> -DiMéthylAcetamide	<b>PEDOT-PSS</b> : Poly(3,4-EthylèneDiOxyThiophène)-PolyStyrène Sulfonate
<b>DMF</b> : <i>N,N'</i> -DiMéthylFormamide	<b>P<sub>f</sub></b> : Point de fusion
<b>DMSO</b> : DiMéthylSulfOxide	<b>PHJ</b> : Planar HeteroJunction
<b>DO</b> : Densité Optique	<b>ppm</b> : Partie par million
<b>DPP</b> : DicétoPyrroloPyrrole	<b>PPP</b> : PolyParaPhénylène
<b>DPPB</b> : 1,4-Bis(diphénylphosphino)butane	<b>PT</b> : PolyThiophène
<b>DPPF</b> : 1,1'-Bis(diphénylphosphino)ferrocène	<b>PTB</b> : PolyThiénothiophène-BenzodiThiophène
<b>DSC</b> : Differential Scanning Calorimetry	<b>PPV</b> : PolyphénylèneVinylène
<b>E<sub>a</sub></b> : Potentiel Anodique	<b>P3HT</b> : Poly(3-HexylThiophène)
<b>E<sub>c</sub></b> : Potentiel Cathodique	<b>PV</b> : PolythiénylèneVinylène
<b>ECS</b> : Electrode au Calomel Saturée	<b>Rdt</b> : Rendement
<b>EDOT</b> : 3,4-EthyleneDiOxyThiophène	<b>RIM</b> : Restriction of Intramolecular Movement
<b>E<sub>g</sub></b> : Énergie gap	<b>RMN</b> : Résonance Magnétique Nucléaire
<b>EQE</b> : External Quantum Efficiency	<b>RX</b> : Rayon X
<b>Fc<sup>+</sup>/Fc</b> : Couple Ferrocénium/ferrocène	<b>SCL</b> : Système Conjugué Linéaire
<b>FF</b> : Facteur de Forme (Fill Factor)	<b>SCLC</b> : Space-Charge Limited Current
<b>GRIM</b> : Grignard Metathesis	<b>SCO</b> : Semi-Conducteur Organique
<b>HOMO</b> : Highest Occupied Molecular Orbital	
<b>HRMS</b> : High Resolution Mass Spectrometry	
<b>ICT</b> : Internal Charge Transfer	

**TA** : Température Ambiante

**TPA** : TriPhénylAmine

**THF** : TétraHydroFurane

**UV** : UltraViolet

**V** : Tension

**V<sub>oc</sub>** : Tension de Circuit Ouvert (Open Circuit)

**λ** : Longueur d'onde

**μ** : Mobilité des porteurs de charge

**η** : Rendement de conversion photovoltaïque (%)

**Φ** : Rendement quantique de fluorescence

**ε** : coefficient d'extinction molaire

# **Introduction Générale**

L'électronique plastique connaît depuis quelques années un véritable essor grâce aux écrans OLED (Organic Light-Emitting Diode), aux cellules photovoltaïques organiques (OPV) et aux transistors à effet de champ (OFET). Ces nouvelles technologies reposent toutes sur l'utilisation et le développement de semi-conducteurs organiques (SCO). Les SCO caractérisés par un système conjugué linéaire présentent un écart entre la bande de conduction et la bande de valence variant de 1,0 à 3,5 eV.

Dans une situation de raréfaction des ressources fossiles et de prise de conscience environnementale planétaire, les énergies renouvelables sont devenues incontournables. Parmi les énergies renouvelables, l'énergie photovoltaïque occupe une place importante. Néanmoins, si les cellules solaires à base de silicium sont efficaces, leurs productions s'avèrent très énergivores et le retour sur coût énergétique est plutôt long. D'autres technologies comme le photovoltaïque organique sont intensément étudiées avec des rendements de photoconversion qui dépassent maintenant les 10 % sur des surfaces de plus en plus importantes. Cette technologie présente les avantages d'utiliser peu de matériau, de faire des panneaux souples avec une simplicité de fabrication des cellules (impression) et d'avoir un retour sur coût énergétique beaucoup plus faible que son homologue silicium.

Si les recherches sur le photovoltaïque organique ont permis une constante progression de l'efficacité des cellules solaires, les structures moléculaires se sont diversifiées et requièrent souvent un grand nombre d'étapes. Parmi ces nombreuses étapes de synthèses, les couplages organométalliques ont une place primordiale et comportent l'inconvénient de générer des quantités de déchets qu'il faut traiter ou détruire. Fort de ce constat, plusieurs groupes de recherche ont amorcé une réflexion sur les procédés de synthèse qui permettraient de limiter la production de déchets. Ainsi le couplage par arylation directe qui évite l'utilisation de dérivés organométalliques a émergé comme exemple de réaction verte permettant de diminuer le nombre d'étapes de synthèse et la quantité de déchets engendrés pour la synthèse des matériaux semi-conducteurs. Les condensations de Knoevenagel ou de type base de Schiff sont également des réactions très utilisées dû au fait qu'elles ne génèrent que de l'eau comme sous-produits et que leurs réalisations sont très simples. Une grande variété de structures peut alors être obtenue par simple combinaison de synthons.

Dans ce contexte, les travaux réalisés au cours de cette thèse ont comme fil conducteur la synthèse de systèmes conjugués linéaires en faisant appel au couplage par arylation directe et à des réactions de condensation. Ces réactions ont conduit à l'obtention de trois séries de petites molécules et des polymères qui ont été ensuite utilisés comme matériaux donneurs dans des cellules photovoltaïques.

Le premier chapitre du manuscrit s'intéresse à décrire les points essentiels du développement du photovoltaïque organique, de ses avancées technologiques et de l'élaboration de nouveaux matériaux. Dans une seconde partie, l'arylation directe comme outil de synthèse de molécules ou de polymères à base de thiophène est présentée. Il existe une multitude d'exemples dans la littérature, aussi seule une sélection des articles illustrant des systèmes proches de ce qui a été développé dans cette thèse est abordée.

Une étude méthodologique entreprise sur le couplage par arylation directe de la triphénylamine avec des dérivés du thiophène-2-carboxaldéhyde substitué en C3 et C4 par des groupements électro-accepteurs et électro-donneurs fait l'objet du

deuxième chapitre. Ce motif de base permet l'accès à trois séries de petites molécules par simple condensation qui ont été ensuite utilisés comme matériau donneur dans des cellules solaires.

Dans le chapitre 3, des polymères sont obtenus par arylation directe à partir de thiophènes 3,4-disubstitués par des groupements donneur (alkoxy/thioalkyle) et accepteur (cyano). Un travail sur l'allongement et/ou la ramification des chaînes est développé afin de pouvoir incorporer les polymères obtenus comme donneur dans des cellules photovoltaïques.

Enfin le dernier chapitre porte sur le travail exploratoire des propriétés d'émission de dérivés du benzofurane. Des réactions de condensation de Knoevenagel ont été développées pour obtenir toute une série de dérivés contenant l'unité cyano-vinylbenzofurane. Les propriétés d'émission à l'état solide des composés sont comparées à l'émission en solution sous forme d'agrégat. Les propriétés de luminescence en fonction des unités aromatiques associées au benzofurane sont également étudiées.

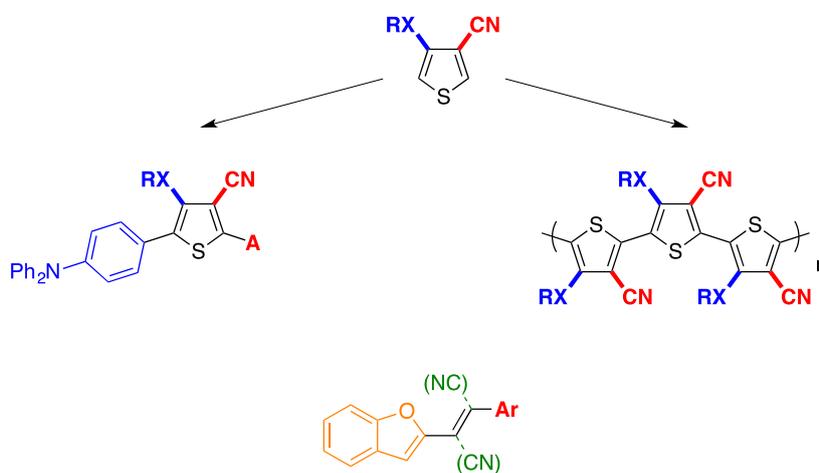


Figure 1.1. Structures générales des familles de composés étudiées.

# **Chapitre I - Les semi-conducteurs organiques par (hétéro)arylation directe**

## Chapitre 1. Les semi-conducteurs organiques par (hétéro)arylation directe

Cette thèse est basée sur la synthèse verte de semi-conducteurs organiques (SCO) utilisés comme donneur dans des cellules photovoltaïques. Dans ce chapitre, nous allons définir dans un premier temps les SCO et détailler le fonctionnement d'une cellule solaire. Les composés entrant dans la fabrication des cellules doivent respecter un ensemble de conditions pour espérer avoir un effet photovoltaïque. Nous indiquerons ainsi les efforts réalisés autour de l'ingénierie moléculaire avant de donner quelques exemples de molécules utilisés en OPV. Enfin, le développement des panneaux solaires se faisant dans l'esprit de la préservation des ressources, les composés décrits dans ce manuscrit ont été synthétisés en utilisant le plus possible les outils de la chimie verte. A la fin du chapitre, un éclairage particulier sur l'arylation directe est apporté.

### 1.1. Généralités sur les semi-conducteurs organiques

1.1.1. Les systèmes conjugués linéaires : Des polymères conducteurs aux semi-conducteurs organiques

1.1.1.a. Les polymères conducteurs

Les systèmes conjugués linéaires caractérisés par un système d'électrons  $\pi$  délocalisé sur un grand nombre d'unités récurrentes, ont connu un essor considérable depuis la découverte d'une conductivité de type métallique du polyacétylène après oxydation (dopage p) ou réduction (dopage n) chimique.<sup>1</sup> Cette découverte a permis à leurs auteurs : Heeger, Shirakawa et MacDiarmid d'obtenir le prix Nobel de Chimie en 2000. Elle a également marqué le point de départ des recherches sur « l'électronique plastique », d'abord pour les travaux sur les polymères conducteurs (PC) puis sur le développement des semi-conducteurs organiques (SCO).

Le polyacétylène avec une alternance de simples et doubles liaisons est l'archétype du système conjugué linéaire, mais en raison de son instabilité d'autres structures conjuguées plus stables construites à partir de cycles aromatiques (benzéniques, hétérocycles) sont préférées (Schéma 1.1) et se déclinent sous une multitude de structures dont les seules limites sont l'imagination pour le design et la synthèse pour les créer.<sup>2</sup>

---

(1) (a) Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 39, 1098; (b) Heeger, A. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2591; (c) MacDiarmid, A. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2581; (d) Shirakawa, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2574.

(2) (a) Wnek, G. E.; Chien, J. C. W.; Karasz, F. E.; Lillya, C. P. *Polymer* **1979**, 20, 1441; (b) Diaz, A. F.; Kanazawa, K. K.; Gardini, G. P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 635; (c) Tourillon, G.; Garnier, F. *J. Electroanal. Chem.* **1982**, 135, 173; (d) Roncali, J. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 711.

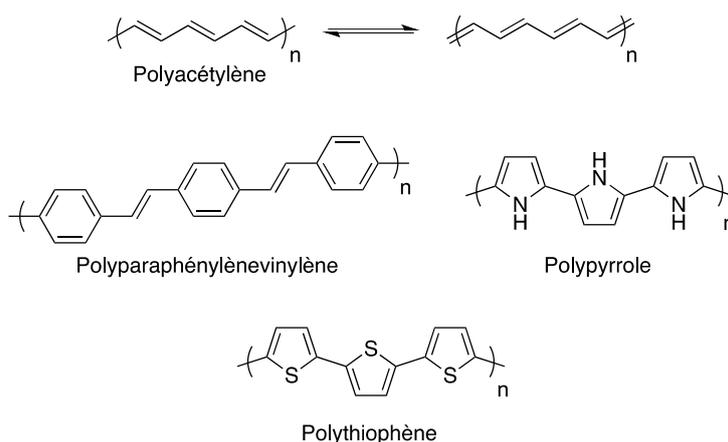


Schéma 1.1. Exemples de systèmes conjugués : Polyacétylène, Polyparaphénylènevinylène, Polypyrrole, Polythiophène.

L'effort des recherches sur les PCs était largement motivé par les applications potentielles résultant du caractère conducteur des polymères conjugués à l'état dopé.

Ces recherches visant à comprendre les phénomènes de conduction ont apporté des avancées dans différents domaines tels que les dispositifs électrochromes<sup>3</sup>, les revêtements antistatiques<sup>4</sup>, ... Le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) est l'exemple le plus marquant des polymères conducteurs (Schéma 1.2). La société Bayer a démontré que le PEDOT dopé p, associé au poly(styrène-acide sulfonique) (PSS) présente une conductivité de l'ordre de 10 S.cm<sup>-2</sup>, une transmission de la lumière et une excellente stabilité<sup>5</sup>. Il s'agit du premier polymère conducteur fabriqué en quantité industrielle pour son utilisation en tant que films protecteurs antistatiques. Actuellement, il est largement utilisé en organique électronique comme modificateur de surface et injecteur de trou.

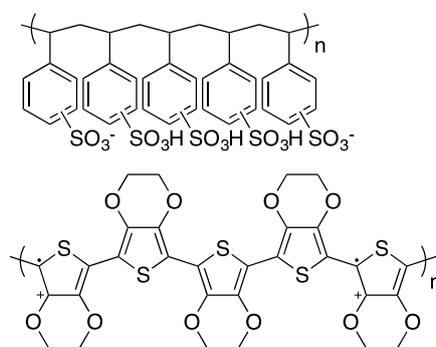


Schéma 1.2. Structure du PEDOT-PSS.

#### 1.1.1.b. Caractères semi-conducteurs à l'état neutre

Les systèmes conjugués linéaires présentent une bande interdite (gap,  $E_g$ ) entre les niveaux HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) et LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Comme montré sur la Figure 1.1 pour le polythiophène, un allongement de la chaîne conjuguée conduit à un rapprochement des niveaux HOMO et LUMO. Cette diminution du gap avec

(3) (a) Heuer, H. W.; Wehrmann, R.; Kirchmeyer, S. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 89; (b) Argun, A. A.; Aubert, P.-H.; Thompson, B. C.; Schwendeman, I.; Gaupp, C. L.; Hwang, J.; Pinto, N. J.; Tanner, D. B.; MacDiarmid, A. G.; Reynolds, J. R. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4401; (c) Beaujuge, P. M.; Reynolds, J. R. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 268.

(4) Jonas, F.; Morrison, J. T. *Synth. Met.* **1997**, *85*, 1397.

(5) Kirchmeyer, S.; Reuter, K. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2077.

l'allongement de la chaîne conjuguée est cependant limitée par la distorsion de Peierls, déformation du squelette carboné due au couplage de l'onde électronique avec les vibrations du réseau cristallin, qui aboutit à l'ouverture d'un gap entre la bande de valence et la bande de conduction ainsi qu'à une localisation des électrons  $\pi$ .<sup>6</sup> A l'état neutre, les systèmes conjugués linéaires (SCL) possèdent alors un caractère de semi-conducteurs avec un gap situé entre 1 et 3 eV.<sup>7</sup>

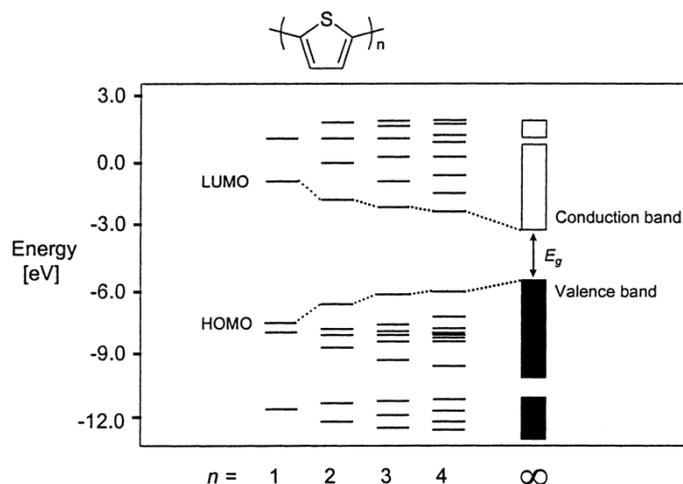


Figure 1.1. Diagramme de l'évolution du gap avec le nombre de monomère sur le polythiophène.<sup>8</sup>

La largeur du gap est fortement dépendante de la structure conjuguée. Elle peut être déterminée par cinq facteurs structuraux qui constituent les bases de l'ingénierie moléculaire des systèmes conjugués. (Figure 1.2).<sup>9</sup>

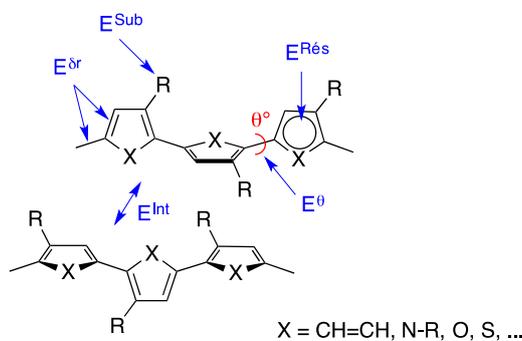


Figure 1.2. Facteurs structuraux et électroniques agissant sur le gap d'un système conjugué linéaire.<sup>9a</sup>

Les cinq facteurs déterminants illustrés sur la Figure 1.2 sont :

- $E^{\delta r}$  : le degré d'alternance des simples et doubles liaisons,
- $E^{\theta}$  : la planéité du système conjugué,
- $E^{Rés}$  : l'énergie de résonance des cycles aromatiques,

(6) Peierls, R. E. *Quantum theory of solids*; Oxford University Press, 1955.

(7) (a) Berlin, A.; Zotti, G.; Zecchin, S.; Schiavon, G.; Vercelli, B.; Zanelli, A. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3667; (b) Kertesz, M.; Choi, C. H.; Yang, S. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3448.

(8) van Mullekom, H. A. M.; Vekemans, J. A. J. M.; Havinga, E. E.; Meijer, E. W. *Mater. Sci. Eng., R* **2001**, *32*, 1.

(9) (a) Roncali, J. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 173; (b) Roncali, J. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1761.

- $E^{\text{Sub}}$  : les effets électroniques d'éventuels substituants,
- $E^{\text{Int}}$  : les interactions interchaînes dans la phase solide.

Au final, le gap s'exprime par la somme de ces cinq termes :  $E_g = E^{\text{Sr}} + E^0 + E^{\text{Rés}} + E^{\text{Sub}} + E^{\text{Int}}$ . Cette relation met en évidence les différentes contributions pour un contrôle précis du gap. Il reste toutefois difficile d'intervenir indépendamment sur chacun des facteurs.

De par leurs propriétés à l'état neutre, les systèmes conjugués linéaires ont permis le développement de « l'électronique plastique » avec une incorporation dans des composants électroniques : les diodes électroluminescentes (OLED)<sup>10</sup>, les transistors à effets de champ (OFET)<sup>11</sup> et les cellules photovoltaïques organiques (OPV)<sup>12</sup>.

### 1.1.2. Les cellules solaires organiques

Le photovoltaïque organique remonte à 1958 avec des cellules mono-composants (semi-conducteur organique intercalé entre deux électrodes) appelé de type Schottky.<sup>13</sup> Les premiers résultats probants à partir de 1970 utilisent différentes molécules très colorées : la phtalocyanine de magnésium<sup>14</sup>, la chlorophylle A<sup>15</sup>, les squaraines<sup>16</sup>, les mérocyanines<sup>17</sup>, (Figure 1.3) ...

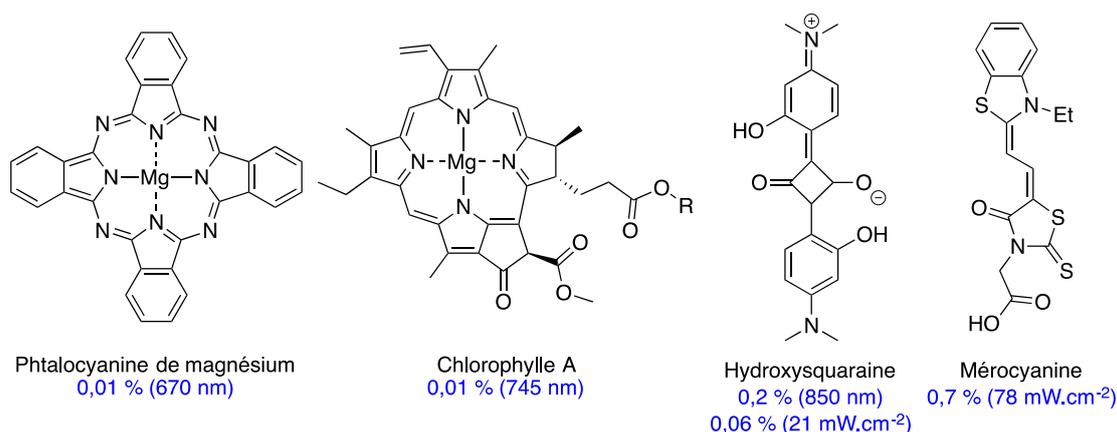


Figure 1.3. Structures des premiers colorants pour le photovoltaïque organique avec leurs rendements de photoconversion monochromatiques (longueur d'onde) ou lumière blanche (puissance incidente).

(10) (a) Mitschke, U.; Bauerle, P. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1471; (b) Thejo Kalyani, N.; Dhoble, S. J. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2012**, *16*, 2696; (c) Shirota, Y. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1; (d) Shirota, Y.; Kageyama, H. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 953; (e) Hwang, S.-H.; Moorefield, C. N.; Newkome, G. R. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2543.

(11) (a) Katz, H. E.; Bao, Z.; Gilat, S. L. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 359; (b) Dimitrakopoulos, C. D.; Malenfant, P. R. L. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99; (c) Murphy, A. R.; Fréchet, J. M. J. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1066; (d) Mas-Torrent, M.; Rovira, C. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 827; (e) Klauk, H. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2643; (f) Wang, C.; Dong, H.; Hu, W.; Liu, Y.; Zhu, D. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2208.

(12) (a) Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 15; (b) Coakley, K. M.; McGehee, M. D. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4533; (c) Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324; (d) Cheng, Y.-J.; Yang, S.-H.; Hsu, C.-S. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5868; (e) Pron, A.; Gawrys, P.; Zagorska, M.; Djurado, D.; Demadrille, R. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2577; (f) Walker, B.; Kim, C.; Nguyen, T.-Q. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 470; (g) Mishra, A.; Bäuerle, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2020; (h) Zhou, H.; Yang, L.; You, W. *Macromolecules* **2012**, *45*, 607; (i) Kaur, N.; Singh, M.; Pathak, D.; Wagner, T.; Nunzi, J. M. *Synth. Met.* **2014**, *190*, 20; (j) Ou, Q.-D.; Li, Y.-Q.; Tang, J.-X. *Advanced Science* **2016**, *3*, 1600123.

(13) Kearns, D.; Calvin, M. *J. Chem. Phys.* **1958**, *2*.

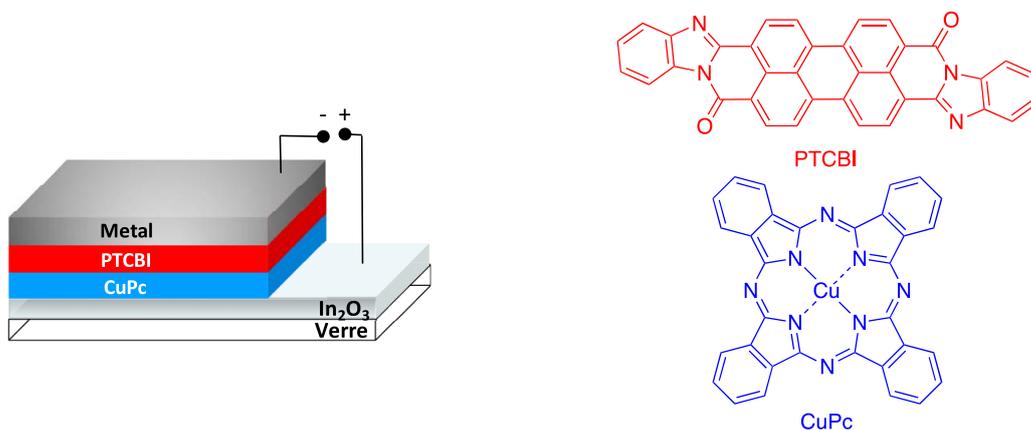
(14) Ghosh, A. K.; Morel, D. L.; Feng, T.; Shaw, R. F.; Rowe, C. A. *J. Appl. Phys.* **1974**, *45*, 230.

(15) Tang, C. W.; Albrecht, A. C. *Nature* **1975**, *254*, 507.

(16) (a) Merritt, V. Y.; Hovel, H. J. *Appl. Phys. Lett.* **1976**, *29*, 414; (b) Merritt, V. *IBM J. Res. Dev.* **1978**, *22*, 353.

(17) (a) Morel, D. L.; Ghosh, A. K.; Feng, T.; Stogryn, E. L.; Purwin, P. E.; Shaw, R. F.; Fishman, C. *Appl. Phys. Lett.* **1978**, *32*, 495; (b) Ghosh, A. K.; Feng, T. *J. Appl. Phys.* **1978**, *49*, 5982.

Il faudra attendre la fin des années 80 pour que Tang réalise la première cellule hétérojonction par la superposition de deux SCO afin de faciliter la dissociation des excitons (paire électron-trou) et la séparation des charges à l'interface d'un SCO donneur et d'un SCO accepteur. La cellule de Tang construite par la superposition d'oxyde d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), d'une phthalocyanine de cuivre (CuPc) et d'un dérivé du pérylène diimide (PTCBI) atteint un rendement de 0,95% sous un éclaircment de  $75 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  (Figure 1.4).<sup>18</sup>



#### 1.1.2.a. Principe de fonctionnement d'une cellule

Le principe de fonctionnement d'une cellule bicouche se résume en quatre étapes :

1. Les photons sont absorbés par les chromophores du matériau créant alors une paire électron-trou : l'exciton.
2. Les excitons diffusent vers l'interface donneur/accepteur.
3. Les excitons se dissocient en trous dans le matériau donneur et en électrons dans le matériau accepteur.
4. Les charges migrent jusqu'aux électrodes où elles sont collectées pour générer un courant.

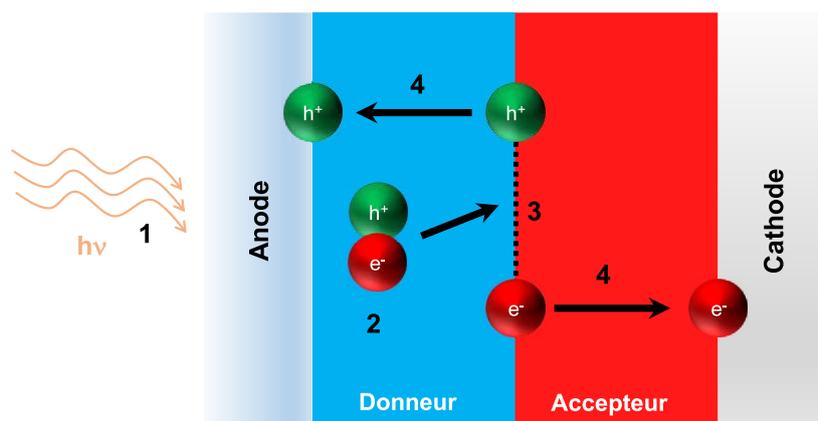


Figure 1.5. Les quatre étapes du fonctionnement d'une cellule solaire.

(18) Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, 183.

D'un point de vue énergétique (Figure 1.6), l'absorption des photons entraîne le passage d'un électron de la HOMO vers la LUMO du donneur (création d'excitons). Les excitons liés par une interaction de 0,3 à 0,5 eV diffusent jusqu'à l'interface D/A.<sup>19</sup> Le niveau LUMO de l'accepteur étant inférieur à celui du donneur, peut recevoir l'électron. Il est admis qu'une différence de 0,3 eV est nécessaire pour la dissociation des excitons. Les trous et les électrons créés sur le donneur et l'accepteur respectivement diffusent jusqu'aux électrodes par une cascade énergétique.

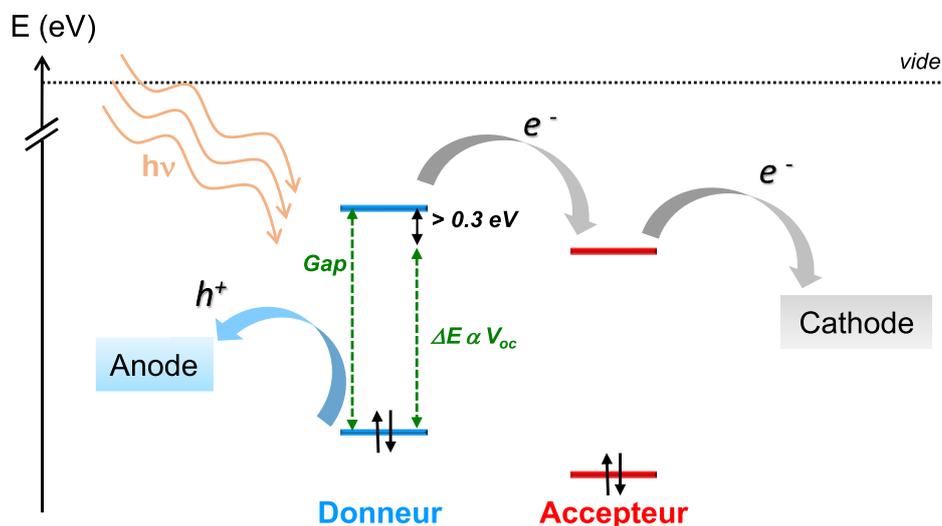


Figure 1.6. Diagramme énergétique du processus de la génération de courant au sein d'une cellule à hétérojonction planaire.

### 1.1.2.b. Architecture des cellules : cellules PHJ & BHJ

La cellule bicouche de Tang ou cellule à hétérojonction planaire (PHJ) repose sur une architecture simple et facilement accessible. Cependant, elle présente plusieurs inconvénients :

- Le rayon de diffusion des excitons est limité à 10 – 20 nm<sup>20</sup> imposant un contrôle sur l'épaisseur des couches
- La surface de contact entre les deux SCO est limitée

Pour s'affranchir de ces limites, les matériaux peuvent être mélangés donnant naissance à un nouveau type d'architecture : les cellules à hétérojonction volumique (BHJ).<sup>21</sup> La surface de contact est améliorée conduisant potentiellement à une plus grande possibilité de dissociation des excitons. Toutefois, cette architecture impose le contrôle de la ségrégation de la couche active pour la diffusion des excitons et le transport des charges jusqu'aux électrodes.<sup>22</sup>

(19) Arkhipov, V. I.; Bässlér, H. *Phys. Status Solidi A* **2004**, *201*, 1152.

(20) (a) Mikhnenko, O. V.; Blom, P. W. M.; Nguyen, T.-Q. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 1867; (b) Peumans, P.; Yakimov, A.; Forrest, S. R. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 3693; (c) Heremans, P.; Cheyns, D.; Rand, B. P. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1740.

(21) (a) Hiramoto, M.; Fujiwara, H.; Yokoyama, M. *J. Appl. Phys.* **1992**, *72*, 3781; (b) Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. *Science* **1995**, *270*, 1789; (c) Ma, W.; Yang, C.; Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1617.

(22) (a) Park, S. H.; Roy, A.; Beaupre, S.; Cho, S.; Coates, N.; Moon, J. S.; Moses, D.; Leclerc, M.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Nat Photon* **2009**, *3*, 297; (b) McNeill, C. R. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5653; (c) Chen, W.; Nikiforov, M. P.; Darling, S. B. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8045.

D'autres architectures sont développées pour améliorer les performances telles que l'insertion de couches intermédiaires<sup>23</sup>, les cellules inverses<sup>24</sup>, les cellules tandem<sup>25</sup>, les pérovskites<sup>26</sup>, ...

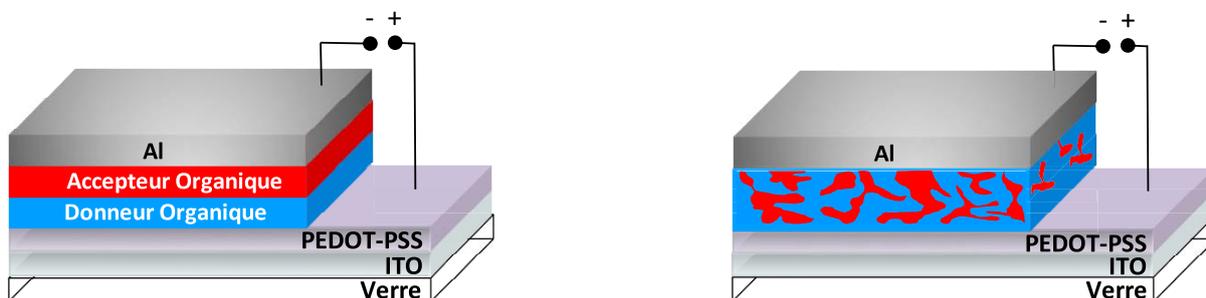


Figure 1.7. A gauche, cellule à hétérojonction planeaire. A droite, cellule à hétérojonction volumique.

### 1.1.2.c. La caractérisation des cellules solaires

Les cellules solaires sont caractérisées par la mesure de la densité du courant  $J$  traversant la cellule en fonction de la tension appliquée aux bornes des dispositifs (courbes  $J/V$ ) dans l'obscurité et sous illumination (Figure 1.8). En général dans le noir, la cellule se comporte comme une diode (passage du courant à partir d'une tension seuil). La courbe ainsi obtenue permet l'accès aux caractéristiques suivantes :

- $V_{oc}$  : tension de circuit ouvert.
- $J_{sc}$  : densité de courant de court-circuit.
- FF : facteur de forme.
- PCE ou  $\eta$  : rendement de photoconversion.

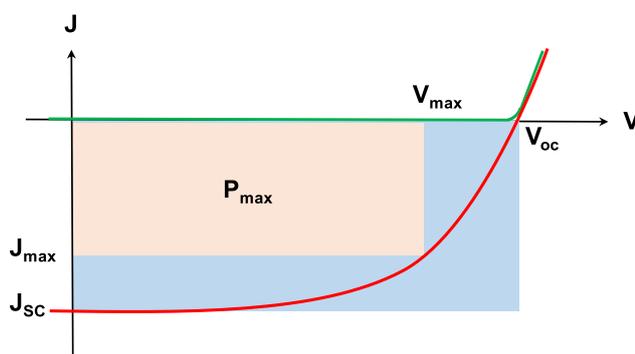


Figure 1.8. Caractéristiques  $J(V)$  et paramètres photovoltaïques (vert dans l'obscurité et rouge sous illumination).

La  $V_{oc}$  correspondant à la tension mesurée lorsque le courant est nul, peut être reliée à la différence d'énergie entre le niveau HOMO du donneur et le niveau LUMO de l'accepteur.<sup>27</sup> Cependant, cette  $V_{oc}$  dépend d'autres facteurs comme la morphologie

(23) (a) Hänsel, H.; Zettl, H.; Krausch, G.; Kisselev, R.; Thelakkat, M.; Schmidt, H. W. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 2056; (b) Yip, H.-L.; Jen, A. K. Y. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5994.

(24) (a) Hau, S. K.; K. M, O.; x; Malley; Cheng, Y. J.; Yip, H. L.; Ma, H.; Jen, A. K. Y. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2010**, *16*, 1665; (b) Hau, S. K.; Yip, H.-L.; Jen, A. K. Y. *Polym. Rev. (Philadelphia, PA, U. S.)* **2010**, *50*, 474; (c) Wang, K.; Liu, C.; Meng, T.; Yi, C.; Gong, X. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 2937.

(25) (a) Ameri, T.; Dennler, G.; Lungenschmied, C.; Brabec, C. J. *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 347; (b) Ameri, T.; Li, N.; Brabec, C. J. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2390.

(26) (a) Snaith, H. J. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 3623; (b) Green, M. A.; Ho-Baillie, A.; Snaith, H. J. *Nat Photon* **2014**, *8*, 506.

(27) (a) Brabec, C. J.; Cravino, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S.; Fromherz, T.; Rispiens, M. T.; Sanchez, L.; Hummelen, J. C. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 374; (b) Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789.

de la couche.<sup>28</sup> La  $J_{sc}$  corrélée à la tension lorsque celle-ci est nulle, résulte de la quantité de photons absorbés. Le facteur de forme s'assure de la qualité des courbes  $J(V)$ , et correspond au rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule sur la puissance théorique maximale. Ce facteur résulte de la compétition entre le transport et la recombinaison des charges et dépend des interfaces.<sup>29</sup> Il est déterminé par l'équation suivante :

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{OC} \times J_{SC}} = \frac{V_{max} \times J_{max}}{V_{OC} \times J_{SC}}$$

Le rendement de photoconversion se calcule par le rapport entre la puissance maximale délivrée et la puissance lumineuse incidente  $P_i$  :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_i} = \frac{V_{OC} \times J_{SC} \times FF}{P_i}$$

Pour permettre une comparaison, la puissance incidente lumineuse est définie à une radiation standard exprimée par un coefficient de masse d'air (AM) représentant les pertes dues à la traversée de l'atmosphère par le rayonnement solaire. Elle dépend de l'inclinaison du rayonnement par rapport à la Terre, et en général les mesures sont effectuées à une inclinaison de 48,2° (conditions AM1.5) correspondant à une puissance de 100 mW.cm<sup>-2</sup>.

Une caractérisation spectrale des cellules solaires est généralement effectuée et correspond à un balayage d'irradiations monochromatiques. Le rapport entre le nombre de charges collectées sur le nombre de photons incidents permet de tracer en fonction de la longueur d'onde le spectre d'efficacité quantique externe (EQE) de la cellule. Ce spectre EQE pour une cellule permet de bien quantifier l'apport pour le fonctionnement de la cellule des matériaux donneur et accepteur d'électrons.

## 1.2. Ingénierie moléculaire pour la production de semi-conducteurs organiques pour l'OPV

### 1.2.1. L'ingénierie moléculaire au service du gap

Le principe de fonctionnement d'une cellule montre que le gap et la position relative des niveaux HOMO et LUMO des semi-conducteurs est déterminant. D'autre part si un matériau donneur a un niveau HOMO trop élevé, il sera facilement oxydable à l'air. Le contrôle du gap et d'une façon plus générale le contrôle des niveaux HOMO et LUMO est primordial pour le design des nouveaux SCO. Différentes approches ont été développées pour contrôler le gap des SCO et peuvent être regroupées en quatre catégories.

#### 1.2.1.a. La structure quinoïde

Dans le cas des systèmes polyaromatiques comme le polythiophène, l'état fondamental peut être décrit par deux structures mésomères limites **A1** et **A2** (Schéma 1.3). La forme quinoïde **A2** qui présente un gap plus faible est moins stable que la forme **A1**

(28) Burke, T. M.; Sweetnam, S.; Vandewal, K.; McGehee, M. D. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1500123.

(29) (a) Kim, M.-S.; Kim, B.-G.; Kim, J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 1264; (b) Gupta, D.; Mukhopadhyay, S.; Narayan, K. S. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 1309.

stabilisée par le caractère aromatique des hétérocycles. L'approche quinoïde, initiée par Wudl<sup>30</sup> avec le développement du poly(isothianaphtène), est basée sur la condensation du noyau thiophène et du cycle benzène. La différence entre l'énergie de résonance du thiophène (1,26 eV) et celle du benzène (1,56 eV) fait que la forme aromatique benzénique est plus fortement stabilisée. Dans l'état fondamental, la forme quinoïde du thiophène dans le poly(isothianaphtène) (**A4**) sera privilégiée permettant ainsi une plus grande délocalisation des électrons  $\pi$ . Ainsi la valeur expérimentale du gap passe de 2.0 – 2.2 eV pour le polythiophène à 1.0 – 1.1 eV pour le poly(isothianaphtène). Cette approche a permis le développement d'autres polymères ou oligomères faibles gaps en utilisant des motifs thiéno[3,4-*b*]pyrazine<sup>31</sup> **A5** ou thiéno[3,4-*b*]thiophène<sup>32</sup> **A6**.

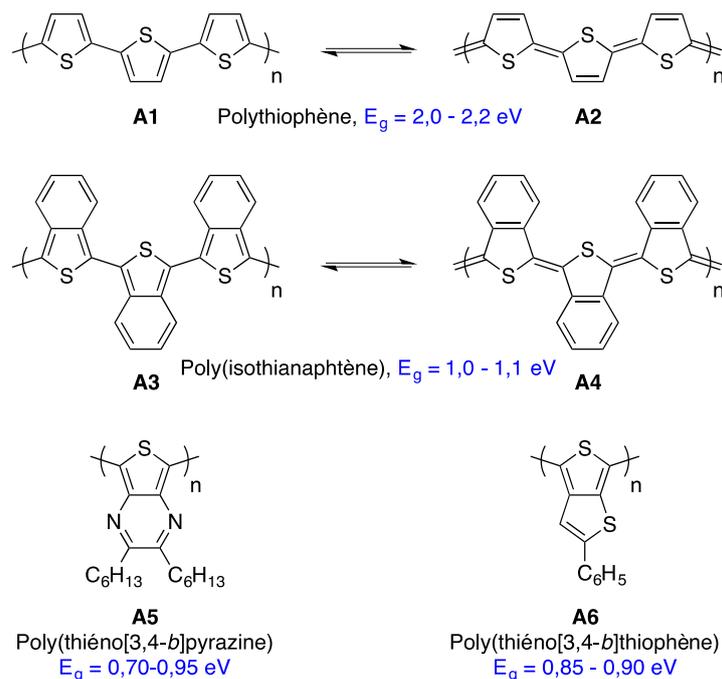


Schéma 1.3. Structure chimique du polythiophène, du poly(isothianaphtène), du poly(thiéno[3,4-*b*]pyrazine) et du poly(thiéno[3,4-*b*]thiophène), gap des polymères.

### 1.2.1.b. La liaison éthylénique

La comparaison des gaps du polythiénylènevinylène<sup>33</sup> (PV) et du polythiophène (PT) respectivement de 1,74 et 2,2 eV permet de constater que l'insertion de la liaison éthylénique entre les hétérocycles contribue à le diminuer (Schéma 1.4). L'effet est plus important entre le polyparaphénylène<sup>34</sup> (PPP) et le polyphénylènevinylène<sup>35</sup> (PPV) pour lesquels le gap passe de 3,0 à 2,3 eV. Ce résultat résulte de l'effet combiné de la diminution de la torsion entre les cycles aromatiques, très importante pour le PPP, et de la structure du caractère aromatique global du système conjugué.

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

(31) Pomerantz, M.; Chaloner-Gill, B.; Harding, L. O.; Tseng, J. J.; Pomerantz, W. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1672.

(32) Sotzing, G. A.; Lee, K. *Macromolecules* **2002**, 35, 7281.

(33) Jen, K.-Y.; Maxfield, M.; Shacklette, L. W.; Eisenbaumer, R. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 309.

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

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

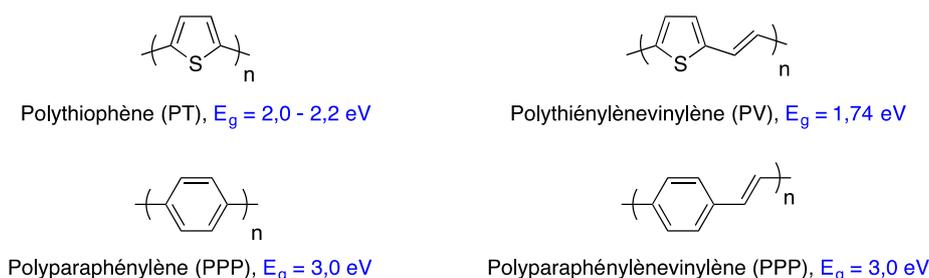


Schéma 1.4. Structure du polythiophène, du polythiénylènevinylène, du polyparaphénylène, et du polyparaphénylènevinylène, gap des polymères.

## 1.2.1.c. La rigidification du système conjugué

Une méthode pour empêcher le désordre rotationnel entre deux hétérocycles consiste à créer un pont covalent qui va rigidifier la structure. Cette approche particulièrement efficace a permis l'obtention de polymères faibles gaps inférieurs à 1,0 eV avec la rigidification de motifs bithiophène ou terthiophène (Schéma 1.5).<sup>36</sup> Les hétérocycles condensés tels que le dithiénylène **A8**, le dithiénylène **A9** ou encore le benzodithiophène **A10** empruntent également à cette approche. Le revers de la médaille pour ces polymères ainsi rigidifiés se situe dans leur synthèse qui peut être longue et laborieuse. De plus, une forte rigidification d'un système conjugué implique au final une grande insolubilité des matériaux. Il est souvent nécessaire de prévoir l'introduction de groupes solubilisants dès les premières étapes de synthèse sous peine d'arriver assez rapidement à des composés insolubles difficilement exploitables.

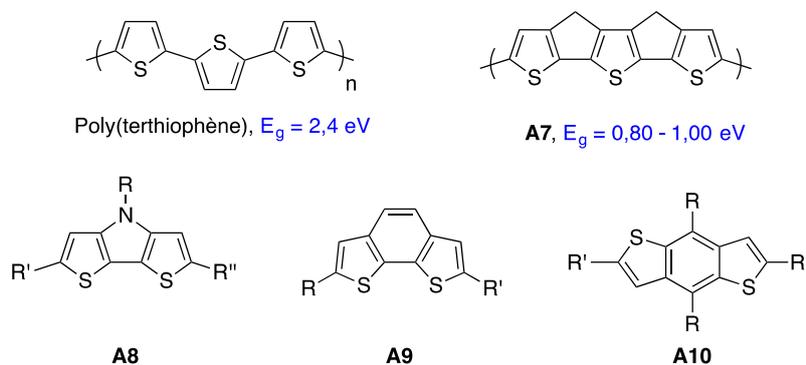
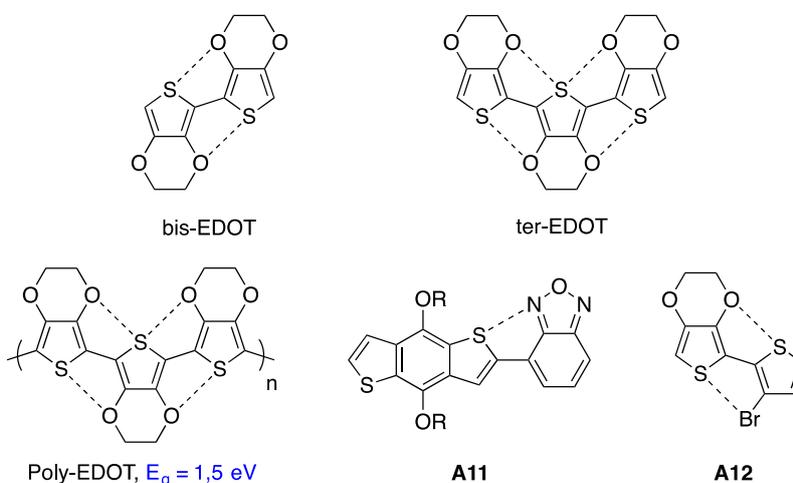


Schéma 1.5. Structure du poly(terthiophène), de son analogue ponté et d'hétérocycles condensés.

Un autre moyen pour parvenir à rigidifier le système conjugué consiste à exploiter des interactions faibles intramoléculaires qui sans aboutir à une rigidification totale de la molécule va néanmoins fortement stabiliser les conformations planes. Au laboratoire, il a été montré que des interactions de type S---O pour des oligomères à base d'EDOT, comme le ter-EDOT, stabilisent la conformation plane de structures linéaires (Schéma 1.6).<sup>37</sup> Ainsi le faible gap du poly-EDOT à 1.5 eV<sup>38</sup> et son faible potentiel d'oxydation peut-être interprété par la synergie du caractère structurant des atomes d'oxygène pour rigidifier le système conjugué et de leur caractère mésomère donneur qui conduit à une augmentation du niveau de la HOMO et à une stabilisation des charges positives pour le

(36) Roncali, J.; Thobie-Gautier, C. *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 846.(37) (a) Turbiez, M.; Frère, P.; Roncali, J. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5357; (b) Roncali, J.; Blanchard, P.; Frère, P. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1589; (c) Turbiez, M.; Frère, P.; Allain, M.; Vidélot, C.; Ackermann, J.; Roncali, J. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3742.(38) (a) Groenendaal, L.; Zotti, G.; Aubert, P. H.; Waybright, S. M.; Reynolds, J. R. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 855; (b) Groenendaal, L.; Jonas, F.; Freitag, D.; Pielartzik, H.; Reynolds, J. R. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 481.

polymère dopé. De nombreuses structures mettant en évidence des interactions faibles intramoléculaires de type S---O, S---S, S---N<sup>39</sup> ou S---Br<sup>40</sup> ont été développées.<sup>41</sup>



#### 1.2.1.d. Le concept donneur / accepteur

L'approche donneur/accepteur introduite dès les années 1990 repose sur l'idée qu'une alternance régulière de motifs donneurs et accepteurs d'électrons le long d'un système conjugué devrait conduire à une diminution du gap.<sup>8, 42</sup> L'introduction de donneurs d'électrons sur un système  $\pi$  déstabilise les niveaux HOMO et LUMO (oxydation plus facile et réduction plus difficile), à l'inverse l'introduction d'accepteurs d'électrons stabilise les niveaux HOMO et LUMO (Figure 1.9). En général, l'effet du groupement donneur se répercute plus fortement sur la HOMO tandis que l'effet du groupement accepteur agit plus sur la LUMO. L'insertion à la fois de groupements donneurs et accepteurs peut conduire à une déstabilisation de la HOMO et à une stabilisation de la LUMO donnant lieu à un gap plus faible (déplacement bathochrome de la longueur d'onde d'absorption).

(39) Jackson, N. E.; Savoie, B. M.; Kohlstedt, K. L.; Olvera de la Cruz, M.; Schatz, G. C.; Chen, L. X.; Ratner, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10475.

(40) Hergue, N.; Leriche, P.; Blanchard, P.; Allain, M.; Gallego-Planas, N.; Frere, P.; Roncali, J. *New J. Chem.* **2008**, *32*, 932.

(41) Conboy, G.; Spencer, H. J.; Angioni, E.; Kanibolotsky, A. L.; Findlay, N. J.; Coles, S. J.; Wilson, C.; Pitak, M. B.; Risko, C.; Coropceanu, V.; Bredas, J.-L.; Skabara, P. J. *Materials Horizons* **2016**, *3*, 333.

(42) Havinga, E. E.; ten Hoeve, W.; Wynberg, H. *Synth. Met.* **1993**, *55*, 299.

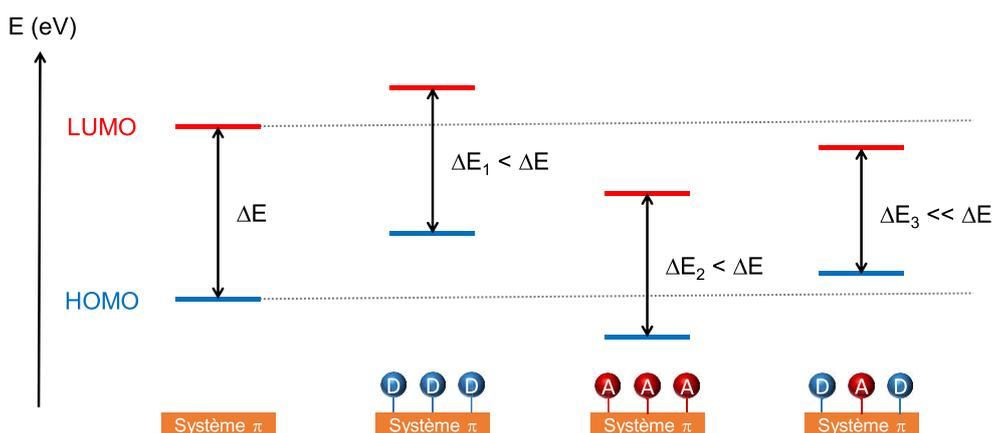


Figure 1.9. Effets énergétiques de l'introduction de donneurs et/ou d'accepteurs sur un système  $\pi$ .

Suivant cette approche une multitude de polymères faible gap a été synthétisée. Dans le cadre des matériaux pour le photovoltaïque, l'intérêt de l'approche D-A réside surtout dans le fait qu'il est possible d'effectuer aussi un contrôle assez fin des niveaux HOMO et LUMO.<sup>43</sup>

### 1.3. Les matériaux donneurs et accepteurs pour l'OPV

Comme indiqué précédemment, une cellule solaire organique met en jeu un matériau donneur d'électrons et un autre accepteur d'électrons suivant une architecture BHJ ou PHJ.

#### 1.3.1. Les matériaux accepteurs

Les matériaux accepteurs les plus utilisés actuellement sont le fullerène et ses dérivées solubles ( $C_{70}$ ,  $PC_{61}BM$ , ...).<sup>44</sup> Les pérylènediimides (PDI) sont également très étudiés en raison de leurs excellentes propriétés d'absorption et leurs très bonnes mobilités électroniques ( $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ )<sup>45</sup>. On peut également citer d'autres structures : dicétopyrrolopyrroles (DPP)<sup>46</sup>, isoindigo<sup>47</sup>, subphthalocyanines<sup>48</sup>, benzothiadiazoles (BT)<sup>49</sup> qui font l'objet de travaux dans le but de remplacer les dérivés du fullerène dans les cellules solaires.

(43) Coughlin, J. E.; Henson, Z. B.; Welch, G. C.; Bazan, G. C. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 257.

(44) (a) Hudhomme, P. *EPJ Photovolt.* **2013**, *4*, 40401; (b) Li, Y. *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 2316.

(45) Willa, K.; Häusermann, R.; Mathis, T.; Facchetti, A.; Chen, Z.; Batlogg, B. *J. Appl. Phys.* **2013**, *113*, 133707.

(46) (a) Qu, S.; Tian, H. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3039; (b) Li, Y.; Sonar, P.; Murphy, L.; Hong, W. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1684; (c) Josse, P.; Dalinot, C.; Jiang, Y.; Dabos, S.; Roncali, J.; Blanchard, P.; Cabanetos, C. *J. Mater. Chem. A* **2015**.

(47) (a) Stalder, R.; Mei, J.; Subbiah, J.; Grand, C.; Estrada, L. A.; So, F.; Reynolds, J. R. *Macromolecules* **2011**, *44*, 6303; (b) McAfee, S. M.; Cann, J. R.; Josse, P.; Blanchard, P.; Cabanetos, C.; Welch, G. C. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2016**, *4*, 3504.

(48) (a) Gommans, H.; Aernouts, T.; Verreet, B.; Heremans, P.; Medina, A.; Claessens, C. G.; Torres, T. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3435; (b) Verreet, B.; Rand, B. P.; Cheyons, D.; Hadipour, A.; Aernouts, T.; Heremans, P.; Medina, A.; Claessens, C. G.; Torres, T. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 565; (c) Sullivan, P.; Duraud, A.; Hancox, I.; Beaumont, N.; Mirri, G.; Tucker, J. H. R.; Hatton, R. A.; Shipman, M.; Jones, T. S. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 352; (d) Beaumont, N.; Cho, S. W.; Sullivan, P.; Newby, D.; Smith, K. E.; Jones, T. S. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 561.

(49) (a) Woo, C. H.; Holcombe, T. W.; Unruh, D. A.; Sellinger, A.; Fréchet, J. M. J. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1673; (b) Schwenn, P. E.; Gui, K.; Nardes, A. M.; Krueger, K. B.; Lee, K. H.; Mutkins, K.; Rubinstein-Dunlop, H.; Shaw, P. E.; Kopidakis, N.; Burn, P. L.; Meredith, P. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 73; (c) Bloking, J. T.; Han, X.; Higgs, A. T.; Kastrop, J. P.; Pandey, L.; Norton, J. E.; Risko, C.; Chen, C. E.; Brédas, J.-L.; McGehee, M. D.; Sellinger, A. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 5484.

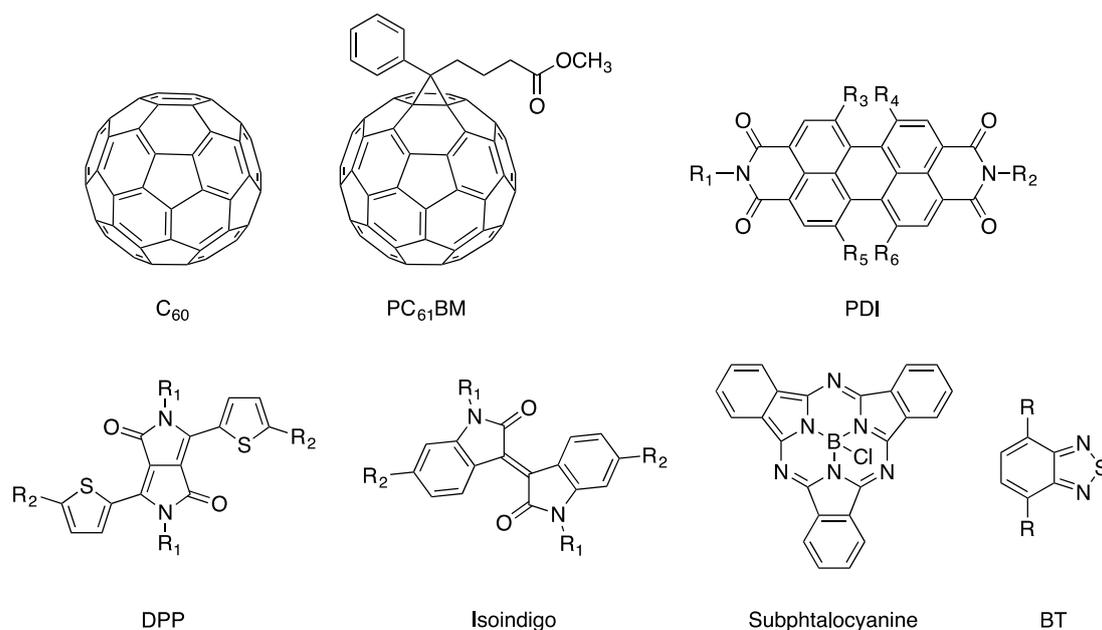


Figure 1.10. Principaux matériaux accepteurs.

### 1.3.2. Exemples récents de matériaux donneurs

Il existe également une grande variété de matériaux polymères<sup>50</sup> ou moléculaires appelés « petites molécules »<sup>12f</sup> dans la littérature utilisée comme donneur. Le poly(3-hexylthiophène), P3HT, régio-régulier est parmi les matériaux donneurs celui qui est le plus utilisé en le combinant avec les dérivés du fullerène.<sup>51</sup> Comme il est commercial, de nombreux groupes de physiciens l'ont exploité entre autre pour le développement des différents types d'architecture des cellules solaires. Pour les groupes travaillant sur les accepteurs, le P3HT est utilisé comme référence pour la comparaison des performances des cellules. La synthèse d'un polymère avec une structure régulière de type HT-HT (Head-Tail) des groupements hexyles a fait l'objet de nombreuses publications.<sup>52</sup>

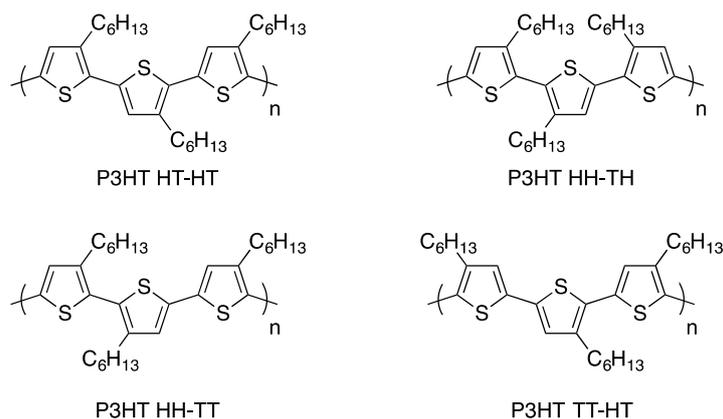


Schéma 1.7. Différentes possibilités d'arrangement du P3HT.

(50) (a) Yao, H.; Ye, L.; Zhang, H.; Li, S.; Zhang, S.; Hou, J. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 7397; (b) Boudreault, P.-L. T.; Najari, A.; Leclerc, M. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 456.

(51) Marrocchi, A.; Lanari, D.; Facchetti, A.; Vaccaro, L. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8457.

(52) Osaka, I.; McCullough, R. D. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1202.

L'approche donneur/accepteur est aujourd'hui la principale méthode mise en œuvre pour le développement de matériaux donneurs conduisant aux meilleures performances des cellules solaires. Pour les polymères, cette approche consiste en la réalisation de copolymères constitués d'un monomère électro-donneur et d'un monomère électro-accepteur.<sup>12d</sup> Pour les molécules, les structures vont de systèmes dissymétriques de type push pull D-A à des molécules symétriques type D-A-D ou A-D-A, voire des systèmes encore plus complexes utilisant parfois trois unités de base différentes A-D-D'-A.

Actuellement plusieurs structures clés tels que le benzodithiophène, le thiéno[3,4-*b*]thiophène, le dicétopyrrolopyrrole et le thiénoindigo sont associées pour cumuler leurs propriétés.

Le benzodithiophène (BDT) (Schéma 1.8) est souvent employé dans les polymères et permet d'obtenir d'excellent rendement de photoconversion (supérieur à 10%).<sup>53</sup> Sa structure plane et rigide permet une bonne délocalisation des électrons  $\pi$ . Cette structure favorise un stacking  $\pi$ - $\pi$  cofacial à l'état solide bénéfique aux transports des charges positives dans les dispositifs. Les chaînes latérales soit sur les thiophènes (R<sub>1</sub>) soit sur le benzène central (R<sub>2</sub>) permettent, en plus d'augmenter la solubilité avec des chaînes alkyles, de moduler les propriétés électroniques par l'introduction de groupements électro-donneurs comme des groupements alcoxy ou des électro-accepteurs comme des groupements cyano ou des atomes de fluor.

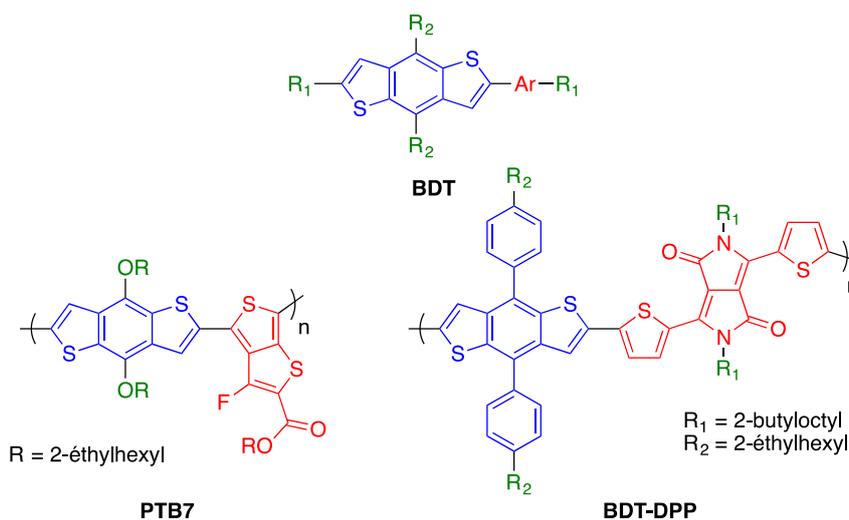


Schéma 1.8. Structure du benzodithiophène (BDT), du PTB7, du BDT-DPP<sup>54</sup>.

Le thiéno[3,4-*b*]thiophène (Schéma 1.8) est également une structure plane qui selon l'approche quinoïde favorise la délocalisation des électrons  $\pi$  le long du squelette carboné.<sup>55</sup> Il est souvent substitué sur le thiophène externe par des groupements électro-accepteurs comme des esters ou du fluor.<sup>56</sup> Ainsi, le thiéno[3,4-*b*]thiophène associé au benzodithiophène a permis la

(53) (a) Liu, Y.; Wan, X.; Wang, F.; Zhou, J.; Long, G.; Tian, J.; Chen, Y. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5387; (b) Zhou, J.; Zuo, Y.; Wan, X.; Long, G.; Zhang, Q.; Ni, W.; Liu, Y.; Li, Z.; He, G.; Li, C.; Kan, B.; Li, M.; Chen, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8484; (c) Ye, L.; Zhang, S.; Huo, L.; Zhang, M.; Hou, J. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1595.

(54) Dou, L.; Gao, J.; Richard, E.; You, J.; Chen, C.-C.; Cha, K. C.; He, Y.; Li, G.; Yang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10071.

(55) McCulloch, I.; Heeney, M.; Bailey, C.; Genevicius, K.; MacDonald, I.; Shkunov, M.; Sparrowe, D.; Tierney, S.; Wagner, R.; Zhang, W.; Chabinyc, M. L.; Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Toney, M. F. *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 328.

(56) (a) Bronstein, H.; Chen, Z.; Ashraf, R. S.; Zhang, W.; Du, J.; Durrant, J. R.; Shakya Tuladhar, P.; Song, K.; Watkins, S. E.; Geerts, Y.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J.; Anthopoulos, T.; Siringhaus, H.; Heeney, M.; McCulloch, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3272; (b) Shin, N.; Yun, H.-J.; Yoon, Y.; Son, H. J.; Ju, S.-Y.; Kwon, S.-K.; Kim, B.; Kim, Y.-H. *Macromolecules* **2015**, *48*, 3890.

synthèse de la famille de poly(thiénythiophène-co-benzodithiophène) (PTB) dont le PTB7 qui a atteint des rendements allant de 7 à 10% selon les dispositifs.<sup>57</sup>

Les semi-conducteurs basés sur le dicétopyrrolopyrrole (DPP) (Schéma 1.8) ont émergé et ont été exploités en OFET et en OPV ces dernières années en raison des différents avantages que présente cette structure.<sup>58</sup> Le DPP déficient en électrons possède une bonne stabilité photochimique, une excellente mobilité des charges et une structure plane donnant la possibilité d'accepter des liaisons H favorisant le  $\pi$ - $\pi$  stacking. Suivant l'approche donneur-accepteur, le DPP associé à des unités électro-donneuses d'électrons a conduit à des cellules solaires qui exhibent des rendements de 6,5% et de 5,8%<sup>59</sup> avec des matériaux accepteurs à base de fullène.

Le thiénoindigo est une nouvelle structure qui possède un fort caractère électro-accepteur et une large absorbance optique. En OPV, l'usage de cette unité dans des molécules permet d'atteindre des rendements de photoconversion de 2,2%<sup>60</sup> (Schéma 1.9) et présente des mobilités de l'ordre de  $5.10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  en OFET<sup>61</sup>.

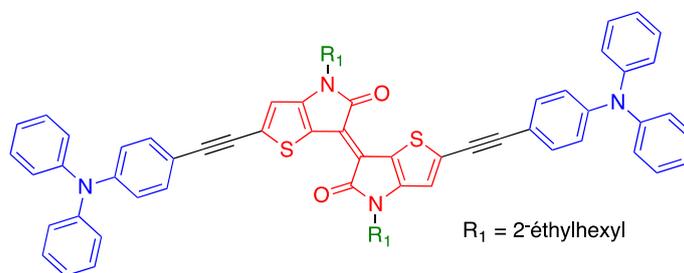


Schéma 1.9. Exemple d'utilisation du thiénoindigo

#### 1.4. L'arylation directe pour la synthèse des SCOs

La formation de la liaison carbone-carbone (C-C) est essentielle pour la construction de nouveaux SCOs. En 1972, une importante découverte est réalisée lorsque deux groupes rapportent le couplage entre un organomagnésien et un halogénure d'aryle avec l'utilisation de catalyseur de nickel ou de palladium, il s'agit de la réaction de Kumada-Corriu.<sup>62</sup> Cette découverte est le début de nouvelles méthodes de synthèses : le couplage de Sonogashira<sup>63</sup>, le couplage de Negishi<sup>64</sup>, le coulage de Stille<sup>65</sup> et le couplage de Suzuki-Miyaura<sup>66</sup>. Toutes ces réactions de couplage nécessitent cependant la synthèse d'un partenaire organométallique R-M (M = Cu, MgX, ZnX, BR<sub>2</sub>, SnR<sub>3</sub>, SiR<sub>3</sub>, ...) et produisent un équivalent de déchet métallique (Schéma 1.10).

(57) (a) Liao, S.-H.; Jhuo, H.-J.; Yeh, P.-N.; Cheng, Y.-S.; Li, Y.-L.; Lee, Y.-H.; Sharma, S.; Chen, S.-A. *Scientific Reports* **2014**, *4*, 6813; (b) Lu, L.; Yu, L. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4413; (c) Chen, J.-D.; Cui, C.; Li, Y.-Q.; Zhou, L.; Ou, Q.-D.; Li, C.; Li, Y.; Tang, J.-X. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 1035.

(58) (a) Bai, H.; Cheng, P.; Wang, Y.; Ma, L.; Li, Y.; Zhu, D.; Zhan, X. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 778; (b) Li, J.; Ong, K.-H.; Lim, S.-L.; Ng, G.-M.; Tan, H.-S.; Chen, Z.-K. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9480; (c) Li, W.; Hendriks, K. H.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 78.

(59) (a) Yiu, A. T.; Beaujuge, P. M.; Lee, O. P.; Woo, C. H.; Toney, M. F.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2180; (b) Lin, Y.; Ma, L.; Li, Y.; Liu, Y.; Zhu, D.; Zhan, X. *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3*, 1166.

(60) Vybornyi, O.; Jiang, Y.; Baert, F.; Demeter, D.; Roncali, J.; Blanchard, P.; Cabanetos, C. *Dyes Pigm.* **2015**, *115*, 17.

(61) Koizumi, Y.; Ide, M.; Saeki, A.; Vijayakumar, C.; Balan, B.; Kawamoto, M.; Seki, S. *Polymer Chemistry* **2013**, *4*, 484.

(62) (a) Tamao, K.; Sumitani, K.; Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374; (b) Corriu, R. J. P.; Masse, J. P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 144a.

(63) Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467.

(64) King, A. O.; Okukado, N.; Negishi, E.-i. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 683.

(65) Milstein, D.; Stille, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3636.

(66) Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437.

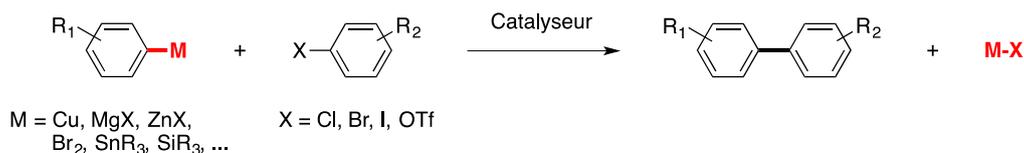


Schéma 1.10. Synthèse de biaryle par couplage traditionnel.

Ces réactions de couplages organométalliques classiques reposent sur un cycle catalytique général en trois étapes :

- Addition oxydante de l'halogénure  $\text{Ar}^1\text{-X}$  sur le complexe de métal de transition pour donner  $\text{Ar}^1\text{PdX}$
- Transmétallation entre  $\text{Ar}^1\text{PdX}$  et  $\text{Ar}^2\text{M}$  pour générer  $\text{Ar}^1\text{PdAr}^2$  et  $\text{M-X}$ .
- Élimination réductrice pour donner  $\text{Ar}^1\text{-Ar}^2$  et régénération du complexe de métal de transition  $\text{Pd}(0)$ .

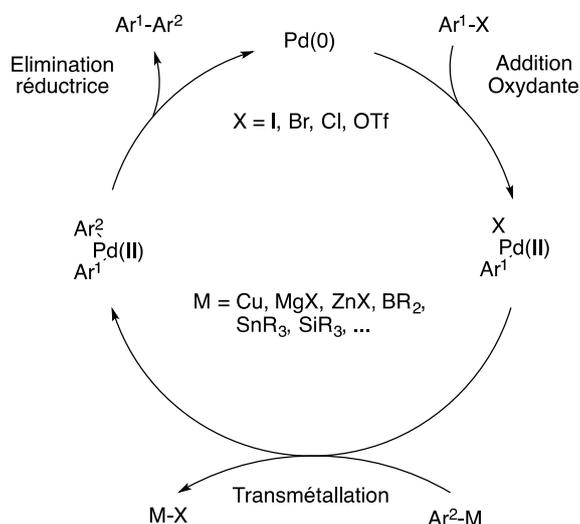


Schéma 1.11. Cycle catalytique général des couplages organométalliques classiques catalysée par du palladium.

Le challenge de l'arylation directe repose sur le remplacement dans ce cycle catalytique du partenaire organométallique  $\text{Ar}^2\text{-M}$  par un aryle  $\text{Ar-H}$  limitant par la même occasion la préparation de  $\text{Ar}^2\text{-M}$  et donc la génération de déchets (Schéma 1.12). En effet, les couplages classiques comme le couplage de Stille nécessitent la synthèse du partenaire stannylé par une ou plusieurs étapes de synthèse ce qui n'est pas le cas avec l'arylation directe. Il y a donc une limitation des déchets produits avec l'arylation directe. En raison de ces avantages, l'arylation directe depuis les années 2000 fait l'objet de recherches de plus en plus importantes visant notamment à adapter ses conditions pour la synthèse de SCO (Figure 1.11).<sup>67</sup>

(67) (a) McGlacken, G. P.; Bateman, L. M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2447; (b) Ackermann, L.; Vicente, R.; Kapdi, A. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9792; (c) Ackermann, L. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1315; (d) Rossi, R.; Bellina, F.; Lessi, M.; Manzini, C. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 17; (e) Segawa, Y.; Maekawa, T.; Itami, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 66.

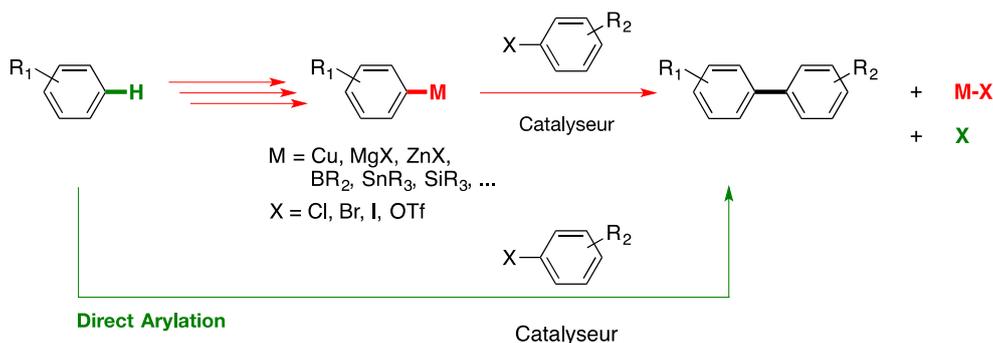


Schéma 1.12. Arylation directe.

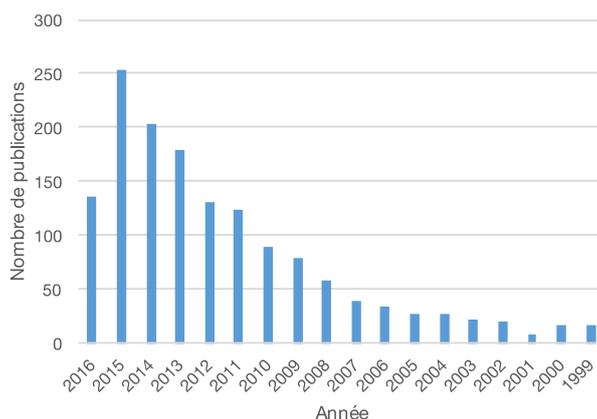


Figure 1.11. Evolution du nombre de publications sur l'arylation directe depuis les années 2000 jusqu'à aujourd'hui (SCOPUS).

#### 1.4.1. Mécanisme de l'arylation directe

Le mécanisme de l'arylation directe des (hétéro)arènes débute par une addition oxydante du métal de transition du catalyseur sur l'halogénure d'aryle suivie de différentes possibilités. Dans le cas des hétéroarènes, les mécanismes de substitution électrophile aromatique ( $S_EAr$ )<sup>68</sup> et de CMD (Concerted Metallation-Deprotonation)<sup>69</sup> sont communément admis (Schéma 1.13). Dans le cas de la  $S_EAr$ , la substitution électrophile aromatique du métal est suivie par une déprotonation de l'intermédiaire de Wheland, puis par une élimination réductrice. Les hétéroarènes présentent une densité électronique supérieure à celle des arènes leur permettant souvent d'être fonctionnalisés sans groupement directeur. Il est souvent admis que les hétéroarènes riches en électrons réagissent par un mécanisme de type  $S_EAr$ . Cependant, Fagnou a démontré expérimentalement et théoriquement qu'un certain nombre d'hétéroarènes réagissait à travers un processus CMD (Schéma 1.14).<sup>70</sup>

(68) (a) Yanagisawa, S.; Sudo, T.; Noyori, R.; Itami, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11748; (b) Chuprakov, S.; Chernyak, N.; Dudnik, A. S.; Gevorgyan, V. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2333; (c) Zhao, X.; Yeung, C. S.; Dong, V. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5837.

(69) (a) Lafrance, M.; Rowley, C. N.; Woo, T. K.; Fagnou, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8754; (b) Campeau, L.-C.; Stuart, D. R.; Leclerc, J.-P.; Bertrand-Laperle, M.; Villemure, E.; Sun, H.-Y.; Lasserre, S.; Guimond, N.; Lecavallier, M.; Fagnou, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3291; (c) Biswas, B.; Sugimoto, M.; Sakaki, S. *Organometallics* **2000**, *19*, 3895; (d) Alberico, D.; Scott, M. E.; Lautens, M. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 174; (e) Lafrance, M.; Fagnou, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16496.

(70) (a) Sun, H.-Y.; Gorelsky, S. I.; Stuart, D. R.; Campeau, L.-C.; Fagnou, K. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8180; (b) Lapointe, D.; Markiewicz, T.; Whipp, C. J.; Toderian, A.; Fagnou, K. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 749; (c) Gorelsky, S. I.; Lapointe, D.; Fagnou, K. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 658.

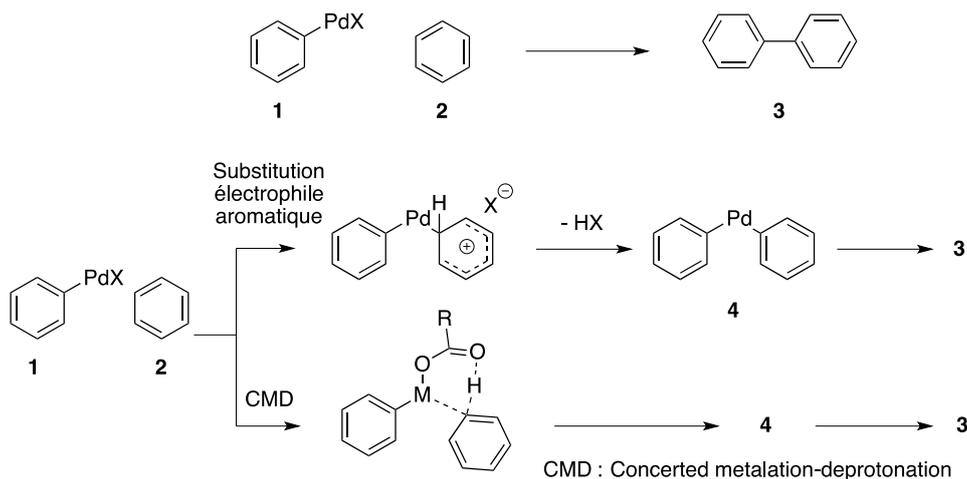


Schéma 1.13. Mécanismes possibles de l'arylation directe.

Le cycle catalytique CMD s'explique comme un cycle catalytique traditionnel (addition oxydante, échange de ligand, élimination réductrice) avec cependant un ligand anionique impliqué dans le clivage de la liaison C-H. L'anion doit complexer le catalyseur par une occupation compétitive des sites vacants puis l'arène interagit avec le catalyseur pour former l'intermédiaire arylpalladium avec l'anion. Le terme CMD signifie donc que la palladation et que la déprotonation se déroulent en même temps. La base permet de régénérer l'anion (Schéma 1.14). Dans la voie B, après l'élimination réductrice de Ph-Ar, le ligand anionique reste complexé au système catalytique puis une étape faisant intervenir l'halogénure d'aryle et la base permet de régénérer le complexe.

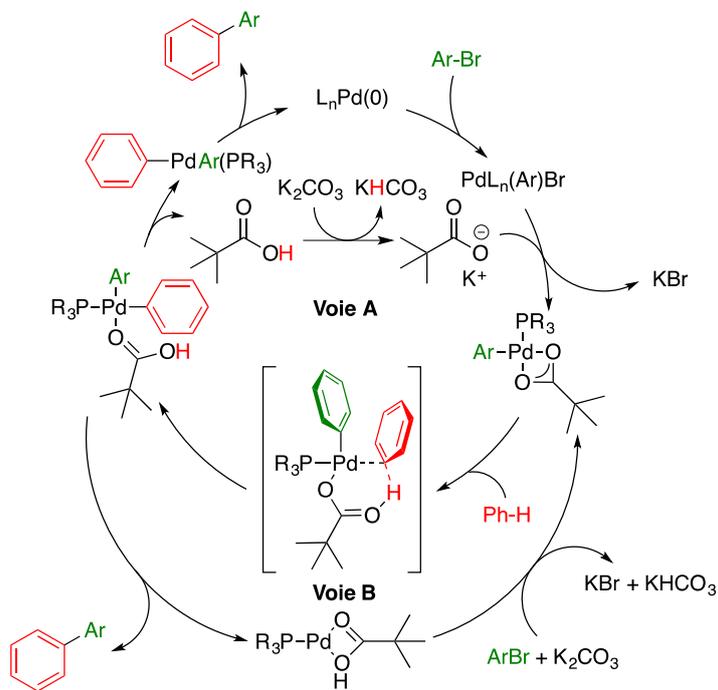
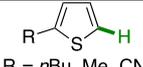
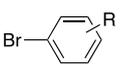
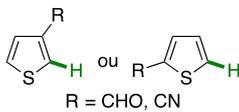
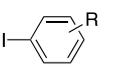
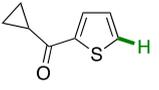
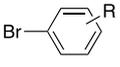
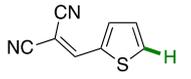
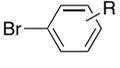
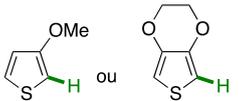
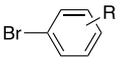
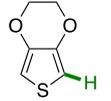
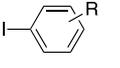


Schéma 1.14. Cycle catalytique du processus CMD décrit par Fagnou.<sup>69e</sup>

## 1.4.2. L'arylation directe avec le thiophène

L'arylation directe qui permet des synthèses plus rapides et des purifications plus faciles, possède cependant des conditions opératoires fortement dépendantes de la nature des cycles aromatiques ainsi que des effets stériques et électroniques des substituants. Dans le cadre de l'OPV où le thiophène est très souvent présent, nous nous sommes intéressés aux travaux impliquant l'arylation directe du thiophène afin de voir quelles sont les conditions opératoires utilisées en fonction des substituants. Le thiophène présente une forte réactivité des liaisons C-H en  $\alpha$  du soufre due à une acidité exaltée par l'atome de soufre. Les positions  $\beta$ , comme nous allons le voir, sont plus difficiles à fonctionnaliser. Depuis les premiers travaux en 1990 de Ohta sur l'arylation du thiophène avec le bromobenzène en présence de  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  et d'acétate de potassium,<sup>71</sup> beaucoup de travaux ont été réalisés multipliant les conditions et fournissant donc de nouveaux outils pour la synthèse des SCOs. Les exemples présentés dans le Tableau 1.1 sur l'arylation directe du thiophène ne se veulent pas exhaustifs mais représentent un condensé des différents cas auxquels nous pouvons nous référer en fonction des substituants et des positions à fonctionnaliser. Une revue de Bellina et Rossi passe aux cribles la plupart des cas impliquant le thiophène jusqu'en 2014.<sup>67d</sup>

Tableau 1.1. Exemples de l'arylation directe du thiophène substitué.

Entrée	Thiophène	(Het)ArX	Catalyseur	Additif	Base	Solvant	Temp	Réf
1	 R = <i>n</i> Bu, Me, CN, COMe, CHO, COEt, CO <sub>2</sub> Et		$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	-	KOAc	DMA	150°C	72
2	 R = CHO, CN		$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	$\text{Bu}_4\text{NBr}$	$\text{K}_2\text{CO}_3$	$\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ 9/1	80°C	73
3			$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	-	KOAc	DMA	120°C	74
4			$\text{PdCl}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{dppb})$	-	KOAc	CPME <sup>a</sup>	125°C	75
5			$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	$\text{Bu}_4\text{NBr}$	KOAc	DMF	80°C	76
6			$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	-	$\text{K}_2\text{CO}_3$	DMF	80°C	77

(71) (a) Ohta, A.; Akita, Y.; Ohkuwa, T.; Chiba, M.; Fukunaga, R.; Miyafuji, A.; Nakata, T.; Tani, N.; Aoyagi, Y. *Heterocycles* **1990**, *31*, 1951; (b) Schipper, D. J.; Fagnou, K. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1594.

(72) Roger, J.; Pozgan, F.; Doucet, H. *Green Chem.* **2009**, *11*, 425.

(73) Gozzi, C.; Lavenot, L.; Ilg, K.; Penalva, V.; Lemaire, M. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8867.

(74) Beladhria, A.; Gottumukkala, A. L.; Youssef, C.; Bheeter, C. B.; Ben Ammar, H.; Ben Salem, R.; Doucet, H. *Catal. Commun.* **2013**, *41*, 119.

(75) Bouazizi, Y.; Beydoun, K.; Romdhane, A.; Ben Jannet, H.; Doucet, H. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 6801.

(76) Borghese, A.; Geldhof, G.; Antoine, L. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 9249.

(77) (a) Mohanakrishnan, A. K.; Amaladass, P.; Arul Clement, J. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 539; (b) Amaladass, P.; Clement, J. A.; Mohanakrishnan, A. K. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 10363.

7			Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	-	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	80°C	77
8			Pd(OAc) <sub>2</sub>	P(m-Tol) <sub>3</sub>	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Toluène	110°C	78
9			Pd(OAc) <sub>2</sub>	-	KOAc	DMF	110°C	79
10			Pd(OAc) <sub>2</sub>	Bu <sub>4</sub> NBr	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	100°C	80
	R = CN, CH <sub>2</sub> CN, CHO, OMe, OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>							
11			Pd(OAc) <sub>2</sub>	-	KOAc	DMA	150°C	81
	R = H, Me X = Cl, Br							
12			PdCl(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )(dppb)	-	KOAc	DMA	140°C	82
	R, R' = Me, Cl, OMe							
13			Pd(OAc) <sub>2</sub>	-	KOAc	DMA	130°C	83
14			Pd(OAc) <sub>2</sub>	P <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> .HBF <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	SPGS-550	100°C	84
15			Pd(OAc) <sub>2</sub>	P(o- biphényl)-(t- Bu) <sub>2</sub>	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	O-xylene	145°C	85
	R = Ph, 2-MePh, Cyclohexyl							
16			Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> .CHCl <sub>3</sub>	-	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	HFIP <sup>b</sup>	24°C	86
	R = Me, Br, Cl, (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH, SiMe <sub>3</sub>							

<sup>a</sup>CPME : Cyclopentyl-méthyl-éther, <sup>b</sup>HFIP = Hexafluoro-2-propanol.

- (78) Liu, C.-Y.; Zhao, H.; Yu, H.-h. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4068.  
 (79) Fillaud, L.; Trippé-Allard, G.; Lacroix, J. C. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1028.  
 (80) Fournier Dit Chabert, J.; Joucla, L.; David, E.; Lemaire, M. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 3221.  
 (81) Beydoun, K.; Doucet, H. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1749.  
 (82) Chen, L.; Bruneau, C.; Dixneuf, P. H.; Doucet, H. *Green Chem.* **2012**, *14*, 1111.  
 (83) Smari, I.; Youssef, C.; Ben Ammar, H.; Ben Hassine, B.; Soulé, J.-F.; Doucet, H. *Tetrahedron* **2015**, *71*, 6586.  
 (84) Daniels, M. H.; Armand, J. R.; Tan, K. L. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3310.  
 (85) Okazawa, T.; Satoh, T.; Miura, M.; Nomura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5286.  
 (86) Colletto, C.; Islam, S.; Juliá-Hernández, F.; Larrosa, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1677.

La majorité des travaux effectués sur le thiophène implique l'activation de la liaison C-H en position 2 (C2), comme le reflète le Tableau 1.1. Doucet montre que l'activation de la liaison C-H en C5 de thiophène substitué en C2 ne nécessite pas l'usage de ligand (entrée 1). Lemaire a montré que l'arylation directe était plus aisée lorsque les substituants sur le thiophène étaient en C3 au lieu de C2. La réaction est d'autant plus efficace en présence de groupement électro-attracteur comme le cyano (entrée 2). D'autre part, ce couplage tolère une grande diversité de groupements présents sur le thiophène (CHO, CN, COR, CHCN<sub>2</sub>, entrées 2-4). Toutefois les conditions ont besoin d'être ajustées pour conduire aux meilleurs rendements possibles. Lorsque les substituants sont électro-donneurs comme dans le cas des groupements de type OR (OMe ou OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) en position C3 ou C3-C4 pour l'EDOT, l'obtention des composés de monoarylation s'avère possible mais délicate (entrées 5-9). Les composés de biarylation sont obtenus plus facilement, la stœchiométrie en halogénure d'aryle étant primordiale. La protection d'une position indésirable est parfois nécessaire pour éviter des purifications fastidieuses entre les composés de monoarylation et de biarylation (entrée 9). Doucet et *al.* ont protégé une des positions C2 avec des esters (entrées 12 et 13), ils ont pu ainsi introduire divers aryales sans problème de sélectivité. La présence de l'ester devient problématique lorsque le couplage nécessite un chauffage de 150°C, température à laquelle la décarboxylation est observée. Les thiophènes trisubstitués (entrées 10 et 13) dont fait partie le benzothiophène substitué en C3 (entrée 10) conduisent à des thiophènes tétrasubstitués en utilisant des conditions très simples. Dans ce cas, Lemaire remarque une conversion plus efficace avec un éther couronne à la place du Bu<sub>4</sub>NBr avec un temps de réaction divisé par cinq lorsque R = CN. Mais ces conditions ne sont pas transposables au benzothiophène carbaldéhyde car ils observent une dégradation du produit initial. Lorsque le thiophène est substitué en C3 par un amide (entrée 14), il y a deux liaisons C-H activables (C2 et C4), cependant, Tan montre une arylation régiosélective en C2. En effet, l'amide est un groupement directeur auquel se complexe le métal. Miura (entrée 15) observe la triarylation du thiophène avec en premier lieu l'arylation en C3 et C5 puis une décarbamylation qui conduit au triaryle. Larrosa décrit l'activation de la liaison C-H en C4 avec une régiosélectivité de 99 :1 en présence de Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>.CHCl<sub>3</sub>, d'un sel d'argent dans l'hexafluoropropan-2-ol. Le sel d'argent utilisé permet d'améliorer la réactivité du système catalytique. Tout le challenge pour réussir une activation de la liaison C-H repose ainsi sur le bon choix des conditions opératoires.<sup>87</sup>

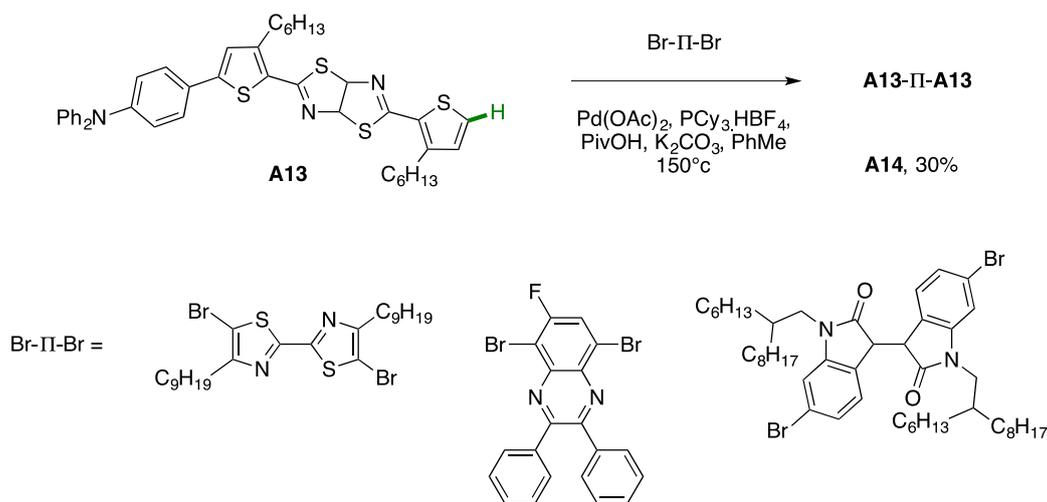
#### 1.4.3. Utilisation de l'arylation directe pour la synthèse de semi-conducteurs organiques

Grâce à ses avantages et à ses conditions plus ou moins établies, l'(hétéro)arylation directe est de nos jours de plus en plus employée pour la synthèse de SCO. Elle impose cependant parfois de choisir la bonne voie de synthèse (molécules plus complexes) et nécessite parfois l'utilisation d'autres couplages organométalliques pour arriver à l'intermédiaire C-H activable. Au cours de ce paragraphe, nous allons nous intéresser à certains exemples de molécules obtenues par arylation directe pour des applications en organique électronique.

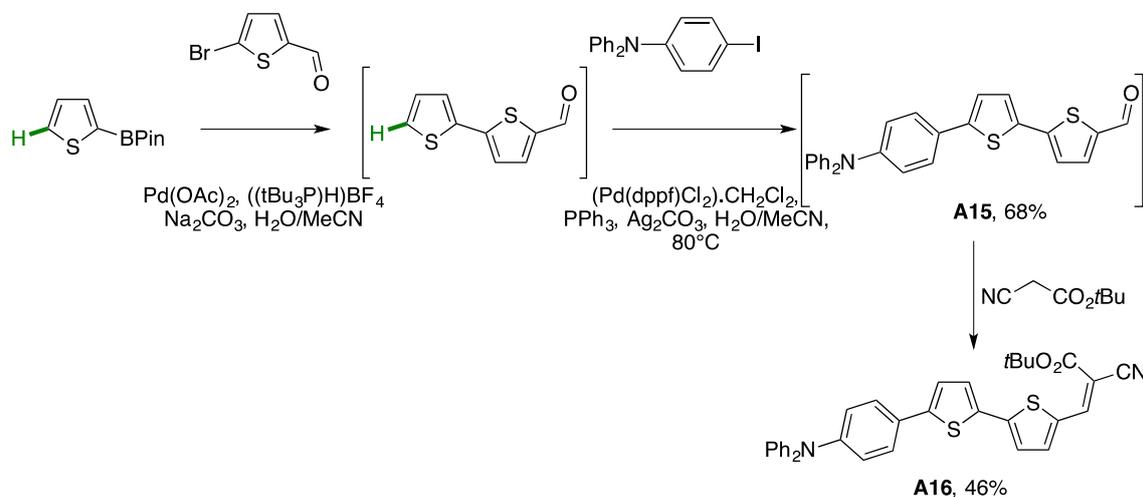
Maes et *al*<sup>88</sup> se sont intéressés à la synthèse de molécule à base de triphénylamine (TPA) et de thiazolothiazole pour le photovoltaïque (Schéma 1.15). Les molécules **A14** sont issues de la double arylation de **A13** avec les conditions suivantes (Pd(OAc)<sub>2</sub>, PCy<sub>3</sub>.HBF<sub>4</sub>, PivOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, PhMe, 150°C). Lors de l'étape d'arylation directe plusieurs sous-produits sont formés (monoarylation, homocouplage) donnant lieu à un faible rendement (environ 30%) de la réaction.

(87) Kuwabara, J.; Sakai, M.; Zhang, Q.; Kanbara, T. *Org. Chem. Front.* **2015**, *2*, 520.

(88) Kudrjasova, J.; Kesters, J.; Verstappen, P.; Brebels, J.; Vangerven, T.; Cardinaletti, I.; Drijkoningen, J.; Penxten, H.; Manca, J.; Lutsen, L.; Vanderzande, D.; Maes, W. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 791.

Schéma 1.15. Molécules à base de TPA obtenues par Maes.<sup>88</sup>

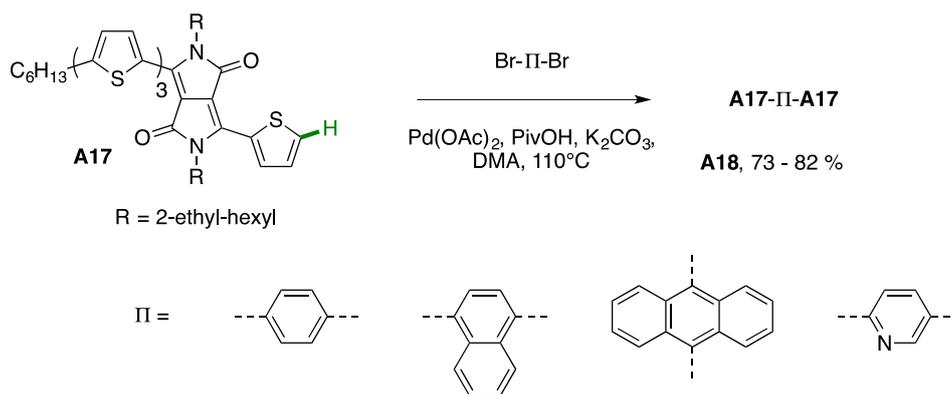
Fuse et *al*<sup>89</sup> ont réalisé la synthèse de la molécule de type D-A **A16** en trois étapes : i) couplage de Suzuki ou de Stille, ii) couplage par arylation directe, iii) condensation de Knoevenagel (Schéma 1.16) sans étape de purification intermédiaire. Après détermination des conditions favorables à la réaction d'arylation, ils démontrent que les deux couplages peuvent être effectués one-pot grâce à un système biphasique (H<sub>2</sub>O/acétonitrile) pour donner le composé **A15** avec un rendement de 68%. De plus, la réaction de condensation de Knoevenagel peut être réalisée également one-pot pour conduire à la molécule finale **A16** avec un rendement de 46%.

Schéma 1.16. Molécules à base de TPA obtenues par Fuse.<sup>89</sup>

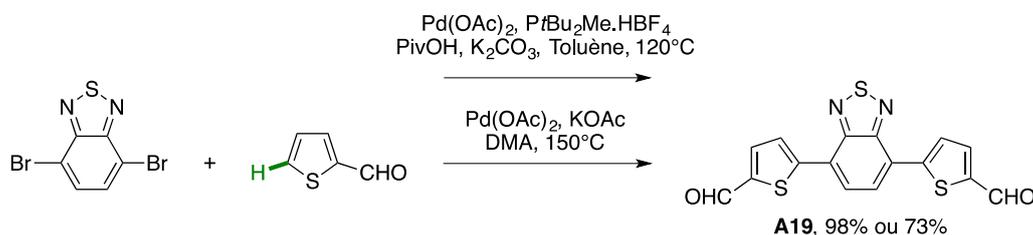
Huang et *al*<sup>90</sup> ont réalisé l'arylation directe de dicétopyrrolopyrrole **A18** obtenu au préalable par couplage de Suzuki (Schéma 1.17). Ils utilisent des conditions sans phosphine (Pd(OAc)<sub>2</sub>, PivOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DMA), et obtiennent des produits diarylés avec des bons rendements allant de 73 à 82%.

(89) Matsumura, K.; Yoshizaki, S.; Maitani, M. M.; Wada, Y.; Ogomi, Y.; Hayase, S.; Kaiho, T.; Fuse, S.; Tanaka, H.; Takahashi, T. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 9742.

(90) Wang, S.; Yang, J.; Broch, K.; Novak, J.; Cao, X.; Shaw, J.; Tao, Y.; Hu, Y.; Huang, W. *RSC Advances* **2016**, *6*, 57163.

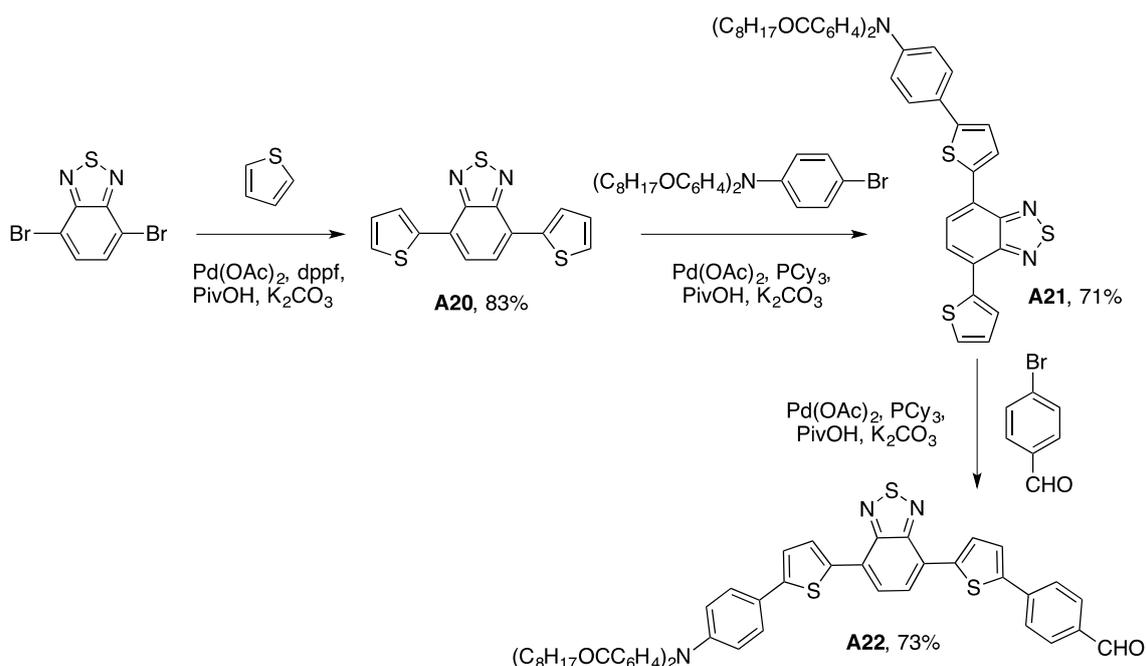
Schéma 1.17. Dicétopyrrolopyrroles obtenus par Huang.<sup>90</sup>

Dans le cadre de leurs travaux sur le benzothiadiazole (Schéma 1.18), Ching et *al*<sup>91</sup> comparent trois voies de synthèses pour aboutir à la molécule **A19** (Suzuki et deux arylations directes). Ils montrent que le couplage de Suzuki conduit à un rendement quantitatif, et que l'arylation directe aboutit néanmoins à un produit moins cher en particulier pour la voie sans ligand. Ils ont testé les réactifs à part afin de savoir s'ils se dégradent pendant la réaction. Ils montrent ainsi que le benzothiadiazole ne se dégrade pas contrairement au thiophène-2-carboxaldéhyde. Le thiophène-2-carboxaldéhyde n'étant pas stable, il doit réagir rapidement. Il est intéressant de noter que l'arylation directe sans ligand s'effectue avec seulement 0,25% molaire de catalyseur  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  comme le remarque le groupe de Doucet<sup>72</sup>.

Schéma 1.18. Benzothiadiazole obtenu par Ching.<sup>91</sup>

Grisorio et *al*<sup>92</sup> réalisent un SCO à base de benzothiadiazole **A22** (Schéma 1.19) en utilisant l'arylation directe comme seul outil de synthèse avec les conditions suivantes :  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , phosphine, PivOH et  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (trois couplages). Le premier couplage du benzothiadiazole se produit dans le thiophène (rôle de solvant et de réactif, 20,8 équiv) pour conduire à la molécule **A20**, aucune sélectivité n'est observée pendant le couplage. Cette absence de sélectivité est expliquée par le fait que le couplage en position 2 rend plus réactive la position 5. Le deuxième couplage s'opère avec deux équivalents en **A20** par rapport à l'halogénure d'aryle pour donner **A21** avec un rendement de 71%. Seul le dernier couplage est effectué en condition pseudo-stœchiométrique (1,2 équiv). Il est toutefois important de noter que les excès de thiophène et de **A20** peuvent être recyclés. Cette voie concurrence la voie classique par couplage de Suzuki (5 étapes pour **A22**) avec un rendement global supérieur (10,7 % vs 1,7% en incluant la condensation) dû notamment à moins d'étapes de synthèse. L'arylation directe devient alors plus compétitive pour la synthèse à grande échelle (505,45 €/g contre 1117,14 €/g).

(91) Chen, C.; Maldonado, D. H.; Le Borgne, D.; Alary, F.; Lonetti, B.; Heinrich, B.; Donnio, B.; Moineau-Chane Ching, K. I. *New J. Chem.* **2016**.(92) Grisorio, R.; De Marco, L.; Baldisserri, C.; Martina, F.; Serantoni, M.; Gigli, G.; Suranna, G. P. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2015**, 3, 770.

Schéma 1.19. Benzothiadiazoles obtenus par Grisorio.<sup>92</sup>

#### 1.4.4. Utilisation de l'arylation directe pour l'obtention de polymères.

Les polymères conjugués représentent la seconde grande famille de SCOs utilisés dans le photovoltaïque organique et présentent souvent des rendements de photoconversion supérieurs aux petites molécules.<sup>12d</sup> Les voies d'accès à ces polymères sont aussi nombreuses que celles utilisées pour les petites molécules conjuguées. Ainsi la polymérisation par arylation directe est l'une des voies de synthèse qui peut être utilisée.<sup>93</sup> Elle présentera les mêmes avantages que l'arylation directe de petites molécules : couplage sans production de déchets métalliques, diminution de la toxicité des intermédiaires, économie d'atomes et économie d'étapes. Deux grands types de polymères peuvent être obtenus : 1) les homopolymères par polymérisation d'un monomère présentant une liaison C-X et une liaison C-H activable, 2) les copolymères à partir de deux monomères différents chacun possédant des liaisons C-X et C-H (Schéma 1.20). Des copolymères aléatoires peuvent également être synthétisés lorsque plus de deux monomères sont utilisés. Les exemples cités représentent l'état actuel non exhaustif des études de polymérisation par arylation directe pour des SCOs.

(93) (a) Facchetti, A.; Vaccaro, L.; Marrocchi, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3520; (b) Okamoto, K.; Zhang, J.; Housekeeper, J. B.; Marder, S. R.; Luscombe, C. K. *Macromolecules* **2013**, *46*, 8059.

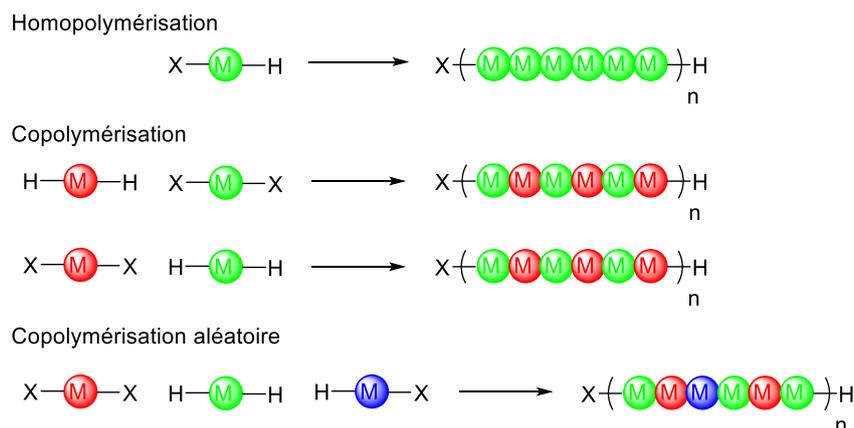
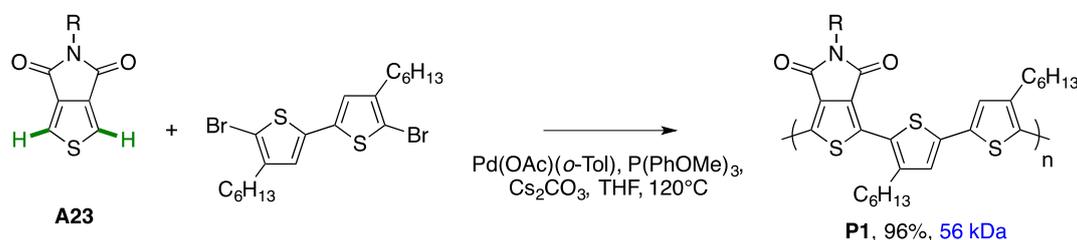
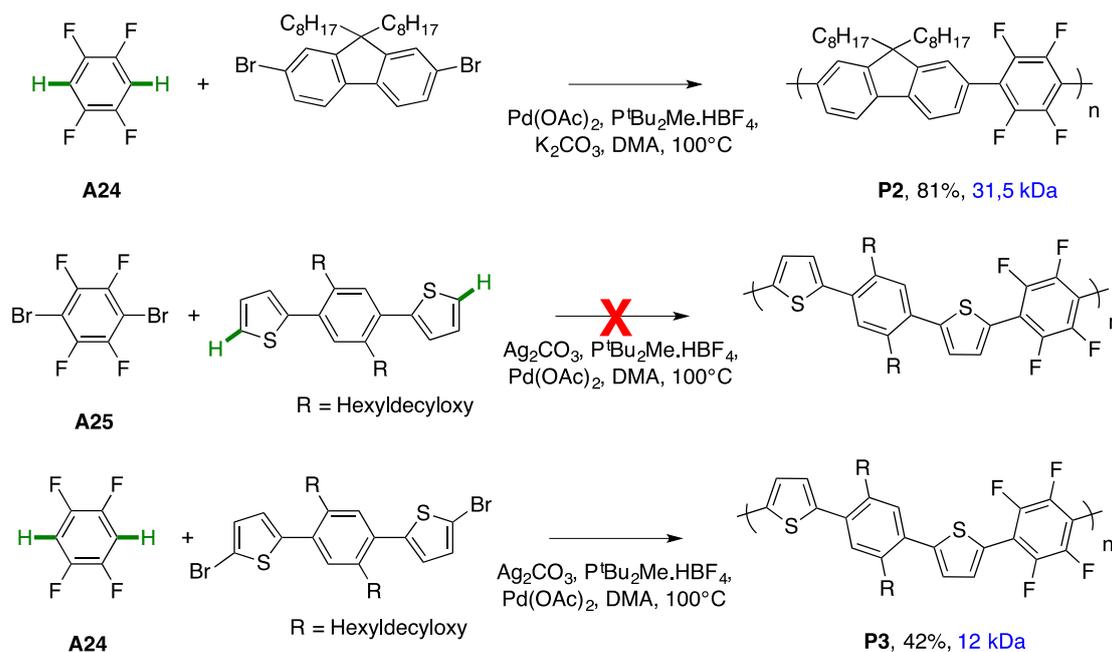


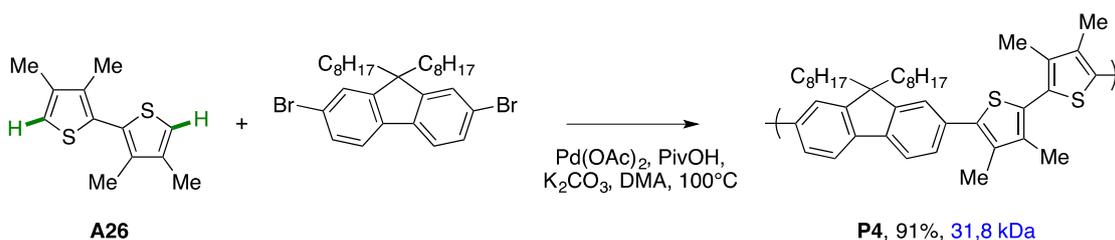
Schéma 1.20. Types de polymères pouvant être obtenus par arylation directe.

Leclerc et *al*<sup>94</sup> ont réalisé la synthèse de copolymères entre une thiényrroledione **A23** et un bithiophène. La polymérisation par arylation directe (Catalyseur de Herrmann, P(Ph-*o*-OMe)<sub>3</sub>, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, THF, 120°C) permet d'avoir un polymère avec un poids moléculaire (56 kDa), plus important que par couplage de Stille (9 kDa), avec un rendement de 96%. Il est noté que le groupement imide peut orienter et activer les liaisons C-H en position 2 et 2' de la thiényrroledione. Ozawa et *al*<sup>95</sup> se sont également intéressés aux thiényrrolediones. Ils démontrent que le couplage avec le bithiophène est plus efficace avec PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub> qu'avec le catalyseur de Herrmann en présence de P(Ph-*o*-OMe)<sub>3</sub> (18,2 kDa vs 36,8 kDa). Le choix du solvant est primordial car dans un solvant polaire tel que le DMF ou le DMA, il n'observe pas de polymère.




 Schéma 1.22. Polymères **P2** obtenus par arylation directe.<sup>96,97</sup>

Pour synthétiser des co-polymères de type bithiophène-fluorène **P4** (Schéma 1.23), Kanbara et al<sup>98</sup> montrent qu'il est parfois difficile d'activer sélectivement une position. Ils ont utilisé le 3,3',4,4'-tétraméthylbithiophène, qui présente des méthyles en  $\beta$ , ce qui empêche les réactions parasites. En effet, lors de l'utilisation du 2,2'-bithiophène, ils observent un mélange de produits insolubles. Les meilleures conditions sont obtenues en absence de phosphine en seulement 3 heures. Différents arènes ont été testés avec le 3,3',4,4'-tétraméthylbithiophène montrant que le temps de polymérisation est important.<sup>99</sup> En effet, lorsque la polymérisation conduit à la formation de produits insolubles due à des réactions parasites sur d'autres liaisons C-H activables de l'arène, le temps de réaction doit être diminué. Dans le cas du 2,7-dibromo-9,9-dioctylfluorène par exemple, le temps de polymérisation peut être réduit à 1,5 heures.


 Schéma 1.23. Polymères **P4** obtenus par arylation directe.<sup>98</sup>

Yu et al<sup>100</sup> ont polymérisé différents dioxthiophènes **A27** (Schéma 1.24) en variant le catalyseur et la phosphine. Ils obtiennent pour les dioxthiophènes non protégés (**a** et **b**) des rendements plutôt corrects en présence de phosphine. Pour les

(98) Fujinami, Y.; Kuwabara, J.; Lu, W.; Hayashi, H.; Kanbara, T. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 67.

(99) Kuwabara, J.; Nohara, Y.; Choi, S. J.; Fujinami, Y.; Lu, W.; Yoshimura, K.; Oguma, J.; Suenobu, K.; Kanbara, T. *Polymer Chemistry* **2013**, *4*, 947.

(100) Zhao, H.; Liu, C.-Y.; Luo, S.-C.; Zhu, B.; Wang, T.-H.; Hsu, H.-F.; Yu, H.-h. *Macromolecules* **2012**, *45*, 7783.

monomères **a** et **b**, ils observent des comportements divergents, le monomère **b** est plus dépendant du ligand (oligomères avec  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  et  $\text{P}(o\text{-PhOMe})_3$  ou  $\text{PCy}_3\cdot\text{HBF}_4$ ) et donne de meilleurs résultats avec le catalyseur de Hermann. Pour les monomères protégés (**c**, **d**, **e**), de faibles masses molaires sont obtenues malgré l'essai de plusieurs ligands.

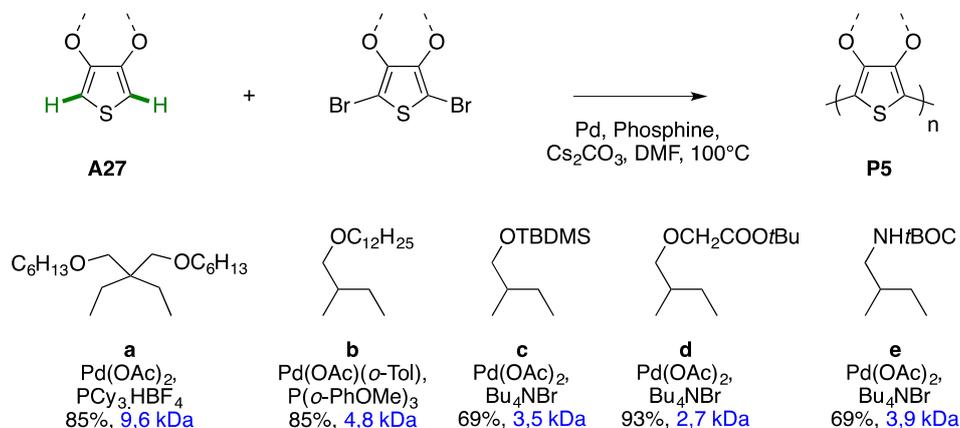


Schéma 1.24. Poly(dioxythiophènes) obtenus par arylation directe.<sup>100</sup>

Kanbara et al<sup>101</sup> ont polymérisé le 3,4-éthylènedioxythiophène **A28** avec le 2,7-dibromo-9,9-dioctylfluorène en présence de  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , d'acide 1-adamantanecarboxylique, de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  dans le DMA à  $100^\circ\text{C}$  pendant 6h pour obtenir des polymères linéaires avec des rendements de 89 % et des poids moléculaires plus élevés que par Suzuki (39,4 kDa vs 12,7 kDa) (Schéma 1.25). Le temps du couplage est réduit à 6h (vs 24 h) grâce à l'utilisation de l'acide 1-adamantanecarboxylique qui présente un pKa faible et une miscibilité avec le solvant. La réaction traitée au micro-onde ( $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , PivOK, DMA,  $80^\circ\text{C}$ , 30 min) conduit à un polymère à haut poids moléculaire (147 kDa) présentant une haute pureté donnant lieu à de meilleures mobilités et performances photovoltaïques.<sup>102</sup> Dans ce cas, PivOK est plus efficace que la combinaison d'un acide carboxylique avec le  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Sur les mêmes monomères Hayashi et al<sup>103</sup> montrent que l'ion chlorure est capable d'améliorer la polycondensation pour donner des polymères à hauts poids moléculaires ( $\text{PdCl}_2 > \text{Pd}(\text{OAc})_2 + \text{Bu}_4\text{NCl} > \text{Pd}(\text{OAc})_2$ ). Les ions halogénures (F, Br, Cl) permettraient de jouer le rôle de ligand pour les espèces cationique Pd(II) et préviendraient la formation d'espèces palladiées inactives.

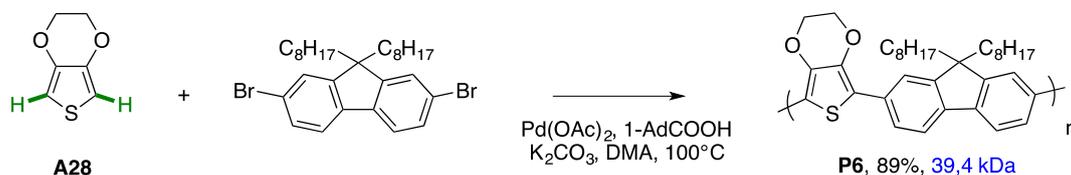


Schéma 1.25. Polymère P6 obtenu par arylation directe.<sup>101</sup>

(101) Yamazaki, K.; Kuwabara, J.; Kanbara, T. *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 69.

(102) (a) Kuwabara, J.; Yasuda, T.; Choi, S. J.; Lu, W.; Yamazaki, K.; Kagaya, S.; Han, L.; Kanbara, T. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 3226; (b) Choi, S. J.; Kuwabara, J.; Kanbara, T. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2013**, *1*, 878.

(103) Hayashi, S.; Koizumi, T. *Polymer Chemistry* **2015**, *6*, 5036.

Seuls les exemples les plus marquants ont été décrits, cependant la polymérisation par arylation directe a également été effectuée avec des bithiophènes pontés (**A29**)<sup>104</sup>, des bithiazoles (**A30**)<sup>105</sup>, des benzodithiophènes (**A31**)<sup>106</sup>, des benzothiadiazoles (**A32**)<sup>107</sup>, des thiénoindigos (**A33**)<sup>108</sup>, des naphthalènes diimides (**A34**)<sup>109</sup>, ...

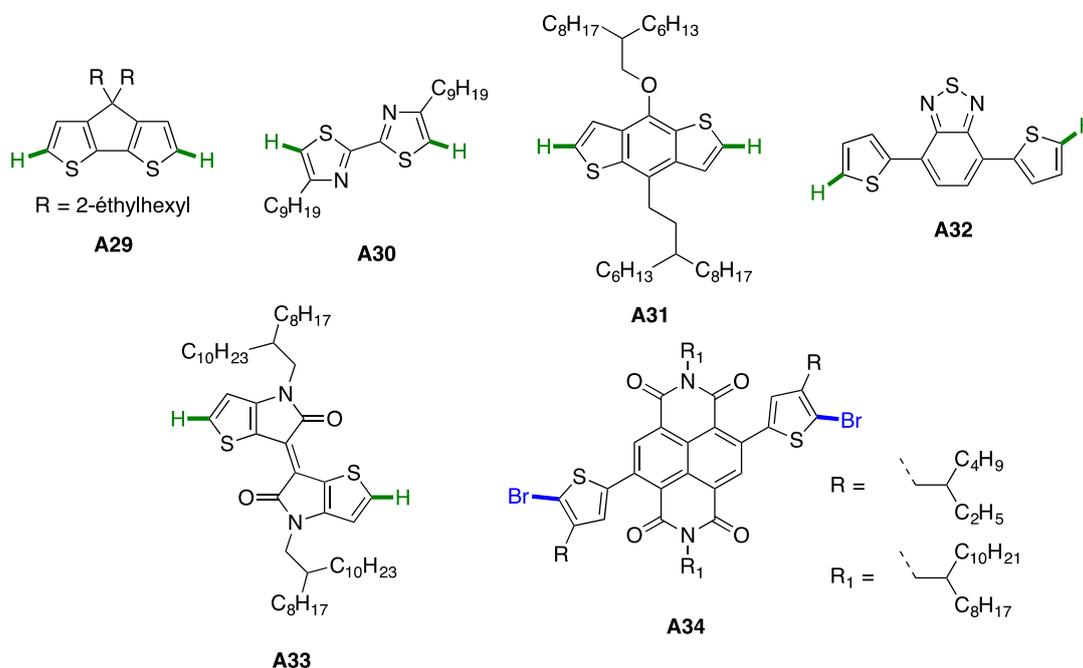


Schéma 1.26. Exemples de monomères utilisés en polymérisation par arylation directe.

La polymérisation par arylation directe présente l'avantage d'obtenir des polymères avec moins d'impuretés comme le démontre le groupe de Reynolds (Figure 1.12).<sup>110</sup> Ils ont comparé la présence d'impuretés en effectuant trois polymérisations différentes du 3,4-propylènedioxythiophène : polymérisation oxydante (OxP), par métathèse de Grignard (GRIM) ou par arylation directe (DiAr). C'est la polymérisation par arylation directe qui présente le moins d'impuretés, contrairement aux deux autres qui donnent lieu à une contamination aux environs de 1 000 ppm en fer pour la voie oxydation et en nickel et en magnésium pour la métathèse de Grignard.

(104) Kowalski, S.; Allard, S.; Scherf, U. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 465.

(105) (a) Lu, W.; Kuwabara, J.; Kanbara, T. *Polymer Chemistry* **2012**, *3*, 3217; (b) Kuramochi, M.; Kuwabara, J.; Lu, W.; Kanbara, T. *Macromolecules* **2014**, *47*, 7378.

(106) Wang, X.; Wang, M. *Polymer Chemistry* **2014**, *5*, 5784.

(107) Wang, X.; Wang, K.; Wang, M. *Polymer Chemistry* **2015**, *6*, 1846.

(108) Huang, J.; Wang, K.; Gupta, S.; Wang, G.; Yang, C.; Mushrif, S. H.; Wang, M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2016**, *54*, 2015.

(109) Shao, J.; Wang, G.; Wang, K.; Yang, C.; Wang, M. *Polymer Chemistry* **2015**, *6*, 6836.

(110) Estrada, L. A.; Deininger, J. J.; Kamenov, G. D.; Reynolds, J. R. *ACS Macro Lett.* **2013**, *2*, 869.

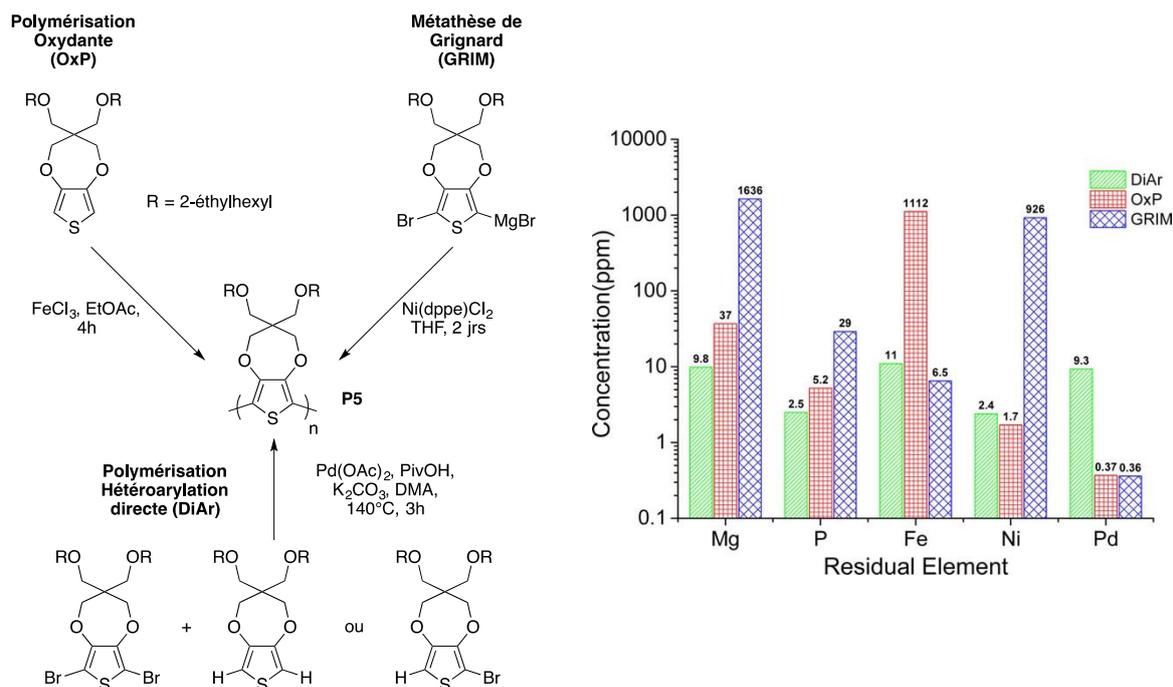


Figure 1.12. Polymérisation de P5 selon trois voies de polymérisation et détermination des impuretés après purification.<sup>110</sup>

### 1.5. Conclusion.

Ce bilan non exhaustif montre que l'hétéroarylation directe pour le développement de SCOs est de plus en plus utilisée en regard des avantages qu'elle apporte : économie d'étape, économie d'atomes, purification facilitée avec au bilan une forte diminution des déchets générés. De plus, les molécules ou les polymères obtenus par hétéroarylation directe présentent des rendements de photoconversion égaux voire supérieurs aux couplages traditionnels. C'est dans ce contexte que nous avons cherché à élaborer quelques nouvelles structures en exploitant au maximum des couplages d'hétéroarylation directe puis d'évaluer le potentiel de ces composés en tant que SCOs.

## 1.6. Références.

- (1) (a) Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1098; (b) Heeger, A. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2591; (c) MacDiarmid, A. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2581; (d) Shirakawa, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2574.
- (2) (a) Wnek, G. E.; Chien, J. C. W.; Karasz, F. E.; Lillya, C. P. *Polymer* **1979**, *20*, 1441; (b) Diaz, A. F.; Kanazawa, K. K.; Gardini, G. P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 635; (c) Tourillon, G.; Garnier, F. J. *Electroanal. Chem.* **1982**, *135*, 173; (d) Roncali, J. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 711.
- (3) (a) Heuer, H. W.; Wehrmann, R.; Kirchmeyer, S. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 89; (b) Argun, A. A.; Aubert, P.-H.; Thompson, B. C.; Schwendeman, I.; Gaupp, C. L.; Hwang, J.; Pinto, N. J.; Tanner, D. B.; MacDiarmid, A. G.; Reynolds, J. R. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4401; (c) Beaujuge, P. M.; Reynolds, J. R. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 268.
- (4) Jonas, F.; Morrison, J. T. *Synth. Met.* **1997**, *85*, 1397.
- (5) Kirchmeyer, S.; Reuter, K. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2077.
- (6) Peierls, R. E. *Quantum theory of solids*; Oxford University Press, 1955.
- (7) (a) Berlin, A.; Zotti, G.; Zecchin, S.; Schiavon, G.; Vercelli, B.; Zanelli, A. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3667; (b) Kertesz, M.; Choi, C. H.; Yang, S. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3448.
- (8) van Mullekom, H. A. M.; Vekemans, J. A. J. M.; Havinga, E. E.; Meijer, E. W. *Mater. Sci. Eng., R* **2001**, *32*, 1.
- (9) (a) Roncali, J. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 173; (b) Roncali, J. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1761.
- (10) (a) Mitschke, U.; Bauerle, P. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1471; (b) Thejo Kalyani, N.; Dhoble, S. J. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2012**, *16*, 2696; (c) Shirota, Y. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1; (d) Shirota, Y.; Kageyama, H. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 953; (e) Hwang, S.-H.; Moorefield, C. N.; Newkome, G. R. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2543.
- (11) (a) Katz, H. E.; Bao, Z.; Gilat, S. L. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 359; (b) Dimitrakopoulos, C. D.; Malenfant, P. R. L. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99; (c) Murphy, A. R.; Fréchet, J. M. J. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1066; (d) Mas-Torrent, M.; Rovira, C. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 827; (e) Klauk, H. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2643; (f) Wang, C.; Dong, H.; Hu, W.; Liu, Y.; Zhu, D. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2208.
- (12) (a) Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 15; (b) Coakley, K. M.; McGehee, M. D. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4533; (c) Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324; (d) Cheng, Y.-J.; Yang, S.-H.; Hsu, C.-S. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5868; (e) Pron, A.; Gawrys, P.; Zagorska, M.; Djurado, D.; Demadrille, R. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2577; (f) Walker, B.; Kim, C.; Nguyen, T.-Q. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 470; (g) Mishra, A.; Bäuerle, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2020; (h) Zhou, H.; Yang, L.; You, W. *Macromolecules* **2012**, *45*, 607; (i) Kaur, N.; Singh, M.; Pathak, D.; Wagner, T.; Nunzi, J. M. *Synth. Met.* **2014**, *190*, 20; (j) Ou, Q.-D.; Li, Y.-Q.; Tang, J.-X. *Advanced Science* **2016**, *3*, 1600123.
- (13) Kearns, D.; Calvin, M. *J. Chem. Phys.* **1958**, *2*.
- (14) Ghosh, A. K.; Morel, D. L.; Feng, T.; Shaw, R. F.; Rowe, C. A. *J. Appl. Phys.* **1974**, *45*, 230.
- (15) Tang, C. W.; Albrecht, A. C. *Nature* **1975**, *254*, 507.
- (16) (a) Merritt, V. Y.; Hovel, H. J. *Appl. Phys. Lett.* **1976**, *29*, 414; (b) Merritt, V. *IBM J. Res. Dev.* **1978**, *22*, 353.
- (17) (a) Morel, D. L.; Ghosh, A. K.; Feng, T.; Stogryn, E. L.; Purwin, P. E.; Shaw, R. F.; Fishman, C. *Appl. Phys. Lett.* **1978**, *32*, 495; (b) Ghosh, A. K.; Feng, T. *J. Appl. Phys.* **1978**, *49*, 5982.
- (18) Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183.
- (19) Arkhipov, V. I.; Bäessler, H. *Phys. Status Solidi A* **2004**, *201*, 1152.
- (20) (a) Mikhnenko, O. V.; Blom, P. W. M.; Nguyen, T.-Q. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 1867; (b) Peumans, P.; Yakimov, A.; Forrest, S. R. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 3693; (c) Heremans, P.; Cheyns, D.; Rand, B. P. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1740.
- (21) (a) Hiramoto, M.; Fujiwara, H.; Yokoyama, M. *J. Appl. Phys.* **1992**, *72*, 3781; (b) Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. *Science* **1995**, *270*, 1789; (c) Ma, W.; Yang, C.; Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1617.
- (22) (a) Park, S. H.; Roy, A.; Beaupre, S.; Cho, S.; Coates, N.; Moon, J. S.; Moses, D.; Leclerc, M.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Nat Photon* **2009**, *3*, 297; (b) McNeill, C. R. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5653; (c) Chen, W.; Nikiforov, M. P.; Darling, S. B. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8045.
- (23) (a) Hänsel, H.; Zettl, H.; Krausch, G.; Kisselev, R.; Thelakkat, M.; Schmidt, H. W. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 2056; (b) Yip, H.-L.; Jen, A. K. Y. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5994.
- (24) (a) Hau, S. K.; K. M. O.; x; Malley; Cheng, Y. J.; Yip, H. L.; Ma, H.; Jen, A. K. Y. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2010**, *16*, 1665; (b) Hau, S. K.; Yip, H.-L.; Jen, A. K. Y. *Polym. Rev. (Philadelphia, PA, U. S.)* **2010**, *50*, 474; (c) Wang, K.; Liu, C.; Meng, T.; Yi, C.; Gong, X. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 2937.
- (25) (a) Ameri, T.; Dennler, G.; Lungenschmied, C.; Brabec, C. J. *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 347; (b) Ameri, T.; Li, N.; Brabec, C. *J. Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2390.
- (26) (a) Snaith, H. J. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 3623; (b) Green, M. A.; Ho-Baillie, A.; Snaith, H. J. *Nat Photon* **2014**, *8*, 506.

- (27) (a) Brabec, C. J.; Cravino, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S.; Fromherz, T.; Rispens, M. T.; Sanchez, L.; Hummelen, J. C. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 374; (b) Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789.
- (28) Burke, T. M.; Sweetnam, S.; Vandewal, K.; McGehee, M. D. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1500123.
- (29) (a) Kim, M.-S.; Kim, B.-G.; Kim, J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 1264; (b) Gupta, D.; Mukhopadhyay, S.; Narayan, K. S. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 1309.
- (30) Wudl, F.; Kobayashi, M.; Heeger, A. J. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3382.
- (31) Pomerantz, M.; Chaloner-Gill, B.; Harding, L. O.; Tseng, J. J.; Pomerantz, W. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1672.
- (32) Sotzing, G. A.; Lee, K. *Macromolecules* **2002**, *35*, 7281.
- (33) Jen, K.-Y.; Maxfield, M.; Shacklette, L. W.; Elsenbaumer, R. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 309.
- (34) Kraft, A.; Grimsdale, A. C.; Holmes, A. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 402.
- (35) Bernius, M. T.; Inbasekaran, M.; O'Brien, J.; Wu, W. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1737.
- (36) Roncali, J.; Thobie-Gautier, C. *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 846.
- (37) (a) Turbiez, M.; Frère, P.; Roncali, J. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5357; (b) Roncali, J.; Blanchard, P.; Frere, P. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1589; (c) Turbiez, M.; Frère, P.; Allain, M.; Vidélot, C.; Ackermann, J.; Roncali, J. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3742.
- (38) (a) Groenendaal, L.; Zotti, G.; Aubert, P. H.; Waybright, S. M.; Reynolds, J. R. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 855; (b) Groenendaal, L.; Jonas, F.; Freitag, D.; Pielartzik, H.; Reynolds, J. R. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 481.
- (39) Jackson, N. E.; Savoie, B. M.; Kohlstedt, K. L.; Olvera de la Cruz, M.; Schatz, G. C.; Chen, L. X.; Ratner, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10475.
- (40) Hergue, N.; Leriche, P.; Blanchard, P.; Allain, M.; Gallego-Planas, N.; Frere, P.; Roncali, J. *New J. Chem.* **2008**, 32, 932.
- (41) Conboy, G.; Spencer, H. J.; Angioni, E.; Kanibolotsky, A. L.; Findlay, N. J.; Coles, S. J.; Wilson, C.; Pitak, M. B.; Risko, C.; Coropceanu, V.; Bredas, J.-L.; Skabara, P. J. *Materials Horizons* **2016**, *3*, 333.
- (42) Havinga, E. E.; ten Hoeve, W.; Wynberg, H. *Synth. Met.* **1993**, *55*, 299.
- (43) Coughlin, J. E.; Henson, Z. B.; Welch, G. C.; Bazan, G. C. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 257.
- (44) (a) Hudhomme, P. *EPJ Photovolt.* **2013**, *4*, 40401; (b) Li, Y. *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 2316.
- (45) Willa, K.; Häusermann, R.; Mathis, T.; Facchetti, A.; Chen, Z.; Batlogg, B. *J. Appl. Phys.* **2013**, *113*, 133707.
- (46) (a) Qu, S.; Tian, H. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3039; (b) Li, Y.; Sonar, P.; Murphy, L.; Hong, W. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1684; (c) Josse, P.; Dalinot, C.; Jiang, Y.; Dabos, S.; Roncali, J.; Blanchard, P.; Cabanetos, C. *J. Mater. Chem. A* **2015**.
- (47) (a) Stalder, R.; Mei, J.; Subbiah, J.; Grand, C.; Estrada, L. A.; So, F.; Reynolds, J. R. *Macromolecules* **2011**, *44*, 6303; (b) McAfee, S. M.; Cann, J. R.; Josse, P.; Blanchard, P.; Cabanetos, C.; Welch, G. C. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2016**, *4*, 3504.
- (48) (a) Gommans, H.; Aernouts, T.; Verreet, B.; Heremans, P.; Medina, A.; Claessens, C. G.; Torres, T. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3435; (b) Verreet, B.; Rand, B. P.; Cheyns, D.; Hadipour, A.; Aernouts, T.; Heremans, P.; Medina, A.; Claessens, C. G.; Torres, T. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 565; (c) Sullivan, P.; Duraud, A.; Hancox, I.; Beaumont, N.; Mirri, G.; Tucker, J. H. R.; Hatton, R. A.; Shipman, M.; Jones, T. S. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 352; (d) Beaumont, N.; Cho, S. W.; Sullivan, P.; Newby, D.; Smith, K. E.; Jones, T. S. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 561.
- (49) (a) Woo, C. H.; Holcombe, T. W.; Unruh, D. A.; Sellinger, A.; Fréchet, J. M. J. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1673; (b) Schwenn, P. E.; Gui, K.; Nardes, A. M.; Krueger, K. B.; Lee, K. H.; Mutkins, K.; Rubinstein-Dunlop, H.; Shaw, P. E.; Kopidakis, N.; Burn, P. L.; Meredith, P. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 73; (c) Bloking, J. T.; Han, X.; Higgs, A. T.; Kastrop, J. P.; Pandey, L.; Norton, J. E.; Risko, C.; Chen, C. E.; Brédas, J.-L.; McGehee, M. D.; Sellinger, A. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 5484.
- (50) (a) Yao, H.; Ye, L.; Zhang, H.; Li, S.; Zhang, S.; Hou, J. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 7397; (b) Boudreault, P.-L. T.; Najari, A.; Leclerc, M. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 456.
- (51) Marrocchi, A.; Lanari, D.; Facchetti, A.; Vaccaro, L. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8457.
- (52) Osaka, I.; McCullough, R. D. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1202.
- (53) (a) Liu, Y.; Wan, X.; Wang, F.; Zhou, J.; Long, G.; Tian, J.; Chen, Y. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5387; (b) Zhou, J.; Zuo, Y.; Wan, X.; Long, G.; Zhang, Q.; Ni, W.; Liu, Y.; Li, Z.; He, G.; Li, C.; Kan, B.; Li, M.; Chen, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8484; (c) Ye, L.; Zhang, S.; Huo, L.; Zhang, M.; Hou, J. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1595.
- (54) Dou, L.; Gao, J.; Richard, E.; You, J.; Chen, C.-C.; Cha, K. C.; He, Y.; Li, G.; Yang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10071.
- (55) McCulloch, I.; Heeney, M.; Bailey, C.; Genevicius, K.; MacDonald, I.; Shkunov, M.; Sparrowe, D.; Tierney, S.; Wagner, R.; Zhang, W.; Chabinyc, M. L.; Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Toney, M. F. *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 328.
- (56) (a) Bronstein, H.; Chen, Z.; Ashraf, R. S.; Zhang, W.; Du, J.; Durrant, J. R.; Shakya Tuladhar, P.; Song, K.; Watkins, S. E.; Geerts, Y.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J.; Anthopoulos, T.; Sirringhaus, H.; Heeney, M.; McCulloch, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3272; (b) Shin, N.; Yun, H.-J.; Yoon, Y.; Son, H. J.; Ju, S.-Y.; Kwon, S.-K.; Kim, B.; Kim, Y.-H. *Macromolecules* **2015**, *48*, 3890.
- (57) (a) Liao, S.-H.; Jhuo, H.-J.; Yeh, P.-N.; Cheng, Y.-S.; Li, Y.-L.; Lee, Y.-H.; Sharma, S.; Chen, S.-A. *Scientific Reports* **2014**, *4*, 6813; (b) Lu, L.; Yu, L. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4413; (c) Chen, J.-D.; Cui, C.; Li, Y.-Q.; Zhou, L.; Ou, Q.-D.; Li, C.; Li, Y.; Tang, J.-X. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 1035.

- (58) (a) Bai, H.; Cheng, P.; Wang, Y.; Ma, L.; Li, Y.; Zhu, D.; Zhan, X. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 778; (b) Li, J.; Ong, K.-H.; Lim, S.-L.; Ng, G.-M.; Tan, H.-S.; Chen, Z.-K. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9480; (c) Li, W.; Hendriks, K. H.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 78.
- (59) (a) Yiu, A. T.; Beaujuge, P. M.; Lee, O. P.; Woo, C. H.; Toney, M. F.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2180; (b) Lin, Y.; Ma, L.; Li, Y.; Liu, Y.; Zhu, D.; Zhan, X. *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3*, 1166.
- (60) Vybornyi, O.; Jiang, Y.; Baert, F.; Demeter, D.; Roncali, J.; Blanchard, P.; Cabanetos, C. *Dyes Pigm.* **2015**, *115*, 17.
- (61) Koizumi, Y.; Ide, M.; Saeki, A.; Vijayakumar, C.; Balan, B.; Kawamoto, M.; Seki, S. *Polymer Chemistry* **2013**, *4*, 484.
- (62) (a) Tamao, K.; Sumitani, K.; Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374; (b) Corriu, R. J. P.; Masse, J. P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 144a.
- (63) Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467.
- (64) King, A. O.; Okukado, N.; Negishi, E.-i. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 683.
- (65) Milstein, D.; Stille, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3636.
- (66) Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437.
- (67) (a) McClacken, G. P.; Bateman, L. M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2447; (b) Ackermann, L.; Vicente, R.; Kapdi, A. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9792; (c) Ackermann, L. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1315; (d) Rossi, R.; Bellina, F.; Lessi, M.; Manzini, C. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 17; (e) Segawa, Y.; Maekawa, T.; Itami, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 66.
- (68) (a) Yanagisawa, S.; Sudo, T.; Noyori, R.; Itami, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11748; (b) Chuprakov, S.; Chernyak, N.; Dudnik, A. S.; Gevorgyan, V. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2333; (c) Zhao, X.; Yeung, C. S.; Dong, V. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5837.
- (69) (a) Lafrance, M.; Rowley, C. N.; Woo, T. K.; Fagnou, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8754; (b) Campeau, L.-C.; Stuart, D. R.; Leclerc, J.-P.; Bertrand-Laperle, M.; Villemure, E.; Sun, H.-Y.; Lasserre, S.; Guimond, N.; Lecavallier, M.; Fagnou, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3291; (c) Biswas, B.; Sugimoto, M.; Sakaki, S. *Organometallics* **2000**, *19*, 3895; (d) Alberico, D.; Scott, M. E.; Lautens, M. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 174; (e) Lafrance, M.; Fagnou, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16496.
- (70) (a) Sun, H.-Y.; Gorelsky, S. I.; Stuart, D. R.; Campeau, L.-C.; Fagnou, K. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8180; (b) Lapointe, D.; Markiewicz, T.; Whipp, C. J.; Toderian, A.; Fagnou, K. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 749; (c) Gorelsky, S. I.; Lapointe, D.; Fagnou, K. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 658.
- (71) (a) Ohta, A.; Akita, Y.; Ohkuwa, T.; Chiba, M.; Fukunaga, R.; Miyafuji, A.; Nakata, T.; Tani, N.; Aoyagi, Y. *Heterocycles* **1990**, *31*, 1951; (b) Schipper, D. J.; Fagnou, K. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1594.
- (72) Roger, J.; Pozgan, F.; Doucet, H. *Green Chem.* **2009**, *11*, 425.
- (73) Gozzi, C.; Lavenot, L.; Ilg, K.; Penalva, V.; Lemaire, M. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8867.
- (74) Beladhria, A.; Gottumukkala, A. L.; Youssef, C.; Bheeter, C. B.; Ben Ammar, H.; Ben Salem, R.; Doucet, H. *Catal. Commun.* **2013**, *41*, 119.
- (75) Bouazizi, Y.; Beydoun, K.; Romdhane, A.; Ben Jannet, H.; Doucet, H. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 6801.
- (76) Borghese, A.; Geldhof, G.; Antoine, L. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 9249.
- (77) (a) Mohanakrishnan, A. K.; Amaladass, P.; Arul Clement, J. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 539; (b) Amaladass, P.; Clement, J. A.; Mohanakrishnan, A. K. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 10363.
- (78) Liu, C.-Y.; Zhao, H.; Yu, H.-h. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4068.
- (79) Fillaud, L.; Trippé-Allard, G.; Lacroix, J. C. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1028.
- (80) Fournier Dit Chabert, J.; Joucla, L.; David, E.; Lemaire, M. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 3221.
- (81) Beydoun, K.; Doucet, H. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1749.
- (82) Chen, L.; Bruneau, C.; Dixneuf, P. H.; Doucet, H. *Green Chem.* **2012**, *14*, 1111.
- (83) Smari, I.; Youssef, C.; Ben Ammar, H.; Ben Hassine, B.; Soulé, J.-F.; Doucet, H. *Tetrahedron* **2015**, *71*, 6586.
- (84) Daniels, M. H.; Armand, J. R.; Tan, K. L. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3310.
- (85) Okazawa, T.; Satoh, T.; Miura, M.; Nomura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5286.
- (86) Colletto, C.; Islam, S.; Juliá-Hernández, F.; Larrosa, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1677.
- (87) Kuwabara, J.; Sakai, M.; Zhang, Q.; Kanbara, T. *Org. Chem. Front.* **2015**, *2*, 520.
- (88) Kudrjasova, J.; Kesters, J.; Verstappen, P.; Brebels, J.; Vangerven, T.; Cardinaletti, I.; Drijkoningen, J.; Penxten, H.; Manca, J.; Lutsen, L.; Vanderzande, D.; Maes, W. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 791.
- (89) Matsumura, K.; Yoshizaki, S.; Maitani, M. M.; Wada, Y.; Ogomi, Y.; Hayase, S.; Kaiho, T.; Fuse, S.; Tanaka, H.; Takahashi, T. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 9742.
- (90) Wang, S.; Yang, J.; Broch, K.; Novak, J.; Cao, X.; Shaw, J.; Tao, Y.; Hu, Y.; Huang, W. *RSC Advances* **2016**, *6*, 57163.
- (91) Chen, C.; Maldonado, D. H.; Le Borgne, D.; Alary, F.; Lonetti, B.; Heinrich, B.; Donnio, B.; Moineau-Chane Ching, K. I. *New J. Chem.* **2016**.
- (92) Grisorio, R.; De Marco, L.; Baldisserri, C.; Martina, F.; Serantoni, M.; Gigli, G.; Suranna, G. P. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2015**, *3*, 770.

- (93) (a) Facchetti, A.; Vaccaro, L.; Marrocchi, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3520; (b) Okamoto, K.; Zhang, J.; Housekeeper, J. B.; Marder, S. R.; Luscombe, C. K. *Macromolecules* **2013**, *46*, 8059.
- (94) Berrouard, P.; Najari, A.; Pron, A.; Gendron, D.; Morin, P.-O.; Pouliot, J.-R.; Veilleux, J.; Leclerc, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2068.
- (95) Wakioka, M.; Ichihara, N.; Kitano, Y.; Ozawa, F. *Macromolecules* **2014**, *47*, 626.
- (96) Lu, W.; Kuwabara, J.; Kanbara, T. *Macromolecules* **2011**, *44*, 1252.
- (97) Livi, F.; Gobalasingham, N. S.; Bundgaard, E.; Thompson, B. C. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2015**, *53*, 2598.
- (98) Fujinami, Y.; Kuwabara, J.; Lu, W.; Hayashi, H.; Kanbara, T. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 67.
- (99) Kuwabara, J.; Nohara, Y.; Choi, S. J.; Fujinami, Y.; Lu, W.; Yoshimura, K.; Oguma, J.; Suenobu, K.; Kanbara, T. *Polymer Chemistry* **2013**, *4*, 947.
- (100) Zhao, H.; Liu, C.-Y.; Luo, S.-C.; Zhu, B.; Wang, T.-H.; Hsu, H.-F.; Yu, H.-h. *Macromolecules* **2012**, *45*, 7783.
- (101) Yamazaki, K.; Kuwabara, J.; Kanbara, T. *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 69.
- (102) (a) Kuwabara, J.; Yasuda, T.; Choi, S. J.; Lu, W.; Yamazaki, K.; Kagaya, S.; Han, L.; Kanbara, T. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 3226; (b) Choi, S. J.; Kuwabara, J.; Kanbara, T. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2013**, *1*, 878.
- (103) Hayashi, S.; Koizumi, T. *Polymer Chemistry* **2015**, *6*, 5036.
- (104) Kowalski, S.; Allard, S.; Scherf, U. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 465.
- (105) (a) Lu, W.; Kuwabara, J.; Kanbara, T. *Polymer Chemistry* **2012**, *3*, 3217; (b) Kuramochi, M.; Kuwabara, J.; Lu, W.; Kanbara, T. *Macromolecules* **2014**, *47*, 7378.
- (106) Wang, X.; Wang, M. *Polymer Chemistry* **2014**, *5*, 5784.
- (107) Wang, X.; Wang, K.; Wang, M. *Polymer Chemistry* **2015**, *6*, 1846.
- (108) Huang, J.; Wang, K.; Gupta, S.; Wang, G.; Yang, C.; Mushrif, S. H.; Wang, M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2016**, *54*, 2015.
- (109) Shao, J.; Wang, G.; Wang, K.; Yang, C.; Wang, M. *Polymer Chemistry* **2015**, *6*, 6836.
- (110) Estrada, L. A.; Deininger, J. J.; Kamenov, G. D.; Reynolds, J. R. *ACS Macro Lett.* **2013**, *2*, 869.

## **Chapitre II - L'alcoxy-cyano-thiophène au cœur de molécules**

## Chapitre 2. L'alcoxy-cyano-thiophène au cœur de molécules

### 2.1. Introduction

Comme indiqué au chapitre précédent, l'approche donneur-accepteur consistant à introduire des groupements donneurs et accepteurs d'électrons au sein d'un même système conjugué est en termes d'ingénierie moléculaire, la méthode actuellement la plus employée dans le design des matériaux pour le photovoltaïque organique. L'approche D/A a permis le développement de matériaux semi-conducteurs plus performants par un contrôle plus efficace des niveaux HOMO et LUMO qui régissent en grande partie les propriétés électroniques des matériaux conjugués.

Pour les petites molécules, la synthèse permet de faire des arrangements structuraux plus ou moins élaborés,<sup>1</sup> allant de systèmes linéaires possédant une alternance de groupements donneurs et accepteurs, D-A-D comme **B1**<sup>2</sup> ou A-D-A comme **B2**<sup>3</sup>, à des systèmes plus complexes tels que des structures en croix comme **B3**<sup>4</sup> (Figure 2.1). Des systèmes push-pull de type D- $\pi$ -A avec un système  $\pi$  plus ou moins étendu entre un groupement donneur et accepteur d'électrons, ont été développés depuis quelques années.<sup>5</sup> Les structures vont de la très petite molécule pour laquelle le système  $\pi$  se limite à un simple butadiène **B4**<sup>6</sup> ou à un thiophène **B5**,<sup>7</sup> à des systèmes plus ou moins longs comme des oligothiophènes **B6**<sup>8</sup> et **B7**<sup>9</sup>. Les groupements donneurs sont essentiellement basés sur des triarylamine plus ou moins complexes. Pour la partie acceptrice, la structure peut aller de la plus simple comme le dicyanovinyle à des systèmes plus complexes tels que la dicyano-indan-1-one comme dans **B4**, le dioxo-tetrahydropyridine-3-carbonitrile comme dans **B8**<sup>10</sup>, ...

(1) Mishra, A.; Bäuerle, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2020.

(2) Zhang, J.; Wu, G.; He, C.; Deng, D.; Li, Y. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3768.

(3) Shen, S.; Jiang, P.; He, C.; Zhang, J.; Shen, P.; Zhang, Y.; Yi, Y.; Zhang, Z.; Li, Z.; Li, Y. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2274.

(4) (a) Zhang, J.; Deng, D.; He, C.; He, Y.; Zhang, M.; Zhang, Z.-G.; Zhang, Z.; Li, Y. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 817; (b) Roquet, S.; Cravino, A.; Leriche, P.; Alévêque, O.; Frère, P.; Roncali, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3459; (c) Cravino, A.; Roquet, S.; Alévêque, O.; Leriche, P.; Frère, P.; Roncali, J. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2584.

(5) (a) Malyskiy, V.; Simon, J.-J.; Patrone, L.; Raimundo, J.-M. *RSC Advances* **2015**, *5*, 354; (b) Roncali, J.; Leriche, P.; Blanchard, P. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3821.

(6) (a) Burckstummer, H.; Kronenberg, N. M.; Gsanger, M.; Stolte, M.; Meerholz, K.; Würthner, F. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 240; (b) Steinmann, V.; Kronenberg, N. M.; Lenze, M. R.; Graf, S. M.; Hertel, D.; Meerholz, K.; Bürckstümmer, H.; Tulyakova, E. V.; Würthner, F. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 888.

(7) Jeux, V.; Demeter, D.; Leriche, P.; Roncali, J. *RSC Advances* **2013**, *3*, 5811.

(8) Ko, H. M.; Choi, H.; Paek, S.; Kim, K.; Song, K.; Lee, J. K.; Ko, J. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 7248.

(9) Xia, P. F.; Feng, X. J.; Lu, J.; Tsang, S.-W.; Movileanu, R.; Tao, Y.; Wong, M. S. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4810.

(10) Gupta, A.; Ali, A.; Bilic, A.; Gao, M.; Hegedus, K.; Singh, B.; Watkins, S. E.; Wilson, G. J.; Bach, U.; Evans, R. A. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1889.

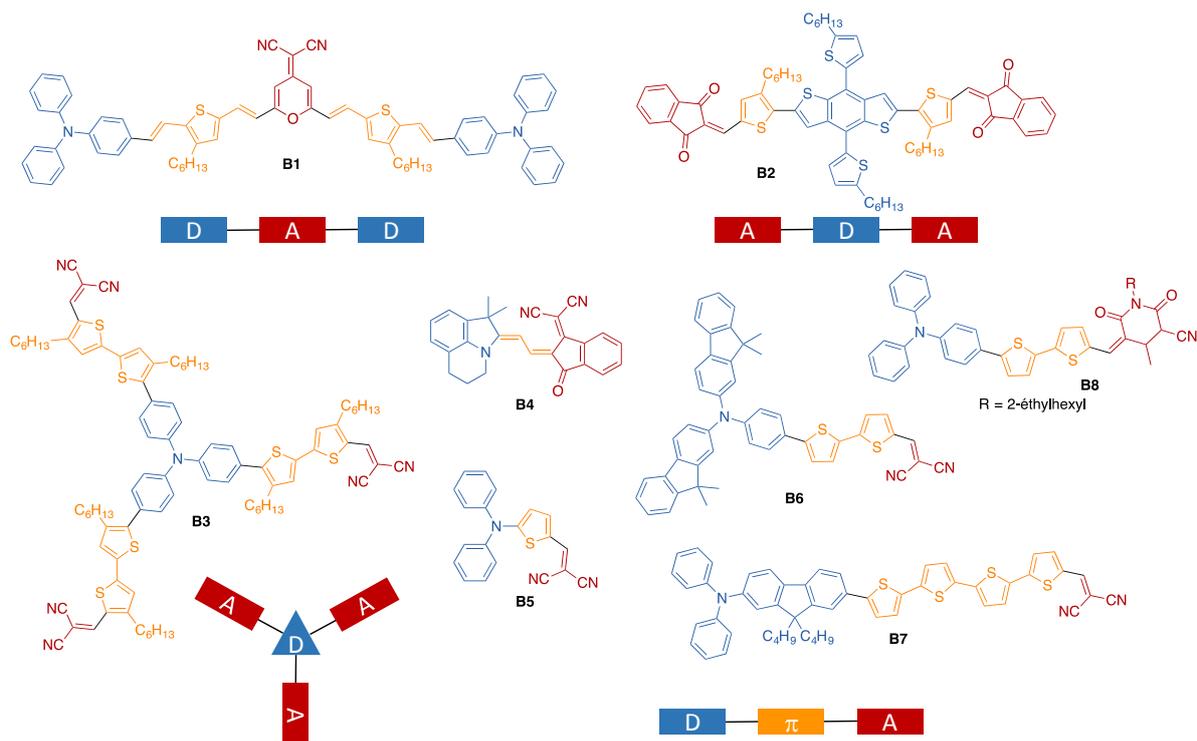


Figure 2.1. Illustration de l'approche D/A.

Les travaux du groupe SCL effectués autour du design de nouveaux systèmes conjugués de type D/A ont mené à la synthèse de nouvelles briques élémentaires consistant à insérer des groupements donneur et accepteur sur les positions 3 et 4 du thiophène, comme le 3-alcoxy-4-cyanothiophène **B9**<sup>11</sup>, le 3-fluoro-4-hexylthiophène **B10**<sup>12</sup> et le 4-cyano-3-pyrrolidylthiophène **B11**<sup>13</sup> (Figure 2.2).

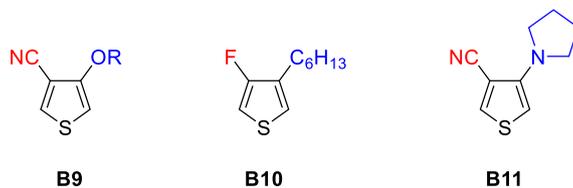


Figure 2.2. Briques élémentaires de type D/A avec un thiophène bi-substitué.

La substitution du thiophène par un groupement accepteur et un groupement donneur crée une dissymétrie électronique qui modifie fortement la réactivité des positions 2 et 5 du thiophène (Schéma 2.1). Dans le cas de **B9**, l'acidité du proton en  $\alpha$  de l'accepteur est exaltée et permet l'obtention sélective du dérivé stannylé **B12** après déprotonation. En revanche en  $\alpha$  du donneur, les substitutions électrophiles aromatiques sont favorisées et des réactions de bromations conduisent au composé **B13**.<sup>14</sup> En jouant sur ces différentes réactivités, il est possible de développer des systèmes symétriques comme **B14** obtenu par couplage du stannique

(11) Hergué, N. Thèse de doctorat, Université d'Angers, 2007.

(12) Gohier, F.; Frère, P.; Roncali, J. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 1497.

(13) Moussalem, C. Thèse de doctorat, Université d'Angers, 2013.

(14) Hergué, N.; Mallet, C.; Savitha, G.; Allain, M.; Frère, P.; Roncali, J. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1762.

sur lui-même ou des systèmes dissymétriques présentant une alternance D-A tel que **B15** synthétisé par un couplage de Stille entre **B12** et **B13**.

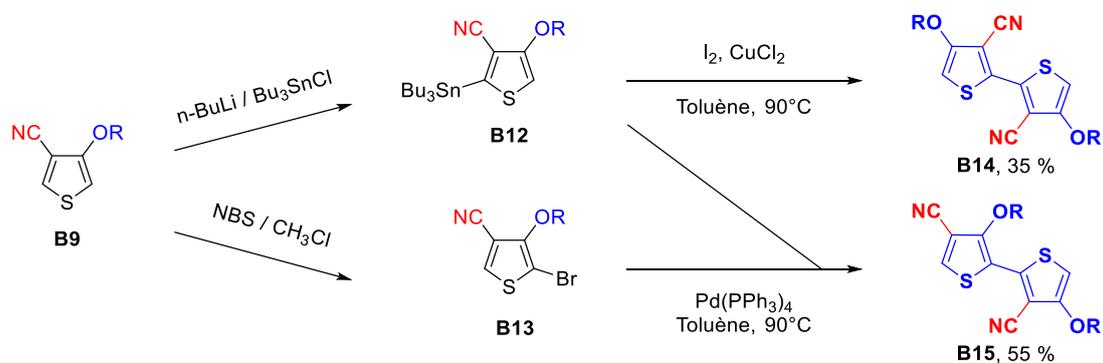


Schéma 2.1. Synthèse de bithiophènes alternés.

Autour des cœurs thiophènes 3,4-disubstitués (Schéma 2.2), quelques composés plus complexes comme **B16** et **B17** avec au centre le dimère symétrique **B14** (D-A-D) ont pu être réalisés.<sup>15</sup> Des essais en tant que matériau donneur dans des dispositifs solaires ont permis d'atteindre un rendement de photoconversion de l'ordre de 0,90% avec l'oligomère **B17**. Le groupe de Cho a également exploité le dimère symétrique **B14** pour construire des copolymères **B18** pour le photovoltaïque atteignant des rendements de 4,9%.<sup>16</sup> Il est montré l'importance des groupements alcoxy associés aux groupements cyano pour améliorer les performances des cellules solaires. Les monomères thiophéniques **B19** et **B20** ont conduit par électropolymérisation à des polymères de faibles gaps.<sup>12, 17</sup> Plus récemment, des oligomères dissymétriques parfaitement régioréguliers avec une alternance des groupements pyrrolidine et cyano ont été obtenus **B21**.<sup>18</sup>

(15) (a) Mallet, C.; Savitha, G.; Allain, M.; Kozmik, V.; Svoboda, J.; Frère, P.; Roncali, J. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 2041; (b) Yassin, A.; Savitha, G.; Leriche, P.; Frère, P.; Roncali, J. *New J. Chem.* **2012**, *36*, 2412.

(16) (a) Clement, J. A.; Kim, H. G.; Sim, M.; Kang, B.; Cho, K. *RSC Advances* **2013**, *3*, 6799; (b) Kim, H. G.; Kim, M.; Clement, J. A.; Lee, J.; Shin, J.; Hwang, H.; Sin, D. H.; Cho, K. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 6858.

(17) Hergué, N.; Mallet, C.; Frère, P.; Allain, M.; Roncali, J. *Macromolecules* **2009**, *42*, 5593.

(18) Moussallem, C.; Olivier, S.; Grolleau, J.; Allain, M.; Mallet, C.; Savitha, G.; Gohier, F.; Frère, P. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 6510.

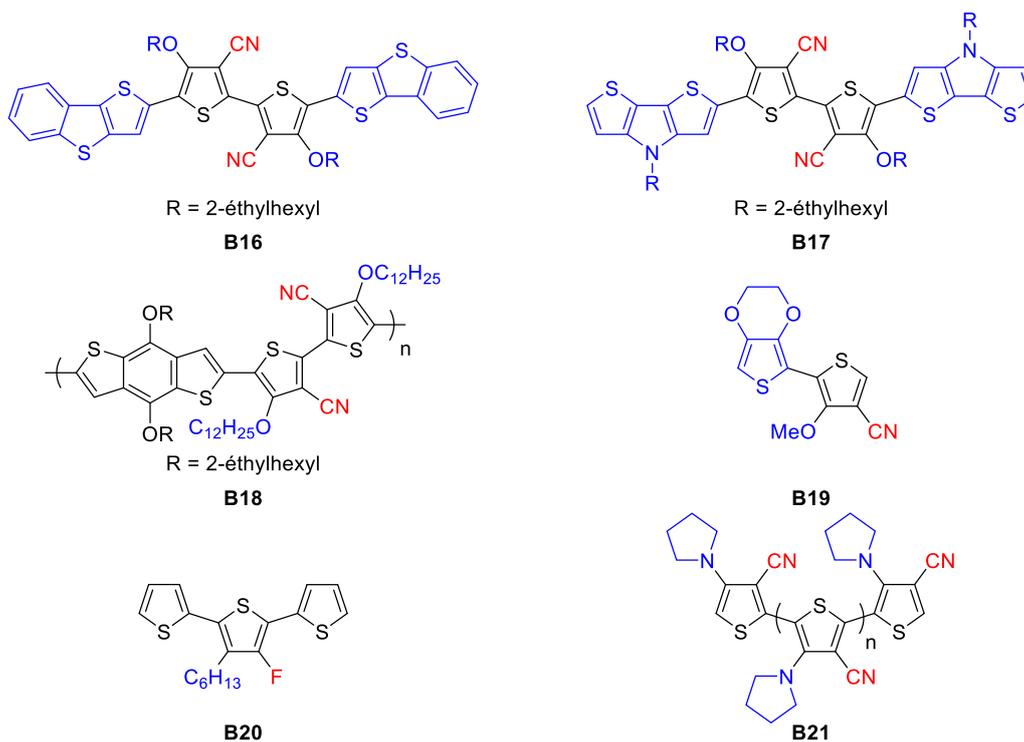


Schéma 2.2. Exemples de composés avec un thiophène D/A substitué.

Dans la poursuite de ces travaux, nous avons développé de nouvelles molécules de type push-pull **DA** et **DB** ou symétrique **DAD**, avec R=H ou R=OC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, dans le but de les utiliser comme matériaux donneurs dans des cellules photovoltaïques (Schéma 2.3). La synthèse de ces composés a été effectuée en cherchant à utiliser des réactions de chimie verte afin d'avoir un impact environnemental le plus faible possible. Les synthèses reposent sur l'accès aux aldéhydes **I**, suivie par des réactions de condensations : Knoevenagel pour **DA** et **DB** ou base de Schiff pour **DAD**.

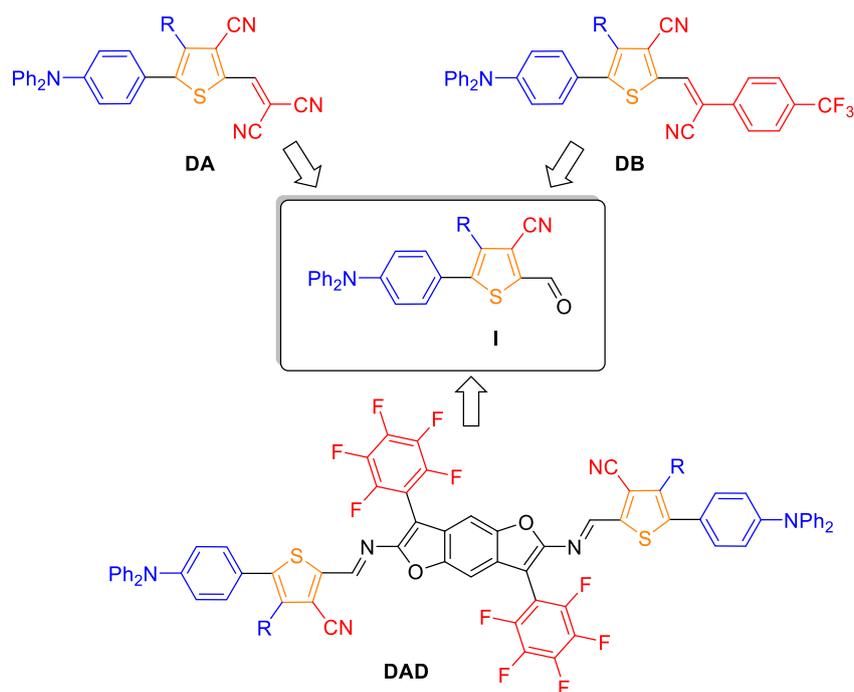


Schéma 2.3. Composés cibles.

Dans un premier temps, la synthèse des composés **DA**, sera présentée avec en particulier une étude méthodologique sur l'obtention des aldéhydes **I**. Ensuite, les propriétés électroniques seront étudiées ainsi que leurs performances photovoltaïques au sein de cellules bicouches et à réseau interpénétré.

## 2.2. Série I – Systèmes Donneur-Accepteur avec un cœur thiophène disubstitué

Au laboratoire, A. Leliège a démontré qu'une petite molécule de type push-pull **DA1** (Schéma 2.5) permettait d'atteindre des rendements de photoconversion de 2,5%.<sup>19</sup> Ce composé ne comportant qu'un seul thiophène entre le donneur (triphénylamine : TPA) et l'accepteur (dicyanovinyl : DCV) a fait l'objet de nombreuses modifications structurales que ce soit au niveau du donneur et de l'accepteur ainsi que de l'espaceur.<sup>5</sup> Pour ce dernier, des études se sont portées sur la modification de l'hétérocycle<sup>20</sup>, sur l'allongement du système  $\pi$ <sup>10</sup>, et sur sa rigidification<sup>21</sup> (Schéma 2.4). Dans notre cas, nous nous sommes intéressés à l'influence des substituants portés sur les positions 3 et 4 du thiophène. La molécule **DA1** nous servira de référence afin d'étudier l'impact de la substitution du thiophène par des groupements donneur (alcoxy) et accepteur (cyano) sur les propriétés électroniques des composés **DA2** et **DA3** (Schéma 2.5) ainsi que sur les performances photovoltaïques.

(19) (a) Leliège, A.; Regent, C.-H. L.; Allain, M.; Blanchard, P.; Roncali, J. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 8907; (b) Leliège, A. Thèse de doctorat, Université d'Angers, 2012.

(20) Labrunie, A.; Jiang, Y.; Baert, F.; Leliège, A.; Roncali, J.; Cabanetos, C.; Blanchard, P. *RSC Advances* **2015**, 5, 102550.

(21) Lin, H.-W.; Lin, L.-Y.; Chen, Y.-H.; Chen, C.-W.; Lin, Y.-T.; Chiu, S.-W.; Wong, K.-T. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 7872.

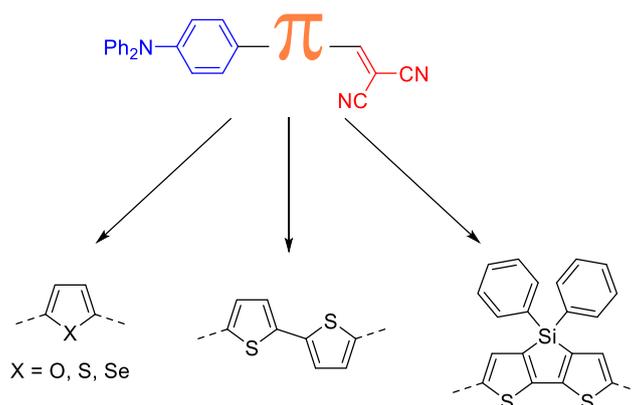
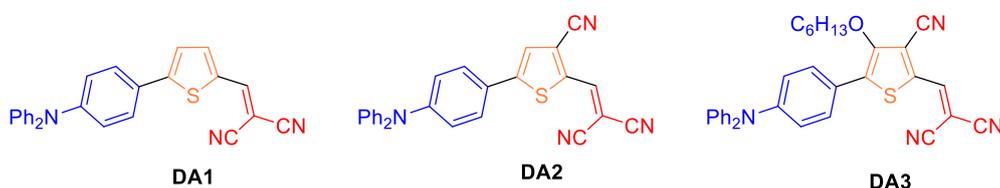
Schéma 2.4. Modification de l'espaceur  $\pi$  sur le push-pull **DA1**.

Schéma 2.5. Molécules cibles.

### 2.2.1. Etudes théoriques pour les différentes structures

Nous avons dans un premier temps, effectué une étude théorique sur l'influence de la substitution des groupements alcoxy et cyano sur les propriétés électroniques des composés **DA1-3**. Les calculs théoriques ont été effectués via la théorie de la fonctionnelle de la densité à l'aide du programme Gaussian 09. L'optimisation géométrique repose sur la fonctionnelle hybride B3LYP avec la base 6-31G (d,p). Les orbitales HOMO et LUMO et leurs niveaux énergétiques sont représentés sur la Figure 2.3.

Les structures optimisées des trois composés sont similaires. Elles présentent un squelette avec une légère torsion de 15-20° entre le thiophène et le phényle et une torsion des deux autres phényles de la TPA. La HOMO est majoritairement localisée au niveau de l'unité TPA et de l'atome de carbone du thiophène proche de la TPA. En contrepartie, la LUMO est localisée principalement sur le thiophène et les dicyanovinyles comme sur les groupements cyano du thiophène pour les molécules **DA2-3**. L'introduction du groupement cyano sur la molécule **DA2** participe à une importante stabilisation du niveau de la LUMO (-0,52 eV), alors que le niveau HOMO est faiblement stabilisé (-0,22 eV) par rapport à la molécule **DA1**. Le groupement cyano amène une diminution du gap à 2,58 eV pour **DA1** à 2,28 eV pour **DA2**. L'introduction du groupement alcoxy sur la molécule **DA3** a un impact assez faible sur le niveau HOMO en le déstabilisant de -0,11 eV et un effet quasi nul sur le niveau LUMO (-0,02 eV), traduisant une diminution du gap à 2,19 eV pour **DA3**.

Pour vérifier l'influence sur les niveaux énergétiques de la position relative des groupements donneur et accepteur sur le thiophène, des calculs ont été effectués sur la molécule **DA4** pour laquelle la position des groupements alcoxy et cyano a été inversée par rapport à **DA3** (Schéma 2.6). Cette inversion des deux substituants sur la molécule **DA4** provoque une stabilisation du niveau HOMO (-0,14 eV) et une déstabilisation du niveau LUMO (0,06 eV) comparée à la molécule **DA1** et le gap diminue à 2,66 eV. Ainsi la bande d'absorption électronique pour **DA4** devrait être décalée vers le bleu, effet contraire à ce qui est recherché. Au bilan, la

position du groupement cyano du côté du groupement accepteur permet de renforcer le caractère push-pull de la molécule. Le groupement alcoxy du côté du donneur augmente également le caractère donneur de la molécule avec un effet plus modéré. Cette étude théorique conforte ainsi la synthèse des composés **DA1-3**. Par contre, la synthèse du composé **DA4** ne semble pas pertinente.

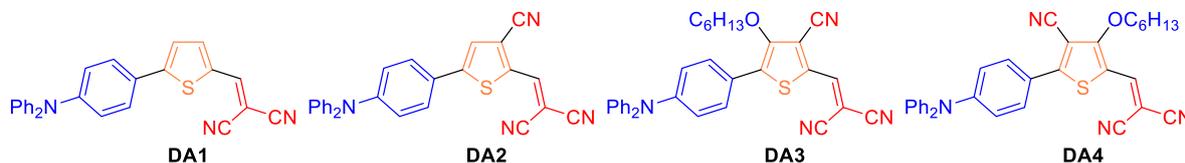
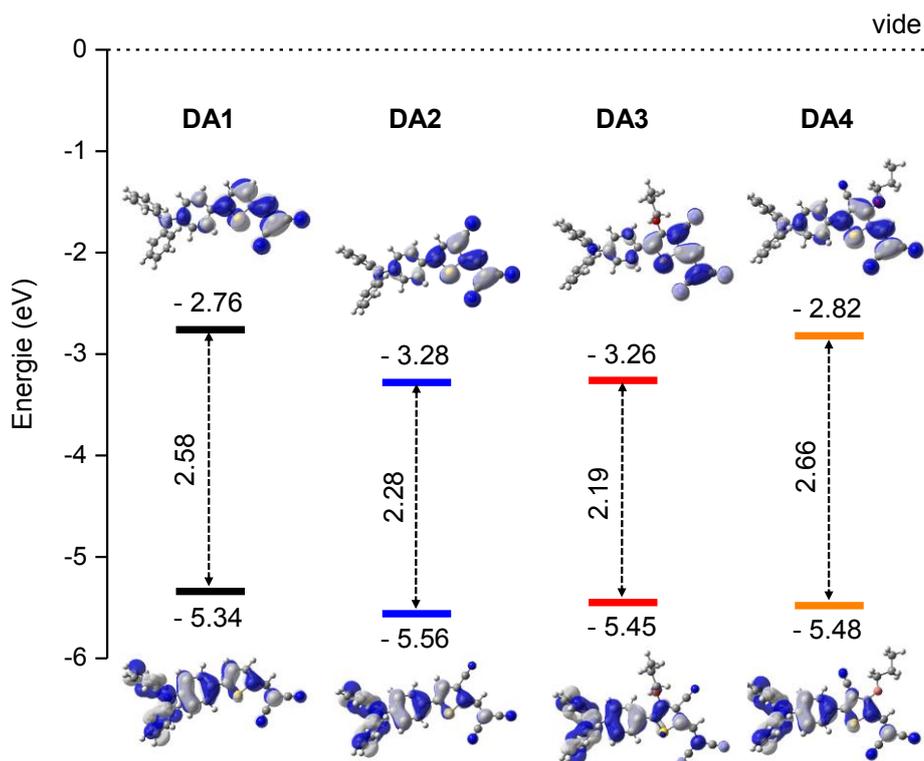
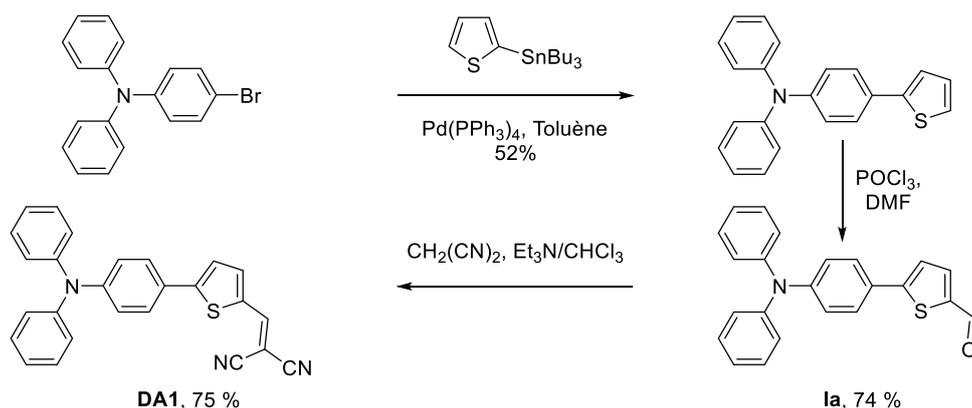
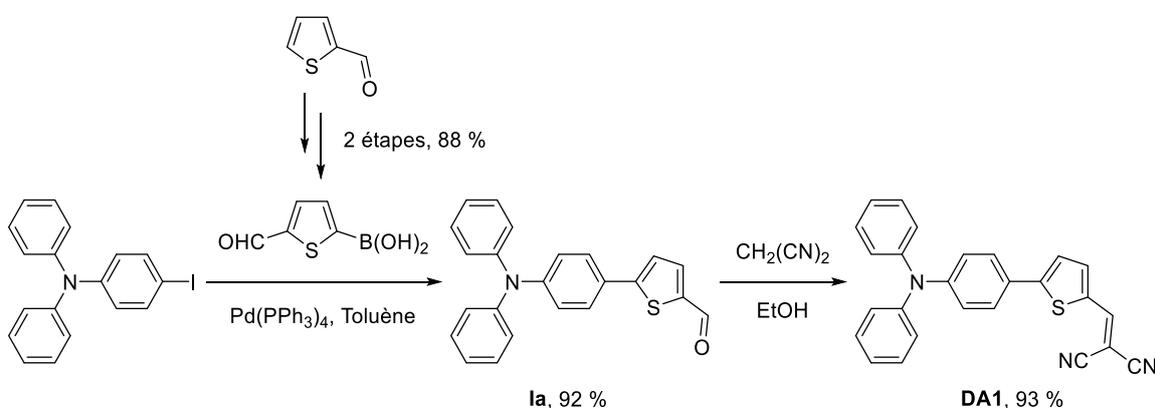
Schéma 2.6. Structures des molécules **DA1,2,3,4**.

Figure 2.3. Diagramme énergétique des niveaux HOMO et LUMO des composés **DA1** (noir), **DA2** (bleu), **DA3** (rouge), **DA4** (orange) et représentation de leurs orbitales calculées après optimisation géométrique par Gaussian 09 avec la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (B3LYP/6-31G(d,p)).

### 2.2.2. Historique de la synthèse de **DA1**

La synthèse de la molécule **DA1** a été décrite avec comme étape clé un couplage de Stille par A. Lelièvre<sup>19b</sup> ou un couplage de Suzuki par le groupe de Terenziani *et al.*<sup>22</sup>. La voie par couplage de Stille nécessite une synthèse en 3 étapes avec un couplage organométallique entre la Br-TPA et le 2-(tributylstannyl)thiophène, suivie par une formylation puis par une condensation de Knoevenagel avec le malononitrile (Schéma 2.7). Le groupe de Terenziani a développé une synthèse en 2 étapes avec le couplage de l'acide 5-formyl-2-thiénylboronique avec la I-TPA qui évite l'étape de formylation. Néanmoins la synthèse de l'acide boronique à partir du 2-formylthiophène nécessite deux étapes dont une étape de protection de l'aldéhyde en acétal (Schéma 2.8).

(22) Sissa, C.; Parthasarathy, V.; Drouin-Kucma, D.; Werts, M. H. V.; Blanchard-Desce, M.; Terenziani, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 11715.

Schéma 2.7. Synthèse de **DA1** par couplage de Stille.<sup>19b</sup>Schéma 2.8. Synthèse de **DA1** par couplage de Suzuki.<sup>22</sup>

Dans les deux cas, nous avons comparé l'impact environnemental en calculant la quantité de déchets générés lors la synthèse de **DA1** selon ces deux voies de synthèse. En chimie verte, R. Sheldon<sup>23</sup> a défini le facteur environnemental ou facteur E comme étant le rapport de la masse totale des déchets sur la masse de produit obtenu :

$$E = \frac{\sum_i (m_{\text{déchets}})_i}{m_{\text{produit}}}$$

Une quantité de déchets faible entraîne un facteur E qui tend vers zéro dans le cas idéal. Pour le calcul du facteur E, nous avons repris les critères récemment introduits par Osedach et al pour comparer les synthèses de plusieurs matériaux donneurs utilisés pour l'OPV comme le poly(3-hexylthiophène) (P3HT) obtenu par métathèse de Grignard pour lequel il calcule un facteur E = 431.<sup>24</sup> Le calcul est effectué en considérant la synthèse de 1 gramme de composé en prenant les rendements indiqués dans les publications et en considérant comme matière première la Br-TPA, le thiophène et le malononitrile pour la voie par couplage de Stille et la I-TPA, le thiophène-2-carboxaldehyde et le malononitrile pour la voie par couplage de Suzuki. Nous prenons ainsi en compte les déchets générés par la synthèse des dérivés stanniques et boroniques. Les calculs sont représentés dans les Figure 2.4 et Figure 2.5.

(23) (a) Sheldon, R. A. *Green Chem.* **2007**, 9, 1273; (b) Sheldon, R. A. *Chem. Commun.* **2008**, 3352.

(24) Osedach, T. P.; Andrew, T. L.; Bulovic, V. *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6, 711.

La synthèse de **DA1** par couplage de Stille conduit à un important facteur E de 3 447. L'étape la plus génératrice de déchets correspond à l'étape de formylation effectuée avec du POCl<sub>3</sub> et du DMF (1 480 g). Le couplage organométallique conduit également à une quantité importante de déchets (1 363 g).

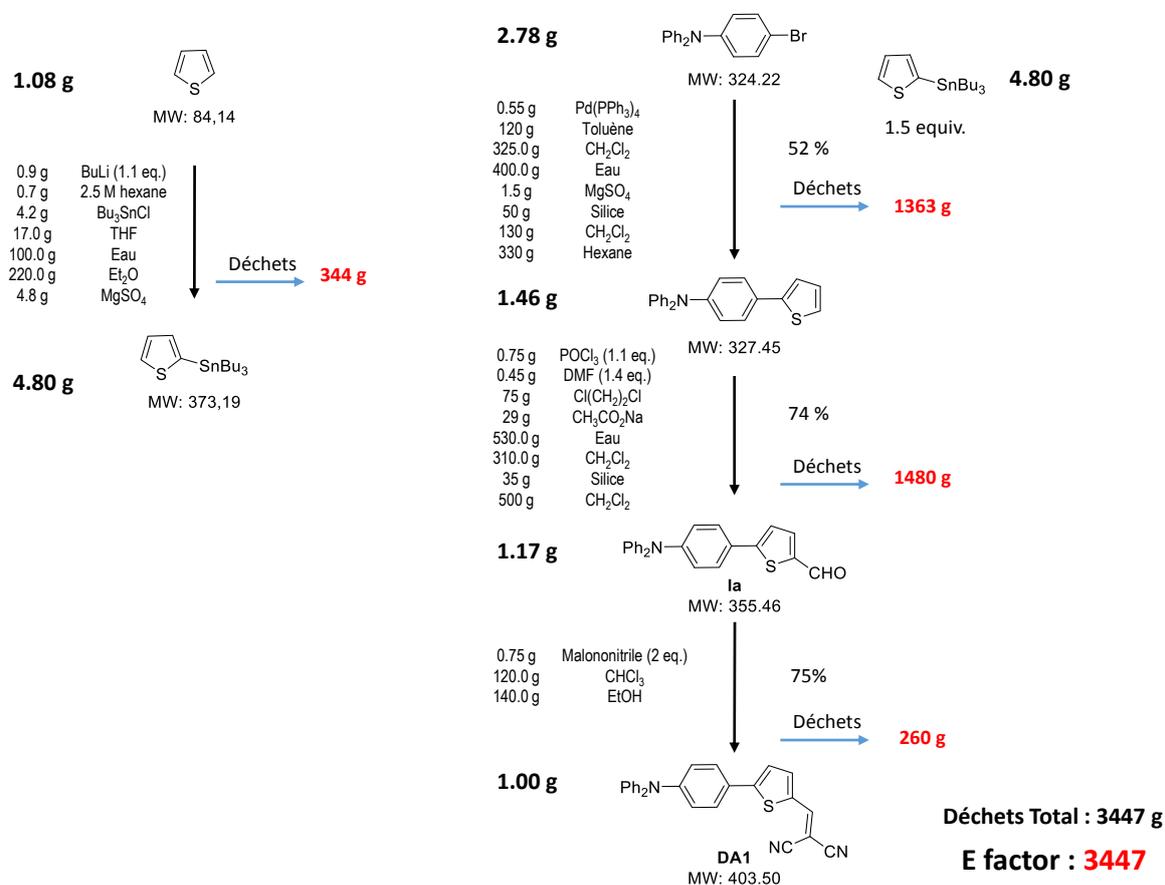


Figure 2.4. Synthèse de la molécule de référence par couplage de Stille.

La synthèse de **DA1** par couplage de Suzuki mène à un facteur E beaucoup plus faible de 1610. D'une part, il n'y a pas d'étape de formylation génératrice de déchets, et d'autre part la masse de déchets dérivés du bore est beaucoup plus faible (666 g).

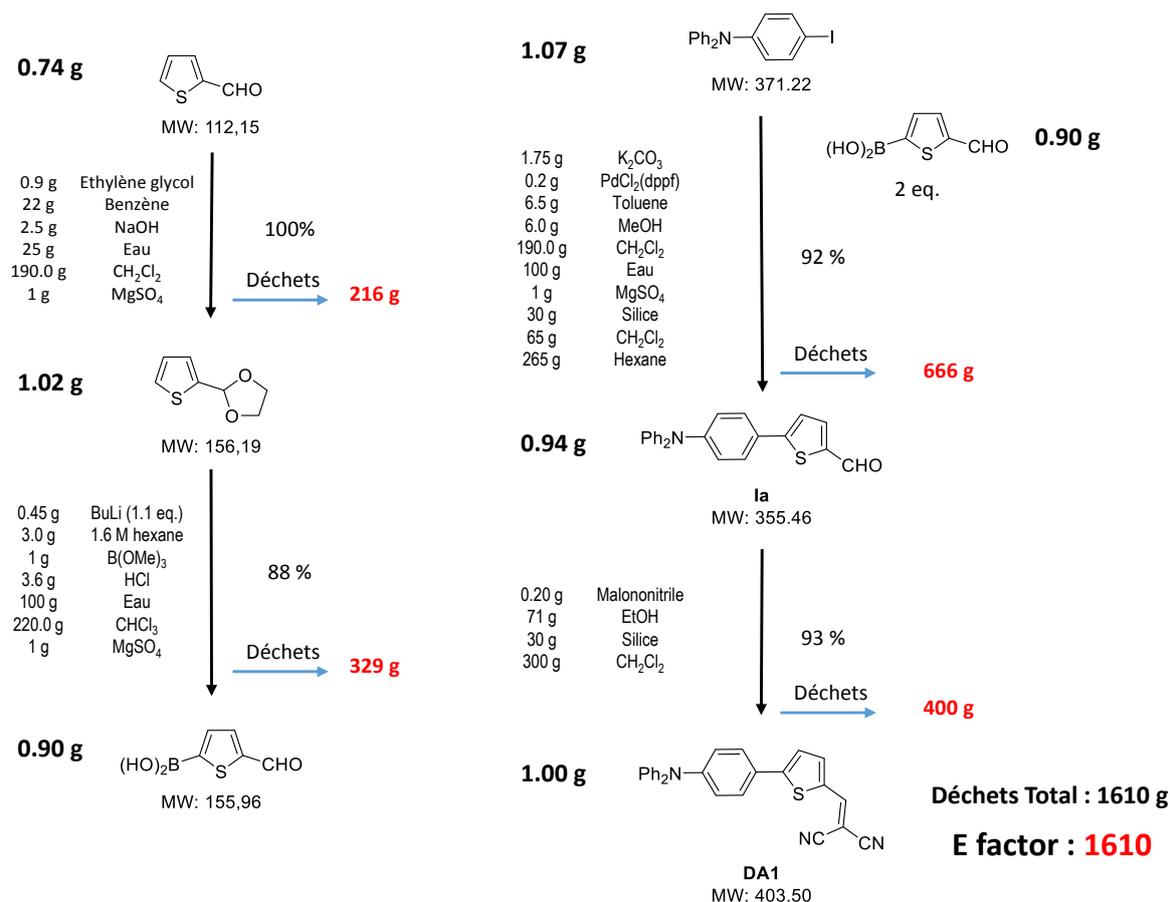


Figure 2.5. Synthèse de la molécule de référence par couplage de Suzuki.

De notre côté, en s'appuyant sur les travaux récents effectués sur l'arylation directe de thiophène décrits au précédent chapitre, nous avons cherché à simplifier et à diminuer l'impact environnemental pour la synthèse des molécules **DA1-3**.

### 2.2.3. Synthèse

#### 2.2.3.a. Synthèse des aldéhydes

La synthèse des aldéhydes **1a-c** reposant sur l'hétéroarylation directe peut être envisagée selon deux stratégies (Schéma 2.9). En effet, la substitution des hydrogènes du thiophène en positions 3 et 4 par des groupements accepteur et donneur conduit à une réactivité différente des positions C2 et C5 pouvant être exploitée, soit pour orienter l'arylation directe (voie A) soit la réaction de formylation (voie B). La voie A impose alors que le couplage par arylation soit sélectif contrairement à la voie B où une des deux positions du thiophène est bloquée.

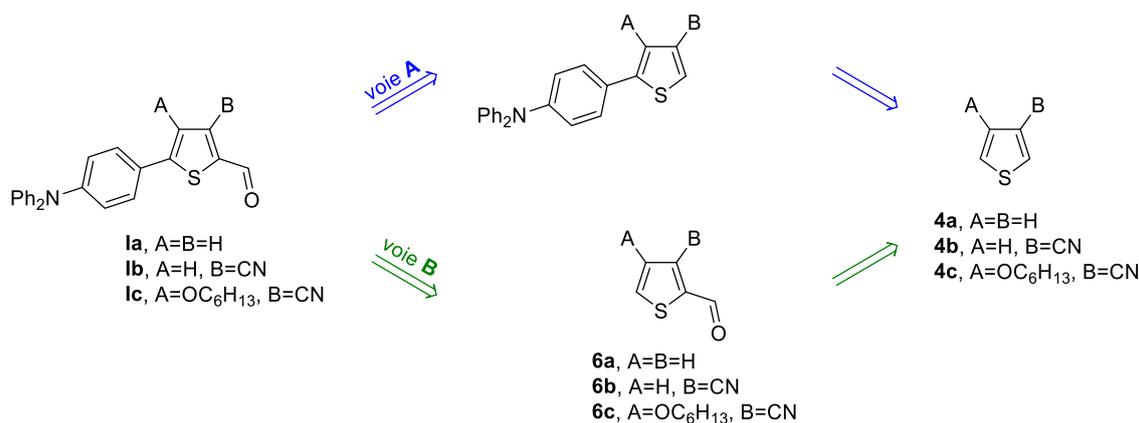


Schéma 2.9 Stratégie de synthèses des aldéhydes.

2.2.3.a.i. Synthèse du 4-cyano-3-hexyloxythiophène **4c**

La synthèse du 4-cyano-3-hexyloxythiophène s'effectue à partir de travaux déjà développés au laboratoire par Noémie Hergué (Schéma 2.10).<sup>14</sup> Une réaction de Michael entre l'acrylonitrile et le thioglycolate de méthyle conduit après cyclisation au composé **1** avec un rendement faible de 36%.<sup>25</sup> L'amine **2** obtenue à hauteur de 40% est facilement éliminée par un simple lavage à l'éther éthylique. Ensuite, une réaction de O-alkylation avec un mésylate (agent alkylant) en présence de Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dans le DMF permet l'accès à la molécule **3** avec un rendement de 95%.

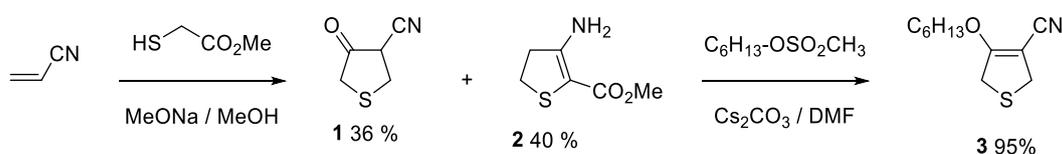


Schéma 2.10 Synthèse de dihydrothiophène.

L'aromatisation de dihydrothiophène est décrite par de nombreuses méthodes allant des plus classiques : la 2,3-dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone (DDQ)<sup>26</sup>, le chloranil<sup>27</sup> à l'utilisation de co-oxydant permettant de régénérer la DDQ<sup>28</sup>. C. Mallet a démontré que l'utilisation de la DDQ à 50°C permettait l'obtention du composé **4c** avec un rendement de 90%.<sup>29</sup> Nous avons testé comme agents d'aromatisation le chlorure de sulfuryle (SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) et le dibrome (Br<sub>2</sub>) beaucoup moins chers que la DDQ pour effectuer l'aromatisation de **3** en **4c**. Sachant que ces agents permettent également une halogénéation du thiophène, une étude suivie par RMN, de la réaction d'aromatisation en fonction du nombre d'équivalents, de la température et du temps de réaction a été entreprise (Tableau 2.1). L'augmentation du nombre d'équivalents (entrées 1-3) à 0°C pendant 2 heures s'accompagne d'une amélioration de l'aromatisation du composé **3** mais aussi par l'apparition du composé **5** monohalogéné. Une augmentation du nombre d'équivalents,

(25) (a) Baraldi, P. G.; Barco, A.; Benetti, S.; Manfredini, S.; Pollini, G. P.; Simoni, D.; Zanirato, V. *Tetrahedron* **1988**, *44*, 6451; (b) Baraldi, P. G.; Cacciarri, B.; Manfredini, S.; Pollini, G. P.; Simoni, D.; Spalluto, G.; Zanirato, V. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1461.

(26) Walker, D.; Hiebert, J. D. *Chem. Rev.* **1967**, *67*, 153.

(27) Williams, D. R.; Lowder, P. D.; Gu, Y.-G.; Brooks, D. A. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 331.

(28) (a) Kalena, G.; Jadhav, S.; Banerji, A. *Molecules* **2000**, *5*, 240; (b) Sharma, G. V. M.; Lavanya, B.; Mahalingam, A. K.; Krishna, P. R. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 10323; (c) Chandrasekhar, S.; Sumithra, G.; Yadav, J. S. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1645; (d) Zhang, W.; Ma, H.; Zhou, L.; Sun, Z.; Du, Z.; Miao, H.; Xu, J. *Molecules* **2008**, *13*, 3236.

(29) Mallet, C. Thèse de doctorat, Université d'Angers, 2010.

de la température et du temps de réaction (entrées 4-6), conduit à la formation majoritaire du composé **5** monohalogéné. Le composé **4c** a pu être isolé à hauteur de 51% avec l'utilisation de 1,06 équivalents en  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  (entrée 2). L'utilisation de 3,5 équivalents de  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  permet d'obtenir le composé **5** à hauteur de 51% (entrée 6). L'usage du dibrome comme agent d'aromatisation (entrées 8-9) s'accompagne des mêmes observations et semble plus efficace que le  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  car avec seulement 0,5 équivalent en  $\text{Br}_2$ , la conversion pour le composé **4c** est de 80%.

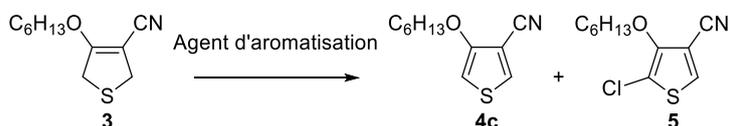
Schéma 2.11. Aromatisation du dihydrothiophène **3**.

Tableau 2.1. Evolution de la conversion RMN en fonction de l'agent d'aromatisation.

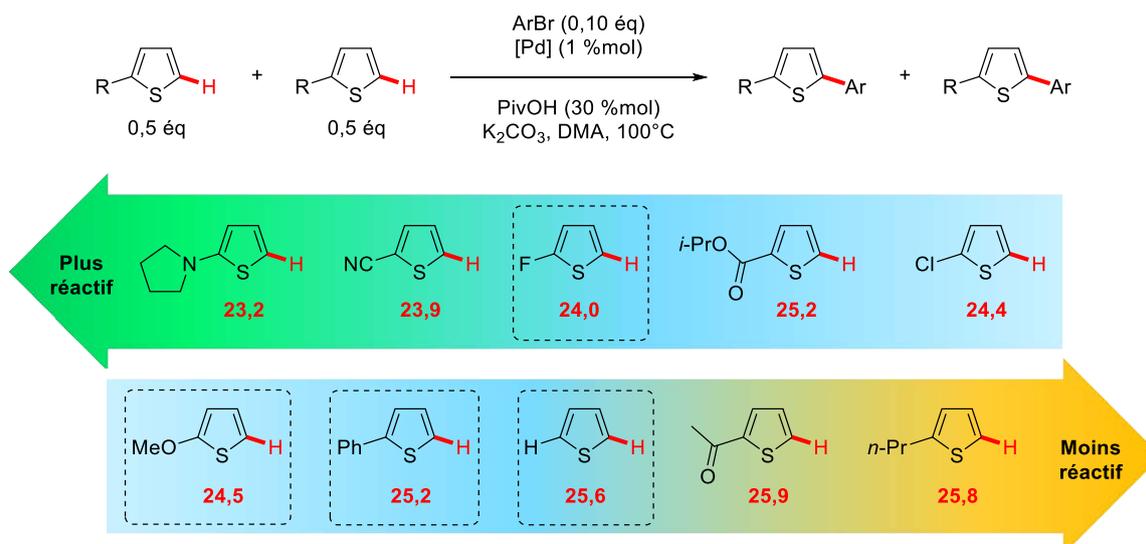
Entrée	Agent d'aromatisation (équivalent)	Temp. / Temps	<b>3</b> (%)	<b>4c</b> (%)	<b>5</b> (%)
1	$\text{SO}_2\text{Cl}_2$ (0,95)	0°C – 2h	30	70	-
2	$\text{SO}_2\text{Cl}_2$ (1,06)	0°C – 2h	18	82 (51 <sup>a</sup> )	-
3	$\text{SO}_2\text{Cl}_2$ (1,2)	0°C – 2h	-	79	21
4	$\text{SO}_2\text{Cl}_2$ (1,5)	85°C – 16h	-	55	45
5	$\text{SO}_2\text{Cl}_2$ (2,2)	85°C – 20h	-	11	89
6	$\text{SO}_2\text{Cl}_2$ (3,5)	0°C – 48h	-	-	51 <sup>a</sup>
7	$\text{Br}_2$ (0,5)	$T_a$ – 20h	20	80	-
8	$\text{Br}_2$ (1)	$T_a$ – 20h	-	61	39

<sup>a</sup> Rendement isolé.

### 2.2.3.a.ii. Hétéroarylation directe avec la bromo-triphénylamine

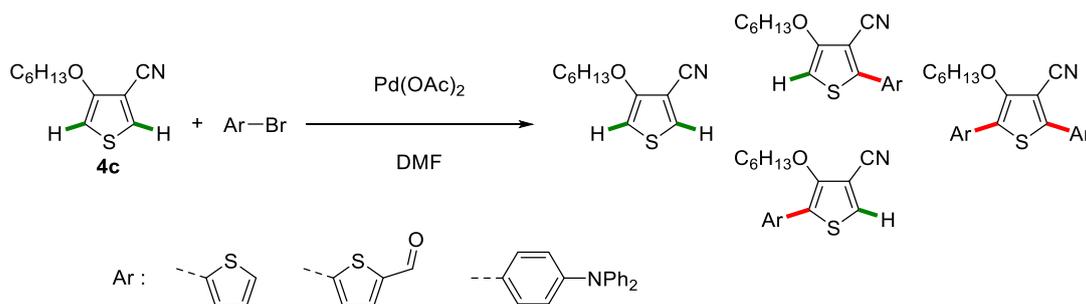
Le composé **4c** substitué par deux groupements différents possède des densités électroniques différentes sur les deux positions libres, il est donc envisageable que le couplage par arylation directe soit régiosélectif. Lapointe et *al.*<sup>30</sup> rapportent en effet que la substitution en C2 du thiophène influence le processus de CMD et induit une différence de réactivité de la liaison C-H en C5 (Schéma 2.12).

(30) Gorelsky, S. I.; Lapointe, D.; Fagnou, K. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 658.



Sch\u00e9ma 2.12. R\u00e9activit\u00e9 de thioph\u00e8nes substitu\u00e9s en C2 observ\u00e9e exp\u00e9rimentalement (sauf pour ceux entour\u00e9s). Les valeurs en rouge correspondent \u00e0 l'\u00e9nergie d'activation libre de Gibbs pour le processus CMD.

Des essais d'arylation directe du 3-cyano-4-hexyloxythioph\u00e8ne **4c** avec des d\u00e9riv\u00e9s brom\u00e9s du thioph\u00e8ne, du thioph\u00e8ne-2-carboxald\u00e9hyde et de la triph\u00e9nylamine ont \u00e9t\u00e9 effectu\u00e9s (Sch\u00e9ma 2.13). Les conditions d\u00e9crites par Lacroix *et al.*<sup>31</sup> (1 \u00e9quivalent en bromo-aryle, 1,3 \u00e9quivalents en H-aryle, 3 \u00e9quivalents en KOAc avec 10% molaire en Pd(OAc)<sub>2</sub> dans le DMF \u00e0 80\u00b0C pendant une nuit) conduisent \u00e0 un m\u00e9lange de produits difficilement s\u00e9parables. De m\u00eame, les conditions de Fagnou *et al.*<sup>32</sup> stabilisant le syst\u00e8me catalytique (2 \u00e9quivalents H-aryle **4c**, 1 \u00e9quivalent en bromo-aryle, 1,5 \u00e9quivalents de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 6% molaire de Pd(OAc)<sub>2</sub>, 30% molaire d'acide pivalique (PivOH), 12% molaire de phosphine (PCy<sub>3</sub>HBF<sub>4</sub>) \u00e0 100\u00b0C dans le tolu\u00e8ne pendant une nuit) avec la bromotriph\u00e9nylamine donnent le m\u00eame r\u00e9sultat. Aucune s\u00e9lectivit\u00e9 n'est observ\u00e9e. L'aryle brom\u00e9 s'ins\u00e8re soit du c\u00f4t\u00e9 du cyano ou de l'alcoxy soit sur les deux positions.



Sch\u00e9ma 2.13. S\u00e9lectivit\u00e9 de l'arylation directe sur le compos\u00e9 **4c**.

Pour permettre un contr\u00f4le de la s\u00e9lectivit\u00e9, Doucet *et al.*<sup>33</sup> proposent l'usage d'esters comme groupements prot\u00e9geant la position C5 du thioph\u00e8ne. Une \u00e9tape ult\u00e9rieure de d\u00e9carboxylation peut \u00eatre effectu\u00e9e pour conduire aux mol\u00e9cules souhait\u00e9es. De notre c\u00f4t\u00e9, comme le but est de synth\u00e9tiser des ald\u00e9des, nous avons pr\u00e9f\u00e9r\u00e9 int\u00e9grer la fonction ald\u00e9hyde directement \u00e0 cette

(31) Fillaud, L.; Tripp\u00e9-Allard, G.; Lacroix, J. C. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1028.

(32) Schipper, D. J.; Fagnou, K. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1594.

(33) Chen, L.; Bruneau, C.; Dixneuf, P. H.; Doucet, H. *Green Chem.* **2012**, *14*, 1111.

étape. La réaction de formylation par la séquence *n*-BuLi/DMF sur **4c** est régiosélective et conduit à **6c** avec un rendement de 67% (Schéma 2.14). La différence de réactivité des deux positions du thiophène suit les observations de N. Hergué, où l'acidité exaltée en  $\alpha$  du cyano conduit à l'obtention sélective du lithien puis de l'aldéhyde **6c** après piégeage avec le diméthylformamide. Dans le cas de l'aldéhyde **6b**, l'utilisation du diisopropylamidure de lithium (LDA) est nécessaire pour éviter un mélange d'aldéhydes. Le rendement est seulement de 44%.

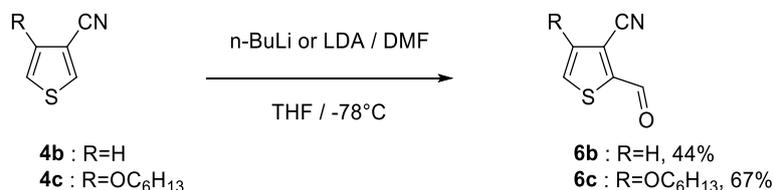
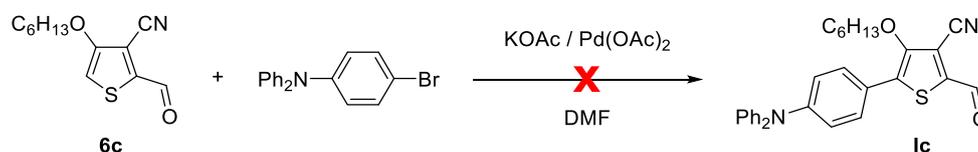
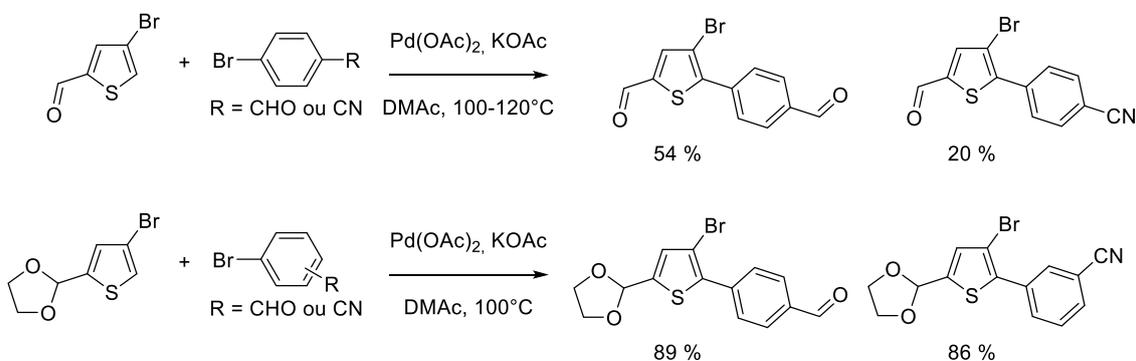


Schéma 2.14. Réaction de formylation.

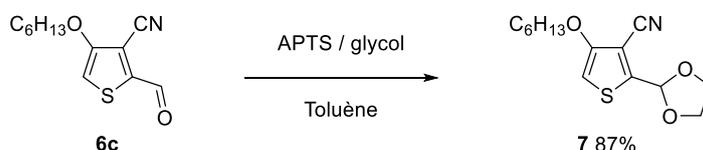
Après l'étape de formylation sur l'aldéhyde **6c**, des essais de couplage avec la bromotriphénylamine (TPA-Br) ont été réalisés avec les conditions de Lacroix et *al.*<sup>31</sup> (Schéma 2.15). L'absence sur le spectre RMN du proton lié à l'aldéhyde, nous a conduits à vérifier que l'aldéhyde **6c** résiste aux conditions. Après une nuit en présence de KOAc dans le DMF, l'analyse RMN du résidu montre l'absence de l'aldéhyde. L'aldéhyde **6c** sensible au milieu basique, empêche son utilisation en arylation directe. Il est donc primordial de le protéger.

Schéma 2.15. Arylation directe avec l'aldéhyde **6c**.

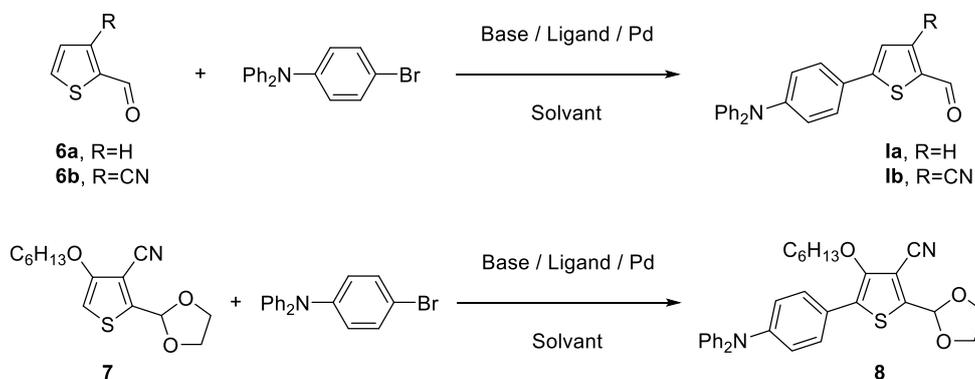
Doucet et *al.*<sup>34</sup> rapportent des observations similaires avec des différences de réactivité pour le 3-bromo-2-formylthiophène (Schéma 2.16). Une amélioration du rendement est observée par le biais de la protection de l'aldéhyde en acétal. Au regard de ces observations, nous avons protégé l'aldéhyde **6c** en acétal.

Schéma 2.16. Différence de réactivité du thiophène observée par Doucet.<sup>34</sup>(34) Beydoun, K.; Doucet, H. *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 1749.

La protection de l'aldéhyde **6c** est réalisée en présence d'éthylène glycol par catalyse acide (APTS) avec un montage de Dean-Stark pour conduire à l'acétal **7** avec 87% de rendement (Schéma 2.17).



Nous avons ensuite étudié la réaction d'arylation directe avec les aldéhydes **6a,b** et l'acétal **7** avec pour objectif de simplifier les conditions de synthèse (Schéma 2.18). Deux types de catalyseurs ont été testés, un catalyseur homogène (Tableau 2.2) et un catalyseur hétérogène (Tableau 2.3). Les aldéhydes **1a,b** et l'acétal **8** sont obtenus avec des rendements très différents selon le protocole utilisé.



En premier lieu, nous nous sommes intéressés à la catalyse homogène (Tableau 2.2). La procédure décrite par Fagnou *et al.*<sup>32</sup> (entrées 1-3) est reproduite avec l'utilisation d'un équivalent en thiophène aldéhyde, 0,5 équivalent de Br-TPA, 1,5 équivalent de  $K_2CO_3$ , 6% molaire de  $Pd(OAc)_2$ , 30% molaire d'acide pivalique (PivOH), 10 à 12% molaire de phosphine ( $PCy_3HBF_4$ ) à 100°C dans le toluène pendant une nuit (16h). Les composés **1a,b** et **8** sont obtenus avec 92, 93 et 90 % respectivement par rapport au réactif limitant la Br-TPA. Bien qu'une partie de l'excès de thiophène-2-carboxaldéhyde peut être récupéré par simple distillation, les deux autres aldéhydes sont totalement consommés, ainsi les rendements reportés aux aldéhydes sont 46, 46 et 45 % respectivement. L'absence de phosphine  $PCy_3HBF_4$  pour le composé **8** (entrée 4) n'a presque pas d'impact sur le rendement et simplifie les conditions. Des essais avec 1 équivalent en Br-TPA et sans phosphine (entrées 5-7) montrent d'importantes différences de réactivité. Le rendement pour l'acétal **8** (entrée 7) est similaire à celui obtenu avec 0,5 équivalent en Br-TPA pour un rendement rapporté au thiophène. Alors que pour les aldéhydes **6a** et **6b**, le couplage n'est pratiquement pas observé (entrées 5-6). L'ajout de tricyclohexylphosphine pour ces deux aldéhydes est primordial (entrées 8-9) et conduit à un rendement acceptable de 72 % pour **1a** mais faible pour **1b** (8 %). Les conditions de Lacroix *et al.*<sup>31</sup> (entrées 10-12) ont été reprises et nécessitent 1 équivalent en thiophène aldéhyde, 1,5 équivalent de Br-TPA, 3 équivalents d'acétate de potassium, 6% molaire de  $Pd(OAc)_2$  à 90°C dans le diméthylformamide. Ces conditions permettent de s'affranchir des additifs : PivOH et Phosphine. Les composés **1a,b** et **8** sont

obtenus avec 28, 12 et 63 % respectivement. La tendance de réactivité est équivalente à celle observée dans les conditions précédentes où la présence du groupement alcoxy (donneur d'électrons) sur le thiophène favorise le couplage pallado-catalysé. La diminution du rapport stœchiométrique (thiophène/bromé) jusqu'à 1,1 équivalent (entrée 13) ou le changement de solvant par du toluène (entrée 14) n'a pas d'influence sur les rendements pour le composé **8**. L'ajout de phosphine PPh<sub>3</sub> (10% mol) (entrée 15) n'améliore pas le rendement, tandis qu'une élévation de la température de 90°C à 150°C (entrée 16) conduit à une amélioration du rendement pour le composé **8** (76%).

Finalement pour le composé **1a** et **1b**, les meilleures conditions sont celles de Fagnou avec en particulier pour le composé **1a** avec des proportions stœchiométriques en thiophène et en Br-TPA. Au contraire des deux autres composés, l'acétal **8**, probablement par la présence de l'alcoxy, permet de s'affranchir de ligands, permettant l'usage des conditions de Lacroix en quasi stœchiométrie.

Tableau 2.2. Arylation avec catalyseur homogène (Pd(OAc)<sub>2</sub> 6% molaire) des thiophènes aldéhydes avec la Br-TPA (Schéma 2.18).

Entrée	Ar-H (équivalent en Br-TPA)	Base (équivalents)	Additifs (%mol)	Solvant (Temp °C)	Rendement (%)	Rendement / thiophène (%)
1	<b>6a</b> (0.5)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1.5)	PCy <sub>3</sub> HBF <sub>4</sub> (10) PivOH (30)	Toluène (100)	92	46
2	<b>6b</b> (0.5)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1.5)	PCy <sub>3</sub> HBF <sub>4</sub> (12) PivOH (30)	Toluène (100)	93	46
3	<b>7</b> (0.5)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1.5)	PCy <sub>3</sub> HBF <sub>4</sub> (12) PivOH (30)	Toluène (100)	90	45
4	<b>7</b> (0.5)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1.5)	PivOH (30)	Toluène (100)	88	44
5	<b>6a</b> (1.0)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1.5)	PivOH (30)	Toluène (100)	< 1	-
6	<b>6b</b> (1.0)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1.5)	PivOH (30)	Toluène (100)	< 2	-
7	<b>7</b> (1.0)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1.5)	PivOH (30)	Toluène (100)	43	43
8	<b>6a</b> (1.0)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1.5)	PCy <sub>3</sub> HBF <sub>4</sub> (12) PivOH (30)	Toluène (100)	72	72
9	<b>6b</b> (1.0)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1.5)	PCy <sub>3</sub> HBF <sub>4</sub> (12) PivOH (30)	Toluène (100)	8	8
10	<b>6a</b> (1.5)	KOAc (3)		DMF (90)	28	28
11	<b>6b</b> (1.5)	KOAc (3)		DMF (90)	12	12
12	<b>7</b> (1.5)	KOAc (3)		DMF (90)	63	63
13	<b>7</b> (1.1)	KOAc (3)		DMF (90)	58	58
14	<b>7</b> (1.5)	KOAc (3)		Toluène (100)	55	55
15	<b>7</b> (1.1)	KOAc (3)	PPh <sub>3</sub> (10)	DMF (90)	46	46
16	<b>7</b> (1.5)	KOAc (3)		DMF (150)	76	76

Dans un second temps, la catalyse hétérogène a été examinée (Tableau 2.3) en s'appuyant sur des études récentes de couplages avec le catalyseur de Pearlman Pd(OH)<sub>2</sub>/C<sup>35</sup>. Le protocole utilisé implique l'utilisation d'un équivalent de thiophène aldéhyde ou acétal avec un excès de Br-TPA (1,5 équivalents), 10% molaire de Pd(OH)<sub>2</sub>/C et 3 équivalents de KOAc à 150°C dans

(35) Cano, R.; Schmidt, A. F.; McGlacken, G. P. *Chem. Sci.* **2015**, 6, 5338.

le diméthylacétamide (DMA). Sur les aldéhydes **6a** et l'acétal **7** des rendements de 63 et 93 % sont obtenus respectivement (entrées 1-2), et de 60 et 79 % respectivement lorsque les deux réactifs sont en proportions stœchiométriques (entrées 3-4). Le palladium sur charbon (entrée 5) a fait aussi l'objet d'essais avec le thiophène carboxaldéhyde **6a**. Le rendement du couplage n'est alors que de 37%. Le choix du solvant et par conséquent de la température est primordial. En effet lorsque nous remplaçons le DMA par du toluène (entrée 6) le couplage n'a quasiment pas lieu. Enfin, les essais avec l'aldéhyde **6b** (entrées 7-8) n'ont jamais conduit au produit de couplage. Nous retrouvons le même problème qu'avec l'aldéhyde **6c**, où une dégradation de l'aldéhyde **6b** se produit en présence de base lorsque la température dépasse 120°C (entrée 7). Une diminution de la température à 100°C ne permet pas au couplage de se produire (entrée 8).

En conclusion pour la synthèse de l'aldéhyde **1a** et de l'acétal **8**, la méthode simplifiée utilisant le catalyseur de Pearlman semble être un bon compromis car elle permet notamment une purification aisée.

Tableau 2.3. Arylation avec catalyseur hétérogène des thiophènes aldéhydes avec la Br-TPA (Schéma 2.18).

Entrée	Ar-H (équivalent en Ar-Br)	Base (équivalents)	Catalyseur	Solvant (Temp °C)	Rendement (%)
1	<b>6a</b> (1.5)	KOAc (3)	Pd(OH) <sub>2</sub> /C	DMA (150)	63
2	<b>7</b> (1.5)	KOAc (3)	Pd(OH) <sub>2</sub> /C	DMA (150)	93
3	<b>6a</b> (1.0)	KOAc (3)	Pd(OH) <sub>2</sub> /C	DMA (150)	60
4	<b>7</b> (1.0)	KOAc (3)	Pd(OH) <sub>2</sub> /C	DMA (150)	79
5	<b>6a</b> (1.0)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1.5)	Pd/C	DMA (150)	37
6	<b>6a</b> (1.5)	KOAc (3)	Pd(OH) <sub>2</sub> /C	Toluène (120)	<1
7	<b>6b</b> (1.0)	KOAc (3)	Pd(OH) <sub>2</sub> /C	DMA (150)	NR
8	<b>6b</b> (1.0)	KOAc (3)	Pd(OH) <sub>2</sub> /C	DMA (100)	NR

Fagnou et *al.*<sup>36</sup> indiquent que dans les conditions similaires aux entrées 1 et 2 du Tableau 2.3, la catalyse avec le catalyseur de Pearlman n'est pas hétérogène. Seule une proportion soluble du palladium est active durant la réaction. Pour confirmer le type de catalyse homo- ou hétérogène, deux approches ont été effectuées (Schéma 2.19). La première repose sur l'immobilisation du réactif sur une résine de Wang. En effet, si la catalyse est hétérogène, le couplage intermoléculaire ne doit pas avoir lieu. La deuxième approche se base sur l'utilisation d'un piègeur de Pd supporté (silice/thiol) immobilisant les espèces palladiées solubles. Les résultats de ces deux approches prouvent qu'il est très probable que la catalyse soit homogène.

(36) (a) Parisien, M.; Valette, D.; Fagnou, K. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7578; (b) Campeau, L.-C.; Fagnou, K. *Chem. Commun.* **2006**, 1253.

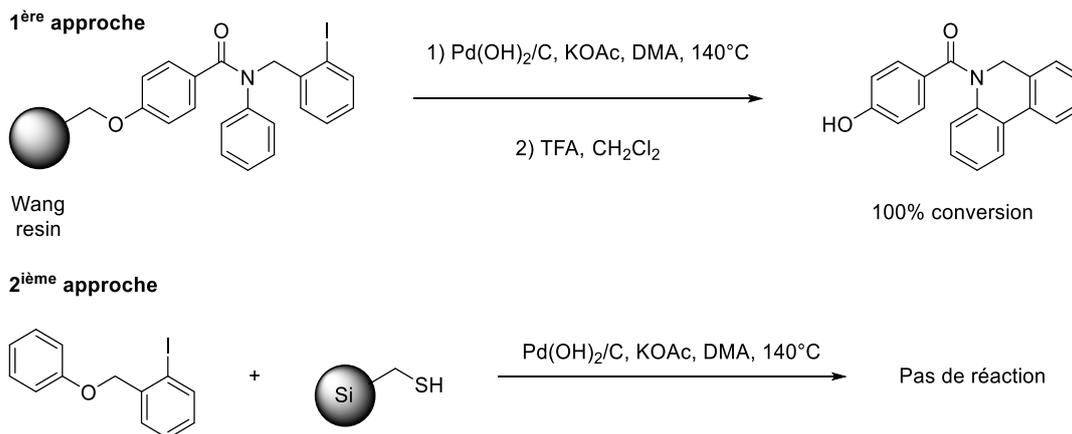


Schéma 2.19. Mise en évidence du caractère homogène de l'arylation directe.<sup>36</sup>

Pour vérifier la nature de la catalyse, en se basant sur les conditions de Fagnou, au milieu réactionnel est ajouté un piègeur de palladium homogène supporté sur silice (silice/thiol 20% mol). Après 1 nuit à 150°C dans le DMA, moins de 2% du produit de couplage est observé confirmant qu'en absence d'espèce palladiée homogène, la réaction n'a plus lieu (Schéma 2.20).

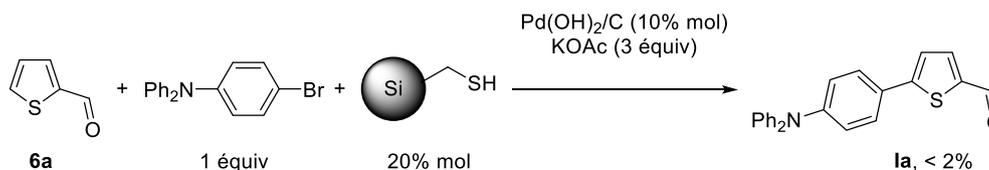


Schéma 2.20. Vérification de la nature de la catalyse de l'arylation directe.

Dans le cas de l'acétal **8** une étape de déprotection est nécessaire pour générer l'aldéhyde **1c**. Un simple lavage dans l'acétate d'éthyle en présence d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 1M et d'acide acétique conduit à l'aldéhyde **1c** avec un rendement quantitatif. Aucune étape de purification supplémentaire n'est nécessaire limitant l'impact des étapes de protection/déprotection dans le calcul du facteur E.

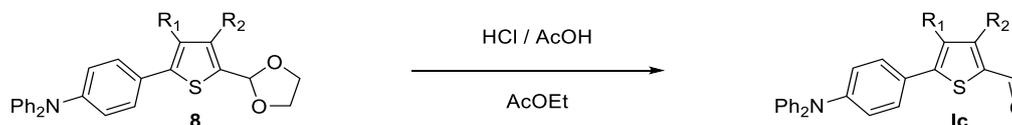


Schéma 2.21. Déprotection de l'acétal **8** en aldéhyde **1c**.

Les aldéhydes **1a,b,c** ont pu être synthétisés par arylation directe, permettant d'éviter des étapes supplémentaires de synthèse du partenaire qui auraient été nécessaires pour des couplages classiques. Seule l'aldéhyde **1c** nécessite une étape de protection par acétalisation. Avec le recours au catalyseur de Pearlman, la synthèse des aldéhydes **1a** et **1c** peut être simplifiée. Le groupement électrodonneur (TPA) introduit, la seconde étape consiste à renforcer le caractère accepteur du push-pull par le groupement dicyanovinyle.

## 2.2.3.b. Condensation de Knoevenagel

Les condensations de Knoevenagel entre les aldéhydes **la**, **lb**, **lc** et le malononitrile pour donner les composés cibles **DA1-3** ont été réalisées selon deux protocoles. Le premier protocole s'effectue au reflux de l'éthanol pendant 16h, plus propre que les conditions classiques dans le chloroforme en présence de base : pipéridine ou triéthylamine souvent utilisées au laboratoire. Les composés **DA1-3** sont obtenus avec des rendements de 93, 97 et 95% respectivement. Une seconde procédure sans solvant qui s'appuie sur une technique induisant un stress mécanique et une réduction de la taille des particules : le ball-milling,<sup>37</sup> a été réalisée sur les aldéhydes **la**, **lb** en présence d'acétate de potassium (10 % mol) et conduit en 30 min avec un rendement de 95% aux composés finaux après une flash chromatographie.

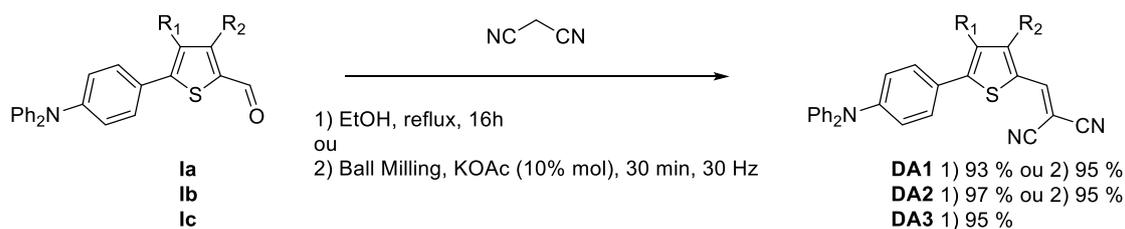


Schéma 2.22. Condensations de Knoevenagel.

La voie de synthèse développée ici permet d'obtenir après deux étapes de synthèse (arylation directe et condensation) des matériaux pour le photovoltaïque solaire avec des rendements d'environ 85%. D'autre part, les composés **DA1** et **DA3** ont été synthétisés avec des rendements globaux de 60 et 75 % respectivement au moyen d'une méthode simplifiée et propre avec le catalyseur de Pearlman.

## 2.2.3.c. Retour sur le calcul du facteur E

Nous avons calculé le facteur E pour la synthèse de **DA1** à partir de la Br-TPA et du thiophène-2-carbaldéhyde **6a** en considérant les deux méthodes de couplage par arylation directe et en prenant la technique du ball-milling pour la réaction de Knoevenagel (Figure 2.6). Un facteur E de 714 est obtenu en utilisant l'arylation directe avec le catalyseur de Pearlman et de 917 par la méthode de Fagnou. La différence entre ces deux procédés réside essentiellement dans la purification pour isoler l'aldéhyde **la**. En effet, le couplage avec Pd(OH)<sub>2</sub>/C nécessite seulement une rapide chromatographie et ainsi moins de solvants sont consommés. La comparaison du facteur E (Figure 2.7) montre clairement que ces deux procédures sont plus vertes par rapport aux méthodes préalablement utilisées. Le couplage de Suzuki (E = 1610) ne produit pas plus de déchets que l'arylation directe, mais la synthèse du partenaire boronique en deux étapes participe à 30% au facteur E. La synthèse de **DA1** via le couplage de Stille engendre un facteur E plus conséquent (E = 3447). La réaction de couplage incluant la préparation du dérivé stannylé participe à 50% de la quantité de déchet. La synthèse du composé **DA2** entraîne un facteur E de 1610 incluant la préparation du 3-cyano-2-formylthiophène à partir du 3-cyanothiophène commercial. Enfin le composé **DA3** engendre un facteur E de 2076 par l'usage du catalyseur de Pearlman et un facteur E de 2644 par la méthode de Fagnou en considérant la synthèse de l'acétal **7** en trois étapes à partir du 4-cyano-3-hexyloxythiophène. Comme pour **DA1**, la différence est due à une purification plus aisée avec Pd(OH)<sub>2</sub>/C.

(37) (a) Kaupp, G.; Reza Naimi-Jamal, M.; Schmeyers, J. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 3753; (b) Rodríguez, B.; Bruckmann, A.; Rantanen, T.; Bolm, C. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2213.

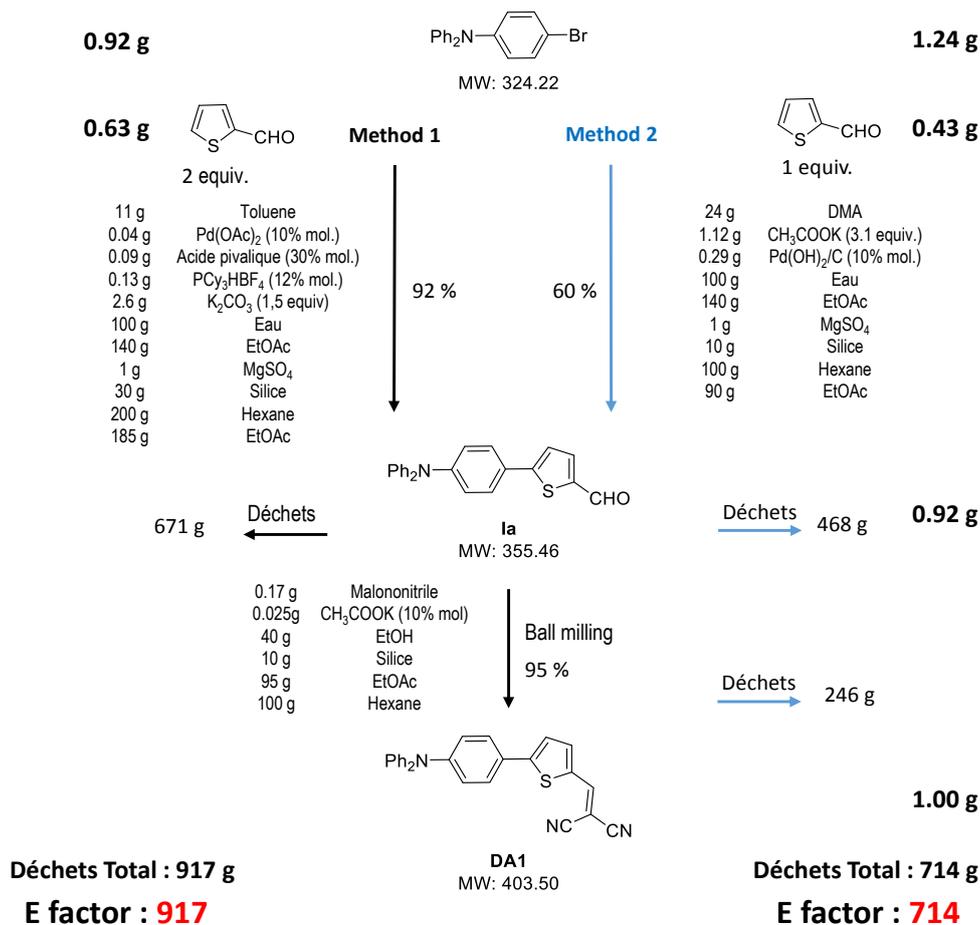


Figure 2.6. Synthèse de la molécule DA1 selon deux méthodes d'arylation directe.

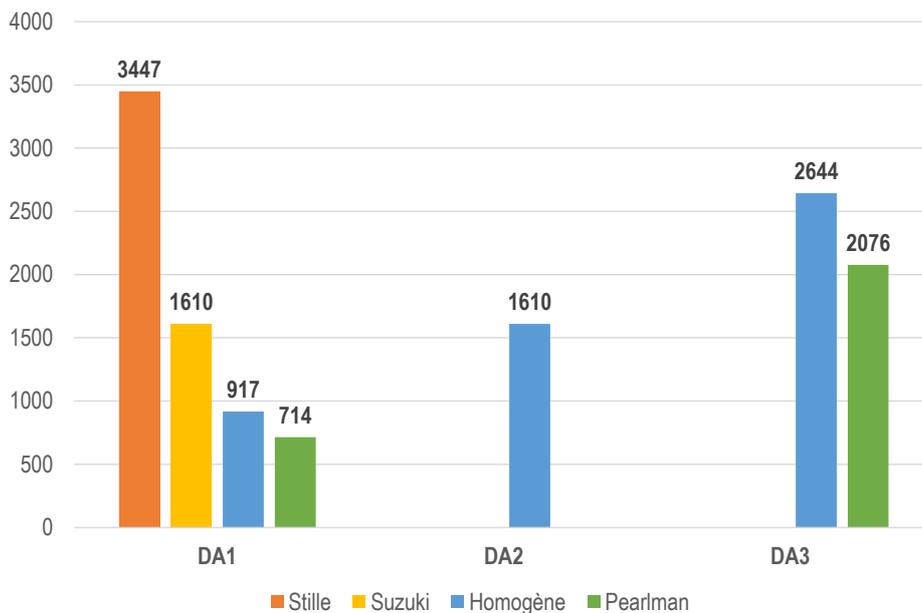


Figure 2.7. Evolution du facteur E en fonction du couplage.

## 2.2.4. Structures RX des composés

Des monocristaux de **DA1-DA3** ont été obtenus par évaporation lente dans une solution éthanol-chloroforme et ont été analysés par la diffraction des rayons X. Les cristaux de **DA1** présentent la même phase cristalline que celle décrite par A. Leliège.<sup>38</sup>

Le composé **DA1** cristallise dans le groupe d'espace monoclinique P 21/c (Figure 2.8). Le groupement dicyanovinyle (DCV) se situe dans le plan défini par le thiophène (déviatoin inférieure à 0,1°) et adopte une conformation  $\delta$ -cis par rapport à l'atome de soufre. Les deux phényles de la TPA sont hors du plan du thiophène et le DCV, tandis qu'entre le thiophène et le phényle connecté une torsion de 3,1° est observée. Au sein d'un feuillet, les molécules s'orientent dans la même direction avec une interaction H-N entre deux molécules de 2,55 Å (pointillés oranges sur le Figure 2.8.b). Les molécules ne se recouvrent pas dans l'empilement, mais présentent quelques interactions interatomiques faibles inférieures à 3,6 Å.

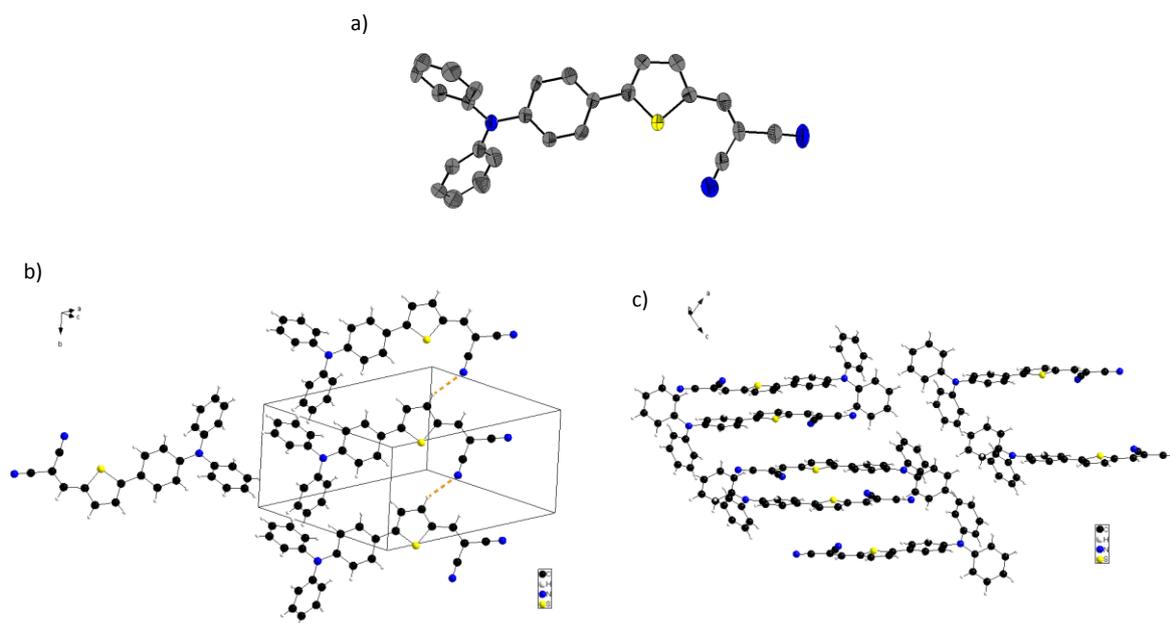
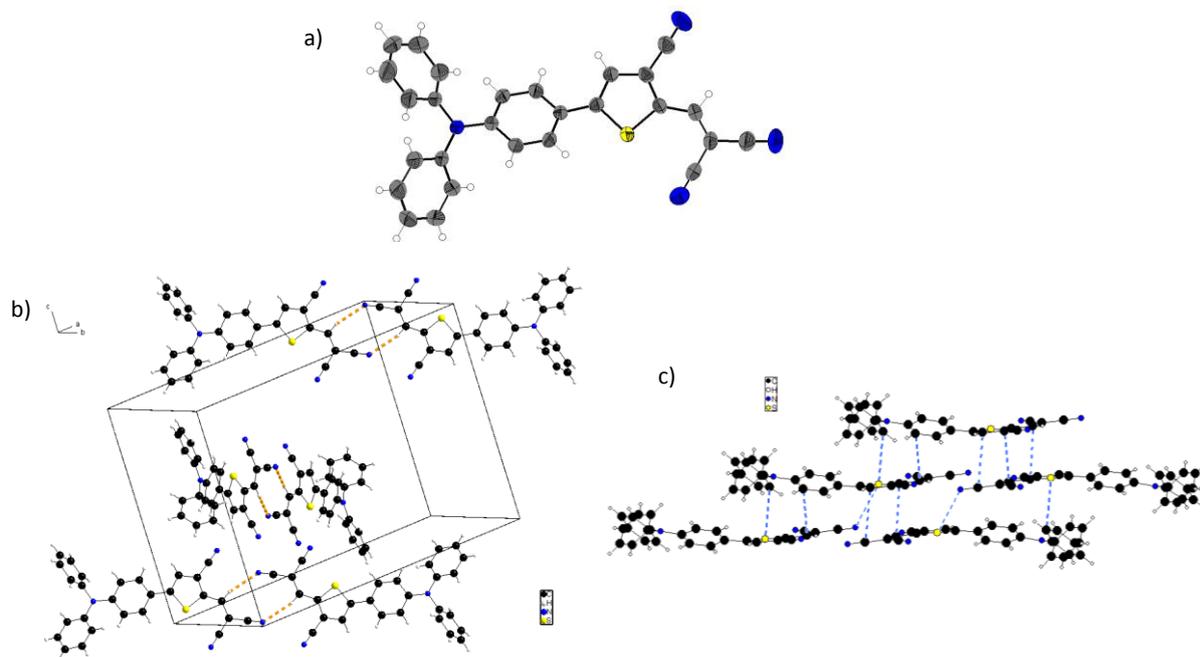


Figure 2.8. Structure RX de la molécule **DA1** obtenue par A. Leliège.<sup>38</sup>

Le composé **DA2** cristallise dans le groupe d'espace C1 2/c1 monoclinique (Figure 2.9). La conformation adoptée est similaire à celle de **DA1**, avec cependant un angle de torsion entre le thiophène et le phényle plus grand de 19,1°. La structure est caractérisée par deux axes d'empilement qui sont quasiment perpendiculaires. Au sein d'un feuillet, le groupement cyano sur le thiophène ne semble pas participer à l'empilement. Une interaction N-H de 2,52 Å homologue à **DA1** est observée entre les DCV de deux molécules (pointillés orange sur Figure 2.9.b. Entre chaque colonne, plusieurs distances interatomiques inférieures à 3,6 Å sont constatées.

(38) Leliège, A.; Grolleau, J.; Allain, M.; Blanchard, P.; Demeter, D.; Rousseau, T.; Roncali, J. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9948. Les monocristaux décrits par A. Leliège sont obtenus par évaporation lente d'une solution de méthanol et de dichlorométhane.

Figure 2.9. Structure RX de la molécule **DA2**.

Le dernier composé **DA3** cristallise dans le groupe d'espace  $P-1$  triclinique avec deux molécules indépendantes **DA3i** et **DA3ii** (Figure 2.10). Comme pour les deux autres composés, les molécules adoptent la même conformation avec un angle de torsion de  $29,6^\circ$  pour **DA3i** ou de  $2,8^\circ$  pour **DA3ii** entre le thiophène et le phényle voisin. Les formes **DA3i** et **DA3ii** diffèrent essentiellement par la conformation adoptée par la chaîne hexyle du groupement alcoxy. Dans un feuillet, les molécules s'orientent comme pour le cas de **DA2**, toutefois ici c'est le groupement cyano du thiophène qui participe aux liaisons H-N inférieures à  $2,5 \text{ \AA}$  entre deux molécules (Figure 2.10.b). De plus les interactions lipophiles des chaînes alcoxy semblent arranger les molécules à la fois au sein des feuillets mais aussi dans l'empilement. Les molécules se recouvrent pratiquement suivant l'axe  $a$  avec plusieurs distances interatomiques inférieures à  $3,7 \text{ \AA}$ .

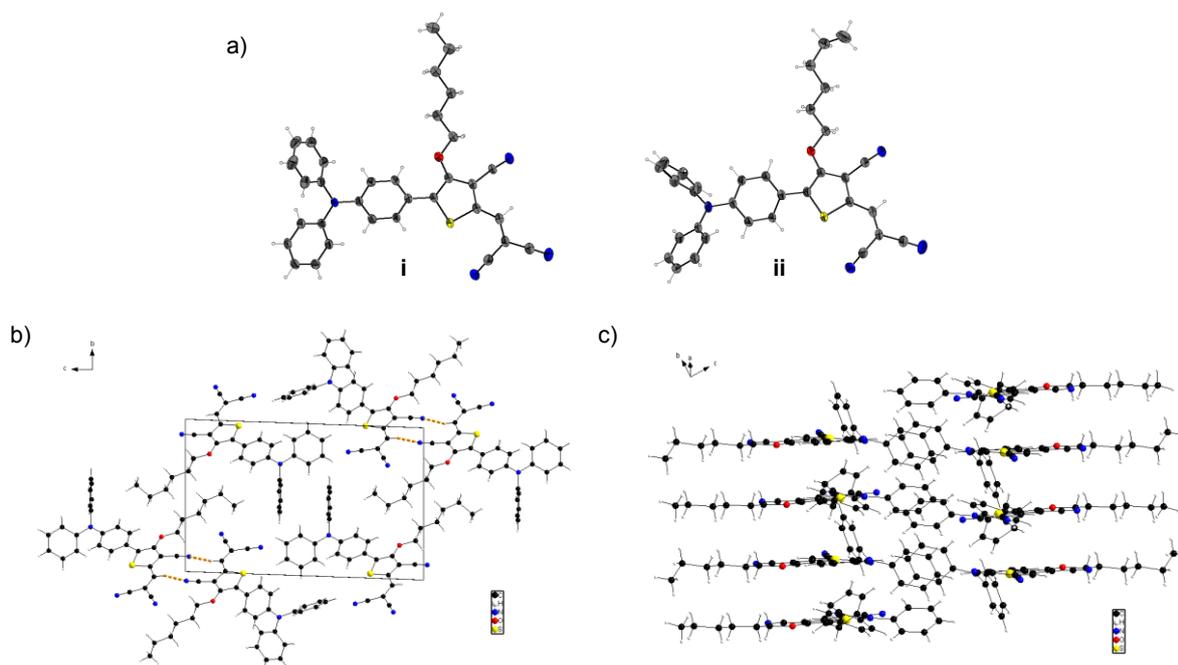


Figure 2.10. Structures RX de la molécule DA3.

### 2.2.5. Propriétés optiques des composés DA1-3

Les propriétés électroniques des composés **DA1-3** ont été analysées par spectroscopie UV-Visible en solution dans le dichlorométhane et en couche mince déposée sur substrat de verre par spin-coating (Tableau 2.4 et Figure 2.11).

Tableau 2.4. Maxima d'absorption et coefficients d'extinction molaire des composés DA1-3.

Composés	$\lambda_{\max}^a$ (nm)	$\epsilon_{\max}^a$ (l.mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$E_g^b$ (eV)
<b>DA1</b>	500	34200	1.94
<b>DA2</b>	550	43100	1.77
<b>DA3</b>	567	54300	1.72

<sup>a</sup> Dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. <sup>b</sup> En utilisant le pied des bandes d'absorption des films sur substrat de verre.

Les composés présentent une intense bande d'absorption entre 400 et 700 nm, assignée à une bande de transfert de charge (ICT).<sup>19a</sup> En solution, le composé **DA1** possède un maximum d'absorption à  $\lambda_{\max} = 500$  nm avec un coefficient d'extinction molaire de  $\epsilon = 34\,200$  l.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>. L'insertion du groupement cyano sur le thiophène de la molécule **DA2** conduit à un déplacement bathochrome de 50 nm et à une augmentation du coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$  à 43 100 l.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>. La présence des groupements cyano et alcoxy sur la molécule **DA3** apporte un décalage plus important vers le rouge de 67 nm et un plus grand coefficient molaire  $\epsilon$  à 54 300 l.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>. Le composé **DA3** présente vers 310 nm une bande qui devient presque aussi intense que la bande de transfert de charge. Cette bande est attribuable au motif 3-alcoxy-4-cyanothiophène et est toujours observée dans les composés comportant ce motif.<sup>15a</sup>

Pour les films, les bandes d'absorption des composés sont élargies et déplacées vers le rouge. Ce déplacement bathochrome suggère la formation d'interactions intermoléculaires organisant les molécules entre elles à l'état solide. Les composés

**DA1-3** présentent un maximum d'absorption à 521, 573 et 594 nm respectivement, et un gap calculé à partir du pied de la bande de 1,94, 1,77 et 1,72 eV respectivement. La diminution du gap due au groupement cyano pour **DA2** et des groupements cyano et alcoxy pour la molécule **DA3** est en accord avec les calculs théoriques.

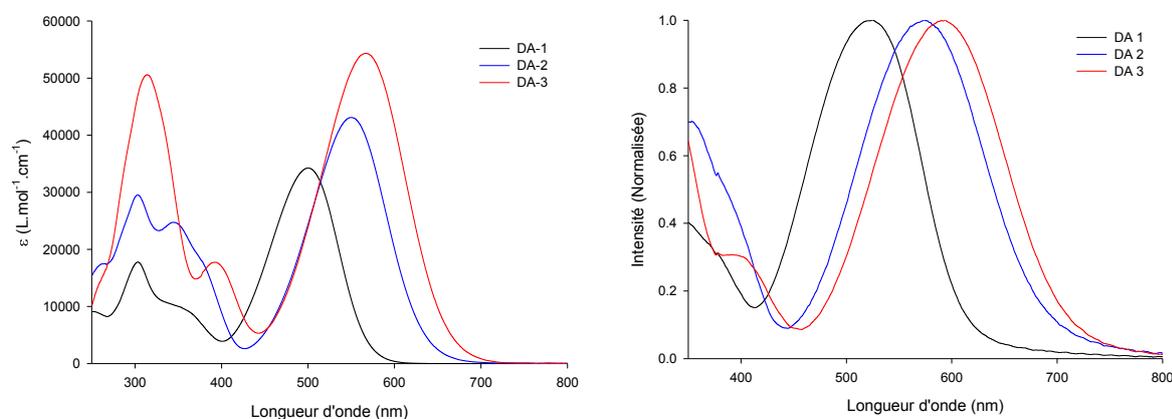


Figure 2.11. A gauche, spectres UV-Visibles de **DA1** (noir), **DA2** (bleu), **DA3** (rouge) à 0,1 mM dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . A droite, spectres UV-Visibles normalisés de films sur verre de **DA1** (noir), **DA2** (bleu), **DA3** (rouge).

### 2.2.6. Propriétés électrochimiques des composés **DA1-3**

Les propriétés électrochimiques des composés **DA1-3** ont été étudiées par voltampérométrie cyclique à  $10^{-3}$  M dans le dichlorométhane en présence d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium ( $10^{-1}$  M) comme électrolyte support (Tableau 2.5 et Figure 2.12).

Tableau 2.5. Potentiels d'oxydation et de réduction des composés **DA1-3**.

Composés	$E_{\text{ox}}^a$ (V)	$E_{\text{red}}^a$ (V)	$E_{\text{HOMO}}^b$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}^b$ (eV)	$\Delta E_{\text{elec}}$ (eV)
<b>DA1</b>	0.56	-1.54	-5.89	-3.95	1.94
<b>DA2</b>	0.64	-1.19	-5.90	-4.35	1.55
<b>DA3</b>	0.60	-1.23	-5.91	-4.33	1.58

<sup>a</sup> **DA1** (noir), **DA2** (bleu), **DA3** (rouge) à 1 mM 0.1 M  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6\text{-CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $v=100$  mV.s<sup>-1</sup>, électrode de Pt, ref.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ . <sup>b</sup> En utilisant un offset de -4.99 eV par rapport au niveau de SCE.<sup>39</sup>

Les voltampérogrammes cycliques des composés **DA1-3** présentent une vague d'oxydation réversible relativement proche à 0,56, 0,64 et 0,60 V vs  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  respectivement. En revanche, les potentiels du pic de réduction irréversible de **DA2** et **DA3** sont plus élevés que celui de **DA1** avec un décalage de 350 mV et de 310 mV pour **DA2** et **DA3** respectivement. Le groupement cyano électro-accepteur conduit à une légère augmentation des potentiels d'oxydation (de 40-80 mV) et à une augmentation des potentiels de réduction (baisse plus importante de la LUMO). Entre **DA2** et **DA3**, l'effet du groupement alcoxy est plus faible, légère diminution de 40 mV du potentiel d'oxydation et légère augmentation de 40 mV du potentiel de réduction.

(39) Cardona, C. M.; Li, W.; Kaifer, A. E.; Stockdale, D.; Bazan, G. C. *Adv. Mater.* **2011**, 23, 2367.

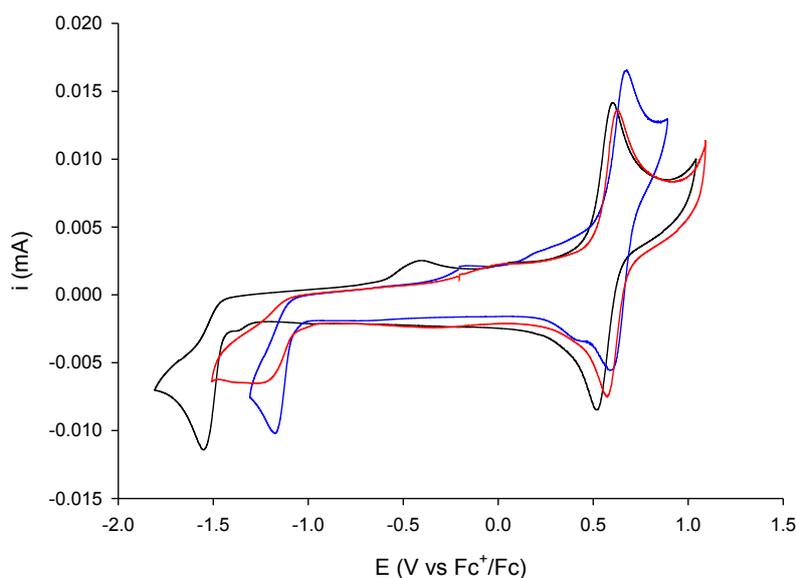


Figure 2.12. Voltampérométrie cyclique de **DA1** (noir), **DA2** (bleu), **DA3** (rouge) à 1 mM dans Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0,1 M dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, électrode de Pt,  $v = 100$  mV/s.

Les niveaux HOMO et LUMO peuvent être déterminés expérimentalement en considérant le pied des vagues d'oxydation et de réduction (Tableau 2.5).<sup>39</sup> Comme indiqué par les calculs théoriques, les niveaux HOMO des composés **DA1-3** sont voisins alors que les niveaux LUMO sont différents. Ces résultats sont en accord avec les calculs théoriques, l'insertion du groupement cyano sur le thiophène stabilise principalement le niveau de la LUMO de **DA2**, et l'ajout du groupement alcoxy impacte très faiblement les niveaux de la HOMO et de la LUMO du composé **DA3** par rapport à **DA2** comportant déjà le groupement cyano.

### 2.2.7. Propriétés thermiques des composés **DA1-3**

Les températures de fusion et de décomposition ont été déterminées respectivement par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et par analyse thermogravimétrique (ATG) sous flux d'azote avec une rampe de 5°C/min (Tableau 2.6 et Figure 2.13).

Tableau 2.6. Températures de fusion et de décomposition des composés **DA1-3**.

Composés	T <sub>c</sub> (°C) <sup>a</sup>	T <sub>f</sub> (°C) <sup>b</sup>	T <sub>f</sub> (°C) <sup>a</sup>	T <sub>d</sub> (°C) <sup>c</sup>
<b>DA1</b>	-	185-188	181	308
<b>DA2</b>	155	222-225	223	315
<b>DA3</b>	81	156-159	154	309

<sup>a</sup> T<sub>c</sub> ou T<sub>f</sub> correspondant au début de cristallisation ou de fusion observées par DSC enregistrées avec une rampe de 5°C/min sous flux d'azote, <sup>b</sup> Température de fusion déterminée à l'aide d'un microscope à platine chauffante, <sup>c</sup> T<sub>d</sub> correspondant au début de décomposition observée par ATG enregistrée avec une rampe de 5°C/min sous flux d'azote.

Les composés **DA1-3** présentent une bonne stabilité thermique avec une température de décomposition voisine de 310°C. Les températures de fusion évoluent avec la substitution du thiophène, le cyano accroît de 40°C la température de fusion alors que

l'alcoxy la diminue de 30°C par rapport à **DA1**. De plus, un pic endothermique situé avant la fusion est observé pour les composés **DA2** et **DA3** et est attribué à une température de cristallisation. L'insertion du groupement cyano semble apporter un caractère cristallisant aux composés **DA2** et **DA3** contrairement à **DA1**.

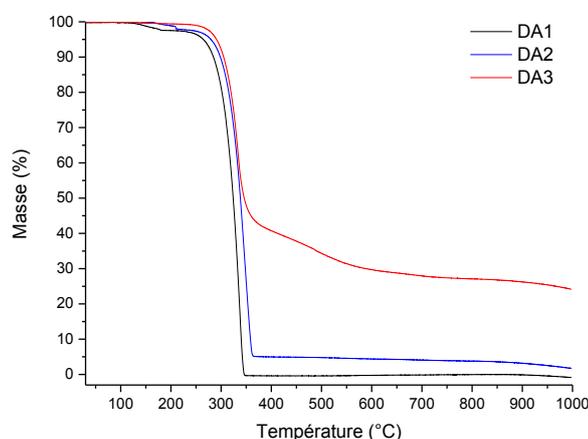


Figure 2.13. Courbes ATG des composés **DA1** (noir), **DA2** (bleu), **DA3** (rouge) enregistrées avec une rampe de 5°C/min sous flux d'azote.

### 2.2.8. Propriétés photovoltaïques des cellules solaires

Les propriétés électroniques des composés **DA2** et **DA3** montrent un décalage vers le rouge de l'absorption sans augmentation importante du potentiel d'oxydation par rapport à **DA1**. Ces deux nouveaux composés sont parfaitement adaptés pour constituer des matériaux donneurs dans des cellules photovoltaïques. Nous avons construit des cellules avec les trois composés **DA1**, **DA2** et **DA3** comme matériau donneur et du  $C_{60}$  ou un de ses dérivés comme matériau accepteur afin de comparer l'influence des modifications structurales sur l'efficacité des cellules. Deux types d'architecture de cellules solaires ont été étudiés, des cellules à hétérojonction planaire (Planar Heterojunction : PHJ) et des cellules à réseaux interpénétrés (Bulk Heterojunction : BHJ).

#### 2.2.8.a. Cellules solaires à hétérojonction planaire

Des cellules de 27 mm<sup>2</sup> sont préparées par spin-coating d'une solution de chloroforme du matériau donneur sur de l'oxyde d'indium-étain (ITO) préalablement recouvert de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) : poly(styrènesulfonate) (PEDOT : PSS), puis 30 nm de  $C_{60}$  sont déposés par évaporation sous vide, suivie par 80 nm d'aluminium. Les paramètres photovoltaïques de ces dispositifs avant et après recuit pour chaque composé sous illumination (80 mW.cm<sup>-2</sup>) sont listés dans les Tableau 2.7 et Tableau 2.8.

Tableau 2.7. Caractéristiques des dispositifs PHJ avant recuit.

Composés	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	FF	PCE Moyen (%)	Meilleur PCE (%)
<b>DA1</b>	0,74	4,16	0,28	1,08	1,09
<b>DA2</b>	0,78	2,43	0,23	0,56	0,60
<b>DA 3</b>	0,81	2,11	0,19	0,42	0,44

Les cellules avec le composé **DA1** sont caractérisées par une tension de circuit ouvert ( $V_{oc}$ ) de 0,74 V, un facteur de forme de 28% et une densité de courant de court-circuit ( $J_{sc}$ ) de 4,16 mA.cm<sup>-2</sup>, donnant un rendement de photoconversion (PCE) moyen de 1,08 % (meilleur 1,09 %). Pour le composé **DA2**, les cellules sans recuit ont des rendements plus bas (PCE moyen de 0,56), dus à une diminution de la  $J_{sc}$  (2,43 mA.cm<sup>-2</sup>) et du facteur de forme (0,23 %) tandis que la  $V_{oc}$  augmente légèrement (0,78 V). Les cellules avec le composé **DA3** présentent les moins bons résultats de rendement (0,42 %), de  $J_{sc}$  (2,11 mA.cm<sup>-2</sup>) malgré une  $V_{oc}$  de 0,81 V. Bien que les coefficients d'extinction molaire soient plus importants pour **DA2** et **DA3** par rapport à **DA1**, la  $J_{sc}$  est plus faible probablement due à un mauvais arrangement des molécules.

Les caractéristiques des dispositifs sont améliorées après un traitement thermique de 5 min sous atmosphère d'argon en boîte à gants (Tableau 2.8). La température initiale est de 80°C, puis augmentée par paliers de 20°C jusqu'à atteindre la meilleure efficacité. Les meilleurs résultats de photoconversion pour les composés sont obtenus avec des températures de recuit de 120, 140 et 100°C pour **DA1-3** respectivement. Le traitement thermique sur **DA1** n'a pratiquement pas d'influence sur la  $V_{oc}$ , par contre la  $J_{sc}$  passe de 4,16 à 6,01 mA.cm<sup>-2</sup> avec un facteur de forme de 0,36 contribuant au 2,26% du rendement (meilleur 2,46%). Les deux autres molécules suivent les mêmes évolutions lors du traitement thermique, une diminution de la  $V_{oc}$  contrebalancée par une amélioration de la  $J_{sc}$  et du facteur de forme. Après recuit, le composé **DA2** possède une importante  $J_{sc}$  de 7,52 mA.cm<sup>-2</sup>, lui permettant d'atteindre un rendement de 1,96%.

Tableau 2.8. Caractéristiques des dispositifs PHJ après recuit.

Composés	$T_{recuit}^a$ (°C)	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	FF	PCE Moyen (%)	Meilleur PCE (%)
<b>DA1</b>	120	0.72	6.91	0.36	2.26	2.46
<b>DA2</b>	140	0.66	7.52	0.31	1.91	1.96
<b>DA3</b>	100	0.70	4.94	0.29	1.22	1.23

<sup>a</sup> après 5 min de recuit.

La comparaison des spectres EQE pour les trois composés (Figure 2.14) montre que la contribution de la bande de transfert de charge pour le photocourant est plus importante pour **DA1** (75%,  $\lambda_{max}$  : 500 nm) alors que pour **DA2** et **DA3** elle décroît à 50 % ( $\lambda_{max}$  : 575 nm) et 42% ( $\lambda_{max}$  : 590 nm) respectivement. Pour **DA2**, une importante contribution du photocourant est observée vers 400 nm et peut correspondre à une transition  $\pi-\pi^*$ . Pour les trois cellules, les bandes à environ 350 nm sont attribuées à la contribution du  $C_{60}$ .

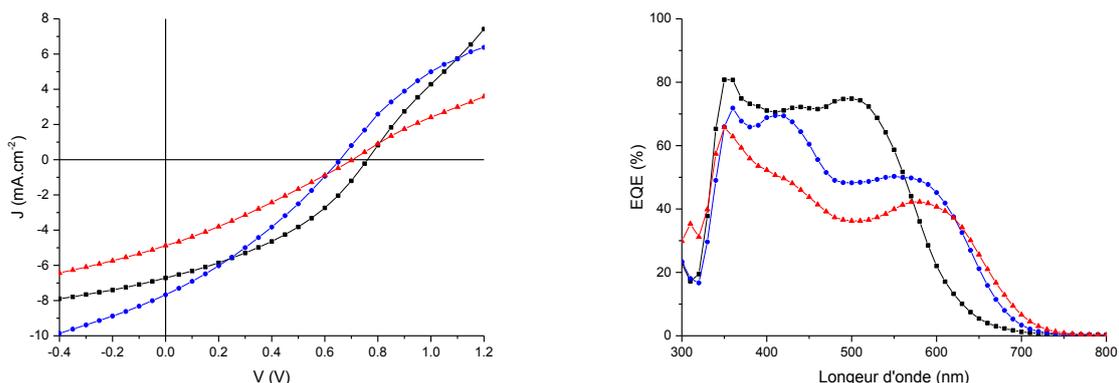


Figure 2.14. A gauche, courbes  $J(V)$  des meilleurs dispositifs bicouches ITO/PEDOT:PSS/DA1 (noir), DA2 (bleu), DA3 (rouge), C<sub>60</sub>/Al sous illumination (80 mW.cm<sup>-2</sup>). A droite, efficacité quantique externe des cellules sous irradiation monochromatique de DA1 (noir), DA2 (bleu), DA3 (rouge).

La mobilité des trous des composés DA1-3 a été estimée par la méthode de conduction limitée par la charge d'espace (SCLC) en utilisant la loi de Mott-Gurney<sup>40</sup> sur des dispositifs ITO/PEDOT:PSS/donneur/Au (Figure 2.15). Les composés DA1 et DA2 présentent une mobilité proche  $11.10^{-6}$  cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> et  $9.10^{-6}$  cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> respectivement, tandis que celle de DA3 est un peu plus faible  $6.10^{-6}$  cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.

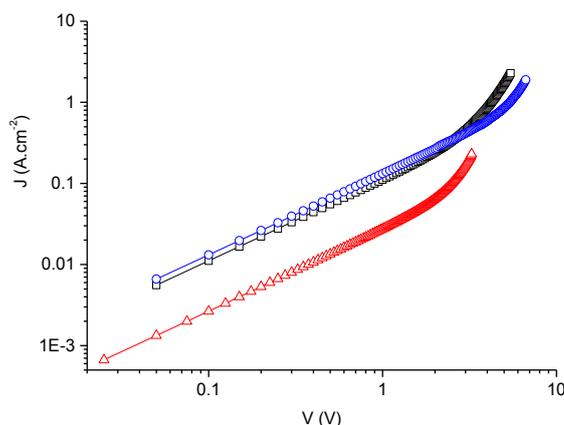


Figure 2.15. Mobilité des trous en régime SCLC :  $\mu_h$  (DA1) =  $11.10^{-6}$  cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>,  $\mu_h$  (DA2) =  $9.10^{-6}$  cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> et  $\mu_h$  (DA3) =  $6.10^{-6}$  cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>. Architecture dispositifs : ITO/PEDOT:PSS/donneur/Au.

Les images au microscope des dispositifs après recuit des composés DA2 et DA3 (Figure 2.16) font apparaître des domaines différents probablement cristallins contrairement à DA1. Ces domaines peuvent être reliés à l'observation en DSC d'une température de cristallisation pour ces deux composés. Le composé DA1 présente une surface homogène avec une rugosité de 0,5 nm, ce qui explique ses meilleures performances par rapport à DA2 et DA3. Le composé DA2 cristallise en différents domaines qui sont formés par la superposition de cristallites pouvant être de petites tailles (40 nm x 1  $\mu$ m : h x l) ou de grandes tailles (43 nm x 4  $\mu$ m). Le chauffage crée alors une ségrégation de l'ensemble de la surface qui semble améliorer le transport des charges (meilleur  $J_{sc}$  pour DA2). Le composé DA3 cristallise sous forme d'« aiguilles » créant des trous dans la couche. La mesure des aiguilles en

(40) Wang, Z. B.; Helander, M. G.; Greiner, M. T.; Qiu, J.; Lu, Z. H. *J. Appl. Phys.* **2010**, *107*, 034506.

microscopie à force atomique montre des édifices avec d'importantes hauteurs (100-300 nm) et des largeurs atteignant 25  $\mu\text{m}$ . La cristallisation de **DA3** sous forme d'aiguilles permet d'expliquer ses faibles performances en photovoltaïque car la ségrégation de phase créée doit être défavorable aux transports des charges au sein de l'ensemble de la couche.

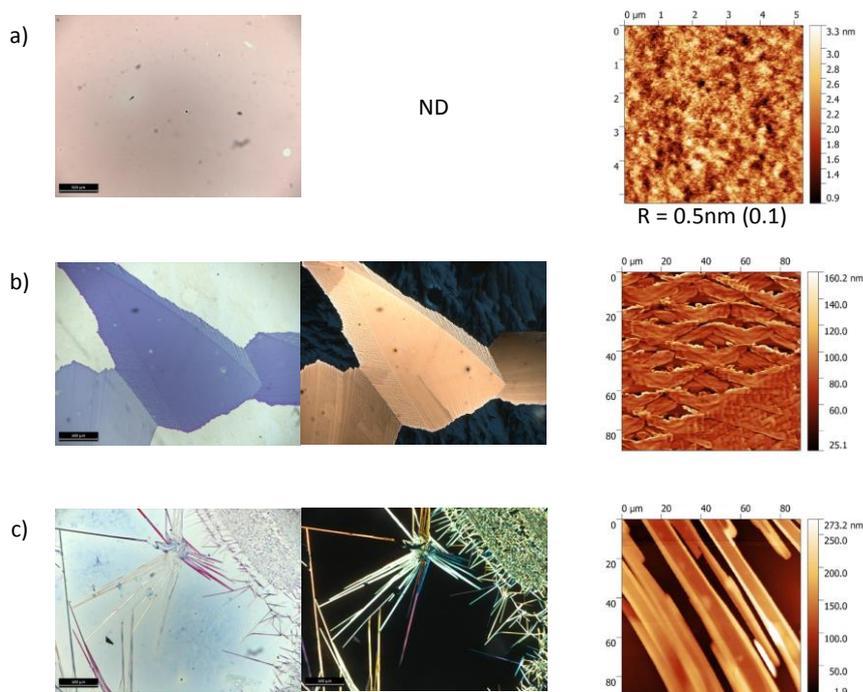


Figure 2.16. Images au microscope des dispositifs solaires pour a) **DA1**, b) **DA2** et c) **DA3** sous lumière normale, polarisée et au microscope à force atomique (AFM).

### 2.2.8.b. Cellules solaires d'un mélange de **DA1** et de **DA2**

Il a été démontré que le mélange de donneurs ayant des propriétés d'absorption complémentaires peut améliorer la génération des charges en présentant un plus large spectre d'absorption.<sup>41</sup> Cette stratégie a déjà été utilisée dans des mélanges pour des cellules solaires BHJ où deux donneurs ont été associés avec succès à des dérivées du fullerène.<sup>42</sup>

Etant donné que les matériaux **DA1** et **DA2** présentent : (i) une complémentarité spectrale (**DA2** absorbe plus loin que **DA1**), (ii) des densités de courants analogues, (iii) des niveaux énergétiques permettant un transfert de charges par cascades, ils sont de bons candidats pour constituer ensemble un matériau donneur pour des cellules photovoltaïques.

Des cellules comportant un mélange équimolaire de **DA1** et **DA2** comme matériau donneur et le  $\text{C}_{60}$  comme matériau accepteur ont été préparées (Tableau 2.9 et Figure 2.17). Avant recuit, les cellules présentent une faible  $V_{oc}$  (0,69 V) et une faible  $J_{sc}$

(41) (a) Ameri, T.; Khoram, P.; Min, J.; Brabec, C. J. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 4245; (b) Chen, Y.-C.; Hsu, C.-Y.; Lin, R. Y.-Y.; Ho, K.-C.; Lin, J. T. *ChemSusChem* **2013**, *6*, 20; (c) Seo, J.-W.; Lee, S.-H.; Lee, J.-Y. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103*, 123301; (d) Yang, L.; Zhou, H.; Price, S. C.; You, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5432; (e) Savoie, B. M.; Dunaisky, S.; Marks, T. J.; Ratner, M. A. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1400891; (f) Felekidis, N.; Wang, E.; Kemerink, M. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 257.

(42) (a) Rousseau, T.; Cravino, A.; Bura, T.; Ulrich, G.; Ziessel, R.; Roncali, J. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2298; (b) Mikroyannidis, J. A.; Tsagkournos, D. V.; Sharma, S. S.; Kumar, A.; Vijay, Y. K.; Sharma, G. D. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 2318; (c) Farahat, M. E.; Patra, D.; Lee, C.-H.; Chu, C.-W. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 22542; (d) Huang, T.-Y.; Patra, D.; Hsiao, Y.-S.; Chang, S. H.; Wu, C.-G.; Ho, K.-C.; Chu, C.-W. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 10512.

(3,25 mA.cm<sup>-2</sup>). Par contre le recuit qui réorganise les couches entraîne une élévation de la  $V_{oc}$  et de la  $J_{sc}$  qui atteignent alors 0,84 V et 8,38 mA.cm<sup>-2</sup> respectivement, dépassant les valeurs pour les cellules obtenues avec **DA1** et **DA2** utilisés seuls, conduisant à un rendement maximal de 3% pour le mélange. Le facteur de forme est toutefois inférieur à celui obtenu pour **DA1** seul. Le spectre EQE du mélange confirme la participation concomitante des 2 composés permettant d'augmenter le nombre de charges créées et donc du photocourant (Figure 2.17). Le composé **DA3** à cause de sa grande différence de cristallisation observée en microscopie, n'a pas été mélangé à **DA1** ou **DA2**.

Tableau 2.9. Caractéristiques des dispositifs PHJ avec le mélange **DA1** et **DA2**.

Composés	$T_{recuit}^a$ (°C)	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	FF	PCE Moyen (%)	Meilleur PCE (%)
<b>DA1 + DA2</b>		0,69	3,25	0,28	0,78	1,13
<b>DA1 + DA2</b>	120	0.84	8.38	0.30	2.66	3.06

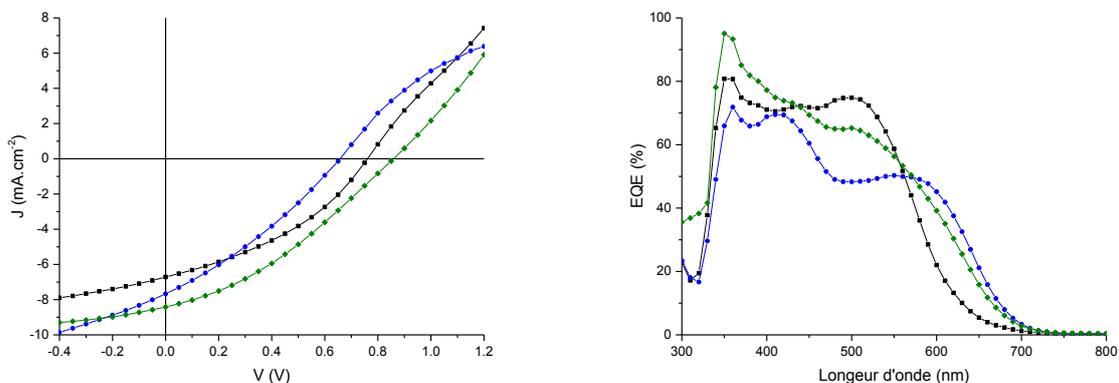


Figure 2.17. A gauche, courbes J(V) des meilleurs dispositifs bicouches ITO/PEDOT:PSS/**DA1** (noir), **DA2** (bleu), **DA1 + DA2** (vert)/C<sub>60</sub>/Al sous illumination (80 mW.cm<sup>-2</sup>). A droite, efficacité quantique externe des cellules sous irradiation monochromatique de **DA1** (noir), **DA2** (bleu), **DA1 + DA2** (vert).

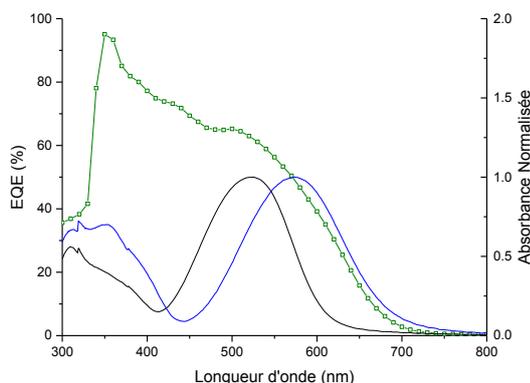


Figure 2.18. Efficacité quantique externe des cellules sous irradiation monochromatique de **DA1 + DA2** (noir) et spectres UV-Visibles normalisés de films sur substrat de verre de **DA1** (noir), **DA2** (bleu).

## 2.2.8.c. Cellules solaires à réseaux interpénétrés (BHJ)

Le contrôle des niveaux énergétiques des molécules est nécessaire mais l'arrangement des molécules au sein des dispositifs est déterminant sur les performances photovoltaïques. Les cellules BHJ basées sur le mélange du matériau donneur et accepteur peuvent permettre aux molécules de s'agréger en domaine favorisant la dissociation de l'exciton et sa diffusion aux électrodes.

Les cellules de 27 mm<sup>2</sup> sont préparées par spin-coating d'une solution de chloroforme équimassique du matériau donneur et du matériau accepteur (PC<sub>61</sub>BM) sur de l'oxyde d'indium-étain (ITO) préalablement recouvert de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) : poly(styrènesulfonate) (PEDOT : PSS). 1 nm de LiF est ensuite déposé par évaporation sous vide, suivie par la dépôt de 100 nm d'aluminium. Les paramètres photovoltaïques de ces dispositifs optimisés pour chaque composé sous illumination (80 mW.cm<sup>-2</sup>) sont listés dans le Tableau 2.10 et la Figure 2.19.

Les cellules avec le composé **DA1** sont caractérisées par une  $V_{oc}$  de 0,97 V et une  $J_{sc}$  de 5,75 mA.cm<sup>-2</sup> permettant d'avoir un rendement de photoconversion moyen de 2,27 %. En PHJ après recuit, un rendement de 2,26 % était également observé mais avec une  $V_{oc}$  plus faible (0,72 V) et une  $J_{sc}$  plus élevée (6,91 mA.cm<sup>-2</sup>). L'arrangement différent au sein du dispositif peut expliquer l'évolution des caractéristiques. Les résultats des dispositifs pour les composés **DA2** et **DA3** sont moins intéressants qu'en PHJ. Les rendements des dispositifs des deux molécules oscillent entre 0,7 et 0,8 % avec une  $V_{oc}$  voisine de 0,7 V et une  $J_{sc}$  aux alentours de 3 mA.cm<sup>-2</sup>. Il est probable que le groupement cyano situé sur le thiophène induise une mauvaise ségrégation de phase des molécules.

Tableau 2.10. Caractéristiques des dispositifs BHJ.

Composés	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	FF	PCE Moyen (%)	Meilleur PCE (%)
<b>DA1</b>	0.97	5.75	0.32	2.27	2.48
<b>DA2</b>	0.74	2.99	0.29	0.79	0.85
<b>DA3</b>	0.77	2.62	0.29	0.73	0.81

Sur le spectre EQE (Figure 2.19), le composé **DA1** présente une contribution de la bande de transfert de charge pour le photocourant de 65 % ( $\lambda_{max}$  = 530 nm). Pour les composés **DA2** et **DA3**, cette contribution chute à 24 % ( $\lambda_{max}$  = 580nm) et 23 % ( $\lambda_{max}$  = 600 nm) respectivement. Dans les dispositifs BHJ, la contribution de la bande de transfert de charge est pratiquement divisée par deux. A 350 nm, la bande attribuée à la contribution du C<sub>60</sub> est également observée.

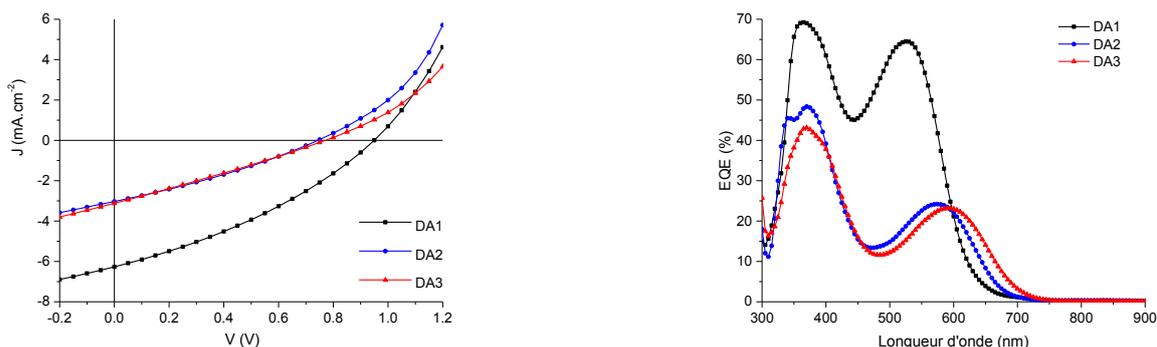


Figure 2.19. A gauche, courbes J(V) des meilleurs dispositifs bicouches ITO/PEDOT:PSS/DA1 (noir), DA2 (bleu), DA3 (rouge):PC<sub>61</sub>BM/LiF/Al sous illumination (80 mW.cm<sup>-2</sup>). A droite, efficacité quantique externe des cellules sous irradiation monochromatique de DA1 (noir), DA2 (bleu), DA3 (rouge).

### 2.2.9. Conclusion

En résumé, trois donneurs analogues ont été synthétisés par des voies les plus vertes possibles, *ie* par arylation directe et condensation de Knoevenagel. La comparaison du facteur E entre la synthèse par couplage de Stille, par couplage de Suzuki et par arylation directe indique clairement que l'arylation directe conduit à des composés avec moins de déchets. La substitution sur le thiophène a permis d'examiner ses effets sur les propriétés électroniques et sur les performances en cellules solaires. La substitution par un groupement électro-accepteur (cyano) mène à une diminution du gap avec une stabilisation importante du niveau LUMO par rapport à la molécule de référence DA1. L'ajout supplémentaire d'un groupement électro-donneur (alcoxy) sur DA3 apporte une faible diminution du gap et des niveaux HOMO et LUMO par rapport à DA2. Malgré des propriétés électroniques favorables pour les composés DA2-3, la réalisation des cellules montre des résultats inférieurs au composé DA1 et qui peuvent être attribués à une mauvaise organisation des molécules à l'état solide. Toutefois, une amélioration des performances photovoltaïques est réalisée par le mélange de DA1 avec DA2 en tant que matériau donneur au sein des dispositifs, grâce à des molécules présentant des propriétés électroniques complémentaires et une organisation moléculaire à l'état solide proche.

## 2.3. Série II – Influence de l'accepteur

En se basant sur les aldéhydes **la,b,c**, une nouvelle série de donneur/accepteur a été envisagée avec l'utilisation d'une partie acceptrice devant permettre aux molécules de s'arranger différemment.

### 2.3.1. Introduction

Pour parvenir à contrôler le gap des matériaux, la nature et la force de l'électro-accepteur peuvent être également modifiées. Des résultats précédents au laboratoire montrent que le groupement électro-accepteur joue sur les performances des dispositifs photovoltaïques.<sup>38,43</sup> La force de l'électro-accepteur présente un impact sur les niveaux énergétiques et peut être reliée à la  $V_{oc}$ . Toutefois, l'arrangement des molécules au sein du dispositif est également nécessaire pour améliorer la mobilité des charges.<sup>44</sup>

(43) Jeux, V.; Segut, O.; Demeter, D.; Alévêque, O.; Leriche, P.; Roncali, J. *ChemPlusChem* **2015**, *80*, 697.

(44) (a) Beckers, E. H. A.; Meskers, S. C. J.; Schenning, A. P. H. J.; Chen, Z.; Würthner, F.; Marsal, P.; Beljonne, D.; Cornil, J.; Janssen, R. A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 649; (b) Hoeben, F. J. M.; Jonkheijm, P.; Meijer, E. W.; Schenning, A. P. H. J. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1491.

L'atome de fluor présente plusieurs types d'interactions (C-F...H, F...F) qui peuvent orienter la morphologie du film<sup>45</sup> et conduire à des transistors organiques stables à l'air<sup>46</sup>. Chen et al<sup>47</sup> ont étudié la substitution du phényle terminal par des groupements fluorés (Schéma 2.23). Le gap optique de ces dicétopyrrolopyrroles (DPP) est situé entre 1,81 et 1,92 eV. Les performances des dispositifs BHJ avec le P3HT comme matériau donneur et les DPP comme accepteurs dépendent de la structure de la molécule. La molécule **B23** présente la meilleure efficacité (1%) avec une  $V_{oc}$  de 0,81 V, une  $J_{sc}$  de 2,36 mA.cm<sup>-2</sup> et un facteur de forme de 52%.

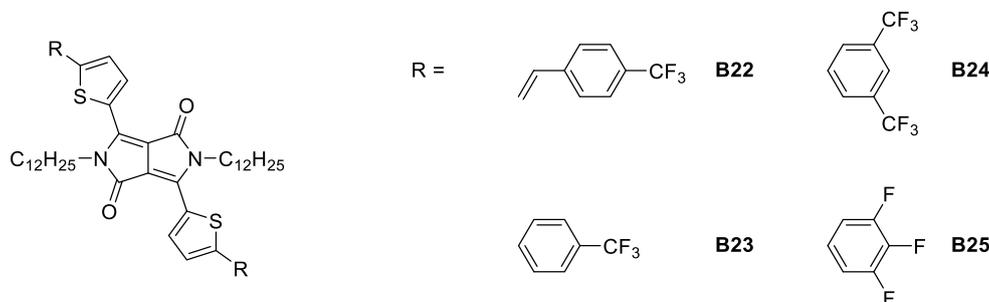


Schéma 2.23. Dicétopyrrolopyrroles fluorés obtenus par Chen et al.<sup>47</sup>

Sur cette base, une deuxième série de composés D-A a été développée avec un nouvel électro-accepteur comportant le groupement para-trifluorométhylphényle. Le groupement 2-(4-(trifluorométhyl)phényl)acétonitrile, moins électro-accepteur que le groupement dicyanovinyle va donner une nouvelle famille de molécule (**DB1-3**) ayant des propriétés électroniques et structurales différentes. Comme précédemment, les propriétés électroniques des composés **DB1-3** seront influencées par les substituants portés par le thiophène.

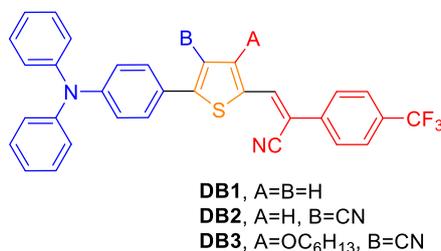


Schéma 2.24. Molécules cibles de la deuxième série.

### 2.3.2. Synthèses des composés cibles

La synthèse des composés **DB1-3** s'effectue par condensation de Knoevenagel dans l'éthanol à température ambiante en présence d'une quantité catalytique de base (*t*-BuONa) à partir des aldéhydes **la-c** précédemment obtenus. Les composés **DB1-3** précipitent dans le milieu et sont obtenus avec des rendements de 85, 82 et 60% respectivement après filtration du milieu réactionnel.

(45) (a) Mizokuro, T.; Heck, C.; Tanigaki, N. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2015**, 621, 156; (b) Kylberg, W.; Sonar, P.; Heier, J.; Tisserant, J.-N.; Muller, C.; Nuesch, F.; Chen, Z.-K.; Dodabalapur, A.; Yoon, S.; Hany, R. *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 3617.

(46) Nagamatsu, S.; Oku, S.; Kuramoto, K.; Moriguchi, T.; Takashima, W.; Okauchi, T.; Hayase, S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 3847.

(47) Sonar, P.; Ng, G.-M.; Lin, T. T.; Dodabalapur, A.; Chen, Z.-K. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 3626.

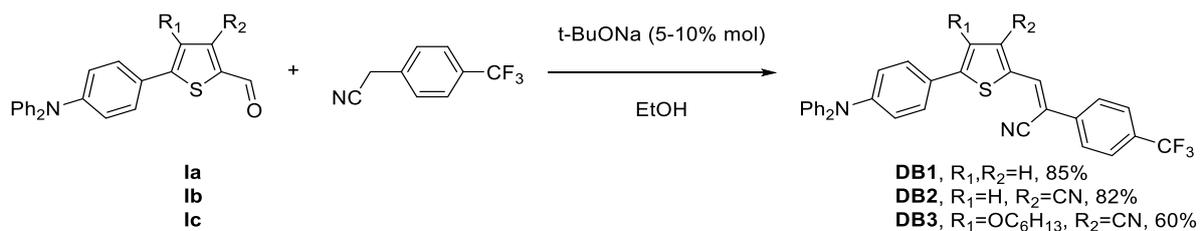


Schéma 2.25. Synthèse des D-A avec le groupement trifluorométhylphényle.

Deux isomères *Z* et *E* sont attendus lors de la condensation de Knoevenagel. Or l'analyse des spectres RMN du proton montre la présence d'un seul pic éthylénique à 7,69 ppm, 7,93 ppm, 7,86 ppm pour **DB1**, **DB2** et **DB3** respectivement. De plus, les spectres RMN du carbone 13 montrent la présence d'une seule entité. Ces analyses indiquent la formation d'un seul isomère, à priori l'isomère *Z* (Figure 2.20).

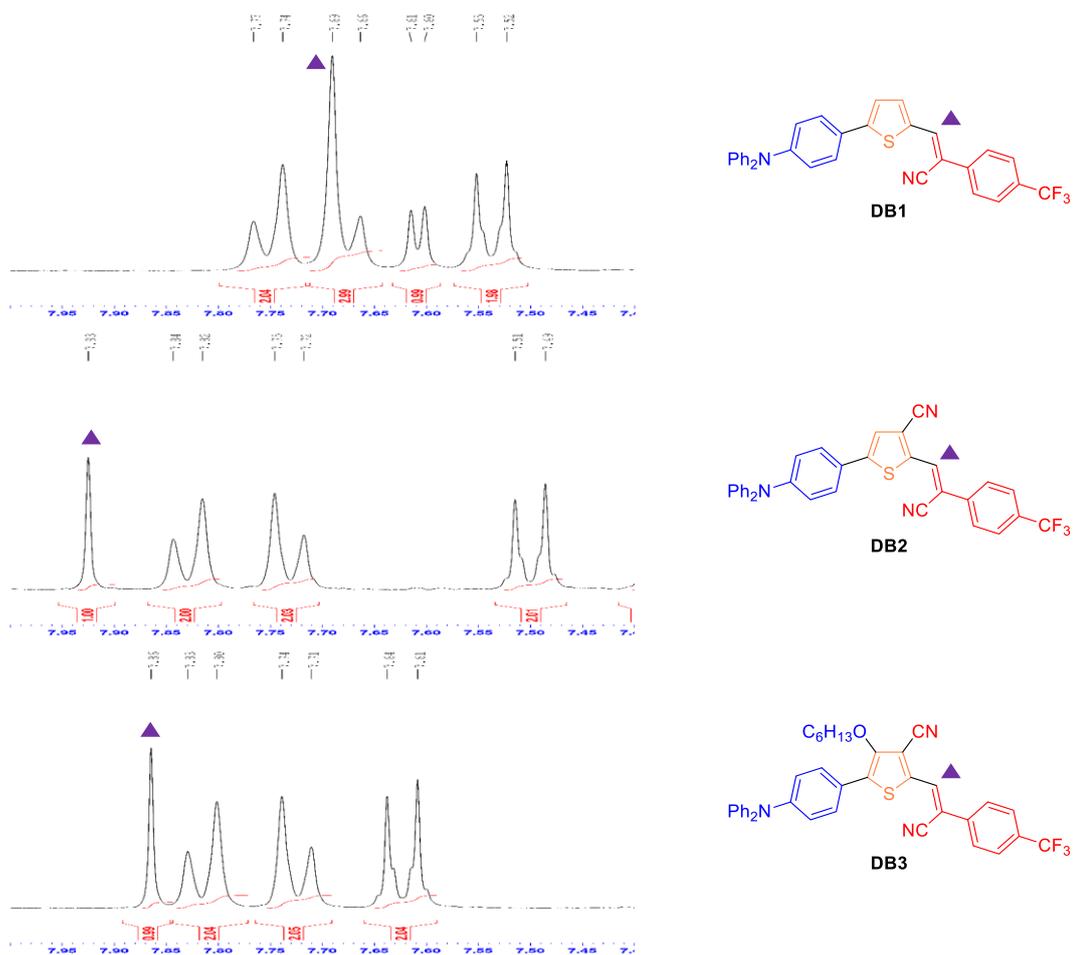


Figure 2.20. Présence d'un seul isomère en RMN pour les composés **DB**.

### 2.3.3. Analyse cristallographique de **DB2**

Pour le composé **DB2** des monocristaux ont été obtenus par évaporation lente d'une solution de dichlorométhane-éthanol. L'analyse de la structure RX souligne le rôle des interactions liées à la présence des groupements trifluorométhylphényles dans l'empilement des molécules à l'état solide (Figure 2.21).

Le composé **DB2** cristallise dans un système triclinique P -1, avec deux molécules indépendantes dans la maille (**DB2i** et **DB2ii**). La structure confirme la formation de l'isomère Z pour **DB2**. Le groupement cyano-trifluorométhylphényle (CTF) est dans le plan par rapport au thiophène avec une légère déviation du phényle de 3,9° ou 6,9° pour les formes **DB2i** et **DB2ii** respectivement. De plus, les groupements CTF adoptent une conformation  $\delta$ cis, le groupement cyano pointant vers l'atome de soufre du thiophène. La principale différence entre les deux formes **DB2i** et **DB2ii**, réside dans la torsion entre le thiophène et le phényle voisin de la TPA. En effet pour la forme **DB2i**, une torsion de 16,9° est observée, alors que pour la forme **DB2ii** elle n'est que de 6,2°. Les deux autres phényles de la TPA pour les deux formes sont hors du plan thiophène – CTF. Les deux molécules indépendantes orientées dans le même sens présentent un angle de 50° entre les deux plans thiophène – CTF et possèdent une interaction CN-H de 2,65 Å, F-H<sub>phényle</sub> de 2,72 Å. Dans un même plan, les deux molécules indépendantes sont tête-bêche dans une direction et dans l'autre direction les molécules sont alignées avec des distances H<sub>TPA</sub> – F de 2,81 et 2,69 Å. Entre les deux molécules têtes-bêches des distances interatomiques inférieures à 3,6 Å sont observées. Un des phényles de la TPA s'intercale entre les groupements TPA de deux autres molécules faisant en sorte que les molécules « emprisonnées » se retrouvent tête-bêche avec des distances interatomiques inférieures à 3,6 Å avec en particulier des interactions H-F de 3,19 Å.

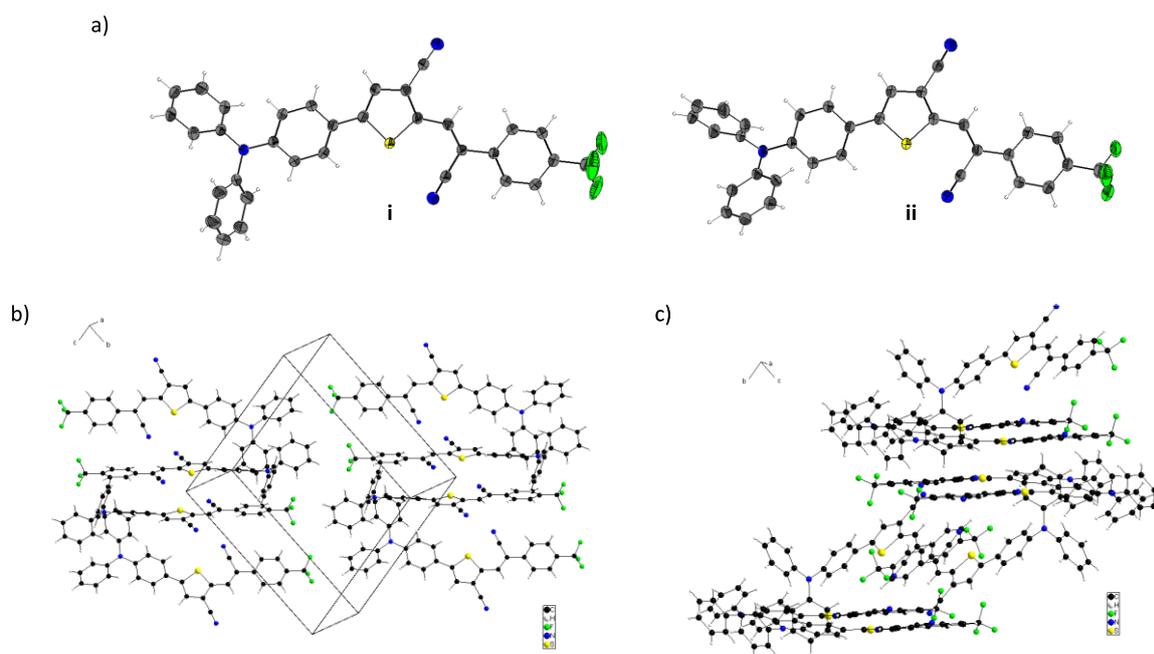


Figure 2.21. Structure RX du composé **DB2**.

L'introduction du groupement CTF comme électro-accepteur permet d'avoir un arrangement à l'état solide différent au groupement DCV. Avec le groupement DCV, les molécules s'orientent au sein d'un même plan de façon tête-tête DCV – DCV ou queue-queue TPA – TPA alors que la présence du groupement CTF arrange les molécules de façon tête-queue.

## 2.3.4. Modélisation moléculaire

Pour évaluer à la fois, l'influence des groupements donneur et accepteur du thiophène et l'influence du groupement CTF sur les propriétés électroniques, des calculs théoriques ont été effectués via la théorie de fonctionnelle de la densité à l'aide du programme Gaussian 09. L'optimisation géométrique repose sur la fonctionnelle hybride B3LYP avec la base 6-31G (d,p). Les orbitales HOMO et LUMO et leurs niveaux énergétiques sont représentés sur la Figure 2.22.

Comme précédemment, les trois composés possèdent une structure analogue avec un plan défini par le thiophène et le cyano vinyle. Le phényle portant la fonction  $\text{CF}_3$  et le phényle de la TPA lié au thiophène présentent une torsion d'environ  $20^\circ$  avec le plan principal. Les orbitales HOMO et LUMO sont localisées de la même manière avec une HOMO majoritairement sur la TPA et une LUMO principalement sur le thiophène et le cyano-vinyle.

Le groupement CTF conduit à une déstabilisation du niveau HOMO et LUMO par rapport aux composés avec le groupement DCV, indiquant un caractère moins électro-accepteur du groupement  $\text{PhCF}_3$ . Toutefois, la substitution du thiophène aboutit à une évolution similaire des niveaux énergétiques avec un léger changement pour le composé **DB3**. La présence du cyano sur le thiophène stabilise les niveaux HOMO et LUMO de 0,13 et 0,47 eV respectivement par rapport à **DB1** débouchant sur une diminution du gap à 2,35 eV. La substitution supplémentaire par l'alcoxy n'a quasiment pas d'impact sur le niveau LUMO, par contre elle stabilise la HOMO (0,22 eV) par rapport à **DB1**. A la différence de la série précédente, le thiophène disubstitué a un gap un peu plus grand que pour le composé **DB2**.

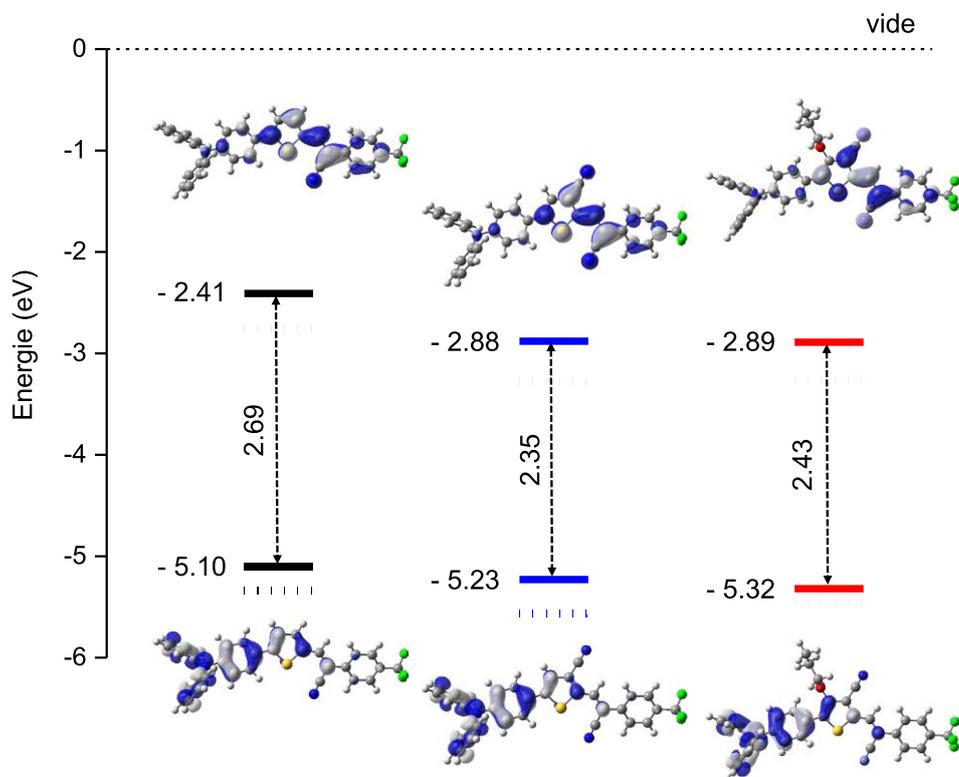


Figure 2.22. Diagramme énergétique des niveaux HOMO et LUMO des composés **DA1-3** (trait pointillé), **DB1-3** (trait plein) et représentation des orbitales des composés **DB1-3** calculées après optimisation géométrique par Gaussian 09 avec la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (B3LYP/6-31G(d,p)).

## 2.3.5. Propriétés optiques en solution

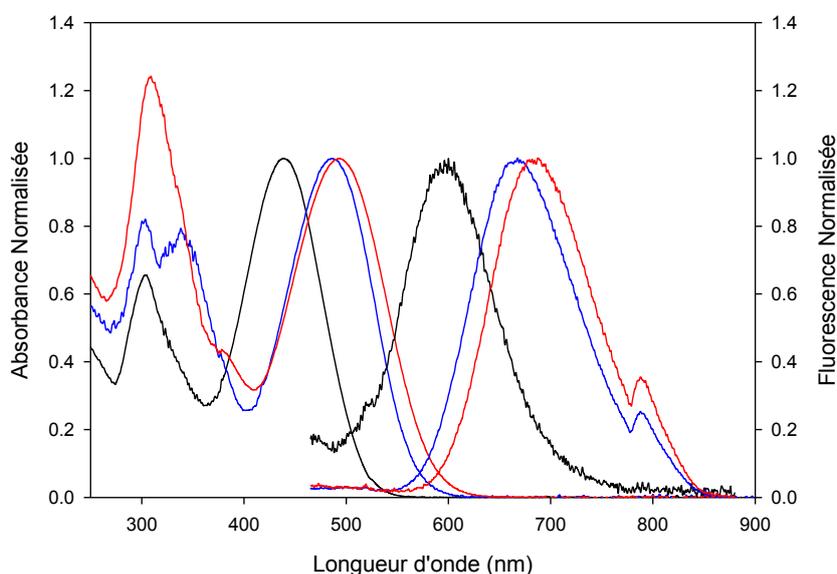
Les propriétés électroniques des composés **DB1-3** ont été analysées par spectroscopie UV-Visible et de fluorescence en solution dans le dichlorométhane (Tableau 2.11 et Figure 2.23).

Tableau 2.11. Propriétés optiques des composés **DB1-3** en solution dans le dichlorométhane.

Composés	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\lambda_{\text{ém}}^a$ (nm)	$\Phi_f^b$	Déplacement de Stokes <sup>a</sup> (cm <sup>-1</sup> )
<b>DB1</b>	439	597	0,002	6029
<b>DB2</b>	485	665	0,012	5581
<b>DB3</b>	493	684	0,008	5664

<sup>a</sup>  $\lambda_{\text{exc}} = 460$  nm. <sup>b</sup> Standard coumarine 153 dans l'éthanol :  $\Phi_f = 0,38$ .

Entre 400 et 600 nm, l'absorption intense des composés est attribuée à leurs bandes de transfert de charge. Comme pour les composés **DA1-3** avec le groupement DCV, un déplacement bathochrome est observé lors de la substitution du thiophène. Entre **DB1** et **DB2-3** un décalage de la bande ICT de 46 et 54 nm respectivement est observé. L'insertion du cyano et d'une moindre mesure l'alcoxy permet d'avoir un effet bathochrome. Contrairement à la prédiction théorique où un décalage vers le rouge plus importante était attendu pour **DB2**, l'évolution est similaire à celle observée pour les composés **DA1-3**.

Figure 2.23. Spectres UV-Visibles à  $10^{-4}$  M et de fluorescence à  $10^{-6}$  M des composés **DB1** (noir), **DB2** (bleu) et **DB3** (rouge) dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Contrairement aux composés DCV **DA2-3** qui ne montrent pas de fluorescence, les composés **DB1-3** présentent en solution une faible fluorescence avec un rendement quantique de fluorescence inférieur à 0,01%. Les maxima de fluorescence pour les composés **DB1-3** sont centrés à 597, 665 et 684 nm respectivement. Un déplacement de Stokes supérieur à  $5\,500\text{ cm}^{-1}$  est observé, les composés ont un désordre vibrationnel assez important.

2.3.6. Propriétés électrochimiques des composés **DB1-3**

Les propriétés électroniques des composés **DB1-3** ont été étudiées par voltampérométrie cyclique à  $10^{-3}$  M dans le dichlorométhane en présence d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium ( $10^{-1}$  M) comme électrolyte support (Tableau 2.12 et Figure 2.24).

Tableau 2.12. Propriétés électrochimiques des composés **DB1-3**.

Composés	$E_{ox}^a$ (V)	$E_{red}^a$ (V)	$E_{HOMO}^b$ (eV)	$E_{LUMO}^b$ (eV)	$\Delta E_{elec}$ (eV)
<b>DB1</b>	0,50 / 1,08	-1,85	-5,81	-3,62	2,19
<b>DB2</b>	0,58 / 1,32	-1,52 / -1,90	-5,90	-3,93	1,97
<b>DB3</b>	0,53 / 1,03	-1,51 / -1,88	-5,85	-3,95	1,90

<sup>a</sup> **DB1-3** à 1 mM 0.1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, v=100 mV.s<sup>-1</sup>, électrode de Pt, ref. Fc<sup>+</sup>/Fc. <sup>b</sup> En utilisant un offset de -4.99 eV par rapport au niveau de SCE.<sup>39</sup>

Les composés **DB1-3** sont caractérisés par la présence de deux vagues d'oxydation. La première vague d'oxydation est réversible pour les trois composés et située à 0,50, 0,58 et 0,53 V vs Fc<sup>+</sup>/Fc respectivement pour **DB1-3**. La deuxième vague d'oxydation est réversible pour les composés **DB1** et **DB3** vers 1,05 V, par contre elle est irréversible pour **DB2** avec un potentiel de 290 mV supérieur à **DB1**. Ces deux vagues d'oxydation sont attribuées à la formation d'un cation radical **DB<sup>•+</sup>** puis d'un dication **DB<sup>2+</sup>**. La principale différence entre ces trois composés se situe en réduction avec la première vague de réduction. Alors que pour les composés **DB2** et **DB3** la première réduction est réversible aux environs de -1,5 V, pour **DB1** elle est irréversible avec une différence de potentiel de -340 et -330 mV par rapport aux deux autres. Les composés **DB2-3** comportent de plus un deuxième potentiel de réduction au voisinage de -1,9 V vs Fc<sup>+</sup>/Fc. A l'instar des composés **DA1-3**, la substitution du thiophène entraîne un faible effet en oxydation. Cependant en réduction, la substitution du thiophène par un groupement cyano s'accompagne par la formation d'une vague réversible et d'une deuxième vague à plus faible potentiel. La première vague correspond à la formation d'un radical anion **DB<sup>•-</sup>** stable, suivie pour **DB2** et **DB3** par la formation d'un dianion **DB<sup>2-</sup>** quasi réversible. Au bilan pour **DB2** et **DB3**, cinq états d'oxydation différents sont accessibles : **DB<sup>2-</sup>**, **DB<sup>•-</sup>**, **DB**, **DB<sup>•+</sup>** et **DB<sup>2+</sup>**.

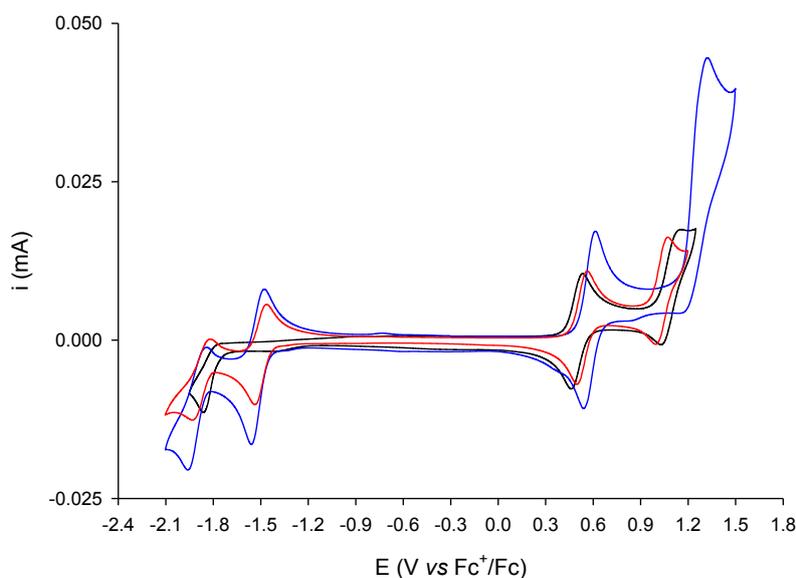


Figure 2.24. Voltampérométrie cyclique de **DB1** (noir), **DB2** (bleu), **DB3** (rouge) à 1 mM dans Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0,1 M dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, électrode de Pt,  $v = 100$  mV/s.

Les composés **DB2-3** présentent une très faible variation des niveaux HOMO et LUMO déterminée expérimentalement, seulement 0,07 eV entre les deux barrières énergétiques. Quant au composé **DB1** par rapport aux deux autres composés, la HOMO est quasi similaire mais la LUMO, due à la stabilisation par le groupement cyano du thiophène, varie de 0,3 eV. L'influence de la substitution observée pour les composés **DA1-3** avec le groupement DCV est retrouvée pour cette nouvelle série. Le cyano du thiophène apporte une stabilisation centrée essentiellement sur la LUMO, et l'alcoxy a une faible influence à la fois sur la LUMO et la HOMO.

### 2.3.7. Propriétés photovoltaïques

Pour évaluer les performances photovoltaïques des composés **DB1-2**, des études préliminaires ont été réalisées en PHJ. Les paramètres photovoltaïques des cellules conçues sur la même architecture que le paragraphe 2.2.8.a, avant et après recuit pour chaque composé sous illumination (80 mW.cm<sup>-2</sup>) sont répertoriés dans le Tableau 2.13.

Tableau 2.13. Caractéristiques des dispositifs PHJ avant et après recuit.

Composés	T <sub>recuit</sub> <sup>a</sup> (°C)	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	FF	PCE Moyen (%)	Meilleur PCE (%)
<b>DB1</b>		0.79	1.14	0.15	0.18	0.26
<b>DB1</b>	100	0.62	4.56	0.27	0.88	1.01
<b>DB2</b>		0.62	0.21	0.19	0.03	0.04
<b>DB2</b>	140	0,48	5.13	0,26	0,79	0.85

Les cellules avec les composés **DB1-2** avant recuit présentent une tension de circuit ouvert similaire aux cellules après recuit des composés **DA1-2** (**DB1** : 0,79 V vs **DA1** : 0,72 V et **DB2** : 0,62 V vs **DA2** : 0,66 V). Cependant, une forte diminution de la

$J_{sc}$  est observée, 1,14 et 0,21 mA.cm<sup>-2</sup> pour **DB1** et **DB2** respectivement, donnant lieu à de très faibles rendements 0,26 % pour **DB1** et 0,04% pour **DB2**. La baisse de la  $J_{sc}$  peut s'expliquer en partie par une absorption moins efficace des photons des composés **DB** pouvant être liée à une mauvaise morphologie de la couche active. Après un traitement thermique de 5 min à la température adéquate, une baisse de la  $V_{oc}$  est observée (**DB1** : 0,62 V et **DB2** : 0,48 V), toutefois compensée par une amélioration de la  $J_{sc}$  à 4,56 mA.cm<sup>-2</sup> pour **DB1** et à 5,13 mA.cm<sup>-2</sup> pour **DB2**. L'augmentation de la  $J_{sc}$  accompagnée d'une hausse du facteur de forme conduit à une efficacité photovoltaïque en moyenne de 0,88 % pour **DB1** et de 0,79 % pour **DB2**. Cette hausse de la  $J_{sc}$  est probablement due à une réorganisation du matériau (début de cristallisation) pouvant favoriser le transport des charges. Lorsque la température dépasse l'optimum pour les performances, une décoloration des cellules est observée. Les images aux microscopes optiques après ce traitement thermique montrent un réarrangement des molécules en domaines (Figure 2.26).

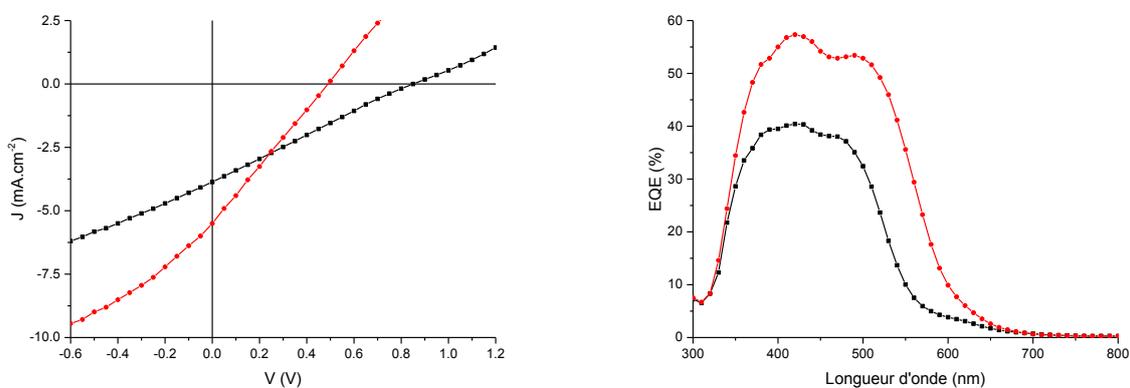


Figure 2.25. A gauche, courbes  $J(V)$  des meilleurs dispositifs bicouches ITO/PEDOT:PSS/**DB1** (noir), **DB2** (rouge)/C<sub>60</sub>/Al sous illumination (80 mW.cm<sup>-2</sup>). A droite, efficacité quantique externe des cellules sous irradiation monochromatique de **DB1** (noir) et **DB2** (rouge).

Les spectres EQE (Figure 2.25) montrent que la contribution attribuée au C<sub>60</sub> vers 350 nm est comparable à celle de la bande de charge des donneurs **DB1** ( $\lambda_{max} = 471$  nm) et **DB2** ( $\lambda_{max} = 494$  nm). L'efficacité quantique externe du dispositif avec **DB1** de 38 % est améliorée avec **DB2** et atteint 53 %. Cette augmentation peut être attribuée à une moins bonne absorption des photons pour **DB1** comparé à **DB2**.<sup>48</sup>

(48) Nunzi, J.-M. C. R. Phys. **2002**, 3, 523.

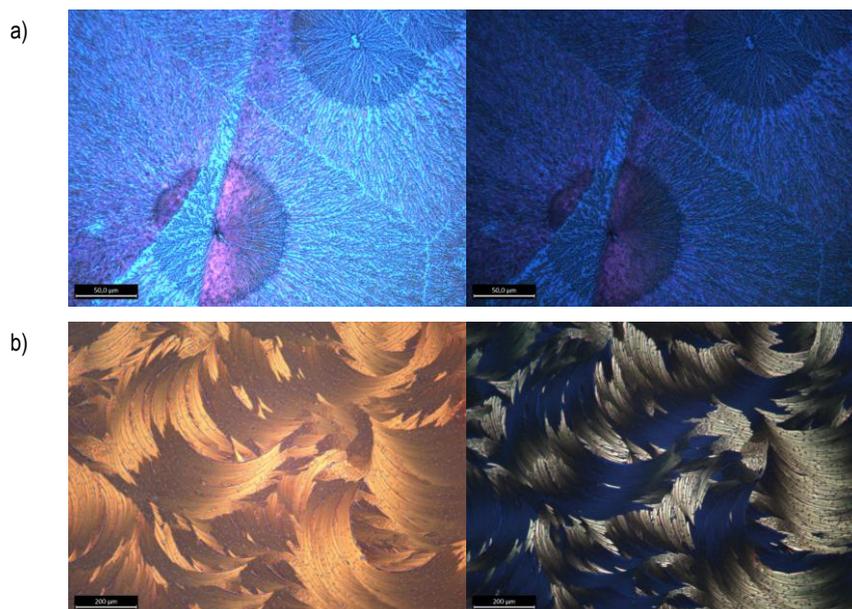


Figure 2.26. Images au microscope des dispositifs solaires pour a) **DB1**, b) **DB2** sous lumière normale et polarisée

### 2.3.8. Conclusion

De nouveaux composés push-pull **DB** ont été synthétisés en utilisant les aldéhydes **la-c** obtenus par arylation directe en les combinant avec le 2-(4-(trifluorométhyl)phényl)acétonitrile. La substitution du thiophène par des groupements électro-accepteur et électro-donneur apporte une évolution des propriétés électroniques similaires aux composés **DA1-3** (décalage bathochrome et stabilisation importante du niveau LUMO). L'électrochimie des composés **DB2** et **DB3** montre que ces composés comportent cinq états d'oxydation contrairement à **DB1** qui n'en possède que quatre. Le groupement CTF moins électro-accepteur que le groupement DCV conduit à des composés **DB2** et **DB3** présentant une faible fluorescence contrairement aux composés **DA2** et **DA3** qui ne sont pas fluorescents. La réalisation de dispositifs solaires montre que les composés **DB1-2** sont beaucoup moins efficaces que leurs homologues avec le groupement DCV.

## 2.4. Série III – Système à cœur benzodifurane

Une troisième série de composés a été réalisée par l'utilisation des aldéhydes précédents sur un diaminobenzodifurane développé récemment au laboratoire.<sup>13</sup> Cette nouvelle série s'appuie à présent sur une architecture différente de type Donneur-Accepteur-Donneur (D-A-D).

### 2.4.1. Introduction

Le benzodifurane, correspondant à la condensation de deux cycles furanes sur un noyau benzénique central, existe sous deux formes *anti* et *syn* (Schéma 2.26). Il présente comme les systèmes hétérocycles condensés une structure moléculaire plane. Pour l'isomère *anti*, les deux cycles furanes sont conjugués à travers le noyau benzénique. A l'inverse, l'isomère *syn* présente une rupture de conjugaison.

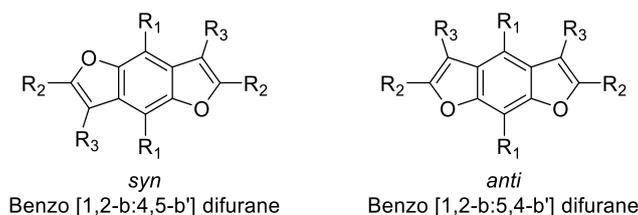


Schéma 2.26. Structures des deux isomères du benzodifurane.

A l'instar du motif benzodithiophène qui est une structure très employée pour le design de matériaux donneurs pour le photovoltaïque<sup>49</sup>, le benzodifurane fait également l'objet de nombreux travaux.<sup>50</sup>

Les équipes de Biewer et Decurtins se sont intéressées à l'incorporation des liaisons acétyléniques sur le BDF selon deux manières différentes (Schéma 2.27). Biewer et *al.* ont placé les liaisons acétyléniques perpendiculairement au squelette carboné du polymère (**B26**).<sup>51</sup> Les homopolymères BDF offrent des rendements de photoconversion de l'ordre de 1,20%. Decurtins et *al.* ont au contraire incorporé la liaison acétylénique au sein du squelette du polymère avec l'obtention d'homopolymère (**B27**) ou de copolymère (**B28**).<sup>52</sup> Le copolymère avec l'unité thiophène permet d'atteindre des rendements de 0,59%.

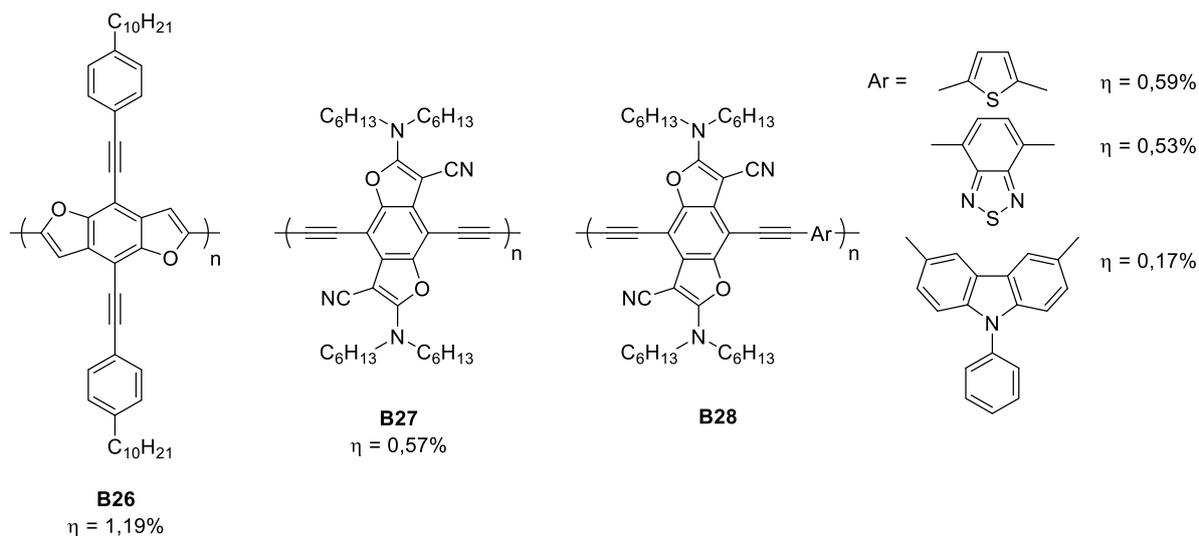


Schéma 2.27. Structures de BDF avec une liaison éthylénique.

Afin de moduler les propriétés électroniques, des copolymères BDF de types D-A ont été réalisés (Schéma 2.28). Les groupes de Huo<sup>53</sup> et Li<sup>54</sup> ont réalisé des copolymères avec des unités électro-acceptrices azoles (**B29**) permettant d'atteindre des

(49) Yao, H.; Ye, L.; Zhang, H.; Li, S.; Zhang, S.; Hou, J. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 7397.

(50) Huang, P.; Du, J.; Biewer, M. C.; Stefan, M. C. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 6244.

(51) Sista, P.; Huang, P.; Gunathilake, S. S.; Bhatt, M. P.; Kularatne, R. S.; Stefan, M. C.; Biewer, M. C. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 4316.

(52) (a) Li, H.; Tang, P.; Zhao, Y.; Liu, S.-X.; Aeschi, Y.; Deng, L.; Braun, J.; Zhao, B.; Liu, Y.; Tan, S.; Meier, W.; Decurtins, S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 2935; (b) Yi, C.; Blum, C.; Lehmann, M.; Keller, S.; Liu, S.-X.; Frei, G.; Neels, A.; Hauser, J.; Schürch, S.; Decurtins, S. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3350; (c) Li, H.; Jiang, P.; Yi, C.; Li, C.; Liu, S.-X.; Tan, S.; Zhao, B.; Braun, J.; Meier, W.; Wandlowski, T.; Decurtins, S. *Macromolecules* **2010**, *43*, 8058.

(53) Huo, L.; Huang, Y.; Fan, B.; Guo, X.; Jing, Y.; Zhang, M.; Li, Y.; Hou, J. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3318.

(54) Liu, B.; Chen, X.; Zou, Y.; Xiao, L.; Xu, X.; He, Y.; Li, L.; Li, Y. *Macromolecules* **2012**, *45*, 6898.

rendements de 5,01%. Le BDF également substitué sur le noyau benzénique par une chaîne éthylhexyloxy a été intégré à des copolymères avec d'autres unités : thiénothiophènes (**B30**) par les groupes de Li<sup>55</sup> et Hou<sup>56</sup>, thiéno-pyrroledione (**B31**) par le groupe de Beaujuge<sup>57</sup>. Avec les thiéno-pyrrolediones, des  $V_{oc}$  de 0,97 V sont obtenues donnant lieu à des rendements élevés de 6,9%. A la place des chaînes sur le noyau benzénique du BDF, les équipes de Li<sup>58</sup>, Zou<sup>59</sup> et Hou<sup>60</sup> ont allongé le système conjugué perpendiculaire par des thiophènes ou des furanes (**B32**). Hou et *al.*<sup>60</sup> montrent que les dispositifs avec ce système conjugué présentent une meilleure  $V_{oc}$  avec une densité  $J_{sc}$  et un facteur de forme pratiquement identiques permettant d'atteindre des rendements de 6,26%. Des BDF *anti* et *syn* non substitués ont été publiés par Zhang et *al.* avec comme électroaccepteur l'isoindego (**B33 B34**).<sup>61</sup> Des rendements de 0,65% sont atteints pour l'*anti* et sont de 1,44% pour le *syn* due à sa meilleure solubilité favorisant une meilleure organisation du matériau.

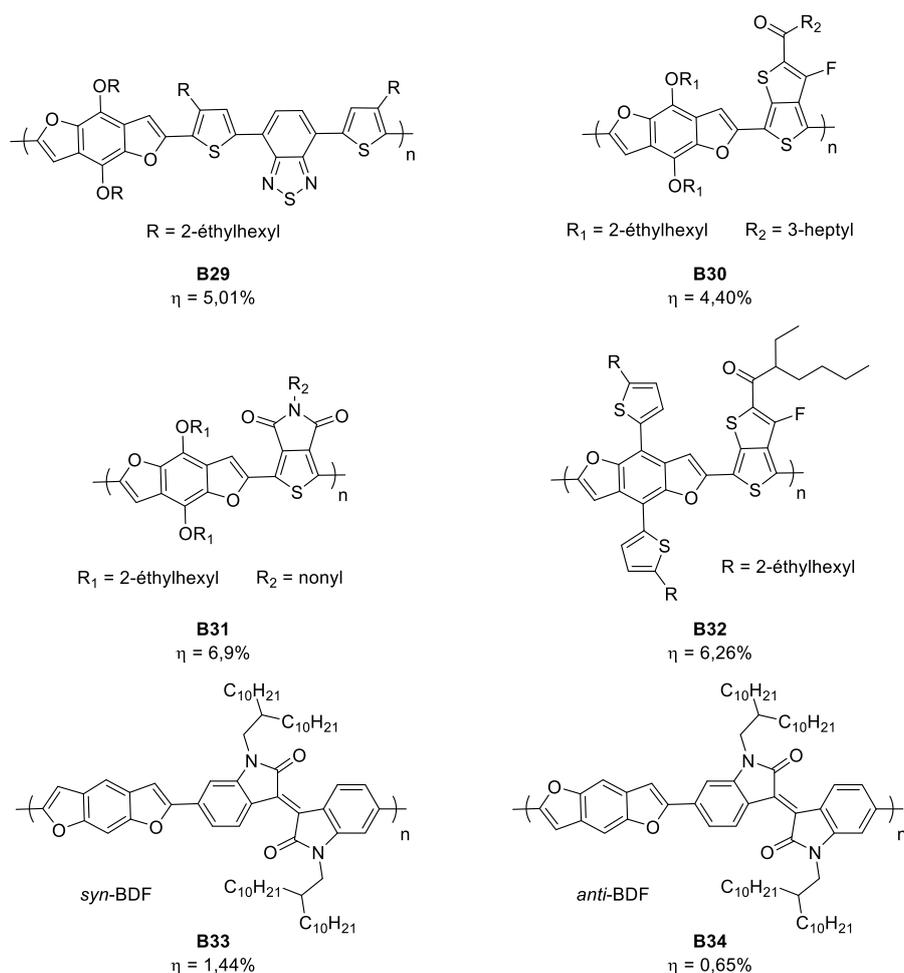


Schéma 2.28. Structure de BDF avec un électroaccepteur.

(55) Liu, B.; Chen, X.; Zou, Y.; He, Y.; Xiao, L.; Xu, X.; Li, L.; Li, Y. *Polymer Chemistry* **2013**, 4, 470.(56) Huo, L.; Li, Z.; Guo, X.; Wu, Y.; Zhang, M.; Ye, L.; Zhang, S.; Hou, J. *Polymer Chemistry* **2013**, 4, 3047.(57) Warnan, J.; Cabanetos, C.; Labban, A. E.; Hansen, M. R.; Tassone, C.; Toney, M. F.; Beaujuge, P. M. *Adv. Mater.* **2014**, 26, 4357.(58) Zhang, Y.; Gao, L.; He, C.; Sun, Q.; Li, Y. *Polymer Chemistry* **2013**, 4, 1474.(59) Liu, B.; Qiu, B.; Chen, X.; Xiao, L.; Li, Y.; He, Y.; Jiang, L.; Zou, Y. *Polymer Chemistry* **2014**, 5, 5002.(60) Huo, L.; Ye, L.; Wu, Y.; Li, Z.; Guo, X.; Zhang, M.; Zhang, S.; Hou, J. *Macromolecules* **2012**, 45, 6923.(61) Hu, C.; Fu, Y.; Li, S.; Xie, Z.; Zhang, Q. *Polymer Chemistry* **2012**, 3, 2949.

Les matériaux à base de BDF utilisés en photovoltaïque sont principalement des polymères et à notre connaissance seules deux molécules avec une structure à base de BDF ont été publiées pour une utilisation en photovoltaïque (Schéma 2.29). La première **B35**<sup>62</sup> est obtenue en seulement 2 étapes de synthèse à partir du pentafluorophénylacétonitrile, la seconde **B36**<sup>63</sup> repose sur six étapes sans prendre en compte la synthèse du cœur benzodifurane. La molécule **B35** permet en PHJ d'atteindre des rendements de photoconversion de 1,18%, en BHJ **B36** donne de meilleurs résultats (4,49%). Dans les deux cas, il est observé de fortes interactions des molécules entre elles à l'état solide.

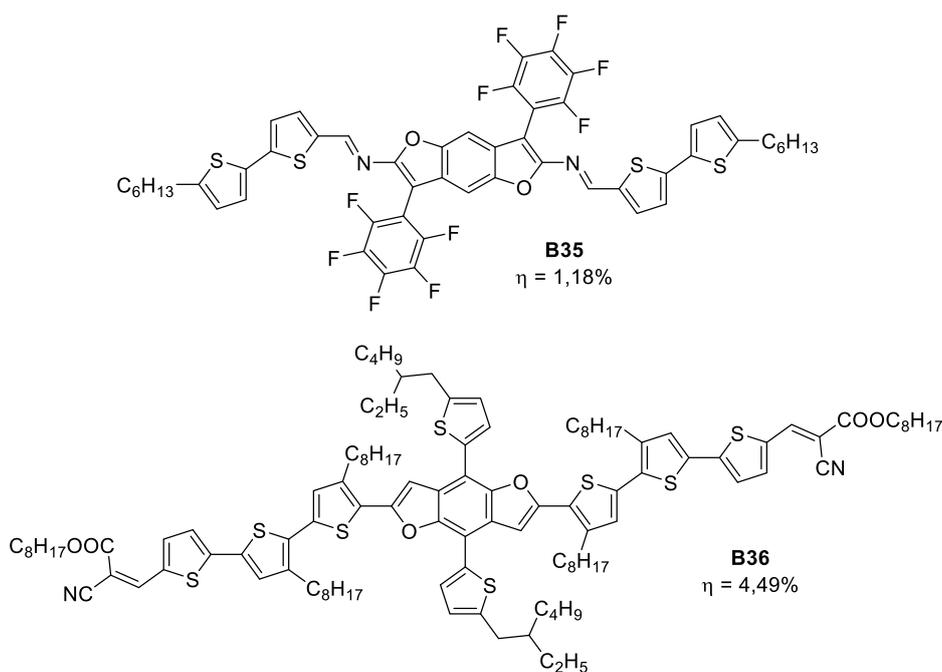


Schéma 2.29. Oligomères BDF.

Dans ce contexte, nous avons prolongé les travaux sur le BDF en combinant les aldéhydes **la-c** pour obtenir les composés **DAD1-3** (Schéma 2.30). Les unités TPA devraient renforcer le caractère électro-donneur et ainsi modifier les propriétés électroniques des matériaux obtenus.

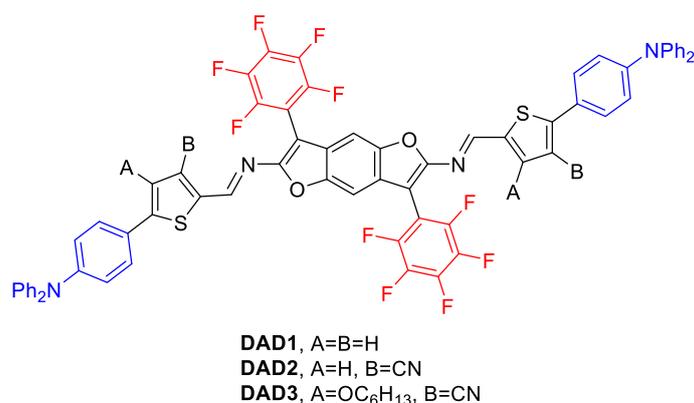


Schéma 2.30. Molécules cibles.

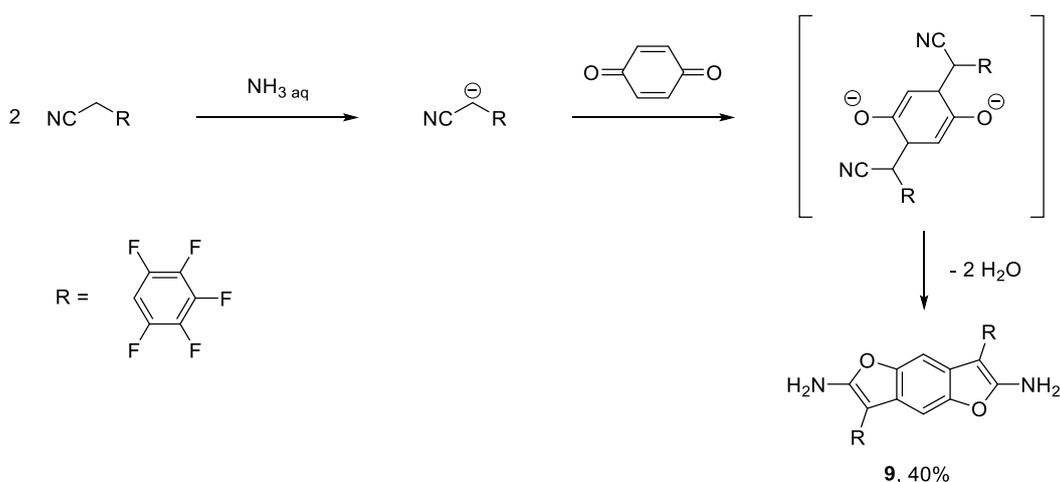
(62) Moussalem, C.; Segut, O.; Gohier, F.; Allain, M.; Frère, P. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2014**, *2*, 1043.

(63) Du, Z.; Chen, Y.; Chen, W.; Qiao, S.; Wen, S.; Liu, Q.; Zhu, D.; Sun, M.; Yang, R. *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 2621.

## 2.4.2. Synthèse des composés D-A-D

## 2.4.2.a. Synthèse du cœur benzodifurane

La synthèse du diaminobenzodifurane **9** s'effectue grâce à une double addition de Michael entre le carbanion du dérivé cyané sur la quinone, suivie par une double cyclisation intramoléculaire (Schéma 2.31). Cette réaction conduit à des groupements diamino stables seulement quand les différents groupements R sont électro-accepteurs (nitrile, ester ou pentafluorophénylacétonitrile).<sup>13</sup> De plus, après précipitation et lavage à l'éthanol, les diaminobenzodifuranes sont directement engagés dans la seconde étape. Le composé **9** comportant le pentafluorophénylacétonitrile est reproduit avec un rendement de 40%.<sup>64</sup>



## 2.4.2.b. Synthèse des molécules cibles

La réaction entre le diaminobenzodifurane et les aldéhydes **1a-c** dans le lactate d'éthyle<sup>62,65</sup> à température ambiante en présence d'une petite quantité de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (environ 5%) conduit aux composés **DAD1-3** (Schéma 2.32) avec des rendements de 83, 81 et 77 % respectivement. Bien que les composés **DAD1-3** soient obtenus par une simple précipitation dans l'eau, la purification de ces composés s'avère assez difficile. L'imine est sensible en milieu légèrement acide et est hydrolysée pour redonner l'aldéhyde et l'amine, empêchant toute purification par chromatographie sur colonne. D'autre part, ces composés possèdent une faible solubilité dans la plupart des solvants limitant la purification par recristallisation. Néanmoins, les composés ont été obtenus avec une pureté suffisante, pour effectuer les analyses UV-Visible et les voltampérogrammes cycliques.

(64) Moussallem, C.; Gohier, F.; Mallet, C.; Allain, M.; Frère, P. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 8617.

(65) (a) Bennett, J. S.; Charles, K. L.; Miner, M. R.; Heuberger, C. F.; Spina, E. J.; Bartels, M. F.; Foreman, T. *Green Chem.* **2009**, *11*, 166; (b) Pereira, C. S. M.; Silva, V. M. T. M.; Rodrigues, A. E. *Green Chem.* **2011**, *13*, 2658.

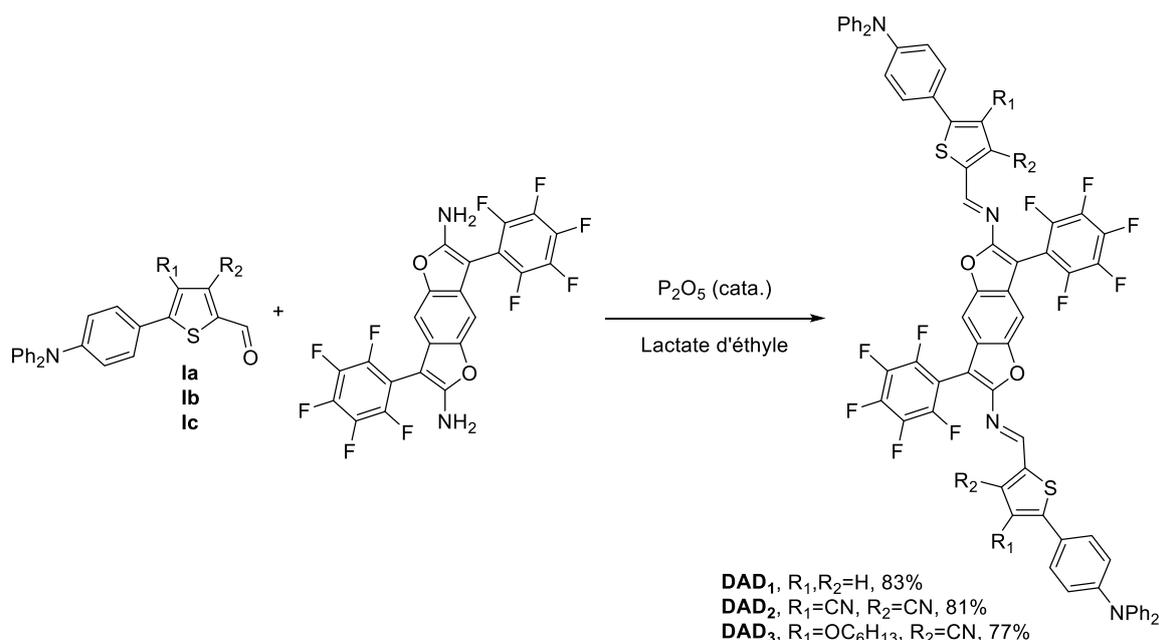
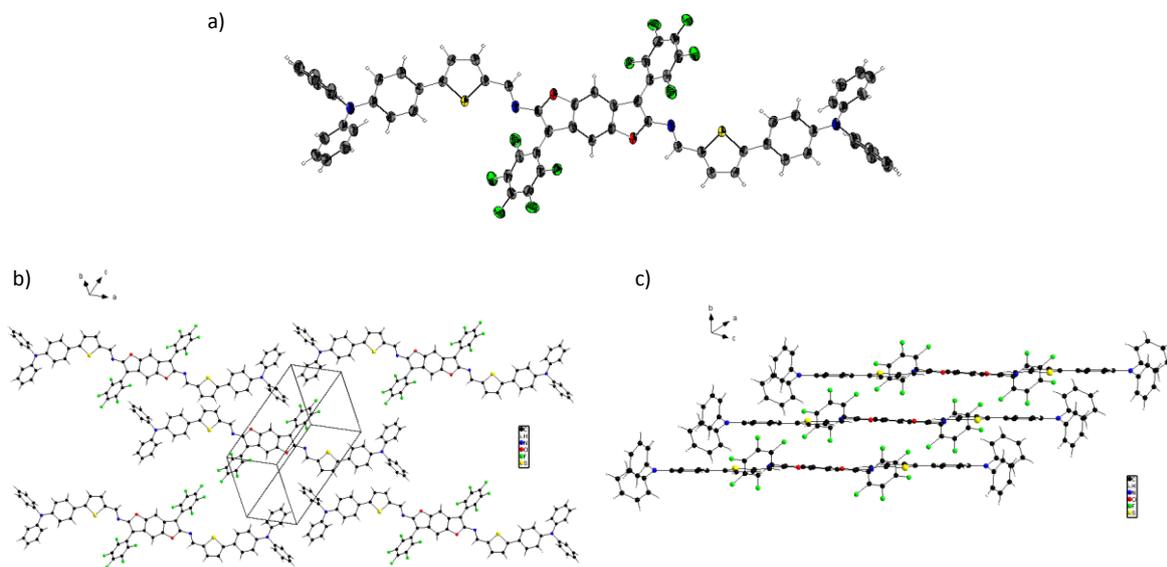


Schéma 2.32. Synthèse des composés de type D-A-D.

### 2.4.3. Structure RX de **DAD1**

Seuls des monocristaux pour le composé **DAD1**, le plus stable, ont été obtenus par évaporation lente d'un mélange de chloroforme/chlorobenzène (Figure 2.27). Le composé **DAD1** cristallise dans le groupe d'espace triclinique P -1. Les thiophènes et les liaisons azométhines sont pratiquement dans le plan défini par le motif benzodifurane (torsion d'environ 5°). Les deux liaisons azométhine adoptent une configuration *E*, et adoptent une configuration *cis* par rapport aux atomes de soufres. Entre le thiophène et le phényle voisin de la TPA, l'angle de torsion est de 10°. Les deux autres phényles de la TPA sont hors du plan défini par le benzodifurane. Les deux cycles pentafluorophényles latéraux possèdent un angle de torsion de 52° par rapport au benzodifurane. Au sein d'une couche, il y a peu d'interaction entre les molécules. L'empilement s'effectue le long de l'axe *a*, avec plusieurs distances intermoléculaires inférieures à 3,7 Å.

Figure 2.27. Structure RX du composé **DAD1**.

#### 2.4.4. Modélisation moléculaire des composés **DAD1-3**

Des calculs théoriques effectués via la théorie de la fonctionnelle de la densité à l'aide du programme Gaussian 09 permettent d'évaluer les propriétés électroniques des composés **DAD1-3**. L'optimisation géométrique repose sur la fonctionnelle hybride B3LYP avec la base 6-31G (d,p). Les orbitales HOMO et LUMO et leurs niveaux énergétiques sont représentés sur la Figure 2.28.

Les trois composés présentent une conformation plane du système conjugués thiophène – BDF. Les phényles voisins au thiophène observent une torsion d'une vingtaine de degré. Les unités pentafluorophényles adoptent une torsion de 49° par rapport au plan thiophène – BDF. Les résultats théoriques sont analogues à ceux observés sur la structure RX de **DAD1**. Les densités électroniques des niveaux HOMO sont localisées sur l'ensemble du système conjugué alors que la densité électronique de la LUMO est plus localisée sur le cœur thiophène – BDF. La substitution du thiophène par le groupement cyano pour **DAD2** entraîne une stabilisation plus importante du niveau LUMO que celle du niveau HOMO, conduisant à une diminution du gap de 0,20 eV par rapport à **DAD1**. La substitution supplémentaire par un groupement alcoxy sur le composé **DAD3** conduit à une légère déstabilisation du niveau HOMO, alors qu'elle n'a pratiquement pas d'effet sur le niveau LUMO. Le composé **DAD3** possède ainsi la plus faible différence d'énergie entre les niveaux HOMO et LUMO de 2,04 eV.

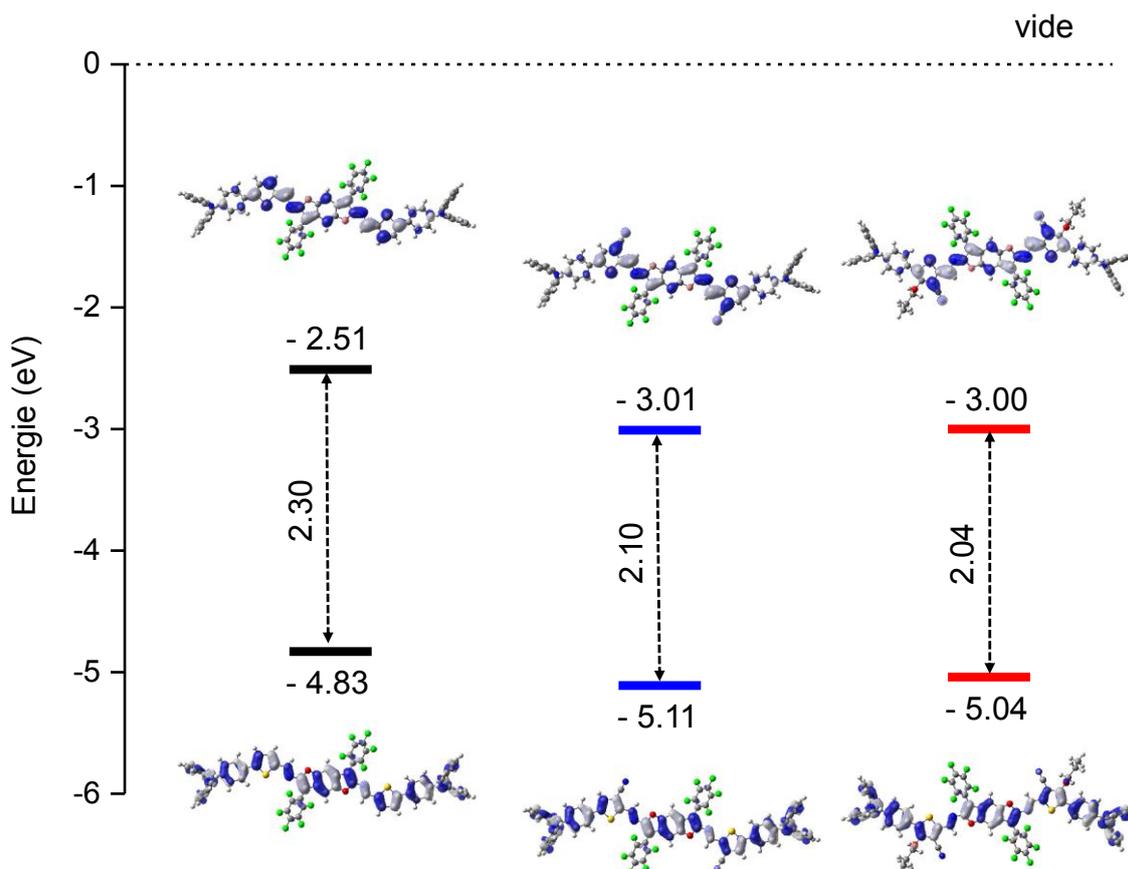


Figure 2.28. Diagramme énergétique des niveaux HOMO et LUMO des composés **DAD1** (noir), **DAD2** (bleu), **DAD3** (rouge) et représentation de leurs orbitales calculées après optimisation géométrique par Gaussian 09 avec la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (B3LYP/6-31G(d,p)).

#### 2.4.5. Propriétés optiques des composés **DAD1-3**

Les spectres d'absorption des composés **DAD1-3** ont été effectués par spectroscopie UV-Visible en solution dans le dichlorométhane et en couche mince déposée sur verre par spin-coating (Tableau 2.14 et Figure 2.29).

Tableau 2.14. Maxima d'absorption et gap optique pour les composés **DAD1-3**.

Composés	$\lambda_{\max}^a$ (nm)	$\epsilon_{\max}^a$ (l.mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$E_g^b$ (eV)
<b>DAD1</b>	536	150700	1.90
<b>DAD2</b>	567	88900	1.52
<b>DAD3</b>	584	83200	1.63

<sup>a</sup> In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. <sup>b</sup> En utilisant l'onset des bandes d'absorption des films sur verre.

Les spectres d'absorption en solution sont caractérisés par une intense bande d'absorption entre 400 et 700 nm, attribuée à un transfert  $\pi$ - $\pi^*$ . Le composé **DAD1** possède un maximum d'absorption  $\lambda_{\max} = 536$  nm avec un coefficient d'extinction molaire  $\epsilon = 150\,700$  l.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>. La substitution du thiophène par un cyano pour le composé **DAD2** et d'un alcoxy supplémentaire pour le composé **DAD3** conduit à un déplacement bathochrome de 31 et 48 nm respectivement par rapport à **DAD1**.

Le spectre d'absorption des films des composés **DAD1-3** montre une structuration des bandes avec notamment le composé **DAD2** qui présente l'existence de bandes vibroniques bien résolues. Les bandes sont élargies avec un décalage vers le

rouge par rapport aux spectres en solution. Pour le composé **DAD2**, un décalage d'une cinquantaine de nanomètre est observé alors qu'il ne dépasse pas 15 nm pour **DAD1** et **DAD3**. Ces observations suggèrent la formation d'interactions intermoléculaires dues à une organisation des molécules entre-elles.

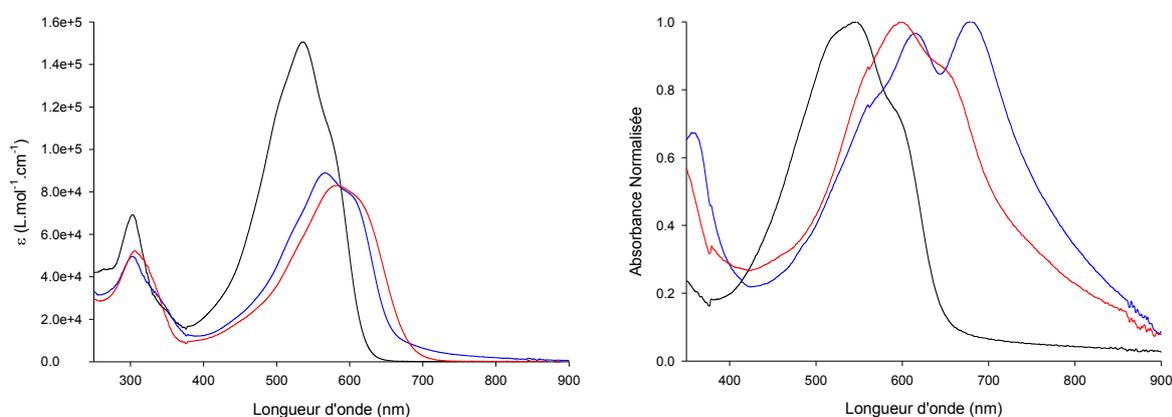


Figure 2.29. A gauche, spectres UV-Visibles de **DAD1** (noir), **DAD2** (bleu), **DAD3** (rouge) dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . A droite, spectres UV-Visibles normalisés de films sur verre de **DAD1** (noir), **DAD2** (bleu), **DAD3** (rouge).

#### 2.4.6. Propriétés électrochimiques des composés **DAD1-3**

Des études par voltammétrie cyclique des composés **DAD1** et **DAD3** à  $10^{-3}$  M dans le dichlorométhane en présence d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium ( $10^{-1}$  M) comme électrolyte support ont été réalisées afin de déterminer leurs propriétés électroniques (Tableau 2.15 et Figure 2.30). Par manque de pureté, le composé **DAD2** n'a pas été étudié électrochimiquement.

Tableau 2.15. Potentiels d'oxydation et de réduction des composés **DAD1** et **DAD3**.

Composés	$E_{\text{ox}}^a$ (V)	$E_{\text{red}}^a$ (V)	$E_{\text{HOMO}}^b$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}^b$ (eV)	$\Delta E_{\text{elec}}$ (eV)
<b>DAD1</b>	0.43 / 0.82	-1.71	-5.76	-3.77	1.99
<b>DAD3</b>	0.50 / 0.86	-1.37 / -1.63	-5.82	-4.19	1.63

<sup>a</sup> **DAD1** et **DAD3** à 1 mM 0.1 M  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6\text{-CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $v=100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , électrode de Pt, ref.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ . <sup>b</sup> En utilisant un offset de -4.99 eV par rapport au niveau de SCE.<sup>39</sup>

Les composés **DAD1** et **DAD3** comportent deux vagues d'oxydation réversibles avec un déplacement positif d'environ 40 mV pour **DAD3** par rapport à **DAD1**. La première oxydation se situe à un potentiel de 0,43 et 0,50 V respectivement pour **DAD1** et **DAD3**, la seconde se retrouve à environ 400 mV de plus que la première. D'autre part pour **DAD1**, le premier processus d'oxydation réversible montre une différence  $\Delta E_p$  entre la vague anodique ( $E_a$ ) et cathodique ( $E_c$ ) de 40 mV (Figure 2.30) tandis que pour le deuxième processus un écart de  $\Delta E_p = 70$  mV est observé. Une valeur de  $\Delta E_p$  inférieure à 60 mV indique que le premier processus est biélectronique tandis que le second est monoélectronique.<sup>66</sup> Des observations analogues montrent que des BDF étendus par des

(66) (a) Hapiot, P.; Kispert, L. D.; Kononov, V. V.; Savéant, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6669; (b) Frère, P.; Allain, M.; Elandaloussi, E. H.; Levillain, E.; Sauvage, F.-X.; Riou, A.; Roncali, J. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 784.

unités imino-dialcoxythiophènes donnent également un processus biélectronique conduisant directement à des dications<sup>+</sup>.<sup>67</sup> Dans notre cas pour les composés **DAD**, le premier processus d'oxydation permet la formation directe d'un dication **DAD**<sup>2+</sup> suivie par l'oxydation en trication radical **DAD**<sup>3+</sup> (Schéma 2.33).



Schéma 2.33. Oxydation des composés **DAD**.

En réduction, une importante différence est observée entre les deux composés. Tandis que le composé **DAD1** comporte une vague de réduction irréversible à -1,71 V, le composé **DAD3** possède deux vagues de réduction quasi-réversibles situées à -1,37 et -1,63 V. Contrairement à la faible différence de potentiel observée en oxydation, en réduction un écart de 340 mV sépare les deux premières réductions de **DAD1** et **DAD3**.

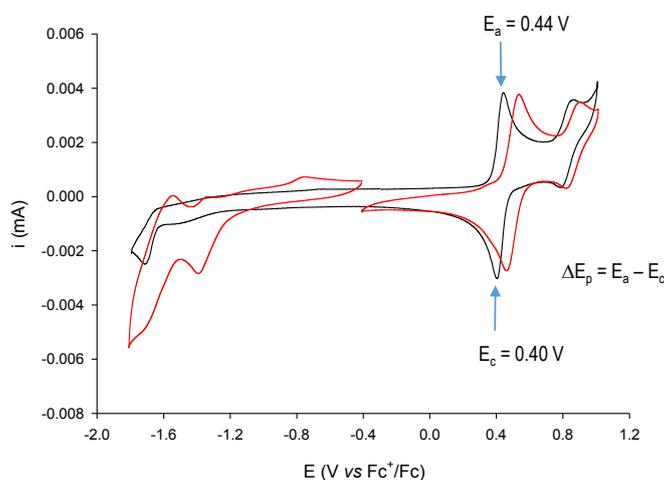


Figure 2.30. Voltampérométrie cyclique de **DAD1** (noir) et **DAD3** (rouge) à 1 mM dans Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0,1 M dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, électrode de Pt, v = 100 mV/s

Les analyses électrochimiques permettent d'avoir accès aux niveaux HOMO et LUMO expérimentaux pour les molécules **DAD1** et **DAD3** et sont répertoriées dans le Tableau 2.15. La stabilisation du niveau HOMO et encore plus du niveau LUMO suit la tendance prédite par les calculs théoriques et les résultats des séries précédentes sur la substitution du thiophène par des groupements accepteur et donneur.

#### 2.4.7. Propriété photovoltaïque de **DAD1**

Les performances photovoltaïques du composé **DAD1**, le plus stable, ont été évaluées en PHJ avec l'architecture décrite au paragraphe 2.2.8.a sous illumination (80 mW.cm<sup>-2</sup>) et sont répertoriées dans le Tableau 2.16. Elles sont comparées aux caractéristiques obtenues pour le composé **B35** (page 47) qui possède la même structure centrale. Des recuits ont été effectués sur les cellules PHJ mais montrent une dégradation du rendement de photoconversion avec une chute de la V<sub>oc</sub> et du facteur de forme, probablement dus à une dégradation de la molécule.

(67) Moussallem, C.; Gohier, F.; Frère, P. *Tetrahedron Lett.* **2015**, 56, 5116.

Tableau 2.16. Caractéristiques des dispositifs PHJ.

Composés	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	FF	PCE Moyen (%)	Meilleur PCE (%)
<b>DAD1</b>	0,84	3,97	0,4	1,67	1,84
<b>B35</b> <sup>62,a</sup>	0,66	4,01	0,4	1,18	-

<sup>a</sup> ITO/PEDOT:PSS/B35/C<sub>60</sub> (30 nm)/ Al (100 nm), après un traitement thermique de 15 min à 135°C.

Le composé **DAD1** présente une  $V_{oc}$  de 0,84 V, une  $J_{sc}$  proche de 4  $\text{mA.cm}^{-2}$  et un facteur de forme FF de 0,4 conduisant à un rendement de photoconversion de 1,67 %. Ce résultat meilleur en comparaison avec le composé **B35** (1,18%) est dû à une  $V_{oc}$  plus importante, les deux autres paramètres étant quasi identiques. Il faut cependant noter que pour **B35**, les cellules donnaient ce résultat après recuit.

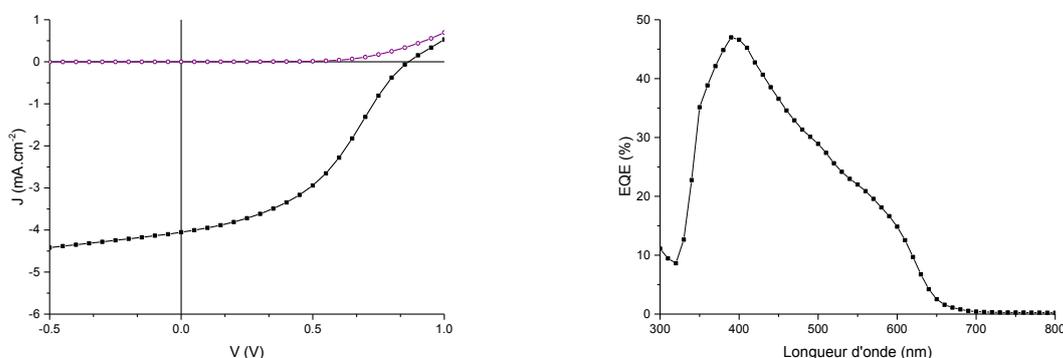


Figure 2.31. A gauche, courbes J(V) des meilleurs dispositifs bicouches ITO/PEDOT:PSS/DAD1 (noir)/C<sub>60</sub>/Al sous illumination (80  $\text{mW.cm}^{-2}$ ). A droite, efficacité quantique externe des cellules sous irradiation monochromatique de **DAD1** (noir).

Le spectre EQE (Figure 2.31) révèle que la bande  $\pi$ - $\pi^*$  vers 570 nm (20 %) contribue moins au photocourant que le C<sub>60</sub> ( $\lambda_{\text{max}} = 395 \text{ nm}$ , 47 %).

#### 2.4.8. Conclusion

En couplant les aldéhydes **la-c** précédemment obtenus avec le cœur BDF **9** (plateforme verte), des matériaux donneurs de type **DAD** ont été réalisés. Comme pour les séries **DA** et **DB**, la substitution du thiophène mène à une évolution similaire sur les caractéristiques électroniques (décalage bathochrome et stabilisation de la LUMO). L'ajout d'une TPA par rapport au BDF étendu par un thiophène **B35** permet une amélioration de l'efficacité de photoconversion grâce à une meilleure  $V_{oc}$ .

### 2.5. Bilan

Le 4-cyano-3-hexylthiophène ainsi que son homologue le 3-cyanothiophène ont été incorporés dans trois séries différentes : **DA**, **DB** et **DAD** pour les comparer au thiophène non substitué. La synthèse des TPA-thiophène-aldéhydes se base sur l'arylation directe permettant de diminuer l'impact environnemental par rapport aux couplages classiques. La présence de groupement électro-donneur ou électro-accepteur sur les positions C3 et C4 du thiophène conduit à une réactivité différente de la position C2 lors de l'arylation directe. Une simple modification comme l'ajout d'un groupement alcoxy oblige à reconsidérer le

protocole expérimental, ceci dû à une instabilité du thiophène en milieu basique. Toutefois, la présence des deux groupements sur le thiophène est plus favorable à l'arylation directe que le thiophène sans groupement en position C3 et C4. Les trois séries issues de la condensation des TPA-Thiophène-Aldéhydes sur le malononitrile (**DA**), le 2-(4-(trifluorométhyl)phényl)acétonitrile (**DB**) et une plateforme verte le BDF (**DAD**) montrent que lors de la substitution du thiophène le gap diminue et entraîne une stabilisation des niveaux HOMO et LUMO par rapport au thiophène nu. Cependant malgré des propriétés semblant plus propices, les résultats des cellules photovoltaïques montrent que les séries **DA** et **DB** avec le thiophène non substitué sont plus efficaces. Un mélange des donneurs **DA1** et **DA2** a toutefois abouti à une augmentation de la  $V_{oc}$  et de la  $J_{sc}$  donnant lieu à des rendements d'environ 3%. Avec le composé **DAD1** (thiophène non substitué), les cellules solaires présentent une tension  $V_{oc}$  plus élevée que le BDF-Thiophène (**B35**) due probablement à un arrangement de couches actives différentes permettant une hausse de l'efficacité photovoltaïque.

## 2.6. Références

- (1) Mishra, A.; Bäuerle, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2020.
- (2) Zhang, J.; Wu, G.; He, C.; Deng, D.; Li, Y. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3768.
- (3) Shen, S.; Jiang, P.; He, C.; Zhang, J.; Shen, P.; Zhang, Y.; Yi, Y.; Zhang, Z.; Li, Z.; Li, Y. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2274.
- (4) (a) Zhang, J.; Deng, D.; He, C.; He, Y.; Zhang, M.; Zhang, Z.-G.; Zhang, Z.; Li, Y. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 817; (b) Roquet, S.; Cravino, A.; Leriche, P.; Alévêque, O.; Frère, P.; Roncali, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3459; (c) Cravino, A.; Roquet, S.; Alévêque, O.; Leriche, P.; Frère, P.; Roncali, J. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2584.
- (5) (a) Malyskiy, V.; Simon, J.-J.; Patrone, L.; Raimundo, J.-M. *RSC Advances* **2015**, *5*, 354; (b) Roncali, J.; Leriche, P.; Blanchard, P. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3821.
- (6) (a) Burckstummer, H.; Kronenberg, N. M.; Gsanger, M.; Stolte, M.; Meerholz, K.; Würthner, F. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 240; (b) Steinmann, V.; Kronenberg, N. M.; Lenze, M. R.; Graf, S. M.; Hertel, D.; Meerholz, K.; Bürckstümmer, H.; Tulyakova, E. V.; Würthner, F. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 888.
- (7) Jeux, V.; Demeter, D.; Leriche, P.; Roncali, J. *RSC Advances* **2013**, *3*, 5811.
- (8) Ko, H. M.; Choi, H.; Paek, S.; Kim, K.; Song, K.; Lee, J. K.; Ko, J. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 7248.
- (9) Xia, P. F.; Feng, X. J.; Lu, J.; Tsang, S.-W.; Movileanu, R.; Tao, Y.; Wong, M. S. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4810.
- (10) Gupta, A.; Ali, A.; Bilic, A.; Gao, M.; Hegedus, K.; Singh, B.; Watkins, S. E.; Wilson, G. J.; Bach, U.; Evans, R. A. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1889.
- (11) Hergué, N. Thèse de doctorat, Université d'Angers, 2007.
- (12) Gohier, F.; Frère, P.; Roncali, J. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 1497.
- (13) Moussallem, C. Thèse de doctorat, Université d'Angers, 2013.
- (14) Hergué, N.; Mallet, C.; Savitha, G.; Allain, M.; Frère, P.; Roncali, J. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1762.
- (15) (a) Mallet, C.; Savitha, G.; Allain, M.; Kozmik, V.; Svoboda, J.; Frère, P.; Roncali, J. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 2041; (b) Yassin, A.; Savitha, G.; Leriche, P.; Frere, P.; Roncali, J. *New J. Chem.* **2012**, *36*, 2412.
- (16) (a) Clement, J. A.; Kim, H. G.; Sim, M.; Kang, B.; Cho, K. *RSC Advances* **2013**, *3*, 6799; (b) Kim, H. G.; Kim, M.; Clement, J. A.; Lee, J.; Shin, J.; Hwang, H.; Sin, D. H.; Cho, K. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 6858.
- (17) Hergué, N.; Mallet, C.; Frère, P.; Allain, M.; Roncali, J. *Macromolecules* **2009**, *42*, 5593.
- (18) Moussallem, C.; Olivier, S.; Grolleau, J.; Allain, M.; Mallet, C.; Savitha, G.; Gohier, F.; Frere, P. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 6510.
- (19) (a) Leliège, A.; Regent, C.-H. L.; Allain, M.; Blanchard, P.; Roncali, J. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8907; (b) Leliège, A. Thèse de doctorat, Université d'Angers, 2012.
- (20) Labrunie, A.; Jiang, Y.; Baert, F.; Leliège, A.; Roncali, J.; Cabanetos, C.; Blanchard, P. *RSC Advances* **2015**, *5*, 102550.
- (21) Lin, H.-W.; Lin, L.-Y.; Chen, Y.-H.; Chen, C.-W.; Lin, Y.-T.; Chiu, S.-W.; Wong, K.-T. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7872.
- (22) Sissa, C.; Parthasarathy, V.; Drouin-Kucma, D.; Werts, M. H. V.; Blanchard-Desce, M.; Terenziani, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 11715.
- (23) (a) Sheldon, R. A. *Green Chem.* **2007**, *9*, 1273; (b) Sheldon, R. A. *Chem. Commun.* **2008**, 3352.
- (24) Osedach, T. P.; Andrew, T. L.; Bulovic, V. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 711.
- (25) (a) Baraldi, P. G.; Barco, A.; Benetti, S.; Manfredini, S.; Pollini, G. P.; Simoni, D.; Zanirato, V. *Tetrahedron* **1988**, *44*, 6451; (b) Baraldi, P. G.; Cacciari, B.; Manfredini, S.; Pollini, G. P.; Simoni, D.; Spalluto, G.; Zanirato, V. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1461.
- (26) Walker, D.; Hiebert, J. D. *Chem. Rev.* **1967**, *67*, 153.
- (27) Williams, D. R.; Lowder, P. D.; Gu, Y.-G.; Brooks, D. A. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 331.
- (28) (a) Kalena, G.; Jadhav, S.; Banerji, A. *Molecules* **2000**, *5*, 240; (b) Sharma, G. V. M.; Lavanya, B.; Mahalingam, A. K.; Krishna, P. R. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 10323; (c) Chandrasekhar, S.; Sumithra, G.; Yadav, J. S. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1645; (d) Zhang, W.; Ma, H.; Zhou, L.; Sun, Z.; Du, Z.; Miao, H.; Xu, J. *Molecules* **2008**, *13*, 3236.
- (29) Mallet, C. Thèse de doctorat, Université d'Angers, 2010.
- (30) Gorelsky, S. I.; Lapointe, D.; Fagnou, K. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 658.
- (31) Fillaud, L.; Trippé-Allard, G.; Lacroix, J. C. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1028.
- (32) Schipper, D. J.; Fagnou, K. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1594.
- (33) Chen, L.; Bruneau, C.; Dixneuf, P. H.; Doucet, H. *Green Chem.* **2012**, *14*, 1111.
- (34) Beydoun, K.; Doucet, H. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1749.
- (35) Cano, R.; Schmidt, A. F.; McGlacken, G. P. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 5338.
- (36) (a) Parisien, M.; Valette, D.; Fagnou, K. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7578; (b) Campeau, L.-C.; Fagnou, K. *Chem. Commun.* **2006**, 1253.
- (37) (a) Kaupp, G.; Reza Naimi-Jamal, M.; Schmeyers, J. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 3753; (b) Rodríguez, B.; Bruckmann, A.; Rantanen, T.; Bolm, C. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2213.
- (38) Leliège, A.; Grolleau, J.; Allain, M.; Blanchard, P.; Demeter, D.; Rousseau, T.; Roncali, J. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9948.

- (39) Cardona, C. M.; Li, W.; Kaifer, A. E.; Stockdale, D.; Bazan, G. C. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2367.
- (40) Wang, Z. B.; Helander, M. G.; Greiner, M. T.; Qiu, J.; Lu, Z. H. *J. Appl. Phys.* **2010**, *107*, 034506.
- (41) (a) Ameri, T.; Khoram, P.; Min, J.; Brabec, C. J. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 4245; (b) Chen, Y.-C.; Hsu, C.-Y.; Lin, R. Y.-Y.; Ho, K.-C.; Lin, J. T. *ChemSusChem* **2013**, *6*, 20; (c) Seo, J.-W.; Lee, S.-H.; Lee, J.-Y. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103*, 123301; (d) Yang, L.; Zhou, H.; Price, S. C.; You, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5432; (e) Savoie, B. M.; Dunaisky, S.; Marks, T. J.; Ratner, M. A. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1400891; (f) Felekidis, N.; Wang, E.; Kemerink, M. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 257.
- (42) (a) Rousseau, T.; Cravino, A.; Bura, T.; Ulrich, G.; Ziesel, R.; Roncali, J. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2298; (b) Mikroyannidis, J. A.; Tsagkourmos, D. V.; Sharma, S. S.; Kumar, A.; Vijay, Y. K.; Sharma, G. D. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 2318; (c) Farahat, M. E.; Patra, D.; Lee, C.-H.; Chu, C.-W. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 22542; (d) Huang, T.-Y.; Patra, D.; Hsiao, Y.-S.; Chang, S. H.; Wu, C.-G.; Ho, K.-C.; Chu, C.-W. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 10512.
- (43) Jeux, V.; Segut, O.; Demeter, D.; Alévêque, O.; Leriche, P.; Roncali, J. *ChemPlusChem* **2015**, *80*, 697.
- (44) (a) Beckers, E. H. A.; Meskers, S. C. J.; Schenning, A. P. H. J.; Chen, Z.; Würthner, F.; Marsal, P.; Beljonne, D.; Cornil, J.; Janssen, R. A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 649; (b) Hoeber, F. J. M.; Jonkheijm, P.; Meijer, E. W.; Schenning, A. P. H. J. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1491.
- (45) (a) Mizokuro, T.; Heck, C.; Tanigaki, N. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2015**, *621*, 156; (b) Kylberg, W.; Sonar, P.; Heier, J.; Tisserant, J.-N.; Müller, C.; Nuesch, F.; Chen, Z.-K.; Dodabalapur, A.; Yoon, S.; Hany, R. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3617.
- (46) Nagamatsu, S.; Oku, S.; Kuramoto, K.; Moriguchi, T.; Takashima, W.; Okauchi, T.; Hayase, S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 3847.
- (47) Sonar, P.; Ng, G.-M.; Lin, T. T.; Dodabalapur, A.; Chen, Z.-K. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3626.
- (48) Nunzi, J.-M. *C. R. Phys.* **2002**, *3*, 523.
- (49) Yao, H.; Ye, L.; Zhang, H.; Li, S.; Zhang, S.; Hou, J. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 7397.
- (50) Huang, P.; Du, J.; Biewer, M. C.; Stefan, M. C. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 6244.
- (51) Sista, P.; Huang, P.; Gunathilake, S. S.; Bhatt, M. P.; Kularatne, R. S.; Stefan, M. C.; Biewer, M. C. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 4316.
- (52) (a) Li, H.; Tang, P.; Zhao, Y.; Liu, S.-X.; Aeschi, Y.; Deng, L.; Braun, J.; Zhao, B.; Liu, Y.; Tan, S.; Meier, W.; Decurtins, S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 2935; (b) Yi, C.; Blum, C.; Lehmann, M.; Keller, S.; Liu, S.-X.; Frei, G.; Neels, A.; Hauser, J.; Schürch, S.; Decurtins, S. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3350; (c) Li, H.; Jiang, P.; Yi, C.; Li, C.; Liu, S.-X.; Tan, S.; Zhao, B.; Braun, J.; Meier, W.; Wandlowski, T.; Decurtins, S. *Macromolecules* **2010**, *43*, 8058.
- (53) Huo, L.; Huang, Y.; Fan, B.; Guo, X.; Jing, Y.; Zhang, M.; Li, Y.; Hou, J. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3318.
- (54) Liu, B.; Chen, X.; Zou, Y.; Xiao, L.; Xu, X.; He, Y.; Li, L.; Li, Y. *Macromolecules* **2012**, *45*, 6898.
- (55) Liu, B.; Chen, X.; Zou, Y.; He, Y.; Xiao, L.; Xu, X.; Li, L.; Li, Y. *Polymer Chemistry* **2013**, *4*, 470.
- (56) Huo, L.; Li, Z.; Guo, X.; Wu, Y.; Zhang, M.; Ye, L.; Zhang, S.; Hou, J. *Polymer Chemistry* **2013**, *4*, 3047.
- (57) Warnan, J.; Cabanetos, C.; Labban, A. E.; Hansen, M. R.; Tassone, C.; Toney, M. F.; Beaujuge, P. M. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4357.
- (58) Zhang, Y.; Gao, L.; He, C.; Sun, Q.; Li, Y. *Polymer Chemistry* **2013**, *4*, 1474.
- (59) Liu, B.; Qiu, B.; Chen, X.; Xiao, L.; Li, Y.; He, Y.; Jiang, L.; Zou, Y. *Polymer Chemistry* **2014**, *5*, 5002.
- (60) Huo, L.; Ye, L.; Wu, Y.; Li, Z.; Guo, X.; Zhang, M.; Zhang, S.; Hou, J. *Macromolecules* **2012**, *45*, 6923.
- (61) Hu, C.; Fu, Y.; Li, S.; Xie, Z.; Zhang, Q. *Polymer Chemistry* **2012**, *3*, 2949.
- (62) Moussalem, C.; Segut, O.; Gohier, F.; Allain, M.; Frère, P. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2014**, *2*, 1043.
- (63) Du, Z.; Chen, Y.; Chen, W.; Qiao, S.; Wen, S.; Liu, Q.; Zhu, D.; Sun, M.; Yang, R. *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 2621.
- (64) Moussalem, C.; Gohier, F.; Mallet, C.; Allain, M.; Frère, P. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 8617.
- (65) (a) Bennett, J. S.; Charles, K. L.; Miner, M. R.; Heuberger, C. F.; Spina, E. J.; Bartels, M. F.; Foreman, T. *Green Chem.* **2009**, *11*, 166; (b) Pereira, C. S. M.; Silva, V. M. T. M.; Rodrigues, A. E. *Green Chem.* **2011**, *13*, 2658.
- (66) (a) Hapiot, P.; Kispert, L. D.; Kononov, V. V.; Savéant, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6669; (b) Frère, P.; Allain, M.; Elandaloussi, E. H.; Levillain, E.; Sauvage, F.-X.; Riou, A.; Roncali, J. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 784.
- (67) Moussalem, C.; Gohier, F.; Frère, P. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 5116.

## **Chapitre III - Polymérisation par arylation directe de monomère donneur / accepteur**

## Chapitre 3. Polymérisation par arylation directe de monomère donneur / accepteur

### 3.1. Introduction

Parmi les très nombreux exemples de polymères utilisés comme matériaux donneurs dans les cellules photovoltaïques,<sup>1</sup> deux types de polymères se distinguent les homopolymères construits à partir d'un seul monomère et les copolymères obtenus à partir d'au moins deux monomères (Figure 3.1).<sup>2</sup> Les polymères développés doivent présenter des propriétés adéquates permettant l'extraction des charges, un gap proche de 1,5 eV avec un niveau HOMO vers -5,4 eV semble être prérequis.<sup>2b,2d</sup> Il est également indispensable qu'ils possèdent une bonne solubilité et des propriétés d'organisation. Une revue exhaustive de tous les travaux passés (depuis les premiers polymères conducteurs) et présents nécessiterait une place démesurée dans ce manuscrit, aussi seuls les polymères à base de thiophène substitué seront décrits.

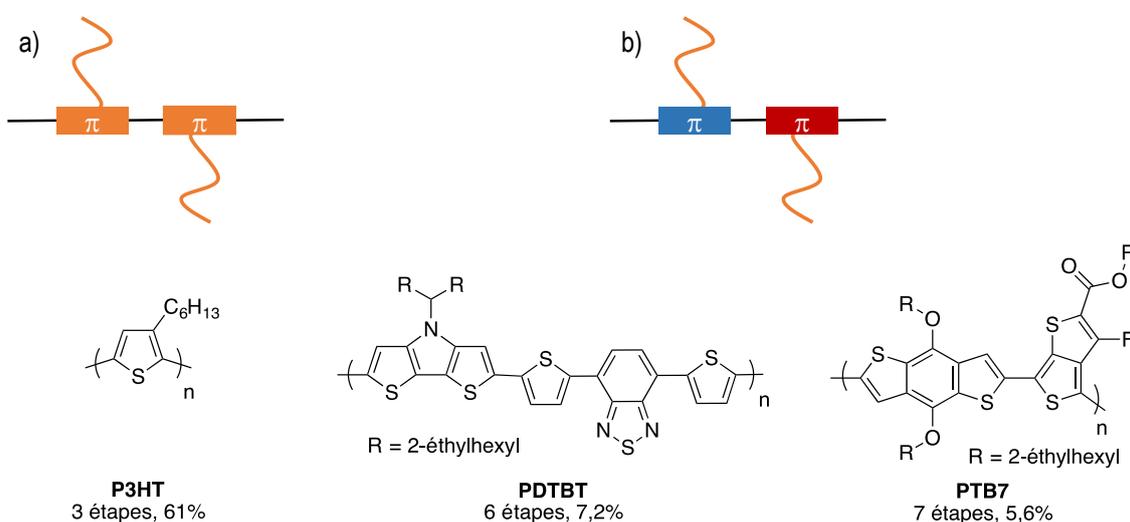


Figure 3.1. Différents types de structuration de polymères a) homopolymères, b) copolymères donneur-accepteur.

Dans la course aux performances, de nombreux polymères conjugués donneur-accepteur ont été synthétisés conduisant à des rendements compris entre 5 à 8%. Par exemple, les polymères de la famille du PTB7<sup>3</sup> sont actuellement très exploités, mais la synthèse des deux monomères en 7 étapes est longue et fastidieuse, rendement global de 5,6%. Par contre, le poly(3-hexylthiophène) (P3HT) régio-régulier largement étudié, présente l'avantage d'avoir une structure homogène reposant sur la répétition d'unités simples permettant d'atteindre des rendements de photoconversion entre 3 et 6%.<sup>4</sup> La synthèse du P3HT régio-

(1) (a) Cheng, Y.-J.; Yang, S.-H.; Hsu, C.-S. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5868; (b) Chen, J.; Cao, Y. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1709.

(2) (a) Chocho, C. L.; Choulis, S. A. *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36*, 1326; (b) Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789; (c) Xu, T.; Yu, L. *Materials Today* **2014**, *17*, 11; (d) Zhou, H.; Yang, L.; You, W. *Macromolecules* **2012**, *45*, 607.

(3) (a) Liang, Y.; Feng, D.; Wu, Y.; Tsai, S.-T.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7792; (b) Liang, Y.; Wu, Y.; Feng, D.; Tsai, S.-T.; Son, H.-J.; Li, G.; Yu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 56.

(4) Osedach, T. P.; Andrew, T. L.; Bulovic, V. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 711.

régulier peut être effectuée en trois étapes à partir du 3-bromothiophène par métathèse de Grignard avec une régiorégularité supérieure à 99%.<sup>5</sup>

Pour modifier les propriétés électroniques du P3HT, une possibilité consiste à ajouter des groupements électroaccepteurs sur la position 4 du thiophène. Dans la littérature, très peu d'homopolymères comportant un monomère thiophène substitué à la fois par un groupement électro-donneur et un groupement électro-accepteur sont rapportés. Heeney<sup>6</sup> et Swager<sup>7</sup> se sont intéressés à des polyalkylthiophènes fluorés selon deux approches totalement différentes. Heeney synthétise **P1** par polymérisation par métathèse de Grignard (GRIM) à partir du thiophène **C5** obtenu en 4 étapes avec un rendement global de 42 % (Schéma 3.1). Swager obtient **P4** par modification du P3HT via une bromation suivie d'un échange brome-lithium puis d'un piégeage avec un fluor électrophile (Schéma 3.2). Deux comportements différents sont observés, le polymère **P1** présente une structuration de la bande d'absorption aussi bien en solution que sur film (décalage bathochrome d'environ 80 nm/P3HT en solution et décalage hypsochrome d'environ 20 nm/P3HT sur film), alors que le polymère **P4** présente une large bande d'absorption avec un décalage hypsochrome (en solution : 32 nm, sur film : 39 nm) par rapport au P3HT. Heeney démontre que l'insertion de fluor sur les polyalkylthiophènes donne des polymères moins solubles avec un squelette plan et rigide favorisant l'agrégation à l'état solide. La réalisation de transistor démontre également que ces derniers possèdent des propriétés de transport des charges plus grandes par rapport au P3HT (Tableau 3.1).

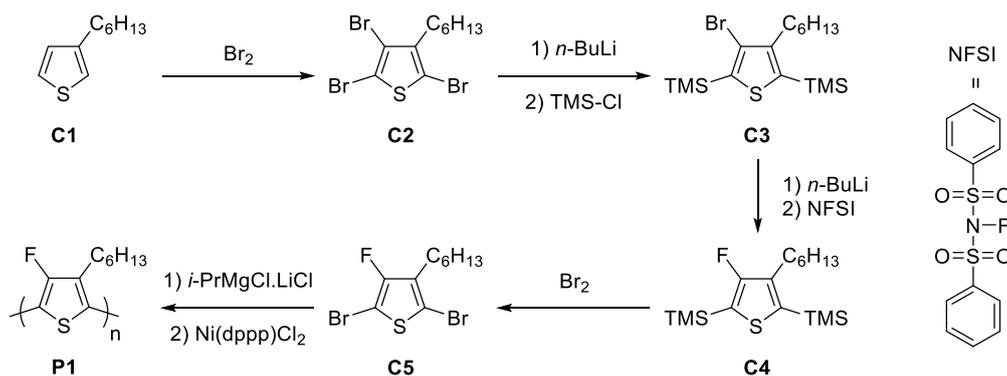


Schéma 3.1. Synthèse du polymère **P1**.<sup>6</sup>

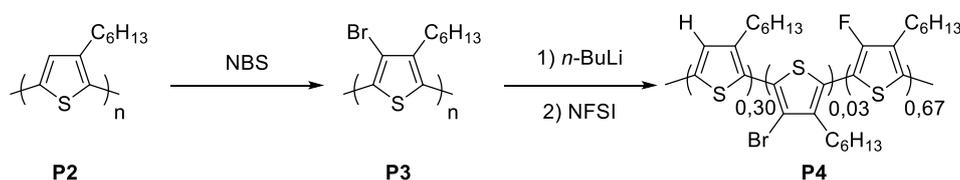


Schéma 3.2. Synthèse du polymère **P4**.<sup>7</sup>

(5) Osaka, I.; McCullough, R. D. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1202.

(6) Fei, Z.; Boufflet, P.; Wood, S.; Wade, J.; Moriarty, J.; Gann, E.; Ratcliff, E. L.; McNeill, C. R.; Sirringhaus, H.; Kim, J.-S.; Heeney, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6866.

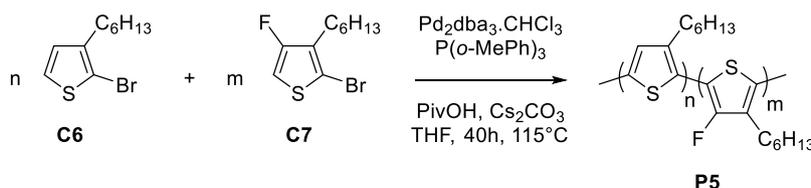
(7) Koo, B.; Sletten, E. M.; Swager, T. M. *Macromolecules* **2015**, *48*, 229.

Tableau 3.1: Caractéristiques des polymères P1-P4.<sup>6-7</sup>

Composés	M <sub>n</sub> (kDa)	λ <sub>max</sub> <sup>solution</sup> (nm)	λ <sub>max</sub> <sup>film</sup> (nm)	E <sub>ox</sub> (V/ECS)	μ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
P3HT	39	457	524, 558, 602	-	0,088
P1	- <sup>a</sup>	507, 540, 584	509, 538, 584	-	0,14
P2	-	451	530	0,9	-
P3	50	347	346	-	-
P4	11	419	491	1,1	-

<sup>a</sup> Non caractérisée par GPC par manque de solubilité.

Très récemment, Coughlin et al<sup>8</sup> présentent une autre stratégie pour contrôler les propriétés du P3HT par l'incorporation de thiophène fluoré en réalisant une co-polymérisation par arylation directe entre **C6** et **C7** (Schéma 3.3 et Tableau 3.2). En fonction des proportions relatives des deux monomères, toute une série de polymères est obtenue. Un décalage hypsochrome est observé avec l'augmentation de la proportion en unité **C7** comportant le fluor. Cependant, cette stratégie entraîne une baisse de la mobilité des trous et une diminution du rendement de photoconversion (de 3,6% sans fluor à 0,82% pour **P5.75**).

Schéma 3.3. Synthèse du polymère P5.<sup>8</sup>Tableau 3.2. Caractéristiques électroniques et photovoltaïques des copolymères P5.(0, 25, 50, 100) en fonction du ratio C6/C7.<sup>8</sup>

Composés	C6 : C7	M <sub>n</sub> (kDa)	λ <sub>max</sub> <sup>onset</sup> (nm) / ΔE (eV)	E <sub>ox</sub> <sup>onset</sup> (V/ECS)	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PCE (%)	μ <sup>h</sup> (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
P5.0	1 : 0	13,0	650 / 1,91	0,68	0,57	10,42	61	3,60	9,7.10 <sup>-4</sup>
P5.25	0,75 : 0,25	12,9	643 / 1,93	0,94	0,67	7,20	51	2,44	1,9.10 <sup>-4</sup>
P5.50	0,50 : 0,50	16,4	633 / 1,96	1,07	0,70	4,72	37	1,21	3,9.10 <sup>-5</sup>
P5.75	0,25 : 0,75	12,4	633 / 1,96	1,08	0,61	4,80	28	0,82	2,2.10 <sup>-5</sup>
P5.100	0 : 100	5,6	623 / 1,99	1,09	-	-	-	-	-

Kallitsis et al<sup>9</sup> ont publié la synthèse du poly(3-cyano-4-hexyl-thiophène) **P6** comme matériau accepteur (Schéma 3.4). Le polymère est obtenu par traitement du P3HT régiorégulier avec du NBS, suivie de la substitution du brome par le groupement cyano en présence de cyanure de cuivre. Le polymère avec un poids moléculaire de 26,9 kDa présente un gap électrochimique de 2,5 eV avec un maximum d'absorption à 392 nm en solution et 408 nm sur film, ce qui correspond à un décalage vers le bleu par rapport au P3HT de départ. En BHJ, **P6** utilisé comme matériau accepteur exhibe de très faibles performances photovoltaïques avec le poly(3-

(8) Homyak, P. D.; Liu, Y.; Harris, J. D.; Liu, F.; Carter, K. R.; Russell, T. P.; Coughlin, E. B. *Macromolecules* **2016**, *49*, 3028.

(9) Chochos, C. L.; Economopoulos, S. P.; Deimede, V.; Gregoriou, V. G.; Lloyd, M. T.; Malliaras, G. G.; Kallitsis, J. K. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 10732.

octylthiophène) (P3OT) (0,003 %) ou avec le poly(2-méthoxy-5-3',7'-diméthyl-octyloxy-p-phénylène vinylène) (MDMO-PPV) (0,014 %) comme matériaux donneurs.

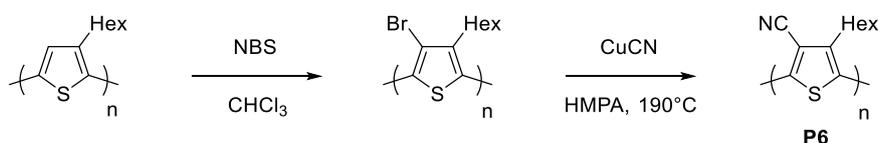


Schéma 3.4. Synthèse du P6.<sup>9</sup>

Une approche différente a été entreprise par Thompson et al<sup>10</sup> avec des copolymères comportant trois unités : thiophène alkyle – thiophène cyané – thiophène alkyle ramifié obtenus par polymérisation de Stille (Schéma 3.5). Le polymère **P7** (9,6 kDa) présente un maximum d'absorption en solution à 473 nm et sur film à 549 nm. Ce polymère plus petit que le **P3HT** présente une absorption décalée vers le rouge ( $\lambda_{\text{max}} = 473$  nm en solution) et atteint des rendements de photoconversion de 3,6 % comme matériau donneur (Tableau 3.3). Ce résultat encourageant est toutefois à nuancer car dans les mêmes conditions le P3HT:PCBM (1:0,9) donne un rendement de 3,2% avec moins d'effort de synthèse. Ils remarquent que le rapport des trois unités est crucial puisque lorsque la proportion en thiophène cyané et thiophène alkyle ramifié est supérieure à 20 % une chute du rendement de photoconversion est observée. En effet lorsque le rapport est de 20/20, le rendement de photoconversion est égal à 3,2% alors qu'il devient seulement égal à 0,8% pour un rapport 50/50.

Thompson remarque que les polymères **P8** (sans unité alkyle ramifié, Schéma 3.6) obtenu par arylation directe possèdent une  $V_{\text{oc}}$  similaire à ceux obtenus par couplage de Stille mais un meilleur courant  $J_{\text{sc}}$ .<sup>11</sup> Comme pour le polymère **P7**, la variation en unité cyané sur **P8** a été étudiée et montre que dans ce cas seulement 5 % d'unité cyané sont bénéfiques pour atteindre un rendement de photoconversion de 3,64%. Grâce à la polymérisation par arylation directe, le courant  $J_{\text{sc}}$  est similaire à celui du P3HT (9 mA.cm<sup>-2</sup>) alors qu'il n'est que de 7 mA.cm<sup>-2</sup> pour le couplage de Stille permettant aussi d'améliorer les rendements de photoconversion. Cette différence est attribuée à une incorporation des monomères cyanés différents dans le squelette conjugué et à des terminaisons différentes selon les deux procédures.

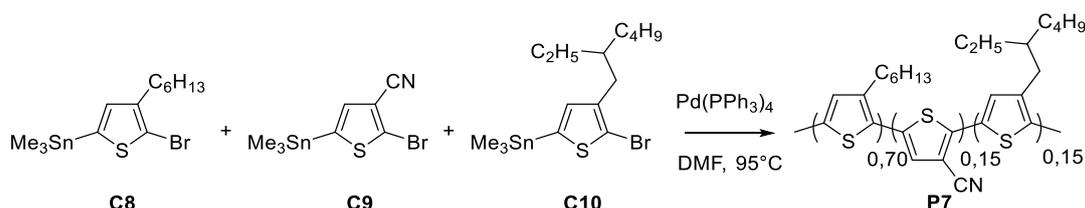


Schéma 3.5. Synthèse de P7.<sup>10</sup>

(10) Rudenko, A. E.; Khlyabich, P. P.; Thompson, B. C. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2016**, *54*, 1526.

(11) Rudenko, A. E.; Khlyabich, P. P.; Thompson, B. C. *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 387.

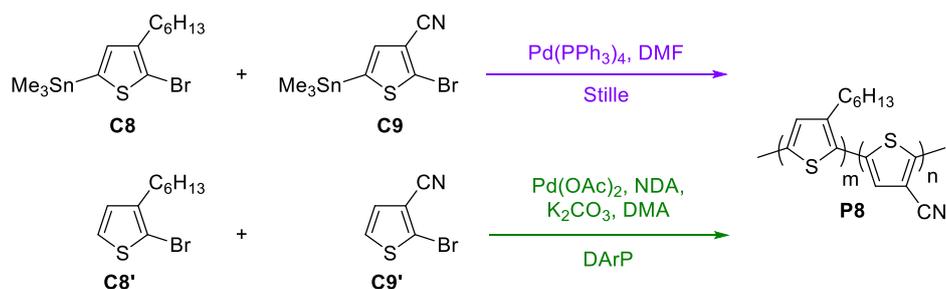
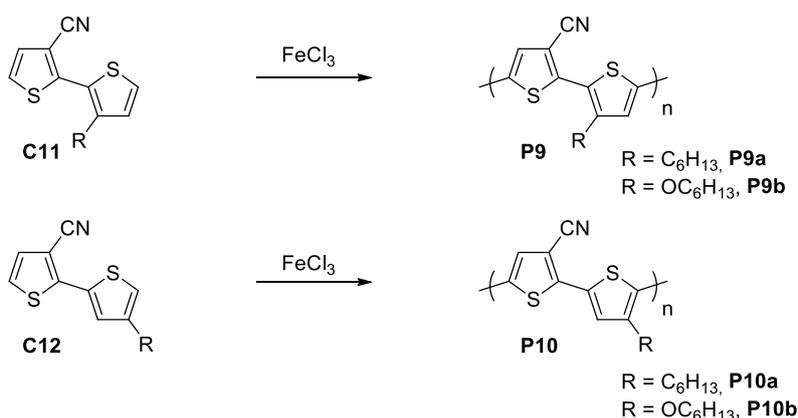

 Schéma 3.6. Synthèse du polymère **P8**.<sup>11</sup>

 Tableau 3.3. Caractéristiques électroniques et photovoltaïques des polymères **P7** et **P8**.

Composés	M <sub>n</sub> (kDa)	λ <sub>max</sub> (nm) solution / film	E <sub>ox</sub> (V/ECS)	E <sub>red</sub> (V/ECS)	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
<b>P3HT</b>	18,0	462 / 557	0,89	-	0,60	9,20	57	3,2
<b>P7</b>	9,6	473 / 549	0,96	-	0,83	8,02	54	3,6
<b>P8</b>	12	466 / 552	0,80	-	0,69	9,33	57	3,64

Guillerez et al<sup>12</sup> ont synthétisé quatre types de polymère par polymérisation par oxydation avec du FeCl<sub>3</sub> à partir de monomère disubstitué par des groupements électro-donneurs (hexyl ou hexyloxy) et par un électro-accepteur (cyano). Le groupement cyano permet d'abaisser le potentiel de réduction par rapport au P3HT (-2,55 eV dans les mêmes conditions), donnant lieu à une stabilisation du niveau énergétique LUMO. Le niveau HOMO augmente avec l'effet donneur de la chaîne alcoxy. Les polymères tête-tête **P9** présentent un niveau HOMO moins stabilisé que les polymères **P10** tête-queue. Les polymères alcoxy **P9b** et **P10b** de par des interactions S---O sont plus plans et possèdent un niveau HOMO plus élevé. Le polymère **P9b** tête-tête alcoxy est celui qui présente les meilleures performances photovoltaïques (1,07 %) grâce à un meilleur courant J<sub>sc</sub> et à un facteur de forme de 54%.

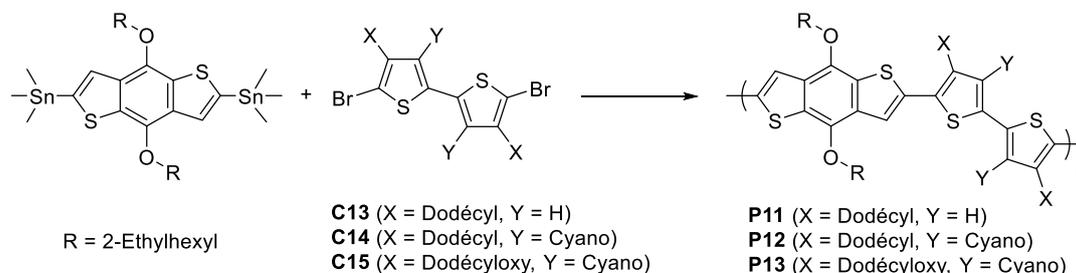

 Schéma 3.7. Synthèse des polymères **P9** et **P10**.

(12) Berson, S.; Cecioni, S.; Billon, M.; Kervella, Y.; de Bettignies, R.; Bailly, S.; Guillerez, S. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 699.

Tableau 3.4. Caractéristiques électroniques et photovoltaïques des polymères **P9** et **P10**.

Composés	M <sub>n</sub> (kDa)	λ <sub>max</sub> (nm) solution / film	E <sub>ox</sub> (V/Ag/AgNO <sub>3</sub> )	E <sub>red</sub> (V/Ag/AgNO <sub>3</sub> )	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
<b>P9a</b>	2,8	425 / 500	0,61	-1,65	0,80	1,81	36	0,52
<b>P9b</b>	1,3	503 / 510	0,35	-1,83	0,68	2,87	54	1,07
<b>P10a</b>	2,1	444 / 489	0,57	-1,65	0,69	2,84	36	0,70
<b>P10b</b>	1,2	540 / 554	0,18	-1,63	0,52	1,04	28	0,15

Cho et al<sup>13</sup> ont incorporé le motif 3-cyano-4-dodécylthiophène dans des copolymères (Schéma 3.8 et Tableau 3.5). Les effets inductifs et mésomères du cyano et de l'alkyle permettent de moduler les propriétés électroniques des copolymères. La substitution du thiophène par un groupement cyano, **P12** et **P13**, conduit à un décalage vers le rouge sur film et à une stabilisation des niveaux d'énergie. Ces effets électroniques combinés à des interactions S---O conduisent à une augmentation de la planéité du squelette carboné de **P13** et induisent alors une cristallinité favorable à de meilleures performances photovoltaïques (**P13** : PCE = 4,27%) ce qui n'est pas le cas pour **P11** et **P12**.

Schéma 3.8. Synthèse des polymères **P11** à **P13**.<sup>13</sup>Tableau 3.5. Caractéristiques électroniques et photovoltaïques des polymères **P11** à **P13**.<sup>13</sup>

Composés	M <sub>n</sub> (kDa)	λ <sub>max</sub> (nm) solution / film	E <sub>ox</sub> (V/ECS)	E <sub>red</sub> (V/ECS)	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
<b>P11</b>	14,85	468 / 518	0,97	-1,15	0,82	5,86	45,8	2,01
<b>P12</b>	11,82	448 / 529	1,18	-0,87	0,90	1,30	40,0	0,46
<b>P13</b>	37,59	629 / 635	1,10	-0,89	0,86	9,97	50,1	4,27

Dans les exemples précédents, un groupement électro-attracteur a été inséré sur le P3HT pour en modifier les propriétés électroniques, il est également recensé l'insertion d'un groupement électro-donneur. Pei<sup>14</sup> et Li<sup>15</sup> ont justement substitué la chaîne alkyle par une chaîne alcoxy et une chaîne thioéther respectivement. Pei et al<sup>14</sup> montrent que l'alcoxy sur le polymère **P14** (Schéma 3.9 et Tableau 3.6) conduit à un décalage de 140 nm vers le rouge par rapport au P3HT commercial. De même, l'incorporation du thiophène **C16** dans un copolymère **P15** aboutit à un décalage bathochrome de 113 nm. Li et al<sup>15</sup> observent les mêmes effets avec

(13) (a) Clement, J. A.; Kim, H. G.; Sim, M.; Kang, B.; Cho, K. *RSC Advances* **2013**, 3, 6799; (b) Kim, H. G.; Kim, M.; Clement, J. A.; Lee, J.; Shin, J.; Hwang, H.; Sin, D. H.; Cho, K. *Chem. Mater.* **2015**, 27, 6858.

(14) Shi, C.; Yao, Y.; Yang; Pei, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8980.

(15) Huo, L.; Zhou, Y.; Li, Y. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, 30, 925.

toutefois dans le cas du thioéther une stabilisation de la HOMO (Schéma 3.10). Par rapport au P3HT, les performances photovoltaïques de ces nouveaux polymères sont en deçà avec des rendements inférieurs à 0,5%.

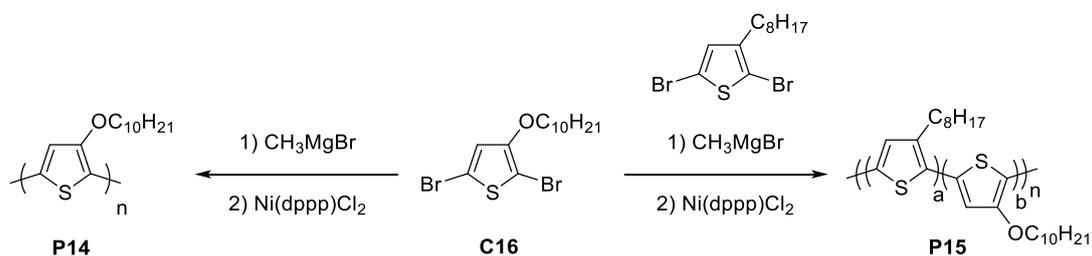


Schéma 3.9. Synthèse des polymères **P14** et **P15**.<sup>14</sup>

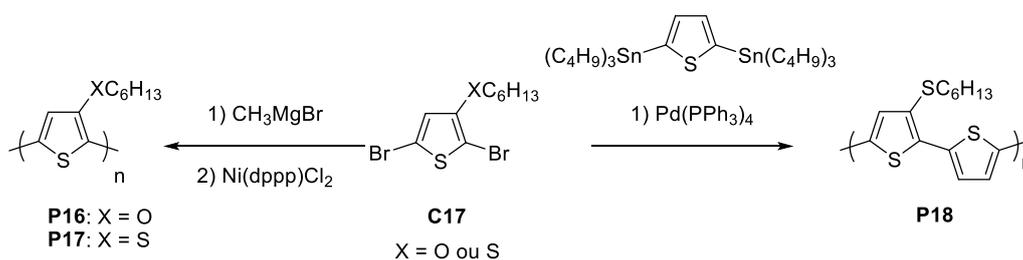


Schéma 3.10. Synthèse des polymères **P16** à **P17**.<sup>15</sup>

Tableau 3.6. Propriétés électroniques et photovoltaïques des polymères **P14** à **P18**.<sup>14-15</sup>

Composés	$M_n$ (kDa)	$\lambda_{max}$ (nm) solution / film	$E_{ox}$ (V/ECS)	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
P3HT	-	425 / 514 <sup>a</sup> 446 / 537 <sup>b</sup>	0,348 <sup>a</sup> 0,96 <sup>b</sup>	-	-	-	-
P14	10,7	565 / 624	0,075	0,02	0,14	26,5	0,0007
P15	14,5	538 / 621	0,146	0,22	0,60	41,2	0,054
P16	13	580 / 604	0,46	-	-	-	-
P17	15	485 / 560	1,07	0,63	1,27	34	0,34
P18	39	512 / 536	1,19	0,63	2,32	34	0,50

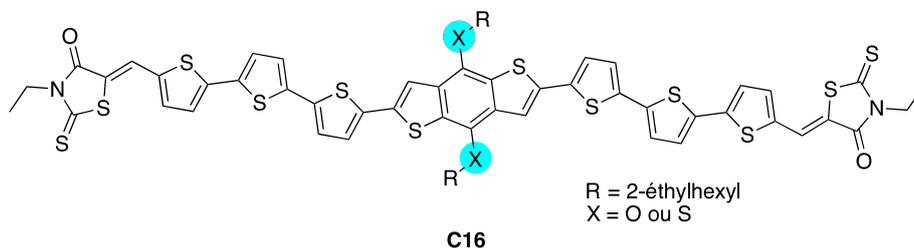
<sup>a</sup> Obtenus par Pei et al. <sup>b</sup> Obtenus par Huo et al.

Pour constater l'influence de la nature des chaînes sur les propriétés, un parallèle peut être fait avec les travaux effectués par Chen et al<sup>16</sup> sur des dérivés de benzodithiophènes substitués par des alkyloxys ou des alkythiols (Schéma 3.11). Ces travaux ont conduit aux observations suivantes :

- Les deux molécules absorbent aux mêmes longueurs d'onde avec un meilleur coefficient d'extinction molaire pour les alkythiols en solution,
- Les molécules possèdent des HOMO et LUMO similaires (moins de 0.05 eV d'écart),

(16) (a) Zhou, J.; Wan, X.; Liu, Y.; Zuo, Y.; Li, Z.; He, G.; Long, G.; Ni, W.; Li, C.; Su, X.; Chen, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16345; (b) 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*, 15529.

- En cellules solaires, la molécule avec la chaîne thiol atteint 9,60% alors que l'alcoxy atteint 7,38%. Cette différence est attribuée à une amélioration de l'absorption du mélange donneur-accepteur et d'une meilleure morphologie.

Schéma 3.11. Benzodithiophènes substitués par un alcoxy ou un thioéther obtenus par Chen.<sup>16</sup>

Comme vu à travers les exemples précédents, l'impact de la substitution du thiophène n'est pas toujours évident sur les propriétés électroniques. Ainsi dans le prolongement des travaux précédents, nous avons décidé d'étudier les propriétés électroniques et photovoltaïques provenant de polymères qui possèdent sur une même unité thiophène à la fois un groupement accepteur et un groupement donneur. Nous avons choisi de polymériser par arylation directe le 3-cyano-4-hexylthiophène obtenu au chapitre précédent et son homologue thioéther (Schéma 3.12).



Schéma 3.12. Polymères cibles.

### 3.2. Modélisation des polymères

L'influence de la substitution sur un même thiophène de groupements électro-donneur et électro-accepteur sur les propriétés électroniques d'oligomères allant du dimère à l'hexamère a été évaluée par des calculs théoriques effectués via la théorie de la fonctionnelle de la densité à l'aide du programme Gaussian 09 (Figure 3.2 et Tableau 3.7). L'optimisation géométrique repose sur la fonctionnelle hybride B3LYP avec la base 6-31G (d, p). Pour diminuer le temps de calcul, la chaîne alkyle est réduite à une chaîne propyle.

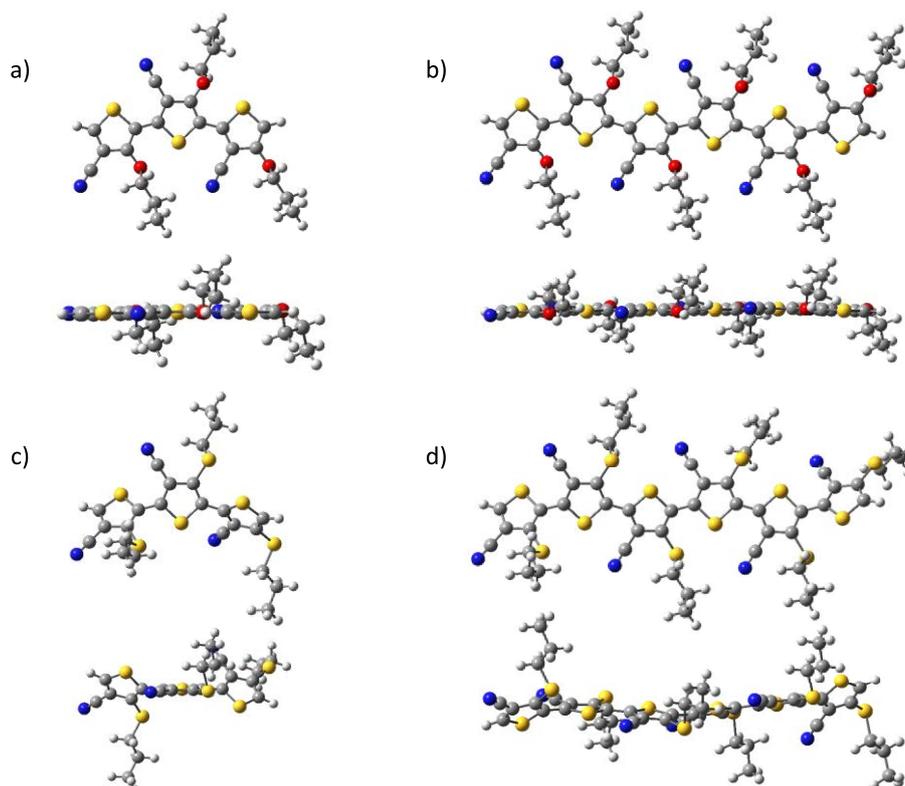


Figure 3.2. Structure théorique du trimère et de l'hexamère avec une chaîne alcoxy (a et b) et avec une chaîne thioéther (c et d).

Au laboratoire, Gurunathan Savitha avait synthétisé des oligomères allant du dimère au tétramère en procédant pas à pas par bromation puis couplage de Stille (Schéma 3.13). L'évolution des gaps mesurés à partir des bandes d'absorption des spectres UV (Figure 3.3.a) montre une régression linéaire conduisant à un gap de 1,66 eV pour le polymère. Dans le cas des oligomères avec une chaîne alcoxy, la modélisation géométrique de chaque oligomère conduit à une structure plane avec une interaction S--O déjà observée dans le cas de dimère (Figure 3.2).<sup>17</sup> L'allongement de la chaîne conjuguée conduit à une diminution du gap HOMO-LUMO (Tableau 3.7). Le tracé de l'évolution du gap en fonction de l'inverse du nombre de carbones dans la chaîne conjuguée donne une droite et l'extrapolation pour une chaîne infinie permet de prédire un gap de 1,80 eV pour le polymère. Dans le cas des oligomères avec la chaîne thioéther, la modélisation géométrique pour le dimère, le trimère et le tétramère prédit une molécule non plane avec une torsion entre chaque thiophène due à une répulsion entre les sulfures, alors que pour les cas du pentamère et l'hexamère, la modélisation prévoit un squelette carboné beaucoup plus plan entraînant une diminution brutale du gap par rapport au cas précédent (Tableau 3.7). S'il est difficile de prédire le gap du polymère final, par contre ces calculs montrent que la formation d'une chaîne polymère peut conduire à une structure conjuguée plane.

(17) Hergué, N.; Mallet, C.; Frère, P.; Allain, M.; Roncali, J. *Macromolecules* **2009**, *42*, 5593.

Tableau 3.7. Valeurs théoriques des propriétés électroniques des oligomères.

Oligomères	Chaîne	HOMO	LUMO	gap	Angle moyen de torsion
Dimère	alcoxy	- 6,13	- 2,23	3,90	4
	thioéther	- 6,37	- 2,24	4,13	45
Trimère	alcoxy	- 5,82	- 2,60	3,22	1
	thioéther	- 6,36	- 2,55	3,81	45
Tétramère	alcoxy	- 5,67	- 2,80	2,87	2
	thioéther	- 6,34	- 2,71	3,63	43
Pentamère	alcoxy	- 5,51	- 2,88	2,63	2
	thioéther	- 6,05	- 3,00	3,05	28
Hexamère	alcoxy	- 5,51	- 3,01	2,50	1
	thioéther	- 5,94	- 3,15	2,79	19

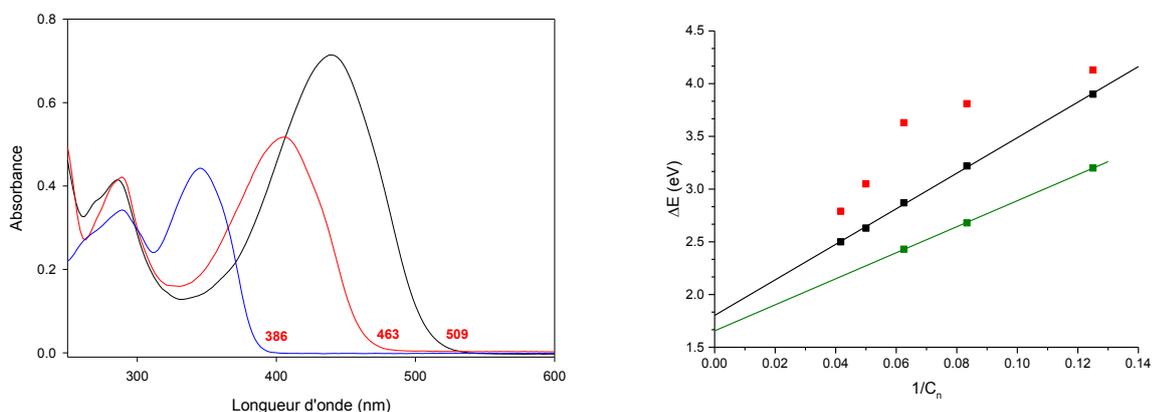
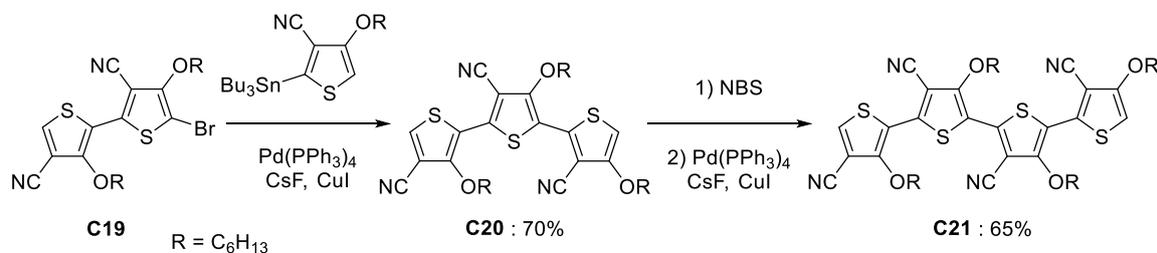


Figure 3.3. A gauche, Spectres UV-Visibles des composés **C19** (bleu), **C20** (rouge) et **C21** (noir) à 0,1 mM dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . A droite, évolution de la barrière énergétique en fonction de  $1/C_n$  pour l'alcoxy (noir = théorie, vert = expérimental) et pour le thioéther (rouge = théorie).

Ces observations théoriques et expérimentales convergent vers des polymères ayant un gap vers 1,5 eV avec un niveau HOMO situé aux alentours de -5 et -6 eV, prérequis formulé dans la littérature. Ainsi, nous avons cherché à synthétiser deux séries de polythiophène régiorégulier présentant en C3 du thiophène un groupement cyano et en C4 un groupement alcoxy ou thioéther (Schéma 3.14).

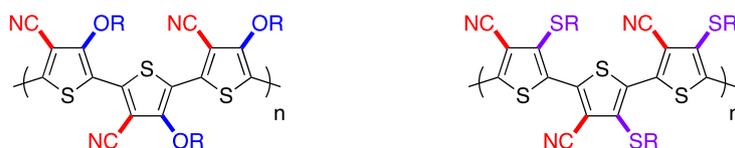


Schéma 3.14. Polymères cibles.

### 3.3. Synthèse

#### 3.3.1. Synthèse de monomère avec une chaîne thioéther

Afin d'optimiser les performances photovoltaïques, des polymères régioréguliers doivent être obtenus en évitant les réactions parasites possibles.<sup>18</sup> Or dans notre cas, les défauts en  $\beta$  sont logiquement inexistant car il n'existe pas de liaison H en C3 ou C4 du thiophène. Il faut cependant que les groupements ne soient pas gênants pour la réaction d'arylation directe. Cependant la chaîne thioéther est souvent employée dans certains piègeurs de palladium. Or, différentes équipes ont montré qu'une chaîne thioéther était compatible avec l'arylation directe. La chaîne thioéther peut être présente au sein du catalyseur **C22**<sup>19</sup> ou servir de groupement directeur comme dans les molécules **C23**<sup>20</sup> et **C24**<sup>21</sup> (Schéma 3.15). Zhang et al rapportent que le soufre est plus réactif en position C2 de la chaîne et que l'arène partenaire est moins réactif lorsque qu'il porte un électroaccepteur tel qu'un chlore, un fluor ou un cyano.

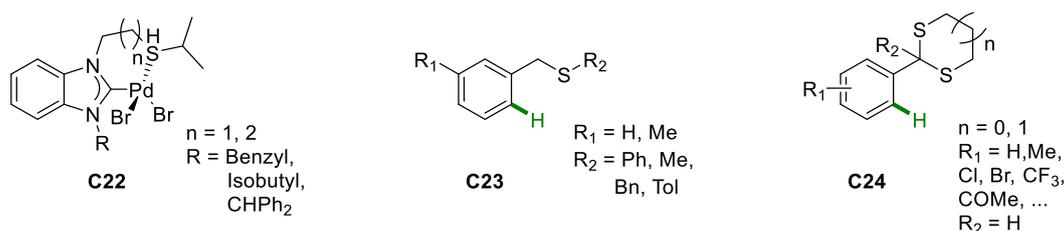


Schéma 3.15. Utilisation de thioéther en arylation directe.

L'introduction de la chaîne thioéther pour aboutir au composé **10** peut être envisagée selon différentes voies de synthèses (Schéma 3.16). La voie A s'appuie sur la synthèse du 3-alcoxy-4-cyanothiophène décrite au chapitre précédent. Une étape de thionation avec le réactif de Lawesson devrait permettre d'obtenir la thiocétone, puis une étape ultérieure conduira au thioéther.<sup>22</sup> L'autre voie B repose sur une réaction one-pot faisant intervenir successivement un échange halogène-lithium, puis un piégeage par du soufre suivie d'une substitution nucléophile avec un bromoalkyle sur le 3-bromo-4-cyanothiophène commercial.<sup>23</sup>

(18) (a) Kim, Y.; Cook, S.; Tuladhar, S. M.; Choulis, S. A.; Nelson, J.; Durrant, J. R.; Bradley, D. D. C.; Giles, M.; McCulloch, I.; Ha, C.-S.; Ree, M. *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 197; (b) Woo, C. H.; Thompson, B. C.; Kim, B. J.; Toney, M. F.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16324; (c) Rudenko, A. E.; Thompson, B. C. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2015**, *53*, 135.

(19) Bernhammer, J. C.; Huynh, H. V. *Organometallics* **2014**, *33*, 1266.

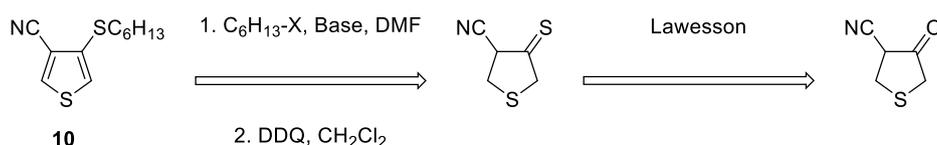
(20) (a) Yu, M.; Xie, Y.; Xie, C.; Zhang, Y. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2164; (b) Yao, J.; Yu, M.; Zhang, Y. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 3205.

(21) Unoh, Y.; Hirano, K.; Satoh, T.; Miura, M. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 704.

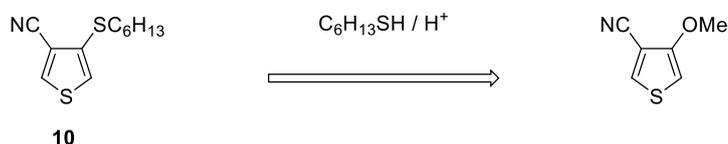
(22) (a) Yde, B.; Yousif, N. M.; Pedersen, U.; Thomsen, I.; Lawesson, S. O. *Tetrahedron* **1984**, *40*, 2047; (b) Machida, M.; Oda, K.; Yoshida, E.; Kanaoka, Y. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1681; (c) Bergman, J.; Pettersson, B.; Hasimbegovic, V.; Svensson, P. H. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 1546.

(23) (a) Blanchard, P.; Jusselme, B.; Frère, P.; Roncali, J. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3961; (b) Karpe, S.; Ocafrain, M.; Smaali, K.; Lenfant, S.; Vuillaume, D.; Blanchard, P.; Roncali, J. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3657.

Voie A:



Voie B:



Voie C:

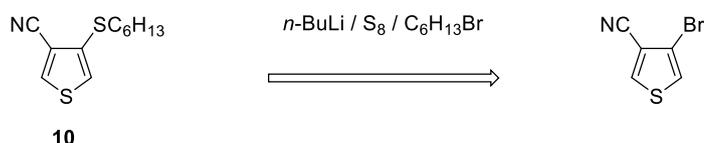
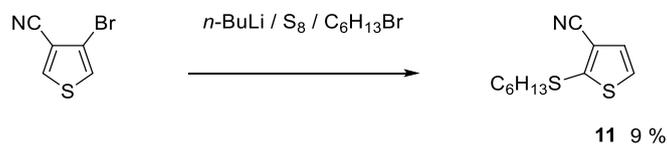


Schéma 3.16. Voies de synthèses envisagées pour insérer une chaîne thioéther.

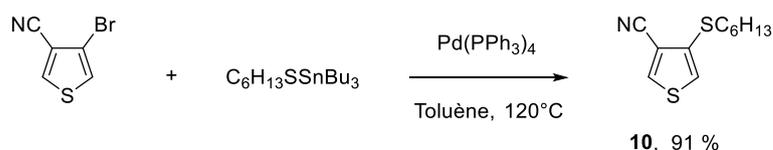
Ces trois voies de synthèse ont été testées et se sont révélées infructueuses. Pour la voie A, les essais avec différents réactifs de thionation (Lawesson, P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>, P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>-Pyridine) n'ont jamais permis d'observer la thione après purification. De même pour la voie B, l'analyse RMN du brut n'a jamais permis d'observer l'insertion de la chaîne thioéther.<sup>24</sup> Pour la voie C, une « migration » du lithien est observée et aboutit à l'obtention du composé **11** avec un rendement de 9 % (Schéma 3.17).


 Schéma 3.17. Synthèse du composé **11** à partir de la voie B.

Finalement, la chaîne thioéther est introduite par un couplage de Stille entre 1 équivalent de 3-bromo-4-cyanothiophène et 2 équivalents de thioéther stannylé (Schéma 3.18).<sup>25</sup> Le composé **10** est obtenu avec un excellent rendement de 91 % mais entraîne aussi la formation de 1 équivalent de sels d'étain. D'autre part la manipulation des dérivés thio-éther stannylés est très délicate de par leur toxicité élevée et leur odeur extrêmement nauséabonde. Pour pallier ces inconvénients, nous avons entrepris de synthétiser des dérivés stanniques thioéther supporté sur liquide ionique.

(24) Goldoni, F.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Meijer, E. W. *Synth. Commun.* **1998**, *28*, 2237.

(25) Preti, L.; Cagnoli, R.; Parenti, F.; Lanzi, M.; Libertini, E.; Pinetti, D.; Schenetti, L.; Mucci, A. *Synthesis* **2010**, *2010*, 1659.

Schéma 3.18. Synthèse du composé **10** par couplage de Stille.

### 3.3.2. Couplage de Stille C-S via des dérivés de l'étain supportés sur liquide ionique

Les composés organostanniques sont très utilisés en synthèse organique, car ils sont compatibles avec de nombreux groupements fonctionnels. Cependant ils présentent à la fois des effets toxiques sur les organismes vivants et entraînent également une difficulté pour éliminer les résidus de sels d'étain des produits de la réaction. Pour pallier ces inconvénients, plusieurs méthodes ont été proposées<sup>26</sup> : le greffage de chaînes fluoroalkyles sur l'étain,<sup>27</sup> l'utilisation de monoorganoétains qui par hydrolyse du milieu réactionnel conduisent à des dérivés stanniques inorganiques insolubles et non toxiques,<sup>28</sup> l'étain supporté sur une résine carboxypolystyrène.<sup>29</sup> Parmi tous ces travaux, nous pouvons noter ceux de l'équipe de Quintard et Le Grogneq qui a développé des supports polystyrènes immobilisant divers composés stanniques qu'ils ont engagés dans des couplages de Stille.<sup>30</sup>

Legoupy et al<sup>31</sup> ont aussi immobilisé des composés organostanniques sur des liquides ioniques (IL) à base d'imidazole, et étudier leur réactivité notamment dans le couplage de Stille (Schéma 3.19). Les liquides ioniques présentent l'avantage d'avoir des excellentes stabilités thermique et chimique associées à une faible pression de vapeur saturante. Ils ont montré que le dérivé de l'étain support sur liquide ionique IL **C26** était facilement obtenu à partir de **C25** par traitement acide, et qu'il conduit à toute une palette de nouveaux liquides ioniques incluant les groupements vinyloxy, allyloxy, anisole, fluorobenzène par simple substitution nucléophile avec le magnésien correspondant. Ces différents liquides ioniques sont ensuite testés dans les conditions du couplage de Stille avec plusieurs partenaires indiquant une grande tolérance du système catalytique avec des fonctions esters, cétones, et des substrats azotés. Le liquide ionique sert également de solvant lors du couplage et facilite la séparation des produits qui est réalisée par simple extraction à l'éther diéthylique. De plus, le liquide ionique halogéné récupéré en fin de réaction peut être ensuite réutilisé. Il est démontré que le liquide ionique allylique peut être régénéré par addition de bromure d'allylmagnésium et réutilisé jusqu'à 5 fois sans perte de réactivité avec divers substrats (Schéma 3.20). Enfin, il a été prouvé que supporter l'organostannique sur liquide ionique limitait les rejets de substrats toxiques, puisque des analyses par ICP-MS effectuées sur les produits de réaction ont montré des taux d'étain résiduel inférieurs à 6 ppm.

(26) Le Grogneq, E.; Chrétien, J.-M.; Zammattio, F.; Quintard, J.-P. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 10207.

(27) Olofsson, K.; Kim, S.-Y.; Larhed, M.; Curran, D. P.; Hallberg, A. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4539.

(28) (a) Fouquet, E.; Pereyre, M.; Rodriguez, A. L.; Roulet, T. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1997**, *134*, 959; (b) Fouquet, E.; Pereyre, M.; Rodriguez, A. L. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5242; (c) Fouquet, E.; Pereyre, M.; Roulet, T. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2387.

(29) Cossy, J.; Rasamison, C.; Pardo, D. G. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7195.

(30) (a) Chrétien, J.-M.; Zammattio, F.; Le Grogneq, E.; Paris, M.; Cahingt, B.; Montavon, G.; Quintard, J.-P. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2870; (b) Chrétien, J.-M.; Zammattio, F.; Gauthier, D.; Le Grogneq, E.; Paris, M.; Quintard, J.-P. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6816; (c) Chrétien, J.-M.; Mallinger, A.; Zammattio, F.; Grogneq, E. L.; Paris, M.; Montavon, G.; Quintard, J.-P. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 1781; (d) Kerric, G.; Grogneq, E. L.; Fargeas, V.; Zammattio, F.; Quintard, J.-P.; Biesemans, M.; Willem, R. *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1414.

(31) (a) Vitz, J.; Mac, D. H.; Legoupy, S. *Green Chem.* **2007**, *9*, 431; (b) Dien Pham, P.; Vitz, J.; Chamignon, C.; Martel, A.; Legoupy, S. *European Journal of Organic Chemistry* **2009**, *2009*, 3249; (c) Louaisil, N.; Pham, P. D.; Boeda, F.; Faye, D.; Castanet, A.-S.; Legoupy, S. *European Journal of Organic Chemistry* **2011**, *2011*, 143; (d) Faye, D.; Vybornyi, M.; Boeda, F.; Legoupy, S. *Tetrahedron* **2013**, *69*, 5421.

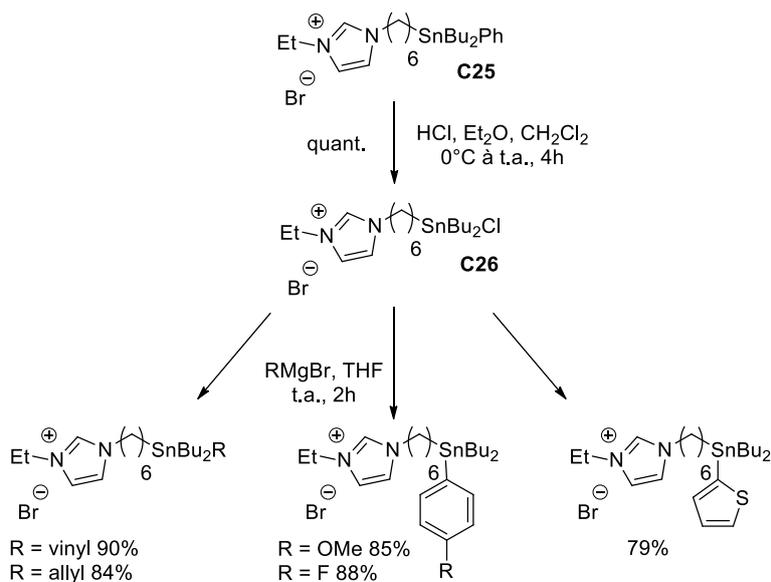


Schéma 3.19. Dérivés de l'étain supportés sur liquide ionique.

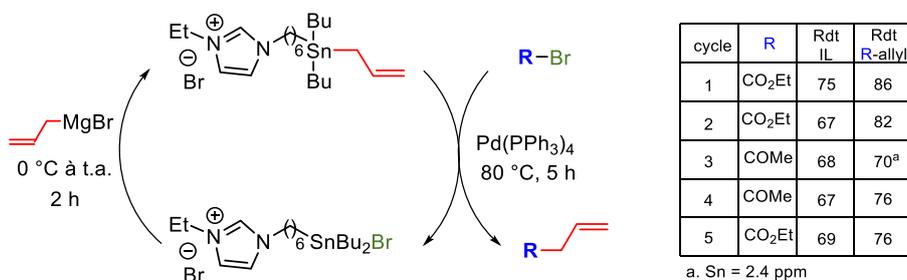
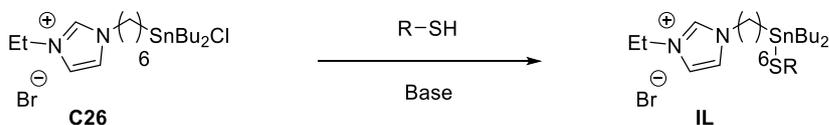


Schéma 3.20. Régénération du liquide ionique supportant l'étain.

Pour réduire l'impact environnemental du couplage de Stille lors de l'introduction de la chaîne thioéther, une méthodologie visant à immobiliser le stannique thioéther sur le liquide ionique a été entreprise (Schéma 3.21). Elle vise à démontrer qu'avec différents thiols stanniques supportés sur liquide ionique la réaction de couplage C-S est réalisable.



R = alkyle, phényle, COOR, ...

Schéma 3.21. Thiolétains supportés sur liquide ionique.

Les premiers essais ont été effectués avec le 1-hexanethiol et le chlorure d'étain supporté sur liquide ionique.<sup>31c</sup> La base, le solvant et la température ont été variés en gardant un temps de réaction de 12h (Tableau 3.8).

Tableau 3.8. Etude de la synthèse des thioétains supportés sur liquide ionique.

Entrée	Solvant	Base	Température	Résultats
1	H <sub>2</sub> O	NaOH	TA	Pas de réaction
2	H <sub>2</sub> O/CHCl <sub>3</sub>	NaOH	TA	Conversion totale
3	-	Et <sub>3</sub> N	TA	Conversion partielle
4	-	Et <sub>3</sub> N	60°C	Conversion totale

Nous avons tout d'abord testé les mêmes conditions que pour l'obtention des thioétains classiques à savoir la soude comme base dans l'eau. Cependant dans ces conditions, aucune conversion n'est observée (entrée 1, Tableau 3.8). L'ajout d'un co-solvant, le chloroforme, conduit à une conversion totale (entrée 2). Le chloroforme n'étant pas un solvant vert, nous avons décidé de tester la triéthylamine comme base mais aussi comme solvant. A température ambiante aucune conversion n'est observée (entrée 3) par contre à 60°C, elle est totale (entrée 4). Après hydrolyse à l'eau, un simple lavage du milieu réactionnel par de l'éther de pétrole permet d'éliminer le thiol en excès et donc d'obtenir le nouveau thioétain supporté sur liquide ionique avec un rendement de 87%.

Nous avons ensuite étendu la réaction à d'autres thiols. A 60°C en présence de triéthylamine, divers nouveaux thioétains fonctionnalisés supportés sur liquide ionique ont été obtenus avec de bons rendements (Tableau 3.9). Par contre faute de temps, ces nouveaux dérivés n'ont pas été totalement caractérisés.

Tableau 3.9. Synthèse de nouveaux thioétains supportés sur liquide ionique **ILa-d**.

Composé	SR	Rendements <sup>a</sup> (%)
<b>ILa</b>	SC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	87
<b>ILb</b>	SPh	76
<b>ILc</b>	SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	85
<b>ILd</b>	SCH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	81

<sup>a</sup>Rendements isolées.

Nous avons ensuite testé la réactivité de ces nouveaux thioétains supportés sur liquide ionique dans des couplages de Stille. Les premiers essais de couplage effectués avec le 2-bromothiophène et le 3-bromo-4-cyanothiophène indiquent que le couplage de Stille est compatible avec ces nouveaux liquides ioniques (Schéma 3.22). Ces travaux vont être poursuivis afin d'optimiser les conditions de couplages et étendus à l'introduction d'autres groupements thioéthers.

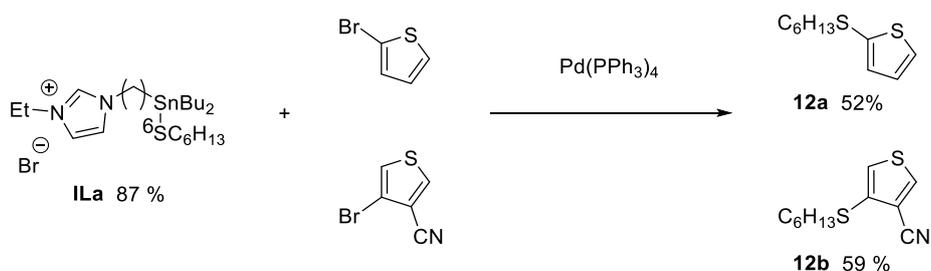
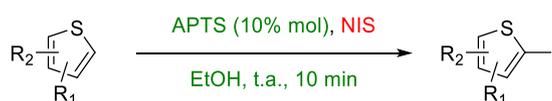


Schéma 3.22. Couplage de Stille C-S avec les thioétains supportés sur liquide ionique.

## 3.3.3. Iodation des monomères

Avant d'effectuer la polymérisation par arylation directe, une étape d'halogénéation du monomère est nécessaire. Il est établi que lors de couplage organométallique, l'addition oxydante est facilitée dans le cas de dérivés aromatiques iodés.<sup>32</sup> La littérature montre que les aryles iodés peuvent être également utilisés dans les réactions d'arylation directe.<sup>33</sup> Cependant Fagnou et al<sup>33c, 34</sup> ont rapporté que certains aryles iodés ont une réactivité inférieure aux aryles bromés ou chlorés correspondants dans les mêmes conditions. Cette faible réactivité proviendrait de l'accumulation d'iodures qui inhiberait le système catalytique après l'addition oxydante.<sup>35</sup> Dans ce cas, l'utilisation d'additifs à base d'argent permet de complexer l'iode et conduit à des temps de réaction plus courts et à des températures plus basses.

Devant ces exemples et contre-exemples, nous avons tout de même choisi de préparer des monomères iodés pour la polymérisation par arylation directe. En effet, nous avons mis au point une méthode simple, efficace et propre pour introduire l'iode sur différents dérivés du thiophène (Schéma 3.23).<sup>36</sup> Elle est basée sur l'utilisation du *N*-iodosuccinimide dans l'éthanol avec une quantité catalytique d'acide *para*-toluènesulfonique. Les produits sont obtenus avec d'excellents rendements (de 64 % à 99%) en très peu de temps (10 min) avec une purification par simples lavages.



R<sub>1</sub> = H, OMe, Oct, Br, CHO, CH<sub>2</sub>CN, CH<sub>2</sub>OH

R<sub>2</sub> = H, OMe, Br, CH<sub>2</sub>CN, CH<sub>2</sub>OH, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN, Hex

Schéma 3.23. Iodation simple et efficace de thiophènes.

La mono-iodation régiosélective des thiophènes substitués en C3 ou disubstitués en C3 et C4 est très efficace lorsque le groupement R active la position C2 du thiophène avec des rendements supérieurs à 64 % (Tableau 3.10). A l'inverse, lorsque le groupement est désactivant, un mélange de produits attribué à la mono-iodation et à la bi-iodation est obtenu.

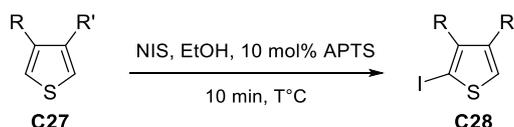


Schéma 3.24. Iodation des composés **C27** en **C28**.

(32) Grushin, V. V.; Alper, H. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1047.

(33) (a) Campo, M. A.; Huang, Q.; Yao, T.; Tian, Q.; Larock, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11506; (b) Wang, X.; Lane, B. S.; Sames, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4996; (c) Campeau, L.-C.; Parisien, M.; Jean, A.; Fagnou, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 581; (d) René, O.; Fagnou, K. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 2116.

(34) Campeau, L.-C.; Fagnou, K. *Chem. Commun.* **2006**, 1253.

(35) (a) Amatore, C.; Jutand, A. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 314; (b) Fagnou, K.; Lautens, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 26.

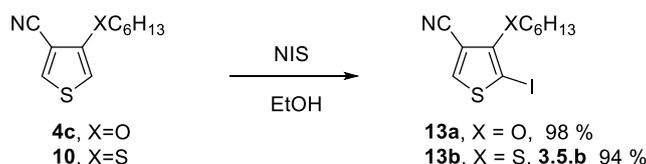
(36) Grolleau, J.; Frère, P.; Gohier, F. *Synthesis* **2015**, *47*, 3901.

Tableau 3.10. Iodation des composés **C27** en **C28**.

Entrée	R	R'	Conditions <sup>a</sup>	Rendements <sup>b</sup> (%)
1	OCH <sub>3</sub>	H	A	80
2	n-Hex	H	A	- <sup>c</sup>
3	Br	H	B	64
4	SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	H	A	93
5	CH <sub>2</sub> CN	H	A	- <sup>c</sup>
6	CH <sub>2</sub> OH	H	A	- <sup>c</sup>
7	OCH <sub>3</sub>	CN	A	94
8	OCH <sub>3</sub>	Br	A	92
9	OCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O		A	- <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Conditions utilisées : A : 25°C avec 1,1 équiv de NIS ; B : 50°C avec 1,1 équiv de NIS. <sup>b</sup> Rendement isolé. <sup>c</sup> Mélange de composés obtenu et non purifié.

La méthode appliquée aux composés **4c** et **10** conduit à leur iodation en **13a-b** à hauteur de 98 % et 94 % respectivement (Schéma 3.25). Les produits sont isolés et obtenus purs après un simple lavage du mélange réactionnel avec une solution de thiosulfate puis une solution de carbonate de sodium. Cependant, une rapide chromatographie est réalisée afin d'éliminer toutes traces de sels pouvant inhiber la polymérisation par arylation directe.


 Schéma 3.25. Iodation des composés **13a-b**.

### 3.3.4. Premiers essais de polymérisation par arylation directe

Au laboratoire, N.Hergué<sup>37</sup> avait déjà polymérisé le 2-bromo-4-cyano-3-méthoxythiophène **C29**, par couplage de Stille ce qui nécessitait une étape de stannylation préalable. L'arylation directe avait également été réalisée sur le monomère **C29** en reproduisant les conditions de Lemaire et *al.*<sup>38</sup> Seuls des oligomères insolubles avaient été obtenus mais la réalisation de caractérisations spectroscopiques (IR et UV-Visible) semblait indiquer que la réaction d'arylation directe avait eu lieu.

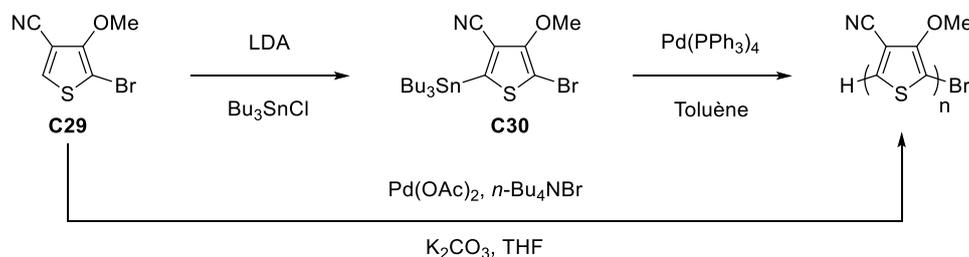
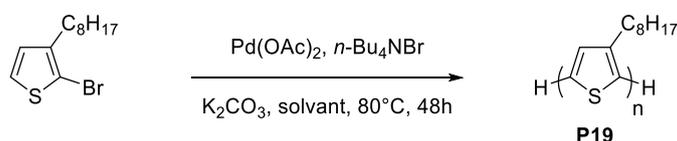


Schéma 3.26. Oligomères obtenus par N. Hergué.

(37) Hergué, N. Thèse de doctorat, Université d'Angers, 2007.

(38) (a) Sévignon, M.; Papillon, J.; Schulz, E.; Lemaire, M. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5873; (b) Hassan, J.; Schulz, E.; Gozzi, C.; Lemaire, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *195*, 125.

Lemaire et *al*<sup>38b</sup> ont reporté la synthèse de poly-3-octylthiophènes (**P19**) régiorégulier par un mécanisme de « Heck modifié » (Schéma 3.27). Il s'agit de l'un des premiers exemples de la polymérisation par arylation directe. Les conditions sont relativement simples puisqu'elles nécessitent 2,5 équivalents de carbonate de potassium, 1 équivalent de bromure de tétrabutylammonium et 5 % molaire de Pd(OAc)<sub>2</sub> à 80°C dans le DMF. Une étude complète a été réalisée sur la régiosélectivité de **P19** en fonction de l'influence de différents facteurs : la température, le solvant, la nature de l'additif (Bu<sub>4</sub>NBr), et de la base.

Schéma 3.27. **P19** obtenu par Lemaire.

Plusieurs équipes se sont alors intéressées à l'obtention du P3HT par arylation directe. Ozawa et *al*<sup>39</sup> ont amélioré la régiorégularité du P3HT en utilisant le catalyseur de Herrmann (Schéma 3.28) avec un choix judicieux de la phosphine P(Ph-*o*-NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. Les réactions sont réalisées à 125 °C (température entre réactivité et décomposition) en choisissant les concentrations adéquates en monomères et catalyseur pour éviter le dépôt du polymère. Une régiorégularité de 98% est alors obtenue. Les travaux de Ma et *al*<sup>40</sup> utilisant le catalyseur de Herrmann en présence de Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dans le THF conduisent à des résultats très satisfaisants avec une déhydrohalogénéation produisant seulement des terminaisons H/H. Leclerc et *al*<sup>41</sup> ont montré par analyse RMN détaillée que les polymérisations du 2-bromo-3-hexylthiophène et du 2-bromo-4-hexylthiophène conduisent à une déhalogénéation complète des chaînes polymériques. Quant à Thompson et *al*<sup>42</sup>, ils ont optimisé les conditions de Fagnou afin de limiter les défauts en β du thiophène lors de la polymérisation. En choisissant une faible quantité de Pd(OAc)<sub>2</sub> (0,25 %), un acide volumineux, NDA : acide néodécanoïque (pKa similaire à PivOH) dans le DMA, ils obtiennent un polymère présentant des propriétés physiques et électroniques similaires à celles de polymères obtenus par Stille.

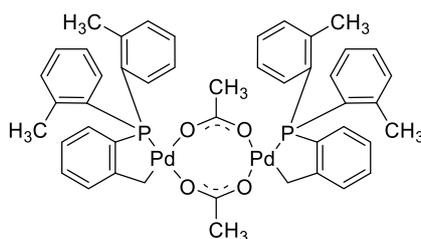


Schéma 3.28. Catalyseur de Herrmann.

En s'inspirant des résultats initiaux obtenus par Lemaire, la polymérisation des composés **13a-b** a été réalisée avec ou sans additif (Bu<sub>4</sub>NBr) (Schéma 3.29). Dans les deux cas, des oligomères insolubles sont obtenus. Afin d'avoir de petits oligomères caractérisables et comparables aux composés obtenus pas à pas par Gurunathan Savitha, plusieurs essais ont été entrepris en

(39) Wang, Q.; Takita, R.; Kikuzaki, Y.; Ozawa, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11420.

(40) Dou, J.; Chen, Z.; Ma, C. *Synth. Met.* **2014**, *196*, 117.

(41) Pouliot, J.-R.; Wakioka, M.; Ozawa, F.; Li, Y.; Leclerc, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2016**, *217*, 1493.

(42) (a) Rudenko, A. E.; Wiley, C. A.; Stone, S. M.; Tannaci, J. F.; Thompson, B. C. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 3691; (b) Rudenko, A. E.; Wiley, C. A.; Tannaci, J. F.; Thompson, B. C. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 2660.

réduisant le temps de réaction et/ou la température. Cependant seuls des produits insolubles et non caractérisables ont été obtenus. Un allongement de la chaîne alkyle a donc été entrepris afin d'augmenter la solubilité du polymère.

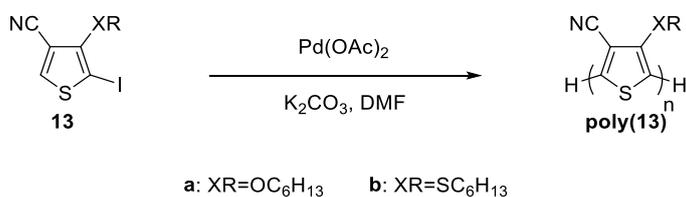


Schéma 3.29. Polymérisation des composés **13**.

### 3.3.5. Synthèse des monomères avec des longues chaînes solubilisantes

Nous avons alors choisi d'introduire de longues chaînes solubilisantes linéaires en C18 ou ramifiées en C8. La synthèse de ces monomères est identique à celle décrite pour les composés **4c** en série alcoxy et **10** en série thioéther.

Les composés **4d-e** sont obtenus en 2 étapes à partir de 4-cyano-3-tétrahydrothiophénone avec des rendements de 66 et 90 % respectivement (Schéma 3.30).

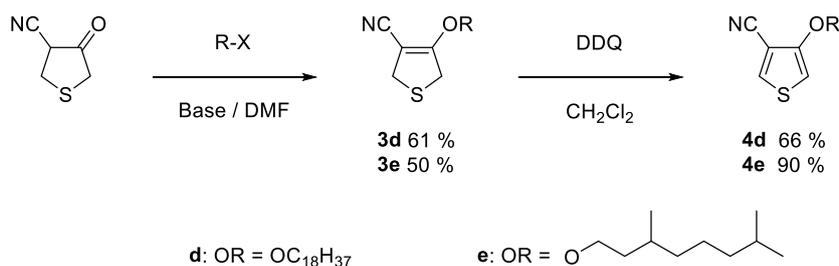


Schéma 3.30. Synthèse des composés **4d-e**.

Pour la chaîne thioéther, seule celle comportant 18 carbones est introduite par réaction de Stille et permet de conduire au composé **10b** avec 73 % de rendement (Schéma 3.31).

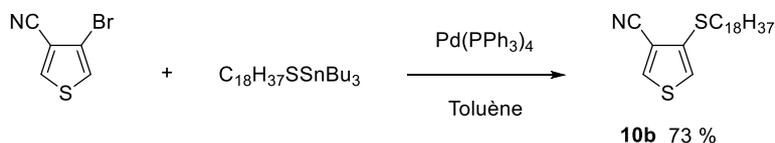
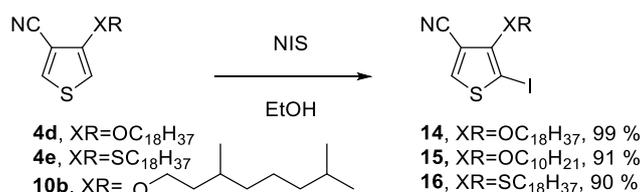


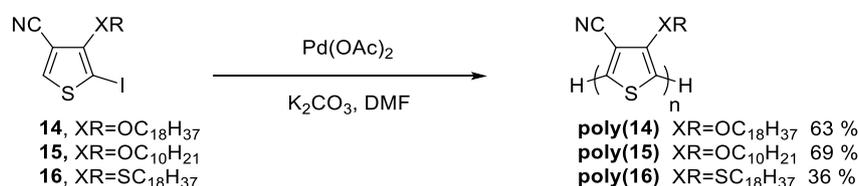
Schéma 3.31. Synthèse du composé **10b** par couplage de Stille.

L'iodation régiosélective des composés **4d-e** et **10b** réalisée dans l'éthanol en présence de NIS et d'une quantité catalytique d'APTS permet d'obtenir les monomères **14-16** par précipitation avec des rendements de 99, 90 et 91 % respectivement. Comme pour les monomères **13** une rapide chromatographie est réalisée pour éliminer toutes traces d'impuretés pouvant nuire à la polymérisation.

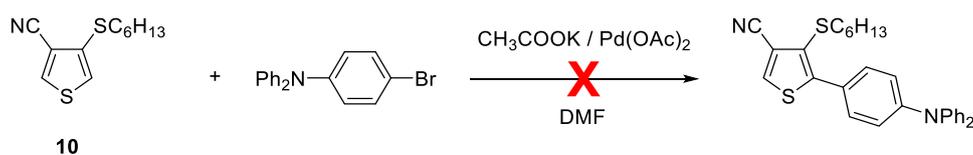

 Schéma 3.32. Iodation des composés **14-16**.

 3.3.6. Polymérisation des monomères **14-16**

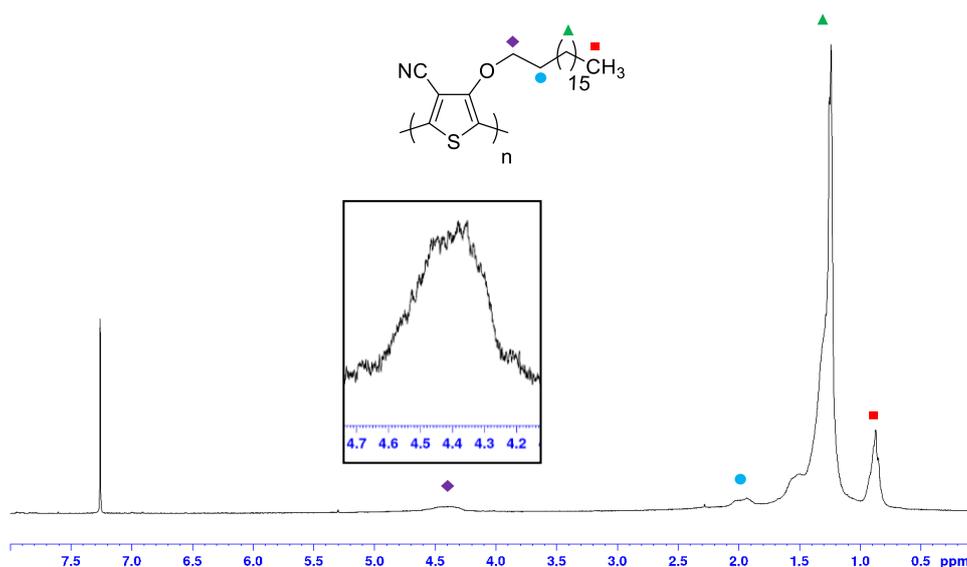
Les monomères **14-16** ont été polymérisés avec 10% molaire de Pd(OAc)<sub>2</sub> et 3 équivalents en K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dans le DMF à 80°C pendant 40h. Les polymères **poly(14-16)** solubles sont obtenus avec des rendements de 63, 69 et 36 % respectivement après précipitation dans le méthanol suivie d'une purification par extraction au soxhlet avec une séquence méthanol, hexane et chloroforme.


 Schéma 3.33. Polymérisation par arylation directe des monomères **14-16**.

Le faible rendement observé pour le composé **poly(16)** par rapport aux deux autres peut s'expliquer par la présence de la chaîne thioéther pouvant diminuer l'efficacité du catalyseur. Effectivement, les nombreux essais entrepris pour réaliser le couplage entre le composé **10** et la Br-TPA se sont révélés infructueux (Schéma 3.34). Dans ce cas, il est probable que la chaîne thioéther complexe le palladium et annihile le cycle catalytique comme un piègeur de palladium.


 Schéma 3.34. Arylation directe du composé **10** avec la Br-TPA.

Les polymères **poly(14-16)** présentent en spectroscopie RMN un signal élargi à 4,41, à 4,45 et à 3,00 ppm respectivement correspondant aux protons CH<sub>2</sub> en α de l'hétéroatome (Figure 3.4). Néanmoins, ce simple signal ne permet pas de confirmer la régiorégularité du polymère. De plus les protons aromatiques des fins de chaînes se retrouvent dans le bruit de fond et sont donc inexploitable. Les groupements cyano sont par contre facilement caractérisables par spectroscopie IR. Les pics à 2216, 2215 et 2218 cm<sup>-1</sup> respectivement montrent leur présence.

Figure 3.4. Spectroscopie RMN du polymère **poly(14)**.

### 3.4. Analyses thermiques des polymères

Les polymères ont été analysés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et par analyse thermogravimétrique (ATG) sous flux d'azote avec une rampe de 5°C/min (Tableau 3.11 et Figure 3.5).

Tableau 3.11. Propriétés thermiques des polymères.

Composés	T <sub>g</sub> (°C) <sup>a</sup>	T <sub>d</sub> (°C) <sup>c</sup>
<b>poly(14)</b>	46	291
<b>poly(15)</b>	-	286
<b>poly(16)</b>	68	336

<sup>a</sup> T<sub>g</sub> correspondant au début de transition vitreuse observée par DSC enregistrée avec une rampe de 5°C/min sous flux d'azote, <sup>b</sup> T<sub>d</sub> correspondant au début de décomposition observée par ATG enregistrée avec une rampe de 5°C/min sous flux d'azote.

Les polymères **poly(14)** et **poly(16)** présentent une température de transition vitreuse à 46°C et 68°C respectivement. Pour le polymère **poly(15)**, le thermogramme DSC est difficilement exploitable, et ne permet pas de donner une température de transition. Les polymères présentent une bonne stabilité thermique avec une température de décomposition d'environ 290°C pour **poly(14-15)**. Le polymère **poly(16)** avec la chaîne thioéther possède une température de décomposition plus élevée, elle est supérieure d'environ 50°C aux deux autres polymères. Ces propriétés s'avèrent très intéressantes puisqu'elles indiquent que les matériaux ne devraient pas se décomposer dans les cellules photovoltaïques.

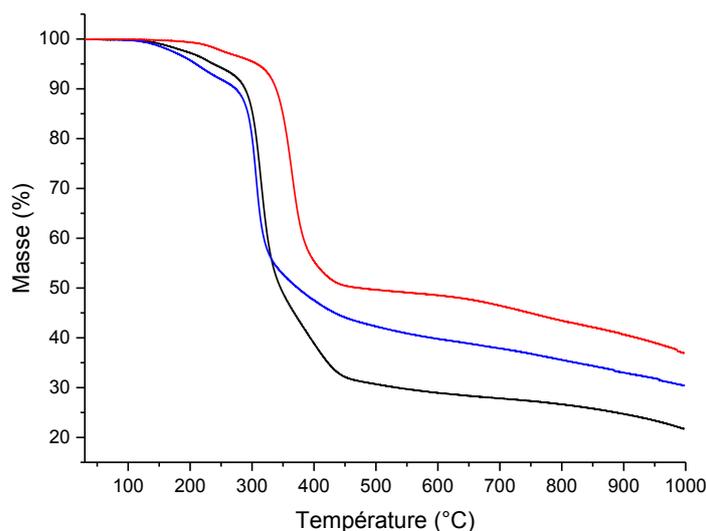


Figure 3.5. Courbes ATG des composés **poly(14)** (noir), **poly(15)** (bleu), **poly(16)** (rouge) enregistrées avec une rampe de 5°C/min sous flux d'azote.

### 3.5. Analyses des polymères en chromatographie d'exclusion stérique

Les polymères ont été analysés par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) à un débit de 1 ml/min dans le chloroforme (Tableau 3.12). Les polymères injectés ne sont pas très solubles ni dans  $\text{CHCl}_3$  ni dans le THF, et les chromatogrammes montrent la présence de plusieurs populations qui ne peuvent pas être attribuables à la synthèse. La vérification sur une chaîne SEC différente (Laboratoire MAPIEM, Toulon) a confirmé cette tendance, que l'on justifie par la formation d'agrégats due au manque de solubilité. Le calcul des masses moyennes en masse et en poids, qui possède une faible valeur significative, indique la formation de polymères mais de petites tailles.

Tableau 3.12. Valeurs indicatives des poids moléculaires des polymères.

Composés	Mn (Da)	Mw (Da)	Ip
<b>poly(14)</b>	7 600	16 100	2.1
<b>poly(15)</b>	7 500	21 000	2.8
<b>poly(16)</b>	1 800	5 800	3.2

<sup>a</sup> polymère dissous dans du chloroforme (HPLC grade) brièvement chauffé puis injecté, SEC réalisée en utilisant du chloroforme (HPLC grade) à débit de 1 ml/min.

<sup>b</sup> vs polystyrènes standards.

### 3.6. Propriétés optiques des polymères

Les propriétés optiques des polymères ont été analysées par spectroscopie UV-Visible en solution dans le chloroforme et en couche mince déposés sur verre par spin-coating (Tableau 3.13 et Figure 3.6).

Les polymères **poly(14)** et **poly(15)** présentent une large bande d'absorption centrée à 565 et 605 nm respectivement, recouvrant le spectre de 400 à 800 nm. La bande d'absorption du polymère **poly(16)** située à 472 nm présente plusieurs épaulements pouvant être la cause d'un mélange d'oligomères, en accord avec la large polydispersité observée en chromatographie

d'exclusion stérique. Le déplacement hypsochrome de **poly(16)** peut s'expliquer par l'atome de soufre plus volumineux créant une répulsion S---S entraînant alors une rupture de conjugaison. Au contraire dans les polymères **poly(14-15)**, les interactions S---O sont favorables et augmentent la délocalisation des électrons. Ces observations sont en accord avec les modélisations réalisées (paragraphe 3.2).

Sur film, des déplacements de 40, 30 et 75 nm environ sont observés pour les polymères **poly(14-16)** respectivement. Le déplacement bathochrome observé résulte d'une réorganisation des chaînes du polymère à l'état solide et de son squelette (empilement). Pour **poly(16)**, cet effet est plus important signifiant une augmentation de la conjugaison à l'état solide. Le polymère **poly(16)** devient plus plan. Les gaps estimés par l'extrapolation au pied de la bande sont de 1,50, 1,51 et 1,92 eV pour **poly(14-16)** respectivement. Ces observations expérimentales sont en accord avec les modélisations réalisées puisque nous retrouvons effectivement un gap situé vers 1,5 eV pour les polymères alcoxy expérimentalement alors qu'il était estimé entre 1.66 et 1.80 eV d'après les calculs réalisés sur les oligomères. La tendance théorique entre les polymères alcoxy et thioéther se confirme puisque le gap est plus important pour le polymère thioéther (1,92 eV).

Tableau 3.13. Propriétés optiques des polymères **poly(14-16)**.

Composés	$\lambda_{\max}^a$ (nm)	$\lambda_{\max}^{\text{film}}$ (nm)	$E_g^b$ (eV)
<b>poly(14)</b>	565	604	1.50
<b>poly(15)</b>	605	633	1.51
<b>poly(16)</b>	472	547	1.92

<sup>a</sup> Dans CHCl<sub>3</sub>. <sup>b</sup> En utilisant l'onset des bandes d'absorption des films sur verre.

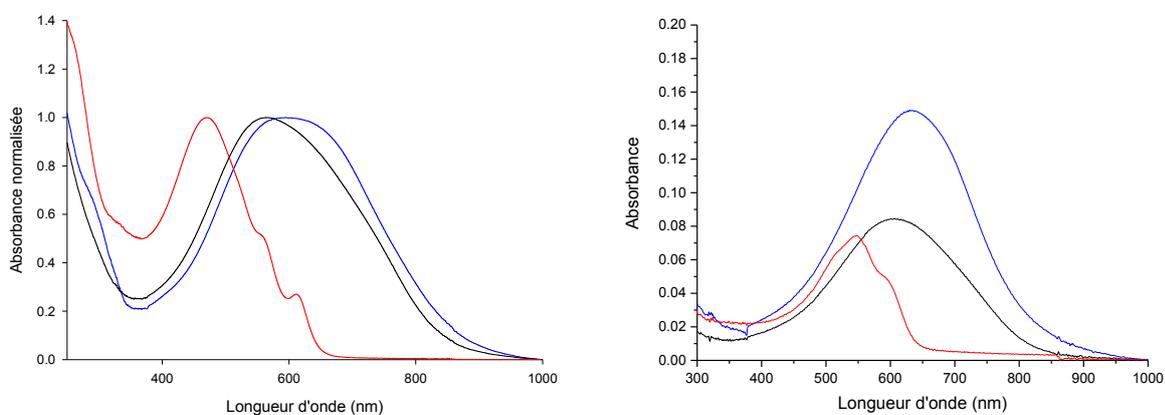


Figure 3.6. A gauche, spectres UV-Visibles de **poly(14)** (noir), **poly(15)** (bleu) et **poly(16)** (rouge) à 0,1 mM dans CHCl<sub>3</sub>. A droite, spectres UV-Visibles de films sur verre de **poly(14)** (noir), **poly(15)** (bleu) et **poly(16)** (rouge).

### 3.7. Propriétés électrochimiques des polymères

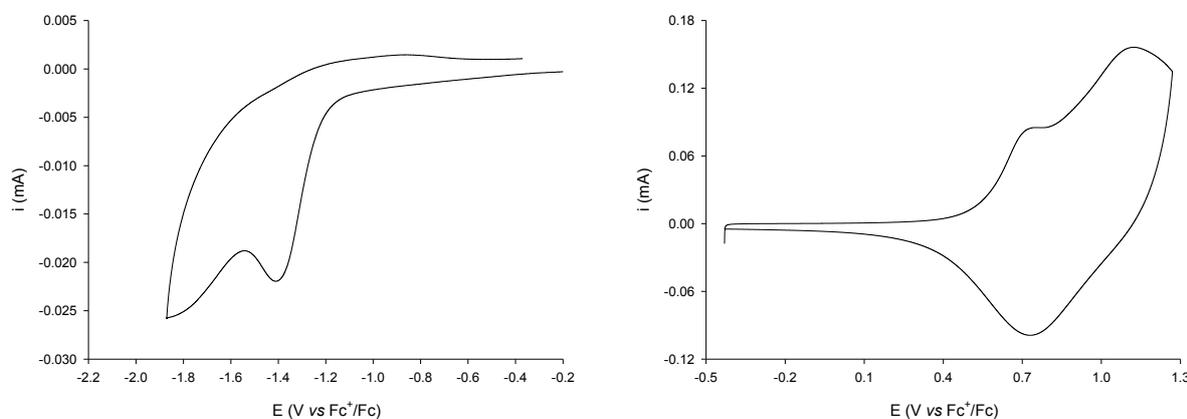
De par la faible solubilité des polymères en solution (dichlorométhane, chloroforme, DMF), les propriétés électroniques des polymères ont été étudiées par voltampérométrie cyclique après dépôt d'une goutte de solution des différents matériaux dans le chloroforme sur l'électrode de travail en choisissant l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (10<sup>-1</sup> M) comme électrolyte support. Les potentiels sont répertoriés dans le Tableau 3.14.

Les voltampérogrammes cycliques des polymères **poly(14)** et **poly(15)** sont similaires et présentent deux vagues d'oxydation réversibles à 0,74 et 0,70 V respectivement pour la première vague et à 1,34 V et 1,10 V pour la deuxième (Figure 3.7). Lors du cyclage, le polymère se détache de la surface de l'électrode réduisant l'étude à un seul cycle. Le polymère **poly(16)** est oxydable irréversiblement à 1,42 V (Figure 3.8). En réduction, les polymères **poly(14-15)** présentent des pics irréversibles à -1,45 et -1,39 V respectivement, pour **poly(16)** la réduction est quasi-réversible à -1,57 V. Les polymères **poly(14-15)** ont des propriétés électrochimiques sensiblement équivalentes, en effet ils n'ont que la chaîne alkyle qui est différente. Par contre, la substitution de l'oxygène par du soufre entraîne une augmentation du potentiel d'oxydation et de réduction d'environ 700 mV et 150 mV respectivement. L'oxydation plus difficile de **poly(16)** peut s'expliquer par les interactions S---S défavorables réduisant la conjugaison. Par exemple, il a été montré que le polymère du 3,4-éthylènedisulfanylthiophène, l'équivalent soufré du polyEDOT, présente un potentiel d'oxydation de 0,86 V/Ag/AgCl (0,11V pour le polyEDOT) du fait de fortes torsions imposées par la chaîne éthylènedisulfanyle.<sup>43</sup> En considérant l'onset des vagues d'oxydation et de réduction, les niveaux HOMO et LUMO peuvent être déterminés expérimentalement et sont représentés sur la Figure 3.9.

Tableau 3.14. Propriétés électrochimiques des polymères.

Composés	$E_{ox}^a$ (V)	$E_{red}^a$ (V)	$E_{HOMO}^b$ (eV)	$E_{LUMO}^b$ (eV)	$\Delta E_{elec}$ (eV)
<b>poly(14)</b>	0.74 / 1.34	-1.45	-5.97	-4.13	1.84
<b>poly(15)</b>	0.70 / 1.10	-1.39	-5.93	-4.12	1.81
<b>poly(16)</b>	1.42	-1.57	-6.52	-4.09	2.43

<sup>a</sup> **poly(14-16)** à 1 mM 0.1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $v=100$  mV.s<sup>-1</sup>, électrode de Pt, ref. Fc<sup>+/0</sup>/Fc. <sup>b</sup> En utilisant un offset de -4.99 eV par rapport au niveau de SCE<sup>44</sup>.

Figure 3.7. Voltampérométrie cyclique de **poly(15)** déposé sur l'électrode dans Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0,1 M dans CH<sub>3</sub>CN, électrode de Pt,  $v = 100$  mV/s.

(43) Turbiez, M.; Frère, P.; Allain, M.; Gallego-Planas, N.; Roncali, J. *Macromolecules* **2005**, *38*, 6806.

(44) Cardona, C. M.; Li, W.; Kaifer, A. E.; Stockdale, D.; Bazan, G. C. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2367.

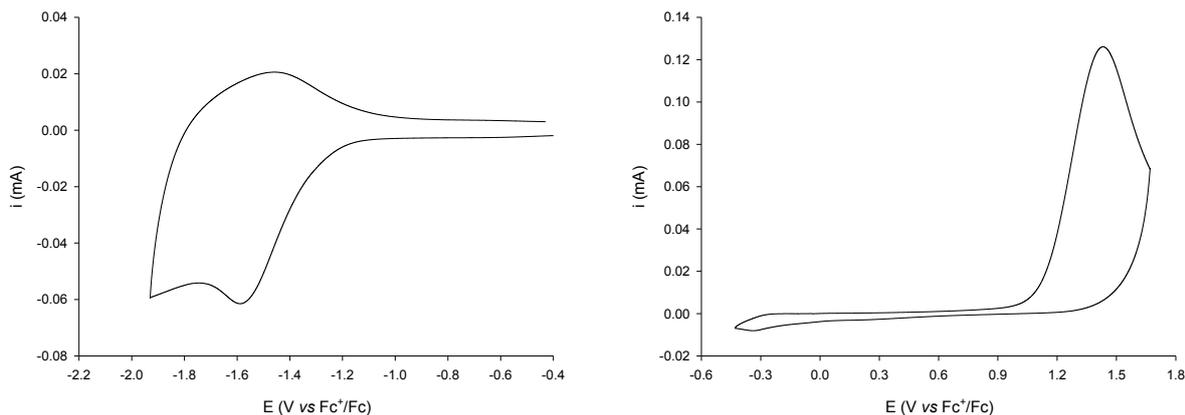


Figure 3.8. Voltampérométrie cyclique de **poly(16)** déposé sur l'électrode dans  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0,1 M dans  $\text{CH}_3\text{CN}$ , électrode de Pt,  $v = 100$  mV/s.

Les trois polymères possèdent un niveau LUMO sensiblement équivalent à  $-4,1$  eV, tandis que le niveau HOMO de **poly(16)** est le plus stable avec une différence d'environ  $0,6$  eV par rapport à **poly(14-15)**. Par rapport aux prérequis de la littérature (gap =  $1,5$  eV et HOMO à  $-5,4$  eV), le niveau énergétique de la HOMO est plus faible avec un écart compris entre  $0,53$  eV et  $1,12$  eV. Le polymère **poly(16)** présente un gap électrochimique assez grand de  $2,43$  eV, tandis qu'une valeur plus faible de  $1,8$  eV est obtenue pour les deux autres polymères avec les chaînes alcoxy. Ce gap expérimental correspond au gap théorique obtenu par extrapolation de la courbe  $\Delta E = f(1/C)$  (Figure 3.3). Le thiophène 3,4-disubstitué par un accepteur et un donneur entraîne une forte stabilisation à la fois de la LUMO et de la HOMO par rapport aux niveaux du P3HT. Les niveaux énergétiques des polymères sont très proches de ceux du  $\text{C}_{60}$  avec une différence entre les niveaux LUMO des polymères et LUMO du  $\text{C}_{60}$  inférieure à  $0,3$  eV.

Les polymères **poly(14-16)** présentent de bonnes stabilités thermiques, d'excellent recouvrement optique (sauf pour **poly(16)**), mais présentent des niveaux énergétiques assez proches du  $\text{C}_{60}$  pouvant limiter les performances photovoltaïques en tant que matériau donneur (limitation de la cascade des charges).

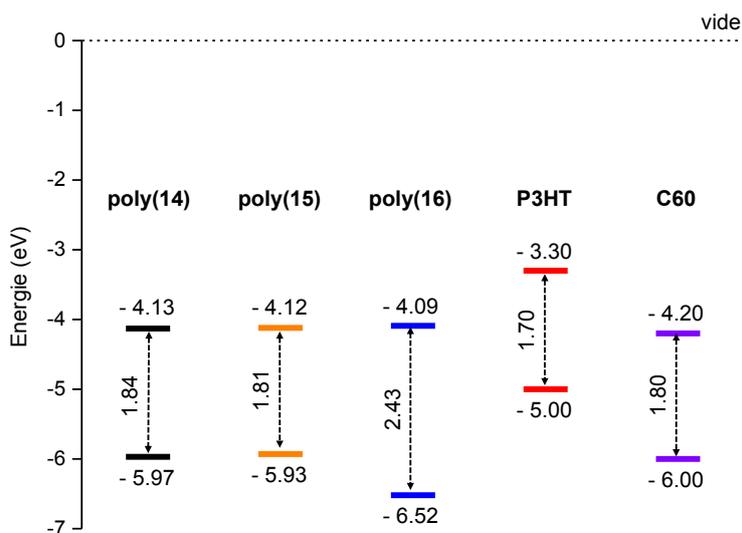


Figure 3.9. Niveaux HOMOs et LUMOs expérimentaux des polymères **poly(14-16)**.

### 3.8. Propriétés photovoltaïques des polymères

Les polymères ont été testés en tant que matériaux donneurs avec des cellules de 27 mm<sup>2</sup> en cellules à hétérojonction plane. Les cellules sont préparées par spin-coating d'une solution du donneur sur de l'oxyde d'indium-étain (ITO) préalablement recouvert de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) : poly(styrènesulfonate) (PEDOT : PSS). 30 nm de C60 sont ensuite déposés par évaporation sous vide, complétés par une couche de 80 nm d'aluminium. Les paramètres photovoltaïques de ces dispositifs avant et après recuit optimisés sous illumination (80 mW.cm<sup>-2</sup>) sont listés dans le Tableau 3.15 et la Figure 3.10.

Tableau 3.15. Propriétés photovoltaïques des polymères **poly(14-16)**.

Composés	Temp	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
<b>poly(14)</b>	t.a.	0,43	0,05	0,2	0,006
<b>poly(14)</b>	140°C <sup>a</sup>	0,64	1,55	0,28	0,34
<b>poly(15)</b>	t.a.	0,55	0,12	0,19	0,015
<b>poly(15)</b>	100°C <sup>a</sup>	0,55	0,22	0,19	0,0024
<b>poly(16)</b>	t.a.	0,48	0,01	0,21	0,002
<b>poly(16)</b>	140°C <sup>a</sup>	0,43	0,02	0,25	0,002

<sup>a</sup> recuit après 5 min.

Les dispositifs solaires avec les polymères en tant que matériau donneur ne présentent pratiquement pas d'effet photovoltaïque avant et après recuit mis à part pour le polymère **poly(14)**. En effet, alors que le recuit sur les polymères **poly(15-16)** n'améliore pas les performances, pour le polymère **poly(14)**, il permet une amélioration du rendement de photoconversion de 0,006 à 0,34 %. Le recuit a une légère influence sur le courant puisque la J<sub>sc</sub> passe de 0,05 mA.cm<sup>-2</sup> à 1,55 mA.cm<sup>-2</sup>. Cette augmentation peut être due à une réorganisation du matériau induisant un meilleur transport des charges. Le recuit s'accompagne également d'une augmentation de la tension V<sub>oc</sub> à 0,64 V (0,43 V à t.a.). C'est la chaîne linéaire en C18 qui conduit au meilleur rendement photovoltaïque dû probablement aux interactions lipophiles plus importantes. Des études ont montré que la position et la nature de la chaîne ont un impact sur l'effet photovoltaïque.<sup>45</sup> Toutefois, le faible rendement photovoltaïque peut s'expliquer par des niveaux énergétiques défavorables empêchant la cascade énergétique depuis le C<sub>60</sub>. Sur le spectre EQE, le photocourant généré par la bande d'absorption du polymère **poly(14)** est faible (inférieur à 10 % à λ<sub>max</sub> = 620 nm), alors qu'à 350 nm le C<sub>60</sub> contribue à hauteur de 40%.

(45) (a) Yiu, A. T.; Beaujuge, P. M.; Lee, O. P.; Woo, C. H.; Toney, M. F.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2180; (b) Warnan, J.; Cabanetos, C.; Labban, A. E.; Hansen, M. R.; Tassone, C.; Toney, M. F.; Beaujuge, P. M. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4357; (c) Josse, P.; Labrunie, A.; Dalinot, C.; McAfee, S. M.; Dabos-Seignon, S.; Roncali, J.; Welch, G. C.; Blanchard, P.; Cabanetos, C. *Organic Electronics* **2016**, *37*, 479.

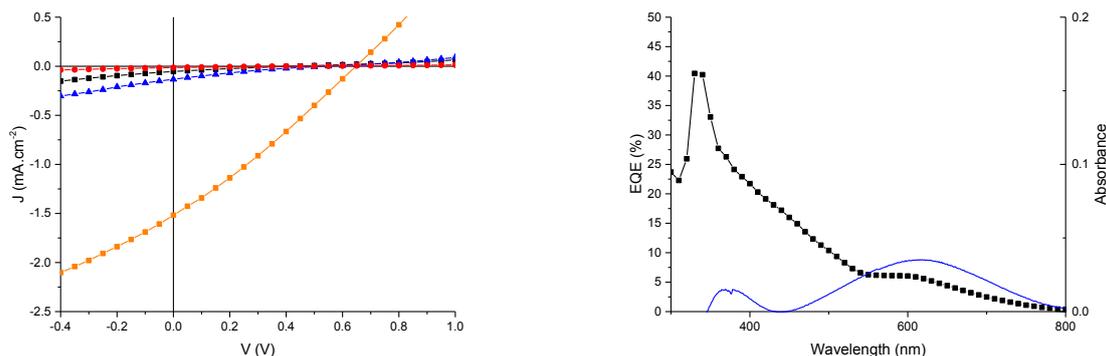


Figure 3.10. A gauche, courbes J(V) des meilleurs dispositifs bicouches ITO/PEDOT:PSS/**poly(14)** (noir = t.a. ; orange = 140°C), **poly(15)** (bleu = t.a.), **poly(16)** (rouge = t.a.)/C60/Al sous illumination (80 mW.cm<sup>-2</sup>). A droite, efficacité quantique externe des cellules sous irradiation monochromatique de **poly(14)** (noir) superposée au spectre d'absorption de la cellule.

Malgré de très faibles rendements de photoconversion, la mobilité des trous des polymères a été estimée par la méthode de conduction limitée par la charge d'espace (SCLC) en utilisant la loi de Mott-Gurney<sup>46</sup> sur des dispositifs ITO/PEDOT:PSS/donneur/Au (Figure 3.11). Les polymères **poly(15-16)** présentent une très faible mobilité des trous avec une valeur de  $6.6 \cdot 10^{-7}$  et  $4.3 \cdot 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>. Le polymère **poly(14)** qui conduit aux meilleures performances photovoltaïques possède une mobilité supérieure ( $1.4 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>). Ceci semble être en accord avec l'hypothèse émise d'un meilleur arrangement dû à des interactions lipophiles des chaînes alkyles linéaires contrairement à la chaîne ramifiée. La faible valeur pour le polymère **poly(16)** présentant les chaînes thioéthers est probablement due à une torsion causée par les interactions S-S limitant alors le transport des trous.

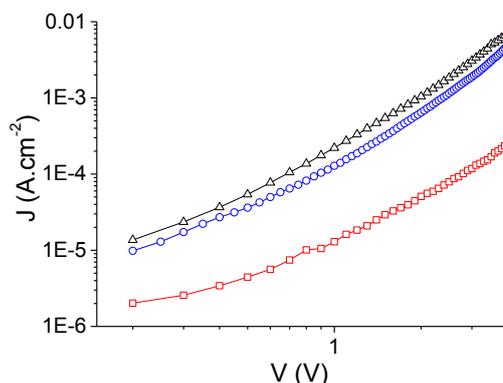


Figure 3.11. Mobilité des trous en régime SCLC :  $\mu_{th}$  (**poly(14)**) =  $1.4 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> (noir),  $\mu_{th}$  (**poly(15)**) =  $6.6 \cdot 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> (bleu) et  $\mu_{th}$  (**poly(16)**) =  $6 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> (rouge). Architecture dispositifs : ITO/PEDOT:PSS/donneur/Au.

**Poly(14)** a également été étudié comme matériau accepteur au sein de dispositifs à structure inverse avec le P3HT comme matériau donneur (ITO/ZnO/P3HT-**poly(14)**/Mo (7 nm)/Al (100 nm)), en regard des niveaux énergétiques des polymères proches du C<sub>60</sub>. De très faibles rendements de photoconversion (0,02 % en moyenne) sont obtenus avec une tension V<sub>oc</sub> de 0,49 V et

(46) Wang, Z. B.; Helander, M. G.; Greiner, M. T.; Qiu, J.; Lu, Z. H. *J. Appl. Phys.* **2010**, *107*, 034506.

un courant  $J_{sc}$  de 0,09 mA.cm<sup>-2</sup>. Ce faible rendement ne peut être expliqué sans réaliser d'autres essais de cellules photovoltaïques. Par manque de temps, cette étude n'a pas été approfondie.

### 3.9. Conclusion

Au bilan, trois polymères ont été obtenus par polymérisation par arylation directe dont deux avec des chaînes alcoxy et le dernier avec une chaîne thioéther. Pour permettre l'obtention de polymères solubles, l'allongement des chaînes a été entrepris avec des chaînes linéaires de 18 carbones ou ramifiées de 10 carbones. Pour la synthèse des monomères avec la chaîne thioéther par couplage de Stille, une nouvelle méthode utilisant des liquides ioniques immobilisant le métal a été développée. D'autre part, l'insertion de l'iode regioselectivement par un procédé rapide et vert a été généralisé sur divers dérivés du thiophène. La substitution du monomère thiophène par un accepteur : cyano et un donneur : alcoxy ou thioéther permet d'étudier les effets sur les propriétés électroniques et photovoltaïques. Les deux polymères comportant l'alcoxy présentent une large couverture spectrale de 400 à 800 nm, contrairement au polymère substitué par le thioéther qui est plus étroite (400 – 600 nm) en raison des interactions S---S défavorables. Les niveaux énergétiques des polymères déterminés par électrochimie sont plus proches de ceux du C<sub>60</sub> que du P3HT avec une barrière énergétique d'environ 1,80 eV pour les alcoxy et d'environ 2,4 eV pour le thioéther. Les essais des polymères en tant que donneur et accepteur donnent des rendements très faibles. C'est le polymère avec une chaîne alcoxy linéaire en C18 qui présente le meilleur résultat en conversion photovoltaïque avec un rendement de 0,34 %. Des optimisations devront être effectuées sur la polymérisation par arylation directe afin d'augmenter la taille des polymères tout en diminuant le pourcentage molaire en catalyseur, et en ajoutant potentiellement un ligand.

## 3.10. Références

- (1) (a) Cheng, Y.-J.; Yang, S.-H.; Hsu, C.-S. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5868; (b) Chen, J.; Cao, Y. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1709.
- (2) (a) Chochos, C. L.; Choulis, S. A. *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36*, 1326; (b) Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789; (c) Xu, T.; Yu, L. *Materials Today* **2014**, *17*, 11; (d) Zhou, H.; Yang, L.; You, W. *Macromolecules* **2012**, *45*, 607.
- (3) (a) Liang, Y.; Feng, D.; Wu, Y.; Tsai, S.-T.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7792; (b) Liang, Y.; Wu, Y.; Feng, D.; Tsai, S.-T.; Son, H.-J.; Li, G.; Yu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 56.
- (4) Osedach, T. P.; Andrew, T. L.; Bulovic, V. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 711.
- (5) Osaka, I.; McCullough, R. D. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1202.
- (6) Fei, Z.; Boufflet, P.; Wood, S.; Wade, J.; Moriarty, J.; Gann, E.; Ratcliff, E. L.; McNeill, C. R.; Sirringhaus, H.; Kim, J.-S.; Heeney, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6866.
- (7) Koo, B.; Sletten, E. M.; Swager, T. M. *Macromolecules* **2015**, *48*, 229.
- (8) Homyak, P. D.; Liu, Y.; Harris, J. D.; Liu, F.; Carter, K. R.; Russell, T. P.; Coughlin, E. B. *Macromolecules* **2016**, *49*, 3028.
- (9) Chochos, C. L.; Economopoulos, S. P.; Deimede, V.; Gregoriou, V. G.; Lloyd, M. T.; Malliaras, G. G.; Kallitsis, J. K. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 10732.
- (10) Rudenko, A. E.; Khlyabich, P. P.; Thompson, B. C. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2016**, *54*, 1526.
- (11) Rudenko, A. E.; Khlyabich, P. P.; Thompson, B. C. *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 387.
- (12) Berson, S.; Cecioni, S.; Billon, M.; Kervella, Y.; de Bettignies, R.; Bailly, S.; Guillerez, S. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 699.
- (13) (a) Clement, J. A.; Kim, H. G.; Sim, M.; Kang, B.; Cho, K. *RSC Advances* **2013**, *3*, 6799; (b) Kim, H. G.; Kim, M.; Clement, J. A.; Lee, J.; Shin, J.; Hwang, H.; Sin, D. H.; Cho, K. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 6858.
- (14) Shi, C.; Yao, Y.; Yang, Pei, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8980.
- (15) Huo, L.; Zhou, Y.; Li, Y. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 925.
- (16) (a) Zhou, J.; Wan, X.; Liu, Y.; Zuo, Y.; Li, Z.; He, G.; Long, G.; Ni, W.; Li, C.; Su, X.; Chen, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16345; (b) 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*, 15529.
- (17) Hergué, N.; Mallet, C.; Frère, P.; Allain, M.; Roncali, J. *Macromolecules* **2009**, *42*, 5593.
- (18) (a) Kim, Y.; Cook, S.; Tuladhar, S. M.; Choulis, S. A.; Nelson, J.; Durrant, J. R.; Bradley, D. D. C.; Giles, M.; McCulloch, I.; Ha, C.-S.; Ree, M. *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 197; (b) Woo, C. H.; Thompson, B. C.; Kim, B. J.; Toney, M. F.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16324; (c) Rudenko, A. E.; Thompson, B. C. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2015**, *53*, 135.
- (19) Bernhammer, J. C.; Huynh, H. V. *Organometallics* **2014**, *33*, 1266.
- (20) (a) Yu, M.; Xie, Y.; Xie, C.; Zhang, Y. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2164; (b) Yao, J.; Yu, M.; Zhang, Y. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 3205.
- (21) Unoh, Y.; Hirano, K.; Satoh, T.; Miura, M. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 704.
- (22) (a) Yde, B.; Yousif, N. M.; Pedersen, U.; Thomsen, I.; Lawesson, S. O. *Tetrahedron* **1984**, *40*, 2047; (b) Machida, M.; Oda, K.; Yoshida, E.; Kanaoka, Y. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1681; (c) Bergman, J.; Pettersson, B.; Hasimbegovic, V.; Svensson, P. H. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 1546.
- (23) (a) Blanchard, P.; Jusselme, B.; Frère, P.; Roncali, J. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3961; (b) Karpe, S.; Ocafrain, M.; Smaali, K.; Lenfant, S.; Vuillaume, D.; Blanchard, P.; Roncali, J. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3657.
- (24) Goldoni, F.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Meijer, E. W. *Synth. Commun.* **1998**, *28*, 2237.
- (25) Preti, L.; Cagnoli, R.; Parenti, F.; Lanzi, M.; Libertini, E.; Pinetti, D.; Schenetti, L.; Mucci, A. *Synthesis* **2010**, *2010*, 1659.
- (26) Le Grogne, E.; Chrétien, J.-M.; Zammattio, F.; Quintard, J.-P. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 10207.
- (27) Olofsson, K.; Kim, S.-Y.; Larhed, M.; Curran, D. P.; Hallberg, A. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4539.
- (28) (a) Fouquet, E.; Pereyre, M.; Rodriguez, A. L.; Roulet, T. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1997**, *134*, 959; (b) Fouquet, E.; Pereyre, M.; Rodriguez, A. L. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5242; (c) Fouquet, E.; Pereyre, M.; Roulet, T. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2387.
- (29) Cossy, J.; Rasamison, C.; Pardo, D. G. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7195.
- (30) (a) Chrétien, J.-M.; Zammattio, F.; Le Grogne, E.; Paris, M.; Cahingt, B.; Montavon, G.; Quintard, J.-P. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2870; (b) Chrétien, J.-M.; Zammattio, F.; Gauthier, D.; Le Grogne, E.; Paris, M.; Quintard, J.-P. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6816; (c) Chrétien, J.-M.; Mallinger, A.; Zammattio, F.; Grogne, E. L.; Paris, M.; Montavon, G.; Quintard, J.-P. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 1781; (d) Kerric, G.; Grogne, E. L.; Fargeas, V.; Zammattio, F.; Quintard, J.-P.; Biesemans, M.; Willem, R. *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1414.
- (31) (a) Vitz, J.; Mac, D. H.; Legoupy, S. *Green Chem.* **2007**, *9*, 431; (b) Dien Pham, P.; Vitz, J.; Chamignon, C.; Martel, A.; Legoupy, S. *European Journal of Organic Chemistry* **2009**, *2009*, 3249; (c) Louaisil, N.; Pham, P. D.; Boeda, F.; Faye, D.; Castanet, A.-S.;

- Legoupy, S. *European Journal of Organic Chemistry* **2011**, 2011, 143; (d) Faye, D.; Vybomyi, M.; Boeda, F.; Legoupy, S. *Tetrahedron* **2013**, 69, 5421.
- (32) Grushin, V. V.; Alper, H. *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1047.
- (33) (a) Campo, M. A.; Huang, Q.; Yao, T.; Tian, Q.; Larock, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11506; (b) Wang, X.; Lane, B. S.; Sames, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 4996; (c) Campeau, L.-C.; Parisien, M.; Jean, A.; Fagnou, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 581; (d) René, O.; Fagnou, K. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 2116.
- (34) Campeau, L.-C.; Fagnou, K. *Chem. Commun.* **2006**, 1253.
- (35) (a) Amatore, C.; Jutand, A. *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 314; (b) Fagnou, K.; Lautens, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 26.
- (36) Grolleau, J.; Frère, P.; Gohier, F. *Synthesis* **2015**, 47, 3901.
- (37) Hergué, N. Thèse de doctorat, Université d'Angers, 2007.
- (38) (a) Sévignon, M.; Papillon, J.; Schulz, E.; Lemaire, M. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 5873; (b) Hassan, J.; Schulz, E.; Gozzi, C.; Lemaire, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, 195, 125.
- (39) Wang, Q.; Takita, R.; Kikuzaki, Y.; Ozawa, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 11420.
- (40) Dou, J.; Chen, Z.; Ma, C. *Synth. Met.* **2014**, 196, 117.
- (41) Pouliot, J.-R.; Wakioka, M.; Ozawa, F.; Li, Y.; Leclerc, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2016**, 217, 1493.
- (42) (a) Rudenko, A. E.; Wiley, C. A.; Stone, S. M.; Tannaci, J. F.; Thompson, B. C. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, 50, 3691; (b) Rudenko, A. E.; Wiley, C. A.; Tannaci, J. F.; Thompson, B. C. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, 51, 2660.
- (43) Turbiez, M.; Frère, P.; Allain, M.; Gallego-Planas, N.; Roncali, J. *Macromolecules* **2005**, 38, 6806.
- (44) Cardona, C. M.; Li, W.; Kaifer, A. E.; Stockdale, D.; Bazan, G. C. *Adv. Mater.* **2011**, 23, 2367.
- (45) (a) Yiu, A. T.; Beaujuge, P. M.; Lee, O. P.; Woo, C. H.; Toney, M. F.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 2180; (b) Warnan, J.; Cabanetos, C.; Labban, A. E.; Hansen, M. R.; Tassone, C.; Toney, M. F.; Beaujuge, P. M. *Adv. Mater.* **2014**, 26, 4357; (c) Josse, P.; Labrunie, A.; Dalinot, C.; McAfee, S. M.; Dabos-Seignon, S.; Roncali, J.; Welch, G. C.; Blanchard, P.; Cabanetos, C. *Organic Electronics* **2016**, 37, 479.
- (46) Wang, Z. B.; Helander, M. G.; Greiner, M. T.; Qiu, J.; Lu, Z. H. *J. Appl. Phys.* **2010**, 107, 034506.

## **Chapitre IV - Exploration autour du furane et du benzofurane pour l'obtention de matériaux émissifs à l'état solide**

## Chapitre 4. Exploration autour du furane et du benzofurane pour l'obtention de matériaux émissifs à l'état solide

Dans ce dernier chapitre, nous nous sommes intéressés à des composés fluorescents et plus particulièrement impliqués dans des effets AIE. Après une introduction sur le furane et le benzofurane dans les systèmes conjugués, nous définirons l'effet AIE et exposerons la synthèse de divers matériaux à base de furane et benzofurane ainsi que leurs propriétés d'émission.

### 4.1. Introduction

#### 4.1.1. Le furane dans les systèmes conjugués

Par rapport aux matériaux conjugués basés sur le thiophène, ceux dérivés du furane ont été beaucoup moins étudiés pour les dispositifs optoélectroniques. Pourtant par rapport au cycle thiophène, le furane possède des propriétés électroniques pertinentes pour le développement de semi-conducteurs organiques. La diminution de l'aromaticité du furane par rapport aux autres cycles aromatiques (Schéma 4.1) constitue un atout en permettant une meilleure délocalisation des électrons  $\pi$  le long du système conjugué. Ainsi la forme mésomère de type quinoïde, qui demande la rupture de l'aromaticité de l'hétérocycle, sera favorisée pour une chaîne conjuguée d'oligofurane par rapport à un oligothiophène.<sup>1</sup> L'énergie relative calculée pour tordre les liaisons C-C inter-cycles pour des oligofuranes de plus en plus longs est beaucoup plus importante que dans le cas des oligothiophènes (Figure 4.1).<sup>2</sup>

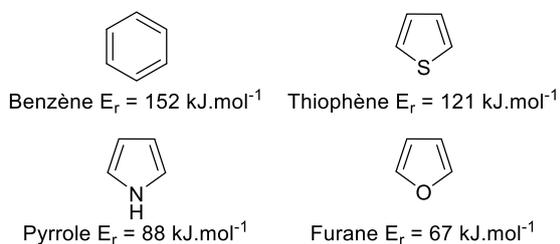


Schéma 4.1. Structure et énergie de résonance du benzène et des principaux hétérocycles.<sup>3</sup>

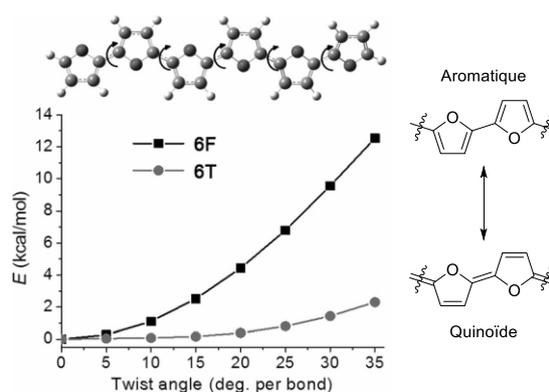


Figure 4.1. Energies relatives de torsion calculées pour des oligofuranes et oligothiophènes.<sup>1b</sup>

L'insertion d'unités furane dans les systèmes conjugués permet de favoriser la planéité de la structure en favorisant la forme quinoïde mais également en minimisant les gênes stériques du fait de la petite taille de l'atome d'oxygène par rapport au soufre.<sup>1b</sup> D'autre part, il a été montré que l'incorporation de furanes permettait d'améliorer la solubilité des matériaux conjugués dans les solvants usuels, facilitant ainsi la fabrication des dispositifs optoélectroniques. Ces avantages ont été récemment mis à profit pour la fabrication de transistors organiques ou des cellules photovoltaïques avec des matériaux donneurs, polymères et petites

(1) (a) Bunz, U. H. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5037; (b) Gidron, O.; Bendikov, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2546.

(2) Gidron, O.; Diskin-Posner, Y.; Bendikov, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2148.

(3) March, J. *Advanced Organic Chemistry*; 4th ed.; Wiley-Intersciences, 1992.

molécules, incorporant des unités furanes (Schéma 4.2). En 2011 le groupe de M. Bendikov réussit à obtenir des transistors à effet de champs avec le  $\alpha$ - $\omega$ -dihexylsexifurane **D1** qui présentait une mobilité de trou de l'ordre de  $5.10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et un ratio Ion/off =  $5 \times 10^5$ , valeurs voisines aux caractéristiques d'un transistor analogue obtenu avec le dihexylsexithiophène ( $9.10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et Ion/off =  $3 \times 10^5$ ).<sup>4</sup> D'autres exemples de transistors avec des systèmes hybrides incorporant des blocs oligofuranes avec des unités phénylènes-vinylènes **D2**<sup>5</sup>, anthracène **D3**<sup>5</sup> ou thiazolothiazole **D4**<sup>6</sup> ainsi que des oligomères alternant des unités thiophènes et furanes **D5**<sup>7</sup> et même un système étendu du tétrathiafulvalène avec un espaceur furane **D6**<sup>8</sup> ont également été préparés. En général les mobilités sont toujours de l'ordre de  $10^{-3} - 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Pour des applications en OPV, seuls des copolymères associant des unités dicétopyrrolopyrroles avec des oligofurylthiophènes **D7** ou oligofuranes **D8** ont été décrits par les groupes de Fréchet<sup>9</sup> et R. Janssen.<sup>10</sup> Dans les deux cas les performances des cellules solaires étaient analogues à celles obtenues en série thiophène équivalente.

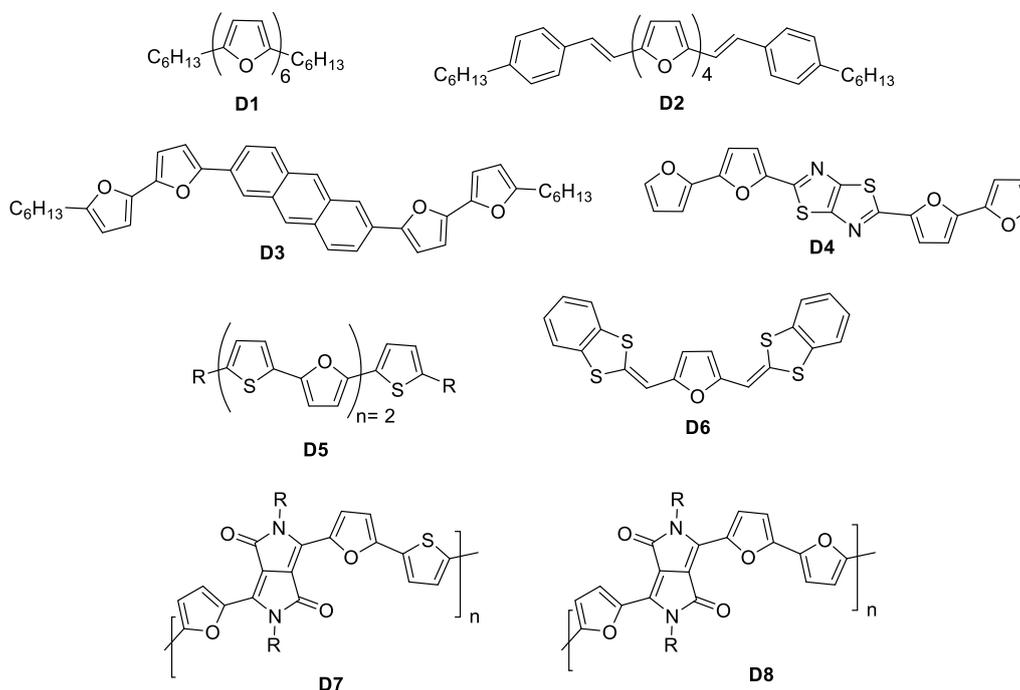


Schéma 4.2. Furane dans des systèmes conjugués.

L'apport le plus important du furane dans les systèmes conjugués concerne les propriétés de fluorescence. Dans les polymères conjugués, l'insertion d'unités furanes associés à d'autres unités fluorescentes permet d'augmenter les rendements quantiques de fluorescence en solution et à l'état solide. Becker R. S. pour des oligofuranes (Fn) jusqu'au tétramère, Bendikov M. pour des oligofuranes allant du pentamère à 16-mère<sup>2, 11</sup> et Gandini A.<sup>12</sup> pour des oligofurylènevinylènes (FVn) indiquaient des propriétés de fluorescence très supérieures à leurs homologues en série thiophène (Schéma 4.3). Bendikov et *al.* ont montré qu'une

(4) Gidron, O.; Dadvand, A.; Sheynin, Y.; Bendikov, M.; Perepichka, D. F. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 1976.

(5) Gidron, O.; Dadvand, A.; Wei-Hsin Sun, E.; Chung, I.; Shimon, L. J. W.; Bendikov, M.; Perepichka, D. F. *J. Mater. Chem. C* **2013**, 1, 4358.

(6) Ando, S.; Nishida, J.; Fujiwara, E.; Tada, H.; Inoue, Y.; Tokito, S.; Yamashita, Y. *Synth. Met.* **2006**, 156, 327.

(7) Miyata, Y.; Terayama, M.; Minari, T.; Nishinaga, T.; Nemoto, T.; Isoda, S.; Komatsu, K. *Chem. Asian. J.* **2007**, 2, 1492.

(8) Alévêque, O.; Frère, P.; Leriche, P.; Breton, T.; Cravino, A.; Roncali, J. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 3648.

(9) (a) Woo, C. H.; Beaujuge, P. M.; Holcombe, T. W.; Lee, O. P.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 15547; (b) Yiu, A. T.; Beaujuge, P. M.; Lee, O. P.; Woo, C. H.; Toney, M. F.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 2180.

(10) Bijleveld, J. C.; Karsten, B. P.; Mathijssen, S. G. J.; Wienk, M. M.; de Leeuw, D. M.; Janssen, R. A. J. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 1600.

(11) Jin, X.-H.; Sheberla, D.; Shimon, L. J. W.; Bendikov, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 2592.

(12) Gandini, A.; Belgacem, M. N. *Monomers, polymers and composites from renewable resources*; Elsevier, 2008.

unité bifurane exaltait considérablement les propriétés d'émission en solution pour des oligomères hybrides thiophène – furane (**D9**).<sup>13</sup> Tanigaki et *al.* démontrait le même effet pour les composés hybrides biphényle-difurane ou dithiophène **D10**.<sup>14</sup> Cet effet est dû à la rigidité du motif bifurane qui diminue les vibrations de déformation d'angle hors du plan, en grande partie responsables de la désexcitation non émissive. A l'état solide tous ces composés linéaires sont moins émissifs en raison de leurs fortes tendances à donner des interactions  $\pi$ - $\pi$  qui provoquent en général une diminution voire l'annihilation des propriétés de luminescence. Néanmoins avec les dérivés du furane la fluorescence persiste à l'état cristallin. Tanigaki montrait également que le composé dissymétrique **D10c** ayant un motif thiophène-furane central gardait un rendement quantique d'émission de 53%, comparé au 31% pour le composé **D10a** avec le motif bifurane. Cet effet serait dû à la structure légèrement pliée de la molécule qui limite la formation d'interactions  $\pi$  dans le cristal.<sup>14</sup> D'autre part des systèmes de type distyryl furane **D11** sont également connus pour conduire à des matériaux émissifs en solution. Ainsi, l'incorporation de motif furane ou furylènevinylène doit être pris en compte dans le design de nouveaux matériaux conjugués visant des propriétés de luminescence.

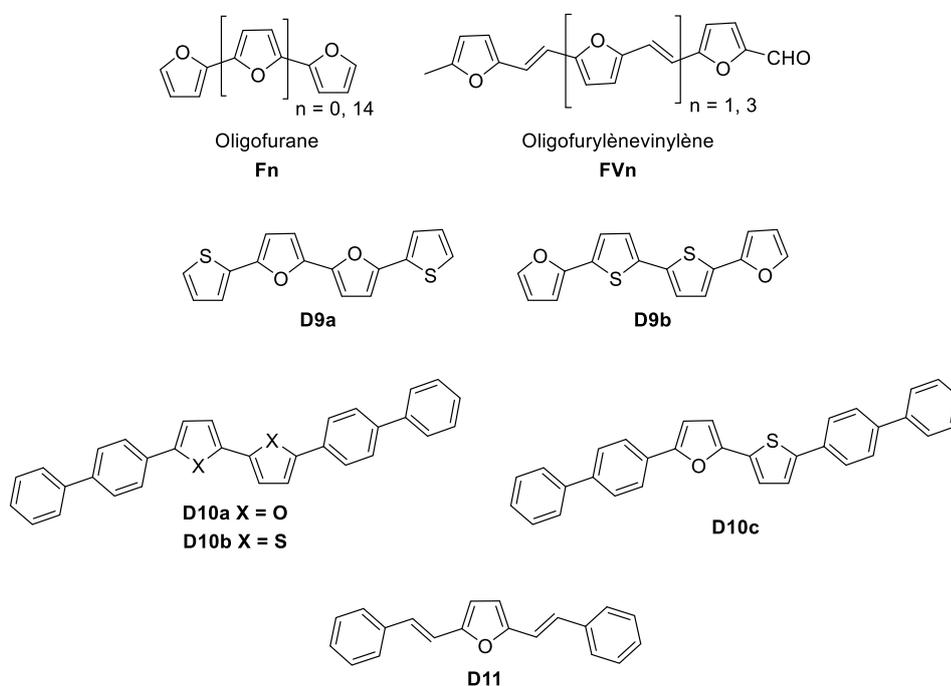


Schéma 4.3. Oligofuranes.

#### 4.1.2. Le benzofurane dans les systèmes conjugués

Le 2,3-benzofurane aussi appelé coumarone est constitué d'un cycle furane condensé sur ses positions 2 et 3 avec un benzène. Les dérivés du benzofurane sont largement développés en pharmacologie en raison de leurs activités biologiques en tant qu'analgésiques, antimicrobiens et antitumorales.<sup>15</sup> Pour l'optoélectronique le motif benzofurane a été récemment employé comme groupement terminal dans des petites molécules utilisées comme matériaux semi-conducteurs dans des transistors et des cellules

(13) Gidron, O.; Varsano, N.; Shimon, L. J. W.; Leituss, G.; Bendikov, M. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 6256.

(14) Oniwa, K.; Kanagasekaran, T.; Jin, T.; Akhtaruzzaman, M.; Yamamoto, Y.; Tamura, H.; Hamada, I.; Shimotani, H.; Asao, N.; Ikeda, S.; Tanigaki, K. *J. Mater. Chem. C* **2013**, 1, 4163.

(15) (a) Khanam, H.; Shamsuzzaman *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, 97, 483; (b) Hiremathad, A.; Patil, M. R.; K. R. C.; Chand, K.; Santos, M. A.; Keri, R. S. *RSC Advances* **2015**, 5, 96809.

solaires organiques (Schéma 4.4). Des transistors obtenus avec des systèmes mixte oligothiophène-benzofurane **D12**, conduisent à des mobilités de trous du même ordre de grandeur que pour les dérivés analogues tout thiophène.<sup>16</sup> Des OFETs pour des composés de type D-A-D portant un cœur dicétopyrrolopyrrole (DPP) et le motif benzofurane – thiophène **D13** ont également été récemment étudiés.<sup>17</sup> Les mobilités des trous dans les transistors sont relativement faibles de l'ordre de  $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour les plus importantes. Néanmoins ce motif benzofurane-thiophène accroché au cœur DPP a permis au groupe de T-C Nguyen d'obtenir en 2009 des cellules solaires de type bulk-hétérojonction atteignant une PCE de 4,4% et une  $V_{oc}$  de 0,92 V avec le composé **D13** comme matériau donneur et du PCBM comme accepteur.<sup>18</sup> Il est montré que par rapport à un motif bithiophène le benzofurane stabilise le niveau de la HOMO tout en maintenant une structure conjuguée plane. Janssen *et al.* ont développé des systèmes plus étendus **D14** pour atteindre des PCE de l'ordre de 4%.<sup>19</sup> Plus récemment des systèmes analogues de type D-A-D pour l'OPV ont été repris par plusieurs groupes en remplaçant l'unité centrale DPP par de l'isoindego **D15**<sup>20</sup> ou le thiéno-indigo **D16**.<sup>21</sup> Dans les deux cas les performances des cellules solaires restent en dessous de celles de Nguyen avec des PCE ne dépassant jamais les 2%.

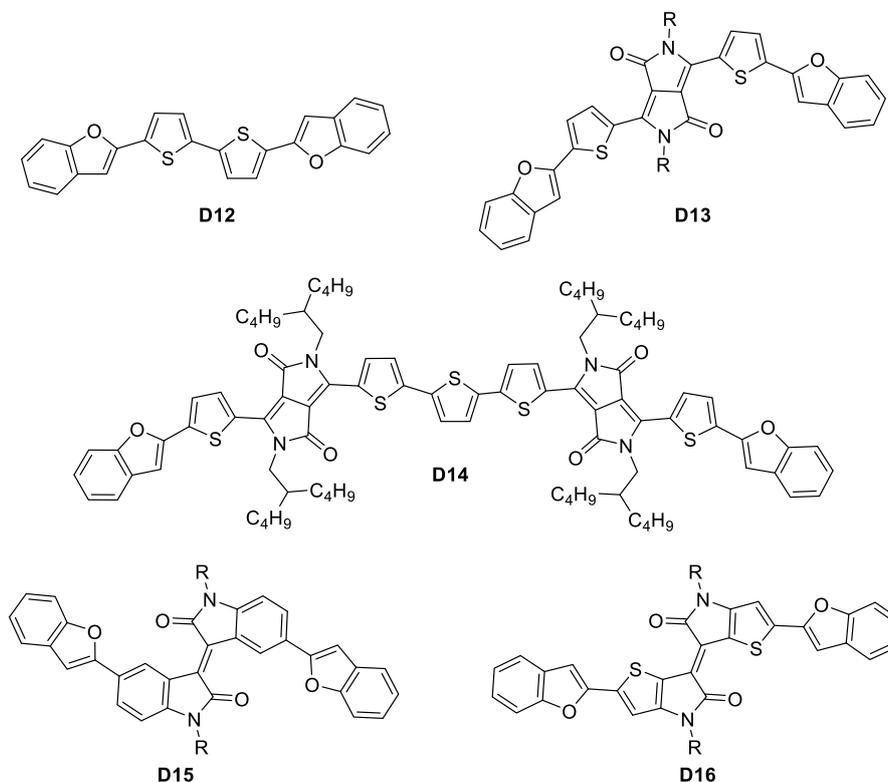


Schéma 4.4. Benzofuranes dans des systèmes conjugués.

- (16) Mallet, C.; Didane, Y.; Watanabe, T.; Yoshimoto, N.; Allain, M.; Videlot-Ackermann, C.; Frère, P. *ChemPlusChem* **2013**, *78*, 459.  
 (17) Bharath, D.; Chithiravel, S.; Sasikumar, M.; Cherreddy, N. R.; Shanigaram, B.; Bhanuprakash, K.; Krishnamoorthy, K.; Rao, V. J. *RSC Advances* **2015**, *5*, 94859.  
 (18) Walker, B.; Tamayo, A. B.; Dang, X.-D.; Zalar, P.; Seo, J. H.; Garcia, A.; Tantiwivat, M.; Nguyen, T.-Q. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3063.  
 (19) Li, W.; Kelchtermans, M.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 15150.  
 (20) Yassin, A.; Leriche, P.; Allain, M.; Roncali, J. *New J. Chem.* **2013**, *37*, 502.  
 (21) (a) Han, P.; Gong, X.; Lin, B.; Jia, Z.; Ye, S.; Sun, Y.; Yang, H. *RSC Advances* **2015**, *5*, 50098; (b) Odajima, T.; Ashizawa, M.; Konosu, Y.; Matsumoto, H.; Mori, T. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 10455; (c) Kang, H.; An, S. Y.; Walker, B.; Song, S.; Kim, T.; Kim, J. Y.; Yang, C. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 9899.

Dans le développement de capteurs fluorescents destinés à détecter et quantifier la présence d'ions métalliques en solution ou dans des systèmes vivants,<sup>22</sup> des unités benzofuranes utilisées comme antenne émissive ont été greffées sur des systèmes moléculaires pouvant complexer spécifiquement des cations métalliques comme dans les composés **D17**<sup>23</sup>, **D18**<sup>24</sup> et **D19**<sup>25</sup> (Schéma 4.5). K. Seio et *al.* ont récemment développé des sondes fluorescences pour la détection de simple bras d'ADN ou d'ARN basés sur des dérivés benzofurane – uracil **D20**<sup>26</sup>. L'environnement direct autour du noyau benzofurane lors d'interactions du noyau uracil avec des brins d'ADN conduit à un changement de conformation qui modifie fortement les propriétés d'émission.

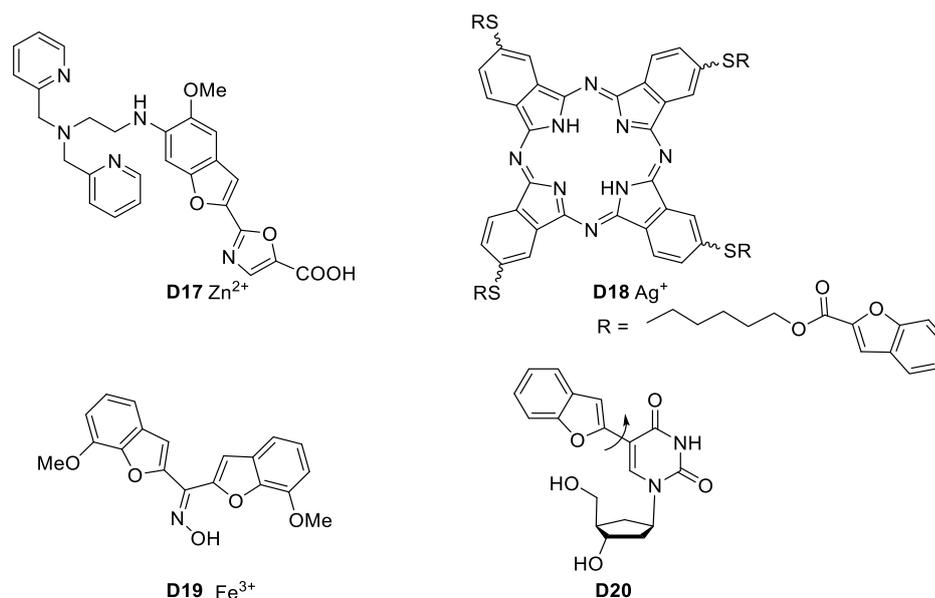


Schéma 4.5. Benzofuranes et émission fluorescente.

Quelques exemples de luminescence de composés conjugués comportant le motif benzofurane ont récemment été étudiés. La fluorescence du composé **D21**<sup>16</sup> (Schéma 4.6) présente une émission avec un rendement quantique  $\Phi = 71\%$  du même ordre de grandeur que pour le terfurane ( $\Phi = 78\%$ ).<sup>2</sup> Le groupe de GX Sun s'est intéressé aux propriétés optoélectroniques de systèmes hybrides phénylènevinylènes-benzofurane présentant trois architectures différentes : linéaire pour **D22**, en étoile pour **D23** et cruciforme pour **D24**.<sup>27</sup> Il est démontré que la structure linéaire **D22** donne les meilleures propriétés de fluorescence à la fois en solution ( $\Phi = 74\%$ ) et à l'état solide pour des monocristaux ( $\Phi = 76\%$ ). Pour les deux autres structures les émissions sont plus faibles en solution avec  $\Phi = 34\%$  et  $53\%$  respectivement pour **D23** et **D24** et chutent à  $16\%$  à l'état solide cristallin. La forte différence observée pour les émissions à l'état cristallin serait due à l'existence d'interactions de type  $\pi-\pi$  entre les unités benzofuranes pour les structures cristallines de **D23** et **D24**, tandis que dans les molécules **D22** s'associent en arête de poisson « herringbone » empêchant la formation de fortes interactions  $\pi$ . Le motif vinyl-benzofurane a également été associé avec un noyau

(22) Carter, K. P.; Young, A. M.; Palmer, A. E. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 4564.

(23) Maruyama, S.; Kikuchi, K.; Hirano, T.; Urano, Y.; Nagano, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10650.

(24) Kandaz, M.; Güney, O.; Senkal, F. B. *Polyhedron* **2009**, *28*, 3110.

(25) Oter, O.; Ertekin, K.; Kirilmis, C.; Koca, M.; Ahmedzade, M. *Sens. Actuat. B-Chem.* **2007**, *122*, 450.

(26) Kanamori, T.; Ohzeki, H.; Masaki, Y.; Ohkubo, A.; Takahashi, M.; Tsuda, K.; Ito, T.; Shirouzu, M.; Kuwasako, K.; Muto, Y.; Sekine, M.; Seio, K. *ChemBioChem* **2015**, *16*, 167.

(27) (a) Qiu, J.-X.; Li, Y.-X.; Yang, X.-F.; Nie, Y.; Zhang, Z.-W.; Chen, Z.-H.; Sun, G.-X. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 5954; (b) Qiu, J.-X.; Li, Y.-X.; Miao, J.-L.; Zhang, Z.-W.; Chen, Z.-H. *Synth. Met.* **2015**, *199*, 353.

anthryle, **D25**, permettant d'obtenir une émission en solution avec  $\Phi = 43\%$ .<sup>28</sup> Des systèmes de type push-pull associant une unité *N,N*-dialkylamino-benzofurane comme groupement donneur ont également été récemment développés par D.T. Gryko et *al.*<sup>29</sup> Les propriétés de fluorescence varient fortement en solution dans le chloroforme en fonction du groupement accepteur, passant d'un rendement quantique  $\Phi = 73\%$  pour **D26** quand l'accepteur est une simple fonction aldéhyde à un rendement inférieur à 1% pour **D27** avec une dicétone.

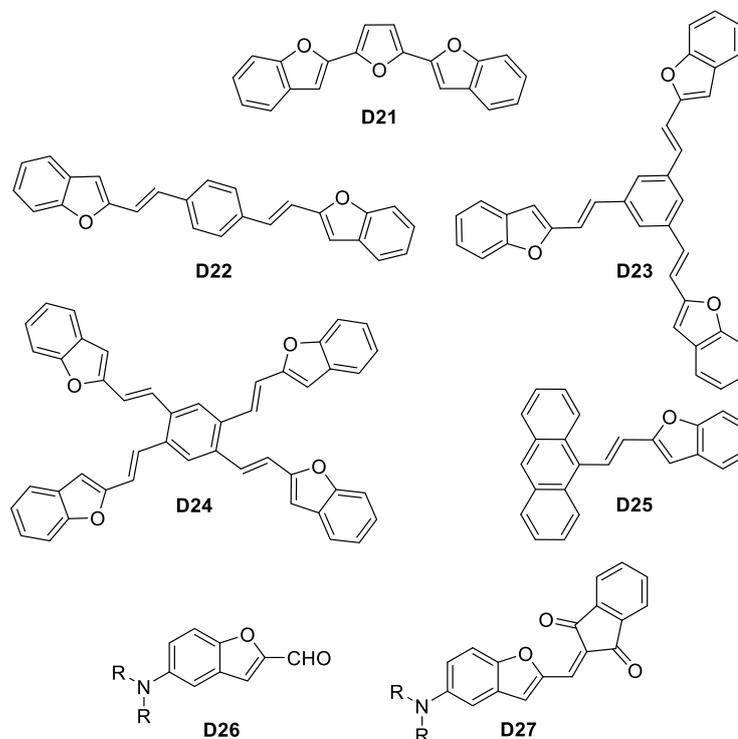


Schéma 4.6. Benzofuranes et luminescence.

#### 4.1.3. Effets ACQ vs AIE

De très nombreux exemples de composés conjugués fluorescents en solution diluée subissent l'effet ACQ (Aggregation-Caused Quenching), c'est-à-dire qu'ils présentent une forte baisse voire une totale suppression des propriétés de luminescence lors d'une augmentation de la concentration ou par agrégation. Ce phénomène résulte en grande partie des mécanismes intermoléculaires à forte concentration ou à l'état solide comme des interactions  $\pi$ . Ces interactions diminuent fortement la fluorescence en permettant une dissipation de l'énergie de l'état excité vers l'état fondamental sans émission lumineuse.<sup>30</sup>

L'effet ACQ limite les applications relatives à la fluorescence comme les OLEDs pour les matériaux semi-conducteurs organiques souvent utilisés sous forme de film. Pour lutter contre l'effet ACQ, plusieurs techniques pour limiter les interactions intermoléculaires ont été employées pour éloigner les molécules : l'addition dans le matériau d'agents comme des dendrimères ou

(28) Shin, E. J.; Jung, H.-S. *J. Photoch. Photobio. A* **2005**, 173, 195.

(29) Nazir, R.; Meiling, T. T.; Cywiński, P. J.; Gryko, D. T. *Asian J. Org. Chem.* **2015**, 4, 929.

(30) Hong, Y.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Chem. Commun.* **2009**, 4332.

des polymères ou l'utilisation de groupements encombrants greffés sur le cœur émissif.<sup>31</sup> En 2001, l'équipe de Ben Zong Tang rapporte les propriétés optiques particulières de dérivés très encombrés du silole tels que l'hexaphénylsilole HPS (Schéma 4.7).<sup>32</sup> En solution ces composés ne sont pas fluorescents mais ils deviennent fortement émissifs lors de la formation d'agrégat en suspension ou à l'état solide. Ce phénomène d'émission induite par agrégation (AIE, Aggregation-Induced-Emission) prend le contre-pied de l'ACQ, et permet d'envisager des composés luminescents à l'état solide. Le même groupe a mis en évidence d'autres types de molécules possédant l'effet AIE comme les dérivés du tétraphényléthylène TPE. BZ Tang explique le phénomène AIE par la restriction du mouvement intramoléculaire (RIM, Restriction of Intramolecular Movement) lors de la formation d'agrégats. En solution diluée, les groupements phényles de l'HPS ou du TPE peuvent effectuer des rotations intramoléculaires qui sont autant de moyens de désexcitation non-radiative permettant de diminuer la fluorescence en solution. Au contraire, sous formes d'agrégats, la rotation est bloquée par des contraintes physiques et par l'encombrement stérique des groupements. Les processus de désexcitation non-radiative sont limités, ouvrant la voie à une fluorescence intense. Pour ces composés présentant un effet AIE marqué, il est également observé une apparition de la fluorescence en solution par l'augmentation de la viscosité du solvant ou l'abaissement de la température qui produisent également une restriction des mouvements intramoléculaires.

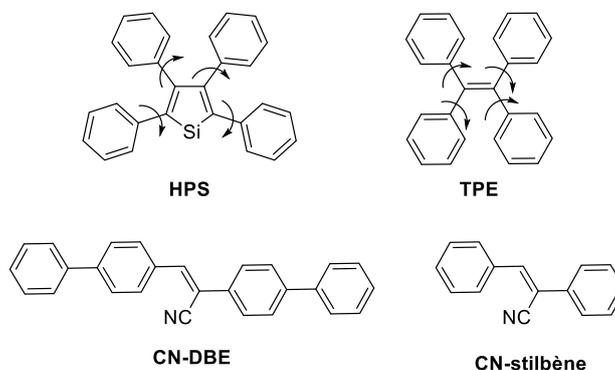


Schéma 4.7. Structure moléculaire de composé présentant l'effet AIE.

En 2002, Soo Young Park rapporte que des nanoparticules du composé cyano-dibiphényléthène CN-DBE (Schéma 4.7) présente une forte fluorescence tandis qu'en solution diluée aucune émission n'est observée.<sup>33</sup> Il interprète ce résultat en considérant une structure twistée de la molécule en solution avec de nombreuses possibilités de rotation intramoléculaire conduisant à une désexcitation non radiative. Pour expliquer la luminescence pour les nanoparticules, il reprend les travaux sur les agrégats de type J et H<sup>34</sup> développés par Curtis et *al.* sur des oligomères de dérivés du distyrylbenzène.<sup>35</sup> Ce dernier démontrait que les propriétés optiques d'absorption et d'émission pour les solides étaient fortement dépendantes des interactions intermoléculaires au sein du solide. Les agrégats de type H correspondant à un empilement co-facial de type  $\pi$ , présentent un décalage vers le bleu du spectre d'absorption et d'émission avec souvent des émissions très faibles.<sup>36</sup> Par contre les agrégats de type J avec des interactions latérales

(31) (a) Hecht, S.; Fréchet, J. M. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 74; (b) Zhu, X.; Gindre, D.; Mercier, N.; Frère, P.; Nunzi, J. M. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 906.

(32) (a) Hong, Y. N.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5361; (b) Mei, J.; Leung, N. L. C.; Kwok, R. T. K.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11718.

(33) An, B.-K.; Kwon, S.-K.; Jung, S.-D.; Park, S. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14410.

(34) Gierschner, J.; Park, S. Y. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 5818.

(35) Curtis, M. D.; Cao, J.; Kampf, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4318.

(36) Varghese, S.; Das, S. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 863.

présentent un décalage vers le rouge avec de plus fortes émissions. Dans le cas de CN-DBE le groupement cyano privilégie des interactions intermoléculaires latérales et donc la formation d'agrégats de type J fortement émissifs. Dans une revue récente sur l'effet AIE,<sup>37</sup> Ben Zong Tang conteste le fait que c'est la formation d'agrégats de type J (effet JAF, J-Aggregate formation) qui soit à l'origine de l'effet AIE. Il considère que la formation d'agrégats de type J permet dans certain cas comme CN-DBE de rigidifier la molécule via les interactions intermoléculaires induisant une restriction des mouvements intramoléculaires. C'est donc toujours l'effet RIM qui pour BZ Tang joue un rôle décisif sur l'effet AIE.

## 4.2. Luminophores basés sur l'unité cyano-vinylbenzofurane

Afin d'explorer les propriétés potentielles de fluorescence de composés construits à partir du motif benzofurane, démontrées par Mallet et *al.*<sup>16</sup> et Sun et *al.*<sup>27a</sup> (composés **D21** et **D22**, Schéma 4.6), nous avons développé une nouvelle famille de composés linéaires basés sur le motif cyano-vinylbenzofurane (Schéma 4.8) et étudié leurs propriétés de luminescence en solution et à l'état solide. Différents paramètres ont été comparés pour les propriétés optiques :

- Influence de l'incorporation du groupement cyano entre **20** et **21**,
- Influence du groupement aryl terminal entre **21**, **22**, et **23** ainsi qu'entre **25** et **16**
- Influence de la position relative du groupement cyano entre **23** et **24**
- Influence de l'allongement du système conjugué avec un furane entre **21** et **25** ainsi qu'entre **24** et **26**

Pour l'état solide comme les propriétés de fluorescence sont fortement dépendantes de l'empilement des molécules, il a été systématiquement recherché l'obtention de monocristaux de bonnes qualités analysables par la diffraction des rayons X.

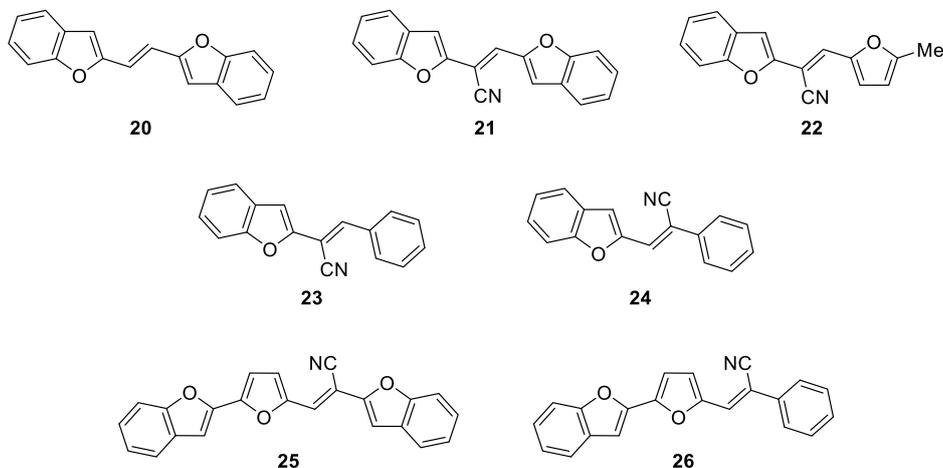


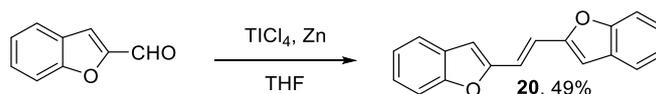
Schéma 4.8. Structure des luminophores **20-26** contenant le motif benzofurane.

### 4.2.1. Synthèse des luminophores.

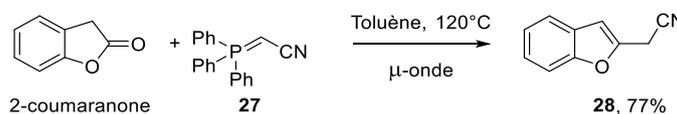
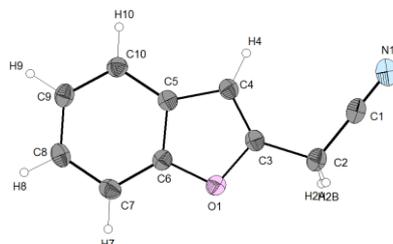
#### 4.2.1.a. Synthèse du benzofurane vinylène **20**.

Pour la synthèse du composé vinylique **20**, nous avons effectué un couplage réducteur de Mc Murry du 2-formylbenzofurane par le système  $\text{TiCl}_4/\text{Zn}$  (Schéma 4.9). La molécule cible est obtenue avec un rendement de 49 % et présente une seule configuration à priori E de la liaison éthylénique.

(37) Mei, J.; Hong, Y.; Lam, J. W. Y.; Qin, A.; Tang, Y.; Tang, B. Z. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5429.

Schéma 4.9. Synthèse du composé **20**.4.2.1.b. Synthèse des composés **21** à **24**.

La synthèse repose sur une condensation de Knoevenagel entre un aldéhyde aromatique et le 2-acétonitrilebenzofurane **28** (Schéma 4.10). Ce dernier est obtenu rapidement par réaction à chaud de la 2-coumaranone avec l'ylure stabilisé **27**.<sup>38</sup> Le temps de réaction, décrit par J. Chan et *al.* à reflux du xylène pendant 25h, est considérablement écourté à 15 min par activation microonde dans le toluène à 120 °C. Après purification par flash chromatographie, **28** est obtenu avec un rendement de 77 %. Des monocristaux de **28** ont été analysés par la diffraction des rayons X, confirmant la formation de l'unité benzofurane (Figure 4.2).

Schéma 4.10. Synthèse du 2-acétonitrilebenzofurane **28**.Figure 4.2. Vue ORTEP du 2-acétonitrilebenzofurane **28**.

Les aldéhydes aromatiques permettant d'obtenir les composés **21**, **22** et **23** par réaction de Knoevenagel avec **28** sont commerciaux (Tableau 4.1). La réaction de Knoevenagel s'effectue à température ambiante dans l'éthanol en présence d'une quantité catalytique de *t*BuONa. Après une quinzaine de minutes, le précipité obtenu est filtré, lavé avec un peu de méthanol pour donner le composé attendu sous forme d'une poudre microcristalline avec des rendements allant de 32 à 55 % (entrée 1 à 3). Le composé **24** est obtenu facilement avec un rendement de 77 % par la condensation de Knoevenagel entre le 2-formylbenzofurane et le phényl acétonitrile (entrée 4). Les spectres RMN proton des composés présentent un seul singulet correspondant au proton vinylique entre 7 et 8 ppm suggérant la présence d'un seul isomère.

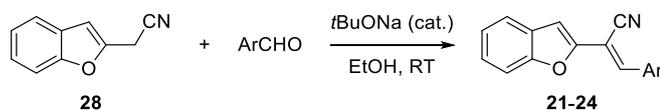
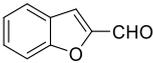
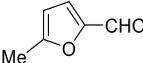
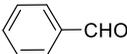
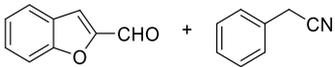
(38) Chan, J.; Elix, J.; Ferguson, B. *Aust. J. Chem.* **1975**, *28*, 1097.

Tableau 4.1. Condensation de Knoevenagel entre **18** et aldéhyde ArCHO : Rendement de la synthèse.

Entrée	ArCHO	Composé	Rendement (%)
1		<b>21</b>	55
2		<b>22</b>	45
3		<b>23</b>	32
4		<b>24</b>	77

4.2.1.c. Synthèse des composés étendus **25** et **26**.

La formation des composés **25** et **26**, nécessite la synthèse de l'aldéhyde **29** avec l'unité 2-furylbenzofurane. Pour cela, nous avons cherché dans un premier temps à exploiter directement le furaldéhyde pour le coupler avec le 2-bromobenzofurane (Schéma 4.11 et Tableau 4.2). En 2001, M. McClure *et al.* décrit le couplage direct régiosélectif du furaldéhyde sur des aryles bromés ou iodés.<sup>39</sup> Les réactions sont effectuées en utilisant un excès de furaldéhyde (3 équivalents) pour éviter les réactions d'homocouplage des dérivés halogénés et en chauffant à 110 °C pendant 10h dans le DMF en présence de 2 équivalents de KOAc et 1 équivalent de Bu<sub>4</sub>NBr, 5% molaire de PdCl<sub>2</sub> et 10% mol. de phosphine PCy<sub>3</sub>. En opérant dans les mêmes conditions en utilisant du 2-bromobenzofurane comme dérivé halogéné, le composé cible **29** n'a jamais été observé dans le milieu réactionnel. Par contre il a été mis en évidence la formation du dimère du benzofurane **30**. Un autre protocole utilisant de l'acétate de palladium comme catalyseur (5 % mol.) en présence d'acide pivalique PiVOH (30 % mol.), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2 équivalents) avec 1,5 équivalents de furaldéhyde par rapport au bromobenzofurane dans le DMA à 80 °C a conduit exclusivement à la formation du produit de homocouplage **30** avec un rendement de 30%.

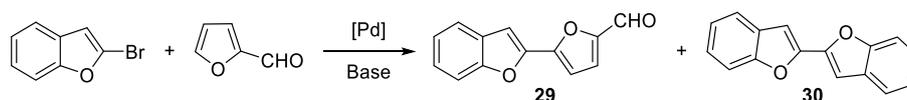


Schéma 4.11. Couplage direct entre le furaldéhyde et le bromobenzofurane.

Tableau 4.2. Procédures expérimentales pour le couplage.

Entrée	Nb équiv. furaldéhyde	Catalyseur	Base	Additif	Solvant (T °C)	Rdt <b>29</b> / Rdt <b>30</b>
1	3	PdCl <sub>2</sub> (5% mol.)	KOAc (2 éq.)	HBf <sub>4</sub> , Cy <sub>3</sub> P (10 % mol.) Bu <sub>4</sub> NBr (10 % mol.)	DMF (120 °C)	0 / 10 %
2	1,5	Pd(AcO) <sub>2</sub> (5% mol.)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (3 éq.)	PiVOH (30% mol.)	DMAC (80 °C)	0 / 30 %

(39) McClure, M. S.; Glover, B.; McSorley, E.; Millar, A.; Osterhout, M. H.; Roschangar, F. *Org. Lett.* **2001**, 3, 1677.

La synthèse de l'aldéhyde **29** est potentiellement possible par le couplage direct du benzofurane sur le bromofuraldéhyde (Schéma 4.12). Cependant, il est maintenant reconnu que l'arylation directe du benzofurane avec des bromoaryles n'est pas régiosélective sur la position 2 du furane et en général la réaction conduit à des mélanges de 2-aryl, 3-aryl et 2,3-diaryl benzofurane.<sup>40</sup> Ohta<sup>41</sup> en 1990 et Fagnou<sup>42</sup> en 2010 obtiennent des rendements inférieurs à 30 % pour coupler le benzofurane avec du bromobenzène ou du bromotoluène. Plus récemment, Schnürch a obtenu des rendements de couplage sur la position 2 du benzofurane avec des bromobenzènes substitués variant de 0 à 60 % selon le substituant et sa position sur le noyau phényle.<sup>43</sup> Il a utilisé pour cela de l'acétate de palladium en présence d'une phosphine très encombrée et PivOCs comme base. Il montre que dans ces conditions, la proportion en couplage sur la position 3 était réduite par contre le dérivé bis-aryle provenant de l'homocouplage des dérivés bromophényles peut se former. Un essai de couplage dans des conditions similaires a conduit à un mélange de produits, dans lequel le composé **29** n'a pas été détecté tandis que la présence du composé diformyl du difurane a été mise en évidence mais ce dernier n'a pas été isolé.

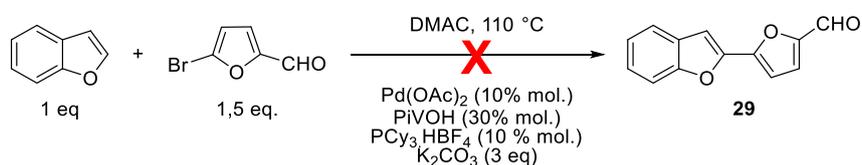
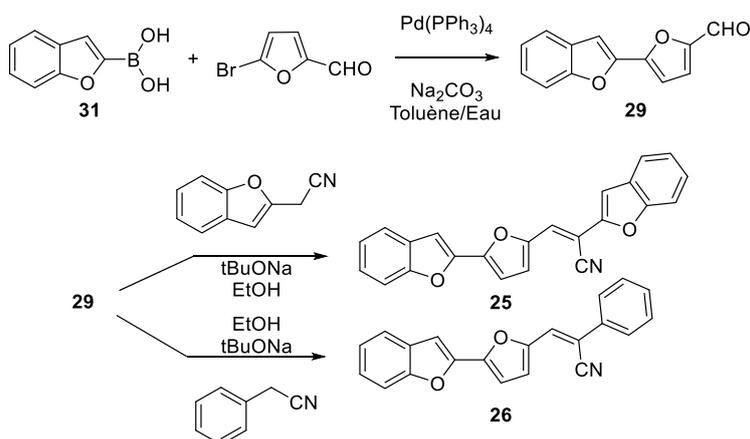


Schéma 4.12. Couplage direct entre le benzofurane et le bromofuraldéhyde.

Vu la difficulté pour effectuer des réactions de couplage direct avec l'unité benzofurane, le composé **29** a été synthétisé avec un rendement de 78 % par couplage de Suzuki entre le boronique du benzofurane **31** sur le bromofuraldéhyde (Schéma 4.13). Finalement les composés **26** et **27** ont été obtenus avec des rendements de 51 % et 52 % respectivement, par condensation de Knoevenagel entre l'aldéhyde **29** et les composés benzofurane acétonitrile ou le phényle acétonitrile.

Schéma 4.13. Synthèse du composé **29** et des composés étendus **25** et **26**.

(40) Bheeter, C. B.; Chen, L.; Soule, J.-F.; Doucet, H. *Cata. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 2005.

(41) Ohta, A.; Akita, Y.; Ohkuwa, T.; Chiba, M.; Fukunaga, R.; Miyafuji, A.; Nakata, T.; Tani, N.; Aoyagi, Y. *Heterocycles* **1990**, *31*, 1951.

(42) Liégault, B.; Lapointe, D.; Caron, L.; Vlassova, A.; Fagnou, K. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 1826.

(43) Dao-Huy, T.; Haider, M.; Glatz, F.; Schnürch, M.; Mihovilovic, M. D. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 8119.

### 4.3. Propriétés optiques des composés 20 – 26.

Les propriétés optiques d'absorption et d'émission des composés **20-26** ont été étudiées en solution dans l'éthanol à  $3.10^{-4}$  M et à l'état solide. Les données optiques ainsi que quelques données théoriques sont rassemblées dans le Tableau 4.3.

Tableau 4.3. Propriétés théoriques et optiques des composés **20-26**.

Composé	LUMO (eV) <sup>a</sup> HOMO (eV)	$\Delta E_{th}$ <sup>a</sup> (eV)	$\lambda_{max}$ <sup>b</sup> (nm)	$\epsilon$ <sup>b</sup>	$\lambda_{emi}$ (solu) <sup>c</sup> (nm)	$\Delta_{Stokes}$ <sup>c</sup> (nm)	$\Phi$ <sup>d</sup>	$\lambda_{emi}$ (solide) <sup>e</sup>
<b>20</b>	-1,81	3,40	355	56 800	374	0	46 %	425
	-5,21		374					
<b>21</b>	-2,44	3,12	390	34 900	424	30	9 %	550
	-5,56							
<b>22</b>	-2,11	3,26	380	35 200	415	35	< 2%	516
	-5,37							
<b>23</b>	-2,28	3,44	344	27 800	369	25	6 %	465
	-5,72							
<b>24</b>	-2,01	3,35	378	25 400	410	32	< 2%	490
	-5,36							
<b>25</b>	-2,48	2,82	431	36 400	481	50	2 %	575
	-5,30							
<b>26</b>	-2,34	3,05	395	27 600	438	43	< 2%	503
	-5,39							

<sup>a</sup> B3LYP 6-31G (d,p), <sup>b</sup>  $3.10^{-4}$  M dans l'éthanol, <sup>c</sup>  $5.10^{-4}$  M dans l'éthanol, <sup>d</sup> Standard coumarine 153 dans l'éthanol :  $\Phi_f = 0,38$  ou anthracène dans l'éthanol :  $\Phi_f = 0,27$ , <sup>e</sup> poudre microcristalline

#### 4.3.1. Calculs théoriques

Les niveaux HOMO, LUMO et le gap  $\Delta E_{th}$  des composés **20-26** ont été calculés avec Gaussian 09 (B3LYP – 6.311G(d,p)). La Figure 4.3 présente les résultats de l'optimisation pour les composés **20**, **21** et **25** et une représentation des niveaux HOMO et LUMO.

L'optimisation géométrique de tous les composés converge vers une conformation parfaitement plane. Le groupement cyano greffé sur la liaison éthylénique ne provoque pas de torsion du système conjugué. Pour le composé **20**, la HOMO et la LUMO sont entièrement délocalisées sur tout le système conjugué. Nous retrouvons les mêmes délocalisations pour le composé **21** avec pour la LUMO une forte participation du groupement cyano. Ainsi par rapport au composé **20**, le caractère accepteur du groupement cyano dans **21** stabilise plus fortement le niveau LUMO ( $\Delta_{LUMO} = -0,63$  eV entre **20** et **21**) que le niveau HOMO ( $\Delta_{HOMO} = -0,35$  eV), conduisant à une diminution du gap de 3.40 eV pour **20** à 3.12 eV pour **21**. L'insertion du furane pour le composé **25** n'induit aucune torsion, ainsi l'allongement du système conjugué conduit à une diminution du gap pour atteindre 2.82 eV. Le remplacement du benzofurane par un méthyl furane ou un phényle provoque une légère augmentation du gap de 0,14 eV entre **21** et **22** et de 0,32 eV entre **21** et **23**. Pour les systèmes plus étendus, le remplacement du benzofurane dans **25** par un phényle pour **26** conduit à une augmentation du gap de 0.23 eV. Le positionnement du groupement cyano près du phényle dans **24** plutôt que près du benzofurane dans **23**, apporte une légère diminution du gap de 0.09 eV.

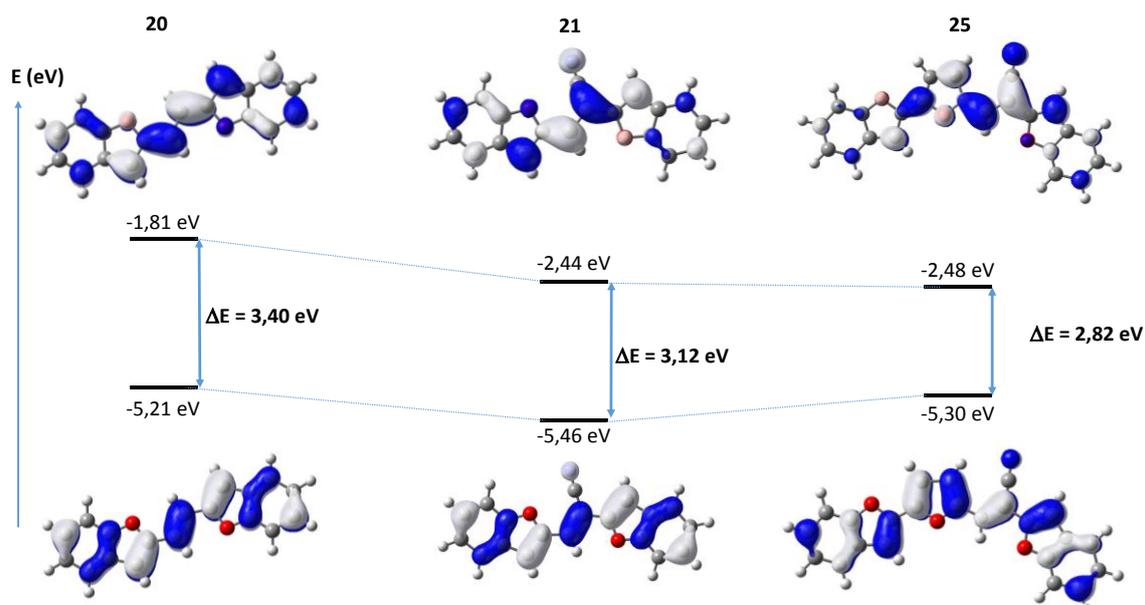


Figure 4.3. Représentation des niveaux HOMO et LUMO.

#### 4.3.2. Absorption et émission en solution dans l'éthanol

La Figure 4.4 représente les spectres d'absorption et d'émission des composés **20**, **21** et **26** effectués dans l'éthanol pour des concentrations de  $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>. Le composé benzofurane-vinylène **20** présente une structure fine vibronique très bien définie avec deux maxima à 374 et 355 nm ainsi qu'un épaulement à 338 nm. Son spectre d'émission est également bien structuré avec un maxima 374 nm et un épaulement 396 nm. Le déplacement de Stokes est quasiment nul. Une telle structure fine et un déplacement de Stokes très faible est caractéristique d'un système rigide obtenu en combinant la rigidification des unités benzofuranes avec la liaison éthylénique. L'insertion du groupement cyano sur la double liaison provoque pour le composé **21** une forte diminution de la structure fine mais également un décalage vers le rouge avec l'apparition d'un seul maximum bien défini à 390 nm et un épaulement à 410 nm. Le spectre de fluorescence présente un maximum à 426 nm soit un déplacement de Stokes de 36 nm. Ainsi le groupement cyano porté par la liaison éthylénique casse la rigidité du système conjugué probablement en permettant un désordre rotationnel du cycle aromatique proche du groupement cyano. Comme indiqué par les calculs théoriques, l'insertion du cyano diminue le gap, ce qui se traduit par un décalage vers le rouge des bandes d'absorption et d'émission de **21** par rapport à **20**. Entre **21** et **25**, l'extension du système conjugué avec l'insertion du cycle furane conduit à une diminution du gap qui se traduit par un décalage bathochrome de 40 nm de la bande d'absorption et de 56 nm pour le composé **25**. Le spectre d'émission présente un maxima à 481 nm et le déplacement de Stokes est de 50 nm.

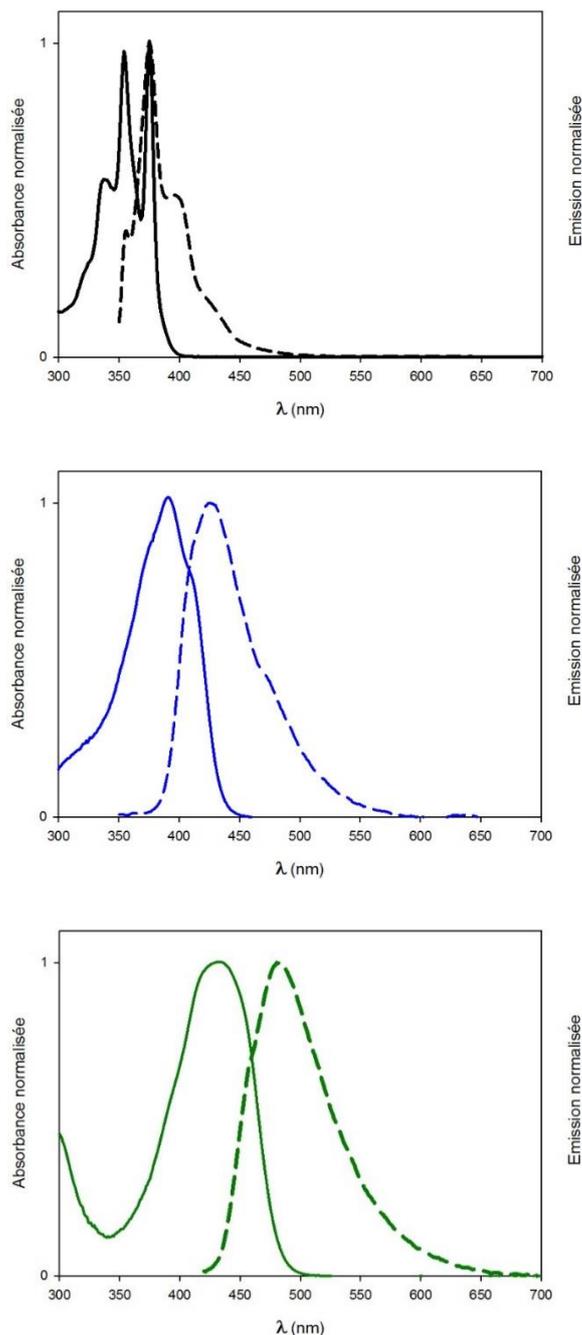


Figure 4.4. Spectres d'absorption et d'émission normalisés de **20** (noir), **21** (bleu) et de **26** (vert) en solution dans l'éthanol.

Pour les autres composés les spectres d'absorption et d'émission présentent une bande non structurée ainsi qu'un déplacement de Stokes entre 25 et 50 nm. Le caractère moins rigide de tous les composés ayant une unité cyanovinyle se traduit également par des rendements quantiques d'émission en solution dans l'éthanol  $\Phi$  très faibles. Alors que pour le composé **20**, le rendement quantique d'émission est de 46%, pour **21** il descend à moins de 5%. Visuellement sous excitation à 350 nm une solution de **20** dans l'éthanol à  $10^{-4}$  M exhibe une émission bleue très nette tandis que pour **21** à la même concentration une très faible émission bleue est observée.

## 4.3.3. Emission à l'état solide

L'évolution des propriétés d'émission lors de la formation d'agrégats pour les composés **20**, **21** et **26** a été comparée. La Figure 4.5 montre que l'augmentation de la proportion d'eau pour des solutions eau-éthanol conduit à une forte diminution de la fluorescence concomitante avec l'apparition d'une suspension solide dans le mélange. L'intensité de la fluorescence diminue fortement dès que le mélange atteint 80% en eau. Un tel comportement correspond au classique effet ACQ pour la fluorescence pour des composés rigides qui ont tendance à former des empilements compacts. On peut noter toutefois que pour **20** la fluorescence n'est pas totalement inhibée pour le solide. D'autre part le spectre d'émission pour les agrégats et pour le solide est légèrement décalé vers le rouge avec un maximum d'émission à 406 nm.

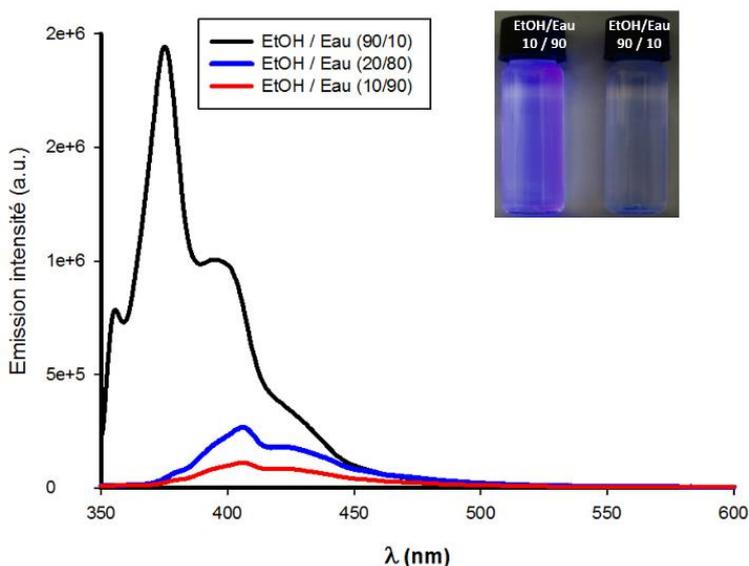


Figure 4.5. Evolution des propriétés d'émission de **20** en solution à  $10^{-4}$  M, photographie de l'émission sous excitation à 350 nm de solution de **20**.

Pour les composés **21** et **25** nous observons un comportement inverse (Figure 4.6 pour le composé **21**). En solution dans l'éthanol ces deux composés présentent une très faible émission et l'augmentation de la proportion en eau produit la formation d'une suspension solide en même temps qu'une augmentation des intensités d'émission. Ce comportement correspond à un effet AIE pour **21** et **25** avec des propriétés de luminescence plus importantes pour les agrégats que pour les composés en solution. Les spectres d'émission pour les agrégats ou les solides sont fortement décalés vers le rouge avec un maximum à 540 nm pour le composé **21** et à 570 nm pour le composé **25**. Ainsi comme montré par les photographies de la Figure 4.6, une légère émission bleue est observée pour la solution dans l'éthanol tandis qu'une forte émission jaune-verte est obtenue pour les agrégats.

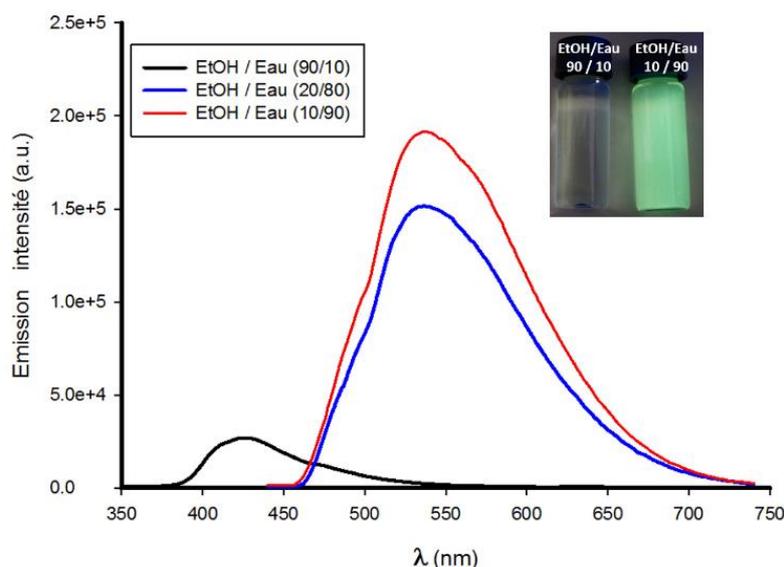


Figure 4.6. Evolution des propriétés d'émission de **21** en solution à  $10^{-4}$  M.

Les autres composés comportant l'unité cyanoéthylène possèdent un comportement analogue avec des émissions plus importantes à l'état solide qu'en solution. Toutefois la luminescence des différents composés pour les solides est plus ou moins importante selon les cycles aromatiques accrochés sur l'unité cyanoéthylène. Ne possédant pas de sphère d'intégration, les rendements quantiques de fluorescence n'ont pas pu être déterminés. Une comparaison qualitative des différentes émissions a été établie en mesurant les spectres d'émission dans les mêmes conditions (même réglage de l'appareil) pour la même quantité de poudre pour chacun des composés (Figure 4.7). Les couleurs des différentes émissions sont présentées sur la Figure 4.8. Les cristaux du composé **20** présentent une émission bleue assez intense avec un maximum à 425 nm. Pour les autres composés avec l'unité cyano-éthylène, ce sont les composés **23** et **24** possédant un groupement phényle terminale qui présentent les émissions les plus intenses dans le vert avec une bande large centrée à 460 nm pour **23** et 490 nm pour **24**. Le composé **21** avec le benzofurane terminal présente une émission jaune relativement intense avec un maxima à 545 nm. Lorsque l'on remplace le benzofurane par un méthyl furane pour **22**, l'intensité de l'émission diminue nettement et la couleur redevient verte avec un maximum à 515 nm. Pour les systèmes les plus étendus **25** et **26**, c'est encore avec un phényle terminal que l'intensité de l'émission est la plus grande. Pour **26** la couleur de l'émission est vert-jaune ( $\lambda_{\text{émi}} = 503$  nm) et devient jaune-orangée ( $\lambda_{\text{émi}} = 575$  nm) pour **25**.

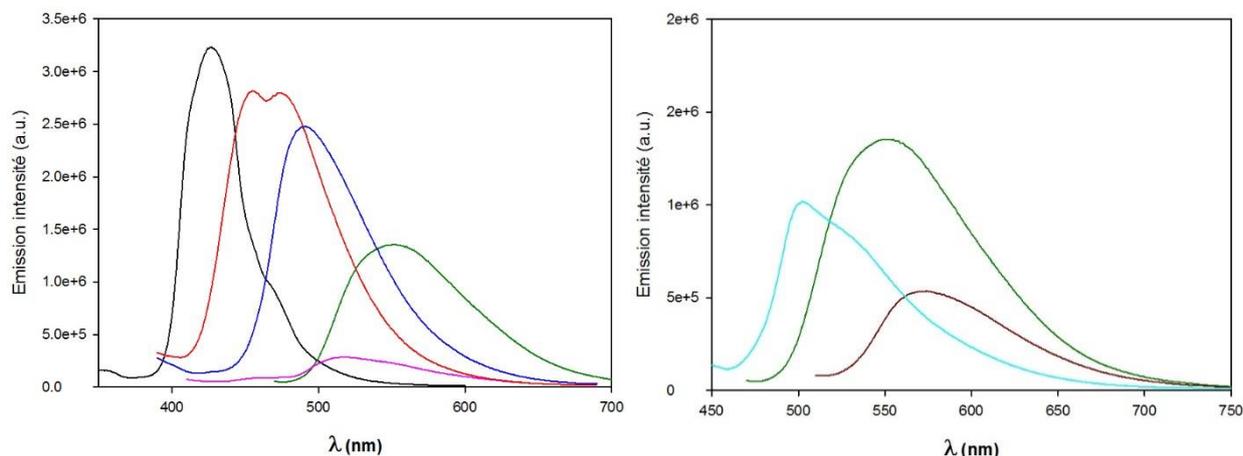


Figure 4.7. A gauche : Spectres d'émission pour les poudres microcristallines des composés **10** (noir,  $\lambda_{\text{ex}} = 350$  nm), **11** (vert,  $\lambda_{\text{ex}} = 400$  nm), **12** (violet,  $\lambda_{\text{ex}} = 380$  nm), **13** (rouge,  $\lambda_{\text{ex}} = 350$  nm) et **14** (bleu,  $\lambda_{\text{ex}} = 380$  nm). A Droite : spectres d'émission pour les poudres microcristallines des composés **11** (vert,  $\lambda_{\text{ex}} = 400$  nm), **15** (marron,  $\lambda_{\text{ex}} = 410$  nm) et **16** (cyan,  $\lambda_{\text{ex}} = 380$  nm).

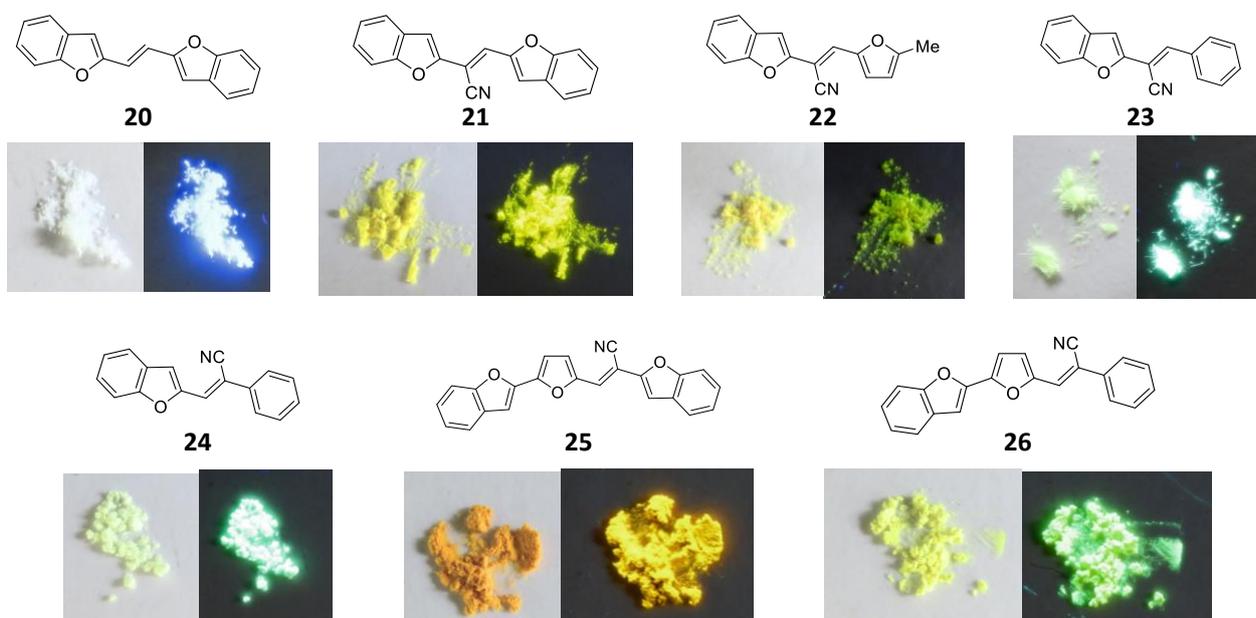


Figure 4.8. Couleur des poudres microcristallines des composés **20** – **26** sous éclairage naturel et émission sous éclairage à 350 nm)

#### 4.3.4. Structures RX des composés.

Tous les composés **20-26** sont obtenus sous forme cristalline avec des monocristaux de tailles très variables. Par évaporation lente d'une solution d'acétone ou d'un mélange éthanol-chloroforme des monocristaux de bonnes qualités ont été obtenus pour tous les composés sauf pour **23**. De l'étude des structures par la diffraction des RX, on peut dégager quelques généralités observées sur l'ensemble des structures. Comme montré sur la Figure 4.9, la configuration de la liaison éthylénique est E pour **20**, **21**, **22**, **25** et Z pour tous les deux autres composés. Les composés les plus petits **20**, **21**, **22** et **24** possèdent une conformation plane du système conjugué dans le solide. Pour les molécules plus étendues **25** et **26**, le motif benzofurane – furane est plan avec les deux cycles furanes qui prennent une orientation en anti l'un par rapport à l'autre. Pour **25**, l'unité benzofurane cyano-

éthylène se situe dans le plan défini par le furane. Par contre pour **26**, il existe une légère torsion de 35 ° du groupement phényle avec le cycle furane.

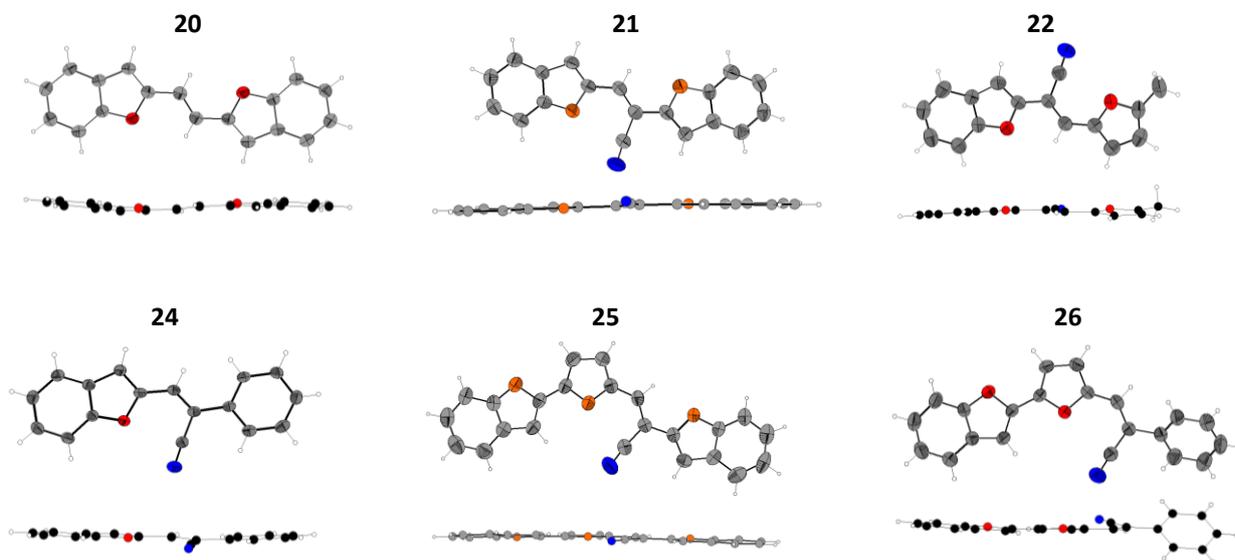


Figure 4.9. Vue ORTEP et vue de profil des composés **20-26**.

Pour les deux molécules **20** et **21** qui diffèrent seulement par la présence du groupement cyano, deux types d'empilement sont observés. Dans les cristaux du composé **20**, les molécules s'empilent suivant l'axe a avec un enchainement co-faciale décalé comme indiqué sur la Figure 4.10. Les interactions intermoléculaires avec des distances inférieures à 3,5 Å, représentées par des pointillés bleus, correspondent à des contacts latéraux entre atomes de carbone des cycles benzènes et atomes d'oxygène des furanes. Les chaînes ainsi formées se superposent le long de l'axe b, en présentant quelques contacts, représentés par des pointillés verts, entre atomes de carbone des cycles furanes et benzènes. Pour le composé **21**, les molécules présentent un empilement co-faciale suivant l'axe b avec de nombreux contacts interatomiques inférieurs à 3.5 Å, mettant en jeu des atomes des cycles benzofuranes ainsi que ceux de l'unité cyano-éthylène. Au bilan le type d'agencement obtenu pour le composé **20** met en jeu essentiellement des contacts latéraux entre les cycles benzofuranes tandis que pour **21**, les interactions intermoléculaires correspondent à des interactions de type  $\pi$ - $\pi$ .

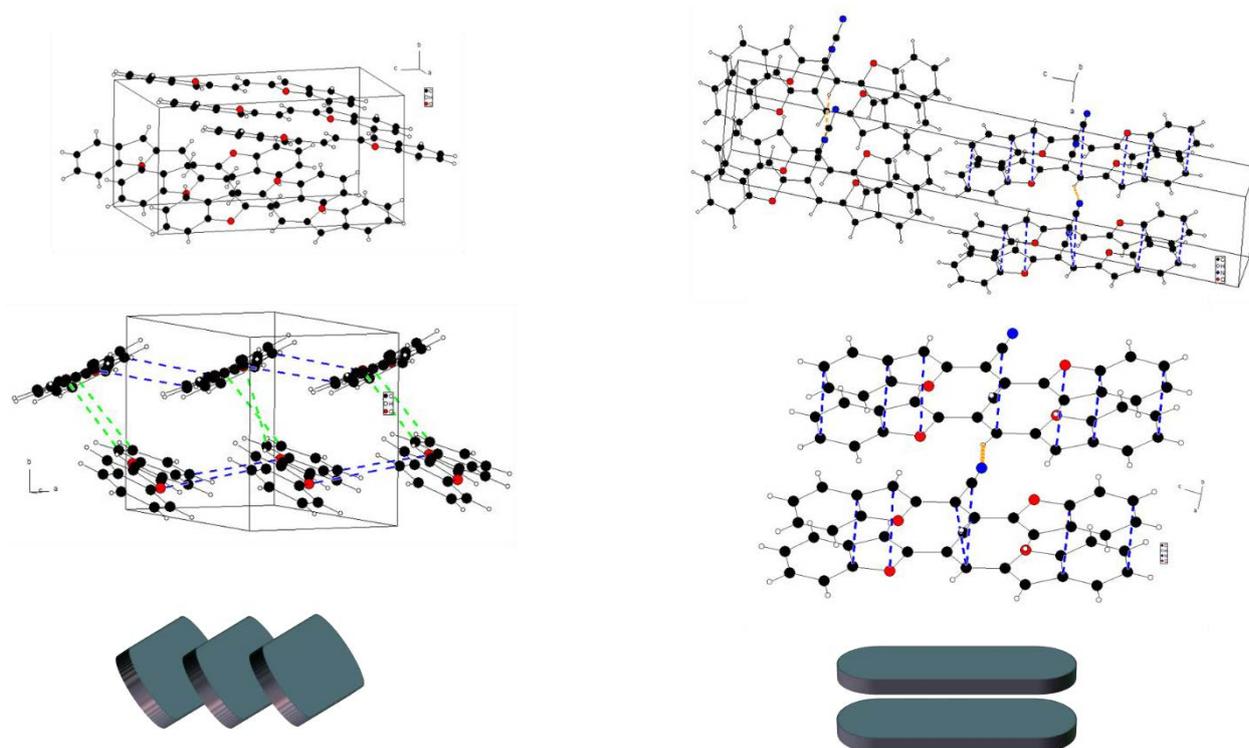


Figure 4.10. Structure RX de **20** (à gauche) et **21** (à droite) ; les distances intermoléculaires inférieures à 3,5 Å sont représentées par des pointillés bleus.

Comme indiqué sur la Figure 4.11, les composés **22** et **24** présentent également des interactions de type  $\pi$ - $\pi$  entre les unités benzofuranes. Pour **24** l'empilement est de type co-facial comme pour **21**. Par contre pour **22**, les molécules présentent un arrangement en tête bêche avec un décalage tel que les deux benzofuranes se superposent. Il n'y a aucune interaction mettant en jeu les groupements méthyl-furane.

Les groupements cyano des trois composés **21**, **22** et **24** possèdent la même propriété structurante en développant des liaisons hydrogène C-H...NC entre les atomes d'hydrogène de la liaison éthylénique et l'azote du cyano (Figure 4.12). Ces liaisons hydrogènes avec des distances  $d_{N-H}$  comprises entre 2,57 Å et 2,69 Å permettent d'établir des contacts latéraux entre les colonnes d'empilement.

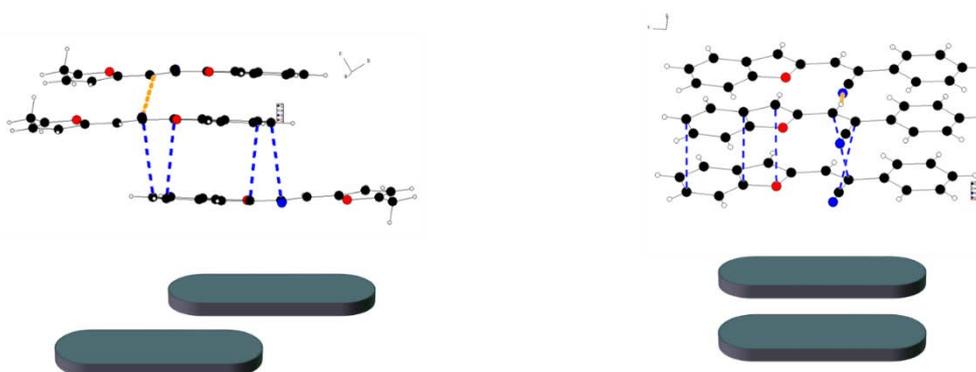


Figure 4.11. Empilements des molécules dans les structures **22** (gauche) et **24** (droite). Les distances intermoléculaires inférieures à 3,5 Å sont représentées par des pointillés bleus.

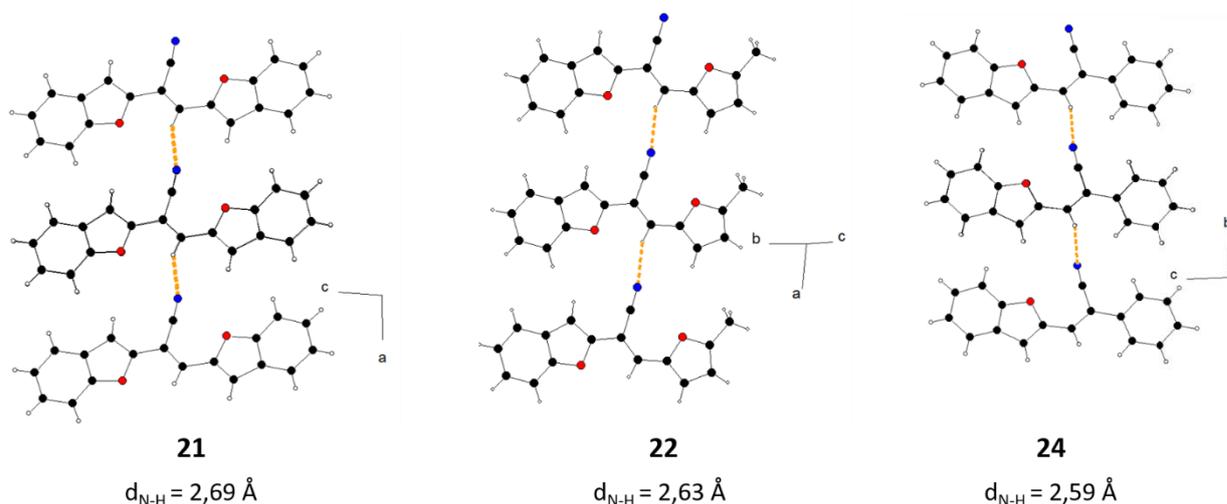


Figure 4.12. Liaisons Hydrogènes représentées par des pointillés orange dans les structures de **21**, **22** et **24**.

Les deux composés étendus **25** et **26** présentent deux types d'empilement très différents (Figure 4.13). Les molécules **25** s'empilent en présentant un décalage permettant des interactions entre les cycles benzofuranes et furanes. Il existe deux orientations pour les colonnes formées avec ce type d'empilement. Les colonnes présentent des contacts par liaisons hydrogènes entre l'azote du cyano et l'hydrogène d'un cycle furane. Pour le composé **26**, les molécules se positionnent en tête bêche pour s'empiler suivant l'axe a. Il existe aussi entre colonnes adjacentes des contacts par liaisons hydrogènes.

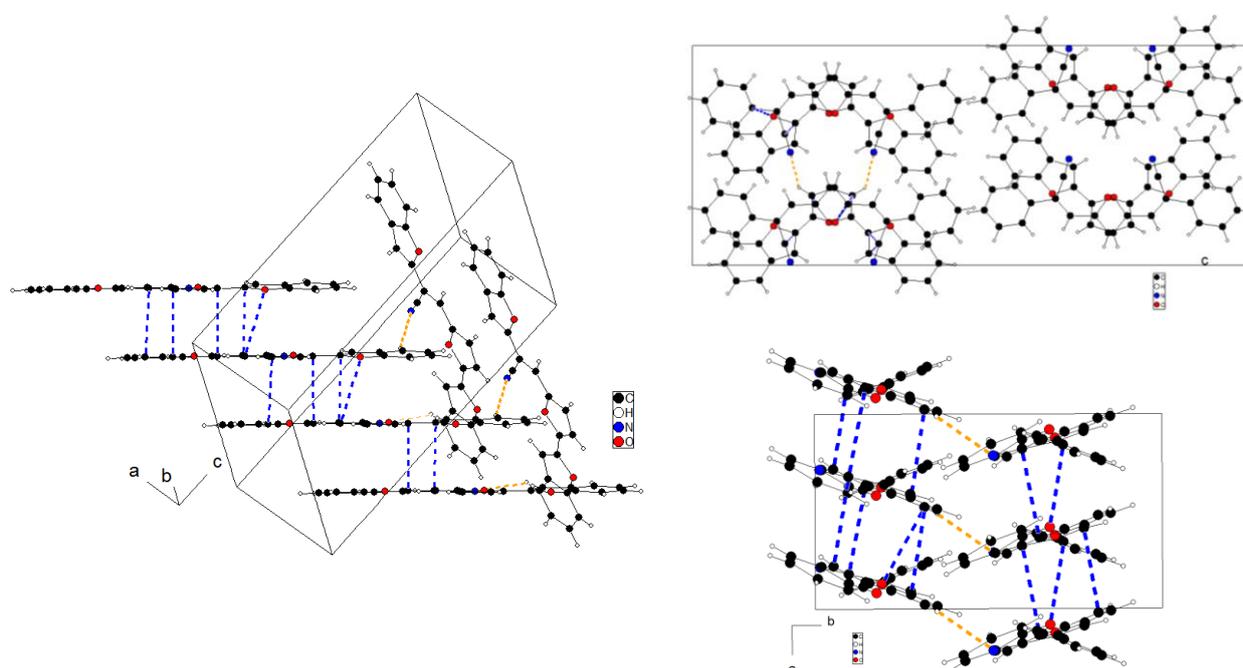


Figure 4.13. Empilements des molécules dans les structures **25** (gauche) et **26** (droite). Les distances intermoléculaires inférieures à 3,5 Å sont représentées par des pointillés bleus et les liaisons Hydrogènes par des pointillés orange.

#### 4.4. Relations structures – propriétés de luminescence en solution et à l'état solide.

Le composé **20** possède un comportement typique d'un dérivé de type stilbène avec une forte émission dans le bleu en solution. Sa structure fortement rigide imposée par les cycles benzofuranes limite les processus de désexcitation non radiative, en

particulier les modes rotationnels, conduisant ainsi à la fluorescence. A l'état solide, l'étude de la structure RX montre que les principales interactions se font par des interactions latérales et qu'il n'y a pas de fortes interactions  $\pi$ - $\pi$ . On se rapproche donc d'un agrégat de type J qui permet de maintenir une luminescence importante avec un décalage de l'émission vers le rouge.<sup>36</sup> Pour le composé **21**, la présence du groupement cyano induit une diminution de la rigidité de la molécule. En particulier le cycle benzofurane le plus proche du groupement cyano présentera un désordre rotationnel, processus de désexcitation non radiative qui entre en compétition avec la fluorescence. En solution ce composé ainsi que tous ceux possédant la liaison cyano-éthylène présenteront une fluorescence très faible. Il peut être noté que si la température de la solution est baissée pour diminuer le désordre rotationnel, la fluorescence augmente. Pour les solides, le groupement cyano intervient dans des interactions de type liaison hydrogène qui permettent de rigidifier la structure. D'autre part les groupements aromatiques sont également engagés dans des interactions intermoléculaires. Les mouvements de rotation intramoléculaire qui sont responsables de la désexcitation non radiative sont fortement diminués conduisant ainsi à une augmentation de la luminescence pour les solides ou dans des films. Toutefois pour le composé **21**, l'existence d'interactions  $\pi$ - $\pi$  importantes peut conduire à une luminescence plus faible du fait de la formation d'excimère. Pour le composé **22** dont les cristaux présentent une très faible émission, des rotations intramoléculaires du groupement méthyl-furane, qui n'est pas engagé dans des interactions intermoléculaires, doivent perdurer à température ambiante.

#### 4.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons développé une nouvelle série de molécules basées sur le cycle benzofurane. Des condensations de Knoevenagel simples et rapides ont été effectuées en exploitant le 2-acétonitrile-benzofurane. Par contre pour coupler un cycle furane sur le benzofurane, les méthodes par arylation directe n'ont pas fonctionné et il a fallu utiliser un couplage de Suzuki. L'introduction concomitante du groupement cyano et d'un cycle benzofurane a permis d'obtenir des matériaux qui présentent une fluorescence beaucoup plus importante à l'état solide qu'en solution. Une étude structurale systématique des différents composés montre que les cycles benzofuranes interviennent dans des interactions intermoléculaires pour former des empilements de molécules. Les groupements cyano ont également un caractère structurant en développant des liaisons hydrogènes entre les empilements.

## 4.6. Références.

- (1) (a) Bunz, U. H. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5037; (b) Gidron, O.; Bendikov, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2546.
- (2) Gidron, O.; Diskin-Posner, Y.; Bendikov, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2148.
- (3) March, J. *Advanced Organic Chemistry*, 4th ed.; Wiley-Intersciences, 1992.
- (4) Gidron, O.; Dadvand, A.; Sheynin, Y.; Bendikov, M.; Perepichka, D. F. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1976.
- (5) Gidron, O.; Dadvand, A.; Wei-Hsin Sun, E.; Chung, I.; Shimon, L. J. W.; Bendikov, M.; Perepichka, D. F. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 4358.
- (6) Ando, S.; Nishida, J.; Fujiwara, E.; Tada, H.; Inoue, Y.; Tokito, S.; Yamashita, Y. *Synth. Met.* **2006**, *156*, 327.
- (7) Miyata, Y.; Terayama, M.; Minari, T.; Nishinaga, T.; Nemoto, T.; Isoda, S.; Komatsu, K. *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 1492.
- (8) Alévêque, O.; Frère, P.; Leriche, P.; Breton, T.; Cravino, A.; Roncali, J. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3648.
- (9) (a) Woo, C. H.; Beaujuge, P. M.; Holcombe, T. W.; Lee, O. P.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15547; (b) Yiu, A. T.; Beaujuge, P. M.; Lee, O. P.; Woo, C. H.; Toney, M. F.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2180.
- (10) Bijleveld, J. C.; Karsten, B. P.; Mathijssen, S. G. J.; Wienk, M. M.; de Leeuw, D. M.; Janssen, R. A. J. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 1600.
- (11) Jin, X.-H.; Sheberla, D.; Shimon, L. J. W.; Bendikov, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2592.
- (12) Gandini, A.; Belgacem, M. N. *Monomers, polymers and composites from renewable resources*; Elsevier, 2008.
- (13) Gidron, O.; Varsano, N.; Shimon, L. J. W.; Leitus, G.; Bendikov, M. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6256.
- (14) Oniwa, K.; Kanagasekaran, T.; Jin, T.; Akhtaruzzaman, M.; Yamamoto, Y.; Tamura, H.; Hamada, I.; Shimotani, H.; Asao, N.; Ikeda, S.; Tanigaki, K. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 4163.
- (15) (a) Khanam, H.; Shamsuzzaman *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, *97*, 483; (b) Hiremathad, A.; Patil, M. R.; K. R. C.; Chand, K.; Santos, M. A.; Keri, R. S. *RSC Advances* **2015**, *5*, 96809.
- (16) Mallet, C.; Didane, Y.; Watanabe, T.; Yoshimoto, N.; Allain, M.; Videlot-Ackermann, C.; Frère, P. *ChemPlusChem* **2013**, *78*, 459.
- (17) Bharath, D.; Chithiravel, S.; Sasikumar, M.; Chereddy, N. R.; Shanigaram, B.; Bhanuprakash, K.; Krishnamoorthy, K.; Rao, V. J. *RSC Advances* **2015**, *5*, 94859.
- (18) Walker, B.; Tamayo, A. B.; Dang, X.-D.; Zalar, P.; Seo, J. H.; Garcia, A.; Tantiwivat, M.; Nguyen, T.-Q. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3063.
- (19) Li, W.; Kelchtermans, M.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 15150.
- (20) Yassin, A.; Leriche, P.; Allain, M.; Roncali, J. *New J. Chem.* **2013**, *37*, 502.
- (21) (a) Han, P.; Gong, X.; Lin, B.; Jia, Z.; Ye, S.; Sun, Y.; Yang, H. *RSC Advances* **2015**, *5*, 50098; (b) Odajima, T.; Ashizawa, M.; Konosu, Y.; Matsumoto, H.; Mori, T. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 10455; (c) Kang, H.; An, S. Y.; Walker, B.; Song, S.; Kim, T.; Kim, J. Y.; Yang, C. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 9899.
- (22) Carter, K. P.; Young, A. M.; Palmer, A. E. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 4564.
- (23) Maruyama, S.; Kikuchi, K.; Hirano, T.; Urano, Y.; Nagano, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10650.
- (24) Kandaz, M.; Güney, O.; Senkal, F. B. *Polyhedron* **2009**, *28*, 3110.
- (25) Oter, O.; Ertekin, K.; Kirilmis, C.; Koca, M.; Ahmedzade, M. *Sens. Actuat. B-Chem.* **2007**, *122*, 450.
- (26) Kanamori, T.; Ohzeki, H.; Masaki, Y.; Ohkubo, A.; Takahashi, M.; Tsuda, K.; Ito, T.; Shirouzu, M.; Kuwasako, K.; Muto, Y.; Sekine, M.; Seio, K. *Chembiochem* **2015**, *16*, 167.
- (27) (a) Qiu, J.-X.; Li, Y.-X.; Yang, X.-F.; Nie, Y.; Zhang, Z.-W.; Chen, Z.-H.; Sun, G.-X. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 5954; (b) Qiu, J.-X.; Li, Y.-X.; Miao, J.-L.; Zhang, Z.-W.; Chen, Z.-H. *Synth. Met.* **2015**, *199*, 353.
- (28) Shin, E. J.; Jung, H.-S. *J. Photoch. Photobio. A* **2005**, *173*, 195.
- (29) Nazir, R.; Meiling, T. T.; Cywiński, P. J.; Gryko, D. T. *Asian J. Org. Chem.* **2015**, *4*, 929.
- (30) Hong, Y.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Chem. Commun.* **2009**, 4332.
- (31) (a) Hecht, S.; Fréchet, J. M. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 74; (b) Zhu, X.; Gindre, D.; Mercier, N.; Frère, P.; Nunzi, J. M. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 906.
- (32) (a) Hong, Y. N.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5361; (b) Mei, J.; Leung, N. L. C.; Kwok, R. T. K.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11718.
- (33) An, B.-K.; Kwon, S.-K.; Jung, S.-D.; Park, S. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14410.
- (34) Gierschner, J.; Park, S. Y. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 5818.
- (35) Curtis, M. D.; Cao, J.; Kampf, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4318.
- (36) Varghese, S.; Das, S. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 863.
- (37) Mei, J.; Hong, Y.; Lam, J. W. Y.; Qin, A.; Tang, Y.; Tang, B. Z. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5429.
- (38) Chan, J.; Elix, J.; Ferguson, B. *Aust. J. Chem.* **1975**, *28*, 1097.
- (39) McClure, M. S.; Glover, B.; McSorley, E.; Millar, A.; Osterhout, M. H.; Roschangar, F. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1677.
- (40) Bheeter, C. B.; Chen, L.; Soule, J.-F.; Doucet, H. *Cata. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 2005.

- (41) Ohta, A.; Akita, Y.; Ohkuwa, T.; Chiba, M.; Fukunaga, R.; Miyafuji, A.; Nakata, T.; Tani, N.; Aoyagi, Y. *Heterocycles* **1990**, *31*, 1951.
- (42) Liégault, B.; Lapointe, D.; Caron, L.; Vlassova, A.; Fagnou, K. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 1826.
- (43) Dao-Huy, T.; Haider, M.; Glatz, F.; Schnürch, M.; Mihovilovic, M. D. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 8119.

## **Conclusion Générale**

Le remplacement des énergies fossiles par des énergies propres doit être réalisé dans un cadre où le cycle de vie des technologies utilisées pour produire de l'énergie respecte le développement durable. La fabrication, le fonctionnement ainsi que la fin de vie doivent être maîtrisés pour ne pas perdre le bénéfice de l'énergie propre en créant des dommages environnementaux. La contribution de cette thèse se situe très en amont du développement industriel sur la synthèse des matériaux semi-conducteurs utilisés dans les cellules solaires, par une réflexion sur les voies de synthèses les plus propres possibles pour l'obtention de ces matériaux moléculaires ou polymères.

Le cahier des charges pour élaborer de tels matériaux impose des caractéristiques telles que les niveaux HOMO et LUMO soient adaptés par rapport aux niveaux LUMO du matériau accepteur et au travail de sortie de l'électrode, mais également une bonne mobilité des charges, ainsi que des propriétés optiques les plus complètes possibles. Ainsi au cours de cette thèse, trois nouvelles familles de molécules conjuguées et une famille de polymère ont été synthétisées par arylation directe et condensation de Knoevenagel. Ces composés ont ensuite été testés en tant que matériau donneur dans des cellules photovoltaïques organiques.

Dans un premier temps, nous avons synthétisé des molécules de type donneur-accepteur à base de thiophènes avec différents substituants sur les positions 3 et 4. Pour l'élaboration de ces molécules, deux étapes clés ont été utilisées : l'arylation directe et la condensation de Knoevenagel. L'arylation directe s'est avérée non régiosélective lors des réactions avec les deux positions alpha libres du thiophène. Ce contretemps n'est pas problématique, puisque l'introduction d'un aldéhyde sur ces mêmes thiophènes est par contre régiosélective. L'arylation directe entre la Br-TPA et les thiophènes 3,4-disubstitués protégés par un aldéhyde en position 2 a pu être réalisée avec de bons rendements après une étude méthodologique. En présence de groupements hexyloxy et cyano, il est nécessaire de protéger l'aldéhyde en acétal sinon il se dégrade avec les conditions basiques. L'utilisation du catalyseur de Pearlman, catalyseur hétérogène, a permis d'obtenir de très bons rendements. Le calcul du facteur E, dans le cas du catalyseur de Pearlman, met en évidence une réduction non négligeable de la part des déchets par rapport à des voies organométalliques classiques. Enfin une étape de Knoevenagel a permis de fournir des composés donneur accepteur après insertion du malononitrile (**DA**) et du trifluorométhylbenzèneacétonitrile (**DB**). Une troisième famille (**DAD**) a pu être obtenue après condensation des aldéhydes avec un diaminobenzodifurane. Concernant, les propriétés électroniques des trois familles de composés (**DA**, **DB** et **DAD**), nous observons que la substitution par le cyano et par l'hexyloxy conduit à un décalage bathochrome. Elle permet également de stabiliser fortement le niveau LUMO, par contre elle n'a pratiquement pas d'effet sur le niveau HOMO. Bien que ces nouveaux composés présentent de bonnes propriétés électroniques, la réalisation de cellules solaires montre que les composés substitués sont moins efficaces que leurs homologues non substitués. Toutefois, le mélange de **DA1** et **DA2** présentant une complémentarité optique permet la réalisation d'un mélange de matériaux donneurs qui donne un rendement de photoconversion de 3%, supérieur aux composés seuls. Les deux autres familles ont également montré des effets photovoltaïques avec cependant une moindre performance.

L'hétéoarylation directe a également été utilisée pour la synthèse de polythiophènes 3,4-disubstitués avec comme groupement électro-accepteur, le cyano et comme groupement électro-donneur un alcoxy ou un thioéther. Afin d'obtenir des matériaux facilement manipulables, il est nécessaire d'avoir d'importantes chaînes solubilisantes. Les polymères obtenus de faible poids moléculaires présentent une importante stabilisation du niveau de la HOMO et de la LUMO par rapport au P3HT. Les

polymères avec la chaîne alcoxy possèdent un gap plus faible que le polymère avec la chaîne thioéther. Cet écart proviendrait d'une mauvaise conjugaison due à une répulsion S---S défavorables qui induit des torsions dans le système conjugué. Ces polymères testés en tant que matériau donneur dans des dispositifs solaires conduisent à de faibles performances photovoltaïques, 0,34 % pour le meilleur. Ces photoconversions décevantes sont attribuées à des niveaux énergétiques défavorables par rapport à ceux de l'accepteur .

En perspectives de ce travail, il serait intéressant d'utiliser le monomère thiophène 3,4-disubstitués possédant un caractère électro-accepteur avec des monomères électro-donneurs tels que le benzodifurane ou benzodithiophène pour la synthèse de copolymères par arylation directe. L'effet de l'ajout d'un groupement électro-donneur conduirait à une déstabilisation des niveaux HOMO et LUMO qui deviendraient normalement plus en adéquation avec les niveaux énergétiques des dérivés du fullerène. Une autre perspective serait à l'inverse de renforcer le caractère accepteur avec un monomère électro-accepteur comme le dicétopyrrolopyrrole pour conduire alors à des matériaux accepteurs.

Un travail exploratoire sur des luminophores basés sur l'unité cyano-vinylbenzofurane montre en fonction de la présence du groupement cyano, des comportements en solution et à l'état solide différents. En effet, l'absence de cyano permet l'obtention de composé présentant une importante fluorescence en solution et à l'état solide. Toutefois, la formation d'agrégat conduit à une forte diminution de la fluorescence. Au contraire, pour les composés substitués par un cyano, un effet inverse est observé. Dans ce cas la formation d'agrégats entraîne une augmentation de la fluorescence (effet AIE), ainsi qu'un décalage important de la bande d'émission vers le rouge. En jouant sur la structure des dérivés aromatiques associés au motif cyano-vinylbenzofurane, toute une série de luminophores allant du bleu à l'orange ont été obtenus. La bonne qualité des cristaux présentant une forte émission est actuellement à la base de travaux sur la formation de lasers organiques cristallins.

## **Experimental Part**

## **General Informations**

All reagents from commercial sources were used without further purification. Solvents were dried and purified using standard techniques. Column chromatography was performed with analytical-grade solvents using Aldrich silica gel (technical grade, pore size 60 Å, 230-400 mesh particle size). Flexible plates ALUGRAM® Xtra SIL G UV254 from MACHEREY-NAGEL were used for TLC. Compounds were detected by UV irradiation (Bioblock Scientific) or staining with diiodine, unless otherwise stated.

NMR spectra were recorded with a Bruker AVANCE III 300 ( $^1\text{H}$ , 300 MHz and  $^{13}\text{C}$ , 75 MHz) and Bruker AVANCE DRX 500 ( $^1\text{H}$ , 500 MHz,  $^{13}\text{C}$ , 125 MHz and  $^{119}\text{Sn}$  186 MHz). Chemical shifts are given in ppm relative to TMS ( $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ ) or tetramethyltin ( $^{119}\text{Sn}$ ) and coupling constants  $J$  in Hz. Residual non-deuterated solvent was used as an internal standard.

Infrared spectra were recorded on a Bruker spectrometer Vertex 70.

UV-Vis absorption and emission spectra were recorded at room temperature on a Perkin Elmer Lambda 950 spectrometer and a PTI spectrofluorimeter mod. Quanta Master 1 coupled with a thermostat, using a Xenon lamp (70 W) as source and slits of 1 nm in a conventional quartz cell (light pass 10 mm).

Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization was performed on MALDI-TOF MS BIFLEX III Bruker Daltonics spectrometer using dithranol, DCTB as matrix.

Cyclic voltammetry was performed using a Biologic SP-150 potentiostat with positive feedback compensation in dichloromethane solutions purchased from Carlo Erba (HPLC grade). Tetrabutylammonium hexafluorophosphate (0.1 M as supporting electrolyte) was purchased from Sigma-Aldrich. Solutions were degassed by argon bubbling prior to each experiment. Experiments were carried out in a one-compartment cell equipped with platinum working microelectrode ( $\varnothing = 2$  mm) and a platinum wire counter electrode. An  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  (0.01 M in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) electrode was used as reference and checked against the ferrocene/ferricinium couple ( $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ) before and after each experiment.

Elemental analyses were performed with a thermo-electron instrument (FLASH 2000, Thermo Scientific).

DSC and TGA were performed with TA Instruments Q20 and Q500 respectively.

X-ray single-crystal diffraction data were collected on a BRUKER-NONIUS KappaCCD diffractometer, equipped with a graphite monochromator utilizing  $\text{MoK}\alpha$  radiation. The structures were solved by direct methods and refined on F2 by full-matrix least-squares method, using SHELX- 97 package (G.M. Sheldrick, 1998). All non-H atoms were refined anisotropically and the H atoms were included at calculated positions without refinement. The Absorption was corrected by SADABS program (Bruker AXS area detector scaling and absorption correction, v2008/1, Sheldrick, G.M. (2008)).

Number average molecular weight ( $M_n$ ) and PDI were estimated from size exclusion chromatography, performed using HPLC grade chloroform at a flow rate of 1.0 mL/min on Viscogel column at 40°C using a Viscotek GPC Max VE 2001 separation module and a Viscotek VE 3580 RI detector. The instrument was calibrated with polystyrene standards (1050–3,800,000 g/mol) and data was analyzed using OmniSec software.

Atomic force microscopy (AFM) images were obtained by using a NanoObserver (CSInstrument) in tapping mode under ambient conditions. Image processing were obtained by using Gwyddion Software. The thin films of AFM samples were prepared like solar cells and annealed at different temperatures separately for 15 min under  $\text{N}_2$  atmosphere.

Preparation of the solar cells: Indium-tin oxide coated glass slides of 24×25×1.1 mm with a sheet resistance of  $RS = 10 \Omega/\text{sq}$  were purchased from VisionTek Systems Ltd. The substrates were scrubbed using dishwashing soap before being cleaned by a series of ultrasonic treatments for 15 min in distilled water, acetone, isopropanol. Once dried under a steam of nitrogen, a UV-ozone plasma treatment (UV/Ozone ProCleaner Plus, Bioforce Nanosciences) was performed for 15 min. A filtered aqueous solution of

poly(3,4-ethylenedioxy-thiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS; Clevios P VP. AI 4083) through a 0.45  $\mu\text{m}$  RC membrane (Millex®) was spun-cast onto the patterned ITO surface at 5000 rpm for 40 s before being baked at 115°C for 15 min. The best devices were obtained with films spun-cast from chloroform solutions at 6000 rpm containing 10 mg/mL of material(s). Finally, OSCs were completed by the successive thermal deposition of  $\text{C}_{60}$  (30 nm) and aluminum (100 nm) at a pressure of  $10^{-6}$  Torr through a shadow mask defining two cells of 27  $\text{mm}^2$  each. J vs V curves were recorded in the dark and under illumination using a Keithley 236 source-measure unit and a home-made acquisition program. The light source is an AM1.5 Solar Constant 575 PV simulator (Steuernagel Lichttechnik, equipped with a metal halogen lamp). The light intensity was measured by a broad-band power meter (13PEM001, Melles Griot). EQE was recorded under ambient atmosphere using a halogen lamp (Osram) with an Action Spectra Pro 150 monochromator, a lock-in amplifier (Perkin-Elmer 7225) and a S2281 photodiode (Hamamatsu).

Space charge limited current (SCLC) measurements: A solution of molecular donor (10 mg/mL) in chloroform was spun cast at 1500 rpm on the above described PEDOT: PSS substrates to provide organic layers of ca 80 nm. Gold cathodes (150 nm) were thermally evaporated under a vacuum of  $10^{-6}$  Torr, through a shadow mask defining actives area of 12.60  $\text{mm}^2$ , 3.10  $\text{mm}^2$  and 0.78  $\text{mm}^2$  per substrates. Hole mobilities were evaluated using the Mott-Gurney law, ie,  $J_{\text{SCLC}} = (9/8)\epsilon_0\epsilon_r\mu_h(V^2/d^3)$  where  $\epsilon_r$  is the static dielectric constant of the medium ( $\epsilon_r = 3$ ) and d, the thickness of the active layer.<sup>1</sup>

---

(1) Wang, Z. B.; Helander, M. G.; Greiner, M. T.; Qiu, J.; Lu, Z. H. *J. Appl. Phys.* **2010**, *107*, 034506.

## **Experimental Part - Chapter II**

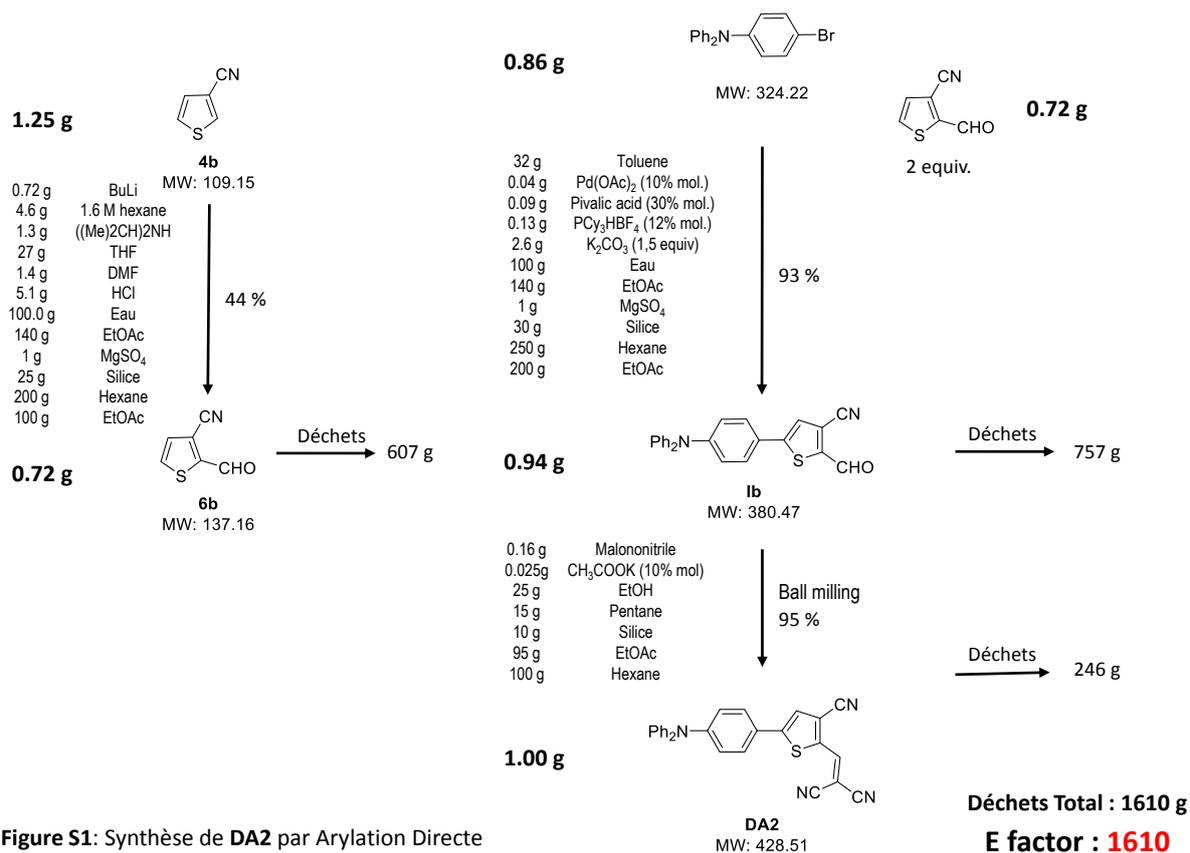


Figure S1: Synthèse de DA2 par Arylation Directe

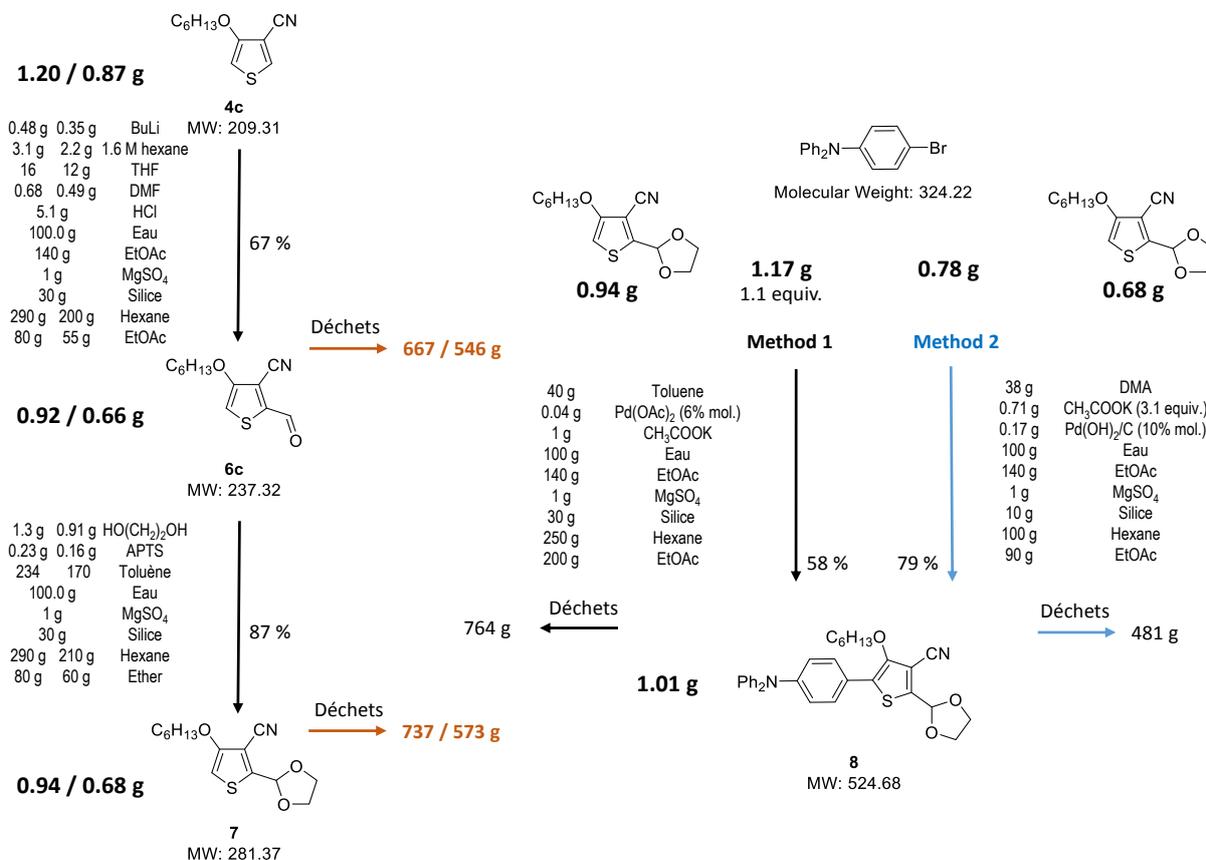


Figure S2: Synthèse de 8 par Arylation directe

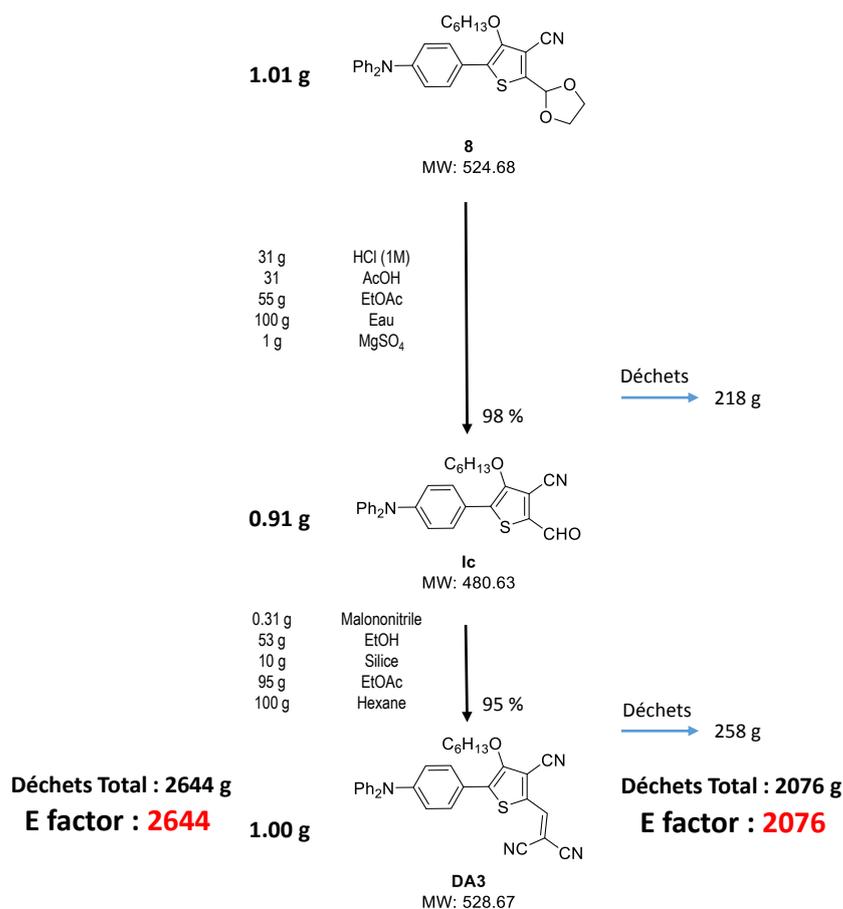
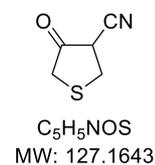


Figure S3: Synthèse de DA3 par Arylation directe

#### 4-oxotetrahydrothiophene-3-carbonitrile - 1<sup>1</sup>

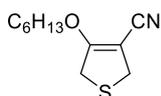


To a solution of sodium methoxide freshly prepared in methanol (15.30 g of Na in 130 mL of dry methanol), methyl thioglycolate (40 mL, 0.45 mol) was added dropwise at 0°C under atmosphere argon. Then distilled acrylonitrile (45 mL g, 0.68 mol) was added dropwise and the mixture was keep under agitation during 5 min, before heated at reflux for 1 hour. A white precipitate was filtered and washed with petroleum ether, then the residue was diluted with water. The aqueous solution was acidified with HCl solution (2 M) until pH = 2. The product was extracted with diethyl ether and dried over MgSO<sub>4</sub>. Evaporation of the solvent and purification through silica gel using petroleum ether and dichloromethane (1/1) as eluent gave 25.5 g of a white solid (yield: 45%).

NMR <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 3.66 (dd, 1H, J=7.9 Hz, J=10.7 Hz), 3.41 (s, 2H), 3.35 (dd, 1H, J=7.9 Hz, J=11.9 Hz), 3.28 (dd, 1H, J=10.7 Hz, J=11.9 Hz).

NMR <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 201.0, 114.7, 41.1, 36.3, 29.4.

(1) Baraldi, P. G.; Barco, A.; Benetti, S.; Manfredini, S.; Pollini, G. P.; Simoni, D.; Zanirato, V. *Tetrahedron* **1988**, *44*, 6451.

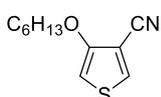
**4-(hexyloxy)-2,5-dihydrothiophene-3-carbonitrile - 3<sup>2</sup>**

C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>NOS  
MW: 211.3238

To a solution of 4-oxotetrahydrothiophene-3-carbonitrile (4.03 g, 31.72 mmol) in dimethylformamide (30 mL), cesium carbonate (13.48 g, 41.38 mmol, 1.30 eq) and hexyl methanesulfonate (7.51 g, 41.65 mmol, 1.31 eq) was added. The mixture was irradiated in CEM microwave oven (P: 200 W, T: 130°C) for 2 min. The mixture was poured into water, neutralized with diluted HCl (2M) and extracted with ethyl acetate (2 times). The organic layer was washed with saturated solution of NaCl, water and dried over MgSO<sub>4</sub>. The solvent was evaporated and the crude was purified through silica gel (petroleum ether/ether 9/1) to give a pale yellow oil (6.12 g, yield: 91 %).

NMR <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 4.28 (t, 2H, J=6.6 Hz), 3.74 (s, 4H), 1.64-1.73 (m, 2H), 1.26-1.40 (m, 6H), 0.85-0.89 (m, 3H).

NMR <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 168.9, 115.6, 80.5, 72.2, 35.9, 33.9, 31.2, 29.2, 25.1, 22.4, 13.8.

**4-(hexyloxy)thiophene-3-carbonitrile – 4c**

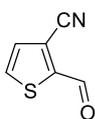
C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NOS  
MW: 209.3079

**Method A<sup>2</sup>:** To a solution of 4-(hexyloxy)-2,5-dihydrothiophene-3-carbonitrile (2.15 g, 10.17 mmol) in dichloromethane (50 mL) was stirred at 50°C then a solution of 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (3.75 g, 16.52 mmol, 1.6 eq) in THF (10 mL) was slowly added dropwise, and the mixture was stirred overnight at 50°C. After addition of water, the mixture was extracted with dichloromethane. The organic layer was dried over MgSO<sub>4</sub> and the solvent was removed in vacuum. The resulting oil was purified over silica gel to give a pale yellow oil (1.99 g, yield: 94%).

**Method B:** To a solution of 4-(hexyloxy)-2,5-dihydrothiophene-3-carbonitrile (6.15 g, 29.10 mmol) in chloroform (200 mL) stirred at 0°C was added dropwise sulfuryl chloride (2.5 mL, 30.84 mmol, 1.06 eq). After 12 h water was added. The mixture was washed with water (2 times) and with saturated Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution. The organic layer was dried over MgSO<sub>4</sub> and the solvent was evaporated. The crude oil was purified over silica gel (petroleum ether/dichloromethane 6/4) to give a pale yellow oil (3.11 g, yield: 51 %).

NMR <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 7.74 (d, 1H, J=3.5 Hz), 6.26 (d, 1H, J=3.5 Hz), 3.97 (t, 2H, J=6.5 Hz), 1.81 (tt, 2H, J=7.5 Hz), 1.41-1.47 (m, 2H), 1.29-1.34 (m, 4H), 0.90 (t, 3H, J=7.0 Hz).

NMR <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 157.6, 134.1, 113.5, 104.1, 97.9, 71.3, 31.5, 28.9, 25.6, 22.6, 14.1.

**2-formylthiophene-3-carbonitrile – 6b**

C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NOS  
MW: 137.1591

Under an argon atmosphere, solution of n-BuLi 2.5M in hexane (9 mL, 22.50 mmol) was added dropwise to a solution of diisopropylamine (3.6 mL, 25.69 mmol) in dry THF (20 mL) cooled to -78°C. After stirring for 20 min, lithium diisopropylamide was added to a solution of thiophene-3-carbonitrile (2.1 mL, 23.09 mmol) in anhydrous THF (40 mL) cooled to -78°C, after 30 min was added dimethylformamide (2.8 mL, 36.16 mmol). The mixture was slowly warmed to room temperature and stirring for 16h. The organic layer was washed with water and solution of HCl (2 M), dried over MgSO<sub>4</sub> and the solvent was evaporated. The crude product was purified over silica gel (petroleum ether/ethyl acetate 6/4) to give a white powder (1.39 g, yield: 44%).

MP: 84-86°C

IR:  $\nu = 2233 \text{ cm}^{-1}$  (C≡N),  $1672 \text{ cm}^{-1}$  (C=O).

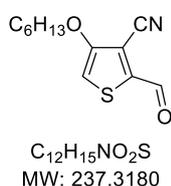
NMR <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 10.16 (d, 1H, J=1.2 Hz), 7.84 (dd, 1 H, J=1.2 Hz, J=5.0 Hz), 7.44 (d, 1H, J=5.0 Hz).

(2) Hergué, N.; Mallet, C.; Savitha, G.; Allain, M.; Frère, P.; Roncali, J. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1762.

NMR  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 180.5, 149.2, 135.0, 131.0, 116.5, 112.8.

HRMS (EI) calcd for  $\text{C}_6\text{H}_3\text{NOS}$  [ $\text{M}^+$ ]: 136.9935, found: 136.9932.

### 2-formyl-4-(hexyloxy)thiophene-3-carbonitrile – 6c



To a solution of 4-(hexyloxy)thiophene-3-carbonitrile (3.34 g, 15.94 mmol) in anhydrous THF (50 mL) cooled at  $-78^\circ\text{C}$  was added a solution of *n*-BuLi in Hexane (13 mL, 20.80 mmol, 1.3 eq) under argon atmosphere. After stirring for 1h at  $-78^\circ\text{C}$  was added dropwise dry dimethylformamide (2 mL, 25.83 mmol, 1.9 eq). The mixture was slowly warmed to room temperature and the stirring was maintained for 16h. The mixture was washed with saturated solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , then extracted with dichloromethane. The organic layer was washed with water, dried over  $\text{MgSO}_4$  and the solvent was evaporated. The residue was purified over silica gel (petroleum ether/ether 8/2) to give a yellow oil (2.54 g, yield: 67 %).

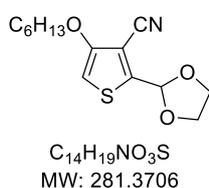
IR:  $\nu = 2232\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ),  $\nu = 1678\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ).

NMR  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 10.03 (d, 1H,  $J=1.2$  Hz), 6.75 (d, 1H,  $J=1.2$  Hz), 4.05 (t, 2H,  $J=6.5$  Hz), 1.88-1.78 (m, 2H), 1.52-1.42 (m, 2H), 1.38-1.30 (m, 4H), 0.90 (t, 3H,  $J=7.0$  Hz).

NMR  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 180.5, 158.9, 146.1, 111.4, 108.3, 107.1, 71.9, 31.5, 28.8, 25.6, 22.6, 14.1.

HRMS (EI) calcd for  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}$  [ $\text{M}^+$ ]: 237.0823, found: 237.0824.

### 2-(1,3-dioxolan-2-yl)-4-(hexyloxy)thiophene-3-carbonitrile - 7



A solution of 2-formyl-4-(hexyloxy)thiophene-3-carbonitrile (406 mg, 1.71 mmol), *p*-toluenesulfonic acid (100 mg, 0.58 mmol) and ethylene glycol (0.5 mL, 8.97 mmol) was heated to reflux for 16 h in flask equipped with Dean-Stark trap. The solution was cooled, and the mixture was washed with saturated  $\text{NaHCO}_3$  solution and water. The organic layer was dried over  $\text{MgSO}_4$  and the solvent was evaporated. The crude was purified over silica gel (petroleum ether/ether 8/2) to give a yellow oil (417 mg, yield: 87 %).

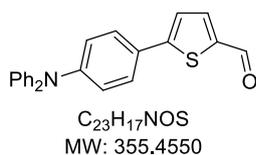
IR:  $\nu = 2229\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ).

NMR  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 6.22 (s, 1H), 6.15 (s, 1H), 4.16-4.08 (m, 2H), 4.08-4.00 (m, 2H), 3.96 (t, 2H,  $J=6.5$  Hz), 1.83-1.72 (m, 2H), 1.49-1.38 (m, 2H), 1.37-1.27 (m, 4H), 0.92-0.85 (m, 3H).

NMR  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 157.4, 150.5, 112.4, 102.6, 98.5, 97.8, 71.1, 65.7, 31.5, 28.8, 25.6, 22.6, 14.1.

HRMS (EI) calcd for  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{S}$  [ $\text{M}^+$ ]: 281.1086, found: 281.1090.

### 5-(4-(diphenylamino)phenyl)thiophene-2-carbaldehyde - 1a<sup>3</sup>



To a solution of 4-bromo-*N,N*-diphenylaniline (300 mg, 0.93 mmol, 1 eq), potassium acetate (277 mg, 2.82 mmol, 3.1 eq), palladium hydroxide on carbon (20 wt. % loading) (71 mg, 10%mol) in dimethylacetamide (6 ml) degassed with argon during 20 min was added 2-thiophenecarboxaldehyde (85  $\mu\text{L}$ , 0.91 mmol). The mixture was stirred at  $150^\circ\text{C}$  during 16h, cooled and poured into water. The organic layer was extracted with ethyl acetate (2 times), dried over  $\text{MgSO}_4$ , filtered, and solvent was removed. The residue was purified on silica gel (petroleum ether/ethyl acetate: 95/5) to afford a yellow solid (195 mg, yield: 60%).

(3) Leliege, A.; Regent, C.-H. L.; Allain, M.; Blanchard, P.; Roncali, J. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 8907.

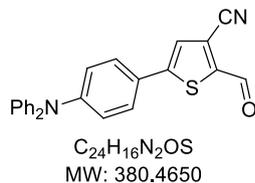
MP: 88-90 °C

NMR <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 9.85 (s, 1H); 7.71 (d, 1H, J=4.0Hz); 7.52 (d, 2H, J=8.8Hz); 7.34-7.26 (m, 5H); 7.17-7.04 (m, 8H).

NMR <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 182.8, 154.8, 149.4, 147.2, 141.6, 137.9, 129.7, 127.5, 126.4, 125.4, 124.1, 123.1, 122.6.

HRMS (FAB) calcd for C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>NOS [M<sup>+</sup>]: 355.1031, found: 355.1028.

#### 5-(4-(diphenylamino)phenyl)-2-formylthiophene-3-carbonitrile - Ib



To a solution of 4-bromo-*N,N*-diphenylaniline (709 mg, 2.19 mmol), potassium carbonate (458 mg, 3.32 mmol, 1.5 eq), palladium acetate (30.80 mg, 6%mol), pivalic acid (70 mg, 0.69 mmol, 30%mol) and tricyclohexylphosphine tetrafluoroborate (104 mg, 0.28 mmol, 12%mol) in toluene (30 ml) degassed with argon during 20 min was added 2-formylthiophene-3-carbonitrile (1 g, 7.36 mmol, 3.3 eq). The mixture was stirred at 100°C during 16h, cooled and poured into water. The organic layer was

extracted with ethyl acetate (2 times), dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered, and solvent was removed. The residue was purified over silica gel (petroleum ether/ethyl acetate: 95/5) to afford a red solid (773 mg, yield: 93%).

MP: 159-161°C.

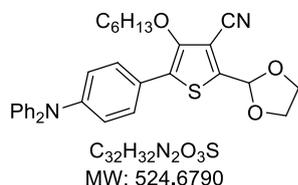
IR:  $\nu = 2230\text{ cm}^{-1}$  (C≡N),  $\nu = 1658\text{ cm}^{-1}$  (C=O).

NMR <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 10.07 (s, 1H), 7.49-7.42 (m, 3H), 7.36-7.28 (m, 4H), 7.18-7.10 (m, 6H), 7.08-7.02 (m, 2H).

NMR <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 180.3, 154.8, 150.3, 146.7, 145.4, 129.8, 127.5, 125.7, 124.6, 124.5, 123.7, 121.7, 117.5, 113.0.

HRMS (FAB) calcd for C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>OS [M<sup>+</sup>]: 380.0983, found: 380.0987.

#### 2-(1,3-dioxolan-2-yl)-5-(4-(diphenylamino)phenyl)-4-(hexyloxy)thiophene-3-carbonitrile - 8



To a solution of 4-bromo-*N,N*-diphenylaniline (115 mg, 0.36 mmol, 1 eq), potassium acetate (105 mg, 1.07 mmol, 3 eq), palladium hydroxide on carbon (20 wt. % loading) (25 mg, 10%mol) in dimethylacetamide (6 ml) degassed with argon during 20 min was added 2-(1,3-dioxolan-2-yl)-4-(hexyloxy)thiophene-3-carbonitrile (101 mg, 0.36 mmol). The mixture was stirred at 150°C during

16h, cooled and filtered over layer of silica gel (petroleum ether/dichloromethane : 8/2) to afford an orange viscous oil (149 mg, yield : 79%).

NMR <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 7.49 (d, 2H, J=8.7 Hz), 7.32-7.24 (m, 4H), 7.15-7.00 (m, 8H), 6.18 (s, 1H), 4.20-4.12 (m, 2H), 4.09-4.03 (m, 4H), 1.76-1.66 (m, 2H), 1.45-1.35 (m, 2H), 1.31-1.24 (m, 4H), 0.9-0.84 (m, 3H).

NMR <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 151.5, 148.0, 147.4, 146.3, 129.5, 158.4, 125.1, 124.6, 123.7, 122.7, 113.0, 106.1, 98.7, 75.0, 65.8, 31.6, 30.0, 25.5, 22.7, 14.2.

HRMS (FAB) calcd for C<sub>32</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S [M<sup>+</sup>]: 524.2134, found: 524.2144.

#### 5-(4-(diphenylamino)phenyl)-2-formyl-4-(hexyloxy)thiophene-3-carbonitrile - Ic



A solution of 2-(1,3-dioxolan-2-yl)-5-(4-(diphenylamino)phenyl)-4-(hexyloxy)thiophene-3-carbonitrile (167 mg, 0.32 mmol) in ethyl acetate (10 ml) was stirred 30 min with aqueous solution HCl 1M (5 ml) and acetic acid (5 ml). The mixture was washed with water, saturated solution of NaHCO<sub>3</sub> and water to give an orange-red viscous oil (150 mg, yield: 98%).

IR:  $\nu = 2228\text{ cm}^{-1}$  (C≡N),  $\nu = 1668\text{ cm}^{-1}$  (C=O).

NMR  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 10.00 (s, 1H), 7.64-7.57 (m, 2H), 7.35-7.28 (m, 4H), 7.18-7.04 (m, 8H), 4.18 (t, 2H,  $J=6.6$  Hz), 1.83-1.73 (m, 2H), 1.50-1.40 (m, 2H), 1.35-1.27 (m, 4H), 0.92-0.86 (m, 3H).

NMR  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 179.9, 153.4, 149.5, 146.8, 140.8, 138.5, 129.7, 128.6, 125.6, 124.4, 122.9, 121.6, 112.3, 112.0, 75.4, 31.5, 30.0, 25.5, 22.6, 14.1.

HRMS (FAB) calcd for  $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  [ $\text{M}^+$ ]: 480.1871, found: 480.1867.

### 2-((5-(4-(diphenylamino)phenyl)thiophen-2-yl)methylene)malononitrile – DA1<sup>3</sup>



A solution of 5-(4-(diphenylamino)phenyl)thiophene-2-carbaldehyde (200 mg, 0.56 mmol) and malononitrile (97.7 mg, 1.48 mmol, 2.6 eq) in ethanol (20 mL) was refluxed for 16h. The reaction mixture was cooled and filtered to afford a residue which then purified by recrystallization in dichloromethane and cyclohexane to give a red-brown powder (212 mg, yield: 93%).

MP = 185-188°C

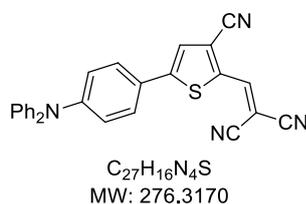
NMR  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.74 (s, 1H); 7.68 (d, 1H,  $J=4.0$  Hz); 7.53 (d, 2H,  $J=8.8$  Hz); 7.36-7.27 (m, 5H); 7.18-7.09 (m, 6H); 7.05 (d, 2H,  $J=8.8$ Hz).

NMR  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 157.3, 150.4, 150.1, 146.7, 140.5, 133.2, 129.7, 127.7, 125.6, 125.0, 124.5, 123.4, 121.8, 114.7, 113.8, 75.1.

HRMS (FAB) calcd for  $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{S}$  [ $\text{M}^+$ ]: 403.1143, found: 403.1137.

Elemental Anal. calcd for  $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{S}$ : C, 77.39; H, 4.25; found: C, 76.83; H, 4.26.

### 2-((3-cyano-5-(4-(diphenylamino)phenyl)thiophen-2-yl)methylene)malononitrile – DA2



A solution of 5-(4-(diphenylamino)phenyl)-2-formylthiophene-3-carbonitrile (209 mg, 0.55 mmol) and malononitrile (92.10 mg, 1.39 mmol, 2.5 eq) in ethanol (18 mL) was refluxed for 16h. The reaction mixture was cooled and filtered to afford a residue which then purified by recrystallization in dichloromethane and cyclohexane to give a purple powder (230 mg, yield: 97%).

MP: 215-217°C.

IR:  $\nu = 2226\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ).

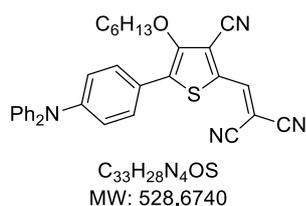
NMR  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.99 (s, 1H), 7.52-7.46 (m, 3H), 7.38-7.30 (m, 4H), 7.19-7.13 (m, 6H), 7.06-7.01 (m, 2H).

NMR  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 156.4, 151.1, 146.5, 146.3, 137.5, 129.9, 127.9, 126.0, 125.1, 124.0, 122.7, 121.1, 120.5, 113.5, 112.8, 79.9.

HRMS (FAB) calcd for  $\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}$  [ $\text{M}^+$ ]: 428.1096, found: 428.1087.

Elemental Anal. calcd for  $\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}$ : C, 75.68; H, 3.76; found: C, 75.70; H, 3.76

### 2-((3-cyano-5-(4-(diphenylamino)phenyl)-4-(hexyloxy)thiophen-2-yl)methylene)malononitrile – DA3



A solution of 5-(4-(diphenylamino)phenyl)-2-formyl-4-(hexyloxy)thiophene-3-carbonitrile (204 mg, 0.42 mmol) and malononitrile (70 mg, 1.06 mmol, 2.5 eq) in ethanol (15 mL) was refluxed for 16h. The reaction mixture was cooled and filtered to afford a residue which then purified by recrystallization in dichloromethane and cyclohexane to give a blue-purple powder (224 mg, yield: 95%).

MP: 148-150°C.

IR:  $\nu = 2221 \text{ cm}^{-1}$  (C≡N).

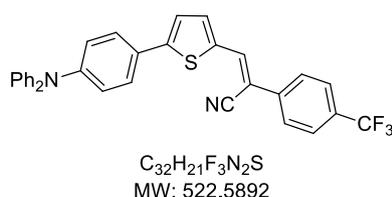
NMR  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.91 (s, 1H), 7.67-7.60 (m, 2H), 7.38-7.28 (m, 4H), 7.20-7.11 (m, 6H), 7.07-7.01 (m, 2H), 4.21 (t, 2H,  $J=6.6 \text{ Hz}$ ), 1.83-1.72 (m, 2H), 1.49-1.37 (m, 2H), 1.35-1.25 (m, 4H), 0.92-0.84 (m, 3H).

NMR  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 153.8, 150.2, 146.5, 145.9, 139.9, 133.4, 129.8, 129.0, 125.9, 124.8, 122.0, 121.0, 114.2, 113.6, 113.0, 112.0, 79.1, 75.6, 31.5, 29.9, 25.5, 22.6, 14.1.

HRMS (FAB) calcd for  $\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{OS}$  [ $\text{M}^+$ ]: 528.1984, found: 528.1992.

Elemental Anal. calcd for  $\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{OS}$ : C, 74.97; H, 5.34; N, 10.60; found: C, 74.83; H, 5.33; N, 10.61.

### 3-(5-(4-(diphenylamino)phenyl)thiophen-2-yl)-2-(4-(trifluoromethyl)phenyl)acrylonitrile - DB1



To a solution of 5-(4-(diphenylamino)phenyl)thiophene-2-carbaldehyde (84 mg ; 0,24 mmol) in ethanol (10 ml) stirred at room temperature was added 4-(trifluoromethyl)benzonitrile (49 mg ; 0,29 mmol ; 1.2 eq) and a catalytic amount of sodium tert-butoxide. After night at RT, the crude was filtered and triturated with ethanol to give an orange solid (107 mg; Yield: 85 %).

MP: 179-181°C.

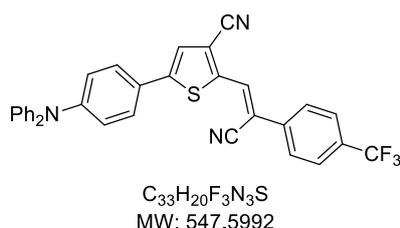
NMR  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.75 (d, 2H,  $J=8.4 \text{ Hz}$ ), 7.71-7.64 (m, 3H), 7.61 (d, 1H,  $J=4.0 \text{ Hz}$ ), 7.54 (d, 2H,  $J=8.7 \text{ Hz}$ ), 7.36-7.24 (m, 5H), 7.18-7.03 (m, 8H).

NMR  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 150.7, 148.8, 147.2, 137.8, 136.2, 135.7, 135.7, 129.6, 127.2, 126.6, 126.6, 126.2, 125.9, 125.2, 123.9, 122.8, 118.1, 105.0.

NMR  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): - 62.6 (s, 3F).

HRMS (EI) calcd for  $\text{C}_{32}\text{H}_{21}\text{F}_3\text{N}_2\text{S}$  [ $\text{M}^+$ ]: 522.1378, found : 522.1373.

### 2-(2-cyano-2-(4-(trifluoromethyl)phenyl)vinyl)-5-(4-(diphenylamino)phenyl)thiophene-3-carbonitrile – DB2



To a solution of 5-(4-(diphenylamino)phenyl)-2-formylthiophene-3-carbonitrile (99 mg ; 0,26 mmol) in ethanol (10 ml) stirred at room temperature was added 4-(trifluoromethyl)benzonitrile (55 mg ; 0,30 mmol ; 1.2 eq) and a catalytic amount of sodium tert-butoxide. After night at RT, the crude was filtered and triturated with ethanol to give a red solid (101 mg; Yield: 71 %).

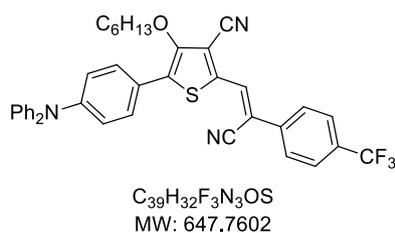
MP: 195-197°C.

NMR  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.93 (s, 1H), 7.83 (d, 2H,  $J=8.4 \text{ Hz}$ ), 7.73 (d, 2H,  $J=8.4 \text{ Hz}$ ), 7.50 (d, 2H,  $J=8.8 \text{ Hz}$ ), 7.39 (s, 1H), 7.36-7.28 (m, 4H), 7.17-7.04 (m, 8H).

NMR  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 150.6, 149.9, 146.8, 142.1, 136.6, 132.1, 131.6, 129.7, 127.5, 126.6, 126.5, 126.4, 125.6, 124.4, 124.2, 122.9, 122.1, 117.1, 116.6, 114.1, 109.8.

NMR  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): - 62.8 (s, 3F).

HRMS (FAB+) calcd for  $\text{C}_{33}\text{H}_{20}\text{F}_3\text{N}_3\text{S}$  [ $\text{M}^+$ ]: 547.1330, found: 547.1327.

**2-(2-cyano-2-(4-(trifluoromethyl)phenyl)vinyl)-5-(4-(diphenylamino)phenyl)-4-(hexyloxy)thiophene-3-carbonitrile – DB3**

To a solution of 5-(4-(diphenylamino)phenyl)-2-formyl-4-(hexyloxy)thiophene-3-carbonitrile (82 mg ; 0.17 mmol) in ethanol (10 ml) stirred at room temperature was added 4-(trifluoromethyl)benzonitrile (36 mg ; 0.19 mmol ; 1.1 eq) and a catalytic amount of sodium tert-butoxide. After night at RT, the crude was filtered and triturated with ethanol to give a red solid (65 mg; Yield: 60 %).

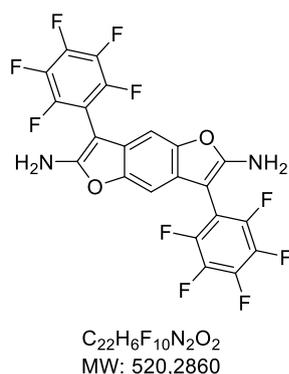
MP: 135-137°C.

NMR  $^1H$  ( $CDCl_3$ ): 7.86 (s, 1H), 7.81 (d, 2H, J=8.4 Hz), 7.72 (d, 2H, J=8.4 Hz), 7.62 (d, 2H, J=8.8 Hz), 7.35-7.27 (m, 4H), 7.19-7.04 (m, 8H), 4.15 (t, 2H, J=6.5 Hz), 1.82-1.72 (m, 2H), 1.50-1.39 (m, 2H), 1.35-1.24 (m, 4H), 0.91-0.86 (m, 3H).

NMR  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ): 152.3, 149.1, 147.0, 138.3, 136.6, 133.4, 131.8, 131.8, 129.7, 128.7, 126.5, 126.4, 125.5, 124.2, 123.3, 121.9, 111.6, 109.2, 75.3, 31.6, 30.0, 25.5, 22.7, 14.2.

NMR  $^{19}F$  ( $CDCl_3$ ): -62.8 (s, 3F).

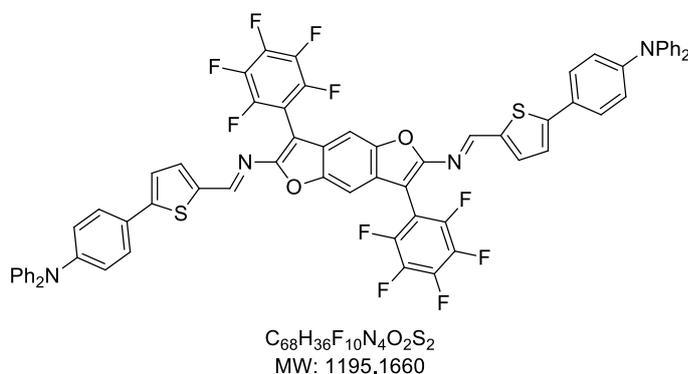
HRMS (EI) calcd for  $C_{39}H_{32}F_3N_2OS$  [ $M^+$ ]: 647.2218, found: 647.2223.

**3,7-bis(perfluorophenyl)benzo[1,2-b:4,5-b']difuran-2,6-diamine - 9<sup>4</sup>**

To a solution of 1,4-benzoquinone (2.0 g, 18.5 mmol) in ethanol (50 ml) was added 2,3,4,5,6-pentafluorophenylacetonitrile (7.1 ml, 55.5 mmol, 3 eq) at RT. A ammonia solution (7 ml) was added. A white precipitate appears. It was filtered then washed with ethanol (25 ml) to give a slightly green solid (3.84 g; Yield: 40%).

NMR  $^1H$  (DMSO- $d_6$ ): 6.98 (s, 2H), 6.68 (s, 4H).

NMR  $^{13}C$  (DMSO- $d_6$ ): 157.9, 146.9, 124.2, 97.6, 75.5.

**4,4'-(((1E,1'E)-((3,7-bis(perfluorophenyl)benzo[1,2-b:4,5-b']difuran-2,6-****diyl))bis(azanylylidene))bis(methanylylidene))bis(thiophene-5,2-diyl))bis(N,N-diphenylaniline) – DAD1**

To a solution of 5-(4-(diphenylamino)phenyl)thiophene-2-carbaldehyde (219 mg; 0.62 mmol; 3.9 eq) in ethyl lactate (8 ml) stirred at room temperature was added diaminobenzodifuran (84 mg; 0.16 mmol) and a catalytic amount of  $P_2O_5$ . After night at RT, water was added and the precipitate was filtered and triturated with methanol to give a red solid (160 mg; Yield: 83 %).

MP > 260°C.

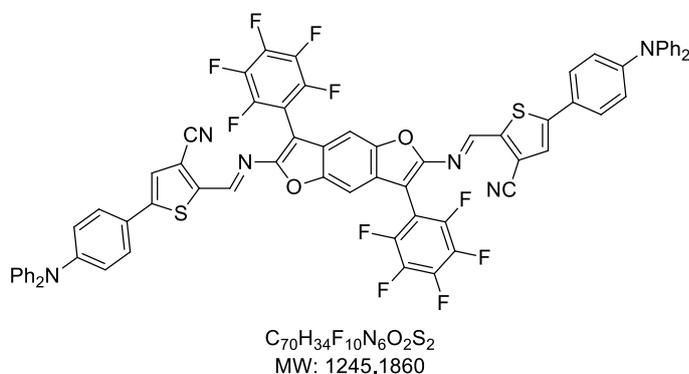
NMR  $^1H$  ( $C_2D_2Cl_4$ ): 8.87 (s, 2H), 7.52-7.39 (m, 6H), 7.35 (s, 2H), 7.29-7.16 (m, 10H), 7.12-6.91 (m, 16H).

(4) Moussalem, C.; Segut, O.; Gohier, F.; Allain, M.; Frère, P. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2014**, *2*, 1043.

NMR  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): -137.0 (dd, 4F,  $J=21.8$  Hz,  $J=7.0$  Hz), -154.6 (t, 2F,  $J=21.8$  Hz), -162.2 (td, 4F,  $J=21.8$  Hz,  $J=7.0$  Hz).

HRMS (MALDI-TOF) calcd for  $\text{C}_{66}\text{H}_{36}\text{F}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$  [ $\text{M}^+$ ]: 1194.2120, found: 1194.2112.

**2,2'-((1E,1'E)-((3,7-bis(perfluorophenyl)benzo[1,2-b:4,5-b']difuran-2,6-diyl)bis(azanylylidene))bis(methanylylidene))bis(5-(4-(diphenylamino)phenyl)thiophene-3-carbonitrile) – DAD2**

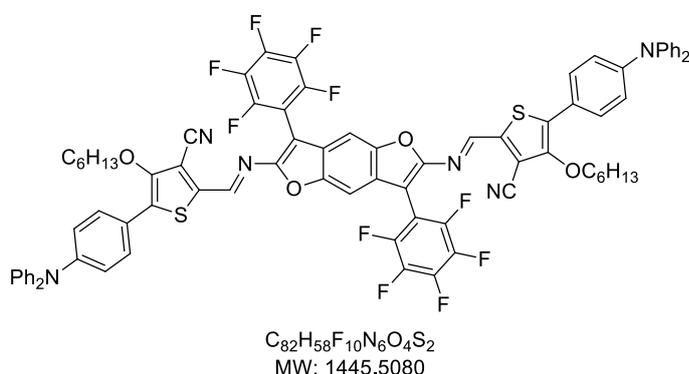


To a solution of 5-(4-(diphenylamino)phenyl)-2-formylthiophene-3-carbonitrile (211 mg; 0.55 mmol; 3.8 eq) in ethyl lactate (8 ml) stirred at room temperature was added diaminobenzodifuran (109 mg ; 0.21 mmol) and a catalytic amount of  $\text{P}_2\text{O}_5$ . After night at RT, water was added and the precipitate was filtered and triturated with methanol to give a blue solid (212 mg; Yield 81 %).

MP > 260°C.

HRMS (MALDI-TOF) calcd for  $\text{C}_{70}\text{H}_{34}\text{F}_{10}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2$  [ $\text{M}^+$ ]: 1244.2025, found: 1244.2011.

**2,2'-((1E,1'E)-((3,7-bis(perfluorophenyl)benzo[1,2-b:4,5-b']difuran-2,6-diyl)bis(azanylylidene))bis(methanylylidene))bis(5-(4-(diphenylamino)phenyl)-4-(hexyloxy)thiophene-3-carbonitrile) – DAD3**



To a solution of 5-(4-(diphenylamino)phenyl)-2-formyl-4-(hexyloxy)thiophene-3-carbonitrile (203 mg; 0.42 mmol; 2.1 eq) in ethyl lactate (7 ml) stirred at room temperature was added diaminobenzodifuran (105 mg ; 0.20 mmol) and a catalytic amount of  $\text{P}_2\text{O}_5$ . After night at RT, water was added and the precipitate was filtered and triturated with methanol to give a dark blue solid (226 mg; Yield 77 %)

MP > 260°C.

HRMS (MALDI-TOF) calcd for  $\text{C}_{82}\text{H}_{58}\text{F}_{10}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_2$  [ $\text{M}^+$ ]: 1444.3801, found: 1444.3790.

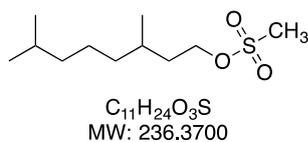
## **Experimental Part - Chapter III**

**Tributyl(hexylthio)stannane<sup>1</sup>**

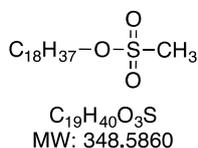
$C_6H_{13}SSnBu_3$  To a solution of hexane-1-thiol (2g, 16.91 mmol) in chloroform (40 mL) and water (40 mL) was added tributyltin chloride (4.6 mL, 16.96 mmol, 1 eq) under argon atmosphere. The mixture was stirred and a solution of NaOH (2M) was added until pH 10 was achieved. After 2h at r.t., the organic layer was separated, washed with water (3 times), dried over  $MgSO_4$  and the solvent was evaporated to give a colorless oil (6.39 g, 93%). The crude product was used without further purification. NMR  $^1H$  ( $CDCl_3$ ): 2.53 (t, 2H, J=7.4 Hz), 1.62-1.50 (m, 8H), 1.38-1.24 (m, 14H), 1.16-1.07 (m, 4H), 0.94-0.84 (m, 12H).

**Tributyl(octadecylthio)stannane**

$C_{18}H_{37}SSnBu_3$  To a solution of octadecane-1-thiol (4.02 g, 14.03 mmol) in chloroform (40 mL) and water (40 mL) was added tributyltin chloride (3.9 mL, 14.38 mmol, 1 eq) under argon atmosphere. The mixture was stirred and a solution of NaOH (2M) was added until pH 10 was achieved. After 2h at r.t., the organic layer was separated, washed with water (3 times), dried over  $MgSO_4$  and the solvent was evaporated to give a colorless oil (7.2 g, 89%). The crude product was used without further purification. NMR  $^1H$  ( $CDCl_3$ ): 2.60-2.42 (m, 2H), 1.60-1.48 (m, 8H), 1.39-1.18 (m, 38H), 1.14-1.05 (m, 4H), 0.91-0.82 (m, 12H).

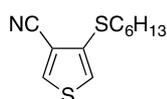
**3,7-dimethyloctyl methanesulfonate**

3,7-dimethyloctan-1-ol (8.5 mL, 44.47 mmol) was dissolved in methylene chloride (30 mL) at 0°C under argon atmosphere. Then,  $Et_3N$  (8 mL, 57.40 mmol, 1.3 eq) was added and methanesulfonyl chloride (4.3 mL, 55.56 mmol, 1.2 eq) was added dropwise. After 30 min at 0°C, the mixture was stirred during 3 days. The organic layer was separated and washed with water, dried over  $MgSO_4$ , and evaporated to give an oil (9.95 g, 95%). The crude was used without further purification. NMR  $^1H$  ( $CDCl_3$ ): 4.30-4.23 (m, 2H), 3.00 (s, 3H), 1.84-1.73 (m, 1H), 1.65-1.47 (m, 3H), 1.35-1.08 (m, 6H), 0.91 (d, 3H, J=6.5 Hz), 0.86 (d, 6H, J=6.6 Hz). NMR  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ): 68.7, 39.2, 37.4, 37.0, 36.1, 29.4, 28.0, 24.6, 22.7, 22.6, 19.3.

**Octadecyl methanesulfonate**

Octadecan-1-ol (7.03 g, 25.97 mmol) was dissolved in dichloromethane (70 mL) at 0°C under argon atmosphere. Then,  $Et_3N$  (8 mL, 57.40 mmol, 2.2 eq) was added and methanesulfonyl chloride (2.6 mL, 33.59 mmol, 1.3 eq) was added dropwise. After 30 min at 0°C, the mixture was stirred during 3 days. The organic layer was separated and washed with water, dried over  $MgSO_4$ , and evaporated to give a white solid (7.86 g, 87%). The crude was used without further purification. NMR  $^1H$  ( $CDCl_3$ ): 4.22 (t, 2H, J=6.6 Hz), 3.00 (s, 3H), 1.79-1.67 (m, 2H), 1.45-1.19 (m, 30H), 0.91-0.83 (m, 3H). NMR  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ): 70.3, 37.4, 32.0, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 29.2, 29.1, 25.5, 22.8, 14.2.

(1) Gutierrez, C. G.; Summerhays, L. R. *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 5206.

**4-(hexylthio)thiophene-3-carbonitrile - 10**

$C_{11}H_{15}NS_2$   
MW: 225.3680

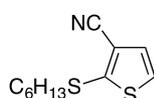
A solution of 4-bromothiophene-3-carbonitrile (465 mg, 2.47 mmol), tributyl(hexylthio)stannane (2.05 g, 5.03 mmol, 2 eq), and Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (850 mg, 0.74 mmol, 30% mol) in dry toluene (25 mL) was heated at 120°C for 12 h.

The organic layer was diluted with EtOAc and washed with an aqueous solution of NaHCO<sub>3</sub>, then water, dried over MgSO<sub>4</sub> and the solvent was removed under vacuum. The crude was purified over silica gel (methylene chloride/petroleum ether 6/4) to give a yellow oil (507 mg, 91%).

NMR <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 7.95 (d, 1H, J=3.2 Hz), 7.22 (d, 1H, J=3.2 Hz), 2.91 (t, 2H, J=7.4 Hz), 1.67-1.57 (m, 2H), 1.46-1.36 (m, 2H), 1.31-1.25 (m, 4H), 0.88 (t, 3H, 6.8 Hz).

NMR <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 136.5, 135.1, 125.7, 114.6, 114.2, 35.5, 31.4, 29.6, 28.4, 22.6, 14.1.

HRMS (CI) calcd for C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NS<sub>2</sub> [M<sup>+</sup>]: 225.0646, found: 225.0647.

**2-(hexylthio)thiophene-3-carbonitrile - 11**

$C_{11}H_{15}NS_2$   
MW: 225.3680

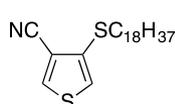
To a solution of 4-bromothiophene-3-carbonitrile (2g, 10.64 mmol) in dry ether (100 mL) was added dropwise n-BuLi (1.6 M, 7.4 mL, 11.84 mmol, 1.1 eq) at -78°C. After 15 min, one portion of S (414 mg, 12.91 mmol, 1.2 eq) was added, and the mixture was heated to 0°C. After 30 min, 1-bromohexane (2.5 mL, 17.87 mmol, 1.7 eq) was added dropwise at 0°C. The mixture was stirred overnight at r.t. Water was added, and the aqueous layer was

extracted with dichloromethane (2 times), dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and the solvent was removed. The crude was purified over silica gel (pentane/ methylene chloride 7/3) to give a yellow pale oil (210 mg, 9%).

NMR <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 7.32 (d, 1H, J=5.4 Hz), 7.18 (d, 1H, J=5.4 Hz), 2.98 (t, 2H, J=7.4 Hz), 1.71-1.60 (m, 2H), 1.47-1.37 (m, 2H), 1.32-1.25 (m, 4H), 0.91-0.85 (m, 3H).

NMR <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 148.4, 129.5, 128.1, 114.6, 114.1, 38.4, 31.4, 29.4, 28.2, 22.6, 14.1.

HRMS (EI) calcd for C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NS<sub>2</sub> [M<sup>+</sup>]: 225.3680, found: 225.0653.

**4-(octadecylthio)thiophene-3-carbonitrile – 10b**

$C_{23}H_{39}NS_2$   
MW: 393.6920

A solution of 4-bromothiophene-3-carbonitrile (502 mg, 2.67 mmol), tributyl(hexylthio)stannane (3.2 g, 5.56 mmol, 2 eq), and Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (932 mg, 0.81 mmol, 30% mol) in dry toluene (15 mL) was heated at 120°C for 12 h. The organic layer was diluted with EtOAc and washed with an aqueous solution of NaHCO<sub>3</sub>, then water, dried over MgSO<sub>4</sub> and the solvent was removed under vacuum. The crude was purified over silica gel

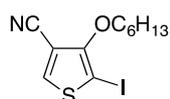
(methylene chloride/petroleum ether 6/4) to give a plate yellow solid (771 mg, 73%).

MP: 57-59°C.

NMR <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 7.95 (d, 1H, J=3.2Hz), 7.22 (d, 1H, J=3.2 Hz), 2.91 (t, 2H, J=7.4 Hz), 1.68-1.55 (m, 2H), 1.46-1.19 (m, 30H), 0.91-0.83 (m, 3H).

NMR <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 136.4, 135.0, 125.5, 114.5, 114.1, 35.4, 32.0, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 29.2, 28.7, 22.8, 14.2.

HRMS (EI) calcd for C<sub>23</sub>H<sub>39</sub>NS<sub>2</sub> [M<sup>+</sup>]: 393.2524, found: 393.2517.

**4-(hexyloxy)-5-iodothiophene-3-carbonitrile – 13a**

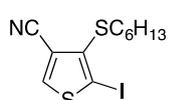
$C_{11}H_{14}INOS$   
MW: 335.2035

4-(hexyloxy)thiophene-3-carbonitrile (202 mg, 0.97 mmol) was dissolved in EtOH (8 mL) at 50°C. Then, NIS (452 mg, 2 mmol, 2.1 eq) was added followed by PTSA (18mg, 0.1 mmol, 10%mol). The mixture was stirred 10 min, then saturated  $Na_2S_2O_3$  (2 mL) was added. The mixture was diluted with EtOAc. After organic layer was washed with 1M  $Na_2CO_3$  solution, dried over  $MgSO_4$ , filtered, and evaporated to give a yellow oil (320 mg, 98%).

NMR  $^1H$  ( $CDCl_3$ ): 7.96 (s, 1H), 4.20 (t, 2H,  $J=6.5$  Hz), 1.85-1.75 (m, 2H), 1.57-1.46 (m, 2H), 1.39-1.31 (m, 4H), 0.91 (t, 3H,  $J=7.0$  Hz).

NMR  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ): 159.2, 139.4, 112.8, 105.9, 75.4, 62.2, 31.6, 30.0, 25.6, 22.7, 14.2.

HRMS (EI) calcd for  $C_{11}H_{14}INOS$  [ $M^+$ ]: 334.9841, found: 334.9831.

**4-(hexylthio)-5-iodothiophene-3-carbonitrile – 13b**

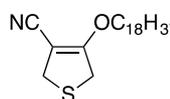
$C_{11}H_{14}INS_2$   
MW: 351.2645

4-(hexylthio)thiophene-3-carbonitrile (100.5 mg, 0.45 mmol) was dissolved in EtOH (4 mL) at 50°C. Then, NIS (111 mg, 0.49 mmol, 1.1 eq) was added followed by PTSA (8mg, 0.048 mmol, 10%mol). The mixture was stirred 10 min, then saturated  $Na_2S_2O_3$  (2 mL) was added. The mixture was diluted with EtOAc. After organic layer was washed with 1M  $Na_2CO_3$  solution, dried over  $MgSO_4$ , filtered and evaporated to give a yellow oil (148 mg, 94%).

NMR  $^1H$  ( $CDCl_3$ ): 8.07 (s, 1H), 2.89 (t, 2H,  $J=7.2$  Hz), 1.6-1.49 (m, 2H), 1.47-1.37 (m, 2H), 1.32-1.23 (m, 4H), 0.87 (t, 3H,  $J=6.9$  Hz).

NMR  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ): 141.0, 139.9, 116.0, 113.7, 88.3, 36.4, 31.4, 29.7, 28.3, 22.6, 14.2.

HRMS (EI) calcd for  $C_{11}H_{14}INS_2$  [ $M^+$ ]: 350.9612, found: 350.9615.

**4-(octadecyloxy)-2,5-dihydrothiophene-3-carbonitrile – 3d**

$C_{23}H_{41}NOS$   
MW: 379.6470

To a solution of 4-oxotetrahydrothiophene-3-carbonitrile (1.02 g, 8.05 mmol) in dimethylformamide (10 mL), cesium carbonate (3.47 g, 10.65 mmol, 1.3 eq) and octadecyl methanesulfonate (3.56 g, 10.21 mmol, 1.3 eq) were added. The mixture was irradiated in CEM microwave open vessel (P:200 W, T:130°C) for 5 min. The mixture was poured into water, neutralized with diluted HCl (2M) and extracted with EtOAc (2 times). The

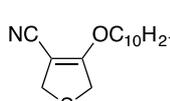
organic layer was washed with saturated solution of NaCl, then water and dried over  $MgSO_4$ . The solvent was evaporated and the crude was purified through silica gel (petroleum ether/methylene chloride 1/1) to give a white solid (1.85g, 61%).

MP: 48-50°C.

NMR  $^1H$  ( $CDCl_3$ ): 4.31 (t, 2H,  $J=6.6$  Hz), 3.76 (s, 4H), 1.77-1.65 (m, 2H), 1.44-1.18 (m, 30H), 0.92-0.84 (m, 3H).

NMR  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ): 169.1, 115.9, 80.7, 72.5, 36.2, 34.3, 32.0, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 29.3, 25.7, 22.8, 14.2.

HRMS (EI) calcd for  $C_{23}H_{41}NOS$  [ $M^+$ ]: 379.2909, found: 379.2905.

**4-(decyloxy)-2,5-dihydrothiophene-3-carbonitrile – 3e**

$C_{15}H_{25}NOS$   
MW: 267.4310

To a solution of 4-oxotetrahydrothiophene-3-carbonitrile (1.01 g, 7.94 mmol) in dimethylformamide (10 mL), cesium carbonate (3.1 g, 9.51 mmol, 1.2 eq) and 3,7-dimethyloctyl methanesulfonate (2.42 g, 10.24 mmol, 1.3 eq) were added. The mixture was irradiated in CEM microwave open vessel (P: 200 W, T:130°C) for 5 min. The mixture was poured into water, neutralized with diluted HCl (2M) and extracted with EtOAc (2 times). The

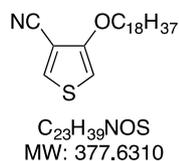
organic layer was washed with saturated solution of NaCl, then water and dried over  $MgSO_4$ . The solvent was evaporated and the crude was purified through silica gel (petroleum ether/methylene chloride 1/1) to give a plate yellow oil (1.06g, 50%).

NMR  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4.42-4.27 (m, 2H), 3.76 (s, 4H), 1.81-1.68 (m, 1H), 1.65-1.45 (m, 3H), 1.34-1.09 (m, 6H), 0.91 (d, 3H,  $J=6.4$  Hz), 0.86 (d, 6H,  $J=6.6$  Hz).

NMR  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 169.1, 115.9, 80.7, 70.9, 39.3, 37.2, 36.4, 36.3, 34.3, 29.6, 28.1, 24.7, 22.8, 22.7, 19.6.

HRMS (EI) calcd for  $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{NOS}$  [ $\text{M}^+$ ]: 267.1657, found: 267.1660.

#### 4-(octadecyloxy)thiophene-3-carbonitrile – 4d



To a solution of 4-(octadecyloxy)-2,5-dihydrothiophene-3-carbonitrile (1g, 2.63 mmol) in methylene chloride (30 mL) was stirred at  $50^\circ\text{C}$  then a solution of 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (720 mg, 3.17 mmol, 1.2 eq) in THF (8 mL) was slowly added dropwise, and the mixture was stirred overnight at  $50^\circ\text{C}$ . After addition of water, the mixture was extracted with methylene chloride. The organic layer was dried over  $\text{MgSO}_4$  and the solvent was removed under vacuum. The resulting crude product was purified over silica gel to give a white solid (655 mg, 66%).

MP:  $75\text{--}77^\circ\text{C}$ .

NMR  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.76 (d, 1H,  $J=3.3$  Hz), 6.26 (d, 1H,  $J=3.3$  Hz), 3.99 (t, 2H,  $J=6.5$  Hz), 1.87-1.76 (m, 2H), 1.50-1.21 (m, 30H), 0.90-0.85 (m, 3H).

NMR  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 157.7, 134.1, 113.5, 104.2, 98.0, 71.4, 32.0, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 29.0, 26.0, 22.8, 14.2.

HRMS (EI) calcd for  $\text{C}_{23}\text{H}_{39}\text{NOS}$  [ $\text{M}^+$ ]: 377.2752, found: 377.2747.

#### 4-(decyloxy)thiophene-3-carbonitrile – 4e



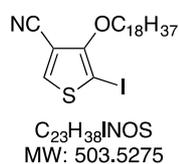
To a solution of 4-(decyloxy)-2,5-dihydrothiophene-3-carbonitrile (800 mg, 3.01 mmol) in methylene chloride (30 mL) was stirred at  $50^\circ\text{C}$  then a solution of 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (815 mg, 3.59 mmol, 1.2 eq) in THF (8 mL) was slowly added dropwise, and the mixture was stirred overnight at  $50^\circ\text{C}$ . After addition of water, the mixture was extracted with methylene chloride. The organic layer was dried over  $\text{MgSO}_4$  and the solvent was removed under vacuum. The resulting crude product was purified over silica gel to give a colorless oil (718 mg, 90%).

NMR  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.76 (d, 1H,  $J=3.3$  Hz), 6.27 (d, 1H, 3.3 Hz), 4.07-4.00 (m, 2H), 1.92-1.80 (m, 1H), 1.71-1.46 (m, 3H), 1.36-1.10 (m, 6H), 0.94 (d, 3H,  $J=6.4$  Hz), 0.87 (d, 6H,  $J=6.6$  Hz).

NMR  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 157.7, 134.2, 113.5, 104.2, 98.0, 69.8, 39.3, 37.3, 35.9, 29.9, 28.1, 24.7, 22.8, 22.7, 19.7.

HRMS (EI) calcd for  $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NOS}$  [ $\text{M}^+$ ]: 265.1500, found: 265.1494.

#### 5-iodo-4-(octadecyloxy)thiophene-3-carbonitrile - 14

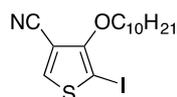


4-(octadecyloxy)thiophene-3-carbonitrile (200.5 mg, 0.54 mmol) was dissolved in EtOH (4 mL) at  $50^\circ\text{C}$ . Then, NIS (252 mg, 1.12 mmol, 2.1 eq) was added followed by PTSA (11mg, 0.06 mmol, 10%mol). The mixture was stirred 10 min, then saturated  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (2 mL) was added. The mixture was diluted with EtOAc. After organic layer was washed with 1M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution, dried over  $\text{MgSO}_4$ , filtered, and evaporated to give a yellow oil (270 mg, 99%).

NMR  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.96 (s, 1H), 4.20 (t, 2H,  $J=6.5$  Hz), 1.85-1.75 (m, 2H), 1.55-1.20 (m, 30H), 0.91-0.85 (m, 3H).

NMR  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 159.1, 139.3, 112.7, 105.8, 75.4, 62.2, 32.0, 30.0, 29.8, 29.7, 29.5, 29.4, 25.9, 22.8, 14.2.

HRMS (EI) calcd for  $\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{INOS}$  [ $\text{M}^+$ ]: 503.1719, found: 503.1720.

**4-(decyloxy)-5-iodothiophene-3-carbonitrile - 15**

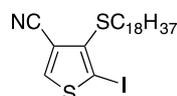
$C_{15}H_{22}INOS$   
MW: 391.3115

4-(decyloxy)thiophene-3-carbonitrile (311 mg, 1.17 mmol) was dissolved in EtOH (6 mL) at 50°C. Then, NIS (514 mg, 2.28 mmol, 2 eq) was added followed by PTSA (20 mg, 0.12 mmol, 10%mol). The mixture was stirred 10 min, then saturated  $Na_2S_2O_3$  (3 mL) was added. The mixture was diluted with EtOAc. After organic layer was washed with 1M  $Na_2CO_3$  solution, dried over  $MgSO_4$ , filtered, and evaporated to give a yellow oil (411 mg, 90%).

NMR  $^1H$  ( $CDCl_3$ ): 7.96 (s, 1H), 4.31-4.18 (m, 2H), 1.92-1.80 (m, 1H), 1.79-1.67 (m, 1H), 1.66-1.46 (m, 2H), 1.38-1.11 (m, 6H), 0.96 (d, 3H,  $J=6.5$  Hz), 0.87 (d, 6H,  $J=6.6$  Hz).

NMR  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ): 159.2, 139.4, 112.7, 105.8, 73.8, 62.2, 39.4, 37.3, 37.1, 29.6, 28.1, 24.8, 22.8, 22.7, 19.7.

HRMS (EI) calcd for  $C_{15}H_{22}INOS$  [ $M^+$ ]: 391.0467, found: 391.0457.

**5-iodo-4-(octadecylthio)thiophene-3-carbonitrile - 16**

$C_{23}H_{38}INS_2$   
MW: 519.5885

4-(octadecylthio)thiophene-3-carbonitrile (301 mg, 0.76 mmol) was dissolved in EtOH (6 mL) at 50°C. Then, NIS (344 mg, 1.53 mmol, 2 eq) was added followed by PTSA (18 mg, 0.1 mmol, 10%mol). The mixture was stirred 10 min, then saturated  $Na_2S_2O_3$  (3 mL) was added. The mixture was diluted with EtOAc. After organic layer was washed with 1M  $Na_2CO_3$  solution, dried over  $MgSO_4$ , filtered, and evaporated to give a white solid (358 mg, 91%).

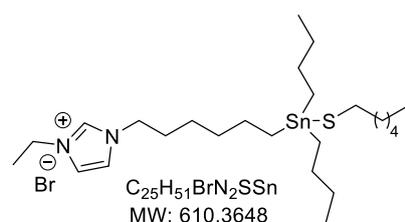
(358 mg, 91%).

MP: 81-83°C.

NMR  $^1H$  ( $CDCl_3$ ): 8.07 (s, 1H), 2.88 (t, 2H,  $J=7.2$  Hz), 1.61-1.49 (m, 2H), 1.45-1.21 (m, 30H), 0.91-0.84 (m, 3H).

NMR  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ): 140.9, 139.9, 116.0, 113.6, 88.2, 36.3, 32.0, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 29.2, 28.6, 22.8, 14.2.

HRMS (EI) calcd for  $C_{23}H_{38}INS_2$  [ $M^+$ ]: 519.1490, found: 519.1475.

**1-(6-(Dibutyl(hexylthio)stannyl)hexyl)-3-ethyl-1H-imidazol-3-ium bromide - ILa**

To degassed 1-(6-(dibutylchlorostannyl)hexyl)-3-ethyl-1H-imidazol-3-ium bromide (100.5 mg, 0.19 mmol) was added under argon atmosphere hexane-1-thiol (28  $\mu$ L, 0.20 mmol) then  $Et_3N$  (1 mL). After 12 h at 60°C, the reaction mixture was concentrated under reduced pressure.  $CH_2Cl_2$  was added and the organic layer was washed with  $H_2O$ , dried over  $MgSO_4$ , filtered, and concentrated under reduced

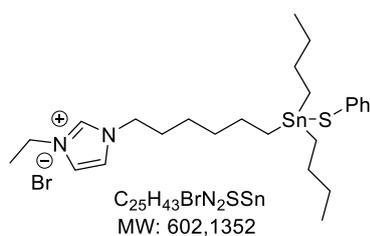
pressure. The residue was purified by extraction with petroleum ether to afford ionic liquid **ILa** as colorless oil (74.3 mg, 64%).

NMR  $^1H$  ( $CDCl_3$ ): 11.06 (s, 1H), 7.27 (bs, 1H), 7.22 (bs, 1H), 4.44 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 4.30 (t,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 2.53 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 1.86-2.00 (m, 2H), 1.50-1.68 (m, 13H), 1.24-1.43 (m, 12H), 1.02-1.19 (m, 6H), 0.85-.95 (m, 9H).

NMR  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ): 138.1, 121.6, 121.1, 50.3, 44.5, 35.1, 31.6, 28.8, 28.7, 27.2, 27.0, 25.9, 22.7, 15.7, 14.2, 13.8.

NMR  $^{186}Sn$  ( $CDCl_3$ ): +75.1.

HRMS (CI) calcd for  $C_{25}H_{51}N_2SSn$  [ $M^+$ ]: 531.2795, found: 531.2800.

**1-(6-(Dibutyl(phenylthio)stannyl)hexyl)-3-ethyl-1*H*-imidazol-3-ium bromide - ILb**

To degassed 1-(6-(dibutylchlorostannyl)hexyl)-3-ethyl-1*H*-imidazol-3-ium bromide (49.7 mg, 0.094 mmol) was added under argon atmosphere thiophenol (10  $\mu$ L, 0.098 mmol) then Et<sub>3</sub>N (0.5 mL). After 12 h at 60°C, the reaction mixture was concentrated under reduced pressure. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was added and the organic layer was washed with H<sub>2</sub>O, dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered, and concentrated under reduced pressure. The residue was purified

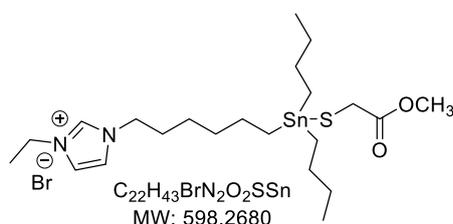
by extraction with petroleum ether to afford ionic liquid **ILb** (42.9 mg, 76%).

NMR <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 10.86 (s, 1H), 7.40-7.32 (m, 2H), 7.26-7.22 (m, 2H), 7.12-7.21 (m, 3H), 4.43 (q, 2H, J=7.4 Hz), 4.34 (t, 2H, J=7.4 Hz), 1.95-1.79 (m, 2H), 1.61 (t, J = 7.4 Hz, 3H), 1.55-1.39 (m, 6H), 1.40-1.21 (m, 8H), 1.15-0.99 (m, 6H), 0.87 (t, 6H, J=7.3 Hz).

NMR <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 137.5, 134.8, 134.7, 128.7, 125.8, 121.8, 121.5, 50.2, 45.5, 33.2, 30.2, 28.5, 27.1, 26.1, 25.8, 15.7, 13.7.

NMR <sup>186</sup>Sn (CDCl<sub>3</sub>): +83.1.

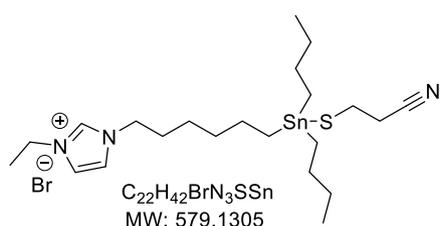
HRMS (FAB) calcd for C<sub>25</sub>H<sub>53</sub>N<sub>2</sub>SSn [M<sup>+</sup>]: 523.2169, found: 523.2168.

**1-(6-(Dibutyl(2-methoxy-2-oxoethyl)stannyl)hexyl)-3-ethyl-1*H*-imidazol-3-ium bromide - ILc**

To degassed 1-(6-(dibutylchlorostannyl)hexyl)-3-ethyl-1*H*-imidazol-3-ium bromide (106.9 mg, 0.202 mmol) was added under argon atmosphere methylthioglycolate (19  $\mu$ L, 0.212 mmol) then Et<sub>3</sub>N (1 mL). After 12 h at 60°C, the reaction mixture was concentrated under reduced pressure. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was added and the organic layer was washed with H<sub>2</sub>O, dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered,

and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by extraction with petroleum ether to afford ionic liquid **ILc** (95 mg, 80%).

NMR <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 10.80 (s, 1H), 7.27 (bs, 1H), 7.27 (bs, 1H), 4.43 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 4.35 (t, J = 7.1 Hz, 2H), 3.70 (s, 3H), 3.23 (s, 2H), 1.98-1.87 (m, 2H), 1.61 (t, J = 7.1 Hz, 3H), 1.49-1.62 (m, 6H), 1.25-1.42 (m, 8H), 1.07-1.25 (m, 6H), 0.90 (t, J = 7.5 Hz, 6H).

**1-(6-(Dibutyl(2-cyanoethyl)thio)stannyl)hexyl)-3-ethyl-1*H*-imidazol-3-ium bromide - ILd**

To degassed 1-(6-(dibutylchlorostannyl)hexyl)-3-ethyl-1*H*-imidazol-3-ium bromide (104.2 mg, 0.197 mmol) was added under argon atmosphere mercaptopropionitrile<sup>2</sup> (22.8 mg, 0.216 mmol) then Et<sub>3</sub>N (1 mL). After 12 h at 60°C, the reaction mixture was concentrated under reduced pressure. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was added and the organic layer was washed with H<sub>2</sub>O, dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered,

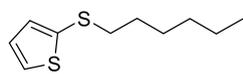
and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by extraction with petroleum ether to afford ionic liquid **ILd** (95 mg, 85%).

NMR <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 10.63 (s, 1H), 7.38-7.32 (m, 2H), 4.42 (q, 2H, J=7.4 Hz), 4.35 (t, 2H, J=7.4 Hz), 2.77 (t, 2H, J=6.9 Hz), 2.62 (t, 2H, J=6.9 Hz), 1.99-1.87 (m, 2H), 1.60 (t, J = 7.5 Hz, 3H), 1.50-1.62 (m, 6H), 1.27-1.42 (m, 8H), 1.10-1.26 (m, 6H), 0.90 (t, J = 7.3 Hz, 6H).

(2) Bierer, D. E.; Dener, J. M.; Dubenko, L. G.; Gerber, R. E.; Litvak, J.; Peterli, S.; Peterli-Roth, P.; Truong, T. V.; Mao, G.; Bauer, B. E. *J. Med. Chem.* **1995**, *38*, 2628.

**General procedure for Stille Cross-Coupling Reaction with ionic liquid**

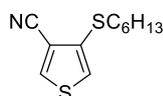
To ionic liquid **ILa** (82.1 mg, 0.13 mmol) were added Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (8.1 mg, 5% mol) then thiophene bromine (0.13 mmol). The mixture was stirred for 24 h at 100 °C. The solution was extracted with ether and concentrated. The residue was purified by silica gel flash column chromatography (Petroleum ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 7/3).

**2-(hexylthio)thiophene – 12a<sup>3</sup>**

Yield: 52%

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>S<sub>2</sub>  
MW: 200.3640 g/mol

NMR <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 7.31 (dd, J=4.8 Hz, J=3.2 Hz, 1H), 7.11 (dd, J=3.2 Hz, J=1.2 Hz, 1H), 7.02 (dd, J=4.8 Hz, J=1.2 Hz, 1H), 2.84 (t, 2H), 1.66–1.57 (m, 2H), 1.42–1.39 (m, 2H), 1.31–1.27 (m, 4H), 0.88 (t, 3H).

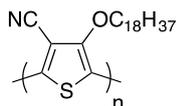
**4-(hexylthio)thiophene-3-carbonitrile – 12b**

Yield: 59%

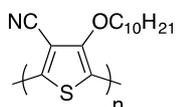
C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NS<sub>2</sub>  
225.0646

**General procedure for direct arylation polymer**

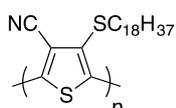
A mixture of 4-(alkyl)-5-iodothiophene-3-carbonitrile (200 mg), potassium carbonate (3 eq) and palladium acetate (10% mol) was stirred in *N,N*-dimethylformamide (6 mL) for 40 h at 80°C under an argon atmosphere. An aqueous solution was added, and the precipitate was separated by filtration and washed with distilled water and methanol. The precipitate was filtered through a Soxhlet thimble and purified via Soxhlet extraction for 4 h with methanol then 20 h with hexane. The polymer was finally collected from chloroform, and the resulting solution was then concentrated by evaporation to give the desired polymers.

**Poly-4-(octadecyloxy)thiophene-3-carbonitrile – poly(14)**

Yield: 94 mg, 63%

SEC: M<sub>n</sub> (KDa)= 7.6, M<sub>w</sub> (KDa)=16.1, PDI=2.1**Poly-4-(decyloxy)thiophene-3-carbonitrile – poly(15)**

Yield: 95 mg, 69%

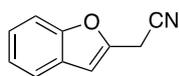
SEC: M<sub>n</sub> (KDa)= 7.5, M<sub>w</sub> (KDa)=21.0, PDI=2.8**Poly-4-(octadecylthio)thiophene-3-carbonitrile – poly(16)**

Yield: 54 mg, 36%

SEC: M<sub>n</sub> (KDa)= 1.8, M<sub>w</sub> (KDa)=5.8, PDI=3.2

(3) Chen, C.-Y.; Wang, M.; Li, J.-Y.; Pootrakulchote, N.; Alibabaei, L.; Ngoc-le, C.-h.; Decoppet, J.-D.; Tsai, J.-H.; Grätzel, C.; Wu, C.-G.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *ACS Nano* **2009**, 3, 3103.

## **Experimental Part - Chapter IV**

**2-(benzofuran-2-yl)acetonitrile - 28**

$C_{10}H_7NO$   
MW: 157.1720

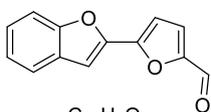
To a solution of benzofuran-2(3H)-one (500 mg, 3.73 mmol) in 5 ml toluene was added 2-(triphenyl- $\lambda^5$ -phosphanylidene)acetonitrile (1.22 g, 4.05 mmol). The mixture was irradiated in CEM microwave Discover (P: 300 W, T: 150°C, P: 5 bars) for 15 min. Then, the solvent was evaporated. The residue was purified through silica gel (petroleum ether/methylene chloride 2/8) to give a white solid (450 mg, 77%).

MP: 61-63°C.

NMR  $^1H$  ( $CDCl_3$ ): 7.56 (dd, 1H, J=7.3 Hz, J=1.1 Hz), 7.46 (d, 1H, J=7.9 Hz), 7.35-7.21 (m, 2H), 6.75 (d, 1H, J=1.1 Hz), 3.92 (d, 2H, J=1.1 Hz).

NMR  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ): 155.4, 146.1, 127.9, 125.0, 123.4, 121.2, 115.1, 111.3, 105.6, 18.2.

HRMS (EI) calcd for  $C_{10}H_7NO$ : 157.0528, found: 157.0525.

**5-(benzofuran-2-yl)furan-2-carbaldehyde - 29**

$C_{13}H_8O_3$   
MW: 212.2040

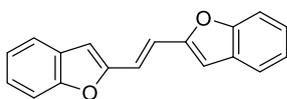
To a stirred solution of 5-bromofuran-2-carbaldehyde (504 mg, 2.88 mmol) in dioxane were added  $Na_2CO_3$  (3.10 g, 29.25 mmol) diluted before in water and benzofuran-2-ylboronic acid (570 mg, 3.52 mmol). The mixture was degassed 30 min with argon.  $Pd(Ph_3)_4$  (696 mg, 0.60 mmol, 20% mol) was added and solution was heated to 110°C over the night. Then the mixture was cooled to room temperature and extracted with ethyl acetate. The organic layer was dried over  $MgSO_4$  and solvent was evaporated. The crude product was purified by chromatography on silica gel using a mixture of pentane / ethyl acetate (9 / 1) to afford a yellow solid (477 mg, 78%).

MP: 137-139°C.

NMR  $^1H$  ( $CDCl_3$ ): 9.61 (s, 1H), 7.56 (d, 1H, J=7.6 Hz), 7.45 (d, 1H, J=8.0 Hz), 7.32-7.25 (m, 2H), 7.24-7.16 (m, 2H), 6.88 (d, 1H, J=3.9 Hz).

NMR  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ): 177.3, 155.4, 152.5, 151.1, 146.2, 128.3, 126.0, 123.8, 123.0, 122.0, 111.5, 109.7, 105.6.

HRMS (MALDI-TOF) calcd for  $C_{13}H_8O_3$ : 212.2040, found: 212.0470.

**(E)-1,2-di(benzofuran-2-yl)ethane - 20**

$C_{18}H_{12}O_2$   
MW: 260.2920

To a solution of benzofuran-2-carbaldehyde (80  $\mu$ l, 0.66 mmol) in THF (15 ml) was added, dropwise and by stirring, titanium(IV) chloride (90  $\mu$ l, 0.82 mmol) over a period of 30 min at -18°C. After stirring at this temperature for 30 min, zinc powder (107 mg, 1.64 mmol) was added in small portions over a period of 30 min. The mixture was stirred at -18°C for 30 min, warmed to room temperature, and refluxed for 12 h. The reaction was quenched by addition of ice water (100 ml). The solid was dissolved in ethyl acetate and the insoluble inorganic material was removed by filtration. The filtrate was evaporated and the residue was purified over silica gel (pentane / ethyl acetate 9/1) to give a white powder. The solid was recrystallized from ethanol to give a white solid (84 mg, 49%).

MP: 177-179°C.

NMR  $^1H$  ( $CDCl_3$ ): 7.61 (d, 2H, J=8.0 Hz), 7.53 (d, 2H, J=8.0 Hz), 7.40-7.23 (m, 6H), 6.82 (s, 2H).

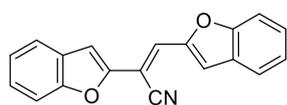
NMR  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ): 155.2, 154.6, 129.3, 125.2, 123.2, 121.2, 117.7, 111.1, 106.8.

HRMS (FAB) calcd for  $C_{18}H_{12}O_2$ : 260.2920, found: 260.0833.

### General procedure for condensation

A mixture of aldehyde (300 mg), carbonitrile derivative (1.1 eq) and a catalytic amount of *t*-BuONa was stirred in ethanol (10 mL) for 12 h at room temperature. The precipitate was separated by filtration and washed with distilled water and cold ethanol to give a desired solid.

#### (E)-2,3-di(benzofuran-2-yl)acrylonitrile – 21



$C_{19}H_{11}NO_2$   
MW: 285.3020

Yield: 55%

MP: 143-145°C.

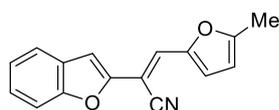
NMR  $^1H$  ( $CDCl_3$ ): 7.72-7.55 (m, 4H), 7.52-7.23 (m, 6H), 7.12 (s, 1H).

NMR  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ): 155.9, 155.6, 151.1, 151.0, 128.7, 128.3, 127.4, 126.3, 126.0, 123.9, 123.8,

122.2, 121.9, 115.8, 112.7, 111.9, 111.3, 107.6, 101.0.

HRMS (FAB) calcd for  $C_{19}H_{11}NO_2$ : 285.3020, found: 285.0783.

#### (E)-2-(benzofuran-2-yl)-3-(5-methylfuran-2-yl)acrylonitrile - 22



$C_{16}H_{11}NO_2$   
MW: 249.2690

Yield: 45%

MP: 111-113°C.

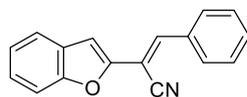
NMR  $^1H$  ( $CDCl_3$ ): 7.57 (d, 1H,  $J=7.6$  Hz), 7.50 (s, 1H), 7.44 (d, 1H,  $J=7.6$  Hz), 7.34-7.19 (m, 2H),

7.02 (d, 1H,  $J=3.5$  Hz), 6.96 (s, 1H), 6.22 (d, 1H,  $J=3.5$  Hz), 2.44 (s, 3H).

NMR  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ): 157.0, 155.3, 151.5, 148.7, 128.9, 126.0, 125.5, 123.6, 121.5, 118.7, 116.3, 111.0, 110.0, 105.6, 96.1, 14.2.

HRMS (FAB) calcd for  $C_{16}H_{11}NO_2$ : 249.2690, found: 249.0786.

#### (E)-2-(benzofuran-2-yl)-3-phenylacrylonitrile - 23



$C_{17}H_{11}NO$   
MW: 245.2810

Yield: 32%

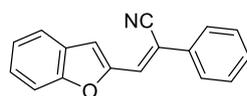
MP: 97-99°C.

NMR  $^1H$  ( $CDCl_3$ ): 7.94 (dd, 2H,  $J=7.7$  Hz,  $J=2.2$  Hz), 7.82 (s, 1H), 7.61 (d, 1H,  $J=7.2$  Hz), 7.54-7.45 (m, 4H), 7.39-7.32 (m, 1H), 7.30-7.24 (m, 1H), 7.06 (s, 1H).

NMR  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ): 155.4, 151.3, 140.3, 133.3, 131.1, 129.6, 129.2, 128.6, 125.9, 123.8, 121.8, 116.2, 111.2, 106.7, 101.9.

HRMS (FAB) calcd for  $C_{17}H_{11}NO$ : 245.2810, found: 245.0833.

#### (Z)-3-(benzofuran-2-yl)-2-phenylacrylonitrile – 24



$C_{17}H_{11}NO$   
MW: 245.2810

Yield: 77 %

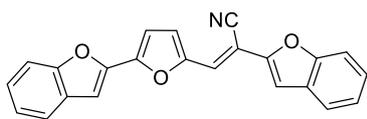
MP: 105-107°C.

NMR  $^1H$  ( $CDCl_3$ ): 7.66 (d, 2H,  $J=8.0$  Hz), 7.60 (d, 1H,  $J=8.0$  Hz), 7.51 (d, 1H,  $J=8.4$  Hz), 7.48-7.30 (m, 6H), 7.22 (d, 1H,  $J=8.4$  Hz).

NMR  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ): 155.4, 151.4, 133.6, 129.7, 129.3, 128.3, 127.0, 126.0, 123.8, 122.2, 117.6, 111.8, 111.8, 111.3, 111.1.

HRMS (FAB) calcd for  $C_{16}H_{11}NO_2$ : 245.2810, found: 245.0840.

**(E)-2-(benzofuran-2-yl)-3-(5-(benzofuran-2-yl)furan-2-yl)acrylonitrile - 25**



$C_{23}H_{13}NO_3$   
MW: 351.3610

Yield: 51 %

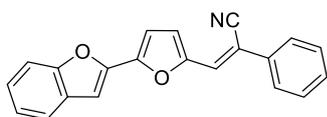
MP: 195-197°C.

NMR  $^1H$  ( $CDCl_3$ ): 7.67-7.56 (m, 3H), 7.51 (d, 1H,  $J=8.0$  Hz), 7.47 (d, 1H,  $J=8.0$  Hz), 7.38-7.21 (m, 5H), 7.14 (d, 1H,  $J=3.7$  Hz), 7.06 (s, 1H), 6.97 (d, 1H,  $J=3.7$  Hz).

NMR  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ): 155.5, 155.3, 151.3, 150.0, 148.9, 146.9, 128.8, 128.7, 125.9, 125.5, 124.6, 123.8, 123.7, 121.8, 121.7, 119.0, 116.2, 111.4, 111.1, 110.5, 106.7, 104.9, 98.2.

HRMS (FAB) calcd for  $C_{23}H_{13}NO_3$ : 351.3610, found: 351.0897.

**(Z)-3-(5-(benzofuran-2-yl)furan-2-yl)-2-phenylacrylonitrile - 26**



$C_{21}H_{13}NO_2$   
MW: 311.3400

Yield: 52 %.

MP: 135-137°C.

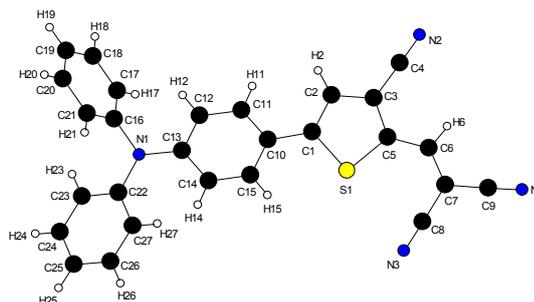
NMR  $^1H$  ( $CDCl_3$ ): 7.68 (d, 2H,  $J=8.0$  Hz), 7.63 (d, 1H,  $J=7.4$  Hz), 7.51 (d, 1H,  $J=8.0$  Hz), 7.49-7.17 (m, 8H), 6.96 (d, 1H,  $J=3.6$  Hz).

NMR  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ): 155.2, 150.3, 148.1, 147.0, 133.9, 129.3, 128.7, 126.8, 125.8, 125.4, 123.6, 121.7, 117.9, 117.7, 111.4, 110.3, 108.1, 104.3.

HRMS (EI) calcd for  $C_{21}H_{13}NO_2$ : 311.3400, found: 311.0947.

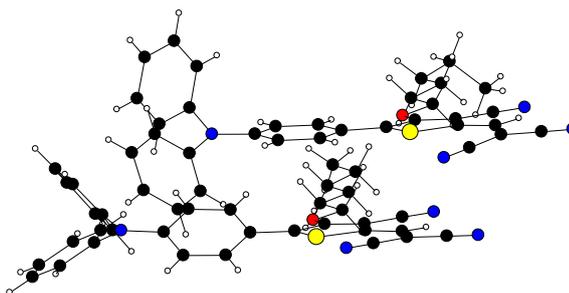
## **Annexe cristallographique**

## Compound DA2



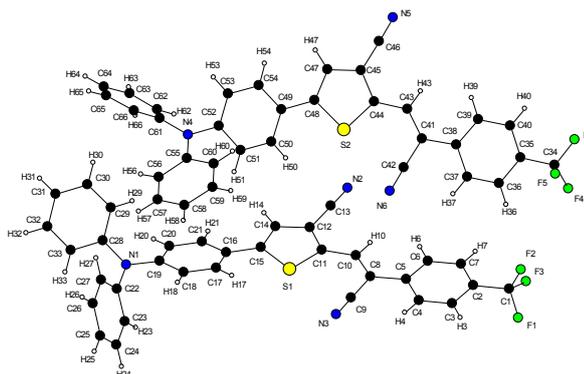
Empirical formula	C <sub>27</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> S
Formula weight	428.50
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, C 1 2/c 1
Unit cell dimensions	a = 31.315(3) Å    alpha = 90 deg. b = 8.1924(5) Å    beta = 103.555(9) deg. c = 17.832(2) Å    gamma = 90 deg.
Volume	4447.3(7) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	8, 1.280 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.167 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1776
Crystal size	0.3 x 0.25 x 0.06 mm
Theta range for data collection	3.20 to 27.49 deg.
Limiting indices	-33<=h<=40, -10<=k<=10, -23<=l<=23
Reflections collected / unique	23142 / 5068 [R(int) = 0.0535]
Completeness to theta = 27.49	99.1 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.990 and 0.909
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5068 / 0 / 289
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.057
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0603, wR2 = 0.0975 [2951 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.1293, wR2 = 0.1188
Largest diff. peak and hole	0.208 and -0.248 e.Å <sup>-3</sup>

## Compound DA3



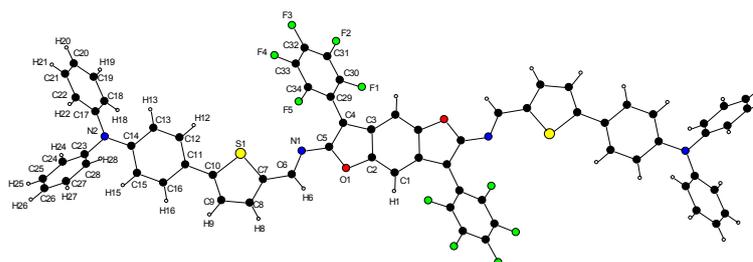
Empirical formula	$C_{33} H_{28} N_4 O S$
Formula weight	528.65
Temperature	150.0(1) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	$a = 10.5659(3)$ Å $\alpha = 84.956(2)$ deg. $b = 13.3660(4)$ Å $\beta = 76.050(2)$ deg. $c = 20.8146(4)$ Å $\gamma = 77.060(2)$ deg.
Volume	2778.58(13) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.264 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.289 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1112
Crystal size	0.3759 x 0.0840 x 0.0157 mm
Theta range for data collection	3.39 to 76.84 deg.
Limiting indices	$-12 \leq h \leq 13$ , $-16 \leq k \leq 16$ , $-22 \leq l \leq 26$
Reflections collected / unique	27539 / 11378 [R(int) = 0.0388]
Completeness to theta = 72.00	99.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.87281
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	11378 / 0 / 705
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.074
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0538, wR2 = 0.1434 [9534 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.0653, wR2 = 0.1554
Largest diff. peak and hole	0.488 and -0.383 e.Å <sup>-3</sup>

## Compound DB2



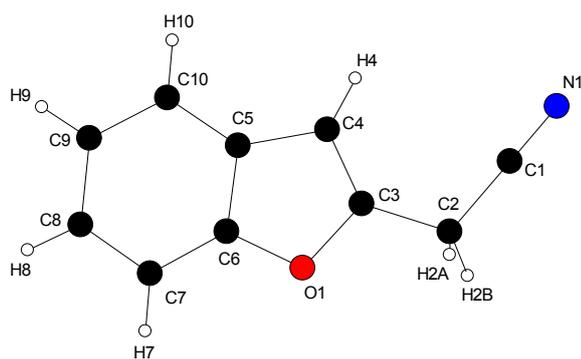
Empirical formula	C <sub>33</sub> H <sub>20</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> S
Formula weight	547.58
Temperature	150.0(1) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 9.6918(4) Å alpha = 77.527(3) deg. b = 16.3476(4) Å beta = 78.894(3) deg. c = 17.5073(7) Å gamma = 80.112(3) deg.
Volume	2633.01(16) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.381 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.514 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1128
Crystal size	0.146 x 0.078 x 0.019 mm
Theta range for data collection	2.62 to 76.33 deg.
Limiting indices	-11<=h<=12, -19<=k<=20, -21<=l<=22
Reflections collected / unique	21060 / 10594 [R(int) = 0.0315]
Completeness to theta = 73.00	98.1 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.81310
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	10594 / 0 / 721
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.993
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0486, wR2 = 0.1156 [7997 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.0699, wR2 = 0.1306
Largest diff. peak and hole	0.896 and -0.518 e.Å <sup>-3</sup>

## Compound DAD1



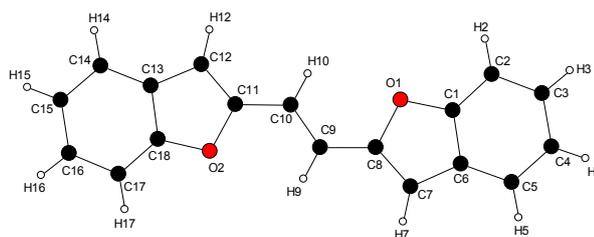
Empirical formula	$C_{68} H_{36} F_{10} N_4 O_2 S_2$
Formula weight	1195.13
Temperature	150.0(1) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	$a = 7.6536(11)$ Å $\alpha = 82.317(15)$ deg. $b = 12.286(3)$ Å $\beta = 79.867(12)$ deg. $c = 15.052(2)$ Å $\gamma = 79.896(15)$ deg.
Volume	$1364.0(4)$ Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	1, 1.455 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.639 mm <sup>-1</sup>
F(000)	610
Crystal size	0.3085 x 0.0929 x 0.0306 mm
Theta range for data collection	3.00 to 73.11 deg.
Limiting indices	$-8 \leq h \leq 9$ , $-15 \leq k \leq 14$ , $-18 \leq l \leq 16$
Reflections collected / unique	9759 / 5184 [R(int) = 0.0951]
Completeness to theta = 69.00	98.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.57869
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5184 / 0 / 388
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.999
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0825, wR2 = 0.1885 [3047 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.1335, wR2 = 0.2157
Largest diff. peak and hole	0.457 and -0.602 e.Å <sup>-3</sup>

## Compound 28



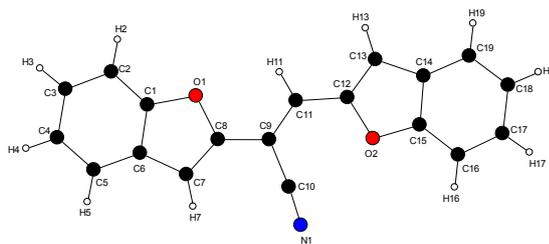
Empirical formula	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> N O
Formula weight	157.17
Temperature	150.0(1) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 5.6652(2) Å alpha = 93.177(3) deg. b = 7.3604(2) Å beta = 95.250(3) deg. c = 9.5034(3) Å gamma = 103.546(3) deg.
Volume	382.42(2) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.365 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.722 mm <sup>-1</sup>
F(000)	164
Crystal size	0.333 x 0.126 x 0.098 mm
Theta range for data collection	4.69 to 76.31 deg.
Limiting indices	-7<=h<=7, -9<=k<=9, -11<=l<=11
Reflections collected / unique	6171 / 1557 [R(int) = 0.0154]
Completeness to theta = 74.00	98.1 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.83230
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	1557 / 0 / 109
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.051
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0334, wR2 = 0.0864 [1489 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.0361, wR2 = 0.0886
Largest diff. peak and hole	0.203 and -0.220 e.Å <sup>-3</sup>

## Compound 20



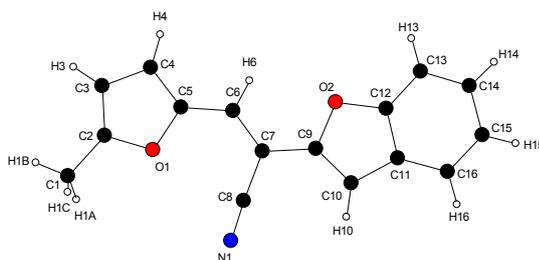
Empirical formula	$C_{18} H_{12} O_2$
Formula weight	260.28
Temperature	150.0(1) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21
Unit cell dimensions	$a = 6.4009(2)$ Å $\alpha = 90$ deg. $b = 7.3211(3)$ Å $\beta = 100.161(4)$ deg. $c = 13.9114(6)$ Å $\gamma = 90$ deg.
Volume	$641.69(4)$ Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.347 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.696 mm <sup>-1</sup>
F(000)	272
Crystal size	0.172 x 0.083 x 0.046 mm
Theta range for data collection	3.23 to 76.19 deg.
Limiting indices	$-8 \leq h \leq 8$ , $-8 \leq k \leq 9$ , $-17 \leq l \leq 17$
Reflections collected / unique	3840 / 2178 [R(int) = 0.0203]
Completeness to theta = 74.00	98.1 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.91370
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	2178 / 1 / 181
Goodness-of-fit on $F^2$	1.061
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0326$ , $wR_2 = 0.0922$ [2075 Fo]
R indices (all data)	$R_1 = 0.0344$ , $wR_2 = 0.0934$
Absolute structure parameter	-0.2(2)
Largest diff. peak and hole	0.158 and -0.159 e.Å <sup>-3</sup>

## Compound 21



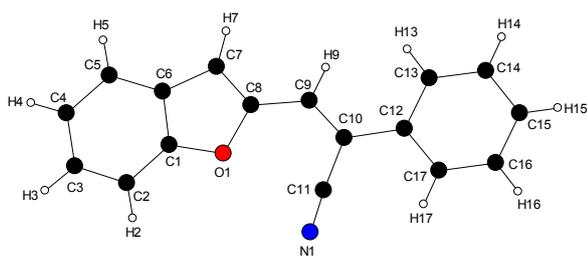
Empirical formula	C <sub>19</sub> H <sub>11</sub> N O <sub>2</sub>
Formula weight	285.29
Temperature	293(1) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P c
Unit cell dimensions	a = 5.8430(2) Å    alpha = 90 deg. b = 3.9026(2) Å    beta = 94.535(4) deg. c = 30.318(2) Å    gamma = 90 deg.
Volume	689.18(6) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.375 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.724 mm <sup>-1</sup>
F(000)	296
Crystal size	0.2649 x 0.1054 x 0.0769 mm
Theta range for data collection	5.86 to 76.21 deg.
Limiting indices	-7 <= h <= 7, -4 <= k <= 4, -33 <= l <= 37
Reflections collected / unique	2870 / 1873 [R(int) = 0.0142]
Completeness to theta = 76.21	98.4 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.54279
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	1873 / 2 / 199
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.119
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0498, wR2 = 0.1352 [1772 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.0547, wR2 = 0.1484
Absolute structure parameter	0.0(5)
Largest diff. peak and hole	0.253 and -0.252 e.Å <sup>-3</sup>

## Compound 22



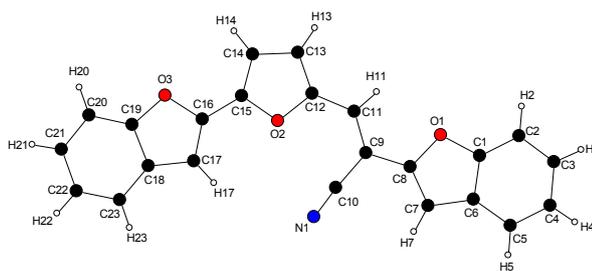
Empirical formula	$C_{16} H_{11} N O_2$
Formula weight	249.26
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/n
Unit cell dimensions	$a = 6.6568(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 90 \text{ deg.}$ $b = 24.677(1) \text{ \AA}$ $\beta = 101.935(5) \text{ deg.}$ $c = 7.9927(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 90 \text{ deg.}$
Volume	$1284.58(15) \text{ \AA}^3$
Z, Calculated density	4, 1.289 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.086 mm <sup>-1</sup>
F(000)	520
Crystal size	0.4 x 0.38 x 0.09 mm
Theta range for data collection	3.99 to 27.49 deg.
Limiting indices	$-8 \leq h \leq 8$ , $-29 \leq k \leq 32$ , $-10 \leq l \leq 10$
Reflections collected / unique	18146 / 2932 [R(int) = 0.0452]
Completeness to theta = 27.49	99.4 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.992 and 0.896
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2932 / 0 / 173
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.018
Final R indices [ $>2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0437, wR2 = 0.0919 [1832 fo]
R indices (all data)	R1 = 0.0911, wR2 = 0.1064
Largest diff. peak and hole	0.124 and -0.172 e.Å <sup>-3</sup>

## Compound 24



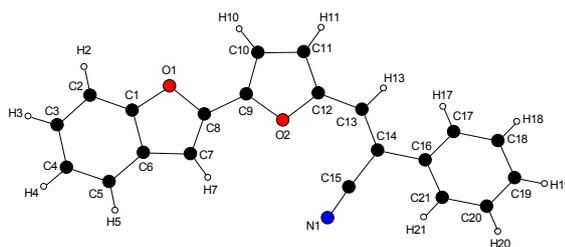
Empirical formula	$C_{17}H_{11}NO$
Formula weight	245.27
Temperature	150.0(1) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, $Pn$
Unit cell dimensions	$a = 3.8218(2)$ Å $\alpha = 90$ deg. $b = 5.7496(3)$ Å $\beta = 93.862(5)$ deg. $c = 27.2500(13)$ Å $\gamma = 90$ deg.
Volume	$597.43(5)$ Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.363 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	$0.674$ mm <sup>-1</sup>
F(000)	256
Crystal size	$0.322 \times 0.074 \times 0.042$ mm
Theta range for data collection	3.25 to 76.12 deg.
Limiting indices	$-4 \leq h \leq 4$ , $-6 \leq k \leq 6$ , $-24 \leq l \leq 33$
Reflections collected / unique	2149 / 1194 [R(int) = 0.0137]
Completeness to theta = 72.00	98.2 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.78831
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Goodness-of-fit on $F^2$	1.081
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0390$ , $wR2 = 0.0991$ [1155 Fo]
R indices (all data)	$R1 = 0.0429$ , $wR2 = 0.1018$
Largest diff. peak and hole	0.196 and -0.220 e.Å <sup>-3</sup>

## Compound 25



Empirical formula	$C_{23} H_{13} N O_3$
Formula weight	351.34
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, P 21 21 21
Unit cell dimensions	a = 6.2228(6) Å alpha = 90 deg. b = 16.253(1) Å beta = 90 deg. c = 17.111(1) Å gamma = 90 deg.
Volume	1730.6(2) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.348 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.090 mm <sup>-1</sup>
F(000)	728
Crystal size	0.3 x 0.17 x 0.11 mm
Theta range for data collection	3.51 to 27.49 deg.
Limiting indices	-7<=h<=8, -20<=k<=21, -22<=l<=20
Reflections collected / unique	22183 / 2273 [R(int) = 0.0637]
Completeness to theta = 27.49	99.1 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.990 and 0.899
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2273 / 0 / 244
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.090
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0398, wR2 = 0.0714 [1470 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.0897, wR2 = 0.0860
Absolute structure parameter	-10(10)
Largest diff. peak and hole	0.125 and -0.155 e.Å <sup>-3</sup>

## Compound 26



Empirical formula	$C_{21}H_{13}NO_2$
Formula weight	311.32
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, $Pbca$
Unit cell dimensions	$a = 7.3530(10)$ Å $\alpha = 90$ deg. $b = 13.0226(9)$ Å $\beta = 90$ deg. $c = 32.757(4)$ Å $\gamma = 90$ deg.
Volume	$3136.7(6)$ Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	8, 1.319 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.085 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1296
Crystal size	0.35 x 0.07 x 0.05 mm
Theta range for data collection	4.00 to 27.56 deg.
Limiting indices	$-8 \leq h \leq 9$ , $-11 \leq k \leq 16$ , $-42 \leq l \leq 39$
Reflections collected / unique	21470 / 3530 [R(int) = 0.0802]
Completeness to theta = 27.00	98.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.996 and 0.912
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	3530 / 0 / 217
Goodness-of-fit on $F^2$	0.929
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0470$ , $wR_2 = 0.0868$ [1487 Fo]
R indices (all data)	$R_1 = 0.1783$ , $wR_2 = 0.1106$
Largest diff. peak and hole	0.137 and -0.201 e.Å <sup>-3</sup>

# Thèse de Doctorat

Jérémy GROLLEAU

## Synthèse de nouveaux semi-conducteurs organiques par arylation directe

### Synthesis of new organic semiconducteurs by direct arylation

#### Résumé

Les recherches sur le photovoltaïque organique depuis une dizaine d'année ont permis une constante progression de l'efficacité des cellules solaires. Plusieurs groupes de recherche ont amorcé une réflexion sur les procédés de synthèse qui permettraient de limiter les déchets. Ainsi le couplage par arylation directe qui évite l'utilisation de dérivés organométalliques a émergé comme alternative au couplage organométallique classique.

Une première partie est consacrée à l'étude méthodologique du couplage par arylation directe de la triphénylamine avec des dérivés du thiophène-2-carboxaldéhyde substitués en C3 et C4 par des groupements électro-accepteurs et électro-donneurs. Ce motif de base permet l'accès à trois séries de petites molécules par simple condensation. Des cellules photovoltaïques atteignant des rendements de photoconversion de 3% en cellules bicouches, ont été obtenues.

Dans une deuxième partie, la polymérisation par arylation directe sur des monomères du thiophène substitué par des groupements nitriles comme accepteur et des groupements alcoxy ou thioalkyl comme donneur conduit en une seule étape à une nouvelle famille de polymères conjugués. Ces polymères ont été utilisés comme matériaux donneurs et accepteur dans des cellules.

Enfin en dernière partie, un travail exploratoire sur les propriétés d'émission de dérivés du benzofurane a été entrepris. Des réactions de condensation de Knoevenagel ont été développées pour obtenir toute une série de dérivés contenant l'unité cyano-vinylbenzofurane. La plupart des composés présente une forte émission à l'état solide.

#### Mots clés

Semi-conducteurs organiques, Photovoltaïque organique, Arylation directe, Thiophène substitué, Emission induite par agrégation, Benzofurane.

#### Abstract

Research on organic photovoltaics over a decade allowed a steadily increasing in the efficiency of solar cells. Several research groups have begun a reflection on the synthesis processes to limit wastes. Thus the direct arylation coupling which avoids the use of organometallic compounds, has emerged as an example of green reaction.

The first part is devoted to the methodological study of direct arylation of bromotriphenylamine with thiophene-2-carboxaldehyde derivatives substituted in C3 and C4 by electron-withdrawing groups and electron-donor groups. This basic pattern allows access to three small molecules by condensation. Photovoltaic cells reaching photoconversion efficiencies of 3% were obtained.

In the second part, the polymerization by direct arylation of substituted thiophene monomers by nitrile groups as the acceptor and by alkoxy or thioalkyl as the donor led in one step to a novel family of conjugated polymers having donor and acceptor groups alternately. Solar cells were made with the polymers as donors or as acceptors materials.

Finally, in the last part, exploratory work on the emission properties of benzofuran derivatives have been made. Knoevenagel condensations have been developed for a range of compounds containing the cyano-vinylbenzofuran unit. Most compounds have high emission in the solid state.

#### Key Words

Organic semiconductor, Organic photovoltaics, Direct arylation, Substituted thiophene, Aggregation-induced emission, Benzofuran.